

Carboxonium-Ionen-Reaktionen cyclischer Acetale, VI¹⁾**Der sterische Verlauf der säurekatalysierten Umlagerung von 4,5-Dihydro-1,3-dioxepinen zu Tetrahydrofuran-3-carbaldehyden**

Herbert Frauenrath, Jan Runsink und Hans-Dieter Scharf*

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Prof.-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen

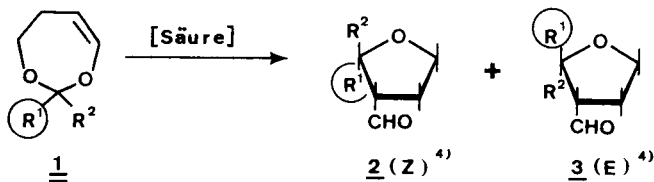
Eingegangen am 27. November 1981

Die säurekatalysierte Umlagerung von 4,5-Dihydro-1,3-dioxepinen (**1**)²⁾ führt unter kinetisch kontrollierten Reaktionsbedingungen entgegen anderslautenden Angaben³⁾ stereoselektiv zu (*Z*)-Tetrahydrofuran-3-carbaldehyden (**2**). Bei höheren Temperaturen bilden sich daraus die thermodynamisch stabileren *E*-Isomeren (**3**). Die Strukturzuordnung der Verbindungen **1**, **2** und **3** erfolgt durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrenanalyse. Deuterierungsversuche und andere experimentelle Befunde lassen Details des Reaktionsmechanismus erkennen.

Reactions of Cyclic Acetale Carboxonium Ions, VI¹⁾**The Stereoselectivity of the Acid-catalysed Rearrangement of 4,5-Dihydro-1,3-dioxepins to Tetrahydrofuran-3-carbaldehydes**

The acid-catalysed rearrangement of 4,5-dihydro-1,3-dioxepins (**1**)²⁾ leads under kinetically controlled conditions, contrary to other reports³⁾, stereoselectively to (*Z*)-tetrahydrofuran-3-carbaldehydes (**2**). At higher temperatures the thermodynamically more stable *E*-isomers (**3**) are formed in a subsequent reaction. Structures of compounds **1**, **2** as well as **3** are elucidated by ¹H and ¹³C NMR spectra analysis. Deuterium labelling experiments and other experimental results reveal details of the reaction mechanism.

Die Darstellung 2-substituierter Tetrahydrofuran-3-carbaldehyde (**2** [*Z*] und **3** [*E*], wenn R¹ von höherer stereochemischer Priorität als R²)⁴⁾ aus 4,5-Dihydro-1,3-dioxepinen (**1**) haben wir vor einiger Zeit beschrieben²⁾.



Dabei hatten wir im Falle R¹ = CH₃ und R² = H (**1a**) (siehe Tab. 1) beobachtet, daß die Umlagerung: **1** → **2** + **3** in Abhängigkeit von der Temperatur einen stereoselektiven Verlauf nimmt. Unsere Befunde, wonach bei tiefer Temperatur das *Z*- (**2**), bei höherer

Temperatur dagegen das *E*-Isomere (**3**) gebildet wird, wurden in einer späteren Arbeit von *Suzuki et al.*³⁾ insofern in Frage gestellt, als diese Autoren unter vergleichbaren Bedingungen ausschließlich *E*-Isomere beobachteten.

Tab. 1. Tetrahydrofuran-3-carbaldehyde **2**, **3**

Nr.	Verbindungen 1, 2, 3		-78 °C; BF ₃ · Et ₂ O ^{a)}		
	R ¹	R ²	Ausb. (%) 2 + 3	Verhält. Z/E	Katalysator- konzentration ^{c)} (Gew.-%)
a	CH ₃	H	74	8:1	1/20
b	C(CH ₃) ₃	H	73 ^{d)}	2:1	1/5
c	C ₆ H ₅	H	83	8:1	1/10
d	C ₆ H ₅	CH ₃	75	2.3:1	1/10
e ^{g)}	H	H	—	—	—
f ^{h)}	CH ₃	CH ₃	79	—	1/20
g ^{h)}	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	65	—	1/20

Nr.	Verbindungen 1, 2, 3		-78 °C; CF ₃ CO ₂ H ^{a)}		
	R ¹	R ²	Ausb. (%) 2 + 3	Verhält. Z/E	Katalysator- konzentration ^{c)} (Gew.-%)
a	CH ₃	H	75 ^{d)}	8:1	1/10 ^{d)}
b	C(CH ₃) ₃	H	72 ^{d)}	1.4:1	1/10 ^{d)}
c	C ₆ H ₅	H	72	8:1	1/5
d	C ₆ H ₅	CH ₃	63	2.4:1	1/5
e ^{g)}	H	H	—	—	—
f ^{h)}	CH ₃	CH ₃	92	—	1/5
g ^{h)}	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	74	—	1/5

Nr.	Verbindungen 1, 2, 3		150 °C, <i>o</i> -Toluylsäure ^{b)}		
	R ¹	R ²	Ausb. (%) 2 + 3	Verhält. Z/E	Katalysator- konzentration ^{c)} (Gew.-%)
a	CH ₃	H	10 ^{e)}	1:1.5	1/10
b	C(CH ₃) ₃	H	69	1: > 20	1/10
c	C ₆ H ₅	H	77	1:3.2	1/10
d	C ₆ H ₅	CH ₃	92	1:1.5	1/10
e ^{g)}	H	H	—	—	—
f ^{h)}	CH ₃	CH ₃	95	—	1/10
g ^{h)}	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	75	—	1/10

a) Siehe exp. Teil, Allgemeine Arbeitsvorschrift B. — b) Siehe exp. Teil, Allgemeine Arbeitsvorschrift C. — c) Bezogen auf eingesetztes **1**. — d) Abgeänderte Reaktionsbedingungen: Raumtemp., 1/10 Gew.-% CF₃CO₂H in CH₃CO₂H als Lösungsmittel, Reaktionszeit 12 h. — e) Bedingungen siehe Lit.²⁾. — f) Berechnet auf 90% Umsatz, Reaktionsdauer 3 h. — g) Auch mit Lewis-Säuren und CF₃CO₂H läßt sich **1e** nicht in **2** umlagern. — h) Hier entfällt die Unterscheidung zwischen **2** und **3**.

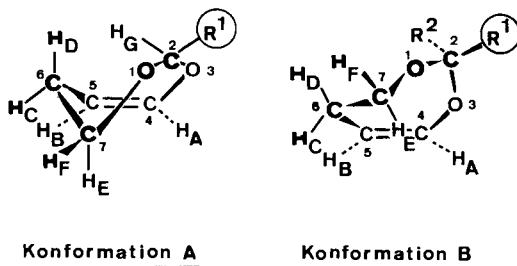
Zur Klärung dieser Kontroverse haben wir jetzt die in Tab. 1 aufgeführten Modellverbindungen ausführlich untersucht. Als Ergebnis können wir nicht nur unsere ersten Befunde vollständig bestätigen und weitere hinzufügen, sondern auch die Ursache für den stereochemischen Verlauf verstehen.

A. Präparative Ergebnisse

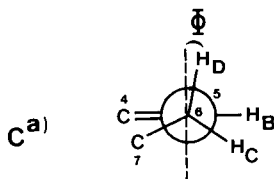
Wie die experimentellen Ergebnisse in Tab. 1 zeigen, ist die Bildung der thermodynamisch weniger stabilen *Z*-Isomeren **2** darauf zurückzuführen, daß unter kinetisch kontrollierten Reaktionsbedingungen nach Ringöffnung durch den Angriff der Säure und schnell verlaufender Recyclisierung (siehe Kapitel E) Tetrahydrofuran-3-carbaldehyde mit der Konfiguration gebildet werden, die aus der jeweiligen Konformation von **1** hervorgeht, während unter thermodynamisch kontrollierten Reaktionsbedingungen in einem säurekatalysierten Gleichgewicht die thermodynamisch stabileren *E*-Isomeren **3** bevorzugt entstehen.

B. Die Konformation von **1** in Lösung

Für das Verständnis des stereoselektiven Reaktionsverlaufs der Umlagerung **1** → **2** + **3** ist die Konformation von **1** in Lösung von Bedeutung. Wie die nachfolgenden NMR-spektroskopischen Analysen ergaben, kann man prinzipiell zwei Konformationen **A** und **B** in Lösung unterscheiden. **A** trifft zu für in 2-Stellung nicht- oder monosubstituierte Verbindungen **1** und **B** für in 2-Stellung disubstituierte Verbindungen **1**, interpretiert an den exemplarischen Beispielen **1a** und **1d** (siehe Tab. 1). Bei entsprechenden Substituentenmustern werden korrespondierende Werte gefunden (¹H- und ¹³C-NMR-Daten hierfür siehe exp. Teil).



Die großen Differenzen in der chemischen Verschiebung im ¹H-NMR-Spektrum von **1a** für H_C und H_D ($\Delta\delta = 0.38$) bzw. für H_E und H_F ($\Delta\delta = 0.82$) (siehe exp. Teil) sowie die Differenzen in den Kopplungskonstanten der Protonen H_C und H_D bzw. H_E und H_F ergeben für **1a** erwartungsgemäß eine bevorzugt nicht-planare Konformation. Die relative Position der zur Doppelbindung α -ständigen CH₂-Gruppe läßt sich nach *Sternhell*⁵⁾ aus den allylischen Kopplungskonstanten $^4J_{H_A H_C}$ und $^4J_{H_A H_D}$ ermitteln. Der Wert für $^4J_{H_A H_D} = -3.0$ Hz zeigt, daß die C-6-H_D-Bindung senkrecht zur Doppelbindung steht (siehe C; $\Phi_{H_D} = 0$).



a) Die Numerierung der Atome entspricht der in den Konformationen **A**, **B**.

Der Winkel Φ_{H_C} sollte dann 120° betragen, was durch die Kopplungskonstante $^4J_{H_A H_C} = 0$ Hz bestätigt wird.

