

## Konstitution des Hauptbestandteiles des Guttiharzes

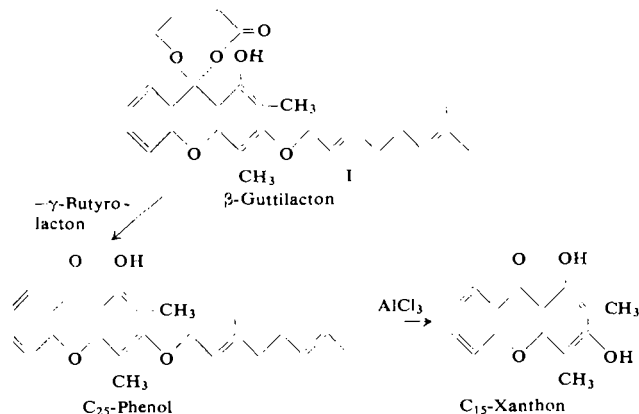
Von Prof. Dr. H. Auterhoff, Apoth. H. Frauendorf,  
Apoth. W. Liesenklas und Dr. Chr. Schwandt

Institut für Pharmazeutische Chemie der T. H. Braunschweig

Gummiharz (Gummigutt), der eingetrocknete Milchsaft süd-asiatischer *Garcinia*-Arten, besteht zu 75 % aus einem äther-löslichen Anteil, dessen Hauptbestandteil das  $\beta$ -Guttilacton (sog.  $\beta$ -Guttsäure) ist. Dieses läßt sich als Pyridin-[1] oder  $\alpha$ -Picolin-Komplex isolieren. Die Acidität der Verbindung beruht auf ihrem phenolischen Charakter. Acetyliert man mit Acetanhydrid in Gegenwart von Perchlorsäure und erhitzt das gewonnene Acetyl- $\beta$ -guttilacton mit 5proz. äthanolischer Kalilauge, so gewinnt man eine phenolische Substanz der Formel  $C_{25}H_{32}O_4$  und kann in den Mutterlaugen  $\gamma$ -Butyrolacton nachweisen. Erhitzt man das  $C_{25}$ -Phenol mit  $AlCl_3$  auf 160–170°C, so entsteht eine Substanz  $C_{15}H_{12}O_4$ , die identisch mit synthetischem 1.3-Dihydroxy-2.4-dimethylxanthon (Fp 247°C) ist und nach Methylierung in 3-Stellung kristallisiert (Fp 184°C). Im Naturprodukt ist das Hydroxyl an C-3 mit Geraniol äther-artig verschlossen. Dies ergab sich insbesondere durch gaschromatographische Identifizierung folgender Spaltstücke des  $C_{25}$ -Phenols:

Erhitzen mit 50proz. KOH  $\rightarrow$  2-Methylhepten(2)-on(6)  
Erhitzen mit  $CH_3COOH$  im Bombenrohr  $\rightarrow$  Geranylacetat  
Hydrieren mit 1 Mol  $H_2/PtO_2$ ,  
dann Spaltung mit 50proz. KOH  $\rightarrow$  2-Methylheptanon(6)  
Erschöpfende Hydrierung, dann Spal-  
tung mit  $AlCl_3$   $\rightarrow$  2,6-Dimethyloctanol(8)

Die Reaktionen gestatteten es, für das  $\beta$ -Guttilacton Strukturformel I aufzustellen.



$\beta$ -Guttilacton ist optisch aktiv, der Pyridin-Komplex hat die spezifische Drehung  $[\alpha]_D^{25} -560^\circ$  ( $c = 0,24$ , Methanol).  $C_{25}$ -Phenol dreht der Formel entsprechend die Ebene des polarisierten Lichtes nicht. Eingegangen am 6. Juni 1962 [Z 301]

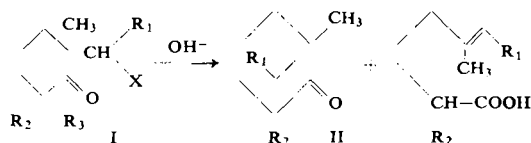
[1] N. Amorosa, Ann. Chimica 45, 40 (1955); C. 1958, 11378.

