

IV. *Discussion des résultats.* Pour montrer qu'on peut accorder foi aux valeurs des pressions d'équilibre déterminées à l'aide du dispositif expérimental décrit, nous avons comparé nos valeurs de $\overline{\Delta H} = \Delta H_{T_m} = 38,7$ (6) Kcal · mole⁻¹ et $\overline{\Delta S} = \Delta S_{T_m} = +113$ cal · mole⁻¹ · dég.⁻¹ ($T_m = 302,67^\circ$ K) avec les valeurs: $\Delta H_{T_0}^0 = 38,08$ kcal · mole⁻¹ et $\Delta S_{T_0}^0 = 103,38$ cal · mole⁻¹ · dég.⁻¹ ($T_0 = 298,16^\circ$ K) calculées à partir des données publiées [6] pour $S_{T_0}^0$ et ΔH_f^0 [$S_{T_0}^0$ = l'entropie et ΔH_f^0 = la variation d'enthalpie de formation à l'état de standard des espèces chimiques figurant dans l'équation (1)].

Bien que cette comparaison ait été faite pour une température un peu différente ($\Delta T = T_m - T_0 = 302,67 - 298,16 = 4,51^\circ$), on constate que nos valeurs expérimentales pour $\overline{\Delta H}$ et $\overline{\Delta S}$ ne s'écartent que peu de celles déduites par le calcul.

SUMMARY

The author describes a simple apparatus for study of heterogenous equilibria.

The thermodynamic values (ΔH , ΔS) obtained for ammonium carbamate are in good agreement with those calculated from the tables.

Laboratoire de chimie physique de l'Université de Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. BRINER, J. Chim. physique 4, 267 (1906).
 [2] C. MATIGNON & M. FREJACQUES, Bull. Soc. chim. France 31, 307 (1922).
 [3] T. R. BRIGGS & V. MIGRICHIAN, J. phys. Chemistry 28, 1121 (1924).
 [4] M. TOKUOKA, J. agr. chem. Soc. Japon 10, 1333 (1934).
 [5] E. P. EGAN, J. E. POTTS & GEORGETTE D. POTTS, Ind. Eng. Chemistry 38, 454 (1946).
 [6] «Selected Values of Chemical Thermodynamics Properties», Nat. Bureau of Standards, Part I, Washington 1961.

207. Die Oxydation von (+)-(4R)-4,8-Dimethyl-nonanol-(1) mit Blei(IV)-acetat¹⁾

von D. Hauser [1]²⁾, K. Schaffner und O. Jeger

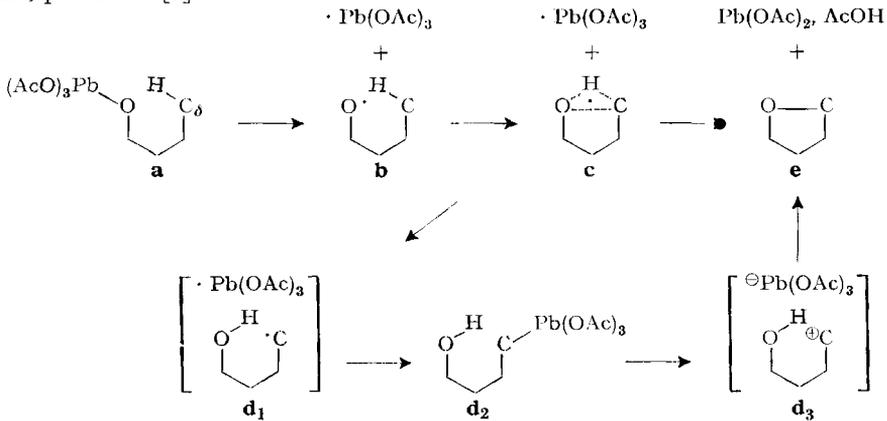
(27. VIII. 64)

Die Tetrahydrofuranbildung aus einwertigen Alkoholen mit in δ -Stellung gebundenen Wasserstoffatomen durch Oxydation mit Blei(IV)-acetat [2] wurde kürzlich in einem Übersichtsartikel von HEUSLER & KALVODA [3] ausführlich diskutiert. Die Annahme einer homolytischen Spaltung der Pb-O-Alkylbindung eines primär gebildeten Bleitriacetoxo-alkoholates (**a** \rightarrow **b**) als Einleitung dieser Ätherbildung ist gut fundiert. An Substraten mit fixierten Stellungen von Sauerstoff und δ -ständigem Kohlenstoff konnte gezeigt werden, dass die Ätherbildung aus dem zur intramolekularen Wasserstoffabstraktion befähigten Alkoxyradikal **b** ohne Zwischenprodukte

