

überschichtet und 24 Stdn. stehengelassen. Die Lösung wird abfiltriert und die Rinde mit Methanol nachgewaschen. Bis zur Neutralisation wird ein lebhafter CO_2 -Strom durchgeleitet und der größte Teil des Methanols i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und 3mal mit je 100 ccm Chloroform extrahiert. Die Auszüge werden über CaCl_2 getrocknet, abfiltriert und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Ausb. 12 g braunes, zähes Öl. Bei der Chromatographie an Al_2O_3 , Woelm, löst sich die Hauptmenge mit Methanol und Methanol/5% Wasser ab. Ausb. 7 g gelbgrüner Schaum. Dem UV-Spektrum kann entnommen werden, daß noch ein Teil der Substanz als Zimtsäureester vorliegt. Bei der Nachspaltung wird reines Des-cinnamyl-kondurangin erhalten.

$$\lambda_{\max} 212 \text{ m}\mu, \quad \epsilon = 1730 \quad \lambda_{\max} 270 \text{ m}\mu, \quad \epsilon = 604$$

Alle UV-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, in Methanol gemessen.

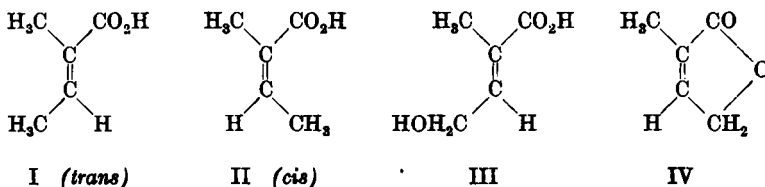
389. Friedhelm Korte und Otto Behner: Zur chemischen Klassifizierung von Pflanzen, XIV. Mitteil.¹⁾: Zur Konfiguration der Tiglin- und Angelicasäure

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 21. August 1956)

Bei der Bromierung von Angelicasäure-methylester und Tiglin-säure-methylester in γ -Stellung mit *N*-Brom-succinimid erfolgt keine *cis-trans*-Umlagerung. Der Austausch von $-\text{Br}$ gegen $-\text{OCOCH}_3$ führt jedoch zu identischen Produkten. Bei der Verseifung der Acetyl- und Estergruppe bleibt die Konfiguration erhalten. Es entsteht eine stabile Hydroxysäure, die als γ -Hydroxy-tiglin-säure angesprochen wird. Die Reaktionen stehen im Einklang mit einer *trans*-Konfiguration der Tiglinsäure.

Beim Studium von Pflanzeninhaltsstoffen mit Isoprenstruktur untersuchten wir die Frage, ob Angelicasäure allein oder zusammen mit Tiglinsäure vorkommt. In diesem Zusammenhang war die Festlegung der Konfiguration bei der Säuren von Interesse. Auf Grund physikalischer Daten und Analogiereaktionen ist Tiglinsäure (I) die *trans*-Form (bezogen auf $-\text{CH}_3$ und $-\text{CO}_2\text{H}$), Angelicasäure (II) die *cis*-Form²⁾.



Um die Konfiguration auf chemischem Wege festzulegen, haben wir die folgenden, im Versuchsteil näher beschriebenen Reaktionen ausgeführt: Tiglinsäure-methylester wird mit *N*-Brom-succinimid in γ -Stellung bromiert, $-\text{Br}$ gegen $-\text{OCOCH}_3$ ausgetauscht, die Acetylgruppe nach Zemplén abgespalten und der entstandene γ -Hydroxy- α -methyl-crotonsäure-methylester in Äther-

¹⁾ XIII. Mitteil.: F. Korte u. H. Weitkamp, Chem. Ber. 89, 2669 [1956], vorstehend.

²⁾ R. E. Buckles, G. V. Mock u. L. Locatelli jr., Chem. Reviews 55, 659 [1955].

Methanol-Gemisch mit NaOH verseift. Beim Ansäuern entsteht die *trans*- γ -Hydroxysäure III und nicht das Lacton IV der *cis*-Reihe.

