

Klaus Lucas<sup>1)</sup>, Peter Weyerstahl, Helga Marschall und Friedrich Nerdel †

Fragmentierungsreaktionen an Carbonylverbindungen mit  $\beta$ -ständigen elektronegativen Substituenten, XIX<sup>2)</sup>

## Nucleophile Reaktionen mit $\beta$ -Tosyloxy-aldehyden

Aus der Technischen Universität Berlin, Institut für Organische Chemie

(Eingegangen am 21. Juli 1971)

■  
Reaktion der  $\beta$ -Tosyloxy-carbonylverbindungen **1–4** und **6** mit KCN ergibt die 2-Cyano-oxetane **7–11**. Aus **1** und  $\text{NaNH}_2$  bzw. Na-Acetylid entstehen analog die Oxetane **20** bzw. **18**. Phenolat, Methylmercaptid, Thiophenolat, Bromid, Azid, Acetat und Diäthylmalonat liefern mit **1** dagegen die  $\beta$ -substituierten Aldehyde **21–27**. Aus **1** und den Anionen des Acetessigesters (**33**) bzw. Dimecdons (**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 $\beta$ -Substituents, XIX<sup>2)</sup> Nucleophilic Reactions of $\beta$ -Tosyloxyaldehydes

Reaction of the  $\beta$ -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  $\beta$ -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  $\beta$ -Tosyloxy-aldehyden cyclische, viergliedrige Acetale (2-Alkoxy-oxetane)<sup>3)</sup>, komplexe Hydride die entsprechenden Oxetane<sup>4)</sup> und Magnesium-organyle sowohl Cyclisierungs- als auch Umlagerungsprodukte<sup>5)</sup>. In der vorliegenden Arbeit werden, wie in einer Kurzmitteilung<sup>6)</sup> schon angedeutet, die Reaktionen einer Reihe anderer nucleophiler Agentien mit  $\beta$ -Tosyloxy-aldehyden beschrieben, wobei 3 verschiedene Reaktionswege unterschieden werden können.

<sup>1)</sup> K. Lucas, Dissertation, Techn. Universität Berlin 1970.

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

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

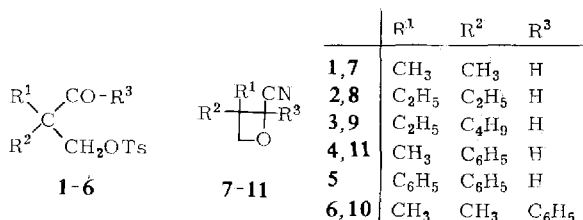
<sup>4)</sup> F. Nerdel, H. Kaminski und D. Frank, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 4973.

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

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

## 1. Bildung von Oxetanen

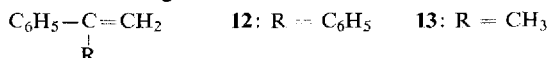
Die  $\beta$ -Tosyloxy-carbonyl-Verbindungen **1–6** (Darstellung l. c.<sup>3)</sup>) wurden mit KCN in wasserfreiem Dimethylsulfoxid (DMSO) bei 50° umgesetzt und dabei aus **1–3** und **6** die 2-Cyan-oxetane **7–10** in 60–90% Ausbeute erhalten. Fragmentierungsprodukte konnten nicht nachgewiesen werden.



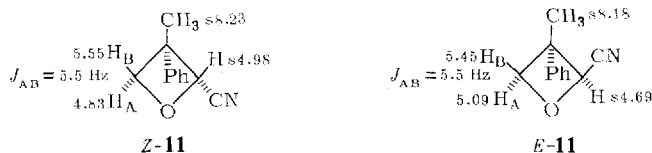
In Dioxan trat selbst bei 100° keine Umsetzung ein.

2-Cyan-oxetane sind von japanischen Autoren<sup>7)</sup> durch Photocycloaddition in unterschiedlicher Ausbeute erhalten worden, während *Leroux*<sup>8)</sup> sie vergeblich aus  $\beta$ -Halogen-ketonen darzustellen versuchte.

Der zweifach phenylsubstituierte  $\beta$ -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)<sub>2</sub> führte zur Oxetan-carbonsäure **15**, die durch ihren Methylester **16** charakterisiert wurde.

