

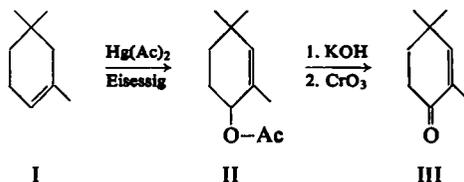
ISTVÁN ALKONYI

Notiz über die acylierende Oxydation von α -Cyclogeraniolen mit Quecksilber(II)-acetat

Aus dem Chemischen Institut der Universität Pécs (Ungarn)

(Eingegangen am 15. Juni 1961)

Bei der nach W. TREIBS und M. WEISSENFELS¹⁾ durchgeführten Oxydation von α -Cyclogeraniolen (I) mit Quecksilber(II)-acetat konnten wir feststellen, daß die Oxydation nicht neben, sondern an der Doppelbindung erfolgt und daß genau wie bei der acylierenden Oxydation mit Selenioxyd²⁾ 2.4.4-Trimethyl- Δ^2 -cyclohexenyl-acetat (II) entsteht.



Der Konstitutionsbeweis für II wurde nach Verseifung durch Chromsäure-Oxydation zu dem bekannten 2.4.4-Trimethyl- Δ^2 -cyclohexenon-(1) (III) erbracht. Andere Forscher^{3,4)} haben im Falle von Verbindungen, die den α -Jononring enthalten, schon einen ähnlichen Verlauf dieser Reaktion beobachtet. Die genannten Autoren haben die HgII-Acetat-Oxydation ohne Lösungsmittel unter etwas unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt.

Im Falle des α -Cyclogeraniols verläuft die Oxydation in Eisessiglösung bei Raumtemperatur ziemlich schnell; das Fortschreiten der Reaktion konnte nach Abschrecken mit verd. Salzsäure durch Bestimmung des gebildeten Quecksilber(I)-chlorids und Titration des Filtrats nach KAUFMANN⁵⁾ geprüft werden: Je 10 ccm einer 0.1 *m* Olefinlösung und einer 0.2 *m* HgII-Acetat-Lösung wurden zusammengewaschen und nach Stehenlassen bei 20° mit verd. Salzsäure versetzt.

Zeit in Stdn.	g Hg ₂ Cl ₂	ccm n/10 Na ₂ S ₂ O ₃	Zeit in Stdn.	g Hg ₂ Cl ₂	ccm n/10 Na ₂ S ₂ O ₃
0	0.0000	3.84	4	0.2803	8.70
1	0.1901	6.50	5	0.2924	9.01
2	0.2428	6.86	6	0.3000	9.23
3	0.2684	7.73	7	0.3070	9.33
			8	0.3097	9.40

Die dritte Spalte der Tab. zeigt die mit den olefinischen Anteilen äquivalente Menge n/10 Na₂S₂O₃. Die Tatsache, daß beim Zusammengießen der Komponenten (Zeit 0) die größte

1) Chem. Ber. 93, 1374 [1960].

2) I. ALKONYI, Chem. Ber. 94, 2486 [1961].

3) P. KARRER und C. H. EUGSTER, Helv. chim. Acta 34, 1400 [1951].

4) H. H. INHOFFEN und W. AREND, Liebigs Ann. Chem. 578, 177 [1952].

5) K. H. BAUER und H. MOLL, Die organische Analyse, 3. Aufl., S. 17, Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig K.-G., Leipzig 1954.

Menge der olefinischen Verbindung verschwindet und sich erst nach Abscheidung des Kalomels wieder zurückbildet, läßt darauf schließen, daß die HgII-Acetat-Oxydation mit einer Addition des Oxydationsmittels an die Doppelbindung verbunden ist. Dies scheint mit einer früheren Annahme von P. KARRER und C. H. EUGSTER³⁾ in Einklang zu stehen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

a-Cyclogeraniolen (I) wurde durch Reduktion von *Isophoron* dargestellt²⁾.

2.4.4-Trimethyl-Δ²-cyclohexenyl-acetat (II): Aus 12.4 g ($1/10$ Mol) *I* und 63.7 g ($2/10$ Mol) Quecksilber(II)-acetat in 200 ccm Eisessig bei 75° erhielt man 4.5 g (24% d. Th.) des Acetats vom Sdp.₂₆ 97° als farblose Flüssigkeit. n_D^{25} 1.4615.

$C_{11}H_{18}O_2$ (181.2) Ber. COCH₃ 23.62 Gef. COCH₃ 23.80

2.4.4-Trimethyl-Δ²-cyclohexenon-(1) (III): Aus 4.5 g *Ester II* erhielt man durch Verseifen mit methanol. Kalilauge 2.7 g (80% d. Th.) farbloses Öl vom Sdp.₅ 80° und n_D^{25} 1.4790, das ohne weitere Untersuchung oxydiert wurde. Nach Lösen in 3.5 ccm Eisessig wurde es mit einer Lösung von 1.4 g Chromtrioxyd in 10 ccm Wasser versetzt und $1/2$ Stde. auf dem siedenden Wasserbad gerührt. Die übliche Aufarbeitung ergab 3.5 g farblose Flüssigkeit vom Sdp.₇₆₀ 194°. n_D^{25} 1.4755.

Das *2.4-Dinitrophenylhydrazon* vom Schmp. 170.2°, identisch mit dem entsprechenden Derivat des nach O. WALLACH⁶⁾ dargestellten Produkts, war bei der Mischprobe ohne Depression.

$C_{15}H_{18}N_4O_4$ (318.3) Ber. N 17.60 Gef. N 17.71

⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. 324, 104 [1902].

© Verlag Chemie, GmbH. 1962 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Wilhelm Mörz, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher Sammelnummer 36 35 · Fernschreiber 04—65 516 chemieverl wnh. Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt. — Preis jährlich DM 190.— zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 16.—. Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Frankfurt/M., Haus der Chemie, Karlstraße 21, mitgeteilt. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. — Postscheckkonten: Frankfurt a. M. Nr. 1453 14, Berlin-West Nr. 74 30, Wien 1087 50, Zürich VIII 470 55, Stockholm 741 37. — Banken: Dresdner Bank AG., Mannheim, P 2, 10/13, Volksbank eGmbH., Deutsche Bank AG., Weinheim/Bergstr., Hardy & Co. GmbH., Berlin W 30, Konto Nr. 820 26 — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.