

Klaus Lucas¹⁾, Peter Weyerstahl, Helga Marschall und Friedrich Nerdel †

Fragmentierungsreaktionen an Carbonylverbindungen mit β -ständigen elektronegativen Substituenten, XIX²⁾

Nucleophile Reaktionen mit β -Tosyloxy-aldehyden

Aus der Technischen Universität Berlin, Institut für Organische Chemie

(Eingegangen am 21. Juli 1971)

Reaktion der β -Tosyloxy-carbonylverbindungen **1–4** und **6** mit KCN ergibt die 2-Cyano-oxetane **7–11**. Aus **1** und NaNH_2 bzw. Na-Acetylid entstehen analog die Oxetane **20** bzw. **18**. Phenolat, Methylmercaptid, Thiophenolat, Bromid, Azid, Acetat und Diäthylmalonat liefern mit **1** dagegen die β -substituierten Aldehyde **21–27**. Aus **1** und den Anionen des Acetessigesters (**33**) bzw. Dimedons (**34**) entstehen die Dihydro-pyran **35** bzw. **36**. Sämtliche Reaktionen verlaufen über einen Angriff auf das Carbonyl-C-Atom. Unterschiede in den Mechanismen werden diskutiert.

Fragmentation Reactions of Carbonyl Compounds with Electronegative β -Substituents, XIX²⁾ Nucleophilic Reactions of β -Tosyloxyaldehydes

Reaction of the β -tosyloxy carbonyl compounds **1–4** and **6** with KCN leads to the 2-cyano-oxetanes **7–11**. Similarly the oxetanes **20** and **18** are formed from **1** and sodium amide or acetylide, respectively. Phenolate, methyl mercaptide, thiophenolate, bromide, azide, acetate and diethyl malonate yield with **1** the β -substituted aldehydes **21–27**. **1** and the anions of ethyl acetoacetate (**33**) or dimedone (**34**) give the dihydro pyran **35** or **36**, respectively. All the reactions start with attack to the carbonyl-C. Mechanistic differences are discussed.

Alkoholate ergeben mit β -Tosyloxy-aldehyden cyclische, viergliedrige Acetale (2-Alkoxy-oxetane)³⁾, komplexe Hydride die entsprechenden Oxetane⁴⁾ und Magnesium-organyle sowohl Cyclisierungs- als auch Umlagerungsprodukte⁵⁾. In der vorliegenden Arbeit werden, wie in einer Kurzmitteilung⁶⁾ schon angedeutet, die Reaktionen einer Reihe anderer nucleophiler Agentien mit β -Tosyloxy-aldehyden beschrieben, wobei 3 verschiedene Reaktionswege unterschieden werden können.

¹⁾ K. Lucas, Dissertation, Techn. Universität Berlin 1970.

²⁾ XVIII. Mitteil.: F. Nerdel †, M. Mamluk und P. Weyerstahl, Liebigs Ann. Chem. **736**, 75 (1970).

³⁾ F. Nerdel, D. Frank, H.-J. Lengert und P. Weyerstahl, Chem. Ber. **101**, 1850 (1968).

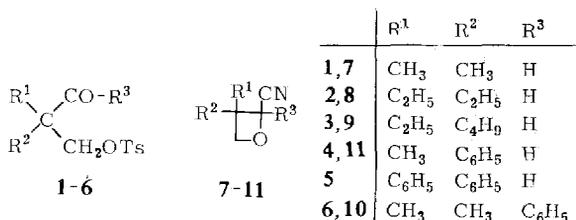
⁴⁾ F. Nerdel, H. Kaminski und D. Frank, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 4973.

⁵⁾ F. Nerdel, H. Kaminski und P. Weyerstahl, Chem. Ber. **102**, 3679 (1969).

⁶⁾ F. Nerdel, P. Weyerstahl und K. Lucas, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 5751.

1. Bildung von Oxetanen

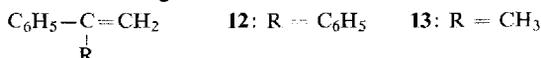
Die β -Tosyloxy-carbonyl-Verbindungen **1–6** (Darstellung l. c.³⁾) wurden mit KCN in wasserfreiem Dimethylsulfoxid (DMSO) bei 50° umgesetzt und dabei aus **1–3** und **6** die 2-Cyan-oxetane **7–10** in 60–90% Ausbeute erhalten. Fragmentierungsprodukte konnten nicht nachgewiesen werden.



