

178. Untersuchungen über Allylgruppenwanderungen in aliphatischen Carbenium-Ionen

von Ziva Dillenberger¹⁾ und Hans Schmid[†]

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistr. 76, CH-8001 Zürich

und Hans-Jürgen Hansen

Institut de chimie organique de l'Université de Fribourg, Pérolles, CH-1705 Fribourg

(1.V.78)

Investigations on the Migratory Aptitude of Allyl Groups in Aliphatic Carbenium-Ions

Summary

The acetolysis (80°) of the 4-bromobenzenesulfonates given in *Scheme 6* were investigated in regard to determine the allyl/methyl migratory aptitudes in the secondary carbenium ion **a** (*Scheme 24*). In all cases olefins (about 80%) and acetates (about 20%) were formed which can be derived from the rearranged tertiary carbenium ions **b** (being formed by allyl group migration) and **c** (being formed by methyl group migration).

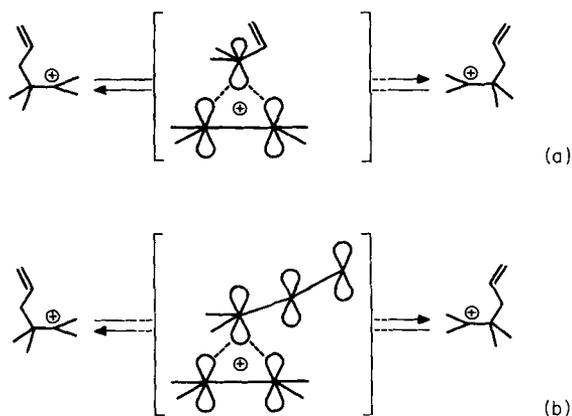
Olefin **A** and acetate **H**, originated in carbenium ion **a**, occurred in the acetolysis mixture only in minor amounts (<2%). By acetolysis of [¹⁴C]-**20**, isolation of [¹⁴C]-4,5-dimethyl-1,3-hexadiene ([¹⁴C]-**45**), and degradation of this diene (*Scheme 16*) it could be shown (*cf. Scheme 15*) that the ions **b** and **c** (*Scheme 24*, R¹-R⁴=H) are not interconverted by a [1,2]-hydride shift (extent <1%). Since olefin **D** arises by proton loss from ion **b** as well as from ion **c**, [¹⁴C]-4,5-dimethyl-1,4-hexadiene ([¹⁴C]-**44**≡**D**, R¹-R⁴=H) was also degraded (*cf. Scheme 15* and *Scheme 17*). It was found that [¹⁴C]-**44** contained 48% of the label in the methyl group at C(4) and 52% in the methyl groups at C(5), *i.e.* 48% of **44** is formed *via* the allyl migration path and 52% *via* the methyl migration path. In addition, acetolysis of d₃-**20** and product analysis showed, that the d₃-allyl moiety migrates as expected only in a [1,2]-fashion. Product analysis of the acetolysis mixtures of *erythro*- and *threo*-**24** (*cf. Scheme 19* and *Tables 4* and *5*) revealed that carbenium ion **a** must exist as an intimate ion pair (with the 4-bromobenzenesulfonyloxy-ion) which has lost its configuration at C(1) only partially. This is indicated by reversed ratios (1:11 and 10:1, resp.) in the formation of *erythro*- and *threo*-2,3,4-trimethyl-1,5-hexadiene (*erythro*- and *threo*-**77**) arising from ion **b** (*Scheme 24*, R¹-R³=H, R⁴=CH₃). The acetolysis of 1,2,2,4-tetramethyl-4-pentenyl 4-bromobenzenesulfonate (**23**) was not studied in detail, but the appearance of a seventh product in the olefin part cannot be explained by the genesis paths in *Scheme 24*. Thus, it may be concluded that in

¹⁾ Aus der Diplomarbeit und Dissertation von Z. Dillenberger, Universität Zürich 1968 und 1973.

this case a third tertiary carbenium ion d_3 (*Scheme 21*) is produced by cyclization of a_3 . Cyclizations of this type are known to occur in carbenium ions bearing β -substituted allyl groups (see *Scheme 22*). The kinetic data of the acetolysis of all 4-bromobenzenesulfonates (*Table 6*) are in accord with a rate determining ionization step leading to a since all activation enthalpies resp. entropies are within 25.5 ± 0.6 kcal/mol resp. -0.2 ± 1.7 e.u. The migratory aptitudes given in *Table 7* show, that allyl groups migrate only slightly easier than methyl groups in ion a . This is in strong contrast to allyl substituted methylcyclohexadienyl cations (generated in the acid catalyzed dienone/phenol and dienol/benzene rearrangement) which undergo exclusively [1,2]-allyl migrations (*Schemes 3-5*).

1. Einleitung. - Wanderungsfähigkeiten bzw. -tendenzen von Alkyl- und Arylgruppen sowie anderer Gruppierungen wie z.B. von Alkoxy-carbonylresten bei [1,2]-Umlagerungen in Carbenium-Ionenreaktionen sind unter den verschiedensten Gesichtspunkten in den vergangenen Jahrzehnten immer wieder untersucht worden, wobei das Augenmerk in besonderem Masse auf Pinacol/Pinacolon- (vgl. [1-3]²⁾) und verwandte Umlagerungen (vgl. [4-5]²⁾), auf Umlagerungen bei Solvolysereaktionen (vgl. [6-8]²⁾) und neuerdings auch auf säurekatalysierte Dienon/Phenol-Umlagerungen (vgl. [9-11]²⁾) und analoge Reaktionen (vgl. [12-13]²⁾) gerichtet wurde. Dabei wurde dem Wanderungsverhalten von Allylgruppen bisher wenig Aufmerksamkeit geschenkt, wengleich hier die interessanten Grenzfälle existieren sollten, nach welchen die [1,2]-Umlagerung ohne oder mit konjugativer Beteiligung der Doppelbindung des Allylsystems vonstatten gehen kann (*Scheme 1*), d.h. in einem Falle unter Beteiligung eines sp^3 -artigen (a) und im anderen unter Beteiligung eines sp^2 -artigen Orbitals (b) des Allylsystems. Die bisher bekannt gewordenen Fälle von Allylgruppenwanderungen in Carbenium-Ionen lassen keine eindeutigen Tendenzen erkennen.

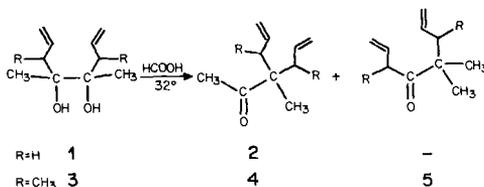
Schema 1



²⁾ Weitere Literatur ist unter den angegebenen Zitaten zu finden.

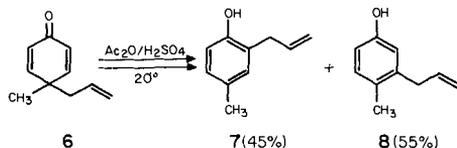
Wold [14] beobachtete, dass die Pinacol/Pinacolon-Umlagerung von 4,5-Dimethyl-1,7-octadien-4,5-diol (**1**) in 95proz. Ameisensäure neben polymerem Material in etwa 70% Ausbeute nur das Produkt der Allylgruppenwanderung, nämlich 3-Allyl-3-methyl-5-hexen-2-on (**2**) ergibt (Schema 2). Bei der Umlagerung des in Stellung 3 und 6 zusätzlich Methylgruppen tragenden 1,2-Diols ³) wurde neben

Schema 2



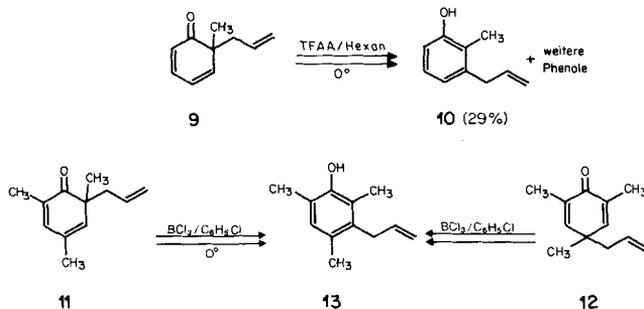
dem Allylgruppenwanderungsprodukt **4** auch das Produkt **5** der Methylgruppenwanderung (**4/5** im Verhältnis von 4:1) erhalten [15]. Bei der säurekatalysierten Dienon/Phenol- (vgl. [16-17]) und Dienol/Benzol-Umlagerung (vgl. [18-19]) von allylsubstituierten Methylcyclohexadienonen und -dienolen wurden bisher ausschliesslich Allylgruppenwanderungsprodukte beobachtet. So entsteht etwa bei der Dienon/Phenol-Umlagerung des 4-Allyl-4-methyl-2,5-cyclohexadien-1-ons (**6**) in Essigsäureanhydrid (Ac₂O)/Schwefelsäure neben dem [3,3]-Umlagerungsprodukt 2-Allyl-4-methylphenol (**7**; nach Hydrolyse) nur 3-Allyl-4-methylphenol (**8**), aber kein 4-Allyl-3-methylphenol (Schema 3) [16a]. Auch

Schema 3



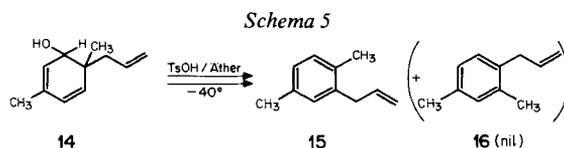
die Umlagerung von 6-Allyl-6-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (**9**) mit Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) führt neben anderen Allylwanderungsprodukten (vgl. [16b]) nur zu 3-Allyl-2-methylphenol (**10**; nach Hydrolyse; Schema 4). Ebenso wird bei der Umlagerung der isomeren Allyltrimethylcyclohexadienone **11** und **12** mit Bortrichlorid in Chlorbenzol nur 3-Allyl-2,4,6-trimethylphenol (**13**, nach Hydrolyse) gebildet. Das gleiche Verhalten zeigen methylierte Allylcyclohexadienole bei der säurekatalysierten Dienol/Benzol-Umlagerung. So entsteht aus dem Dienol **14** (*cis/trans*-Gemisch) mit *p*-Toluolsulfonsäure in Äther nur 2-Allyl-1,4-dimethylbenzol (**15**) und kein 1-Allyl-2,4-dimethylbenzol

Schema 4



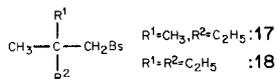
³) Das Diol **3** lag als Diastereoisomerengemisch vor [15].

(16) [18] (*Schema 5*). Werden die aus der Dienon/Phenol-Umlagerung von 4-Alkyl-4-methyl-2,5-cyclohexadien-1-onen in wässriger Schwefelsäure bestimmten Wanderungstendenzen⁴⁾ CH_3 : C_2H_5 : $\text{C}_3\text{H}_7 = 1,0:49 \pm 2:39 \pm 2$ mit in Betracht gezogen, so ergibt sich, dass bei [1,2]-Umlagerungen in energetisch vergleichbaren Cyclohexadienyl-kationen Alkylgruppen offenbar nicht mit der Allylgruppe oder mit alkylsubstituierten Allylgruppen (vgl. [16] [17]) konkurrieren können⁵⁾, d.h. Allylgruppen besitzen im Vergleich zu Alkylgruppen eine extrem grosse Wanderungstendenz. Es ist anzunehmen, dass [1,2]-Allylgruppenwanderungen in diesen Systemen hauptsächlich nach Typ b) (*Schema 1*) erfolgen, also unter konjugativer Beteiligung der Vinylgruppe, denn bei einer Wanderung nach Typ a) sollte sich die σ -Elektronenakzeptorwirkung der Doppelbindung des Allylsystems bemerkbar machen, so dass eher mit einer Konkurrenz von Allyl- und Alkylgruppenwanderung zu rechnen wäre⁶⁾.



Doch wie verhalten sich Allylgruppen im Vergleich zu Alkylgruppen bei der [1,2]-Wanderung in aliphatischen Carbenium-Ionen? Um dieser Frage nachzu-

- 4) Die Begriffe Wanderungsfähigkeit ('migratory aptitude'; vgl. [11] [20]) und Wanderungstendenz ('migration tendency'; vgl. [2] [9]) von Gruppen werden in der Literatur nicht ganz einheitlich verwendet. In der Regel wird die *Wanderungsfähigkeit* von Gruppen aus dem Vergleich der relativen intramolekularen Wanderungsgeschwindigkeiten dieser Gruppen, wie sie sich in den Produktverhältnissen widerspiegeln, abgeleitet. Streng genommen gelten solche Wanderungsfähigkeiten immer nur für das gerade in Betracht gezeigte System. So beträgt z.B. die aus der



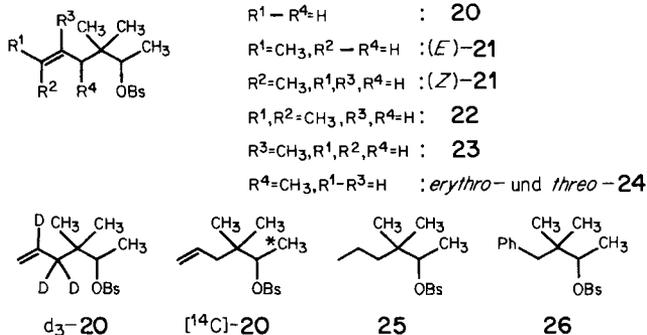
Acetolyse (110°) der 4-Brombenzolsulfonsäureester (Bs) **17** und **18** bestimmte Wanderungsfähigkeit CH_3 : C_2H_5 1,8 bzw. 2,0 [8b]. Für die Bestimmung der *Wanderungstendenz* von Gruppen werden nach einem Vorschlag von *Stiles & Mayer* [2] die partiellen Geschwindigkeitskonstanten der Wanderung der Gruppen (R) im gleichen Basissystem z.B. dem Pinacol **19** verglichen.



- 5) Die Umlagerung von 4a-Allyl-2-oxo-2,4a,5,6,7,8-hexahydronaphthalin in reinem TFAA bei 20° führt nur zu Allylumlagerungsprodukten [16b], von denen das formale [1,2]-Verschiebungsprodukt 4-Allyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthol 39% ausmacht. Die entsprechenden 4a-Methyl-, 4a-Äthyl- und 4a-Propyl-Derivate ergeben in $\text{Ac}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ bei 20° neben der Alkylgruppenwanderung auch Umlagerung des gesättigten Sechsringsystems [21-22]; bei der Umlagerung in wässriger H_2SO_4 -Lösung bei Raumtemperatur wandert bei der Methylverbindung bevorzugt die Methylgruppe ($\text{CH}_3/\text{Ring} = 5,3 \pm 0,3$ [11] [21] [23]), bei der Äthyl- und Propylverbindung ganz überwiegend die Äthyl- bzw. Propylgruppe (Alkyl/Ring ≥ 49 [11] [21]). Die Allylverbindung ergibt mit reinen Protonensäuren nahezu nur die [3,3]-Umlagerungsprodukte [16b].
- 6) Als ein Mass für die σ -Elektronenakzeptorwirkung können die *Taft*schen σ^* -Werte betrachtet werden. Sie betragen für die Vinyl- und Äthylgruppe 0,56 bzw. -0,10 [24], d.h. für eine Wanderung nach Typ a) (*Schema 1*) sollten Alkylgruppen besser geeignet sein. Wird noch der σ^* -Wert von 2,18 [24] für die Äthynylgruppe mit in die Betrachtung eingeschlossen, so sollten 2-Propinylgruppen für die [1,2]-Wanderung sehr ungeeignet sein. Tatsächlich werden aber bei der Dienol/Benzol-Umlagerung von *cis/trans*-6-(2-Propinyl)-2,4,6-trimethyl-2,4-cyclohexadien-1-ol in 0,05N methanolischer H_2SO_4 -Lösung bei 0° neben 54% Propinyl- nur 3% Methylgruppenwanderungsprodukt erhalten [25], während das entsprechende Allyldienol nur das Produkt der Allylwanderung ergibt [18].

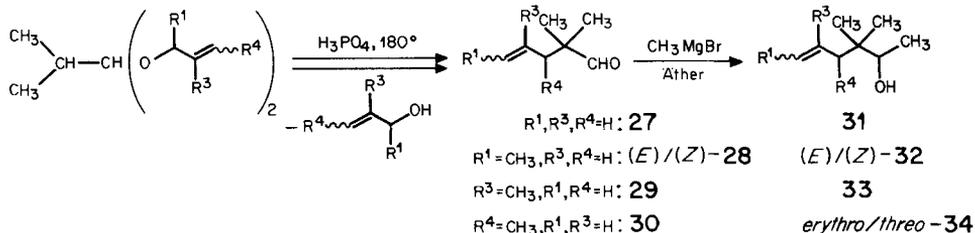
gehen, haben wir die Produktverteilung und Geschwindigkeit der Acetolyse der allylsubstituierten 4-Brombenzolsulfonsäureester **20-24**, d_3 -**20**, $[^{14}C]$ -**20** und zum Vergleich dazu diejenige der Sulfonsäureester **25** und **26** (vgl. [26-27]) untersucht.

Schema 6



2. Herstellung der 4-Brombenzolsulfonsäureester. - Nach dem Verfahren von Brannock [28] wurden die entsprechenden Allylacetale des Isobutyraldehyds nach Abspaltung eines Allylrestes zu den allylierten Isobutyraldehyden **27-30** umgelagert (Schema 7), aus denen die entsprechenden Alkohole **31-34** durch Reaktion mit Methylmagnesiumjodid in Äther erhalten wurden. Die Umsetzung letzterer mit 4-Brombenzolsulfonsäurechlorid in Pyridin bei -10 bis 0° lieferte die gewünschten Sulfonsäureester **20**, (*E*)- und (*Z*)-**21**, **23** sowie *erythro*- und *threo*-**24** in guten

Schema 7



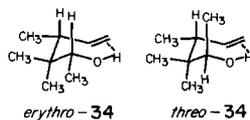
Ausbeuten (vgl. exper. Teil). Die Umlagerung des α -Methylallylacetals ergab zu 93% (*E*)- und zu 7% (*Z*)-2,2-Dimethyl-4-hexenal ((*E*)- und (*Z*)-**28**)⁷⁾, die als Gemisch zu den Alkoholen (*E*)- und (*Z*)-**32** umgesetzt wurden. Letztere liessen sich durch präparative Gas-Chromatographie trennen. Die Grignard-Reaktion des 2,2,3-Trimethyl-4-pentenal (**30**) ergab ein (1:1)-Gemisch von *erythro*- und *threo*-**34**, aus welchem die reinen Diastereoisomeren ebenfalls durch präparative Gas-Chromatographie isoliert wurden⁸⁾.

⁷⁾ Dies entspricht dem bei der Claisen-Umlagerung vergleichbarer Systeme üblicherweise beobachteten (*E*)/(*Z*)-Verhältnis (vgl. [29]).

⁸⁾ *Erythro*-konfiguriert wird einfachheitshalber jenes Enantiomerenpaar genannt, das in der Fischer-projektion die gleichartigen Substituenten (H bzw. CH_3) an C(2) und C(4) auf der gleichen Seite trägt, also die (2*RS*, 4*RS*)-Konfiguration besitzt. Die *threo*-Verbindung ist das (2*SR*, 4*RS*)-Diastereoisomere.

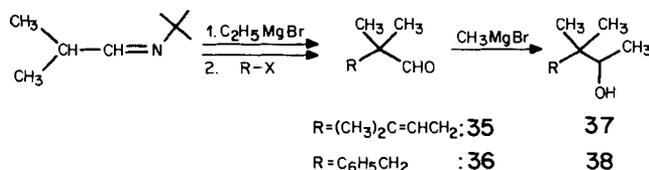
Beide Formen weisen im IR-Spektrum (CCl_4 , $c=0,07$ mol/l) eine starke Bande für die OH-Streckschwingung bei 3632 bzw. 3636 cm^{-1} auf. Eine zweite schwächere Bande erscheint für beide Isomeren bei 3585 cm^{-1} . Sie wird versuchsweise der OH-Streckschwingung in einer intramolekularen OH- π -Wasserstoffbrückenbindung (vgl. hierzu [30-31]) zugeschrieben. Eine solche OH- π -Wasserstoffbrückenbindung sollte in einer Art sesselförmigen Konformation besonders günstig sein (vgl. *Schema 8*). Bei *erythro-34* können sich dann die beiden Methylgruppen an C(2) und C(4) in einer pseudoäquatorialen Lage befinden, während bei *threo-34* eine Methylgruppe eine pseudoaxiale Lage einnehmen muss. Da bei dem einen Isomeren die Bande bei 3585 cm^{-1} im Vergleich zur Bande der freien OH-Gruppe deutlich schwächer ist, wird diesem die *threo*-Konfiguration zugeordnet (vgl. *Schema 8*).

Schema 8



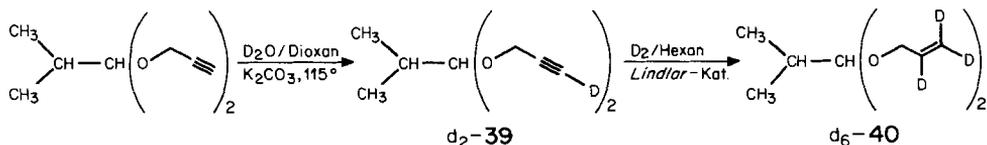
2,2,5-Trimethyl-4-hexenal (**35**) und 2,2-Dimethyl-3-phenylpropanal (**36**), die Ausgangsmaterialien für die entsprechenden Alkohole **37** und **38** und ihrer Sulfonsäureester **22** und **26** wurden nach der Methode von *Stork & Dowd* [32] durch Alkylierung von *N*-Isobutyliden-*t*-butylamin bereitet (*Schema 9*).

Schema 9



Der an C(4) und C(5) deuterierte Alkohol d_3 -**31** bzw. der an C(3) und C(4) deuterierte Aldehyd d_3 -**27** wurde gemäss *Schema 7* gewonnen, indem ein entsprechend deuteriertes Allylacetal d_6 -**40** nach Standardverfahren (vgl. [16b]) bereitet worden war (*Schema 10*). In dem aus d_3 -**31** hergestellten Sulfonsäureester d_3 -**20** betrug der NMR.-spektroskopisch bestimmte Deuteriumgehalt an C(4) 89% ($\cong 0,89\text{ D}$) und an C(3) 92% ($\cong 1,84\text{ D}$), was einem Gesamtdeuteriumgehalt von 2,73 D/Molekel entspricht, der gut mit dem aus der Verbrennungsanalyse erhaltenen Gesamtdeuteriumgehalt von 2,81 D/Molekel übereinstimmt.

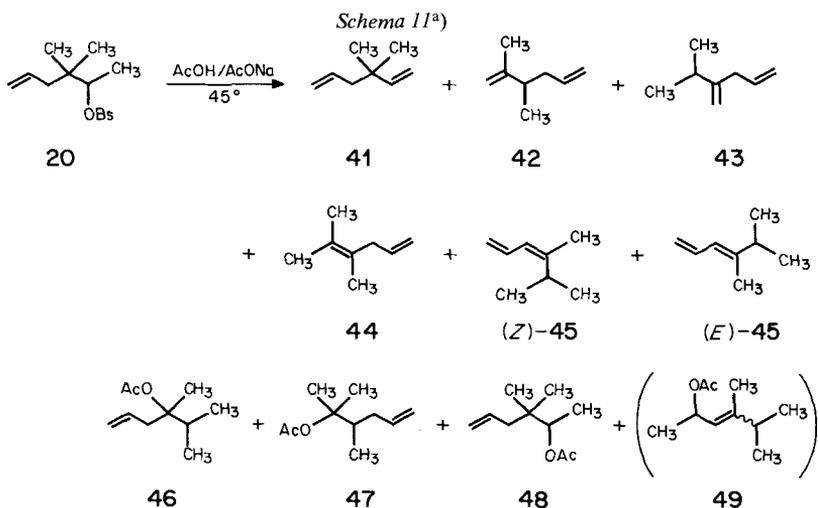
Schema 10



Der radioaktiv markierte Alkohol [^{14}C]-**31** wurde durch Umsetzung von **27** mit [^{14}C]-Methylmagnesiumjodid erhalten. Sein Sulfonsäureester [^{14}C]-**20** zeigte nach mehrmaliger Umkristallisation aus Pentan eine mittlere molare Aktivität von $(2,472 \pm 0,004) \cdot 10^7$ dpm/mmol. Die spektralen Daten der meist neuen Verbindungen sind im exper. Teil angegeben.

3. Acetolyse der 4-Brombenzolsulfonsäureester. - Die präparativen Acetolysen der Sulfonsäureester wurden in *ca.* 0,06*N* Lösungen von Natriumacetat in Essigsäure/Essigsäureanhydrid 100:1 (*v/v*) in der Regel bei $80,0 \pm 0,1^\circ$, einige auch bei $45,0 \pm 0,1^\circ$, während *ca.* 10 Halbwertszeiten (vgl. Kap. 4) ausgeführt (vgl. [33]). Die Konzentration der Sulfonsäureester betrug *ca.* 0,05 mol/l. Die analytischen Acetolysen erfolgten in 0,015*N* Natriumacetatlösung in Essigsäure/Essigsäureanhydrid 100:1. Die gebildeten Olefine und Essigsäureester waren unter den Acetolysebedingungen, sofern keine anderen Angaben gemacht werden, stabil, d. h. sie stellen die kinetisch kontrollierten Produkte dar.

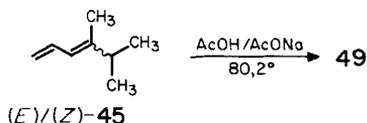
3.1. *Acetolyse der 4-Brombenzolsulfonsäure-[1,2,2-trimethyl-4-pentenyl]ester 20, d_3 -20 und $[^{14}C]$ -20.* Die Acetolyse von **20** während 43 Std. bei 45° ergab in 69,5% präparativer Ausbeute ein Olefingemisch aus 6 Komponenten (GC.) und in 18% präparativer Ausbeute ein Essigsäureestergemisch aus 4 verschiedenen Estern (GC.; *Schema 11*). Durch präparative Gas-Chromatographie wurden 5 Olefine in reiner Form oder in eindeutig charakterisierbaren Gemischen erhalten (vgl. exper. Teil).



^{a)} Die Olefine und Ester sind nach steigenden gas-chromatographischen Retentionszeiten (XE-60- bzw. XF-1105-beschichtete Glaskapillarkolonne nach *Grob* [34]) aufgeführt.

Das sechste Olefin, 3,3-Dimethyl-1,5-hexadien (**41**), wurde durch gas-chromatographischen Vergleich mit unabhängig synthetisiertem Material identifiziert. Auch die anderen Olefine wurden noch auf unabhängigem Wege synthetisiert (vgl. exper. Teil). Die Struktur der Ester **46** und **47** wurden durch ihre NMR.-spektroskopischen Daten im Spektrum des Estergemisches bestimmt. Der nur in geringer Menge vorkommende Ester **48** des Ausgangsalkohols **31** wurde auf gas-chromatographischem Wege identifiziert. Die Struktur des ebenfalls nur in geringer Menge auftretenden vierten Esters **49** ist nicht gesichert. Er stellt auf jeden Fall keinen genuinen Ester dar, denn er bildete sich in kleiner Menge auch dann, wenn ein Gemisch aus (*E*)/(*Z*)-**45** unter den Acetolysebedingungen 4,5 Std. auf $80,2^\circ$ erhitzt wurde (*Schema 12*).

