

5,5 g Alox II (Füllhöhe 6 cm). Substanz: 110 mg in Benzol/Cyclohexan gelöst, an 400 mg Alox I adsorbiert und getrocknet. Eluiermittel: Hexan/0,5% Essigester, ab Fraktion 7 Hexan/1% Essigester.

[2^a] (2,7) *Phenanthrenophan* (XIV). Die Fraktion 8b lieferte durch PDC. (Eluiermittel Hexan/5% Essigester) 20 mg XIV in kleinen Prismen. Kristallisation aus CH₂Cl₂/CH₃OH. Smp. 270–274°. MS-, UV- und NMR.-Spektren siehe theoret. Teil.

Dihydro-[2^a] (2,7) *phenanthrenophan* (XVI). Aus Fraktion 6b wurden durch PDC. (Eluiermittel Hexan/5% Essigester) und Umkristallisation aus CH₂Cl₂/CH₃OH 4 mg gelbliche Mikrokristalle vom Smp. 284–287° erhalten. MS. vgl. theoret. Teil.

Tetrahydro-[2^a] (2,7) *phenanthrenophan* (XV). 3 mg der Verbindung XV wurden aus Fraktion 4b durch PDC. (gleiches Eluiermittel wie oben) und Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/CH₃OH in weissen Mikrokristallen erhalten. Smp. 236–240°. MS. vgl. theoret. Teil.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 4. Mitteilung: R. Paioni & W. Jenny, *Helv.* 52, 2041 (1969).
- [2] H. A. Staab, H. Bräunling & K. Schneider, *Chem. Ber.* 101, 879 (1968).
- [3] R. Peter & W. Jenny, *Helv.* 49, 2123 (1966).
- [4] F. Vögtle & H. A. Staab, *Chem. Ber.* 101, 2709 (1968).
- [5] a) Zusammenfassung in B. H. Smith, "Bridged Aromatic Compounds", S. 88–95, Academic Press, New York N. Y. 1964. – b) K. Burri & W. Jenny, *Helv.* 50, 1978 (1967). – c) W. Jenny & H. Holzrichter, *Chimia* 21, 509 (1967); 22, 139, 306 (1968); 23, 158 (1961).
- [6] J. W. Cook & R. W. Preston, *J. chem. Soc.* 1944, 553.
- [7] W. Jenny & R. Paioni, *Chimia* 22, 248 (1968).
- [8] F. Kröhnke, *Angew. Chem.* 75, 181 (1963).
- [9] N. P. Buu-Hoi *et al.*, *Bull. Soc. chim. France* 1966, 1667.
- [10] M. S. Newman & P. Zeelen, *Ohio J. Sci.* 65, 187 (1965).
- [11] C. Liebermann, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 44, 1453 (1911).
- [12] W. Baker *et al.*, *J. chem. Soc.* 1951, 1114.
- [13] W. Jenny & R. Paioni, *Chimia* 23, 41 (1969).
- [14] F. Ullmann, *Liebigs Ann. Chem.* 332, 38 (1904).

19. Utilisation d'ylides du phosphore non stabilisés en chimie des sucres. IV.¹⁾

Nouveaux exemples de sucres méthylthiovinyliques terminaux

Communication préliminaire²⁾

par J. M. J. Tronchet, N. Le-Hong et Melle F. Perret

Institut de Chimie pharmaceutique de l'Université, 10 Bd d'Yvoy, 1204 Genève

(23 XII 69)

Summary. The previously described one-carbon chain extension of *aldehydo*-sugars with methylthiomethylene-triphenylphosphorane has been successfully applied to an anhydro-*aldehydo*-sugar and two *ω-aldehydo*-sugars. Some spectroscopic properties of the so obtained methylthiovinyl sugars are given.

Nous avons montré précédemment l'intérêt du méthylthiométhylène-triphénylphosphorane pour allonger d'une unité la chaîne carbonée des sucres aldéhydiques [1]

1) La référence [2] constitue la troisième communication de cette série.

