

Friedrich Nerdel, Dieter Frank und Günter Barth¹⁾

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

Synthese und Konfiguration der 1-*p*-Toluolsulfonyloxy-2-methyl-4-*tert.*-butyl-2-formyl-cyclohexane und 1-*p*-Toluolsulfonyloxy-2-methyl-2-formyl-cyclohexane bzw. -cyclopentane

Aus der Technischen Universität Berlin, Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie

(Eingegangen am 8. Juli 1968)

Die Synthesen der vier isomeren 1-*p*-Toluolsulfonyloxy-2-methyl-4-*tert.*-butyl-2-formyl-cyclohexane (**5a—d**) sowie der beiden 1-*p*-Toluolsulfonyloxy-2-methyl-2-formyl-cyclohexane (**10a** und **b**) und -cyclopentane (**15a** und **b**) werden beschrieben. Die Konfigurationen werden zugeordnet und Betrachtungen über die Konformationen von **10a** und **b** angestellt.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über das Verhalten von β -Tosyloxy-aldehyden gegen wäßrig-alkoholisches Alkali²⁾ beabsichtigten wir, diese Umsetzungen an sterisch fixierten β -Tosyloxy-aldehyden der Cyclohexan- bzw. Cyclopentan-Reihe zu studieren. Die Synthese und sterische Zuordnung geeigneter Ausgangsverbindungen werden in der vorliegenden Arbeit beschrieben.

1. 1-Tosyloxy-2-methyl-4-*tert.*-butyl-2-formyl-cyclohexane

Darstellung

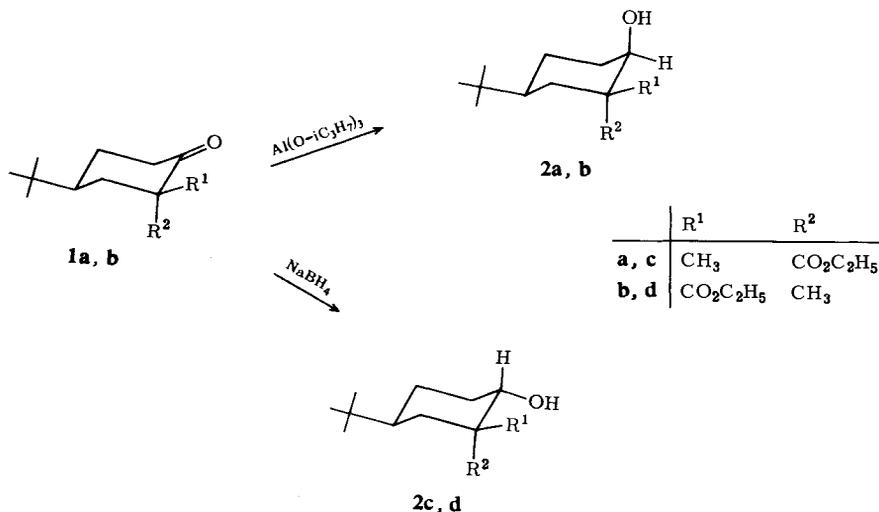
Die Reduktion der beiden bekannten³⁾ Isomeren 2*c*-Methyl-4*r*-*tert.*-butyl-2*t*-äthoxycarbonyl- (**1a**) und 2*t*-Methyl-4*r*-*tert.*-butyl-2*c*-äthoxycarbonyl-cyclohexanon (**1b**) mit Aluminium-isopropylat ergab mit 93- bzw. 92proz. sterischer Selektivität die Hydroxy-ester **2a** und **b** mit axialer Hydroxygruppe, Reduktion mit Natriumborhydrid dagegen mit 97- bzw. 80proz. sterischer Selektivität **2c** und **d** mit äquatorialer Hydroxygruppe.

^{*)} X. Mitteil.: F. Nerdel, P. Weyerstahl, D. Kühne und H.-J. Lengert, Liebigs Ann. Chem. **718**, 115 (1968).

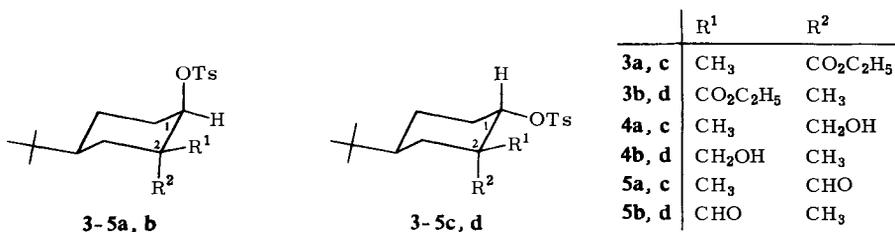
¹⁾ G. Barth, Teil der Dissertat., Techn. Univ. Berlin 1968.

²⁾ F. Nerdel, D. Frank, H.-J. Lengert und P. Weyerstahl, Chem. Ber. **101**, 1850 (1968).

³⁾ F. Nerdel, D. Frank und K. Rehse, Chem. Ber. **100**, 2798 (1967).



Die rohen Hydroxy-ester **2** wurden tosyliert und nach Umkristallisation sterisch einheitliche Tosyloxy-ester **3a–d** isoliert. Durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid bei tiefen Temperaturen wurden aus **3** die Tosyloxy-alkohole **4** und daraus mit Chromsäure-di-tert.-butylester die Tosyloxy-aldehyde **5** erhalten.