Schema 12



Die aus 5 analytischen Acetolysen bei 80,2° ermittelte Zusammensetzung des Olefin- und Esteranteils ist in den *Tabellen 1* und *2* zusammengestellt. Der unter Verwendung von Toluol (für Olefine) und Essigsäure-cyclohexylester (für Ester) als Standardsubstanzen quantitativ ermittelte Olefinanteil betrug 82,0% und der Esteranteil 21,8% (vgl. auch *Tab. 23* im exper. Teil), d.h. die Acetolyse von **20** verlief quantitativ.

Tabelle 1. *Quantitative Zusammensetzung (%) des Olefingemisches aus der Acetolyse von 4-Brombenzolsulfonsäure-[1, 2, 2-trimethyl-4-pentenyl]ester (20) bei 80,2°^a*

Versuch Nr.	Olefine						
			+				
	41	42 ^b		43	44	(Z)-45	(E)-45
1	1,4	31,2			30,7	9,5	27,1
2	1,7	30,6			30,1	10,0	27,5
3	1,6	30,1			29,9	10,6	27,8
4	2,1	29,8			29,8	10,8	27,3
5	1,8	30,0			30,1	10,6	27,7
Mittelwert	1,7±0,3	30,3±0,6			30,1±0,3	10,3±0,5	27,5±0,3

^a) Anteil der Olefine am Gesamtgemisch 81,9%.

^b) Die Olefine **42** und **43** besitzen die gleichen gas-chromatographischen Retentionszeiten. Das NMR.-spektroskopisch im reinen, durch präp. GC. erhaltenen **42/43**-Gemisch bestimmte Verhältnis betrug 2,70.

Tabelle 2. *Quantitative Zusammensetzung (%) des Estergemisches aus der Acetolyse von (20) bei 80,2°^a*

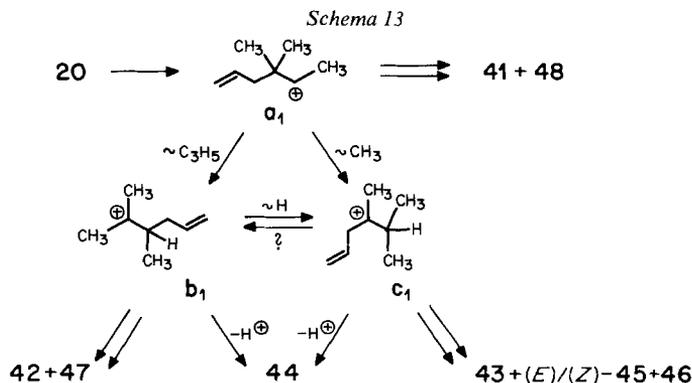
Versuch Nr.	Ester				
			+		
	46	47		48 ^b	49
1	33,2	63,5			3,2
2	35,5	60,9			3,9
3	33,5	61,0			5,4
4	33,8	61,9			4,4
5	32,3	63,9			3,7
Mittelwert	33,7±1,2	62,2±1,4			4,1±0,8

^a) Anteil der Ester am Gesamtgemisch 18,1%.

^b) Der Anteil an **48** liess sich nicht exakt bestimmen, da der Ester im GC. nur als Schulter auf dem Pik für **47** erschien. Er kann aber höchstens 2-2,5% betragen.

Die Produktzusammensetzung des Acetolysegemisches lässt klar erkennen, dass bei der Reaktion von **20** im primär gebildeten Carbenium-Ion **a₁** (siehe später) sowohl Allyl- als auch Methylgruppenverschiebungen unter Bildung der tertiären Carbenium-Ionen **b₁** bzw. **c₁** eintreten (vgl. *Schema 13*), aus denen dann durch Protonenverlust die Olefine **42-45** und durch Reaktion mit Essigsäure die Ester **46** und **47** entstehen. Aus dem Ion **a₁** entstehen offenbar Olefin **41** und Ester **48**.

Bei der Betrachtung von *Schema 13* erheben sich drei Fragen: 1) Erfolgt die Wanderung des Allylrestes beim Übergang von **a₁** nach **b₁** als [1,2]-Umlagerung, d. h. unter Erhaltung der Reihenfolge der C-Atome⁹⁾? 2) Stehen die Ionen **b₁** und **c₁**

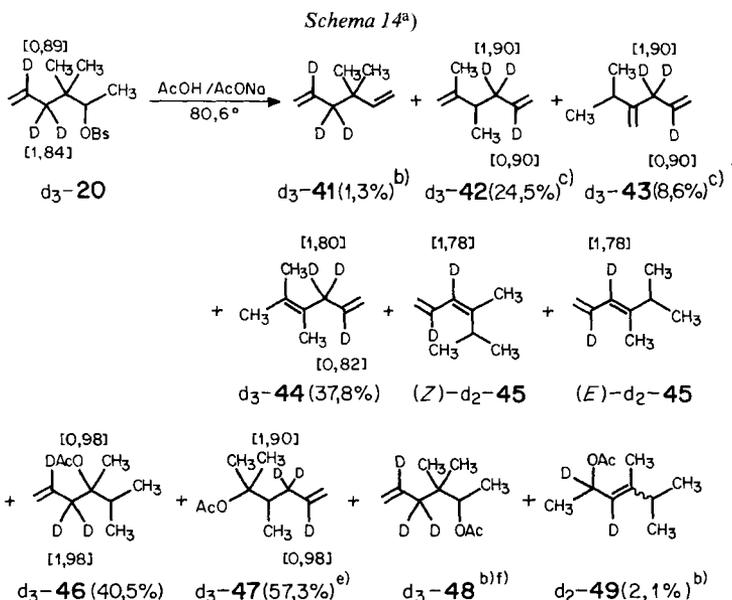


möglicherweise durch eine Hydridverschiebung miteinander im Gleichgewicht? 3) In welchem Ausmass wird 4,5-Dimethyl-1,4-hexadien (**44**) aus den Ionen **b₁** und **c₁** gebildet? Hydridverschiebungen wurden bei tertiären Carbenium-Ionen der Art **b₁** und **c₁** schon beobachtet (vgl. [35]). Im vorliegenden Fall würden sie das aus den Produkten ableitbare Allyl/Methyl-Wanderungsverhältnis verfälschen.

Die Fragen lassen sich eindeutig aufgrund der Ergebnisse der Acetolysen der isotop-markierten Sulfonsäureester **d₃-20** und [¹⁴C]-**20** beantworten. *Schema 14* fasst die Resultate der Acetolyse von **d₃-20** bei 80,6° während 4,5 Std. zusammen. Danach wird bei allen sich aus dem Ion **b₁** ableitenden Produkten (**d₃-42**, **d₃-44** und **d₃-47**; vgl. *Schema 13*) Deuterium innerhalb der Messgenauigkeit nur in den zum Sulfonsäureester **d₃-20** äquivalenten Stellungen in der Allylgruppe gefunden¹⁰⁾, d. h. die Allylgruppenwanderung im Ion **b₁** muss als [1,2]-Umlagerung erfolgen. Bei der Chromatographie des Estergemisches aus **d₃-20** wurde eine Fraktion erhalten, die aus etwa 53% **d₃-47**, 22% **d₃-46** und 25% **d₂-49** bestand. Im NMR.-Spektrum dieses

⁹⁾ Wie eingangs erwähnt, erfolgt die Wanderung des Allylrestes bei der Pinacol/Pinacolon-Umlagerung von **3** (*Schema 2*) als [1,2]-Umlagerung [15]. Auch 1,2-Verschiebungen von Allylgruppen in Cyclohexadienyl-Kationen wurden bisher nur als [1s,2s]-sigmatropische Umlagerungen beobachtet [16] [17]. Orbitalsymmetrie-erlaubte [2s,3a]-Umlagerungen scheinen aus sterischen Gründen nicht einzutreten. Denkbar wäre jedoch, dass die Allylverschiebung im Ion **a₁** als Zweistufenprozess unter intermediärer Ausbildung eines Cyclopentyl-Kations, welches dann in **b₁** übergeht, abläuft. Nach dieser Art erfolgt etwa die 1,2-Umlagerung von Acetoxygruppen in Carbenium-Ionen, allerdings nur unter Nachbargruppenbeteiligung eines weiteren Acetoxyrestes (vgl. [36]).

¹⁰⁾ Im Einklang mit den NMR.-spektroskopisch erhaltenen Resultaten stehen auch die Massenspektren der deuterierten Produkte (vgl. exper. Teil).



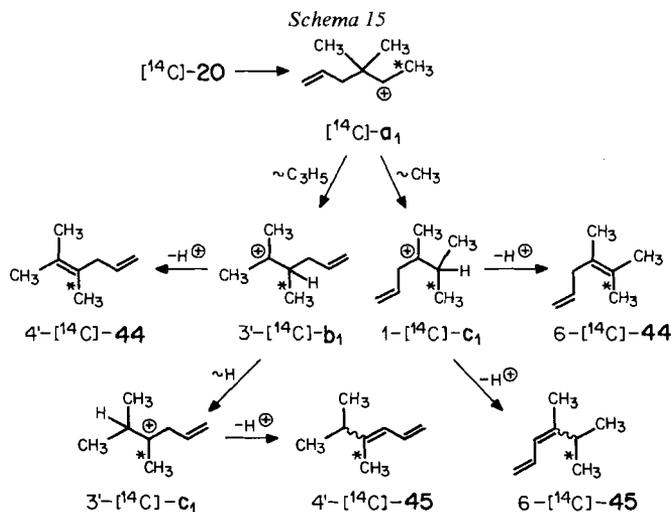
- a) Olefine wurden zu 74,5% und Ester zu 25,5% gebildet. In runden Klammern sind die Mittelwerte von zwei analytischen Acetolysen angegeben. Die Werte in eckigen Klammern geben die NMR-spektroskopisch bestimmten Deuteriumgehalte in D/C-Atom an (Einzelheiten s. exper. Teil).
- b) Der Deuteriumgehalt konnte nicht quantitativ bestimmt werden.
- c) Die Olefine **d₃-42** und **-43** wurden als (2,85:1)-Gemisch erhalten.
- d) Der Deuteriumgehalt wurde im (E)/(Z)-Gemisch bestimmt.
- e) Der Deuteriumgehalt von **d₃-47** wurde in einem (3:2)-Gemisch von **d₃-47** und **d₃-46** bestimmt.

Gemisches traten für **d₂-49** ein Dublett ($J = 6,5$ Hz) bei 1,06 ($H_3C-C(4)$ und $3 H-C(5)$) sowie Singulette bei 1,26 ($H_3C-C(1)$), 1,71 ($H_3C-C(3)$) und 1,96 ppm (CH_3COO)¹¹⁾ auf, Signale also, die sich gut mit der für **d₂-49** bzw. **49** vorgeschlagenen Struktur vereinbaren lassen.

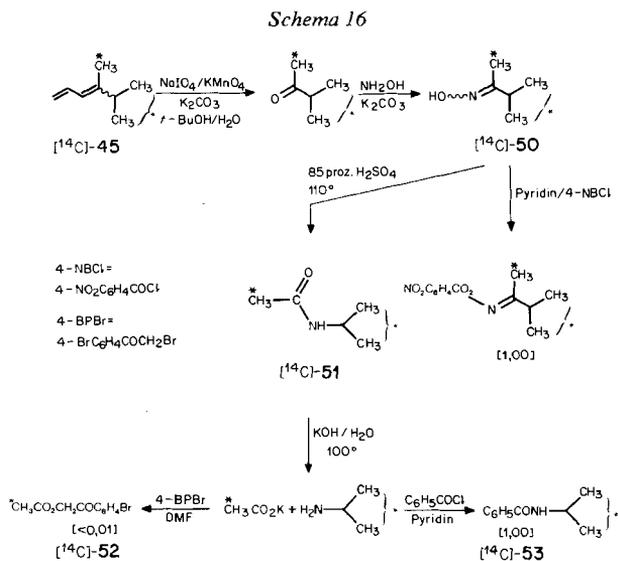
Das in *Schema 13* angetönte Auftreten einer Hydridverschiebung in den Ionen **b₁** und **c₁** lässt sich durch die Acetolyse (80,3°, 4,5 Std.) von [¹⁴C]-**20** überprüfen. Wie *Schema 15* zeigt, führt hierbei die Allyl- und Methylgruppenwanderung zu den spezifisch markierten Ionen 3'-[¹⁴C]-**b₁** bzw. 1-[¹⁴C]-**c₁**. Eine anschließende Hydridverschiebung im Ion 3'-[¹⁴C]-**b₁** müsste das zu 1-[¹⁴C]-**c₁** isotop-isomere Ion 3'-[¹⁴C]-**c₁** ergeben. Die aus diesen beiden Ionen durch Protonenverlust entstehenden Butadiene (E)/(Z)-**45** müssten ebenfalls isotop-isomer sein, d. h. ohne Hydridverschiebung in **b₁** dürfte nur 6-[¹⁴C]-**45**, mit Hydridverschiebung in **b₁** müsste auch 4'-[¹⁴C]-**45** im Reaktionsgemisch auftreten¹²⁾.

¹¹⁾ Bezüglich NMR.-Angaben s. im exper. Teil zitierte Lit.

¹²⁾ Über eine *via* Hydridverschiebung erfolgende Umwandlung **c₁** → **b₁** gibt die Entstehung von 4'-[¹⁴C]-**45** keine direkte Auskunft. Hierfür müsste die Verteilung der Radioaktivität in [¹⁴C]-2,3-Dimethyl-1,5-hexadien ([¹⁴C]-**42**) untersucht werden. Da aber **b₁** und **c₁** beide tertiäre Carbenium-Ionen sind, sollte ihr reaktives Verhalten vergleichbar sein, d. h. die Beobachtung der Umwandlung **b₁** → **c₁** würde bedeuten, dass auch die reverse Reaktion **c₁** → **b₁** in Betracht gezogen werden muss.



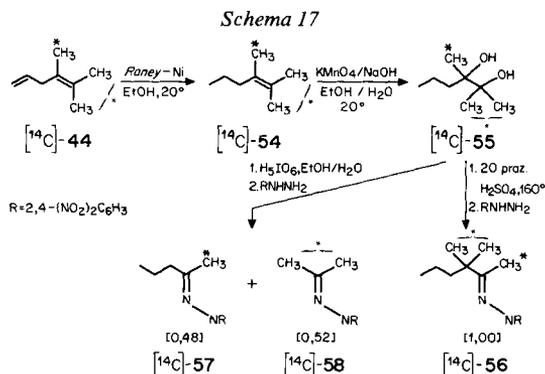
Der Abbau von (*E*)/(*Z*)-45 und die gemessenen relativen Radioaktivitäten in den Abbauprodukten sind in *Schema 16* aufgeführt. Nach der Acetolyse von [^{14}C]-20 (0,26 mmol, 80,3°, 4,5 Std.) wurde mit etwa 30 mol-Äquiv. inaktivem (*E*)/(*Z*)-45 versetzt und [^{14}C]-45 (71% (*E*)- und 29% (*Z*)-Form) durch präp. GC. isoliert. Oxydation des Diens mit Natriumperjodat/Kaliumpermanganat in Wasser/*t*-Butylalkohol in Gegenwart von Kaliumcarbonat (vgl. [37]) ergab Isopropylmethylketon, das als Oxim [^{14}C]-50 isoliert und gereinigt wurde. Zur Bestimmung der Gesamtaktivität wurde hiervon das 4-Nitrobenzoat bereitet. Die *Beckmann*-Umlagerung von [^{14}C]-50 führte zur Hauptsache zu *N*-Isopropylacetamid ([^{14}C]-51)¹³, dessen alkalische Hydrolyse Essigsäure und Isopropylamin lieferte, die als 4-Bromphenylester [^{14}C]-52 bzw. Benzamid [^{14}C]-53 isoliert wurden.



¹³) Die Menge an *N*-Methylisobutyramid betrug < 5%.

Die Radioaktivitätsverteilung auf die beiden Abbauprodukte [^{14}C]-**52** und [^{14}C]-**53** von (*E*)/(*Z*)-**45** zeigt, dass bei der Acetolyse von **20** bei 80° die Ionen \mathbf{b}_1 und \mathbf{c}_1 zu weniger als 1% durch eine Hydridverschiebung ineinander umgewandelt werden, d. h. dass die beobachteten Acetolyseprodukte das Ausmass der Allyl- und Methylgruppenwanderung im Ion \mathbf{a}_1 wiedergeben.

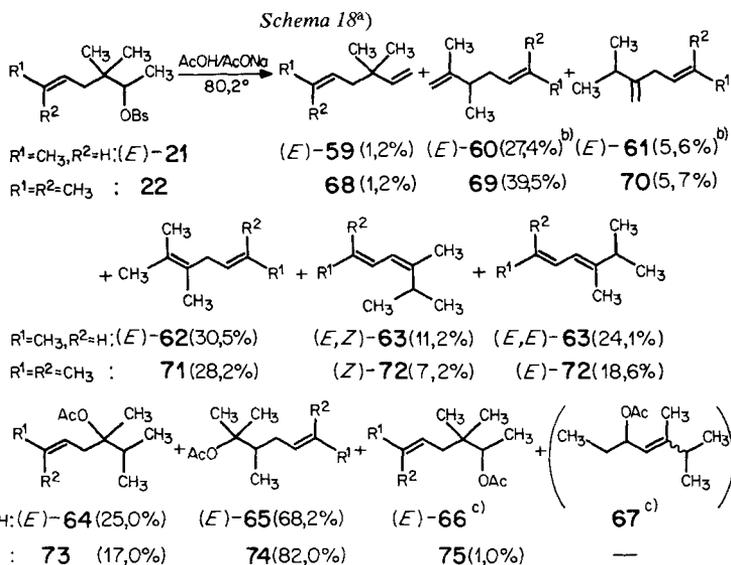
Eine Unsicherheit bietet noch 4, 5-Dimethyl-1, 4-hexadien (**44**), das sowohl aus \mathbf{b}_1 als auch aus \mathbf{c}_1 entsteht (*Schema 13*). Bei Verwendung von [^{14}C]-**20** bilden sich jedoch *via* \mathbf{b}_1 und \mathbf{c}_1 die isotop-isomeren Olefine 4'- bzw. 6'-[^{14}C]-**44** (*Schema 15*), so dass der Anteil, in welchem **44** aus \mathbf{b}_1 und \mathbf{c}_1 entsteht, durch Abbau von [^{14}C]-**44** bestimmt werden kann.



Der Abbau ist in *Schema 17* dargestellt: Das Acetolysegemisch von [^{14}C]-**20** (0,36 mmol, 45° , 43 Std.) wurde mit etwa 23 mol-Äquiv. inaktivem **44** versetzt und [^{14}C]-**44** durch präp. GC. isoliert. In Äthanol in Gegenwart von frisch bereitetem Raney-Nickel [38] gelang die selektive katalytische Hydrierung der C(1), (2)-Doppelbindung. [^{14}C]-2,3-Dimethyl-2-hexen ([^{14}C]-**54**) liess sich mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung bei 0° quantitativ zum Diol [^{14}C]-**55** hydroxylieren. Pinacol/Pinacolon-Umlagerung dieses Diols mit 20proz. Schwefelsäure bei 160° (vgl. [39]) lieferte 3,3-Dimethyl-2-hexanon, das als 2,4-Dinitrophenylhydrazon [^{14}C]-**56** bis zur Radioaktivitätskonstanz umkristallisiert wurde. Die aus der Aktivität von [^{14}C]-**56** bestimmbare Ausbeute an [^{14}C]-**44** (Acetolysetemperatur $45,0^\circ$) betrug 25,9%, was eine gute Übereinstimmung mit der auf gas-chromatographischem Wege bestimmten Ausbeute an **44** (Acetolysetemperatur $80,2^\circ$; vgl. *Tab. I*) von $(24,7 \pm 0,2)\%$ ergibt. Die Perjodatspaltung des Diols [^{14}C]-**55** führte zu Aceton und 2-Pentanon, die ebenfalls als die 2,4-Dinitrophenylhydrazone [^{14}C]-**58** bzw. [^{14}C]-**57** isoliert und bis zur Aktivitätskonstanz umkristallisiert wurden. Daraus ergab sich, dass 52% der relativen Aktivität in [^{14}C]-**58** ($\cong 52\%$ 6'-[^{14}C]-**44**) und 48% in [^{14}C]-**57** ($\cong 48\%$ 4'-[^{14}C]-**44**) lokalisiert waren.

Der Abbau von [^{14}C]-**44** zeigt demnach, dass **44** bei der Acetolyse von **20** zu 48% aus dem *via* Allylgruppenwanderung gebildeten Ion \mathbf{b}_1 und zu 52% aus dem *via* Methylgruppenwanderung gebildeten Ion \mathbf{c}_1 entsteht.

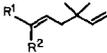
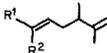
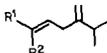
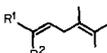
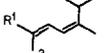
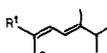
3.2. *Acetolyse von (E)-4-Brombenzolsulfonsäure-[1, 2, 2-trimethyl-4-hexenyl]ester ((E)-21) und 4-Brombenzolsulfonsäure-[1, 2, 2, 5-tetramethyl-4-hexenyl]ester (22)*. Die Acetolyse von (*E*)-**21** während 3 Std. bei $80,4^\circ$ lieferte in 64 bzw. 23% präparativer Ausbeute ein Olefin- und Estergemisch, deren GC. weitgehend denen der Olefin- und Esterfraktion aus der Acetolyse von **20** glichen, d. h. es liessen sich 6 Olefine und 4 Ester nachweisen. Die Olefinfraktion wurde durch präp. GC. weiter aufgetrennt, wobei die Olefine zum Teil rein, zum Teil in eindeutig charakterisierbaren Gemischen erhalten wurden (vgl. exper. Teil), so dass die Strukturen **59-63**



- ^{a)} Die Prozentangaben beziehen sich auf die Mittelwerte zweier gas-chromatographisch ausgewerteter analytischer Acetolysen von $(E)\text{-}21$ bzw. **22**. Der Olefin- und Esteranteil beträgt bei $(E)\text{-}21$ 79,2 bzw. 20,8% und bei **22** 80,3 bzw. 19,7%.
- ^{b)} $(E)\text{-}60$ und $(E)\text{-}61$ besitzen gleiche gas-chromatographische Retentionszeiten. Der Anteil der beiden Olefine wurde NMR.-spektroskopisch im durch präp. GC. isolierten Gemisch bestimmt.
- ^{c)} Der Anteil an $(E)\text{-}66$ und **67** betrug 6,8%.

gesichert sind (*Schema 18*). Die Esterfraktion bestand im wesentlichen aus den Estern $(E)\text{-}64$ und $(E)\text{-}65$, die sich NMR.-spektroskopisch in einem durch Chromatographie erhaltenen (9:1)- bzw. (1:1)-Gemisch von $(E)\text{-}64$ und $(E)\text{-}65$ identifizieren liessen. Der dem Ausgangsalkohol $(E)\text{-}32$ entsprechende Ester $(E)\text{-}66$ wurde wiederum durch gas-chromatographischen Vergleich identifiziert. Die Struktur des vierten Esters **67** wurde nicht bestimmt, doch es ist zu vermuten, dass er aus der Anlagerung von Essigsäure an $(E, E)\text{-}$ und $(E, Z)\text{-}63$ hervorgeht, denn er wurde in geringer Menge auch gebildet, wenn ein Gemisch von $(E, E)\text{-}$ und $(E, Z)\text{-}63$ den Acetolysebedingungen unterworfen wurde. Der Sulfonsäureester **22** wurde nur unter analytischen Bedingungen bei $80,2^\circ$ während 2 Std. acetolysiert. Eine Strukturzuordnung der Acetolyseprodukte lässt sich aber in eindeutiger Weise aufgrund eines Vergleichs der relativen gas-chromatographischen Retentionszeiten und Produktmengen mit denen der Produkte aus den Acetolysen von **20** und $(E)\text{-}21$ vornehmen (vgl. *Tab. 3*). Die Ausbeuten der analogen Olefine aus den Acetolysen von **20**, $(E)\text{-}21$ und **22** entsprechen sich weitgehend und die Retentionszeiten nehmen, wie zu erwarten ist, mit steigender Methylsubstitution zu. Interessant ist ein Vergleich der Verhältnisse $42/43 = 2,70$, $(E)\text{-}60/(E)\text{-}61 = 4,86$ bzw. $69/70 = 6,93$, da **42**, $(E)\text{-}60$ bzw. **69** aus Allylgruppenwanderung und **43**, $(E)\text{-}61$ und **70** aus Methylgruppenwanderung hervorgehen. Durch Einführung von Methylgruppen in die γ -Stellung des Allylrestes wird also dessen Wanderungsfähigkeit im Vergleich zu derjenigen der Methylgruppe deutlich erhöht.

Tabelle 3. Vergleich der relativen gas-chromatographischen Retentionszeiten und Ausbeuten der Olefine aus der Acetolyse von **20**, (*E*)-**21** und **22**

Olefintyp	Nr. ^{a)}	Retentionszeit ^{b)}	Ausbeute (%) ^{c)}
	41	1,00	1,7
	(<i>E</i>)- 59	1,00	1,2
	68	1,00	1,2
	42	1,17 ^{d)}	22,2
	(<i>E</i>)- 60	1,22 ^{e)}	27,2
	69	1,25	39,5
	43	1,17 ^{d)}	8,2
	(<i>E</i>)- 61	1,22 ^{e)}	5,6
	70	1,34	5,7
	44	1,41	30,1
	(<i>E</i>)- 62	1,66	30,5
	71	1,80	28,2
	(<i>Z</i>)- 45	1,47	10,3
	(<i>E, Z</i>)- 63	1,85	11,2
	(<i>Z</i>)- 72	1,97	7,2
	(<i>E</i>)- 45	1,56	27,5
	(<i>E, E</i>)- 63	2,02	24,1
	(<i>E</i>)- 72	2,10	18,6

^{a)} Die Olefine sind jeweils in der Reihenfolge $R^1=R^2=H$, $R^1=CH_3$, $R^2=H$ und $R^1=R^2=CH_3$ aufgeführt.

^{b)} Alle Messungen beziehen sich auf die mit XF-1105 beschichtete Glaskapillarkolonne (vgl. exper. Teil). Die gas-chromatographische Retentionszeit von **41**, (*E*)-**59** bzw. **68** wurde 1,00 gesetzt.

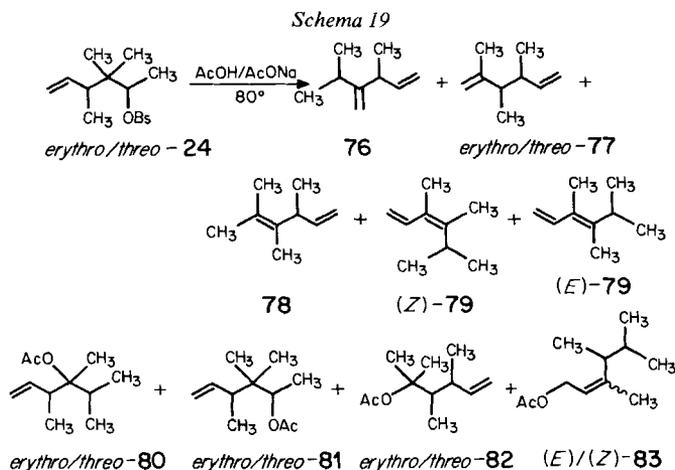
^{c)} Die Summe aller Olefine aus den jeweiligen Acetolysen wurde gleich 100% gesetzt.

^{d)} Vergleiche Fussnote ^{b)} in Tabelle 1.

^{e)} Vergleiche Fussnote ^{b)} in Schema 18.

