

Die Komplexe wurden in einer Extraktionsapparatur umkristallisiert, und zwar normalerweise aus Methylchlorid, mit Ausnahme der Aminkomplexe und der *trans*-Pt(4-Pentyl-pyridin)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>-Komplexe, für die 0,1N HCl bzw. Cyclohexan verwendet wurde.

*B. Spektrophotometrische Messungen.* Die Elektronenspektren wurden mit Lösungsmitteln von spektralphotometrischer Reinheit der Firmen *Fischer* und *Merck* mit dem registrierenden Spektrophotometer *Beckman* DK-2A aufgenommen. Mit demselben Gerät und dem kommerziellen Reflexionszusatz wurden die Festkörperspektren erhalten. Die Substanzen wurden dazu mit Bariumsulfat verdünnt und gegen Bariumsulfat als Weiss-Standard vermessen.

Diese Arbeit wurde durch den *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.239.69) finanziell unterstützt.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *J. Chatt et al.*, J. chem. Soc. (A) 1958, 486; *P. Day et al.*, J. chem. Physics 42, 1973 (1965); *D. S. Martin et al.*, Inorg. Chemistry 5, 1298 (1966); *W. R. Mason & H. B. Gray*, J. Amer. chem. Soc. 90, 5721 (1968).  
 [2] *E. König & H. L. Schläfer*, Z. physik. Chemie 26, 371 (1960).  
 [3] *W. Ludwig & F. Gasser*, Helv. 52, 107 (1969).  
 [4] *P. Day & N. Sanders*, J. chem. Soc. (A) 1967, 1536.  
 [5] *I. Rasmussen & C. K. Jørgensen*, Acta chem. scand. 22, 2313 (1968).  
 [6] *Inorg. Syntheses* 7, 239, 249 (1963).

## 22. Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen

101. Mitteilung [1]

### Synthese der *trans*-5-Hydroxy-3-methylpenten-(2)-säure (*trans*- $\Delta^2$ -Anhydromevalonsäure)

von **W. Keller-Schierlein**, **J. Widmer** und **B. Maurer**

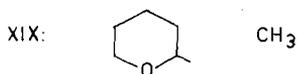
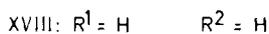
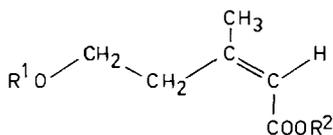
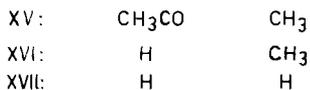
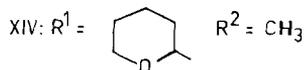
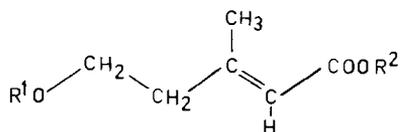
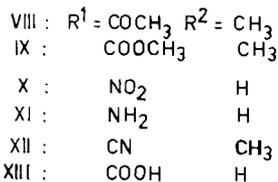
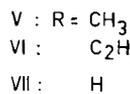
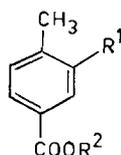
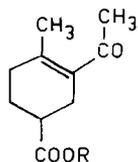
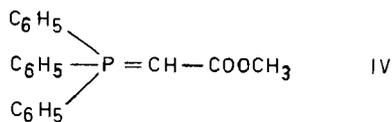
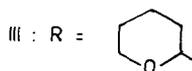
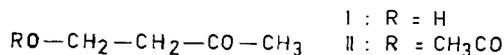
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

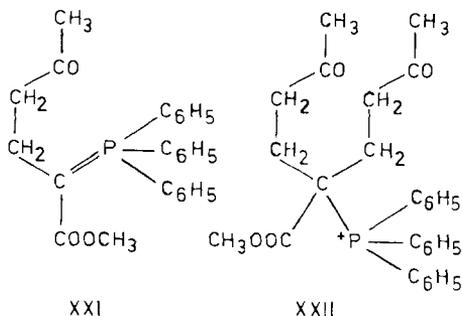
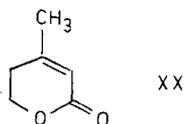
(30. XI. 71)

*Summary.* *trans*- $\Delta^2$ -Anhydromevalonic acid (XVII) was prepared by a *Wittig* reaction, starting from (4-tetrahydro-2-pyraniloxy)-2-butanone. On the other hand, the corresponding 4-acetoxy-2-butanone gave, under similar conditions, the cyclohexene derivative V, explainable by a twofold *Michael* addition of the *Wittig* reagent to methyl vinyl ketone, followed by an intramolecular aldol condensation.

