

REAKTIONEN VON α -CHLOR-ACETALDEHYD-N-CYCLOHEXYL-NITRON
MIT UNGESÄTTIGTEN ÄTHERN

Shimon Shatzmiller

Department of Chemistry der Universität Tel-Aviv, Israel

Richard Neidlein

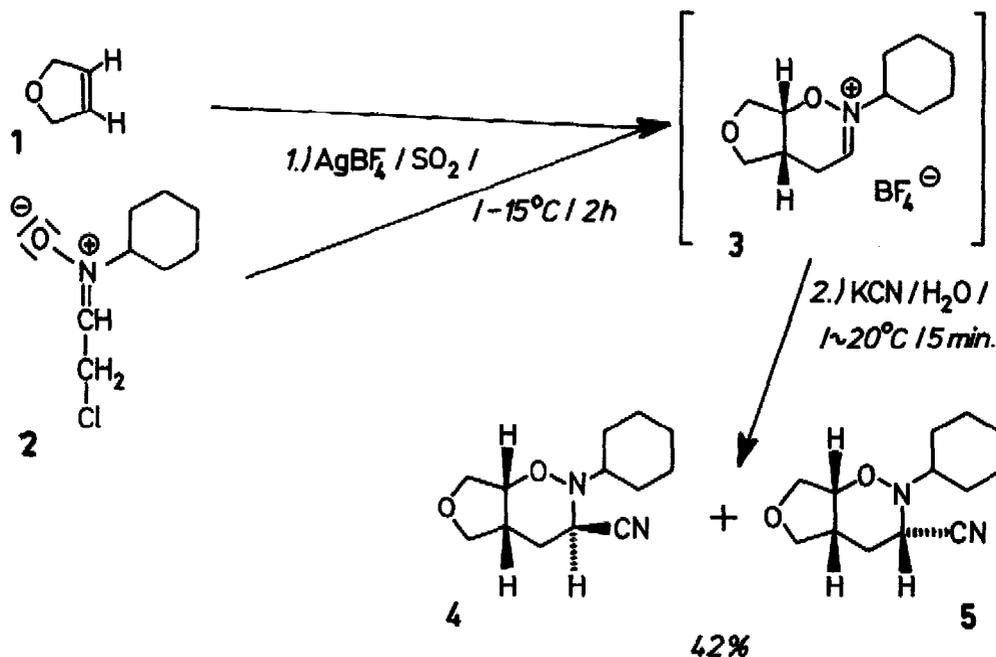
Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

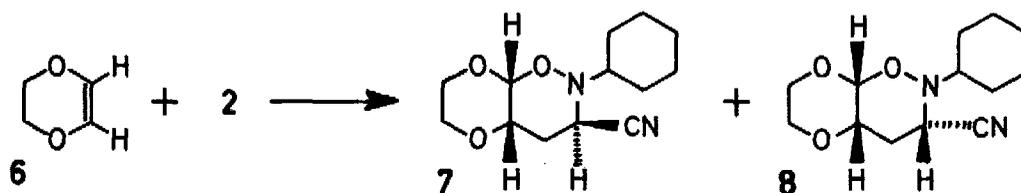
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg, Germany

(Received in Germany 16 September 1976; received in UK for publication 4 October 1976)

Die Reaktionen von α -Chlor-nitronen mit Olefinen verläuft in Abhängigkeit von den Substitutionsgegebenheiten hauptsächlich unter Cycloaddition oder Substitution an die Doppelbindung¹⁾. In Fortführung unserer Untersuchungen über 1,4-Dioxen²⁾ interessierte das Reaktionsverhalten von α -Chlor-nitronen gegenüber olefinischen Doppelbindungen in heterocyclischen Molekülsystemen.

So setzte sich 2,5-Dihydrofuran (1) mit α -Chlor-acetaldehyd-N-cyclohexyl-nitron (2) in Gegenwart von Silber tetrafluoroborat in flüssigem Schwefeldioxid als Lösungsmittel unter Cycloaddition zu dem nicht isolierten Zwischenprodukt 3 um, welches seinerseits nach Entfernen des SO_2 und Erwärmen auf Raumtemperatur mit 20 proz. wässriger KCN - Lösung zu einem 1 : 1 - Gemisch der beiden Nitrilisomeren 4 sowie 5 in 42 proz. Ausbeute abreagierte.





1,4-Dioxen (6) reagierte mit 2 unter den analogen Bedingungen zu einem 1 : 1 Gemisch der beiden Nitrilisomeren 7 und 8 in 38 Proz. Ausbeute. In beiden Fällen konnten trotz sorgfältiger chromatographischer Trennungen keine Doppelbindungssubstitutionsprodukte nachgewiesen werden.

Die Umsetzung von 2H, 3,4-Dihydropyran hingegen führte mit 2 - trotz mehrfacher Variation der Reaktionsbedingungen - weder zu Cycloadditionsprodukten entsprechend den obigen Reaktionsgleichungen noch zu Substitutionsprodukten an der olefinischen Doppelbindung des Enolethers.

Diese Arbeit wurde unterstützt von der Israelischen Akademie der Wissenschaften, Jerusalem, sowie von der Max-Planck-Gesellschaft, die Autoren danken hierfür sehr herzlich, insbesondere für die Gewährung eines Minerva-Stipendiums (Sh. Sh.), Herrn Chemielaborant H. Durban für experimentelle Mithilfe.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- 1) Sh. Shatzmiller, P. Gyax, D. Hall und A. Eschenmoser, Helv. Chim. Acta **56**, 2961 (1973)
- 2) Sh. Shatzmiller, R. Neidlein und B. Deppisch, Liebigs Ann. Chem. i. Druck
- 3) Ausgewählte Daten der neuen Verbindungen:

Nr.	Schmp. (°C)	IR (cm ⁻¹) (KBr)	¹ H-NMR (δ , ppm, CDCl ₃)	Rf-Werte (Al ₂ O ₃ -neutral, Benzol/n-Hexan 1:1)
4	77-78	2240	4,43 tripl. Doublett, J _t =3,2 Hz J _d =1,5 Hz (1 H); 2,8 m, (1 H)	O, 5
5	70-71	2250	4,58 tripl. Doublett, J _t =5,1 Hz J _d =4 Hz, (1 H); 2,82 m, (1 H)	O, 6
7	90-91	2240	4,78 d, J=0,5 Hz, 2,87 m (1 H)	O, 35
8	68-69	2260	4,85 d, J=1,8 Hz, 2,98 m (1 H)	O, 4

Sämtliche neuen Verbindungen lieferten zutreffende Elementaranalysen und in den Massenspektren die entsprechenden Molpeaks.