

- [10] *M. J. S. Dewar & E. Haselbach*, J. Amer. chem. Soc. *92*, 590 (1970); *N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget & E. Haselbach*, *ibid.* *92*, 3854 (1970).
- [11] *J. A. Pople & D. L. Beveridge*, 'Approximate Molecular Orbital Theory', McGraw-Hill, New York 1970.
- [12] *H. Fischer & H. Kollmar*, Theoret. chim. Acta *16*, 163 (1970). The nitrogen parameters were obtained by private communication from Dr. *Kollmar*.
- [13] *M. J. S. Dewar*, 'The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry', McGraw-Hill, New York 1969.
- [14] *C. H. Chang, R. F. Porter & S. H. Bauer*, J. Amer. chem. Soc. *92*, 5313 (1970).

168. Isomérisations en chimie des sucres. II¹⁾

Fermetures de cycles par attaque nucléophile intramoléculaire sur des carbones sp^2 à caractère électrophile: furannoses hybridés sp^2 en C3

par **J. M. J. Tronchet** et **J. M. Bourgeois**

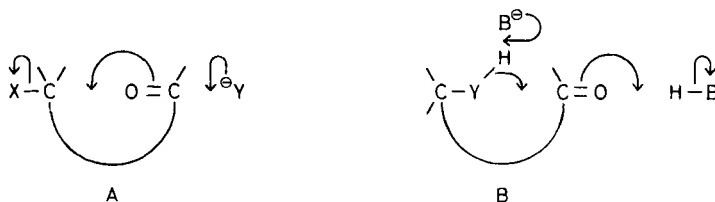
Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université, 10, Boulevard d'Yvoy, 1205 Genève

(9 VI 71)

Summary. When heated with one equivalent of H_2O , the 1,2:5,6-di-O-isopropylidene- α -D-*ribo*- and -*xyl*-hexofuranos-3-ulos lose one molecule of acetone and yield the 3,6-anhydro-1,2-O-isopropylidene- α -D-*ribo*- and -*xyl*-hexofuranos-3-ulose ketohydrols. The carbonyl group of the starting material seems to provide some kind of intramolecular electrophilic assistance to the hydrolysis of the 5,6-O-isopropylidene group. When the oxygen of the carbonyl group is replaced by cyanomethylene, an analogous cyclisation takes place under base catalysis, provided that C6 bears a free hydroxyl group.

Un groupement carbonyle peut, *a priori*, participer à la fermeture d'un cycle en mettant en jeu soit le caractère nucléophile potentiel de son oxygène soit le caractère électrophile de son carbone.

Un certain nombre d'exemples de réactions du premier type ont été décrits récemment (*cf.* [2]). Elles font intervenir l'attaque du carbonyle d'un sucre par un nucléophile, ce qui crée un groupement oxido susceptible de fermer un cycle par déplacement d'un nucléofuge fixé sur un carbone de la même molécule (schéma **A**).



Les réactions du second type (schéma **B**), dans lesquelles un nucléophile de la molécule ferme un cycle par attaque du carbonyle, sont néanmoins bien plus habituelles. Ce sont elles en particulier qui conduisent à la formation des hémiacétals internes

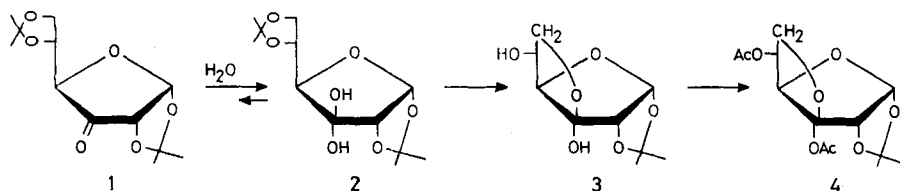
¹⁾ La référence [1] constitue la première communication de cette série.

de structure furannosique, pyranosique ou éventuellement septannosique à partir des *aldéhydo*-sucres correspondants.

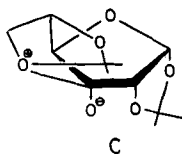
Nous allons examiner ci-dessous quelques réactions de cyclisation de ce second type, comportant une attaque nucléophile sur le carbone de groupements du type >C=X .

En 1963 *Theander* [3] a préparé avec de faibles rendements l'O-isopropylidène-1,2- α -D-ribo-hexosulo-3-furannose auquel il a attribué la structure d'un hémiacétal interne (**3**) sur la base de l'absence de carbonyle (IR.), la rétention de la configuration en C4 étant indiquée par le fait que par réduction (KBH_4) **3** conduit à un composé de configuration D-*allo*.

Nous avons nous-mêmes facilement obtenu **3** par hydrolyse acide ménagée de **2** [4]. La diacétylation de **3** conduit à **4** [1], préparé indépendamment par *Slessor & Tracey* [5]. Ainsi, l'équilibre entre **3** et son isomère carbonyle s'établit en faveur de l'hémiacétal interne et l'acétylation ne déplace pas l'équilibre vers le *céto*-sugar.



Une observation, *a priori* plus étonnante, est la facilité de la transformation de **2** en **3**. Chauffé en vase clos à 60° le *gem*-diol **2** se réarrange en **3** avec perte du groupement isopropylidène-5,6. Nous avons observé qu'au cours de cette réaction le pH initial, supérieur à 6, diminue rapidement pour se fixer à environ 3,5, sans que nous ayons une explication satisfaisante pour ce phénomène. Néanmoins, même lorsque le pH est maintenu à 5 (tampon phthalique), la vitesse d'hydrolyse du groupement isopropylidène – 5,6 est bien plus grande dans le cas de **2** que dans celui du di-O-isopropylidène-1,2:5,6- α -D-glucofurannose. Nous ne pensons pas que cette accélération provoquée par le carbonyle puisse être attribuée à l'effet inductif de ce groupement. Un groupement électroattracteur exerce en effet deux influences contradictoires sur l'hydrolyse acide: diminution de la concentration de l'acide conjugué–facteur décélérateur–, facilitation éventuelle de l'hétérolyse–facteur accélérant–, avec en général prédominance du ralentissement. Il nous semble plus probable que l'accélération de l'hydrolyse résulte d'une catalyse acide intramoléculaire due à l'assistance électrophile fournie par le carbone sp^2 du carbonyle, encore que l'intermédiaire oxonium éventuel (schéma C) doive être l'objet d'une compression stérique sévère.