Als Bausteine von Sideraminen und mit den Sideraminen verwandten Hydroxamsäuren aus Pilzen sind wiederholt die beiden isomeren  $\Delta^2$ -Anhydromevalonsäuren (XVII und XVIII) nachgewiesen worden. Das *cis*-Isomere XVIII kommt im Ferri-rhodin [2], im Fusigen [3] und in der Monohydroxamsäure *cis*-Fusarinin [4] vor und wird in Form seines Lactons XX von manchen Pilzen unter bestimmten Kulturbedingungen in beträchtlicher Menge in das Kulturfiltrat abgegeben [5]. Die *trans*-Säure XVII ist Baustein der Sideramine Ferrirubin [2], Coprogen [6] und Coprogen B [7], sowie der Dimerumsäure [7] und des *trans*-Fusarinins [7]. Sie kommt in geringer Menge auch als freie Säure in den Kulturen mancher Pilze vor [8].

Während die *cis*-Säure in der Form des Lactons XX und anderer Derivate schon lange als synthetische Verbindung bekannt war [9], ist die *trans*- $\Delta^2$ -Anhydromevalon-





säure (XVII) bisher nur durch Isomerisierung der *cis*-Säure in alkalischer Lösung synthetisch zugänglich gewesen [8]. Da schon die Synthese grösserer Mengen des Lactons XX recht aufwendig ist, suchten wir im Zusammenhang mit unseren synthetischen Arbeiten auf dem Sideramingebiet (vgl. [10]) nach einem ergiebigeren Weg zur Herstellung der *trans*-Säure. Die Befunde von Cornforth und Mitarb. [9] sowie eigene Versuche liessen den Weg über eine *Reformatsky*-Reaktion mit Derivaten des 4-Hydroxy-2-butanons (I) wenig hoffnungsvoll erscheinen.

Als Alternative bot sich die *Wittig*-Reaktion an. Erste Versuche zur Kondensation von 4-Acetoxy-2-butanon (II) mit Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran (IV) führten zu einem unerwarteten Ergebnis. Die analytischen Daten und Spektren des einzigen in reiner Form isolierbaren Produktes zeigten sofort, dass nicht der erwartete Ester XV oder dessen geometrisches Isomeres vorlag. Die Formel  $C_{11}H_{16}O_3$ , die durch Analysen zweier kristalliner Derivate gesichert wurde, sowie das NMR.-Spektrum deuteten darauf hin, dass zwei Molekeln des Ketons mit einer Molekel des Phosphorans reagiert hatten. Das UV.-Absorptionsspektrum ( $\lambda_{\max}$  245 nm,  $\log \epsilon = 3,72$ ) ist dasjenige eines hoch substituierten  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketons, worauf auch das IR.-Absorptionsspektrum ( $\nu_{\max}$  1688 und 1620  $\text{cm}^{-1}$ ) hinweist. Da Signale von Protonen an Doppelbindungen im NMR.-Spektrum fehlen, muss die Doppelbindung tetrasubstituiert sein. Das NMR.-Spektrum zeigt eine Methylgruppe an einer Doppelbindung an ( $\delta$  1,85 ppm, breites Singulett.) Dass die Ketogruppe in einer Methylketon-Gruppierung enthalten ist, ergibt sich aus einem Singulett bei 2,16 ppm. Ein solches bei 3,62 ppm, zusammen mit einer IR.-Absorptionsbande bei 1735  $\text{cm}^{-1}$ , weisen auf eine Methylestergruppe hin. Die restlichen 7 Protonen geben einen breiten Signalhaufen zwischen ca. 1,5 und 2,6 ppm. Diese Eigenschaften sind bestens vereinbar mit der Struktur V, die durch die folgenden chemischen Umsetzungen bewiesen wurde:

Die Dehydrierung mit Schwefel gab ein kristallines Produkt,  $C_{11}H_{12}O_3$ , dessen spektroskopische Eigenschaften (s. exper. Teil) mit der Struktur VIII vereinbar waren. Insbesondere entsprach das UV.-Absorptionsspektrum dem eines Benzoesäureesters. Das NMR.-Spektrum weist auf ein Aryl-methylketon ( $\delta$  2,61 ppm) und

