

Die *cis-trans*-Konfigurationen und die Ultrarot-Absorptionsspektren der Ester einiger Cyclopentan- β -oxycarbonsäuren

PEKKA HIRSJÄRVI

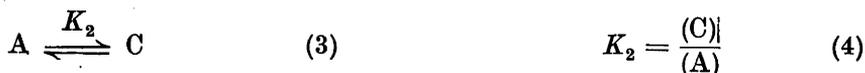
Chemisches Institut der Universität Helsinki, Helsinki, Finland

Die Ester der *cis*- β -Oxycarbonsäuren der Cyclopentanreihe besitzen die Fähigkeit, mit Hilfe der Wasserstoffbindung intramolekular einen Chelatring zu bilden. Den Estern der *trans*- β -Oxycarbonsäuren der erwähnten Reihe ist dies hingegen nicht möglich (starrer Cyclopentanring). Die Moleküle der Ester beider Säuren, sowohl die der *cis*- als die der *trans*-Säure, können sich gleichfalls mit Hilfe von Wasserstoffbindungen durch Vermittlung ihres Alkoholhydroxyls mit anderen Molekülen derselben Verbindung zu assoziieren.

Diese Assoziation ist eine Gleichgewichtsreaktion, die der allgemeinen Gleichung (1) folgt, in welcher A das sich assoziierende Molekül, B das Assoziat und K_1 die Gleichgewichtskonstante bedeuten. Aus der Gleichung (2) kann, wie bekannt, der Schluss gezogen werden, dass, wenn man einem solchen System, in welchem das Gleichgewicht (1) herrscht, ein indifferentes Lösungsmittel zufügt, die relative Menge der assoziierten Moleküle und damit zugleich auch die der durch dieselbe Wasserstoffbrücke gebundenen O—H-Gruppen bei sinkender Konzentration der Lösung rasch abnimmt.



Die Einstellung des Gleichgewichts der Chelatbildung befolgt als intramolekulare Reaktion der Reaktionsgleichung (3), in welcher A ein offenes Einzelmolekül, C ein Chelatmolekül und K_2 die Gleichgewichtskonstante bedeuten. Gemäss Gleichung (4) werden die relativen Mengen der Einzel- und der Chelatmoleküle durch Zusatz eines indifferenten Lösungsmittels nicht verändert. Der Chelatisierungsgrad ist m.a.W. von der Totalkonzentration unabhängig.



Neben der Chelatbildung kann es stets auch zur Assoziation kommen, wobei im Gleichgewichtszustand sowohl Gleichung (3) als (1) nebeneinander gelten. Der Zusatz eines indifferenten Lösungsmittels beeinflusst dann nicht das relative Mengenverhältnis der Einzel- und der Chelatmoleküle; dagegen nimmt die relative Menge der assoziierten Moleküle bei sinkender Konzentration der Lösung rasch ab.

An und für sich ist das System der Assoziation weit verwickelter, als es die oben wiedergegebene allgemeine Reaktionsgleichung (1) angibt. Die Assoziierung kann so geschehen, dass die Wasserstoffbindung zwischen dem Wasserstoffatom und entweder a) dem Carbonylsauerstoff, b) dem Hydroxylsauerstoff oder c) dem Äthersauerstoff der Estergruppe eines anderen Moleküls zustandekommt. In dem so entstandenen Assoziat bleibt eine Hydroxyl-OH-Bindung frei, welche ihrerseits wieder a) innerhalb des Assoziats selbst, b) zwischen diesem und einem Einzelmolekül oder c) zwischen den Assoziaten unter sich in sämtlichen oben aufgezählten Kombinationen zur Bildung einer Wasserstoffbindung befähigt ist. So kann dann der Vorgang weitergehen.

Aus Obigem kann gefolgert werden, dass, wenn die relativen Mengen des freien und gebundenen Hydroxyls bei Estern der β -Oxycarbonsäure in Lösungen eines indifferenten Lösungsmittels von der Konzentration unabhängig sind, wir es mit einem reinen Chelatbildungsgleichgewicht zu tun haben und sofern es sich um einen Ester der β -Oxycarbonsäure der Cyclopentanreihe handelt, muss dieser die *cis*-Form haben.

Da es möglich ist, mit Hilfe des Ultrarot-Absorptionsspektrums die relativen Mengen der durch eine Wasserstoffbrücke gebundenen Moleküle einerseits und der eine freie Hydroxylgruppe enthaltenden Moleküle andererseits zu beurteilen, kann man durch Untersuchung der Assoziations- und Chelatbildungsverhältnisse der β -Oxycarbonsäureester der Cyclopentanreihe nach dieser Methode bestimmte Schlüsse betreffs der *cis-trans*-Konfiguration ziehen.

In der vorliegenden Arbeit wird die Ultrarot-Absorption der O—H-Bindung folgender Verbindungen, bei denen die *cis-trans*-Konfiguration der Hydroxyl- und Carboxylgruppen chemisch festgestellt worden ist, untersucht:

- 5-Oxycamphersäure-dimethylester der Borneolreihe.
- 5-Oxycamphersäure-dimethylester der Isoborneolreihe.
- 5-Oxyisofenchosäure-dimethylester der α -Fencholreihe.
- 5-Oxyisofenchosäure-dimethylester der β -Fencholreihe.
- cis*-Borneol-3-carbonsäure-methylester.
- trans*-Borneol-3-carbonsäure methylester.

Vergleichshalber sind auch die OH-Absorptionen der entsprechenden Säuren sowie diejenigen von *n*-Propanol und α -Fenchol in die zusammenfassende Tabelle mit aufgenommen.

Mit Hilfe der Statistik über die Ultrarot-Absorptionsspektren solcher Verbindungen, deren Konfiguration auf anderen Wegen (chemisch, Röntgenspektrum, Elektrondiffraktion) festgestellt worden ist, können aus den Ultrarot-Absorptionsspektren anderer typverwandter Verbindungen Schlüsse betreffs der Konfiguration gezogen werden.

