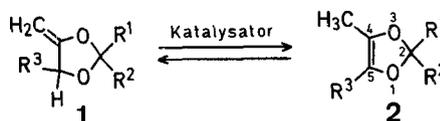


Die präparative Herstellung der hydrolyse-empfindlichen und polymerisationsfreudigen 4-Methyl-1,3-dioxole **2** aus **1** in guten Ausbeuten gelingt nach allen bisher beschriebenen Verfahren nicht. Im allgemeinen ist *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator ungeeignet, weil durch sie die Polymerisation stark beschleunigt wird<sup>10</sup>.

Im folgenden beschreiben wir ein Verfahren zur präparativ ergiebigen Synthese der 4-Methyl-1,3-dioxole **2** aus den 4-Methylen-1,3-dioxolanen **1**<sup>a,\*</sup>.



1,2	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
a	H	H	H
b	CH <sub>3</sub>	H	H
c	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
d	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H
e	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	H
f	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	H
g	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-\text{C}_3\text{H}_7-n \end{array}$	H	H
h	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
i	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H
j	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	H
k		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	H
l		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	H
m	H	H	CH <sub>3</sub>
n	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
o	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>

<sup>a</sup> Zur Herstellung von **1a** und **1o** siehe Lit.<sup>18,21</sup> und von **1b-1n** Lit.<sup>11</sup>.

Die säure-katalysierte Isomerisierung eignet sich nur zur Herstellung von niedrig siedenden, in 2-Stellung unsubstituierten 4-Methyl-1,3-dioxolen (**2a**, **m**) aus **1**. Zur Isolierung werden die 4-Methyl-1,3-dioxole unter möglichst schonenden Bedingungen über eine wirksame Kolonne aus dem Reaktionsgemisch herausdestilliert.

In allen anderen Fällen kann eine protonen-katalysierte Ringöffnung von **1** unter Bildung von  $\alpha$ -(1-Alkenyloxy)-ketonen (**3**) erfolgen<sup>11</sup>. Der Ringöffnung vorgelagert ist ein sich schnell einstellendes Gleichgewicht zwischen **1** und **2**. Die anschließende Umlagerung zu **3** und auch die Spaltungsreaktion zu **4** und **5**<sup>12</sup> verlaufen dagegen langsam. Über den detaillierten Mechanismus werden wir gesondert berichten<sup>13</sup>.

Die Isomerisierung im basischen Medium ist allgemeiner anwendbar. Als besonders geeignete Base erwies sich Kalium-*t*-butoxid in Dimethylsulfoxid<sup>14,15</sup> oder in Hexamethylphosphorsäure-triamid (HMPT)<sup>16</sup>. Obwohl die Isomerisierung in Dimethylsulfoxid bereits bei Raumtemperatur innerhalb von Stunden abläuft, erwies sich eine Reaktionstemperatur von ~80 °C als optimal. Bei einem 0.2 molaren Ansatz stellt sich

\* Anmerkung bei der Korrektur:

Auch die Isomerisierung mit Hilfe des Ruthenium-Katalysators H<sub>2</sub>Ru[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>, der erfolgreich zur Synthese von 1-Alkenyl-alkylacetalen aus den entsprechenden Allyl-Verbindungen eingesetzt worden ist<sup>24</sup>, verlief hier unbefriedigend: bei 120–160 °C isomerisierten **1h** und **1k** zwar untergeordnet zu **2h** bzw. **2k**, Hauptreaktion war jedoch analog zur Protonen-Katalyse die Ringöffnung zu den entsprechenden  $\alpha$ -(1-Alkenyloxy)-Ketonen **3** – insbesondere bei höheren Temperaturen. Sogar bei **1m** (in 2-Stellung unsubstituiert) wurde eine Isomerisierung zu **2m** nicht beobachtet. Oberhalb 150 °C fand lediglich eine Zersetzung statt.

