

Synthese von 5-Methoxy-3-oxotetrahydrofuranen und 3,3,5-Trimethoxytetrahydrofuranen

Ch. MEISTER, H.-D. SCHARF*

Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

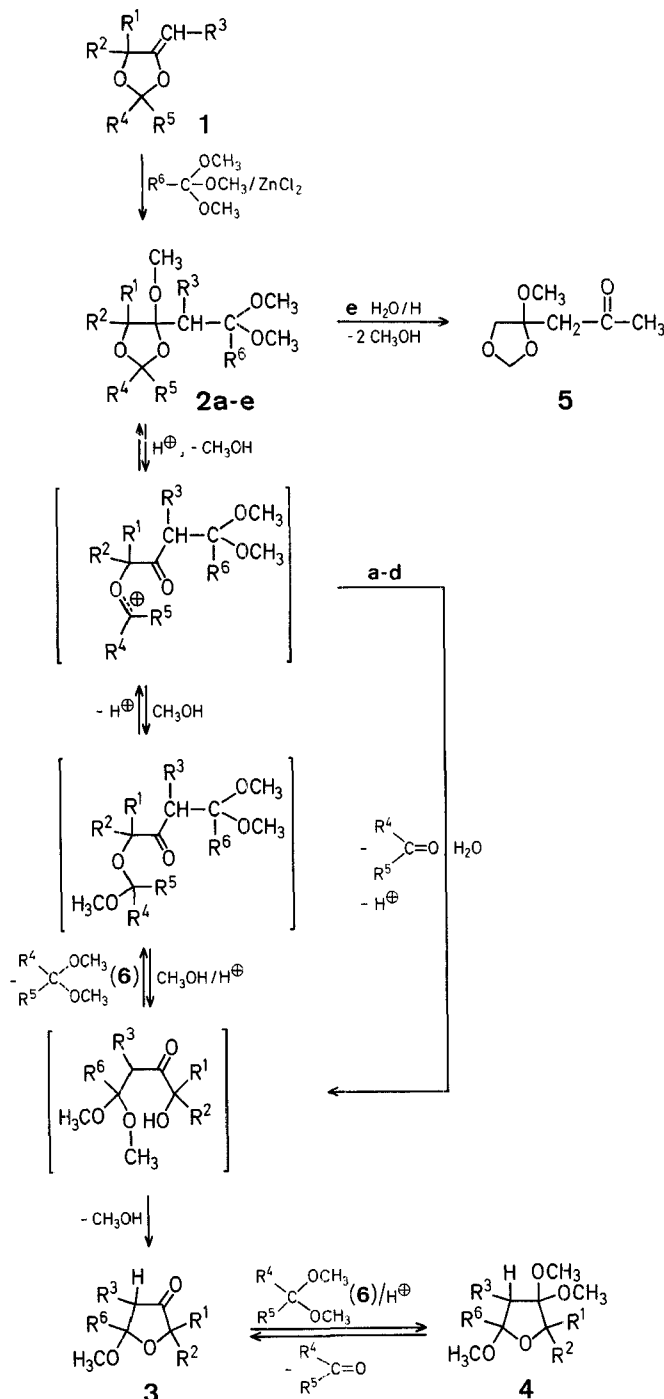
4-Methylen-1,3-dioxolane (**1**) addieren leicht Orthoester unter Säure-Katalyse zu 4-Alkoxy-4-(2,2-dialkoxyalkyl)-1,3-dioxolanen (**2**). Diese lassen sich durch Hydrolyse bzw. Methanolyse in 5-Alkoxy-3-oxotetrahydrofurane (**3**) bzw. 3,3,5-Trimethoxytetrahydrofurane (**4**) überführen. Das beschriebene Reaktionsprinzip ermöglicht einen einfachen Zugang zu Derivaten, die geeignete Ausgangsverbindungen für 3-substituierte Furane¹ sowie Tetrahydrofuran-3-one und 3-Alkoxyfurane darstellen².