Der Diederwinkel zwischen den beiden CH_2 -Gruppen (siehe Konformationen **A**, **B**) läßt sich nach *Karplus*⁶⁾ aus den vicinalen Kopplungskonstanten der CH_2 -Protonen bestimmen. Der Wert für $^3J_{H_D H_E} = 12.0$ Hz gibt einen Diederwinkel von 180° an. Die Werte für $^3J_{H_C H_E} = 2.4$, $^3J_{H_C H_F} = 2.4$ und $^3J_{H_D H_F} = 4.9$ Hz entsprechen Werten für einen Diederwinkel von $\approx 60^\circ$, wobei $^3J_{H_D H_F}$ wegen der *syn*-Stellung der C – O-Bindung größer ist als $^3J_{H_C H_E}$. Die Kopplungskonstanten sind vergleichbar mit *ax/ax*-, *ax/eq*- und *eq/eq*-Kopplungskonstanten, die für Pyranose-Derivative gefunden werden⁷⁾.

Tab. 2. 1H -NMR-chemische Verschiebungen (δ)^{a)} und Kopplungskonstanten (Hz)^{b)} für **1a** – **g**. Bei **1a**, **b**, **c** und **d** sind für H_C , H_D und H_E , H_F Mittelwerte angegeben

δ	1e	1a	1b	1c	1f	1d	1g
H_A	6.28	6.21	6.26	6.37	5.94	6.08	5.99
H_B	4.71	4.70	4.67	4.78	4.69	4.67	4.66
H_C/H_D	2.16	2.17	2.18	2.20	2.15	2.15	2.18
H_E/H_F	3.45	3.53	3.56	3.63	3.71	3.69	3.82

J	1e	1a	1b	1c	1f	1d	1g
$H_A H_B$	7.05	7.05	7.10	7.00	6.75	6.60	6.45
$H_A H_C/H_A H_D$	-1.55	-1.50	-1.60	-1.55	-1.80	-1.90	-2.00
$H_B H_C/H_B H_D$	5.25	5.25	5.20	5.33	4.50	4.40	4.00
$H_C H_E/H_D H_F$	7.20	7.20	7.18	7.30	7.30	7.50 ^{c)}	7.70
$H_C H_F/H_D H_E$	3.65	3.65	3.83	3.70	4.20	4.20 ^{d)}	5.10
$H_B H_E/H_B H_F$	0.23	0.30	0.33	0.35	0.40	0.45	0.40

a) Lösungsmittel CS_2/C_6D_6 (5:1). – b) Kopplungskonstanten aus Spektrensimulation. – c) Mittelwert von $J_{H_D H_E}$ und $J_{H_D H_F}$ ⁸⁾. – d) Mittelwert von $J_{H_C H_E}$ und $J_{H_C H_F}$ ⁸⁾.

Tab. 3. ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (δ)^{a)} für **1a** – **g**

δ	1e	1a	1b	1c	1f	1d	1g
C-4	147.16	146.13	146.17	146.10	141.76	141.21	140.56
C-5	107.36	106.92	106.24	107.78	110.85	111.52	113.25
C-6	30.77	30.36	30.36	30.34	31.24	30.96	30.85
C-7	70.06	69.03	69.22	69.33	59.82	60.99	60.47

a) Lösungsmittel CS_2/C_6D_6 (5:1).

Die Konformation von **1a** läßt sich hiernach mit Hilfe von Dreiding-Modellen festlegen, wobei es zwei Konformationen gibt, die durch die Ringinversion ineinander überführt werden können: $\text{CH}_{3\text{ax}}\text{-H}_{\text{eq}}$ und $\text{CH}_{3\text{eq}}\text{-H}_{\text{ax}}$. Aufgrund der Größe der Kopplungskonstanten $J_{\text{H}_\text{D}\text{H}_\text{E}}$, die vergleichbar ist mit $J_{\text{ax/ax}}$ von Pyranosen⁷⁾ und der Tatsache, daß sich bei Erniedrigung der Temperatur auf -80°C die Kopplungskonstanten nicht ändern, muß einer der beiden ringinversen Konformeren zu mehr als 90% besetzt sein. Der relative Stabilitätsunterschied zwischen diesen beiden Konformeren läßt sich abschätzen auf $\Delta G_{\text{RT}} \geq 1.3$ kcal/mol. Wie aus den nachfolgenden Daten hervorgeht, muß es sich bei diesem bevorzugten Konformerem **A** um $\text{CH}_{3\text{eq}}\text{-H}_{\text{ax}}$ handeln.

Die Analyse des ^1H -NMR-Spektrums von **1d** (Konformation **B**) wird dadurch erschwert, daß die Protonen H_E und H_F gleiche chemische Verschiebungen und fast gleiche Kopplungskonstanten haben. Daher werden H_E und H_F als magnetisch äquivalent betrachtet. Die in Tab. 2 aufgeführten ^1H -chemischen Verschiebungen und ^1H -Kopplungskonstanten⁸⁾ lassen klar Unterschiede in der Konformation für die Verbindungen **1** erkennen, die entweder in 2-Stellung nicht- bzw. monosubstituiert oder aber disubstituiert sind. Ist in 2-Stellung ein Proton vorhanden (Konformation **A**), so sind die Kopplungskonstanten bei variierenden Substituenten fast gleich, während sie sich bei disubstituierten Verbindungen, Konformation **B**, klar ändern. Der gleiche Trend ist bei den ^{13}C -chemischen Verschiebungen zu beobachten (siehe Tab. 3). Somit ist die Konformation **A** von **1** unabhängig von Substituenten, während sie bei Konformation **B** von **1** substituentenabhängig ist. Daraus ergibt sich, daß bei monosubstituierten Verbindungen (**A**) der Substituent die sterisch günstige äquatoriale Lage einnehmen muß.

Die Änderung der Konformation für disubstituierte Verbindungen **1** (**B**) läßt sich an den Kopplungskonstanten von **1d** gut erkennen. Es erfolgt eine Änderung von $J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{C}} = -1.5$ Hz für **1a** (siehe Tab. 2) nach -1.9 Hz für **1d** und von $J_{\text{H}_\text{C}\text{H}_\text{D}} = -16.5$ Hz für **1a** nach -17.4 Hz für **1d**. Die C-6- $\text{H}_\text{C}\text{H}_\text{D}$ -Gruppe muß somit eine Drehung von $\Phi_{\text{H}_\text{D}} = 0^\circ$ nach $\Phi_{\text{H}_\text{D}} \approx 30^\circ$ (siehe **C**) erfahren haben. Hierfür wird eine Änderung von $\Delta J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{C}} = -0.5$ Hz und $\Delta J_{\text{H}_\text{C}\text{H}_\text{D}} = -1.5$ Hz erwartet⁵⁾. Die Änderung der Konformation **A** nach **B** bedingt eine Vergrößerung des Abstandes der Substituenten R^2 zu H_D und ist deutlich durch sterischen Einfluß axialer Substituenten bedingt. Aus den steigenden Abweichungen der ^1H -Kopplungskonstanten in der Reihenfolge **1f** < **1d** < **1g** (siehe Tab. 2) läßt sich die erwartete größere sterische Hinderung der Phenyl- gegenüber der Methylgruppe erkennen. Für **1d** erwartet man deshalb einen stärkeren Anteil desjenigen ringinversen Konformeren im Gleichgewicht, bei dem der Phenylrest die äquatoriale Lage einnimmt. Die Gleichgewichtskonstante K läßt sich anhand der Differenzen der Kopplungskonstanten $J_{\text{H}_\text{D}\text{H}_\text{E}}$ und $J_{\text{H}_\text{C}\text{H}_\text{E}}$ errechnen. Bei $K = 1$ sollte die Differenz dieser beiden Kopplungskonstanten $\Delta J = 0$, bei $K = \infty$ (also nur ein Konformerer vorhanden) maximal (ΔJ_{max}) sein. Bei bekanntem ΔJ_{max} läßt sich nach

$$K = \frac{\Delta J_{\text{max}} + \Delta J}{\Delta J_{\text{max}} - \Delta J}$$

die Gleichgewichtskonstante K errechnen.

So erhält man aus den Daten der monosubstituierten Verbindungen **1** (**A**) $\Delta J_{\text{max}} = 6.1$ Hz⁹⁾. Man errechnet somit $K_{\text{RT}} = 3.4$ ($\Delta J = 3.3$ Hz). Durch Erniedrigung der Temperatur auf 216 K ändern sich die Kopplungskonstanten auf $\Delta J = 4.6$ Hz¹⁰⁾. Hier-

aus ergibt sich $K_{216} = 6.5$. Aus den verschiedenen K -Werten läßt sich der ΔG -Wert der beiden ringinversen Konformeren abschätzen auf $\Delta G_{RT} \approx 0.8$ kcal/mol.

Zusammenfassend läßt sich zur Konformation von **1** sagen:

1. Bei monosubstituierten Verbindungen **1** (Konformation **A**) befindet sich der Substituent in Position 2 in äquatorialer Lage. Dafür beträgt der ΔG_{RT} -Wert mindestens 1.3 kcal/mol.

2. Bei disubstituierten Verbindungen **1** (Konformation **B**) wird die Konformation durch sterische Wechselwirkungen geringfügig geändert. Für **1d** gibt es eine bevorzugte Konformation, bei der sich der Phenylrest in äquatorialer Lage befindet. Für **1d** wird $\Delta G_{RT} = 0.8$ kcal/mol errechnet (siehe auch Kapitel E).