auf eine C-Methylgruppe am aromatischen Kern hin ( $\delta$  2,53 ppm). Die O-Methylgruppe gibt ein Singulett bei 2,92 ppm. Im Gebiet aromatischer Protonen findet man die Signale von 3 Wasserstoffkernen mit  $\delta$  7,30, 8,00 und 8,33 ppm sowie  $J_{AB} = 8$  Hz,  $J_{BC} = 2$  Hz und  $J_{AC} < 1$  Hz, entsprechend einem 1, 2, 4-trisubstituierten Benzol. Durch Abbau von VIII mit Bromlauge und anschliessende Veresterung mit Diazomethan erhielten wir einen Dimethylester, dessen Eigenschaften (s. exper. Teil) auf die Struktur IX hinwiesen. Der 4-Methylisophthalsäure-dimethylester (IX) ist bereits bekannt als Derivat eines von zahlreichen Produkten der Oxydation von 1, 2, 4-Trimethylbenzol mit Salpetersäure [11].

Für die Identifizierung haben wir ein Vergleichspräparat auf folgende Weise hergestellt: 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure (X) [12] wurde zum Amin XI reduziert, wobei wir mit Schwefelwasserstoff in Ammoniak (vgl. [13]) die besten Ausbeuten erhielten. Durch Diazotierung und Umsetzung mit Kaliumcyanid in Gegenwart von Kupfer(II)-sulfat gelangte man zur Cyanocarbonsäure, die in Form ihres leicht destillierbaren Methylesters XII gereinigt wurde. Die Verseifung mit 65-proz. Schwefelsäure führte zur rohen Dicarbonsäure XIII, die direkt mit Diazomethan in den kristallinen Dimethylester übergeführt wurde. Dieser stimmte in jeder Hinsicht mit dem durch Abbau erhaltenen Ester IX überein.

Wenn für die *Wittig*-Reaktion anstelle des Phosphoran-methylesters (IV) der entsprechende Äthylester eingesetzt wurde, wurde in analoger Weise der Äthylester VI erhalten. Die den Estern V und VI entsprechende Ketosäure VII, Smp. 78°, ist bereits früher auf anderem Weg hergestellt worden [14]. Ob auch der von *Wichterle* [15] beschriebenen Säure vom Smp. 97° die ihr zugeschriebene Struktur VII zukommt, ist dagegen zweifelhaft, da für sie deutlich andere Eigenschaften angegeben wurden.

Der Verlauf der Reaktion, die von den Ausgangsmaterialien II und IV zum Ketoester V führt, wird am besten in folgender Weise interpretiert: Als erste Stufe nehmen wir eine Elimination von Essigsäure zum Methylvinylketon an, an das sich das Phosphoran IV gemäss einer *Michael*-Addition zum Zwischenprodukt XXI anlagert. Das Phosphoran XXI kann darauf in gleicher Weise an eine zweite Molekel Methylvinylketon addiert werden. Aus der Spaltung des neuen Zwischenproduktes XXII und der Cyclisierung durch eine intramolekulare Aldolkondensation sind der Ester V und Triphenylphosphinoxid zu erwarten, welch letzteres als schwerlösliches Reaktionsprodukt ebenfalls nachgewiesen wurde.

Gemäss dieser Interpretation konnte erwartet werden, dass die *Wittig*-Reaktion den gewünschten Verlauf nehmen könnte, wenn die Acetyl-Schutzgruppe im Ausgangsmaterial (II) durch eine schwerer eliminierbare Gruppe ersetzt würde. Tatsächlich erhielten wir aus 4-(Tetrahydro-2-pyranloxy)-2-butanon (III) und dem Phosphoran IV in befriedigender Ausbeute ein Gemisch, das gemäss NMR.-Spektrum im wesentlichen aus den beiden isomeren Estern XIV und XIX bestand. Durch Dünnschichtchromatographie liessen sich die beiden Produkte nicht trennen. Die Abspaltung der Schutzgruppe und nachfolgende Acetylierung wurde daher mit dem Gemisch durchgeführt. Die beiden Produkte, das Lacton XX und der Acetoxyester XV, konnten darauf leicht durch Chromatographie getrennt werden. Milde Ammonolyse des Esters XV führte zur selektiven Abspaltung der Acetylgruppe. Das Produkt XVI stimmte nach IR.- und NMR.-Spektrum sowie im Dünnschichtchromatogramm mit dem entsprechenden Abbauprodukt aus Ferrirubin [2] und Coprogen [6] überein.

