

Friedrich Nerdel, Günter Barth¹⁾, Dieter Frank und Peter Weyerstahl

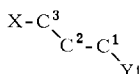
Fragmentierungsreaktionen an Carbonylverbindungen mit β -ständigen elektronegativen Substituenten, XII*)

Solvolyse von 1-*p*-Toluolsulfonyloxy-2-methyl-4-tert.-butyl-2-formyl-cyclohexanen und 1-*p*-Toluolsulfonyloxy-2-methyl-2-formyl-cyclohexanen bzw. -cyclopentanen

Aus der Technischen Universität Berlin, Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie (Eingegangen am 8. Juli 1968)

Die Solvolyse der Titelverbindungen ergibt ausschließlich Fragmentierung zu den entsprechenden Cycloalkenen, wenn Tosylat- und Aldehyd-Gruppe eine *anti-periplanare* Konformation einnehmen können. Ist dies ausgeschlossen, treten neben der Fragmentierung Ausweichreaktionen unter Wagner-Meerwein-Umlagerung ein.

Unsere Untersuchungen über die Fragmentierung β -negativ substituierter Carbonylverbindungen mit wäßrig-alkoholischem Alkali haben wir mit sterisch festgelegten β -Tosyloxy-aldehyden fortgesetzt; *Grob* und andere Autoren²⁻⁵⁾ haben gezeigt, daß eine synchrone Fragmentierung nur dann abläuft, wenn sich die C^3-X - und C^1-C^2 -Bindungen sowie das Elektronenpaar an der Donator-Gruppe *Y* *anti-periplanar* anordnen können.



Geeignete Verbindungen hierfür sind die vier isomeren 1-Tosyloxy-2-methyl-4-tert.-butyl-2-formyl-cyclohexane (**1**, **3**, **8** und **14**), deren Synthese und sterische Zuordnung vorstehend beschrieben wurden.

Umsetzung der β -Tosyloxy-aldehyde **1**, **3**, **8** und **14** mit wäßrig-methanolischer Natronlauge

Zur Solvolyse wurden die β -Tosyloxy-aldehyde **1**, **3**, **8** und **14** mit etwa 2proz. wäßrig-methanolischer Natronlauge 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung mit Wasser/Petroläther und Trennung in Säuren und Neutralstoffe wurde destilliert oder präparativ gaschromatographisch getrennt.

*) XI. Mitteil.: F. Nerdel, D. Frank und G. Barth, Chem. Ber. **102**, 395 (1969), voranstehend.

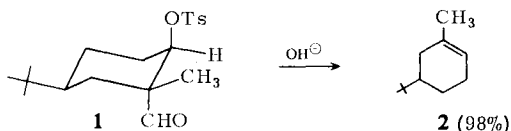
1) G. Barth, Teil der Dissertat., Techn. Univ. Berlin 1968.

2) C. A. Grob, Experientia [Basel] **13**, 126 (1957).

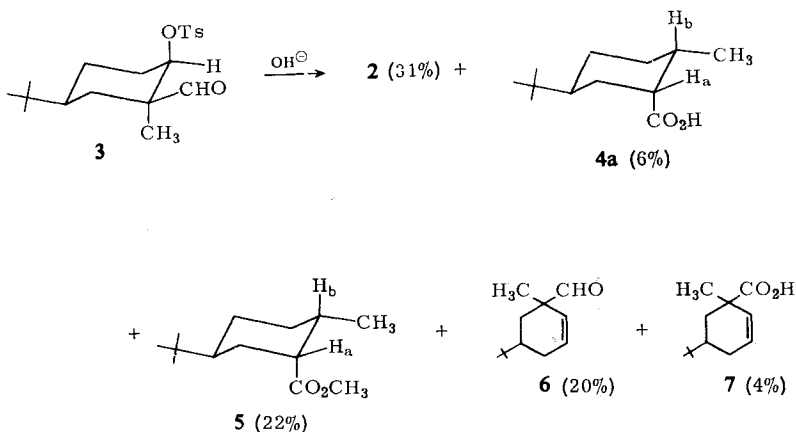
3) G. L. Buchanan und G. W. McLay, Tetrahedron [London] **22**, 1521 (1966).

4) H. Burckhard, C. A. Grob und H. R. Kiefer, Helv. chim. Acta **50**, 231 (1967).