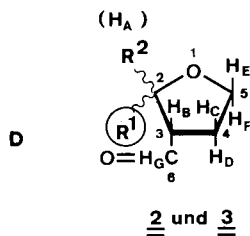
C. Die Konfiguration von **2** und **3**

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren und Experimente mit paramagnetischem Verschiebungsreagens $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ erlauben eine eindeutige Zuordnung der Tetrahydrofuran-3-carbaldehyde (**2** und **3**) zur *Z*- bzw. *E*-Reihe. Die induzierten ^1H -chemischen Verschiebungen ($\Delta\delta_{\text{Eu}}$) für **2a**, **c** und **3a** – **c** bei Zugabe von $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ (siehe exp. Teil) zeigen eine Komplexierung des Reagenzes sowohl am Tetrahydrofuran- als auch am Aldehyd-Sauerstoff. Den relativen Anteil der induzierten ^1H -chemischen Verschiebung von H_A in **2** und **3** (siehe Formel **D**), der durch die Komplexierung des Reagenzes am Aldehyd-Sauerstoff verursacht wird (R_{Eu}), kann man bestimmen aus:

$$R_{\text{Eu}} = \frac{\Delta\delta_{\text{Eu}}(\text{H}_A) - \Delta\delta_{\text{Eu}}(\text{H}_E)}{\Delta\delta_{\text{Eu}}(\text{H}_G)}$$

Tab. 4. Relativer Anteil der induzierten chemischen Verschiebung R_{Eu} von H_A bei Zugabe von $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ (siehe Text)

	a	b	c
2	0.10	–	0.05
3	0.45	0.38	0.49



Für **3** (*E*) (siehe Tab. 4) sollte R_{Eu} größer sein als für **2** (*Z*), da in **3** H_A die *cis*-Stellung zur Aldehyd-Gruppe einnimmt. Die R_{Eu} -Werte für **3a** und **c** sind mit 0.45 und 0.49 deutlich größer als die für **2a** und **c** mit $R_{\text{Eu}} = 0.10$ und 0.05. Für **2b** konnte R_{Eu} nicht ermittelt werden; trotzdem geht die Zuordnung für **3b** aus $R_{\text{Eu}} = 0.38$ hervor, da dieser Wert vergleichbar ist mit den Werten von **3a** und **c**.

Typisch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2c** ist die chemische Verschiebung von H_G bei $\delta = 8.99$. Bei **2a**, **b** und **3a** – **c** werden für H_G Werte von $\delta = 9.65$ – 9.78 gefunden. (Für H_G in **3c** wird in CDCl_3 $\delta = 9.78$ beobachtet.) Die Phenylgruppe muß also bei **2c** mit ihrem Ringstrom eine Hochfeldverschiebung von mehr als $\Delta\delta = -0.5$ für das *cis*-ständige Proton H_G induzieren. Für **2d** und **3d** gibt es im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum den gleichen Befund wie bei **2c** und **3c**; denn auch hier findet man bei **2d** eine chemische Verschiebung für H_G von $\delta = 9.00$ gegenüber 9.73 bei **3d**. Diese Hochfeldverschiebung der H_G -Resonanz durch die *cis*-ständige Phenylgruppe wird auch bei **2g** ($\delta = 9.19$) beobachtet.

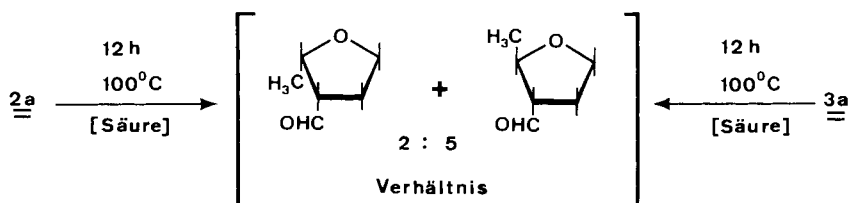
D. Die *Z/E*-Umlagerung **2** \rightarrow **3**

Die bei der Umlagerung von **1** unter kinetisch kontrollierten Reaktionsbedingungen (siehe Tab. 1) stereoselektiv gebildeten *Z*-Isomeren **2** werden in Gegenwart von Säuren bei höheren Temperaturen in das thermodynamische *Z/E*-Gleichgewicht übergeführt. Das Ergebnis der Äquilibrierung unter den angewandten Reaktionsbedingungen ist in Tab. 5 wiedergegeben.

Tab. 5. Tetrahydrofuran-3-carbaldehyde (**2** und **3**) nach Äquilibrierung^{a)}

2/3	R ¹	R ²	Ausb. 2 + 3 ^{b)} (%)	Verhältnis ^{c)} <i>Z/E</i>	Temp. (°C) ^{d)}
a	CH ₃	H	74	1.5:1	59–60 ^{e)}
b	C(CH ₃) ₃	H	83	1: > 20	72–74 ^{e)}
c	C ₆ H ₅	H	81	1: 2	60–62 ^{f)}
d	C ₆ H ₅	CH ₃	85	1.3:1	67–69 ^{f)}

^{a)} Siehe experimenteller Teil, Allgemeine Arbeitsvorschrift D. – ^{b)} Bezogen auf nach Allgemeiner Arbeitsvorschrift B erhaltenes Reaktionsprodukt. – ^{c)} Zum *Z/E*-Ausgangsverhältnis siehe Tab. 1, Reaktionsprodukte bei -78°C . – ^{d)} Als Reaktionstemperaturen sind die Destillationstemperaturen gewählt. Bei anderen Temperaturen werden andere *Z/E*-Verhältnisse gefunden. – ^{e)} 10 Torr. – ^{f)} 10^{-3} Torr, Kurzwegdestillationsbrücke.

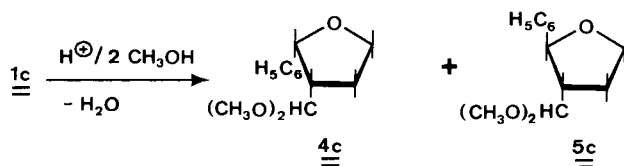


Die Massenbilanz der Reaktion zeigt eindeutig, daß es sich hier um eine Umlagerung handelt und nicht um einen Abbau des thermodynamisch instabileren *Z*-Isomeren **2** unter Anreicherung des *E*-Isomeren **3**. Auch Äquilibrierungsversuche mit sterisch reinem **2a** und **3a** bestätigen diesen Befund.

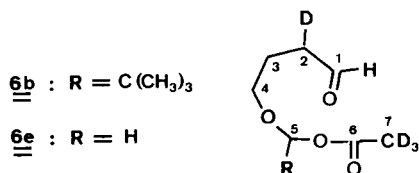
So wird ausgehend von reinem **2a** oder reinem **3a** bei längerem Erhitzen unter Stickstoff in Gegenwart von Säure das gleiche *Z/E*-Verhältnis gefunden.

Die bei tiefen Temperaturen gebildeten isomeren Aldehyde **2** und **3** lassen sich durch Acetalisierung abfangen, wie am Beispiel **1c** \rightarrow **4c** + **5c** gezeigt werden konnte. Das

Z/E-Verhältnis von **4c** und **5c** (siehe exp. Teil) entspricht dem *Z/E*-Verhältnis von **2c** und **3c** unter den angewandten Reaktionsbedingungen. Die Acetale werden bei der destillativen Reinigung nicht umgelagert.



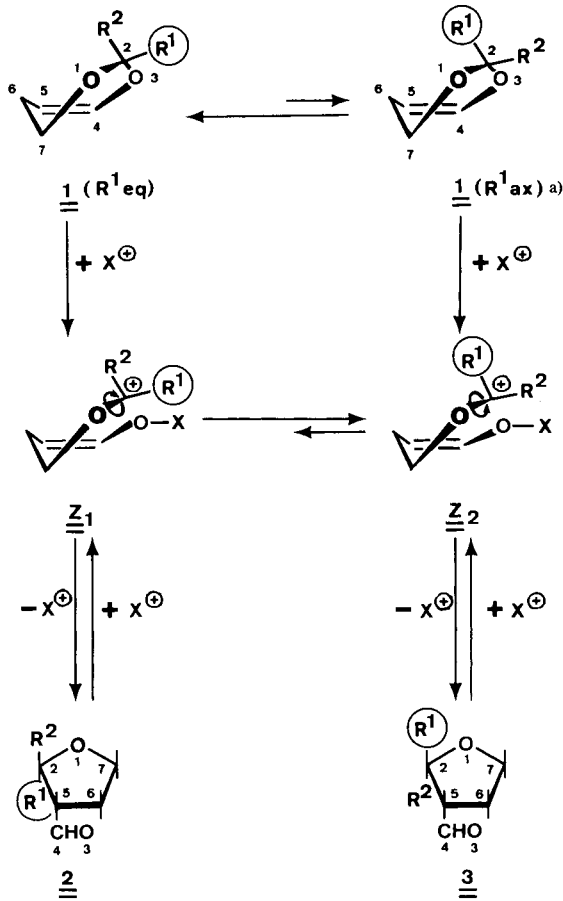
Führt man die Äquilibrierung mit überschüssiger deuterierter Säure durch, so läßt sich ^{13}C -NMR-spektroskopisch kein Deuterium-Einbau in **2** und **3** erkennen. Eine Äquilibrierung über die Enolform der Aldehyde **2** und **3** kann somit ausgeschlossen werden. Ebenfalls wird kein Deuterium-Einbau registriert, wenn man **1** mit überschüssiger deuterierter Säure in **2** und **3** umlagert (siehe exp. Teil). Nach ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen liefert **1e** in $\text{CD}_3\text{CO}_2\text{D}$ bei 100°C nach 3 h und **1b** in $\text{CD}_3\text{CO}_2\text{D}$ bei Raumtemperatur nach 2 Tagen **6e** und **b** als Folgeprodukte, während bei Verwendung von $\text{CD}_3\text{CO}_2\text{D}/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ aus **1b** die Aldehyde **2b** und **3b** in normaler Reaktion gebildet werden. Hieraus läßt sich ein ambidenten Reaktionsverhalten von **1** erkennen.



E. Zusammenfassung der Ergebnisse

Anhand der präparativen Befunde (siehe Tab. 1 und 5) und der Deuterierungsexperimente (siehe Kapitel D) läßt sich für die Umlagerung $1 \rightarrow 2 + 3$ das skizzierte Reaktionsschema erkennen ($\text{X}^\oplus = \text{Protonen- oder Lewisäure}$).

