

Eine wesentlich bessere Trennung der Komponenten wurde bei aufsteigender Entwicklung mit n-Butanol, das mit 1.5*n* NH₃ gesättigt war, erreicht. Durch Vergleichschromatographie mit verschiedenen Substanzen konnten die oben genannten 4 Säuren identifiziert werden. Zur Sicherstellung der Ergebnisse wurden die UV-Absorptionsspektren der papierchromatographisch erhaltenen 4 Säuren und reiner Vergleichssubstanzen aufgenommen⁷⁾.

Die *Ferula*- und *p-Hydroxy-zimtsäure* konnten auf dem bei 100° getrockneten Papierstreifen unter der UV-Lampe in Ammoniakatmosphäre sichtbar gemacht und ausgeschnitten werden. Um die *p-Hydroxy-benzoësäure* und die *Vanillinsäure* ausschneiden zu können, wurde der entwickelte Papierbogen mit gewöhnlichem Papier bis auf 3 schmale vertikale verlaufende Streifen (2 außen, 1 in der Mitte) abgedeckt. Die freibleibenden Streifen wurden mit diazotierter Sulfanilsäure besprüht. An den entstandenen Farbflecken konnten die Lauffrontbreiten der Komponenten im Chromatogramm bestimmt und die Zonen ausgeschnitten werden. Die besprühten Stellen wurden sorgfältig entfernt, da sie das UV-Spektrum empfindlich gestört hätten. Die ausgeschnittenen Papierstreifen wurden mit acetonfreiem Methanol extrahiert und mit dieser Lösung die UV-Absorptionsspektren mit einem Zeiß-Spektralphotometer M 4 Q aufgenommen.

Bei Aufnahme der Spektren der Vanillin- und *p-Hydroxy-benzoësäure* aus Buchheckern stellte sich heraus, daß noch andere, mit diazotierter Sulfanilsäure nicht kupplende Substanzen im Chromatogramm mitgelaufen waren. Die Entfernung der störenden Substanzen gelang durch Vakuumdestillation des Säureauszuges bei 10⁻¹ Torr. Die beiden Säuren waren in der zwischen 100 und 185° übergehenden Fraktion enthalten.

⁷⁾ UV-Absorptionsspektren s. A. MANZ, Dissertat., Techn. Hochschule Stuttgart 1957.

MINORU NAKAJIMA, ICHIRO TOMIDA und SANKICHI TAKEI

Zur Chemie des Benzolglykols, IV¹⁾

Darstellung von *cis*-Benzolglykol, stereoisomeren Mucondialdehyden und Kondurit-F

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Universität Kyoto

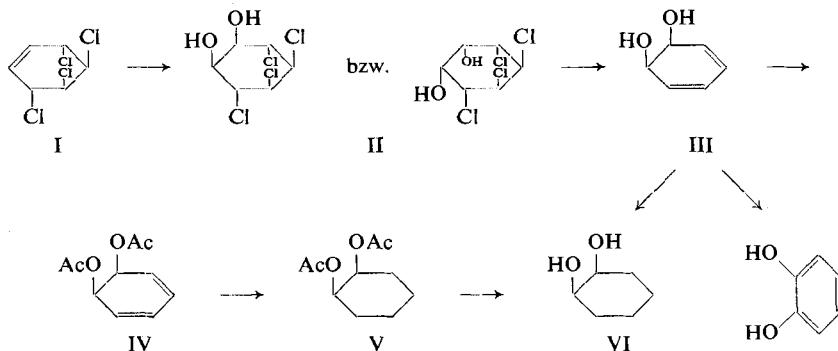
(Eingegangen am 29. September 1958)

Durch Oxydation des 3.4.5.6-Tetrachlor-cyclohexens (I) mit Kaliumpermanganat wurde *cis*-1.2-Dihydroxy-3.4.5.6-tetrachlor-cyclohexan (II) hergestellt. Die Entchlorierung von II mit Zinkstaub ergab das bisher unbekannte *cis*-Isomere des 5.6-Dihydroxy-cyclohexadiens-(1.3), das „*cis*-Benzolglykol“ (III). Die Glykolspaltung von III lieferte *cis,cis*-Mucondialdehyd, der sich leicht in das andere Stereoisomere umlagerte. Die Hydroxylierung des *cis*-Benzolglykols gab Kondurit-C (VIII), Kondurit-E (XIV) und den noch unbekannten diastereoisomeren Kondurit-F (X).

In den vorangehenden Mitteilungen¹⁾ berichteten wir über die Synthese von *trans*-Benzolglykol und vier diastereoisomeren Konduriten (3.4.5.6-Tetrahydroxy-cyclo-

¹⁾ a) III. Mitteil.: M. NAKAJIMA, I. TOMIDA und S. TAKEI, Chem. Ber. 90, 246 [1957]; b) II. Mitteil.: M. NAKAJIMA, I. TOMIDA, A. HASHIZUME und S. TAKEI, ebenda 89, 2224 [1956].

hexen), nämlich von Kondurit-A($\overline{H}Haaee$), -B($\overline{H}Heeee$), -C($\overline{H}Heace$) und -E($\overline{H}Haeea$). Kondurit kann theoretisch in sechs verschiedenen Konstellationen vorkommen und, da kürzlich Kondurit-D($\overline{H}Heaea$) von R. CRIEGEE und P. BECHER²⁾ sowie S. J. ANGYAL und P. T. GILHAM³⁾ synthetisiert wurde, ist nur der sechste diastereoisomere Kondurit-F($\overline{H}Haecc$) noch unbekannt.