DIE KONFIGURATIONEN DER UNTERSUCHTEN VERBINDUNGEN

*Borneol-3-carbonsäuren*¹. Böeseken, Slooff und Lutgerhorst² haben aus der niedriger schmelzenden Borneol-3-carbonsäure (Schmp. 102—103°) ein Chloralid und eine Acetonverbindung dargestellt, die sich nicht aus der höher schmelzenden Säure (Schmp. 175°) herstellen lassen. Das elektrische Leitvermögen der wässrigen Lösung der niedriger schmelzenden Säure ist grösser als das der höher schmelzenden. Zusatz von Borsäure verursacht bei ersterer eine

bedeutende Steigerung, bei letzterer hingegen eine gelinde Abnahme des Leitvermögens. Die Steigerung des Leitvermögens wird auf die Entstehung einer cyclischen, komplexen Borsäureverbindung zurückgeführt, die anscheinend nur bei der *cis*-Form möglich ist. Aus diesen Tatsachen haben Böeseken, Slooff und Lutgerhorst den Schluss gezogen, dass das niedriger schmelzende Isomere die *cis*-, das höher schmelzende die *trans*-Form ist. (Die *endo-exo*-Konfigurationsverhältnisse sind vorläufig ungeklärt.) Bredt¹ hielt schon vordem die niedriger schmelzende Säure für die *cis*-Form, ohne indessen eingehendere Gründe für seine Auffassung anzuführen.

*5-Oxycamphersäuren*³. Beide Säuren lassen sich in die Anhydride überführen, und diese gehen wiederum durch Hydrolyse in die betreffenden Ausgangssäuren zurück, was besagt, dass sich bei beiden die Carboxylgruppen im Verhältnis zueinander in der *cis*-Stellung befinden. Aus der 5-Oxycamphersäure der Borneolreihe kann man die β -Lactonsäure und ein Chloralid, aus deren α -Methylester das α -Methylester- β -lacton und aus dem β -Methylester das β -Methylester- γ -lacton darstellen, die sich aus der 5-Oxycamphersäure der Isoborneolreihe und den entsprechenden Estern dagegen nicht gewinnen lassen. Diese Tatsachen erweisen, wie auch schon früher dargelegt wurde^{3d}, dass sich bei den Verbindungen der Borneolreihe die Hydroxylgruppe in der *cis*-Stellung und bei denen der Isoborneolreihe in der *trans*-Stellung zu den Carboxylen befindet.

5-Oxyisofenchosäuren^{3b, 4}. Nach demselben Verfahren wie bei den 5-Oxycamphersäuren ist erwiesen worden^{3b, 4}, dass sich bei der 5-Oxyisofenchosäure der α -Fencholreihe das Hydroxyl und die Carboxyle gegenseitig durchgehend in der *cis*-Stellung befinden. Bei der 5-Oxyisofenchosäure der β -Fencholreihe liegen die Carboxyle im Verhältnis zueinander in der *cis*-Stellung, das Hydroxyl aber zu diesen in der *trans*-Stellung. Aus der 5-Oxyisofenchosäure der α -Fencholreihe ist es gelungen, die β -Lactonsäure und ein Chloralid und aus deren α -Methylester das α -Methylester- β -lacton darzustellen, die sich aus den entsprechenden Verbindungen der β -Fencholreihe nicht herstellen lassen.

In Anschluss an diese Konfigurationsbeweise habe ich nun das elektrische Leitvermögen von Lösungen der 5-Oxycampher- und 5-Oxyisofenchosäuren in Wasser sowie die Einwirkung eines Zusatzes von Borsäure untersucht. Die gewonnenen Ergebnisse dieser Versuche stehen mit dem Obigen im Einklang.

VERSUCHE

Die Darstellung der 5-Oxycampher- und 5-Oxyisofenchosäuren sowie deren Dimethylester ist bereits früher in anderem Zusammenhang beschrieben worden^{3d, 4b}.

Rac. 5-Oxycamphersäure der Borneolreihe, Schmp. 194° (Zers.). Dimethylester, Schmp. 48–50°.

Rac. 5-Oxycamphersäure der Isoborneolreihe, Schmp. 207–208° (Zers.) Dimethylester, flüssig, Sdp., 158–160°.

5-Oxyisofenchosäure der D- α -Fencholreihe * schmolz bei 147°, kristallisierte erneut (Umwandlungspunkt) und schmolz dann wieder unter gleichzeitiger Zersetzung bei 164°. Dimethylester, Schmp. 59–61°.

* In der vorliegenden Arbeit bedeuten die Vorzeichen D- bzw. L- wie bei Wallach⁶, dass die betreffenden Verbindungen vom rechts- bzw. linksdrehenden Fenchon herkommen.

Rac. 5-Oxyisofenchosäure der α -Fencholreihe, Schmp. 196–197°. *Dimethylester*, Schmp. 47,5–49°.

5-Oxyisofenchosäure der L- β -Fencholreihe, Schmp. 188–189,5° (Zers.). *Dimethylester*: Aus dem Dikaliumsalz mit Dimethylsulfat wie früher beim 5-Oxyisofenchosäure-dimethylester der α -Fencholreihe beschrieben*. Er ist flüssig und wurde nicht destilliert.

Borneol-3-carbonsäuren. Aus den aus der *rac.* Camphocarbonsäure durch Reduktion nach Bredt¹ erhaltenen *cis*- und *trans*-Borneol-3-carbonsäuren hatte Mag. phil. E. Avela die betreffenden Methylester dargestellt, die er mir freundlicherweise zur Verfügung stellte*.

Messung des elektrischen Leitvermögens

Die Leitvermögensmessungen wurden in etwa 10 ml fassenden, mit platinieren Platinlektroden ausgerüsteten Gefässen unter Benutzung der Wechselstrommessbrücke "Philoscop" von Philips (Frequenz 1 000) ausgeführt. Die Widerstandskapazität der Gefässe wurde mit 0,01 *M* Kaliumchloridlösung bestimmt. Die Messungen erfolgten bei 25,00° C; die Temperatur des Thermostaten liess sich mit einer Genauigkeit von 0,01° regulieren. Das Thermometer wurde mit einem Standardthermometer verglichen.

Von jeder Oxycarbonsäure wurde durch Lösen einer gewogenen Menge der Säure in Wasser in einer Messflasche eine Stammlösung bereitet. Aus analysenreiner Borsäure wurde eine 1/2 *M* wässrige Lösung hergestellt. Von jeder Stammlösung wurden durch Pipettieren und Verdünnen mit Wasser oder mit der 1/2 *M* Borsäurelösung zwei Verdünnungsreihen hergestellt, eine wässrige und eine in bezug auf die Borsäure 1/4-molare. Das Leitvermögen der verschiedenen Lösungen ein und derselben Oxysäure wurde in einer Folge in demselben Gefäss gemessen, das nach jeder Messung mehrmals mit reinem Wasser und analysenreinem Aceton ausgespült und danach getrocknet wurde. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1–4 zusammengefasst.

