

Aktivkohle behandelt und die farblose Lösung mit soviel konz. Salzsäure versetzt, bis der Gehalt etwa einer 5*n* Säure entspricht. Beim Abkühlen scheidet sich das Hydrochlorid der Aminosäure in farblosen Kristallen ab. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus 5*n* HCl erhält man das *DL*-[3,4-Methylenoxy-phenyl]-alanin-hydrochlorid rein. Schmp. 235° (Zers.).



α-N-Formyl-β-(p-chlor-phenyl)-alaninamid (VI, *R* = (p)Cl-C₆H₄-): Aus 7 g *p*-Chlorbenzyliden-thiohydantoin wird 1 g farbloser Nadeln vom Schmp. 196° (Zers.) (aus Methyläthylketon) erhalten.



Das daraus mit verd. Salzsäure erhältliche *DL-p-Chlorphenyl-alanin* wurde wieder papierchromatographisch (Phenol/Wasser) identifiziert.

α-N-Formylamino-β-(indolyl-(3))-propionsäureamid (VI, *R* = β-C₈H₆N-): (N-Formyltryptophanamid): Aus 1.5 g *Indolal-thiohydantoin* werden 0.7 g farblose Kristalle erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Isoamylacetat farblose Blättchen vom Schmp. 178° geben.



DL-Tryptophan: Das formylierte Tryptophanamid wird mit 2*n* NaOH übergossen und auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und mit verd. Salzsäure schwach angesäuert. Man bringt nochmals zur Trockne, nimmt in wenig Wasser auf und vergleicht papierchromatographisch mit authent. *Tryptophan*.

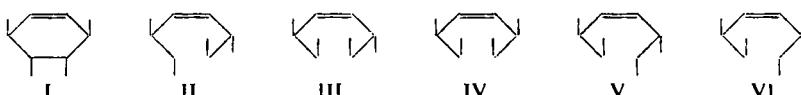
RUDOLF CRIEGELE und PAULINE BECHER *)

DARSTELLUNG VON KONDURIT-D DURCH DIENSYNTHESE

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe
(Eingegangen am 1. August 1957)

Aus 1,4-Diacetoxy-butadien und Vinylencarbonat wurde ein Addukt erhalten, dessen Verseifung zum „*all-cis*“-Cyclohexentetrol führte. Die Konfiguration wurde durch Abbau zu Alloschleimsäure sowie durch Überführung in Alloinosit bewiesen.

Tetrahydroxy-cyclohexen kann in den sechs diastereomeren Formen I–VI vorkommen, von denen I und IV Mesoformen, die übrigen Racemformen sind:

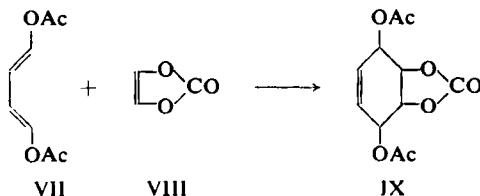


Nach dem zuerst aufgefundenen Vertreter, den K. KUBLER¹⁾ aus der Kondurango-rinde isolierte, werden die Verbindungen *Kondurite* genannt und in der Reihenfolge der Entdeckung mit römischen Ziffern bezeichnet.

*) Dissertation., T. H. Karlsruhe 1957. ¹⁾ Arch. Pharmaz. 246, 620 [1908].

Kondurit-A wurde von G. DANGSCHAT und H. O. L. FISCHER²⁾ die Formel I zuerteilt. Kondurit-B und -C (II und III) wurden von McCASLAND³⁾ aus Myo- bzw. Epiinosit gewonnen, während S. J. ANGYAL⁴⁾ aus *cis*-Inosit den „*all-cis*“-Kondurit-D (IV) und aus L-Inosit optisch aktiven Kondurit-E (V) herstellte. Schließlich gewannen M. NAKAJIMA, I. TOMIDA und S. TAKEI⁵⁾ aus Benzolglykol auf verschiedenen Wegen die Isomeren I, II, III und V. Kondurit-F (VI) ist noch unbekannt.

