

Friedrich Nerdel, Dieter Frank, Hans-Joachim Lengert¹⁾ und Peter Weyerstahl

Fragmentierungsreaktionen an Carbonylverbindungen mit β -ständigen elektronegativen Substituenten, IX^{*)}

2-Alkoxy-oxetane aus β -Tosyloxy-aldehyden

Aus der Technischen Universität Berlin, Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie (Eingegangen am 7. Dezember 1967)

Die alkalische Solvolyse der β -Tosyloxy-aldehyde **3a—e** in absoluten Alkoholen ergibt als Hauptprodukte die 2-Alkoxy-oxetane **5a—e** und **i—o**, die thermisch oder katalytisch in die entsprechenden Enoläther **6** und Formaldehyd zerfallen. Fragmentierung zu den Olefinen **4a—e** tritt nur untergeordnet auf. Bei den aromatisch substituierten β -Tosyloxy-aldehyden **3f** und **g** wird die Fragmentierung zur Hauptreaktion.

In der III. Mitteil.²⁾ beschrieben wir die Reaktion von *p*-substituierten Benzolsulfonsäureestern des 2-Hydroxymethyl-2-äthyl-butanals-(1) mit Alkali, die zu dem Vierringacetal 2-Methoxy-3.3-diäthyl-oxetan und 2-Methoxy-1.1-diäthyl-äthylen führte. Fragmentierung zu 2-Äthyl-buten-(1) trat nur zu maximal 2% auf. Im Gegensatz dazu lieferten β -Jod- und β -Trimethylammonio-aldehyde in guten Ausbeuten die Fragmentierungsprodukte Olefin und Ameisensäure³⁾.

Zur weiteren Untersuchung dieser Reaktion stellten wir uns aus den Aldehyden des Typs **1** durch Kondensation mit Formaldehyd die Aldole **2** und daraus die β -Tosyloxy-aldehyde **3** dar, die mit einer Reihe von Alkoholen alkalisch solvolysiert wurden, wobei neben **2** und **1** die Produkte **4—7** resultierten.

Ausbeuten und Mengenverhältnisse der Reaktionsprodukte **4—7** hingen von den Substituenten R¹, R² und R³, aber auch stark von den Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen ab. Da bei geeigneter Reaktionsführung in den meisten Fällen die 2-Alkoxy-oxetane **5** Hauptprodukte sind, konnte mit der vorliegenden Arbeit der Zugang zu dieser interessanten Klasse cyclischer Acetale⁴⁾ weiter vereinfacht werden.

Darstellung der Ausgangsverbindungen **3a—h**

Die α -verzweigten Aldehyde **1a—g** waren entweder käuflich erhältlich oder nach Literaturvorschriften leicht zugänglich. Ihre Umsetzung mit Formaldehyd in wäßrig-alkalischem

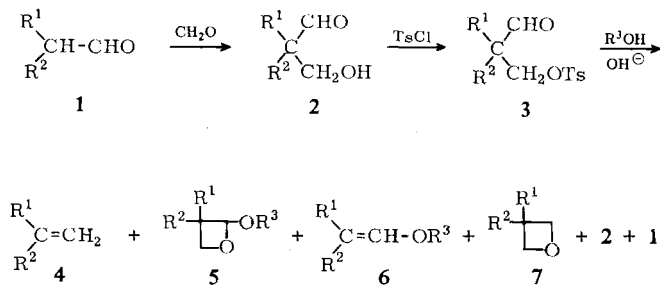
^{*)} VIII. Mitteil.: F. Nerdel und H. Kaminski, Tetrahedron Letters [London] 1967, 4973.

¹⁾ H.-J. Lengert, Dissertat., Techn. Univ. Berlin 1967.

²⁾ III. Mitteil.: J. Jančulev, F. Nerdel, D. Frank und G. Barth, Chem. Ber. 100, 715 (1967).

³⁾ F. Nerdel, D. Frank und H.-J. Lengert, Chem. Ber. 98, 728 (1965).

⁴⁾ ^{4a)} F. Nerdel und U. Kretschmar, Liebigs Ann. Chem. 688, 61 (1965); ^{4b)} F. Nerdel und H. Kressin, ebenda 707, 1 (1967).



	R ¹	R ²	R ³
a	CH ₃	CH ₃	CH ₃
b	CH ₃	C ₃ H ₇	CH ₃
c	CH ₃	C ₉ H ₁₉	CH ₃
d	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃
e	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	CH ₃
f	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃
g	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃
h	CH ₃	CH ₂ OH	CH ₃
i	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
j	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇
k	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ CH
l	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉
m	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₃ C
n	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₁
o	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂
p	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅

Methanol nach *Stiller*⁵⁾ führte zu den β -Hydroxy-aldehyden **2a–g**, wobei die Ausbeuten bei den rein aliphatischen Verbindungen **2a–e** wesentlich höher waren als bei **2f** und **g**. **2h** wurde durch Umsetzung von Propanol mit zwei Äquivalenten Formaldehyd erhalten.

Die Tosylierung der β -Hydroxy-aldehyde **2a–h** erfolgte mit Toluolsulfochlorid in Pyridin unter von uns früher⁶⁾ ausgearbeiteten Bedingungen. Die öligen β -Tosyloxy-aldehyde **3a–h** wurden säulenchromatographisch gereinigt.

Umsetzung der Aldehyde **3a–h** mit methanolischer Kalilauge

Zur Solvolyse wurden die β -Tosyloxy-aldehyde **3a–h** mit Kaliumhydroxid in Methanol etwa 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung mit Wasser/Äther wurde destilliert oder präparativ gaschromatographisch getrennt und mit steigender Retentionszeit folgende Verbindungen isoliert:

⁵⁾ E. T. Stiller, S. A. Harris, J. Finkelstein, J. C. Keresztesy und K. Folkers, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1785 (1940).

⁶⁾ F. Nerdel, D. Frank und H. Marschall, Chem. Ber. **100**, 720 (1967).

