

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

ZUR REAKTION NUCLEOPHILER AGENTIEN MIT β-TOSYLOXY-ALDEHYDEN

F. Nerdel, P. Weyerstahl und K. Lucas

Technische Universität Berlin

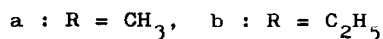
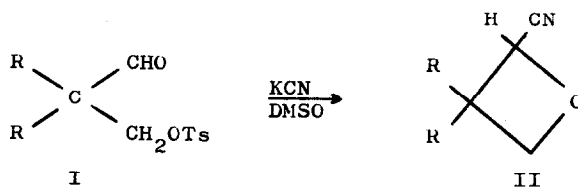
Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie

(Received in Germany 8 October 1968; received in UK for publication 14 October 1968)

β-Jodaldehyde und quartäre Salze von β-Aminoaldehyden geben mit RO^{\ominus} in einer Fragmentierungsreaktion in hohen Ausbeuten die entsprechenden Olefine (2), während bei der gleichen Reaktion Sulfonsäureester von β-Hydroxy-aldehyden bzw. -ketonen cyclische, viergliedrige Acetale, 2-Alkoxy-oxetane, bilden (3).

Beim Übergang von RO^{\ominus} zu anderen nucleophilen Agentien wie RS^{\ominus} , CN^{\ominus} , SCN^{\ominus} , $(ROOC)_2CH^{\ominus}$ usw. erhielten wir mit verschiedenen substituierten β-Tosyloxy-aldehyden Reaktionsprodukte, die entweder durch Cyclisierung oder durch Neopentyl-Substitution entstanden waren.

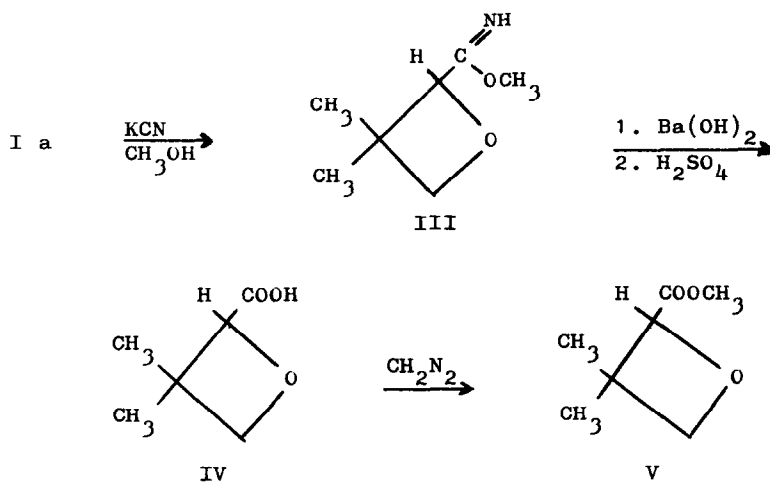
Durch Erhitzen von 2-Methyl-2-tosyloxymethyl-propanal (I a) mit Kaliumcyanid in DMSO auf 50° wurde in 58 % Ausbeute 2-Cyano-3.3-dimethyloxetan (II a) (IR (4): 2215 vw, 980 vs, 940 s; NMR (5): s 5.05 (1), AB-Spektrum 5.55, 5.60₅ (J = 6 Hz), s 8.53 (3), s 8.59 τ (3)) isoliert (6).



Ebenso ergab 2-Äthyl-2-tosyloxymethyl-pentanal (I b) 79 % 2-Cyano-3,3-diäthyl-oxetan (II b); IR: 2240 vw, 980 vs; NMR: s 5.00 (1), AB-Spektrum 5.58, 5.69 (J = 5.8 Hz), q 8.09 (J = 7.4 Hz) (2), q 8.20 (J = 7.4 Hz) (2), t 9.103 (J = 7.4 Hz) (3), t 9.110 τ (J = 7.4 Hz) (3). Spinenkoppelung zeigt, daß die CH₂-Protonen der beiden Äthylgruppen auch untereinander nicht völlig gleichwertig sind, die beiden scheinbaren Quartetts also ein Spektrum höherer Ordnung darstellen.