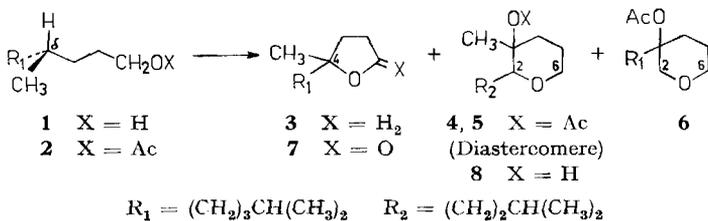
¹⁾ Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden erstmals in einem Vortrag (O. J.) am «SYMPOSIUM ON DYNAMIC STEREOCHEMISTRY» anlässlich des I. U. P. A. C.-Kongresses in Montreal, August 1961, bekanntgegeben.

²⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1888.

vom Typus **d** eintreten kann. Als plausible Rationalisierung dieses Befundes wurde die direkte Oxydation eines Übergangszustandes **c** (\rightarrow **e**), z. B. durch ein Bleitriacetat-Radikal, postuliert [3].



In diesem Zusammenhang möchten wir hier über eine schon früher in einem Vortrag¹⁾ bekanntgegebene Untersuchung berichten, bei welcher der optisch aktive, primäre Alkohol **1** ($[\alpha]_D = +2,05^\circ$) [4], dessen einziges Asymmetriezentrum sich in δ -Stellung zur Hydroxygruppe befindet³⁾, in siedendem Benzol mit einem Überschuss an Blei(IV)-acetat behandelt wurde, bis das gesamte Ausgangsmaterial umgesetzt war. Nach dem Abdampfen der leichtflüchtigen Anteile resultierte ein Gemisch, das zu ca. 75%⁴⁾ aus fünf Komponenten (**2**: ca. 4,4%, **3**: ca. 19%, **4**: ca. 15,5%, **5**: ca. 17,8%, **6**: ca. 19,7%) bestand.



Die Verbindung **2** wurde nicht vom Reaktionsgemisch abgetrennt, sondern lediglich anhand der gas-chromatographischen Retentionsindices als das O-Acetylderivat von **1** identifiziert. Durch kombinierte Anwendung von fraktionierter Destillation und Chromatographie an Aluminiumoxid gelang es, die Produkte **3–6** in reiner Form zu isolieren. Das Tetrahydrofuran-Derivat **3** ($\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$: $M^+ = 170^5$) zeigte praktisch keine optische Aktivität mehr ($[\alpha]_D = +0,03 \pm 0,05^\circ$). In seinem NMR.-Spektrum sind u. a. die Signale der tertiär gebundenen Methylgruppe (Singlett bei $\delta = 1,12$) und

³⁾ Vgl. [5] [6] für weitere, inzwischen veröffentlichte Beispiele analoger Versuchsarrangierungen, die zur Lösung ähnlicher Problemstellungen gewählt wurden.

⁴⁾ Die hier angeführten Prozentzahlen (Vol.-%) wurden durch planimetrische Integration der Gas-Chromatogramme des Reaktionsgemisches ermittelt.

⁵⁾ Für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren sind wir Herrn Dr. J. SEIBL zu Dank verpflichtet.

der mit dem Äthersauerstoff substituierten Methylengruppe (Multipllett bei $\delta = 3,64\text{--}3,77$) zu erkennen. Die energische Oxydation von **3** mit Chrom(VI)-oxid in siedender Essigsäure lieferte ein ebenfalls praktisch racemisches γ -Lacton (**7**: $[\alpha]_D = -0,05 \pm 0,05^\circ$; $\nu_{max} = 1769\text{ cm}^{-1}$). Der Vergleich der gas-chromatographischen Retentionsindices, IR.-, NMR.- und Massenspektren bewies, dass die Verbindung **7** mit dem auf einem anderen Weg synthetisierten (4*R*)-(+)-4-Methyl-4-(4'-methyl-pentyl)-butyrolacton ($[\alpha]_D = +8,81^\circ$) [6] konstitutionell identisch ist.

