

GÜNTHER OHLOFF und GERHARD SCHADE

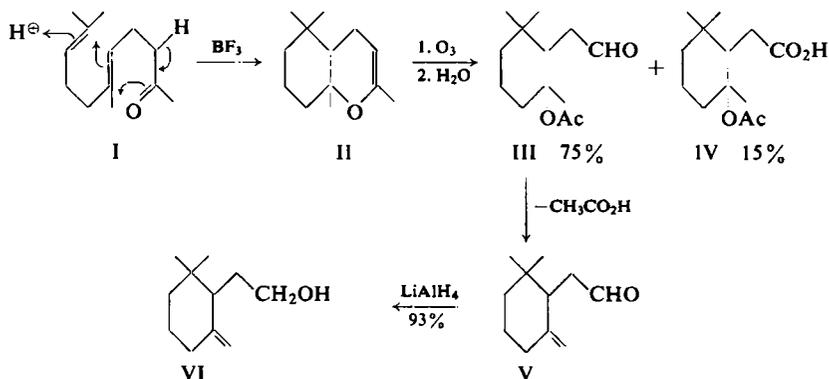
Zur Kenntnis homologer Alkohole der Terpen- und Sesquiterpenreihe, XI¹⁾Partialsynthese von Derivaten des γ -Cyclo-homo-geraniols

Aus dem Laboratorium der Dragoco, G.m.b.H., Holzminden

(Eingegangen am 20. Mai 1958)

Die Darstellung des γ -Cyclo-homo-citrals (V), γ -Cyclo-homo-geraniols (VI) und γ -Cyclo-homo-geraniumsäure-methylesters (XII) durch Esterpyrolyse ihrer *O*-Acetyl-Derivate wird beschrieben und die Stereochemie des 2.5.5.9-Tetramethyl-hexahydro-1.4-chromens (II) und seiner Abbauprodukte festgelegt.

Während unserer Arbeiten über Esterpyrolysen an Terpenverbindungen²⁾ haben wir einen einfachen Weg zur Darstellung des γ -Cyclo-homo-geraniols (VI) gefunden. Dieser Alkohol wurde vor kurzem in den flüchtigen Bestandteilen des grauen Ambra von C. F. SEIDEL und M. STOLL³⁾ entdeckt. Über Syntheserversuche des Homologen von VI berichteten wir bereits an anderer Stelle⁴⁾.



Als Ausgangsmaterial der vorliegenden Untersuchung diente das 2.5.5.9-Tetramethyl-hexahydro-1.4-chromen (II), das nach Y. R. NAVES und P. ARDIZIO⁵⁾ durch BF_3 -katalysierte Cyclisation von α,β -Dihydro-pseudo-jonon (I) leicht zugänglich war.

Das Ozonid von II wurde durch 2 stdg. Kochen in Wasser gespalten, wobei wir in 75-proz. Ausbeute den unbekanntenen Acetoxyaldehyd III und 15% Acetoxyssäure IV⁶⁾ erhielten.

1) X. Mitteil.: G. OHLOFF, H. FARNOW und W. PHILIPP, Liebigs Ann. Chem. **613**, 43 [1958].

2) G. OHLOFF, Helv. chim. Acta **41**, 845 [1958]; Chimia [Zürich] **12**, 113 [1958].

3) Helv. chim. Acta **40**, 1990 [1957].

4) G. OHLOFF und G. SCHADE, Angew. Chem. **70**, 24 [1958].

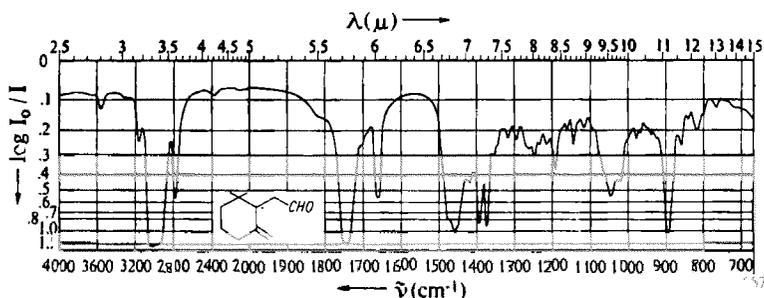
5) Bull. Soc. chim. France **1950**, 1189.

6) M. STOLL und M. HINDER, Helv. chim. Acta **34**, 334 [1951].