Die Umsetzung von Enolethern mit Orthoestern ist vielfach untersucht worden^{3,4}. Auch die BF_3 -katalysierte Addition von Triethyl-orthoformiat an die Enolether **1** wurde für $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}$; $\text{R}^4, \text{R}^5 = \text{H}$, $\text{R}^4, \text{R}^5 = \text{CH}_3$, $\text{R}^4 = \text{H}$, $\text{R}^5 = \text{C}_6\text{H}_5$ bereits beschrieben⁵. Die Verwendung von Zinkchlorid als Katalysator erwies sich in unseren Händen jedoch als präparativ zuverlässiger.

0039-7881/81/0932-0733 \$ 03.00 © 1981 Georg Thieme Verlag · Stuttgart · New York

Das zu **3a** analoge unsubstituierte 5-Ethoxy-3-oxotetrahydrofuran ist früher schon nach einer aufwendigeren Methode synthetisiert worden¹.

Nur die Aldehyd-acetale **2a-d** werden durch Hydrolyse in die Tetrahydrofuranone **3** übergeführt, während das Keton-acetal **2e** unter den gleichen Reaktionsbedingungen das Keton **5** ergibt. Demgegenüber lassen sich durch Methanolyse aus allen Dioxolanen **2** die 3,3,5-Trimethoxytetrahydrofurane **4** gewinnen.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
a₁	H	H	H	H	H	H
a₂	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H
a₃	H	H	H	-(CH ₂) ₂ -	H	H
b	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H
c	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
d	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H
e	H	H	H	H	H	CH ₃

nen. Die Dioxolane **2** brauchen nicht isoliert zu werden, sondern können direkt zu den Derivaten **3** und **4** weiterverarbeitet werden.

Bei der Methanolyse der 1,3-Dioxolane **2a-d** entstehen die Verbindungen **3** und **4** stets gleichzeitig. Am Beispiel von **2a₂** wurde die Bildung von **3a** und Umsetzung zu **4a** gas-chromatographisch verfolgt. Gleichzeitig konnte auch die Bildung von 2,2-Dimethoxypropan (**6**) in vergleichbarer Menge zu noch vorhandenem **3a** beobachtet werden. Das Acetal **6** bewirkt offenbar die Acetalisierung von **3a** zu **4a**. Das Gleichgewicht wird dadurch weit auf die Seite des Acetals **4a** verschoben.

Für eine vollständige Umsetzung der 5-Methoxy-3-oxotetrahydrofurane **3** zu den 3,3,5-Trimethoxytetrahydrofuranen **4** ist die Anwesenheit von Trimethyl-orthoformiat stets erforderlich. Die Umsetzung der Tetrahydrofuranone **3** mit Methanol allein führt im Gleichgewicht nur zu geringen Mengen an Acetalen **4**.

Die I.R.-Spektren wurden mit einem Gerät Leitz Modell II G aufgenommen, die ¹H-N.M.R.-Spektren mit Geräten Varian T-60 oder Bruker WH 270.

Die Herstellung der 4-Methylen-1,3-dioxolane **1a, b, d, e** erfolgte nach Lit.⁶⁻⁹. Das bisher nicht beschriebene 2,2-Dimethyl-4-ethyliden-1,3-dioxolan (**1c**) wurde in analoger Weise durch Addition von Brom an 2-Buten-1-ol, Eliminierung von Bromwasserstoff zu 2-(1-Bromoethyl)-oxiran, Lewis-Säuren-katalysierte Addition an Aceton zu 4-(1-Bromoethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan, und nochmalige Abspaltung von Bromwasserstoff hergestellt.

2-(1-Bromoethyl)-oxiran (Gemisch der *erythro*- und *threo*-Isomeren) aus 2-Buten-1-ol (Merck-Schuchardt, Gemisch der *cis*- und *trans*-Isomeren, 251 g, 3.44 mol); Ausbeute: 270 g (52%); Kp: 70°C/40 torr; n_D²⁰: 1.4745 [Lit.¹⁰ (*threo*), Kp: 81-82°C/70 torr; n_D²⁵: 1.4731. Lit.¹¹ (*erythro*), Kp: 39-42°C/20 torr].