Reduktion von **7** mit LiAlH<sub>4</sub> ergab das verunreinigte Amin **17**, dessen Struktur nach Überführung in das Tosylamid aber klar belegbar war.

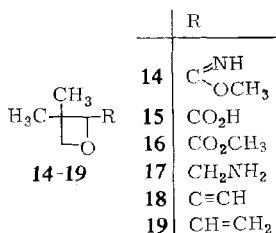
Die Umsetzung von **1** mit Na-Acetylid in fl. NH<sub>3</sub> bei –65° erbrachte das nicht sehr stabile 2-Äthynyl-oxetan **18**, dessen Darstellung durch Photoreaktion ohne Angabe von physikalischen Daten vor kurzem beschrieben wurde<sup>9)</sup>. Die Struktur ergibt sich

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

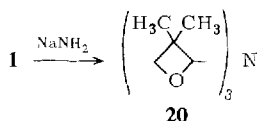
<sup>8)</sup> Y. Leroux, Bull. Soc. chim. France **1968**, 344.

<sup>9)</sup> 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**.



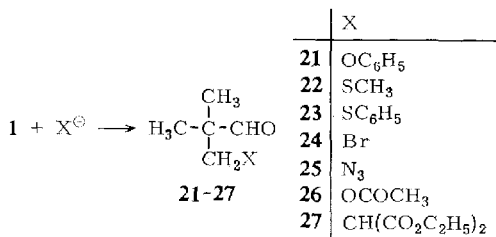
$\text{NaNH}_2$  in Benzol führte durch Reaktion mit 3 Molen **1** zu dem sehr leicht kristallisierenden tertiären Amin **20** als einzigem isolierbarem Produkt.



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  $\tau$  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 Alkoholaten<sup>3)</sup> bekannt war, daß sie mit  $\beta$ -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<sup>10,11)</sup>.

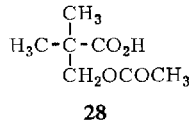
<sup>10)</sup> T. I. Temnikova, N. A. Venediktova und S. N. Semenova, Zhur. Organ. Khim. **5**, 583 (1969), C. A. **71**, 3084g (1969).

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

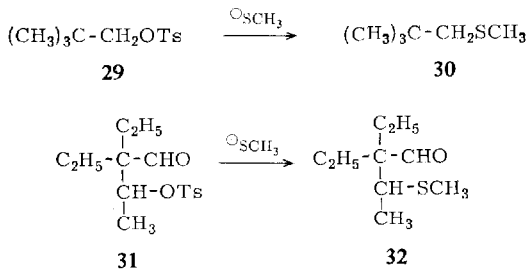
Unsere Reaktionen erfolgten glatt bei 20–50°, wobei die Umsetzungen mit Methylmercaptid und Thiophenolat bei Raumtemperatur in wenigen Minuten exotherm abliefen. Lediglich die Umsetzung von **1** mit Na-Malonester zu **27** erfolgte bei 130° im Einschlußrohr.

Mit F, Cl, SCN und CNO trat auch bei 80–100° keine Reaktion, außer unkontrollierten Zersetzungen, ein.

Das Acetat **26** ist im Gegensatz zu den anderen Aldehyden luftempfindlich und wird rasch zur Säure **28** oxydiert.

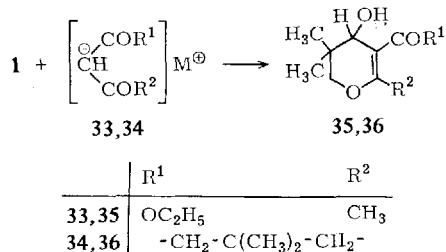


Daß die Substitutionen am Neopentyl-C-Atom unter Nachbargruppenbeteiligung der Aldehyd-Funktion verlaufen müssen, zeigt ein Versuch, unter identischen Bedingungen Neopentyl-tosylat (**29**) mit Mercaptid umzusetzen. Der Thioäther **30** wird hierbei nur zu 3% gebildet. Der ebenfalls stark sterisch gehinderte  $\beta$ -Tosyloxy-aldehyd **31** mit sekundärer Tosylatgruppe liefert dagegen wieder glatt das Substitutionsprodukt **32**.