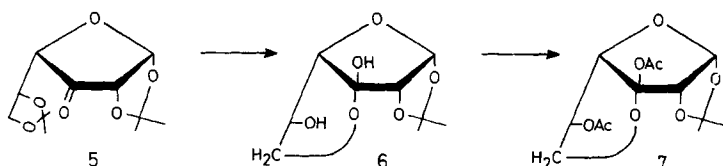


Les *céto*-sucres **1** et **5** [6] [7] [8], épimères en C4, présentent pour certaines réactions des différences notables de réactivité. C'est ainsi que la cétone *ribo* **1** tend d'avant-

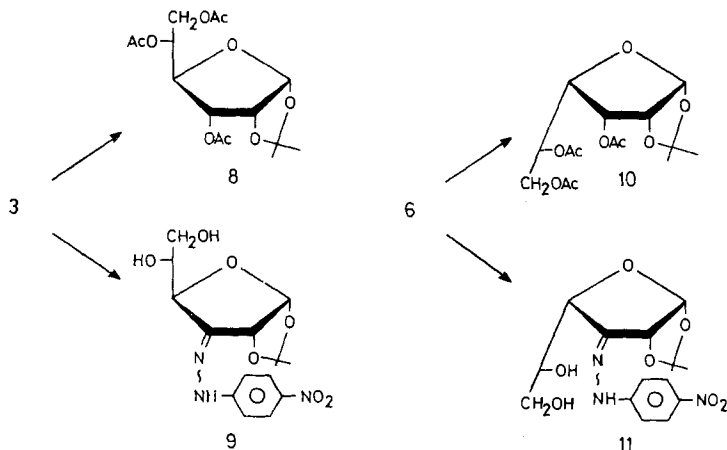
tage à s'hydrater [6] [8] que son épimère *xylo* **5**, cette différence de comportement ayant été rapportée par *Slessor & Tracey* [8] à la formation, prouvée (IR.), de liaisons hydrogènes entre chacun des deux hydroxyyles du *gem*-diol **2** et un cycle dioxolanne de la molécule, ce qui est impossible pour l'hydrate de **5**.

La différence de comportement de ces deux cétones vis-à-vis d'ylides du phosphore non stabilisés [6] [7] indique néanmoins qu'on se trouve en face d'un phénomène plus général lié sans doute à l'incidence de la configuration de la molécule sur sa tendance à modifier l'hybridation de son carbone C3.

Etant donné ces différences de réactivité entre les deux séries, il était intéressant de déterminer si la cyclisation pouvait avoir lieu aussi facilement dans la série *xylo* que dans la série *ribo*, ce qui s'avéra être le cas, les composés **6** et **7** étant obtenus dans les mêmes conditions que leurs isomères de la série *ribo*. Cette synthèse des composés **6** et **7** confirme la structure de **3** et **4**.



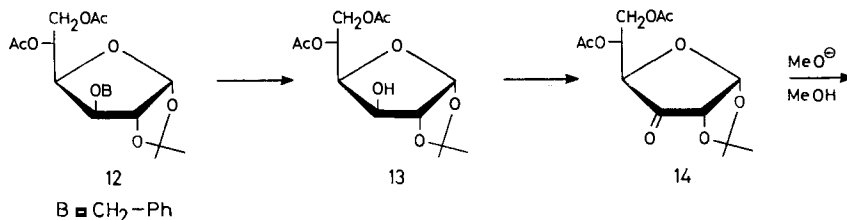
De la même façon que la réduction (NaBH_4), suivie d'acétylation, de **3** conduit à **8** de configuration *D-allo*, la même opération effectuée sur **6** conduit à **10** dont la configuration *gulo* est prouvée par son spectre de RMN. (en particulier $J_{1,2} = 4,3 \text{ Hz}$, $J_{2,3} = 5,8 \text{ Hz}$, $J_{3,4} = 5,9 \text{ Hz}$).



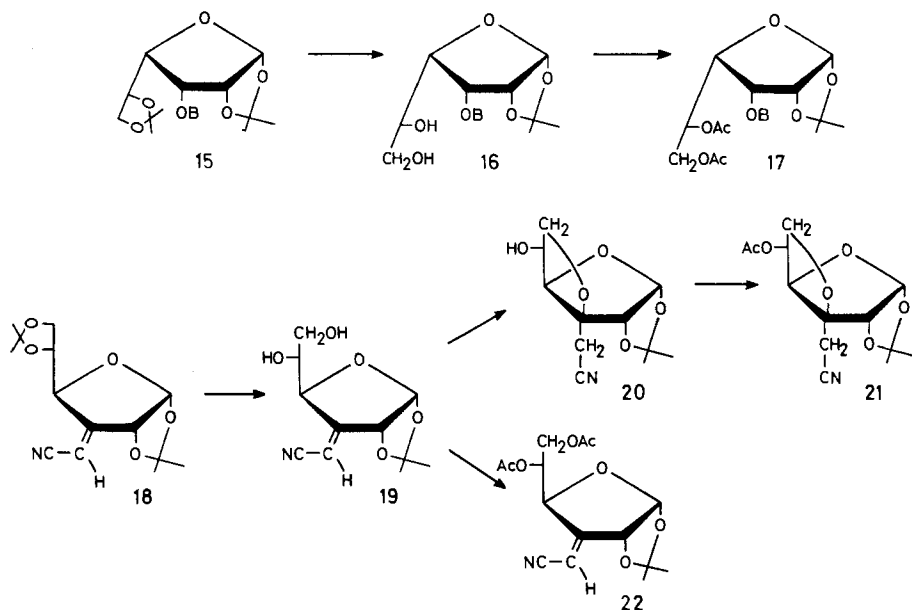
Le traitement de **3** et de **6** par la *p*-nitrophénylhydrazine conduit principalement aux hydrazones correspondantes (**9** et **11** respectivement), et non aux produits d'éventuelles cyclisations par attaque nucléophile du C3 par l'O-C6. Que les deux composés **9** et **11** sont bien des hydrazones et possèdent en particulier une double liaison C=N est indiqué par les spectres UV. (absorption dans la région 365–370 nm), IR. ($\nu_{\text{C=N}}$ à $\cong 6,2 \mu$) et de RMN. (un seul NH). Dans le cas de **9** l'hybridation sp^2 du C3

est confirmée par l'existence d'une constante de couplage $^4J_{2,4}$ de 1,6 Hz, habituelle [7] dans les dérivés *ribo* dont le C3 est hybridé sp^2 et qui portent un groupement isopropylidène-1,2.