5) C. A. Grob, H. R. Kiefer, H. J. Lutz und H. J. Wilkens, Helv. chim. Acta **50**, 416 (1967).



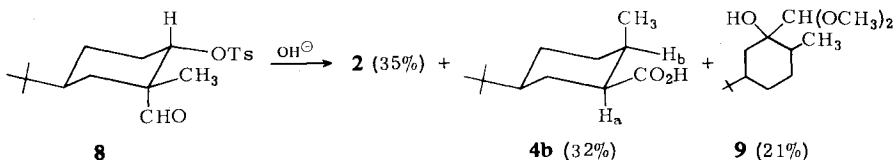
Im Falle von **1**, bei dem Tosylat- und Aldehyd-Gruppe axial stehen, sind die erwähnten sterischen Voraussetzungen zur synchronen Fragmentierung gegeben. Es war daher nicht überraschend, **2** praktisch quantitativ zu isolieren. Das zum Zeitpunkt unserer Arbeit noch nicht beschriebene **2** wurde mit Hilfe des NMR-Spektrums identifiziert. Eine kürzlich erschienene Arbeit⁶⁾ gab ähnliche τ -Werte.



Auch bei der Solvolyse von **3** wird zu etwa 30% Fragmentierung beobachtet, obwohl hier eine koplanare Anordnung der an der Reaktion beteiligten Bindungen unmöglich ist. Dieser Befund zeigt, daß das stereoelektronische Erfordernis für die Fragmentierungsreaktion nicht sehr streng gilt; bei Erfüllung ist die Aktivierungsenergie besonders niedrig, wodurch Nebenreaktionen unterdrückt werden.

Auf Struktur und Bildungsweg der Umlagerungsprodukte **4a** und **5** soll bei der Solvolyse von **8** näher eingegangen werden. **4a** läßt sich mit CH_2N_2 in **5** überführen.

6 ist das normale β -Eliminierungsprodukt, mit dessen Auftreten gerechnet werden mußte; seine Struktur ergibt sich aus den spektralen Daten. **7**, das nur in geringen Mengen isoliert wurde, dürfte durch Oxydation von **6** entstanden sein.



⁶⁾ D. J. Paszo und F. M. Klein, *J. org. Chemistry* **33**, 1468 (1968).

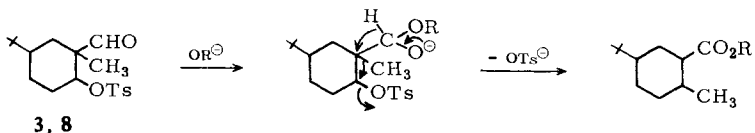
2 entsteht aus **8** in etwa gleicher Menge wie aus **3**. Die Abwesenheit eines zu **6** analogen Eliminierungsproduktes steht im Einklang mit Beobachtungen von *Winstein*⁷⁾, wonach eine äquatoriale Tosylatgruppe schwerer eliminiert wird als eine axiale.

Zur Strukturaufklärung wurde **4b** mit CH_2N_2 in den Methylester übergeführt. Aus dessen NMR-Dublett bei τ 9.20 ($J = 7$ Hz) für 3 Protonen ergibt sich, daß Methyl- und Ester-Gruppe nicht am gleichen C-Atom sitzen. Bei τ 7.70 ist ein kompliziertes Signal für 2 Protonen zu erkennen, das als eine Überlagerung von einem Dublett-Triplett ($J = 12$ und 4 Hz) bei 7.65 und einem breiten Multipllett bei 7.70 interpretiert wurde. Das erstgenannte Signal ist dem H_a -Proton zuzuordnen und auf Grund der Kopplungskonstanten charakteristisch für einen axialen Wasserstoff. Nach einem weiter unten beschriebenen Verfahren wurde nun H_a gegen Deuterium ausgetauscht. Das NMR-Spektrum der erhaltenen Verbindung **13** zeigte jetzt nur noch ein breites Multipllett bei τ 7.70 für ein Proton, das H_b zugeordnet wurde. Durch Doppelresonanz wurde dessen Kopplung mit der Methylgruppe aufgehoben, und es resultierte ein schmales Multipllett von 11 Hz Breite, das die äquatoriale Lage von H_b beweist.

