

Bicyclen. V¹⁾

Untersuchungen über Alkohole und Ester aus der Bicyclo-(2,2,1)-heptan-Reihe

VON FRANZ KASPER und HANS-GEORG MÜLLER

Inhaltsübersicht

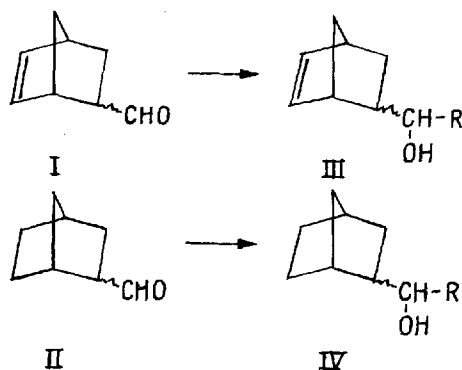
In der vorliegenden Arbeit wurden 1-[Bicyclo-(2,2,1)-hept-5-enyl-(2)]-alkanole sowie 1-[Bicyclo-(2,2,1)-heptyl-(2)]-alkanole dargestellt und die nach verschiedenen Methoden gewonnenen Verbindungen auf ihre endo-exo-Isomerenzusammensetzung untersucht. Zur Darstellung eignen sich Umsetzungen von bicyclischen Aldehyden nach GRIGNARD sowie die Reduktion von Ketonen und Estern. Die Reduktion von Aldehyden führt zu 2,5-Methylen-1,2,5,6-tetrahydrobenzylalkohol bzw. 2,5-Methylen-hexahydrobenzylalkohol.

Die Veresterung obiger Alkohole mit Chloriden und Anhydriden von Mono- und Dicarbonsäuren liefert Verbindungen, die pharmakologische Wirkung erwarten lassen.

Versuche zur Ermittlung einer eventuellen relativen Reaktionsgeschwindigkeit endo-exo-isomerer Alkohole wurden durchgeführt.

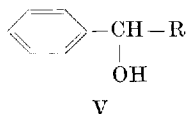
Umsetzung bicyclischer Aldehyde mit GRIGNARD-Verbindungen

2,5-Methylen-1,2,5,6-tetrahydrobenzaldehyd (I) sowie 2,5-Methylen-hexahydrobenzaldehyd (II) reagieren nach GRIGNARD mit Alkyl- und Aryl-Magnesium-Halogeniden unter Bildung von 1-[Bicyclo-(2,2,1)-hept-5-enyl-(2)]-alkanolen (III) bzw. 1-[Bicyclo-(2,2,1)-heptyl-(2)]-alkanolen (IV).



¹⁾ IV. Mitteilung: F. KASPER u. J. ZSCHEYGE, Wiss. Z. TH Chemie, Leuna-Merseburg 7, 338 (1965).

Einzelne Vertreter dieser sekundären Alkohole werden in der Literatur bzw. in Patenten²⁾³⁾⁴⁾ erwähnt. Sie sind im Hinblick auf ihre pharmakologischen Eigenschaften recht interessant. So zeigten vergleichende Prüfungen⁵⁾, daß die choloretische Wirkung der Verbindung III ($R = CH_3$) gegenüber den Phenylalkylcarbinolen V ($R = CH_3$)



auf das Doppelte steigt. Da beide Substanzen annähernd gleiche Toxizität aufweisen, resultiert für die bicyclische Verbindung eine vergrößerte therapeutische Breite. Außerdem lassen diese Verbindungen gute Insect-Repellent-Wirkung erwarten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Umsetzung mit aliphatischen *n*- und iso-Alkyl- sowie Phenyl- und Benzyl-Magnesium-Halogeniden untersucht. Für $R = CH_3$ und $R = n-C_8H_{17}$ wurde das Jodid, für $R = C_6H_5CH_2$ das Chlorid, ansonsten das Bromid eingesetzt. Die bei Verwendung der Jodide an Stelle der Bromide zu erzielende Ausbeutesteigerung ist nicht so beträchtlich, daß dies die höheren Kosten rechtfertigen könnte.