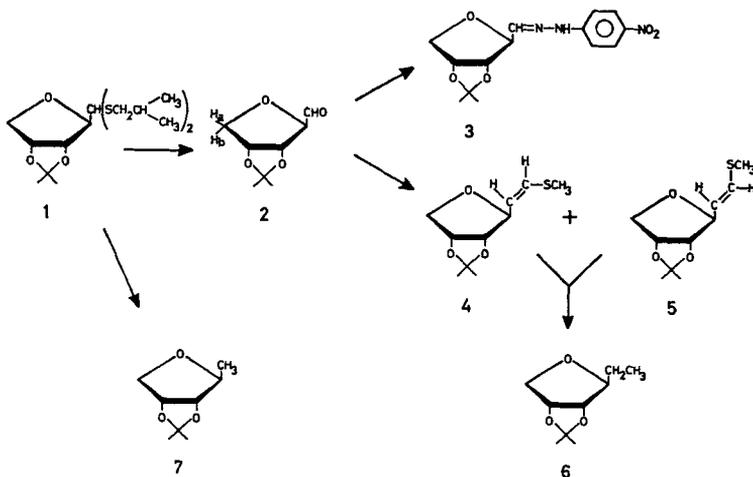
2) Une publication plus détaillée est destinée à paraître dans cette revue.

et cétoniques [2]. Nous décrivons, ci-dessous l'application de cette réaction de *Wittig* à un anhydro-aldéhydo-sucres (**2**) et à deux ω -aldéhydo-sucres (**8** et **11**). Les sucres méthylthiovinilyliques correspondants sont obtenus avec des rendements satisfaisants comme un mélange des isomères *cis* et *trans*.

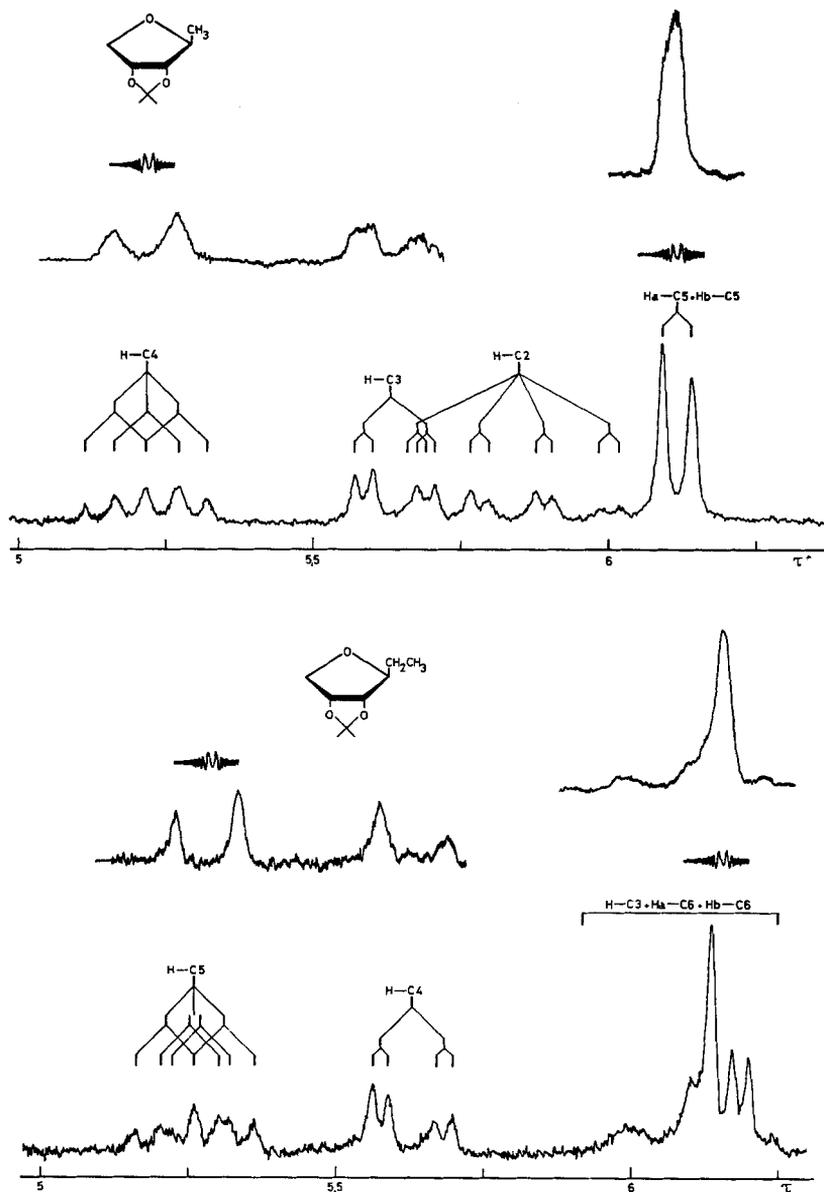
Le sucre aldéhydique **2**, décrit par *Defaye* et coll. [3], fournit la *p*-nitrophényl-hydrazone **3** (F. 174,5–176°)³. Les spectres de RMN. de **2** et **3** présentent de nombreuses similitudes, la différence principale consistant dans la constante de couplage $J_{1,2}$, nulle dans le cas de l'aldéhyde et de l'ordre de 4 Hz dans celui de l'hydrazone. $J_{2,3}$ est très faible dans les deux cas ($< 0,8$ Hz). Les protons H-C3 et H-C4 d'une part, H_a-C5 et H_b-C5 d'autre part apparaissent comme deux systèmes *AB*, compliqués par un couplage entre H-C4 et H_a-C5, qui disparaît par irradiation ($J_{3,4} = 6$ Hz, $J_{4,5a} = 3,4$ Hz, $J_{5a,5b} = 10,6$ Hz dans **2**; $J_{3,4} = 5,7$ Hz, $J_{4,5a} = 3,6$ Hz, $J_{5a,5b} = 10,7$ Hz dans **3**, (CD₃)₂SO. Il existe également un faible couplage à longue distance ($J_{2,5a} = 0,8$ Hz) dans **2**. La multiplicité du système apparaît être de premier ordre même à 60 MHz ce qui est confirmé par calcul du spectre de **2** sur ordinateur CDC 3800 à l'aide du programme NMRIT [4].

