

## DIE PERMANGANATOXYDATION VON 1,5-DIENVERBINDUNGEN

E. KLEIN und W. ROJAHN  
Forschungslaboratorium der DRAGOCO, Holzminden

(Received 17 March 1965)

**Zusammenfassung**—1,5-Diene werden durch Permanganat nicht wie erwartet zu Tetrolen oxydiert, sondern liefern in hohen Ausbeuten 2,5-bis-Hydroxymethyltetrahydrofurane. Diese Reaktion verläuft streng stereospezifisch, denn es entstehen dabei ausschliesslich die *cis*-Verbindungen.

Die Struktur des von Kötz und Steche<sup>1</sup> bei der Permanganatoxydation von Geranylacetat erhaltenen kristallinen Produktes wurde aufgeklärt.

**Abstract**—1,5-Dienes are not oxidized to tetroles by permanganate instead they give high yields of 2,5-bis-hydroxymethyltetrahydrofurans. This reaction proceeds stereospecifically as it yields only the *cis*-isomers.

The structure of the crystalline product first isolated by Kötz and Steche<sup>1</sup> from the permanganate oxidation of geranyl acetate has been elucidated.

Vor 22 Jahren isolierten Kötz und Steche<sup>1</sup> beim Versuch der stufenweisen Oxydation von Geranylacetat mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung eine schön kristallisierte Substanz, der sie aufgrund der Elementaranalyse die Struktur eines "Oxidodioxygeraniolmonoacetats" zuschrieben. Es war nicht wie erwartet ein Tetrahydroxygeranylacetat, sondern durch Abspaltung von Wasser eine cyclische Anhydroverbindung entstanden. Vor der weiteren Oxydation mit Permanganat wurde das Acetat verseift und wiederum erhielten sie einen kristallisierten Körper, ein "Oxidotriol" und dieses ergab bei der Kaliumpermanganatoxydation neben undefinierbaren Produkten relativ viel Ameisensäure. Aus diesem Ergebnis schlossen damals die Autoren, dass das Geraniol zumindest zum Teil in der sogenannten "Limonenform", also mit einer endständigen Doppelbindung vorliegt. Die Aufklärung der Struktur dieser kristallisierten Oxydationsprodukte des Geraniol gelang Kötz und Steche nicht.

Im Rahmen unserer Arbeiten über die Oxydation acyclischer Monoterpenverbindungen<sup>2a-d</sup> haben wir diese kristallisierten Körper untersucht und ihre Struktur aufgeklärt. Die Herstellung des Oxidotriolmonoacetats aus Geranylacetat gelang in 70% iger Ausbeute nach der von Kötz und Steche angegebenen Methode. Nach der Verseifung erhielten wir das bei 96° schmelzende Oxidotriol. Bei der LAH-Reduktion und der katalysierten Hydrierung des Oxidotriols wurde dieses in unveränderter Form wiedergewonnen. Daher ist der Ringsauerstoff nicht Bestandteil eines Epoxidringes und das Molekül ist vollkommen gesättigt. Damit wird die Zahl der wahrscheinlichen Strukturen auf die folgenden drei Möglichkeiten beschränkt.

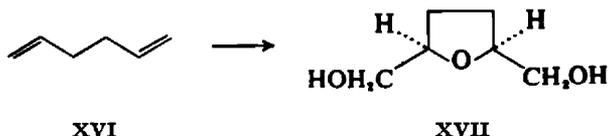
Bei den Verbindungen I und II (R = H) sollte mit Natriumperjodat leicht eine Glycolspaltung stattfinden, die zu den entsprechenden Aldehyden führt, während

<sup>1</sup> A. Kötz und Th. Steche, *J. Prakt. Chem.* [2], **107**, 193 (1924).

<sup>2a</sup> E. Klein, H. Farnow und W. Rojahn, *Tetrahedron Letters* 1109 (1963); <sup>2b</sup> E. Klein, H. Farnow und W. Rojahn, *Liebigs Ann.* **675**, 73 (1964); <sup>2c</sup> E. Klein und W. Rojahn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **97**, 2700 (1964); <sup>2d</sup> E. Klein und W. Rojahn, *Tetrahedron* **20**, 2025 (1964).



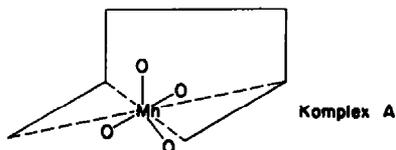




und Boeseken<sup>6</sup> wollen bei der Kaliumpermanganatoxydation von 1,5-Hexadien ein Tetrol erhalten haben, welches jedoch nicht charakterisiert wurde.