Die Reaktionen verlaufen glatt und liefern die erwarteten Produkte in Ausbeuten von 80–90%. Nebenreaktionen, die bei GRIGNARD-Reaktionen vor allem dann auftreten, wenn die Bildung des cyclischen Übergangszustandes aus sterischen Gründen erschwert wird bzw. nicht möglich ist und dann z. B. zu Olefinbildung führen, sind nicht zu beobachten. Bei Verwendung langkettiger Alkylhalogenide ($> C_{10}$) sowie tert.-Butylhalogenid werden allerdings wenig übersichtliche Ergebnisse erhalten.

Die Verbindungen stellen farblose Flüssigkeiten bzw. Feststoffe dar, die einen durchdringenden, anhaftenden, terpenartigen Geruch besitzen. Sie sind sehr beständig; die niedrigen Glieder lassen sich sogar unter Normaldruck destillieren.

Bei den Verbindungen des Typs IV kann entweder von 2,5-Methylenhexahydro-benzaldehyd (II) ausgegangen oder die Ring-Doppelbindung nach der GRIGNARD-Reaktion hydriert werden. Letzteres ist sinnvoller, da keine angreifbare Carbonylgruppe mehr vorhanden ist, so daß die Hydrie-

²⁾ O. DIELS u. K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. **470**, 80 (1929).

³⁾ A. A. PETROW u. N. P. SSOPOW, J. allg. Chem. (UdSSR) **27** (89), 1795 (1957).

⁴⁾ Asta-Werke Akt.-Ges. Chem. Fabrik, Brackwede/Westf. Erfinder: H. ARNOLD u. N. BROCK; D. A. S. 1039058 Kl. 12 o v. 23. 2. 1957; Chem. Zbl. **130**, 10338 (1959) Oe. P. 205020 v. 21. 2. 1958; Chem. Zbl. **132**, 8036 (1961).

⁵⁾ F. DALLACKER, M. PAULING-WALTHER u. M. LIPP, Arzneim.-Forsch. **12**, 652, 857 (1962).

rung ohne Gefahr von Nebenproduktbildung unter Druck (RANEY-Ni, 100 atü, Normaltemperatur) durchgeführt werden kann und dabei sehr schnell verläuft.

Zur Charakterisierung der sekundären Alkohole eignen sich die 3,5-Dinitrobenzoate.

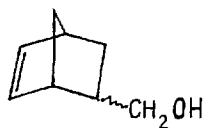
Die sterischen Ergebnisse der GRIGNARD-Reaktion von Bicycloheptan-Derivaten sind in letzter Zeit verschiedentlich untersucht worden⁶⁾⁷⁾⁸⁾. Dabei ergab sich eine beträchtliche Stereospezifität. Während jedoch in diesen Beispielen die Reaktion direkt am Ring-System verläuft, tritt die Umsetzung bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen an einem dem Ring-System benachbarten C-Atom ein. In diesem Falle besitzt das Reaktionsprodukt die gleiche sterische Zusammensetzung wie der Ausgangs-Aldehyd. Dies wurde sowohl bei sterisch einheitlichen Substanzen als auch bei Verwendung von endo-exo-Gemischen festgestellt.

Als Untersuchungsmethode eignet sich am besten die Gaschromatographie. An Polyäthylenglykol (1 m) + Äthylenglykoladipinsäurepolyester (2 m) (160 °C, 61 H₂/h) besitzt das endo-Isomere — im Unterschied zu den Aldehyden und den meisten anderen untersuchten Bicycloheptan-Derivaten — jeweils die kürzere Retentionszeit. Die Trennung ist nicht besonders gut, genügt aber zur Beantwortung der oben aufgeworfenen Fragen.

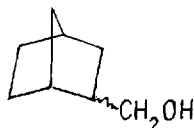
Dagegen konnten die Ergebnisse der dünn-schichtchromatographischen Untersuchung in dieser Hinsicht nicht befriedigen. Sowohl die Alkohole als auch die 3,5-Dinitrobenzoate geben jeweils nur einen Fleck. Die Methode eignet sich hier zwar gut zur Reinheitsprüfung und zur Unterscheidung einiger Glieder der homologen Reihe, gestattet aber keine Aussage über die sterische Zusammensetzung. Dies trifft auch für die durch Reduktion bicyclischer Aldehyde zugänglichen primären Alkohole (VI, VII) bzw. deren 3,5-Dinitrobenzoate zu.

Reduktion bicyclischer Aldehyde, Ketone und Ester

Die bicyclischen Aldehyde I bzw. II lassen sich zu primären Alkoholen reduzieren (VI, VII).