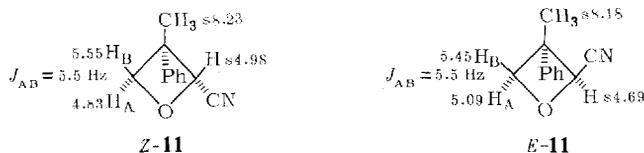
In Dioxan trat selbst bei 100° keine Umsetzung ein.

2-Cyan-oxetane sind von japanischen Autoren⁷⁾ durch Photocycloaddition in unterschiedlicher Ausbeute erhalten worden, während *Leroux*⁸⁾ sie vergeblich aus β -Halogen-ketonen darzustellen versuchte.

Der zweifach phenylsubstituierte β -Tosyloxy-aldehyd **5** ergab kein Oxetan, sondern fragmentierte ausschließlich zu 1.1-Diphenyl-äthylen (**12**), während **4** ein Gemisch aus Oxetan **11** und dem Olefin **13** ergab.



Das Oxetan **11** bildet ein *Z,E*-Gemisch (etwa 2 : 1), das säulenchromatographisch trennbar war und dessen Zuordnung NMR-spektroskopisch erfolgte.



Beim in 3-Stellung ebenfalls verschieden substituierten Oxetan **9** deutete, wahrscheinlich wegen der Ähnlichkeit der beiden Alkylgruppen, lediglich ein verbreitertes Signal im Gaschromatogramm an, daß die beiden Isomeren im Gemisch vorliegen könnten.

Bei der Reaktion von **1** mit KCN in Methanol konnte das sicher primär gebildete 2-Cyan-oxetan **7** nicht abgefangen, sondern nur der durch Methanol-Addition entstandene Imidsäureester **14** isoliert werden. Dessen Verseifung mit Ba(OH)₂ führte zur Oxetan-carbonsäure **15**, die durch ihren Methylester **16** charakterisiert wurde.

Reduktion von **7** mit LiAlH₄ ergab das verunreinigte Amin **17**, dessen Struktur nach Überführung in das Tosylamid aber klar belegbar war.

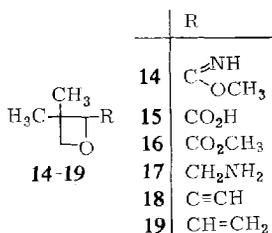
Die Umsetzung von **1** mit Na-Acetylid in fl. NH₃ bei –65° erbrachte das nicht sehr stabile 2-Äthynyl-oxetan **18**, dessen Darstellung durch Photoreaktion ohne Angabe von physikalischen Daten vor kurzem beschrieben wurde⁹⁾. Die Struktur ergibt sich

⁷⁾ Y. Shigemitsu, Y. Odaira und S. Tsutsumi, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 55.

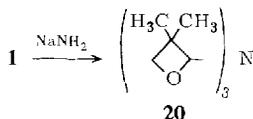
⁸⁾ Y. Leroux, Bull. Soc. chim. France **1968**, 344.

⁹⁾ G. T. Kwiatkowski und D. B. Selley, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 3471.

einwandfrei aus dem NMR-Spektrum und durch Hydrierung mit Lindlar-Katalysator zum 2-Vinyl-oxetan **19**.



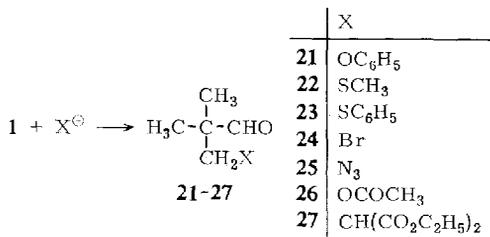
NaNH_2 in Benzol führte durch Reaktion mit 3 Molen **1** zu dem sehr leicht kristallisierenden tertiären Amin **20** als einzigem isolierbarem Produkt.



Die Struktur wird durch die spektralen Daten bewiesen. Eine starke Bande im IR-Spektrum bei 980/cm ist typisch für die Oxetane. Das NMR-Spektrum zeigt ein AB-System bei τ 6.57 und 6.89 mit $J_{\text{AB}} = 11$ Hz und ein Singulett bei 6.88 für die Ringprotonen, sowie zwei Singulett bei 8.90 und 9.24 für die Methylgruppen. Beweisend ist das Massenspektrum, wo neben dem relativ starken Molpeak bei 269, dem $\text{M}^+ - 1$ -Peak bei 268 nur wenige charakteristische Fragmente, so bei 213 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$), 158 ($\text{M}^+ - 2 \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$), 128 ($158 - \text{CH}_2\text{O}$) und die vom Isobuten herrührenden Peaks bei 57, 56 und 55 zu finden sind.