Während alle bisher durchgeführten Synthesen vom fertigen Sechsring ausgingen, versuchten wir eine Synthese mit Hilfe der Diels-Alder-Reaktion, wobei wir als Dienkomponente das vor einigen Jahren hergestellte⁶⁾ *trans*, *trans*-Diacetoxybutadien (VII), als Dienophil Vinylencarbonat⁷⁾ (VIII) verwendeten. Die Reaktion erfolgte im Bombenrohr bei 205–210° und lieferte das Addukt IX vom Schmp. 188° in etwa 30-proz. Ausbeute:



Die Verseifung von IX mit Barytlauge lieferte Kondurit-D (IV) zunächst als Sirup. Erst nach mehrmonatigem Aufbewahren über P_2O_5 trat Kristallisation ein. Der Schmp. der hygroskopischen Verbindung liegt bei etwa 62°. Der Sirup kann durch Überführen in ein Tetraacetat vom Schmp. 103° (nach ANGYAL⁴⁾ 102–104°) und ein Tetrabenoat vom Schmp. 184° charakterisiert werden.

Die Konfiguration als *all-cis*-Verbindung⁴⁾ wurde auf mehreren Wegen bestätigt. Die Ozonolyse des Adduktes IX, gefolgt von einer Nachoxydation mit Salpetersäure, lieferte *Alloschleimsäure* vom Schmp. 199°. Die Identität wurde durch Vergleich des IR-Spektrums mit dem einer von Herrn Prof. Th. POSTERNAK liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellten Probe bewiesen; auch die Diäthylester (Schmp. 152°) waren identisch.

Ozonisiert man IX in Eisessig und verdampft das Lösungsmittel i. Vak., so erhält man in knapp 50 % Ausbeute Nadelchen vom Schmp. 145–146°, deren Analyse und IR-Spektrum mit der Formel X bzw. Xa übereinstimmen⁸⁾.

Das Ausbleiben der für Hydroperoxyde charakteristischen Reaktion mit Bleitetraacetat spricht mehr für die zweite Formulierung. Bei der Oxydation von X mit Perhydrol-Eisessig

2) Naturwissenschaften 27, 756 [1939].

3) G. E. McCASLAND und E. C. HORSWILL, J. Amer. chem. Soc. 75, 4020 [1953]; G. E. McCASLAND und J. M. REEVES, ebenda 77, 1812 [1955].

4) Privatmitteil., zitiert nach I. c. 5).

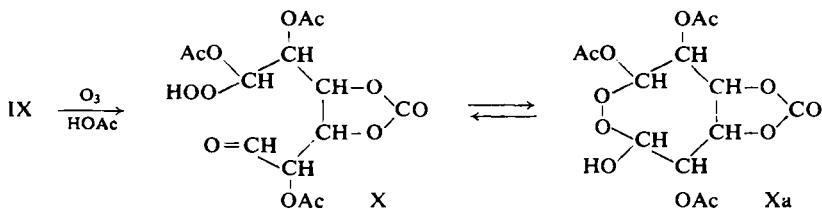
5) Chem. Ber. 90, 246 [1957].

6) R. CRIEGEE, W. HÖRAUF und W. D. SCHELLENBERG, Chem. Ber. 86, 126 [1953]; zur Konfiguration siehe auch H. H. INHOFFEN und Mitarbb., Chem. Ber. 90, 187 [1957].

7) M. S. NEWMAN und R. W. ADDOR, J. Amer. chem. Soc. 75, 1263 [1953].