*Diskussion des Reaktionsmechanismus:* Die Permanganatoxydation von olefinischen Doppelbindungen liefert stets *cis*-Glycolverbindungen.<sup>7</sup> Besitzt eine acyclische Verbindung zwei Doppelbindungen, so sollte ein Tetrol entstehen. Da das Manganion bei diesen Verbindungen jeweils von zwei verschiedenen Seiten die einzelnen Doppelbindungen angreifen kann, sollten zumindest zwei stereoisomere Tetrole entstehen. Tritt nun nach erfolgter Oxydation der Doppelbindungen eine Cyclisation zum Tetrahydrofuranring ein, so muss zwangsläufig—unter der Annahme eines antiparallelen Cyclisationsverlaufes—sowohl ein *cis*- wie ein *trans*-2,5-bis-Hydroxymethyltetrahydrofuran entstehen. Dieses geht auch aus der säurekatalysierten Cyclisation des Diepoxids des 1,5-Hexadiens<sup>8</sup> hervor, welche zu einem *cis-trans*-Gemisch der 2,5-bis-Hydroxymethyltetrahydrofurane führt. Da wir unter unseren Reaktionsbedingungen jedoch stereospezifisch ausschliesslich die entsprechenden *cis*-Verbindungen erhielten, muss die Oxydation unter *gleichzeitiger* Cyclisierung zum Tetrahydrofuranring ablaufen. Da ausserdem im Falle des Geraniols nur die erythro-Form und beim Nerol nur die threo-Form entsteht, ist anzunehmen, dass ein Reaktionskomplex gebildet wird, in dem das Manganion die beiden Doppelbindungen vor der eigentlichen Oxydation parallel zueinander ausrichtet.

Die Entstehung eines Komplexes zwischen einem Anion ( $\text{MnO}_4^-$ ) und einer 1,5-Dienverbindung erscheint zunächst recht unwahrscheinlich, da zur Komplexbildung ein Elektronenakzeptor und ein Elektronendonator notwendig sind. Ein Anion eignet sich im allgemeinen nicht als Elektronenakzeptor, da die Elektronendichte am Anion sehr hoch ist. Im Falle des  $\text{MnO}_4^-$ -Ions könnten allerdings die Verhältnisse anders liegen, da das Mangan hier die Koordinationszahl 4 und die formale Wertigkeit +7 besitzt. Dem Manganatom werden damit sehr viele Elektronen entzogen, so dass dessen Elektronenaffinität sehr hoch sein sollte. Diese starke Elektronenaffinität könnte dazu führen, dass durch Anlagerung von weiteren Liganden die Koordinationszahl erhöht wird (Komplex A).

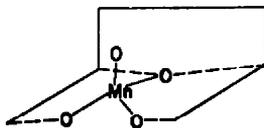


Es könnte sich aber auch die Elektronenaffinität des Mangans durch die Sauerstoffatome des  $\text{MnO}_4^-$ -Ions übertragen, so dass nach außen hin diese die Akzeptorfunktion ausüben (Komplex B).

<sup>6</sup> J. Böeseken, *Rec. Trav. Chim.* **45**, 838 (1926).

<sup>7</sup> J. Böeseken, *Rec. Trav. Chim.* **40**, 553 (1921), *Ibid.* **47**, 683 (1928).

<sup>8</sup> L. F. Wiggins und D. J. C. Wood, *J. Chem. Soc.* 1566 (1950) siehe auch L. Vargha und E. Kasztreiner, *Ber. Dtsch. Chem. Soc.* **93**, 1608 (1960).



Komplex B

Die letzte Formulierung scheint die wahrscheinlichere zu sein, da Wiberg und Saegebarth<sup>9</sup> durch Oxydation mit O<sup>18</sup> markiertem KMnO<sub>4</sub> nachgewiesen haben, dass beide eingeführten Sauerstoffatome aus dem markierten Permanganat stammten. Es wird also ein Elektronenpaar vom Olefin über ein Sauerstoffatom auf das Mangan übertragen. Eine genauere Untersuchung des Mechanismus bleibt weiteren Arbeiten vorbehalten.

Anmerkung: Herrn Prof. Dr. G. Wilke, Max Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, schulden wir besonderen Dank für sein Interesse und für wertvolle Hinweise bezüglich des Reaktionsmechanismus.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**KMnO<sub>4</sub>-Oxydation von Geranylacetat.** Geranylacetat (50 g) werden in einem Gemisch von 200 g Aceton und 40 g Wasser gelöst. Diese Mischung wird auf 0° abgekühlt. Unter gutem Rühren und Durchleiten eines starken CO<sub>2</sub>-Stromes tropft man eine Lösung von 60 g KMnO<sub>4</sub> in 2200 g Aceton und 200 g Wasser zu. 30 Minuten nachdem die gesamte Permanganatlösung zugetropft ist, wird vom ausgefallenen Braunstein abfiltriert und die farblose Lösung zur Entfernung des Acetons eingedampft. Der wässrige Rückstand wird zur Entfernung des nichtumgesetzten Geranylacetats mit Petroläther extrahiert. Wiedergewonnenes Geranylacetat: 25 g. Nun wird weiter mit Methylenchlorid extrahiert, da das entstandene Triolmonoacetat (V) fast unlöslich in Äther, jedoch leicht wasserlöslich ist. Ausbeute: 22 g *Triolacetat* (V; 70% d. Th. ber. auf umgesetztes Geranylacetat). Nach Umkristallisieren aus Methanol-Äther Schmp. 107–108°.