2. Substitution des Tosylats durch das Nucleophil

Es war zu erwarten, daß auch andere Nucleophile wie Phenolat oder Thioalkoholat die entsprechenden Oxetane bilden sollten, zumal von Alkoholaten³⁾ bekannt war, daß sie mit β -Tosyloxy-aldehyden so reagieren. Merkwürdigerweise bildete sich aus **1** und Kalium-phenolat in DMSO ausschließlich der phenoxy-substituierte Aldehyd **21**. Völlig analog reagierten Methylmercaptid, Thiophenolat, Bromid, Azid, Acetat und Malonester-Anion unter Bildung der Aldehyde **22**–**27**.



Über analoge Reaktionen des Aldehyds **6** mit Phenolat und Thiophenolat berichteten vor kurzem unabhängig von uns sowjetische Autoren^{10,11)}.

¹⁰⁾ T. I. Temnikova, N. A. Venediktova und S. N. Semenova, Zhur. Organ. Khim. **5**, 583 (1969), C. A. **71**, 3084g (1969).

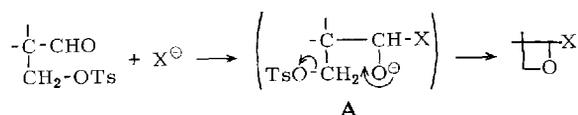
¹¹⁾ T. I. Temnikova und N. A. Venediktova, Zhur. Organ. Khim. **6**, 406 (1970), C. A. **72**, 111180q (1970), Chem. Inform. **1970**, 23–226.

Signale die geminalen CH₃-Gruppen bei τ 8.96 und 9.12 als Singulets, die allylischen Protonen der 2-ständigen CH₃-Gruppe bei 7.72 als homoallylisch angespaltenes Signal, die CH₂-Gruppe im Ring als AB-System mit τ 6.11, 6.37 ($J_{AB} = 11$ Hz) und das Methinproton als verbreitertes Signal bei 5.96. Analog erscheinen bei **36** vier geminale Methylgruppen bei τ 8.92, 8.96, 8.98 und 9.10, die beiden Methylengruppen im carbocyclischen Ring als breites Signal um 7.74, die CH₂-Gruppe im Pyran-Ring als AB-System mit τ 6.12, 6.32 ($J_{AB} = 11$ Hz) und das Methinproton bei 5.83.

35 läßt sich unter milden Bedingungen zur entsprechenden Säure verseifen.

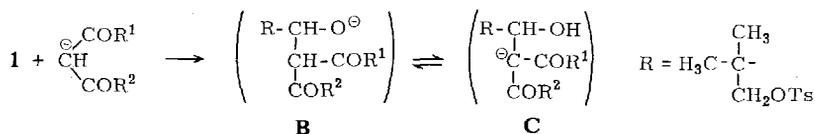
Mechanismen

Die Reaktionen, die zu Oxetanen führen, dürften in Einklang mit früheren Arbeiten von uns³⁾ über einen Übergangszustand **A** mit negativem ursprünglichem Carbonyl-Sauerstoff verlaufen, der den Tosylatrest nucleophil verdrängt.

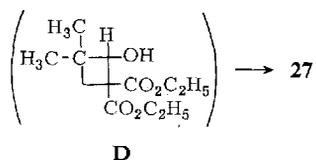


Die Vororientierung der ringschließenden Zentren hat zur Folge, daß **A** einen höheren Ordnungszustand als die Ausgangsstoffe besitzt. Kinetische Messungen an solchen Systemen¹²⁾ haben auch ΔS^\ddagger -Werte von etwa -15 bis -20 e. u. ergeben.

Bei der Reaktion der Carbanionen des Malonesters, Acetessigesters und Dimedons nehmen wir einen analogen Primärangriff auf **1** an, der zu **B** führt, das seinerseits mit **C** im Gleichgewicht steht.



Das Malonat-Carbanion **C** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{OC}_2\text{H}_5$) verdrängt nun den Tosylatrest unter Bildung des instabilen **D**, das sich zu **27** umlagert.



Diese Vorstellungen sind im Einklang mit Arbeiten von *Muxfeldt*¹³⁾, der zeigte, daß β -Hydroxy-malonester spontan in Aldehyd und Malonester zerfallen.

Beim Übergangprodukt **C** mit $\text{R}^1 = \text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ bzw. $\text{R}^1 + \text{R}^2 = -\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ erfolgt dagegen Ausbildung des Enolat-Anions **E**, das dann die Tosylatgruppe verdrängt.

¹²⁾ W. Harnisch, Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1969.

¹³⁾ H. Muxfeldt, W. Rogalski und G. Klauenberg, Chem. Ber. **98**, 3040 (1965).