C₄H₇BrO ber. C 31.81 H 4.67
(151.0) gef. 32.08 4.42

I.R. (Kap.): ν=2995, 2925, 2873 (C—H_{Valenz}: CH, CH₂, CH₃); 1447 (C—H_{Deform}: CH₂, CH₃); 1378 (C—H_{Symm. Deform}: CH₃); 1252, 900, 790 (C—O_{Valenz}); 620 cm⁻¹ (C—Br_{Valenz}).

¹H-N.M.R. (CDCl₃/TMS): δ=1.68 (d, 3 H, J=5 Hz, CH₃); 2.9 (m, 3 H, 2-H, 3,3-H₂); 3.87 ppm (m, 1 H, CH—Br).

4-(1-Bromoethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan aus 2-(1-Bromoethyl)-oxiran (263.5 g, 1.74 mol); Ausbeute: 233 g (64%); Kp: 71°C/12 torr; n_D²⁰: 1.4628.

C₇H₁₃BrO₂ ber. C 40.21 H 6.17
(209.1) gef. 40.01 6.17

I.R. (Kap.): ν=2990, 2940, 2865 (C—H_{Valenz}: CH, CH₂, CH₃); 1447 (C—H_{Deform}: CH₂, CH₃); 1376 (C—H_{Symm. Deform}: CH₃); 1260, 1210, 1060 (C—O_{Valenz}); 617 cm⁻¹ (C—Br_{Valenz}).

¹H-N.M.R. (CDCl₃/TMS): δ=1.4 (d, 6 H, J=5 Hz, 2,2-di-CH₃); 1.64 (d, 3 H, J=6.5 Hz, CHBr—CH₃); 4 ppm (m, 4 H, 4-H, 5,5-H₂, CHBr—CH₃).

2,2-Dimethyl-4-ethyliden-1,3-dioxolan aus 4-(1-Bromoethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (225 g, 1.08 mol); Ausbeute: 98 g (72%); Kp: 129°C/760 torr; n_D²⁰: 1.4314.

C₇H₁₂O₂ ber. C 65.50 H 9.44
(128.2) gef. 64.32 9.23

I.R. (Kap.): ν=3070, 3040 (C—H_{Valenz}: C=C—H); 2995, 2930, 2865 (C—H_{Valenz}: CH, CH₂, CH₃); 1715 (C=C_{Valenz}); 1452 (C—H_{Deform}: CH₂, CH₃); 1377 (C—H_{Symm. Deform}: CH₃); 1268, 1217, 1135, 1085 (C—O_{Valenz}); 847 cm⁻¹ (C—H_{Deform}: C=C—H).

¹H-N.M.R. (CDCl₃/TMS): δ=1.43 (s, 6 H, 2,2-di-CH₃); 1.6 [d (t), 3 H, J=6.5 (1.5) Hz, CH—CH₃]; 4.2 (m, 3 H, CH—CH₃, 5,5-H₂).

Das Verfahren von Lit.⁵ zur Herstellung von 5-Alkoxy-4-(2,2-dialkoxyethyl)-1,3-dioxolanen wurde in der folgenden Weise modifiziert und verallgemeinert.

4-Methoxy-4-(2,2-dimethoxyethyl)-1,3-dioxolane (2a, b, d):

Ein Gemisch von 4-Methylen-1,3-dioxolan **1** (0.2 mol), Trimethyl-orthoformiat (63.6 g, 0.6 mol), wasserfreiem Zinkchlorid (2 g) und (nur bei **1a**₁, **1a**₂ und **1b**) absolutem Ether (80 ml) wird 24 h bei Raumtemperatur (**1a**₁, **1d**) bzw. 5 h bei 0°C und 20 h bei Raumtemperatur (**1a**₂, **1a**₃, **1b**) unter Ausschluß von Feuchtigkeit gerührt. Anschließend verdünnt man mit Ether auf 300 ml, entfernt das Zinkchlorid durch Waschen mit halbgesättigter Kaliumcarbonat-Lösung (50 ml) und extrahiert die wäßrige Phase mit Ether (2 × 50 ml). Die organischen Phasen werden vereinigt, mit Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert.

