

FRAGMENTIERUNGSREAKTIONEN AN CARBONYLVERBINDUNGEN MIT
 β -STÄNDIGEN ELEKTRONEGATIVEN SUBSTITUENTEN, VIII (1)

REAKTION KOMPLEXER HYDRIDE MIT β -TOSYLOXYALDEHYDEN

F. Nerdel, H. Kaminski und D. Frank

Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie
Technische Universität Berlin

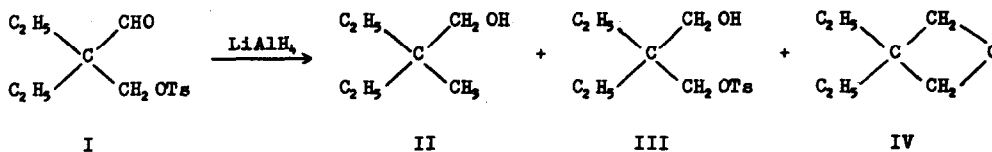
(Received in Germany 11 August 1967)

Während β -Jodaldehyde und quartäre Salze von β -Aminoaldehyden bei der Solvolyse mit Alkoholat in Alkohol in einer Fragmentierungsreaktion die entsprechenden Olefine in hohen Ausbeuten liefern (2), werden bei der gleichen Solvolyse der Sulfonsäure-ester von β -Hydroxyaldehyden bzw. -ketonen cyclische viergliedrige Acetale, nämlich 2-Alkoxy-oxetane gebildet (3).

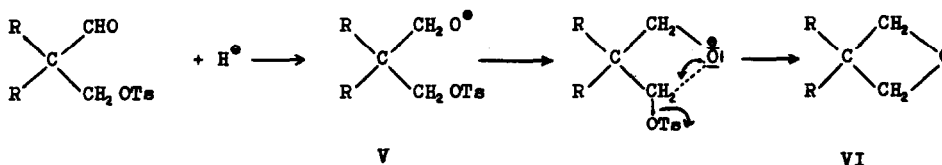
Bei der Einwirkung von reduzierenden Agentien, besonders komplexen Hydriden, auf β -ständig elektronegativ substituierte Aldehyde erhielten wir nun in meist glatter Reaktion und guten Ausbeuten in 2-Stellung unsubstituierte Oxetane. Dagegen beobachtete W. Kraus (4) bei der Umsetzung von 4-Tosyloxy-1-methyl-bicyclo[2.2.2]-octanon-(2) mit LiAlH_4 eine reduktive Fragmentierung zum 1-Hydroxymethyl-1-methyl-4-methylen-cyclohexan. Offensichtlich ist dies eine Ausweichreaktion des primär gebildeten Alkoholat-Ions, da eine Oxetan-Bildung aus sterischen Gründen hier unmöglich ist.

Wir haben verschiedene, einfach gebaute offenkettige Carbonylverbindungen, besonders 2-Tosyloxymethyl-2-äthyl-butanol (I), reduziert und die Reaktionsprodukte bestimmt. Bei der Einwirkung von molaren Mengen LiAlH_4 auf I bei -5° in Aether wurde nach

2 Stunden fast quantitativ 2-Methyl-2-äthyl-butanol-(1) (II) (NMR (5): δ 6.77 (2), δ 6.95 (1), η 8.75 (4), τ 9.22 (6), δ 9.25 τ (3);) isoliert. Mit 0.25 Äquivalent LiAlH_4 bildeten sich nach zweistündigem Kochen in Äther und üblicher Aufarbeitung etwa 40 % II und 60 % 2-Tosyloxymethyl-2-äthyl-butanol-(1) (III) (NMR: δ 2.0-2.6 (4), δ 6.22 (2), δ 6.71 (2), δ 7.42 (1), δ 7.60 (3), η 8.79 (4), τ 9.28 τ (6).), nach 15 Stunden in siedendem Tetrahydrofuran dagegen neben II und III 20 % 3,3-Di-äthylloxetan (IV) (Sdp.₁₂ 33-35°, IR: 985/cm (sehr stark), NMR: δ 5.79₅ (4) (etwa 2 Hz breit), dq 8.32₅ (4) ($J_1 = 7$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz), τ 9.15 τ (6) ($J = 7$ Hz).).