VI



VII

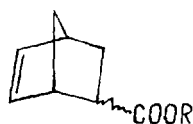
⁶⁾ P. HIRSIJÄRVI, P. EENILÄ u. E. PAJANTO, Suomen Kemistilehti B **34**, 132 (1961).

⁷⁾ P. J. MÄLKÖNEN, ebenda B **35**, 250 (1962).

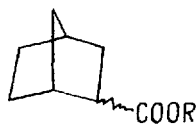
⁸⁾ M. L. CAPMAU, W. CHODKIEWICZ u. P. CADIOT, Tetrahedron Letters **1965**, 1619.

VI ist — abgesehen von der sterischen Zusammensetzung — mit dem nach **DIELS-ALDER** aus Cyclopentadien und Allylalkohol (11 Std., 170 °C, Autoklav) zugänglichen 2,5-Methylen-1,2,5,6-tetrahydrobenzylalkohol identisch⁹⁾. Die gaschromatographische Untersuchung zeigt, daß die unter diesen Bedingungen gewonnene Verbindung aus 75% endo- und 25% exo-Form besteht und nicht — wie von **ALDER**⁹⁾ angegeben — das reine endo-Isomere darstellt.

Auch Ester des Typs VIII und IX sind geeignete Ausgangsverbindungen zur Darstellung der primären Alkohole VI und VII.



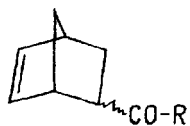
VIII



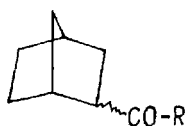
IX

Die Ester VIII lassen sich durch **DIELS-ALDER**-Reaktion aus Cyclopentadien und Acrylsäuremethyl-¹⁰⁾ oder -äthylester leicht herstellen. Die Methyl-ester bilden sich auch glatt aus den Säuren durch Veresterung mit Diazomethan.

Bicyclische Ketone X bzw. XI, die auf verschiedene Weise zugänglich sind¹⁾, lassen sich zu den entsprechenden sekundären Alkoholen III bzw. IV reduzieren.



X



XI

Die Reduktion der Ketone X ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) nach **MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY** verläuft — nach allgemeinen Vorschriften durchgeführt¹¹⁾ — mit 70 bis 75% Ausbeute; die Umsetzung des Aldehyds I zu VI liefert noch höhere Ausbeuten (75 bis 80%).

Ähnlich gute Ergebnisse sind bei der Reduktion der Ketone X bzw. XI sowie des Aldehyds I mit Lithiumaluminiumhydrid zu erwarten. Das gleiche gilt für die Umsetzung von Estern des Typs VIII ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$);

⁹⁾ K. ALDER u. E. WINDEMUTH, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1939 (1938).

¹⁰⁾ J. D. ROBERTS, E. R. TRUMBULL jun., W. BENNETT u. R. ARMSTRONG, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3116 (1950).

¹¹⁾ Autorenkollektiv: Organikum, Berlin 1962, S. 453.

verschieden substituierte Ester dieses Typs sind bereits untersucht worden¹²⁾¹³⁾.

Während unter obigen Bedingungen die Ring-Doppelbindung erhalten bleibt, wird diese bei der katalytischen Hydrierung unter Druck abgesättigt. Für das Keton X ($R = CH_3$) ist diese Reduktion bereits beschrieben worden¹⁴⁾. Sie erfolgt in Gegenwart von RANEY-Ni bei 100 atü und 120 °C. Unter gleichen Bedingungen gelingt auch die Hydrierung des Ketons X ($R = C_2H_5$). Die Ausbeute beträgt in beiden Fällen etwa 90%.

Bei der Druck-Hydrierung des Aldehyds I entsteht der im Ring gesättigte Alkohol VII.

Während sich in jedem Falle die erfolgte Reaktion durch das IR-Spektrum kontrollieren läßt, muß auf die Angabe der sterischen Ergebnisse bei den im Ring hydrierten Verbindungen verzichtet werden, da sich diese endo-exo-Isomeren gaschromatographisch nicht ausreichend trennen ließen. Dagegen konnte bei den ungesättigten Verbindungen mit Hilfe dieser Methode festgestellt werden, daß bei allen obigen Reduktionsverfahren die sterische Zusammensetzung der jeweiligen Ausgangs-Verbindung erhalten blieb.