Die nach der alkalischen Verseifung erhaltene Hydroxysäure XVII war flüssig und ging bei der Destillation in geringem Ausmass in das Lacton XX über, das sich im NMR.-Spektrum durch schwache Signale zu erkennen gab und das Äquivalentgewicht bei der Titration etwas zu hoch erscheinen liess. Hingegen konnten zwei kristalline Derivate von XVII in reiner Form gewonnen werden.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Die Smp. wurden in einer offenen Kapillare bestimmt und sind nicht korrigiert. Für die Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgel-Fertigplatten F<sub>254</sub>, für die Säulenchromatographie Kieselgel 0,05–0,2 mm «Merck» verwendet. Bei den bei 60 MHz aufgenommenen NMR.-Spekturen bedeuten: *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *m* = Multiplett, *b* = breiter, nicht aufgelöster Signalhaufen. Chemische Verschiebungen sind in  $\delta$ -Einheiten gegenüber Tetramethylsilan, Kopplungskonstanten in Hz angegeben.

*3-Acetyl-4-methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-methylester (V).* 12 g 4-Acetoxy-2-butanon (II) [16] [17] und 15,5 g Methoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran (IV) [18] wurden im Bombenrohr 15 Std. auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden zunächst leichtflüchtige Nebenprodukte und überschüssiges Ausgangsmaterial im Vakuum bis 120° abgetrieben. Der Rückstand wurde portionenweise mit insgesamt 500 ml heissem Petroläther ausgezogen und von einem harzartigen unlöslichen Anteil abgetrennt. Beim Einengen der Petrolätherlösung auf 50 ml schied sich 600 mg Triphenylphosphinoxid kristallin ab. Der Rückstand nach dem vollständigen Eindampfen, 10,1 g rotbraunes Öl, aus einem Hickman-Kolben bei 130°/10 Torr destilliert, ergab 5,1 g (56% d. Th.) V als gelbliches Öl. Zur Analyse wurde eine Probe nochmals bei 90°/0,1 Torr destilliert.

UV.-Absorptionsspektrum in Äthanol:  $\lambda_{\max}$  245 nm ( $\log \epsilon = 3,72$ ). IR.-Absorptionsspektrum (fl.):  $\nu_{\max}$  1735, 1688, 1620  $\text{cm}^{-1}$ . NMR.-Spektrum in  $\text{CCl}_4$ :  $\delta$  1,84 (br. s, 3 H); 2,17 (s, 3 H); 3,64 (s, 3 H); 1,5–2,7 (b, 7 H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$  Ber. C 67,32 H 8,22 Gef. C 66,92 H 8,06%.

*Anilid der Säure VII.* Zu einer Lösung von Methylmagnesiumjodid (aus 500 mg Magnesiumspänen) in 30 ml Äther wurden langsam 2 ml Anilin in 20 ml Äther getropft. Nach dem Aufhören der Methanentwicklung gab man in die siedende Lösung 300 mg des Esters V und kochte 15 Min. unter Rückfluss. Nach dem Zersetzen mit verdünnter Salzsäure wurde ausgeäthert, der Äther mit Salzsäure und Soda gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der braune ölige Rückstand, 360 mg, wurde an 25 g Kieselgel chromatographiert und die mit Chloroform-Äthylacetat 19:1 eluierte Hauptfraktion von 228 mg zweimal aus Äther umkristallisiert: Smp. 119°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_2$  Ber. C 74,68 H 7,44 N 5,44% Gef. C 74,96 H 7,32 N 5,43%.

*p-Bromphenacyl ester von VII.* 300 mg Ester V wurden 3 Std. mit 20 ml 3-proz. alkoholischer Natronlauge gekocht. Die in üblicher Weise aufgearbeitete flüssige Säure VII (270 mg) wurde mit Triäthylamin in 2 ml Aceton neutralisiert und mit 140 mg *p*-Bromphenacylbromid in 3 ml Aceton über Nacht stehengelassen. Das ausgeschiedene Triäthylammoniumbromid wurde abfiltriert, das Filtrat mit Wasser verdünnt und der gelbliche flockige *p*-Bromphenacyl ester auf der Nutsche abgesaugt. Durch Chromatographie an 25 g Kieselgel mit Chloroform-Essigester 9:1 wurden 178 mg farblose Hauptfraktion erhalten, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther bei 98–99° schmolz. NMR.-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta$  1,90 (br. s, 3 H); 2,28 (s, 3 H); 5,32 (s, 2 H); 7,70 ( $J_{AB} = 8,5, 4$  H); 1,5–2,8 (7H in mehreren schlecht aufgelösten Haufen).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{BrO}_4$  Ber. C 57,15 H 5,06 Br 21,09% Gef. C 57,17 H 5,05 Br 21,39%