1. DARSTELLUNG DES *cis*-BENZOLGLYKOLS (III)

Durch Oxydation des α -Isomeren des 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexens (I) mit Kaliumpermanganat bei tiefer Temperatur und neutraler Reaktion wurde *cis*-1,2-Dihydroxy-3,4,5,6-tetrachlor-cyclohexan (II) hergestellt, das durch vorsichtige Entchlorierung mit Zinkstaub das bisher unbekannte *cis*-Benzolglykol (*cis*-5,6-Dihydroxy-cyclohexadien-(1,3)) (III) vom Schmp. 60° ergab.

Die Absorptionsmaxima der isomeren Benzolglykole (*cis*: $\lambda_{\text{max}} = 262 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3.57$; *trans*: $\lambda_{\text{max}} = 262 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3.49$ ^{1b)} haben die gleiche Lage und ähnliche Extinktion. Abbild. 1 zeigt das IR-Spektrum des *cis*-Benzolglykols.

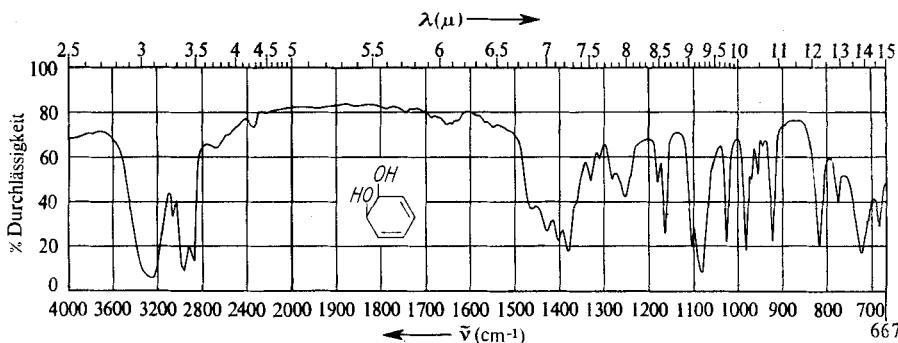


Abbildung 1. IR-Spektrum des *cis*-Benzolglykols

cis-Benzolglykol ließ sich leichter als das *trans*-Isomere in Phenol verwandeln, besonders leicht mit Säure; z. B. gingen in $n/1000$ HCl bei Zimmertemperatur (15–16°) in

²⁾ Chem. Ber. 90, 2516 [1957].

³⁾ J. chem. Soc. [London] 1958, 375.

7 Stdn. 33 % in Phenol über, das *trans*-Isomere dagegen wurde unter diesen Bedingungen zu weniger als 1 % zersetzt. Gegen Alkali sind beide Isomere ziemlich beständig. Bei 3 stdg. Erhitzen der wäsr. Lösung des Benzolglykols auf 90° gingen 20 % des *cis*-Isomeren in Phenol über, während das *trans*-Isomere kein Phenol ergab⁴⁾.

Behandlung von *cis*-Benzolglykol mit Acetanhydrid und Pyridin lieferte ein Diacetat (IV), das bei der Hydrierung in Gegenwart von Pd-BaSO₄ unter Aufnahme von 2 Moll. Wasserstoff in das *cis*-Diacetyl-cyclohexandiol-(1.2) (V) überging. Dessen Hydrolyse führte zu dem bereits bekannten *cis*-Cyclohexandiol-(1.2) (VI) vom Schmp. 98–99°. Durch Hydrierung der Acetylverbindung konnte so die *cis*-Konfiguration des neuen Benzolglykol-Isomeren bewiesen werden. Bei direkter Hydrierung des Benzolglykols dagegen (Pd-BaSO₄, Pt, Ni) wurde Wasserstoff nur zu 60 % d. Th. (2 Moll.) aufgenommen, wobei sich nicht nur VI bildete, sondern unerwarteterweise auch Brenzcatenchin. Interessanterweise treten in diesem Falle Hydrierung und Dehydrierung gleichzeitig auf.

Oxydiert man die isomeren Benzolglykole und Cyclohexandiole mit Bleitetraacetat, so zeigt sich, daß die Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen *trans*- und *cis*-Benzolglykol und *cis*-Cyclohexandiol gering sind (Abbild. 2). *trans*-Cyclo-

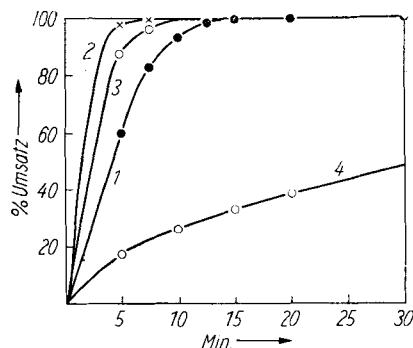


Abbildung 2
Die Spaltungsgeschwindigkeit
von *cis*- (1) und
trans-Benzolglykol (2)
und von *cis*- (3) und
trans-Cyclohexandiol-(1.2) (4)
mit Bleitetraacetat bei 20°

hexandiol wurde, wie zu erwarten war, viel langsamer oxydiert als das *cis*-Isomere. Von den Benzolglykolen wurde dagegen die *trans*-Verbindung schneller oxydiert als das *cis*-Isomere. Ähnliche Verhältnisse wurden beim Dihydrophenanthrendiol und Dihydropyrendiol beobachtet⁵⁾, die ebenfalls eine dihydroxy-dihydro-benzol-artige Konfiguration besitzen. Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch nicht aufgeklärt.