## Zur Synthese von Bicyclo-[3.1.1]-heptanon

Von Prof. Dr. F. Nerdel, Dipl.-Ing. D. Frank  
und Dipl.-Ing. H. Marschall

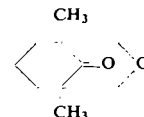
Institut für Organische Chemie  
der Technischen Universität Berlin

Eine Mitteilung [1] über die Darstellung des 1-Methylbicyclo-[3.1.1]-heptanon-(6) veranlaßt uns, ebenfalls über Solvolysen von Ketonen der Struktur I zu berichten. Ketone wie I liefern beim Kochen mit wäßrigem bzw. wäßrig-alkoholischem Alkali in 24–74-proz. Ausbeute die bicyclischen Ketone II neben den entsprechenden Hepten-(6)-säuren (Ausb. 1–26 %).



(X = OTs;  $-N(CH_3)_3 J^-$ ;  $R_1 = H, CH_3$ ;  $R_2 = H, CH_3$ ;  $R_3 = H, CH_2OTs$ )

2,6-Dimethyl-2,6-bis-[p-tosyloxymethyl]-cyclohexanon-(I) ( $R_1 = H, R_2 = CH_3, R_3 = CH_2OTs, X = OTs$ ) liefert in 30 % Ausbeute 1,5-Dimethylbicyclo-[3.1.1]-heptanon-(6) neben 30 % des entsprechenden -heptanols-(6) sowie ca. 1 % eines bicyclischen Ketoäthers folgender Struktur:



Eingegangen am 12. Juni 1962 [Z 302]

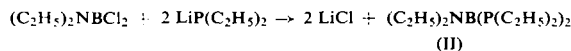
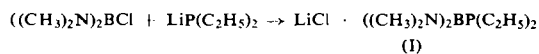
[1] E. Wenkert u. D. P. Strike, J. org. Chemistry 27, 1883 (1962).

## Monomere Phosphinoborane [1]

Von Priv.-Doz. Dr. H. Nöth und Dipl.-Chem. W. Schrägle

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

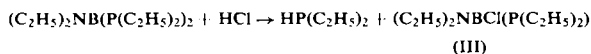
Monomere Phosphinoborane ( $R_2P-BX_2$ ) sind noch wenig bekannt [2]. Sie sind zu erwarten, wenn die Elektronenlücke des Boratoms durch eine  $p_\pi-p_\pi$ -Doppelbindung abgesättigt ist. Wir versuchten daher Dialkylamino-dialkylphosphinoborane darzustellen, da durch die Dialkylaminogruppe diese Absättigung besonders leicht erreicht wird. Gemäß



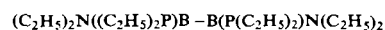
erhielten wir in Ätherlösung die Phosphinoborane I und II. Es sind ölige, oxydations- und hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten, die sich in Benzol mit dem Formelgewicht lösen: I:  $Kp_{53} 134-136^\circ C$ , Mol.-Gew. ber. 188,1, gef. 184,4; II:  $Kp_{0,001} 79-81^\circ C$ , Mol.-Gew. ber. 261,2, gef. 256,7.

I und II sind sehr reaktionsfähig. Die Dialkylphosphinogruppe reagiert bevorzugt vor der Dialkylaminogruppe. Das weist darauf hin, daß das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms im Gegensatz zu dem des Stickstoffatoms nicht oder nur in untergeordnetem Maße an einer Rückkoordinierung zum  $p_z$ -Orbital des Boratoms beteiligt ist.

Aus ätherischer Lösung sind mit Methyljodid die Phosphoniumsalze  $[(CH_3)_2N)_2BP(C_2H_5)_2CH_3]J$  und  $[(C_2H_5)_2NB-(P(C_2H_5)_2CH_3)_2]J_2$  als instabile Verbindungen fällbar. Chlorwasserstoff spaltet in I und II sofort die B-P-Bindung.



III,  $Kp_{0,001} 45-48^\circ C$ , kann man mit Na-K-Legierung in Petrolätherlösung zur Diborverbindung,  $Kp_{0,001} 160-170^\circ C$ , enthalogenieren und erhält aus 2 Mol III also



Alkohole und Amine (prim. und sek.) setzen aus I und II rasch Diäthylphosphin frei. Danach wird die B-N-Bindung angegriffen.

Umsetzung von  $BCl_3$  mit  $LiP\ddot{A}t_2$  im Molverhältnis 1:1 gibt das dimere Diäthylphosphinodichloroboran,  $((C_2H_5)_2PBCl_2)_2$ , Fp  $136-138^\circ C$ .

Eingegangen am 19. Juni 1962 [Z 303]

[1] XVIII. Mitteil. der „Beiträge zur Chemie des Bors“.

[2] G. E. Coates u. J. G. Livingstone, J. chem. Soc. (London) 1961, 1000.