Die Ultrarot-Absorptionsspektren

Die Ultrarot-Absorptionsspektren wurden mit einem automatischen Spektrometer (Perkin-Elmer Modell 12 C) aufgenommen. Prisma und Fenster bestanden aus Natriumchlorid. Der Apparat war in einem Zimmer aufgestellt, dessen Temperatur bei 20° \pm 1° gehalten wurde und in welchem die relative Feuchtigkeit der Luft zwischen 20 und 45 % variierte. Die Schlitzweite wurde konstant (etwa 0,02 mm) gehalten. Die Schichtdicke der Natriumchloridzelle betrug etwa 0,1 mm und die der Quarzelle 10,03 mm. Die erhaltenen Ultrarot-Absorptionsspektren sind im Wellenlängenbereich von 2,5–3,5 μ in Abb. 1–8 wiedergegeben. In diesen findet man die 2,7 μ -Absorption der Atmosphäre. In jeder Abbildung ist ausser den Spektren der verschieden konzentrierten Lösungen oben auch das Spektrum des Lösungsmittels wiedergegeben. Die Wellenlängen der schärfen Absorptionsmaxima in diesem Bereich waren mit einer Genauigkeit von < 14 cm⁻¹ messbar. Über die Kalibrierung des Apparats und die Reproduzierbarkeit der Absorptionskurven ist bereits früher berichtet worden^{4b}. In dem hier untersuchten Spektrumbereich ist leider das Trennungvermögen des NaCl-Prismas am schlechtesten. Weil jedoch zwischen den Spektren der entsprechenden *cis*- und *trans*-Verbindungen durchgehend qualitative Unterschiede vorkommen, mag aus diesem Umstand kein Nachteil erwachsen sein (man vergleiche auch die Bandenbreite der 2,7 μ -Absorptionen der Atmosphäre mit den O–H-Bindungsabsorptionen der untersuchten Stoffe). In den Begleittabellen 5–10 der Abbildungen 1–8 sind angegeben die aus den Kurven ermittelten Werte für *P* und *P*₀ sowie der aus der Gleichung (5) berechnete Wert für *k*. In der Gleichung (5) bedeuten *P*₀ die vom reinen Lösungsmittel, *P* die von einer Lösung durchgelassene Strahlung, deren Oxysäurekonzentration gleich *c* Mol · l⁻¹ ist; *k* = *a* · *b*, wobei *a* den molaren Extinktionskoeffizienten, und *b* die Schichtdicke der Probe in der Zelle bezeichnen.

$$\log_{10} \frac{P}{P_0} = -k \cdot c \quad (5)$$

* Die Eigenschaften der erwähnten Ester werden demnächst von Avela in einer anderen Arbeit beschrieben.

Da bei den 1—1/32 molaren Lösungen jedesmal dieselbe Zelle benutzt wurde, deren Dicke nicht genau bekannt war, wurde k anstelle des molaren Extinktionskoeffizienten berechnet. Dieselbe Berechnungsweise wurde auch beim Gebrauch einer 1 cm-Zelle benutzt. In der Tabelle 11 sind ausserdem die Wellenlängen der Maximalabsorptionen der Absorptionsbanden der freien und der durch eine Wasserstoffbrücke gebundenen O—H- und O—H ← O-Bindungen für die untersuchten Verbindungen wiedergegeben. Von den Faktoren, die die Messung der in den Tabellen angegebenen P - und P_0 -Werte und die Messungsgenauigkeit derselben beeinflussen, möge folgendes angeführt werden: Die in der Stabilität des Röhrenverstärkers während der Messungsdauer sowie in der Linearität derselben festgestellten Fehler verblieben unter $\pm 0,5$ % der gesamten Skala des »Recorders«. Wegen der Dämpfung der Apparatur findet der Stift des Recorders nicht Zeit, die Absorptionsbanden bis zu deren richtigen Tiefe auf das Papier zu übertragen, sondern man erhält je nach der Stärke der betreffenden Bande mehr oder weniger zu hohe P -Werte. Beim P/P_0 -Wert von etwa 0,5 belief sich der hierdurch hervorgerufene Fehler auf + 1 % der ganzen Skala. Den grössten durch die Apparatur bedingten Fehler verursacht die Intensitätsschwankung der Lichtquelle, die wiederum ihrerseits wahrscheinlich zur Hauptsache durch die Temperaturschwankungen des zur Kühlung benutzten Leitungswassers verursacht wurde. (Bei den Kontrollversuchen konnte in einem der unbefriedigendsten Fälle bei fester Einstellung auf eine bestimmte Wellenlänge während drei Stunden eine offensichtlich auf Temperaturerniedrigung des Kühlwassers zurückzuführende gleichmässige Abnahme von P_0 um etwa 5 % festgestellt werden. — Die Aufnahme der Spektren erforderte durchschnittlich eine Stunde je Lösungsreihe.) Die Lösungen wurden so bereitet, dass man von dem zu untersuchenden Stoff durch Wägen in einer 5 ml-Messflasche und Auffüllen mit dem Lösungsmittel bis zur Marke bei 20,0° eine Stammlösung bereitete. Aus dieser und demselben Lösungsmittel wurde dann mit Hilfe derselben 2 ml-Pipette die abgestufte Verdünnungsreihe hergestellt. Die Konzentrationen der Lösungen sind daraufhin berechnet worden und wurden nicht durch Bestimmungen nachgeprüft.

ERGEBNISSE

Leitvermögen. Aus den Tabellen 1—4 ist ersichtlich, dass von den 5-Oxycamphersäuren das elektrische Leitvermögen der *cis*-Form bedeutend grösser als das der *trans*-Form ist. Bei den 5-Oxyisofenchosäuren ist dieser Unterschied geringer.

Tabelle 1. Elektrisches Leitvermögen der racemischen 5-Oxycamphersäure der Borneolreihe in Wasser. Stammlösung 1/16 M. Widerstandskapazität des Gefässes 0,466; Wasser κ^{25} $2,59 \cdot 10^{-6}$ Ohm $^{-1}$; 1/4 M Borsäure-Wasserlösung κ^{25} $12,9 \cdot 10^{-6}$ Ohm $^{-1}$.