Eine Überführung von **3** in **5** nach *Staab*⁴⁾ durch Reduktion der Imidazolidine ergab nur sehr geringe Ausbeuten. Die Methode nach *Weygand*⁵⁾ war ebenfalls nicht geeignet, da sich aus den Hydroxy-estern **2** keine *N*-Methyl-anilide herstellen ließen.

Zuordnung der Konfiguration

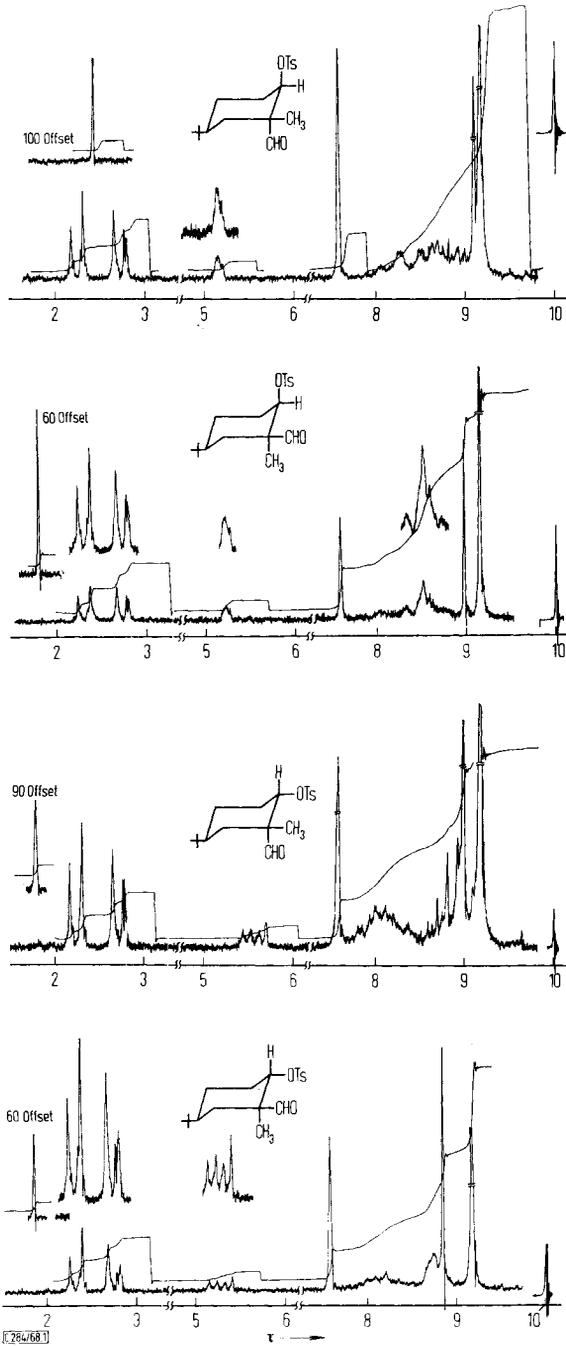
Da die Konfiguration des die Estergruppe tragenden C-Atoms von **1** bekannt war³⁾ und in den anschließenden Reaktionsschritten (\rightarrow **5**) erhalten bleibt, reduzierte sich die Frage nach der Zuordnung von **5a–d** auf die Stellung der Tosyloxygruppe am Ring.

Es wurde an einer Vielzahl von Beispielen gezeigt⁶⁾, daß bei der Reduktion von fixierten Sechsringketonen mit Metallhydriden vorwiegend die äquatorialen und mit Aluminium-isopropylat die axialen Alkohole entstehen. Die weitgehende Stereo-

4) H. A. Staab und H. Bräunling, Liebigs Ann. Chem. **654**, 119 (1962).

5) F. Weygand, Angew. Chem. **65**, 525 (1953).

6) W. M. Jones, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2528 (1960).



Abbild. NMR-Spektren von 5a–d (Ausschnitte)

spezifität unserer Reduktionen erlaubt damit schon eine Zuordnung. Hinzu kommt, daß die Alkohole **2a** und **b** etwa die fünffache Reaktionszeit zur Tosylierung (\rightarrow **3**) benötigen wie **2c** und **d**, was mit Beobachtungen von *ElieI*⁷⁾ übereinstimmt, daß sich axiale Hydroxylgruppen schwerer verestern lassen als äquatoriale.

Weitere Hinweise kann man den NMR-Spektren von **5** entnehmen. Das Proton an dem die Tosyloxygruppe tragenden C-Atom (C-1) steht in **5a** und **b** äquatorial und in **c** und **d** axial. Daher sind bei **5a** und **b** die vicinalen Kopplungskonstanten J_{ae} mit etwa 4,5 Hz und J_{ee} mit etwa 3,5 Hz, bei **5c** und **d** J_{aa} mit etwa 10 Hz und J_{ae} mit 4,5 Hz zu erwarten⁸⁾.