Daraus ergibt sich, daß die Hydrid-Uebertragung auf den Ausgangsaldehyd schnell, die Cyclisierung des Alkoholats V nach einer $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion aber wesentlich langsamer vonstatten gehen muß.

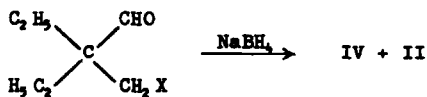


Bei Verwendung des selektiven Reduktionsmittels Lithium-[tri-tert.-butoxy]-aluminiumhydrid (6) wurden fast 40 % IV erhalten. II konnte nicht mehr nachgewiesen werden.

Am besten verlief die Reaktion mit NaBH_4 . I wurde mit einem 30-proz. molaren Ueberschuß NaBH_4 in absolutem Äthanol 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren der Hauptmenge des Äthanol und Aufarbeitung mit Wasser/Äther wurden 72 % IV erhalten. Daneben bildeten sich 3 % II und 15 % III, von denen aber

destillativ glatt getrennt werden konnte. Ebenso gut konnte Isopropanol als Lösungsmittel verwendet werden, während Acetonitril IV und II etwa 1 : 1 ergab.

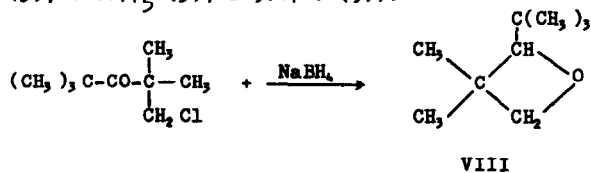
2-Jodmethyl-(VIIa) und 2-Brommethyl-2-äthyl-butanol (VIIb) lieferten mit NaBH_4 ebenfalls ein Gemisch von IV und II, dessen Zusammensetzung je nach Lösungsmittel von 3 : 1 bis 1 : 10 schwankte.



VIIa : X = J

VIIb : X = Br

Aus 2.2-Diphenyl-3-tosyloxy-propanal (leicht zugänglich durch Tosylierung des aus Diphenylacetaldehyd und Formaldehyd erhältlichen Aldols) wurde nach der NaBH_4 -Methode 3.3-Diphenyloxetan (VI : R = C_6H_5) in 9 % Ausbeute erhalten (Schmp. 92-93°, IR: 1600, 1490, 985/cm, NMR: δ 2.7-2.9 (10), τ 4.79 τ (4)). Chlorpivalon (7) ergab in Aethanol, Isopropanol oder Acetonitril 2-tert.-Butyl-3.3-dimethyloxetan (VIII) in über 90 % Ausbeute (IR: 980/cm, NMR: AB-System τ_A 5.90, τ_B 6.08 (J = 5 Hz), δ 6.09 (1), δ 8.72₅ (3), δ 8.77₅ (3), δ 9.07 τ (9)).



Schließlich ist es auch möglich, mit Al-isopropylat I zu IV reduktiv zu cyclisieren. Die Ausbeute betrug allerdings nach 15stündigem Kochen unter sorgfältigem Abdestillieren des gebildeten Acetons nur 17 %.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN:

1. VII. Mitteilung: F. Nerdel, D. Frank, K. Gerner und W. Metasch, Tetrahedron Letters (London), in Druck.
2. F. Nerdel, D. Frank und H.-J. Lengert, Chem. Ber. 98, 728 (1965).
3. J. Jančulev, F. Nerdel, D. Frank und G. Barth, Chem. Ber. 100, 715 (1967).
4. W. Kraus, Angew. Chem. 78, 335 (1966).
5. Alle NMR-Spektren mit Varian A-60 in CDCl₃ und TMS als innerem Standard.
6. H.C. Brown und R.F. McFarlin, J. Amer. chem. Soc. 78, 252 (1956).
7. F. Nerdel und U. Kretzschmar, Liebigs Ann. Chem. 688, 61 (1965).