- 1) Die Olefine **4** mit etwa 5% Ausbeute, entstanden durch Fragmentierung.
- 2) Die Enoläther **6**, die aus den Vierringacetalen **5** durch thermische oder katalytische Einwirkung in stark wechselnden Ausbeuten gebildet werden.
- 3) Die Ausgangsaldehyde **1**, die neben Formaldehyd durch Retroaldolspaltung der in kleinen Mengen gebildeten β -Hydroxy-aldehyde **2** entstehen. Ihr Anteil beträgt stets < 5%.
- 4) Die Oxetane **7**, die auch nur in wenigen Prozenten vorhanden sind. Ihre Bildung kann man sich durch *Cannizzaro*-Reaktion des Formaldehyds mit den β -Tosyloxy-aldehyden **3** zu β -Tosyloxy-alkoholen erklären, die beim Erhitzen in alkalischer Lösung glatt Oxetane ergeben⁷⁾.
- 5) Die Vierringacetale **5**, im allgemeinen die Hauptprodukte, wenn man während der Reaktion und Aufarbeitung thermische oder katalytische Zersetzung vermeidet.
- 6) Die β -Hydroxy-aldehyde **2**, die möglicherweise durch einfache Substitution der Tosylatgruppe entstehen. Ebenso ist aber eine Hydrolyse der Vierringacetale **5** möglich.

Wurden die Solvolysen in Gegenwart handelsüblicher Siedesteinchen vorgenommen, so sank der Anteil von **5** stark ab und entsprechend höhere Mengen Enoläther **6** wurden isoliert. Die Ursache liegt in der leichten Zersetzlichkeit der Vierringacetale **5** in Gegenwart von Adsorbentien^{4b)}.

Beim Versuch, **5** durch Säulenchromatographie aus dem Reaktionsgemisch abzutrennen, wurden stattdessen β -Hydroxy-aldehyde **2** isoliert. Durch Erhitzen von **5** mit saurer, methanolischer 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung wurden die 2,4-Dinitro-phenylhydrazone von **2** erhalten.

Besonderheiten weisen die Umsetzungen von **3f-h** auf. Die aromatisch substituierten β -Tosyloxy-aldehyde **3f** und **g** ergaben lediglich die Fragmentierungsprodukte **4f** und **g** in 35 bzw. 82proz. Ausbeute, wobei neben **4f** noch größere Anteile undestillierbares Harz isoliert wurden. Aus **3h** konnte ebenfalls kein Vierringacetal erhalten werden. Hier ist der β,β' -Dihydroxy-aldehyd **2h** einziges Reaktionsprodukt.

Bei den Vierringacetalen **5** mit verschiedenem R^1 und R^2 sind zwei Isomere zu erwarten. Es ist uns nur in einem Falle (**5b**) gelungen, die beiden Isomeren präparativ gaschromatographisch zu trennen.

Umsetzung des Aldehyds **3d** mit den Alkoholen R^3OH

Die Abhängigkeit der Solvolyse der β -Tosyloxy-aldehyde **3** von der Natur des angreifenden OR^\ominus wurde am Beispiel des besonders leicht erhältlichen **3d** untersucht. Die Reaktionsprodukte mit anderen Alkoholen R^3OH unterschieden sich nicht grundsätzlich von denen der Umsetzungen mit Methanol. Beim Übergang zu sekundären oder gar tertiären Alkoholen war ein deutliches Absinken der Stabilität der Vierringacetale **5** festzustellen. So konnten **5m** und **n** nur nach sorgfältigem Auswaschen des Reaktionsgemisches und schonender Vakuumdestillation erhalten werden. **5m** geht sehr leicht in **2m**, **5n** in **6n** über. Das Benzylderivat **5o** steht in der

⁷⁾ F. Nerdel und H. Kaminski, Tetrahedron Letters [London] 1967, 4973; experimentelle Einzelheiten: H. Kaminski, Diplomarb., Techn. Univ. Berlin 1966.

Stabilität etwa in der Mitte zwischen den primären Verbindungen **5d** bzw. **5i–k** und **5m** bzw. **n**. Bei der Solvolyse in Phenol konnte **5p** weder isoliert noch spektroskopisch nachgewiesen werden, sondern **2p** (= **2d**) war einziges Reaktionsprodukt.

IR- und NMR-Spektren der Vierringacetale **5** und der Enoläther **6**

Die IR-Spektren der 2-Alkoxy-2-aryl-oxetane^{4b)} weisen die für Oxetane charakteristische C—O-Valenzschwingung im Vierring bei 960/cm auf. Bei den hier beschriebenen Vierringacetalen **5**, die in der 2-Stellung ein H-Atom tragen, wird dieser Wert auf 935–955/cm erniedrigt.

Die C=C-Valenzschwingung der Enoläther **6** bei 1670–1685/cm ist nach Lage und Intensität die wichtigste Bande im IR-Spektrum. Sie eignet sich sehr gut zur quantitativen Bestimmung der Enoläther²⁾.

In unserer VI. Mitteilung^{4b)} haben wir die NMR-Spektren in 2-Stellung arylierter Vierringacetale beschrieben. Sieht man von der schon erwähnten Verbindung **5b** ab, so ergeben alle vorliegenden Vierringacetale **5** AB-Spektren, deren τ -Werte um 6.0 liegen. Die Kopplungskonstante beträgt in allen Fällen 5 Hz.

Das olefinische Proton der Enoläther **6** bei τ 4.3–4.5 ist durch allylische Kopplung nur schwach aufgespalten oder verbreitert.

Charakteristische Werte der IR- und NMR-Spektren (τ -Werte) der Vierringacetale **5** und der Enoläther **6**

	IR-Spektren		NMR-Spektren		
	5 : ν C—O—C	6 : ν C=C	5 : H _A	H _B	6 : ν C=C—O—H
a	945	1685	6.02	5.93	4.33
b ¹	943	1675	6.10	5.88	4.33
b ²	950	1675	6.03		4.33
c	945	1675	5.85	5.76	4.37
d	955	1685	6.08	5.97	4.37
e	950	1675	6.12	6.00	4.37
i	945	1675	6.10	5.98	4.33
j	940	1673	6.15	6.01	4.33
k	942	1671	6.17	6.04	4.31
l	943	1672	6.23	6.12	4.52
m	938	—	5.91	5.78	—
n	935, 945	1670	6.17	6.04	4.47
o	945	—	6.09	5.93	—

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

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden in einem Kupferblock bzw. mit dem Mettler-Gerät FP 1 (M.) bestimmt. Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-Prismen-Spektrographen mit NaCl-Optik (L.) bzw. Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 125, wenn nicht anders angegeben in CCl_4 , aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, im Varian A-60 in CCl_4 mit TMS als innerem Standard gemessen, die Massenspektren mit einem AEI-Massenspektrographen MS-9 aufgenommen.