Les valeurs des différentes constantes de couplage de **2** et **3**, en particulier la valeur très faible ou nulle de $J_{2,3}$ et $J_{4,5b}$ et la valeur élevée de $J_{3,4}$, indiquent que ces composés doivent en solution chloroformique adopter préférentiellement la conformation E_0 . D'autre part, la valeur de $J_{2,3}$ exclut qu'une inversion en **2** ait pu avoir lieu lors de la préparation de **2** et **3** depuis **1**, la valeur de $J_{2,3}$ pour leur analogue D-*arabino* devant être au moins égale à 3 Hz.

Les constantes de couplage de **2** et de **3** ont des valeurs très voisines de celles de leurs homologues rencontrées dans les dérivés des méthyl-O-isopropylidène-2,3- α -rhamnofurannosides [5] et, en particulier de celles du méthyl désoxy-6-O-(dinitro-3,5-benzoyl)-5-O-isopropylidène-2,3- α -L-mannofurannoside (F. 100–100,5°, $[\alpha]_D^{21} = -1,3^\circ$, $c = 1,4$, CH₃OH) que nous avons préparé [6] ($J_{1,2} < 0,5$ Hz, $J_{2,3} = 6$ Hz, $J_{3,4} = 3,6$ Hz). Ces composés pourraient donc exister de façon préférentielle dans la conformation E^0 .



³) Les analyses élémentaires des produits nouveaux décrits sont satisfaisantes.



Le traitement de l'aldéhyde **2** par du méthylthiométhylène-triphénylphosphorane conduit à un mélange des isomères *cis* (**4**) et *trans* (**5**) de l'anhydro-3,6-O-isopropylidène-4,5-méthylthio-1-tétrahydroxy-3,4,5,6-D-*ribo*-hexène-1.

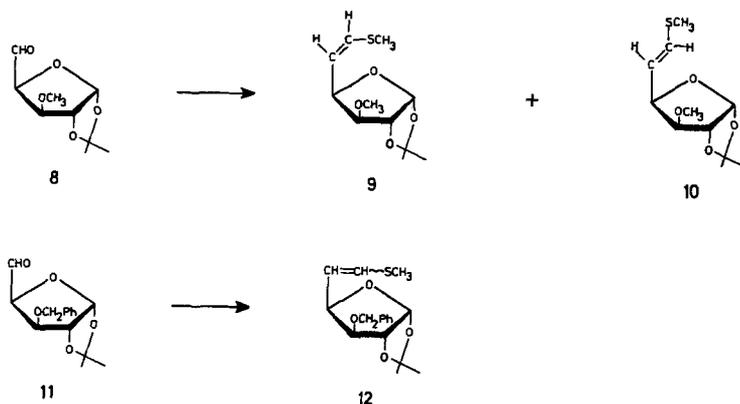
Ces deux composés sont séparés par chromatographie sur couche mince de gel de silice (solvant éther-hexane 1:1): isomère *cis* (**4**): Rf = 0,4, sirop $[\alpha]_D^{17} = -22,4^\circ$ ($c = 0,8$, CHCl₃) IR.: 6,22 μ (ν C = C) UV.: 233 (3400), 244 (4200) nm (ϵ), (EtOH).