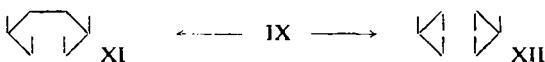
8) Ähnliche Ozonierungsprodukte wurden in verschiedenen andern Fällen beobachtet: R. CRIEGEE und G. WENNER, Liebigs Ann. Chem. 564, 9 [1949]; G. LOHAUS, ebenda 583, 12 [1953]; H. LETTRÉ und A. JAHN, Angew. Chem. 69, 266 [1957].

entstand eine Säure vom Zers.-P. 175°, deren Dimethylester (Schmp. 118°) Analysenwerte gab, die mit der Struktur als 2,5-Diacetyl-3,4-carbonyl-alloschleimsäure-dimethylester übereinstimmen. Die Säure gab bei der Verseifung Alloschleimsäure.

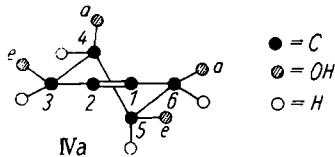


Die Hydrierung von IX in Eisessig lieferte eine Dihydroverbindung vom Schmp. 148°, deren Verseifung zu einem 1,2,3,4-Tetrahydroxy-cyclohexan vom Schmp. 222° (Tetrabenzyolverbindung Schmp. 156°) führte. Da diese Werte nicht mit denen eines der bekannten Cyclohexantetrole übereinstimmten, konnte nur die noch nicht beschriebene „all-cis“-Form XI vorliegen.

Schließlich wurde das Addukt IX mit OsO_4 und Pyridin umgesetzt und die entstandene Osmiumverbindung mit Sulfit reduktiv gespalten. Dabei wurden gleichzeitig die vorhandenen Estergruppen verseift. Die Aufarbeitung ergab in ca. 60-proz. Ausbeute *Alloinosit* (XII). Die Identität wurde durch Vergleich mit einer authentischen Probe bewiesen, für deren Überlassung wir Herrn Prof. ANGYAL zu danken haben.



Kondurit-D ist also Cyclohexentetrol mit 4 *cis*-ständigen Hydroxylgruppen. Seine Konstellation ist als $\overline{\text{HHeaea}}$ zu bezeichnen⁵⁾ und entspricht der Formel IVa.



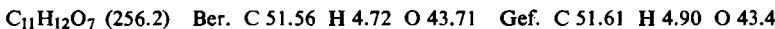
Die Diensynthese ist demnach nach der Regel von K. ALDER und M. SCHUMACHER⁹⁾ verlaufen.

Wir danken Herrn Professor REPPE, Ludwigshafen, für die Überlassung von Cyclooctatetraen zur Herstellung von Diacetoxybutadien. Weiterhin danken wir dem FONDS DER CHEMIE für die Gewährung eines Stipendiums sowie der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für apparative Unterstützung. Mit wertvollen Substanzproben halfen uns die Herren Professoren ANGYAL, POSTERNAK und SCHÖPF.

⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. 571, 87, 122 [1951].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

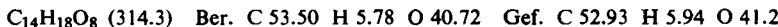
Kondurit-D-diacetat-carbonat (IX): 11 g *1,4-Diacetoxy-butadien* (10 % Überschuß), 5 g *Vinylencarbonat* und 0.5 g *Hydrochinon* wurden mit 32 g Benzol im Bombenrohr 40 Stdn. auf 205–210° erhitzt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieben 4.7 g IX vom Schmp. 184° (31 %). Durch Sublimation i. Vak. bei etwa 175° und Umkristallisieren aus der 40fachen Menge Methanol wurde reines IX vom Schmp. 187.5–188° erhalten.



Das IR-Spektrum (in KBr) zeigt folgende Hauptbanden in cm^{-1} (in Klammern relative Intensitäten): 1825 (9), 1733 (9), 1385 (8), 1245 (9), 1233 (9), 1103 (9), 1082 (10), 994 (9), 909 (6), 757 (5), 712 (6).