Die präparativen gaschromatographischen Trennungen wurden mit einem Wilkens Auto-*prep* A-700 (Wärmeleitfähigkeitsdetektor, $20' \times 3/8''$ Al-Säule mit 25% LAC auf Chromosorb W, 200 ccm $\text{H}_2/\text{Min.}$) vorgenommen. Alle dargestellten Verbindungen wurden mit dem Perkin-Elmer-Fraktometer F 6-4 (50-m-Golaysäule 1G1, Apiezonfett L-*Belag*, Flammenionisationsdetektor, Trägergas N_2) auf Reinheit bzw. Zusammensetzung untersucht.

Alle 2,4-Dinitro-phenylhydrazone wurden aus Äthanol umkristallisiert.

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

Darstellung der β -Hydroxy-aldehyde 2a-h

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 1.0 Mol des betreffenden *Aldehyds* 1a-g und 1.1 Mol 40proz. *Formalin*-Lösung werden mit Methanol homogenisiert. Dazu werden bei 0° unter Rühren im Laufe von 15 Min. 75 ccm ca. 1*n* NaOH getropft und weitere 15 Min. bei 0° , sowie 8 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Danach destilliert man die Hauptmenge Methanol ab, trennt die sich ausbildenden Phasen, äthert die wäßr. Phase aus und wäscht die vereinigten organischen Phasen dreimal mit Wasser. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wird der Äther und wenig unumgesetzter Aldehyd abdestilliert. Der Rückstand wird entweder destilliert (2a, b, d und e) oder an Kieselgel mit Petroläther/Äther chromatographiert (2f und g). Alle β -Hydroxy-aldehyde sind zähe Öle.

2-Methyl-2-hydroxymethyl-propanal-(1) (2a): Aus *Isobutyraldehyd* (1a) und *Formaldehyd* mit 200 ccm Methanol. Ausb. 81%, Sdp.₁₄ 82-84°.

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ (102.1) Ber. C 85.82 H 9.80 Gef. C 85.76 H 9.91

Geht beim Stehenlassen in die dimere Form über; Schmp. 96-97° (aus Äthanol) (Lit.⁸⁾: Schmp. 89-90°.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 182° (Lit.⁸⁾: Schmp. 191-192°.

2-Methyl-2-hydroxymethyl-pentanal-(1) (2b): Aus 2-Methyl-pentanal-(1) (1b)⁹⁾ und *Formaldehyd* mit 100 ccm Methanol. Ausb. 64%, Sdp.₁₂ 99-100°.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ (130.2) Ber. C 64.58 H 10.84 Gef. C 64.81 H 10.68

IR (L., Film): 3410, 1715/cm.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 86°.

2-Methyl-2-hydroxymethyl-undecanal-(1) (2c): Aus 2-Methyl-undecanal-(1) (1c)⁹⁾ und *Formaldehyd* mit 200 ccm Methanol. Ausb. 61% (nach Chromatographie).

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (214.4) Ber. C 78.85 H 12.23 Gef. C 78.78 H 12.17

IR (Film): 3480, 1715/cm.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 96°.

⁸⁾ E. Späth und I. v. Szilágyi, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 949 (1943).

⁹⁾ Dargestellt nach M. B. Green und W. J. Hickinbottom, J. chem. Soc. [London] 1957, 3262.

2-Hydroxymethyl-2-äthyl-butanal-(1) (**2d**): Aus 2-Äthyl-butanal-(1) (**1d**) und Formaldehyd mit 150 ccm Methanol¹⁰⁾. Ausb. 45%, Sdp.₁₂ 98–99°.

C₇H₁₄O₂ (130.2) Ber. C 64.58 H 10.84 Gef. C 64.50 H 10.71

IR (L., Film): 3445, 1718/cm.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 132°.

2-Hydroxymethyl-2-äthyl-hexanal-(1) (**2e**): Aus 2-Äthyl-hexanal-(1) (**1e**)⁹⁾ und Formaldehyd mit 150 ccm Methanol. Ausb. 58%, Sdp.₁₄ 118°.

C₉H₁₈O₂ (158.2) Ber. C 68.31 H 11.47 Gef. C 68.19 H 11.53

IR (L., Film): 3475, 1721/cm.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 71°.

2-Hydroxymethyl-2-phenyl-propanal (**2f**): Aus 2-Phenyl-propanal (**1f**) und Formaldehyd mit 200 ccm Methanol. Ausb. 26% (nach Chromatographie).

C₁₀H₁₂O₂ (164.2) Ber. C 73.14 H 7.37 Gef. C 73.18 H 7.29

IR (Film): 3420, 1718/cm.

3-Hydroxy-2,2-diphenyl-propanal (**2g**): Aus 2,2-Diphenyl-acetaldehyd (**1g**)¹¹⁾ und Formaldehyd mit 400 ccm Methanol. Ausb. 23% (nach Chromatographie). (Lit.¹²⁾: Schmp. 137–139°.

C₁₅H₁₄O₂ (226.3) Ber. C 79.62 H 6.24 Gef. C 79.51 H 6.09

IR (Film): 3390, 1703/cm.

2,2-Bis-hydroxymethyl-propanal (**2h**): Zu 80 g (1.38 Mol) frisch dest. Propanal und 233 g (3.1 Mol) 40proz. Formalin-Lösung werden bei 0° unter Rühren 6 g Natriumcarbonat gegeben¹³⁾, nach 14stdg. Rühren bei Raumtemp. weitere 4 g Natriumcarbonat und nach 6 Stdn. wie oben aufgearbeitet. Ausb. 32% (nach Chromatographie).