4-Methoxy-4-(2,2-dimethoxypropyl)-1,3-dioxolan (2e):

Eine Mischung von 4-Methylen-1,3-dioxolan (**1a**₁; 17.2 g, 0.2 mol) Trimethyl-orthoacetat (72 g, 0.6 mol) und Zinkchlorid (8 g) wird 5 h bei Raumtemperatur und 12 h bei 50°C unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Anschließend wird filtriert und wie oben beschrieben aufgearbeitet.

4-Methoxy-4-(2-oxopropyl)-1,3-dioxolan (5):

Ein Gemisch von 4-Methoxy-4-(2,2-dimethoxypropyl)-1,3-dioxolan (**2e**; 20 g, 0.125 mol), Wasser (4.5 g, 0.25 mol) und stark saurem Ionen-Austauscher (Lewatit SC 104, Bayer AG; 0.5 g) wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend filtriert man vom Ionen-Austauscher ab, gibt Benzol (60 ml) zu und destilliert.

5-Methoxy-3-oxotetrahydrofurane (3); allgemeine bzw. spezielle Arbeitsvorschriften:

Methode A, aus **2**: Ein Gemisch von 4-Methoxy-4-(2,2-dimethoxyethyl)-1,3-dioxolan (**2a**₂, **2b**, **2d**; 0.1 mol), Wasser (3 g) und stark saurem Ionen-Austauscher (Lewatit SC 104, Bayer AG; 1 g) wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend verdünnt man mit Ether (100 ml), filtriert vom Ionen-Austauscher ab, trocknet das Filtrat mit Natriumsulfat und destilliert.

Methode B, aus **1**: Ein Gemisch von 4-Methylen-1,3-dioxolan (**1a**₁, **1a**₂, **1b**; 0.4 mol), Trimethyl-orthoformiat (127.2 g, 1.2 mol), absolutem Ether (160 ml) und Zinkchlorid (3 g) wird 24 h unter Ausschluß von Feuchtigkeit gerührt. Anschließend wird mit halbgesättigter Kaliumcarbonat-Lösung (50 ml) gewaschen, die organische Phase mit Kaliumcarbonat getrocknet und im Wasserstrahl-Vakuum die Hauptmenge des Ethers und überschüssiges Trimethyl-orthoformiat abgezogen. Der Rückstand wird mit Wasser (14 ml) und stark saurem Ionen-Austauscher (Lewatit SC 104, Bayer AG; 2 g) versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt (**1a**₂, **1b**) oder 5 h unter Rückfluß erhitzt (**1a**₁). Der Ionen-Austauscher wird abfiltriert, das Filtrat mit Benzol (150 ml) verdünnt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Dichlormethan (2 × 40 ml) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und destilliert.

Methode C, 5-Methoxy-4-methyl-3-oxotetrahydrofuran (**3c**) aus **1c**: Ein Gemisch von 2,2-Dimethyl-4-ethyliden-1,3-dioxolan (**1c**; 25.6 g, 0.2 mol) und Trimethyl-orthoformiat (63.6 g, 0.6 mol) wird in Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid (2 g) 5 h bei Raumtemperatur unter Ausschluß von Feuchtigkeit gerührt. Anschließend gibt man Wasser (20 ml) und *p*-Toluolsulfonsäure (0.2 g) zu und läßt das Gemisch 12 h bei Raumtemperatur stehen. Danach destilliert man bei Normaldruck bei einer Kopftemperatur bis zu 50°C einen Teil der niedrig siedenden Reaktionsprodukte ab, schaltet eine Kühlfalle zwischen Pumpe und Apparat und erniedrigt den Druck allmählich bis auf 0.01 torr, wobei man die Badtemperatur auf 160°C steigert. Destillat und Inhalt der Kühlfalle werden vereinigt und nach Zusatz von Benzol (150 ml) nochmals destilliert.