Relative Reaktionsgeschwindigkeiten endo-exo-isomerer Alkohole

Bekanntlich sind die Reaktionsgeschwindigkeiten von gewissen Norbornan-Derivaten mit Substituenten in endo- und exo-Stellung sehr voneinander verschieden. Allerdings enthalten die untersuchten Beispiele die reagierende Gruppe direkt am Bicyclo-(2,2,1)-heptan-Ringsystem. Bei den bicyclischen Alkoholen III bzw. IV können sich derartige Reaktivitätsunterschiede nur dann bemerkbar machen, wenn sich die Abschirmung durch das starre bicyclische System, wodurch einem sich nähernden Reaktionspartner der Zutritt erschwert werden kann, auf die beiden Isomeren ungleich auswirkt.

Um dies zu prüfen, wurde die Umsetzung der Alkohole VI und III ($R = CH_3, C_2H_5$) mit Phenylisocyanat verfolgt.

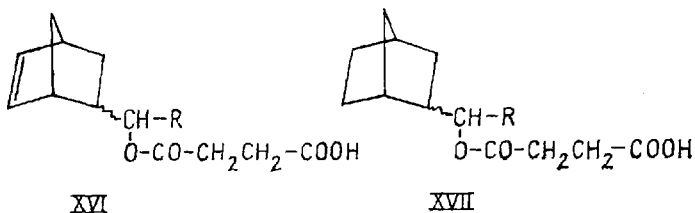
Wenn eines der beiden Isomeren schneller reagiert, müßte sich dies gaschromatographisch nachweisen lassen, da bei Verfolgung obiger Reaktion mit dieser Methode nur der Alkohol erfaßt wird. In der Konkurrenzreaktion sollte das langsamer reagierende Isomere prozentual gegenüber der schneller verbrauchten Form zunehmen. Bei verschiedenen Umsetzungsgraden wurden dem Reaktionsgemisch Proben entnommen; das endo/exo-Verhältnis blieb jedoch in allen Fällen gleich. Eine etwaige Isomerisierung wurde durch

¹²⁾ K. ALDER und W. ROTH, Chem. Ber. **90**, 1830 (1957).

¹³⁾ N. A. BELIKOWA, W. G. BERESKIN u. A. F. PLATE, J. allg. Chem. (UdSSR) **32** (94), 2942 (1962).

¹⁴⁾ N. A. BELIKOWA, W. A. KARGIN, A. F. PLATE, N. A. PLATE, G. S. TAITSCH u. I. N. LJAMINA, Petrolchemie (UdSSR) **1**, 218 (1961).

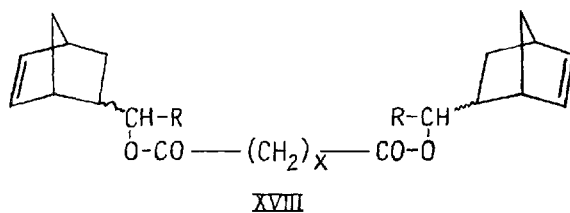
Die Alkohole III und IV sollten z. B. mit Bernsteinsäureanhydrid Verbindungen des Typs XVI bzw. XVII ergeben.



Im Laufe der Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Patent¹⁵⁾ bekannt, in dem derartige Umsetzungen beschrieben und eigene Ergebnisse bestätigt werden. Die freien Säuren fallen gewöhnlich ölig an. Nach sorgfältiger Aufarbeitung und Reinigung stellen sie kristalline Produkte dar. Die Salze können z. B. durch Lösen der sauren Halbestere in wäßrigen Lösungen der salzbildenden Basen erhalten werden.

Die Verbindungen XVI und XVII besitzen eine überlegene choleretische Wirkung.

Die Umsetzung der Alkohole III und IV mit Säurechloriden aliphatischer Dicarbonsäuren muß bei -20 bis -30 °C vorgenommen werden, da sonst weitgehend Verharzung eintritt. Trotzdem sind die Ausbeuten nicht so günstig wie bei den Monocarbonsäurechloriden. Die erwarteten Diester XVIII bzw. die in den beiden Ringsystemen hydrierten Verbindungen bilden sich um so besser, je langkettiger die Dicarbonsäure ist.