C₅H₁₀O₃ (118.1) Ber. C 50.84 H 8.53 Gef. C 50.90 H 8.54

IR (Film): 3450, 1734/cm.

Darstellung der β-Tosyloxy-aldehyde 3a–h

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu 0.55 Mol *p*-Toluolsulfochlorid in 1.0 Mol Pyridin werden unter gutem Rühren 0.5 Mol β-Hydroxy-aldehyd **2** so hinzugegeben, daß die Reaktionstemp. unter 10° bleibt. Das Gemisch wird 72 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, mit Wasser versetzt und dreimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden mit verd. Schwefelsäure und Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wird das Methylenchlorid abgezogen und der Rückstand chromatographiert. (Auf 30 g Rohprodukt 600 g Kieselgel, Säulenlänge 1.2 m, eluiert mit Petroläther und steigenden Mengen Äther.)

2-Methyl-2-*p*-toluolsulfonyloxymethyl-propanal (**3a**): Aus **2a**, Schmp. 61.3° (M.), Ausb. 87%.

C₁₂H₁₆O₄S (256.3) Ber. C 56.23 H 6.29 S 12.51 Gef. C 56.31 H 6.27 S 12.25

IR: 1725, 1369, 1185, 1175/cm.

NMR (CDCl₃): CHO s τ 0.60 (1), CH₂OTs s 6.01 (2), 2CH₃ s 8.92 (6).

¹⁰⁾ Dr. A. Wacker Ges. für elektrochemische Industrie GmbH, Franz. Pat. 752 516, C. 1934 I, 125.

¹¹⁾ S. Danilow und E. Venus-Danilova, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1032 (1926).

¹²⁾ J. W. Barnett, D. J. Dupré, B. J. Holloway und F. A. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1944**, 94.

¹³⁾ Gen. Aniline & Film Corp., Amer. Pat. 2 275 586, C. A. **36**, 4233 (1942).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 159.6° (M.).

$C_{18}H_{20}N_4O_7S$ (436.4) Ber. C 49.54 H 4.62 N 12.84 S 7.35
Gef. C 49.57 H 4.65 N 12.82 S 7.39

IR (KBr): 3300, 1615, 1585, 1370, 1360, 1333, 1185, 1175/cm.

NMR (DMSO- d_6): CH_2OTs s τ 5.97 (2), $2CH_3$ s 8.85 (6).

2-Methyl-2-*p*-toluolsulfonyloxymethyl-pentanal-(1) (3b): Aus **2b**, ölig, Ausb. 92%*).

IR: 1728, 1370, 1185, 1175/cm.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 165.0° (M.).

$C_{20}H_{24}N_4O_7S$ (464.5) Ber. C 51.72 H 5.21 N 12.06 S 6.90
Gef. C 51.74 H 5.21 N 12.11 S 6.97

IR (KBr): 3280, 1615, 1585, 1360, 1335, 1190, 1180/cm.

NMR (DMSO- d_6): CH_2OTs s τ 5.99 (2), CH_2 t 8.60 (2), CH_2 m 8.7–9.0 (2), CH_3 s 8.83 (3), CH_3 t 9.12 (3).

2-Methyl-2-*p*-toluolsulfonyloxymethyl-undecanal-(1) (3c): Aus **2c**, ölig, Ausb. 87%.

$C_{20}H_{34}O_4S$ (368.5) Ber. C 65.18 H 8.75 S 8.70 Gef. C 64.95 H 8.71 S 8.53
IR: 1725, 1370, 1188, 1175/cm.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 103.7° (M.).

$C_{26}H_{36}N_4O_7S$ (548.7) Ber. C 56.92 H 6.61 N 10.21 S 5.84
Gef. C 57.13 H 6.78 N 9.96 S 5.96

IR (KBr): 3280, 1618, 1585, 1355, 1340, 1185, 1170/cm.

NMR (DMSO- d_6): CH_2OTs s τ 5.63 (2), m 8.2–9.2 (22).

2-*p*-Toluolsulfonyloxymethyl-2-äthyl-butanal-(1) (3d): Aus **2d**, ölig, Ausb. 74%*).

IR: 1725, 1369, 1188, 1176/cm.

NMR: CH_2OTs s τ 6.04 (2), $2CH_2$ q 8.42 (4), $2CH_3$ t 9.26 (6).

Massenspektrum (Hauptfragmente): 172 (*p*-Toluolsulfonsäure), 155 ($H_3C-C_6H_4-SO_2$), 91 (Benzyl- bzw. Tropylium-Ion), 84 (2-Äthyl-buten-(1)), 71 ($(C_2H_5)_2CH$), 57, 56, 55, 43, 41, 39, 29, 28.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 157.1° (M.).

$C_{20}H_{24}N_4O_7S$ (464.5) Ber. C 51.72 H 5.21 N 12.06 S 6.90
Gef. C 51.78 H 5.49 N 12.06 S 6.97

IR (KBr): 3280, 1615, 1585, 1380, 1350, 1330, 1185, 1175/cm.

NMR (DMSO- d_6): CH_2OTs s τ 5.89 (2), $2CH_2$ q 8.44 (4), $2CH_3$ t 9.27 (6).

2-*p*-Toluolsulfonyloxymethyl-2-äthyl-hexanal-(1) (3e): Aus **2e**, ölig, Ausb. 93%*).

IR: 1725, 1377, 1368, 1186, 1175/cm.

NMR: CH_2OTs s τ 6.06 (2), $4CH_2$ m 8.3–9.0 (8), $2CH_3$ t 9.15 (6).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 121.7° (M.).

$C_{22}H_{28}N_4O_7S$ (492.6) Ber. C 53.65 H 5.73 N 11.37 S 6.51
Gef. C 53.91 H 5.72 N 11.31 S 6.58

IR (KBr): 3290, 1615, 1585, 1355, 1335, 1185, 1175/cm.

NMR (DMSO- d_6): CH_2OTs s τ 5.89 (2), $4CH_2$ m 8.2–8.9 (8), $2CH_3$ t 9.1 (6) ($J = 4$ Hz).

*) Die Analysen dieser Verbindungen sind unter l. c.³⁾ aufgeführt.

2-p-Toluolsulfonyloxymethyl-2-phenyl-propanal (3f): Aus **2f**, ölig, Ausb. 50%.