### 3. Bildung von Dihydropyranen

Unter den Bedingungen zur Darstellung von **27** reagierten auch die Alkali-Salze von Acetessigester (**33**) bzw. Dimedon (**34**) mit **1**, wobei jedoch die Dihydropyran-Derivate **35** bzw. **36** entstanden.



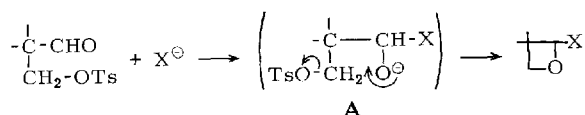
Im IR-Spektrum von **35** und **36** erscheinen konzentrationsunabhängig eine scharfe und eine breite Bande für die OH-Gruppe und die Banden für eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung. Im NMR-Spektrum von **35** finden sich als charakteristische

Signale die geminalen CH<sub>3</sub>-Gruppen bei  $\tau$  8.96 und 9.12 als Singulets, die allylischen Protonen der 2-ständigen CH<sub>3</sub>-Gruppe bei 7.72 als homoallylisch angespaltenes Signal, die CH<sub>2</sub>-Gruppe im Ring als AB-System mit  $\tau$  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  $\tau$  8.92, 8.96, 8.98 und 9.10, die beiden Methylengruppen im carbocyclischen Ring als breites Signal um 7.74, die CH<sub>2</sub>-Gruppe im Pyran-Ring als AB-System mit  $\tau$  6.12, 6.32 ( $J_{AB} = 11$  Hz) und das Methinproton bei 5.83.

**35** läßt sich unter milden Bedingungen zur entsprechenden Säure verseifen.

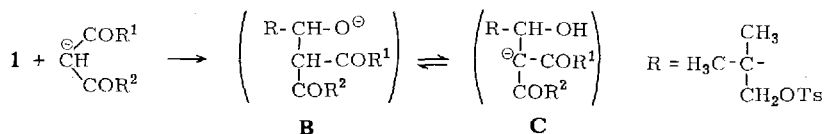
### Mechanismen

Die Reaktionen, die zu Oxetanen führen, dürften in Einklang mit früheren Arbeiten von uns<sup>3)</sup> über einen Übergangszustand **A** mit negativem ursprünglichem Carbonyl-Sauerstoff verlaufen, der den Tosylatrest nucleophil verdrängt.

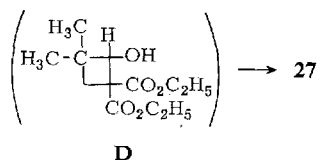


Die Vororientierung der ringschließenden Zentren hat zur Folge, daß **A** einen höheren Ordnungszustand als die Ausgangsstoffe besitzt. Kinetische Messungen an solchen Systemen<sup>12)</sup> haben auch  $\Delta S^\ddagger$ -Werte von etwa  $-15$  bis  $-20$  e. u. ergeben.

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.

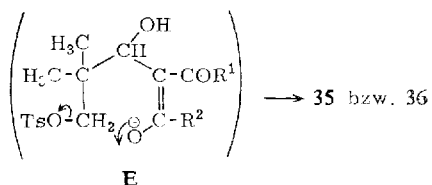


Diese Vorstellungen sind im Einklang mit Arbeiten von *Muxfeldt*<sup>13)</sup>, der zeigte, daß  $\beta$ -Hydroxy-malonester spontan in Aldehyd und Malonester zerfallen.

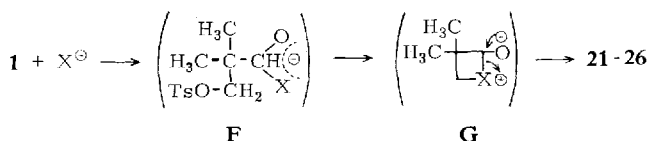
Beim Übergangprodukt **C** mit  $\text{R}^1 = \text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$  bzw.  $\text{R}^1 + \text{R}^2 = -\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$  erfolgt dagegen Ausbildung des Enolat-Anions **E**, das dann die Tosylatgruppe verdrängt.

<sup>12)</sup> W. Harnisch, Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1969.