Bei dem aus **3** erhaltenen Ester **5** läßt sich aus dem NMR-Spektrum nur für die Lage von H_a eine sichere Aussage machen. Das bei τ 7.41 liegende Multipllett hat eine Breite von 12 Hz und ist damit charakteristisch für einen äquatorialen Wasserstoff. Das stimmt auch mit der Verschiebung um 0.24 ppm nach tieferen Feldern im Vergleich zum axialen H_a von **4b**-Methylester überein. H_b liegt bei **5** bei höheren τ -Werten als bei **4b**-Methylester und verschwindet damit in dem großen Multipllett der übrigen Ringprotonen. Diese Verschiebung deutet auf eine axiale Lage von H_b hin.

Daß aus **8** die freie Säure **4b**, aus **3** aber die Säure **4a** nur untergeordnet, dafür aber der Ester **5** erhalten wird, kann damit erklärt werden, daß der Ester immer Primärprodukt ist, aber unter den Reaktionsbedingungen verseift wird. Ein äquatorialer Ester wird nach *Elie*⁸⁾ etwa 20mal schneller verseift als ein axialer.

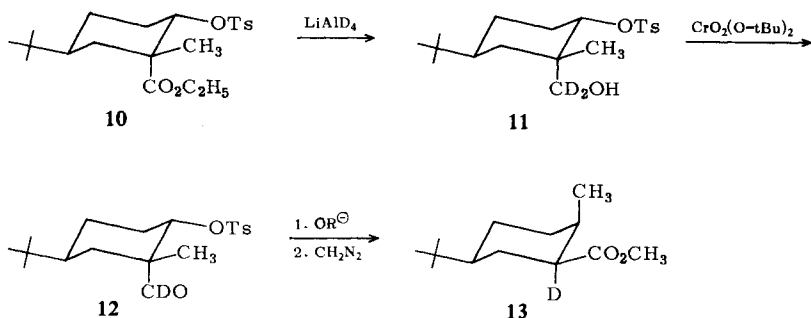
Für die Entstehung von **4** bzw. **5** muß eine *Wagner-Meerwein*-Umlagerung der nach Angriff von OR^\ominus gebildeten Zwischenstufe einschließlich einer Hydrid-Verschiebung angenommen werden.



Um diesen Mechanismus zu beweisen, wurde aus dem in der vorstehenden Arbeit beschriebenen Ester **10** über **11** der deuterierte Aldehyd **12** dargestellt. Die bei dessen Solvolyse erhaltene Säure wurde in den Ester **13** übergeführt, in dessen NMR-Spektrum das Dublett von Triplets bei τ 7.65 fehlt, was beweist, daß das Deuterium vom Aldehyd-C in die Nachbarstellung gewandert ist.

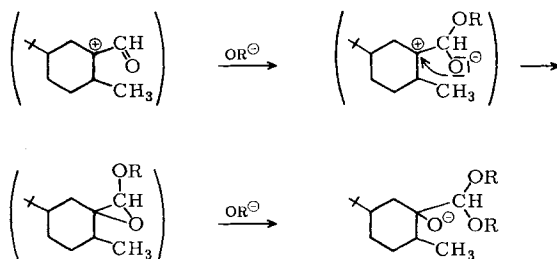
⁷⁾ S. *Winstein* und H. J. *Holness*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5562 (1955).

⁸⁾ E. L. *Elie*, H. *Haubenstock* und R. V. *Acharya*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2351 (1961).

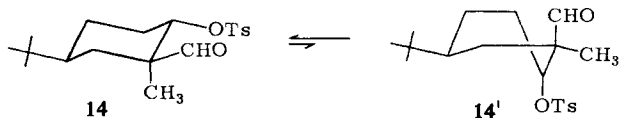


Das dritte Solvolyse-Produkt von 8, das Acetal 9, erscheint ungewöhnlich. Das IR-Spektrum zeigt die scharfe Bande eines tertiären Alkohols bei 3570/cm und eine starke Bande bei 1060/cm für die Acetal-Gruppierung. Im NMR-Spektrum erscheint das acetalische Proton bei τ 5.58, die Methoxygruppen bei 6.55 und 6.57 und die Methylgruppe als Dublett ($J = 7$ Hz) bei 9.08. Die Behandlung mit verd. Salzsäure liefert ein rasch verharzendes Öl, das im IR-Spektrum die Aldehyd-Banden bei 1730 und 2720/cm zeigt.

