

acétique et conserve le mélange dans l'obscurité. L'examen IR. indique après 120 min un début de réaction, pratiquement achevée après 24 h. Par évaporation on obtient comme résidu 1,63 g (99,2%) de di-O-acétoxy-1,1-trichloro-2,2,2-éthane (**14**).

5. Spectres IR. (Nujol): Principales bandes d'absorption (intensité: *F* forte, *mf* moyenne, *f* faible).

Produit	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)					
Benzothiazolecarbaldéhyde-2 (7)	3060 <i>f</i>	1697 <i>F</i>	1555 <i>f</i>	1990 <i>mf</i>	1430 <i>f</i>	1325 <i>mf</i>
	1250 <i>f</i>	1235 <i>f</i>	1210 <i>mf</i>	1180 <i>f</i>	1125 <i>f</i>	1065 <i>f</i>
Benzothiazolecarbaldéhyde-2 hydraté (comme chlorhydrate) (15)	870 <i>mf</i>	780 <i>mf</i>	765 <i>f</i>	740 <i>mf</i>	638 <i>F</i>	
	3820 <i>mf</i>	3140 <i>F</i>	3020 <i>F</i>	2705 <i>mf</i>	2670 <i>mf</i>	2330 <i>mf</i>
Diacétoxy-1,1-trichloro-2,2,2- éthane (14)	1900 <i>mf</i>	1835 <i>f</i>	1600 <i>f</i>	1585 <i>mf</i>	1530 <i>mf</i>	1440 <i>mf</i>
	1425 <i>mf</i>	1320 <i>mf</i>	1300 <i>f</i>	1270 <i>f</i>	1420 <i>f</i>	1170 <i>mf</i>
	1105 <i>mf</i>	1085 <i>F</i>	1070 <i>mf</i>	1032 <i>F</i>	975 <i>mf</i>	926 <i>mf</i>
Di-O-acétyl-énol-(benzo- thiazolecarboxyl-2)-oïne (10)	785 <i>mf</i>	752 <i>F</i>	730 <i>mf</i>	700 <i>f</i>		
	2985 <i>f</i>	1790 <i>F</i>	1430 <i>f</i>	1375 <i>mf</i>	1220 <i>F</i>	1190 <i>F</i>
	1115 <i>mf</i>	1175 <i>f</i>	1040 <i>F</i>	950 <i>mf</i>	985 <i>mf</i>	800 <i>F</i>
Di-O-acétyl-énol-(benzo- thiazolecarboxyl-2)-oïne (10)	645 <i>mf</i>					
	1775 <i>F</i>	1480 <i>mf</i>	1320 <i>mf</i>	1230 <i>f</i>	1175 <i>F</i>	1122 <i>F</i>
	1015 <i>f</i>	1005 <i>f</i>	910 <i>mf</i>	855 <i>mf</i>	765 <i>f</i>	735 <i>mf</i>
	710 <i>f</i>	690 <i>f</i>				

Nous remercions le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* (subside No 3763) et la maison *Hoffmann-La Roche* à Bâle, dont l'appui a permis la réalisation de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *H. Hensel*, *Angew. Chem.* **65**, 491 (1953).
- [2] *J. P. Schaeffer & J. L. Bertram*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 4121 (1967).
- [3] *P. Baudet & Cl. Otten*, *Chemistry & Ind.* **1968**, 485.
- [4] *V. Gold & E. G. Jefferson*, *J. chem. Soc.* **1953**, 1406.
- [5] *A. R. Fersht & W. P. Jencks*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 2125 (1969).
- [6] *W. Borsche & W. Doeller*, *Liebigs Ann. Chem.* **537**, 53 (1939).
- [7] *E. Späth*, *Mh. Chem.* **36**, 37 (1915).