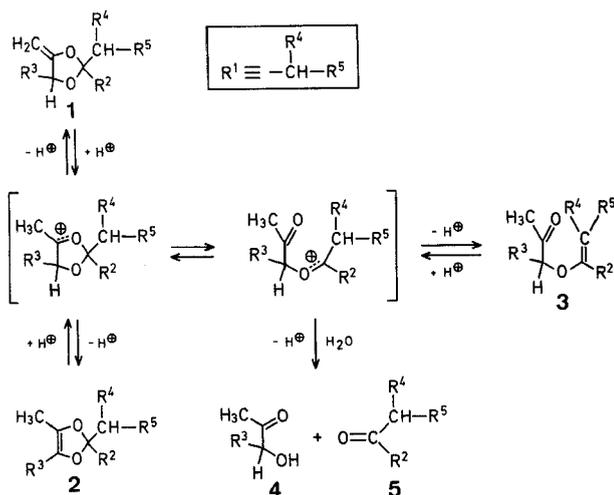
## Synthese von substituierten 1,3-Dioxolen

Jochen MATTAY, Walter THÜNKER, Hans-Dieter SCHARF

Institut für Organische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen, West-Germany

Über die Einstellung und die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen 4-Methylen-1,3-dioxolanen (**1**) und 4-Methyl-1,3-dioxolen (**2**) und über die Herstellung von **2** aus **1** ist vereinzelt berichtet worden.

So sind eine durch *p*-Toluolsulfonsäure katalysierte Isomerisierung von **1a** zu **2a** und von **1b** zu **2b** beschrieben<sup>1</sup> sowie Angaben über die relative thermodynamische Stabilität von **1b** und **2b** gemacht worden<sup>2,3</sup>; diese Angaben wurden allerdings danach als unkorrekt erkannt<sup>4</sup>, wobei gleichzeitig angenommen wurde, daß die Isomerisierung **1b** → **2b** rein thermisch verläuft<sup>4</sup>. Über weitere thermisch verlaufende Isomerisierungen **1** → **2** (R<sup>1</sup> = CCl<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> = H; R<sup>3</sup> = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) in Ausbeuten von 72–90% wurde berichtet<sup>5</sup>. Die relative Stabilität von **1a** und **2a** ist auch durch Messung der Gleichgewichtszusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen in Dioxan in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure untersucht worden<sup>6</sup>. Verbindung **2** (R<sup>1</sup> = CCl<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H) konnte durch Isomerisierung der entsprechenden Verbindung **1** mit einem basischen Linde-Molekularsieb-Katalysator in 24% Ausbeute erhalten werden<sup>7</sup>. Auch in unserem Laboratorium wurden Hinweise auf die Möglichkeit der Herstellung von Verbindungen **2** durch sauer katalysierte Isomerisierung von **1** gefunden<sup>8,9</sup>.



das Gleichgewicht zwischen 1 und 2 (~ 1:4) innerhalb von 1 h ein. In HMPT bei 60 °C benötigt man ~ 10 h.

Bei der Isomerisierung im basischen Medium wird kein  $\alpha$ -(1-Alkenyl-oxo)-keton (3) gebildet. Wir nehmen für die Reaktion den folgenden Mechanismus an<sup>17</sup>:

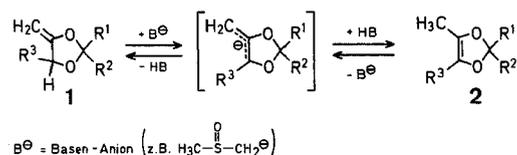


Tabelle 1. 4-Methyl-1,3-dioxole (2)