Kürzlich berichtete *Hassner*⁹⁾ über die Entstehung eines α -Hydroxy-acetals aus einem α -Brom-keton unter Angabe eines Mechanismus, der auf unsere Reaktion übertragen so ablaufen sollte:



Überraschenderweise ergab 14 wie 1 das Fragmentierungsprodukt 2 in 97proz. Ausbeute. Da in der normalen Sessel-Konformation die sterischen Voraussetzungen für eine synchrone Fragmentierung nicht gegeben sind, bleibt nur die Möglichkeit, daß der Sessel in die flexible Wannenform 14' umklappt.



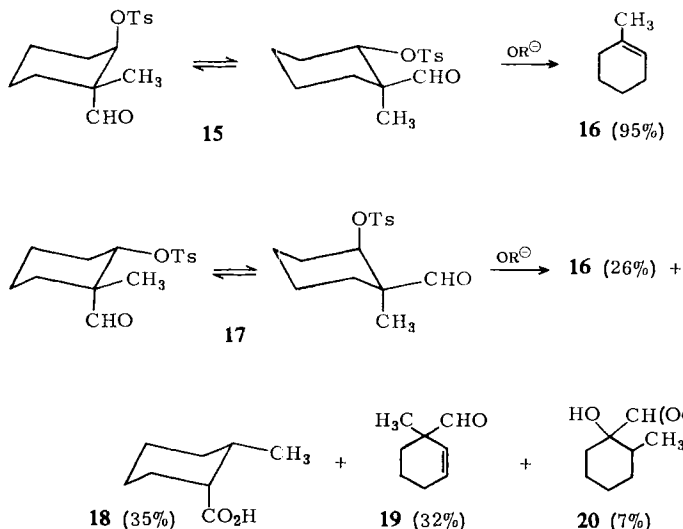
Fragmentierungen aus der Wannen-Konformation heraus wurden von *Grob*⁵⁾ am Decahydro-chinolin-System formuliert.

⁹⁾ A. Hassner und P. Catsoulacos, J. org. Chemistry 31, 3149 (1966).

14' ist sicher nur in sehr geringer Population vorhanden. Daß dennoch ausschließlich Fragmentierung beobachtet wird, zeigt, wie stark sich die Koplanarität der Bindungen auf die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit auswirkt.

Umsetzung der β -Tosyloxy-aldehyde **15** und **17**

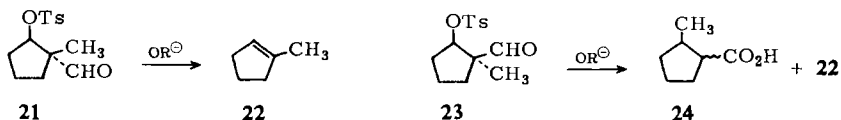
Die Solvolysen der beiden flexiblen β -Tosyloxy-aldehyde **15** und **17** bestätigten die oben erhaltenen Ergebnisse. **15**, mit *trans*-ständiger Aldehyd- und Tosylatgruppe, lieferte ausschließlich 1-Methyl-cyclohexen (**16**).



Bei **17** stehen die C–OTs und C–CHO-Bindungen in beiden Konformationen in einem Winkel von 60° zueinander, so daß keine glatte Fragmentierung zu erwarten war. Die neben **16** erhaltenen Solvolyse-Produkte **18**, **19** und **20** entsprechen den bei der Umsetzung von **3** und **8** gefundenen. Die Strukturaufklärung ist einfach, da **18** bekannt ist und **19** bzw. **20** sich eng an **6** bzw. **9** anlehnen.

Umsetzung der β -Tosyloxy-aldehyde **21** und **23**

Auch bei der Umsetzung von **21** und **23** wurde bestätigt, daß *trans*-ständige Aldehyd- und Tosylat-Gruppen zur völligen Fragmentierung führen, bei *cis*-Stellung aber noch Nebenreaktionen auftreten.