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



Für die Bildung der  $\beta$ -substituierten Aldehyde **21**–**26** kann ein  $S_N1$ -Mechanismus ausgeschlossen werden. Dafür spricht, daß keine Umlagerungsprodukte eines Neopentyl-Kations gefunden wurden, sowie die Verwendung von DMSO als Lösungsmittel<sup>14)</sup>. Ein  $S_N2$ -Mechanismus am Neopentyl-C-Atom ist ebenfalls wenig wahrscheinlich<sup>15)</sup>, weshalb nur der Angriff von  $X^\ominus$  auf das Carbonyl-C-Atom bleibt. Es wäre möglich, daß ein Anion mit weitverteilter Ladung (z. B. F) nach Verdrängung des Tosylat-Anions über ein Zwitterion G zu den substituierten Aldehyden **21**–**26** führt.



Für  $X = \text{OCOCH}_3$  könnte entsprechend ein sechsgliedriger cyclischer Übergangszustand angenommen werden. Es ist aber auch möglich, daß es nicht zu einer echten Bindungsbildung zwischen dem Nucleophil und dem Carbonyl-C-Atom kommt, sondern ein aktivierter Komplex mit weitverteilter Ladung durch das dipolare DMSO stabilisiert wird und dann zu **21**–**26** abreagiert.

Wir danken der *Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Mettler-Gerät FP 1 gemessen. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 125, die NMR-Spektren, wenn nicht anders angegeben, am Varian AR-60 mit TMS als innerem Standard, die Massenspektren mit einem Varian M-66 aufgenommen.

Alle dargestellten Verbindungen wurden dünnschichtchromatographisch oder mit einem Perkin-Elmer-Fraktometer F 6-4 auf Reinheit bzw. Zusammensetzung untersucht.

Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faßb.

## Darstellung der $\beta$ -Tosyloxy-aldehyde 1–6

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* 1.0 Mol des jeweiligen  $\beta$ -Hydroxy-aldehyds, in wenig absol. Pyridin gelöst, werden zu einer Lösung von 1.1 Mol *p*-Toluolsulfochlorid in 4 Mol absol. Pyridin unter Eiskühlung langsam zugegotropft. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemp. wird auf Eis gegossen und dreimal mit Äther (bzw. bei **4**–**6** mit Methylenechlorid) extrahiert.

<sup>14)</sup> A. J. Parker, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **16**, 163 (1962).

<sup>15)</sup> J. Dostrowski und E. D. Hughes, J. chem. Soc. [London] **1946**, 157.

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)*<sup>3)</sup>, Schmp. 62.5° (Lit.<sup>3)</sup>: Schmp. 61.3°).

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

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

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

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

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

#### Umsetzung der $\beta$ -Tosyloxy-aldehyde **1**–**6** mit KCN

##### a) In DMSO

*Allgemeine Arbeitsvorschrift*: 80 mMol  $\beta$ -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.<sub>11</sub> 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 (CHCl<sub>3</sub>): 2230, 980, 940/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): HC–O s  $\tau$  5.05 (1), CH<sub>2</sub>–O AB-Spektrum 5.55, 5.60 (2) ( $J_{AB} = 6$  Hz), CH<sub>3</sub> s 8.53 (3), CH<sub>3</sub> s 8.59 (3).

*3,3-Diäthyl-2-cyan-oxetan* (**8**): Aus **2**. Ausb. 79%, Sdp.<sub>14</sub> 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 (CHCl<sub>3</sub>): 2240, 980/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): HC–O s  $\tau$  5.00 (1), CH<sub>2</sub>–O AB-Spektrum 5.54, 5.64 (2) ( $J_{AB} = 6$  Hz), CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub> q 8.09 (2) ( $J = 7.5$  Hz), CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub> q 8.20 (2) ( $J = 7.5$  Hz), CH<sub>3</sub> t 9.10 (3) ( $J = 7.5$  Hz), CH<sub>3</sub> t 9.11 (3) ( $J = 7.5$  Hz).

*3-Äthyl-3-butyl-2-cyan-oxetan* (**9**): Aus **3**. Ausb. 85%, Sdp.<sub>0.01</sub> 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 (CHCl<sub>3</sub>): 2230, 980, 930/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): HC–O d  $\tau$  5.19 (1) ( $J = 1.5$  Hz), CH<sub>2</sub>–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).