Die Säure protoniert **1** bevorzugt am Sauerstoffatom O-3, wonach Ringöffnung zum Carboxonium-Ion Z_1 und sofortiger Ringschluß zu **2** oder aber Drehung zu Z_2 und Ringschluß zu **3** erfolgt. Es entsteht somit bei niedrigen Temperaturen aus der thermodynamisch stabilsten Konformation unter kinetischer Reaktionskontrolle bevorzugt die *Z*-Konfiguration **2**. Nach Ringschluß zu **2** bzw. **3** wird dann das am Aldehydsauerstoff gebundene Proton bzw. die Lewisäure wieder abgelöst. Dies erklärt den erwähnten Sachverhalt, daß bei Verwendung überschüssiger deuterierter Säure kein Deuterium-Einbau in **2** und **3** erfolgt. Wären **2** und **3** durch primäre Deuterierung an C-5 gebildet worden, dann müßte im Laufe der Reaktion wieder ein D^\oplus oder H^\oplus abgespalten werden, was zur Folge hätte, daß in **2** und **3** 50% Deuterium anstelle von H_B gefunden werden müßten.



$X^{\oplus} = H^{\oplus}$, Lewis-Säure

a) Spiegelbild des Ringinversen

Dagegen zeigt die Bildung von 6, daß das Enolether-Fragment von 1 als ambidenten Nucleophil betrachtet werden muß, da bei der Bildung von 6 im Gegensatz zur Bildung von 2 und 3 primär eine Deuterierung an C-5 stattgefunden hat¹¹⁾, wonach dann nach Ringöffnung die konjugierte Base der eingesetzten Säure addiert wird. Also wird in Abhängigkeit von der Säurestärke entweder am Sauerstoff O-3 oder am Kohlenstoff C-5 protoniert. Diese ambidente Nucleophilie der bei 1 vorliegenden Enolether-Gruppe führen wir darauf zurück, daß die Enolether-Struktur zugleich Teil einer cyclischen Acetalstruktur ist. Hiermit ist auch die Substituentenabhängigkeit der Umlagerung von 1 \rightarrow 2 + 3 zu erklären.

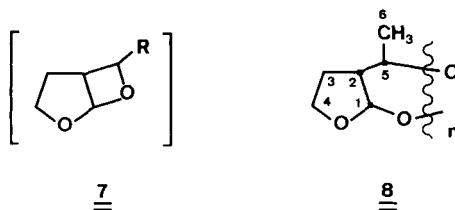
Bei höheren Temperaturen erfolgt eine säurekatalysierte *Z/E*-Isomerisierung zwischen 2 und 3, die zur Bildung der thermodynamisch stabileren *E*-Isomeren führt. Die *Z/E*-Isomerisierung verläuft nicht über die Enolform des Aldehyds, wie durch Deute-

rierungsexperimente ausgeschlossen werden konnte, sondern vielmehr über das Carboxonium-Ion Z_1 , aus dem auch die Bildung von **2** und **3** erfolgt. Hieraus läßt sich zwanglos die Substituentenabhängigkeit der *Z/E*-Isomerisierung erklären, denn sowohl der unterschiedliche Grad der sterischen Hinderung bei den *Z*-Isomeren **2** als auch die unterschiedliche Stabilisierungsfähigkeit für das Carboxonium-Ion Z_1 durch die Substituenten R^1 und R^2 sollte die *Z/E*-Isomerisierung unterschiedlich beschleunigen. Das *Z/E*-Verhältnis **2/3** bei niedriger Temperatur hängt somit im wesentlichen vom Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Z_1 nach **2** und von Z_1 nach Z_2 ab. Die letztere Reaktion wird beschleunigt, wenn R^1 sterisch anspruchsvoll und $R^2 = H$ ist.

Der Verlauf der Umlagerung $1 \rightarrow 2 + 3$ kann somit aufgrund experimenteller Befunde gut erklärt werden. Der Befund von *Suzuki et al.*³⁾, daß bei niedrigen Temperaturen ausschließlich **3** gebildet wird, erweist sich als falsch. Man findet bei Verwendung verschiedener Katalysatoren und bei unterschiedlichen Temperaturen immer Gemische von **2** und **3** und bei tiefen Temperaturen bevorzugt die Bildung von *Z*-Isomeren (**2**), was unsere früheren Beobachtungen bestätigt²⁾.

F. Folgereaktionen

Beim Aufwärmen einer Lösung von **2a** mit $BF_3 \cdot Et_2O$ von $-78^\circ C$ nach Raumtemperatur beobachteten *Suzuki et al.*³⁾ Folgeprodukte, denen sie aufgrund der charakteristischen Signale im 1H -NMR-Spektrum die Struktur **7** zuordneten.



Unsere Untersuchungen ergaben jedoch, daß dieser Substanz nicht die Struktur **7**, sondern vielmehr die polymere Struktur **8** zuzuordnen ist. So findet man im ^{13}C -NMR-Spektrum Signale mit breiten, überlagerten Linien. Diese Linienformen sind erfahrungsgemäß typisch für polymere Substanzen. IRFT- ^{13}C -NMR-Experimente mit $\tau = 1$ s an einem **2a/8**-Gemisch zeigte für **2a** nur intensive negative, für **8** nur intensive positive Signale. Daher sind für **2a** die Relaxationszeiten $T_1(^{13}C) \gg 1$ s, für **8** $T_1(^{13}C) \ll 1$ s. Dies läßt somit für das Folgeprodukt eine polymere Struktur erkennen¹²⁾. Zusammen mit der Kopplungskonstante $^1J_{^{13}C-^1H} = 160$ Hz für den anomeren Kohlenstoff bei $\delta = 101$, die jegliche Ringspannung ausschließt, führt dies zur Struktur **8**.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. – 1H -NMR-Spektren: Varian EM 390 (90 MHz). – ^{13}C -NMR-Spektren: Varian CFT-20 (20 MHz). TMS innerer Standard. Lösungen entgast. Für alle CH -, CH_2 - und CH_3 -Kohlenstoffsignale sind neben den δ -Werten die $^1J_{^{13}C-^1H}$ -Kopplungskonstanten angegeben. Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einer Meßdauer von 1.0 s

pro Spektrum und einem Pulswinkel von 45° aufgenommen. Die digitale Auflösung im Fourier-transformierten Spektrum wurde durch inverse Fourier-Transformierung auf 0.25 Hz gesteigert. Für die inverse Fourier-Transformierung wurde eine verbesserte Version des Programmes von Pajer und Armitage¹³⁾ verwendet. Die ¹H-NMR-Spektren von **1** wurden mit dem SIMEQ-Programm von Kort und de Bie¹⁴⁾ und dem CFT-20-Rechner der Fa. Varian simuliert.

Lösungsmittel für die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie: CS₂ (Merck, Uvasol), C₆D₆ (Merck, 99.5% D), CDCl₃ (Merck, 99.8% D), CD₃CO₂D (Merck, 99% D), CF₃CO₂D (Merck, 99% D). Paramagnetisches Verschiebungsreagens Eu(FOD)₃-d₂₇ (Tris[2,2-bis(trideuteriomethyl)-1,1,1-trideuterio-6,6,7,7,8,8,8-heptafluor-3,5-octandionato]europium(III), Merck).

Allgemeine Arbeitsvorschrift A zur Darstellung von 4,5-Dihydro-1,3-dioxepinen (1): Alle Verbindungen mit Ausnahme von **1g** wurden nach der in Lit.²⁾ angegebenen allgemeinen Arbeitsvorschrift hergestellt¹⁵⁾. Abweichend hiervon wird zur Herstellung von **1g** Triethylenglycol als Lösungsmittel verwendet und bei 150°C gearbeitet (siehe auch die Herstellung von **1g**). Die Atombezeichnung der im folgenden beschriebenen Verbindungen **1** entspricht der in Konformation **A, B**.

4,5-Dihydro-2-methyl-1,3-dioxepin (1a): Ausb. und physik. Daten siehe Lit.²⁾. – ¹H-NMR (CS₂/C₆D₆ = 5:1): ABCDEFGX₃-Spektrum (δ_A = 6.21, δ_B = 4.70, δ_C = 1.98, δ_D = 2.36, δ_E = 3.12, δ_F = 3.94, δ_G = 4.50, δ_X = 1.34, J_{AB} = 7.05, J_{AD} = -3.0, J_{AG} = 0.4, J_{BC} = 7.7, J_{BD} = 2.8, J_{BE} = -0.25, J_{BF} = 0.85, J_{CD} = -16.5, J_{CE} = 2.4, J_{CF} = 2.4, J_{DE} = 12.0, J_{DF} = 4.9, J_{EF} = -11.5, J_{EG} = 0.4, J_{GX} = 5.2 Hz). (Das Vorzeichen von J_{AD} folgt aus einem INDOR-Spektrum, das Vorzeichen von J_{CD}, J_{EF} und J_{BF} aus einem spin tickling-Experiment, das Vorzeichen von J_{BE} aus Spektren-Simulation.) – ¹³C-NMR (CS₂/C₆D₆ = 5:1): δ = 103.94 (d; J = 162 Hz; C-2), 146.13 (d; J = 185 Hz; C-4), 106.92 (d; J = 156 Hz; C-5), 30.36 (t; J = 128 Hz; C-6) 69.03 (t; J = 144 Hz; C-7), 22.11 (q; J = 128 Hz; CH₃).

2-tert-Butyl-4,5-dihydro-1,3-dioxepin (1b): Ausb. 43.7 g (56%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 50–51°C/10 Torr, n_D²⁰ = 1.4470. – IR (kapillar): 3050 (C–H olef.), 2980, 2960, 2930, 2870, 2830 (Schulter) (C–H), 1655 (Schulter), 1650, 1635 (Schulter) cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CS₂/C₆D₆ = 5:1): ABCDEFG-Spektrum (δ_A = 6.26, δ_B = 4.67, δ_C = 1.99, δ_D = 2.36, δ_E = 3.11, δ_F = 4.01, δ_G = 3.97, J_{AB} = 7.1, J_{AC} = -0.2, J_{AD} = -3.0, J_{AG} = 0.3, J_{BC} = 7.6, J_{BD} = 2.8, J_{BE} = -0.25, J_{BF} = 0.9, J_{CD} = -16.6, J_{CE} = 2.45, J_{CF} = 2.45, J_{DE} = 11.9, J_{DF} = 5.2, J_{EF} = -11.4, J_{EG} = 0.3 Hz), δ = 0.93 (s, 9H, CH₃). – ¹³C-NMR (CS₂/C₆D₆ = 5:1): δ = 112.34 (d, J = 160 Hz, C-2), 146.17 (d, J = 184 Hz, C-4), 106.24 (d, J = 156 Hz, C-5), 30.36 (t, J = 126 Hz, C-6), 69.22 (t, J = 144 Hz, C-7), 35.63 (s, C–R¹), 25.02 (q, J = 124 Hz, CH₃).