1 → 2	Me-thode	Solvens	Aus-beute [%]	Kp/torr [°C]	Summenformel <sup>a</sup> bzw. Kp/torr [°C] aus Literatur
a	B	—	55	78°/760	79.5°/760 <sup>6</sup>
b	B	—	45 <sup>b</sup>	88°/760	85.0°/760 <sup>4</sup>
c	A	DMSO	54	72°/164	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> (114.1)
	B	—	45 <sup>b</sup>		
d	A	DMSO	68	54°/10	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> (142.2)
	A	DMSO	58		
e	A	HMPT	48	118°/92	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (156.2)
f	A	DMSO	65	80°/12	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> (170.2)
	B <sup>c</sup>	—	31 <sup>d</sup>		
g	A	DMSO	62	60°/80	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (156.2)
h	A	DMSO	60	95°/760	96.0°/760 <sup>23</sup>
	B	—	45 <sup>b</sup>		
i	B	—	48 <sup>b</sup>	70°/140	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> (128.2)
j	A	DMSO	55	62°/65	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> (142.2)
k	A	DMSO	61	80°/110	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> (142.2)
	B	—	35 <sup>b</sup>		
l	A	DMSO HMPT	65 55	98°/55	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (154.2)
m	B	—	52	110°/760	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (100.1)
n	A	DMSO	60	114°/760	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> (142.2)
	B	—	87		
o	A	DMSO	51	87°/92	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> (142.2)

<sup>a</sup> Die Mikroanalysen zeigten folgende maximale Abweichungen von den berechneten Werten: C, ±0.25; H, ±0.18. Die detaillierten Werte finden sich in Lit.<sup>18</sup>.

<sup>b</sup> Zusätzlich 15–20% Produkt 3.

<sup>c</sup> Katalysator: Adipinsäure.

<sup>d</sup> Zusätzlich 32% Produkt 3.

Tabelle 2. Spektraldaten der Verbindungen 2

2	I.R. (Kapillar)		<sup>1</sup> H-N.M.R. (CDCl <sub>3</sub> /TMS <sub>int</sub> ) δ [ppm]
	$\nu_{C-H}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_{C=C}$ [cm <sup>-1</sup> ]	
a	3150 (s)	1690 (m)	1.70 (d, 3 H, J=2 Hz, 4-CH <sub>3</sub> ); 5.46 (s, 2 H, 2,2-H <sub>2</sub> ); 6.1 (m, 1 H, 5-H)
b	3142 (s)	1692 (m)	1.52 (d, 3 H, J=5 Hz, 2-CH <sub>3</sub> ); 1.80 (d, 3 H, J=2 Hz, 4-CH <sub>3</sub> ); 5.80 (q, 1 H, J=5 Hz, 2-H); 5.94 (m, 1 H, 5-H)
c	3140 (s)	1688, 1720 (m)	0.8–2.0 (m, 7 H, 2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ); 1.69 (d, 3 H, J=2 Hz, 4-CH <sub>3</sub> ); 5.68 (q, 1 H, J=5 Hz, 2-H); 5.84 (m, 1 H, 5-H)
d	3142 (s)	1692 (m)	0.8–2.0 (m, 9 H, 3-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ); 1.78 (d, 3 H, J=2 Hz, 4-CH <sub>3</sub> ); 5.68 (t, 1 H, J=4 Hz, 2-H); 6.0 (m, 1 H, 5-H)
e	3142 (s)	1692 (m)	0.7–2.2 (m, 11 H, 2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ); 1.78 (d, 3 H, J=2 Hz, 4-CH <sub>3</sub> ); 5.64 (t, 1 H, J=4 Hz, 2-H); 5.98 (m, 1 H, 5-H)
f	3142 (s)	1692 (m)	0.7–2.2 (m, 13 H, 2-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ); 1.78 (d, 3 H, J=2 Hz, 4-CH <sub>3</sub> ); 5.64 (t, 1 H, J=4 Hz, 2-H); 5.97 (m, 1 H, 5-H)
g	3142 (s)	1690 (m)	0.7–2.0 [m, 11 H, 2-CH(CH <sub>3</sub> )—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ]; 1.80 (d, 3 H, J=2 Hz, 4-CH <sub>3</sub> ); 5.50 (d, 1 H, J=6 Hz, 2-H); 6.0 (m, 1 H, 5-H)
h	3142 (s)	1697 (m)	1.45 (s, 6 H, 2,2-di-CH <sub>3</sub> ); 1.76 (d, 3 H, J=2 Hz, 4-CH <sub>3</sub> ); 5.85 (m, 1 H, 5-H)
i	3141 (s)	1700, 1720 (m)	0.96 (t, 3 H, J=5 Hz, 2-CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> ); 1.40 (s, 3 H, 2-CH <sub>3</sub> ); 1.6–1.9 (m, 2 H, 2-CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> ); 1.75 (d, 3 H, J=2 Hz, 4-CH <sub>3</sub> ); 5.85 (m, 1 H, 5-H)
j	3140 (s)	1698 (m)	0.97 [d, 6 H, J=6 Hz, 2-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 1.36 (s, 3 H, 2-CH <sub>3</sub> ); 1.77 (d, 3 H, J=2 Hz, 4-CH <sub>3</sub> ); 1.9 [m, 1 H, 2-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 5.86 (m, 1 H, 5-H)
k	3140 (s)	1695 (m)	1.4–2.2 [m, 8 H, 2,2-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —]; 1.75 (d, 3 H, J=2 Hz, 4-CH <sub>3</sub> ); 5.9 (m, 1 H, 5-H)
l	3140 (s)	1695 (m)	1.4–2.2 [m, 10 H, 2,2-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —]; 1.75 (d, 3 H, 4-CH <sub>3</sub> ); 5.85 (m, 1 H, 5-H)
m		1698 (m)	(in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): 1.62 (s, 6 H, 4,5-di-CH <sub>3</sub> ); 5.36 (s, 2 H, 2,2-H <sub>2</sub> )
n		1698 (m)	1.42 (s, 6 H, 2,2-di-CH <sub>3</sub> ); 1.76 (s, 6 H, 4,5-di-CH <sub>3</sub> )
o		1696 (m)	0.8–2.0 (m, 7 H, 2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ); 1.76 (s, 6 H, 4,5-di-CH <sub>3</sub> ); 5.60 (t, 1 H, J=4 Hz, 2-H)