155. Herstellung der 1-Thio-D-chinovose

von **W. Schüep** und **E. Hardegger**

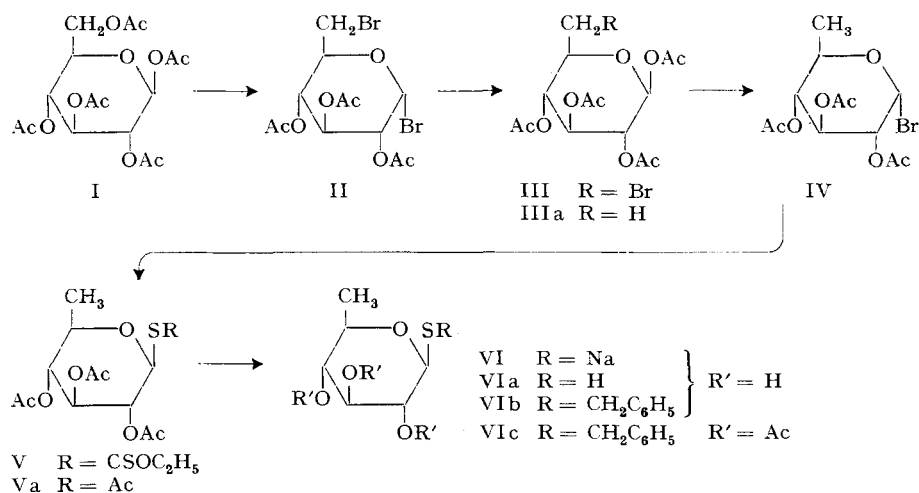
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(17. VI. 70)

Zusammenfassung. Aus β -Pentaacetyl-D-glucose wurde unter Variation und methodischer Verbesserung der Reaktionsbedingungen über die bekannten Zwischenprodukte II, III, IIIa die ebenfalls bekannte α -Acetobrom-D-chinovose (IV) hergestellt. Der Übergang in die 1-Thio-D-chinovose-Reihe, V, Va, VI bis VIc, erfolgte in durchwegs sehr guten Ausbeuten aus der Acetohalogenose IV mit Kalium-äthylxanthogenat und Folgereaktionen, bzw. mit Kaliumthioacetat. Die krist., wenig beständige 1-Thio-D-chinovose wurde als β -Pyranose VIa formuliert.

Die noch unbekannt 1-Thio-D-chinovose (VIa) und ihre Derivate V, Va, VI, VIb, VIc wurden ausgehend von β -Pentaacetyl-D-glucose (I) nach der im Formelschema ersichtlichen Reaktionsfolge gewonnen. Die Umwandlung der β -Pentaacetyl-D-glucose nach *Fischer & Armstrong* [1] mit Bromwasserstoff in die sog. Acetodibromglucose

(6-Desoxy-6-brom-2,3,4-tri-O-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid) (II) bereitete in grösseren Ansätzen infolge geringer Ausbeuten (15–20%) anfänglich Schwierigkeiten, die durch Zugabe von Aluminiumtribromid, Erhöhung der Temperatur und Verkürzung der Reaktionszeit behoben werden konnten. Mit Kaliumacetat in Acetanhydrid setzte sich die Acetodibromglucose (II) erwartungsgemäss zur 6-Desoxy-6-brom-1,2,3,4-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranose (III) um, welche in Cyclohexan mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Kohle und Diäthylamin quantitativ zu β -Tetra-O-acetyl-D-chinovose (IIIa) hydriert wurde, was gegenüber unseren früheren analogen Versuchen [2] einer Verdoppelung der Ausbeute entspricht.



Die Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig auf das β -Tetraacetyl-Derivat IIIa führte zur α -Acetobromchinovose (IV), die mit Kalium-äthylxanthogenat in Aceton in das noch unbekannte, krist. 2,3,4-Tri-O-acetyl- β -D-chinovosyl-äthylxanthogenat (V) umgewandelt wurde. Da bei der Umesterung des Äthylxanthogenats V in Chloroform-Methanol das sehr hygroskopische und deshalb schwer zu reinigende Natriumsalz VI der 1-Thio-D-chinovose entsteht, empfiehlt sich die Verwendung stöchiometrischer Mengen Natriummethylat. Aus dem Natriumsalz VI war die gesuchte 1-Thio-D-chinovose (VIa) mittels des Ionenaustauschers Amberlite IR 120 leicht und in krist. Form zugänglich. Der als Pyranose formulierte Thiozucker zeigte im IR. die charakteristische SH-Bande bei 2550 cm^{-1} und bei der D-Linie Mutarotation von -11° bis $+71^\circ$; er dürfte demnach in der β -Form VIa vorliegen. Während sich die äthanolische Lösung der 1-Thio-chinovose (VIa) sowie das Natriumsalz VI als stabil erwiesen, zer setzte sich der krist. Thiozucker VIa langsam, wobei der Schwefelgehalt abnahm.