Pour déterminer les similitudes et les différences existant entre **4** et son isomère de position, la cétone **14**, nous avons préparé ce dernier corps par une voie univoque à partir de **12** [9]: débenzylation en **13** puis oxydation (RuO_4). Le composé **14** obtenu est différent de **4** (RMN., IR., CCM.) mais, comme ce composé, fournit **3** par désacétylation (MeONa , MeOH). Contrairement à **4**, **14** est très instable et n'a pu être obtenu pur. Son spectre de RMN. présente une constante de couplage $^4J_{2,4}$ d'environ 1,2 Hz dont l'existence est diagnostique de sa configuration *ribo* et de l'hybridation sp^2 de son C3.

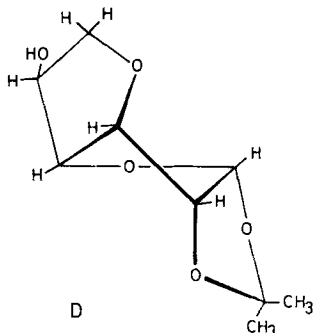


Une tentative de préparation à partir de **15** de l'épimère en C4 de **14** a été infructueuse, la débenzylation par hydrogénolyse de **17** étant impossible, sans doute pour des raisons stériques.



Par hydrolyse acide partielle le *cis*-cyanométhylène-3-désoxy-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6- α -D-*ribo*-hexofuranose (**18**) [10] fournit le monoacétone **19** qui ne se cyclise pas dans ces conditions et peut être diacétylé en **22**. La cyclisation de **19** en **20** a lieu facilement, par contre, en milieu alcalin (Na_2CO_3) et l'acétylation du produit

obtenu fournit **21**. Les composés **20** et **21** constituent des exemples d'un nouveau type d'anhydro-sucré ramifié, portant la ramification à l'une des jonctions de cycle d'un système dioxabicyclo[3,3,0]octane. Nous faisons figurer dans le tableau les constantes de couplage de quelques exemples représentatifs de composés à C3 hybridé sp^3 décrits dans ce mémoire, auxquels nous joignons, pour faciliter les comparaisons, les données relatives à l'anhydro-3,6-O-isopropylidène-1,2- α -D-glucofurannose (**D**) auquel a été attribué [11] la conformation suivante :



Les similitudes dans les paramètres des spectres de RMN. de **4**, **21** et **D** indiquent que les équilibres conformationnels de ces trois corps ne doivent pas être très différents.

Constantes de couplage (en Hz) de quelques-uns des composés décrits

Composé N°	Configuration	$J_{1,2}$	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{4,5}$	$J_{5,6a}$	$J_{5,6b}$	$J_{6a,6b}$
7	<i>xylo</i>	3,7			2	5,7	4,3	10,1
4	<i>ribo</i>	3,8			4,3	6,7	6,3	8,9
21	<i>gluco</i>	3,5			4,1	7,1	8,6	8,6
D	<i>gluco</i>	3,6	<0,5	3,9	3,9	6,1	8,1	8,1
12	<i>gluco</i>	3,7	<0,5	3,1	8	2,9	4,9	12,2
10	<i>gulo</i>	4,3	5,8	5,9	7,6	3,2	5,3	12,1

Partie expérimentale

Généralités. – Les évaporations ont été effectuées sous pression réduite en dessous de 40°C. Les F. ont été déterminés sur microscope à platine chauffante *Leitz*.

Les chromatographies sur couche mince (CCM.) analytiques ont été effectuées sur plaques de 7,5 x 2,5 cm recouvertes d'une couche de 0,25 mm d'épaisseur de «Silicagel G *Merck*», distance de migration 6,3 cm; solvant 1: AcOEt/hexane 1:1 (*v/v*), solvant 2: (Iso-Pr)₂O/CH₃OH 5:1 (*v/v*); révélation au réactif phosphomolybdique sulfurique. Les CCM. préparatives ont été réalisées sur plaques de 40 x 20 cm recouvertes d'une couche de 2 mm d'épaisseur de «Silicagel HF *Merck*».

Pour les chromatographies en phase gazeuse (CGL.) nous avons utilisé un chromatographe *Perkin-Elmer* F11 muni de colonnes de 1,8 m, diamètre 3 mm, garnies de «néopentylglycolsébacate» 0,5% sur chromosorb G 80–100 mesh. Les volumes de rétention relatifs V_{RR} ont été établis par comparaison avec le volume de rétention du di-O-isopropylidène-1,2:5,6- α -D-glucofurannose ($V_{RR} = 1$) utilisé comme étalon interne.

Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés sur *Perkin-Elmer* 141; les spectres de masse (SM.), sur *Varian* SM1B; les spectres IR. (pastilles de KBr pour les solides, film pour les liquides), sur *Perkin-Elmer* 157.

Les spectres de RMN. à 60 MHz ont été enregistrés sur *Perkin-Elmer* R12 avec dispositif de découplage. Les constantes de couplage sont déterminées sur des expansions du spectre sur 100 Hz.

Les déplacements chimiques sont mesurés au centre des massifs. Les spectres de RMN. à 100 MHz ont été mesurés sur *Varian* HA 100.

Abréviations: p. = proton, s = singulet, d = doublet, t = triplet, m = multiplet. Les attributions sont, dans la règle, confirmées par double résonance.

Anhydro-3,6-O-isopropylidène-1,2- α -D-ribo-hexofurannosul-3-ose céthydrool (3). – 1. *A partir de 2.* – a) *Protocole A*: Une solution de 2 g (7,25 mmoles) de **2** dans 30 ml d'AcOH à 66% est maintenue pendant 4 h à 20°. Après élimination de l'AcOH par triple distillation azéotropique avec 100 ml d'H₂O et recristallisation (Et₂O) on obtient 1,28 g (81%) de **3**. – b) *Protocole B*: 1 g (3,62 mmoles) de **2** est abandonné à 60° pendant 12 h. La CCM. (solvant 1) indique qu'après ce temps **2** est à peu près intégralement converti en **3**, suffisamment pur pour être utilisé pour la synthèse de **4**. – c) *Protocole C*: 100 mg de **2** sont dissous dans 1 ml d'une solution tampon de pH 5 (50 ml de phthalate acide de K 0,1M + 22,6 ml de NaOH, 0,1M) et maintenus à 60°. Après 48 h la transformation en **3** est totale (CCM. solvant 1). Traités dans les mêmes conditions, 100 mg de di-O-isopropylidène-1,2:5,6- α -D-glucofurannose ne sont pas hydrolysés (CCM. solvant 1).

