

KURT HEYNS, HORST GOTTSCHALCK und HANS PAULSEN

Über katalytische Oxydationen, XVIII<sup>1)</sup>

**Katalytische Oxydation der Kondurite  
(1.2.3.4-Tetrahydroxy-cyclohexene) zu Dehydro-konduriten  
(1-Oxo-2.3.4-trihydroxy-cyclohexene)**

Aus dem Chemischen Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg

(Eingegangen am 4. Mai 1962)

Die sechs stereoisomeren, in der Halbsesselform vorliegenden Kondurite (Cyclohexentetrole) lassen sich unter sehr milden Bedingungen in wäßriger Lösung mit Sauerstoff bei Gegenwart eines Platinkatalysators dehydrieren. In allen Fällen reagiert spezifisch eine allylständige Hydroxylgruppe unter Bildung der Monoketone. Quasixiaxiale Hydroxylgruppen werden vor quasiäquatorialen selektiv dehydriert. Bei Abwesenheit von quasixialen Hydroxylgruppen wird eine der quasiäquatorialen Hydroxylgruppen oxydiert, wobei diejenige mit vicinaler axialer Gruppe bevorzugt ist vor der mit vicinaler äquatorialer Gruppe. Axiale und äquatoriale Hydroxylgruppen werden unter den angegebenen Bedingungen nicht dehydriert.

Nach den bisherigen Untersuchungen über selektive katalytische Oxydationen an Polyhydroxyverbindungen der Cyclohexanreihe mit Sauerstoff am Platinkontakt greift die Oxydation bevorzugt an axialen Hydroxylgruppen an<sup>2)</sup>. Äquatoriale OH-Gruppen werden nicht angegriffen; so bleibt die Oxydation z. B. beim *myo*-Inosit und beim Carbobenzoxy-*myo*-inosamin mit je einer axialen Hydroxylgruppe auf der Stufe des Monoketons stehen<sup>3)</sup>. Liegen mehrere axiale OH-Gruppen im Molekül vor, so wird nur eine davon oxydiert<sup>4)</sup>. Bei unsymmetrischer Anordnung mehrerer axialer Hydroxylgruppen erfolgt selektive Oxydation einer bestimmten axialen Hydroxylgruppe<sup>4)</sup>.

Shikimisäure läßt sich als Derivat des Cyclohexens unter Dehydrierung der quasi-axialen Hydroxylgruppe unter besonders milden Bedingungen in 5-Dehydro-shikimisäure überführen, ohne daß die Doppelbindung angegriffen wird<sup>5)</sup>. Dieser Befund der äußerst leichten Oxydierbarkeit der Shikimisäure veranlaßte uns, das Verfahren der katalytischen Oxydation auf die in den isomeren Konduriten vorliegenden Tetrahydroxycyclohexenverbindungen zu übertragen. Bei Betrachtungen über die Selektivität der katalytischen Oxydation der Polyhydroxyverbindungen der Cyclohexanreihe ist, wie bei der Cyclohexanreihe, die Conformationsanalyse von erheblicher Bedeutung.

<sup>1)</sup> XVII. Mittell.: K. HEYNS und J. LENZ, *Angew. Chem.* **73**, 299 [1961].

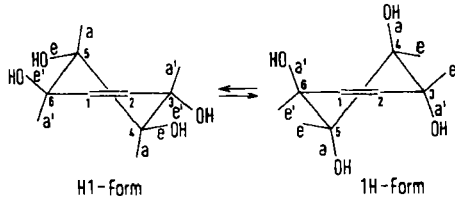
<sup>2)</sup> K. HEYNS und H. PAULSEN, *Angew. Chem.* **69**, 600 [1957]; *Neuere Methoden der organ. Chemie*, Bd. II, S. 208, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960 und *Advances Carbohydrate Chemistry* (im Druck).

<sup>3)</sup> K. HEYNS und H. PAULSEN, *Chem. Ber.* **86**, 833 [1953]; **89**, 1152 [1956].

<sup>4)</sup> G. G. POST und L. ANDERSON, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 471 [1962].