[1.1-DIMETHYL-3-METHYLEN-CYCLOHEXYL-(2)]-ACETALDEHYD (V)

Aus dem Aldehyd III konnten bei 400° und 12 Torr 77% der Acetoxygruppe abgespalten werden. Das von sauren Anteilen befreite Pyrolysat (84%) ergab nach fraktionierter Destillation 14% einer nicht näher untersuchten Kohlenwasserstoff-Fraktion, 67% Aldehyd-Fraktion (Gehalt an $C_{11}H_{18}O$ 89% = 61% d. Th.) und 18% Ausgangsmaterial III.

Der Aldehyd wurde über sein Semicarbazon rein dargestellt. Aus dem IR-Spektrum (Abbild. 1) ergab sich für den reinen Aldehyd die Struktur V.



Abbild. 1. IR-Spektrum von γ -Cyclo-homo-citral (V) *)

Die sog. C_{11} -Aldehyde (Cyclo-homo-citrale) spielen nach O. ISLER, M. MONTAVON, R. RÜEGG und P. ZELLER⁷⁾ eine wichtige Rolle beim Aufbau der Ringkomponenten von Verbindungen der Carotinoid-Reihe. So sind bisher der β - C_{11} -Aldehyd aus dem *iso*- C_{11} -Aldehyd⁷⁾ und dem *retro*- C_{11} -Aldehyd⁸⁾ bekanntgeworden, während das α -Cyclo-homo-citral (α - C_{11} -Aldehyd) von J. L. KNUNYANTS und B. P. FABRICHNYI⁹⁾ durch Abbau des α -Jonon-oxims dargestellt wurde. Die beiden doppelbindungs-isomeren Aldehyde unterscheiden sich in ihrem Geruch charakteristisch von der hier erstmals beschriebenen γ -Form V, die, ebenso wie ihr Reduktionsprodukt VI³⁾, einen starken Ambrageruch aufweist, der an den des 1.1.7-Trimethyl-7-formyl- Δ^4 -oktalin¹⁰⁾ erinnert.

 β -[1.1-DIMETHYL-3-METHYLEN-CYCLOHEXYL-(2)]-ÄTHANOL (VI)

γ -Cyclo-homo-geraniol (VI) konnte aus seinem Aldehyd V durch Lithiumalanat-Reduktion in 93-proz. Ausbeute gewonnen und als 3.5-Dinitrobenzoat charakterisiert werden. Die Struktur des Alkohols VI erwies auch sein IR-Spektrum (Abbild. 2).

Direkt und in 65-proz. Ausbeute gelangt man zu VI, wenn man den durch katalytische Hydrierung des Acetoxyaldehyds III leicht zugänglichen Acetoxyalkohol VII der

7) Helv. chim. Acta 39, 259 [1956].

8) H. POMMER, Dtsch. Bundes-Pat. Auslegeschrift 1025 871 [1958].

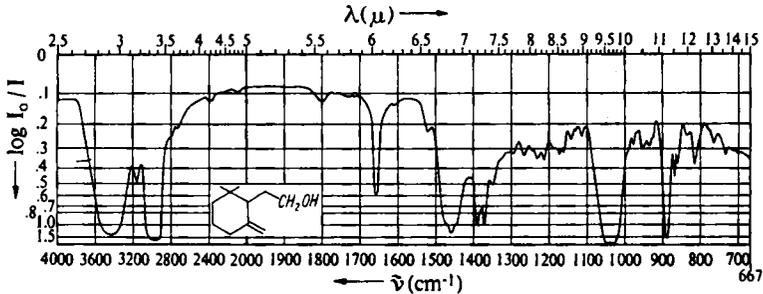
9) Doklady Akad. Nauk S. S. S. R. 85, 793 [1952]; Methoden der Organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Band VII, Teil 1, S. 245, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1954.

10) G. OHLOFF, Liebigs Ann. Chem. 606, 106, 115 [1957].

*) Infolge der Dejustierung der Apparatur zur Zeit der Aufnahme sind folgende Wellenlängenkorekturen zu berücksichtigen:

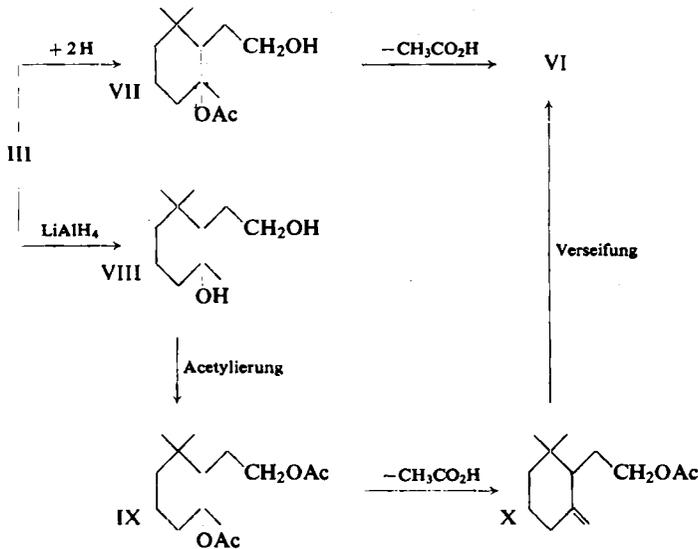
3.15 + 0.10	3.30 + 0.08	5.55 + 0.05	6.24 + 0.05 μ
6.69 + 0.03	8.66 + 0.03	9.72 \pm 0.00	11.04 + 0.03

