

BASENINDUZIERTE RINGÖFFNUNG VON 1,3-DIOXOLANEN:

EIN NEUER WEG ZU DIENOLETHERN¹⁾

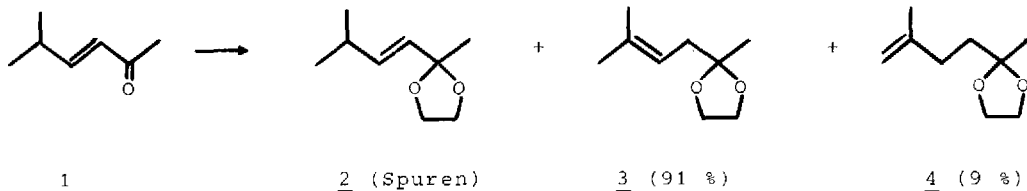
K. Steinbeck^x und B. Osterwinter

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
 Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Summary: Cyclic acetals of β,γ -unsaturated carbonyl compounds may be deprotonated by NaH/DMSO. The resulting anions are unstable and give ring opening reactions to dienol ethers.

Cyclische Acetale wie die 1,3-Dioxolane und 1,3-Dioxane sind seit langem bekannte Schutzgruppen für die Carbonylfunktion. Sie werden unter sauren Bedingungen wieder gespalten und sind üblicherweise gegenüber Basen stabil. In letzter Zeit wurde über die Reaktion von O,O-Acetalen mit starken Basen wie z. B. die Protonenabstraktion in 2-Stellung von 1,3-Dioxolanen und 1,3-Dioxanen²⁾ sowie in α -Stellung von α,α -Dialkoxyessigsäureestern³⁾ und die Reaktionen der entstehenden Anionen berichtet. Wir möchten hier unsere ersten Ergebnisse über die Deprotonierung und nachfolgende Ringöffnungsreaktionen von substituierten 2-Allyl-1,3-dioxolanen (den Acetalen β,γ -ungesättigter Carbonylverbindungen) mitteilen.

Bei der Acetalisierung β -alkylsubstituierter α,β -ungesättigter Ketone kommt die höhere Carbonylreaktivität der mit ihnen im Gleichgewicht stehenden β,γ -Isomeren zum Tragen: die Doppelbindung befindet sich im Acetal überwiegend in der β,γ -Position⁴⁾. Als Modellsubstanz für unsere Untersuchungen wählten wir 5-Methyl-3-hexen-2-on (1)⁵⁾. Bei der azeotropen Acetalisierung von 1 mit Ethylenglykol in Toluol entstand ein Acetalgemisch, das außer Spuren des α,β -ungesättigten Dioxolans 2 und 91 % des β,γ -ungesättigten Acetals 3 auch noch ca. 9 % des γ,δ -ungesättigten Isomeren 4 enthielt⁶⁾. Die einwandfreie Analyse und Zuordnung dieses Reaktionsgemisches war aufgrund der charakteristischen Unterschiede im ¹H-NMR-Spektrum im Bereich der olefini-



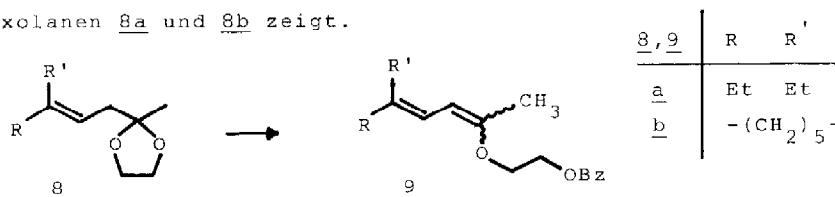
Die Bildung von 6 erklären wir mit der Instabilität des intermediär gebildeten Anions, das sich durch die im Formelschema angegebene β -Alkoxydeliminierung zum Dienolether-Anion 5 stabilisiert. Ein derartiges Verhalten war schon gelegentlich bei anderen dioxolan-substituierten Carbanionen beobachtet worden (8a,b).

Das Anion 5 wurde auch durch Alkylierung abgefangen. Mit Benzylchlorid entstanden die Dienolether 7, wobei 7b nur zu ca. 5 % im Gemisch enthalten war: 7a: Kp. 110 °C/0.45 Torr. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.67, 1.75 und 1.86 (3s, 9H, 3 CH_3); 3.7 (m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$); 4.45 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$); 5.30 und 5.83 (AB, 2H, $J=11$ Hz, zusätzliche allylische Kopplungen mit $J \approx 1.5$ Hz). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 16.62, 18.09 und 26.22 (3 CH_3); 66.53, 68.89 und 73.13 (3 CH_2); 97.28 und 121.12 (2- $\text{CH}=\text{C}$); 128.95 und 153.85 (2- $\text{C}=\text{C}$).