C₉H₁₆O₂ (156.2) Ber. C 69.20 H 10.32 Gef. C 69.16 H 10.25

4,5-Dihydro-2-phenyl-1,3-dioxepin (1c): Ausb. und physik. Daten siehe Lit.²⁾. – ¹H-NMR (CS₂/C₆D₆ = 5:1): ABCDEFG-Spektrum (δ_A = 6.37, δ_B = 4.78, δ_C = 1.97, δ_D = 2.42, δ_E = 3.22, δ_F = 4.03, δ_G = 5.24, J_{AB} = 7.0, J_{AD} = -3.1, J_{AG} = 0.3, J_{BC} = 7.85, J_{BD} = 2.8, J_{BE} = -0.2, J_{BF} = 0.9, J_{CD} = -16.6, J_{CE} = 2.3, J_{CF} = 2.5, J_{DE} = 12.1, J_{DF} = 5.1, J_{EF} = -11.5, J_{EG} = 0.3 Hz), δ = 7.1–7.5 (m, 5H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CS₂/C₆D₆ = 5:1): δ = 105.70 (d, J = 163 Hz, C-2), 146.10 (d, J = 187 Hz, C-4), 107.78 (d, J = 157 Hz, C-5), 30.34 (t, J = 126 Hz, C-6), 69.33 (t, J = 145 Hz, C-7), 139.23 (s, C₁-Phenyl), 126.31 (d, J = 163 Hz, C_o-Phenyl), 127.85 (d, J = 160 Hz, C_m-Phenyl) und 128.25 (d, J = 160 Hz, C_p-Phenyl).

4,5-Dihydro-2-methyl-2-phenyl-1,3-dioxepin (1d): Ausb. und physik. Daten siehe Lit.²⁾. – ¹H-NMR (CS₂/C₆D₆ = 5:1, +34°C): ABCDE₂-Spektrum (δ_A = 6.08, δ_B = 4.67, δ_C = 2.04, δ_D = 2.27, δ_E = 3.69, J_{AB} = 6.6, J_{AC} = -1.7, J_{AD} = -2.1, J_{BC} = 4.4, J_{BD} = 4.0, J_{BE} = 0.45, J_{CD} = -17.4, J_{CE} = 4.2, J_{DE} = 7.5 Hz), δ = 1.56 (s, 3H, CH₃), 7.1–7.5 (m, 5H, Aromaten-H). – ¹H-NMR (CS₂/C₆D₆ = 5:1, -57°C): ABCDE₂-Spektrum (δ_A = 6.08, δ_B = 4.67, δ_C

= 1.94, δ_D = 2.26, δ_E = 3.64, J_{AB} = 6.6, J_{AC} = -1.6, J_{AD} = -2.2, J_{BC} = 4.6, J_{BD} = 3.8, J_{BE} = 0.45, J_{CD} = -17.4, J_{CE} = 3.6, J_{DE} = 8.1 Hz). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ = 5:1): δ = 107.21 (s, C-2), 141.21 (d, J = 186 Hz, C-4), 111.52 (d, J = 156 Hz, C-5), 30.96 (t, J = 126 Hz, C-6), 60.99 (t, J = 142 Hz, C-7), 29.55 (q, J = 128 Hz, CH_3), 143.41 (s, C_1 -Phenyl), 126.14 (d, J = 160 Hz, C_o -Phenyl), 127.96 (d, J = 158 Hz, C_m -Phenyl), 127.47 (d, J = 160 Hz, C_p -Phenyl).

4,5-Dihydro-1,3-dioxepin (1e): Ausb. und physik. Daten siehe Lit.²⁾. - $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ = 5:1): ABCC'EE'-Spektrum (δ_A = 6.28, δ_B = 4.71, δ_C = 2.16, δ_E = 3.45, J_{AB} = 7.05, J_{AC} = -1.55, J_{BC} = 5.25, J_{BE} = 0.23, $J_{CC'}$ = -16.5, J_{CE} = 7.2, $J_{CE'}$ = 3.65, $J_{EE'}$ = -11.5 Hz), δ = 4.72 (s, 2H, 2-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ = 5:1): δ = 97.50 (t, J = 166 Hz, C-2), 147.16 (d, J = 186 Hz, C-4), 107.36 (d, J = 156 Hz, C-5), 30.77 (t, J = 126 Hz, C-6), 70.06 (t, J = 143 Hz, C-7).

4,5-Dihydro-2,2-dimethyl-1,3-dioxepin (1f): Ausb. und physik. Daten siehe Lit.²⁾. - $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ = 5:1): ABCC'EE'-Spektrum (δ_A = 5.94, δ_B = 4.69, δ_C = 2.15, δ_E = 3.71, J_{AB} = 6.75, J_{AC} = -1.8, J_{BC} = 4.5, J_{BE} = 0.4, $J_{CC'}$ = -17.0, J_{CE} = 7.3, $J_{CE'}$ = 4.2, $J_{EE'}$ = -11.5 Hz), δ = 1.37 (s, 6H, CH_3). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ = 5:1): δ = 104.76 (s, C-2), 141.76 (d, J = 183 Hz, C-4), 110.85 (d, J = 156 Hz, C-5), 31.24 (t, J = 126 Hz, C-6), 59.82 (t, J = 142 Hz, C-7), 25.61 (q, J = 127 Hz, CH_3).

4,5-Dihydro-2,2-diphenyl-1,3-dioxepin (1g): Abweichend von der in Lit.²⁾ angegebenen allgemeinen Arbeitsvorschrift wird Triethylenglycol als Lösungsmittel verwendet, bei 150°C gearbeitet und das erhaltene Reaktionsgemisch wie folgt aufgearbeitet: Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch unter Rühren auf 500 ml Eiswasser gegossen und mit 500 ml Ether versetzt. Die beiden Phasen werden getrennt, die Triethylenglycol-Phase wird zweimal mit jeweils 100 ml Ether extrahiert, und die vereinigten Etherphasen werden zweimal mit jeweils 100 ml Wasser gewaschen und 12 h über K_2CO_3 getrocknet. Nach Filtrieren und Abddestillieren des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer erhält man einen farblosen Feststoff, der nach gaschromatographischer Analyse seiner acetonischen Lösung zu ca. 30% aus **1g** und zu ca. 70% aus unumgesetztem Ausgangsmaterial besteht. Hieraus kann analysenreines **1g** durch wiederholte fraktionierte Kristallisation aus Benzol erhalten werden. Ausb. 13.9 g (11%), farblose Kristalle, Schmp. 63°C (Benzol). - IR (KBr): 3090, 3060, 3040, 3030 (Arom.-H und C-H-olef.), 2970, 2960, 2900, 2840 (C-H), weitere Banden bei 1650, 1645, 1595, 1580 cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ = 5:1): ABCC'EE'-Spektrum (δ_A = 5.99, δ_B = 4.66, δ_C = 2.18, δ_E = 3.82, J_{AB} = 6.45, J_{AC} = -2.0, J_{BC} = 4.0, J_{BE} = 0.4, $J_{CC'}$ = -17.0, J_{CE} = 5.1, $J_{CE'}$ = 7.1, $J_{EE'}$ = -11.5 Hz), δ = 7.0-7.5 (m, 5H, Aromaten-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ = 5:1): δ = 107.81 (s, C-2), 140.56 (d, C-4), 113.25 (d, C-5), 30.85 (t, C-6), 60.47 (t, C-7).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (252.3) Ber. C 80.93 H 6.39 Gef. C 80.76 H 6.31

Allgemeine Arbeitsvorschrift B zur Herstellung von Tetrahydro-3-furancarbaldehyden bei -78°C: 0.10 mol frisch destilliertes **1** werden in 100 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 gelöst und unter N_2 -Atmosphäre auf -78°C gekühlt. Dazu gibt man den in Tab. 1 genannten Katalysator in den dort angegebenen Konzentrationen und rührt 0.5 h bei -78°C. Das Reaktionsgemisch wird dann unter Rühren auf 300 ml eiskalte, gesättigte K_2CO_3 -Lösung gegossen und zweimal mit jeweils 50 ml gesättigter K_2CO_3 -Lösung gewaschen. Die K_2CO_3 -Lösungen extrahiert man zweimal mit jeweils 50 ml CH_2Cl_2 , und die vereinigten CH_2Cl_2 -Phasen werden 12 h mit K_2CO_3 getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvak. bei Raumtemp. abdestilliert. Anschließend wird das erhaltene Produkt $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Die Ausbeuten und Z/E-Verhältnisse sind in Tab. 1 wiedergegeben. Die Reinheit der Produkte ist in allen Fällen $\geq 90\%$.

Allgemeine Arbeitsvorschrift C zur Herstellung von Tetrahydro-3-furancarbaldehyden bei 150 °C: Die Arbeitsvorschrift entspricht der in Lit.²⁾. Die Verwendung anderer Katalysatoren (z. B. Lewis-Säuren wie $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) führt nur zu polymeren Produkten. Die Ausbeuten und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmten Z/E-Verhältnisse sind in Tab. 1 angegeben.

Allgemeine Arbeitsvorschrift D zur Z/E-Isomerisierung von 2 → 3: Die bei -78°C erhaltenen Tetrahydro-3-furancarbaldehyde **2** und **3** (Z/E-Verhältnisse siehe Tab. 1) werden unter den in Tab. 5 angegebenen Bedingungen destilliert. Die Ausbeuten und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmten Z/E-Verhältnisse sind in Tab. 5 angegeben¹⁶⁾. Die Bezifferung der Atome entspricht der in Formel **D**.