2. DARSTELLUNG DER STEREOISOMEREN MUCONDIALDEHYDE

Oxydation des *cis*-Benzolglykols mit Bleitetraacetat ergab in guter Ausbeute den bei 99° schmelzenden Mucondialdehyd, der mit dem aus *trans*-Benzolglykol gewonnenen *iso*-Mucondialdehyd vom Schmp. 99° identisch war. In der vorigen Mitteilung^{1b)} schrieben wir diesem *iso*-Mucondialdehyd *cis,trans*-Konfiguration zu, da er bei der

⁴⁾ Zur Phenolbestimmung benützten wir die Farbreaktion mit Gibbs-Reagenz; J. W. PORTEOUS und R. T. WILLIAMS, Biochem. J. 44, 46 [1949].

⁵⁾ R. CRIEGEE, E. HÖGER, G. HUBER, P. KRUCK, F. MARKTSCHEFFEL und H. SCHELLENBERGER, Liebigs Ann. Chem. 599, 81 [1956].

Oxydation mit Peressigsäure in *cis,trans*-Muconsäure übergeführt wurde. Mit Perbenzoësäure in Chloroform wurde aber nur *cis,cis*-Muconsäure (Schmp. 186–187°) gewonnen. Daher kann der bei 99° schmelzende *iso*-Mucondialdehyd nicht *cis,trans*-, sondern muß *cis,cis*-Konfiguration besitzen. Während der Oxydation mit Peressigsäure muß also eine Umlagerung stattgefunden haben, wahrscheinlich vor Erreichen der Oxydationsstufe der Säure, da diese relativ stabil ist⁶⁾.

cis,cis-Mucondialdehyd ist sehr unbeständig und lagert sich leicht in eine Verbindung vom Schmp. 59° um, z.B. bei eintägigem Stehenlassen in Eisessig oder bei einständigem Erhitzen in Äthanol oder Aceton oder durch kurze und schwache Belichtung in Gegenwart sehr geringer Menge Jod. Nach dem IR-Spektrum ist diese Verbindung nicht identisch mit *cis,cis*- oder *trans,trans*-Mucondialdehyd, lagert sich jedoch in Gegenwart von Jod und Licht in das *trans,trans*-Isomere (Schmp. 121°) um. Die Verbindung (Schmp. 59°) wurde durch Oxydation mit Perbenzoësäure in Chloroform in *cis,trans*-Muconsäure übergeführt, daher handelt es sich um *cis,trans*-Mucondialdehyd, möglicherweise verunreinigt durch eine sehr geringe Menge des *trans,trans*-Isomeren. Die Tatsache, daß der Schmelzpunkt der *cis,trans*-Verbindung viel niedriger ist als der der anderen Isomeren, wurde auch von H. H. INHOFFEN und Mitarbb.⁷⁾ beim Diacetoxy-butadien beobachtet.

Die UV-Absorptionsspektren der drei stereoisomeren Mucondialdehyde (Abbildung. 3) haben bei 270 m μ ein starkes Maximum. In Übereinstimmung mit vielen anderen konjuguierten Dien-Verbindungen liegt die maximale Extinktion des neu gewonnenen Isomeren vom Schmp. 59° zwischen der des *cis,cis*- und des *trans,trans*-Isomeren.

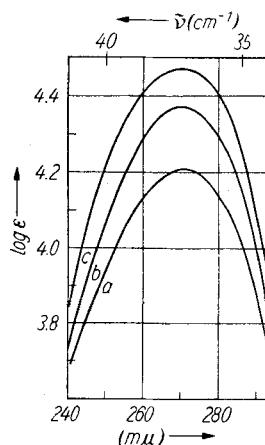


Abbildung. 3
UV-Spektren von
a) *cis,cis*,
b) *cis,trans*- und
c) *trans,trans*-
Mucondialdehyd

Das IR-Absorptionsspektrum des *trans,trans*-Mucondialdehyds hat bei 997/cm eine starke Bande, die einer CH-Deformationsschwingung senkrecht zur *trans*-Doppelbindungsebene entspricht. Das *cis,trans*-Dien absorbiert stark bei 977, 866 und 759/cm; die letzte Bande ent-

⁶⁾ J. A. ELVIDGE, R. P. LINSTEAD, P. SIMS und B. A. ORKIN, J. chem. Soc. [London] 1950, 2235.