$C_{17}H_{18}O_4S$ (318.4) Ber. C 64.13 H 5.70 S 10.07 Gef. C 64.24 H 5.71 S 10.54
IR: 1723, 1360, 1190, 1173/cm.

p-Toluolsulfonyloxymethyl-diphenyl-acetaldehyd (3g): Aus **2g**, Schmp. 72.0° (M.), Ausb. 41%.

$C_{22}H_{20}O_4S$ (380.5) Ber. C 69.45 H 5.30 S 8.43 Gef. C 69.22 H 5.31 S 8.08
IR: 1723, 1378, 1365, 1185, 1175/cm.
NMR: CHO s τ 0.3 (1), Aromaten m 2.4–3.05 (14), CH_2OTs s 5.30 (2).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 153.9° (M.).

$C_{28}H_{24}N_4O_7S$ (560.6) Ber. C 59.99 H 4.31 N 9.99 S 5.72
Gef. C 60.25 H 4.35 N 9.72 S 5.67
IR (KBr): 3280, 1615, 1590, 1335, 1190, 1175/cm.

NMR (DMSO- d_6): Aromaten m τ 2.2–2.9 (15), CH_2OTs s 5.03 (2),

2-Hydroxymethyl-2-p-toluolsulfonyloxymethyl-propanal (3h): Aus **2h**, ölig, Ausb. 71%.

$C_{12}H_{16}O_5S$ (272.3) Ber. C 52.93 H 5.92 S 11.70 Gef. C 52.74 H 5.79 S 11.87
IR: 3450, 1731, 1375, 1162/cm.

Umsetzung der β -Tosyloxy-aldehyde **3a–h** mit methanol. Kalilauge

Umsetzung von *2-Methyl-2-p-toluolsulfonyloxymethyl-propanal (3a)*: 65.0 g (0.244 Mol) **3a** werden in 270 ccm absol. *Methanol* mit 28 g (0.5 Mol) *Kaliumhydroxid* unter Magnet-rühren 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dabei wird durch den Reaktionskolben und eine nachgeschaltete Waschflasche mit Bromwasser ein Stickstoffstrom geleitet; man isoliert aus dieser Lösung 0.15 g *Isobutylen-bromhydrin* entspr. 0.055 g (0.4%) *Isobutylen (4a)*.

IR: 3580/cm.

NMR: CH_2 s bei τ 6.6 (2), OH s 7.25 (1) (breit), $2CH_3$ s 8.67 (6).

Das mit Wasser versetzte Reaktionsgemisch wird dreimal ausgeäthert, die Ätherphase neutral gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet, eingedampft, bei 12 Torr unter Verwendung einer Kühlfalle destilliert und durch präparative Gaschromatographie getrennt (85°).

1-Methoxy-2-methyl-propen (6a) als 1. Fraktion, 0.15 g (0.7%).

IR: 1685/cm.

NMR: =CH sept. τ 4.33 (1) ($J = 1$ Hz), OCH_3 s 6.52 (3), $2CH_3$ d 8.45 (6) ($J = 1$ Hz).

Isobutanal (1a) als 2. Fraktion, 0.21 g (1.2%), verglichen mit authent. Material.

2-Methoxy-3,3-dimethyl-oxetan (5a) als 3. Fraktion, 18.0 g (63%), n_D^{20} 1.4083.

$C_6H_{12}O_2$ (116.2) Ber. C 62.05 H 10.41 Gef. C 62.11 H 10.09
IR: 945/cm.

NMR: Ringprotonen τ s 5.18 (1) und AB-Spektrum 6.02, 5.93 (2) ($J_{AB} = 5$ Hz), OCH_3 s 6.65 (3), CH_3 s 8.73 (3) und 8.89 (3).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 182°, identisch mit dem **2a-2,4-Dinitro-phenyl-hydrazon**.

2-Methyl-2-hydroxymethyl-propanal (2a) als 4. Fraktion, 0.45 g (1.9%), verglichen mit authent. Material.

Umsetzung von 2-Methyl-2-p-toluolsulfonyloxymethyl-pentanal-(1) (**3b**): 50.0 g (0.175 Mol) **3b** werden in 150 ccm absol. Methanol mit 10.0 g (0.178 Mol) Kaliumhydroxid 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und wie bei **3a** aufgearbeitet. 12.0 g Destillat, die präparativ gaschromatographisch getrennt werden (103°):

2-Methyl-penten-(1) (**4b**) als 1. Fraktion, zu 5% im Gemisch enthalten, mit authent. Material verglichen.

1-Methoxy-2-methyl-penten-(1) (**6b**) als 2. Fraktion, zu 8% im Gemisch enthalten.

IR: 1675/cm.

NMR: =CH s τ 4.33 (1), OCH₃ s 6.51 (3), Allyl-H m 8.1–8.7 (7), CH₃ t 9.15 (3).

2-Methyl-pentanal-(1) (**1b**) als 3. Fraktion, zu 5% im Gemisch enthalten, mit authent. Material verglichen.

3-Methyl-3-propyl-oxetan (**7b**) als 4. Fraktion, zu 5% im Gemisch enthalten.

IR: 975/cm.

NMR: Ringprotonen AB-Spektrum τ 5.83, 5.72 (2) ($J_{AB} = 5$ Hz), Alkylreste m 8.4–9.1 (10).

2-Methoxy-3-methyl-3-propyl-oxetan, 1. Isomeres (**5b¹**) als 5. Fraktion, zu 21% im Gemisch enthalten.

C₈H₁₆O₂ (144.2) Ber. C 66.64 H 11.16 Gef. C 66.88 H 10.98

IR: 1109, 1000, 943/cm.

NMR: Ringprotonen s τ 5.22 (1), Ringprotonen AB-Spektrum 6.10, 5.88 (2) ($J_{AB} = 5$ Hz), OCH₃ s 6.68 (3), m 8.5–9.1 (10).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 87°, identisch mit dem **2b**-2,4-Dinitro-phenylhydrazon.

2. Isomeres (**5b²**) als 6. Fraktion, zu 53% im Gemisch enthalten.

Gef. C 66.47 H 11.35

IR: 1110, 950/cm.