3,3,5-Trimethoxytetrahydrofurane (4); spezielle Arbeitsvorschriften:

3,3,5-Trimethoxytetrahydrofuran (**4a**) aus **2a**₂: Eine Lösung von 2,2-Dimethyl-4-methoxy-4-(2,2-dimethoxyethyl)-1,3-dioxolan (**2a**₂; 16.2 g, 0.1 mol) in Methanol (30 ml) wird mit *p*-Toluolsulfonsäure (0.2 g) versetzt und gerührt. Die gas-chromatographische Verfolgung der Reaktion zeigt, daß dabei **4a** und 5-Methoxy-3-oxotetrahydrofuran (**3a**) gleichzeitig gebildet wurden, wobei sich letzteres zum Trimethoxytetrahydrofuran **4a** umsetzt. Weiterhin kann die Bildung von 2,2-Dimethoxypropan (**6**) verfolgt werden (Carlo Erba Fraktovap 2200; Säule 3

m, 5% OV 1/Chromosorb WAW DMCS 80/100 mesh, 45°C, N₂-Druck 1.3 bar, Retentionszeit 2 min). Nach 12 h läßt sich keine Veränderung des Verhältnisses **4a/3a** mehr feststellen. Man gibt *N,N*-Dicyclohexylethanamin (0.5 ml) zu und destilliert; Ausbeuten: 12 g (74%) **4a** und 1 g (8.6%) **3a**. [Gibt man zu Anfang der Reaktion Trimethyl-orthoformiat (14.5 g, 0.1 mol) zu, so erhöht sich die Ausbeute an **4a** bei sonst gleicher Reaktionsführung auf 14.5 g (89%).]

5-Methyl-3,3,5-trimethoxytetrahydrofuran (**4e**) aus **2e**: Man läßt ein Gemisch von 4-Methoxy-4-(2,2-dimethoxypropyl)-1,3-dioxolan (**2e**; 51 g, 0.25 mol), Trimethyl-orthoformiat (26.5 g, 0.25 mol), Methanol (50 g) und *p*-Toluolsulfonsäure (0.5 g) 36 h bei Raumtemperatur stehen. Anschließend wird mit *N,N*-Dicyclohexylethanamin (2.5 g) versetzt und destilliert.

Tabelle 1. Hergestellte 1,3-Dioxolan-Derivate **2** und **5**

Produkt	Edukt	Ausbeute [%]	Kp/torr [°C]	n _D ²⁰	Summenformel ^a
2a ₁	1a ₁	76	40–43° / 0.1	1.4304	C ₈ H ₁₆ O ₅ (192.2)
2a ₂	1a ₂	45	42–45° / 0.1	1.4244	C ₁₀ H ₂₀ O ₅ (220.3)
2a ₃	1a ₃	82	83–86° / 0.1	1.4537	C ₁₃ H ₂₄ O ₅ (260.3)
2b ^b	1b	49	50–53° / 0.1	1.4263	C ₁₁ H ₂₂ O ₅ (234.3)
2d	1d	70	55–60° / 0.1	1.4328	C ₁₂ H ₂₄ O ₅ (248.3)
2e	1a ₁	48	50–55° / 0.2	1.4378	C ₉ H ₁₈ O ₅ (206.2)
5	2e	85	86–89° / 10	1.4427	C ₇ H ₁₂ O ₄ (160.2)

^a Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C, ±0.27; H, ±0.24.

^b (Z,E)-Isomeren-Gemisch.