Esterpyrolyse unterwirft. Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von VI bot das Glykol VIII, das durch Lithiumalanat-Reduktion von III erhalten wurde.



Abbild. 2. IR-Spektrum von γ -Cyclo-homo-geraniol (VI)*)

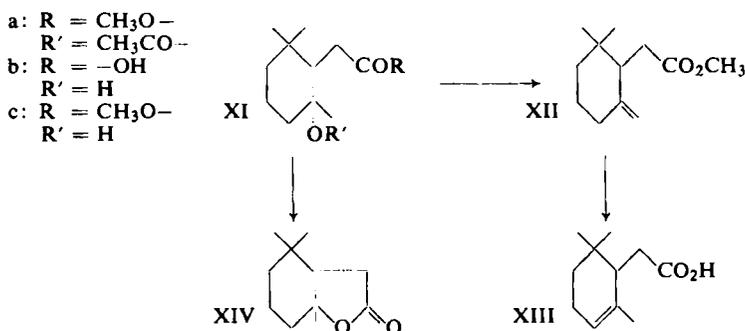
Beide Hydroxylgruppen von VIII ließen sich unter den üblichen Bedingungen²⁾ mit Acetylchlorid in Gegenwart von Dimethylanilin acetylieren. Die Esterpyrolyse des resultierenden Di-*O*-acetyl-glykols IX führte unter selektiver Abspaltung der in 3-Stellung sitzenden äquatorialen *O*-Acetyl-Gruppe in 70-proz. Ausbeute zum γ -Cyclo-homo-geranylacetat (X), das mit alkohol. Kalilauge zu VI verseift wurde.



[1.1-DIMETHYL-3-METHYLEN-CYCLOHEXYL-(2)]-ESSIGSÄURE-METHYLESTER (XII)

Die bei der Ozonspaltung des 2.5.5.9-Tetramethyl-hexahydro-1.4-chromens (II) anfallende Acetoxysäure IV ließ sich glatt zur Hydroxysäure XIb verseifen. Diese wurde durch Behandlung mit einem Gemisch aus $\text{HCO}_2\text{H}/\text{H}_2\text{SO}_4$ in das Lacton XIV übergeführt. Setzt man den Hydroxy-methylester XIc nach D. H. R. BARTON, A. DA

S. CAMPOS-NEVES und R. C. COOKSON¹¹⁾ mit Phosphoroxychlorid in Pyridin um, so entsteht durch Abspaltung der Hydroxygruppe und Bildung einer semicyclischen Doppelbindung der Ester XII.



Zum gleichen Ester XII gelangt man, wenn der *O*-Acetylmethylester XIa der Pyrolyse unterworfen wird. Das IR-Spektrum des Pyrolyats (Ausb. 91% d. Th.) zeigte ausgeprägte Absorptionsbanden im Bereich einer semicyclischen Doppelbindung und war mit der Aufnahme des Dehydratationsproduktes XII aus XIc identisch.

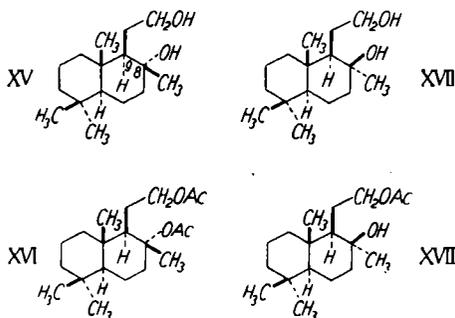
Überraschenderweise lagerte sich bei der Verseifung des γ -Säureesters XII die semicyclische Doppelbindung in eine endocyclische um, denn der resultierenden kristallisierten Säure fehlt nach dem IR-Spektrum die terminale Methylengruppe. Die Absorption bei 830 cm⁻¹ zeigt vielmehr die Anwesenheit einer trisubstituierten Doppelbindung an, so daß für das Verseifungsprodukt aus XII die Struktur einer α -Cyclo-homo-geraniumsäure (XIII) angenommen werden muß.