Zur weiteren Charakterisierung der 1-Thio-D-chinovose (VIa) wurde der S-Benzyl-äther VIb durch Umsetzen des Natriumsalzes VI mit Benzylbromid hergestellt und durch Acetylierung in das Triacetyl-Derivat VIc umgewandelt. Ferner konnte in Analogie zur Bereitung des Xanthogenats V das β -Tetraacetyl-Derivat Va der 1-Thio-D-chinovose VIa aus der α -Acetobromchinovose (IV) mit Kaliumthioacetat gewonnen werden. Die NMR.-Spektren und die spez. Drehungen der Verbindungen der Reihen V und VI weisen darauf hin, dass es sich dabei ausschliesslich um β -Pyranoside handelt.

Es erscheint erwähnenswert, dass alle vorstehend beschriebenen Umsetzungen, ausgehend von der 6-Desoxy-6-brom-1,2,3,4-tetra-O-acetyl- β -D-glucose (III), bzw. von der Tetra-O-acetyl-D-chinose (IIIa) in Ausbeuten von über 80% verlaufen und für präparative Zwecke sehr gut geeignet sind.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt 2.7.68 und frühere) und der Fa. F. Hoffmann-La Roche & Co. AG. in Basel für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimentelles. – *Allgemeine Bemerkungen.* Eindampfen der Lösungen erfolgte bei Wasserstrahlvakuum im Rotationsverdampfer. Präparative Chromatographie erfolgte an der 40–80-fachen Menge Kieselgel *Merck*, Korngrösse 0,05–0,20 mm. Die Smp. sind nicht korrigiert. Die Analysenpräparate wurden 48 Std. bei 20° im Hochvakuum getrocknet. Alle NMR. wurden in CDCl_3 aufgenommen.

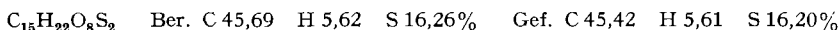
6-Desoxy-6-brom-2,3,4-tri-O-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid (*Acetodibromglucose*) (II). 200 g β -Pentaacetyl-glucose (I) wurden mit 40 g Aluminiumtribromid und 200 g trockenem Bromwasserstoff im 2-l-Autoklav 24 Std. bei 45° geschüttelt. Nach Vertreiben des überschüssigen Bromwasserstoffs wurde das krist. Reaktionsprodukt in Chloroform aufgenommen. Die Lösung wurde mit 2 N KHCO_3 und mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet und mit Aktivkohle aufgeköcht. Das Chloroform wurde abgedampft und der Rückstand mit wenig Äther gewaschen; Smp. 172°, Ausbeute 120 g (54% d. Th.).

6-Desoxy-6-brom-1,2,3,4-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranose (III). 20 g Acetodibromglucose (II) wurden mit 4,54 g Kaliumacetat in 200 ml Acetanhydrid 3 Std. am Rückfluss gekocht. Die auf 20° abgekühlte Mischung wurde auf 700 g Eis gegossen. Nach 48 Std. wurde das auskrist. Bromid III abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Aus Äthanol 12,3 g (65%), Smp. 124–125°, $[\alpha]_D = +13,0^\circ$ ($c = 1$ in Chloroform).