*3-Acetyl-4-methyl-benzoesäure-methylester (VIII).* 500 mg Methylester V und 176 mg Schwefel<sup>1</sup> pulver wurden im Ölbad 30 Min. auf 260° erhitzt. Der schwarzbraune Rückstand wurde mehrmal<sup>5</sup> mit insgesamt 100 ml Äther ausgezogen, mit 1 g Aktivkohle kurz aufgeköcht, filtriert und eingedampft. Das Material aus drei solchen Ansätzen, 830 mg dunkelrotes Öl, wurde bei 130°/0,3 Torr destilliert. Das farblose Destillat, 632 mg, erstarrte bei Zimmertemperatur teilweise und wurde aus Pentan bei –80° umkristallisiert und schliesslich bei 50°/0,1 Torr in einem zugeschmolzenen Rohr sublimiert: Smp. 52°. Dünnschichtchromatogramm mit Äther-Petroläther 1:1 einheitlich,  $R_f$  0,52. UV.-Absorptionsspektrum in Feinsprit:  $\lambda_{\max}$  ( $\log \epsilon$ ) 220,5 (4,52), 239 (4,12), 286 nm (2,99). IR.-

Absorptionsspektrum in Nujol:  $\nu_{\max}$  1720, 1687, 1603  $\text{cm}^{-1}$ . NMR.-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta$  2,57 (s, 3 H), 2,62 (s, 3 H), 3,93 (s, 3 H), 7,30 (d,  $J = 8,5$ , 1 H); 8,00 (dd,  $J_1 = 8,5$ ,  $J_2 = 2$ , 1 H), 8,33 (d,  $J = 2$ , 1 H). Das Singulett bei 2,57 ppm ist gegenüber denen bei 2,61 und 3,93 ppm deutlich verbreitert und entsprechend erniedrigt und kommt demnach der Methylgruppe am aromatischen Ring zu.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$  Ber. C 68,73 H 6,29% Gef. C 68,80 H 6,22%

Das in gelben Nadeln kristallisierende 2,4-Dinitrophenylhydrazon von VIII schmolz nach Umkristallisieren aus Äthylacetat bei 186°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6$  Ber. C 54,84 H 4,33 N 15,05% Gef. C 55,10 H 4,60 N 14,83%

4-Methyl-isophthalsäure-dimethylester (IX) (durch Abbau). Zu 4,35 g Brom und 4,40 g Natriumhydroxid in 20 ml Wasser wurden unter Eiskühlung 220 mg Methylketon VIII in 1 ml Dioxan gegeben. Nach 1 Std. Rühren wurde das überschüssige Hypobromit mit Natriumhydrogensulfit in Wasser zersetzt und die alkalische Lösung zur Entfernung geringer Mengen Neutralteile ausgeäthert. Nach dem Ansäuern wurde mit Äther ausgezogen. Die rohen Säuren wurden mit Diazomethan verestert. Durch Eindampfen wurden 380 mg farbloses Öl erhalten, das z. T. erstarrte. An einer Säule aus 25 g Kieselgel wurden durch Elution mit Chloroform 170 mg IX in einheitlichen Fraktionen gewonnen, die nach Umkristallisieren aus Pentan und Sublimation bei 65° im Hochvakuum bei 73,5° schmolzen. UV.-Absorptionsspektrum in Feinsprit:  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 214,5 (4,49), 235 (4,12), 283,5 (2,96), 292 nm (2,91). IR.-Absorptionsspektrum in Nujol:  $\nu_{\max}$  1720, 1602  $\text{cm}^{-1}$ . NMR.-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta$  2,63 (s, 3 H), 3,91 (s, 6 H), 7,28 (d,  $J = 8,0$ , 1 H), 8,00 (dd,  $J_1 = 8,0$ ,  $J_2 = 2,0$ , 1 H), 8,52 (d,  $J = 2,0$ , 1 H).

3-Amino-4-methyl-benzoesäure (XI). Eine Lösung von 20 g 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure (X) [12] in 100 ml konz. Ammoniak wurde bei 0° mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die tief rote Lösung wurde während 1 Std. zum Sieden erhitzt, heiss vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert und mit 10 ml Eisessig versetzt. Beim Abkühlen kristallisierte XI in gelben Nadeln aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus heissem Wasser wurden 11,5 g (69%) blass gelbliche Nadeln mit Smp. 154–163° erhalten [19].