Der verwendete Ionen-Austauscher wurde von der Fa. Bayer, Leverkusen, bezogen, regeneriert und getrocknet<sup>19</sup>. Kalium-*t*-butoxid wurde vom Handel bezogen und durch Sublimation gereinigt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren gereinigt und über Molekularsieben aufbewahrt. Sämtliche Reaktionsgefäße wurden zur Entfernung von eventuell im Glas vorhandenen Protonen mehrere Stunden in Natronlauge gelegt, da 1 bzw. 2 sonst bei höheren Temperaturen eventuell zu 3 gespalten werden kann. Darüber hinaus wurde stets unter Schutzgas-Atmosphäre gearbeitet. Die analytischen Untersuchungen wurden wie in Lit.<sup>11</sup> beschrieben durchgeführt.

**5-Methyl-4-methylen-1,3-dioxolan (1m):**

*4-Chloromethyl-5-methyl-1,3-dioxolan* (s. a. Lit.<sup>6</sup>): Eine Mischung aus 1-Chloro-2,3-butandiol<sup>20</sup> (186.9 g, 1.5 mol) Paraformaldehyd (90 g, 3.0 mol) und *p*-Toluolsulfonsäure (1 g) wird unter Rühren zum Sieden erhitzt bis kein Wasser mehr abgeschieden wird. Danach wird mit verdünnter Kaliumcarbonat-Lösung bis zur deutlich basischen Reaktion gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Die Destillation ergibt eine Ausbeute von 160 g (78%); Kp 80°C/50 torr. Das Produkt ist laut <sup>1</sup>H-N.M.R.-Spektrum ein 6:1-Gemisch von (*Z*-) und (*E*-) Isomeren.

C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ClO <sub>2</sub>	ber.	C 43.97	H 6.64
(136.6)	gef.	43.83	6.59

<sup>1</sup>H-N.M.R. (CDCl<sub>3</sub>/TMS<sub>int</sub>): δ = 1.2–1.4 (m, 3H, CH<sub>3</sub>); 3.4–3.6 (m, 2H, CH<sub>2</sub>Cl); 3.80, 5.10 [2s, 2H, (Z)-Isomer, O—CH<sub>2</sub>—O]; 4.94, 5.01 ppm [2s, 2H, (E)-Isomer, O—CH<sub>2</sub>—O].