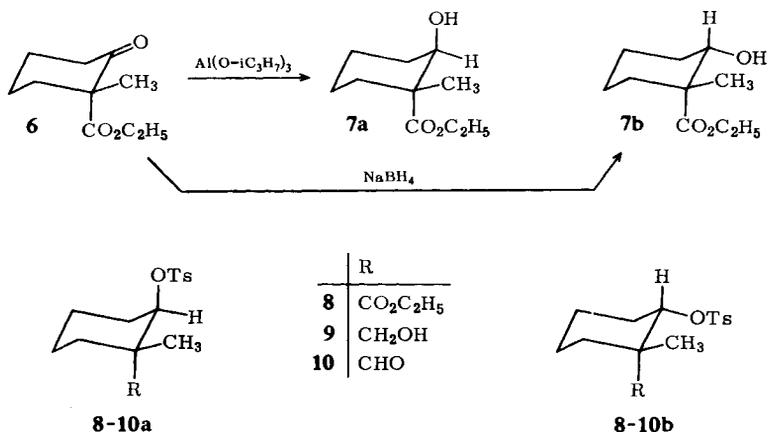
Während im allgemeinen ein solches axiales Proton ein klar aufgelöstes Doppel-Dublett ergibt, erscheint das äquatoriale Proton wegen der Ähnlichkeit der Kopplungskonstanten meist als ein Multiplett von etwa 7 Hz Signalbreite. Wie in der Abbild. zu erkennen ist, zeigen **5a** und **b** Multipletts von 9,5 bzw. 8 Hz Breite, während in **5c** und **d** Doppel-Dubletts mit $J_{aa} = 10$ Hz und $J_{ae} = 5$ Hz erscheinen. Mit dieser Zuordnung stimmt auch die Lage des axialen Protons am C-1 bei höherem Feld überein.

Die NMR-Daten lassen weiterhin den Schluß zu, daß **5a**—**d** im wesentlichen in den dargestellten Sesselkonformationen vorliegen.

2. 1-Tosyloxy-2-methyl-2-formyl-cyclohexane

Darstellung

Ausgehend vom 2-Methyl-2-äthoxycarbonyl-cyclohexanon (**6**) wurde, wie oben beschrieben, mit Aluminium-isopropylat (\rightarrow **7a**) bzw. Natriumborhydrid (\rightarrow **7b**) reduziert, zu **8** tosyliert, mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert (\rightarrow **9**) und mit Chromsäure-di-tert.-butylester zu den Tosyloxy-aldehyden **10** oxydiert.



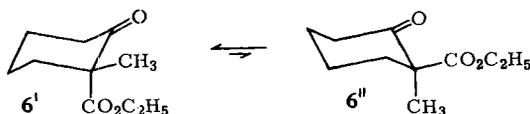
⁷⁾ E. L. *ElieI* und C. A. *Lukach*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5986 (1957).

⁸⁾ H. *Suhr*, Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie, S. 351, Springer Verlag, Berlin 1965.

Zuordnung der Konfiguration und Konformationsbetrachtung

Da es sich bei **10a** und **b** im Gegensatz zu **5a–d** um bewegliche Systeme handelt, ist die Konfigurationsbestimmung wesentlich schwieriger.

Das Keton **6** sollte aus zwei Gründen vorwiegend die Konformation **6'** einnehmen. Einmal sollte **6''** durch die Dipolabstoßung zwischen der Keto- und der Estergruppe destabilisiert sein, und zum anderen ist ΔF für eine axiale und äquatoriale Methylgruppe mit 1.5–1.9 kcal/Mol größer als ΔF für eine Äthylestergruppe (1.1 kcal/Mol)⁹⁾. Wenn die Reduktionen nun aus der Konformation **6'** heraus erfolgen, sollte tatsächlich mit Aluminium-isopropylat **7a** und mit Natriumborhydrid **7b** entstehen.



Aus der Signalbreite der >CH-OTs -Protonen kann die Konfiguration nicht hergeleitet werden, da die Werte von 17 und 14 Hz nur zeigen, daß **10a** und **b** in einem Konformerengleichgewicht vorliegen. Aber ein Vergleich der NMR-Spektren von **5** mit denen von **10** liefert einen guten Hinweis. Die Isomeren **5a** und **d** mit *trans*-Stellung von Tosyloxy- und Aldehyd-Gruppen und **5b** und **c** mit *cis*-Stellung lassen sich als die durch *tert.*-Butyl-Substitution fixierten Konformeren von **10a** bzw. **b** auffassen. Zum Vergleich eignen sich am besten die τ -Werte der >CH-OTs - und -CHO -Protonen. Die mit Hilfe beider Protonen getroffenen Zuordnungen stimmen miteinander überein. Wie aus der Tab. hervorgeht, überschneiden sich die Bereiche nur geringfügig.

Vergleich bestimmter τ -Werte von **5** und **10** zur Konfigurationsbestimmung

	5a	5d	10a	5b	5c	10b
>CH-OTs	5.15	5.27	5.16	5.23	5.56	5.39
-CHO	0.75	0.84	0.78	0.78	0.28	0.45

Da kürzlich¹⁰⁾ nachgewiesen wurde, daß der Einfluß der *tert.*-Butylgruppe in derartigen Systemen maximal ± 4 Hz beträgt, ist die oben getroffene Zuordnung wohl zulässig.

Aussagen über die Konformeren-Population lassen sich aus den chemischen Verschiebungen nicht machen, wohl aber mit Hilfe des Verfahrens von *Feltkamp*¹¹⁾. Danach kann man aus den Bandenbreiten auf die Gleichgewichtslage bei schnell umklappenden Cyclohexansystemen schließen, wenn das zu messende Protonen-Signal ein Spektrum 1. Ordnung liefert, die genauen Bandenbreiten des axialen und äqua-

⁹⁾ E. L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, S. 236, McGraw-Hill, New York 1962.