Oxysäurekonz. der Lösung, Mol · l $^{-1}$	Lösungsmittel			
	Wasser		1/4 M Borsäure	
	Widerstand der Lösung, Ohm	Spezifisches Leitvermögen der Lösung, $\kappa \cdot 10^4$ Ohm $^{-1}$	Widerstand der Lösung, Ohm	Spezifisches Leitvermögen der Lösung, $\kappa \cdot 10^4$ Ohm $^{-1}$
1/32	680	6,85	184	25,32
1/64	980	4,75	351	13,27
1/128	1 420	3,28	635	7,34
1/256	2 010	2,32	1 150	4,05
1/512	2 910	1,60	1 890	2,46
1/1 024	4 350	1,07	3 050	1,53

Tabelle 2. Elektrisches Leitvermögen der racemischen 5-Oxycamphersäure der Isoborneolreihe in Wasser. Stammlösung 1/8 M. Widerstandskapazität des Gefäßes 0,466; Wasser κ^{25} $2,59 \cdot 10^{-6}$ Ohm $^{-1}$; 1/4 M Borsäure-Wasserlösung κ^{25} $12,9 \cdot 10^{-6}$ Ohm $^{-1}$.

Oxysäurekonz. der Lösung, Mol \cdot l $^{-1}$	Lösungsmittel			
	Wasser		1/4 M Borsäure	
	Widerstand der Lösung, Ohm	Spezifisches Leitvermögen der Lösung, $\kappa \cdot 10^4$ Ohm $^{-1}$	Widerstand der Lösung, Ohm	Spezifisches Leitvermögen der Lösung, $\kappa \cdot 10^4$ Ohm $^{-1}$
1/16	880	5,29	900	5,18
1/32	1 260	3,70	1 290	3,61
1/64	1 740	2,68	1 760	2,65
1/128	—	—	—	—
1/256	3 510	1,33	3 510	1,33

Tabelle 3. Elektrisches Leitvermögen der 5-Oxyisofenchosäure der D-a-Fencholreihe in Wasser a) "Schmp." 147°, b) Schmp. 164°. Stammlösungen (a und b) 1/8 M. Widerstandskapazität des Gefäßes 0,466; Wasser κ^{25} $3,53 \cdot 10^{-6}$ Ohm $^{-1}$, 1/4 M Borsäure-Wasserlösung κ^{25} $14,4 \cdot 10^{-6}$ Ohm $^{-1}$.

Oxysäurekonz. der Lösung, Mol \cdot l $^{-1}$	Lösungsmittel			
	Wasser		1/4 M Borsäure	
	Widerstand der Lösung, Ohm	Spezifisches Leitvermögen der Lösung, $\kappa \cdot 10^4$ Ohm $^{-1}$	Widerstand der Lösung, Ohm	Spezifisches Leitvermögen der Lösung, $\kappa \cdot 10^4$ Ohm $^{-1}$
a)				
1/16	448	10,40	402	11,59
1/32	620	7,52	580	8,04
1/64	880	5,30	845	5,44
1/128	1 280	3,63	1 270	3,67
1/256	1 830	2,55	1 830	2,55
1/512	2 600	1,77	2 590	1,78
1/1 024	3 860	1,19	3 800	1,21
b)				
1/16	449	10,38	404	11,53
1/32	630	7,38	585	7,97
1/64	890	5,24	860	5,42
1/128	1 300	3,59	1 280	3,64
1/256	1 840	2,53	1 830	2,55
1/512	2 700	1,73	2 660	1,75
1/1 024	3 870	1,19	3 810	1,21

Zusatz von Borsäure bedingt bei der 5-Oxycamphersäure der Borneolreihe eine sehr beträchtliche Steigerung des Leitvermögens (1/64 M, Δ $842 \cdot 10^{-6}$ Ohm $^{-1}$), die von derselben Größenordnung ist, wie die von Böseken, Slooff

Tabelle 4. Elektrisches Leitvermögen der 5-Oxyisofenchosäure der L- β -Fencholreihe in Wasser. Stammlösung 1/16 M. Widerstandskapazität des Gefässes 0,340; Wasser κ^{25} $4,60 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1}$; 1/4 M Borsäure-Wasserlösung κ^{25} $10,8 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1}$.

Oxysäurekonz. der Lösung, Mol · l ⁻¹	Lösungsmittel			
	Wasser		1/4 M Borsäure	
	Widerstand der Lösung, Ohm	Spezifisches Leitvermögen der Lösung, $\kappa \cdot 10^4 \text{ Ohm}^{-1}$	Widerstand der Lösung, Ohm	Spezifisches Leitvermögen der Lösung $\kappa \cdot 10^4 \text{ Ohm}^{-1}$
1/16	420	8,10	—	—
1/32	580	5,86	605	5,62
1/64	830	4,10	870	3,91
1/128	1 250	2,72	1 290	2,64
1/256	1 800	1,89	1 830	1,86
1/512	2 600	1,31	2 670	1,27
1/1 024	3 900	0,87	4 080	0,83
0.000089	21 300	0,156	—	—

und Lutgerhorst² bei der *cis*-Borneol-3-carbonsäure gefundene (1/64 M, Δ $530 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1}$) *. Bei der 5-Oxycampfersäure der Isorneolreihe führt der Borsäurezusatz zu einer geringen Abnahme des Leitvermögens.

