

schen Protonen möglich. Die angegebene Signalzuordnung wurde durch Doppelresonanzexperimente⁷⁾ gesichert:

2: ¹H-NMR (CDCl₃): δ 5.28 (AB, 1H, J=16 Hz); 5.75 (AB d, 1H, J=16 Hz, 6 Hz).

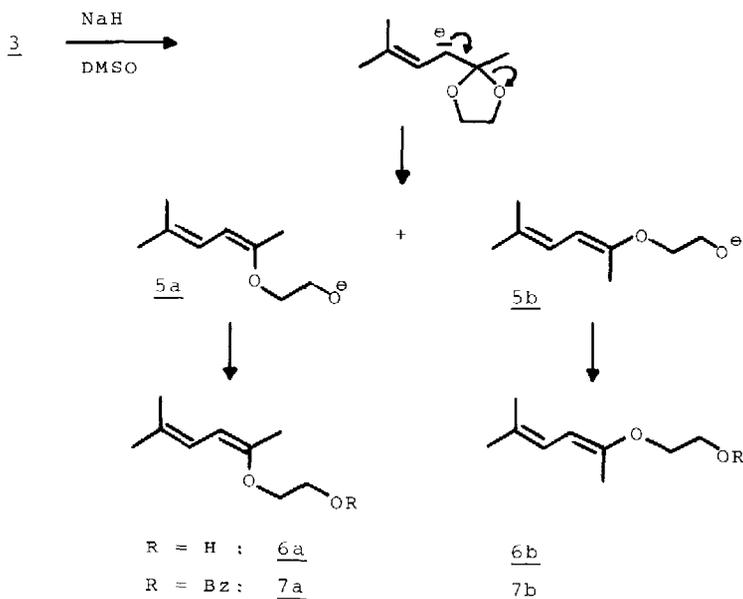
3: ¹H-NMR (CDCl₃): δ 5.18 (t, 1H, J=7 Hz, zusätzliche allylische Kopplungen mit J ≈ 1.5 Hz).

4: ¹H-NMR (CDCl₃): δ 4.69 (s, 1H, allylische Kopplungen mit J ≈ 1 Hz).

Wir wollten nun unsere Ergebnisse bei der Isomerisierung von Alkyldenmalonestern zu Alkenylmalonestern¹⁾ auf die Isomerisierung von 2 → 3 bzw. 3 → 2 übertragen und damit zur Reindarstellung der Isomeren 2 bzw. 3 ausnutzen.

Dazu sollte 3 deprotoniert und die Hydrolyse des entstehenden Allylanions untersucht werden. Die Protonenabspaltung gelang mit Natriumhydrid in Dimethylsulfoxyd bei 40 °C. Bei einem 0.1 molaren Ansatz war innerhalb von 24 Stunden die berechnete Menge Wasserstoff entstanden. Die Hydrolyse durch Eintragen in überschüssige wäßrige Borsäure lieferte nur ein Gemisch der Isomeren 2, 3 und 4. Bei äußerst vorsichtiger Hydrolyse durch Eintragen in Eis/Wasser entstand jedoch das E/Z-Gemisch der Glykolmonodienolether 6a und 6b, wobei 6b nur zu weniger als 5 % enthalten war. Die Dienoletherstruktur 6 ergab sich aus der unten beschriebenen Abfangreaktion zu 7 und den spektroskopischen Daten; dabei waren die Signale für die vier olefinischen Kohlenstoffatome im ¹³C-NMR-Spektrum, von denen zwei quaternär waren, besonders charakteristisch:

6a: Kp. 67 °C/0.25 Torr.- ¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.70, 1.75 und 1.90 (3s, 9H, 3CH₃); 3.79 (mc, 4H, -OCH₂CH₂O-); 3.90 (s, 1H, OH); 5.28 und 5.82 (AB, 2H, J=11 Hz, zusätzliche allylische Kopplungen mit J ≈ 1.5 Hz).- ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 16.50, 18.10 und 26.18 (3CH₃); 61.08 und 68.15 (2CH₂); 97.33 und 120.29 (2-CH=); 128.94 und 153.60 (2 -C=).



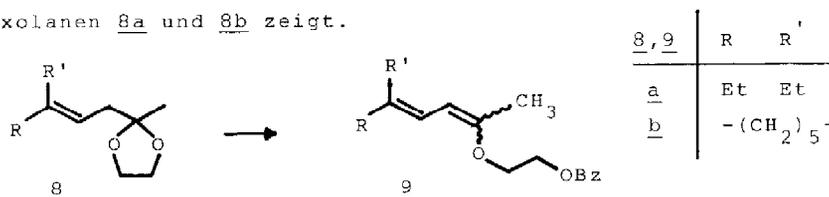
Die Bildung von 6 erklären wir mit der Instabilität des intermediär gebildeten Anions, das sich durch die im Formelschema angegebene β -Alkoxydeliminierung zum Dienolether-Anion 5 stabilisiert. Ein derartiges Verhalten war schon gelegentlich bei anderen dioxolan-substituierten Carbanionen beobachtet 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- $\text{C}=\text{C}$).

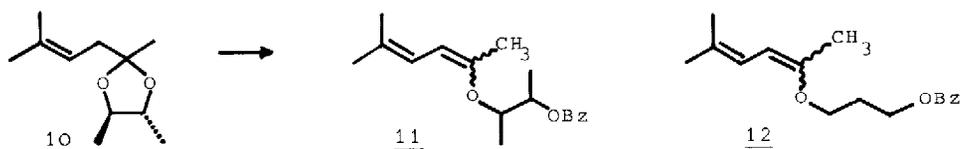
Die Position der Benzylgruppe wurde zusätzlich durch formolytische Spaltung bestimmt. Es bildete sich der Ameisensäureester des Glykolmonobenzylethers. Damit ist nachgewiesen, daß die Benzylierung am Sauerstoffatom des Anions 5 stattgefunden hat.

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:

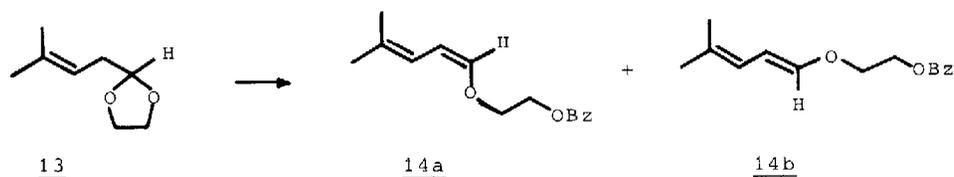
- Die Methylgruppen in γ -Stellung des 2-Allylrestes in 3 sind durch höhere Alkylreste ersetzbar, wie die Bildung der Dienolether 9a und 9b aus den 1,3-Dioxolanen 8a und 8b zeigt.



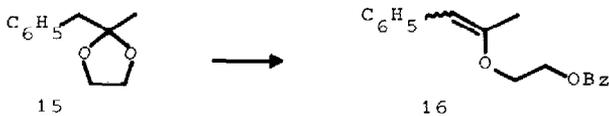
- Die Ringöffnung erfolgt auch bei anderen cyclischen Acetalen. So wird aus dem 4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan 10 der Dienolether 11 gebildet. Das analoge 1,3-Dioxan führt entsprechend zu 12.



- 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 Enolether 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)