Die vereinigten organischen Phasen werden mit verd. Schwefelsäure und Wasser neutral gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen des Äthers wird das Rohprodukt chromatographiert (Kieselgel, Benzin + 15–50% Äther) oder aus Benzin/Äther-Gemischen umkristallisiert. Die Rohausbeuten schwanken stark, auch bei wiederholten Ansätzen für die gleiche Verbindung (etwa 40–70%, für **4** nur 10–20%). Die Reinausbeuten hängen von der Art der Reinigungsoperation ab und liegen (außer für **4**) bei 25–60%.

2-Methyl-2-p-toluolsulfonyloxymethyl-propanal-(1) (**1**): Aus *2-Methyl-2-hydroxymethyl-propanal-(1)*³⁾, Schmp. 62.5° (Lit.³⁾: Schmp. 61.3°).

2-p-Toluolsulfonyloxymethyl-2-äthyl-butanal-(1) (**2**): Aus *2-Hydroxymethyl-2-äthyl-butanal-(1)*³⁾, ölig.

2-p-Toluolsulfonyloxymethyl-2-äthyl-hexanal-(1) (**3**): Aus *2-Hydroxymethyl-2-äthyl-hexanal-(1)*³⁾, Schmp. 11° (Lit.¹⁶⁾: Schmp. 11°).

2-p-Toluolsulfonyloxymethyl-2-phenyl-propanal-(1) (**4**): Aus *2-Hydroxymethyl-2-phenyl-propanal-(1)*³⁾, ölig.

3-p-Toluolsulfonyloxy-2,2-diphenyl-propanal-(1) (**5**): Aus *3-Hydroxy-2,2-diphenyl-propanal-(1)*³⁾, ölig.

ω-p-Toluolsulfonyloxy-pivalophenon (**6**): Aus *ω-Hydroxy-pivalophenon*¹⁷⁾, Schmp. 72° (Lit.¹⁷⁾: Schmp. 71–71.5°).

Umsetzung der β -Tosyloxy-aldehyde **1**–**6** mit KCN

a) In DMSO

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 80 mMol β -Tosyloxy-aldehyd **1**–**6** werden in 50 ccm absol. DMSO gelöst und mit 5.7 g (88 mMol) KCN 5 Stdn. bei 50° gerührt, wobei Kaliumtosylat langsam ausfällt. Danach wird mit Eiswasser versetzt und wie üblich mit Wasser/Äther aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird i. Vak. destilliert.

3,3-Dimethyl-2-cyan-oxetan (**7**): Aus **1**. Ausb. 58%, Sdp.₁₁ 70–80° (Kugelrohr).

C_6H_9NO (111.1) Ber. C 64.80 H 8.10 N 12.60 Gef. C 64.42 H 8.48 N 12.69

IR (CHCl₃): 2230, 980, 940/cm.

NMR (CDCl₃): HC–O s τ 5.05 (1), CH₂–O AB-Spektrum 5.55, 5.60 (2) ($J_{AB} = 6$ Hz), CH₃ s 8.53 (3), CH₃ s 8.59 (3).

3,3-Diäthyl-2-cyan-oxetan (**8**): Aus **2**. Ausb. 79%, Sdp.₁₄ 100–114° (Kugelrohr).

$C_8H_{13}NO$ (139.2) Ber. C 69.00 H 9.35 N 10.10 Gef. C 68.58 H 9.16 N 10.68

IR (CHCl₃): 2240, 980/cm.

NMR (CDCl₃): HC–O s τ 5.00 (1), CH₂–O AB-Spektrum 5.54, 5.64 (2) ($J_{AB} = 6$ Hz), CH₂–CH₃ q 8.09 (2) ($J = 7.5$ Hz), CH₂–CH₃ q 8.20 (2) ($J = 7.5$ Hz), CH₃ t 9.10 (3) ($J = 7.5$ Hz), CH₃ t 9.11 (3) ($J = 7.5$ Hz).

3-Äthyl-3-butyl-2-cyan-oxetan (**9**): Aus **3**. Ausb. 85%, Sdp._{0.01} 75–85° (Kugelrohr).

$C_{10}H_{17}NO$ (167.2) Ber. C 71.80 H 10.20 N 8.38 Gef. C 71.93 H 10.32 N 8.27

IR (CHCl₃): 2230, 980, 930/cm.

NMR (CCl₄): HC–O d τ 5.19 (1) ($J = 1.5$ Hz), CH₂–O d-AB-Spektrum 5.63, 5.78 (2) ($J_{AB} = 6$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz), Alkyl-Gruppen q 8.20 (2) ($J = 7$ Hz), m 8.6–8.8 (9), t 9.10 (3) ($J = 7$ Hz).

¹⁶⁾ W. F. Edgell und L. Parts, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4899 (1955).