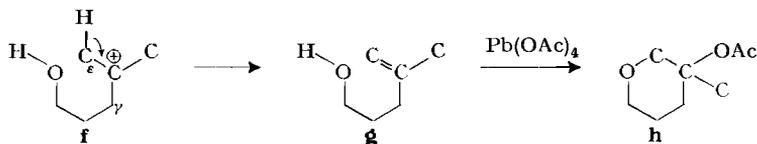
Die Analyse der IR.- und NMR.-Spektren beweist die mit der Bruttoformel $C_{13}H_{24}O_3$ ($M^+ = 228$) übereinstimmenden Strukturen der isomeren Produkte **4–6**. Auf Grund der sehr grossen Ähnlichkeit der gas-chromatographischen Retentionsindices, IR.-, NMR.- und Massenspektren dürfte es sich bei **4** und **5** um zwei diastereomere Verbindungen handeln. Die Anwesenheit von je einer tertiären Acetoxygruppe ist in allen drei Verbindungen durch die charakteristischen Banden in den IR.- ($\nu_{max} = 1725\text{--}1733, 1250\text{--}1255\text{ cm}^{-1}$) und NMR.-Spektren (Singlett bei $\delta = 1,91\text{--}2,01$) sowie durch das Fehlen von NMR.-Signalen im Bereich von $\delta > 4,2$ belegt. Die Produkte **4** und **5**, nicht aber **6**, zeigen ferner je ein Singlett ($\delta = 1,37$ bzw. $1,43$), das für die Gruppierung $\text{CH}_3\text{--}\overset{|}{\text{C}}\text{--O}$ charakteristisch ist. Die alkalische Hydrolyse des Acetats **4** lieferte den tertiären Alkohol **8**, in dessen NMR.-Spektrum das Methylsignal erwartungsgemäss [7] um $0,35\text{ ppm}$ nach höherer Feldstärke ($\delta = 1,02$) verschoben ist. Die Integration der undeutlich strukturierten Signale zwischen $\delta = 2,8\text{--}4,1$ ergab für **4** und **5** je drei Protonen, die an den mit dem Äthersauerstoff substituierten Kohlenstoffatomen **2** und **6** gebunden sind. Die entsprechenden vier Protonen von **6** sind durch ein *AB*-Spektrum ($\text{CH}_2\text{--}2$; zwei Dublette bei $\delta = 3,24$ und $3,92/J = 12\text{ Hz}$, letzteres zusätzlich um 2 Hz gesplittet) sowie ein breites Signal bei $\delta = \text{ca. } 3,55$ ($\text{CH}_2\text{--}6$) charakterisiert.

Die Racemisierung des δ -ständigen Asymmetriezentrums bei der Ätherbildung **1** \rightarrow **3** dokumentiert eindeutig, dass bei diesem aliphatischen Substrat der Übergang **b** \rightarrow **e** nicht direkt *via* einen Übergangszustand vom Typus **c** mit fixierter geometrischer Anordnung von δ -Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff abläuft. Vielmehr muss hier die Spezies **b** bzw. **c** zu einem Zwischenprodukt mit *sp*²-hybridisiertem δ -Kohlenstoffatom führen. Ein solches kann z. B. durch Übertragung des Wasserstoffs von der δ -Stellung an das Oxyradikal ($\rightarrow \mathbf{d}_1$) resultieren. Dadurch wird die von der beobachteten Racemisierung geforderte Symmetrisierung des δ -Kohlenstoffatoms gewährleistet. Eine einleuchtende Erklärung für die anschliessende Ätherbildung aus diesem Zwischenprodukt ergibt sich durch die Formulierung des Oxydationsvorgangs über die Stufen $\mathbf{d}_1\text{--}\mathbf{d}_3$ [3]. Diese Oxydation erinnert an ähnliche Elektronenübertragungen von Alkylradikalen an Kupfer(II)-Salze [8].