**Verseifung von V.** Verbindung V (20 g) werden in 90 ml 0.5 N alkoholischer KOH bei Raumtemperatur 24 Stunden stehen gelassen. Durch Einleiten von CO<sub>2</sub> wird dann neutralisiert und nach Filtration das Methanol abdestilliert. Ausbeute: 16 g *Triol* (VI; 97.5% d.Th.) Schmp. 96–97° (aus Methanol-Äther).

**Glycolspaltung mit NaJO<sub>4</sub>.** Triol VI (2.04 g) und 4.2 g NaJO<sub>4</sub> werden in 100 ml Wasser gelöst und 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschliessend wird mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gegen Phenolphthalein neutralisiert und dann der grösste Teil des Wassers abdestilliert. Aus dem Rückstand konnte durch Extraktion mit Äther 1,2 g *Halbacetal* (IV; 70.8% d.Th.) Schmp. 76–78° (aus Petroläther) gewonnen werden.

**KMnO<sub>4</sub>-Oxydation des Triols VI.** Triol VI (2.04 g) in 20 ml Wasser werden bei 0° unter gutem Rühren mit einer Lösung bestehend aus 5 g KMnO<sub>4</sub>, 2.5 g KOH und 500 ml Wasser versetzt und zwei Stunden gerührt. Nach Entfernung des ausgefallenen Braunsteins konnte durch Andestillieren der Reaktionsmischung und Auffangen des Destillats in einer sauren 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung 0.2 g eines Hydrazons isoliert werden. Schmp.: 127–128°. Der Mischschmelzpunkt mit authentischem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Acetons gab keine Depression (Schmp. 126–128°).

Anschliessend wird nun die Reaktionsmischung auf 30 ml eingeeengt, mit 20% iger Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers verblieb ein zähflüssiger stark nach Ameisensäure riechender Rückstand. Destillation im Kugelrohr ergab 1,1 g *Lakton* (XI; 65% d.Th.), Schmp. 83–84° (aus Petroläther).

**Alkalikatalysierte Isomerisierung von (-)-erythro-cis-Epoxilinalooloxid (VII).** Verbindung VII<sup>14</sup> (1 g; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -15.2°) wird zusammen mit 1 ml 10% iger Natronlauge 6 Stunden auf einem Dampfbad erwärmt. Danach werden 30 ml Methylenchlorid zugegeben und das Reaktionsgemisch durch Einleiten von CO<sub>2</sub> neutralisiert. Die Methylenchloridphase wird abgetrennt, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und

<sup>9</sup> K. B. Wiberg und K. A. Saegebarth, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 2822 (1957).

abdestilliert. Der Rückstand liefert nach Umkristallisieren aus Methanol-Äther 240 mg *Triol* (VI) Schmp. 98°,  $[\alpha]_D^{20} = +3^\circ$  (in  $\text{CHCl}_3$ ).

**KMnO<sub>4</sub>-Oxydation von Nerylacetat.** Nerylacetat (50 g) werden wie beim Geranylacetat beschrieben oxydiert. Rückgewonnenes Nerylacetat: 24 g. Das durch Extraktion des Oxydationsgemisches mit Methylchlorid gewonnene rohe Reaktionsprodukt kristallisiert nicht. Ausbeute: 27 g (68·5% d.Th.). Erst nach chromatographischer Reinigung über eine Kieselgelsäule (100 g Kieselgel, für 5 g Rohprodukt, Fliessmittel: Petroläther-Äthylacetat 1:1 und anschließende Kristallisation aus Methanol-Äther wird das reine *Triolmonoacetat* (X) Schmp. 62–63° erhalten.

**Verseifung von X.** Verbindung X (2 g) werden wie oben beschrieben mit 9 ml 0·5 N alkoholischer Kalilauge verseift. Ausbeute: 1·6 g *Triol* (IX) Schmp. 67–68°.

**Glycolspaltung mit NaJO<sub>4</sub>.** Die Spaltung von 1·02 g *Triol* IX mit NaJO<sub>4</sub> lieferte wie vorher beschrieben 580 mg *Halbacetal* (IX; 70% d.Th.), Schmp. 76 bis 78°.