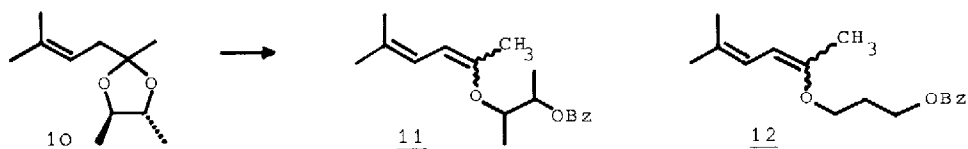
Die Position der Benzylgruppe wurde zusätzlich durch formolytische Spaltung bestimmt. Es bildete sich der Ameisensäureester des Glykolmonobenzylethers. Damit ist nachgewiesen, daß die Benzylierung am Sauerstoffatom des Anions 5 stattgefunden hat.

Die Übertragung dieser baseninduzierten Ringöffnungsreaktion auf ähnliche Verbindungen ist ohne weiteres möglich. Im Folgenden sei ein kurzer Überblick über einige der bisher untersuchten Anwendungsbeispiele gegeben:

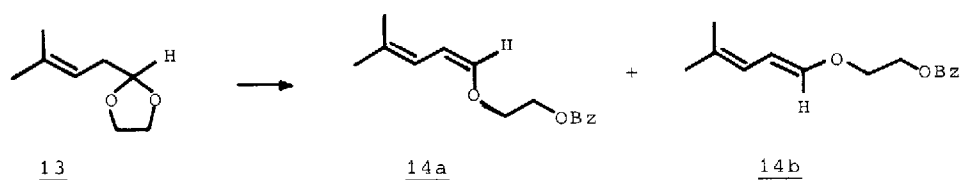
- Die Methylgruppen in γ -Stellung des 2-Allylrestes in 3 sind durch höhere Alkylreste ersetzbar, wie die Bildung der Dienolether 9a und 9b aus den 1,3-Dioxolanen 8a und 8b zeigt.



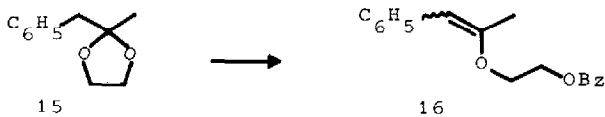
- Die Ringöffnung erfolgt auch bei anderen cyclischen Acetalen. So wird aus dem 4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan 10 der Dienolether 11 gebildet. Das analoge 1,3-Dioxan führt entsprechend zu 12.



- Im Falle von 2H-1,3-Dioxolanen wie 13⁹⁾ wird nicht das C(2)-H-Atom, sondern das allylständige Proton in α -Stellung abgespalten. Die Dienolether 14a und 14b entstehen im Verhältnis 30:70.



4. Die Aktivierung des zu abstrahierenden Protons ist auch durch einen Phenylrest anstelle der Doppelbindung möglich. Aus dem 2-Benzyl-1,3-dioxolan 15 entsteht völlig analog der Enoether 16 (E/Z-Gemisch).



Literatur und Fußnoten:

- 1) 2. Mitteilung der Reihe " β,γ -ungesättigte Carbonylverbindungen", Teil I: K. Steinbeck und B. Osterwinter, Tetrahedron Letters, 861 (1979).
- 2) A. I. Meyers und A. L. Campbell, Tetrahedron Letters, 4155 (1979); A. I. Meyers, A. L. Campbell, A. R. Abatjoglou und E. L. Eliel, Tetrahedron Letters, 4159 (1979).
- 3) R. E. Damon und R. H. Schlessinger, Tetrahedron Letters, 4551 (1975); G. Neef und U. Eder, Tetrahedron Letters, 2825 (1977); F. Huet, M. Pellet und J. M. Conia, Synthesis, 33 (1979).
- 4) M. Santelli, C. R. Acad. Sci., 261, 3150 (1965)
- 5) Käufliches 5-Methyl-3-hexen-2-on wurde frisch destilliert und enthielt dann ca. 15 % des β,γ -Isomeren 5-Methyl-4-hexen-2-on (Bestimmung durch GC und $^1\text{H-NMR}$).
- 6) Untersuchungen zur Abhängigkeit der Produktzusammensetzung von den Reaktionsbedingungen, der Art des Acetalisierungsreagenz und der Acetalisierungsgeschwindigkeit: B. Osterwinter, Diplomarbeit, TH Aachen, 1978.
- 7) Für die Aufnahme und Diskussion der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sei Dr. J. Runsink im Arbeitskreis Prof. Dr. H.-D. Scharf sehr herzlich gedankt.
- 8a) Die Lithiierung des Ethylenacetals des 1,3-Dithian-2-carbaldehyds in 2-Stellung des Dithianrings führte zu einer analogen Ringöffnung: A. I. Meyers und R. S. Brinkmeyer (Dissertation, Colorado State University, 1975), pers. Mitteilung;
- 8b) α -Carbonyl-stabilisierte Carbanionen als 2-Substituent in 1,3-Dioxolanen unterliegen gleichfalls der Ringöffnung: A. I. Meyers in "Heterocycles in Organic Synthesis", S. 203, J. Wiley & Sons, New York 1974; J. R. Bull, J. Chem. Research, 1979, (S), 224
- 9) Substituierte 2-Allyl-2H-1,3-dioxolane wurden durch protonenkatalysierte Umacetalisierung von 1,1,3-Triethoxyalkanen hergestellt: K. Steinbeck und B. Osterwinter, in Vorbereitung.

(Received in Germany 8 February 1980)