⁷⁾ H. H. INHOFFEN, J. HEIMANN-TROSIEN, H. MUXFELDT und H. KRÄMER, Chem. Ber. 90, 187 [1957].

spricht einer CH-Deformationsschwingung senkrecht zur *cis*-Doppelbindung⁷⁾. Das Spektrum des *cis,cis*-Isomeren zeigt die gleiche „*cis*“-Bande 759/cm, absorbiert aber nicht in dem für die *trans*-Verbindung charakteristischen Bereich (Abbildung. 4).

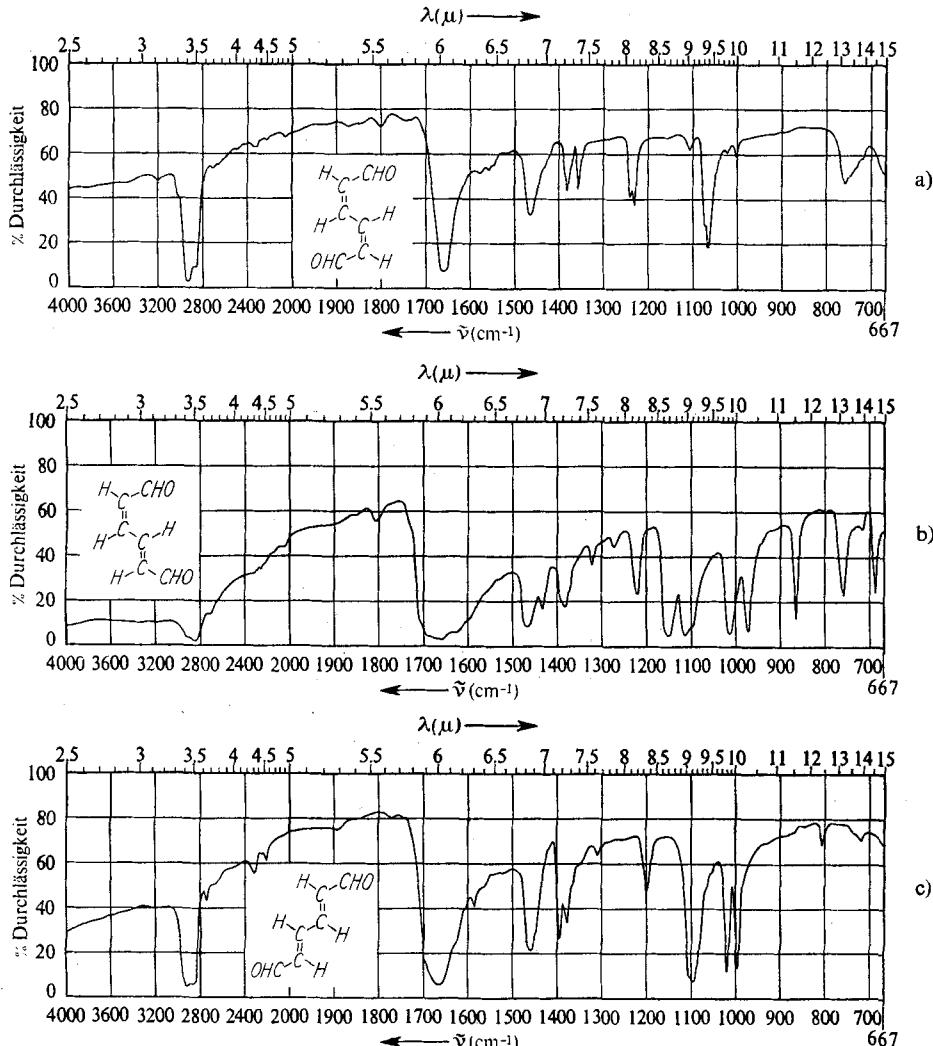
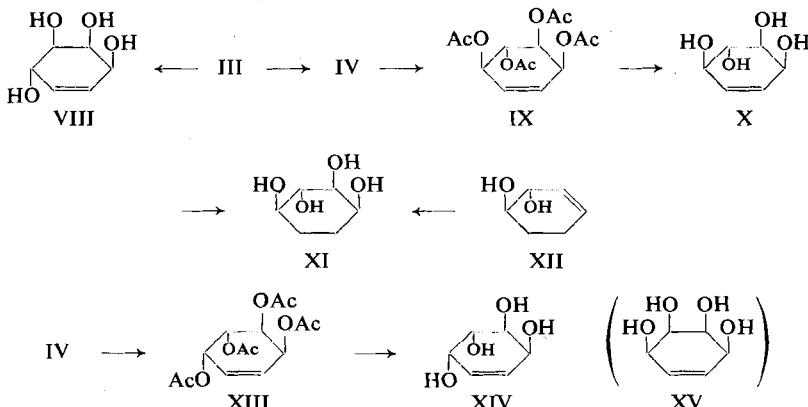


Abbildung 4. IR-Spektren von a) *cis,cis*-, b) *cis,trans*- und c) *trans,trans*-Mucondialdehyd

3. DARSTELLUNG VON KONDURIT-F (X)

cis-Benzolglykol lieferte bei der Behandlung mit Perbenzoësäure in wäsr. Lösung ein Epoxid, das durch Hydrolyse in eine ölige Flüssigkeit überging. Nach längerem Stehenlassen im Exsikkator kristallisierte Kondurit-C (VIII) aus. Durch die Oxydation seines Diacetates (IV) mit Perbenzoësäure in Chloroform und folgende Acetylierung wurde Tetraacetylkondurit (IX) vom Schmp. 92° erhalten. Die Tetraacetate von Kondurit-B und