3-Cyano-4-methyl-benzoesäure-methylester (XII). 9,5 g Aminosäure XI, aufgeschlämmt in 120 ml 5-proz. Salzsäure, wurden bei 0° mit 5 g Natriumnitrit in 40 ml Wasser diazotiert. Das Gemisch wurde unter Rühren in eine siedende Lösung von 12 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat und 20 g Kaliumcyanid in 100 ml Wasser getropft. Nach dem Erkalten wurde mit 200 ml konz. Salzsäure angesäuert, der schwarzbraune Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit insgesamt 200 ml Alkohol ausgezogen. Der Extrakt wurde mit 2 g Aktivkohle aufgeköcht, filtriert und im Vakuum eingedampft. Die rohe Säure wurde in Äther mit Diazomethan verestert und der rote Eindampfrückstand bei 160°/0,05 Torr destilliert. Man erhielt 1,75 g blass gelbliches Öl, das beim Erkalten weitgehend erstarrte. Durch Umkristallisation aus Pentan wurden 1,08 g farblose Kristalle mit Smp. 46–50° erhalten. Die Analysenprobe wurde nochmals bei 70° im Hochvakuum destilliert, Smp. 53,5–54,5°. Dünnschichtchromatographie mit Äthylacetat: Rf 0,69, einheitlich.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2$  Ber. C 68,56 H 5,18 N 8,00% Gef. C 68,43 H 5,27 N 8,05%

4-Methyl-isophthalsäure-dimethylester (IX) (synthetisch). 385 mg Nitril XII wurden mit 30 ml 65-proz. Schwefelsäure 5 Std. gekocht. Das Gemisch wurde auf Eiswasser gegossen. Die nach einigem Stehen abfiltrierte rohe Säure XIII wurde in Äther gelöst und mit Diazomethan verestert. Das Rohprodukt gab beim Umkristallisieren aus Pentan (–80°) und Sublimieren im Hochvakuum bei 65° (geschlossenes Rohr) 369 mg (80,8%) farblose Kristalle, die nach Misch-Smp. (73,5°), Dünnschichtchromatographie (Rf 0,64 mit Äthylacetat) und IR.-Absorptionsspektrum mit dem Abbau-ester identisch waren.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$  Ber. C 63,45 H 5,81% Gef. C 63,52 H 5,80%

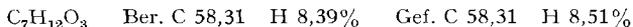
Wittig-Reaktion mit 4-(Tetrahydro-2-pyranyloxy)-2-butanon (III). 5 g Methoxy-carbonylmethylen-triphenylphosphoran (IV), 5 g 4-(Tetrahydro-2-pyranyloxy)-2-butanon [17] und 140 mg Benzoesäure wurden in 5 ml warmem Benzol gelöst und in einem zugeschmolzenen Rohr 96 Std. auf 85° erhitzt. Das Benzol wurde im Vakuum abgetrieben und der Rückstand mehrmals mit heissem Hexan ausgezogen. Der Rückstand wurde nach dem Abdampfen des Hexans an 250 g Kieselgel chromatographiert. Mit Petroläther-Aceton 9:1 wurde ein dünnschichtchromatographisch ein-

heitliches Öl eluiert, das im NMR.-Spektrum die Signale von *cis*- und *trans*-5-(Tetrahydro-2-pyrynyloxy)-3-methyl-penten-(2)-säure-methylester (XIX bzw. XIV) im Verhältnis von etwa 2:3 zeigte. Ausbeute 1,4 g (42%). IR.-Absorptionsspektrum in Chlf.:  $\nu_{\max}$  1710, 1640  $\text{cm}^{-1}$ . Charakteristische Signale im NMR.-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  2,00 (*d*, *J* etwa 1,  $\text{CH}_3\text{—C}=\text{C}$ , *cis*-Isomeres), 2,22 (*d*, *J* etwa 1,  $\text{CH}_3\text{—C}=\text{C}$ , *trans*), 2,4 (*t*, *J* = 6,5,  $\text{CH}_2\text{—C}=\text{C}$ , *trans*), 2,90 (*t*, *J* = 6,5,  $\text{CH}_2\text{—C}=\text{C}$ , *cis*), 4,58 (*b*,  $\text{H—C—2'}$ , Tetrahydro-pyranylrest beider Isomere), 5,70 (*m*, *J* etwa 1,  $\text{H—C}=\text{C}$ , beide Isomere), 3,68 (*s*,  $\text{OCH}_3$ , beide Isomere). Weitere Signale in schlecht aufgelösten Signalhaufen.