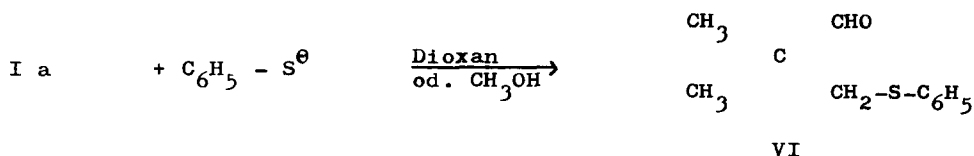
Nebenprodukte, die durch Fragmentierung oder Neopentyl-Substitution entstanden sein könnten, wurden nicht gefunden. Mit dieser glatten Reaktion dürfte eine Reihe von Oxetanen, die in α-Stellung funktionelle Gruppen tragen, leicht zugänglich geworden sein. Leroux (7), der γ- und δ-Halogenketone mit CuCN zu α-Cyano-tetrahydrofuranen bzw. -pyranen umgesetzt hat, versuchte vergeblich, diese Reaktion auf β-Halogenketone zu übertragen. Er erhielt lediglich β-Eliminierung, wobei diese Reaktion durch die Anwesenheit von α-ständigen H-Atomen begünstigt war.

Wurde unsere Reaktion statt in einem aprotischen Lösungsmittel in CH₃OH durchgeführt, so wurde kein II, sondern in 47 % Ausbeute 3,3-Dimethyl-oxetan-carboximidsäure-(2)-methylester (III) (IR: 3300, 1665, 1095, 1060, 992, 955; NMR: s (breit) 2.18 (1), s 5.34 (1), AB-Spektrum 5.59₅, 5.77 (J = 5.5 Hz), s 6.19 (3), s 8.61 (3), s 8.89 τ (3)) isoliert, der durch Addition von CH₃OH an die offenbar sehr reaktionsfähige Nitrilgruppe von II gebildet wurde.



Der gegen Hydrolyse bemerkenswert stabile Iminoester III wurde mit Ba(OH)_2 und nachfolgend mit H_2SO_4 in die äußerst wasserlösliche 3,3-Dimethyl-oxetan-carbonsäure-(2) (IV) (NMR: s (breit) 2.8 (1), s 5.12 (1), AB-Spektrum 5.53, 5.63 ($J = 5.5$ Hz), s 8.56 (3), s 8.73 τ (3)) überführt. IV gab mit CH_2N_2 glatt den Ester V (IR: 1760, 1725, 990; NMR: s 5.38 (1), s 5.78 (2), s 6.29 (3), s 8.60 (3), s 8.88 τ (3)). Weitere Versuche zur Reaktionsfähigkeit der α -funktionellen Oxetane werden zur Zeit durchgeführt.

Bei der Reaktion des β -Tosyloxyaldehyds I a mit Natriumthiophenolat greift dagegen das Nucleophil nicht mehr an der Carbonyl-Gruppe an, sondern substituiert ausschließlich die neopentyl-ständige Tosylatgruppe. Trotz sorgfältiger Aufarbeitung wurde lediglich 3-Phenylthio-2,2-dimethyl-propanal (VI) (IR: 1723, 1580; NMR: s 0.58 (1), m 2.77 (5), s 6.90 (2), s 8.83 (6)) in 49 % Ausbeute neben unverändertem Ausgangsmaterial isoliert.



Zur Reaktion anderer nucleophiler Agentien können noch keine abgeschlossenen Ergebnisse mitgeteilt werden.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

1. XII. Mitteilung: F.Nerdel, G.Barth, D.Frank und P.Weyerstahl, Chem.Ber., im Druck.
2. F.Nerdel, D.Frank und H.-J.Lengert, Chem.Ber. 98, 728 (1965).
3. F.Nerdel, D.Frank, H.-J.Lengert und P.Weyerstahl, Chem.Ber. 101, 1850 (1968).
4. Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer 125 in CHCl_3 .
5. Varian A-60 in CDCl_3 mit TMS als innerem Standard.
6. Von allen neuen Verbindungen wurden Elementaranalysen angefertigt, die sämtlich befriedigende Werte ergaben.
7. Y.Leroux, Bull.Soc.chim.France 1968, 344.