NMR: Ringprotonen s τ 5.18 (1), Ringprotonen s 6.03 (2), OCH₃ s 6.67 (3), m 8.45–9.1 (10).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 87°, identisch mit dem **5b¹**-2,4-Dinitro-phenylhydrazon.

2-Methyl-2-hydroxymethyl-pentanal-(1) (**2b**) als 7. Fraktion, zu 1.5% im Gemisch enthalten, mit authent. Material verglichen.

Umsetzung von 2-Methyl-2-p-toluolsulfonyloxymethyl-undecanal-(1) (**3c**): 30.0 g (0.082 Mol) **3c** werden in 100 ccm absol. Methanol mit 10.0 g (0.178 Mol) Kaliumhydroxid 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und wie bei **3a** aufgearbeitet. 9.5 g Destillat, die präparativ gaschromatographisch getrennt werden (240°):

2-Methyl-undecen-(1) (**4c**) als 1. Fraktion, zu 7% im Gemisch enthalten.

C₁₂H₂₄ (168.3) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.42 H 14.17

IR: 3060, 1642, 885/cm.

NMR: =CH₂ s τ 5.42 (2) (breit), m 8.0–9.2 (22).

2-Methyl-undecanal-(1) (**1c**) als 2. Fraktion, zu 6% im Gemisch enthalten, mit authent. Material verglichen.

1-Methoxy-2-methyl-undecen-(1) (**6c**) als 3. Fraktion, zu 78% im Gemisch enthalten.

C₁₃H₂₆O (198.3) Ber. C 78.72 H 13.21 Gef. C 78.51 H 13.55

IR: 1675/cm.

NMR: =CH s τ 4.37 (1) (breit), OCH₃ s 6.55 (3), Allyl-CH₂ m 8.0–8.4 (2), Allyl-CH₃ d 8.52 (3) ($J = 1.5$ Hz), CH₃ t 9.13 τ (3).

2-Methoxy-3-methyl-3-nonyl-oxetan (5c) als 4. Fraktion, zu 6% im Gemisch enthalten.

IR: 945/cm.

NMR: Ringprotonen s τ 5.21 (1) und AB-Spektrum 5.85, 5.76 (2) ($J_{AB} = 5$ Hz), OCH₃ s 6.7 (3).

2-Methyl-2-hydroxymethyl-undecanal (2c) als 5. Fraktion, zu 1% im Gemisch enthalten, mit authent. Material verglichen.

Im IR-Spektrum des Rohproduktes vor Destillation und präparativer Gaschromatographie fehlt die Bande bei 1675/cm. Reines **5c** zersetzt sich bei der zur Trennung notwendigen Ofentemp. von 240° zum größten Teil in **6c** und Formaldehyd.

Umsetzung von 2-p-Toluolsulfonyloxymethyl-2-äthyl-butanal-(1) (3d): Aus 30.0 g (0.106 Mol) **3d** und 10.0 g (0.178 Mol) Kaliumhydroxid in 100 ccm absol. Methanol werden nach Reaktion wie bei **3a**, aber durch direkte Destillation beim Sdp.₁₂ 65° 10.8 g (70%) **5d** erhalten.

C₈H₁₆O₂ (144.2) Ber. C 66.64 H 11.17 Gef. C 66.70 H 11.21

IR: 955/cm.

NMR: Ringprotonen s τ 5.20 (1) und AB-Spektrum 6.08, 5.97 (2) ($J_{AB} = 5$ Hz), OCH₃ s 6.68 (3), 2CH₂ q 8.33 (4) ($J = 7$ Hz), 2CH₃ t 9.13 (6) ($J = 7$ Hz).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 131°, identisch mit dem **2d-2,4-Dinitro-phenylhydrazon**.

Aus den Vorläufen wird durch präparative Gaschromatographie (85°) isoliert:

2-Äthyl-buten-(1) (4d) als 1. Fraktion, zu 5% im Gemisch (bez. auf Gesamtmenge) enthalten, mit authent. Material verglichen.

1-Methoxy-2-äthyl-buten-(1) (6d) als 2. Fraktion, zu 2% im Gemisch enthalten.

C₇H₁₄O (114.2) Ber. C 73.64 H 12.35 Gef. C 73.51 H 12.23

IR: 1685/cm.

NMR: =CH s τ 4.37 (1), OCH₃ s 6.55 (3), 2CH₂ q 8.13 (4), 2CH₃ t 9.04 (6).

2-Äthyl-butanal-(1) (1d) als 3. Fraktion, zu 5% im Gemisch enthalten, mit authent. Material verglichen.

3,3-Diäthyl-oxetan (7d) als 4. Fraktion, zu 8% im Gemisch enthalten.

IR: 980/cm.

NMR: Ringprotonen s τ 5.80 (4), 2CH₂ q 8.33 (4) ($J = 7.5$ Hz), 2CH₃ t 9.15 (6) ($J = 7.5$ Hz).

Umsetzung von 2-p-Toluolsulfonyloxymethyl-2-äthyl-hexanal-(1) (3e): Aus 70.0 g (0.224 Mol) **3e** und 20 g (0.355 Mol) Kaliumhydroxid in 150 ccm absol. Methanol werden, wie unter **3d** beschrieben, beim Sdp._{0.1} 88° 22.0 g (62%) **5e** erhalten; n_D^{20} 1.4352.

C₁₀H₂₀O₂ (172.3) Ber. C 69.72 H 11.70 Gef. C 69.66 H 12.06

IR: 950/cm.

NMR: Ringprotonen s τ 5.25 (1), Ringprotonen AB-Spektrum 6.12, 6.00 (2) ($J_{AB} = 5$ Hz), OCH₃ s 6.73 (3), m 8.25–8.9 (8), m 8.95–9.4 (6).

Massenspektrum (Hauptfragmente): 142 (Enoläther), 113, 99, 85, 71, 45, 41, 30 (Formaldehyd).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 71°, identisch mit dem **2e-2,4-Dinitro-phenylhydrazon**.