Die Ausbildung der Acetoxy-äther **4–6**, die bei der Umsetzung von **1** in überwiegendem Mass und zusammen mit der Tetrahydrofuranbildung angetroffen wurde, stellt ferner einen neuartigen Reaktionsmodus einwertiger Alkohole mit Blei(IV)-acetat dar, der eine weitgehende Parallele in der Hypojodit-Reaktion gewisser Steroidalkohole findet⁶⁾. In Anlehnung an die Formulierung der letzteren lassen sich

⁶⁾ Vgl. [9] [10]. Für eine ausführliche Besprechung dieses Reaktionsmodus und Gegenüberstellung der diesbezüglichen Blei(IV)-acetat- und Hypojodit-Varianten sei auf die nachfolgende Arbeit [10] verwiesen.

die Acetoxy-äther 4-6 durch eine Protonelimination aus der Vorstufe **d** des Tetrahydrofuran-Produktes **3** (vgl. **f**) und Ausbildung olefinischer Zwischenprodukte (**g**) herleiten⁷⁾. In der darauffolgenden Stufe (**g** → **h**) werden ein erneut gebildetes Oxyradikal und eine Acetoxygruppe an die Doppelbindung addiert. Der Vorgang stellt somit ein weiteres Beispiel der intramolekularen Variante [12] der bekannten intermolekularen Reaktionen von Blei(IV)-acetat mit Olefinen zu 1,2-Diacetoxy-Derivaten dar [13].



Bei weiteren Umsetzungen von verschiedenen aliphatischen, gesättigten Alkoholen mit Blei(IV)-acetat in siedendem Benzol [14] konnte stets nur dann eine Umwandlung in 3-Acetoxytetrahydropyrane (**h**) nachgewiesen werden, wenn zur Wasserstoffabstraktion ein tertiär in δ -Stellung gebundenes Wasserstoffatom zur Verfügung stand. Aus Alkoholen hingegen, die in δ -Stellung ausschliesslich Methyl- und/oder Methylenwasserstoffatome enthalten, resultierten nur gesättigte Tetrahydrofuran-Produkte. *Diese Resultate weisen bereits auf die an anderer Stelle weiter belegte und diskutierte Tatsache hin, dass bei der Tetrahydrofuranbildung aus Alkoholen die Oxydation zu Carboniumionen nur im Fall von δ -ständigen Methingruppen dominiert und dieser Vorgang bei Angriffen an sekundären und primären Kohlenstoffatomen allgemein zugunsten der Variante **b** → **c** → **e** zurücktritt (vgl. dazu [10]).*

Zur Ausführung dieser Arbeit standen uns Mittel aus dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt Nr. 2266) zur Verfügung. Der Firma FIRMENICH & Co., Genf, danken wir für die Überlassung grösserer Mengen von (+)-Citronellal.

Experimenteller Teil. – Sdp. sind nicht korrigiert. Die opt. Drehungen wurden in Substanz mit einem lichtelektrischen Präzisionspolarimeter ZEISS bei den Wellenlängen 365, 405, 436, 546 und 578 $m\mu$ bestimmt und die $[\alpha]_D$ -Werte durch graphische Extrapolation ermittelt. Die IR.-Spektren wurden, falls nicht anders erwähnt, in Substanz, und die NMR.-Spektren in CCl_4 -Lösung bei 60 Megahertz gemessen. Die chemischen Verschiebungen der NMR.-Signale sind in δ -Werten (ppm) mit internem Tetramethylsilan als Bezugssignal ($\delta = 0$) angegeben. Zur Charakterisierung der Signale werden die Abkürzungen *s* (Singlett), *d* (Dublett), *m* (Multipllett) und *b* (breites, undeutlich strukturiertes Signal) verwendet. Die anschliessende Zuordnung stimmt mit der durch elektronische Integration ermittelten Protonenzahl überein.

Zur Definition der gas-chromatographischen Retentionsindices vgl. Kováts [15]; als stationäre Phasen wurden Kolonnen aus Apiczon-L/Celit (I_A) und aus Emulphor-O/Celit (I_P) verwendet.

(+)-(4R)-4,8-Dimethyl-nonanol-(1) (**1**) [4]. Zur Herstellung von **1** wurde (+)-(3R)-Citronellal ($[\alpha]_D = +11,70^\circ$) nach bekannten Verfahren [16] in (-)-(3R)-1-Brom-3,7-dimethyl-octan übergeführt. Letzteres wurde nach GRIGNARD mit Mg und Formaldehyd und anschliessender Säurehydrolyse⁸⁾ zu **1** umgesetzt. Sdp. $114^\circ/10$ Torr, $80^\circ/0,8$ Torr. $d_4^{20^\circ} = 0,8269$. $n_D^{20^\circ} = 1,4417$. $[\alpha]_D =$

⁷⁾ Es muss hier allerdings betont werden, dass die Annahme eines «freien» Carboniumions mit Sicherheit eine noch unbefriedigende Vereinfachung darstellt, die zur Präzisierung noch weiterer experimenteller Unterlagen bedarf. Sie vermag insbesondere bei der Protonelimination (vgl. **f**) weder die offensichtliche Bevorzugung der ϵ - gegenüber der γ -ständigen Methylenprotonen noch das 1:1,7-Verhältnis zwischen primären und sekundären Protonen zu erklären (vgl. dazu die Diskussion bei [11]).