-C besitzen den gleichen Schmelzpunkt, die Misch-Schmelzpunkte der drei Substanzen zeigen jedoch eine deutliche Erniedrigung. Durch Ammonolyse ließ sich das neue Tetraacetat (IX) in einen Kondurit vom Schmp. 103–104° überführen. Da *trans*-Hydroxylierung des *cis*-Benzolglykols nur zwei diastereoisomere Kondurite, nämlich Kondurit-C ($\text{H}^{\text{H}}\text{Heee}$) und -F ($\text{H}^{\text{H}}\text{Haee}$) liefern kann, muß die neue Verbindung der



noch unbekannte Kondurit-F (X) sein. Er ging bei katalytischer Hydrierung mit Pd-BaSO₄ unter Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff in Tetrahydroxycyclohexan (XI) vom Schmp. 138–139° über, das mit dem von TH. POSTERNAK und H. FRIEDL⁸⁾ durch *cis*-Hydroxylierung des *trans*-3,4-Dihydroxy-cyclohexens (XII) gewonnene „*dl*-Cyclohexantetrol-(1.2.4/3)“ identisch ist. Die Tatsache, daß bei der Perbenzoësäureoxydation aus *cis*-Benzolglykol selbst nur Kondurit-C (VIII) isoliert werden konnte, während aus seinem Diacetat nur Kondurit-F (X) kristallin erhalten wurde, kann durch die verschiedenen sterischen Verhältnisse bei der Epoxydation des Glykols und des Acetats erklärt werden⁹⁾.

Die Oxydation von III mit Silberchlorat in Gegenwart von Osmiumtetroxyd lieferte viel Phenol und sehr wenig Kondurit-E (XIV), weil, wie oben beschrieben, *cis*-Benzolglykol weniger beständig ist als das *trans*-Isomere und besonders in saurem Medium unter Dehydrierung leicht in Phenol übergeht. Deshalb wurde *cis*-Benzolglykol-diacetat in neutralem Medium mit Kaliumpermanganat oxydiert und das Reaktionsprodukt acetyliert. So konnte in guter Ausbeute (61 %) Tetraacetyl-kondurit-E (XIII) erhalten werden, dessen Ammonolyse Kondurit-E (XIV) lieferte. Der erwartete diastereoisomere Kondurit-D (XV) konnte dabei nicht isoliert werden, da er wegen sterischer Hinderung nicht oder in zu geringer Menge entstanden war.

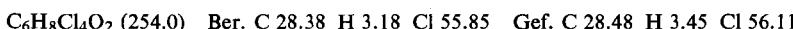
Herrn Prof. Dr. TH. POSTERNAK sind wir für die Überlassung einer Probe des Cyclohexantetrols-(1.2.4/3) zu großem Dank verpflichtet.

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

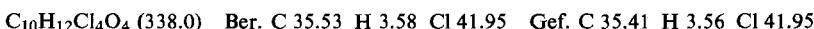
9) H. B. HENBEST und R. A. L. WILSON, *J. chem. Soc. [London]* **1957**, 1958.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

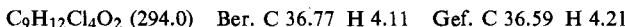
cis-1,2-Dihydroxy-3,4,5,6-tetrachlor-cyclohexan (II): 2.20 g I vom Schmp. 33° in 120 ccm Äthanol wurden mit einer Lösung von 3.0 g Magnesiumsulfat in 20 ccm Wasser versetzt und unter kräftigem Rühren im Laufe von 1½ Stdn. eine Lösung von 3.20 g Kaliumpermanganat in 200 ccm Wasser tropfenweise zugegeben, wobei die Innentemperatur auf 1.5–4° gehalten wurde. Nachdem etwa die Hälfte der Permanganat-Lösung zugefügt war, wurde eine auf 0° abgekühlte Mischung vom 3.0 g Magnesiumsulfat in 20 ccm Wasser und 120 ccm Äthanol eingetragen, so daß die Alkoholkonzentration der Lösung etwa 50% blieb. Nach eintägigem Stehenlassen in Eiswasser wurde Mangandioxyd unter Zusatz von Kohle abfiltriert und mit Äthanol mehrfach gewaschen. Das Filtrat wurde i. Vak. eingeengt und mit Äther 5 Stdn. extrahiert. Die äther. Lösung wurde mit 10-proz. Na₂CO₃-Lösung ausgeschüttelt, und man erhielt nach dem Eindampfen die Rohkristalle. Umkristallisieren aus Chloroform ergab 1.31 g (52% d. Th.) *cis-1,2-Dihydroxy-3,4,5,6-tetrachlor-cyclohexan (II)* in farblosen Prismen vom Schmp. 140°. Leicht löslich in Alkohol; schwer löslich in Benzol; unlöslich in Hexan.



Diacetat: 0.10 g II wurden mit 7.0 g Acetylchlorid versetzt und über Nacht stehengelassen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 90 mg (68% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 132°, die nach Umkristallisieren aus Methanol bei 133.5° schmolzen.