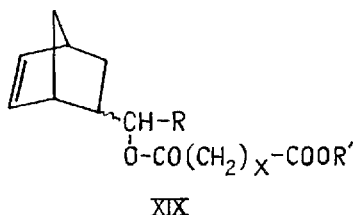
Mit Malonyl- sowie Succinylchlorid entstehen schmierige, dunkelgefärbte Produkte, die nicht identifiziert wurden. Mit den höheren Dicarbonsäurechloriden bilden sich die erwarteten Verbindungen in Ausbeuten von 40 bis 50%, mit den gesättigten Alkoholen IV lassen sich Ausbeuten von 68% erreichen. Daneben kann immer etwas Dicarbonsäure isoliert werden.

Die Di-Ester stellen farblose bis gelb gefärbte, stark viskose Öle mit terpenartigem Geruch dar.

¹⁵⁾ Asta-Werke Akt. Ges. Chem. Fabrik, Brackwede/Westf. (Erfinder: H. ARNOLD u. N. BROCK) D. A. S. 1047777 Kl. 12 o v. 12. 6. 1957; Chem. Zbl. **131**, 12431 (1960); Oe. P. 205 482 v. 21. 2. 1958; Chem. Zbl. **132**, 8036 (1961).

Die durch alkalische Hydrolyse bestimmten Verseifungszahlen bzw. Äquivalentgewichte stimmen mit den berechneten gut überein.

Schließlich wurden noch Monoesterchloride aliphatischer Dicarbonsäuren mit den Alkoholen III zu Verbindungen des Typs XIX umgesetzt.



Bei Reaktionstemperaturen um -10°C sind Ausbeuten von 60 bis 75% zu erreichen, wobei — im Unterschied zu Dicarbonsäurechloriden — auch die niederen Glieder glatt im gewünschten Sinne reagieren. Allerdings nimmt auch hier die Ausbeute mit steigender Kettenlänge zu.

Es wurden Methyl- und Äthylester ($= \text{R}'$) eingesetzt, wobei keine Umesterung, welche zu Di-Ester XVIII führen müßte, zu beobachten war.

Die Konstitution von XIX ergibt sich auch aus den Ergebnissen der alkalischen Verseifung. Diese liefert u. a. Halbester des Typs XVI, also Verbindungen, die ansonsten aus Dicarbonsäureanhydriden zugänglich sind.

Durchführung der Versuche

Umsetzung bicyclischer Aldehyde mit GRIGNARD-Verbindungen

Zu einer GRIGNARD-Lösung aus 8,5 g (0,35 Mol) Magnesium in 30 ml absolutem Äther und 0,35 Mol Alkylbromid in 120 ml Äther wird unter Eiskühlung langsam eine Lösung aus 36,6 g (0,3 Mol) Aldehyd I in 30 ml Äther getropft. Anschließend wird 15 Minuten unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird auf Eis gegossen und mit 60 ml Salzsäure (1:1) angesäuert. Nach dem Ausäthern werden die Extrakte mit 50 ml gesättigter Natriumbisulfidlösung, 30 ml 10proz. Sodälösung und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird im Vakuum destilliert.

Ergebnisse siehe Tab. 1.

Analog bilden sich aus Aldehyd II die gesättigten Alkohole IV. Ergebnisse siehe Tab. 2.

3,5-Dinitrobenzoate

Ergebnisse siehe Tab. 1 und 2.

Hydrierung der Alkohole III zu IV

0,3 Mol Alkohol III werden in 60 ml Tetrahydrofuran gelöst und in Gegenwart von etwa 6 g RANEY-Ni im Schüttelautoklaven bei 80–120 atü und Raumtemperatur hydriert. Die Reaktion ist nach 30–50 Minuten beendet. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Tabelle 1
Alkohole III