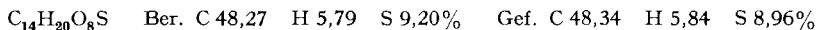
6-Desoxy-1,2,3,4-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranose (β -Tetra-O-acetyl-D-chinose) (IIIa). 41,1 g Bromid III wurden mit 4 g 10-proz. Palladium-Kohle und 15 g Diäthylamin in 1500 ml Cyclohexan hydriert. In 15 Std. wurden 2,24 l Wasserstoff (ber. auf 0°, 760 Torr) aufgenommen. Nach Zugabe von 1 l Chloroform wurde der Ansatz durch Celite filtriert, auf ca. 400 ml eingedampft, mit 500 ml Chloroform verdünnt, mit 2 N HCl und Wasser gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet und eingedampft. Aus Äthanol 33,2 g (100%) Tetraacetat IIIa, Smp. 146°, $[\alpha]_D = +21,5^\circ$ ($c = 1$ in Chloroform).

6-Desoxy-2,3,4-tri-O-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid (*Acetobromchinose*) (IV). 5 g β -Tetraacetyl-D-chinose wurden mit 20 ml 33-proz. HBr-Eisessig 2 Std. bei 20° gerührt, mit 50 ml Chloroform verdünnt, in 150 ml Eiswasser gegossen, mit Chloroform ausgeschüttelt, mit 2 N KHCO_3 und ges. NaCl-Lösung gewaschen und mit CaCl_2 getrocknet. Nach dem Eindampfen krist. 5,0 g (94%) Bromid IV. Aus Diisopropyläther, Smp. 141–142°, $[\alpha]_D = +230^\circ$ ($c = 1$ in Chloroform).

6-Desoxy-2,3,4-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl-äthylxanthogenat (V). 3,53 g Acetobromchinose wurden in 50 ml Aceton gelöst und nach Zugabe von 1,60 g Kaliumäthylxanthogenat 2 Std. bei 20° gerührt. Das KBr wurde abfiltriert, das Filtrat eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit viel Wasser gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet und wieder eingedampft. 3,62 g (92%) Xanthogenat V, aus Äther-Petroläther, Smp. 121°, $[\alpha]_D = +64,3^\circ$ ($c = 1$ in Chloroform). IR. in CHCl_3 : Acetat bei 1747 cm^{-1} . NMR.: 1,25 d/6,5 (3), $-\text{CH}_3$; 1,42 t/7 (3), Xanthogenat- CH_3 ; 2,00 s (3), 2,01 s (3); 2,03 s (3), drei OAc; 4,65 q/7 (2), Xanthogenat- CH_2 .



1-Desoxy-1-acetylthio-2,3,4-tri-O-acetyl- β -D-chinose Va. 200 mg Acetobromchinose wurden in 40 ml Aceton 2 Std. mit 69 mg Kaliumthioacetat am Rückfluss gekocht. Der Ansatz wurde bei 20° filtriert und eingedampft. Äther-Petroläther 1:1 eluierten aus Kieselgel 185 mg (88%) Va, Smp. 80°, $[\alpha]_D = +36^\circ$ ($c = 1$ in Chloroform). IR. in CHCl_3 : Acetat bei 1745, Thioacetat bei 1709 cm^{-1} . NMR.: 1,24 d/6 (3), CH_3 ; 2,00 s (6), 2mal OAc; 2,03 s (3), OAc; 2,36 s (3), SAc; 3,6–4,0 sh und 4,7–5,4 sh (5), H an C-1 und C-5.



1-Thio-D-chinose (VIa). 2,94 g Xanthogenat V wurden in 40 ml Chloroform gelöst, mit 7,22 ml 1 N Natriummethylat in Methanol versetzt und 2 Std. bei 20° gerührt. Auf Zugabe von 200 ml Äther fiel das hygroscopische Natriummercaptopid VI aus. 1,5 g (100%), Smp. 127–130°.