¹⁷⁾ F. Nerdel und U. Kretzschmar, Liebigs Ann. Chem. **688**, 61 (1965).

3.3-Dimethyl-2-phenyl-2-cyan-oxetan (**10**): Aus **6**. Ausb. 92%, Sdp._{0.05} 65–75° (Kugelrohr).

C₁₂H₁₃NO (187.2) Ber. C 77.00 H 6.95 N 7.48 Gef. C 76.53 H 7.10 N 7.36

IR (CHCl₃): 2215, 1600, 990, 955/cm.

NMR (CCl₄): C₆H₅ s τ 2.50 (5), CH₂–O AB-Spektrum 5.33, 5.71 (2) (*J*_{AB} = 6 Hz), CH₃ s 8.40 (3), CH₃ s 9.17 (3).

Z,E-3-Methyl-3-phenyl-2-cyan-oxetan (**11**): Aus **4**. Ausb. 16%. Trennung chromatographisch an Kieselgel mit Benzin/Äther (5–50%). E-**11** als 1. Fraktion, zu 65% im Gemisch enthalten, Sdp._{0.05} 70–85° (Kugelrohr).

C₁₁H₁₁NO (173.2) Ber. C 76.30 H 6.35 N 8.09 Gef. C 77.36 H 6.57 N 8.39

IR (CCl₄): 2220, 1605, 1490, 980, 945/cm.

NMR (CCl₄): s. S. 3608.

Z-**11** als 2. Fraktion, zu 35% im Gemisch enthalten. Sdp._{0.05} 85–90° (Kugelrohr).

Gef. C 76.75 H 6.50 N 8.27

IR (CCl₄): 2240, 1605, 1495, 980/cm.

NMR (CCl₄): s. S. 3608.

Daneben wurde durch Abdestillieren vor der Trennung erhalten: α-Methylstyrol (**13**), Ausb. 5%, Sdp._{0.05} 40–50°, identisch mit einem Vergleichsprodukt.

1.1-Diphenyl-äthylen (**12**): Aus **5**. Ausb. 73%, Sdp._{0.06} 90–100°, identisch mit einem Vergleichsprodukt.

b) In Methanol

3.3-Dimethyl-oxetan-carbimidsäure-(2)-methylester (**14**): Aus 10 g (40 mMol) **1** und 5 g (77 mMol) KCN in 50 ccm Methanol wie oben. Ausb. 2.6 g (47%), Sdp.₁₁ 60–70° (Kugelrohr).

C₇H₁₃NO₂ (143.2) Ber. C 58.70 H 9.10 N 9.80 Gef. C 58.83 H 9.09 N 9.60

IR (CCl₄): 3300, 1665, 1095, 990, 955/cm.

NMR (CDCl₃): NH s (breit) τ 2.18 (1), CH–O s 5.34 (1), CH₂–O AB-Spektrum 5.59, 5.77 (2) (*J*_{AB} = 5.5 Hz), O–CH₃ s 6.19 (3), CH₃ s 8.61 (3), CH₃ s 8.89 (3).

3.3-Dimethyl-oxetan-carbonsäure-(2)-monohydrat (**15**·H₂O): 2.5 g **14** werden mit 25 ccm Wasser und 7.5 g Ba(OH)₂ 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Danach wird mit 10proz. Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert, getrocknet und eingeengt. Die rasch ausfallenden Kristalle werden aus Benzin/Äther umkristallisiert. **15** ist äußerst wasserlöslich. Schmp. 71°.

C₆H₁₀O₃·H₂O (148.2) Ber. C 48.60 H 8.11 Gef. C 49.28 H 8.17

NMR (CDCl₃): OH s (breit) τ 2.8 (3), CH–O s 5.12 (1), CH₂O AB-Spektrum 5.53, 5.63 (2) (*J*_{AB} = 5.5 Hz), CH₃ s 8.56 (3), CH₃ s 8.73 (3).

3.3-Dimethyl-oxetan-carbonsäure-(2)-methylester (**16**): Aus **15** mit Diazomethan. Sdp.₁₅ 60–70° (Kugelrohr).

C₇H₁₂O₃ (144.2) Ber. C 58.30 H 8.34 Gef. C 57.87 H 8.62

IR (CHCl₃): 1760, 1725, 990, 960/cm.

NMR (CDCl₃): CH–O s τ 5.38 (1), CH₂–O s 5.77 (2), O–CH₃ s 6.28 (3), CH₃ s 8.60 (3), CH₃ s 8.88 (3).