In gleicher Weise wie die Olefine aus der Acetolyse von **22** lassen sich auch die beiden Hauptester **73** und **74** zuordnen, deren gas-chromatographisches Retentionszeitenverhältnis 1,10 beträgt. Für die vergleichbaren Ester **46** und **47** (aus **20**) bzw. (*E*)-**64** und (*E*)-**65** wurde ein Verhältnis von jeweils 1,07 gemessen. Auch hier zeigen die Bildungsverhältnisse $47/46=1,90$, $(E)\text{-}65/(E)\text{-}64=2,73$ und $74/73=4,82$ die steigende Fähigkeit des Allylrestes zur [1,2]-Wanderung bei γ -Methylsubstitution auf.

3.3. Acetolyse von erythro- und threo-4-Brombenzolsulfonsäure-[1,2,2,3-tetramethyl-4-pentenyl]ester (erythro- und threo-**24**). Für präparative Zwecke wurde ein ca. (1:1)-Gemisch von erythro- und threo-**24** während 3,3 Std. bei 80,1° acetolysiert und danach in 72% Ausbeute ein komplexes Olefingemisch und in 15% Ausbeute ein nicht weniger komplexes Acetat-Estergemisch erhalten. Das Olefingemisch liess sich durch präp. GC. in mehrere Fraktionen aufteilen, in denen aufgrund der NMR.- und Massenspektren die in Schema 19 aufgeführten Olefine identifiziert wurden (vgl. exper. Teil). Eine Konfigurationszuordnung bei erythro- und threo-**77** wurde nicht vorgenommen. In Tabelle 4 ist die bei der Acetolyse (80,2°) von reinem erythro- bzw. threo-**24** gas-chromatographisch bestimmte Zusammensetzung des Olefinanteiles wiedergegeben. Das zu **41**, (*E*)-**59** und **68**



(vgl. Tab. 3) analoge Olefin, nämlich 3,3,4-Trimethyl-1,5-hexadien konnte im Gemisch der Olefine aus *erythro/threo-24* nicht identifiziert werden. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass es eines der unbekanntenen Olefine X_1 oder X_2 darstellt (Tab. 4). Es ist bemerkenswert, dass das Verhältnis, in welchem *erythro-* und *threo-77* bzw. (*E*)- und (*Z*)-**79** gebildet werden, von der Konfiguration des Sulfonsäureesters **24** stark abhängt (vgl. Diskussion).

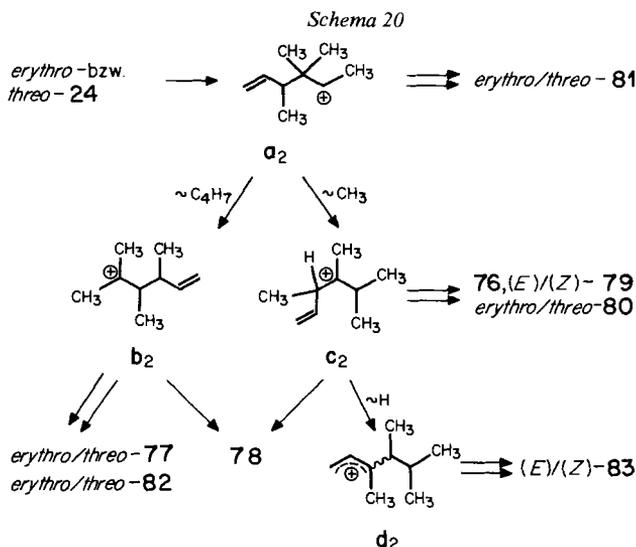
In der Esterfraktion wurden *erythro-* und *threo-81* durch Zumischen authentischer Proben gas-chromatographisch identifiziert. Durch präp. GC. wurden anschliessend zwei Gemische erhalten, in denen einerseits *erythro/threo-80* (ca. 80%) und *erythro/threo-82* (15%) angereichert waren und andererseits (*Z*)- und (*E*)-**83** (13 und 87%) vertreten waren. Charakteristisch für (*Z*)/(*E*)-**83** ist das NMR.-

Tabelle 4. Quantitative Zusammensetzung (%) der Olefingemische aus der Acetolyse von *erythro-* und *threo-4-Brombenzolsulfonsäure*-[1, 2, 2, 3-tetramethyl-4-pentenyl]ester (*erythro-* und *threo-24*) bei 80,2^{°a})

Versuch Nr.	Olefine						Unbekannte	
							X_1	X_2
<i>erythro-24</i>								
1	25,1	1,5	16,4	34,8	17,7	2,5	0,4	1,6
2	24,9	1,5	16,2	35,2	17,9	2,3	0,4	1,6
Mittelwert	25,0	1,5	16,3	35,0	17,8	2,4	0,4	1,6
<i>threo-24</i>								
1	29,6	12,4	1,2	40,1	4,4	11,2	0,4	1,3
2	29,9	11,8	1,2	39,5	4,4	10,8	0,4	1,3
Mittelwert	29,7	12,1	1,2	39,8	4,4	11,0	0,4	1,3

^a) Die Acetolysedauer betrug bei *erythro-24* 2,5 Std. und Olefine wurden zu 88,2% gebildet. Bei *threo-24* wurde 2,9 Std. acetolysiert, wobei 82,5% Olefine entstanden.

Spektrum, welches für die Methylenprotonen an C(1) ein Dublett ($J=7$ Hz) bei 4,48 ppm zeigt. Die entsprechende Resonanzposition liegt für Essigsäure-[2-butenyl]ester bei 4,39 ppm. Sehr wahrscheinlich bildet sich (*Z*)/(*E*)-**83**, dessen vergleichbare Vertreter bei den Acetolysen von **20**, (*E*)-**21** und **22** nicht beobachtet wurden, durch eine Hydridverschiebung im Ion c_2 (Schema 20). Das dabei entstehende Allyl-Kation d_2 kann dann durch Anlagerung von Acetat-Ionen in (*E*)/(*Z*)-**83** übergehen. Die Strukturen eines weiteren Esterpaares Y_1 und Y_2 im Originalgemisch der Ester konnten nicht bestimmt werden. Doch wurden Y_1 und Y_2 in etwa 7% Ausbeute auch gebildet, wenn ein Gemisch von (*E*)- und (*Z*)-**79** den Acetolysebedingungen unterworfen wurde, so dass es sich bei Y_1 und Y_2 möglicherweise um (*E*)- und (*Z*)-Essigsäure-[1,2,3,4-tetramethyl-2-pentenyl]ester handelt. In Tabelle 5 sind die relativen Anteile der Ester aus zwei Acetolysen von *erythro*- und *threo*-**24** angegeben.



Das Acetatgemisch *erythro*/*threo*-**82** war unter den Acetolysebedingungen nicht ganz stabil und ging teilweise in die Olefine *erythro*/*threo*-**77**, **78** und X_2 über.

3.4. Acetolyse von 4-Brombenzolsulfonsäure-[1,2,2,4-tetramethyl-4-pentenyl]ester (**23**) und -[1,2,2-trimethylpentyl]ester (**25**). Die Acetolysen von **23** und **25** bei 80,2° (3 Std.) wurden nur qualitativ untersucht.

Auffallend ist, dass im Olefingemisch (82,4%) aus **23** anstelle der bei allen anderen Sulfonsäureestern beobachteten 6 Olefine hier 7¹⁴⁾ auftreten. Da aus den Ionen a_3 , b_3 und c_3 (Schema 21) durch Protonenabspaltung aber nur 6 Olefine gebildet werden können, muss bei der Acetolyse von **23** ein weiteres Ion, z.B. d_3 , entstehen, das durch Cyclisierung von a_3 entstehen kann. Auf diese Weise würde ebenfalls ein tertiäres Carbenium-Ion gebildet, aus dem dann durch Protonenverlust z.B. das Methylidencyclopentan **84** resultieren könnte. Cyclisierungen der Art $a_3 \rightarrow d_3$ werden bei β -substituierten Allylgruppen häufig beobachtet. So liefert etwa die Behandlung des tertiären Alkohols **85** (Schema 22)

¹⁴⁾ Die relativen Anteile der einzelnen Olefine, geordnet nach steigender Retentionszeit (XF-1105 beschichtete Glaskapillarkolonne), betragen: 2,1, 14,7, 27,2, 12,5, 7,0, 5,7 und 30,8%.

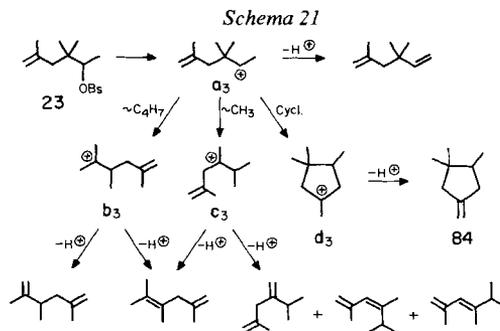
Tabelle 5. *Quantitative Zusammensetzung (%) der Estergemische aus der Acetolyse von erythro- und threo-24 bei 80,2^{ea}*

Sulfonsäureester	Ester									
									Unbekannte Acetoxy-Verbindungen ^{b)}	
	<i>erythro-</i> und <i>threo-</i> 80	<i>erythro-</i> und <i>threo-</i> 81	<i>erythro-</i> und <i>threo-</i> 82	<i>erythro-</i> und <i>threo-</i> 82	(<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)- 83	<i>erythro-</i> und <i>threo-</i> 82	(<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)- 83	<i>erythro-</i> und <i>threo-</i> 82	<i>erythro-</i> und <i>threo-</i> 82	<i>erythro-</i> und <i>threo-</i> 82
<i>erythro-24</i>	10,7	21,4	- ^{c)}	5,1	21,0 ^{c)}	6,2	3,2	25,4	1,2	5,2
<i>threo-24</i>	11,3	38,8	- ^{c)}	4,9	5,4 ^{c)}	5,2	3,2	24,4	1,1	5,0

^{a)} Vgl. Fussnote ^{a)} zu Tabelle 4; Anteil der Ester bei *erythro-24* 11,8%, bei *threo-24* 17,5%.

^{b)} Zwei weitere Ester, zusammen 0,5%, sind nicht aufgeführt.

^{c)} Je ein Ester von **81** und **82** besaßen die gleiche Retentionszeit. Sie sind deshalb zusammen unter *erythro-* und *threo-82* aufgeführt.

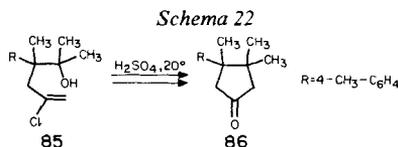


mit 90proz. kalter Schwefelsäure in 34% Ausbeute das auch als Naturstoff ((±)-β-Cuparenon) vorkommende Cyclopentanon-Derivat **86** [40] (vgl. auch [41]).

Auch die Esterfraktion (17,6%) aus **23** unterschied sich in ihrer Zusammensetzung deutlich von denjenigen aus anderen Sulfonsäureestern (in der Regel 4 Essigsäureester), indem sie im wesentlichen nur einen Essigsäureester (97%) enthält. Seine Struktur wurde nicht ermittelt.

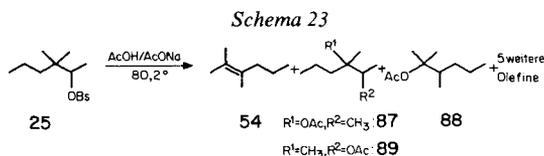
Die Acetolyse des gesättigten Sulfonsäureesters **25** verlief in dem Sinne normal, als dass die Olefinfraktion (85,2%) wiederum 6 Olefine¹⁵⁾ und die Esterfraktion (14,8%) zwei Ester enthielt. Das im Olefingemisch zu 33,3%¹⁵⁾ vertretene Olefin wurde durch gas-chromatographischen Vergleich mit unabhängig synthetisiertem Material (vgl. exper. Teil) als 2,3-Dimethyl-2-hexen (**54**) identifiziert. Die Struktur der anderen Olefine wurde nicht bestimmt, doch besteht wenig Zweifel, dass es sich um die zu den Dienen **41-43** und (*E*)/(*Z*)-**45** (*Schema 11*) analogen Alkene handeln muss, zumal die beiden Ester aus **25** als Essigsäure-[1-isopropyl-1-methylbutyl]ester (**87**, 43,2%) und -[1,1,2-trimethylpentyl]ester (**88**, 56,8%)¹⁶⁾ durch Zumischen authentischer Proben identifiziert wurden (*Schema 23*).

Damit steht fest, dass bei der Acetolyse von **25** sowohl Propyl- als auch Methylgruppenwanderung eintritt.



¹⁵⁾ Die relativen Anteile der einzelnen Olefine, geordnet nach steigender Retentionszeit (XF-1105 beschichtete Glaskapillarkolonne), betragen: 1,3, 17,8, 11,4, 6,9, 29,2 und 33,3%.

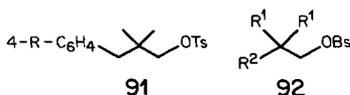
¹⁶⁾ Essigsäure-[1,2,2-trimethylpentyl]ester (**89**) zeigte die gleiche gas-chromatographische Retentionszeit wie **88**. Sein Anteil sollte aber höchstens 2-3% ausmachen.



4. Kinetik der Acetolysen der 4-Brombenzolsulfonsäureester. - Die Acetolysegeschwindigkeit der Sulfonsäureester **20-26** (Schema 6) sowie von 4-Brombenzolsulfonsäure-[1,2,2-trimethylpropyl]ester (**90**) wurde potentiometrisch (vgl. exper. Teil) in 0,015 N Natriumacetatlösung in Eisessig/Essigsäureanhydrid 100:1 (v/v), in einigen Fällen zum Vergleich auch in reinem Eisessig/Essigsäureanhydrid 100:1, gemessen. Die ermittelten Gesamtmengen an freigesetzter 4-Brombenzolsulfonsäure (nach mindestens 10 Halbwertszeiten) stimmten innerhalb von $\pm 1\%$ mit den aus den eingewogenen Sulfonsäureester-Mengen berechneten überein. Alle Acetolysen verliefen nach 1. Ordnung in bezug auf die freigesetzte Menge an 4-Brombenzolsulfonsäure. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsgrößen sind in *Tabelle 6* zusammengestellt.

5. Diskussion. - Die Genese der Produkte der Acetolyse von den Sulfonsäureestern **20**, d_3 -**20** (*E*)-**21**, **22** sowie *erythro*- und *threo*-**24** ist in *Schema 24* in allgemeiner Form zusammengefasst¹⁷⁾. Nur bei der Acetolyse von *erythro*- und *threo*-**24** treten noch zwei weitere unbekannte Olefine (**X**₁, **X**₂) auf, die aber lediglich ca. 2% der Gesamtmenge ausmachen. Des weiteren werden in der Esterfraktion von *erythro*- und *threo*-**24** zwei weitere Ester ((*E*)- und (*Z*)-**83**) gefunden, die wahrscheinlich aus einer [1,2]-Hydridwanderung im Ion **c**₂ ($\equiv \text{c}$ mit $R^1, R^2, R^3 = \text{H}, R^4 = \text{CH}_3$) und Reaktion des Allyl-Kations **d**₂ (*Schema 20*) mit Acetat-Ionen hervorgehen, d. h. der Anteil an (*E*)/(*Z*)-**83** ist den Methylgruppenwanderungsprodukten zuzurechnen. Um die weitere Diskussion zu erleichtern, sind die Anteile der Olefine **B-E** und der Ester **F** und **G** in *Tabelle 7* aufgeführt.

Zuerst einmal erhebt sich die Frage, ob bei der Acetolyse der Sulfonsäureester die sekundären Carbenium-Ionen **a** frei auftreten oder ob die Abspaltung des Sulfonyloxy-Restes und die Wanderung von Methyl- bzw. Allylgruppe gleichzeitig, d. h. im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion erfolgen. Die in geringer Menge beobachteten Ester **H** (und Olefine **A**) sprechen für das Auftreten der Ionen **a** im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, denn *S*_N2-Reaktionen (und *E*2-Eliminierungen) wurden bei der Acetolyse von vergleichbaren phenyl- und alkylsubstituierten 4-Brombenzolsulfonsäure-neopentylestern und 4-Toluolsulfonsäure-neopentylestern bisher nie beobachtet. So wurden bei der Acetolyse von **91** ($R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}, \text{Cl}, \text{CF}_3$) und **92** ($R^1, R^2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) bei 110° die entsprechenden Essigsäure-neopentylester nicht gefunden (Nachweisbarkeitsgrenze



¹⁷⁾ Auch die Acetolysen der Sulfonsäureester **23** und **25** erfolgen nach diesem *Schema*. Da aber keine vollständige Produktanalyse durchgeführt wurde, werden sie nicht weiter diskutiert.

Tabelle 6. Aktivierungsgrößen der Acetolyse der Sulfonsäureester^{a)}

	Acetolyse-temp. ($\pm 0,05^\circ$)	$k \cdot 10^4$ (s^{-1})	$E_a^{b)}$ (kcal/mol)	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger ($cal \cdot grad^{-1} \cdot mol^{-1}$)
20	80,1	7,45	26,3 \pm 0,8	25,7	-1,1
	85,1	4,19			
	70,1	2,45 ^{c)}			
	60,2	0,784			
	79,8 ^{d)}	7,39	26,4 \pm 1,1		
	69,7	2,50			
60,1	0,800		25,7	-1,0	
(E)-21	80,1	17,6	26,4 \pm 1,0	25,7	+0,7
	75,2	10,0			
	70,15	5,97			
	60,2	1,84			
erythro-24	80,1	19,9	26,1 \pm 1,6	25,4	+0,2
	75,1	12,5			
	70,1	6,69			
	60,1	2,18			
threo-24	80,1	21,2	26,0 \pm 1,1	25,3	+0,1
	75,1	12,8			
	70,1	7,52			
	60,1	2,30			
90	75,1	4,71	26,6 \pm 2,1	25,9	-0,1
	70,15	2,83			
	60,1	0,839			
	80,15 ^{d)}	7,62	26,2 \pm 2,3		
	70,3	2,75 ^{c)}			
	60,05	0,800			
25	80,05	21,7	27,4 \pm 0,1	26,7	+4,0
	75,15	12,5			
	70,10	6,99			
	60,15	2,11			
	80,1 ^{d)}	20,7	26,0 \pm 1,0		
	69,9	7,04			
59,8	2,16		25,3	0	
23	80,1	13,1	24,6 \pm 3,5	23,9	-4,8
	75,1	7,28			
	60,15	1,55			
22	80,1	25,9	24,8 \pm 2,9	24,1	-3,3
	75,1	15,4			
	70,1	8,33			
	60,1	3,14			
26	80,1	7,71	26,4 \pm 1,9	25,7	-1,1
	75,1	4,51			
	70,1	2,41			
	60,1	0,815			

a) Acetolysen, wenn nichts anderes angegeben wird, in 0,015N Natriumacetatlösung in Eisessig/Essigsäureanhydrid 100:1 (v/v).

b) Fehlergrenzen beziehen sich auf ein Signifikanzniveau von 95%.

c) Eine wiederholte Messung ergab $k = 2,49 \cdot 10^{-4} s^{-1}$.

d) Werte der Acetolyse in reinem Eisessig/Essigsäureanhydrid 100:1 (v/v).

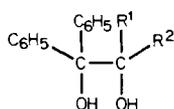
e) Nach Winstein *et al.* [42] beträgt $k(70^\circ) = 2,73 \cdot 10^{-4} s^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 26,3$ kcal/mol und $\Delta S^\ddagger = 1,5$ cal \cdot grad⁻¹ \cdot mol⁻¹.

Tabelle 7. Produktzusammensetzung bei den Acetolysen der Sulfonsäureester bei 80° und Allyl/Methyl-Wanderungsfähigkeiten^{a)}

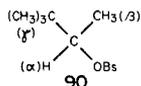
Sulfonsäure- ester	Nr.	Olefine (%) aus				Ester (%) aus		Olefine Ester	Wanderungsfähigkeit		
		Methyl- wanderung		Allyl- wan- derung	Methyl- u. Allyl- wan- derung	Methyl- wan- derung	Allyl- wan- derung		Allyl/Methyl		
		C	E ^{b)}						B	D	F
R ¹ -R ⁴ =H	20	8,2	37,8	22,1	30,1	33,7	60,0	4,52	1,32	1,44	1,44
R ¹ , R ² =H, R ³ =D, R ⁴ =D ₂	d ₃ - 20	8,6	27,8	24,5	37,8	40,5	54,5	2,92	1,72	1,75	1,64 ^{d)}
R ¹ =CH ₃ R ² -R ⁴ =H	(E)- 21	5,6	35,3	27,4	30,5	25,0	68,2	3,81	1,91	1,89	2,07
R ¹ =R ² =CH ₃ R ³ , R ⁴ =H	22	5,7	25,8	39,5	28,2	17,0	82,0	4,08	3,34	2,91	3,60
R ¹ -R ³ =H, R ⁴ =CH ₃											
<i>erythro</i> -	24	25,0	20,2	17,8 ^{e)}	35,0	60,7 ^{e)f)}	27,2 ^{e)}	7,47	0,80	1,07	0,90
<i>threo</i> -	24	29,7	15,4	13,3 ^{e)}	39,8	77,7 ^{e)f)}	10,6 ^{e)}	4,71	0,50	0,84	0,57

- a) Siehe *Schema 24*. Olefine und Ester vom Typ A bzw. H sind nicht berücksichtigt, da sie für die Wanderungsfähigkeiten ohne Bedeutung sind.
- b) Summe der (E)- und (Z)-Formen.
- c) Der bei der Acetolyse von [¹⁴C]-**20** bestimmte Anteil von D aus b (48%) und c (52%) wurde korrigiert mit der Allyl/Methyl-Wanderungsfähigkeit, wie sie sich aus den übrigen Produkten ohne Berücksichtigung von D ergibt.
- d) Siehe Bemerkungen im Text, Fussnote ²¹⁾.
- e) Summe der *erythro*- und *threo*-Form.
- f) Inklusive der Ester aus der [1,2]-Hydridwanderung.

ca. 0,1% [8a] bzw. ca. 0,3% [8b]). Für 4-Brombenzolsulfonsäure-[1,2,2-trimethylpropyl]ester (**90**), ein mit den hier untersuchten Verbindungen strukturell vergleichbarer Sulfonsäureester, wurde der Nachweis, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei seiner Solvolyse die Ausbildung eines engen Ionenpaares ohne Methylgruppenbeteiligung ist, durch kinetische Deuteriumisotopeneffekte erbracht [26] [27a]. Diese k_H/k_D -Effekte sind in *Tabelle 8* angegeben. Danach sind die α - und β -Isotopeneffekte nahezu unabhängig vom Lösungsmittel, erreichen aber nicht ganz die Grenzwerte von 1,22 (α -H/D) bzw. 1,46 (β -CH₃/CD₃) für S_N1-Reaktionen (vgl. hierzu [43]). Dies spricht dafür, dass sich das Sulfonyloxy-Ion bei der Ionisierung noch nicht weit vom sekundären Carbenium-Ion entfernt hat. Entscheidend ist aber das Fehlen eines γ -Isotopeneffektes ((CH₃)₃C/(CD₃)₃C) in allen Lösungsmittelsystemen. Wenn im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine γ -Methylgruppenbeteiligung ins Spiel käme, sollte ein k_H/k_D -Effekt auftreten, denn bei der Pinacol/Pinacolon-Umlagerung von 2-Methyl-1,1-diphenyl-1,2-propandiol



- R¹=R²=CH₃ : **93**
- R¹=R²=CD₃ : d₆-**93**
- R¹=CH₃, R²=CD₃ : d₃-**93**

Tabelle 8. k_H/k_D -Effekte bei der Solvolyse von deuteriertem 4-Brombenzolsulfonsäure-[1,2,2-trimethylpropyl]ester **90**

Lösungsmittel ^{a)}	$k_H/k_D(\alpha)$	$k_H/k_D(\beta)$	$k_H/k_D(\gamma)$	Lit.
97proz. Trifluoräthanol (25°)	1,153	1,188	1,011	[27a]
70proz. Trifluoräthanol (25°)	1,152	1,205	-	[27a]
50proz. Äthanol (25°)	1,159	1,205	1,003	[26]
43,3proz. Äthanol (40°)	-	-	0,979 ± 0,017	[26]
95proz. Trifluoressigsäure (10,6°)	-	-	0,986 ± 0,014	[26]

^{a)} Wässrige Lösungen.

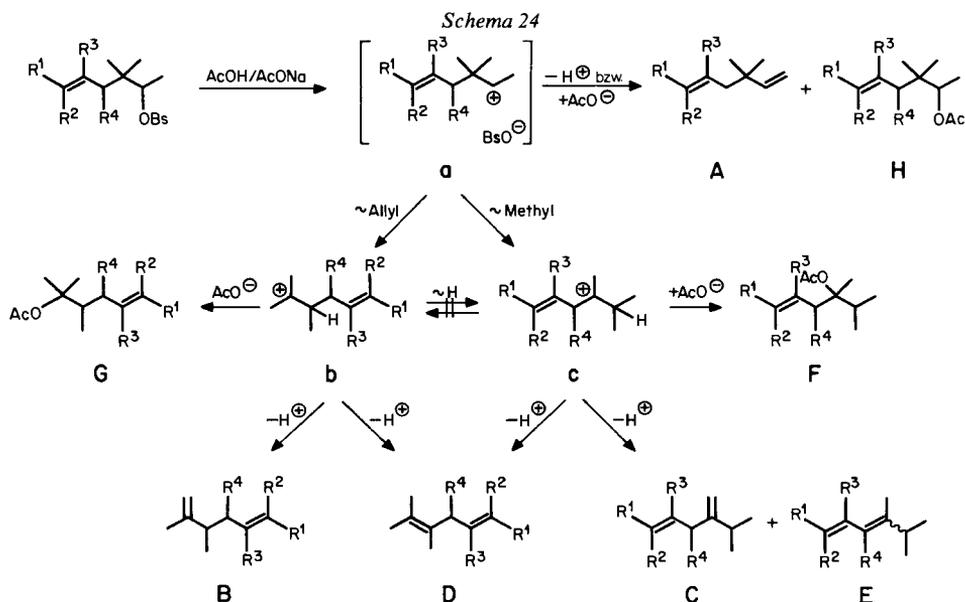
(**93**) und der entsprechend deuterierten Dirole d_3 -**93** und d_6 -**93** wurden k_H/k_D -Werte (50,3proz. Schwefelsäure, 25°) von 1,078 (**93**/ d_3 -**93**) bzw. 1,177 (**93**/ d_6 -**93**) gemessen [3] [26]¹⁸⁾. Der k_{CH_3}/k_{CD_3} -Wert betrug 1,23.

Die diskutierten Beispiele weisen darauf hin, dass auch bei der Acetolyse der vorliegenden Sulfonsäureester die Wanderung der Allyl- bzw. Methylgruppen nach der geschwindigkeitsbestimmenden Ionisierung zu **a**, das mit dem Sulfonyloxy-Ion als enges Ionenpaar vorliegt, eintritt. Hiermit im Einklang stehen auch die innerhalb der Fehlergrenzen gleichen ΔH^\ddagger -Werte von $25,5 \pm 0,6$ kcal/mol und ΔS^\ddagger -Werte von $-0,2 \pm 1,7$ cal · grad⁻¹ · mol⁻¹ der Acetolyse aller in *Tabelle 7* aufgeführten Sulfonsäureester.