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

<sup>17)</sup> 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.<sub>0.05</sub> 65–75° (Kugelrohr).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO (187.2) Ber. C 77.00 H 6.95 N 7.48 Gef. C 76.53 H 7.10 N 7.36

IR (CHCl<sub>3</sub>): 2215, 1600, 990, 955/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> s τ 2.50 (5), CH<sub>2</sub>–O AB-Spektrum 5.33, 5.71 (2) (*J*<sub>AB</sub> = 6 Hz), CH<sub>3</sub> s 8.40 (3), CH<sub>3</sub> 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.<sub>0.05</sub> 70–85° (Kugelrohr).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO (173.2) Ber. C 76.30 H 6.35 N 8.09 Gef. C 77.36 H 6.57 N 8.39

IR (CCl<sub>4</sub>): 2220, 1605, 1490, 980, 945/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): s. S. 3608.

Z-**11** als 2. Fraktion, zu 35% im Gemisch enthalten. Sdp.<sub>0.05</sub> 85–90° (Kugelrohr).

Gef. C 76.75 H 6.50 N 8.27

IR (CCl<sub>4</sub>): 2240, 1605, 1495, 980/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): s. S. 3608.

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

1.1-Diphenyl-äthylen (**12**): Aus **5**. Ausb. 73%, Sdp.<sub>0.06</sub> 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.<sub>11</sub> 60–70° (Kugelrohr).

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (143.2) Ber. C 58.70 H 9.10 N 9.80 Gef. C 58.83 H 9.09 N 9.60

IR (CCl<sub>4</sub>): 3300, 1665, 1095, 990, 955/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): NH s (breit) τ 2.18 (1), CH–O s 5.34 (1), CH<sub>2</sub>–O AB-Spektrum 5.59, 5.77 (2) (*J*<sub>AB</sub> = 5.5 Hz), O–CH<sub>3</sub> s 6.19 (3), CH<sub>3</sub> s 8.61 (3), CH<sub>3</sub> s 8.89 (3).

3.3-Dimethyl-oxetan-carbonsäure-(2)-monohydrat (**15**·H<sub>2</sub>O): 2.5 g **14** werden mit 25 ccm Wasser und 7.5 g Ba(OH)<sub>2</sub> 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°.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (148.2) Ber. C 48.60 H 8.11 Gef. C 49.28 H 8.17

NMR (CDCl<sub>3</sub>): OH s (breit) τ 2.8 (3), CH–O s 5.12 (1), CH<sub>2</sub>O AB-Spektrum 5.53, 5.63 (2) (*J*<sub>AB</sub> = 5.5 Hz), CH<sub>3</sub> s 8.56 (3), CH<sub>3</sub> s 8.73 (3).

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

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (144.2) Ber. C 58.30 H 8.34 Gef. C 57.87 H 8.62

IR (CHCl<sub>3</sub>): 1760, 1725, 990, 960/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): CH–O s τ 5.38 (1), CH<sub>2</sub>–O s 5.77 (2), O–CH<sub>3</sub> s 6.28 (3), CH<sub>3</sub> s 8.60 (3), CH<sub>3</sub> s 8.88 (3).

3.3-Dimethyl-2-aminomethyl-oxetan (**17**): Zu einer Lösung von 0.8 g (21 mMol) LiAlH<sub>4</sub> 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.<sub>14</sub> 90–100° (Kugelrohr).



*p*-Toluolsulfonsäureamid: Schmp. 72.3°.