Kondurit-D, Cyclohexentetrol-(1,2,3,4) (IV): Eine Suspension von 2 g IX und 6 g $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in 300 ccm Wasser wurde 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht, das Bariumcarbonat abfiltriert und das Filtrat auf eine Säule von 1.1 cm Durchmesser gegeben, die mit dem stark sauren Kationenaustauscher Dowex 50 (Dow Chemical Company, Midland, Michigan) in der Wasserstoff-Form gefüllt war. Die durchgelaufene saure Lösung wurde i. Vak. weitgehend eingedampft und die letzten 10–15 ccm i. Vak. über P_2O_5 und KOH zur Trockne gebracht. Der Sirup (1.1 g; 100 %) begann im Laufe von Monaten langsam farblose Kristalle abzuscheiden, die sich unter dem Mikroskop als viereckige Plättchen erwiesen und unscharf bei etwa 62° schmolzen.

Kondurit-D-tetraacetat: 100 mg IV (Sirup) wurden mit 0.6 ccm *Acetanhydrid* in 5 ccm Pyridin acetyliert. Die übliche Aufarbeitung ergab 125 mg (58 %) des etwas wasserlöslichen Tetraacetates vom Schmp. 101.5–103°, der durch Umkristallisieren aus Äthanol auf 103 bis 103.5° stieg.



Kondurit-D-tetrabenzoat: Darstellung mit *Benzoylchlorid* in Pyridin. Nadelchen (aus Eisessig) vom Schmp. 183.5–184°.



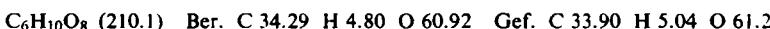
Verbindung X bzw. Xa: In eine Lösung von 2 g IX in 120 ccm Eisessig wurde unter Wasserabkühlung bis zur Sättigung ozonhaltiger Sauerstoff eingeleitet und sodann die Essigsäure i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand (Xa) kristallisierte über Nacht: 1.4 g Nadelchen (49 %). Schmp. 130° (Zers.); nach mehrfachem Umkristallisieren aus Methanol 145–146°.



IR-Spektrum (in KBr): 3413 (8), 1828 (10), 1808sh (8), 1776 (10), 1745sh (8), 1377 (7), 1233 (10), 1220 (9), 1196 (9), 1035 (9).

Bei der Hydrierung mit Palladium auf Tierkohle in Methanol nahm die Verbindung 0.92 Moll. Wasserstoff auf. Das Reaktionsprodukt, das ein Derivat des Alloschleimsäuredialdehyds sein dürfte (starke Aldehydbande bei 1730 cm^{-1}), konnte nicht kristallisiert erhalten werden.

Alloschleimsäure: 1 g IX wurde, wie beschrieben, in Eisessig ozonisiert und das Reaktionsprodukt (Xa) in 8 ccm Salpetersäure ($d 1.15$) gelöst. Auf dem Wasserbad wurde auf $1/3$ des Volumens eingeengt und am nächsten Tag mit etwas Wasser versetzt. Es kristallisierten 0.22 g *Alloschleimsäure* aus. Nach wiederholtem Lösen in 1 n Na_2CO_3 und Abscheiden mit 1 n H_2SO_4 entstanden rechteckige Täfelchen, Schmp. 199° (Zers.).



Das IR-Spektrum ist identisch mit dem Spektrum einer authentischen Vergleichsprobe. Charakteristisch ist vor allem die Bande bei 993 cm^{-1} , die bei Schleimsäure und DL-Talo-schleimsäure fehlt, während zwischen 749 cm^{-1} und 929 cm^{-1} , wo diese beiden Säuren mehrere Banden besitzen, die Alloschleimsäure nicht absorbiert.

Der nach TH. POSTERNAK¹⁰⁾ dargestellte Diäthylester bildete Blättchen vom Schmp. 151 bis 152° (Lit. $153 - 154^\circ$).