2. *A partir de 4*: A une solution de 1 g (3,31 mmoles) de **4** dans 10 ml de CH₃OH anhydre on ajoute 3 mg (0,13 mmole) de Na. Après 2 h à 20°, le milieu est neutralisé (Dowex 50 H⁺), filtré et concentré. Une recristallisation (Et₂O) fournit 0,65 g (95%) de **3**.

3. *A partir de 14*: La désacétylation selon *Zemplén* [12] de **14** dans les conditions décrites sous **2** conduit à **3**, identique (CCM., IR.) aux échantillons préparés selon les techniques précédentes. – Rf = 0,21 (solvant 1), 0,59 (solvant 2). $V_{RR}^{180^\circ} = 1,6$. F. 77,5–80°. $[\alpha]_D^{25} = +36,6^\circ$ ($c = 0,7$, CHCl₃), [Litt. [3]: F. 80–81°; $[\alpha]_D^{25} = +36,7^\circ$ ($c = 0,5$, H₂O).] IR.: 2,92 μ (ν_{OH}), pas de C=O, 7,23 et 7,29 μ (isopropylidène). RMN. (60 MHz, (CD₃)₂SO): $\tau = 4,17$, d, 1 p., $J_{1,2} = 3,7$ Hz (H–C1); $\tau = 5,72$, d, 1 p. (H–C2); $\tau = 5,48$ –6,17, m, 3 p. (H–C4, H–C5, Ha–C6); $\tau = 6,53$, $\cong t$, 1 p. (Hb–C6); $\tau = 8,54$ et 8,71, 2s, 2 \times 3 p. (isopropylidène). SM.: 85 (100), 160 (87,5), 100 (78), 43 (60,4), 59 (45,9), 101 (27), 102 (26,4), 142 (22), 71 (20,2), 203 (17,6) ($M^+ - 15$).

C₉H₁₄O₆ (218,21) Calc. C 49,55 H 6,47% Tr. C 49,71 H 6,59%

Di-O-acétyl-3,5-anhydro-3,6-O-isopropylidène-1,2- α -D-ribo-hexofurannosul-3-ose céthydrool (4). – Une solution de 1 g (4,58 mmoles) de **3** dans un mélange de 20 ml de pyridine et 10 ml d'Ac₂O est maintenue 12 h à 20° puis jetée sur 200 g de glace et extraite par 100 ml de chloroforme. La solution chloroformique lavée (HCl 1N glacé, NaHCO₃ 10% dans H₂O) et séchée (MgSO₄) est évaporée à sec. Le résidu abandonné par recristallisation (Et₂O) 1,79 g (78%) de **4**. Rf = 0,62 (solvant 1). $V_{RR}^{180^\circ} = 1,57$. F. 124–125°. $[\alpha]_D^{25} = +72^\circ$ ($c = 1$, CHCl₃). [Litt. [5]: F. 124–126°; $[\alpha]_D^{25} = +74,8^\circ$ ($c = 0,3$, CH₃OH).] IR., RMN. cf [1]. SM.: 43 (100), 100 (39), 85 (22,2), 201 (13,9), 287 (7,6) ($M^+ - 15$), 125 (7,5), 97 (6,2), 59 (6,1), 185 (5,7), 101 (4,8).

C₁₃H₁₈O₈ (302,28) Calc. C 51,65 H 6,01% Tr. C 51,78 H 6,08%

Anhydro-3,6-O-isopropylidène-1,2- α -D-xylo-hexofurannosul-3-ose céthydrool (6). – 1. *A partir de 5.* – a) *Protocole A*: Une solution de 2 g (7,75 mmoles) de **5** dans 30 ml d'AcOH à 66% est maintenue à 20° pendant 6 h. Après ce temps environ 50% du produit de départ a été consommé (CCM. solvant 2). Après élimination du solvant par triple codistillation avec 100 ml d'eau le résidu fournit par recristallisation (AcOEt) un premier jet de **6**. Les liqueurs-mères évaporées sont à nouveau hydrolysées dans les mêmes conditions pendant 6 h; le traitement du résidu fournit un deuxième jet de cristaux (au total 1,4 g; 83%), qui après recristallisation (AcOEt) conduit à 1,16 g (68,6%) de **6**. Cette opération en deux stades limite l'hydrolyse du groupement O-isopropylidène-1,2.

b) *Protocole B*: 100 mg (0,388 mmole) de **5**, additionnés de 10 μ l (0,55 mmole) d'H₂O sont maintenus à 60° pendant 12 h. La CCM. (solvants 1 et 2) du milieu réactionnel indique qu'il est constitué à peu près exclusivement de **6**.

2. *A partir de 7*: La désacétylation de **7** (MeOH, NaOMe), réalisée comme décrit plus haut pour **4**, conduit quantitativement à **6**. Rf = 0,13 (solvant 1), 0,65 (solvant 2). $V_{RR}^{180^\circ} = 1,65$ (décomposition). F. 163–166°. $[\alpha]_D^{25} = -17^\circ$ ($c = 0,9$, EtOH). IR.: 2,92 et 3,06 μ (ν_{OH}), pas de C=O, 7,26 et 7,30 μ (isopropylidène). RMN. (60 MHz, (CD₃)₂SO): $\tau = 3,20$, s, 1 p., échangeable avec D₂O (HO–C3); $\tau = 4,20$, d, 1 p., $J_{1,2} = 3,3$ Hz (H–C1); $\tau = 4,74$, d, 1 p., échangeable avec D₂O, $J_{OH,5} = 3,8$ Hz (HO–C5); $\tau = 5,78$, d, 1 p. (H–C2); $\tau = 5,70$ –6,48, m, 4 p. (H–C4, H–C5, Ha–C6, Hb–C6);

$\tau = 8,53$ et $8,74$, 2s, 2×3 p. (isopropylidène). SM.: 100 (100), 85 (100), 160 (41,8), 59 (37,8), 43 (29,7), 71 (21,6), 102 (17,5), 101 (16,2), 143 (13,5), 142 (10,8) . . . 203 (7,9) ($M^+ - 15$).