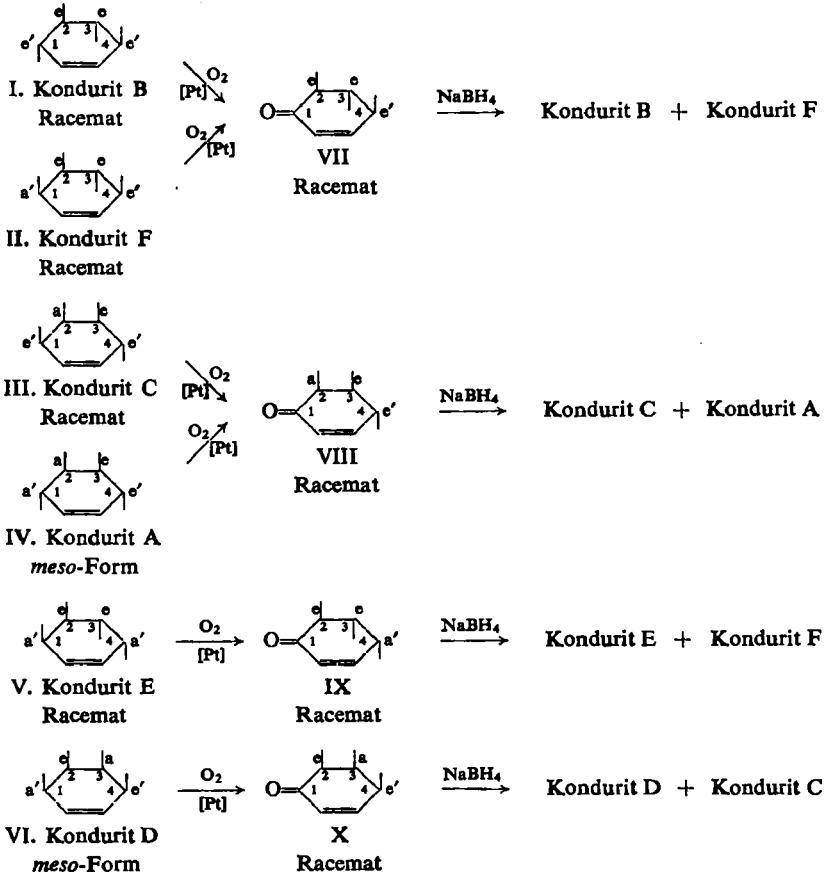
<sup>5)</sup> K. HEYNS und H. GOTTSCHALCK, *Chem. Ber.* **94**, 343 [1961].

Eine hierfür erforderliche Erörterung der Conformationsverhältnisse ergibt, daß die Kondurite als Verbindungen der Cyclohexenreihe in der stabileren Form eines Halbsessels vorliegen: vier der sechs Ringkohlenstoffatome liegen in einer Ebene, während zwei (benachbarte) C-Atome aus dieser Ebene herausragen<sup>6)</sup> (s. Abbild. 1). Bei der Halbsesselform sind grund-



Abbild. 1. Halbsesselconformationen von Cyclohexentetrol-(1.3/2.4) (Kondurit B) (I)

sätzlich zwei räumliche Einstellungen möglich: die stabilere H1-Form und die weniger stabile 1H-Form, bei der alle äquatorialen bzw. quasiäquatorialen Substituenten zu axialen bzw. quasiaxialen vertauscht werden und umgekehrt. Die zur Doppelbindung benachbart stehenden



<sup>6)</sup> D. H. BARTON, R. C. COOKSON, W. KLYNE und C. W. SCHOPPE, Chem. and Ind. 1954, 21.

sogenannten quasiäquatorialen (e') und quasiauxialen (a') Substituenten unterscheiden sich in ihrer sterischen Lage untereinander erheblich weniger als äquatoriale und axiale Substituenten im Vollsessel. Sie sind jedoch in ihrer Lage keineswegs gleich. Auf Grund einer Röntgenstrukturanalyse des Pentachlorocyclohexens<sup>7)</sup> ergibt sich aus den Atomabständen ein Winkel zwischen den Bindungen der quasiäquatorial-gebundenen Chloratome und der Ringebene von 40° bzw. 43°, der entsprechende Winkel für quasiauxial angeordnete Gruppen errechnet sich hieraus zu 70° bzw. 67°. Es wird sich bei den Konduriten bevorzugt die Form einstellen, bei der die meisten Hydroxylgruppen die äquatoriale bzw. die quasiäquatoriale Lage einnehmen. Beim Cyclohexentetrol-(1.3/2.4) (Kondurit B) (I) haben die vier Hydroxylgruppen alle äquatoriale bzw. quasiäquatoriale Lage. Im Cyclohexentetrol-(1.2.4/3) (Kondurit F) (II) ist eine der OH-Gruppen quasiauxial angeordnet, die übrigen haben äquatoriale bzw. quasiäquatoriale Stellung. Cyclohexentetrol-(1.2/3.4) (Kondurit E) (V) hat folgende Conformation: zwei Hydroxylgruppen nehmen die quasiauxiale und zwei die äquatoriale Stellung ein. Von den vier Hydroxylgruppen im Cyclohexentetrol-(1.2.3/4) (Kondurit C) (III) sind zwei quasiäquatorial, eine ist axial und eine äquatorial angeordnet. Beim Cyclohexentetrol-(1.4/2.3) (Kondurit A) (IV) und beim Cyclohexentetrol-(1.2.3.4) (Kondurit D) (VI) werden die H1-Form und die 1H-Form gleiche Stabilität aufweisen, so daß leicht Ring-Konversion erfolgen wird. In diesen Konduriten ist jeweils eine Hydroxylgruppe quasiäquatorial, eine quasiauxial, eine äquatorial und eine axial angeordnet.