Tabelle 2. Hergestellte Tetrahydrofuran-Derivate **3** und **4**

Produkt	Edukt	Ausbeute [%]	Kp/torr [°C]	n _D ²⁰	Summenformel ^a
3a	1a ₁	50	48–50° / 10	1.4300	C ₅ H ₈ O ₃ (114.1)
	1a ₂	47			
	2a ₂	80			
3b ^b	1b	57	50–51° / 9	1.4348	C ₆ H ₁₀ O ₃ (130.1)
	2b	74			
3c ^c	1c	59	60–62° / 15	1.4348	C ₆ H ₁₀ O ₃ (130.1)
3d	2d	70	54–56° / 14	1.4245	C ₇ H ₁₂ O ₃ (144.2)
4a	1a ₂	47	76–78° / 10	1.4280	C ₇ H ₁₄ O ₄ (162.2)
	2a ₂	89			
4b ^b	1b	65	98° / 30	1.4296	C ₈ H ₁₆ O ₄ (176.2)
	3b	81			
4c ^b	3c	79	90° / 16	1.4338	C ₈ H ₁₆ O ₄ (176.2)
4e	2e	59	66–68° / 10	1.4287	C ₈ H ₁₆ O ₄ (176.2)

^a Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C, ±0.39; H, ±0.17.

^b (Z,E)-Isomeren-Gemisch.

^c Ein Additionsprodukt wurde nicht isoliert.