Das Leitvermögen der 5-Oxyisofenchosäure der α -Fencholreihe ist in 1/4 M Borsäurelösung deutlich, obwohl nur wenig grösser als in Wasser, dagegen ist es bei der entsprechenden Säure in der α -Fencholreihe in der Borsäurelösung etwas geringer als in Wasser. Die bei der *cis*-Form wahrnehmbare Steigerung des Leitvermögens (1/16 M, Δ $106 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1}$) ist jetzt von der gleichen Grössenordnung wie diejenige, die von Böeseken, Slooff, Hoeffelman und Hirsch⁵ für die *cis*-2-Oxycyclopentancarbonsäure gefunden wurde (1/8 M, Δ $96 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1}$). Aus dieser letztgenannten Verbindung haben die erwähnten Autoren eine Acetonverbindung und ein Chloralid dargestellt, und es darf demnach die *cis*-Konfiguration der Verbindung als erwiesen gelten. — Die bedeutenden Unterschiede in der Gleichgewichtskonstante der komplexen Borsäureverbindung, wiedergegeben durch das Leitvermögen in der Borsäurelösung, können sterisch bedingt sein. Als mit der Gleichgewichtseinstellung konkurrierende Reaktion dürfte Chelatbildung auftreten. Sterische Umstände, u.a. die abschirmende Wirkung der Methylgruppen bei der *cis*-Borneol-3-carbonsäure und der 5-Oxycampfersäure der Borneolreihe, dürften im Vergleich mit der 5-Oxyisofenchosäure der α -Fencholreihe und der *cis*-2-Oxycyclopentancarbonsäure auf die Gleichgewichtskonstante der Chelatbildung herabsetzend einwirken. Der *cis*-Borneol-3-carbonsäure-methylester und der 5-Oxycampfersäure-dimethylester der Borneolreihe besitzen, nach dem Ultrarot-Absorptionsspektrum zu schliessen, in Tetrachlormethanolung mehr freie (nicht durch eine Wasserstoffbrücke gebundene) O—H-Bindungen als der 5-Oxyisofenchosäure-dimethylester der α -Fencholreihe unter gleichen Bedingungen.

* Diese Autoren benutzten in ihren Arbeiten $\frac{1}{2}$ M Borsäurelösungen.

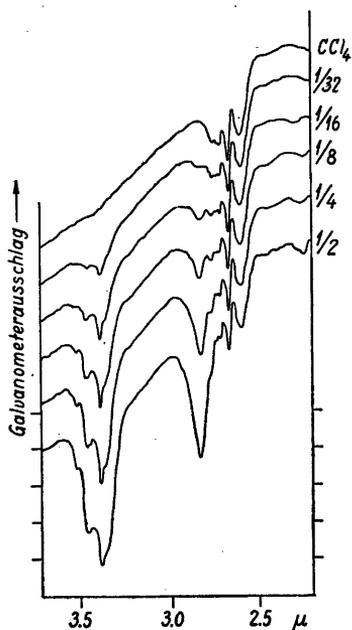


Abb. 1. Rac. 5-Oxycampfersäure-dimethylester der Borneolreihe. Ultrarot-Absorptionsspektren von $1/2$ – $1/32$ -molaren CCl_4 -Lösungen (Tab. 5).

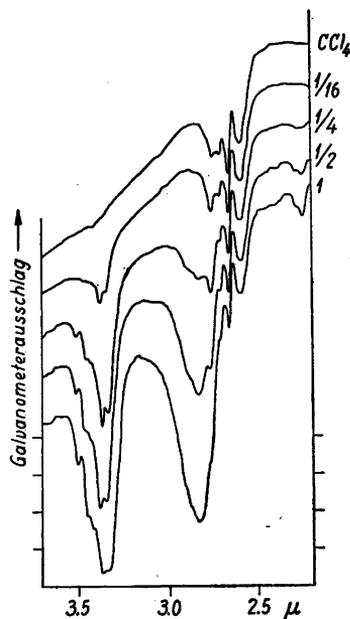


Abb. 2. Rac. 5-Oxycampfersäure-dimethylester der Isoborneolreihe. Ultrarot-Absorptionsspektren von 1 – $1/16$ -molaren CCl_4 -Lösungen (Tab. 6).

Die in Wasser und in Borsäurelösung ausgeführten Leitvermögenmessungen stützen die oben geäußerte Auffassung über *cis*- und *trans*-Konfigurationen der in Rede stehenden Verbindungen.

Die Ultrarot-Absorptionsspektren. Aus den Abbildungen 5, 7, 1 und 3 und den anschließenden Tabellen 9, 5 und 7 kann festgestellt werden, dass in den Ultrarot-Absorptionsspektren der (1 – $1/32$ *M*) Tetrachlormethanolösungen von *cis*-Borneol-3-carbonsäure-methylester (bei dieser Verbindung auch in $1/100$ – $1/3$ 200 *M* Lösungen), 5-Oxycampfersäure-dimethylester der Borneolreihe und 5-Oxyisofenchosäure der α -Fencholreihe bei $3\,476\text{ cm}^{-1}$, beziehungsweise bei $3\,525\text{ cm}^{-1}$ und $3\,468\text{ cm}^{-1}$ eine verhältnismässig scharfe Absorptionsbande der durch eine Wasserstoffbrücke gebundenen O–H-Bindung vorkommt. Bei allen diesen Verbindungen hält sich der bei der Maximalabsorption der betreffenden Bande berechnete *k*-Wert im geprüften Konzentrationsbereich innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Dies bedeutet, dass die relative Menge der durch eine Wasserstoffbrücke gebundenen O–H-Bindungen konstant bleibt, was als Beweis für eintretende Chelatbildung und zugleich für die *cis*-Konfiguration der Verbindungen gedeutet wurde. Bei sämtlichen obengenannten Verbindungen findet man bei $3\,616\text{ cm}^{-1}$, beziehungsweise bei $3\,602\text{ cm}^{-1}$ und $3\,610\text{ cm}^{-1}$ eine sehr schwache Absorptionsbande der freien O–H-Bindung; diese ist beim 5-Oxyisofenchosäure-dimethylester der α -Fencholreihe schwä-

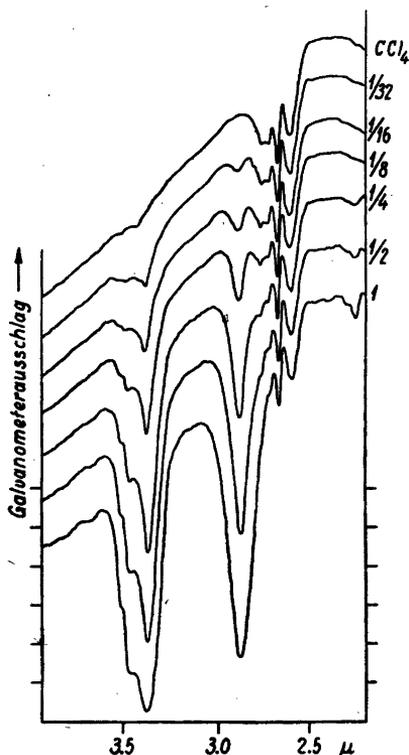


Abb. 3. 5-Oxyisofenchosäure-dimethylester der D- α -Fencholreihe. Ultrarot-Absorptionsspektren von 1—1/32-molaren CCl_4 -Lösungen (Tab. 7).