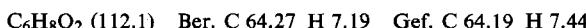


Isopropylidenäther: 1.00 g II und 20 g getrocknetes Kupfersulfat wurden unter Feuchtigkeitsabschluß 25 Stdn. in absol. Aceton gekocht. Nach Absaugen des Kupfersulfats und Verdampfen des Lösungsmittels erhielt man 1.35 g eines farblosen Öls, das beim Anreiben mit sehr wenig Äthanol unter Kühlung kristallisierte. Umkristallisieren aus Methanol lieferte *1,2-Isopropylidendioxy-3,4,5,6-tetrachlor-cyclohexan* vom Schmp. 121.0°. Ausb. 0.15 g (32% d. Th.).



Aus der Mutterlauge konnte man nach Wasserzusatz und eintägigem Stehenlassen 0.59 g unverändertes Ausgangsmaterial (Schmp. 125–133°) gewinnen.

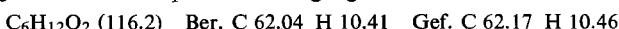
cis-Benzolglykol (III): 5.0 g II wurden mit 25 g Zinkstaub im Mörser gut gemischt, mit 60 ccm Wasser versetzt und auf dem Wasserbad unter kräftigem Rühren auf 55° allmählich erwärmt, wobei die Reaktion unter deutlicher Wärmeentwicklung eintrat. Es mußte darauf geachtet werden, daß die Innentemperatur nicht über 70° stieg. Es wurde noch weitere 5 Min. gerührt, der Zinkstaub abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen. Das vereinigte Filtrat wurde nach Alkalisieren mit 4n NaOH und Sättigung mit Kochsalz 3 Tage mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers und Umkristallisieren aus Hexan erhielt man *cis-5,6-Dihydroxy-cyclohexadien-(1,3) (III)* in farblosen glänzenden Blättchen vom Schmp. 60°. Ausb. 1.72 g (78% d.Th.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol; löslich in Tetrachlorkohlenstoff; schwer löslich in Benzol und Hexan. UV-Absorptionsspektrum (Äthanol): $\lambda_{\max} = 262 \text{ m}\mu$ (log ε = 3.57).



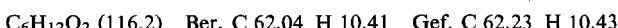
cis-Benzolglykol-diacetat (IV): 1.23 g III wurden in 5 g Pyridin unter Kühlung allmählich mit 6 g Acetanhydrid versetzt. Tags darauf goß man die Reaktionslösung in Eiswasser, nahm in Äther auf und wusch die äther. Lösung mit verd. Schwefelsäure, Wasser, verd. Natronlauge und wieder mit Wasser. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther verdampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp.₂ 97–98°. Ausb. 1.78 g (83% d. Th.). UV-Absorptionsspektrum (Äthanol): $\lambda_{\max} = 257 \text{ m}\mu$ (log ε = 3.62).

Katalytische Hydrierung des cis-Benzolglykol-diacetats (IV): Die Lösung von 96mg IV in 30ccm Äthanol nahm in Gegenwart von 50mg 10-proz. Pd-BaSO₄ zuerst schnell (in beinahe 2 Min.) 11.8ccm Wasserstoff (entspr. 1 Mol.) und dann während 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. 23.6ccm Wasserstoff (entspr. 2 Moll.) auf. Nach der Aufarbeitung wurden 80mg Hydrierungsprodukt erhalten. Bei 141—145° (Badtemperatur) und 17 Torr gingen 70mg (72% d. Th.) eines farblosen Öls über, das durch sein IR-Spektrum als *cis*-1,2-Diacetoxy-cyclohexan (V) erkannt wurde.

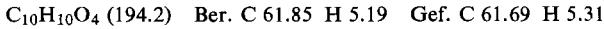
60mg V wurden mit 5ccm 5-proz. alkohol. Natronlauge 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Eindampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in Wasser gelöst und nach Sättigung mit Kochsalz ausgeäthert. Verdampfen des Äthers gab 30mg (86% d. Th.) farblose glänzende Blättchen vom Schmp. 89—90°. Schmp. 98—99° (aus Hexan/Benzol). Die Mischprobe dieses Stoffes mit einem authent. Präparat von *cis*-1,2-Dihydroxy-cyclohexan zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.



Katalytische Hydrierung des cis-Benzolglykols (III): Die Lösung von 0.40g III in 60ccm Äthanol nahm in Gegenwart von 0.10g 10-proz. Pd-BaSO₄ nur 67% der für 2 Moll. Wasserstoff berechneten Menge auf. Nach Absaugen des Katalysators und Verdampfen des Äthanols wurde ein Gemisch von gefärbtem Öl und Kristallen erhalten. Durch Anreiben mit sehr wenig Hexan schieden sich 0.22g (53% d. Th.) Kristalle ab, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Hexan bei 99° schmolzen und mit einem authent. Präparat von *cis*-1,2-Dihydroxy-cyclohexan keine Schmelzpunktserniedrigung gaben.