**Alkalikatalysierte Isomerisierung von (+)-threo-cis-Epoxilinalooloxid VIII.** Verbindung VIII<sup>10</sup> (1 g;  $[\alpha]_D^{20} = +1·7^\circ$ ) ergaben nach der Isomerisierung mit 10% iger wässriger NaOH 230 mg *Triol* (IX) Schmp. 67–68°,  $[\alpha]_D^{20} = -8^\circ$  (in  $\text{CHCl}_3$ ).

**KMnO<sub>4</sub>-Oxydation von (-)-cis-Linalooloxid.** (-)-cis-Linalooloxid (10 g) werden wie beim Geranylacetat beschrieben mit Kaliumpermanganat oxydiert. Rückgewonnenes (-)-cis-Linalooloxid: 4 g. Isoliertes *Triol*gemisch: 5 g (69·5% d.Th. ber. auf umgesetztes cis-Linalooloxid). Dieses *Triol*gemisch wird in der üblichen Weise mit Acetylchlorid in Dimethylanilin peracetyliert und die *Triol*triacetate an einer Kieselgelsäule (100 g Kieselgel, Fliessmittel: Petroläther-Äthylacetat im Verhältnis 4:1) gereinigt. Nach Verseifung und Umkristallisieren aus Methanol-Äther isolierten wir 1·3 g *Triol* (VI) Schmp. 97–98°  $[\alpha]_D^{20} = +3^\circ$ . Aus den Mutterlaugen erhielten wir 200 mg *Triol* (IX) Schmp. 67–68°,  $[\alpha]_D^{20} = -9^\circ$  (in  $\text{CHCl}_3$ ).

**KMnO<sub>4</sub>-Oxydation von trans-2,6-Dimethylocta-2,6-dien (XII.)** Verbindung XII<sup>10</sup> (50 g;  $d_4^{20} = 0·7758$ ,  $n_D^{20} = 1·4512$ ) in 200 g Aceton und 40 g Wasser werden wie beschrieben mit 60 g KMnO<sub>4</sub> in 2200 g Aceton und 200 g H<sub>2</sub>O oxydiert. Neben 28 g unverändert wiedergewonnenem Kohlenwasserstoff isolierten wir 19·5 g eines noch verunreinigten Diols, welches nach chromatographischer Reinigung über 200 g Kieselgel (Fliessmittel: Chloroform-Äther im Verhältnis 9:1) 16 g *erythro-Diol* (XIII) ergab, (53·5% d.Th. ber. auf umgesetzten Kohlenwasserstoff)  $d_4^{20} = 1·0182$   $n_D^{20} = 1·4680$ . Das IR-Spektrum von XII ist identisch mit dem Diol, welches bei der LAH-Reduktion von *erythro-cis*-Epoxilinalooloxid entsteht.<sup>14</sup>

**KMnO<sub>4</sub>-Oxydation von cis-2,6-Dimethylocta-2,6-dien (XIV.)** Verbindung XIV<sup>10</sup> (50 g;  $d_4^{20} = 0·7716$ ,  $n_D^{20} = 1·4478$ ) werden wie im vorstehenden Falle erläutert mit KMnO<sub>4</sub> oxydiert. Ausbeute: 17·1 g *threo-Diol* (XV),  $d_4^{20} = 1·0267$ ,  $n_D^{20} = 1·4630$ . Zurückgewonnen werden 29 g Kohlenwasserstoff, die Ausbeute beträgt daher 63% berechnet auf umgesetztes Ausgangsmaterial. Das IR-Spektrum des *threo-Diols* XV ist identisch mit dem IR-Spektrum des bei der LAH-Reduktion von *threo-cis*-Epoxilinalooloxid entstandenen Diols.<sup>14</sup>

**KMnO<sub>4</sub>-Oxydation von 1,5-Hexadien XVI.** Verbindung XVI<sup>11</sup> (50 g) werden mit 60 g KMnO<sub>4</sub> wie oben beschrieben oxydiert. Ausbeute: 16 g (20% d.Th.) *cis*-bis-Hydroxymethyltetrahydrofuran,  $d_4^{20} = 0·944$ ,  $n_D^{20} = 1·4446$  Ditosylat, Schmp.: 130–130·5°.<sup>12</sup>

<sup>10</sup> Dargestellt nach K. W. Greenley und V. G. Wiley, *J. Org. Chem.* 27, 2304 (1962).

<sup>11</sup> Dargestellt nach A. Turk und H. Chanan, *Org. Synthesis* Coll. Vol. III, 121 (1955).

<sup>12</sup> A. C. Cope und W. N. Baxter, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 393 (1955).