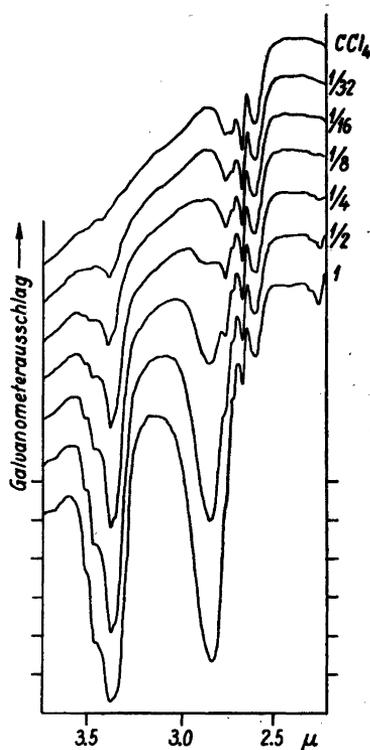


Abb. 4. 5-Oxyisofenchosäure-dimethylester der L- β -Fencholreihe. Ultrarot-Absorptionsspektren von 1—1/32-molaren CCl_4 -Lösungen (Tab. 8).

cher ausgebildet als bei den beiden anderen. Die relativ geringe Absorption und die gegenseitige Überdeckung derselben mit der Absorptionsbande der gebundenen O—H-Bindung haben es unmöglich gemacht, die Konstanz von k bei der Maximalabsorption dieser Bande festzustellen.

Tabelle 5. Racemischer 5-Oxycamphersäure-dimethylester der Borneolreihe. Transmission in Tetrachlormethanlösungen bei der Maximalabsorption ($3\,525\text{ cm}^{-1}$) der Absorptionsbande der gebundenen O—H-Bindung, berechnet auf Grund der Kurven in Abb. 1.

Konzentration $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$\log_{10} \frac{P}{P_0}$	k $1 \cdot \text{Mol}^{-1}$
1/2	0,671 —1	0,66
1/4	0,840 —1	0,64
1/8	0,919 —1	0,65
1/16	0,960 —1	0,64
1/32	0,980 —1	0,64
Mittel		0,65

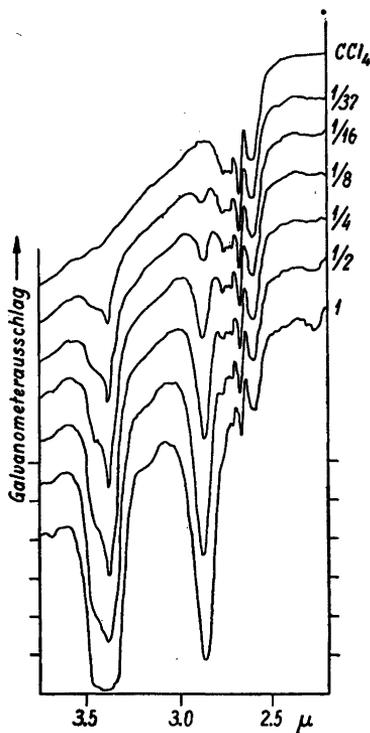


Abb. 5. *cis*-Borneol-3-carbonsäure-methylester. Ultrarot-Absorptionsspektren von 1—1/32-molaren CCl_4 -Lösungen (Tab. 9).

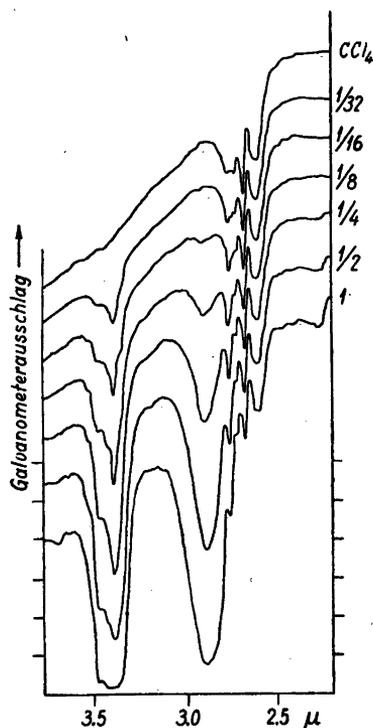


Abb. 6. *trans*-Borneol-3-carbonsäure-methylester. Ultrarot-Absorptionsspektren von 1—1/32-molaren CCl_4 -Lösungen (Tab. 10).

In den Ultrarot-Absorptionsspektren der 1—1/32 *M* Tetrachlormethanolösungen von *trans*-Borneol-3-carbonsäure-Methylester, 5-Oxycamphersäure-dimethylester der Isoborneolreihe und 5-Oxyisofenchosäure-dimethylester der β -Fencholreihe (bei der ersteren Verbindung auch in 1/100—1/3 200 *M* Lösungen) begegnet man der Absorptionsbande der durch eine Was-

Tabelle 6. Racemischer 5-Oxycamphersäure-dimethylester der Isoborneolreihe. Transmission in Tetrachlormethanolösungen bei der Maximalabsorption der Absorptionsbanden der gebundenen ($3\,563\text{ cm}^{-1}$) und der freien O—H-Bindung ($3\,608\text{ cm}^{-1}$), berechnet auf Grund der Kurven in Abb. 2.

Konzentration $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$	O—H gebunden		O—H frei	
	$\log_{10} \frac{P}{P_0}$	k $\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1}$	$\log_{10} \frac{P}{P_0}$	k $\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1}$
1	0,330 —1	0,67	0,681 —1	0,32
1/2	0,699 —1	0,60	0,810 —1	0,38
1/4	0,871 —1	0,52	0,890 —1	0,44
1/16	0,984 —1	0,26	0,970 —1	0,48

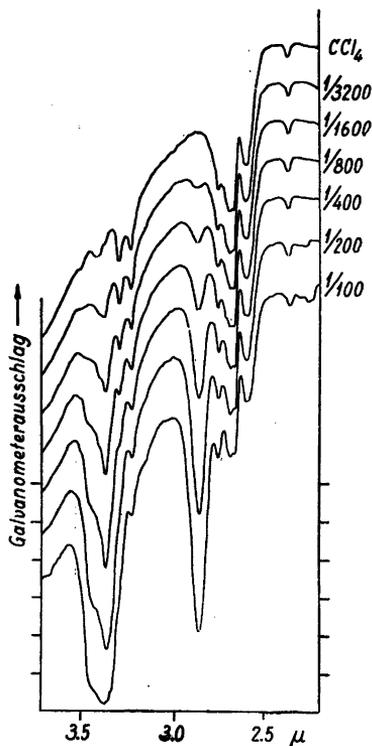


Abb. 7. *cis*-Borneol-3-carbonsäure-methylester. Ultrarot-Absorptionsspektren von 1/100–1/3 200-molaren CCl_4 -Lösungen (Tab. 9).