$C_9H_{14}O_6$ (218,21) Calc. C 49,55 H 6,47% Tr. C 49,48 H 6,56%

Di-O-acétyl-3,5-anhydro-3,6-O-isopropylidène-1,2- α -xylo-hexofurannosul-3-ose céthydrof (7). - 300 mg (1,38 mmole) de **6**, acétylés par 3 ml d'Ac₂O dans 6 ml de pyridine selon la technique décrite pour **4** conduisent après distillation ($150^\circ/10^{-3}$ Torr) à 200 mg (48%) de **7**. Rf = 0,55 (solvant 1). $V_{RR}^{180^\circ} = 2,40$. Sirop; $[\alpha]_D^{22} = -28,1^\circ$ ($c = 0,6$, CHCl₃). IR.: $5,74\mu$ ($\nu_{C=O}$), $8,0-8,28\mu$ bande large (ν_{C-O-C} acétyle). RMN. (100 MHz, CDCl₃): $\tau = 4,12$, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 3,7$ Hz (H-C1); $\tau = 4,62$, *m*, 1 p., $J_{4,5} = 2$ Hz, $J_{5,6a} = 5,7$ Hz, $J_{5,6b} = 4,3$ Hz (H-C5); $\tau = 5,32$, *d*, 1 p. (H-C4); $\tau = 5,40$, *d*, 1 p. (H-C2); $\tau = 5,47$, *dd*, 1 p., $J_{6a,6b} = 10,1$ Hz (Ha-C6); $\tau = 5,81$, *dd*, 1 p. (Hb-C6); $\tau = 7,92$ et $7,96$, 2s, 2×3 p. (acétyles); $\tau = 8,45$ et $8,66$, 2s, 2×3 p. (isopropylidène). SM.: 100 (100), 43 (74,4), 85 (46), 201 (31), 143 (31), 258 (12,1), 287 (9,5), ($M^+ - 15$), 167 (9,5), 125 (8,1), 59 (7,4).

$C_{13}H_{18}O_8$ (302,28) Calc. C 51,65 H 6,01% Tr. C 51,95 H 6,11%

Tri-O-acétyl-3,5,6-O-isopropylidène-1,2- α -D-allofurannose (8). - A une solution de 800 mg (3,67 mmoles) de **3** dans 40 ml d'EtOH à 70% on ajoute 104 mg (2,75 mmoles) de NaBH₄. Après $\frac{1}{2}$ h à température ordinaire, la réaction est complète (CCM.). La solution est amenée à pH 6 au moyen d'HCl 1N et évaporée à sec. Le résidu est évaporé avec 4 fois 20 ml de MeOH puis repris par 40 ml de MeOH. La solution est filtrée; le filtrat, évaporé à sec, est traité par un mélange de 8 ml d'Ac₂O et 16 ml de pyridine. Après 12 h à température ordinaire, le mélange est traité comme d'habitude (cf. préparation de **4**) et fournit 676 mg (53,2%) de **6**. L'échantillon analytique (440 mg, 34,6%) est obtenu par recristallisation dans un mélange Et₂O - éther de pétrole. Rf = 0,55 (solvant 1). $V_{RR}^{180^\circ} = 3,56$. F. $79-80,5^\circ$. $[\alpha]_D^{22} = +122,6^\circ$ ($c = 0,9$, CHCl₃). IR.: $5,73\mu$ ($\nu_{C=O}$), $7,24$ et $7,31\mu$ (isopropylidène). RMN. (60 MHz, CDCl₃): $\tau = 4,22$, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 3,2$ Hz (H-C1); $\tau = 4,72$, *m*, 1 p., $J_{4,5} = 5$ Hz, $J_{5,6a} = 3,8$ Hz, $J_{5,6b} = 6,5$ Hz (H-C5); $\tau = 5,43-6,10$, *m*, 2 p. (H-C2, H-C3); $\tau = 5,58$, *dd*, 1 p., $J_{6a,6b} = 12$ Hz (Ha-C6); $\tau = 5,60-5,85$, *m*, 1 p. (H-C4); $\tau = 5,92$, *dd*, 1 p. (Hb-C6); $\tau = 7,89$, $7,94$ et $7,97$, 3s, 3×3 p. (acétyles); $\tau = 8,47$ et $8,67$, 2s, 2×3 p. (isopropylidène). SM.: 43 (100), 331 (93,8) ($M^+ - 15$), 143 (87,5), 169 (58,3), 201 (45,8), 109 (24), 127 (23,5), 115 (17,8), 332 (16), 86 (13,3).

$C_{15}H_{22}O_9$ (346,34) Calc. C 52,02 H 6,41% Tr. C 51,94 H 6,50%

p-Nitrophénylhydrazone de l'O-isopropylidène-1,2- α -D-ribo-hexofurannosul-3-ose (9). - A une solution de 600 mg (2,75 mmoles) de **3** dans 18 ml d'EtOH à 70% sont ajoutés 40 mg (0,66 mmole) d'AcOH glacial et 423 mg (2,75 mmoles) de *p*-nitrophénylhydrazine. Après 4 h de reflux le solvant est évaporé et la recristallisation (EtOH, éther de pétrole) du produit obtenu fournit 490 mg (50,5%) de **9**. Rf = 0,21 (solvant 1), 0,67 (solvant 2). F. $165-167,5^\circ$. $[\alpha]_D^{23} = +555^\circ$ ($c = 0,9$, EtOH). UV.: 368 (20300) nm (ϵ). IR.: $2,89\mu$ (ν_{OH}), $3,08\mu$ (ν_{NH}), $6,25\mu$ ($\nu_{C=N}$ + aryle), $6,66$ et $6,90\mu$ (aryle), $6,53$ et $7,57\mu$ (NO₂), $7,24$ et $7,28\mu$ (isopropylidène). RMN. (100 MHz, (CD₃)₂SO): $\tau = -0,46$, *s*, 1 p., échangeable avec D₂O (NH); système A A' X X' centré sur $\tau = 1,91$ et $2,81$, 4 p. (*p*-nitrophényle); $\tau = 3,98$, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 4,7$ Hz (H-C1); $\tau = 4,76$, *dd*, 1 p., $J_{2,4} = 1,6$ Hz (H-C2); $\tau = 4,96$, *d*, 1 p., échangeable avec D₂O, $J_{HO,5} = 4,8$ Hz (HO-C5); $\tau = 5,20$, $\cong t$, 1 p. (H-C4); $\tau = 5,42$, *t*, 1 p., échangeable avec D₂O, $J_{HO,6} = 5,4$ Hz (HO-C6); $\tau = 6,18-6,80$, *m*, 3 p. (H-C5, Ha-C6, Hb-C6); $\tau = 8,64$, *s*, 6 p. (isopropylidène).