Aus den Vorläufen wurde durch präparative Gaschromatographie (105°) isoliert:

2-Äthyl-hexen-(1) (**4e**) als 1. Fraktion, zu 7% im Gemisch enthalten, mit authent. Material verglichen.

1-Methoxy-2-äthyl-hexen-(1) (**6e**) als 2. Fraktion, zu 3% im Gemisch enthalten.

$C_9H_{18}O$ (142.2) Ber. C 76.03 H 12.72 Gef. C 76.16 H 12.87

IR: 1675/cm.

NMR: =CH s τ 4.37 (1) (verbreitert), OCH₃ s 6.52 (3), 2 Allyl-CH₂ m 8.0–8.1 (4), m 8.5 bis 8.8 (4), m 8.9–9.2 (6).

2-Äthyl-hexanal-(1) (**1e**) als 3. Fraktion, zu 3% im Gemisch enthalten, mit authent. Material verglichen.

Aus dem ursprünglichen Reaktionsgemisch ebenfalls durch präparative Gaschromatographie (105°):

2-Hydroxymethyl-2-äthyl-hexanal-(1) (**2e**) als letzte Fraktion, zu 7% im Gemisch enthalten, mit authent. Material verglichen.

Umsetzung von 2-p-Toluolsulfonyloxymethyl-2-phenyl-propanal (3f): Aus 40.0 g (0.125 Mol) **3f** u. 14.0 g (0.25 Mol) Kaliumhydroxid in 120 ccm absol. Methanol werden beim Sdp.₁₂ 65–70° 5.1 g (35%) *α -Methyl-styrol (4f)* (verglichen mit authent. Material) erhalten. Es verbleiben 15.6 g harziger Rückstand. IR-Spektroskopisch kann auch im Rohprodukt kein **5f** oder **6f** nachgewiesen werden.

Umsetzung von p-Toluolsulfonyloxymethyl-diphenyl-acetaldehyd (3g): Aus 25.0 g (0.065 Mol) **3g** u. 7.0 g (0.125 Mol) Kaliumhydroxid in 100 ccm absol. Methanol werden beim Sdp._{0.1} 100–105° 9.8 g (82%) *1,1-Diphenyl-äthylen (4g)* (verglichen mit authent. Material) erhalten. **5g** oder **6g** kann IR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Umsetzung von 2-Hydroxymethyl-2-p-toluolsulfonyloxymethyl-propanal (3h): Aus 20.0 g (0.075 Mol) **3h** und 5.0 g (0.09 Mol) Kaliumhydroxid in 50 ccm absol. Methanol werden beim Sdp.₁₄ 113–115° 2.8 g (32%) *2,2-Bis-hydroxymethyl-propanal (2h)* (verglichen mit authent. Material) erhalten. Es verbleiben 8.3 g nicht destillierbaren Rückstandes. **5h** oder **6h** können IR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Umsetzung von **3d** mit den Alkoholen R³OH

Umsetzung mit Äthanol: 30.0 g (0.106 Mol) **3d** und 10.0 g (0.178 Mol) Kaliumhydroxid werden in 100 ccm absol. Äthanol 3 Stdn. unter Magnetühren rückfließend erhitzt. Nach der Aufarbeitung werden beim Sdp.₁₂ 85° 12.8 g (76%) *2-Äthoxy-3,3-diäthyl-oxetan (5i)* erhalten; n_D^{20} 1.4267.

$C_9H_{18}O_2$ (158.2) Ber. C 68.33 H 11.44 Gef. C 68.21 H 11.29

IR: 945/cm.

NMR: Ringprotonen s τ 5.10 (1) und AB-Spektrum 6.10, 5.98 (2) ($J_{AB} = 5$ Hz), OCH₂CH₃ AB-Teil eines ABX₃-Spektrums 6.1–6.9 (2), 2CH₂ q 8.33 (4), OCH₂CH₃ t 8.80 (3), CH₃ t 9.15 (3), CH₃ t 9.23 (3).

Daneben wird präparativ gaschromatographisch (120°) außer Spuren **1d**, **2d** und **4d** als 2. Fraktion isoliert:

1-Äthoxy-2-äthyl-buten-(1) (**6i**): Zu 8% im Gemisch enthalten.

$C_8H_{16}O$ (128.2) Ber. C 74.96 H 12.56 Gef. C 75.10 H 12.38

IR: 1675/cm.

NMR: =CH s τ 4.33 (1), OCH₂ q 6.33 (2), 2 Allyl-CH₂ m 8.4 (4), OCH₂CH₃ t 8.78 (3), t 9.04 (3), t 9.08 (3).

Umsetzung mit Propanol: Wie bei der Umsetzung mit Äthanol beschrieben, werden mit *Propanol* beim Sdp._{0.5} 115° 9.1 g (50%) *2-Propyloxy-3.3-diäthyl-oxetan* (**5j**) erhalten.

C₁₀H₂₀O₂ (172.3) Ber. C 69.72 H 11.70 Gef. C 69.64 H 11.78

IR: 940/cm.

NMR: Ringprotonen s τ 5.21 (1) und AB-Spektrum 6.15, 6.01 (2) ($J_{AB} = 5$ Hz), OCH₂ m 6.7 (2), m 8.25–8.9 (6), m 8.95–9.3 (9).

Daneben wird präparativ gaschromatographisch (160°) außer **4d** und **7d** als 3. Fraktion isoliert.:

1-Propyloxy-2-äthyl-buten-(1) (**6j**): Zu 16% im Gemisch enthalten.

C₉H₁₈O (142.2) Ber. C 76.00 H 12.76 Gef. C 76.12 H 12.65

IR: 1673/cm.

NMR: =CH s τ 4.33 (1), OCH₂ t 6.44 (2), q 8.03 (4), m 8.3–8.8 (2), t 9.10 (9).

Umsetzung mit Isopropylalkohol

Unter Magnetrühren: Wie bei der Umsetzung mit Äthanol werden mit *Isopropylalkohol* beim Sdp._{0.5} 100° 9.8 g (54%) *2-Isopropyloxy-3.3-diäthyl-oxetan* (**5k**) erhalten.

C₁₀H₂₀O₂ (172.3) Ber. C 69.72 H 11.70 Gef. C 69.64 H 11.79

IR: 942/cm.