2.5-Diacetyl-3,4-carbonyl-alloschleimsäure-dimethylester: 2 g *IX* wurden, wie beschrieben, in Eisessig ozonisiert und die Lösung anschließend 45 Stdn. mit 4.5 ccm 30-proz. Perhydrol auf 35° erwärmt. Nach kurzem Aufkochen wurde die Essigsäure i. Vak. entfernt. Über Nacht kristallisierten 1.1 g einer Säure, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus n-Butanol bei $174 - 175^\circ$ schmolz.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_{11}$ (320.2) Ber. C 41.26 H 3.78 O 54.96 Gef. C 41.78 H 4.34 O 53.7

Ob es sich um die reine Diacetyl-carbonyl-alloschleimsäure handelt, ist nach der nicht gut stimmenden Analyse und dem Ergebnis der Laugentitration, die nur ungefähr 85 % des berechneten Wertes ergab, fraglich. Das IR-Spektrum zeigte Carbonylbanden bei 1802 cm^{-1} (Carbonat) sowie bei 1761 cm^{-1} und schwächer bei 1730 cm^{-1} (Acetat und Carboxyl) und die stark verbreiterte Hydroxylabsorption, die für eine Carbonsäure charakteristisch ist, bei 3436 cm^{-1} . Eine alkohol. Lösung der Säure wurde mit einer äther. *Diazomethan*-Lösung versetzt. Nach dem Eindunsten hinterblieben Nadeln vom Schmp. 118° (aus Methanol).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_{11}$ (348.3) Ber. C 44.83 H 4.63 O 50.54 Gef. C 45.16 H 4.73 O 50.2

Die freie Säure ergab bei der Behandlung mit Salpetersäure (d 1.15) 66 %, mit Salzsäure (d 1.075) 61 % Alloschleimsäure.

Dihydrokondurit-D-diacetat-carbonat: 1 g *IX* wurde mit 0.3 g Pd/Tierkohle (5-proz.) in 60 ccm Eisessig hydriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand lieferte 0.8 g (80 %) Kristalle vom Schmp. $147 - 148^\circ$; nach dem Umkristallisieren aus Methanol unverändert.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_7$ (258.2) Ber. C 51.16 H 5.47 O 43.38 Gef. C 51.32 H 5.43 O 43.4

Intensive IR-Banden bei 1815 cm^{-1} (Carbonat) und 1727 cm^{-1} (Acetat).

Dihydrokondurit-D, Cyclohexantetrol-(1,2,3,4) (XI): 500 mg *Dihydro-IX* wurden mit 1.5 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{ H}_2\text{O}$ in 75 ccm Wasser 3 Stdn. gekocht. Die Aufarbeitung ergab etwa 250 ccm (85 %) eines Sirups, der beim Anreiben mit Methanol kristallisierte. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus absolut. Äthanol schmolz die Verbindung bei 222° .

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ (148.2) Ber. C 48.64 H 8.16 O 43.20 Gef. C 49.31 H 8.12 O 42.5

Tetrabenzooat von XI: 57.5 mg *XI* wurden in 5 ccm Pyridin gelöst, mit 0.2 ccm *Benzoylchlorid* versetzt und weiter nach der Methode von TH. POSTERNAK und H. FRIEDL¹¹⁾ aufgearbeitet. Es wurden 180 mg (82 %) Nadeln vom Schmp. $140 - 144^\circ$ erhalten. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Methanol. Eisessig und wieder aus Methanol schmolz das Tetrabenzooat bei 156° .

$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{O}_8$ (564.6) Ber. C 72.33 H 5.00 O 22.67 Gef. C 72.21 H 5.22 O 22.6

IR-Spektrum (in KBr): 1695 (10), 1580sh (5), 1437 (4), 1304 (6), 1285 (7), 1261 (10), 1107 (7), 1088 (7), 1063 (6), 1015 (4), 708 (8).