⁸⁾ Zur Methodik vgl. [17].

+ 2,05°. $I_A^{190^\circ} = 1250$, $I_P^{190^\circ} = 1606$. Literaturangaben [4]: Sdp. 117–120°/15 Torr. $d_4^{18^\circ} = 0,833$. $[\alpha]_D = +2,12^\circ$.

Behandlung von (+)-(4R)-4,8-Dimethyl-nonanol-(1) (1) mit Blei(IV)-acetat. 115 g (0,26 Mol) $Pb(OAc)_4$ und 31 g $CaCO_3$ wurden je 4 Std. im Vakuum getrocknet und darauf zu 300 ml abs. Benzol gegeben. Nach kurzem Aufkochen wurde dem Gemisch eine Lösung von 10,7 g (0,062 Mol) **1** in 100 ml abs. Benzol zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Std. in der Siedehitze gerührt, darauf durch Celit filtriert und das Filtrat in Äther aufgenommen. Die organische Phase wurde nacheinander mit wässrigen $KJ-$, $Na_2S_2O_3-$, $NaHCO_3-$ und ges. $NaCl$ -Lösungen ausgeschüttelt, dann über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und der Äther abgedampft.

Die aus dem beschriebenen und drei weiteren, ähnlichen Ansätzen erhaltenen Rohgemische (aus total 47,9 g **1**) wurden zusammen in einer *PODBJELNIAK*-Kolonnen fraktioniert destilliert. Die resultierenden Fraktionen chromatographierte man darauf einzeln ein- oder mehrmals an neutralem Al_2O_3 (Akt. I und II). Es wurden so die folgenden gaschromatographisch reinen Produkte isoliert und zur Analyse im Vakuum destilliert:

(4R)-1-Acetoxy-4,8-dimethyl-nonan (2). Die Retentionsindices ($I_A^{190^\circ} = 1350$, $I_P^{190^\circ} = 1578$) waren identisch mit denjenigen des *Acetylierungsproduktes von 1*: 2,17 g **1** wurden 12 Std. in je 20 ml Pyridin und Acetanhydrid bei Zimmertemp. stehengelassen, dann wurde das überschüssige Acetanhydrid durch Methanolzugabe zerstört und das Gemisch in Äther aufgenommen. Die organische Phase wurde mit ges. $NaCl$ -Lösung neutral gewaschen, über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Es resultierten 2,53 g eines einheitlichen Produktes, das bei 130°/13 Torr destilliert wurde. $n_D^{23^\circ} = 1,4328$. IR.: $\nu_{max} = 1740, 1235 \text{ cm}^{-1}$.

$C_{13}H_{26}O_2$ Ber. C 72,84 H 12,23% Gef. C 72,87 H 11,97%

2-Methyl-2-(4'-methyl-pentyl)-tetrahydrofuran (3). Sdp. 89°/9 Torr. $d_4^{23^\circ} = 0,831$, $n_D^{23^\circ} = 1,4377$. $[\alpha]_D^{20^\circ} = +0,03 \pm 0,05^\circ$. $I_A^{190^\circ} = 1171$, $I_P^{190^\circ} = 1287$. IR.: $\nu_{max} = 1050 \text{ cm}^{-1}$. NMR.: $\delta = 0,89/d/f = 6 \text{ Hz gem}-(CH_2)_2$, 1,12/s 2- CH_3 , ca. 3,60–3,85/m CH_2-5 . Massenspektrum: $M^+ = 170$.

$C_{11}H_{22}O$ Ber. C 77,58 H 13,02% Gef. C 77,63 H 13,06%

2-(3'-Methyl-butyl)-3-acetoxy-3-methyl-tetrahydropyran: Isomeres 4. Sdp. 120°/8 Torr. $I_A^{190^\circ} = 1376$, $I_P^{190^\circ} = 1655$. IR.: $\nu_{max} = 1733, 1250, 1104 \text{ cm}^{-1}$. NMR.: $\delta = 0,90/d/f = 5 \text{ Hz gem}-(CH_2)_2$, 1,37/s 3- CH_3 , 2,01/s 3- $OCOCH_3$, ca. 2,6–4,1/m 5H (u.a. CH-2 und CH_2-6). Massenspektrum: $M^+ = 228$ (das Spektrum ist praktisch identisch mit demjenigen von **5**).