ZUR STEREOCHEMIE DES 2.5.5.9-TETRAMETHYL-HEXAHYDRO-1.4-CHROMENS (II) UND SEINER ABBAUPRODUKTE

Es war nun sehr reizvoll, auf Grund der vorliegenden experimentellen Ergebnisse die aufgefundenen Verbindungen der Konstellationsanalyse zu unterziehen. Als Ausgangspunkt unserer Betrachtungen wählten wir die stereoselektive Dehydratationsreaktion¹¹⁾ am Hydroxy-methylester XIc, die in eindeutiger Weise zum γ -Cyclo-homo-geraniumsäureester (XII) führte. Diese nach dem E₂-Mechanismus ablaufende Eliminierung kann nur dann zur Ausbildung einer semicyclischen Doppelbindung führen, wenn die Hydroxylgruppe in 3-Stellung äquatoriale Konstellation besitzt. In diesem Falle wird die geforderte Koplanarität der antiparallelen Eliminierung mit Hilfe eines H-Atoms der Methylgruppe erfüllt, was D. H. R. BARTON und Mitarb.¹¹⁾ am Beispiel des 3 α -Methyl-cholestan-ols-(3 β) eindeutig beweisen konnten. Der Carbo-methoxy-methyl-Gruppe ist als dem größeren Substituenten a priori die äquatoriale Konstellation zuzuordnen, so daß die beiden funktionellen Gruppen an C-2 und C-3 in *trans*-Stellung zueinander stehen. Als weiteren Beweis für ihre biäquatoriale Lage bei gegebener Sesselform des Cyclohexan-Ringes können wir die durch Acetylchlorid/Dimethylanilin bewirkte glatte Acetylierung beider Hydroxylgruppen im Glykol VIII

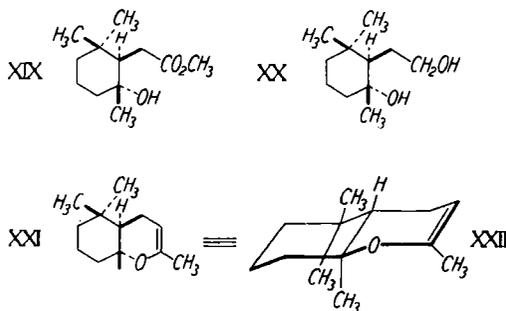
¹¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1956, 3500.

heranziehen. Der letzte Befund stimmt mit früheren Beobachtungen¹²⁾ überein, die wir an den als Abbauprodukte des Sclareols¹³⁾ bekannten diterpenoiden C₁₆-Glykolen gemacht haben. Während nämlich das *trans*-C₁₆-Glykol XV mit biäquatorialen funktionellen Gruppen glatt in das korrespondierende Diacetat XVI übergang,



wurde das *cis*-Glykol XVII unter den entsprechenden Bedingungen nicht angegriffen. Erst durch 1stdg. Kochen von XVII in einem Gemisch aus Acetanhydrid/Eisessig und Natriumacetat ließ sich die äquatoriale Hydroxyäthylgruppe an C-9 acetylieren, während die 1.3-behinderte axiale Hydroxylgruppe an C-8 auch unter diesen verschärften Reaktionsbedingungen unangegriffen blieb.

Aus diesen konformationsanalytischen Betrachtungen können dem Hydroxymethylester XIc und C₁₁-Glykol VIII mit Sicherheit die Raumformeln XIX und XX zugeordnet werden. Da andererseits bei der Überführung von II in seine Abbauprodukte XIc (XIX) bzw. VIII (XX) ein Konfigurationswechsel ausgeschlossen ist, liegt im 2.5.5.9-Tetramethyl-hexahydro-1.4-chromen (II) eine *trans*-Ringverknüpfung XXI und somit die Konstellationsformel XXII vor.



¹²⁾ Vorgetragen von G. OHLOFF anlässlich der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 15. Februar 1958 in Zürich.

¹³⁾ M. STOLL und M. HINDER, *Helv. chim. Acta* 33, 1251, 1308 [1950]; 36, 1984, 1995 [1953].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹⁴⁾