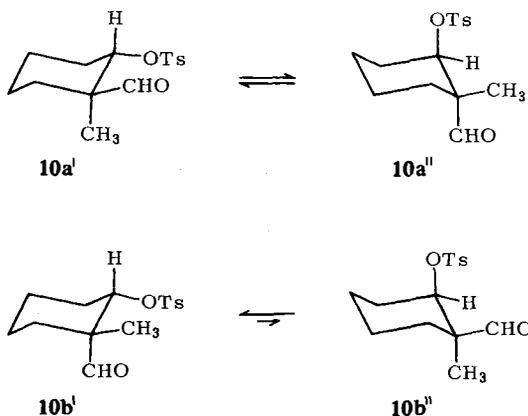
¹⁰⁾ S. Wolfe und J. Campbell, *Chem. Commun.* **17**, 872 (1967).

¹¹⁾ H. Feltkamp, N. C. Franklir, F. Koch und T. N. Thanh, *Liebigs Ann. Chem.* **707**, 87 (1967).

torialen Protons aus konformativ einheitlichen Systemen bekannt sind und die Bezugssubstanzen dem zu messenden System möglichst ähnlich sind. Diese Forderungen sind für die von uns untersuchten Isomeren ideal erfüllt. Die Gleichgewichtskonstante K wurde nach der Formel

$$K = \frac{W_a - W}{W - W_e} \quad \begin{array}{l} W_a = \text{Bandenbreite des axialen Protons} \\ W_e = \text{Bandenbreite des äquatorialen Protons} \\ W = \text{Bandenbreite des Protons in flexiblen Systemen} \end{array}$$

berechnet. Es ergab sich für **10a** ($W = 14$ Hz, $W_a = 19$ Hz, $W_e = 9.5$ Hz, gemessen bei $1/5$ der maximalen Signalhöhe) $K = 1.1$ und für **10b** ($W = 17$ Hz, $W_a = 19$ Hz, $W_e = 8$ Hz) $K = 0.2$.



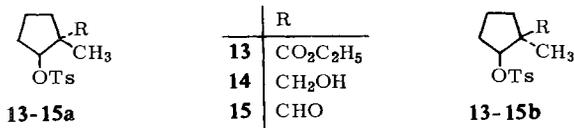
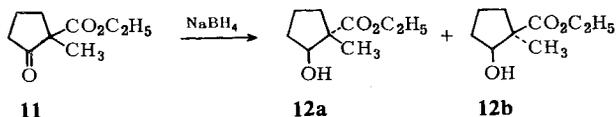
Es ist etwas überraschend, daß **10a** etwa als 1 : 1-Gemisch von **10a'** und **10a''** vorliegt. Offensichtlich wird die an sich günstigere Konformation **10a'** durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung der $-\text{CHO}$ - und $-\text{OTs}$ -Gruppen destabilisiert. Dagegen entspricht es der Erwartung, daß **10b'** als dasjenige Konformere mit der größeren Zahl äquatorialer Substituenten zu etwa 80% am Gleichgewicht beteiligt ist. Die großen Unsicherheiten bei der Messung der Bandenbreiten beeinträchtigen die Genauigkeit dieses Verfahrens beträchtlich.

3. 1-Tosyloxy-2-methyl-2-formyl-cyclopentane

Analog zu **5** bzw. **10** wurden ausgehend von 2-Methyl-2-äthoxycarbonyl-cyclopentanone (**11**) die beiden isomeren β -Tosyloxy-aldehyde **15a** und **b** dargestellt.

Es erwies sich als vorteilhaft, die Reduktion von **11** mit NaBH_4 durchzuführen und die Isomeren **12a** und **b** präparativ gaschromatographisch zu trennen. **15a** und **b** sind sehr empfindlich gegen Luftsauerstoff und nur schwierig zu reinigen.

Eine exakte konfigurative Zuordnung von **15** stößt auf Schwierigkeiten. In Analogie zu **10** wurde angenommen, daß dasjenige Isomere, dessen $-\text{CHOTs}$ -Proton im NMR-Spektrum bei tieferen bzw. dessen $-\text{CHO}$ -Proton bei höheren Feldern erscheint, $-\text{CHO}$ - und $-\text{OTs}$ -Gruppe *trans*-ständig zueinander trägt.



Wir danken dem *ERP-Sondervermögen*, dem *Fonds der Chemie*, der *Thyssen-Stiftung* und der *Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Mettler-Gerät FP 1 bestimmt. Die IR-Spektren in CCl₄ wurden mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 125, die NMR-Spektren, wenn nicht anders angegeben, in CCl₄ mit TMS als innerem Standard mit einem Varian A-60 aufgenommen.

Für die präparativen gaschromatographischen Trennungen setzte man einen Wilkens Autoprep A-700 (Wärmeleitfähigkeitsdetektor, 20 × 1/8'' Al-Säule, 200 ccm H₂/Min.) ein. Alle dargestellten Verbindungen wurden, soweit möglich, mit dem Perkin-Elmer-Fraktometer F 6-4 (50-m-Golaysäulen 11 G 28, Fluorsiliconöl bzw. 11 G 61, Carbowax 20 M + KOH, Flammenionisationsdetektor, Trägergas N₂) auf Reinheit bzw. Zusammensetzung untersucht.

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

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reduktionen mit Aluminium-isopropylat

0.1 Mol *Ketoester* (z. B. **1**) und 0.3 Mol frisch dest. *Aluminium-isopropylat* werden in 60 ccm absol. Isopropylalkohol zum Sieden erhitzt. Das gebildete Aceton wird über eine 20-cm-Füllkörper-Kolonne im Laufe von 3 Stdn. abdestilliert, das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, mit verd. Salzsäure angesäuert und dreimal ausgeäthert. Die Ätherphasen werden mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und getrocknet. Nach Abziehen des Äthers wird in 50 ccm Äthanol aufgenommen und mit etwa 0.1 g *Natriumäthylat* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Danach wird über eine kurze Kolonne oder im Kugelrohr destilliert. Die Ausb. betragen 80–90%.