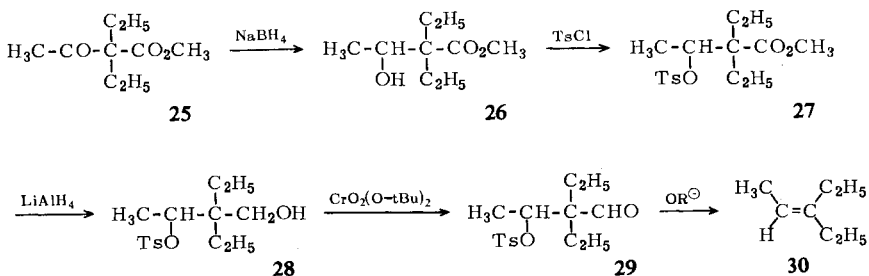
Die Umsetzungen sind etwas schwieriger, da **21** und **23** sehr empfindlich sind. Bei der Solvolyse von **23** wurden neben **22** und **24** noch ein weiterer Neutralstoff und eine

Säure gebildet, die aber nicht isoliert werden konnten. Die Identifizierung von **24** erfolgte wieder durch das NMR-Spektrum. Eine endgültige sterische Zuordnung konnte nicht getroffen werden, doch darf aus Analogie-Gründen angenommen werden, daß es sich um die *cis*-Verbindung handelt.

Umsetzung des β -Tosyloxy-aldehyds **29**

Bei den von uns früher untersuchten¹⁰⁾ offenkettigen β -Tosyloxy-aldehyden vom Typ der 2-Alkyl-2-tosyloxymethyl-alkanale wurde stets als Hauptreaktion Ringschluß zu 2-Alkoxy-3.3-dialkyl-oxetanen beobachtet. Fragmentierung trat hierbei praktisch nicht ein. Aus sterischen Gründen sollte ein solcher Ringschluß bei den meisten der untersuchten cyclischen β -Tosyloxy-aldehyde unmöglich sein. Bei **14** und **15** wäre jedoch mit der Bildung eines bicyclischen Vierringacetals zu rechnen gewesen.

Wir vermuteten, daß die sekundäre Tosylatgruppe für das Ausbleiben der Cyclisierung verantwortlich ist. Zum Beweis dafür synthetisierten wir einen offenkettigen β -Tosyloxy-aldehyd mit sekundärer Tosylatgruppe. α,α -Diäthyl-acetessigsäure-methylester (**25**) wurde mit NaBH_4 reduziert, der Alkohol **26** zu **27** tosyliert, dieses mit LiAlH_4 zum β -Tosyloxy-alkohol **28** reduziert und dieser mit Chromsäure-di-tert.-butylester zu **29** oxydiert.



Bei der Solvolyse von **29** wurde als einziges Produkt mit 88% Ausbeute 3-Äthyl-penten-(2) (**30**) isoliert. Wir erklären uns das gegenüber den β -Tosyloxy-aldehyden mit primärer Tosylatgruppe abweichende Verhalten damit, daß nucleophile Substitutionen am sekundären C-Atom langsamer verlaufen als am primären. Damit erfährt auch die zum Vierringacetal führende $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion eine solche Behinderung, und die Fragmentierung wird zur Hauptreaktion. Eine ähnliche Abhängigkeit vom Substitutionsgrad des elektronegativ substituierten C-Atoms wurde von House¹¹⁾ bei Fragmentierungsreaktionen an 3-Aza-bicyclo[3.3.1]nonanen gefunden.

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.

¹⁰⁾ F. Nerdel, D. Frank, H.-J. Lengert und P. Weyerstahl, Chem. Ber. **101**, 1850 (1968).

¹¹⁾ H. O. House, J. org. Chemistry **31**, 3482 (1966).

Beschreibung der Versuche

Die Darstellung der cyclischen β -Tosyloxy-aldehyde **1**, **3**, **8**, **14**, **15**, **17**, **21** und **23** ist in der vorstehenden Mitteil. beschrieben, ebenso die spektrale und chromatograph. Ausrüstung.

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

Solvolyse der cyclischen β -Tosyloxy-aldehyde **1**, **3**, **8**, **14**, **15**, **17**, **21** und **23**

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu 20 mMol des betreffenden β -Tosyloxy-aldehyds in 120 ccm Methanol werden 2.4 g (60 mMol) Natriumhydroxid sowie 30 ccm Wasser gegeben. Nach 5stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird mit 100 ccm Wasser versetzt, mit 3 mal 30 ccm Petroläther (30–40°) ausgeschüttelt, mit wenig Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Einengen über eine kurze Vigreux-Kolonnen wird die Produktzusammensetzung unter Zusatz eines inneren Standards gaschromatographisch bestimmt; die Substanzen werden präparativ gaschromatographisch getrennt.