$C_{15}H_{19}N_3O_7$ (353,33) Calc. C 50,99 H 5,43 N 11,89% Tr. C 51,22 H 5,39 N 12,01%

Tri-O-acétyl-3,5,6-O-isopropylidène-1,2- α -D-gulofurannose (10). - 300 mg (1,38 mmole) de **6**, traités selon la technique décrite pour **8**, fournissent 249 mg (52,2%) de **10** qui, recristallisés (Et₂O), conduisent à l'échantillon analytique (180 mg, 37,6%). Rf = 0,51 (solvant 1). $V_{RR}^{180^\circ} = 5,44$. F. $100-101^\circ$ $[\alpha]_D^{23} = +57,7^\circ$ ($c = 0,1$, CHCl₃). IR.: $5,73\mu$ ($\nu_{C=O}$), $7,28$ et $7,30\mu$ (isopropylidène). RMN. (100 MHz, CDCl₃): $\tau = 4,32$, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 4,3$ Hz (H-C1); $\tau = 4,56$, *m*, 1 p., $J_{4,5} = 7,6$ Hz, $J_{5,6a} = 3,2$ Hz, $J_{5,6b} = 5,3$ Hz (H-C5); $\tau = 4,90$, *t*, 1 p., $J_{2,3} = 5,8$ Hz, $J_{3,4} = 5,9$ Hz (H-C3); $\tau = 5,23$, *dd*, 1 p. (H-C2); $\tau = 5,61$, *dd*, 1 p., $J_{6a,6b} = 12,1$ Hz (Ha-C6); $\tau = 5,88$, *dd*, 1 p. (H-C4); $\tau = 5,97$, *dd*, 1 p. (Hb-C6); $\tau = 7,91$, $7,94$ et $8,02$, 3s, 3×3 p. (acétyles); $\tau = 8,46$

et 8,67, 2s, 2 × 3p. (isopropylidène). SM.: 143 (100), 331 (95,3) ($M^+ - 15$), 43 (88,8), 169 (46,5), 201 (42,6), 115 (21), 109 (18,9), 127 (18,9), 332 (15,4), 86 (11,9).

$C_{15}H_{22}O_8$ (346,34) Calc. C 52,02 H 6,41% Tr. C 52,18 H 6,36%

p-Nitrophénylhydrazone de l'O-isopropylidène-1,2- α -D-xylo-hexofurannosul-3-ose (11). – 400 mg de **6** sont traités par de la *p*-nitrophénylhydrazine comme décrit pour la synthèse de **9**. On obtient après plusieurs recristallisations 147 mg (22,6%) de **11**. Rf = 0,32 (solvant 1), 0,76 (solvant 2). F. 137–139°. $[\alpha]_D^{25} = -145^\circ$ ($c = 0,9$, EtOH). UV.: 365 (15800) nm (ϵ). IR.: 2,90 μ (OH), 3,09 μ (ν_{NH}), 6,25 μ ($\nu_{C=N}$ + aryle), 6,64 et 6,91 μ (aryle), 6,40 et 7,55 μ (NO_2), 7,24 et 7,28 μ (isopropylidène). RMN. (60 MHz, $(CD_3)_2SO$): système *AA'XX'* centré sur $\tau = 1,86$ et 2,95, *m*, 4p. (*p*-nitrophényle); $\tau = 4,22$, *d*, 1p., $J_{1,2} = 3,2$ Hz (H–C1); $\tau = 5,07$, *d*, 1p. (H–C2); $\tau = 5,32$, *d*, 1p., $J_{4,5} = 5,5$ Hz (H–C4); $\tau = 6,00$ –7,10, *m*, 5p. (2 OH, H–C5, Ha–C6, Hb–C6); $\tau = 8,59$ et 8,78, 2s, 2 × 3p. (isopropylidène).

$C_{15}H_{19}N_3O_7$ (353,33) Calc. C 50,99 H 5,43 N 11,89% Tr. C 50,98 H 5,47 N 11,78%

Di-O-acétyl-5,6-O-isopropylidène-1,2- α -D-glucufurannose (13). – Une solution de 2 g (5,71 mmoles) de di-O-acétyl-5,6-O-benzyl-3-O-isopropylidène-1,2- α -D-glucufurannose (**12**) dans un mélange de 20 ml d'EtOH et 20 ml d'AcOEt est agitée pendant 48 h sous 3 atm d' H_2 en présence de 600 mg de charbon palladié (à 10% de Pd). La solution filtrée abandonne par évaporation 1,51 g (87%) de **13**. Rf = 0,48 (solvant 1). $V_{RR}^{180^\circ} = 4,37$. Sirop, $[\alpha]_D^{25} = +30,4^\circ$ ($c = 1,5$, $CHCl_3$). IR.: 2,90 μ (ν_{OH}), 5,73 μ ($\nu_{C=O}$), 7,25 et 7,30 μ (isopropylidène). RMN. (100 MHz, $CDCl_3$): $\tau = 4,14$, *d*, 1p., $J_{1,2} = 3,6$ Hz (H–C1); $\tau = 4,89$, *m*, 1p., $J_{4,5} = 8,4$ Hz, $J_{5,6a} = 2,4$ Hz, $J_{5,6b} = 6$ Hz (H–C5); $\tau = 5,51$, *dd*, 1p., $J_{6a,6b} = 12,4$ Hz (Ha–C6); $\tau = 5,52$, *d*, 1p. (H–C2); $\tau = 5,78$, *dd*, 1p. (Hb–C6); $\tau = 5,87$ –6,02, *m*, 2p. (H–C3, H–C4); $\tau = 6,52$, *s*, 1p. (HO–C3); $\tau = 7,94$ et 8,00, 2s, 2 × 3p. (acétyles); $\tau = 8,56$ et 8,73, 2s, 2 × 3p. (isopropylidène). SM.: 43 (100), 59 (59,7), 115 (41,7), 29 (30,5), 85 (27,8), 32 (25,2), 73 (24,8), 289 (23,2) ($M^+ - 15$), 78 (22,5), 100 (17,9).