Ozonisation von 2.5.5.9-Tetramethyl-hexahydro-1.4-chromen (II): 20 g II in 100 ccm Essigester wurden bei 0° so lange mit Ozon behandelt, bis der aus dem Reaktionsgefäß austretende Gasstrom KJ/Stärkepapier blau färbte. Danach versetzte man das Ozonid mit 300 ccm Wasser und erhitzte das Gemisch 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad. Die Ätherextraktion des Reaktionsgemisches ergab 22.5 g Ozonidspaltstücke mit einem nach Oximierung ermittelten Aldehydgehalt von 77.2 % C₁₃H₂₂O₃ (74.5 % d. Th.) und dem aus der S. Z. 34.9 berechneten Säuregehalt von 15 % Acetoxysäure IV, C₁₃H₂₂O₄. Zur Trennung in saure und neutrale Anteile wurden die Ozonidspaltstücke mit 100 ccm einer 10-proz. eiskalten Natriumcarbonatlösung geschüttelt. Die nicht in Reaktion getretenen neutralen Anteile (18 g) bestanden hauptsächlich aus dem *Acetoxyaldehyd III* und zeigten nach Destillation folgende Konstanten: d_4^{20} 1.015; n_D^{20} 1.475; Aldehydgehalt nach Oximierung 99.4 %; E. Z. 224 = 90.5 % C₁₃H₂₂O₃. Das Semicarbazon von III blieb flüssig.

Die alkalische Lösung versetzte man bis zur kongosauren Reaktion mit 2*n* H₂SO₄ und nahm die ausfallende organische Säure in Äther auf. Der vom Lösungsmittel befreite Rückstand bestand ausschließlich aus der *Acetoxysäure IV*, die nach dem Anspritzen mit Acetonitril praktisch quantitativ kristallisierte. Aus verd. Methanol zeigte IV den Schmp. 107 bis 107.5° (Lit.⁶⁾: 100–101°). Ausb. 3.4 g (13.5 % d. Th.).

C₁₃H₂₂O₄ (242.3) Ber. C 64.44 H 9.15 Gef. C 64.19 H 9.09

[1.1-Dimethyl-3-methylen-cyclohexyl-(2)]-acetaldehyd (V): 50 g *Acetoxyaldehyd III* gab man unter reinem Stickstoff bei 12 Torr tropfenweise in einen vorgeheizten Kolben und destillierte während 1 Stde. über eine auf 400° geheizte Kolonne, wobei man die leicht flüchtigen Bestandteile in mit Kohlensäureschnee gekühlten Fallen auffing. Nach Wiederholung dieses Vorgangs erhielt man 38 g Pyrolysat. Nach der Menge der abgespaltenen und titrimetrisch ermittelten Essigsäure (9.35 g) hatte die Reaktion zu 77 % stattgefunden. Das säurefreie Pyrolysat enthielt nach der E. Z. 53 noch 21.5 % *Acetoxyaldehyd III* und nach der Oximierung 67 % *Aldehyd V*.

Durch Destillation wurde das Pyrolysat in 5 g Kohlenwasserstoff (Sdp.₁₁ 55–90°) und 23 g *Aldehyd V* (89 % C₁₁H₁₈O = 60.8 % d. Th.) getrennt. Der Destillationsrückstand (9 g) war reiner *Acetoxyaldehyd III*.

Nach Reinigung über sein bei 187–188.5° schmelzendes *Semicarbazon* hatte das γ -*Cyclo-homo-citral (V)* folgende Konstanten: Sdp._{1,7} 73°; d_4^{20} 0.9276; n_D^{20} 1.4811; Aldehydgehalt: 100.0 %. IR-Spektrum (Abbild. 1). Methylengruppe: CH₂-Valenzschwingung bei 3175 cm⁻¹; C=C-Valenzschwingung bei 1660 cm⁻¹; CH₂-Rockingschwingung bei 1495 cm⁻¹; CH₂-Waggingschwingung bei 896 cm⁻¹ mit der zugehörigen Oberschwingung bei 1800 cm⁻¹. Aldehydgruppe: CH-Valenzschwingung bei 2790 cm⁻¹; C=O-Valenzschwingung bei 1745 cm⁻¹.

Semicarbazon

C₁₂H₂₁N₃O (223.2) Ber. C 64.54 H 9.48 N 18.82 Gef. C 64.36 H 9.38 N 18.92

¹⁴⁾ Die Schmp. sind im Kofler-Block bestimmt und demzufolge korrigiert. Die IR-Spektren der flüssigen Substanzen wurden direkt, die der kristallisierten Verbindungen unter Anwendung der KBr-Preßtechnik mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer Mod. 21 (NaCl-Prisma) aufgenommen. Die Spektren und Analysen wurden in unserer physikochemischen Abteilung unter Leitung von Herrn Dr. H. FARNOW aufgenommen bzw. ausgeführt, wofür bestens gedankt wird.