202 mg Natriummercaptopid VI wurden in 30 ml abs. Methanol gelöst und durch Amberlite IR 120 filtriert. Das eingedampfte Filtrat wurde an Kieselgel chromatographiert. Chloroform-Äthanol 3:1 eluierten 150 mg (83%) krist. 1-Thio-D-chinovose (VIa), Smp. 100–105° $[\alpha]_D = -11,1^\circ$ (3,5 Min.) $\rightarrow +70,7^\circ$ (119 Std.) ($c = 1$ in Wasser). IR. in KBr, SH bei 2550 cm^{-1} .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$ Ber. C 40,00 H 6,71% Gef. C 40,10 H 6,66%

1-Desoxy-1-benzylthio- β -D-chinovose (VIb). 1,4 g Natriummercaptopid VI wurden mit 1,18 g Benzylbromid in 30 ml Äthanol 2 Std. unter Rückfluss gekocht, eingedampft und an Kieselgel chromatographiert. Äthanol-Chloroform 1:1 eluierten 1,55 g (83%) Benzylthio-Derivat VIb, Smp. 126°, $[\alpha]_D = -127^\circ$ ($c = 1$ in Chloroform). IR. in CHCl_3 : Hydroxyl bei 3356, Aromat bei 1605 und 1493 cm^{-1} . NMR.: 3,88 s (2), Benzyl- CH_2 ; 7,27 s (5), C_6H_5 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$ Ber. C 57,77 H 6,71 S 11,86% Gef. C 57,86 H 6,69 S 11,88%

Triacetyl-Derivat VIc. Aus 150 mg Benzylthio-Derivat VIb mit Pyridin und Acetanhydrid 16 Std. bei 20°. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan-Äther 1:1 krist. aus Diisopropyläther 190 mg (86%) VIc, Smp. 88–89°, $[\alpha]_D = -83^\circ$ ($c = 1$ in Chloroform). IR. in KBr: Acetat bei 1750, Aromat bei 1601, 1502, 1434 cm^{-1} . NMR.: 1,25 d/6 (3) CH_3 , 2,00 s (3) OAc, 2,03 s (6) 2 OAc, 3,93 s (2) Benzyl- CH_2 ; 3,3–3,7 m (1), 4,2–4,4 m (1), 4,65–5,2 sh (3) H an C-1 bis C-5; 7,30 s (5) C_6H_5 .

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{S}$ Ber. C 57,57 H 6,16 S 8,09% Gef. C 57,76 H 6,22 S 8,13%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *W. Manser*) ausgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *E. Fischer & E. F. Armstrong*, Ber. deutsch chem. Ges. 35, 836 (1902); *F. Micheel*, *ibid.* 63, 347 (1930); *K. Freudenberg, H. Toepffer & C. Ch. Andersen*, *ibid.* 61, 1750 (1928).
 [2] *E. Hardegger & R. M. Montavon*, Helv. 29, 1199 (1946).

156. Contribution à la connaissance des *o*-menthols et des *o*-menthones (carquéjanols et carquéjanones)

3^e communication¹⁾

par **Maria Giulia Ferretti-Alloise, André Jacot-Guillarmod** et **Yves-René Naves**

Institut de chimie, Université de Neuchâtel

(15 VI 70)

Summary. The alcohols (+)-carquejanol, (–)-neocarquejanol, (–)-isocarquejanol, and (–)-neoisocarquejanol are described, and their conformations and configurations are studied by IR., NMR. and mass spectroscopies. Isocarquejanol is a mixture of conformers approximately 50:50 with, respectively, axial and equatorial OH.

Nous avons décrit, au cours des deux précédentes communications [1] [2], l'isolement par chromatographie en phase gazeuse de quatre carquéjanols optiquement actifs obtenus à partir, soit du mélange de cétones préparé par oxydation des alcools isolés à partir d'huile essentielle de carquéja, soit du produit d'équilibrage par le méthanolate de sodium de ce mélange de cétones.

L'oxydation chromique des alcools isolés nous a livré sensiblement pures les deux cétones stéréoisomères, la (+)-carquéjanone et la (–)-isocarquéjanone, définissant ainsi structuralement (CH_3 , C_3H_7 respectivement *trans* et *cis*) les couples d'alcools

¹⁾ 2^e communication, v. [1].