Die katalytische Oxydation aller Kondurite ließ sich in verdünnter wäßriger Lösung mit Platin als Katalysator unter Schütteln mit Sauerstoff bei Raumtemperatur durchführen, wobei die Dehydrierung außerordentlich leicht erfolgt. Der zeitliche Verlauf der Oxydation kann mit Hilfe der Papierchromatographie qualitativ und durch Bestimmung des Reduktionswertes der gebildeten Ketoverbindungen<sup>3)</sup> quantitativ verfolgt werden. Als günstigste Oxydationsdauer erwies sich diejenige, bei der etwa die Hälfte der Kondurite umgesetzt wird; sie liegt zwischen 10 Min. beim Kondurit C und 2½ Stdn. beim Kondurit B. Als Reaktionsprodukte wurden in jedem Falle nur Monoketone erhalten. Längere Oxydation hat Zersetzung unter Aufspaltung des Ringes zur Folge. Aus den Oxydationslösungen waren bei Gegenwart von Perchlorsäure bei niedrigen Temperaturen leicht zersetzliche 2.4-Dinitrophenylhydrazone erhältlich, deren IR-Spektren die für die C=N-Doppelbindung charakteristische Bande bei 1615/cm zeigten. Isoliert wurden die Oxydationsprodukte in den meisten Fällen durch Chromatographie an Kohlesäulen. „Dehydro-kondurit D“ kann infolge der geringen Kristallisationstendenz von Kondurit D direkt durch fraktionierte Kristallisation gewonnen werden. Sämtliche Dehydro-kondurite wurden kristallin erhalten.

Die bei der Oxydation von DL-Cyclohexentetrol-(1.3/2.4) (Kondurit B) (I) und DL-Cyclohexentetrol-(1.2.4/3) (Kondurit F) (II) erhaltenen Produkte waren nach IR-Spektren, papierchromatographischem Verhalten und Schmelzpunkten identisch. Beim Vorliegen einer Monoketoverbindung ist Identität nur dann möglich, wenn durch Dehydrierung der Hydroxylgruppe am C-Atom 1 oder 4 beim Kondurit B (I) und der Hydroxylgruppe am C-Atom 1 beim Kondurit F (II) eine *racem.* Verbindung der Konfiguration VII gebildet wird. Zur weiteren Charakterisierung wurde das Oxydationsprodukt mit Natriumborhydrid reduziert. Die gebildeten epimeren Kondurite wurden mit Hilfe der Papierchromatographie identifiziert als Kondurit B (I)

<sup>7)</sup> R. A. PASTERNAK, Acta crystallogr. [London] 4, 316 [1951].

und Kondurit F (II). Damit ist die Konfiguration des Ketons als DL-1-Oxo-cyclohexentriol-(2.4/3) (VII) bewiesen. Beim Kondurit B (I) wird demnach jeweils eine der quasiäquatorialen Hydroxylgruppen oxydativ angegriffen. Da beide Hydroxylgruppen sterisch gleichwertig sind, liefern beide Oxydationsmöglichkeiten das gleiche Monoketon. Die Dehydrierung der quasiäquatorialen Hydroxylgruppen erfolgt schon unter erheblich mildereren Bedingungen als die Oxydation einer axialen Hydroxylgruppe im gesättigten Sechsring. Äquatoriale Hydroxylgruppen im gesättigten Sechsring sind im Gegensatz dazu überhaupt nicht oxydierbar, denn *scyllo*-Inosit, der nur äquatoriale Hydroxylgruppen besitzt, ist gegenüber der katalytischen Oxydation resistent. Beim Kondurit F (II) wird die quasiaxiale Hydroxylgruppe selektiv vor der quasiäquatorialen Hydroxylgruppe und den beiden äquatorialen Hydroxylgruppen dehydriert.