*trans*-5-Acetoxy-3-methyl-penten-(2)-säure-methylester (XV). Eine Lösung von 1,4 g Gemisch der Methylester XIV und XIX in 50 ml Methanol und 5 ml 2N Salzsäure wurde nach 1 Std. Stehen bei Raumtemperatur abgedampft. Der Rückstand wurde in 100 ml Äthylacetat aufgenommen, mehrmals mit gesätt. Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet und wieder eingedampft. Nach dem Acetylieren mit je 15 ml Pyridin und Essigsäureanhydrid (15 Std., Raumtemperatur) erhielt man 1,2 g braunes Öl, das an 100 g Kieselgel chromatographiert wurde. Die ersten mit Hexan-Äther 6:4 eluierten Fraktionen gaben 660 mg *trans*-5-Acetoxy-3-methyl-penten-(2)-säure-methylester (XV) (etwa 95%) als farbloses Öl. IR.-Absorptionsspektrum in Chlf.:  $\nu_{\max}$  1725 (breit), 1650  $\text{cm}^{-1}$ . NMR.-Spektrum in  $\text{CCl}_4$ :  $\delta$  2,00 (*d*, *J* < 1, 3 H), 2,20 (*s*, 3 H), 2,47 (*t*, *J* = 6,5, 2 H), 3,69 (*s*, 3 H), 4,18 (*t*, *J* = 6,5, 2 H), 5,70 (*m*, *J* < 1, 1 H). Rf 0,35 (Dünnschichtchromatographie mit Hexan-Äther 6:4).

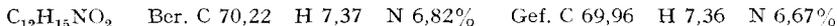
Aus den späteren, mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch eluierten Fraktionen wurden 190 mg (etwa 68%) ungesättigtes Lacton XX als farblose Flüssigkeit erhalten und durch IR.- und NMR.-Spektren mit den früher durch Abbau und synthetisch bereiteten Präparaten identifiziert [2] [5].

*trans*-5-Hydroxy-3-methyl-penten-(2)-säure-methylester (XVI). 280 mg Acetoxyester XV wurden in 200 ml bei 0° mit Ammoniak gesättigtem Methanol 3 Tage bei 20° stehengelassen. Eindampfen und Chromatographieren des Rückstands an 70 g Kieselgel (Elution mit Äther) ergab 115 mg (53%) Hydroxyester XVI als farblose Flüssigkeit. Zur Analyse wurde bei 115°/9 Torr destilliert. Die Verbindung stimmte nach IR.-Absorptionsspektrum, NMR.-Spektrum und Dünnschichtchromatographie (Rf 0,37 in Äther) mit dem aus Ferrirubin erhaltenen Abbauprodukt [2] überein.

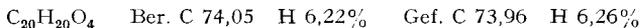


*trans*-5-Hydroxy-3-methyl-penten-(2)-säure (XVII). 180 mg Acetoxyester XV wurden mit 2 ml 10-proz. Natronlauge 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt, bis sich eine homogene Lösung gebildet hatte. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde mit Äthylacetat ausgeschüttelt, der Extrakt zweimal mit wenig Kochsalzlösung gewaschen und eingedampft. Der Rückstand destillierte im Hochvakuum bei 120° Badtemperatur als farblose Flüssigkeit. Mikrotitration mit Tetramethylammoniumhydroxid in Methylcellosolve-Wasser 8:2:  $\text{p}K_{\text{MCS}}^*$  7,42; Äquiv.-Gew. ber. 130, gef. 142. IR.-Absorptionsspektrum in Chlf.:  $\nu_{\max}$  3700–2400 (breit), 1700, 1645  $\text{cm}^{-1}$ . NMR.-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta$  2,19 (*d*, *J* = 1, 3 H), 2,42 (*t*, *J* = 6,5, 2 H), 3,80 (*t*, *J* = 6,5, 2 H), 5,78 (*m*, *J* etwa 1,1 H), 7,25 (*br. s*, 2H, mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar). Bei 2,04 (*s*), 2,98 (*t*) und 4,25 ppm (*t*) waren Signale von etwa 10% des Lactons XX erkennbar.

Anilid von XVII. Das wie oben aus Anilinmagnesiumbromid und 200 mg Acetoxyester XV bereitete rohe Anilid gab bei der Chromatographie 128 mg N-Acetylanilin (Smp 103°) und 150 mg Anilid der *trans*-5-Hydroxy-3-methyl-penten-(2)-säure, das aus Chloroform-Petroläther farblose faserige Kristalle vom Smp. 75–78° gab.