Führt man die gleichen Reaktionen an der Angelicasäure aus, so bildet sich ebenfalls die γ -Hydroxysäure III. Durch Vergleich der IR-Spektren*) der einzelnen Stufen läßt sich zeigen, daß beim Austausch des $-\text{Br}$ gegen $-\text{O-Acetyl}$ eine Umlagerung erfolgt und aus γ -Brom-angelicasäureester das gleiche Produkt entsteht wie aus γ -Brom-tiglinsäureester. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich bei dem Halogen austausch die Konfiguration des γ -Brom-tiglinsäureesters nicht ändert, weil unter diesen Bedingungen Umlagerungen bei der Tiglinsäure im Gegensatz zur Angelicasäure nicht beobachtet werden. Bei den folgenden Reaktionsschritten ist eine Isomerisierung auszuschließen, da bei den zur Reindarstellung nötigen Destillationen keine Lactonbildung nachweisbar ist.

Diese Befunde stützen die für Angelicasäure und Tiglinsäure vorgeschlagenen Konfigurationen.

Nach den bisherigen Erfahrungen kommen beide Säuren verestert in Naturstoffen vor.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Methanol gemessen. Tiglinsäure-methylester und Angelicasäure-methylester stellten wir dar nach R. E. Buckles und G. V. Mock³⁾, den γ -Brom-tiglinsäure-methylester nach Inhoffen und Mitarbeitern⁴⁾. Für die beschriebenen Reaktionen wurden 1.5 kg Tiglinsäure benötigt.

Die R_F -Werte für Tiglin- und Angelicasäure sind bei Butanol/gesätt. konz. Ammoniak 0.40 bzw. 0.31, bei Isoamylalkohol/gesätt. konz. Ammoniak 0.11 bzw. 0.04 (entwickelt mit Ninhydrin).

γ -Brom-angelicasäure-methylester: 57 g Angelicasäure-methylester werden in 77 g CCl_4 gelöst und mit 98 g *N*-Brom-succinimid $2\frac{1}{2}$ Stdn. ohne zusätzliche Belichtung am Rückflußkühler erhitzt. Nach Abkühlen im Kühlschrank wird filtriert, mit kaltem CCl_4 gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft. Der rohe Bromester wird mit der doppelten Menge trockenem Äther versetzt. Nach Abfiltrieren des dunklen Niederschlages von Succinimid wird der Äther abdestilliert und das Öl 2mal i. Vak. fraktioniert. Ausb. 59.42 g (61% d. Th.) farbloses Öl, Sdp_{11} 83–95.5°; n_D^{20} 1.5001; λ_{max} 216 m μ , $\log \epsilon = 3.80$ (siehe auch l. c. ⁴⁾).

γ -Acetoxy-tiglinsäure-methylester: a) Zu einer heißen gesätt. Lösung von 20 g wasserfreiem K-Acetat in Methanol werden 29.2 g γ -Brom-tiglinsäure-methylester gegeben. KBr fällt sofort aus. Die Lösung wird 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht, nach dem Abkühlen filtriert, das Methanol i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in trockenem Benzol aufgenommen, vom überschüss. K-Acetat abfiltriert und das Benzol abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird 2mal über eine Vigreux-Kolonne i. Vak. fraktioniert. Ausb. 10.51 g (39% d. Th.) farbloses Öl, Sdp_{11} 103–107°; n_D^{20} 1.4540; λ_{max} 214 m μ , $\log \epsilon = 4.09$.

Analyse der Teilfraktion 106–107°/11 Torr:

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ (172.2) Ber. C 55.80 H 7.03 Gef. C 55.47 H 7.11

*) Wir danken Herrn Dr. H. Hoyer, Leverkusen, für die Aufnahme und Auswertung der IR-Spektren.

³⁾ J. org. Chemistry 15, 680 [1950].

⁴⁾ H. H. Inhoffen, O. Isler, G. v. d. Bey, G. Raspé, P. Zeller u. R. Ahrens, Liebigs Ann. Chem. 580, 17 [1953].

b) Die Reaktion mit γ -Brom-angelicasäure-methylester wurde unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Ausb. 39% d. Theorie. Die Substanzen nach a) und b) sind im Spektrum identisch. Siehe auch l. c.⁵⁾.

