

POLARE ÄTHYLENE II †

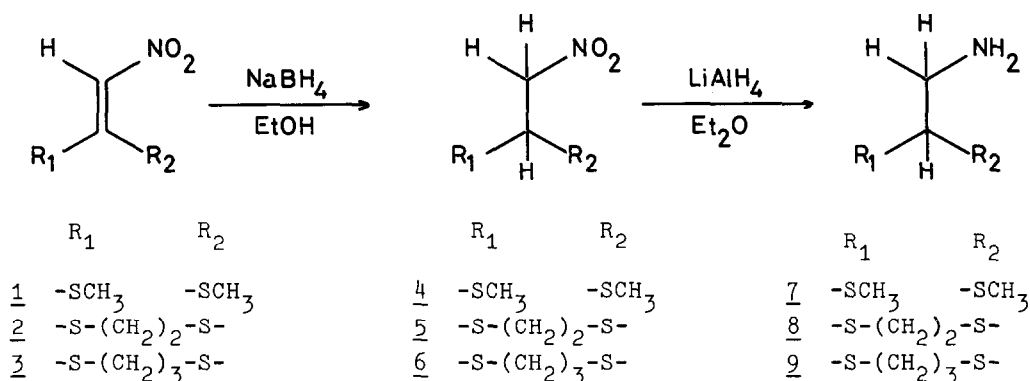
DIE SYNTHESE VON NITRO- UND AMINO-ACETALDEHYDDITHIOACETALEN

Helmut Hamberger*, Peter Stütz und Gerhard Schulz

Sandoz Forschungsinstitut GmbH., A-1230 Wien, Brunnerstraße 59

(Received in Germany 11 July 1977; received in UK for publication 26 August 1977)

Wir fanden, daß das Hydridion des Natriumborans unter bestimmten Bedingungen an die Nitroketenmercaptale 1-3 addiert. Die bisher bei nukleophilen Additionen an derartige Systeme beobachtete¹⁻⁴ Eliminierung von Mercaptan unterbleibt dabei offenbar aufgrund der Schwerlöslichkeit der primär auskristallisierenden Natriumnitronate.



Vorsichtige Protonierung dieser Natriumsalze in wässriger Lösung führt in guten Ausbeuten zu der neuen Substanzklasse der Nitroacetaldehyddithioacetale 4-6.

PROD.	AUSB.	KP (10 ⁻⁴ Torr)	NMR (CDCl ₃) A ₂ B System	IR (CH ₂ Cl ₂)
<u>4</u>	33%	110°C	$\nu_A 4.64, \nu_B 4.37, J_{AB} 8 \text{ Hz}$	1550, 1370
<u>5</u>	74%	150°C	$\nu_A 4.54, \nu_B 5.08, J_{AB} 7 \text{ Hz}$	1550, 1370
<u>6</u>	82%	160°C	$\nu_A 4.85, \nu_B 4.50, J_{AB} 8 \text{ Hz}$	1560, 1375

Nach ersten Experimenten ergeben sich aus den Verbindungen 4-6 weitere neue Synthesebausteine. So zum Beispiel erreicht man mit vier bis fünf Moläquivalenten LiAlH_4 in Diäthyläther eine glatt verlaufende Reduktion der Nitrogruppe von 4-6, womit erstmals Aminoacetaldehyddithioacetale 7-9 zugänglich wurden.

PROD.	AUSB.	KP.† 10^{-4} Torr	NMR (CDCl_3) A_2B - System
<u>7</u>	61%	110°C	v_A 2.93, v_B 3.62, J_{AB} 7 Hz.
<u>8</u>	88%	110°C	v_A 2.85, v_B 4.50, J_{AB} 6.5 Hz.
<u>9</u>	75%	115°C	v_A 3.04, v_B 3.92, J_{AB} 7 Hz.

+) Kugelrohrdestillation, Temperaturangabe = Badtemperatur.

Massen- bzw. IR-Spektren und Analysen stehen mit den Strukturen im Einklang.

Die Frage, inwiefern diesen neuen Acetaldehyddithioacetalen 4-9 eine synthetische Bedeutung als umgepolte Carbonylreagenzien zukommt, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Darstellung von Nitroacetaldehydpropylendithioacetal 6 :

50.7 g (0.286 Mol) 3⁵ in 900 ml Äthanol suspendiert, versetzt man bei 18°C in Portionen mit 16.2 g (0.428 Mol) NaBH_4 . Nach 40 Min. nutschts man ab, löst den Rückstand in Wasser und bringt bei 0°C mit verd. CH_3COOH auf pH 6. Nach Extraktion mit Äther und Destillation im Kugelrohr bei 160°C/ 10^{-4} Torr erhält man 42.3 g (82% d.Th.) analysenreines 6.

Darstellung von Aminoacetaldehydpropylendithioacetal 9 :

Zu einer Suspension von 10.6 g (0.279 Mol) LiAlH_4 in 1 l Diäthyläther tropft man 10.0 g (5.5 mMol) 6 gelöst in 50 ml Diäthyläther. Man kocht hierauf 60 Min. unter Rückfluß, zersetzt mit Wasser und destilliert im Kugelrohr bei 10^{-4} Torr, Bad 115°C, Ausbeute 6.3 g (75% d.Th.) analysenreines 9.

† Diese Reihe ist Prof. R.B. Woodward zum sechzigsten Geburtstag gewidmet.

1. R.Gompper und H.Schäfer, Chem. Ber., 100, 591, 1967.
2. T.Hatada, M.Sone, Y.Tominaga, J.pharm.Soc.Jap., 95, 623, 1975.
3. H.Schäfer und K.Gewald, Z.Chem., 16, 272, 1976.
4. H.Hamberger, H.Reinshagen und G.Schulz, Tetrahedron Letters, in Vorbereitung
5. Diese Verbindung wurde analog 1.) aus nitrodithioessigsäurem Kalium und 1,3 Dibrompropan erhalten, Smp. 71°C, NMR (CDCl_3) 7.50 ppm (S, 1, H-1).

Frau O. Hoffmann sowie den Herren G. Sigmund, E. Tomantschger, G. Krumpschmid und F. Müller danken wir für die ausgezeichnete experimentelle Mitarbeit.