Alloinosit (XII): Zu 0.463 g *IX* in 35 ccm Essigester und 0.34 ccm Pyridin wurden 0.460 g *Osmiumtetroxyd* in 1 ccm Essigester gegeben und am nächsten Tag 1.072 g der Osmiumsäure-ester-Pyridin-Verbindung sowie aus den Mutterlaugen weitere 0.090 g (zusammen 96 %) isoliert.

¹⁰⁾ Helv. chim. Acta **18**, 1283 [1935].

¹¹⁾ Helv. chim. Acta **36**, 251 [1953].

1 g dieser Verbindung wurde mit 3.5 g Na_2SO_3 in 240 ccm Äthanol-Wasser 1:1 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht, der Niederschlag von $\text{Na}_4[\text{Os}(\text{SO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ abfiltriert und das Filtrat noch heiß mit einer wäßrigen Lösung von 9.5 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Weiter wurde wie bei der Isolierung von Kondurit-D verfahren. Die weitgehend eingegangene Lösung wurde mit Methanol und Äther gefällt: 0.177 g (65 % d. Th.) *XII*. Reinigung durch Lösen in Äthanol und vorsichtiges Zusetzen von Äther.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (180.2) Ber. C 40.00 H 6.71 O 53.29 Gef. C 40.19 H 7.02 O 52.7

Die Substanz war, wie ein Vergleich der IR-Spektren zeigte, identisch mit einem authentischen Präparat von *Alloinosit*. Besonders charakteristisch sind die bei *cis*-Inosit fehlenden Banden bei 1307 sowie bei 987, 882, 839, 787 und 719 cm^{-1} .

Hexaacetat von XII: Aus *XII* mit *Acetanhydrid* und einem Tröpfchen konz. Schwefelsäure. Schmp. (aus Methanol) 141°. Eine Probe von S. J. ANGYAL schmolz bei 144° und gab ein identisches IR-Spektrum.

Hexabenzozat von XII: Aus *XII* mit *Benzoylchlorid* in Pyridin. Ausb. 77 % d. Th., Schmp. (aus Methanol) 196°.

$\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{O}_{12}$ (804.8) Ber. C 71.63 H 4.51 O 23.86 Gef. C 71.59 H 4.75 O 23.8

IR-Spektrum (in KBr): 1724 (10), 1603 (4), 1453 (6), 1319 (7), 1266 (10), 1179 (6), 1109 (9), 1094sh (9), 1070 (8), 1026 (7), 703 (9).

HANS-WERNER WANZLICK, MARIANNE LEHMANN-HORCHLER und
STEFFI MOHRMANN

DIE BLAUFÄRBUNG DES β -TETRALONS¹⁾

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
(Eingegangen am 9. August 1957)

Die Konstitution des bei alkalischer Autoxydation von β -Tetralon entstehenden Farbstoffes wird aufgeklärt.

β -Tetralon besitzt eine Reihe von Eigenschaften, „die das Formelbild nicht ohne weiteres voraussehen läßt“²⁾. Die erstaunliche Tatsache, daß seine 1,3-Dibenzalverbindung (II) noch nicht beschrieben war, veranlaßte uns, dem β -Tetralon eine Studie zu widmen. Da bereits erfolglose Versuche alkalischer Kondensation vorlagen³⁾, versuchten wir es mit sauren Kondensationsmitteln⁴⁾. Es zeigte sich, daß β -Tetralon dann durchaus normal reagiert. In guter Ausbeute ließ sich nicht nur

¹⁾ Vorläufige Mitteil.: H.-W. WANZLICK und M. LEHMANN-HORCHLER, Angew. Chem. **67**, 517 [1955].

²⁾ F. STRAUS und A. ROHRBACHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 46 [1921].

³⁾ J. v. BRAUN, O. BRAUNSDORF und G. KIRSCHBAUM, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3660 [1922].

⁴⁾ Vgl. etwa H.-W. WANZLICK, G. GOLLMER und H. MILZ, Chem. Ber. **88**, 282 [1955].