γ -Hydroxy-tiglinsäure-methylester: 30 g γ -Acetoxy-tiglinsäure-methylester werden in einer Lösung von 70 mg Na in 120 ccm absol. Methanol gelöst und über Nacht stehengelassen. Nach Ansäuern mit Eisessig wird der Alkohol i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit wäßr. Hydrogencarbonatlösung bei 20° neutral gewaschen und die wäßr. Phase 3mal mit Äther extrahiert. Die vereinigten äther. Lösungen werden über Na_2SO_4 getrocknet, der Äther abdestilliert und das Öl i. Vak. fraktioniert. Ausb. 6.01 g (26% d. Th.) farbloses Öl, Sdp._{0.06–0.09} 60–67°, schwer löslich in CS_2 , leicht löslich in CCl_4 , Alkohol, Äther, mäßig löslich in Wasser. n_D^{20} 1.4537; λ_{max} 208 μ , $\log \epsilon$ 4.10.

Analyse der Teilfraktion 65.5–66.0°/0.06–0.09 Torr:

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ (130.1) Ber. C 55.37 H 7.75 Gef. C 56.36 H 7.45

γ -Hydroxy-tiglinsäure: Versetzt man die Lösung von 11 g γ -Hydroxy-tiglinsäure-methylester in 250 ccm absol. Äther mit der äquiv. Menge 1*n* NaOH/absol. Methanol, so fällt nach kurzer Zeit das Na-Salz der Säure aus. Die Lösung wird über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen, vom Niederschlag abgesaugt und dieser mit absol. Äther gewaschen.

1.38 g des Na-Salzes werden in ca. 30 ccm absol. Äther aufgeschlämmt und mit der äquiv. Menge HCl/absol. Äther unter Umrühren versetzt. Das Salz geht allmählich in Lösung, wobei gleichzeitig NaCl ausfällt. Nach dem Filtrieren wird der Äther i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand (0.725 g) kristallisiert in gelblichen Nadelchen. Die Säure wird 3mal aus Chloroform umkristallisiert. Lange feine Nadeln, Schmp. 81.5–83.5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, weniger leicht in Äther, Chloroform, schwer löslich in Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Die Kristalle sind anisotrop. λ_{max} 216 μ , $\log \epsilon$ 4.15.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ (116.1) Ber. C 51.72 H 6.94 Gef. C 52.08 H 6.79

390. Herbert Hoyer: Die Infrarotabsorption der Isocyanatgruppe

[Aus den Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen]

(Eingegangen am 10. März 1956)

Die Isocyanatgruppe absorbiert im Infrarot in der Gegend von 4.4 μ . Die exakte Lage dieser Absorption wurde für mehr als 40 Verbindungen ermittelt. Die Variation der Bandenlage ist bemerkenswert gering. Es existieren nur lose Beziehungen zwischen Konstitution und Lage der Bandenmaxima.

Die Infrarotabsorption der Isocyanatgruppe ist offensichtlich wenig untersucht worden. Zwar ist bekannt, daß Isocyanate ebenso wie einige andere Moleküle mit kumulierten Doppelbindungen durch eine charakteristische Bande in einem Bereiche ausgezeichnet sind, in dem im übrigen vor allem die Valenzschwingungen von Dreifachbindungen absorbieren. Die Angaben über die Lagen der Isocyanatbanden sind jedoch teilweise recht unzuverlässig.

In der spektralen Zuordnungstafel für den Grundschwingungsbereich von Colthup¹⁾ ist den Isocyanaten und Allenen ein nicht getrennter Bereich von 2200 cm^{-1} (4.545 μ) bis etwa 2040 cm^{-1} (4.90 μ) zugewiesen.

⁵⁾ N. R. Campbell u. J. H. Hunt, J. chem. Soc. [London] 1947, 1176.

¹⁾ N. B. Colthup, J. opt. Soc. America 40, 397 [1950].