Die vereinigten wäßr. Phasen werden im Rotationsverdampfer eingeengt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und 4mal ausgeäthert. Der Ätherextrakt wird mit einer äther. Diazomethan-Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt, über MgSO₄ getrocknet und die so erhaltenen Methylester im Kugelrohr i. Vak. destilliert.

Solvolyse von 1r-p-Toluolsulfonyloxy-2c-methyl-4c-tert.-butyl-2t-formyl-cyclohexan (1): Ausb. 98% 1-Methyl-5-tert.-butyl-cyclohexen-(1) (**2**), Sdp. 193°.

C₁₁H₂₀ (152.3) Ber. C 86.77 H 13.23 Gef. C 86.75 H 13.29

IR: 3030, 1670, 1360/cm.

NMR: Olefin. H m τ 4.72 (1), Ringprotonen m 7.8–8.7 (7), CH₃ s (breit) 8.29 (3), (CH₃)₃C s 9.13 (9) (Lit.⁶): m τ 4.51 (1), s 8.37 (3), s 9.14 (9).

Solvolyse von 1r-p-Toluolsulfonyloxy-2t-methyl-4c-tert.-butyl-2c-formyl-cyclohexan (3)

Neutralteil (getrennt auf 20% Apiezon L auf 60/80 Chromosorb W, 220° Säulentemperatur): **2** als 1. Fraktion (31%).

3-Methyl-5-tert.-butyl-3-formyl-cyclohexen-(1) (**6**) als 2. Fraktion (20%), Sdp._{0.01} 120° (Kugelrohr).

C₁₂H₂₀O (180.3) Ber. C 79.94 H 11.18 Gef. C 79.50 H 11.58

IR: 3030, 2720, 1730, 1370/cm.

NMR: CHO s τ 0.75 (1), olefin. H ddd 4.15 (1) ($J = 10, 5$ und 2 Hz) und m 4.4–4.5 (1), allyl. Ringprotonen m 8.0 (2), Ringprotonen m 8.5 (3), CH₃ s 8.90 (3), (CH₃)₃C s 9.10 (9).

1t-Methyl-4r-tert.-butyl-2t-methoxycarbonyl-cyclohexan (**5**) als 3. Fraktion (22%), Sdp._{0.01} 140° (Kugelrohr).

C₁₃H₂₄O₂ (212.3) Ber. C 73.53 H 11.39 Gef. C 73.72 H 11.75

IR: 1730, 1150/cm.

NMR (HA-100): OCH₃ s τ 6.43 (3), H_a m (10 Hz breit) 7.41 (1), CH₃ d 9.06 (3) ($J = 7$ Hz), (CH₃)₃C s 9.17 (9).

Säureteil (Nach Veresterung mit CH₂N₂ getrennt wie Neutralteil): 1t-Methyl-4r-tert.-butyl-2t-carboxy-cyclohexan (**4a**), isoliert als **5** (6%).

1-Methyl-5-tert.-butyl-cyclohexen-(2)-carbonsäure-(1) (7) (4%), isoliert als 7-Methylester.

IR: 3020, 1730, 1650, 1110/cm.

NMR: Olefin. H m τ 4.35 (2), CH₃ s 8.78 (3), (CH₃)₃C s 9.10 (9).

Solvolyse von 1r-p-Toluolsulfonyloxy-2t-methyl-4t-tert.-butyl-2c-formyl-cyclohexan (8)

Neutralteil (getrennt auf 5' \times 1/4'' Glassäule, 5% STAP (Steroid Analysis Phase) auf Aeropak 30, 160° Säulentemperatur): **2** als 1. Fraktion (35%).

1-Hydroxy-2-methyl-1-dimethoxymethyl-5-tert.-butyl-cyclohexan (9) als 2. Fraktion (21%), Sdp._{0.01} 90–100° (Kugelrohr).

C₁₄H₂₈O₃ (244.4) Ber. C 68.80 H 11.54 Gef. C 68.45 H 11.78

IR: 3570 (scharf), 1180, 1060/cm.