RMN.⁴⁾: $\tau = 3,84$, *dd*, 1*p*, $J_{1,2} = 9,5$ Hz, $J_{1,3} = 1,6$ Hz (H-C1); $\tau = 4,55$, *dd*, 1*p*, $J_{2,3} = 6,6$ Hz (H-C2); $\tau = 5,04-5,57$, *m*, 3*p* (H-C3, H-C4, H-C5); $\tau = 5,70-6,38$, *m*, 2*p* (H_a-C6, H_b-C6); $\tau = 7,71$, *s*, 3*p* (CH₃-S); $\tau = 8,46$ et $8,66$, 2*s*, 2×3 *p* (isopropylidène); isomère *trans* (**5**): Rf = 0,5, sirop $[\alpha]_D^{20} = -94,2$ ($c = 1,1$, CHCl₃), IR.: 6,20 μ (ν C = C) UV.: 228 (6440), 239 (5880) nm (ϵ) (EtOH). RMN.: $\tau = 3,64$, *dd*, 1*p*, $J_{1,2} = 15$ Hz, $J_{1,3} \approx 1$ Hz (H-C1); $\tau = 4,75$, *dd*, 1*p*, $J_{2,3} = 5$ Hz (H-C2); $\tau = 5,10-5,60$, *m*, 3*p* (H-C3, H-C4, H-C5); $\tau = 5,80-6,30$, *m*, 2*p* (H_a-C6, H_b-C6); $\tau = 7,78$, *s*, 3*p*, (SCH₃); $\tau = 8,49$ et $8,68$, 2*s*, 2×3 *p* (isopropylidène).

Les spectres de masse présentent les pics attendus, en particulier: 216 (M^+), 201 ($M^+ - \text{CH}_3$), 169 ($M^+ - \text{SCH}_3$). En réalisant le spectre de RMN. de **5** dans l'hexadeuteriobenzène, on déblinde H-C3 qui apparaît comme un doublet se simplifiant en singulet par irradiation de H-C2. La constante de couplage $J_{3,4}$ est donc nulle ou très faible, ce qui prouve la configuration en 3 et indique qu'il n'y a pas eu d'inversion à ce niveau lors de la réaction de Wittig.

L'hydrogénation-désulfuration [2] du mélange de **4** et **5** conduit à **6** dont le spectre de RMN. comporte de nombreuses similitudes avec celui de **7** obtenu par désulfuration de **1**. Ces similitudes sont particulièrement apparentes après double résonance (figure). Les deux protons géminaux du cycle furannique et le proton voisin qui constituaient un système approximativement *AMX* dans **2** et **3**, apparaissent comme un système *ABX*, partiellement dégénéré dans **6** pour tendre vers un système *AA'X* dans **7** (cf. [7]).

L'aldéhyde **8** est obtenu par oxydation au tétracétate de plomb du di-O-isopropylidène-1,2:5,6-O-méthyl-3- α -D-*gluco*-furannose [8]. Soumis à la réaction de Wittig, il conduit à un mélange des isomères *cis* (**9**) et *trans* (**10**) du sucre insaturé attendu (RMN.). L'isomère *cis*, prépondérant, isolé par chromatographie gaz-liquide se présente comme un sirop IR.: 6,20 μ (ν C = C); (RMN.: $\tau = 3,79$, *d*, 1*p*, $J_{5,6} = 10$ Hz (H-C6); $\tau = 4,12$, *d*, 1*p*, $J_{1,2} = 3,9$ Hz (H-C1); $\tau = 4,32$, *dd*, 1*p*, $J_{4,5} = 7,5$ Hz (H-C5); $\tau = 5,02$, *dd*, 1*p*, $J_{3,4} = 3,3$ Hz (H-C4); $\tau = 5,41$, *d*, 1*p* (H-C2); $\tau = 6,30$, *d*, 1*p* (H-C3); $\tau = 6,61$, *s*, 3*p* (OCH₃); $\tau = 7,70$, *s*, 3*p* (SCH₃); $\tau = 8,47$ et $8,67$, 2*s*,



4) Sauf indications contraires 60 MHz, solvant CDCl₃, *p* = proton, *s* = singulet, *d* = doublet ... Interprétations de premier ordre.