Das Auftreten eines freien Ions **a** würde den Verlust der Konfiguration an C(1) bedeuten, d. h. aus *erythro*- und *threo*-**24** sollten z. B. über $\mathbf{a}_2 \rightarrow \mathbf{b}_2$ (*Schema 20*) gleiche Anteile an *erythro*- und *threo*-**77** ($\equiv \mathbf{B}$ mit $R^1-R^3=H$, $R^4=CH_3$) entstehen. Dies trifft aber nicht zu, denn aus *erythro*-**24** werden die diastereoisomeren Olefine **77** im Verhältnis 1:10,9 (17,8% Anteil am Olefingemisch) aus *threo*-**24** aber im Verhältnis 10:1 (13,3% Anteil am Olefingemisch) gebildet. Auch dieser Befund spricht dafür, dass **a** mit dem Sulfonyloxy-Ion als enges Ionenpaar vorliegt, in welchem die Konfiguration an C(1) weitgehend erhalten bleibt¹⁹⁾. Alle weiteren Reaktionen wie Substitution, Eliminierung und Allyl- und Methylgruppenwanderung finden dann in diesem engen Ionenpaar statt. Wie verhält es sich nun mit der Wanderungsfähigkeit von Allyl- und Methylgruppe im Ionenpaar? Wie *Schema 24* zeigt, führt die Wanderung der Allylgruppe zum tertiären Carbenium-

¹⁸⁾ Ähnliche k_H/k_D -Werte wurden bei der säurekatalysierten Dienon/Phenol-Umlagerung von 4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadien-1-on und seiner 4-Trideuteriomethylsterivate beobachtet [10].

¹⁹⁾ Es ist von Interesse, dass auch die *via* $\mathbf{a}_2 \rightarrow \mathbf{c}_2$ (*Schema 20*) erfolgende Bildung von (*E*)- und (*Z*)-3,4,5-Trimethyl-1,3-hexadien ((*E*)- und (*Z*)-**79**) aus *erythro*- und *threo*-**24** nicht zu gleichen Anteilen erfolgt, denn aus *erythro*-**24** entsteht (*Z*)/(*E*)-**79** im Verhältnis von 7,4:1, aus *threo*-**24** jedoch in Anteilen von 0,4:1 (s. *Tab. 4*), d. h. auch das Ion \mathbf{c}_2 kann die konfigurationelle Information von \mathbf{a}_2 noch nicht vollständig verloren haben. Solche «Erinnerungseffekte» sind von Umlagerungen in bicyclischen Carbenium-Ionen her gut bekannt [44]. Man beachte, dass die aus \mathbf{c}_2 entstehenden Essigsäureester *erythro*/*threo*-**80** keine inversen Verhältnisse bei ihrer Bildung aus *erythro*- und *threo*-**24** aufweisen (s. *Tab. 5*).

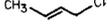
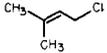


Ion **b** und der Methylgruppe zum tertiären Carbenium-Ion **c**, das gleichzeitig auch ein Homoallylkation darstellt. Aus **b** entstehen der Ester **G** und die Olefine **B** und **D**, während sich aus **c** der Ester **F** und die Olefine **C-E** ergeben. Eine abgeschätzte Wanderungsfähigkeit Allyl/Methyl lässt sich also ohne Berücksichtigung von **D** aus den Anteilen der Produkte **G**, **B** und **C**, **E**, **F** ableiten (vgl. *Tab. 7*). Da bei der Acetolyse von [¹⁴C]-**20** das Olefin **44** (\equiv **D**, R¹-R⁴=H) zu 48% aus dem Ion **b** und zu 52% aus dem Ion **c** entsteht, lässt sich in diesem Falle für **a** (R¹-R⁴=H) die Allyl/Methyl-Wanderungsfähigkeit exakt bestimmen. Sie beträgt 1,44. Wird die gleiche Aufteilung der Entstehung von **D** (48% *via* **b**, 52% *via* **c**) auch für die anderen Sulfonsäureester angenommen, so lassen sich Grenzwerte der Wanderungsfähigkeiten angeben (*Tab. 7*, letzte Spalte, 2. Kolonne). Diese Werte können aber noch korrigiert werden, indem das ohne Berücksichtigung von **D** bestimmte Ausmass von Allyl- und Methylgruppenwanderung (*Tab. 7*, letzte Spalte, 1. Kolonne) mit demjenigen der Allylverbindung **20** ins Verhältnis gesetzt wird und somit modifizierte Werte für die Entstehung von **D** aus **b** und **c** erhalten werden. (*Tab. 7*, letzte Spalte, 3. Kolonne).

Die Berechtigung zu einer solchen Korrektur lässt sich überprüfen. Aus dem Ion **b** entstehen die Olefine **B** und **D** durch Protonenabspaltung aus einer der beiden α -ständigen Methylgruppen bzw. durch Abspaltung des Protons vom allylsubstituierten Kohlenstoffatom. Andererseits entstehen die Olefine **D** und **C+E** aus dem Ion **c** durch Protonenverlust aus der Isopropylgruppe bzw. der Methyl- und der Allylgruppe. Die Quotienten **B/D** (aus **b**) und **(C+E)/D** (aus **c**) lassen sich für die Allylverbindung **20** (bzw. [¹⁴C]-**20**) exakt angeben (*Tab. 9*). Ähnliche Quotienten sollten auch für (*E*)-**21**, **22** und *erythro*- und *threo*-**24** gefunden werden, wenn für **D** die korrigierten Anteile seiner Bildung aus **b** und **c** (vgl. Fussnote ^a) zu *Tab. 9*) verwendet werden. Wie ersichtlich, werden für (*E*)-**21** und *erythro*-**24** mit der Allylverbindung **20** gut übereinstimmende Quotienten erhalten.

Die stark abweichenden Quotienten für die *threo*-Verbindung lassen sich auf sterische Wechselwirkungen der α -Methylgruppe im Allylrest bei der Protonenabspaltung zurückführen (vgl. Fussnote ¹⁹).

Tabelle 10. Relative monomolekulare Reaktionsgeschwindigkeiten von Allylchloriden in 99,5proz. Ameisensäure bei 44,6° [48]

		
k_{rel} 1	$3,55 \cdot 10^3$	$ca. 1,5 \cdot 10^7$

Wanderungsfähigkeit um den Faktor 0,6 bzw. 0,4, je nachdem ob *erythro*- oder *threo*-**24** betrachtet wird²²⁾.

Werden diese Werte den relativen S_N1 -Reaktionsgeschwindigkeiten von Allyl-, (*E*)-2-Butenyl- und 3-Methyl-2-butenylchlorid in 99,5proz. Ameisensäure gegenübergestellt (Tab. 10), so ist erkennbar, dass bei der Umlagerung $a \rightarrow b$ der Allylrest im Übergangszustand nur zu einem ganz geringen Teil die Ladung übernimmt. Der Energieunterschied zwischen dem sekundären Carbenium-Ion **a** und dem tertiären Carbenium-Ion **b** ist gross (~ 11 kcal/mol, vgl. [35] [49]), so dass nach dem Hammond-Prinzip [50] der Übergangszustand auf der Reaktionskoordinate in der Nähe von **a** liegt. Das Ion **a** zeigt demnach nur eine geringe Selektivität, wodurch die zu **c** führende Methylgruppenwanderung mit der Allylwanderung in ausgeprägte Konkurrenz treten kann²³⁾.

Die unterschiedlichen Werte für die Wanderungsfähigkeit des α -Methylallylrestes ausgehend von *erythro*- oder *threo*-**24** machen nochmals deutlich, dass **a** als enges Ionenpaar mit dem Sulfonyloxy-Ion vorliegen muss, so dass die Differenz vorwiegend auf sterische Effekte, hervorgerufen durch die Häufung der Methylgruppen an C(2) und C(3) in **a**, zurückgeführt werden kann.

Von besonderem Interesse ist noch die Beobachtung, dass die α, α, β -Trideuterioallylgruppe im Ion **a** etwa 1,14mal rascher wandert als die Allylgruppe ($k_{CH_2R}/k_{CD_2R} = 0,88$; R = Vinyl). Dies steht im Gegensatz zu Deuteriumisotopeneffekten bei Wanderungstendenzen von Methyl- bzw. Trideuteriomethylgruppen bei der Pinacol/Pinacolon- und säurekatalysierten Dienon/Phenol-Umlagerung für die k_{CH_3}/k_{CD_3} -Werte von 1,23 [3] bzw. 1,25 [10] gemessen wurden. Eine plausible Erklärung hierfür kann zur Zeit nicht gegeben werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die [*1s*, *2s*]-Umlagerung der Allylgruppe im Ion **a** weitgehend mit einem sp^3 -Orbital am wandernden C(α)-Atom des Allylrestes erfolgt. Die Elektronendonoreffekte der Methylgruppen an C(γ) des Allylrestes begünstigen dabei in geringem Masse die Wanderungsfähigkeit. Bei Wanderung des Allylrestes mit ausgeprägter sp^2 -Hybridisierung an C(α) wäre eine wesentlich grössere Allyl/Methyl-Wanderungsfähigkeit zu erwarten gewesen (vgl. Ein-

²²⁾ Die Acetolyse von vergleichbaren 4-Bromsulfonsäure-[2,2-dimethyl-3,4-pentadienyl]estern und 4-Toluolsulfonsäure-[1-methyl-3,4-pentadienyl]estern (vgl. [47] und dort zitierte Lit.) erfolgt unter Homoallenylbeteiligung und führt bei den erstgenannten Estern nur zu Allenylgruppenwanderungsprodukten.

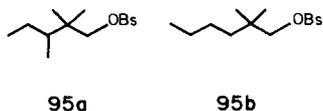
²³⁾ Die Unterschiede werden wie erwartet noch ausgeprägter bei der Acetolyse (110°) der phenylsubstituierten 4-Toluolsulfonsäure-neopentylester **91**. Owen & Saunders [8a] fanden Benzyl/Methyl-Wanderungsfähigkeiten von 0,74 (R = OCH₃) bis 0,22 (R = CF₃). Andererseits ist bekannt, dass bei der säurekatalysierten Dienon/Phenol-Umlagerung von Benzyl-methylcyclohexadienonen ausschliesslich die Benzylgruppe wandert (vgl. [16–17]).

Tabelle 11. Relative Acetolysegeschwindigkeiten der Sulfonsäureester bei 80,1^{0a})

R (Nr.)	CH ₃ (90)	CH ₃ CH ₂ CH ₂ (25)	CH ₂ =CHCH ₂ (20)	CH ₃ CH=CHCH ₂ (<i>E</i> -21)	(CH ₃) ₂ C=CHCH ₂ (22)
<i>k</i> _{rel}	1	2,72	0,98	2,31	3,40
R (Nr.)	CH ₂ =CHC(CH ₃)H (<i>erythro</i> -24)	CH ₂ =CHCH(CH ₃) (<i>threo</i> -24)	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂ (23)	C ₆ H ₅ CH ₂ (26)	
<i>k</i> _{rel}	2,61	2,78	1,72	1,01	

a) Vgl. Tabelle 6.

leitung). In *Tabelle 11* sind die relativen Acetolysegeschwindigkeiten der hier untersuchten Sulfonsäureester zusammengefasst, wobei 4-Brombenzolsulfonsäure-[1,2,2-trimethylpropyl]ester (90) als Bezugssubstanz gewählt wurde. Die Wirkung der Substituenten R auf den geschwindigkeitsbestimmenden Ionisierungsschritt der Sulfonsäureester scheint hauptsächlich über die σ -Donorwirkung zu erfolgen. Beim Wechsel von der Methyl- zur Propylgruppe steigt die Geschwindigkeit um etwa 2,7²⁴), während sie bei der Einführung einer Doppelbindung in den Propylrest (Propyl \rightarrow Allyl) um den Faktor 3 erwartungsgemäss abfällt. Das Gleiche gilt für den Austausch des Propyl- gegen den Benzylrest²⁵). Erst beim Wechsel vom Propyl- zum 3-Methyl-2-butenylrest erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit des Sulfonsäureesters etwas. Der im Vergleich zur Allylverbindung zu beobachtende Anstieg der *k*_{rel}-Werte für *erythro*- und *threo*-24 ist sicher in erster Linie auf die sterischen Wechselwirkungen an C(2) und C(3) in **a** zurückzuführen. Ähnliche Effekte wurden auch bei den Sulfonsäureestern **95a** und **95b** gemessen, denn **95a** wird bei 59,7° 3,3mal rascher acetolysiert als **95b** [51]. Für *erythro*- und *threo*-24 beträgt der Faktor im Vergleich zur Allylverbindung 2,7–2,8.



Wir danken der analytischen und spektroskopischen Abteilung (Leiter *H. Frohofer*) des Organisch-chemischen Institutes der Universität Zürich für Analysen und Spektren. Frau *I. Veronesi* sei für experimentelle Mitarbeit und Prof. *K. Grob* (EAWAG, Dübendorf/ZH) für die Hilfe bei gas-chromatographischen Problemen gedankt. Die Arbeit wurde wiederum in dankenswerter Weise vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt.

²⁴) Für die Acetolyse (59,7°) der entsprechend substituierten 4-Bromsulfonsäure-neopentylester wurde $k_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2}/k_{\text{CH}_3} = 2,3$ gefunden [51].

²⁵) Für die Acetolyse (99,6°) der entsprechend substituierten 4-Bromsulfonsäure-neopentylester gilt, dass die Phenylverbindung etwa 6mal rascher reagiert als der Neopentylester selbst [8a] [51].

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Siehe [52-53]. Für die analytische Gas-Chromatographie (GC.) wurden Glaskapillarkolonnen nach *Grob* [34] mit folgenden Beschichtungen verwendet: XE-60 (50 m), XF-1105 (20 m) bzw. F-50 (22 m). Präparative gas-chromatographische Trennungen (präp. GC.) wurden an folgenden Säulen ausgeführt: 16% XE-60 bzw. 20% Polyäthylenglykol 1550 auf *Chromosorb W* (silaniert, 60-80 mesh; Stahlsäule 4,5 m × 1,9 cm) sowie 16% XE-60 auf *Chromosorb W* (30-60 mesh; Glassäule 22 m × 0,9 cm) für das *F&M*-Gerät. Kleine Substanzmengen wurden mit einem Fractovap GT-Modell (*Carlo Erba*, Milano) an einer Glassäule (4,6 m × 0,9 cm), beschickt mit 15% XE-60 auf *Chromosorb W* (60-80 mesh, 'acid washed') aufgetrennt. - Zur Messung der ¹⁴C-Radioaktivität wurden die kristallinen Präparate im Vakuum getrocknet. Zählgerät: Tri-Carb-Flüssigkeitsszintillationspektrometer, Modell 314 E (*Packard-Instrument Co.*), eingestellt auf 1100 Volt; Reproduzierbarkeit der Zählresultate 1-1,5%. Weitere Details, auch für die nachfolgenden Teile, siehe [54].

1. Herstellung der Aldehyde. - 1.1. 2,2-Dimethyl-4-pentalal (**27**) [28]. 116 g (2,0 mol) Allylalkohol und 72 g (1,0 mol) Isobutyraldehyd wurden mit 30 g wasserfreiem Calciumchlorid in einem geschlossenen Kolben 8 Std. geschüttelt und dann 16 Std. bei RT. stehengelassen. Es wurde mit Wasser versetzt, gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Destillation bei 57-59°/11 Torr lieferte 107 g (63%) des gewünschten Acetals, von dem 65,1 g (0,39 mol) mit einem Tropfen 85proz. Phosphorsäure in einer Destillationsapparatur erhitzt wurden. Bei 93-130° wurde ein Gemisch aus Allylalkohol und Aldehyd **27** über eine 30-cm-*Vigreux*-Kolonne auf etwas wasserfreies Kaliumcarbonat destilliert. Das Destillat wurde zum Entfernen des Allylalkohols 3mal mit je 80 ml Wasser ausgeschüttelt und über Kaliumcarbonat getrocknet. Da das Destillat laut GC. neben **27** noch den entsprechenden Enoläther enthielt, wurde es nochmals mit einem Tropfen 85proz. Phosphorsäure versetzt und 16 Std. unter Rückfluss gekocht. Danach ergab die Destillation bei 123-125°/720 Torr 32,0 g (74%) reinen Aldehyd **27**. - IR. (CCl₄): 2695, 1727 (CHO), 1640, 989, 916 (CH=CH₂). - NMR.: 9,50 (s, 1 H, H-C(1)); 6,0-4,7 (m, 3 H, H-C(4), 2 H-C(5)); 2,12 (d mit Feinstruktur, J(3,4)=6,5, 2 H, 2 H-C(3)); 1,00 (s, 6 H, 2 H₃C-C(2)).

C₇H₁₂O (112,17) Ber. C 74,95 H 10,78% Gef. C 74,73 H 10,66%

1.2. 3,3,4-Trideuterio-2,2-dimethyl-4-pentalal(d₃-**27**). 1.2.1. *Isobutyraldehyd-di(3'-deuterio-2'-propinyl)acetal* (d₂-**39**). 168 g (3,0 mol) 2-Propinylalkohol und 90 g (1,25 mol) Isobutyraldehyd wurden in Gegenwart von 50 g wasserfreiem Calciumchlorid zum Acetal umgesetzt (vgl. 1.1), von dem nach Destillation bei 82-83°/10 Torr 140 g (67%) erhalten wurden. 25 g Acetal wurden unter Feuchtigkeitsausschluss in 130 ml Dioxan/Deuteriumoxid 10:3 in Gegenwart von 0,45 g frisch geglühtem Kaliumcarbonat 5,5 Std. auf 115° erhitzt. Es wurde mit Eisessig neutralisiert, das Acetal zurückgewonnen und in der oben beschriebenen Weise nochmals mit 10 ml Deuteriumoxid in 45 ml Dioxan behandelt. Aufarbeitung und Destillation bei 90-93°/20 Torr ergab schliesslich 22,8 g (92%) d₂-**39**. - IR. (CCl₄): 3315 (≡CH, sehr schwach), 2600 (≡CD, sehr stark). - NMR. 4,40 (d, J(1,2)=6,5, 1 H, H-C(1)); 4,18 (s, 4 H, 2mal 2 H-C(1')); 1,88 (m, 1 H, H-C(2)); 0,93 (d, J(2, CH₃)=6,5, 6 H, 2 H₃C-C(2)). Im Bereich von 2,36 (H-C(3')) war kein H mehr nachweisbar. - Die Verbrennungsanalyse lieferte 1,91 D/Molekel.

1.2.2. *Isobutyraldehyd-di(2',3',3'-trideuterio-allyl)acetal* (d₆-**40**). 2,2 g *Lindlar*-Katalysator wurden in 250 ml Hexan in Gegenwart von 12 mg 3,6-Dithiooctan-1,8-diol mit Deuteriumgas vordeutert. Dann wurden 22,8 g d₂-**39** zugefügt und bei 20° bis zur deutlichen Verlangsamung der Deuteriumaufnahme deutert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Abdestillieren des Hexans wurde d₆-**40** bei 67°/10 Torr destilliert: Destillationsrückstand 4,1 g; Destillat, laut GC. 85% d₆-**40** enthaltend, 17,3 g. Gemäss NMR. war im Bereich von 6,1-4,8 (H-C(2') und H-C(3')) kein integrierbares Signal vorhanden.

1.2.3. d₃-**27**. 11,4 g (64,5 mmol) d₆-**40** (s. 1.2.2) wurden wie unter 1.1 beschrieben zum Aldehyd umgesetzt, wobei nach Destillation bei 65-66°/100 Torr 4,3 g (58%) Aldehyd, dem laut GC. noch ca. 10% seines Enoläthers beigemischt waren, erhalten wurden. Gemäss NMR. war im Bereich von 2,12 (H-C(3)) kein integrierbares Signal vorhanden. Der Aldehyd wurde ohne weitere Reinigung zum Alkohol umgesetzt (vgl. 2.2).

1.3. (E)-2,2-Dimethyl-4-hexenal ((E)-**28** (vgl. [32])). 72 g (1,0 mol) Isobutyraldehyd wurden in Gegenwart von 30 g wasserfreiem Calciumchlorid mit 144 g (2,0 mol) 3-Buten-2-ol umgesetzt. Nach Destillation bei 70-71°/10 Torr wurden 101 g (51%) Acetal erhalten. 99,2 g (0,5 mol) Acetal wurden wie unter 1.1 beschrieben zum Aldehyd umgesetzt. Destillation bei 158-160°/760 Torr lieferte 57,0 g (91%)

(*E*)-**28**, das etwa 7% seines (*Z*)-Isomeren enthielt (vgl. 2.4). - IR. (CCl₄): 2800, 2690, 1725 (CHO), 966 (CH=CH, *trans*). - NMR.: 9,34 (*s*, 1 H, H-C(1)); 5,25-5,40 (*m*, 2 H, H-C(4) und -C(5)); 2,10 (*d* mit Feinstruktur, *J*(3,4)=6, 2 H, 2 H-C(3)); 1,67 (*d* mit Feinstruktur, *J*(6,5)=6, 3 H, 3 H-C(6)); 1,00 (*s*, 6 H, 2 H₃C-C(2)).

C₈H₁₄O (126,19) Ber. C 76,14 H 11,18% Gef. C 76,24 H 10,98%

1.4. 2,2,4-Trimethyl-4-pentenal (**29**) [28]. 49,6 g (0,25 mol) Isobutyraldehyd-di(2'-methylallyl)acetal (in 60% Ausbeute hergestellt nach 1.1 aus Isobutyraldehyd und 2-Methylallylalkohol) wurden in Gegenwart von 1 Tropfen 85proz. Phosphorsäure nach 1.1 umgesetzt. Nach Destillation bei 147-148°/720 Torr wurden 18,7 g (60%) **29** erhalten. - IR. (CCl₄): 2670, 1726 (CHO), 1640, 893, 869 (C=CH₂). - NMR. 9,44 (*s*, 1 H, H-C(1)); 4,76 und 4,64 (je 1s mit Feinstruktur, je 1 H, 2 H-C(5)); 2,21 (*s* mit Feinstruktur, 2 H, 2 H-C(3)); 1,65 (*s* mit Feinstruktur, 3 H, H₃C-C(4)); 1,03 (*s*, 6 H, 2 H₃C-C(2)).

C₈H₁₄O (126,19) Ber. C 76,14 H 11,18% Gef. C 76,15 H 11,36%

1.5. 2,2,3-Trimethyl-4-pentenal (**30**) (vgl. [55]). 143 g (0,72 mol) Isobutyraldehyd-di(2'-butenyl)acetal (in 88% Ausbeute nach 1.1 aus Isobutyraldehyd und 2-Buten-1-ol erhalten; Sdp. 109-112°/17 Torr) wurden mit 1 Tropfen 85proz. Phosphorsäure gemäss 1.1 umgesetzt. Nach Destillation bei 145-147°/760 Torr wurden 86 g (94%) **30** erhalten. - IR. (CCl₄): 2800, 2680, 1724 (CHO), 1634, 990, 915 (CH=CH₂). - NMR.: 9,34 (*s*, 1 H, H-C(1)); 6,0-4,8 (*m*, 3 H, H-C(4), 2 H-C(5)); 2,38 (*qi*, *J*(3,4) ≈ *J*(3,CH₃) = 7, 1 H, H-C(3)); 0,98 (*s*, 6 H, 2 H₃C-C(2)); 0,95 (*d*, *J*(CH₃,3) = 7, 3 H, H₃C-C(3)).

C₈H₁₄O (126,19) Ber. C 76,14 H 11,18% Gef. C 76,23 H 11,26%

1.6. 2,2,5-Trimethyl-4-hexenal (**35**) (vgl. [32]). 53 g (0,725 mol) *t*-Butylamin wurden bei 0° in Gegenwart von 12 g wasserfreiem Calciumcarbonat mit 52 g (0,72 mol) Isobutyraldehyd nach [56] zur entsprechenden Schiffschens Base umgesetzt, von der nach fraktionierter Destillation bei 42-44°/70 Torr 72 g (78%) erhalten wurden. - IR. (CCl₄): 1675 (CH=N). - NMR.: 7,41 (*d*, *J*(1,2)=4,5, 1 H, H-C(1)); 2,29 (*m*, 1 H, H-C(2)); 1,11 (*s*, 9 H, *t*-C₄H₉); 1,04 (*d*, *J*(CH₃, 2) = 7, 6 H, 2 H₃C-C(2)).

Zu einer Lösung von 0,5 mol Äthylmagnesiumbromid in 175 ml Tetrahydrofuran (THF) wurden bei Siedetemp. und unter N₂ 64 g (0,5 mol) Schiffschens Base in 60 ml THF getropft. Dann wurde das Gemisch weitere 8 Std. unter Rückfluss gekocht, bis der Gilman-Test [57] negativ verlief. Es wurde auf 8-10° abgekühlt und während 1 Std. mit 74,5 g (0,5 mol) γ,γ -Dimethylallylbromid [58] versetzt, wobei sich das Gemisch bis zum Sieden des THF erwärmte. Es wurde noch 16 Std. unter Rückfluss gekocht, dann bei 8° mit 380 ml 10proz. Salzsäure versetzt und nochmals 3 Std. gekocht. Die organische Phase wurde darauf in Äther aufgenommen, die ätherischen Phasen mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Fraktionierte Destillation bei 54°/10 Torr ergab 41,5 g (58%) Aldehyd **35**, der noch Spuren vom Bromid enthielt, die sich durch Filtration über etwas Kiesegel entfernen liessen. - IR. (Film): 2800, 2700, 1725 (CHO), 1640, 889 (CH=C). - NMR.: 9,40 (*s*, 1 H, H-C(1)); 5,05 (*m*, 1 H, H-C(4)); 2,14 (*d*, *J*(3,4)=7, 2 H, 2 H-C(3)); 1,69 und 1,60 (je 1d, *J*(6,4) bzw. *J*(CH₃, 4) ≈ 1,5, je 3 H, 2 H₃C-C(5)); 1,03 (*s*, 6 H, 2 H₃C-C(2)).

C₉H₁₆O (140,23) Ber. C 77,09 H 11,50% Gef. C 77,43 H 11,79%

1.7. 2,2-Dimethyl-3-phenylpropanal (**36**) [32] (vgl. [55a]). Nach 1.6 wurden 64 g (0,5 mol) *N*-Isobutyliden-*t*-butylamin mit 64 g (0,51 mol) Benzylchlorid umgesetzt. 2malige fraktionierte Destillation bei 101-108°/10 Torr und bei 104°/10 Torr lieferte 30,5 g (50%) Aldehyd **36**. - IR. (Film): 2810, 2720, 1720 (CHO), 1600, 1496 (Aromat). - NMR. (CDCl₃): 9,32 (*s*, 1 H, H-C(1)); 7,12 (*m*, 5 arom. H); 2,67 (*s*, 2 H, 2 H-C(3)); 0,94 (*s*, 6 H, 2 H₃C-C(2)).

C₁₁H₁₄O (162,23) Ber. 81,56 H 8,64% Gef. C 81,30 H 8,23%

2. Herstellung der Alkohole und 4-Brombenzolsulfonsäureester. - 2.1. 4-Brombenzolsulfonsäure-[1,2,2-trimethyl-4-pentenyl]ester (**20**). 64 g (0,56 mol) **27** wurden in der gleichen Volumenmenge Äther unter Rühren zu 0,71 mol Methylmagnesiumjodid in Äther getropft. Es wurde noch 2 Std. unter Rückfluss gekocht und dann mit ges. Ammoniumchloridlösung aufgearbeitet. Destillation bei 57-58°/13 Torr lieferte 64 g (88%) Alkohol **31**. - IR.: Tabelle 12. - NMR.: Tabelle 13. - MS.: 128 (*M*⁺, nicht erkennbar), 110 (12), 95 (8), 87 (56), 69 (71), 59 (32), 55 (79), 45 (78), 43 (72), 41 (100).

38,0 g (0,30 mol) **31** wurden in 120 ml Pyridin unter Rühren bei -10° in 3 Portionen mit insgesamt 83,5 g (0,33 mol) 4-Brombenzolsulfonsäurechlorid versetzt, ohne dass dabei die Temp. -3° überschritt.