3.3-Dimethyl-2-aminomethyl-oxetan (**17**): Zu einer Lösung von 0.8 g (21 mMol) LiAlH₄ in 70 ccm Äther werden bei 0° 4.0 g (36 mMol) **7** langsam zutropft und noch 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach Zersetzung mit Eiswasser, Ausäthern, Trocknen und Abziehen des Äthers wird destilliert. Ausb. 0.6 g (etwa 75%), enthält nach GC noch etwa 10% Verunreinigungen, Sdp.₁₄ 90–100° (Kugelrohr).

p-Toluolsulfonsäureamid: Schmp. 72.3°.

IR (CCl₄): 3270, 1600, 1165, 960/cm.

NMR (CCl₄): Phenylring m τ 2.3–2.4 (4), NH t 4.35 (1) (*J* = 6 Hz), CH–O t 5.69 (1) (*J* = 6 Hz), CH₂–O AB-Spektrum 5.79, 5.92 (2) (*J*_{AB} = 5.5 Hz), CH₂–N dd 6.95 (2) (*J*₁ = *J*₂ = 6 Hz), CH₃ s 7.59 (3), CH₃ s 8.76 (3), CH₃ s 8.88 (3).

Umsetzung des β-Tosyloxy-aldehyds **1** mit anderen Nucleophilen

3,3-Dimethyl-2-äthinyloxyetan (**18**): 7.5 g (33 mg-Atom) Natrium werden in 400 ccm fl. NH₃ bei –30° mit Acetylen umgesetzt. Danach wird auf –65° gekühlt und eine Lösung von 20 g (80 mMol) **1** in 350 ccm absol. Äther unter Rühren langsam zutropft. Nach 6 Stdn. wird das Ammoniak langsam verdampft, mit Eiswasser versetzt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen wird eingengt und destilliert. Ausb. 2.52 g (29%), Sdp.₁₁ 50–60° (Kugelrohr).

C₇H₁₀O (110.1) Ber. C 76.40 H 9.10 Gef. C 75.99 H 9.16

IR (CCl₄): 3300, 2120, 970, 945/cm.

NMR (CDCl₃): CH–O d τ 5.01 (1) (*J* = 2 Hz), CH₂–O AB-Spektrum 5.65, 5.75 (2) (*J*_{AB} = 6 Hz), C≡CH d 7.19 (1) (*J* = 2 Hz), CH₃ s 8.66 (3), CH₃ s 8.71 (3).

3,3-Dimethyl-2-vinyl-oxetan (**19**): 1.2 g (11 mMol) **18** werden in 50 ccm Äther mit 50 mg Lindlar-Katalysator bei 5° hydriert. Nach 45 Min. wird filtriert, eingengt und destilliert. Ausb. 0.98 g (80%), Sdp.₄₀ 40–50° (Kugelrohr).

C₇H₁₂O (112.2) Ber. C 75.00 H 10.70 Gef. C 75.65 H 10.23

IR (CCl₄): 3080, 3010, 1635, 975, 925/cm.

NMR (CCl₄): CH=CH₂ m τ 3.8–4.3 (1), m 4.6–5.0 (2), CH–O dt 5.34 (1) (*J*₁ = 6 Hz, *J*₂ = 1.5 Hz), CH₂–O AB-Spektrum 5.78, 5.98 (2) (*J*_{AB} = 5.5 Hz), CH₃ s 8.75 (3), CH₃ s 8.93 (3).

Tris-[3,3-dimethyl-oxetanyl-(2)]-amin (**20**): 10.2 g (40 mMol) **1** werden in 100 ccm absol. Benzol gelöst und unter Kühlung zu 6 ccm einer 30proz. Natriumamid-Benzol-Suspension getropft. Es wird über Nacht bei Raumtemp. gerührt, danach die Hauptmenge des Benzols abdestilliert. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und mehrmals ausgeäthert. Der Äther wird nach dem Trocknen abgezogen und der Rückstand destilliert. Sdp._{0.02} 120°. Das Destillat ist noch verunreinigt und wird an Kieselgel mit Petroläther und 20% Äther chromatographiert. Schmp. 180–182° (Einschlußröhrchen), sublimiert oberhalb 130°.

C₁₅H₂₇NO₃ (269.2) Ber. C 66.90 H 10.40 N 5.21 Gef. C 67.19 H 10.74 N 5.23

IR (KBr): 980, 950/cm.

NMR (CCl₄): CH₂–O AB-Spektrum τ 6.57, 6.89 (6) (*J* = 11 Hz), CH–O s 6.88 (3), CH₃ s 8.90 (9), CH₃ s 9.24 (9).