1r-Hydroxy-2c-methyl-4c-tert.-butyl-2t-äthoxycarbonyl-cyclohexan (2a): Aus *2c-Methyl-4r-tert.-butyl-2t-äthoxycarbonyl-cyclohexanon (1a)*³⁾ in 93proz. Reinheit. Sdp._{0.01} 95–100° (Kugelrohr).

C₁₄H₂₆O₃ (242.4) Ber. C 69.38 H 10.81 Gef. C 69.41 H 10.60

IR: 3630, 3530, 1720, 1360, 1230, 1145, 1055/cm.

NMR: OCH₂ q τ 5.88 (2) (*J* = 7 Hz), CHOH m 6.01 (1), –CH₂–CH₃ t 8.74 (3) (*J* = 7 Hz), CH₃ s 8.86 (3), (CH₃)₃C s 9.16 (9).

Ir-Hydroxy-2t-methyl-4c-tert.-butyl-2c-äthoxycarbonyl-cyclohexan (2b): Aus *2t-Methyl-4r-tert.-butyl-2c-äthoxycarbonyl-cyclohexanon (1b)*³⁾ in 92proz. Reinheit. Sdp._{0,01} 100–105° (Kugelrohr).

Gef. C 69.75 H 10.53

IR: 3560, 1730, 1710, 1460, 1365, 1245, 1105, 1010/cm.

NMR: OCH₂ q τ 5.87 (2) (*J* = 7 Hz), CHOH m 6.18 (1), –CH₂–CH₃ t 8.75 (3) (*J* = 7 Hz), CH₃ s 8.88 (3), (CH₃)₃C s 9.13 (9).

Ir-Hydroxy-2c-methyl-2t-äthoxycarbonyl-cyclohexan (7a): Aus *2-Methyl-2-äthoxycarbonyl-cyclohexanon (6)*¹²⁾ in 88proz. Reinheit. Anreicherung auf über 99% an einer 1.5-m-Drehbandkolonne. Sdp.₁₂ 123°.

C₁₀H₁₈O₃ (186.3) Ber. C 64.48 H 9.74 Gef. C 64.60 H 9.83

IR: 3530, 1700, 1440, 1270/cm.

NMR: OCH₂ q τ 5.90 (2) (*J* = 7 Hz), CHOH m 6.19 (1), –CH₂–CH₃ t 8.76 (3) (*J* = 7 Hz), CH₃ s 8.87 (3).

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reduktion mit Natriumborhydrid

0.1 Mol *Ketoester* (z. B. 1) in 10 ccm Methanol werden unter Eiskühlung zu einer Lösung von 0.5 Mol *Natriumborhydrid* in 50 ccm 1proz. Natronlauge unter Rühren getropft und 10 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Danach wird 3 mal mit Äther extrahiert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abziehen des Äthers wird über eine kurze Kolonne oder im Kugelrohr destilliert. Die Ausbb. betragen 90–95%.

Ir-Hydroxy-2t-methyl-4t-tert.-butyl-2c-äthoxycarbonyl-cyclohexan (2c): Aus *1a*³⁾ in 97proz. Reinheit. Sdp._{0,01} 100–105° (Kugelrohr).

Gef. C 69.63 H 10.75

IR: 3530, 1710, 1450, 1365, 1320, 1215, 1180, 1060/cm.

NMR: OCH₂ q τ 5.86 (2) (*J* = 7 Hz), CHOH m 6.98 (2), –CH₂–CH₃ t 8.74 (3) (*J* = 7 Hz), CH₃ s 8.72 (3), (CH₃)₃C s 9.16 (9).

Ir-Hydroxy-2c-methyl-4t-tert.-butyl-2t-äthoxycarbonyl-cyclohexan (2d): Aus *1b*³⁾ in 80proz. Reinheit. Sdp._{0,01} 105–110° (Kugelrohr).

Gef. C 69.21 H 11.30

IR: 3560, 1730, 1460, 1255, 1105, 1065/cm.

NMR: OCH₂ q τ 5.88 (2) (*J* = 7 Hz), CHOH m 6.25 (1), –CH₂–CH₃ t 8.75 (3) (*J* = 7 Hz), CH₃ s 8.88 (3), (CH₃)₃C s 9.15 (9).

Ir-Hydroxy-2t-methyl-2c-äthoxycarbonyl-cyclohexan (7b): Aus **6** in 81proz. Reinheit. Anreicherung auf über 99% an einer 1.5-m-Drehbandkolonne. Sdp.₁₂ 113–114°.

Gef. C 64.63 H 9.71

IR: 3530, 1700, 1450, 1140/cm.

NMR: OCH₂ q τ 5.86 (2) (*J* = 7 Hz), CHOH m 6.87 (2), –CH₂–CH₃ t 8.73 (3) (*J* = 7 Hz), CH₃ s 8.76 (3).

Ir-Hydroxy-2c-methyl-2t-äthoxycarbonyl- (12a) und Ir-Hydroxy-2t-methyl-2c-äthoxycarbonyl-cyclopentan (12b): Aus *2-Methyl-2-äthoxycarbonyl-cyclopentanon (11)* als 52:48-Gemisch. Trennung durch präparative Gaschromatographie (20% PDEAS (Phenyl Diethanolamine Succinate) auf 60/80 Chromosorb W, 165° Ofentemp.).