$C_{13}H_{20}O_8$ (304,30) Calc. C 51,31 H 6,62% Tr. C 51,38 H 6,66%

Di-O-acétyl-5,6-O-isopropylidène-1,2- α -D-ribo-hexofurannosul-3-ose (14). – 1 g (3,3 mmoles) de **13** est dissous dans une solution préparée selon [13] de 2,48 g (14,9 mmoles) de RuO_4 [14] dans 100 ml de CH_2Cl_2 . Après 4 h à 25°, le mélange est filtré. Le filtrat abandonne par évaporation du solvant 760 mg (76%) d'un sirop présentant en CCM. (solvant 1) une tache principale de Rf 0,4 attribuée à **14**, qui ne peut être purifié par CCM. sur silicagel car il se transforme en un produit insaturé de Rf 0,79 (solvant 1), dont la structure est à l'étude. La nature de **14** est établie par son spectre de RMN. (60 MHz, $CDCl_3$): $\tau = 3,95$, *d*, 1p., $J_{1,2} = 4,4$ Hz (H–C1); $\tau = 4,64$, *m*, 1p. (H–C5); $\tau = 5,49$, *dd*, 1p., $J_{2,4} = 1,2$ Hz (H–C4); $\tau = 5,57$ –5,87, *m*, 3p. (H–C2, Ha–C6, Hb–C6); $\tau = 7,92$ et 7,99, 2s, 2 × 3p. (acétyles); $\tau = 8,54$ et 8,59, 2s, 2 × 3p. (isopropylidène).

O-Benzyl-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6- α -D-gulofurannose (15). – Une solution de 2,95 g (11,3 mmoles) de di-O-isopropylidène-1,2:5,6- α -D-gulofurannose [15] dans 58 ml de diméthylformamide (DMF) anhydre est soumise à une O-benzylation selon [16]. La solution est versée en 0,5 h sur 1,17 g (48,8 mmoles) de NaH sous un courant de N_2 , la température étant maintenue à 0°. Après 0,75 h d'agitation, on ajoute lentement une solution de 2,9 ml (25,2 mmoles) de $PhCH_2Cl$ dans 2,9 ml de DMF anhydre. Après 14 h à 25° sous agitation, l'excès de NaH est détruit par 16 ml (0,395 mole) de MeOH. Le milieu réactionnel est filtré et le filtrat additionné de 50 ml d' H_2O et extrait par 3 fois 30 ml de $CHCl_3$. Les extraits chloroformiques lavés (H_2O), séchés ($MgSO_4$), évaporés à sec sous vide poussé, abandonnent un résidu qui, recristallisé (Et_2O , hexane), fournit 3,23 g (80%) de **15**. Rf = 0,55 (solvant 1). F. 131–132,5°. $[\alpha]_D^{25} = +43,5^\circ$ ($c = 1,3$, $CHCl_3$). [Litt. [17]: F. 132–133°; $[\alpha]_D^{20} = +39,1^\circ$ ($c = 1,4$, $CHCl_3$).] IR.: 6,20, 6,66 et 6,87 μ (aryle) 7,22 et 7,27 μ (isopropylidènes). RMN. (100 MHz, $CDCl_3$): $\tau = 2,72$, *s*, 5p. (phényle); $\tau = 4,28$, *d*, 1p., $J_{1,2} = 4$ Hz (H–C1); système *AB* centré sur $\tau = 5,27$ et 5,58, 2p., $J = 11,9$ Hz (CH_2 benzylo); $\tau = 5,30$ –5,47, *m*, 2p., et $\tau = 5,90$ –6,11, *m*, 2p. (H–C2, H–C3, H–C4, H–C5); $\tau = 5,94$, *dd*, 1p., $J_{5,6a} = 6,3$ Hz, $J_{6a,6b} = 8,9$ Hz (Ha–C6); $\tau = 6,50$, *dd*, 1p., $J_{5,6b} = 7,1$ Hz (Hb–C6); $\tau = 8,42$, 8,63 et 8,69, 3s, 3, 3 et 6p. (isopropylidènes). SM.: 91 (100), 101 (42,6), 92 (8,6), 335 (7,9) ($M^+ - 15$), 233 (7,6), 86 (7,1), 43 (6,5), 100 (6,5), 185 (4,9), 186 (4,6).

$C_{19}H_{26}O_6$ (350,41) Calc. C 65,13 H 7,48% Tr. C 65,32 H 7,61%

O-benzyl-3-O-isopropylidène-1,2- α -D-gulofurannose (16). – Une solution de 3 g (8,47 mmoles) de **15** dans 40 ml d'AcOH à 66% est maintenue à 25°, et la progression de l'hydrolyse,

contrôlée par CCM. (solvant 1). L'hydrolyse du groupement isopropylidène-5,6 n'est pas très sélective et le milieu réactionnel comporte comme composés majeurs **15**, **16** et de l'O-benzyl-3-gulose. Lorsque les concentrations de **15** et de l'O-benzyl-3-gulose sont apparemment égales, la solution est additionnée de 200 ml d'H₂O, neutralisée (Na₂CO₃), évaporée à sec, et le résidu, extrait par 100 ml de CHCl₃. L'extrait chloroformique est débarrassé de l'O-benzyl-3-gulose par lavage avec 100 ml d'H₂O, séché (MgSO₄) et évaporé à sec. La solution du résidu dans 100 ml de benzène est extraite par 6 fois 100 ml d'H₂O. Après ce partage, la CCM. indique que la phase benzénique contient presque exclusivement **15** et la phase aqueuse presque exclusivement **16**, dont 1,175 g (44,6%) sont obtenus par évaporation de l'eau. Rf = 0,13 (solvant 1), 0,52 (solvant 2). F. 77–81°. $[\alpha]_D^{25} = +47^\circ$ ($c = 1,0$, CHCl₃). IR.: 3,03 μ (ν_{OH}), 6,70 et 6,90 μ (aryle), 7,25 et 7,31 μ (isopropylidène). SM.: 91 (100), 113 (16,4), 29 (14,5), 43 (11,8), 92 (9,1), 57 (7,3), 41 (6,4), 70 (6,3), 191 (5), 56 (4,4).