Gleichfalls identisch erwiesen sich die Oxydationsprodukte von DL-Cyclohexentetrol-(1.2.3/4) (Kondurit C) (III) und Cyclohexentetrol-(1.4/2.3) (Kondurit A) (IV), wie durch IR-Spektren, Schmelzpunkte und durch papierchromatographischen Vergleich bewiesen. Dies ist beim Vorliegen einer Monoketoverbindung nur möglich, wenn beim Kondurit A (IV) Dehydrierung der Hydroxylgruppe am C-Atom 1 oder 4 und beim Kondurit C (III) Dehydrierung der Hydroxylgruppe am C-Atom 1 unter Bildung einer Verbindung der Konfiguration VIII erfolgt. Der Beweis für die Struktur des DL-1-Oxo-cyclohexentriols-(2.3/4) (VIII) wurde erbracht durch Reduktion des Ketons mit Natriumborhydrid und papierchromatographische Identifizierung der gebildeten Kondurite als Kondurit C (III) und Kondurit A (IV). Bildung von VIII aus Kondurit C (III) erfolgt durch selektive Dehydrierung derjenigen quasiäquatorialen Hydroxylgruppe, die in Nachbarstellung zur axialen Hydroxylgruppe angeordnet ist. Die quasiäquatoriale Hydroxylgruppe mit vicinaler äquatorialer Gruppe, die äquatoriale und – im Gegensatz zu den Polyhydroxycyclohexanverbindungen – die axiale Hydroxylgruppe werden nicht angegriffen. Bei dem in der *meso*-Form vorliegenden Kondurit A (IV) können die Hydroxylgruppen an den C-Atomen 1 und 4 infolge gleicher Stabilität der HI- und IH-Form und damit leicht erfolgender Ring-Konversion beide jeweils in quasiaxialer Stellung vorliegen. Der oxydative Angriff erfolgt daher gleichmäßig an beiden Hydroxylgruppen, so daß das Racemat gebildet wird. Auch hier ist der Angriff auf die quasiaxiale Hydroxylgruppe gegenüber der axialen bevorzugt.

Aus DL-Cyclohexentetrol-(1.2/3.4) (Kondurit E) (V) wird bei der Oxydation ebenfalls ein Monoketon erhalten. Durch Identifizierung der bei der Natriumborhydrid-Reduktion erhaltenen epimeren Kondurite als Kondurit E (V) und Kondurit F (II) wurde für das Produkt die Konfiguration eines DL-1-Oxo-cyclohexentriols-(2/3.4) (IX) bewiesen. Der dehydrierende Angriff erfolgt selektiv an einer der quasiaxialen Hydroxylgruppen. Da die beiden quasiaxialen Hydroxylgruppen gleichwertig sind, liefern beide Oxydationsmöglichkeiten das gleiche Produkt. Eine Weiteroxydation der zweiten quasiaxialen Hydroxylgruppe zum 1.4-Diketon findet nicht statt.

Cyclohexentetrol-(1.2.3.4) (Kondurit D) (VI) liefert bei der Oxydation das Monoketon DL-1-Oxo-cyclohexentriol-(2.3.4) (X), denn bei der Reduktion mit Natriumborhydrid werden Kondurit D (VI) und Kondurit C (III) gebildet. Kondurit D (VI)

ist eine *meso*-Verbindung; infolge gleicher Stabilität der H1-Form und der 1H-Form und damit leicht eintretender Ring-Konversion können die Hydroxylgruppen an den C-Atomen 1 und 4 beide quasiaxiale Stellung einnehmen. Der dehydrierende Angriff erfolgt jeweils an der quasiaxialen Hydroxylgruppe, so daß die *racem.* Verbindung X entsteht.

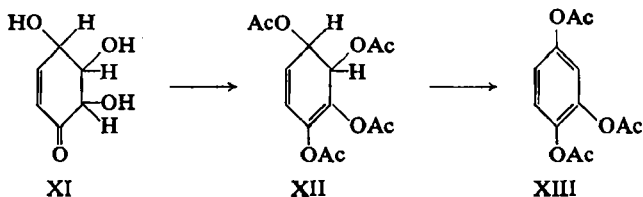
Die IR-Spektren der Dehydro-kondurite bestätigen die oben angegebenen Konstitutionen von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen und zeigen — verglichen mit der Carbonylabsorption in gesättigten Sechsringen — die charakteristischen langwelligen Verschiebungen der C=O-Valenzschwingungen, die für das Vorliegen von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen sprechen („Dehydro-kondurit B“ bzw. „Dehydro-kondurit F“ (VII) 1675/cm, „Dehydro-kondurit A“ bzw. „Dehydro-kondurit C“ (VIII) 1691/cm, „Dehydro-kondurit E“ (IX) 1687/cm, „Dehydro-kondurit D“ (X) 1679/cm). Auch die UV-Spektren (Absorptionsmaxima zwischen 210 und 220  $\mu$ ,  $\log \epsilon$  zwischen 3.89 und 4.12) sind mit der Konstitution von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen im Einklang.