Tabelle 3. Spektraldaten der 1,3-Dioxolan- und Tetrahydrofuran-Derivate 2-5

Verbindung	I.R. (Kap.) ν [cm ⁻¹]	¹ H-N.M.R. (CDCl ₃ /TMS) δ [ppm]
2a ₁	2843 [C—H(OCH ₃)]; 1125, 1090 (C—O)	2.01, 2.23 4.48 [3 dd, 3 H, CH—R ³ , R ³ (=H), R ⁶ (=H), J_{vic} = 7.5 Hz, 4 Hz, J_{gem} = 15 Hz]; 3.30 (3 s, 9 H, 3 OCH ₃); 3.82 (s, 2 H, 5,5-H ₂); 4.49, 5.02 (2 s, 2 H, 2,2-H ₂)
2a ₂	2835 [C—H(OCH ₃)]; 1120, 1095, 1060 (C—O)	1.36, 1.50 (2 s, 6 H, 2,2-di-CH ₃); 2.04, 2.16, 4.46 [3 dd, 3 H, CH—R ³ , R ³ (=H), R ⁶ (=H), J_{vic} = 7.5 Hz, 4 Hz, J_{gem} = 15 Hz]; 3.32 (3 s, 9 H, 3 OCH ₃); 3.97 (s, 2 H, 5,5-H ₂);
2a ₃	2840 [C—H(OCH ₃)]; 1115, 1050 (C—O)	1.6 [m, 10 H, (CH ₂) ₅]; 2.05, 2.17, 4.46 [3 dd, 3 H, CH—R ³ , R ³ (=H), R ⁶ (=H), J_{vic} = 7.5 Hz, 4 Hz, J_{gem} = 15 Hz]; 3.31 (3 s, 9 H, O—CH ₃); 3.93 (s, 2 H, 5,5-H ₂);
2b	2837 [C—H(OCH ₃)]; 1120, 1097, 1070 (C—O)	1.23 [d, 3 H, 5-CH ₃ , $J_{R^1, R^2(E,Z)}$ = 6.5 Hz]; 1.35, 1.47 (2 s, 6 H, 2,2-di-CH ₃); 2.02, 2.12, 4.43 [2 dd, t, 3 H, CH—R ³ , R ³ (=H), R ⁶ (=H), $J_{vic(E,Z)}$ = 5 Hz, 5 Hz, $J_{gem(E,Z)}$ = 15 Hz]; 3.28 (3 s, 9 H, 3 OCH ₃); 4.13 (m, 1 H, 5-H);
2d	2837 [C—H(OCH ₃)]; 1115, 1080, 1050, 1027 (C—O)	1.28 (s, 6 H, 5,5-di-CH ₃); 1.38 (s, 6 H, 2,2-di-CH ₃); 2.08, 2.20, 4.43 [3 dd, 3 H, CH—R ³ , R ³ (=H), R ⁶ (=H), J_{vic} = 7.5 Hz, 4 Hz, J_{gem} = 15 Hz]; 3.28 (3 s, 9 H, 3 OCH ₃)
2e	2825 [C—H(OCH ₃)]; 1152, 1082, 1050 (C—O)	1.35 [s, 3 H, R ⁶ (=CH ₃)]; 2.15, 2.20 [2 s, 2 H, CH—R ³ , R ³ (=H)]; 3.15, 3.27 (2 s, 9 H, 3 OCH ₃); 3.87 (d, 2 H, 5,5-H ₂); 4.93, 5.02 (2 s, 2 H, 2,2-H ₂)
3a	2837 [C—H(OCH ₃)]; 1762, 1720 (C=O); 1180, 1100, 1045, 1030 (C—O)	2.44, 2.56, 5.35 [3 dd, 3 H, 4,4-H ₂ , R ⁶ (=H), J_{vic} = 5 Hz, 2 Hz, J_{gem} = 18 Hz]; 3.41 (s, 3 H, OCH ₃); 3.97 (s, 2 H, 2,2-H ₂)
3b	2837 [C—H(OCH ₃)]; 1765, 1710 (C=O); 1110, 1083, 1050 (C—O)	1.28, 1.36 [2 d, 3 H, 2-CH ₃ , $J_{(E,Z)}$ = 7.5 Hz]; 2.5, 2.6, 5.28 (2 m, dd, 3 H, 4,4 H ₂ , 5-H, $J_{vic(E,Z)}$ = 5 Hz, 1.5 Hz, $J_{gem(E,Z)}$ = 18 Hz]; 3.40 (s, 3 H, OCH ₃); 4.1 (m, 1 H, 2-H);
3c	2846 [C—H(OCH ₃)]; 1765, 1705 (C=O); 1078, 1050, 1022 (C—O)	1.05, 1.18 [2 d, 3 H, 4-CH ₃ , $J_{(E,Z)}$ = 7.5 Hz]; 2.3 (m, 1 H, 4-H); 3.40 (s, 3 H, OCH ₃); 3.88, 4.02, 4.02 (2 d, s, 2 H, 2,2-H ₂ , J_{gem} = 17.5 Hz); 4.93, 5.23 (2 d, 1 H, J = 1.5 Hz, 5 Hz)
3d	2837 [C—H(OCH ₃)]; 1763, 1710 (C=O); 1110, 1090, 1020 (C—O)	1.23, 1.33 (2 s, 6 H, 2,2-di-CH ₃); 2.54, 2.66, 5.23 (3 dd, 3 H, 4,4 H ₂ , 5-H, J_{vic} = 5 Hz, 1.5 Hz, J_{gem} = 18 Hz); 3.40 (s, 3 H, OCH ₃);
4a	2835 [C—H(OCH ₃)]; 1150, 1114, 1090, 1050 (C—O)	2.11, 2.21, 5.05 (3 dd, 3 H, 4,4 H ₂ , 5-H, J_{vic} = 5 Hz, 3 Hz, J_{gem} = 14 Hz); 3.23 (2 s, 6 H, 3,3-di-OCH ₃); 3.35 (s, 3 H, 5-OCH ₃); 3.85 (2 s, 2 H, 2,2-H ₂)
4b	2835 [C—H(OCH ₃)]; 1115, 1080, 1070, 1050 (C—O)	1.25 [d, 3 H, $J_{(E,Z)}$ = 6.5 Hz]; 2.14, 2.24, 4.95 [3 dd, 3 H, 4,4-H ₂ , 5-H, $J_{vic(E,Z)}$ = 6 Hz, 3 Hz, $J_{gem(E,Z)}$ = 14 Hz]; 3.22 (m, 6 H, 3,3-di-OCH ₃); 3.37 (s, 3 H, 5-OCH ₃); 4.13 (m, 1 H, 2-H)
4c	2835 [C—H(OCH ₃)]; 1070, 1053 (C—O)	0.98, 1.10 [2 d, 3 H, $J_{(E,Z)}$ = 6.5 Hz]; 2.30 (m, 1 H, 4-H); 3.24 (m, 6 H, 3,3-di-OCH ₃); 3.36 (s, 3 H, 5-OCH ₃); 3.85 (m, 2 H, 2,2-H ₂); 4.58, 4.93 (2 d, 1 H, 5-H, J = 3 Hz, 5 Hz)
4e	2822 [C—H(OCH ₃)]; 1132, 1088, 1046 (C—O)	1.42 (s, 3 H, 5-CH ₃); 2.11, 2.15 (2 s, 2 H, 4,4 H ₂); 3.20 (s, 3 H, 5-OCH ₃); 3.23 (s, 6 H, 3,3-di-OCH ₃); 3.76, 3.92 (2 d, 2 H, 2,2-H ₂ , J = 9 Hz)
5	2830 [C—H(OCH ₃)]; 1705 (C=O); 1147, 1082, 1054 (C—O)	2.18 [s, 3 H, R ⁶ (=CH ₃)]; 2.82, 3.13 (2 d, 2 H, α,α -H ₂ , J = 15 Hz); 3.27 (s, 3 H, OCH ₃); 3.83, 4.05 (2 d, 2 H, 5,5-H ₂ , J = 10 Hz); 4.92, 5.08 (2 s, 2 H, 2,2-H ₂)