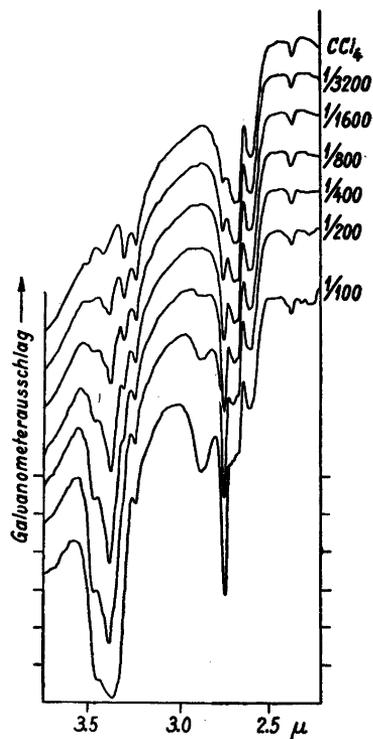


Abb. 8. *trans*-Borneol-3-carbonsäure-methylester. Ultrarot-Absorptionsspektren von 1/100–1/3 200-molaren CCl_4 -Lösungen (Tab. 10).

Tabelle 7. 5-Oxyisofenchosäure-dimethylester der D- α -Fencholreihe. Transmission in Tetrachlormethanlösungen bei der Maximalabsorption der Absorptionsbande der gebundenen O–H-Bindung ($3\,468\text{ cm}^{-1}$), berechnet auf Grund der Kurven in Abb. 3.

Konzentration, $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$\log_{10} \frac{P}{P_0}$	k $1 \cdot \text{Mol}^{-1}$
1	0,233 –1	0,77
1/2	0,595 –1	0,81
1/4	0,786 –1	0,86
1/8	0,903 –1	0,78
1/16	0,950 –1	0,77
1/32	0,976 –1	0,77
Mittel		0,80

Tabelle 8. 5-Oxyisofenchosäure-dimethylester der L- β -Fencholreihe. Transmission in Tetrachlormethanolösungen bei der Maximalabsorption der Absorptionsbanden der gebundenen ($3\,506\text{ cm}^{-1}$) und der freien O—H-Bindung ($3\,636\text{ cm}^{-1}$), berechnet auf Grund der Kurven in Abb. 4.

Konzentration Mol \cdot l $^{-1}$	O—H gebunden		O—H frei	
	$\log_{10} \frac{P}{P_0}$	k l \cdot Mol $^{-1}$	$\log_{10} \frac{P}{P_0}$	k l \cdot Mol $^{-1}$
1	0,144 —1	0,86	0,776 —1	0,22
1/2	0,610 —1	0,78	0,873 —1	0,26
1/4	0,861 —1	0,65	0,935 —1	0,26
1/8	0,950 —1	0,40	0,965 —1	0,27
1/16	0,984 —1	0,26	0,978 —1	0,36
1/32	0,996 —1	0,14	0,988 —1	0,39

serstoffbrücke gebundenen O—H-Bindung bei $3\,453\text{ cm}^{-1}$, beziehungsweise bei $3\,513\text{ cm}^{-1}$ und $3\,506\text{ cm}^{-1}$ (Abb. 6, 8, 2 und 4 nebst anschliessenden Tabellen 10, 6 und 8). Sie ist hier etwas breiter als bei den obenbeschriebenen *cis*-Verbindungen. Bei zunehmender Verdünnung der Lösung verbleibt der bei der Maximalabsorption berechnete Wert für k nicht konstant, sondern sinkt beträchtlich. Dementsprechend erfährt die Absorptionsbande der freien O—H-Bindung ($3\,623\text{ cm}^{-1}$, $3\,608\text{ cm}^{-1}$ und $3\,636\text{ cm}^{-1}$) bei sinkender Konzentration der Lösung eine relative Zunahme. Dieselben Ursachen wie vorhin bei den entsprechenden *cis*-Verbindungen, erschweren die Bestimmung von k bei der

Tabelle 9. *Cis*-Borneol-3-carbonsäure-methylester. Transmission in Tetrachlormethanolösungen bei der Maximalabsorption der Absorptionsbande der gebundenen O—H-Bindung ($3\,476\text{ cm}^{-1}$), berechnet auf Grund der Kurven in Abb. 5 und 7.

Konzentration Mol \cdot l $^{-1}$	$\log_{10} \frac{P}{P_0}$	k l \cdot Mol $^{-1}$
0,1 mm Natriumchloridzelle		
1	0,035 —1	0,96
1/2	0,486 —1	1,03
1/4	0,743 —1	1,03
1/8	0,877 —1	0,98
1/16	0,938 —1	0,99
1/32	0,970 —1	0,96
	Mittel	0,99
10,03 mm Quarzzelle		
1/100	0,340 —1	66,0
1/200	0,657 —1	68,1
1/400	0,830 —1	68,0
1/800	0,912 —1	70,4
1/1 600	0,955 —1	72,0
1/3 200	0,979 —1	68,8
	Mittel	69,0

Tabelle 10. *Trans*-Borneol-3-carbonsäure-methylester. Transmission in Tetrachlormethanolösungen bei der Maximalabsorption der Absorptionsbanden der gebundenen (3 453 cm^{-1}) und der freien (3 623 cm^{-1}) O—H-Bindung, berechnet auf Grund der Kurven in Abb. 6 und 8.