*p*-Phenylphenacylester von XVII. Das Triäthylaminsalz der Hydroxysäure in Aceton gab mit *p*-Phenylphenacylbromid bei Raumtemperatur (4 Std.) nach Abtrennung des krist. Triäthylamin-hydrobromids ein gelbliches Öl, das an Kieselgel chromatographiert farblose würfelige Kristalle mit Smp. 89–92° gab (Umkristallisation aus Aceton-Petroläther). Das NMR.-Spektrum zeigte nur die Signale der *trans*-Verbindung.



Die Mikroanalysen wurden in unserer analytischen Abteilung (Leitung W. Manser) ausgeführt.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 100. Mitt.: *H. Wolf & H. Zähler*, FEBS Letters 1972 (im Druck).  
 [2] *W. Keller-Schierlein*, Helv. 46, 1920 (1963).  
 [3] *H. Diekmann & H. Zähler*, Europ. J. Biochemistry 3, 213 (1967).  
 [4] *T. Emery*, Biochemistry 4, 1410 (1965); *J. M. Sayer & T. Emery*, *ibid.* 7, 184 (1968).  
 [5] *W. Keller-Schierlein, H. Zähler, V. Pünter-Streit & H. Bär*, Biochem. Z. 341, 378 (1965).  
 [6] *W. Keller-Schierlein & H. Diekmann*, Helv. 53, 2035 (1970).  
 [7] *H. Diekmann*, Arch. Mikrobiol. 73, 65 (1970).  
 [8] *H. Diekmann*, Arch. Mikrobiol. 62, 322 (1968).  
 [9] *J. W. Cornforth, R. H. Cornforth, G. Popják & J. Y. Gore*, Biochem. J. 69, 146 (1958).  
 [10] *W. Keller-Schierlein & B. Maurer*, Helv. 52, 603 (1969).  
 [11] *W. H. Bentley & W. H. Perkin*, J. chem. Soc. 71, 157 (1897).  
 [12] *E. Kloeppel*, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 1733 (1893).  
 [13] *G. R. Robertson*, Organic Syntheses, Coll. Vol. I, 52 (1958).  
 [14] *L. N. Owen*, J. chem. Soc. 1949, 1582.  
 [15] *O. Wichterle*, Coll. czechoslov. chem. Commun. 12, 93 (1947).  
 [16] *J. T. Hays, G. F. Hager, H. M. Engelmann & H. M. Spurlin*, J. Amer. chem. Soc. 73, 5369 (1951).  
 [17] *C. H. Hoffman, A. F. Wagner, A. N. Wilson, E. Walton, C. H. Shunk, D. E. Wolf, F. W. Holly & K. Folkers*, J. Amer. chem. Soc. 79, 2316 (1957).  
 [18] *O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser & P. Zeller*, Helv. 40, 1242 (1957).  
 [19] *M. Fileti & F. Crosa*, Gazz. chim. ital. 18, 298 (1888).

## 23. Temperaturabhängigkeit der Ultraviolett-Spektren von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und von HO<sub>2</sub>-Radikalen

von **H. Kijewski** und **J. Troe**

Institut de Chimie-Physique, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

(28. X. 71)

*Summary.* The absorption spectra of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and of HO<sub>2</sub> radicals have been investigated in shock waves at 1950 ≤ λ ≤ 2900 Å and temperatures of 650 and 1100 K. By comparison with room temperature experiments, information on the nature of electronic transitions involved may be obtained.

Die Absorptionsspektren von HO<sub>2</sub> und von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im näheren Ultravioletten sind kontinuierlich. Beide Spektren wurden bei Zimmertemperatur sowohl in flüssiger Phase wie in der Gasphase untersucht (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stationär [1]–[4], HO<sub>2</sub> bei Pulsradiolyse von wässrigen Lösungen [5] [6] und bei modulierter Photolyse von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [7]). In Stosswellen sind beide Spektren bis zu Temperaturen oberhalb 1200 K zugänglich [8] [9].

Bei Zimmertemperatur nimmt der Absorptionskoeffizient ε von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Bereich λ ≥ 1850 Å monoton mit zunehmender Wellenlänge ab. Aus dem Fehlen einer nennenswerten Struktur wurde auf einen einzigen beteiligten Elektronenübergang geschlossen [4]. Dieser entspricht sicher der Photodissoziation in zwei OH(X<sup>2</sup>I)-Radikale [4] [10] [11]. Indessen könnte ein Knick im Verlauf von ε bei 1850–1950 Å auch auf Überlagerungen zweier Prozesse bei Wellenlängen bereits nahe unterhalb 2000 Å hindeuten. Für HO<sub>2</sub> wurde in flüssiger Phase ein Absorptionsmaximum bei