Acidität und Reaktionszeit sind in diesem Fall von Bedeutung, da das gebildete **4e** leicht Methanol zum 3-Methoxyfuran abspaltet, welches sich unter den Reaktionsbedingungen schnell zersetzt.

Eingang: 2. Dezember 1980
(geänderte Fassung: 25. Februar 1981)

3,3,5-Trimethoxytetrahydrofurane (**4**) aus **1**: Ein Gemisch von 4-Methylen-1,3-dioxolan (**1a**, **1a**₂, **1b**; 0.4 mol), absolutem Ether (160 ml), Trimethyl-orthoformiat (127.2 g, 0.4 mol) und wasserfreiem Zinkchlorid (3 g) wird bei Raumtemperatur 24 h unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Danach wird die Hauptmenge des Ethers und ein Teil des überschüssigen Orthoesters bis zu einem Volumen von ~180 ml im Wasserstrahl-Vakuum abgezogen. Nach Zugabe von Methanol (50 ml) und *p*-Toluolsulfonsäure (0.5 g) läßt man nach anfänglichem Rühren 2 Tage stehen. Nach Neutralisieren mit *N,N*-Dicyclohexylethanamin (4 ml) wird destilliert.

3,3,5-Trimethoxytetrahydrofurane (**4**) aus **3**: Eine Lösung des 5-Methoxy-3-oxotetrahydrofurans (**3b**, **3c**; 26 g, 0.2 mol) in Trimethyl-orthoformiat (21.2 g, 0.2 mol) wird mit Methanol (50 ml) und *p*-Toluolsulfonsäure (0.2 g) versetzt und 20 h gerührt. Nach Neutralisieren mit *N,N*-Dicyclohexylethanamin (0.5 ml) wird destilliert.

* Korrespondenz-Adresse.

- Y. Nahahara, M. Matsui, K. Mori, *Agr. Biol. Chem.* **38**, 2243 (1974).
- C. Meister, H. D. Scharf, *Synthesis* **1981**, 737.
- F. Effenberger, *Angew. Chem.* **81**, 383 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8**, 295 (1969).
- L. S. Povarov, *Uspekhi Khimii* **34**, 1489 (1965); *Russian Chem. Rev.* **34**, 639 (1965).
- N. V. Kuznetsov, R. A. Myrsina, *Ukr. Khim. Zh.* **36**, 1050 (1970); *C. A.* **74**, 141601 (1971).
- T. Bersin, G. Willfang, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **70**, 2167 (1937).
G. Willfang, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **74**, 2167 (1937).
- H. O. L. Fischer, E. Baer, L. Feldmann, *Monatsh. Chem.* **63**, 1732 (1930).
- H. D. Scharf, E. Wolters, *Chem. Ber.* **111**, 639 (1978).
- H. D. Scharf, W. Thünker, in Vorbereitung.
- C. F. Hiskey, H. L. Slates, N. L. Wendler, *J. Org. Chem.* **21**, 429 (1956).
- H. Tucker, *J. Org. Chem.* **44**, 2943 (1979).