$C_{13}H_{24}O_3$ Ber. C 68,38 H 10,59% Gef. C 68,60 H 10,70%

Isomeres 5. Sdp. 115°/9 Torr. $I_A^{190^\circ} = 1388$, $I_P^{190^\circ} = 1635$. IR.: $\nu_{max} = 1733, 1250, 1108 \text{ cm}^{-1}$. NMR.: $\delta = 0,90/d/f = 5 \text{ Hz gem}-(CH_2)_2$, 1,43/s 3- CH_3 , 1,91/s 3- $OCOCH_3$, ca. 2,50–4,10/m 5 H (u.a. CH-2 und CH_2-6). Massenspektrum: $M^+ = 228$ (das Spektrum ist praktisch identisch mit demjenigen von **4**).

$C_{13}H_{24}O_3$ Ber. C 68,38 H 10,59% Gef. C 68,92 H 10,66%

3-Acetoxy-3-(4'-methyl-pentyl)-tetrahydropyran (6). Sdp. 129°/8 Torr. $n_D^{23^\circ} = 1,4510$. $d_4^{23^\circ} = 0,9608$. $I_A^{190^\circ} = 1469$, $I_P^{190^\circ} = 1755$. IR.: $\nu_{max} = 1725, 1255, 1100 \text{ cm}^{-1}$ (in $CHCl_3$). NMR.: $\delta = 0,88/d/f = 6 \text{ Hz gem}-(CH_2)_2$, 1,98/s 3- $OCOCH_3$, 3,24/d/f = 12 Hz + 3,92/2d/f = 12, 2 Hz CH_2-2 , ca. 3,5/b CH_2-6 .

$C_{13}H_{24}O_3$ Ber. C 68,38 H 10,59% Gef. C 68,31 H 10,55%

4-Methyl-4-(4'-methyl-pentyl)-butyrolacton (7). 630 mg **3** (0,0037 Mol) wurden in 12,6 ml Essig gelöst und mit 756 mg CrO_3 (0,0076 Mol) in 6,3 ml 90-proz. Essigsäure versetzt. Nach kurzem Erhitzen des Gemisches auf Siedetemp. wurde in Äther aufgenommen, die organische Phase mit 2N $NaHCO_3$ - und ges. $NaCl$ -Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen der Ätherlösung mit wasserfreiem Na_2SO_4 und Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man 622 mg eines Rohgemisches, das 30 Min. in 30 ml 5-proz. methanolischer KOH -Lösung und 3 ml H_2O bei Siedetemp. gehalten wurde. Dann wurde auf Äther gegossen, mit etwas H_2O geschüttelt und die abgetrennte wässrige Schicht mit 20-proz. HCl angesäuert. Nach 30 Min. Stehen bei Zimmertemp. wurde wieder in Äther aufgenommen, mit 2N $NaHCO_3$ - und ges. $NaCl$ -Lösung gewaschen und die ätherische Lösung nach dem Trocknen über wasserfreiem Na_2SO_4 eingedampft. Fraktionierte Destillation des Rückstandes lieferte 384 mg gaschromatographisch einheitliches Produkt **7** vom Sdp. 135°/8 Torr. $n_D^{20^\circ} = 1,4474$. $[\alpha]_D = -0,05 \pm 0,05^\circ$. $d_4^{20^\circ} = 0,9410$. $I_A^{210^\circ} = 1404$, $I_P^{210^\circ} = 1858$. IR.: $\nu_{max} =$

1768 cm^{-1} . NMR.: $\delta = 0,89/d|f = 6 \text{ Hz } gem\text{-}(\text{CH}_3)_2$, 1,35/s 4- CH_3 , 1,80–2,63/m CH_2 -2 und -3. Massenspektrum: $m/e = 185 (M^+ + 1)$, 169 ($M^+ - 15$), 166 ($M^+ - 18$), 151 ($M^+ - 33$), 141 ($M^+ - 43$), 99 ($M^+ - 85$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ Ber. C 71,69 H 10,94% Gef. C 71,63 H 10,94%