Die Ergebnisse zeigen, daß bei allen Konduriten der oxydative Angriff spezifisch an einer der allylständigen Hydroxylgruppen erfolgt. Quasiaxiale Hydroxylgruppen werden bevorzugt vor quasiaquatorialen und diese selektiv vor axialen und äquatorialen Hydroxylgruppen katalytisch oxydiert. Bei quasiaquatorialen Hydroxylgruppen besteht eine weitere Differenzierung: in Nachbarstellung zu einer axialen Hydroxylgruppe angeordnete werden leichter angegriffen als die einer äquatorialen Hydroxylgruppe benachbarten. Es ergibt sich somit für die Reihenfolge der Dehydrierbarkeit der verschiedenen Hydroxylgruppen in Cycliten folgende Regel:

quasiaxial > quasiaquatorial vicinal zu axialer Hydroxylgruppe > quasiaquatorial vicinal zu äquatorialer Hydroxylgruppe > axial > äquatorial

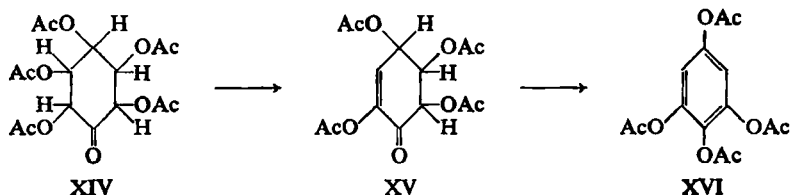
Die leichte Oxydierbarkeit der Cyclohexentetrole dürfte nicht nur durch die sterische Anordnung der Hydroxylgruppen bedingt sein, mitbestimmend wird vielmehr die vorliegende Allylstellung und die Ausbildung eines konjugierten Systems bei der Dehydrierung sein. Die selektive Bevorzugung der Oxydation quasiaxialer Hydroxylgruppen hat sicherlich die gleichen Gründe wie die beim Inosit beobachtete Bevorzugung axialer Hydroxylgruppen. Vermutlich können die am gleichen Ringkohlenstoff äquatorial gebundenen Wasserstoffatome aus sterischen Gründen prinzipiell leichter vom Katalysator abgelöst werden als axial gebundener Wasserstoff.

Dehydro-kondurite sind in alkalischer Lösung instabil und zersetzen sich sofort unter Bildung kleinerer Bruchstücke. Beim Versuch, die Dehydro-kondurite XI mit



Pyridin/Acetanhydrid unter Ausschluß von Wasser zu acetylieren, erfolgt stets Aromatisierung zu 1.2.4-Triacetoxy-benzol (XIII). Die Reaktion verläuft vermutlich über eine Enolisierung zu XII, welches unter Essigsäureabspaltung in XIII übergeht.

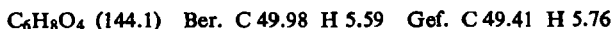
TH. POSTERNAK und J. DESHUSSES<sup>8)</sup> haben kürzlich eine ähnliche Reaktionsfolge am 1-Oxo-2,3,4,6-tetraacetoxy-cyclohexen-(5) (XV) aufgefunden, das als Zwischenprodukt bei der Aromatisierung von Pentaacetyl-*scyllo*-inosose und Pentaacetyl-*epi*-inosose (XIV) isoliert wurde und das bei Behandlung mit Acetanhydrid in Gegenwart schwacher Basen in 1,2,3,5-Tetraacetoxy-benzol (XVI) übergeht.



### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**Darstellung des Katalysators:** Platinoxid nach ADAMS (Fa. Degussa) wurde in einer Schüttelente in Wasser bei Raumtemperatur hydriert und unter Wasser aufbewahrt. Für die katalyt. Oxydation der Kondurite wurde pro g Substrat etwa die gleiche bis doppelte Menge an Platin verwendet.

**Katalyt. Oxydation von Kondurit B (I):** *DL*-Cyclohexentetrol-(1,3|2,4) (Kondurit B) wurde nach G. E. MCCASLAND und E. C. HORWILL<sup>9)</sup> aus *myo*-Inosit über das entsprechende Bromquercit-pentaacetat dargestellt. 600 mg Kondurit B in 60 ccm Wasser wurden in Gegenwart von Platin in einer Schüttelente mit Sauerstoff bei Raumtemperatur oxydiert. Nach 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. war ein Reduktionswert<sup>3)</sup> von 43% erreicht. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde die Lösung bei 25° i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde, in wenig Wasser gelöst, auf eine Kohle-Säule (Kohle/Celite 1:1), 1,9 × 14 cm, gegeben. Die mit Wasser eluierten Fraktionen wurden zu etwa 2 ccm aufgefangen. Die Frakt. 33–180 (bis Frakt. 32 Kondurit B) enthielten das Hauptoxydationsprodukt und mehrere reduzierende Nebenprodukte (Papierchromatographie mit dem Gemisch sek.-Butanol/Methyläthylketon/Wasser 250:40:160). Durch Eindampfen i. Vak. bei 25° wurden 210 mg eines Rohproduktes erhalten, das zweimal aus Äthanol umkristallisiert wurde. Ausb. 61 mg VII vom Schmp. 156–158° (Zers.). Getrocknet wurde über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 78° i. Vak. (42 Stdn.).