**5-Methyl-4-methylen-1,3-dioxolan (1m)**<sup>11</sup>: Zu einer Lösung von Kaliumhydroxid (112.2 g, 2 mol) in Ethylenglykol (250 ml) tropft man bei 160–170 °C unter Rühren 4-Chloromethyl-5-methyl-1,3-dioxolan (136.6 g, 1 mol) zu. Dabei werden Wasser und Produkt über eine 15 cm Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Das Destillat versetzt man mit verdünnter Kaliumhydroxid-Lösung (50 ml), extrahiert mit Ether (3 × 30 ml), trocknet über Kaliumcarbonat und destilliert; Ausbeute: 68.1 g (68%); Kp 98–100 °C/760 torr.

C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	ber.	C 59.98	H 8.05
(100.1)	gef.	60.09	8.13

<sup>1</sup>H-N.M.R. (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/TMS<sub>int</sub>): δ = 1.20 (d, J = 6 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 3.75 [m, 1H, (E)-C=CH]; 4.0–4.4 [m, 2H, (Z)-C=CH und OCH]; 4.80, 5.02 ppm (2s, 2H, O—CH<sub>2</sub>—O).

#### 4-Methyl-1,3-dioxole (2) aus 4-Methylen-1,3-dioxolanen (1); allgemeine Arbeitsvorschriften:

Methode A; Basen-katalysierte Isomerisierung: Zu einer Lösung von Kalium-*t*-butoxid (4.49 g, 40 mmol) in Dimethylsulfoxid (100 ml) läßt man unter Rühren das 4-Methylen-1,3-dioxolan (1; 200 mmol) tropfen. Anschließend erhitzt man das Gemisch unter Rühren ~ 1 h auf 80 °C [bei Raumtemperatur benötigt man eine Reaktionszeit von 4 h; bei Verwendung von HMPT als Solvens ist eine Reaktionszeit von ~ 10 h bei 60 °C erforderlich]. Die Dimethylsulfoxid-Lösung färbt sich dunkelbraun [die Lösung in HMPT wird gelb]. Der Umsatz kann gas-chromatographisch kontrolliert werden. Nur niedrigsiedende Produkte **2** können direkt aus dem Reaktionsgemisch herausdestilliert werden. Im Fall höher-siedender Produkte **2** wird das Gemisch auf Eiswasser (500 ml) gegossen und dann mit Ether (3 × 100 ml) extrahiert. Die Ether-Phasen werden zur Entfernung von restlichem Dimethylsulfoxid mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (3 × 30 ml) gewaschen<sup>21</sup> und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Das so erhaltene Gemisch von **2** und **1** (~ 4:1) wird destillativ an einer Spaltrohr-Kolonnen getrennt<sup>22</sup>.

Methode B; Säure-katalysierte Isomerisierung: Das 4-Methylen-1,3-dioxolan (**1**; 200 mmol) wird mit Lewatit CNP 80 (aktive Gruppe COOH; 10 Gew.-% bezogen auf **1**) bei 100 °C solange gerührt, bis gas-chromatographisch keine Veränderung des Verhältnisses **1/2** (~ 1:3 bis 1:4) festzustellen ist (2–10 h). Man filtriert vom Katalysator ab und fraktioniert über eine Spaltrohr-Kolonnen<sup>22</sup>.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit und der Fa. Bayer AG, Leverkusen, für den zur Verfügung gestellten Ionen-Austauscher.