(Z)-Tetrahydro-2-methyl-3-furancarbaldehyd (2a): Physik. Daten siehe Lit.²⁾. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): ABCDEFGX₃-Spektrum ($\delta_{\text{A}} = 4.16$, $\delta_{\text{B}} = 2.95$, $\delta_{\text{C}} = 2.04$, $\delta_{\text{D}} = 2.30$, $\delta_{\text{E}} = 4.06$, $\delta_{\text{F}} = 3.71$, $\delta_{\text{G}} = 9.70$, $\delta_{\text{X}} = 1.29$, $J_{\text{AB}} = 7.0$, $J_{\text{AX}} = 6.8$, $J_{\text{BC}} = 8.4$, $J_{\text{BD}} = 5.1$, $J_{\text{BG}} = 3.2$, $J_{\text{CD}} = -13.0$, $J_{\text{CE}} = 4.5$, $J_{\text{CF}} = 7.8$, $J_{\text{DE}} = 8.2$, $J_{\text{DF}} = 7.5$, $J_{\text{EF}} = -8.4$ Hz). – $^1\text{H-NMR}$ (0.49 mmol **2a** und 0.075 mmol $\text{Eu}(\text{FOD})_3 \cdot \text{d}_{27}$ in 0.9 ml CDCl_3): ABCDEFGX₃-Spektrum ($\delta_{\text{A}} = 5.87$, $\delta_{\text{B}} = 4.31$, $\delta_{\text{C}} = 2.94$, $\delta_{\text{D}} = 3.52$, $\delta_{\text{E}} = 5.64$, $\delta_{\text{F}} = 5.32$, $\delta_{\text{G}} = 11.01$, $\delta_{\text{X}} = 2.38$, Kopplungskonstanten wie in CDCl_3), $(\Delta\delta_{\text{A}} - \Delta\delta_{\text{E}})/\Delta\delta_{\text{G}} = 0.10$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 76.81$ (d, $J = 149$ Hz, C-2), 54.10 (d, $J = 134$ Hz, C-3), 26.33 (t, $J = 133$ Hz, C-4), 67.21 (t, $J = 147$ Hz, C-5), 202.44 (d, $J = 173$ Hz, C-6), 16.60 (q, $J = 127$ Hz, CH_3).

(E)-Tetrahydro-2-methyl-3-furancarbaldehyd (3a): Physik. Daten siehe Lit.²⁾. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): ABCDEFGX₃-Spektrum ($\delta_{\text{A}} = 4.15$, $\delta_{\text{B}} = 2.64$, $\delta_{\text{C}} = 2.20$, $\delta_{\text{D}} = 2.20$, $\delta_{\text{E}} = 3.97$, $\delta_{\text{F}} = 3.81$, $\delta_{\text{G}} = 9.68$, $\delta_{\text{X}} = 1.35$, $J_{\text{AB}} = 6.6$, $J_{\text{AX}} = 6.0$, $J_{\text{BC}} = 9.3$, $J_{\text{BD}} = 6.6$, $J_{\text{BG}} = 2.7$, $J_{\text{CD}} = -12.8$, $J_{\text{CE}} = 7.7$, $J_{\text{CF}} = 6.6$, $J_{\text{DE}} = 5.7$, $J_{\text{DF}} = 7.8$, $J_{\text{EF}} = -8.8$ Hz). – $^1\text{H-NMR}$ (0.49 mmol **3a** und 0.17 mmol $\text{Eu}(\text{FOD})_3 \cdot \text{d}_{27}$ in 1.4 ml CDCl_3): ABCDEFGX₃-Spektrum ($\delta_{\text{A}} = 8.68$, $\delta_{\text{B}} = 5.69$, $\delta_{\text{C}} = 4.28$, $\delta_{\text{D}} = 4.69$, $\delta_{\text{E}} = 7.24$, $\delta_{\text{F}} = 7.59$, $\delta_{\text{G}} = 12.52$, $\delta_{\text{X}} = 3.45$, Kopplungskonstanten wie in CDCl_3), $(\Delta\delta_{\text{A}} - \Delta\delta_{\text{E}})/\Delta\delta_{\text{G}} = 0.45$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 75.27$ (d, $J = 145$ Hz, C-2), 58.61 (d, $J = 136$ Hz, C-3), 27.38 (t, $J = 134$ Hz, C-4), 67.30 (t, $J = 146$ Hz, C-5), 200.92 (d, $J = 173$ Hz, C-6), 20.17 (q, $J = 127$ Hz, CH_3).

(Z)-2-tert-Butyltetrahydro-3-furancarbaldehyd (2b): $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CO}_2\text{D}$): $\delta = 3.57$ (d, $J = 5.5$ Hz, 1H, H_{A}), 3.0–3.3 (m, 1H, H_{B}), 2.0–2.4 (m, 2H, H_{C} , H_{D}), 3.9–4.2 (m, 2H, H_{E} , H_{F}), 9.76 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H, H_{G}), 1.01 (s, 9H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CO}_2\text{D}$): $\delta = 92.75$ (d, $J = 142$ Hz, C-2), 54.37 (d, $J = 132$ Hz, C-3), 27.58 (t, $J = 132$ Hz, C-4), 67.64 (t, $J = 147$ Hz, C-5), 204.71 (d, $J = 175$ Hz, C-6), 27.64 (q, $J = 126$ Hz, CH_3), 34.64 (s, CMe_3).

(E)-2-tert-Butyltetrahydro-3-furancarbaldehyd (3b): Farblose Flüssigkeit, Sdp. $72^\circ\text{C}/10$ Torr, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4420$. – IR (kapillar): 2980 (Schulter), 2960, 2910, 2870, 2810 (Schulter), 2720 (C–H), 1725 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.79$ (d, $J = 7.0$ Hz, 1H, H_{A}), 2.7–3.0 (m, 1H, H_{B}), 2.0–2.4 (m, 2H, H_{C} , H_{D}), 3.7–4.1 (m, 2H, H_{E} , H_{F}), 9.65 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H, H_{G}), 0.94 (s, 9H, CH_3). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 0.36 mmol **3b** + 0.19 mmol $\text{Eu}(\text{FOD})_3 \cdot \text{d}_{27}$): ABCDEFG-Spektrum ($\delta_{\text{A}} = 7.98$, $\delta_{\text{B}} = 7.70$, $\delta_{\text{C}} = 4.35$, $\delta_{\text{D}} = 5.60$, $\delta_{\text{E}} = 5.86$, $\delta_{\text{F}} = 6.43$, $\delta_{\text{G}} = 15.35$, $J_{\text{AB}} = 7$, $J_{\text{BC}} = 8.5$, $J_{\text{BD}} = 5.5$, $J_{\text{BG}} = 3.0$, $J_{\text{CD}} = -11.0$, $J_{\text{CE}} = 7.0$, $J_{\text{CF}} = 7.0$, $J_{\text{DE}} = 4.5$, $J_{\text{DF}} = 8.5$, $J_{\text{EF}} = 8.0$ Hz), $\delta = 2.57$ (s, 9H, CH_3), $(\Delta\delta_{\text{A}} - \Delta\delta_{\text{E}})/\Delta\delta_{\text{G}} = 0.38$. – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CO}_2\text{D}$): $\delta = 87.97$ (d, $J = 142$ Hz, C-2), 53.54 (d, $J = 132$ Hz, C-3), 29.12 (t, $J = 132$ Hz, C-4), 69.07 (t, $J = 147$ Hz, C-5), 203.35 (d, $J = 175$ Hz, C-6), 26.05 (q, $J = 126$ Hz, CH_3), 35.20 (s, CMe_3). $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ (156.2) Ber. C 69.20 H 10.33 Gef. C 69.15 H 10.29

(Z)-Tetrahydro-2-phenyl-3-furancarbaldehyd (2c): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): ABCDEFG-Spektrum ($\delta_{\text{A}} = 5.03$, $\delta_{\text{B}} = 3.10$, $\delta_{\text{C}} = 2.03$, $\delta_{\text{D}} = 2.36$, $\delta_{\text{E}} = 4.18$, $\delta_{\text{F}} = 3.82$, $\delta_{\text{G}} = 8.99$, $J_{\text{AB}} = 7.5$, $J_{\text{BC}} = 5.2$, $J_{\text{BD}} = 8.1$, $J_{\text{BG}} = 3.1$, $J_{\text{CD}} = -13.0$, $J_{\text{CE}} = 8.2$, $J_{\text{CF}} = 7.7$, $J_{\text{DE}} = 4.7$, $J_{\text{DF}} = 7.7$, $J_{\text{EF}} =$

– 8.4 Hz), $\delta = 7.23$ (br. s, 5H, Aromaten-H). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 0.32 mmol **2c**, 0.023 mmol $\text{Eu}(\text{FOD})_3\text{-d}_{27}$): ABCDEFG-Spektrum ($\delta_{\text{A}} = 5.38$, $\delta_{\text{B}} = 3.48$, $\delta_{\text{C}} = 2.27$, $\delta_{\text{D}} = 2.64$, $\delta_{\text{E}} = 4.51$, $\delta_{\text{F}} = 4.13$, $\delta_{\text{G}} = 9.39$, Kopplungskonstanten siehe CDCl_3 -Spektrum), $(\Delta\delta_{\text{A}} - \Delta\delta_{\text{E}})/\Delta\delta_{\text{G}} = 0.05$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 81.75$ (d, $J = 150$ Hz, C-2), 54.85 (d, $J = 132$ Hz, C-3), 26.20 (t, $J = 132$ Hz, C-4), 67.78 (t, $J = 148$ Hz, C-5), 201.29 (d, $J = 176$ Hz, C-6), 137.59 (s, C_1 -Phenyl), 125.98 (d, $J = 158$ Hz, C_o -Phenyl), 128.48 (d, $J = 160$ Hz, C_m -Phenyl), 127.75 (d, $J = 160$ Hz, C_p -Phenyl).