β-[1.1-Dimethyl-3-methylen-cyclohexyl-(2)]-äthanol (VI)

a) durch Reduktion von V mit LiAlH_4 : 4.5 g γ -Cyclo-homo-citral (V) in 45 ccm absol. Äther gab man tropfenweise unter Rühren in eine Suspension aus 0.28 g Lithiumalanat in 50 ccm absol. Äther. Nach 1stdg. Sieden wurde die Komplexverbindung durch Eingießen in eine 10-proz. NH_4Cl -Lösung zerlegt und das Reaktionsgemisch wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 4.3 g (93% d. Th.). Konstanten des γ -Cyclo-homo-geraniols (VI): Sdp._{2.5} 95–96°; d_4^{20} 0.9320; n_D^{20} 1.4878. IR-Spektrum (Abbild. 2). Methylengruppe: CH_2 -Valenzschwingung bei 3160 cm^{-1} ; C=C-Valenzschwingung bei 1660 cm^{-1} ; CH_2 -Waggingschwingung bei 890 cm^{-1} mit der zugehörigen Oberschwingung bei 1800 cm^{-1} . Alkoholgruppe: OH-Valenzschwingung bei 3450 cm^{-1} ; C–O-Valenzschwingung bei 1049 cm^{-1} (primärer Alkohol).

3.5-Dinitrobenzoat: Schmp. 88–90°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$ (362.4) Ber. C 59.66 H 6.12 N 7.73 Gef. C 59.40 H 5.92 N 7.92

b) aus III über VII: 22.6 g (0.1 Mol) Acetoxyaldehyd III in 200 ccm Methanol nahmen in Gegenwart von 3 g Raney-Nickel im Autoklaven bei 90° unter 150 at innerhalb von 8 Stdn. 96% der berechneten Menge Wasserstoff auf.

Eine Probe des Hydrierungsproduktes VII ließ sich zu einem bei 102–104° schmelzenden Glykol verseifen, das mit VIII (vgl. unter c)) identisch war.

Zur Esterpyrolyse trieb man 11.4 g rohen Acetoxylalkohol VII unter den gleichen Bedingungen über eine auf 400° geheizte Kolonne, wie es bei der Darstellung von V aus III beschrieben wurde. 93% der berechneten Menge Essigsäure konnte titrimetrisch erfaßt werden. Die neutralen Anteile des Pyrolysats (7.9 g) wurden an einer Drehbandkolonne destilliert. Ausb. 6.2 g VI (75% d. Th.); Sdp.₅ 102–103°; d_4^{20} 0.9328; n_D^{20} 1.4870. IR-Spektrum vgl. Abbild. 2.

3.5-Dinitrobenzoat: Schmp. 87–89°.

c) durch Pyrolyse von IX: 36.5 g Acetoxyaldehyd III in der gleichen Menge Äther ließ man unter Rühren der Suspension aus 5 g LiAlH_4 in 500 ccm Äther zutropfen und arbeitete dann auf, wie unter a) angegeben. Das aldehyd- und esterfreie Reaktionsprodukt (29 g) lieferte bei der Destillation eine bei 90°/1.5 Torr siedende Fraktion (5 g), die hauptsächlich aus einem ungesättigten primären Alkohol bestand, während der kristallisierende Rückstand (23 g) praktisch reines Glykol VIII darstellte. Derbe Kristalle (aus Acetonitril) vom Schmp. 103 bis 104°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (186.3) Ber. C 70.92 H 11.90 Gef. C 70.67 H 11.58

IR-Spektrum. Prim. Hydroxylgruppe = OH-Valenzschwingung bei 3400 cm^{-1} ; Kombinationsschwingung der OH-Deformations- und C–O-Valenzschwingungen bei 1030 cm^{-1} . Tert. Hydroxylgruppe: OH-Valenzschwingung bei 3400 cm^{-1} ; Kombinationsschwingung der OH-Deformations- und C–O-Valenzschwingungen bei 1110 cm^{-1} .

10 g Glykol VIII, gelöst in 22 g Dimethylanilin, wurden unter starkem Rühren unterhalb von 40° mit 11 g Acetylchlorid tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 15 Stdn. bei 40° stehengelassen und wie üblich aufgearbeitet. Die reine Di-O-acetylverbindung IX (14 g = 96.5% d. Th.) hatte folgende Konstanten: Sdp._{1.2} 132–134°; d_4^{20} 1.025; n_D^{20} 1.467; E. Z. 413 = 99.6% $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_4$.

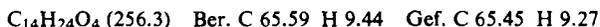
20 g IX wurden, wie beim Acetoxyaldehyd III beschrieben, mit Hilfe einer Kolonne bei 420–430°/20 Torr pyrolysiert. Es wurden 3.8 g Essigsäure (91% d. Th.) abgespalten. Die durch Destillation gereinigte O-Acetylverbindung X (13 g = 84% d. Th.) hatte folgende Konstanten: Sdp._{0.8} 85–86°; d_4^{20} 0.962; n_D^{20} 1.472; E. Z. 264 = 99% $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$.