¹²⁾ F. Nerdel, D. Frank und H. Marschall, Chem. Ber. **100**, 720 (1967).

12b wird als 1. Fraktion gewonnen.

$C_9H_{16}O_3$ (172.2) Ber. C 62.76 H 9.36 Gef. C 62.56 H 9.73

IR: 3500, 1700, 1285, 1255, 1110/cm.

NMR: OCH_2 q τ 5.90 (2) ($J = 7$ Hz), $CHOH$ m 6.15 (1), $-CH_2-CH_3$ t 8.75 (3) ($J = 7$ Hz), CH_3 s 8.88 (3).

12a wird als 2. Fraktion erhalten.

Gef. C 62.75 H 9.41

IR: 3500, 1715, 1260, 1080/cm.

NMR: OCH_2 q τ 5.93 (2) ($J = 7$ Hz), $CHOH$ m 5.77 (1), $-CH_2-CH_3$ t 8.76 (3) ($J = 7$ Hz), CH_3 s 8.86 (3).

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Tosylierungsreaktionen

0.1 Mol *Hydroxy-ester* (z. B. **2**), mit 10 ccm absol. *Pyridin* verdünnt, werden zur Lösung von 0.11 Mol *p-Toluolsulfochlorid* in 30 ccm *Pyridin* unter Eiskühlung getropft und 3 Tage unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt, auf Eis gegossen, mit verd. Salzsäure angesäuert und 3 mal mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und getrocknet. Ausbb. etwa 90–95%.

1r-p-Toluolsulfonyloxy-2c-methyl-4c-tert.-butyl-2t-äthoxycarbonyl-cyclohexan (3a): Aus **2a**, jedoch mit 0.2 Mol *p-Toluolsulfochlorid* und 8 Tagen Reaktionszeit. Schmp. 76.0° (Petroläther/Äther).

$C_{21}H_{32}O_5S$ (396.6) Ber. C 63.30 H 8.13 S 8.08 Gef. C 63.52 H 8.13 S 8.12

IR: 1730, 1600, 1375, 1190, 1175/cm.

NMR: $CHOTs$ m τ 5.17 (1) (10 Hz breit), OCH_2 q 5.92 (2) ($J = 7$ Hz), $-CH_2-CH_3$ t 8.76 (3) ($J = 7$ Hz), CH_3 s 9.01 (3), $(CH_3)_3C$ s 9.17 (9).

1r-p-Toluolsulfonyloxy-2t-methyl-4c-tert.-butyl-2c-äthoxycarbonyl-cyclohexan (3b): Aus **2b**, wie bei **3a** beschrieben. Schmp. 65.0° (Petroläther/Äther).

Gef. C 63.55 H 8.20 S 8.17

IR: 1735, 1605, 1370, 1190, 1175/cm.

NMR: $CHOTs$ m τ 5.05 (1) (7 Hz breit), OCH_2 q 5.88 (2) ($J = 7$ Hz), $-CH_2-CH_3$ t 8.75 (3) ($J = 7$ Hz), CH_3 s 8.83 (3), $(CH_3)_3C$ s 9.13 (9).

1r-p-Toluolsulfonyloxy-2t-methyl-4t-tert.-butyl-2c-äthoxycarbonyl-cyclohexan (3c): Aus **2c**, Schmp. 114.1° (Petroläther/Äther).

Gef. C 63.39 H 8.18 S 8.01

IR: 1735, 1605, 1370, 1190, 1175/cm.

NMR ($CDCl_3$): $CHOTs$ dd τ 5.72 (1) ($J = 10$ und 5 Hz), OCH_2 q 5.90 (2) ($J = 7$ Hz), $-CH_2-CH_3$ t 8.80 (3) ($J = 7$ Hz), CH_3 s 8.82 (3), $(CH_3)_3C$ s 9.20 (9).

1r-p-Toluolsulfonyloxy-2c-methyl-4t-tert.-butyl-2t-äthoxycarbonyl-cyclohexan (3d): Aus **2d**. Der Kristallbrei wird abgesaugt und bei -50° umkristallisiert. Schmp. 86.1° (Petroläther).

Gef. C 63.75 H 7.95 S 8.15

IR: 1730, 1600, 1365, 1185, 1175/cm.

NMR: $CHOTs$ dd τ 5.10 (1) ($J = 10$ und 5 Hz), OCH_2 q 6.13 (2) ($J = 7$ Hz), $-CH_2-CH_3$ t 8.83 (3) ($J = 7$ Hz), CH_3 s 8.83 (3), $(CH_3)_3C$ s 9.17 (9).

Ir-p-Toluolsulfonyloxy-2c-methyl-2t-äthoxycarbonyl-cyclohexan (8a): Aus **7a**, gelbes Öl.

$C_{17}H_{24}O_5S$ (340.4) Ber. C 59.97 H 7.10 S 9.41 Gef. C 60.22 H 7.43 S 8.88

IR: 1720, 1595, 1365, 1180, 1170, 920/cm.

NMR: CHOTs m τ 5.10 (1) (12 Hz breit), OCH_2 q 5.98 (2) ($J = 7$ Hz), $-CH_2-CH_3$ t 8.78 (3) ($J = 7$ Hz), CH_3 s 8.97 (3).

Ir-p-Toluolsulfonyloxy-2t-methyl-2c-äthoxycarbonyl-cyclohexan (8b): Aus **7b**, gelbes Öl.