NMR (HA-100): s τ 5.58 (1), s 6.55 (3), s 6.57 (3), s 7.93 (1), m 8.5 (8), d 9.08 (3) ($J = 7$ Hz), s 9.15 (9).

Säureteil: 1c-Methyl-4r-tert.-butyl-2c-carboxy-cyclohexan (4b), isoliert als *Methylester* (32%), Sdp._{0.01} 125° (Kugelrohr).

C₁₃H₂₄O₂ (212.3) Ber. C 73.53 H 11.39 Gef. C 73.68 H 11.10

IR: 1730, 1190/cm.

NMR (HA-100): OCH₃ s τ 6.42 (3), H_a dt 7.65 (1) ($J = 12$ u. 4 Hz), H_b m 7.73, Ringprotonen m 8.5 (7), (CH₃)₃C s 9.13 (9), CH₃ d 9.21 (3) ($J = 7$ Hz).

Anilid: Schmp. 158.9° (aus Acetonitril).

Solvolyse von 1r-p-Toluolsulfonyloxy-2c-methyl-4t-tert.-butyl-2t-formyl-cyclohexan (14): Isolierung von 97% **2**.

Solvolyse von 1r-p-Toluolsulfonyloxy-2c-methyl-2t-formyl-cyclohexan (15): Erhalten werden 95% *1-Methyl-cyclohexen-(1)* (16); Vergleich mit authent. Material (käuflich).

Solvolyse von 1r-p-Toluolsulfonyloxy-2t-methyl-2c-formyl-cyclohexan (17)

Neutralteil (getrennt auf 20% PDEAS (Phenyl Diethanolamine Succinate) auf Chromosorb W, 90–100° Säulentemperatur): **16** als 1. Fraktion (26%).

3-Methyl-3-formyl-cyclohexen-(1) (19) als 2. Fraktion (32%), Sdp.₁₂ 60–70° (Kugelrohr).

C₈H₁₂O (124.2) Ber. C 77.37 H 9.74 Gef. C 77.56 H 9.63

IR: 3030, 2700, 1730, 1650/cm.

NMR: CHO s τ 0.52 (1), olefin. H dm 4.03 (1) ($J = 10$ Hz) und dm 4.55 (1) ($J = 10$ Hz), Ringprotonen m 7.8–8.7 (6), CH₃ s 8.90 (3).

1-Hydroxy-2-methyl-1-dimethoxymethyl-cyclohexan (20) als 3. Fraktion (7%), Sdp.₁₂ 70 bis 80° (Kugelrohr).

C₁₀H₂₀O₃ (188.3) Ber. C 63.79 H 10.70 Gef. C 63.20 H 10.72

IR: 3590 (scharf), 1100, 1070, 965/cm.

NMR: CH(OCH₃)₂ s τ 5.93 (1), OCH₃ s 6.52 (3) und s 6.55 (3), Ringprotonen + OH m 8.5 (10), CH₃ d 9.16 (3) ($J = 7$ Hz).

Säureteil: 2c-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (18), direkt isoliert (35%), Sdp.₁₂ 128° (Lit.¹²): Sdp.₁₁ 126°).

¹² W. G. Hauben und E. Hoerger, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5562 (1955).

Methylester: IR: 1730, 1160/cm.

NMR: OCH₃ s τ 6.39 (3), H neben CO₂CH₃ m (14 Hz breit) 7.55 (1), Ringprotonen m 8.4 (9), CH₃ d 9.12 (3) ($J = 7$ Hz).

p-Brom-phenacylester: Schmp. 82.1° (Methanol/Wasser) (Lit.¹²): Schmp. 82°.

Solvolyse von 1r-p-Toluolsulfonyloxy-2c-methyl-2t-formyl-cyclopentan (21)

1-Methyl-cyclopentan-(1) (22) als einziges Produkt in wechselnden Ausbeuten, verglichen mit authent. Material.

Solvolyse von 1r-p-Toluolsulfonyloxy-2t-methyl-2c-formyl-cyclopentan (23)

Neutralteil: Überwiegend **22**.

Säureteil (nach Veresterung, getrennt auf 20% Apiezon L auf 60/80 Chromosorb W, 170° Säulentemperatur): *2-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-methylester (24-Methylester)* als Hauptprodukt.

C₈H₁₄O₂ (142.2) Ber. C 67.57 H 9.92 Gef. C 67.33 H 10.14

IR: 1730, 1160/cm.