2-(3'-Methyl-butyl)-3-hydroxy-3-methyl-tetrahydropyran (**8**). 65 mg **4** wurden 48 Std. bei Zimmertemp. in 7 ml 5-proz. methanolischer KOH-Lösung hydrolysiert. Die Reaktionslösung wurde darauf in Äther aufgenommen und mit ges. NaCl-Lösung neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Na_2SO_4 und Eindampfen erhielt man 55 mg Rohprodukt, das im HICKMANN-Kolben destilliert wurde. Das Gas-Chromatogramm ($I_A^{210^\circ} = 1293$, $I_B^{210^\circ} = 1584$) des Destillates zeigte eine Reinheit von ca. 95%. IR.: $\nu_{\text{max}} = 3500 \text{ cm}^{-1}$. NMR.: $\delta = 0,88/d|f = 5 \text{ Hz } gem\text{-}(\text{CH}_3)_2$, 1,02/s 3- CH_3 , ca. 2,8–4,1/b CH_2 und CH_3 -6.

Die Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH (Leitung W. MANSER) ausgeführt. Die Herren CH. CHYLEWSKI und R. DOHNER besorgten die Aufnahme der NMR.- bzw. IR.-Spektren.

SUMMARY

The lead tetraacetate oxidation of the optically active aliphatic alcohol **1** in benzene afforded the tetrahydrofurane derivative **3** and the 3-acetoxy-tetrahydropyrans **4–6** as major products. The formation of the expected compound **3** in racemic form is interpreted by the stepwise sequence $\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b} \rightarrow \mathbf{c} \rightarrow \mathbf{d}_{1-3} \rightarrow \mathbf{e}$. The appearance of a carbonium ion of type \mathbf{d}_3 in the conversion $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{3}$ is in contrast to the direct oxydative ring closure (cf. $\mathbf{c} \rightarrow \mathbf{e}$) which had been postulated previously for cases involving alicyclic educts with sterically fixed reaction centres. The same carbonium ion \mathbf{d}_3 is considered as a possible intermediate in the formation of compounds **4–6** (cf. $\mathbf{f} \rightarrow \mathbf{g} \rightarrow \mathbf{h}$). The latter process represents a novel type of reaction of monohydric alcohols with lead tetraacetate.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Diss. ETH, Zürich 1963.
- [2] G. CAINELLI, M. LJ. MIHAILOVIĆ, D. ARIGONI & O. JEGER, *Helv.* **42**, 1124 (1959), und spätere Arbeiten.
- [3] K. HEUSLER & J. KALVODA, *Angew. Chem.* **76**, 518 (1964).
- [4] J. v. BRAUN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **56**, 2268 (1923).
- [5] D. H. R. BARTON & L. R. MORGAN, JR., *J. chem. Soc.* **1962**, 622.
- [6] I. ORBAN, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3033 (1963).
- [7] Vgl. L. M. JACKMANN, *Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, S. 53. Pergamon Press, London 1959.
- [8] J. K. KOCHI, *Tetrahedron* **18**, 483 (1962); *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1958 (1963); CH. WALLING & A. ZAVITSAS, *ibid.* **85**, 2084; G. SOSNOVSKY & S.-O. LAWESSON, *Angew. Chem.* **76**, 218 (1964).
- [9] K. HEUSLER & J. KALVODA, *Helv.* **46**, 2020 (1963).
- [10] D. HAUSER, K. HEUSLER, J. KALVODA, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* **47**, 1961 (1964).
- [11] H. E. DELAMARE, J. K. KOCHI & F. F. RUST, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1437 (1963).
- [12] H. IMMER, M. LJ. MIHAILOVIĆ, K. SCHAFFNER, D. ARIGONI & O. JEGER, *Experientia* **16**, 530 (1960); *Helv.* **45**, 753 (1962); R. M. MORIARTY & K. KAPADIA, *Tetrahedron Letters* **1964**, 1165.
- [13] R. CRIEGEE, *Angew. Chem.* **70**, 173 (1958).
- [14] B. GUBLER, Diplomarbeit ETH, Zürich 1961.
- [15] E. KOVÁTS, *Helv.* **41**, 1915 (1958); *Z. analyt. Chem.* **187**, 351 (1961).
- [16] B. RINIKER, D. ARIGONI & O. JEGER, *Helv.* **37**, 546 (1954).
- [17] *Org. Synth.*, Coll. Vol. **7**, 188 (1958).