NMR: Ringprotonen s τ 5.00 (1) und AB-Spektrum 6.17, 6.04 (2) ($J_{AB} = 5$ Hz), CH(CH₃)₂ sept. 6.29 (1), 2CH₂ m 8.4–8.6 (4), CH(CH₃)₂ d 8.79 (3) und 8.90 (3), 2CH₃ t 9.18 (3) und t 9.23 (3).

Mit Siedesteinen: Ein gleicher Ansatz unter Verwendung von Siedesteinen ergab 9.5 g Destillat. Nach präparativer Gaschromatographie (100°):

1-Isopropyloxy-2-äthyl-buten-(1) (**6k**) als 1. Fraktion, zu 80% im Gemisch enthalten.

C₉H₁₈O (142.2) Ber. C 76.00 H 12.76 Gef. C 76.13 H 12.64

IR: 1671/cm.

NMR: =CH s τ 4.31 (1) (verbreitert), OCH sept. 6.25 (1), Allyl-CH₂ m 7.9–8.1 (4), OCH(CH₃)₂ d 8.81 (6), 2CH₃ t 9.02 (3) und t 9.04 (3).

Daneben als 2. Fraktion 15% **7d**.

Umsetzung mit n-Butanol: Wie bei der Umsetzung mit Äthanol beschrieben, werden mit *n-Butanol* beim Sdp._{0.4} 120° 5.6 g (32%) noch unreines *2-Butyloxy-3.3-diäthyl-oxetan* (**5l**) erhalten. Beim Reinigen durch präparative Gaschromatographie (165°) tritt auf der Säule zu etwa 50% Spaltung von **5l** in **6l** und *Formaldehyd* ein.

1-Butyloxy-2-äthyl-buten-(1) (**6l**) als 1. Fraktion.

C₁₀H₂₀O (156.3) Ber. C 76.86 H 12.90 Gef. C 76.79 H 12.83

IR: 1672/cm.

NMR: =CH s τ 4.52 (1) (verbreitert), OCH₂ t 6.52 (2), CH₃ t 9.10 (9).

5l als 2. Fraktion.

C₁₁H₂₂O₂ (186.3) Ber. C 70.91 H 11.90 Gef. C 70.68 H 11.83

IR: 943/cm.

NMR: Ringprotonen s τ 5.26 (1) und AB-Spektrum 6.23, 6.12 (2) ($J_{AB} = 5$ Hz), OCH₂ m 6.6–6.8 (2).

Umsetzung mit tert.-Butylalkohol: Ansatz analog der Umsetzung mit Äthanol. Zur Aufarbeitung wird in Petroläther (30–50°) mit Wasser gründlich alkali- und alkoholfrei gewaschen. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wird der Petroläther abgezogen und beim Sdp.₁₂ 60° am Kugelrohr destilliert. Ausb. 7.8 g (40%) 2-tert.-Butyloxy-3.3-diäthyl-oxetan (**5m**).

$C_{11}H_{22}O_2$ (186.3) Ber. C 70.91 H 11.90 Gef. C 71.04 H 11.95

IR: 938/cm.

NMR: Ringprotonen s τ 4.83 (1) und AB-Spektrum 5.91, 5.78 (2) ($J_{AB} = 5$ Hz), $2CH_2$ q 8.42 (4), $C(CH_3)_3$ s 8.82 (9), CH_3 t 9.18 (3), CH_3 t 9.24 (3).

5m geht bei der Chromatographie an Kieselgel in **2m** (= **2d**) über.

Umsetzung mit Cyclohexanol: Ansatz und Aufarbeitung wie bei der Umsetzung mit tert.-Butylalkohol, jedoch mit Cyclohexanol. Beim Sdp._{0.3} 50–60° (Kugelrohr) werden 7.8 g (35%) 2-Cyclohexyloxy-3.3-diäthyl-oxetan (**5n**) erhalten.

$C_{13}H_{24}O_2$ (212.3) Ber. C 73.54 H 11.39 Gef. C 73.38 H 11.17

IR: 935, 945/cm.

NMR: Ringprotonen s τ 4.98 (1) und AB-Spektrum 6.17, 6.04 (2) ($J_{AB} = 5$ Hz), OCH s 6.61 (1) (breit), CH_3 t 9.17 (3), CH_3 t 9.22 (3).

5n spaltet thermisch (Destillation, präparative Gaschromatographie) leicht Formaldehyd ab und bildet **6n**.

1-Cyclohexyloxy-2-äthyl-buten-(1) (**6n**), als einzige Fraktion bei der präparativen Gaschromatographie (200°) von **5n**.

$C_{12}H_{22}O$ (182.3) Ber. C 79.06 H 12.16 Gef. C 78.88 H 12.10

IR: 1670/cm.

NMR: =CH s τ 4.47 (1), OCH m 6.6–6.7 (1), CH_3 t 9.07 (3), CH_3 t 9.09 (3).

Umsetzung mit Benzylalkohol: Wie oben, jedoch mit Benzylalkohol. Beim Sdp._{0.1} 100° (Kugelrohr) werden 8.1 g (35%) 2-Benzoyloxy-3.3-diäthyl-oxetan (**5o**) erhalten. Daneben viel harziges Produkt.

$C_{14}H_{20}O$ (220.5) Ber. C 76.35 H 9.14 Gef. C 76.25 H 9.16

IR: 945/cm.

NMR (HA-100): arom. Protonen s τ 2.80 (5), Ringprotonen s 5.03 (1) und AB-Spektrum 6.09, 5.93 (2) ($J_{AB} = 5$ Hz), Benzoyloxy-Gruppe AB-Spektrum 5.67, 5.32 (2) ($J_{AB} = 12$ Hz), CH_3 t 9.19 (3), CH_3 t 9.23 (3).

Umsetzung mit Phenol: 20.0 g (0.07 Mol) **3d** werden in 25 ccm Benzol gelöst und mit 10.0 g (0.178 Mol) Kaliumhydroxid und 50.0 g (0.53 Mol) Phenol 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung werden 5.4 g (59%) **2d** erhalten. Das IR-Spektrum des Rohproduktes weist von 970–930/cm keine Bande auf.