**Katalyt. Oxydation von Kondurit F (II):** Für die Synthese von *DL*-Cyclohexentetrol-(1,2,4|3) (Kondurit F) diente als Ausgangssubstanz *cis*-5,6-Diacetoxy-cyclohexadien-(1,3), das nach M. NAKAJIMA und Mitarbb.<sup>10)</sup> hydroxyliert wurde. 115 mg Kondurit F in 15 ccm Wasser wurden in Gegenwart von Platin in einem Hydriergefäß (Magnetrührer) mit Sauerstoff bei Raumtemperatur oxydiert. Nach 1 Stde. betrug der Reduktionswert 45%. Der Katalysator wurde abfiltriert, das Filtrat bei 25° i. Vak. eingedampft, der Rückstand in 1 ccm Wasser aufgenommen und die Lösung auf eine Kohle-Säule (Kohle/Celite 1:1), 1,2 × 13 cm, gegeben. Mit Wasser als Elutionsmittel wurden Fraktionen zu etwa 2 ccm aufgefangen. Die Frakt. 35–140 (bis Frakt. 34 Kondurit F) wurden bei 25° i. Vak. eingedampft und lieferten 43 mg einer festen Substanz, die außer dem Hauptprodukt ein reduzierendes Nebenprodukt enthielt (Papierchromatographie mit 80-proz. Aceton). Durch Umkristallisieren aus Äthanol wurden 8 mg VII erhalten, identisch mit dem vorstehend aus Kondurit B erhaltenen Oxydationsprodukt.

<sup>8)</sup> Helv. chim. Acta 44, 2088 [1961].

<sup>9)</sup> J. Amer. chem. Soc. 75, 4020 [1953].

<sup>10)</sup> M. NAKAJIMA, I. TOMIDA und S. TAKEI, Chem. Ber. 92, 163 [1959].

*Katalyt. Oxydation von Kondurit C (III): DL-Cyclohexentetrol-(1.2.3/4) (Kondurit C)* wurde nach M. NAKAJIMA und Mitarbb.<sup>10)</sup> durch Hydroxylierung von *cis-5.6-Dihydroxycyclohexadien-(1.3)* erhalten. 500 mg *Kondurit C* in 50 ccm Wasser wurden bei Raumtemperatur mit Sauerstoff in Gegenwart von Platin in einer Schüttelente oxydiert. Nach 10 Min. Oxydationsdauer war ein Reduktionswert von 48% erreicht. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Eindampfen der Lösung i. Vak. bei 25° wurde der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und die Lösung auf eine Kohle-Säule (Kohle/Celite 1:1), 2.0×20 cm, gegeben. Die mit Wasser eluierten Fraktionen wurden zu etwa 5 ccm aufgefangen. Eindampfen der Frakt. 40–70, die das Hauptoxydationsprodukt und zwei Nebenprodukte enthielten (Papierchromatographie mit dem Gemisch sek.-Butanol/Methyläthylketon/Wasser 250:40:160), lieferte 70 mg eines amorphen Produktes, das mit wasserfreiem Aceton erwärmt und bis zur Trübung mit Chloroform versetzt wurde. Nach Filtrieren und Stehenlassen im Kühlschrank wurden 22 mg VIII in kristalliner Form erhalten. Schmp. 106–108°. 15 stdg. Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 65° i. Vak.