NMR: OCH₃ s τ 6.41 (3), H neben CO₂CH₃ m (22 Hz breit) 7.26 (1), Ringprotonen m 8.2 (7), CH₃ d 9.13 (3) ($J = 7$ Hz).

Darstellung und Solvolyse des deuterierten β -Tosyloxy-aldehyds **12**

1r-p-Toluolsulfonyloxy-2t-methyl-4t-tert.-butyl-2c-[²H]formyl-cyclohexan (12): Aus **10**, wie in der voranstehenden Mitteil. beschrieben, jedoch mit LiAlD₄ über **11**.

IR: 2090, 1720/cm. NMR: Kein Signal unterhalb $\tau = 2$.

Solvolyse von 12: Durchführung und Aufarbeitung, wie bei **8** beschrieben, liefert *2t-[²H]-1c-Methyl-4r-tert.-butyl-2c-methoxycarbonyl-cyclohexan (13)*.

NMR (HA-100): OCH₃ s τ 6.38 (3), tert. H m 7.74 (1), Ringprotonen m 8.5 (7), (CH₃)₃C s 9.13 (9), CH₃ d 9.18 (3) ($J = 7$ Hz).

Darstellung und Solvolyse des β -Tosyloxy-aldehyds **29**

3-Hydroxy-2.2-diäthyl-buttersäure-methylester (26): Aus *3-Oxo-2.2-diäthyl-buttersäure-methylester (25)* mit NaBH₄, wie vorstehend beschrieben, jedoch noch 3 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Sdp.₁₂ 95°.

C₉H₁₈O₃ (174.2) Ber. C 62.03 H 10.41 Gef. C 62.11 H 10.22

IR: 3520, 1720, 1255, 1130/cm.

NMR: CHOH q τ 6.16 (1) ($J = 7$ Hz), OCH₃ s 6.43 (3), CH₂ q 8.32 (4) ($J = 7$ Hz), CH₃ d 8.92 (3) ($J = 7$ Hz), CH₃ t 9.13 (3) ($J = 7$ Hz), CH₃ t 9.18 (3) ($J = 7$ Hz).

3-p-Toluolsulfonyloxy-2.2-diäthyl-buttersäure-methylester (27): Aus **26**, wie vorstehend beschrieben. Gelbes Öl.

C₁₆H₂₄O₅S (328.4) Ber. C 58.51 H 7.36 S 9.76 Gef. C 57.92 H 7.41 S 9.96

IR: 1720, 1600, 1365, 1190, 1175/cm.

3-p-Toluolsulfonyloxy-2.2-diäthyl-butanol-(1) (28): Aus **27**, wie vorstehend beschrieben, durch Zutropfen bei -70°, dann 3 Stdn. bei -50° und 2 Stdn. bei -30°. Farbloses, sich schnell zersetzendes Öl.

IR: 3530, 1590, 1360, 1185, 1170/cm.

3-p-Toluolsulfonyloxy-2.2-diäthyl-butanal (29): Aus **28**, wie vorstehend beschrieben. Schmp. 37.8° (Petroläther).

C₁₅H₂₂O₄S (298.4) Ber. C 60.37 H 7.43 S 10.74 Gef. C 60.93 H 7.65 S 10.63

IR: 2720, 1720, 1590, 1360, 1180, 1170/cm.

NMR: CHO s τ 0.66 (1), CHOTs q 5.62 (1) (*J* = 7 Hz), CH₂ m 8.5 (4), CH₃ d 8.78 (3) (*J* = 7 Hz), 2 CH₃ t 9.20 (6) (*J* = 7 Hz).

Solvolyse von 29: *3-Äthyl-penten-(2) (30)* ist das gaschromatographisch einzig nachweisbare Produkt, isoliert mit 88% Ausb., Sdp. 95° (Lit.¹³⁾: Sdp. 97–98°.

NMR: HC= q τ 4.93 (1) (*J* = 7 Hz, durch allyl. Kopplung angespalten), 2 CH₂ q 8.00 (4) (*J* = 7 Hz), CH₃ d 8.46 (3) (*J* = 7 Hz), 2 CH₃ t 9.05 (6) (*J* = 7 Hz).

¹³⁾ H. J. Lucas, J. Amer. chem. Soc. **51**, 253 (1929).