Lfd. Nr.	R =	Ausbeute % d. Th.	Kp. °C/Torr	n _D ²⁰	Formel	Molgew.	Analyse		3,5-Dinitrobenzoat F. (°C)
							ber. C ber. H	gef. C gef. H	
1.	Methyl-	89,2*)	63—64/2	1,4940	C ₉ H ₁₄ O	138,2	78,21 10,21	78,42 10,11	95—96
2.	Äthyl-	82,4	81—82/2	1,4925	C ₁₀ H ₁₆ O	152,2	78,89 10,59	78,84 10,63	85—86
3.	n-Propyl-	78,2 81,5*)	96—97/2	1,4880	C ₁₁ H ₁₈ O	166,25	79,46 10,92	79,18 10,84	69—70
4.	iso-Propyl-	70,5	85—86/2 F. 90—91	—	C ₁₁ H ₁₈ O	166,25	79,46 10,92	79,56 11,03	95—96
5.	n-Butyl-	80,5	108—109/2	1,4845	C ₁₂ H ₂₀ O	180,3	79,94 11,18	79,78 11,11	79—80
6.	iso-Butyl-	77,8	97—99/2	1,4880	C ₁₂ H ₂₀ O	180,3	79,94 11,18	79,95 11,08	95—96
7.	n-Amyl-	78,1	130—132/2	1,4835	C ₁₃ H ₂₂ O	194,3	80,35 11,41	80,30 11,33	75—76
8.	iso-Amyl-	75,4	102—103/2	1,4815	C ₁₃ H ₂₂ O	194,3	80,35 11,41	80,30 11,50	86—87
9.	n-Octyl-	82,0*)	107—108/0,7	1,4810	C ₁₆ H ₂₈ O	236,4	81,29 11,94	81,10 11,84	77—78
10.	Phenyl-	82,4	118—119/0,7 F. 66—67	—	C ₁₁ H ₁₆ O	200,3	83,96 8,05	84,04 8,09	
11.	Benzyl-	55,5**)	116—118/0,1 F. 50—51	1,5535	C ₁₅ H ₁₈ O	214,3	84,07 8,47	84,05 8,44	103—104

*) es wurde das Jodid eingesetzt.

**) es wurde das Chlorid eingesetzt.

Tabelle 2
 Alkohole IV

Lfd. Nr.	R=	Ausbeute % d. Th.	Kp. °C/Torr	n _D ²⁰	Formel	Molgew.	Analyse		3,5-Dinitro- benzoat F. (°C)
							ber. C ber. H	gef. C gef. H	
1.	Methyl-	87,8*)	66—67/2	1,4870	C ₈ H ₁₆ O	140,2	77,09 11,50	76,90 11,40	105—106
2.	Äthyl-	81,4	78—79/2	1,4855	C ₁₀ H ₁₈ O	154,2	77,86 11,76	77,69 11,67	103—104
3.	n-Propyl-	77,5	92—93/2	1,4830	C ₁₁ H ₂₀ O	168,3	78,51 11,98	78,62 12,07	90—91
4.	iso-Propyl-	70,3	78—79/2 F. 98—99	—	C ₁₁ H ₂₀ O	168,3	78,51 11,98	78,30 11,55	101—102
5.	n-Butyl-	79,2	100—101/2	1,4810	C ₁₂ H ₂₂ O	182,3	79,06 12,16	79,08 12,09	83—84
6.	iso-Butyl-	76,8	90—91/2	1,4832	C ₁₂ H ₂₂ O	182,3	79,06 12,16	79,02 12,26	
7.	n-Amyl-	80,5	120—122/2	1,4790	C ₁₃ H ₂₄ O	196,3	79,53 12,32	79,33 12,17	72—73
8.	iso-Amyl-	75,0	100—102/2	1,4780	C ₁₃ H ₂₄ O	196,3	79,53 12,32	79,83 12,34	82—83
9.	n-Octyl-	77,8*)	115—116/1	1,4768	C ₁₆ H ₃₀ O	238,4	80,60 12,68	80,86 12,68	82—83
10.	Phenyl-	81,6	115—117/0,4 F. 64—65	1,5530	C ₁₄ H ₁₈ O	202,3	83,12 8,97	83,02 8,87	101—102
11.	Benzyl-	53,0**)	122—124/0,4	1,5470	C ₁₅ H ₂₀ O	216,3	83,28 9,32	83,40 9,24	115—116

*) es wurde das Jodid eingesetzt.