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (144.1) Ber. C 49.98 H 5.59 Gef. C 50.24 H 5.74

*Katalyt. Oxydation von Kondurit A (IV): Cyclohexentetrol-(1.4/2.3) (Kondurit A)* wurde nach W. KERN und W. FRICKE<sup>11)</sup> aus der Rinde von *Marsdenia Condurango* isoliert. 503 mg IV in 50 ccm Wasser wurden nach Zusatz von Platin bei Raumtemperatur in einer Schüttelente mit Sauerstoff oxydiert. Nach 50 Min. betrug der Reduktionswert 47%. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde bei 25° i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde, in wenig Wasser aufgenommen, auf eine Kohle-Säule (Kohle/Celite 1:1), 1.9×13 cm, aufgetragen. Als Elutionsmittel diente Wasser, wobei Fraktionen zu 5 ccm aufgefangen wurden. Eindampfen (Vak., 25°) der Frakt. 17–65 (bis Frakt. 16 Kondurit A), die außer dem Hauptoxydationsprodukt ein Nebenprodukt enthielten (Papierchromatographie mit dem Gemisch sek.-Butanol/Methyläthylketon/Wasser 250:40:160) ergab 185 mg eines Sirups. Kristalle aus Aceton/Chloroform. Ausb. 32 mg VIII. Schmp. 106–108° (Zers.). Identisch mit dem Oxydationsprodukt von Kondurit C. Man trocknete über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 65° i. Vak. (15 Stdn.).

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (144.1) Ber. C 49.98 H 5.59 Gef. C 50.17 H 5.54

*Katalyt. Oxydation von Kondurit E (V): DL-Cyclohexentetrol-(1.2/3.4) (Kondurit E)* wurde durch Hydroxylierung von *cis-5.6-Diacetoxy-cyclohexadien-(1.3)* mit Permanganat nach M. NAKAJIMA und Mitarbb.<sup>10)</sup> dargestellt. 500 mg V wurden in 50 ccm Wasser in Gegenwart von Platin bei Raumtemperatur mit Sauerstoff in einer Schüttelente oxydiert. Der Reduktionswert betrug nach 45 Min. 64%. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Eindampfen der Lösung i. Vak. bei 25° wurde der erhaltene Sirup auf eine Kohle-Säule (Kohle/Celite 1:1), 1.9×14 cm, gegeben; eluiert wurde mit Wasser. Die Frakt. 33–105 (bis Frakt. 32 Kondurit E) lieferten, i. Vak. bei 25° eingedampft, 183 mg Rohprodukt, das außer dem Hauptoxydationsprodukt zwei Nebenprodukte enthielt (Papierchromatographie mit dem Gemisch sek.-Butanol/Methyläthylketon/Wasser 250:40:160). Durch Erwärmen mit Aceton, Filtrieren und Versetzen mit Chloroform wurden nach mehrtägigem Belassen im Kühlschrank 30 mg IX kristallin erhalten. Schmp. 100–103° (Zers.). Getrocknet wurde über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 78° i. Vak. (1 Stde.).

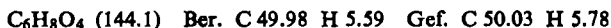
C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (144.1) Ber. C 49.98 H 5.59 Gef. C 48.81 H 5.91

*Katalyt. Oxydation von Kondurit D (VI): Cyclohexentetrol-(1.2.3.4) (Kondurit D)* wurde nach den Angaben von R. CRIEGEE und P. BECHER<sup>12)</sup> durch Diels-Alder-Reaktion von

<sup>11)</sup> Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 80, 349 [1939].

<sup>12)</sup> Chem. Ber. 90, 2516 [1957].

*1,4-Diacetoxy-butadien* mit *Vinylencarbonat* und Verseifung des gebildeten Adduktes hergestellt. 107 mg VI als Sirup wurden in 15 ccm Wasser mit Hilfe von Platin in einer Schüttelente bei Raumtemperatur oxydiert. Nach 12 Min. betrug der Reduktionswert etwa 35% (bez. auf den wasserhaltigen Sirup). Das Papierchromatogramm (n-Butanol/Eisessig/Wasser 7:0.7:2.3) zeigte das Hauptoxydationsprodukt neben Kondurit D (Verhältnis etwa 2:1) und ein reduzierendes Nebenprodukt an. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Eindampfen der Lösung i. Vak. bei 25° wurde ein teilweise kristalliner Rückstand erhalten, der mit 0.5 ccm Wasser versetzt wurde. Die gelbgefärbte Lösung wurde dekantiert, der Rückstand zweimal mit je 0.5 ccm Äthanol behandelt und der Alkohol dekantiert. Der ungelöste Anteil wurde mit 6 ccm Äthanol kurze Zeit zum Sieden erhitzt, die Lösung filtriert und 2 Tage im Kühlschrank aufbewahrt: 12 mg X in Nadeln vom Schmp. 170–171° (Zers.). Man trocknete über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 78° i. Vak. (5 Stdn.).



