

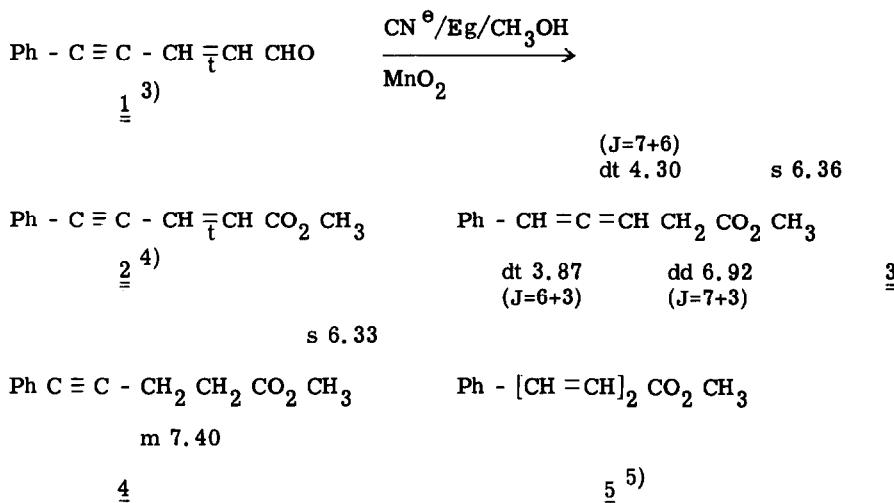
ÜBER EINE INTRAMOLEKULARE DISPROPORTIONIERUNG BEI DER
COREY-UMWANDLUNG VON ALDEHYDEN IN CARBONSÄUREESTER¹⁾

P. -H. Bonnet und F. Bohlmann

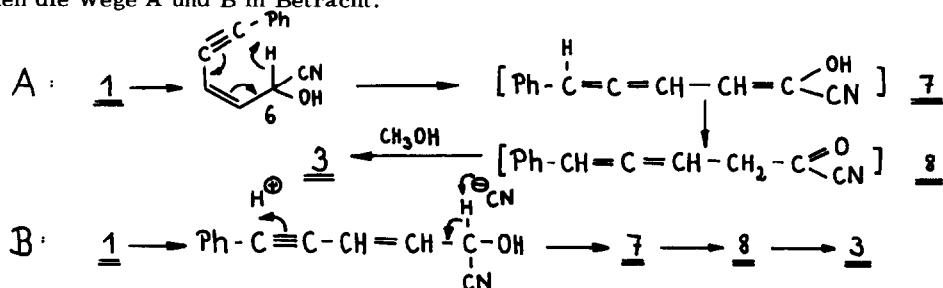
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin, Germany

(Received in Germany 17 November 1970; received in UK for publication 23 November 1970)

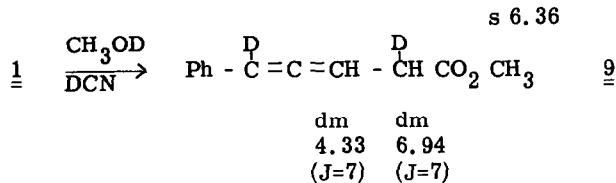
Beim Versuch, den Aldehyd 1 nach der Methode von Corey et al²⁾ in den Ester 2 zu überführen, erhält man neben 2 die Ester 3 - 5, die ohne Mangandioxid-Zusatz ausschliesslich im Verhältnis 8 : 3 : 2 entstehen:



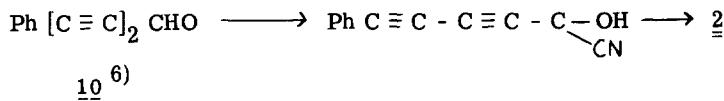
Als Mechanismus für die Bildung von 2 bzw. der Isomerisierungsprodukte 4 und 5 kommen die Wege A und B in Betracht:



Zur Entscheidung zwischen den Mechanismen A und B haben wir zunächst $1 - {}^2\text{H} - \frac{1}{\underline{\underline{1}}}$ in die Reaktion eingesetzt. Man erhält ${}^2\text{H}$ -freies 3, somit scheidet der Weg A aus. Setzt man dagegen $\frac{1}{\underline{\underline{1}}}$ in CH_3OD mit NaCN und CH_3COOD um, so erhält man 9. Damit dürfte der Weg B weitgehend gesichert sein.'



Entsprechend liefert auch $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ein 1 : 1 Gemisch von cis- und trans - 2,4-pentadien.



- 1) Polyacetylenverbindungen, 191. Mitteil.
190. Mitteil.: F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. (im Druck)
 - 2) E. J. Corey, N. W. Gilman und B. E. Ganem, J. Amer. chem. Soc. 90, 5616 (1968)
 - 3) T. L. Jacobs, D. Dankner und A. R. Dankner, J. Amer. chem. Soc. 80, 864 (1958)
 - 4) R. H. Wiley und C. E. Staples, J. org. Chemistry 28, 3411 (1963)
 - 5) H. Lohaus, Liebigs Ann. Chem. 513, 219 (1934)
 - 6) A. Gargues und E. Levas, C. R. 266, 41 (1968)