IR (CCl<sub>4</sub>): 3270, 1600, 1165, 960/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): 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), CH<sub>2</sub>–O AB-Spektrum 5.79, 5.92 (2) (*J*<sub>AB</sub> = 5.5 Hz), CH<sub>2</sub>–N dd 6.95 (2) (*J*<sub>1</sub> = *J*<sub>2</sub> = 6 Hz), CH<sub>3</sub> s 7.59 (3), CH<sub>3</sub> s 8.76 (3), CH<sub>3</sub> 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. NH<sub>3</sub> 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 eingeeengt und destilliert. Ausb. 2.52 g (29%), Sdp.<sub>11</sub> 50–60° (Kugelrohr).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O (110.1) Ber. C 76.40 H 9.10 Gef. C 75.99 H 9.16

IR (CCl<sub>4</sub>): 3300, 2120, 970, 945/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): CH–O d τ 5.01 (1) (*J* = 2 Hz), CH<sub>2</sub>–O AB-Spektrum 5.65, 5.75 (2) (*J*<sub>AB</sub> = 6 Hz), C≡CH d 7.19 (1) (*J* = 2 Hz), CH<sub>3</sub> s 8.66 (3), CH<sub>3</sub> 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, eingeeengt und destilliert. Ausb. 0.98 g (80%), Sdp.<sub>40</sub> 40–50° (Kugelrohr).

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O (112.2) Ber. C 75.00 H 10.70 Gef. C 75.65 H 10.23

IR (CCl<sub>4</sub>): 3080, 3010, 1635, 975, 925/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): CH=CH<sub>2</sub> m τ 3.8–4.3 (1), m 4.6–5.0 (2), CH–O dt 5.34 (1) (*J*<sub>1</sub> = 6 Hz, *J*<sub>2</sub> = 1.5 Hz), CH<sub>2</sub>–O AB-Spektrum 5.78, 5.98 (2) (*J*<sub>AB</sub> = 5.5 Hz), CH<sub>3</sub> s 8.75 (3), CH<sub>3</sub> 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.<sub>0.02</sub> 120°. Das Destillat ist noch verunreinigt und wird an Kieselgel mit Petroläther und 20% Äther chromatographiert. Schmp. 180–182° (Einschlußröhrchen), sublimiert oberhalb 130°.

C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub> (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 (CCl<sub>4</sub>): CH<sub>2</sub>–O AB-Spektrum τ 6.57, 6.89 (6) (*J* = 11 Hz), CH–O s 6.88 (3), CH<sub>3</sub> s 8.90 (9), CH<sub>3</sub> s 9.24 (9).

MS: M<sup>+</sup> 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 MgSO<sub>4</sub> 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.<sub>0.02</sub> 80–90°.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (178.2) Ber. C 74.10 H 7.86 Gef. C 74.25 H 7.63

IR (CCl<sub>4</sub>): 1730, 1600, 1050/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): CH—O s  $\tau$  0.44 (1), Phenylring m 2.7–3.3 (5), CH<sub>2</sub>—O s 6.11 (2), 2 CH<sub>3</sub> 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.<sub>15</sub> 65–75°.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>OS (132.2) Ber. C 54.60 H 9.09 S 24.21 Gef. C 54.93 H 9.13 S 24.35

IR (CCl<sub>4</sub>): 2700, 1725/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): CHO s  $\tau$  0.51 (1), CH<sub>2</sub>—S s 7.38 (2), CH<sub>3</sub>—S s 7.90 (3), 2 CH<sub>3</sub> 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.<sub>0.05</sub> 80–90°.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>OS (194.3) Ber. C 68.00 H 7.22 S 16.50 Gef. C 68.22 H 7.31 S 16.51

IR (CHCl<sub>3</sub>): 2710, 1720, 1580/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): CHO s  $\tau$  0.57 (1), Phenylring m 2.6–2.9 (5), CH<sub>2</sub>—S s 6.90 (2), 2 CH<sub>3</sub> 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.<sub>80</sub> 60–70°.

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>BrO (165.0) Ber. C 36.40 H 5.45 Br 48.40 Gef. C 36.82 H 5.61 Br 48.73

IR (CCl<sub>4</sub>): 2700, 1735/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): CHO s  $\tau$  0.56 (1), CH<sub>2</sub> s 6.59 (2), 2 CH<sub>3</sub> s 8.79 (6).

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

3-Azido-2,2-dimethyl-propanal-(1) (25): Mit NaN<sub>3</sub> bei 50°. Ausb. 64%, Sdp.<sub>15</sub> 60–75°.