(*E*)-Tetrahydro-2-phenyl-3-furancarbaldehyd (**3c**): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): ABCDEFG-Spektrum ($\delta_{\text{A}} = 4.97$, $\delta_{\text{B}} = 2.57$, $\delta_{\text{C}} = 1.63$, $\delta_{\text{D}} = 1.79$, $\delta_{\text{E}} = 3.73$, $\delta_{\text{F}} = 3.57$, $\delta_{\text{G}} = 9.31$, $J_{\text{AB}} = 6.3$, $J_{\text{BC}} = 9.0$, $J_{\text{BD}} = 6.4$, $J_{\text{BG}} = 2.1$, $J_{\text{CD}} = -12.5$, $J_{\text{CE}} = 7.5$, $J_{\text{CF}} = 7.2$, $J_{\text{DE}} = 5.8$, $J_{\text{DF}} = 7.2$, $J_{\text{EF}} = -8.4$ Hz), $\delta = 7.0$ – 7.3 (m, 5H, Aromaten-H). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): ABCDEFG-Spektrum ($\delta_{\text{A}} = 5.15$, $\delta_{\text{B}} = 3.04$, $\delta_{\text{C}} = 2.26$, $\delta_{\text{D}} = 2.26$, $\delta_{\text{E}} = 4.15$, $\delta_{\text{F}} = 3.88$, $\delta_{\text{G}} = 9.78$, Kopplungskonstanten siehe C_6D_6 -Spektrum). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 0.32 mmol **3c**, 0.033 mmol $\text{Eu}(\text{FOD})_3\text{-d}_{27}$): ABCDEFG-Spektrum ($\delta_{\text{A}} = 6.08$, $\delta_{\text{B}} = 3.78$, $\delta_{\text{C}} = 2.82$, $\delta_{\text{D}} = 2.82$, $\delta_{\text{E}} = 4.73$, $\delta_{\text{F}} = 4.73$, $\delta_{\text{G}} = 10.50$, Kopplungskonstanten siehe C_6D_6 -Spektrum), $(\Delta\delta_{\text{A}} - \Delta\delta_{\text{E}})/\Delta\delta_{\text{G}} = 0.49$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 79.97$ (d, $J = 148$ Hz, C-2), 59.58 (d, $J = 132$ Hz, C-3), 27.27 (t, $J = 132$ Hz, C-4), 67.96 (t, $J = 147$ Hz, C-5), 200.44 (d, $J = 175$ Hz, C-6), 141.41 (s, C_1 -Phenyl), 125.59 (d, $J = 160$ Hz, C_o -Phenyl), 128.48 (d, $J = 160$ Hz, C_m -Phenyl), 127.62 (d, $J = 160$ Hz, C_p -Phenyl).

(*Z*)-Tetrahydro-2-methyl-2-phenyl-3-furancarbaldehyd (**2d**): $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CO}_2\text{D}$): BC₂EFG-Spektrum ($\delta_{\text{B}} = 3.04$, $\delta_{\text{C}} = 2.23$ (H_{C} und H_{D}), $\delta_{\text{E}} = 4.22$, $\delta_{\text{F}} = 4.09$, $\delta_{\text{G}} = 9.00$, $J_{\text{BC}} = 6.9$, $J_{\text{BG}} = 3.9$, $J_{\text{CE}} = 7.0$, $J_{\text{CF}} = 7.0$, $J_{\text{EF}} = 8.7$ Hz), $\delta = 1.63$ (s, 3H, CH_3), 7.2–7.4 (m, 5H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 85.53$ (s, C-2), 60.70 (d, $J = 136$ Hz, C-3), 27.17 (t, $J = 134$ Hz, C-4), 66.59 (t, $J = 148$ Hz, C-5), 200.94 (d, $J = 176$ Hz, C-6), 28.48 (q, $J = 127$ Hz, CH_3), 142.84 (s, C_1 -Phenyl), 125.53 (d, $J = 160$ Hz, C_o -Phenyl), 128.45 (d, $J = 160$ Hz, C_m -Phenyl), 127.23 (d, $J = 160$ Hz, C_p -Phenyl).

(*E*)-Tetrahydro-2-methyl-2-phenyl-3-furancarbaldehyd (**3d**): $^1\text{H-NMR}$ (CS_2): BCDEFG-Spektrum ($\delta_{\text{B}} = 3.01$, $\delta_{\text{C}} = 1.87$, $\delta_{\text{D}} = 2.25$, $\delta_{\text{E}} = 4.01$, $\delta_{\text{F}} = 3.81$, $\delta_{\text{G}} = 9.73$, $J_{\text{BC}} = 8.0$, $J_{\text{BD}} = 6.0$, $J_{\text{BG}} = 3.2$, $J_{\text{CD}} = -12.8$, $J_{\text{CE}} = 5.5$, $J_{\text{CF}} = 7.9$, $J_{\text{DE}} = 8.1$, $J_{\text{DF}} = 6.8$, $J_{\text{EF}} = -8.5$ Hz), $\delta = 1.39$ (s, 3H, CH_3), 7.2–7.4 (m, 5H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 85.78$ (s, C-2), 60.15 (d, $J = 134$ Hz, C-3), 26.81 (t, $J = 133$ Hz, C-4), 66.39 (t, $J = 147$ Hz, C-5), 201.53 (d, $J = 172$ Hz, C-6), 25.63 (q, $J = 128$ Hz, CH_3), 146.96 (s, C_1 -Phenyl), 124.44 (d, $J = 160$ Hz, C_o -Phenyl), 128.52 (d, $J = 158$ Hz, C_m -Phenyl), 127.03 (d, $J = 160$ Hz, C_p -Phenyl).

Tetrahydro-2,2-dimethyl-3-furancarbaldehyd (**2f**): Physik. Daten siehe Lit.²⁾. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CO}_2\text{D}$): BCDEFG-Spektrum ($\delta_{\text{B}} = 2.77$, $\delta_{\text{C}} = 2.10$, $\delta_{\text{D}} = 2.37$, $\delta_{\text{E}} = 4.01$, $\delta_{\text{F}} = 3.87$, $\delta_{\text{G}} = 9.66$, $J_{\text{BC}} = 8.7$, $J_{\text{BD}} = 7.7$, $J_{\text{BG}} = 2.9$, $J_{\text{CD}} = -12.7$, $J_{\text{CE}} = 5.5$, $J_{\text{CF}} = 7.2$, $J_{\text{DE}} = 8.2$, $J_{\text{DF}} = 7.4$, $J_{\text{EF}} = -8.6$ Hz), $\delta = 1.20$ (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-R}^1$), 1.39 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-R}^2$). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CO}_2\text{D}$): $\delta = 83.03$ (s, C-2), 60.64 (d, $J = 134$ Hz, C-3), 26.68 (t, $J = 132$ Hz, C-4), 66.09 (t, $J = 147$ Hz, C-5), 202.98 (d, $J = 173$ Hz, C-6), 23.47 (q, $J = 126$ Hz, C-R¹), 28.44 (q, $J = 126$ Hz, C-R²).

Tetrahydro-2,2-diphenyl-3-furancarbaldehyd (**2g**): Farblose Kristalle, Schmp. 76°C (Benzol). – IR (KBr): 3085, 3060, 3030 (Ar-H), 2960, 2940, 2880, 2840 (C-H), 1720 (C=O), 1600 cm^{-1} (Aromat). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CO}_2\text{D}$): BCDEFG-Spektrum ($\delta_{\text{B}} = 3.80$, $\delta_{\text{C}} = 1.94$, $\delta_{\text{D}} = 2.24$, $\delta_{\text{E}} = 4.13$, $\delta_{\text{F}} = 3.72$, $\delta_{\text{G}} = 9.19$, $J_{\text{BC}} = 7.8$, $J_{\text{BD}} = 3.8$, $J_{\text{BG}} = 3.9$, $J_{\text{CD}} = -12.9$, $J_{\text{CE}} = 5.9$, $J_{\text{CF}} = 8.6$, $J_{\text{DE}} = 8.4$, $J_{\text{DF}} = 6.3$, $J_{\text{EF}} = -8.4$ Hz), $\delta = 7.1$ – 7.7 (m, 10H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CO}_2\text{D}$): $\delta = 89.93$ (s, C-2), 58.60 (d, $J = 138$ Hz, C-3), 27.38 (t, $J = 134$ Hz, C-4), 66.17 (t, $J = 148$ Hz, C-5), 202.67 (d, $J = 178$ Hz, C-6), 145.32 (s, C_1 -Phenyl),

142.76 (s, C₁-Phenyl), 126.85 (d, $J = 160$ Hz, C_o-Phenyl), 126.39 (d, $J = 160$ Hz, C_o-Phenyl), 129.23 (d, $J = 160$ Hz, C_m-Phenyl), 129.00 (d, $J = 160$ Hz, C_m-Phenyl), 128.00 (d, $J = 160$ Hz, C_p-Phenyl), 127.83 (d, $J = 160$ Hz, C_p-Phenyl).

C₁₇H₁₆O₂ (252.3) Ber. C 80.93 H 6.39 Gef. C 80.71 H 6.30

2-Deuterio-7,7-dimethyl-6-(trideuterioacetoxy)-5-oxaocetanal (6b): Eine Lösung von 100 mg **1b** in 0.5 ml CD₃CO₂D gab nach 2 Tagen ein Gemisch von **1b**, **6b** und Nebenprodukten. – ¹H-NMR (CD₃CO₂D, Atombezeichnung wie in der Formel angegeben): $\delta = 9.72$, (d, $J = 1.5$ Hz, 1H, 1-H), 1.85 (q, $J = 7$ Hz, 2H, 3-H), 5.53 (s, 1H, 5-H), restliche Signale von Signalen von **1b** und Nebenprodukten überdeckt. – ¹³C-NMR (CD₃CO₂D): $\delta = 204.17$ (d, $J = 174$ Hz, C-1), 36.80 (dt, ¹J_{CH} = 127, ¹J_{CD} = 19.5 Hz, C-2), 23.00 (t, $J = 128$ Hz, C-3), 69.58 (t, $J = 143$ Hz, C-4), 103.69 (d, $J = 186$ Hz, C-5), 172.96 (s, C-6).