**) es wurde das Chlorid eingesetzt.

Tabelle 3
 Ester XIV

Lfd. Nr.	R =	R' =	Ausbeute % d. Th.	Kp. °C/Torr	n _D ²⁰	Formel	Molgew.	Analyse	
								ber. C ber. H	gef. C gef. H
1.	Methyl-	Methyl-	89,0	80/3	1,4658	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	180,2	73,30 8,95	73,50 8,96
2.	Äthyl-	Methyl-	92,5	83/2	1,4670	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	194,3	74,19 9,34	74,23 9,51
3.	n-Propyl-	Methyl-	90,0	99/6	1,4659	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	208,3	74,96 9,68	74,97 9,76
4.	iso-Propyl-	Methyl-	85,0	90/6	1,4661	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	208,3	74,96 9,63	74,90 9,63
5.	n-Butyl-	Methyl-	88,0	135/15	1,4676	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	222,3	75,63 9,97	75,88 9,98
6.	iso-Butyl-	Methyl-	85,0	115/14	1,4643	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	222,3	75,63 9,97	75,53 9,81
7.	n-Amyl-	Methyl-	87,2	142/17	1,4651	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	236,3	76,22 10,24	76,42 10,26
8.	iso-Amyl-	Methyl-	90,5	138/3	1,4650	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	236,3	76,22 10,24	76,54 10,30
9.	n-Octyl-	Methyl-	80,2	140/5	1,4620	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278,4	77,65 10,86	77,69 10,96
10.	Phenyl-	Methyl-	85,5	146/6	1,5290	C ₁₆ H ₁₈ O ₂	242,3	79,31 7,49	79,10 7,51
11.	Methyl-	Äthyl-	81,5	75/1	1,4630	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	194,3	74,19 9,34	74,07 9,19

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Lfd. Nr.	R =	R' =	Ausbeute % d. Th.	Kp. °C/Torr	n_D^{20}	Formel	Molgew.	Analyse	
								ber. C ber. H	gef. C gef. H
12.	Äthyl-	Äthyl-	78,5	95/3	1,4695	$C_{13}H_{20}O_2$	208,3	74,96 9,68	75,06 9,82
13.	n-Butyl-	Äthyl-	86,8	128/2	1,4670	$C_{13}H_{24}O_2$	236,3	76,22 10,24	76,30 10,08
14.	Methyl-	n-Propyl-	75,6	87/1	1,4708	$C_{13}H_{20}O_2$	208,3	74,96 9,68	75,14 9,70
15.	Äthyl-	n-Propyl-	77,1	89/1	1,4699	$C_{14}H_{22}O_2$	222,3	75,63 9,97	75,44 9,96

Tabelle 4
Ester XV

Lfd. Nr.	R =	R' =	Ausbeute % d. Th.	Kp. °C/Torr	n_D^{20}	Formel	Molgew.	Analyse	
								ber. C ber. H	gef. C gef. H
1.	Methyl-	Methyl-	95,0	86/3	1,4595	$C_{11}H_{18}O_2$	182,25	72,49 9,96	72,30 10,00
2.	Äthyl-	Methyl-	82,5	95/5	1,4620	$C_{12}H_{20}O_2$	196,3	73,43 10,27	73,28 10,25
3.	n-Butyl-	Methyl-	78,6	110/5	1,4623	$C_{14}H_{24}O_2$	224,3	74,95 10,78	74,80 10,70

Tabelle 5
Ester XVIII

Lfd. Nr.	R =	x	Ausbeute % d. Th.	Kp. °C/Torr	n_D^{20}	Formel	Molgew.	Analyse	
								ber. C ber. H	gef. C gef. H
1.	Methyl-	4	39,5	192/0,3	1,4918	$C_{24}H_{34}O_4$	386,5	74,57 8,87	74,12 8,83
2.	Äthyl-	4	40,0	200/0,3	1,4910	$C_{26}H_{38}O_4$	414,6	75,32 9,24	75,21 9,24
3.	Methyl-	5	44,6	205/0,3	1,4882	$C_{27}H_{36}O_4$	400,5	75,96 9,06	75,50 9,23
4.	Äthyl-	5	45,1	215/0,3	1,4901	$C_{27}H_{40}O_4$	428,6	75,66 9,41	75,90 9,32
5.	Methyl-	8	49,3	220—230/0,6	1,4699	$C_{38}H_{42}O_4$	442,6	75,97 9,56	75,83 9,53
6.	Äthyl-	8	50,4	225—235/0,6	1,4690	$C_{30}H_{46}O_4$	470,7	76,55 9,85	75,84 9,84

Tabelle 6
Ester XVIII (Ringhydriert)