MS: M⁺ 269; 268; 213; 158; 128; 57; 56; 55 *m/e*.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung β-substituierter Aldehyde: 10.2 g (40 mMol) **1** werden in 50 ccm absol. DMSO mit 44 mMol nucleophilem Reagenz 5 Stdn. bei 20–50° gerührt. Danach wird mit Wasser versetzt und mehrfach ausgeäthert. Die ätherischen Phasen werden mehrfach zur Entfernung des DMSO mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird der Äther abgezogen und i. Vak. am Kugelrohr destilliert.

3-Phenoxy-2,2-dimethyl-propanal-(1) (**21**): Mit Kalium-phenolat bei 50°. Ausb. 40%, Sdp._{0.02} 80–90°.

C₁₁H₁₄O₂ (178.2) Ber. C 74.10 H 7.86 Gef. C 74.25 H 7.63

IR (CCl₄): 1730, 1600, 1050/cm.

NMR (CCl₄): CH—O s τ 0.44 (1), Phenylring m 2.7—3.3 (5), CH₂—O s 6.11 (2), 2 CH₃ s 8.85 (6).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 151.3° (Äthanol).

3-Methylmercapto-2,2-dimethyl-propanal-(1) (22): Mit KSCN bei 20°. Ausb. 75%, Sdp.₁₅ 65—75°.

C₆H₁₂OS (132.2) Ber. C 54.60 H 9.09 S 24.21 Gef. C 54.93 H 9.13 S 24.35

IR (CCl₄): 2700, 1725/cm.

NMR (CCl₄): CHO s τ 0.51 (1), CH₂—S s 7.38 (2), CH₃—S s 7.90 (3), 2 CH₃ 8.85 (6).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 116.3° (Äthanol).

3-Phenylmercapto-2,2-dimethyl-propanal-(1) (23): Mit Kalium-thiophenolat bei 20°. Ausb. 48%, Sdp._{0.05} 80—90°.

C₁₁H₁₄OS (194.3) Ber. C 68.00 H 7.22 S 16.50 Gef. C 68.22 H 7.31 S 16.51

IR (CHCl₃): 2710, 1720, 1580/cm.

NMR (CDCl₃): CHO s τ 0.57 (1), Phenylring m 2.6—2.9 (5), CH₂—S s 6.90 (2), 2 CH₃ s 8.83 (6).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 106.2° (Äthanol).

3-Brom-2,2-dimethyl-propanal-(1) (24): Mit KBr bei 50°. Ausb. 25%, Sdp.₈₀ 60—70°.

C₅H₉BrO (165.0) Ber. C 36.40 H 5.45 Br 48.40 Gef. C 36.82 H 5.61 Br 48.73

IR (CCl₄): 2700, 1735/cm.

NMR (CCl₄): CHO s τ 0.56 (1), CH₂ s 6.59 (2), 2 CH₃ s 8.79 (6).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 145.6° (Äthanol).

3-Azido-2,2-dimethyl-propanal-(1) (25): Mit NaN₃ bei 50°. Ausb. 64%, Sdp.₁₅ 60—75°.

C₅H₉N₃O (127.1) Ber. C 47.20 H 7.09 N 33.10 Gef. C 46.74 H 7.16 N 33.26

IR (CCl₄): 2700, 2100, 1730/cm.

NMR (CCl₄): CHO s τ 0.54 (1), CH₂ s 6.62 (2), 2 CH₃ s 8.90 (6).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 103.5° (Äthanol).

3-Acetoxy-2,2-dimethyl-propanal-(1) (26): Mit Natriumacetat bei 50°. Ausb. 45%, Sdp.₁₂ 85—100°.

C₇H₁₂O₃ (144.2) Ber. C 58.40 H 8.33 Gef. C 56.37 H 7.46

(Analysenwerte durch Luftoxydation verfälscht)

IR (CCl₄): 2700, 1740, 1230/cm.

NMR (CCl₄): CHO s τ 0.54 (1), CH₂—O s 5.95 (2), CH₃CO s 8.00 (3), 2 CH₃ s 8.92 (6).

3-Acetoxy-2,2-dimethyl-propionsäure (28): Aus 26 an der Luft.

NMR (CCl₄): CO₂H s τ —0.18 (1), CH₂—O s 5.92 (2), CH₃CO s 7.98 (3), 2 CH₃ s 8.76 (6).

2,2-Dimethyl-4,4-diäthoxycarbonyl-butanal-(1) (27): Mit Kalium-diäthylmalonat bei 130° im Einschlußrohr. Ausb. 43%, Sdp._{0.05} 70—110°.

C₁₂H₂₀O₅ (244.3) Ber. C 59.00 H 8.19 Gef. C 59.61 H 8.43

IR (CHCl₃): 2700, 1740, 1725, 1015/cm.