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O (127.1) Ber. C 47.20 H 7.09 N 33.10 Gef. C 46.74 H 7.16 N 33.26

IR (CCl<sub>4</sub>): 2700, 2100, 1730/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): CHO s  $\tau$  0.54 (1), CH<sub>2</sub> s 6.62 (2), 2 CH<sub>3</sub> 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.<sub>12</sub> 85–100°.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (144.2) Ber. C 58.40 H 8.33 Gef. C 56.37 H 7.46

(Analysenwerte durch Luftyoxidation verfälscht)

IR (CCl<sub>4</sub>): 2700, 1740, 1230/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): CHO s  $\tau$  0.54 (1), CH<sub>2</sub>—O s 5.95 (2), CH<sub>3</sub>CO s 8.00 (3), 2 CH<sub>3</sub> s 8.92 (6).

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

NMR (CCl<sub>4</sub>): CO<sub>2</sub>H s  $\tau$  -0.18 (1), CH<sub>2</sub>—O s 5.92 (2), CH<sub>3</sub>CO s 7.98 (3), 2 CH<sub>3</sub> s 8.76 (6).

2,2-Dimethyl-4,4-diäthoxycarbonyl-butanal-(1) (27): Mit Kalium-diäthylmalonat bei 130° im Einschlußrohr. Ausb. 43%, Sdp.<sub>0.05</sub> 70–110°.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (244.3) Ber. C 59.00 H 8.19 Gef. C 59.61 H 8.43

IR (CHCl<sub>3</sub>): 2700, 1740, 1725, 1015/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): CHO s τ 0.65 (1), O—CH<sub>2</sub> q 5.86 (4) (*J* = 7 Hz), CH t 6.79 (1) (*J* = 7 Hz), CH—CH<sub>2</sub> d 7.90 (2) (*J* = 7 Hz), CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub> t 8.73 (6) (*J* = 7 Hz), 2 CH<sub>3</sub> s 8.94 (6).

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

Methyl-neopentyl-sulfid (30): Analog aus Neopentyl-tosylat (29) mit KSCCH<sub>3</sub> bei 60°. Ausb. 3%.

NMR (CCl<sub>4</sub>): CH<sub>2</sub>—S s τ 7.62 (2), CH<sub>3</sub>—S s 7.93 (3), (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C 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.<sup>18</sup>), Schmp. 40.8° (Lit.<sup>18</sup>): Schmp. 37.8°) und KSCCH<sub>3</sub> bei 45°. Ausb. 47%, Sdp.<sub>0.05</sub> 70—80°.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>OS (174.2) Ber. C 62.10 H 10.35 S 18.40 Gef. C 62.53 H 10.51 S 18.50

IR (CCl<sub>4</sub>): 2715, 1725/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): CHO s τ 0.51 (1), CH—S q 7.20 (1) (*J* = 7 Hz), CH<sub>3</sub>—S s 7.94 (3), CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub> q 8.35 (4) (*J* = 6 Hz), CH<sub>3</sub>—CH d 8.79 (3) (*J* = 7 Hz), CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub> 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.<sub>0.05</sub> 75—85°.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (214.3) Ber. C 61.60 H 8.41 Gef. C 61.65 H 8.39

IR (CHCl<sub>3</sub>): 3600, 3550—3300, 1700, 1665, 1610, 1075/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): q τ 5.75 (2) (*J* = 7 Hz), m 5.96 (1), AB-Spektrum 6.11, 6.37 (2) (*J*<sub>AB</sub> = 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).

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (186.2) Ber. C 58.10 H 7.53 Gef. C 58.11 H 7.85

IR (CHCl<sub>3</sub>): 3590, 3400—3100, 2700—2500, 1665, 1590, 1075/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): CO<sub>2</sub>H + OH s τ 2.76 (2), CH—O s (breit) 5.94 (1), AB-Spektrum 6.10, 6.30 (2) (*J*<sub>AB</sub> = 11 Hz), CH<sub>3</sub> s 7.70 (3), CH<sub>3</sub> s 8.96 (3), CH<sub>3</sub> 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).

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (224.3) Ber. C 69.60 H 8.93 Gef. C 69.99 H 8.51

IR (CHCl<sub>3</sub>): 3600, 3550—3300, 1640, 1615, 1050, 1030/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): m τ 5.83 (1), AB-Spektrum 6.12, 6.32 (2) (*J*<sub>AB</sub> = 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.

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