Gef. C 59.73 H 7.22 S 9.11

IR: 1730, 1610, 1375, 1190, 1180, 900/cm.

NMR: CHOTs m τ 5.30 (1) (12.5 Hz breit), OCH_2 q 6.09 (2) ($J = 7$ Hz), $-CH_2-CH_3$ t 8.78 (3) ($J = 7$ Hz), CH_3 s 8.97 (3).

Ir-p-Toluolsulfonyloxy-2c-methyl-2t-äthoxycarbonyl-cyclopentan (13a): Aus **12a**, Schmp. 37.0° (Äther/Petroläther).

$C_{10}H_{22}O_5S$ (326.4) Ber. C 58.87 H 6.79 S 9.82 Gef. C 58.81 H 6.94 S 9.84

IR: 1730, 1600, 1370, 1185, 1175/cm.

NMR: CHOTs m τ 4.93 (1) (12 Hz breit), OCH_2 q 6.02 (2) ($J = 7$ Hz), $-CH_2-CH_3$ t 8.82 (3) ($J = 7$ Hz), CH_3 s 8.82 (3).

Ir-p-Toluolsulfonyloxy-2t-methyl-2c-äthoxycarbonyl-cyclopentan (13b): Aus **12b**, Schmp. 64.0° (Äther/Petroläther).

Gef. C 58.90 H 6.89 S 9.80

IR: 1730, 1600, 1370, 1185, 1175/cm.

NMR: CHOTs m τ 5.27 (1) (10 Hz breit), OCH_2 m 6.04 (2), $-CH_2-CH_3$ t 8.83 (3) ($J = 7$ Hz), CH_3 s 8.85 (3).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Reduktion der β -Tosyloxy-ester

Zu 0.01 Mol β -Tosyloxy-ester (z. B. **3**) in 40 ccm absol. Äther wird bei 0° eine Lösung von 0.01 Mol $LiAlH_4$ in 40 ccm absol. Äther getropft und noch 3 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Danach wird überschüss. $LiAlH_4$ mit einigen Tropfen Methanol zersetzt, mit verd. Salzsäure angesäuert, die Ätherphase abgetrennt, mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und getrocknet. Der nach Abziehen des Äthers verbleibende Rückstand ist bei Raumtemp. leicht zersetzlich und schwer zu reinigen und wurde daher direkt weiterverarbeitet. Die Ausbb. betragen etwa 90%.

Ir-p-Toluolsulfonyloxy-2c-methyl-2t-hydroxymethyl-4c-tert.-butyl-cyclohexan (4a): Aus **3a**, jedoch Zutropfen bei -10° und 2 Stdn. Rühren bei 0° sowie 1 Stde. bei Raumtemp. Farblose, zähe Masse.

IR: 3550, 1600, 1365, 1185/cm.

Ir-p-Toluolsulfonyloxy-2t-methyl-2c-hydroxymethyl-4c-tert.-butyl-cyclohexan (4b): Aus **3b**. Viskoses, langsam kristallisierendes Öl.

IR: 3560, 1600, 1360, 1190, 1180/cm.

Ir-p-Toluolsulfonyloxy-2t-methyl-2c-hydroxymethyl-4t-tert.-butyl-cyclohexan (4c): Aus **3c**. Farblose Kristallmasse.

IR: 3560, 1600, 1370, 1190, 1180/cm.

Ir-p-Toluolsulfonyloxy-2c-methyl-2t-hydroxymethyl-4t-tert.-butyl-cyclohexan (4d): Aus **3d**. Langsam kristallisierendes Öl.

IR: 3570, 1600, 1360, 1190, 1175/cm.

1r-p-Toluolsulfonyloxy-2c-methyl-2t-hydroxymethyl-cyclohexan (9a): Aus **8a**. Farbloses Öl.

IR: 3570, 1610, 1360, 1190, 1175/cm.

NMR: CHOTs m τ 5.33 (1) (19 Hz breit), CH_2OH AB-System 6.45, 6.95 (2) ($J = 12$ Hz), CH_3 s 9.22 (3).

1r-p-Toluolsulfonyloxy-2t-methyl-2c-hydroxymethyl-cyclohexan (9b): Aus **8b**. Hellgelbes Öl.

IR: 3600, 1600, 1360, 1190, 1180, 1100/cm.

NMR: CHOTs m τ 5.45 (1) (11 Hz breit), CH_2OH AB-System 6.50, 6.95 (2) ($J = 11$ Hz), CH_3 s 9.04 (3).

1r-p-Toluolsulfonyloxy-2c-methyl-2t-hydroxymethyl-cyclopentan (14a): Aus **13a**, jedoch Zutropfen bei -10° und 3 Stdn. Rühren bei 0° sowie 1 Stde. bei Raumtemp. Hellgelbes Öl.

IR: 3560, 1600, 1365, 1185, 1175/cm.

1r-p-Toluolsulfonyloxy-2t-methyl-2c-hydroxymethyl-cyclopentan (14b): Aus **13b**. Hellgelbes Öl.

IR: 3590, 1600, 1360, 1180, 1170/cm.