NMR (CCl₄): CHO s τ 0.65 (1), O—CH₂ q 5.86 (4) (*J* = 7 Hz), CH t 6.79 (1) (*J* = 7 Hz), CH—CH₂ d 7.90 (2) (*J* = 7 Hz), CH₂—CH₃ t 8.73 (6) (*J* = 7 Hz), 2 CH₃ s 8.94 (6).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 105.2° (Äthanol).

Methyl-neopentyl-sulfid (30): Analog aus Neopentyl-tosylat (29) mit KSCH₃ bei 60°. Ausb. 3%.

NMR (CCl₄): CH₂—S s τ 7.62 (2), CH₃—S s 7.93 (3), (CH₃)₃C s 9.02 (9).

3-Methylmercapto-2,2-diäthyl-butanal-(1) (32): Analog aus 3-p-Toluolsulfonyloxy-2,2-diäthyl-butanal-(1) (31) (dargestellt nach l. c.¹⁸), Schmp. 40.8° (Lit.¹⁸): Schmp. 37.8°) und KSCH₃ bei 45°. Ausb. 47%, Sdp._{0.05} 70—80°.

C₉H₁₈OS (174.2) Ber. C 62.10 H 10.35 S 18.40 Gef. C 62.53 H 10.51 S 18.50

IR (CCl₄): 2715, 1725/cm.

NMR (CCl₄): CHO s τ 0.51 (1), CH—S q 7.20 (1) (*J* = 7 Hz), CH₃—S s 7.94 (3), CH₂—CH₃ q 8.35 (4) (*J* = 6 Hz), CH₃—CH d 8.79 (3) (*J* = 7 Hz), CH₂—CH₃ t 9.18 (6) (*J* = 6 Hz).

4-Hydroxy-3,3,6-trimethyl-5-äthoxycarbonyl-3,4-dihydro-2H-pyran (35): Aus 1 mit Natriumacetessigester 6 Stdn. bei 130° im Einschlußrohr. Ausb. 88%, Sdp._{0.05} 75—85°.

C₁₁H₁₈O₄ (214.3) Ber. C 61.60 H 8.41 Gef. C 61.65 H 8.39

IR (CHCl₃): 3600, 3550—3300, 1700, 1665, 1610, 1075/cm.

NMR (CDCl₃): q τ 5.75 (2) (*J* = 7 Hz), m 5.96 (1), AB-Spektrum 6.11, 6.37 (2) (*J*_{AB} = 11 Hz, B-Teil mit 1.5 Hz angespalten), s (breit) 7.30 (1), s 7.72 (3), t 8.68 (3) (*J* = 7 Hz), s 8.96 (3), s 9.12 (3), s. auch S. 3611.

4-Hydroxy-3,3,6-trimethyl-5-carboxy-3,4-dihydro-2H-pyran: Aus 35 durch Verseifung mit 5proz. Natronlauge 3 Stdn. bei Raumtemp. und 1 Stde. bei 100°. Nach Aufarbeitung farblose Kristalle vom Schmp. 139.7° (Benzin/Äther).

C₉H₁₄O₄ (186.2) Ber. C 58.10 H 7.53 Gef. C 58.11 H 7.85

IR (CHCl₃): 3590, 3400—3100, 2700—2500, 1665, 1590, 1075/cm.

NMR (CDCl₃): CO₂H + OH s τ 2.76 (2), CH—O s (breit) 5.94 (1), AB-Spektrum 6.10, 6.30 (2) (*J*_{AB} = 11 Hz), CH₃ s 7.70 (3), CH₃ s 8.96 (3), CH₃ s 9.11 (3).

4-Hydroxy-5-oxo-3,3,7,7-tetramethyl-3,4,5,6,7,8-hexahydro-2H-chromen (36): Aus 1 mit Dimedon-kalium wie oben. Ausb. 44%, Schmp. 130.5° (Methylenchlorid).

C₁₃H₂₀O₃ (224.3) Ber. C 69.60 H 8.93 Gef. C 69.99 H 8.51

IR (CHCl₃): 3600, 3550—3300, 1640, 1615, 1050, 1030/cm.

NMR (CDCl₃): m τ 5.83 (1), AB-Spektrum 6.12, 6.32 (2) (*J*_{AB} = 11 Hz, B-Teil mit 1.5 Hz angespalten), s (breit) 6.98 (1), s (breit) 7.74 (4), s 8.92 (3), s 8.96 (3), s 8.98 (3), s 9.10 (3), s. auch S. 3611.

¹⁸ F. Nerdel, G. Barth, D. Frank und P. Weyerstahl, Chem. Ber. **102**, 407 (1969).