Es wurde 4 Std. auf -5° und dann 16 Std. auf 0° gehalten. Es wurde darauf mit 45 ml Eiswasser versetzt, 30 Min. bei 0° belassen und mit 30proz. Salzsäure angesäuert. Die organische Phase wurde in Äther aufgenommen, nacheinander mit 5proz. Salzsäure, Wasser, 5proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und dann über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein gelbes, zähes Öl zurück, das in Pentan aufgenommen wurde. Beim Abkühlen auf -10° kristallisierte **20** aus. Es wurde bei 0° abgesaugt und nochmals aus Pentan umkristallisiert: 70,7 g (69%) vom Smp. $25-26^\circ$. - IR. (CCl_4): 1635, 990, 915 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1580 (Aromat), 1355, 1184, 1175 ($\text{R}-\text{SO}_2-\text{OR}$). - NMR.: 7,72 ($A'A''BB'$ -System, 4 arom. H); 6,0-4,7 (*m*, 3 H, H-C(4), 2 H-C(5)); 4,39 (*qa*, $J(1, \text{CH}_3)=6,5$, 1 H, H-C(1)); 1,90 (*d* mit Feinstruktur, $J(3,4)=7$, 2 H, 2 H-C(3)); 1,20 (*d*, $J(\text{CH}_3, 1)=6,5$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 0,80 (*s*, 6 H, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{BrO}_3\text{S}$ Ber. C 48,42 H 5,51 Br 23,04 S 9,22%
 (347,28) Gef. „ 48,16 „ 5,33 „ 22,79 „ 9,44%

2.2. 4-Brombenzolsulfonsäure-[3,3,4-trideuterio-1,2,2-trimethyl-4-pentenyl]ester (d_3 -**20**). 3,84 g (33,3 mmol) d_3 -**27** wurden wie unter 2.1 beschrieben umgesetzt. Nach Destillation bei $55^\circ/10$ Torr wurden 3,86 g (88%) d_3 -**31** erhalten. - IR.: Tabelle 12. - NMR.: Tabelle 13. - MS.: 131 (M^+ , 2), 122 (15), 111 (13), 98 (24), 97 (23), 87 (68), 69 (100), 57 (40), 43 (68), 41 (98). - Die Verbrennungsanalyse lieferte 3,10 D/Molekel.

3,60 g (28,2 mmol) d_3 -**31** wurden in 20 ml Pyridin wie unter 2.1 beschrieben mit 8,64 g (34 mmol) 4-Brombenzolsulfonsäurechlorid umgesetzt. Die Ausbeute an kristallinem d_3 -**20** betrug 7,13 g (73%). - IR. (CCl_4): 1615, 985, 897 ($\text{CD}=\text{CH}_2$), 1575 (Aromat), 1355, 1184, 1175 ($\text{R}-\text{SO}_2-\text{OR}$). - NMR.: 7,68 ($A'A''BB'$ -System, 4 arom. H); 4,9-5,1 (*m*, 2 H, 2 H-C(5)); 4,46 (*qa*, $J(1, \text{CH}_3)=6,5$, 1 H, H-C(1)); 1,24 (*d*, $J(\text{CH}_3, 1)=6,5$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 0,83 (*s*, 6 H, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$). 10 Integrationen des Bereichs von 6,0-4,7 (H-C(4) und 2 H-C(5)) und von 1,90 (2 H-C(3)) ergaben im Mittel 2,11 bzw. 0,16 H, was 0,89 (89%) bzw. 1,84 D (92%) an C(4) bzw. C(3) entspricht (Standard: die übrigen H). - Die Verbrennungsanalyse lieferte 2,81 D/Molekel.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{BrD}_3\text{O}_3\text{S}$ (350,30) Ber. C 48,04 Br 22,83 S 9,16% Gef. C 48,66 Br 22,74 S 9,33%

2.3. 4-Brombenzolsulfonsäure-[[C(1)- ^{14}C]-1,2,2-trimethyl-4-pentenyl]ester (^{14}C -**20**). 2,60 g (23,2 mmol) **27** wurden in Äther mit 27,0 mmol einer ätherischen ^{14}C -Methylmagnesiumjodidlösung²⁶⁾

Tabelle 12. Charakteristische IR.-Banden der Alkohole **31-34**, **37**, **38** und **96**^{a)}

Alkohol	Bande			
	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\delta((\text{CH}_3)_2\text{C})$	$\gamma(\text{C}=\text{CH})$
31	3640, 3500	1640	1370, 1384	995, 915
d_3 - 31	3563, 3490 ^{b)}	1624	1365, 1385	995, 915
(<i>E</i>)- 32	3600, 3450	-	1370, 1380	965, 907
(<i>Z</i>)- 32	3600, 3450	1652	1370, 1389	907
33	3630, 3520	1634	1379	890
erythro- 34 ^{c)}	3632, 3585	1635	1372, 1390	995, 910
threo- 34 ^{c)}	3636, 3585	1635	1372, 1390	995, 907
37 ^{d)}	3390	-	1379	907
96	3600, 3450	-	1360, 1370	-
38 ^{d)}	3390	-	1379	757

a) Spektren in Tetrachlorkohlenstoff; es werden der Schwingungstyp und die Wellenzahl (cm^{-1}) angegeben.

b) $\bar{\nu}(\text{C}-\text{D})$ bei 2220, 2190, 2115 und 2075.

c) $c=0,07$ mol/l.

d) IR.-Spektrum als Film aufgenommen.

26) 1,4 mg ^{14}C -Methyljodid (Gesamtaktivität 0,5 mC) wurden mit 7,1 g (50 mmol) inaktivem Methyljodid verdünnt und davon 3,80 g (27 mmol) mit 0,7 g (29 mmol) Magnesiumspänen im Äther zur Grignardverbindung umgesetzt.

Tabelle 13. NMR.-Spektren der Alkohole 31-34, 37, 38 und 96^{a)}

Alkohol	Nr.	3 H-C(1)	H-C(2)	2 H-C(4) bzw. H-C(4)
	31	1,05(<i>d</i>)	3,40(<i>qa</i>)	1,95 (<i>d</i> , Feinstruktur, $J(4,5) \approx 7$)
	d ₃ -31	1,06(<i>d</i>)	3,44(<i>qa</i>)	-
	(<i>E</i>)-32	1,07(<i>d</i>)	3,45(<i>qa</i>)	1,90 (<i>d</i> , Feinstruktur, $J(4,5) \approx 6$)
	(<i>Z</i>)-32	1,09(<i>d</i>)	3,47(<i>qa</i>)	1,97 (<i>d</i> , Feinstruktur)
	33	1,09(<i>d</i>)	3,46(<i>qa</i>)	1,97 (<i>d</i> , $J(4,6) = 2$)
	34 <i>erythro</i>	1,06(<i>d</i>)	3,58(<i>qa</i>)	2,26 (<i>qi</i> , $J(4,5) \approx J(4, \text{CH}_3) \approx 7$)
	34 <i>threo</i>	1,06(<i>d</i>)	3,60(<i>qa</i>)	2,20 (<i>qi</i> , $J(4,5) \approx J(4, \text{CH}_3) \approx 7$)
	37	1,06(<i>d</i>)	3,46(<i>qa</i>)	1,93 (<i>d</i> , $J(4,5) \approx 7,5$)
	96	1,05(<i>d</i>)	3,42(<i>qa</i>)	1,45-0,8 (<i>m</i>)
	38 ^{b)}	1,12(<i>d</i>)	3,44(<i>qa</i>)	2,54 (<i>AB</i>)

^{a)} NMR.-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff bei 60 MHz (δ in ppm, J in Hz); $J(1,2)$ betrug bei allen Verbindungen 6-6,5.

gemäss 2.1 umgesetzt. Der erhaltene Alkohol [¹⁴C]-31 (2,74 g) wurde durch Chromatographie an Kieselgel (Pentan/Äther 9:1) von Nebenprodukten befreit und bei 52°/10 Torr destilliert. Die mittlere molare Aktivität betrug $2,361 \cdot 10^7$ dpm/mmol. 0,80 g (6,25 mmol) [¹⁴C]-31 wurden mit 1,92 g (7,50 mmol) 4-Brombenzolsulfonsäurechlorid in 5 ml Pyridin gemäss 2.1 umgesetzt. Es wurden 1,83 g (73%) kristallines [¹⁴C]-20 erhalten, das nach 4 weiteren Umkristallisationen folgende Aktivität zeigte: 71289, 71202, 71237 und 71159 dpm/mg entsprechend einer mittleren molaren Aktivität von $2,472 \cdot 10^7$ dpm/mmol.

2.4. (*E*)- und (*Z*)-4-Brombenzolsulfonsäure-[1,2,2-trimethyl-4-hexenyl]ester ((*E*)- und (*Z*)-21). 12,2 g (0,096 mol) 28 wurden wie unter 2.1 beschrieben mit Methylmagnesiumjodid umgesetzt. Destillation

H-C(5) bzw. 2H-C(5)	2H-C(6) bzw. H-C(6)	2 H ₃ C-C(3)	H ₃ C-C(4), -C(5) oder C(6)	HO
6,1-4,7(<i>m</i>)		0,80(<i>s</i>) 0,83(<i>s</i>)	-	1,8(<i>s</i>)
-	4,96(<i>t</i> , <i>J</i> (6,5)=2)	0,82(<i>s</i>)	-	1,9(<i>s</i>)
5,6-5,3(<i>m</i>)		0,78(<i>s</i>) 0,81(<i>s</i>)	1,70 (<i>d</i> , Feinstruktur, <i>J</i> (7,6)≈4,5)	2,2(<i>s</i>)
5,7-5,3(<i>m</i>)		0,91(<i>s</i>) 0,95(<i>s</i>)	1,61 (<i>d</i> , Feinstruktur, <i>J</i> (7,6)≈5)	2,7(<i>s</i>)
-	4,70(<i>m</i>)	0,86(<i>s</i>)	1,77 (<i>s</i> , Feinstruktur)	3,1(<i>s</i>)
6,0-5,6(<i>m</i>)	5,1-4,8(<i>m</i>)	0,74(<i>s</i>) 0,82(<i>s</i>)	0,94 (<i>d</i> , <i>J</i> (CH ₃ , 4)=7)	1,4(<i>s</i>)
6,0-5,5(<i>m</i>)	5,1-4,8(<i>m</i>)	0,73(<i>s</i>) 0,82(<i>s</i>)	0,96 (<i>d</i> , <i>J</i> (CH ₃ , 4)=7)	1,4(<i>s</i>)
5,16 (<i>t</i> , Feinstruktur, <i>J</i> (5,4)=7,5)	-	0,79(<i>s</i>) 0,84(<i>s</i>)	1,61 (<i>s</i> , Feinstruktur) 1,73 (<i>s</i> , Feinstruktur)	1,6(<i>s</i>)
1,45-0,8(<i>m</i>)		0,80(<i>s</i>) 0,82(<i>s</i>)	-	2,1(<i>s</i>)
-	-	0,76(<i>s</i>) 0,84(<i>s</i>)	-	1,2(<i>s</i>)

b) Arom. H bei 7,1(*s*).

bei 67-68°/11 Torr lieferte 10,6 g (78%) **32**, das laut GC. zu 93% aus dem (*E*)- und zu 7% aus dem (*Z*)-Isomeren bestand. Die Isomeren wurden durch präp. GC. getrennt. (*E*)-**32**: IR.: Tabelle 12. - NMR.: Tabelle 13.

(*Z*)-**32**: IR.: Tabelle 12. - NMR.: Tabelle 13.

(*E*)-**21**: 4,0 g (28,1 mmol) (*E*)-**32** wurden in 20 ml Pyridin mit 7,9 (30,1 mmol) 4-Brombenzolsulfonsäurechlorid gemäss 2.1 umgesetzt. (*E*)-**21** liess sich nicht zur Kristallisation bringen und wurde deshalb durch 2malige, rasche Chromatographie an einer kurzen Kieselsäule gereinigt. Nach dem Abziehen von Lösungsmittelresten i. HV. (Badtemp. < 40°/0,01 Torr) wurden 7,48 g (73%) eines fast farblosen Öls erhalten. - IR. (Film): 1575 (Aromat), 1374, 1189, 1175 (R-SO₂-OR), 965 (CH=CH, *trans*). - NMR.:

7,7 (*AA'BB'*-System, 4 arom. H); 5,5-5,2 (*m*, 2 H, H-C(4) und -C(5)); 4,46 (*qa*, $J(1, \text{CH}_3) = 6,5$, 1 H, H-C(1)); 1,86 (*d* mit Feinstruktur, $J(3,4) = 5,5$, 2 H, 2 H-C(3)); 1,66 (*d* mit Feinstruktur, $J(6,5) = 4$, 3 H, 3 H-C(6)); 1,22 (*d*, $J(\text{CH}_3, 1) = 6,5$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 0,80 (*s*, 6 H, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{BrO}_3\text{S}$ Ber. C 49,86 H 5,85 Br 22,12 S 8,87%
(361,30) Gef. ,, 50,17 ,, 5,87 ,, 22,49 ,, 8,84%

(*Z*)-**21**: 0,250 g (1,76 mmol) (*Z*)-**32** wurden in 5 ml Pyridin mit 0,550 g (2,09 mmol) 4-Brombenzolsulfonsäurechlorid gemäss 2.1 umgesetzt, wobei nach der voranstehend beschriebenen Reinigungsprozedur 0,230 g (36%) (*Z*)-**21** als nahezu farbloses Öl erhalten wurden. - IR. (Film): 1590 (Aromat), 1365, 1184, 1173 (R-SO₂-OR). - NMR.: 7,73 (*AA'BB'*-System, 4 arom. H); 5,7-5,1 (*m*, 2 H, H-C(4) und -C(5)); 4,50 (*qa*, $J(1, \text{CH}_3) = 6,5$, 1 H, H-C(1)); 1,94 (*d* mit Feinstruktur, $J(3,4) = 6,5$, 2 H, 2 H-C(3)); 1,66 (*d* mit Feinstruktur, $J(6,5) = 6$, 3 H, 3 H-C(6)); 1,25 (*d*, $J(\text{CH}_3, 1) = 6,5$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 0,84 (*s*, 6 H, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{BrO}_3\text{S}$ Ber. C 49,86 H 5,85 Br 22,12 S 8,87%
(361,30) Gef. ,, 49,90 ,, 5,99 ,, 21,96 ,, 8,81%

2.5. 4-Brombenzolsulfonsäure-[1,2,2,4-tetramethyl-4-pentenyl]ester (**23**). Aus **29** wurde nach 2.1 der entsprechende Alkohol **33** (70°/10 Torr) in 89% Ausbeute erhalten. - IR.: Tabelle 12. - NMR.: Tabelle 13.

0,90 g (5,75 mmol) **33** wurden in 10 ml Pyridin mit 1,61 g (6,34 mmol) 4-Brombenzolsulfonsäurechlorid gemäss 2.1 zu **23** umgesetzt, das als äusserst labile (RT.), kristalline Substanz vom Smp. 46-47,4° erhalten wurde. - IR. (KBr): 1644, 885 (C=CH₂), 1580 (Aromat), 1362, 1186 (R-SO₂-OR). - NMR.: 7,65 (*AA'BB'*-System, 4 arom. H); 4,85 und 4,63 (je 1s mit Feinstruktur, je 1 H, 2 H-C(5)); 4,49 (*qa*, $J(1, \text{CH}_3) = 6,5$, 1 H, H-C(1)); 1,93 (*s*, 2 H, 2 H-C(3)); 1,75 (*s* mit Feinstruktur, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$); 1,25 (*d*, $J(\text{CH}_3, 1) = 6,5$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 0,85 (*s*, 6 H, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{BrO}_3\text{S}$ Ber. C 49,86 H 5,85 Br 22,12 S 8,87%
(361,30) Gef. ,, 49,70 ,, 5,91 ,, 21,70 ,, 9,06%

2.6. erythro- und threo-4-Brombenzolsulfonsäure-[1,2,2,3-tetramethyl-4-pentenyl]ester (erythro- und threo-**24**)²⁷. 2.6.1. erythro- und threo-3,3,4-Trimethyl-5-hexen-2-ol (erythro- und threo-**34**)⁸. 80,3 g (0,635 mol) **30** wurden wie unter 2.1 angegeben mit Methylmagnesiumjodid umgesetzt. Destillation (75-76°/15 Torr) ergab 70,1 g (78%) eines (1:1)-Gemisches aus erythro- und threo-**34**, von dem ein Teil durch mehrmalige präp. GC. (Polyäthylenglykolsäule) in die reinen Isomeren aufgetrennt wurde. erythro-**34**: IR.: Tabelle 12. 49,7 mg des Isomeren, in 5,0 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst, zeigten die Streckschwingung der freien OH-Gruppe bei 3632 cm⁻¹ und die einer π -gebundenen OH-Gruppe (H-Brücke mit der C(5), C(6)-Doppelbindung) bei 3585 cm⁻¹. - NMR.: Tabelle 13.

threo-**34**: IR.: Tabelle 12. 49,7 mg des Isomeren, in 5,0 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst, zeigten zwei OH-Streckschwingungen bei 3636 cm⁻¹ (freie OH-Gruppe) und 3585 cm⁻¹ (π -gebundene OH-Gruppe). Im Vergleich zu erythro-**34** war die Bande bei 3585 cm⁻¹ mindestens um den Faktor 1,3 schwächer. - NMR.: Tabelle 13.

2.6.2. erythro-**24**. 0,70 g (4,93 mol) erythro-**34** wurden in 6 ml Pyridin gemäss 2.1 mit 1,40 g (5,6 mmol) 4-Brombenzolsulfonsäurechlorid umgesetzt. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Pentan wurden 1,06 g (59%) reines erythro-**24** in prismenförmigen, farblosen Kristallen vom Smp. 49,0-49,7° erhalten. - IR. (Film): 1640, 987, 921 (CH=CH₂), 1578 (Aromat), 1365, 1184, 1174 (R-SO₂-OR). - NMR.: 7,7 (*AA'BB'*-System, 4 arom. H); 6,0-4,7 (*m*, 3 H, H-C(4), 2 H-C(5)); 4,70 (*qa*, $J(1 \text{ CH}_3) = 6,5$, 1 H, H-C(1)); 2,24 (*qi*, $J(3,4) = J(3, \text{CH}_3) = 7$, 1 H, H-C(3)); 1,22 (*d*, $J(\text{CH}_3, 1) = 6,5$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 0,92 (*d*, $J(\text{CH}_3, 3) = 7$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 0,78 (*s*, 6 H, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{BrO}_3\text{S}$ Ber. C 49,86 H 5,85 Br 22,12 S 8,87%
(316,30) Gef. ,, 50,07 ,, 5,87 ,, 22,31 ,, 8,94%

2.6.3. threo-**24**. 1,20 g (8,35 mmol) threo-**34** wurden in 10 ml Pyridin gemäss 2.1 mit 2,37 g (9,30 mmol) 4-Brombenzolsulfonsäurechlorid umgesetzt. Durch Umkristallisation aus Pentan wurden 2,26 g (74%) threo-**24** in farblosen, teils nadel- und teils plättchenförmigen Kristallen vom Smp. 50,2-50,7° erhalten. - IR. (KBr): 1635, 981, 918 (CH=CH₂), 1575 (Aromat), 1361, 1187, 1182 (R-SO₂-OR). -

²⁷) Zur erythro/threo-Bezeichnung vgl. Fussnote ⁸).

NMR.: 7,7 (*AA'BB'*-System, 4 arom. H); 6,0-4,8 (*m*, 3 H, H-C(4), 2 H-C(5)); 4,62 (*qa*, $J(1, \text{CH}_3) = 6,5$, 1 H, H-C(1)); 2,11 (*qi*, $J(3,4) = J(3, \text{CH}_3) = 7$, 1 H, H-C(3)); 1,22 (*d*, $J(\text{CH}_3, 1) = 6,5$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 0,93 (*d*, $J(\text{CH}_3, 3) = 7$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 0,79 (*s*, 6 H, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{BrO}_3\text{S}$	Ber. C 49,86	H 5,85	Br 22,12	S 8,87%
(361,30)	Gef. ,, 49,93	,, 5,78	,, 22,19	,, 8,62%

2.6.4. erythro- und threo-24-Gemisch. Aus 10,0 g (74 mmol) (1:1)-Gemisch von erythro- und threo-34 wurden in 30 ml Pyridin mit 19,7 g (78 mmol) 4-Brombenzolsulfonsäurechlorid gemäss 2.1 15,9 g (63%) Sulfonsäureester-Gemisch in kristalliner Form erhalten.

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{BrO}_3\text{S}$	Ber. C 49,86	H 5,85	Br 22,12	S 8,87%
(361,30)	Gef. ,, 49,90	,, 5,78	,, 22,19	,, 8,62%

2.7. 4-Brombenzolsulfonsäure-[1,2,2,5-tetramethyl-4-hexenyl]ester (22). Aus 1,0 g (7,15 mmol) 35 wurden gemäss 2.1 nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (Pentan/Äther 9:1) und Destillation bei 85-90°/10 Torr 0,89 g (77%) des entsprechenden Alkohols 37 erhalten. - IR.: Tabelle 12. - NMR.: Tabelle 13.

0,90 g (5,75 mmol) 37 wurden in 10 ml Pyridin mit 1,61 g (6,34 mmol) 4-Brombenzolsulfonsäurechlorid gemäss 2.1 umgesetzt. Es wurden nach Umkristallisation aus Pentan 1,63 g (75%) 22 vom Smp. 33,8-34,8° (Modifikationsumwandlung bei 27,1-27,2°) erhalten. - IR. (CCl_4): 1575 (Aromat), 1364, 1184, 1174 (R-SO₂-OR). - NMR.: 7,7 (*AA'BB'*-System, 4 arom. H); 5,04 (*t* mit Feinstruktur, $J(4,3) = 7$, 1 H, H-C(4)); 4,46 (*qa*, $J(1, \text{CH}_3) = 6,5$, 1 H, H-C(1)); 1,85 (*d*, $J(3,4) = 7$, 2 H, 2 H-C(3)); 1,70 und 1,54 (je 1s mit Feinstruktur, je 3 H, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 1,24 (*d*, $J(\text{CH}_3, 1) = 6,5$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 0,80 (*s*, 6 H, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BrO}_3\text{S}$	Ber. C 51,20	H 6,18	Br 21,30	S 8,55%
(375,32)	Gef. ,, 50,86	,, 6,08	,, 20,93	,, 8,37%

2.8. 4-Brombenzolsulfonsäure-[1,2,2-trimethylpentyl]ester (25). 5,0 g (39 mmol) 31 (s. 2.1) wurden in 30 ml Methanol in Gegenwart von 0,5 g 5proz. Pd/C bei Normaldruck hydriert. Destillation bei 62°/11 Torr lieferte 5,0 g hydrierten Alkohol 96. - IR.: Tabelle 12. - NMR.: Tabelle 13.

2,50 g (19,2 mmol) 96 wurden in 22 ml Pyridin wie üblich (2.1) umgesetzt. Nach 2maliger Umkristallisation aus Pentan wurden 4,03 g (69%) 25 vom Smp. 58-59,6° erhalten. - IR. (KBr): 1574 (Aromat), 1179, 1170 (R-SO₂-OR). - NMR.: 7,74 (*AA'BB'*-System, 4 arom. H); 4,49 (*qa*, $J(1, \text{CH}_3) = 6$, 1 H, H-C(1)); 1,3-0,6 (*m*, 7 H, 2 H-C(3) und -C(4), 3 H-C(5)); 1,23 (*d*, $J(\text{CH}_3, 1) = 6$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 0,84 (*s*, 6 H, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{BrO}_3\text{S}$	Ber. C 48,14	H 6,06	Br 22,88	S 9,18%
(349,29)	Gef. ,, 48,18	,, 6,08	,, 22,29	,, 9,44%

2.9. 4-Brombenzolsulfonsäure-[1,2,2-trimethyl-3-phenylpropyl]ester (26). 1,0 g (6,16 mmol) 36 wurden wie üblich (2.1) mit Methylmagnesiumjodid umgesetzt. Nach Destillation bei 124-126°/10 Torr wurden 0,91 g (83%) 38 erhalten. - IR.: Tabelle 12. - NMR.: Tabelle 13.

Die Umsetzung von 0,90 g (5,05 mmol) 38 in 10 ml Pyridin lieferte nach 2maliger Umkristallisation aus Hexan 1,0 g (49,5%) 26. Der sehr labile Sulfonsäureester (RT.) besass einen Smp. von 84,5-85,3° (Modifikationsumwandlung bei 69,8-70,8°). - IR. (CHCl_3): 1580 (Aromat), 1184, 1176 (R-SO₂-OR). - NMR.: 7,68 (*AA'BB'*-System, 4 arom. H); 7,3-7,0 (*m*, 5 arom. H); 4,54 (*qa*, $J(1, \text{CH}_3) = 6,5$, 1 H, H-C(1)); 2,50 (*s*, 2 H, 2 H-C(3)); 1,32 (*d*, $J(\text{CH}_3, 1) = 6,5$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 0,77 (*s*, 6 H, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$).

2.10. 4-Brombenzolsulfonsäure-[1,2,2-trimethylpropyl]ester (90) (vgl. [42]). 90 wurde aus dem entsprechenden Alkohol (Fluka AG) gemäss 2.1 in 82% Ausbeute erhalten, Smp. 52° (53,2-53,5° [42]). - NMR.: 7,72 (*AA'BB'*-System, 4 arom. H); 4,41 (*qa*, $J(1, \text{CH}_3) = 6$, 1 H, H-C(1)); 1,02 (*d*, $J(\text{CH}_3, 1) = 6$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 0,86 (*s*, 9 H, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$, 3 H-C(3)).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{BrO}_3\text{S}$	Ber. C 44,87	H 5,34	Br 24,87	S 9,98%
(321,24)	Gef. ,, 44,85	,, 5,22	,, 25,08	,, 10,28%

3. Herstellung von Vergleichsubstanzen. - 3.1. *2,3-Dimethyl-5-hexen-2-ol* (**97**). 16,8 g (0,118 mol) *2-Methyl-4-pentensäure-äthylester*²⁸) wurden mit 0,29 mol ätherischer Methylmagnesiumjodidlösung gemäss 2.1 umgesetzt. Destillation bei 51-52°/11 Torr ergab 13,1 g (87%) **97**. - IR. (CCl₄): 3630, 3450 (OH), 1640, 993, 910 (CH=CH₂). - NMR.: 6,1-4,7 (*m*, 3 H, H-C(5), 2 H-C(6)); 2,50 (*m*, 1 H, H-C(3)); 1,9 (*s*, 1 H, HO); 2,0-1,25 (*m*, 2 H, 2 H-C(4)); 1,12 und 1,10 (je 1s, je 3 H, H₃C-C(2), 3 H-C(1)); 0,84 (*d*, *J*(CH₃,3)=6, 3 H, H₃C-C(3)).

C₈H₁₆O (128,21) Ber. C 74,94 H 12,58% Gef. C 75,23 H 12,40%

3.2. *Essigsäure-[1,1,2-trimethyl-4-pentenyl]ester* (**47**). 3,2 g (25 mmol) **97** wurden in einer Mischung aus 6 ml Pyridin und 5,2 g (51 mmol) Essigsäureanhydrid 5 Std. unter Rückfluss gekocht. Es wurde mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Der rohe Ester **47** wurde chromatographisch an einer kurzen Kieselgelsäule (Pentan/Äther 9:1) und durch Destillation bei 64-66°/10 Torr gereinigt; Ausbeute 3,57 g (87%). - IR.: 1724, 1250 (Acetat), 1640, 991, 910 (CH=CH₂). - NMR.: 6,0-4,8 (*m*, 3 H, H-C(4), 2 H-C(5)); 2,5-1,5 (*m*, 3 H, H-C(2), 2 H-C(3)); 1,95 (*s*, 3 H, CH₃COO); 1,43, 1,41 (je 1s, je 3 H, 2 H₃C-C(1)); 0,89 (*d*, *J*(CH₃,2)=6,5, 3 H, H₃C-C(2)).