IR-Spektrum. Semicyclische Doppelbindung: CH_2 -Valenzschwingung bei 3100 cm^{-1} ; C=C-Valenzschwingung bei 1650 cm^{-1} ; CH_2 -Waggingschwingung bei 893 cm^{-1} . O-Acetylgruppe: C=O-Valenzschwingung bei 1750 cm^{-1} ; C–O-Valenzschwingung bei 1235 cm^{-1} .

1 g X kochte man 1 Stde. in 10 ccm 2 n KOH unter Rückfluß. Das rohe Verseifungsprodukt VI wurde in ein bei 86–88° schmelzendes 3.5-Dinitrobenzoat übergeführt, welches im Gemisch mit einem authent. Präparat (vgl. unter b)) keine Schmp.-Depression gab.

[1.1-Dimethyl-3-methylen-cyclohexyl-(2)]-essigsäure-methylester (XII)

a) durch Pyrolyse von XIa: 8 g Acetoxysäure IV in 20 ccm Äther wurden auf übliche Weise mit der berechneten Menge Diazomethan umgesetzt. Zunächst aus Acetonitril, dann aus verd. Methanol umkristallisiert, schmolz der Acetoxyester XIa (7.8 g = 92% d. Th.) bei 60–62°.



3 g XIa wurden unter Erwärmen in 20 g Glycerin gelöst, tropfenweise in einen vorgeheizten Kolben gegeben und danach über eine aufgesetzte 20 cm lange Kolonne bei 410–420°/12 Torr getrieben. In der auf –45° gekühlten Falle wurden 0.67 g Essigsäure (95% d. Th.) aufgefangen. Das Pyrolysat wurde in die 10fache Menge Wasser gegossen und das Pyrolyseprodukt in Äther aufgenommen. Ausb. 2.1 g (91% d. Th.). Konstanten des γ -Cyclo-homogermaniumsäure-methylesters (XII): Sdp._{0,7} 86–88°; d_4^{20} 0.981; n_D^{20} 1.4704; E. Z. 274 = 96% C₁₂H₂₀O₂.

IR-Spektrum. Semicyclische Doppelbindung: CH₂-Valenzschwingung bei 3100 cm⁻¹; C=C-Valenzschwingung bei 1650 cm⁻¹; CH₂-Waggingschwingung bei 892 cm⁻¹. Estergruppierung: C=O-Valenzschwingung bei 1750 cm⁻¹; C–O-Valenzschwingung bei 1160 cm⁻¹ (Schwingung im Bereich höherer Fettsäureester).

b) durch Umsetzung von XIc mit POCl₃¹¹⁾: Konstanten des Hydroxysäure-methylesters XIc, der durch übliche Umsetzung der Hydroxysäure XIb (s. S. 2025) mit Diazomethan dargestellt wurde: Sdp._{0,8} 112–114°; d_4^{20} 1.031; n_D^{20} 1.4754; E. Z. 261.5 = 100% C₁₂H₂₂O₃.

IR-Spektrum. Tert. Hydroxylgruppe: OH-Valenzschwingung bei 3500 cm⁻¹; Kombinationschwingung der OH-Deformations- und C–O-Valenzschwingungen bei 1105 cm⁻¹. Estergruppierung: C=O-Valenzschwingung bei 1740 cm⁻¹; C–O-Valenzschwingung bei 1150 cm⁻¹ (Schwingung im Bereich höherer Fettsäureester).

3 g XIc in 300 ccm absol. Pyridin versetzte man vorsichtig mit 3.6 ccm POCl₃ und ließ 24 Stdn. stehen. Nach Abdekantieren von der phosphorigen Säure wurde die Lösung in Eiswasser gegossen. Die öligen Bestandteile nahm man in Äther auf und entfernte das Pyridin durch Schütteln der Lösungsmittelschicht mit verd. Schwefelsäure. Ausb. 1.7 g (61.8% d. Th.); n_D^{20} 1.470.

IR-Spektrum des γ -Cyclo-homogermaniumsäure-methylesters (XII). Semicyclische Doppelbindung: CH₂-Valenzschwingung bei 3100 cm⁻¹; C=C-Valenzschwingung bei 1650 cm⁻¹; CH₂-Waggingschwingung bei 891 cm⁻¹. Estergruppierung: C=O-Valenzschwingung bei 1750 cm⁻¹; C–O-Valenzschwingung bei 1160 cm⁻¹ (Schwingung im Bereich höherer Fettsäureester).