Eingang: 27. September 1982

- <sup>1</sup> A. Kankaanperä, T. Launosalo, P. Salomaa, *Acta Chem. Scand.* **20**, 2622 (1966).
- <sup>2</sup> A. Kankaanperä, T. Launosalo, P. Salomaa, *Acta Chem. Scand.* **21**, 2479 (1967).
- <sup>3</sup> K. Pihlaja, J. Heikkilä, *Sunomen Kemistilehti* [B] **42**, 338 (1969); *C. A.* **71**, 117 119 (1969).
- <sup>4</sup> J. Gelas, S. Michaud, R. Rambaud, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1533.
- <sup>5</sup> A. S. Atavin, A. N. Mirskova, T. S. Proskurina, V. K. Voronov, *Khim. Geterosikl. Soedin.* **1973**, 446; *C. A.* **79**, 31967 (1973).
- <sup>6</sup> E. Taskinen, *J. Chem. Thermodynamics* **1974**, 1021.
- <sup>7</sup> H. J. Dietrich, R. J. Raynor, J. V. Karabinos, *J. Org. Chem.* **34**, 2975 (1969).
- <sup>8</sup> H. D. Scharf, E. Wolters, *Angew. Chem.* **88**, 718 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 682 (1976).
- <sup>9</sup> H. D. Scharf, E. Wolters, *Chem. Ber.* **111**, 639 (1978).
- <sup>10</sup> H. Orth, *Angew. Chem.* **64**, 544 (1952).
- <sup>11</sup> J. Mattay, W. Thünker, H. D. Scharf, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1105.

- <sup>12</sup> D. H. Barton et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1972**, 542.
- <sup>13</sup> W. Thünker, J. Runsink, J. Mattay, H. D. Scharf, Publikation in Vorbereitung.
- <sup>14</sup> D. Martin, A. Weise, H. J. Niclas, *Angew. Chem.* **79**, 340 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6**, 318 (1967).
- <sup>15</sup> H. D. Scharf, H. Frauenrath, *Chem. Ber.* **113**, 1472 (1980). J. Mattay, H. D. Scharf, *Tetrahedron Lett.* **23**, 47 (1982).
- <sup>16</sup> H. Normant, *Angew. Chem.* **79**, 1029 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6**, 1046 (1967).
- <sup>17</sup> A. J. Hubert, H. Reimlinger, *Synthesis* **1969**, 97.
- <sup>18</sup> W. Thünker, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen, 1979.
- <sup>19</sup> Die Trocknung des Ionen-Austauschers wurde nach *Bayer-Information OC/I 20 333* (Ausgabe 01.12.1975, 9–11) in der folgenden Weise durchgeführt: Das Katalysatorharz wird mit Dichlormethan unter Rühren solange zum Sieden erhitzt, bis kein Wasser mehr abgeschieden wird. Man filtriert und entfernt letzte Reste an Dichlormethan durch Erwärmen auf 50 °C bei 10 torr.
- <sup>20</sup> *1-Chloro-2,3-butandiol* kann nach N. L. Owen, *J. Chem. Soc.* **1949**, 241, aus *trans*-1-Chloro-2-buten durch Hydroxylierung mit Peroxyameisensäure hergestellt werden; Ausbeute: 77%; Kp: 75 °C/1.3 torr. Im hier beschriebenen Fall wurde ein ~ 85:15 Gemisch von (*E*)- und (*Z*)-1-Chloro-2-buten eingesetzt. Durch Epoxidation und säure-katalysierte Hydrolyse entstand daraus hauptsächlich *erythro*-1-Chloro-2,3-butandiol, das bei der Acetal-Bildung als Hauptprodukt (*Z*)-**1m** ergibt.
- <sup>21</sup> C. H. Snyder, A. R. Soto, *J. Org. Chem.* **29**, 742 (1964).
- <sup>22</sup> Verwendet wurde eine Spaltrohr-Kolonnen MS 300/500 der Fa. Fischer, D-5309 Meckenheim. Zur Entfernung von eventuell im Glas vorhandenen Säurespuren wird vor Gebrauch Diethylamin durch die Kolonnen destilliert.
- <sup>23</sup> P. Calinaud, J. Gelas, S. Veysieres-Rambaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2769.
- <sup>24</sup> M. Takahashi, H. Suzuki, Y. Moro-Oka, T. Ikawa, *Chem. Lett.* **1981**, 1435.