C₁₀H₁₈O₂ (170,24) Ber. C 70,54 H 10,66% Gef. C 70,16 H 10,61%

3.3. *2,3-Dimethyl-5-hexen-3-ol* (**98**). 17,2 g (0,20 mol) Isopropylmethylketon wurde, mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt, langsam zu einer Lösung von Allylmagnesiumbromid, die aus 24,3 g (1,0 mol) Magnesiumspänen und 31,0 g (0,25 mol) Allylbromid in trockenem Äther hergestellt worden war, getropft²⁹). Destillation bei 49-50°/11 Torr ergab 13,1 g (51%) **98**. - IR. (CCl₄): 3570, 3480 (OH), 1640, 995, 910 (CH=CH₂). - NMR.: 6,25-4,8 (*m*, 3 H, H-C(5), 2 H-C(6)); 2,26 (*d*, *J*(4,5)=7, 2 H, H-C(4)); 1,63 (*sept.*, *J*(2,1)=*J*(2,CH₃)=7, 1 H, H-C(2)); 1,6 (*s*, 1 H, HO); 1,02 (*s*, 3 H, H₃C-C(3)); 0,89 (*d*, *J*=7, 6 H, H₃C-C(2), 3 H-C(1)).

C₈H₁₆O (128,21) Ber. C 74,94 H 12,58% Gef. C 75,00 H 12,49%

3.4. *Essigsäure-[1-isopropyl-1-methyl-3-butenyl]ester* (**46**). 6,4 g (50 mmol) **98** wurden in 10 g *N,N*-Dimethylanilin gelöst, unter Kühlung mit 5,85 g (75 mmol) Acetylchlorid versetzt und 16 Std. bei 20° stehengelassen. Dann wurde mit Wasser versetzt, die organischen Phasen in Äther aufgenommen und das *N,N*-Dimethylanilin durch Ausschütteln mit 10proz. Salzsäure entfernt. Destillation bei 56-58°/8 Torr ergab 6,57 g (73%) reines **46**. - IR. (CCl₄): 1724, 1240 (Acetat), 1639, 990, 913 (CH=CH₂). - NMR.: 6,1-4,75 (*m*, 3 H, H-C(3), 2 H-C(4)); 3,0-2,0 (8-Linien-*m*, 2 H, 2 H-C(2)); 2,25 (*sept.*, *J*(1',2')=*J*(1',CH₃)=7, 1 H, H-C(1')); 1,89 (*s*, 3 H, CH₃COO); 1,27 (*s*, 3 H, H₃C-C(1)); 0,88 und 0,87 (je 1*d*, *J*(CH₃,1')=7, je 3 H, H₃C-C(1') und 3 H-C(2')). Entkopplungen: 0,88/0,87 → 2,25 (*s*; dadurch erkennbar für 2 H-C(2): *J*(*gem*) = 14 Hz); 2,25 → 0,88 (*br. s*).

C₁₀H₁₈O₂ (170,24) Ber. C 70,54 H 10,66% Gef. C 70,39 H 10,72%

3.5. *Essigsäure-[1,2,2-trimethyl-4-pentenyl]ester* (**48**). 2,56 g (20,0 mmol) Alkohol **31** wurden mit 2,04 g (20,0 mmol) frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 2,0 g (24 mmol) Pyridin 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Aufarbeitung und Destillation bei 62-64°/11 Torr lieferte 2,67 g (79%) reines **48**. - IR. (CCl₄): 1738, 1245 (Acetat), 1640, 995, 914 (CH=CH₂). - NMR.: 6,0-4,6 (*m*, 3 H, H-C(4), 2 H-C(5)); 4,54 (*qa*, *J*(1,CH₃)=6,5, 1 H, H-C(1)); 1,95 (*s* und *d* überlagert, 5 H, 2 H-C(3) und CH₃COO); 1,09 (*d*, *J*(CH₃,1)=6,5, 3 H, H₃C-C(1)); 0,83 (*s*, 6 H, 2 H₃C-C(2)).

C₁₀H₁₈O₂ (170,24) Ber. C 70,54 H 10,66% Gef. C 70,78 H 10,68%

3.6. (*E*-*Essigsäure-[1,2,2-trimethyl-4-hexenyl]ester* ((*E*)-**66**). 0,70 g (5,0 mmol) Alkohol (*E*)-**32** wurden gemäss 3.4 umgesetzt. Destillation bei 70-80°/8 Torr ergab 0,75 g (82%) reines (*E*)-**66**. - IR. (CCl₄): 1735, 1245 (Acetat), 970 (CH=CH, *trans*). - NMR.: 5,45-5,20 (*m*, 2 H, H-C(4) und -C(5)); 4,62 (*qa*, *J*(1,CH₃)=6,5, 1 H, H-C(1)); 1,95 (*s*, 3 H, CH₃COO); 1,89 (*d*, *J*(3,4)=6, 2 H, H-C(3)); 1,67 (*d*, *J*(6,5)=4,5, 3 H, 3 H-C(6)); 1,09 (*d*, *J*(CH₃,1)=6,5, 3 H, H₃C-C(1)); 0,85 und 0,83 (je 1s, je 3 H, 2 H₃C-C(2)).

C₁₁H₂₀O₂ (184,27) Ber. C 71,69 H 10,94% Gef. C 71,99 H 10,99%

²⁸) Der Ester wurde aus der entsprechenden Säure hergestellt, die durch Allylierung von Methylmalonsäure-diäthylester, Verseifung und Decarboxylierung bereitet worden war (vgl. auch [59]).

²⁹) Das überschüssige Magnesium war vorher abfiltriert worden.

3.7. erythro- und threo-Essigsäure-[1,2,2,3-tetramethyl-4-pentenyl]ester (erythro- und threo-**81**). 3,0 g (21,1 mmol) ca. (1:1)-Gemisch von erythro- und threo-**34** wurden wie unter 3.4 umgesetzt. Nach Destillation bei 65-70°/11 Torr wurden 3,0 g (77%) **81** erhalten. - IR. (CCl₄): 1735, 1247 (Acetat), 1640, 950, 915 (CH=CH₂). - NMR.: 6,05-4,8 (m, 3 H, H-C(4), 2 H-C(5)); 4,75 (qa, J(1,CH₃)=6,5, 1 H, H-C(1)); 2,3-1,8 (m, 1 H, H-C(3)); 1,96 (s, 3 H, CH₃COO); 1,09 (d, J(CH₃,1)=6,5, 3 H, H₃C-C(1)); 0,96 und 0,915 (je 1d, J(CH₃,3)=7, je 1,5 H, H₃C-C(3) in erythro- und threo-**81**); 0,82 und 0,81 (je 1s, je 3 H, 2 H₃C-C(2)).

C₁₁H₂₀O₂ (184,27) Ber. C 71,69 H 10,94% Gef. C 71,99 H 10,99%

3.8. Essigsäure-[1-isopropyl-1-methylbutyl]ester (**87**), -[1,1,2-trimethylpentyl]ester (**88**) und -[1,2,2-trimethylpentyl]ester (**89**). Jeweils 0,172 g (1,01 mmol) der ungesättigten Ester **46-48** wurden in 5 ml Methanol in Gegenwart von 15 mg 5proz. Pd/C bei Normaldruck hydriert. Destillation bei 55-65°/10 Torr lieferte die gesättigten Ester **87-89** in 90% Ausbeute. **87**: IR. (CCl₄): 1730, 1265 (Acetat). - NMR.: 2,36 (sept., J(1',2')=J(1',CH₃)=6,5, 1 H, H-C(1')); 1,89 (s, 3 H, CH₃COO); 1,26 (s, 3 H, H₃C-C(1)); 1,4-0,9 (m, 7 H, 2 H-C(2) und -C(3), 3 H-C(4)); 0,86 und 0,84 (je 1d, J(CH₃,1')=J(2',1')=6,5, je 3 H, H₃C-C(1') und 3 H-C(2')).

88: IR. (CCl₄): 1730, 1260 (Acetat). - NMR.: 1,90 (s, 3 H, CH₃COO); 1,7-0,8 (m, 8 H, H-C(2), 2 H-C(3) und -C(4), 3 H-C(5)); 1,35 (s, 6 H, 2 H₃C-C(1)); 0,87 (d, J(CH₃,2)=6,5, 3 H, H₃C-C(2)).

89: IR. (CCl₄): 1735, 1250 (Acetat). - NMR.: 4,65 (qa, J(1,CH₃)=6,5, 1 H, H-C(1)); 1,96 (s, 3 H, CH₃COO); 1,35-0,8 (m, 7 H, 2 H-C(3) und -C(4), 3 H-C(5)); 1,07 (d, J(CH₃,1)=6,5, 3 H, H₃C-C(1)); 0,83 (s, 6 H, 2 H₃C-C(2)).

3.9. 2,3-Dimethyl-2-hexen (**54**) (vgl. [60]). 3.9.1. Aus 2,3-Dimethyl-3-hexanol (**99**). 12,1 g (92 mmol) Alkohol **99** (hergestellt aus Isopropylmethylketon und Propylmagnesiumbromid in Äther) wurden in 80 ml Pyridin mit 19,5 g (0,128 mol) Phosphoroxchlorid versetzt und 18 Std. bei RT. gerührt. Es wurde mit Wasser und 2N Schwefelsäure versetzt und das Olefingemisch in Äther aufgenommen. Nach dem Waschen mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Trocknen wurde der Äther über eine Vigreux-kolonnen abdestilliert und das Olefingemisch (3 Komponenten) bei 115-117°/720 Torr destilliert. Das Destillat (5,5 g; 53%) wurde durch präp. GC. an der XE-60-Kolonnen aufgetrennt. Es wurden 2,62 g (25%) GC.-reines **54** erhalten; die beiden anderen Olefine wurden nicht näher untersucht. - NMR. (CDCl₃): 2,00 (t-artiges m, J(4,5)=7, 2 H, 2 H-C(4)); 1,63 (s, 9 H, H₃C-C(2) und -C(3), 3 H-C(1)); 1,55-1,20 (m, 2 H, 2 H-C(5)); 0,88 (t, J(6,5)=7, 3 H, 3 H-C(6)).

3.9.2. Aus 4,5-Dimethyl-1,4-hexadien (**44**). 1 ml einer äthanolischen Raney-Nickel-Suspension wurde in einem Mikrohydrierkolben 2 Std. vorhydriert. Dann wurden durch ein Septum 38 mg (0,34 mmol) Dien **44** in 1 ml Äthanol injiziert. Nach 25 Min. waren bei RT. 0,9 mol-Äquiv. Wasserstoff aufgenommen worden. Es wurde vom Katalysator abfiltriert, wenig Tetrachlorkohlenstoff zugegeben und mehrere Male mit Wasser ausgeschüttelt. Laut GC. war **54** zu 98% entstanden. Das NMR. war mit dem unter 3.9.1 angegeben identisch.

3.10. 4,5-Dimethyl-1,4-hexadien (**44**) und 2,3-Dimethyl-1,5-hexadien (**42**). Wie unter 3.9.1 beschrieben wurden 19 g (0,148 mol) **97** in 170 ml Pyridin mit Phosphoroxchlorid umgesetzt. Destillation bei 55-65°/135 Torr lieferte 11,6 g (71%) Olefingemisch, das zu 52% aus **42** und zu 48% aus **44** bestand. Die Auftrennung des Gemisches erfolgte durch präp. GC. an der F-50-Kolonnen. **44**: Sdp. 70°/155 Torr. - IR.: Tabelle 14. - NMR.: Tabelle 15. - MS.: Tabelle 16.

Tabelle 14. Charakteristische IR.-Banden der Olefine aus der Acetolyse von 4-Brombenzolsulfonsäure-[1,2,2-trimethyl-4-pentenyl]ester (**20**)^a

Olefin	Bande				
	$\nu(\text{C}=\text{CH})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\delta(\text{CH}_3\text{C}\equiv)$	$\gamma(\text{CH}=\text{CH}_2)$	$\gamma(\text{C}=\text{CH}_2)$
41	3080	1644	1364, 1380	995, 915	-
42	3060	1643	1372	985, 909	886
43	3060	1640	1363 _s , 1376	985, 909	892
44	3050	1635	1370 _s	990, 909	-
(E)/(Z)- 45 ^b	3080	1640, 1600	1361, 1379	981, 894	-

^a) Siehe Fussnote ^a), Tabelle 12.

^b) 71,5% (E)- und 28,5% (Z)-Form.

Tabelle 15. NMR.-Spektren der Olefine aus der Acetolyse von 20^a)

Olefin	Nr.	2 H-C(1)	H-C(2)	H-C(3) bzw. 2 H-C(3)	2 H-C(4) bzw. H-C(4)	H-C(5) bzw. 2 H-C(5)	2H-C(6) bzw. 3H-C(6)	Substituenten
	41	5,1-4,65	5,0-5,5(d × d)	-	2,02 (d, Feinstruktur, J(4,5)=7)	6,05-5,4(m)	5,1-4,65(m)	0,97 (s, 2 H ₃ C-C(3))
	42	4,64 (d, J(gem) ≈ 1)	-	2,4-1,9(m)	-	6,0-5,3(m)	5,1-4,7(m)	1,04 (d, J(CH ₃ , 3)=6,5; H ₃ C-C(3)) 1,65 (s, Feinstruktur, H ₃ C-C(2))
	43	4,73 (d, Feinstruktur, J(gem) ≈ 1)	-	2,73 (d, Feinstruktur, J(3,4) ≈ 6,5)	6,0-5,6(m)	5,2-4,75(m)	-	2,25 (sept., J(1', CH ₃) = 7; H-C(1')) 1,04 (d, H ₃ C-C(1'))
	44	5,1-4,7(m)	6,05-5,3(m)	2,72 (d, Feinstruktur, J(3,2) ≈ 6)	-	-	-	1,63 (s, H ₃ C-C(4) und -C(5), 3 H-C(6))
	(E)-45	5,0-4,8(m)	6,38(m)	5,77 (d, Feinstruktur, J(3,2) = 11,2)	-	2,28 (sept., J(5,6) = 6,5)	1,00 (d, J(6,5) = 6,5)	1,00 (d, H ₃ C-C(5)) 1,70 (s, Feinstruktur, H ₃ C-C(4))
	(Z)-45 ^b	5,0-4,8(m)	6,38(m)	5,77 (d, Feinstruktur, J(3,2) = 11,2)	-	2,99 (sept., J(5,6) = 6,5)	0,90 (d, J(6,5) = 6,5)	0,90 (d, H ₃ C-C(5)) 1,60 (s, Feinstruktur, H ₃ C-C(4))

^a) NMR.-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff bei 60 MHz.

^b) Daten für (Z)-45 einem Gemisch-Spektrum (71,5% (E)- und 28,5% (Z)-45) bei 100 MHz entnommen.

Tabelle 16. Relative Intensitäten (%) charakteristischer Pike in den Massenspektren der Olefine aus der Acetolyse von 20^a)

Olefin	Masse (m/e)					
	110 (M ⁺)	95 (M ⁺ - 15)	69 (M ⁺ - 41)	67	55	41
41	11	2	100	16	5	85
42	13	20	70	12	7	100
43	12	50	100	80	34	98
44	50	100	10	42	34	58
(E)/(Z)-45 ^b)	32	100	-	42	32	40

a) Spektren bei 70 eV; Gas-Einlass.

b) Gemisch aus 71,5% (E)- und 28,5% (Z)-Form.

42: Sdp. 55-60°/160 Torr. - IR.: Tabelle 14. - NMR.: Tabelle 15. - MS.: Tabelle 16.

3.11. (E)- und (Z)-4,5-Dimethyl-1,3-hexadien ((E)- und (Z)-45) und 2-Isopropyl-1,4-pentadien (43). Wie unter 3.9.1 beschrieben wurden 20 g (0,156 mol) 98 in 170 ml Pyridin mit 40 g (0,262 mol) Phosphoroxychlorid behandelt. Destillation bei 50-70°/150 Torr lieferte 13,5 g (78%) Olefingemisch, das laut GC. aus 30% (E)-45, 13% (Z)-45, 16% 43 und 41% 44 bestand. Die Auftrennung erfolgte durch präp. GC. an der 22-m-XE-60-Kolonnen. (E)-45: Sdp. 55-62°/140 Torr. - UV. (Hexan): 235 (21600). - IR.: Tabelle 14. - NMR.: Tabelle 15. - MS.: Tabelle 16.

(Z)-45: wurde nur im Gemisch mit 71,5% (E)-37 erhalten. - NMR.: Tabelle 15.

43: Sdp. 41°/150 Torr. - IR.: Tabelle 14. - NMR.: Tabelle 15. - MS.: Tabelle 16.

3.12. 3,3-Dimethyl-1,5-hexadien (41) (vgl. [61]). Zu einer aus 3,12 g (0,135 mol) Natrium in 500 ml flüssigen Ammoniak bereiteten Natriumamid-Lösung wurden 35,7 g (0,1 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid gegeben. Der Ammoniak wurde mit einem Stickstoffstrom abgetrieben, der Rückstand noch 1 Std. auf 40° erwärmt und dann in Äther aufgenommen. Zu der zitronengelben Ylidlösung wurden langsam 9,0 g (89 mmol) 2,2-Dimethyl-4-pental (27) getropft und dann noch 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Der Äther wurde nach dem Abfiltrieren des Triphenylphosphinoxids über eine 20-cm-Vigreuxkolonne abdestilliert. Durch 3malige fraktionierte Destillation wurden schliesslich bei 52-54°/170 Torr 5,4 g (61%) reines 41 erhalten. - IR.: Tabelle 14. - NMR.: Tabelle 15. - MS.: Tabelle 16.

3.13. 2,3-Dimethyl-2,3-hexandiol (55) (vgl. [62]). 3.13.1. Aus 2-Oxovaleriansäure-methylester. Zu 0,1 mol Methylmagnesiumjodid in 50 ml Äther wurden 3,30 g (25,4 mmol) 2-Oxovaleriansäuremethylester (direkt aus der Säure (Fluka AG) mit Diazomethan in Äther bereit) in 50 ml Äther getropft. Es wurde noch 1 Std. unter Rückfluss gekocht und dann gemäss 2.1 aufgearbeitet. Destillation bei 75-110°/14 Torr im Kugelrohr lieferte 3,07 g (83%) 55, das beim Abkühlen zu farblosen Kristallen erstarrte und bei 38° ([62]: Smp. 38°) schmolz. - IR. (CCl₄): 3620, 3570, 3460 (OH), 1380 und 1370 ((CH₃)₂C). - NMR.: 3,18 und 2,87 (je 1s, je 1 H, 2 HO); 1,8-1,2 (m, 4 H, 2 H-C(4) und -C(5)); 1,17 (s, 6 H, H₃C-C(2), 3 H-C(1)); 1,10 (s, 3 H, H₃C-C(3)); 0,94 (t, 3 H, 3 H-C(6)).

C₈H₁₈O₂ (146,22) Ber. C 65,71 H 12,41% Gef. C 65,94 H 12,41%

3.13.2. Aus 2,3-Dimethyl-2-hexen (54). 85,6 mg (0,76 mmol) 54 wurden in 12,5 ml reinem Äthanol gelöst und mit 2,5 ml Wasser versetzt. Bei -10° wurde zu dieser Lösung in einem Guss eine auf 0° abgekühlte Lösung von 0,18 g Kaliumpermanganat und 0,10 g Natriumhydroxid in 20 ml Wasser gegeben. Nach genau 7 Min. Reaktionsdauer bei 0° wurde die Hydroxylierung durch Einleiten von Schwefeldioxid bis zum Entfärben der Lösung gestoppt. Das Gemisch wurde 5mal mit je 20 ml Trichlorfluormethan ausgeschüttelt und die organischen Phasen mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Destillation im Kugelrohr ergab 113 mg (100%) reines Diol 55, das mit dem unter 3.13.1 beschriebenen Produkt identisch war.

3.13.3. Perjodatspaltung von 55. 112,6 mg (0,77 mmol) 55 wurden in 15 ml 50 Vol-% Alkohol gelöst und mit 190 mg (0,83 mmol) Perjodsäure (H₅IO₆; Fluka AG) versetzt. Mit Natriumhydrogencarbonatlösung wurde auf pH 4-5 eingestellt und die Lösung 18 Std. bei RT. stehengelassen. Dann wurde in

4,0 ml DNPH-Lösung³⁰⁾ (= 154 mg DNPH) destilliert, bis das Natriumjodat im Destillationskolben auskristallisierte. Ausbeute an Hydrazongemisch 151,8 mg (79%). Durch 2malige präp. DC. auf Kieselgel mit Benzol/Hexan 96:4 (v/v) und Umkristallisation aus Alkohol wurden 46 mg (26%) Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon (**58**; Smp. 126,2°) und 49 mg (25%) 2-Pentanon-2,4-dinitrophenylhydrazon (**57**; Smp. 145,7°) erhalten.

3.13.4. *Pinacol-Umlagerung von 55* (vgl. [39]): 530 mg (3,62 mmol) **55** wurden in 2 ml 98proz. Ameisensäure 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Es wurde darauf mit 8 ml DNPH-Lösung³⁰⁾ (= 302 mg DNPH) versetzt und erneut 20 Min. unter Rückfluss gekocht. Das entstandene 3,3-Dimethyl-2-hexanon-2,4-dinitrophenylhydrazon (**56**) wurde abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Es wurden 350 mg (32%) vom Smp. 84,5° erhalten³¹⁾. - IR. (CCl₄): 3320 (NH), 1620 (C=N), 1597 (Aromat), 1510, 1340 (arom. NO₂), 1372 und 1360 ((CH₃)₂C). - NMR.: 10,98 (s, 1 H, HN); 9,02, 8,26, 7,87 (3 arom. H); 2,00 (s, 3 H, 3 H-C(1)); 1,6-1,0 (m, 4 H, 2 H-C(4) und -C(5)); 1,20 (s, 6 H, 2 H₃C-C(3)); 0,90 (t, 3 H, 3 H-C(6)). C₁₄H₂₀N₄O₄ (308,34) Ber. C 54,53 H 6,54% Gef. C 54,24 H 6,36%

4. Präparative Acetolysen. - In der Regel wurde wie folgt verfahren: In einem Dreihalskolben mit Kühler, Trockenrohr, Thermometer und Magnetrührer wurden 600 ml Eisessig, 6,0 ml Essigsäureanhydrid (1 Vol.-%) und 3,32 g (40,5 mmol) wasserfreies Natriumacetat vorgelegt und auf die Acetolysetemp. von ca. 8,0±0,1° (in einigen Fällen 45,0±0,1°) erwärmt. Dann wurden 27,7 mmol des entsprechenden 4-Brombenzol-sulfonsäureesters rasch eingetragen und während mindestens 10 Halbwertszeiten (vgl. Kap. 5) acetolysiert. Nach Abkühlen über Nacht wurde der Ansatz zu 1,5 l Wasser gegossen und 3mal mit je 200 ml Äther/Pentan 1:1 (v/v) extrahiert. Die Auszüge wurden nacheinander je 2mal mit 150 ml Wasser, 150 ml 5proz. Natriumcarbonatlösung und nochmals mit 150 ml Wasser gewaschen. Der grösste Teil des getrockneten Lösungsmittelgemisches wurde unter Normaldruck langsam über eine 30-cm-Vigreuxkolonne abdestilliert. Dann wurde das erhaltene Olefingemisch bei ca. 100 Torr von den Estern abdestilliert. Die weitere Auftrennung der Olefinfraktion erfolgte durch präp. GC. an der XE-60-Kolonne (4,5 m), wobei die Olefine in Trichlorfluormethan aufgefangen wurden. Bei sehr geringen Substanzmengen wurden NMR.-Spektren direkt in diesem Lösungsmittel aufgenommen. Normalerweise wurde das Trichlorfluormethan (Sdp. 23,8°) abdestilliert und die Olefine im Kugelrohr destilliert. Die Esterfraktion wurde entweder an einer Kieselgelsäule mit Pentan/Äther-Gemischen oder durch präp. GC. weiter aufgetrennt und die Ester anschliessend im Kugelrohr destilliert.

4.1. *Acetolyse von 20*. 10,0 g (28,2 mmol) **20** wurden 43 Std. bei 45° acetolysiert. Es wurden 2,20 g (69,5%) Olefingemisch und 0,90 g (18%) Estergemisch erhalten. Durch präp. GC. wurde das Olefingemisch in 3 Fraktionen aufgetrennt: Die erste enthielt 2,3-Dimethyl-1,5-hexadien (**42**) und 2-Isopropyl-1,4-pentadien (**43**) in Anteilen von 73 und 27%, die zweite reines 4,5-Dimethyl-1,4-hexadien (**44**) und die dritte ein Gemisch aus 28% (Z)- und 72% (E)-4,5-Dimethyl-1,3-hexadien ((Z)- und (E)-**45**). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich von IR., NMR., MS. und GC.-Retentionszeit mit denen der unabhängig synthetisierten Olefine. Das im Originalgemisch in geringen Mengen vorhandene 3,3-Dimethyl-1,5-hexadien (**41**) wurde bei der präp. GC. nicht erhalten.

In der Esterfraktion, die nicht weiter aufgetrennt wurde, wurden mittels GC. Essigsäure-[1-isopropyl-1-methyl-3-butenyl]ester (**46**) und -[1,1,2-trimethyl-4-pentenyl]ester (**47**) sowie -[1,2,2-trimethyl-4-pentenyl]ester (**48**) identifiziert. Im Einklang hiermit standen auch IR., NMR. und MS. des Gemisches. Bei einem in geringer Menge vorhandenen vierten Ester handelte es sich möglicherweise um Essigsäure-[1,3,4-trimethyl-2-pentenyl]ester (**49**, vgl. theor. Teil).

4.2. *Acetolyse von d₃-20*. 7,03 g (20,1 mmol) d₃-**20** wurden 4,5 Std. bei 80,6° acetolysiert. Es wurden 1,4 g (62%) Olefingemisch und 0,59 g (17%) Estergemisch erhalten. Präp. GC. des Olefinanteils führte zu 5 Fraktionen der folgenden Zusammensetzung: 1. Fraktion: sehr wenig; sie enthielt zu etwa 40% 4,4,5-Trideuterio-3,3-dimethyl-1,5-hexadien³²⁾ (d₃-**41**), den Rest stellten ca. 19% d₃-**42** und d₃-**43**, 18% d₃-**44** sowie 5% (Z)- und 18% (E)-d₂-**45** dar. 2. Fraktion: 74% 4,4,5-Trideuterio-2,3-dimethyl-1,5-hexadien³²⁾ (d₃-**42**) und 26% 3,3,4-Trideuterio-2-isopropyl-1,4-pentadien³²⁾ (d₃-**43**). 3. Fraktion: reines

³⁰⁾ 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung, die wie folgt bereitet worden war: 4,0 g DNPH wurden in einem Gemisch aus 50 ml reinem Äthanol und 50 ml 98proz. Schwefelsäure gelöst; Rückstand 0,20 g.

³¹⁾ Das gleiche Ergebnis wurde bei der Umlagerung von **55** in 20proz. Schwefelsäure während 2 Std. bei 160° im Bombenrohr erzielt.