Lfd. Nr.	R =	x	Ausbeute % d. Th.	Kp. °C/Torr	n_D^{20}	Formel	Molgew.	Analyse	
								ber. C ber. H	gef. C gef. H
1.	Methyl-	4	56,5	240—242/4	1,4863	$C_{24}H_{38}O_4$	390,5	73,80 9,81	73,21 9,61
2.	Äthyl-	4	68,2	255—260/6	1,4862	$C_{26}H_{42}O_4$	418,6	74,69 10,11	74,55 10,01
3.	Methyl-	8	60,6	245—250/5	1,4833	$C_{28}H_{46}O_4$	446,6	75,29 10,38	75,09 10,21
4.	Äthyl-	8	55,6	225—230/0,5	1,4830	$C_{30}H_{50}O_4$	474,7	75,90 10,62	75,55 10,60

Tabelle 7
Ester XIX

Lfd. Nr.	R=	R' =	x =	Ausbeute % d. Th.	Kp. °C/Torr	n _D ²⁰	Formel	Molgew.		Analyse	
								ber. C	ber. H	gef. C	gef. H
1.	Methyl-	Äthyl-	0	71,4	118/1,5	1,4690	C ₁₃ H ₁₈ O ₄	238,3	65,53	65,66	7,70
2.	Äthyl-	Äthyl-	0	77,4	120/1,4	1,4705	C ₁₄ H ₂₀ O ₄	252,3	66,64	66,60	7,70
3.	Methyl-	Äthyl-	1	65,0	132/0,7	1,4700	C ₁₄ H ₂₀ O ₄	252,3	66,64	66,85	7,96
4.	Äthyl-	Äthyl-	1	50,0	136/0,7	1,4675	C ₁₅ H ₂₂ O ₄	266,3	67,64	67,55	8,05
5.	Methyl-	Methyl-	2	63,5	125—130/0,9	1,4665	C ₁₄ H ₂₀ O ₄	252,3	66,64	66,72	8,50
6.	Äthyl-	Methyl-	2	61,2	130—138/0,8	1,4641	C ₁₅ H ₂₂ O ₄	266,3	67,64	67,50	8,70
7.	Methyl-	Methyl-	3	75,2	135/1	1,4730	C ₁₅ H ₂₂ O ₄	266,3	67,64	67,48	8,35
8.	Äthyl-	Methyl-	3	76,1	145/1,2	1,4728	C ₁₆ H ₂₄ O ₄	280,35	68,54	68,30	8,60
9.	Methyl-	Methyl-	4	78,5	132/0,9	1,4729	C ₁₆ H ₂₄ O ₄	280,35	68,54	68,26	8,45
10.	Äthyl-	Methyl-	4	77,6	148—150/1,4	1,4699	C ₁₇ H ₂₆ O ₄	294,4	69,36	69,43	8,81
11.	Methyl-	Methyl-	8	80,2	129—130/0,8	1,4392	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	336,5	71,39	69,50	9,67
12.	Äthyl-	Methyl-	8	80,5	130—135/0,8	1,4310	C ₂₁ H ₃₂ O ₄	350,5	71,96	72,34	9,77

Veresterung mit Säurechloriden aliphat. Monocarbonsäuren

0,1 Mol Alkohol III bzw. IV und 1 ml Pyridin werden bei -5°C unter gutem Rühren innerhalb 1 Stunde mit 0,1 Mol Säurechlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird noch etwa 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und anschließend 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Sodann wird es auf etwa 250 g Eis gegossen, mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Auszüge mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, getrocknet, das Lösungsmittel verjagt und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Ergebnisse siehe Tab. 3 und 4.

Veresterung mit Säurechloriden aliphat. Dicarbonsäuren

0,1 Mol Alkohol III bzw. IV wird in Gegenwart von 5 ml Pyridin mit 0,05 Mol Dicarbonsäurechlorid bei -20 bis -30°C umgesetzt. Aufarbeitung wie oben!

Ergebnisse siehe Tab. 5 und 6.

Umsetzung mit Monoesterchloriden aliphat. Dicarbonsäuren

Die Reaktion von 0,1 Mol Alkohol III bzw. IV mit 0,1 Mol Monoesterchlorid in Gegenwart von 1 ml Pyridin wird bei -10 bis -15°C durchgeführt. Aufarbeitung wie oben!

Ergebnisse siehe Tab. 7.

Merseburg, Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Mai 1966.