*Reduktionswerte der Dehydro-kondurite*: Proben der Dehydro-kondurite wurden 100 Min. lang mit Fehling-Lösung bei Raumtemperatur umgesetzt und das gebildete Cu<sub>2</sub>O nach der Methode von K. HEYNS und H. PAULSEN<sup>13)</sup> bestimmt. Es entsprechen:

- 1 ccm n/100 KMnO<sub>4</sub> 0.39 mg DL-1-Oxo-cyclohexentriol-(2.4/3) (VII)
- 1 ccm n/100 KMnO<sub>4</sub> 0.39 mg DL-1-Oxo-cyclohexentriol-(2.3/4) (VIII)
- 1 ccm n/100 KMnO<sub>4</sub> 0.50 mg DL-1-Oxo-cyclohexentriol-(2/3.4) (IX)
- 1 ccm n/100 KMnO<sub>4</sub> 0.25 mg DL-1-Oxo-cyclohexentriol-(2.3.4) (X)

*Reduktion mit Natriumborhydrid*: Etwa 20 mg Dehydro-kondurit, in 2 ccm Wasser gelöst, wurden mit 10 mg Natriumborhydrid versetzt. Nach 15–20 Stdn. bei Raumtemperatur wurde die Lösung mit Hilfe von Dowex 50 und Dowex 2 entsalzt und das Eluat i. Vak. eingengt. Das Gemisch wurde unter Verwendung verschiedener Lösungsmittelsysteme papierchromatographisch untersucht, wobei die authent. Kondurite als Vergleichssubstanzen dienten.

*Papierchromatographie*: Alle Substanzen und die Oxydationslösungen wurden papierchromatographisch untersucht (Schleicher & Schüll-Papier 602 h:p). Die Substanzen wurden mit sek.-Butanol/Methyläthylketon/Wasser (250:40:160) (a) und (250:62.5:160) (b), n-Butanol/Eisessig/Wasser (7:0.7:2.3) (c) oder Aceton/Wasser (4:1) (d) entwickelt. Die Dehydro-kondurite wurden vorzugsweise mit ammoniakalischer Silberlösung, die alle reduzierenden Produkte zu erkennen erlaubt, angefärbt. Die Kondurite wurden mit Natriumperjodat/Kaliumpermanganat-Lösung<sup>13)</sup> oder alkalischer Kaliumperjodatocuprat-Lösung<sup>14)</sup> indiziert, womit auch die Dehydro-kondurite sichtbar gemacht werden:

#### R<sub>F</sub>-Werte der Cyclohexenverbindungen

Verbindung	Lösungsmittelsystem			
	a	b	c	d
Kondurit B (I)	0.44	0.49	—	0.65
Kondurit F (II)	0.50	—	—	0.52
DL-1-Oxo-cyclohexentriol-(2.4/3) (VII)	0.52	0.53	0.29	0.70
Kondurit C (III)	0.42	0.46	0.41	0.73
Kondurit A (IV)	0.54	0.52	0.31	0.63
DL-1-Oxo-cyclohexentriol-(2.3/4) (VIII)	0.61	0.58	0.41	0.83
Kondurit E (V)	0.43	0.44	—	—
DL-1-Oxo-cyclohexentriol-(2/3.4) (IX)	0.49	0.51	0.32	—
Kondurit D (VI)	—	0.56	0.37	—
DL-1-Oxo-cyclohexentriol-(2.3.4) (X)	—	0.46	0.29	—

<sup>13)</sup> R. U. LEMIEUX und H. F. BAUER, *Analytic. Chem.* **26**, 920 [1954].

<sup>14)</sup> T. G. BOURNER, *Chem. and Ind.* **1960**, 345.



*Aromatisierung:* Je 0.5 mg der *Dehydro-kondurite* wurden in 0.05 ccm Pyridin aufgenommen und 0.05 ccm *Acetanhydrid* zugesetzt. Nach 6 Stdn. bei Raumtemperatur wurde das papierchromatographische Verhalten geprüft. Es trat ein einziger Fleck mit hohem  $R_F$ -Wert auf, der den Acetylverbindungen von Polyphenolen entsprach. 170 mg *Kondurit A* wurden, wie beschrieben, katalyt. oxydiert, die Oxydationslösung wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit 5 ccm Pyridin und 5 ccm *Acetanhydrid* versetzt und das Gemisch mehrere Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach Aufarbeitung in der üblichen Weise wurde das Acetylierungsprodukt mit konz. Salzsäure bei Raumtemperatur 15 Stdn. hydrolysiert. Nach Entfernen der Salzsäure i. Vak. zeigte das Produkt positive Eisen(III)-chlorid-Reaktion und Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung in der Kälte. Papierchromatographischer Vergleich des Produktes mit Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol und Hydroxyhydrochinon ergab Identität mit letzterem (*1.2.4-Trihydroxy-benzol*), sowohl hinsichtlich der Laufgeschwindigkeit als auch bei der Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid.

---