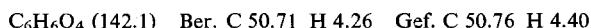
Aus der Mutterlauge wurden nach Abdestillieren des Lösungsmittels 0.17g eines Gemisches von Öl und Kristallen erhalten, das mit 1g Pyridin und 1g Acetanhydrid behandelt wurde. Nach der gewöhnlichen Aufarbeitung wurden 0.18g eines Produktes gewonnen, das bei der Destillation nach Verwerfen eines bis 155° (Badtemperatur) und 18 Torr übergehenden Teils 55mg eines Öls lieferte. Umlösen aus verd. Methanol ergab farblose Kristalle vom Schmp. 60—63°, die mit *Brenzcatechin-diacetat* vom Schmp. 65—66° keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten.



Bleitetraacetatoxydation des Benzolglykols (III): 1.00g III in 100ccm absol. Benzol wurde bei 2—5° unter Umrühren mit 4.0g (1 Mol.) Bleitetraacetat versetzt. Es trat sofort eine gelbe Färbung auf. Nach 10 Min. langem Rühren wurde abgesaugt und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Ausb. 0.94g (96% d. Th.) Rohprodukt vom Schmp. 95—99°, das, aus Benzol/Hexan ohne Erwärmen umkristallisiert, gelbe Nadeln des *cis,cis-Mucondialdehyds* vom Schmp. 99° lieferte. Das IR-Spektrum dieses Stoffes war mit dem des aus *trans*-Benzolglykol erhaltenen *iso*-Mucondialdehyds vom Schmp. 99° identisch.



Perbenzoësäureoxydation des cis,cis-Mucondialdehyds: 0.20g *cis,cis-Mucondialdehyd* wurden mit 18ccm einer Lösung von 0.72g Perbenzoësäure in Chloroform versetzt. Die gelbe Färbung der Lösung war nach 1 Stde. verschwunden und die farblosen Kristalle abgeschieden. Nach Stehenlassen über Nacht wurden die ausgefallenen Rohkristalle vom Schmp. 175—177° abgesaugt. Ausb. 0.16g (62% d. Th.). Nach weiterer Reinigung stieg der Schmelzpunkt auf 186—187°. Das IR-Spektrum dieses Stoffes war mit dem der *cis,cis-Muconsäure* identisch.



Dimethylester: 94mg *cis,cis-Muconsäure* wurden mit *Diazomethan* behandelt; der Dimethylester schmolz nach der üblichen Aufarbeitung und dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 75°. Ausb. 80mg (71% d. Th.). Er zeigte mit *cis,cis-Muconsäure-dimethylester*

vom Schmp. 74.5° keine Schmelzpunktserniedrigung, eine deutliche jedoch mit *cis,trans-Muconsäure-dimethylester* vom Schmp. 75.5°.



Umlagerung des cis,cis-Mucondialdehyds zum cis,trans-Mucondialdehyd: 0.20 g *cis,cis-Mucondialdehyd* ließ man in Eisessig bei Raumtemperatur über Nacht stehen. Die dunkel gefärbte Lösung wurde unter Zusatz von Kohle filtriert und i. Vak. zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde mit Benzol extrahiert; nach Zusatz von Hexan schieden sich 80 mg gelbe Blättchen vom Schmp. 58.5—59° ab. UV-Absorptionsspektrum (Äthanol): $\lambda_{\max} = 270 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.37$).

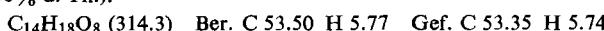


Perbenzoësäureoxydation des cis,trans-Mucondialdehyds: 51 mg *cis,trans-Mucondialdehyd* vom Schmp. 55—56° wurden in einer Lösung von 0.20 g Perbenzoësäure in 5ccm Chloroform gelöst. Nach Stehenlassen im Eisschrank über Nacht war die gelbe Farbe verschwunden. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wusch man den Rückstand mit Äther; es blieb ein farbloses Pulver vom Schmp. 184°. Ausb. 23 mg (35 % d. Th.). Das IR-Spektrum dieses Stoffes war mit dem der *cis,trans-Muconsäure* identisch.

Umlagerung des cis,trans-Mucondialdehyds zum trans,trans-Mucondialdehyd: 26 mg *cis,trans-Mucondialdehyd* vom Schmp. 54—55° wurden in Benzol in Gegenwart einer geringen Menge Jod 5—10 Min. am Licht stehengelassen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurden 20 mg *trans,trans-Mucondialdehyd* vom Schmp. 120—121° erhalten. Auch nach Aufbewahren bei Raumtemperatur während etwa eines Monats wurde *cis,trans-Mucondialdehyd* ins *trans,trans*-Isomere umgelagert.

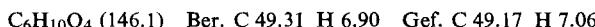
Perbenzoësäureoxydation des cis-Benzolglykols (III): Zu einer Lösung von 0.66 g Perbenzoësäure in 100ccm Wasser wurden unter Kühlung 0.44 g *III* zugegeben und im Eisschrank über Nacht stehengelassen. Von der ausgefällten krist. Benzoësäure wurde abgesaugt und das Filtrat ausgeäthert. Nach Abdampfen des Wassers i. Vak. wurden 0.55 g eines Öls erhalten. 0.43 g davon ließ man im Exsikkator längere Zeit stehen, wobei allmählich Kristallisation einsetzte. Nach Zugabe von wenig Methanol und Aufbewahren im Eisschrank saugte man die Kristalle ab. Schmp. 144—145° (aus absol. Methanol). Die Mischprobe mit *Kondurit-C* vom Schmp. 148° zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung. Ausb. 0.15 g (34 % d. Th.). Aus dem Filtrat wurden 0.27 g eines zähen Produkts gewonnen, das auch nach langem Stehenlassen nicht kristallisierte.