$2 \times 3p$ (isopropylidène) (attributions confirmées par double résonance). SM.: 246 (M^+), 231 ($M^+ - CH_3$), 199 ($M^+ - SCH_3$).

De la même façon, l'aldéhyde **11** [9] permet de préparer le mélange d'isomères *cis* et *trans* **12**, mélange qui n'a pas été résolu mais dont la nature est prouvée par spectroscopie.

Nous remercions le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* d'un subside (No. 2123-69). Nous exprimons notre reconnaissance au Dr *B. Willhalm* (*Firmenich & Cie*, Genève) et à *M. J. C. Landry* (Ecole de chimie, Genève) pour l'enregistrement des spectres de masse, au Pr. *W. Simon* (EPF, Zürich) pour les RMN. à 100 MHz, et au Pr. *E. A. C. Lucken* (Genève) pour la mise à notre disposition du programme NMRIT.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *J. M. J. Tronchet*, *Mme S. Jaccard-Thorndahl & Br. Baehler*, *Helv.* **52**, 817 (1969).
- [2] *J. M. J. Tronchet*, *J. M. Bourgeois*, *R. Graf & Mme J. Tronchet*, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. [C]* **269**, 420 (1969).
- [3] *J. Defaye & T. Reyners*, *Bull. Soc. Chim. biol.* **50**, 1625 (1968).
- [4] *J. D. Swalen & C. A. Reilly*, *J. chem. Physics* **37**, 21 (1962).
- [5] *S. J. Angyal*, *V. A. Pickles & R. Ahluwalia*, *Carbohydrate Research* **3**, 300 (1967).
- [6] *J. M. J. Tronchet & Melle F. Perret*, résultats non publiés.
- [7] *R. J. Abraham & H. J. Bernstein*, *Canad. J. Chemistry* **39**, 216 (1961); *T. Schaefer*, *ibid.* **40**, 1678 (1962).
- [8] *K. Freudenberg*, *W. Durr & H. von Hochstetter*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **61**, 1735 (1928).
- [9] *M. L. Wolfrom & S. Hanessian*, *J. org. Chemistry* **27**, 1800 (1962).

20. Photofragmentierung von Cyclohexa-1,3-dien-5,6-dicarbonensäureanhydriden [1].

von **R. Kitzing** und **H. Prinzbach**

Institut de Chimie Organique, Université de Lausanne

(25. X. 69)

Summary. The photochemical elimination of the anhydride function («C₂O₃») from the dihydrobenzenoid anhydrides **6a–6c** is described. Some applications and limitations of this double bond producing reaction are given. A formal correlation between ease of «C₂O₃» elimination upon irradiation and upon electron impact respectively is indicated.

Das Verhalten des Cyclohexa-1,3-dien-Systems nach direkter Lichtanregung ist gekennzeichnet durch die Konkurrenz mehrerer Stabilisierungsprozesse (a–e) [2].

Mit Ausnahme der Bindungskreuzung e – in *s-trans*-fixierten 1,3-Butadienverbindungen die Regel [3] – wurden sämtliche Möglichkeiten des Schemas schon mehrfach realisiert. Faktoren spektroskopischer oder geometrischer Art, welche die Stabilisierung der angeregten Molekel mehr oder weniger bevorzugt in die eine oder andere Richtung dirigieren, sind ausgiebig diskutiert worden [2] [4].

Jedoch ist es trotz dem in den letzten Jahren vertieften Verständnis der dabei wirksamen Elementarprozesse gerade bei komplizierten Derivaten des Grundsystems **1** noch reichlich riskant, den Einfluss der speziellen Substitution des Cyclohexadien-systems auf das Reaktionsergebnis vorherzusagen.