³²⁾ Deuterierte Olefine sind der Übersicht halber gleich numeriert wie ihre undeuterierten Analoga. Der systematische Name von d₃-**41** ist: 2,3,3-Trideuterio-4,4-dimethyl-1,5-hexadien.

2,3,3-Trideuterio-4,5-dimethyl-1,4-hexadien (d_3 -44). 4. Fraktion: 74% (Z)- und 26% (E)-2,3-Dideuterio-4,5-dimethyl-1,3-hexadien ((Z)- und (E)- d_2 -45). 5. Fraktion: (1:20)-Gemisch aus (Z)- und (E)- d_2 -45.

1. Fraktion. - NMR. ($\text{CFCl}_3/\text{CCl}_4$): 4,96 und 4,66 (m für 2 H-C(1) und 2 H-C(6) in d_3 -41); 0,97 (s , 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$ in d_3 -41).

2. Fraktion. - IR. (CCl_4): 1645, 1624, 915 und 890 ($\text{CD}=\text{CH}_2$ und $\text{C}=\text{CH}_2$). - NMR. (CCl_4): 4,96 (m , 2 H-C(6) in d_3 -42 und 2 H-C(5) in d_3 -43 sowie restliches H-C(5) in d_3 -42 bzw. H-C(4) in d_3 -43); 4,80 (s mit Feinstruktur, $J \approx 1$, 2 H-C(1) in d_3 -43); 4,71 (s mit Feinstruktur, $J \approx 1$, 2 H-C(1) in d_3 -42); 3,0-2,0 (m , H-C(3) in d_3 -42 und $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ in d_3 -43 sowie restliche H-C(4) in d_3 -42); 1,10 (d , $J(\text{CH}_3, 3) = 6,5$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$ in d_3 -42); 1,06 (d , $J = 6,5$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ in d_3 -43). Integration von $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$ in d_3 -42 sowie $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ in d_3 -43 ergab, dass d_3 -42 zu 74% und d_3 -43 zu 26% vorlag. Der nur gesamthaft bestimmbare D-Gehalt an C(4) in d_3 -42 bzw. C(3) in d_3 -43 betrug 1,90 D (= 95%); aus 10 Integrationen unter Verwendung von $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ bzw. $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$ in d_3 -42 und $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ in d_3 -43 als Standard). Der nur gesamthaft bestimmbare D-Gehalt an C(5) und C(6) in d_3 -42 bzw. C(4) und C(5) in d_3 -43 betrug 1,80 D (= 90%); aus 10 Integrationen unter Verwendung von H-C(1) in d_3 -42 und d_3 -43 als Standard). - MS.: 113 (M^+ , 10), 98 (24), 69 (80), 41 (100).

3. Fraktion, reines d_3 -44. - IR. (CCl_4): 2240, 2210, 2160, 2095 ($\nu(\text{C}-\text{D})$ in $\text{CD}_2-\text{CD}=\text{CH}_2$), 1622, 990, 907, 835 ($\text{CD}=\text{CH}_2$). - NMR. (CCl_4): 4,91 (t , $J \approx 2$, 2 H, 2 H-C(1)); H-C(2) nicht erkennbar; 2,9-2,5 (m , restliche H-C(3)); 1,63 (s , 9 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$ und $-\text{C}(5)$, 3 H-C(6)). 10 Integrationen der Bereiche 5,2-4,2 (H-C(2)) und 2,9-2,5 (H-C(3)) ergaben 0,82 D (= 82%) an C(2) bzw. 1,80 D (= 90%) an C(3). Als Standard diente das s bei 1,63. - MS.: 113 (M^+ , 59), 98 (100), 69 (42), 41 (83).

4. Fraktion, 74% (Z)- d_2 -45. - IR. (CCl_4): 2115, 1665, 930, 895 ($\text{C}=\text{CD}-\text{CD}=\text{CH}_2$). - NMR. (CCl_4): 5,07-4,84 (m , 2 H, 2 H-C(1)); H-C(2) und $-\text{C}(3)$ nicht erkennbar; 3,04 ($sept.$, $J(5,6) = J(5, \text{CH}_3) = 7$, 1 H, H-C(5)); 1,69 (s mit Feinstruktur, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$); 1,03 (d , $J = 7$, 6 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$, 3 H-C(6)).

5. Fraktion, 95% (E)- d_2 -45. - IR. (CCl_4): 2230, 1630, 1586, 984, 897, 835 ($\text{C}=\text{CD}-\text{CD}=\text{CH}_2$). - NMR. (CCl_4): 5,7-4,9 (m , 2 H, 2 H-C(1)); H-C(2) und H-C(3) nicht erkennbar; 2,30 ($sept.$, $J(5,6) = J(5, \text{CH}_3) = 7$, 1 H, H-C(5)); 1,72 (s , 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$); 1,04 (d , $J = 7$, 6 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$, 3 H-C(6)). Der nur gesamthaft bestimmbare D-Gehalt an C(2) und C(3) betrug 1,78 D (= 89%); 10 Integrationen unter Verwendung von H-C(5), $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$ und 3 H-C(6) als Standard). - MS.: 112 (M^+ , 21), 98 (60), 97 (12), 69 (20), 68 (19), 58 (25), 43 (100).

Das Estergemisch wurde durch Chromatographie an Kieselgel aufgetrennt. Die 1. Fraktion stellte reinen Essigsäure-[2,2,3-trideuterio-1-isopropyl-1-methyl-3-butenyl]ester (d_3 -46) dar. - NMR.: 5,07 (t , $J = 2$, 2 H, 2 H-C(4)); H-C(3) nicht erkennbar; 2,40 ($sept.$, $J(1', 2') = J(1', \text{CH}_3) = 7$, 1 H, H-C(1')); 1,96 (s , 3 H, CH_3COO); 1,32 (s , 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 0,97 und 0,93 (je $1d$, $J = 7$, je 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$, 3 H-C(2')). 10 Integrationen (Standard die drei CH_3 -Gruppen) ergaben 1,98 D (= 99%) an C(2) und 0,985 D (= 98,5%) an C(3)).

Die 2. Fraktion bestand zu 40% aus d_3 -46 und zu 60% aus Essigsäure-[3,3,4-trideuterio-1,1,2-trimethyl-4-pentenyl]ester (d_3 -47). - NMR. von d_3 -47 (dem Gemisch-Spektrum entnommen): 4,96 (m , 2 H, 2 H-C(5)); H-C(5) nicht erkennbar; 2,09 (qa mit Feinstruktur, $J(2, \text{CH}_3) = 7$, 1 H, H-C(2)); 1,90 (s , 3 H, CH_3COO); 1,39 und 1,37 (je $1s$, je 3 H, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 0,85 (d , $J = 7$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$). Der nur gesamthaft bestimmbare D-Gehalt an C(3) in d_3 -47 und C(2) in d_3 -46 betrug 1,90 D (= 95%) und 0,98 D (= 98%) an C(4) bzw. C(3) (aus 10 Integrationen unter Verwendung von 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ als Standard). - IR. (CCl_4): 2240, 2200, 2110, 2080 ($\nu(\text{C}-\text{D})$ in $\text{CD}_2-\text{CD}=\text{CH}_2$), 1730, 1255 (Acetat), 1625, 950, 937, 915 ($\text{CD}=\text{CH}_2$). - MS.: 173 (M^+ , nicht erkennbar), 113 (20), 112 (11), 98 (36), 97 (27), 69 (92), 41 (100).

In der 3. Fraktion lagen 22% Essigsäure-[3,3,4-trideuterio-1,2,2-trimethyl-4-pentenyl]ester (d_3 -48), 53% d_3 -47 und 25% eines unbekanntesten Esters, wahrscheinlich Essigsäure-[1,2-dideuterio-1,3,4-trimethyl-2-pentenyl]ester (d_2 -49) vor. - NMR. von d_3 -48 (dem Gemisch-Spektrum durch Vergleich mit 48 entnommen): 5,0 (t , $J \approx 2$, 2 H, 2 H-C(5)); H-C(4) nicht erkennbar; 4,69 (qa , $J(1, \text{CH}_3) = 7$, 1 H, H-C(1)); 2,02 (s , 3 H, CH_3COO); 1,17 (d , $J = 7$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 0,94 (s , 6 H, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$). Signale von 2 H-C(3) waren nicht vorhanden. - NMR. von d_2 -49 (dem Gemisch-Spektrum nach Abziehen der Signale von d_3 -47 und d_3 -48 entnommen): 1,96 (s , CH_3COO); 1,71 (s , $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 1,26 (s , $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 1,06 (d , $J = 6,5$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$, 3 H-C(5)). Signale von H-C(4) waren verdeckt, H-C(1) und $-\text{C}(2)$ nicht erkennbar.

4.3. Acetolyse von [^{14}C]-20. 4.3.1. Abbau des [^{14}C]-4,5-Dimethyl-1,4-hexadiens ([^{14}C]-44). 4.3.1.1. Acetolyse. 102,3 mg (0,3625 mmol) frisch umkristallisiertes [^{14}C]-20 (molare Aktivität: $2,431 \cdot 10^7$ dpm/mmol) wurden in einer abgeschmolzenen Ampulle in 25,0 ml 0,3M Natriumacetatlösung in Eisessig/

Essigsäureanhydrid 100:1 (v/v) 43 Std. auf 45,0° erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde mit 927,0 mg (8,412 mmol) inaktivem Olefin **44** und darauf mit 25 ml Wasser versetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung (vgl. Kap. 4) wurde [¹⁴C]-**44** durch präp. GC. isoliert: 635 mg (60%).

4.3.1.2. *Hydrierung zu [¹⁴C]-54*. 70 mg Raney-Nickel wurden in 5 ml Äthanol 2 Std. vorhydriert. Dann wurden 635 mg [¹⁴C]-**44** in 5 ml Alkohol in den Hydrierkolben injiziert. Nach 36 Min. waren 0,9 mol-Äquiv. aufgenommen worden. Der Katalysator wurde abfiltriert und mit 5 ml Alkohol nachgewaschen.

4.3.1.3. *Hydroxylierung zu [¹⁴C]-55*. Die alkoholische Lösung von [¹⁴C]-**54** aus 4.3.1.2 wurde mit 70 ml Äthanol und 15 ml Wasser versetzt und auf -10° gekühlt. Es wurde eine auf 0° gekühlte Lösung von 1,45 g Kaliumpermanganat und 0,60 g Natriumhydroxid in 60 ml Wasser zugegeben und 7,0 Min. bei 0° gehalten; Aufarbeitung wie unter 3.13.2. Es wurde [¹⁴C]-**55** im Gemisch mit Äthanol erhalten, Gesamtmenge 6,20 g.

4.3.1.4. *Pinacol-Umlagerung und Umsetzung zu [¹⁴C]-56*. 2,0 g Gemisch [¹⁴C]-**55**/Äthanol wurden mit 5,0 ml 20proz. Schwefelsäure 2 Std. im Bombenrohr auf 160° erhitzt. Danach wurde mit 10 ml DNPH-Lösung³⁰ (= 385 mg DNPH) versetzt und der Niederschlag des *Hydrazons* [¹⁴C]-**56 des** [¹⁴C]-3,3-Dimethyl-2-hexanons 4mal aus Alkohol umkristallisiert, einer HV.-Destillation (10⁻⁵ Torr) unterworfen und noch 2mal aus Alkohol umkristallisiert. Danach wurde [¹⁴C]-**56** mit einer Aktivität von 684 dpm/mg = 2,109 · 10⁵ dpm/mmol erhalten; d.h. die Ausbeute an 4,5-Dimethyl-1,4-hexadien (**44**) hatte 25,9% betragen.

4.3.1.5. *Perjodatspaltung von [¹⁴C]-55*. Die restlichen 4,20 g des [¹⁴C]-**55**/Äthanol-Gemisches aus 4.3.1.3. wurden mit 35 ml Äthanol und 35 ml Wasser sowie 0,90 g Perjodsäure (H₅IO₆; Fluka AG) versetzt. Es wurde mit 10proz. Natriumhydrogencarbonatlösung auf pH=5 eingestellt und 18 Std. bei RT. stehengelassen; Aufarbeitung s. 3.13.3. *Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon* ([¹⁴C]-**58**): das aus der präp. DC. erhaltene Präparat wurde 4mal aus Alkohol umkristallisiert und dann bei 10⁻⁵ Torr sublimiert. Es zeigte eine Aktivität von 458 dpm/mg = 1,091 · 10⁵ dpm/mol.

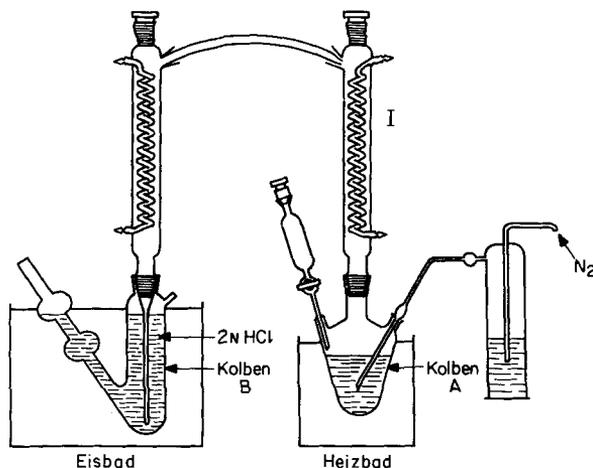
2-Pentanon-2,4-dinitrophenylhydrazon ([¹⁴C]-**57**): das aus der präp. DC. erhaltene Präparat wurde 5mal aus Alkohol umkristallisiert und dann bei 10⁻⁵ Torr sublimiert. Es zeigte eine Aktivität von 378 dpm/mg = 1,006 · 10⁵ dpm/mmol.

4.3.2. *Abbau des [¹⁴C]-4,5-Dimethyl-1,3-hexadiens* ([¹⁴C]-**45**). 4.3.2.1. *Acetolyse und Oxydation*. 91,90 mg (0,256 mmol) [¹⁴C]-**20** (molare Aktivität: 2,472 · 10⁷ dpm/mmol) wurden in einer abgeschmolzenen Ampulle in 25,0 ml 0,015M Natriumacetatlösung in Eisessig/Essigsäureanhydrid 100:1 (v/v) 4,5 Std. auf 80,3° erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde mit 853,3 mg (7,745 mmol) inaktivem (E)/(Z)-**45** ((2,5:1)-Gemisch) und 100 ml Wasser versetzt. Es wurde 3mal mit je 10 ml Pentan extrahiert und nach Waschen und Trocknen der Pentanphasen das Pentan bis auf etwa 3 ml abdestilliert. Präp. GC. dieser Pentanlösung lieferte 297,0 mg reines (E)/(Z)-[¹⁴C]-**45**-Gemisch (71% (E)- und 29% (Z)-Form).

290 mg (2,64 mmol) wurden mit 63,2 mg (0,40 mmol) Kaliumpermanganat und 4,28 g (20,0 mmol) Natriumperjodat in Gegenwart von 414 mg (3 mmol) Kaliumcarbonat in 120 ml Wasser/*t*-Butylalkohol 5:1 unter Schütteln bei RT. 17 Std. oxydiert (vgl. [37]). Die Lösung wurde mit Natriumbisulfid entfärbt und das entstandene 3-Methylbutanon mit Wasserdampf abdestilliert.

Zum Destillat wurden 10 ml Äthanol, 1,50 g (20,7 mmol) Hydroxylamin-hydrochlorid und soviel 35proz. Kaliumcarbonatlösung gegeben, dass die Lösung neutral reagierte. Nach 2 Std. Stehenlassen bei RT. wurde 3mal mit Äther extrahiert. Kugelrohrdestillation bei 60-70°/12 Torr lieferte 188 mg Destillat, das neben dem gewünschten 3-Methylbutanon-oxim ([¹⁴C]-**50**) noch drei weitere Produkte enthielt. Aus einer zweiten, gleich ausgeführten Acetolyse von 87,0 mg (0,242 mmol) [¹⁴C]-**20** wurde nochmals etwa die gleiche Menge [¹⁴C]-**50**, verunreinigt mit den drei weiteren Produkten, erhalten. Beide Ansätze wurden vereinigt und [¹⁴C]-**50** durch präp. DC. weiter angereichert. Zur weiteren Reinigung wurde mit 225,6 mg inaktivem **50** versetzt und noch 2mal chromatographiert. Nach Kugelrohrdestillation wurden schliesslich 224 mg [¹⁴C]-**50** (Reinheit laut GC. 98%) mit einer molaren Aktivität von 7,72 · 10⁴ dpm/mmol erhalten. Um die genaue molare Aktivität zu erhalten, wurden 15 mg [¹⁴C]-**50** in Pyridin bei -8° mit 4-Nitrobenzylchlorid in das 4-Nitrobenzoat übergeführt (vgl. [63]) und dieses bis zur konstanten Aktivität aus Hexan umkristallisiert. Nach 5 Umkristallisationen betrug die molare Aktivität 6,845 · 10⁴ dpm/mmol.

4.3.2.2. *Beckmann-Umlagerung von [¹⁴C]-50* (vgl. [64]). Zu 0,2 ml 85proz. Schwefelsäure wurden bei 110° langsam 0,2 g [¹⁴C]-**50** in 2,0 ml 85proz. Schwefelsäure getropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch 8 Min. gerührt, abgekühlt und auf 5 g Eis gegossen. Es wurde mit 20proz. Kaliumhydroxidlösung



Figur. Apparatur zur Hydrolyse des radioaktiven *N*-Isopropylacetamids ($[^{14}\text{C}]\text{-51}$).

neutralisiert und dann kontinuierlich mit Äther extrahiert. Es wurden 102 mg *N*-Isopropylacetamid ($[^{14}\text{C}]\text{-51}$) erhalten, die noch mit etwas $[^{14}\text{C}]\text{-50}$ und Spuren von *N*-Methylisobutyramid verunreinigt waren. Die molare Aktivität betrug $6,757 \cdot 10^4$ dpm/mmol.

Zur Hydrolyse von $[^{14}\text{C}]\text{-51}$ wurde die in der Figur abgebildete Apparatur verwendet. 80 mg $[^{14}\text{C}]\text{-51}$ wurden im Kolben A vorgelegt, 1,6 ml 10proz. Kaliumhydroxidlösung zugegeben und unter einem leichten Stickstoffstrom 2 Std. unter Rückfluss gekocht (Badtemp. 165°). Dann wurde der Kühler I abgestellt und es wurde weitere 1,5 Std. erhitzt. Das mit dem Stickstoffstrom abgetriebene Isopropylamin wurde in 2*N* Salzsäure im Kolben B aufgefangen.

N-Isopropylbenzamid ($[^{14}\text{C}]\text{-53}$). Der Inhalt von Kolben B wurde eingedampft und das zurückbleibende Isopropylamin-hydrochlorid mit Benzoylchlorid in Pyridin zu $[^{14}\text{C}]\text{-53}$ umgesetzt. Dieses wurde durch präp. DC. gereinigt und die erhaltenen 35,1 mg $[^{14}\text{C}]\text{-53}$ (Smp. $97,1\text{-}98,9^\circ$) bis zur Aktivitätskonstanz aus wässrigem Methanol umkristallisiert (4mal). Die molare Aktivität betrug danach $6,846 \cdot 10^4$ dpm/mmol.

Essigsäure-(4-bromphenacyl)ester ($[^{14}\text{C}]\text{-52}$). 22 mg $[^{14}\text{C}]\text{-51}$ wurden in einer Kuhn-Roth-Apparatur mit 30 ml 5*N* Schwefelsäure versetzt und dann solange destilliert, bis die berechnete Menge Essigsäure überdestilliert worden war (Titration mit 0,1*N* NaOH). Die Natriumacetatlösung wurde eingedampft und der Rückstand 2mal in Methanol aufgenommen, das jeweils wieder abdestilliert wurde. Dann wurde in 1 ml Wasser aufgenommen, soviel 0,1*N* Salzsäure zugesetzt, dass Phenolphthalein gerade entfärbt wurde, mit 77,8 mg 4-Bromphenacylbromid in 15 ml *N,N*-Dimethylformamid (DMF) versetzt und 2 Std. bei RT. stehengelassen. Das DMF wurde i.HV. abgezogen, 3mal durch Methanol ersetzt und der

Tabelle 17. Charakteristische IR.-Banden der Olefine aus der Acetolyse von (*E*)-4-Brombenzolsulfonsäure-[1,2,2-trimethyl-4-hexenyl]ester ((*E*)-**21**)^{a)}

Olefin	Bande				
	$\nu(\text{C}=\text{CH})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\delta(\text{CH}_3\text{C}=\text{C})$	$\gamma(\text{CH}=\text{CH})$ <i>trans</i>	$\gamma(\text{C}=\text{CH})$
(<i>E</i>)- 59 ^{b)}	3080	1640	1372, 1376	964	995, 924, 909
(<i>E</i>)- 60/61 ^{c)}	3035, 3010	1645	1375	965	890, 835
(<i>E</i>)- 62	3020	—	1374	965	835
(<i>E, E</i>)- 63	3015	1620	1360, 1378	965	835

a) Siehe Fussnote a), Tabelle 12.

b) (*E*)-**59** lag im Gemisch mit 16% (*E*)-**60/61**, 6% (*E*)-**62** und 4% (*E, Z*)/(*E, E*)-**63** vor.

c) Gemisch aus 17% (*E*)-**61** und 83% (*E*)-**60**.

Tabelle 18. NMR.-Spektren der Olefine aus der Acetolyse von (E)-21^{a)}

Olefin	Nr.	2 H-C(1) bzw. 3 H-C(1)	H-C(2) bzw. H-C(3)	2 H-C(3) bzw. H-C(4)	2 H-C(4) bzw. H-C(5)	H-C(6) bzw. H-C(6)	3 H-C(7)	Substituenten
	(E)-59 ^{b)}	4,84 (<i>d</i> , <i>J</i> (1,2) = 12) 4,68	5,72 (<i>d</i> × <i>d</i>) -	1,94 (<i>s</i> , Feinstruktur)	5,32 (<i>m</i>)	1,64 (<i>s</i> , Feinstruktur)	1,64 (<i>s</i> , Feinstruktur)	0,945 (<i>s</i> , 2 H ₃ C-C(3))
	(E)-60 ^{f)}	4,72 (<i>d</i> , <i>J</i> (1,2) = 16) (<i>d</i> , <i>J</i> (<i>gem</i>) ≈ 1)	-	2,2-1,9 (<i>m</i>)	5,5-5,3 (<i>m</i>)	1,60 (<i>s</i> , Feinstruktur)	1,60 (<i>s</i> , Feinstruktur)	1,54 (<i>s</i> , Feinstruktur, H ₃ C-C(2)) 0,96 (<i>d</i> , <i>J</i> (CH ₃ , 3) = 6, H ₃ C-C(3)) 2,14 (<i>sept.</i> , <i>J</i> (1', CH ₃) = 6,5, H-C(1')) 0,98 (<i>d</i> , 2 H ₃ C-C(1')) 1,64 (<i>s</i> , Feinstruktur, H ₃ C-C(2) und -C(3)) 1,00 (<i>d</i> , H ₃ C-C(6)) 1,68 (<i>d</i> , <i>J</i> (CH ₃ , 4) ≈ 1, H ₃ C-C(5)) 0,99 (<i>d</i> , H ₃ C-C(6)) 1,64 (<i>d</i> , <i>J</i> (CH ₃ , 4) ≈ 2, H ₃ C-C(5))
	(E)-61 ^{f)}	4,80 und 4,79 (2 <i>d</i> , <i>je</i> <i>J</i> (<i>gem</i>) ≈ 1)	2,68 (<i>d</i> , <i>J</i> (3,4) = 6-8)	5,5-5,3 (<i>m</i>)	1,60	-	-	
	(E)-62	1,64 (<i>s</i> , Feinstruktur)	-	2,62 (<i>br. s</i>)	5,4-5,15 (<i>m</i>)	1,64 (<i>s</i> , Feinstruktur)	1,64 (<i>s</i> , Feinstruktur)	
	(E, E)-63	1,75 (<i>d</i> , <i>J</i> (1,2) = 7)	6,4-5,1 (<i>m</i>)	-	2,24 (<i>sept.</i> , <i>J</i> (6,7) = 6,5) <i>J</i> (6, CH ₃) = 6,5	1,00 (<i>d</i> , <i>J</i> (7,6) = 6,5)	1,00 (<i>d</i> , <i>J</i> (7,6) = 6,5)	
	(E, Z)-63	1,74 (<i>d</i> , <i>J</i> (1,2) = 7)	6,25 (<i>d</i> × <i>d</i>)	5,57 (<i>d</i> , <i>J</i> (4,3) = 10)	-	0,99 (<i>d</i> , <i>J</i> (7,6) = 6,5)	0,99 (<i>d</i> , <i>J</i> (7,6) = 6,5)	

^{a)} NMR.-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff bei 100 MHz.

^{b)} Gemisch aus 74% (E)-59, 16% (E)-60/61, 6% (E)-62 und 4% (E, Z)/(E, E)-63.

^{c)} Gemisch aus 17% (E)-61 und 83% (E)-60.

Rückstand getrocknet. Die Reinigung durch präp. DC. (Benzol/Äther 95:5) lieferte 32 mg reines [^{14}C]-52, das noch 4mal aus Äthanol/Wasser umkristallisiert wurde. Molare Restaktivität: maximal $0,064 \cdot 10^4$ dpm/mmol.

4.4. *Acetolyse von (E)-21*. 9,30 g (25,7 mmol) (E)-21 wurden 3 Std. bei $80,4^\circ$ acetolysiert. Die Aufarbeitung ergab nach Destillation bei $74^\circ/70$ Torr 2,06 g (64%) Olefingemisch. Durch präp. GC. des Olefingemisches wurden folgende Fraktionen erhalten: 1. Fraktion: (E)-3,3-Dimethyl-1,5-heptadien ((E)-59) im Gemisch mit 16% (E)-2,3-Dimethyl-1,5-heptadien ((E)-60) und (E)-2-Isopropyl-1,4-hexadien ((E)-61), 6% (E)-2,3-Dimethyl-2,5-heptadien ((E)-62) und etwa 4% (2E,4Z)- und (2E,4E)-5,6-Dimethyl-2,4-heptadien ((E,Z)- und (E,E)-63); 2. Fraktion: Gemisch aus 17% (E)-61 und 83% (E)-60; 3. Fraktion: (E)-62; 4. Fraktion: (E,Z)-63; 5. Fraktion: (E,E)-63. Die spektralen Daten der Olefine sind in den Tabellen 17-19 angegeben. Ein Gemisch aus 27% (E,Z)- und 73% (E,E)-63 zeigte in Hexan ein λ_{max} von 236 (20600).

Das Estergemisch (1,08 g, 23%) ergab durch Chromatographie an Kieselgel 2 Fraktionen, von denen die eine aus einem (9:1)-Gemisch von (E)-Essigsäure-[1,1,2-trimethyl-4-hexenyl]ester ((E)-65) und -[1-isopropyl-1-methyl-3-pentenyl]ester ((E)-64) und die andere aus einem (1:1)-Gemisch derselben Ester bestand. Im Originalgemisch der Ester konnte als weiterer Ester (E)-66 gas-chromatographisch identifiziert werden. Die Struktur eines vierten Esters konnte nicht ermittelt werden (vgl. theor. Teil). (9:1)-Gemisch von (E)-65 und (E)-64: IR. (CCl_4): 1730, 1250 (Acetat), 964 ($\text{CH}=\text{CH}$, *trans*). - NMR. von (E)-65 (aus dem Gemisch): 5,34 (m, 2 H, H-C(4) und -C(5)); 2,6-2,0 (m, 3 H, 2 H-C(3) und H-C(2)); 1,90 (s, 3 H, CH_3COO); 1,66 (d mit Feinstruktur, $J(6,5)=4,5$, 3 H, 3 H-C(6)); 1,35 (s, 6 H, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 0,84 (d, $J(\text{CH}_3,2)=7$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$). - MS.: 184 (M^+ , nicht erkennbar), 124 (36), 109 (13), 95 (61), 81 (16), 69 (25), 67 (29), 55 (32), 53 (30), 41 (100).