Perbenzoësäureoxydation des cis-Benzolglykol-diacetats (IV): Eine Lösung von 2.63 g *IV* vom Sdp. ₂ 98° in 5ccm Chloroform versetzte man mit einer Lösung von 2.20 g Perbenzoësäure in 57ccm Chloroform und bewahrte sie 3 Tage im Eisschrank auf. Alsdann schüttelte man die Lösung mit 2n Na₂CO₃ und Wasser aus. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. verdampft und der Rückstand in 30ccm Wasser mit 3 Tropfen 2n H₂SO₄ einige Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Der größte Teil des Öls löste sich allmählich in Wasser. Nach Erkalten wurde die ausgefallene Benzoësäure abgesaugt, das Filtrat mit 2n Na₂CO₃ neutralisiert und durch Verdampfen des Wassers i. Vak. 3 g eines Öls erhalten. Es wurde in 15 g Pyridin gelöst und unter Kühlung mit 15 g *Acetanhydrid* versetzt. Nach 2 tägigem Stehenlassen im Eisschrank erhielt man 2.84 g (67 % d. Th.) eines zähen Sirups vom Sdp. _{0.5} 169—172°, der durch Anreiben mit wenig Methanol kristallisierte; die Kristalle wurden abgesaugt. *Tetraacetyl-kondurit-F* (*IX*) bildet farblose Prismen (aus Methanol) vom Schmp. 92°. Ausb. 1.27 g (30 % d. Th.).



Aus dem Filtrat wurden 1.38 g der ölichen Substanz erhalten.

Kondurit-F (X): 0.32 g *IX* wurden mit 25 ccm ammoniakgesättigtem absolutem Methanol versetzt und das Lösungsmittel nach Stehenlassen über Nacht verjagt. Durch Entfernen des Acetamids i. Vak. und Umkristallisieren aus absolutem Äthanol gewann man 0.19 g (74% d. Th.) *Kondurit-F (X)* in dicken Tafeln vom Schmp. 103–104°.



Katalytische Hydrierung von Kondurit-F (X): Die Lösung von 35 mg *X* in 4 ccm Wasser nahm in Gegenwart von 50 mg 10% Pd-BaSO₄ in 10 Min. 6 ccm (entspr. 1 Mol.) Wasserstoff auf. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Hydrierungsprodukt kristallisierte nach Anreiben mit Äthanol. Umkristallisieren aus Äthanol lieferte 28 mg (79% d. Th.) *Tetrahydroxy-cyclohexan (XI)* vom Schmp. 138°; es zeigte mit dem von POSTERNAK und FRIEDL⁸⁾ hergestellten „*dl-Cyclohexantetrol-(1,2,4,3)*“ vom Schmp. 140° keine Schmelzpunktserniedrigung.



Silberchloratoxydation des cis-Benzolglykols (III): 0.20 g *III* in 2 ccm Wasser wurden mit 2 ccm einer wäßr. Lösung von 0.12 g Silberchlorat und einer sehr geringen Menge Osmiumtetroxyd 3 Tage im Dunkeln bei Raumtemperatur aufbewahrt. Dann wurde das ausgefällte Silberchlorat abgesaugt und das Filtrat mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers blieben 80 mg (48% d. Th.) einer Flüssigkeit zurück, die allmählich kristallisierte und durch Gibbs-Reagenz als *Phenol* festgestellt wurde. Die wäßr. Lösung wurde mit 2*n* HCl versetzt, das ausgefallene AgCl abgesaugt und das Filtrat mit 2*n* Na₂CO₃ neutralisiert. Nach Abdampfen des Wassers i. Vak. wurde der Rückstand mit 0.5 g Pyridin und 1 g *Acetanhydrid* acetyliert. Umkristallisieren aus Methanol lieferte 20 mg (4% d. Th.) *Tetraacetyl-kondurit-E (XII)* vom Schmp. 149–151°.

Permanganatoxydation des cis-Benzolglykol-diacetats (IV): 1.38 g *IV* in 65 ccm Äthanol versetzte man mit einer Lösung von 1.1 g MgSO₄ in 10 ccm Wasser und ließ unter kräftigem Rühren im Verlauf von 1½ Std. 110 ccm 1-proz. Kaliumpermanganatlösung zutropfen, wobei die Innentemperatur durch Kühlung mit Kältemischung zwischen –4 und –5° gehalten wurde. Nachdem etwa die Hälfte der Permanganatlösung zugegeben worden war, wurde eine auf 0° abgekühlte Mischung von 65 ccm Äthanol und 1.1 g MgSO₄ in 10 ccm Wasser eingebracht. Nach Stehenlassen über Nacht wurde Mangandioxyd abgesaugt und das Filtrat i. Vak. verdampft. Der Rückstand wurde mit 7 g Pyridin und 7 g *Acetanhydrid* behandelt. Umkristallisieren aus Äthanol lieferte 1.36 g (61% d. Th.) *Tetraacetyl-kondurit-E (XII)* vom Schmp. 149–150°.