Konzentration Mol · l ⁻¹	O—H gebunden		O—H frei	
	$\log_{10} \frac{P}{P_0}$	k l · Mol ⁻¹	$\log_{10} \frac{P}{P_0}$	k l · Mol ⁻¹
0,1 mm Natriumchloridzelle				
1	0,956 — 2	1,04	0,794 — 1	0,21
1/2	0,499 — 1	1,02	0,863 — 1	0,27
1/4	0,780 — 1	0,88	0,920 — 1	0,32
1/8	0,910 — 1	0,72	0,941 — 1	0,47
1/16	0,965 — 1	0,56	0,972 — 1	0,45
1/32	0,989 — 1	0,35	0,985 — 1	0,48
10,03 mm Quarzszelle				
1/100	0,817 — 1	18,3	0,507 — 1	49,3
1/200	0,939 — 1	12,3	0,725 — 1	55,0
1/400	0,975 — 1	10,1	0,859 — 1	56,4
1/800	0,988 — 1	9,5	0,925 — 1	60,0
1/1 600	0,9953 — 1	7,5	0,975 — 1	70,4
1/3 200	0,9977 — 1	7,5		81,5

Tabelle 11. Übersicht über die Absorptionsmaxima der Alkohol-O—H- und O ← H—O-Bindungen bei den untersuchten Isomerenpaaren in verschiedenen Lösungsmitteln, in cm^{-1} .

Verbindung	Lösungsmittel	O—H frei	O—H gebunden
Rac. 5-Oxyisofenchosäure-dimethylester	CCl ₄	3 610	3 468
5-Oxyisofenchosäure-dimethylester der D- α -Fencholreihe	„	3 610	3 468
Rac. 5-Oxyisofenchosäure-dimethylester	Paraffinölpaste	3 610	3 454
5-Oxyisofenchosäure-dimethylester der D- α -Fencholreihe	„	3 610	3 435
5-Oxyisofenchosäure-dimethylester der L- β -Fencholreihe	CCl ₄	3 636	3 506
5-Oxyisofenchosäure-dimethylester der D- α -Fencholreihe	Dioxan	— *	3 441
5-Oxyisofenchosäure der L- α -Fencholreihe	„	— *	3 435
5-Oxyisofenchosäure der L- β -Fencholreihe	„	— *	3 453
Rac. 5-Oxycampfersäure-dimethylester der Borneolreihe	CCl ₄	3 602	3 525
Rac. 5-Oxycampfersäure-dimethylester der Isoborneolreihe	„	3 608	3 513
<i>cis</i> -Borneol-3-carbonsäure-methylester	„	3 616	3 476
<i>trans</i> -Borneol-3-carbonsäure-methylester	„	3 623	3 453
D- α -Fenchol	„	3 623	3 484
<i>n</i> -Propanol	„	3 621	3 311
<i>n</i> -Propanol	Dioxan	— *	3 497

* Ermittlung unmöglich wegen der starken Absorption des Lösungsmittels.

Maximalabsorption dieser Bande. Lässt man die gegenseitige Überdeckung der Banden unberücksichtigt, so wächst der für k berechnete Wert bei zunehmender Verdünnung. (Bei den *cis*- und *trans*-Formen einer Verbindung sind die bei der Maximalabsorption der durch eine Wasserstoffbrücke gebundenen O—H-Bindung berechneten k Werte in 1 *M* Lösungen praktisch gleich gross). Die parallel mit der Konzentration stattfindende Abnahme von k bedeutet, dass die relative Konzentration der durch eine O—H-Bindung gebundenen Hydroxylgruppen bei abnehmender absoluter Konzentration der Oxysäureester sinkt, was, wie eingangs dargetan wurde, eine Folge der Einstellung des Assoziationsgleichgewichts sein kann.

Die oben angeführten, einerseits für die *cis*- und andererseits für die *trans*-Formen eindeutigen Resultate erweisen, dass es bei den *cis*-Formen der β -Oxycarbonsäureester der Cyclopentanreihe zu einer starken Chelatbildung kommt, sowie dass sich deren Nachweis mit Hilfe der Ultrarot-Absorption der O—H-Bindung zur Klärung der *cis-trans*-Konfiguration der erwähnten Verbindungen verwenden lässt. Weil sich die *endo-exo*-Isomerieverhältnisse der meisten bicyclischen Terpenalkohole von der *cis-trans*-Isomerie einiger α -Oxycarbonsäuren der Cyclopentanreihe ableiten lassen^{3,4}, kommt diesem Ergebnis eine allgemeinere Bedeutung in der Terpenchemie zu.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Ein Verfahren zur Klärung der *cis-trans*-Isomerieverhältnisse der β -Oxycarbonsäureester der Cyclopentanreihe mit Hilfe der OH-Absorptionsbanden der Ultrarot-Absorptionsspektren wird beschrieben.

2. Die Einwirkung zugesetzter Borsäure auf das elektrische Leitvermögen der wässrigen Lösungen von 5-Oxycampfersäuren der Borneol- und Isoborneolreihe sowie 5-Oxyisofenchosäuren der α - und β -Fencholreihe wurde untersucht. Die Ergebnisse bestätigen die früher auf rein chemischem Wege gewonnene Auffassung von der sterischen Konfiguration der erwähnten Verbindungen.

LITERATUR

1. Bredt, J. *Ann.* 366 (1909) 1.
2. Böeseken, J., Slooff, G., und Lutgerhorst, A. G. *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* 34 (1931) 932.
3. a) Toivonen, N. J., Niininen (Tommila), S., Eskola, S., Lång (Loukamo), S., Turunen, E. und Tuhkanen, A. *Acta Chem. Scand.* 2 (1948) 597.
b) Toivonen, N. J. *Sjätte Nordiska Kemistmötet*, Lund 1947, S. 276.
c) Toivonen, N. J. und Halonen, A. *Suomen Kemistilehti* B 19 (1946) 1.
d) Toivonen, N. J., Hirsjärvi, P., Melaja, A., Kainulainen, A., Halonen, A. und Pulkkinen, E. *Acta Chem. Scand.* 3 (1949) 991.
e) vgl. Asahina, Y., Ishidate, M. und Tukamoto, T. *Ber.* 69 (1936) 355.
4. a) Toivonen, N. J., Hirsjärvi, P. und Pulkkinen, E. *Unveröffentlichte Versuche*.
b) Hirsjärvi, P. *Ann. Acad. Sci. Fennicæ. Ser. A. II.* 45 (1952) 1.
5. Böeseken, J., Slooff, G., Hoeffelman, J. M. und Hirsch, H. E. *Rec. trav. chim.* 52 (1933) 881.
6. Wallach, O. *Ann.* 302 (1898) 371.

Eingegangen am 24. September 1953.