Allgemeine Vorschrift zur Oxydation der β -Tosyloxy-alkohole

0.1 Mol des rohen β -Tosyloxy-alkohols (z. B. **4**) werden in 35 ccm CCl_4 und 2 ccm Eisessig gelöst. Dazu wird unter Eiskühlung eine Lösung von 0.1 Mol Chromsäure-di-tert.-butylester (aus 0.1 Mol CrO_3 und 0.21 Mol tert.-Butylalkohol in 25 ccm CCl_4) getropft und bei Raumtemp. noch 15 Stdn. gerührt. Dann versetzt man mit 100 ccm 5proz. Natriumcarbonat-Lösung, trennt die organische Phase ab und schüttelt die wäßrige noch 2mal mit CCl_4 aus. Nach Trocknen wird das CCl_4 abgezogen, der Rückstand in wenig Benzol auf eine kurze Kieselgel-Säule aufgezogen und mit Petroläther ($30-70^\circ$)/Äther (1:1) heruntergewaschen. Das farblose Rohprodukt wird entweder chromatographiert (Kieselgel 0.15–0.30 mm, Petroläther ($30-70^\circ$)/Äther 6:1) oder umkristallisiert. Die β -Tosyloxy-aldehyde müssen unter N_2 im Kühlschrank aufbewahrt werden.

1r-p-Toluolsulfonyloxy-2c-methyl-4c-tert.-butyl-2t-formyl-cyclohexan (5a): Aus **4a** mit 65% Ausb., Schmp. 119° (Äther/Petroläther).

$C_{19}H_{28}O_4S$ (352.5) Ber. C 64.74 H 8.00 S 9.09 Gef. C 64.55 H 7.90 S 8.73

IR: 2710, 1725, 1600, 1370, 1185, 1170/cm.

NMR ($CDCl_3$): CHO s τ 0.75 (1), CHOTs m 5.15 (1) (9.5 Hz breit), CH_3 s 9.10 (3), $(CH_3)_3C$ s 9.18 (9).

1r-p-Toluolsulfonyloxy-2t-methyl-4c-tert.-butyl-2c-formyl-cyclohexan (5b): Aus **4b** mit 55% Ausb., Schmp. 128° (Äther).

Gef. C 64.40 H 8.21 S 8.92

IR: 2710, 1730, 1600, 1370, 1190, 1175/cm.

NMR ($CDCl_3$): CHO s τ 0.78 (1), CHOTs m 5.25 (1) (8 Hz breit), CH_3 s 8.98 (3), $(CH_3)_3C$ s 9.17 (9).

1r-p-Toluolsulfonyloxy-2t-methyl-4t-tert.-butyl-2c-formyl-cyclohexan (5c): Aus **4c** in 50% Ausb., Schmp. 107° (Äthanol).

Gef. C 64.19 H 8.15 S 8.92

IR: 2730, 1725, 1600, 1375, 1360, 1190, 1175/cm.

NMR ($CDCl_3$): CHO s τ 0.28 (1), CHOTs dd 5.56 (1) ($J = 10$ und 5 Hz), CH_3 s 9.00 (3), $(CH_3)_3C$ s 9.19 (9).

Ir-p-Toluolsulfonyloxy-2c-methyl-4t-tert.-butyl-2t-formyl-cyclohexan (5d): Aus **4d** mit 40% Ausb., Schmp. 101.7° (Äther/Petroläther).

Gef. C 65.10 H 8.25 S 8.85

IR: 2720, 1735, 1605, 1375, 1185, 1175/cm.

NMR (CDCl₃): CHO s τ 0.84 (1), CHOTs dd 5.27 (1) (*J* = 10 und 5 Hz), CH₃ s 8.85 (3), (CH₃)₃C s 9.19 (9).

Ir-p-Toluolsulfonyloxy-2c-methyl-2t-formyl-cyclohexan (10a): Aus **9a** Ausb. 55%, Schmp. 65.0° (Äther/Petroläther).

C₁₅H₂₀O₄S (296.4) Ber. C 60.78 H 6.80 S 10.81 Gef. C 61.16 H 6.94 S 10.53

IR: 2700, 1730, 1600, 1375, 1185, 1170/cm.

NMR (CDCl₃): CHO s τ 0.78 (1), CHOTs m 5.16 (1) (14 Hz breit), CH₃ s 8.98 (3).

Ir-p-Toluolsulfonyloxy-2t-methyl-2c-formyl-cyclohexan (10b): Aus **9b** Ausb. 65%, Schmp. 86.5° (nach Chromatographie).

Gef. C 60.42 H 6.72 S 10.83

IR: 2690, 1720, 1590, 1370, 1180, 1170/cm.

NMR (CDCl₃): CHO s τ 0.45 (1), CHOTs m 5.39 (1) (17 Hz breit), CH₃ s 8.98 (3).

Ir-p-Toluolsulfonyloxy-2c-methyl-2t-formyl-cyclopentan (15a): Aus **14a** Ausb. 55% nach Chromatographie, gelbes Öl, das im Kühlschrank kristallisiert.

C₁₄H₁₈O₄S (282.4) Ber. C 59.55 H 6.42 S 11.35 Gef. C 60.88 H 6.58 S 10.78

IR: 2720, 1725, 1600, 1370, 1190, 1180/cm.

NMR: CHO s τ 0.65 (1), CHOTs m 5.06 (1) (12.5 Hz breit), CH₃ s 8.88 (3).

Ir-p-Toluolsulfonyloxy-2t-methyl-2c-formyl-cyclopentan (15b): Aus **14b** Ausb. 40% nach Chromatographie, gelbes Öl, das im Kühlschrank kristallisiert.

Gef. C 60.25 H 6.68 S 10.83

IR: 2730, 1725, 1600, 1380, 1185, 1175/cm.

NMR: CHO s τ 0.53 (1), CHOTs m 5.32 (1) (12.5 Hz breit), CH₃ s 8.96 (3).

[284/68]