(1:1)-Gemisch aus (E)-65 und (E)-64: IR. (CCl_4): 1730, 1252 (Acetat), 964 ($\text{CH}=\text{CH}$, *trans*). - NMR. von (E)-64 (aus dem Gemisch): 5,33 (m, 2 H, H-C(3) und -C(4); fällt mit den entsprechenden Signalen von (E)-65 zusammen); 2,48 (d mit Feinstruktur, $J(4,5)=6,5$, 2 H, 2 H-C(2)); ca. 2,4-1,9 (m, 1 H, H-C(1'), überdeckt von H-C(2) und 2 H-C(3) in (E)-65); 1,64 (d mit Feinstruktur, $J(7,6)=5$, 3 H, 3 H-C(5)); 1,25 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 0,89 und 0,84 (je 1d, $J(1,2)=J(\text{CH}_3,2)=7$, je 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$ und 3 H-C(2')). - MS.: 184 (M^+ , nicht erkennbar), 124 (35), 109 (68), 95 (21), 81 (35), 69 (62), 67 (50), 55 (51), 41 (100).

Tabelle 19. Relative Intensitäten (%) charakteristischer Pike in den Massenspektren der Olefine aus der Acetolyse von (E)-21^{a)}

Olefin	Masse (m/e)						
	124 (M^+)	109 ($M^+ - 15$)	81 ($M^+ - 43$)	69 ($M^+ - 55$)	67	55	41
(E)-60/61 ^{b)}	12	26	18	45	34	38	100
(E)-62	66	100	39	-	89	43	74
(E,E)-63	24,5	94	-	-	85	-	100

a) Spektren bei 70 eV; Gas-Einlass.

b) Gemisch aus 17% (E)-61 und 83% (E)-60.

Tabelle 20. Charakteristische IR.-Banden der Olefine aus der Acetolyse von erythro/threo-4-Brombenzolsulfonsäure-[1,2,2,3-tetramethyl-4-pentenyl]ester (erythro/threo-24)^{a)}

Olefin	Bande				
	$\nu(\text{C}=\text{CH})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\delta(\text{CH}_3\text{C}\equiv)$	$\gamma(\text{CH}=\text{CH}_2)$	$\gamma(\text{C}=\text{CH})$
76+77 ^{b)}	3080	1640	1366, 1375	995, 915	895
78	3080	1635	1370, 1375	1000, 912	837
(Z)/(E)-79 ^{c)}	3090, 3020	1625	1364, 1378, 1388	988, 898	-

a) Siehe Fussnote ^{a)}, Tabelle 12.

b) Gemisch aus 63% 76 und 37% erythro/threo-77 (2,7:1).

c) Gemisch aus 35% (Z)- und 58% (E)-79 sowie 7% der übrigen Olefine.

Tabelle 21. NMR.-Spektren der Olefine aus der Acetolyse von erythro/threo-24

Olefin	Nr.	2 H-C(1)	H-C(2)	H-C(3)	H-C(4)	H-C(5) bzw. 2 H-C(5)	2 H-C(6) bzw. 3 H-C(6)	Substituenten
	76 ^{b)}	5,9-4,5(m)	-	2,76 (<i>qi</i> , J(3,4) ≈ J(3,CH ₃)=6,5)	5,9-4,5(m)	ca. 4,5(m)	-	2,21 (<i>sept.</i> , J(1',CH ₃)=6,5, H-C(1')) 0,98/1,00 (je <i>d.</i> , 2 H ₃ C-C(1')) 1,095 (<i>d.</i> , J(CH ₃ ,3)=6,5, H ₃ C-C(3)) 1,63 (<i>s.</i> , Feinstruktur, H ₃ C-C(2)) 0,90/0,88 (je <i>d.</i> , J=6,5, H ₃ C-C(3) und -C(4)) 1,7 (<i>s.</i> , Feinstruktur, H ₃ C-C(5)) 1,495 (<i>s.</i> , Feinstruktur, H ₃ C-C(4)) 1,06 (<i>d.</i> , H ₃ C-C(3)) 1,66/1,72 (je <i>s.</i> , Feinstruktur, H ₃ C-C(3) und -C(4)) 0,99 (<i>d.</i> , H ₃ C-C(5))
	77 ^{b)}	ca. 4,5(m)	-	2,1-1,7(m)	5,9-4,5(m)	5,9-4,5(m)	-	
	78	5,9-4,8(m)	-	3,38 (<i>qi</i> , J(3,2) ≈ J(3,CH ₃)=7)	-	-	1,7 (<i>s.</i> , Feinstruktur)	
	(Z)-79 ^{c)}	4,89 (<i>d.</i> , J(1,2)=12(<i>cis</i>)) 5,04	6,81 (<i>d</i> × <i>d</i>)	-	-	3,16 (<i>sept.</i> , J(5,6) = J(5,CH ₃)=7)	0,99 (<i>d.</i> , J(6,5)=7)	
	(E)-79	4,91 (<i>d.</i> , J(1,2)=17(<i>trans</i>)) 5,04 (<i>d.</i> , J(1,2)=10(<i>cis</i>)) (<i>d.</i> , J(1,2)=17(<i>trans</i>))	6,72 (<i>d</i> × <i>d</i>)	-	-	2,98 (<i>sept.</i> , J(5,6) = J(5,CH ₃)=7)	0,99 (<i>d.</i> , J(6,5)=7)	1,67/1,74 (je <i>s.</i> , Feinstruktur, H ₃ C-C(3) und -C(4)) 0,99 (<i>d.</i> , H ₃ C-C(5))

a) NMR.-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff bei 100 MHz.

b) Daten für 76 und erythro/threo-77 einem Gemisch-Spektrum (63% 76 und 37% erythro/threo-77 (2,7:1)) entnommen.

c) Daten für (Z)-79 einem Gemisch-Spektrum (86% (Z)- und 14% (E)-Form) entnommen.

Tabelle 22. Relative Intensitäten (%) charakteristischer Pike in den Massenspektren der Olefine aus der Acetolyse von erythro/threo-24^{a)}

Olefin Nr.	Masse (m/e)						
	124 (M ⁺)	109 (M ⁺ - 15)	81 (M ⁺ - 43)	69 (M ⁺ - 55)	67	55	41
76 + 77 ^{b)}	12	42	41	74	-	51	100
78	42,5	100	37,5	-	67,5	42,5	80
(Z)/(E)-79 ^{c)}	57	100	35,5	-	71,5	35,5	60,5

a) Spektren bei 70 eV; Direkteinlass. b)^{c)} Vgl. Fussnoten b) und c) zu Tabelle 20.

4.5. Acetolyse von erythro- und threo-24. 10,0 g (27,7 mmol) (1:1)-Gemisch aus erythro- und threo-24 wurden 3,3 Std. bei 80,1° acetolysiert. Die Aufarbeitung lieferte nach Destillation bei 57-75°/102 Torr 2,46 g (72%) Olefingemisch und als Rückstand 0,77 g (15%) Estergemisch. Präp. GC. des Olefingemisches ergab folgende Fraktionen: 1. Fraktion: Gemisch aus 64% 2-Isopropyl-3-methyl-1,4-pentadien (76) und 36% erythro- und threo-2,3,4-trimethyl-1,5-hexadien (erythro- und threo-77). Eine Konfigurationszuordnung von erythro- und threo-77 konnte nicht vorgenommen werden; 2. Fraktion: Gemisch aus 95% 3,4,5-trimethyl-1,4-hexadien (78) und 5% eines Olefins unbekannter Struktur; 3. Fraktion: Gemisch aus 86% (Z)- und 14% (E)-3,4,5-trimethyl-1,3-hexadien ((Z)- und (E)-79); 4. Fraktion: Reines (E)-79. Die spektralen Daten der Olefine sind in den Tabellen 20-22 angegeben.

Im GC. des Estergemisches traten die den Estern entsprechenden Pike jeweils paarweise auf. Durch präp. GC. wurde ein Gemisch erhalten, das erythro/threo-Essigsäure-[1-isopropyl-1,2-dimethyl-3-butenyl]ester (erythro- und threo-80), -[1,2,2,3-tetramethyl-4-pentenyl]ester (erythro- und threo-81) und -[1,1,2,3-tetramethyl-4-pentenyl]ester (erythro- und threo-82) im Verhältnis von etwa 12:1:1 enthielt. Das Paar erythro/threo-81 wurde durch gas-chromatographischen Vergleich identifiziert. Die Struktur der beiden anderen Ester ergab sich aus dem NMR. des Gemisches: 5,8-4,8 (m, 3 H, H-C(3) und 2 H-C(4) sowie H-C(4) und 2 H-C(5) in erythro/threo-80 bzw. -82); 2,82 (sept., J(Y',2') = J(Y',CH₃) = 6,5, 1 H, H-C(1')) in erythro/threo-80; 2,4-2,0 (m, H-C(2) sowie H-C(3) in erythro/threo-80 bzw. -82 sowie H-C(2) in erythro/threo-82); 1,94 (s, CH₃COO in erythro/threo-82); 1,92/1,905 (je 1s, CH₃COO in erythro- und threo-80); 1,41 (s, 2 H₃C-C(1) in erythro/threo-82); 1,38/1,35 (je 1s, H₃C-C(1) in erythro- und threo-80); 1,035 (d, J(CH₃,3) = 7, H₃C-C(3) in erythro/threo-82); 1,02 (d, J(CH₃,2) = 7, H₃C-C(2) in erythro/threo-80); 0,97 (d, J(CH₃,2) = 7, H₃C-C(2) in erythro/threo-82). - IR. (CCl₄): 1730, 1250 (Acetat), 1640, 990, 915 (CH=CH₂). - MS.: 184 (M⁺, nicht erkennbar), 124 (36), 109 (84), 95 (34), 81 (41), 69 (73), 67 (52), 55 (57), 41 (100).

In einer zweiten Fraktion der präp. GC. wurde Essigsäure-[3,4,5-trimethyl-2-hexenyl]ester (83) in 95proz. Reinheit erhalten. - IR. (CCl₄): 1740, 1232 (Acetat), 1670 (C=CH). - NMR. (CCl₄; 220 MHz): 5,25 (t mit Feinstruktur, J(2,1) = 7, 1 H, H-C(2)); 4,475 (d, J(1,2) = 7, 2 H, 2 H-C(1)); 1,97 (s, 3 H, CH₃COO); 1,76 (m, J(4,5) ≈ J(4,CH₃) = 6,5, 1 H, H-C(4)); 1,627 (s mit Feinstruktur, 3 H, H₃C-C(3)); 1,16 (m, J(5,4) ≈ J(5,CH₃) ≈ J(5,6) = 6,5, 1 H, H-C(5)); 1,025 (d, J(CH₃,4) = 6,5, 3 H, H₃C-C(4)); 0,895 und 0,835 (je 1d, J(CH₃,5) = J(6,5) = 6,5, je 3 H, H₃C-C(5) und 3 H-C(6)). - MS.: 184 (M⁺, 1), 124 (21), 109 (26), 99 (20), 95 (15), 82 (37), 81 (23), 69 (42), 55 (18), 53 (16), 43 (100). Ein weiteres Esterpaar konnte nicht rein erhalten und identifiziert werden.

5. Analytische Acetolysen und Kinetik. - 5.1. Analytische Acetolysen. Im allgemeinen wurde wie folgt vorgegangen: Ca. 0,25 mmol Sulfonsäureester wurden in 25,0 ml 0,015N Natriumacetatlösung in Eisessig/Essigsäureanhydrid 100:1 (v/v) in einer geschlossenen Ampulle während etwa 10 Halbwertszeiten auf 80,2 ± 0,1° erhitzt. Das Olefin/Ester-Gemisch wurde wie beschrieben isoliert (Kap. 4). Die Pentanlösung wurde direkt der GC.-Analyse (XF-1105-Glaskapillarkolonne) unterworfen, wobei die Olefine bei 25-40° und die Ester nach Erhöhung der Temp. bei 45-70° chromatographiert wurden. Es wurden jeweils 5 GC. ausgewertet. Die Identifizierung der Produkte erfolgte soweit möglich durch Zumischen der authentischen Proben.

5.1.1. Acetolysedauer von 20. 4,5 Std., Fünffachbestimmung. Nach der Acetolyse wurden gewogene Mengen an Toluol bzw. Essigsäure-cyclohexylester zugegeben und dann aufgearbeitet. Der Eichfaktor Toluol/2,3-Dimethyl-1,5-hexadien (42) betrug 1,041, derjenige von Essigsäure-cyclohexylester/Essigsäure-[1,2,2-trimethyl-4-pentenyl]ester (48) 0,949. In Tabelle 23 ist die Auswertung angegeben.

Tabelle 23. Daten der analytischen Acetolyse von **20** mit Toluol und Essigsäure-cyclohexylester als Standard

Acetolyse Nr.	Einwaage 20 (mg)	Einwaage Toluol (mg)	Olefine (%)	Einwaage Essigsäure- cyclohexylester (mg)	Ester (%)
1	85,1	8,264	81,4	21,424	22,4
2	72,9	33,564	81,5	9,548	21,2
3	84,9	29,661	83,2	13,552	21,4
4	86,3	9,009	86,7	20,260	22,9
5	87,2	5,500	77,2	2,700	20,8
Mittelwert			82,0 ± 3,4		21,7 ± 0,9

5.1.2. Acetolysedauer von **d₃-20**. 4,5 Std., Doppelbestimmung. Es wurden 0,05 mmol **d₃-20** in 5 ml acetolysiert.

5.1.3. Acetolysedauer von (*E*)-**21**. 3 Std., Doppelbestimmung.

5.1.4. Acetolysedauer von *erythro*-**24**. 2,5 Std., Doppelbestimmung.

5.1.5. Acetolysedauer von *threo*-**24**. 2,9 Std., Doppelbestimmung.

5.1.6. Acetolysedauer von **23**. 3 Std., Einfachbestimmung.

5.1.7. Acetolysedauer von **22**. 2 Std., Einfachbestimmung.

5.1.8. Acetolysedauer von **25**. 3 Std., Einfachbestimmung. Folgende Produkte wurden identifiziert: 33,3% 2,3-Dimethyl-2-hexen (**54**) bei den Olefinen sowie 56,8% Essigsäure-[1,1,2-trimethylpentyl]ester (**88**) und 43,2% -[1-isopropyl-1-methylbutyl]ester (**87**) bei den Estern. Essigsäure-[1,2,2-trimethylpentyl]ester (**89**) fiel im GC. mit **88** zusammen, so dass sein Anteil nicht bestimmt werden konnte.

Tabelle 24. Verbrauch an 0,025N Perchlorsäurelösung

Acetolysedauer (Min.)	80,1°	75,1° (ml HClO ₄)	70,1°	60,2°
1	5,768	5,760	5,801	5,731
5	5,465	5,562	-	-
7	-	-	5,698	-
10	5,149	5,350	-	-
15	4,897	-	5,435	-
20	-	5,020	-	-
20,5	4,668	-	-	-
25	4,542	-	5,260	-
30	-	4,785	-	-
35	4,307	-	5,017	-
41	-	4,575	-	-
45	-	-	-	5,311
50	-	4,440	-	-
51	-	-	4,837	-
75	-	-	4,544	-
80	-	-	-	5,170
150	-	-	-	4,777
210	-	-	-	4,528
231	-	-	-	4,314
400	-	-	-	4,103
> 10 τ/2	3,902	3,919	3,906	3,797
> 10 τ/2	3,896	3,891	3,906	3,813
Mittelwert	3,899	3,905	3,906	3,805
$k \cdot 10^4$ (s ⁻¹)	7,45	4,19	2,45	0,784

5.2. *Kinetische Messungen.* Essigsäure (*Fluka AG, puriss.*, zur Bestimmung der Jodleitfähigkeit) wurde mit 1 Vol.-% Essigsäureanhydrid versetzt und bei Feuchtigkeitsausschluss über Nacht unter Rückfluss gekocht und dann über eine 30-cm-*Vigreux*-Kolonnen fraktioniert. Der Fraktion mit Sdp. 117,5–118° wurde noch 1 Vol.-% Essigsäureanhydrid und soviel frisch entwässertes Natriumacetat zugefügt, dass eine 0,015N Lösung vorlag. In einem 50-ml-Messkolben wurden jeweils 0,5 mmol Sulfonsäureester eingewogen und dann mit der Natriumacetatlösung aufgefüllt. Diese Acetolyse wurde auf 9 Ampullen verteilt, diese verschlossen und in den auf die gewünschte Acetolysetemp. ($\pm 0,05^\circ$) eingestellten Thermostaten gebracht. Zur Unterbrechung der Acetolyse wurden die Ampullen in ein Eis/Kochsalz-Bad getaucht. Die beiden letzten Proben dienten zur Festlegung des Wertes für $t = \infty$.

Zur Titration wurde der Ampulleninhalt auf 20° gebracht, 5,00 ml abpipettiert und 2,00 ml einer ca. 0,03N Natriumacetatlösung im Eisessig zugegeben. Dann wurde mit 10 ml Essigsäure/Essigsäureanhydrid 100:1 (v/v) versetzt und unter magnetischem Rühren mit einer ca. 0,025N Perchlorsäurelösung in Eisessig, deren Bereitung nach *Kucharsky & Safarik* [65] erfolgte, die überschüssige Natriumacetatlösung titriert. Der Äquivalenzpunkt wurde potentiometrisch mit einer Glaselektrode und einer Kalomelelektrode mit Mantel als Bezugslektrode bestimmt (vgl. hierzu [66]). Aus der Titrationskurve wurden rechnerisch³³⁾ der Äquivalenzpunkt und daraus die Acetolysegeschwindigkeit und schliesslich die Aktivierungsparameter ermittelt. Ergebnisse: s. theor. Teil (ausführliche Angaben für alle Kinetiken siehe [54]).

Repräsentative Detailergebnisse der Kinetik von **20** sind in *Tabelle 24* aufgeführt. Acetolyse bei 80,1, 75,1, 70,1 und 60,2° von jeweils 173,6 mg (0,50 mmol) **20** in 50,00 ml Natriumacetatlösung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *C.J. Collins*, *Quart. Rev.* **14**, 357 (1960).
- [2] *M. Stiles & R.P. Mayer*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 1497 (1959).
- [3] *W.M. Schubert & P.H. LeFevre*, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 1639 (1972).
- [4] *J. Kagan, D.A. Agdeppa, jr., S.P. Singh, D.A. Mayers, C. Boyajian, C. Poorker & B.E. Firth*, *J. Amer. chem. Soc.* **98**, 4581 (1976).
- [5] *R.A. Gorski, D.J. Dagli & J. Wemple*, *J. Amer. chem. Soc.* **98**, 4588 (1976).
- [6] *G.W. Wheland*, 'Advanced Organic Chemistry', Wiley & Sons, New York 1960, 3rd. ed., S. 536ff.; *Y. Pocker*, in P. de Mayos 'Molecular Rearrangements', Interscience Publ., New York 1964, Vol. 1, S. 1.
- [7] *D. Bethell & V. Gold*, 'Carbonium Ions, an Introduction', Academic Press, New York 1967, S. 204ff.
- [8] a) *J.R. Owen & W.H. Saunders, jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 5809 (1966); b) *R.L. Heidke & W.H. Saunders, jr.*, *ibid.* **88**, 5816 (1966).
- [9] *J.N. Marx, J.C. Argyle & L.R. Norman*, *J. Amer. chem. Soc.* **96**, 2121 (1974).
- [10] *V.P. Vitullo & E.A. Logue*, *J. Amer. chem. Soc.* **98**, 5906 (1976).
- [11] *J.W. Pilkington & A.J. Waring*, *J. chem. Soc. Perkin II* **1976**, 1349.
- [12] *H. Plieninger & G. Keilich*, *Chem. Ber.* **91**, 1891 (1958); *H. Plieninger, L. Arnold & W. Hoffmann*, *ibid.* **101**, 981 (1968).
- [13] *S. Hünig & P. Schilling*, *Chem. Ber.* **108**, 3355 (1975).
- [14] *S. Wold*, *Acta chem. Scand.* **23**, 1266 (1969).
- [15] *S. Wold*, *Acta chem. Scand.* **23**, 2978 (1969).
- [16] a) *J. Borgulya, R. Madeja, P. Fahrni, H.-J. Hansen, H. Schmid & R. Barner*, *Helv.* **56**, 14 (1973); b) *U. Widmer, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *ibid.* **56**, 75 (1973).
- [17] *B. Miller*, in B.S. Thyagarajans 'Mechanisms of Molecular Migrations', Interscience Publ., New York 1968, Vol. 1, S. 247; *B. Miller*, *Accounts chem. Res.* **8**, 245 (1975).
- [18] *H.-J. Hansen, B. Sutter & H. Schmid*, *Helv.* **51**, 828 (1968).
- [19] *K.-H. Lai & B. Miller*, *Tetrahedron* **28**, 2221 (1972).
- [20] *M. Tiffeneau & A. Orékhoff*, *Buil. Soc. chim. France* **35**, 1639 (1924).
- [21] *H.J. Shine & C.E. Schoening*, *J. org. Chemistry* **37**, 2899 (1972).
- [22] *K.H. Bell*, *Tetrahedron Letters* **1967**, 397.
- [23] *M.J. Hughes & A.J. Waring*, *J. chem. Soc. Perkin II* **1974**, 1043.
- [24] *M. Charton*, *J. org. Chemistry* **29**, 1222 (1964).

³³⁾ Wir danken Herrn Dr. P. Abegg, Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich, sehr herzlich für die Einrichtung der Computerprogramme.

- [25] *H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* 55, 1113 (1972).
- [26] *W.M. Schubert & P.H. LeFevre*, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 7746 (1969).
- [27] a) *V.J. Shiner, jr., R.D. Fisher & W. Dowd*, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 7748 (1969); b) *V.J. Shiner, jr.*, in *P.A. Rocks 'Isotopes and Chemical Principles'*, ACS Symposium Series 11, Amer. chem. Soc., Washington 1975, S. 163.
- [28] *K.C. Brannock*, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 3379 (1959).
- [29] *D.J. Faulkner*, *Synthesis* 1971, 175; *H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Tetrahedron* 30, 1959 (1974); *F.E. Ziegler*, *Accounts chem. Res.* 10, 227 (1977).
- [30] *Y. Armand & P. Arnaud*, *Ann. Chim.* 9, 433 (1964).
- [31] *M. Oki, H. Iwamura, T. Onoda & M. Iwamura*, *Tetrahedron* 24, 1905 (1968).
- [32] *G. Stork & S.R. Dowd*, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2178 (1963).
- [33] *R. Heck & S. Winstein*, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 3432 (1957).
- [34] *K. Grob*, *Helv.* 48, 1362 (1965); *idem*, *Helv.* 51, 718 (1968); vgl. auch *K. Grob & G. Grob*, *Chimia* 31, 175 (1977).
- [35] a) *J.L. Fry & G.J. Karabatsos*, in *G.A. Olahs und P.v.R. Schleyers 'Carbenium Ions'*, Wiley-Interscience, New York 1970, Vol. II, S. 521; b) *W. Kirmse, W. Gruber & J. Knist*, *Chem. Ber.* 106, 1376 (1973); *W. Kirmse, J. Knist & H.-J. Ratajczak*, *ibid.* 109, 2296 (1976).
- [36] *H. Paulsen & H. Behre*, *Chem. Ber.* 104, 1281 (1971).
- [37] *E.v. Rudolff*, *Canad. J. Chemistry* 34, 1413 (1967).
- [38] *R. Mozingo*, *Org. Synth.* 21, 15 (1941).
- [39] *R. Locquin & L. Leers*, *Bull. Soc. chim. France* 39, 426, 433 (1926).
- [40] *P.T. Lansbury & F.R. Hilfiker*, *Chem. Commun.* 1969, 619.
- [41] *P.T. Lansbury*, *Accounts chem. Res.* 5, 311 (1972).
- [42] *S. Winstein, B.K. Morse, E. Grunwald, K.C. Schreiber & J. Corse*, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 1113 (1972).
- [43] 'Isotope Effects in Chemical Reactions', *C.J. Collins & N.S. Bowman* (Ed.), ACS Monographie Nr. 167, Van Nostrand Reinhold Comp., New York 1970; *S.E. Scheppele*, *Chem. Rev.* 72, 511 (1972).
- [44] *J.A. Berson*, *Angew. Chem.* 80, 765 (1968).
- [45] *M.S. Silver*, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 3487 (1961).
- [46] *V.J. Shiner, jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 2925 (1953).
- [47] *R.S. Bly, A.R. Ballentine & S.U. Koock*, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 6993 (1967); *R.S. Bly & S.U. Koock*, *ibid.* 91, 3292, 3299 (1969); *T. von Lehman & R.S. Macomber*, *ibid.* 97, 1531 (1975).
- [48] *C.A. Vernon*, *J. chem. Soc.* 1954, 423.
- [49] *J.L. Franklin*, in *G.A. Olahs und P.v.R. Schleyers 'Carbenium Ions'*, Interscience Publ., New York 1968, Vol. 1, S. 77.
- [50] *G.S. Hammond*, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 334 (1955).
- [51] *E.N. McElrath, R.M. Fritz, C. Brown, C.Y. LeGall & R.B. Duke*, *J. org. Chemistry* 25, 2195 (1960).
- [52] *R. Wehrli, H. Schmid, D. Belluš & H.-J. Hansen*, *Helv.* 60, 1325 (1977).
- [53] *H.-J. Hansen*, *Helv.* 60, 2007 (1977).
- [54] *Z. Dillenberger*, Dissertation, Universität Zürich 1973.
- [55] a) *G. Opitz, H. Hellmann, H. Mildenberger & H. Suhr*, *Liebigs Ann. Chem.* 649, 36 (1961); b) *K.C. Brannock & R.D. Burpitt*, *J. org. Chemistry* 26, 3576 (1961).
- [56] *C.W. Smith, D.G. Norton & S.A. Ballard*, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 3316 (1953).
- [57] *H. Gilman & L.L. Heck*, *J. Amer. chem. Soc.* 52, 4949 (1930).
- [58] *P. Karrer, R. Escher & H. Rentschler*, *Helv.* 22, 1287 (1939); *H.L. Simon, A. Kaufmann & H. Schinz*, *ibid.* 29, 1133 (1946).
- [59] *S. Ställberg-Stenhagen*, *Ark. Kemi* 23A, 6 (1947); *J. Colonge & R. Domenech*, *Bull. Soc. chim. France* 1952, 634.
- [60] *A.L. Henne & A.H. Matuszak*, *J. Amer. chem. Soc.* 66, 1649 (1944).
- [61] *H.M. Frey & R.K. Solly*, *Trans. Faraday Soc.* 65, 1372 (1969).
- [62] *L. Leers*, *Bull. Soc. chim. France* 39, 424 (1926).
- [63] *H.P. Fischer & C.A. Grob*, *Helv.* 45, 2528 (1962).
- [64] *A.D. McLaren & R.E. Schachat*, *J. org. Chemistry* 14, 254 (1949).
- [65] *J. Kucharsky & L. Safarik* 'Titrations in Non Aqueous Solvents', Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1965.
- [66] *B.R. Warner & W.W. Haskell*, *Analyt. Chemistry* 26, 770 (1954).