2-Deuterio-6-(trideuterioacetoxy)-5-oxahexanal (6e): Eine Lösung von 100 mg **1e** in 0.5 ml CD₃CO₂D wurde 3 h im NMR-Röhrchen auf 100 °C erhitzt und anschließend ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht. – ¹H-NMR (CD₃CO₂D): $\delta = 9.72$ (d, $J = 1.5$ Hz, 1H, 1-H), 2.50 (m, 1H, 2-H), 1.85 (q, $J = 6.5$ Hz, 2H, 3-H), 3.64 (t, $J = 6$ Hz, 2H, 4-H), 5.23 (s, 2H, 5-H). – ¹³C-NMR (CD₃CO₂D): $\delta = 203.96$ (d, $J = 173$ Hz, C-1), 40.52 (dt, ¹J_{CH} = 128, ¹J_{CD} = 19.4 Hz, C-2), 22.82 (t, $J = 128$ Hz, C-3), 69.89 (t, $J = 142$ Hz, C-4), 89.80 (t, $J = 170$ Hz, C-5), 171.81 (s, C-6), 20.21 (sept. ¹J_{CD} = 20 Hz, C-7).

Polymeres 8: Nach Reaktion von **1a** in CDCl₃ bei –78 °C mit BF₃ · Et₂O wurde die Lösung auf Raumtemp. aufgewärmt und nach 15 min mit Na₂CO₃/D₂O gewaschen. Im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum waren die Signale von **2a** und **8** zu erkennen. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.9$ (d, $J = 7$ Hz, 1H, 1-H), andere Signale bei Hochfeld von Signalen von **2a** überdeckt. – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 101.2$ (d, $J = 160$ Hz, C-1), 75.0 (d, $J = 144$ Hz, C-5), 66.4 (t, $J = 146$ Hz, C-4), 46.0 (d, $J = 135$ Hz, C-2), 27.0 (t, $J = 133$ Hz, C-3), 16.6 (q, $J = 126$ Hz, C-6).

Deuterierungsexperimente: 200 mg **1a–d**, **f** und **g** wurden bei Raumtemp. jeweils in 0.5 ml CD₃CO₂D gelöst. Bei **1a** und **b** wurden 50 mg CF₃CO₂D zugegeben. Im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum wurden anschließend nur noch die Signale von **2** und **3** beobachtet. Für H_B konnte kein Deuterium-Einbau nachgewiesen werden. Die Integration im ¹H-NMR-Spektrum war für H_B immer ein Proton, die Signale für H_C zeigten immer die normalen Dubletts, und im ¹³C-NMR-Spektrum wurden bei **2** und **3** nie die charakteristischen C–D-Tripletts beobachtet. Außerdem wurde im ¹H-NMR-Spektrum nie ein Anstieg der Lösungsmittel-Intensität beobachtet. Die Verhältnisse **2/3** waren bei **2a/3a** = 9, **2b/3b** = 1.4, **2c/3c** = 2 und **2d/3d** = 5.

200 mg **2c/3c**-Gemisch ($Z/E = 8:1$) wurde in einem Gemisch von 0.5 ml CDCl₃ und 0.5 ml CF₃CO₂D gelöst. Im ¹³C-NMR-Spektrum ließ sich eine langsame Änderung des Z/E -Verhältnisses erkennen. Nach 6 h war das Verhältnis $Z/E = 1:5$. Die Integrale der Signale für C-1 und C-2 änderten sich hierbei nicht. Für C-2 wurde kein C–D-Triplett gefunden. Bei der $Z \rightarrow E$ -Umlagerung tritt somit kein H–D-Austausch ein.

Tetrahydro-2-phenyl-3-furancarbaldehyd-dimethylacetal (**4c** und **5c**)

a) 17.6 g (0.10 mol) **2c/3c** (7.5:1, hergestellt nach Allgemeiner Arbeitsvorschrift B) werden mit 12.7 g (0.12 mol) Orthoameisensäure-trimethylester und 20 ml absol. Methanol versetzt und nach Zugabe von 1 g *p*-Toluolsulfonsäure 12 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird mit 50 ml Ether verdünnt, zweimal mit jeweils 50 ml gesätt. K₂CO₃-Lösung gewaschen und 12 h über K₂CO₃ getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels und Abdestillieren des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvak. wird der Rückstand im Ölpumpenvak. destilliert. Ausb. 18.7 g (84%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 73–74 °C/10^{–2} Torr (**Z-4c/E-5c** = 7.3:1). – IR (kapillar): 3110, 3090, 3060, 3035 (Ar–H), 2980, 2940, 2880, 2830 (C–H), 1600 cm^{–1} (Ar–H).

b) 17.6 g (0.10 mol) **2c/3c** (1 : 3, hergestellt nach Allgemeiner Arbeitsvorschrift C) werden, wie unter a) beschrieben, acetalisiert. Ausb. 18.2 g (82%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 52–54 °C/10⁻² Torr (*Z-4c/E-5c* = 1 : 3). – IR (kapillar): 3110, 3085, 3060, 3035 (Ar–H), 2985, 2940, 2870, 2830 (C–H), 1600 cm⁻¹ (Ar–H).

¹H-NMR (CDCl₃) (**4c**) (Bezifferung nach Formel **D**): δ = 1.93 (m, 2H, H_C, H_D), 2.75 (m, 1H, H_B), 3.60 (d, *J* = 8.0 Hz, H_G), 3.79 (m, 1H, H_F), 4.17 (m, 1H, H_E), 4.99 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H, H_A), 2.93 (s, 3H, CH₃O), 3.08 (s, 3H, CH₃O). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 81.33 (d, *J* = 148 Hz, C-2), 46.56 (d, *J* = 128 Hz, C-3), 27.23 (t, *J* = 132 Hz, C-4), 68.23 (t, *J* = 146 Hz, C-5), 104.37 (d, *J* = 162 Hz, C-6), 53.81 (q, *J* = 142 Hz, CH₃O), 51.31 (q, *J* = 142 Hz, CH₃O), 140.86 (s, C₁-Phenyl), 127.16 (d, *J* = 160 Hz, C_o-Phenyl), 127.68 (d, *J* = 160 Hz, C_m-Phenyl), 127.09 (d, *J* = 160 Hz, C_p-Phenyl).

¹H-NMR (CDCl₃) (**5c**) (Bezifferung nach Formel **D**): δ = 1.92 (m, 2H, H_C, H_D), 2.47 (m, 1H, H_B), 3.92 (m, 2H, H_E, H_F), 4.30 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H, H_G), 4.77 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H, H_A), 3.16 (s, 3H, CH₃O), 3.24 (s, 3H, CH₃O). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 82.17 (d, *J* = 144 Hz, C-2), 50.18 (d, *J* = 134 Hz, C-3), 28.25 (t, *J* = 132 Hz, C-4), 67.96 (t, *J* = 146 Hz, C-5), 105.66 (d, *J* = 160 Hz, C-6), 53.58 (q, *J* = 142 Hz, CH₃O), 52.99 (q, *J* = 142 Hz, CH₃O), 143.42 (s, C₁-Phenyl), 126.12 (d, *J* = 160 Hz, C_o-Phenyl), 128.18 (d, *J* = 160 Hz, C_m-Phenyl), 127.09 (d, *J* = 160 Hz, C_p-Phenyl).

C₁₃H₁₈O₃ (222.3) Ber. C 70.24 H 8.16 Gef. C 70.21 H 8.10

- 1) V. Mitteilung: Synthese von 1,3-Oxathiolen und deren Fragmentierung zu β-Thia-γ, δ-enonen: *J. Mattay* und *H.-D. Scharf*, *Tetrahedron Lett.* **23**, 47 (1982).
- 2) *H.-D. Scharf* und *H. Frauenrath*, *Chem. Ber.* **113**, 1472 (1980).
- 3) *H. Suzuki*, *H. Yashima*, *T. Hirose*, *M. Takahashi*, *Y. Moro-Oka* und *T. Ikawa*, *Tetrahedron Lett.* **21**, 4927 (1980).
- 4) Priorität im Sinne der Regeln von *R. S. Cahn*, *C. Ingold* und *V. Prelog*, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **5**, 385 (1966).
- 5) *S. Sternhell*, *Q. Rev.*, *Chem. Soc.* **23**, 236 (1969).
- 6) *M. Karplus*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2870 (1963).
- 7) *C. Altona* und *C. A. G. Haasnoot*, *Org. Magn. Reson.* **13**, 417 (1980).
- 8) Für H_C/H_D und H_E/H_F sind Mittelwerte angegeben, um symmetrisch und unsymmetrisch substituierte Verbindungen vergleichen zu können (siehe exp. Teil für alle δ- und *J*-Werte).
- 9) Da hier, wie bereits gezeigt wurde, *K* ≥ 9 ist, kann dieser Wert als Grenzwert genommen werden. Trotz der Änderung der Konformation zwischen mono- und disubstituierten Verbindungen **1** (Konformationen **A** und **B**) zeigen Überlegungen an Dreiding-Modellen, daß sich die „staggered“-Konformation des CH₂–CH₂-Fragmentes von **1** nicht ändert, und daß somit der Fehler für Δ*J*_{max} nicht groß sein kann.
- 10) Die Summe (*J*_{CE} + *J*_{DE}) ändert sich nicht.
- 11) Dieses Argument wird unterstützt durch Vergleichsexperimente mit ringhomologen 1,3-Dioxolen, bei denen die Säure nach primärer C-Protonierung an die Doppelbindung addiert wird (*W. Thünker*, *J. Runsink* und *H.-D. Scharf*, unveröffentlichte Ergebnisse).
- 12) *J. Schäfer* in *Topics in Carbon-13-NMR-Spectroscopy* (*G. C. Levy*), Vol. 1, S. 149, John Wiley and Sons, New York 1974.
- 13) *R. T. Pajer* und *T. M. Armitage*, *J. Magn. Reson.* **21**, 485 (1976).
- 14) *C. W. F. Kort*, Inst. f. Org. Chemie, Universität Amsterdam, Niederlande, und *M. J. A. de Bie*, Inst. f. Org. Chemie, Universität Utrecht, Niederlande.
- 15) Für die Herstellung von **1e** wird *tert*-Butylalkohol als Lösungsmittel empfohlen, da es darin nicht zur Bildung von Nebenprodukten kommt.
- 16) Hierbei sind im Rohgemisch genügend Säurespuren vorhanden, um die *Z/E*-Isomerisierung zu katalysieren. Bei einer erneuten Destillation bleibt das *Z/E*-Verhältnis konstant.

[419/81]