[1.1.3-Trimethyl- Δ^3 -cyclohexenyl-(2)]-essigsäure (XIII): 1 g γ -Säureester XII wurde in 10 ccm 2 n äthanol. KOH 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die in Eiswasser gegessene Verseifungslauge säuerte man bis zur kongosauren Reaktion mit verd. Schwefelsäure an. Es fielen 0.75 g einer krist. Säure aus, die bei 83.5–85° schmolz und nach dem IR-Spektrum α -Cyclo-homogermaniumsäure (XIII) war.



IR-Spektrum. Trisubstituierte Doppelbindung: CH-Waggingschwingung bei 830 cm⁻¹. Carboxygruppe: OH-Valenzschwingung bei 1700 cm⁻¹; Kombinationsschwingung der C–O-Valenz- und OH-Rockingschwingungen bei 1290 cm⁻¹; OH-Waggingschwingung bei 950 cm⁻¹.

C₁₁-Lacton XIV: 3.055 g *Acetoxysäure IV* wurden in 30 ccm Äthanol. $n/2$ KOH 2 Stdn. gekocht. V. Z. 462.9 = 100% $C_{13}H_{22}O_4$. Nach dem Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser und Extraktion der sauren Verseifungswässer mit Äther konnten 2.1 g (83.5% d. Th.) *Hydroxysäure XIb* isoliert werden; Schmp. 113–115.5° (aus verd. Methanol).

$C_{11}H_{20}O_3$ (200.3) Ber. C 65.97 H 10.07 Gef. C 65.91 H 9.90

IR-Spektrum. Tert. Hydroxylgruppe: OH-Valenzschwingung bei 3470 cm^{-1} ; Kombinationsschwingung der OH-Deformations- und C–O-Valenzschwingungen bei 1160 cm^{-1} . Carboxygruppe: OH-Valenzschwingung bei 2940 cm^{-1} ; C–O-Valenzschwingung bei 1710 cm^{-1} ; Kombinationsschwingung der C–O-Valenz- und OH-Rockingschwingungen bei 1290 cm^{-1} ; OH-Waggingschwingung bei 905 cm^{-1} .

3.4 g *XIb* wurden während 5 Min. unter starkem Rühren bei Raumtemp. in ein Gemisch aus 17.5 g 100-proz. Ameisensäure und 0.95 g konz. Schwefelsäure eingetragen. Es trat eine Temperaturerhöhung von 10° ein. Man rührte noch 1 Stde. bei 60° und arbeitete wie üblich auf. Ausb. 2.9 g.

Nach der S. Z. 65 enthielt das Reaktionsprodukt aus *XIb* 23% einer nicht näher untersuchten Desoxysäure und nach der E. Z. 208 = 68% Lacton $C_{11}H_{18}O_2$. Da das Gemisch nicht zur Kristallisation neigte, wurde es an einer Säule von 100 g Al_2O_3/II (neutral, „Woelm“) chromatographiert. Das Benzoleluat wies eine E. Z. 298 auf und bestand demnach zu 97% aus dem *Lacton XIV*. Nach Destillation (Sdp.₁ 108–109°) erhielt man *XIV* kristallisiert, das, aus Petroläther mehrmals umgelöst, bei 81.5–82.5° schmolz.

$C_{11}H_{18}O_2$ (182.3) Ber. C 72.49 H 9.96 Gef. C 72.68 H 9.92

IR-Spektrum. Lactongruppierung: C=O-Valenzschwingung bei 1770 cm^{-1} (Schwingung des gesättigten γ -Lactons).

HERMANN J. BECHER und FRITZ GRIFFEL

Infrarotspektroskopische Untersuchung an Methylolharnstoffmethyläthern und analogen Thioharnstoffderivaten¹⁾

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart
(Eingegangen am 21. Mai 1958)

Die Infrarotspektren der Mono- und Dimethylolharnstoffmethyläther und der analogen Thioharnstoffverbindungen wurden aufgenommen und die beobachteten Banden weitgehend Schwingungen bestimmter Bindungen und Gruppierungen zugeordnet. Bei der Spektroskopierung eines aus Dimethylolharnstoffdimethyläther entstehenden Kondensationsproduktes wurde eine Bande bei 840 cm^{-1} beobachtet, die auf trisubstituierte Harnstoffgruppen zurückgeführt wird und es ermöglicht, Verzweigungen in Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten zu erkennen.

In früheren Arbeiten wurden von uns die Infrarotspektren der Reaktionsprodukte aus Harnstoff bzw. Thioharnstoff und Formaldehyd untersucht, die endständige

¹⁾ Aus der Dissertat. F. GRIFFEL, Technische Hochschule Stuttgart 1957.