C₁₆H₂₂O₆ (310,35) Calc. C 61,92 H 7,14% Tr. C 62,01 H 7,25%

Di-O-acétyl-5,6-O-benzyl-3-O-isopropylidène-1,2- α -D-gulofurannose (17). – 1,075 g (3,47 mmoles) de **16** sont acétylés par un mélange d'Ac₂O (5 ml) et de pyridine (10 ml) selon les modalités décrites pour **4**, ce qui conduit à 900 mg (65,6%) de **17**. Rf = 0,55 (solvant 1). F. 61–63°. $[\alpha]_D^{25} = +15,6^\circ$ ($c = 0,6$, CHCl₃). IR.: 5,76 μ ($\nu_{C=O}$), 6,71 et 6,90 μ (aryle), 7,25 et 7,31 μ (isopropylidène). RMN. (100 MHz, CDCl₃): $\tau = 2,70$, s, 5 p. (phényle); $\tau = 4,34$, d, 1 p., $J_{1,2} = 4,2$ Hz (H–C1); $\tau = 4,47$, m, 1 p., $J_{4,5} = 8$ Hz, $J_{5,6a} = 2,9$ Hz, $J_{5,6b} = 4,8$ Hz (H–C5); système AB centré sur $\tau = 5,23$ et 5,56, $J = 11,6$ Hz (CH₂ benzyle); $\tau = 5,36$, dd, $J_{3,4} = 5$ Hz (H–C2); $\tau = 5,53$, dd, 1 p., $J_{6a,6b} = 12,4$ Hz (Ha–C6); $\tau = 5,82$, dd, 1 p. (Hb–C6); $\tau = 5,81$ –6,03, m, 2 p. (H–C2, H–C3); $\tau = 8,02$, s, 6 p. (acétyles); $\tau = 8,42$ et 8,67, 2s, 2 \times 3 p. (isopropylidène). SM.: 91 (100), 43 (35,5), 229 (16,7), 169 (11,6), 92 (9,4), 58 (8,7), 160 (8), 205 (7,5), 336 (6,7), 100 (6,1) ... 379 (5,8) ($M^+ - 15$).

C₂₀H₂₆O₈ (394,42) Calc. C 60,91 H 6,64% Tr. C 60,94 H 6,63%

Anhydro-3,6-cyanométhyl-3-O-isopropylidène-1,2- α -D-gulofurannose (20). – 500 mg (1,78 mmole) de **18** [7] sont agités 18 h à 20° dans 7,5 ml d'AcOH à 66%. L'AcOH est éliminé par triple distillation azéotropique avec 25 ml d'H₂O. Le sirop obtenu (350 mg, 81,4%) contient exclusivement **19**. Rf = 0,19 (solvant 1). Le traitement (1 h, 20°) du sirop par une solution de 100 mg de Na₂CO₃ dans 100 ml d'H₂O amène la cyclisation de **19** en **20** (CCM.). La solution aqueuse est extraite par 4 fois 40 ml d'Et₂O puis par 40 ml d'AcOEt. L'évaporation des phases organiques réunies et séchées (MgSO₄) fournit 337 mg (96%) de **20**. Rf = 0,32 (solvant 1). $V_{RR}^{180^\circ} = 3,38$. F. 81,5–82,5°. $[\alpha]_D^{23} = +4,5^\circ$ ($c = 0,9$, CHCl₃). IR.: 2,74 et 2,96 μ (ν_{OH}), 4,43 μ ($\nu_{C=N}$), 7,23 et 7,30 μ (isopropylidène). SM.: 226 (100) ($M^+ - 15$), 43 (87,8), 124 (82,4), 125 (66,4), 59 (44), 108 (31,8), 98 (25,2), 166 (23,4), 227 (18,7), 85 (17,8).

C₁₁H₁₅N₃O₅ (241,25) Calc. C 54,76 H 6,27 N 5,80% Tr. C 54,84 H 6,36 N 5,74%

O-Acétyl-5-anhydro-3,6-cyanométhyl-3-O-isopropylidène-1,2- α -D-gulofurannose (21). – 100 mg (0,415 mmole) de **20** sont acétylés par 1 ml d'Ac₂O et 2 ml de pyridine selon les modalités décrites pour **4**. On obtient 100 mg (90,7%) de **21** qui, recristallisés (Et₂O, éther de pétrole), fournissent l'échantillon analytique (77 mg, 65%). Rf = 0,63 (solvant 1). $V_{RR}^{180^\circ} = 4,47$. F. 102–103°. $[\alpha]_D^{23} = +54,4^\circ$ ($c = 0,9$, CHCl₃). IR.: 4,45 μ ($\nu_{C=N}$), 5,75 μ ($\nu_{C=O}$), 7,24 et 7,30 μ (isopropylidène). RMN. (60 MHz, CDCl₃): $\tau = 4,00$, d, 1 p., $J_{1,2} = 3,5$ Hz (H–C1); $\tau = 4,71$, m, 1 p., $J_{4,5} = 4,1$ Hz, $J_{5,6a} = 7,1$ Hz, $J_{5,6b} = 8,6$ Hz (H–C5); $\tau = 5,21$, d, 1 p. (H–C4); $\tau = 5,47$, d, 1 p. (H–C2); $\tau = 5,63$, dd, 1 p., $J_{6a,6b} = 8,6$ Hz (Ha–C6); $\tau = 6,18$, t, 1 p. (Hb–C6); $\tau = 7,15$, s, 2 p. (CH₂–CN); $\tau = 7,89$, s, 3 p. (acétyle); $\tau = 8,49$ et 8,65, 2s, 2 \times 3 p. (isopropylidène). SM.: 268 (100) ($M^+ - 15$), 166 (81,9), 140 (51,7), 43 (51), 108 (43,8), 167 (28,1), 107 (13,7), 269 (13,7), 85 (8,5), 59 (8,5).

C₁₃H₁₇N₃O₆ (283,28) Calc. C 55,11 H 6,04 N 4,94% Tr. C 55,21 H 6,06 N 5,08%

cis-(H-C3'-C2)-Di-O-acétyl-5,6-cyanométhylène-3-désoxy-3-O-isopropylidène-1,2- α -D-ribo-hexofurannose (22). – 100 mg (0,415 mmole) de **19**, intermédiaire dans la préparation de **20**, sont acétylés par 1 ml d'Ac₂O et 2 ml de pyridine comme décrit pour **4**. La recristallisation (Et₂O, éther de pétrole) du résidu d'acétylation fournit 51 mg (38%) de **22**. Rf = 0,65 (solvant 1). $V_{RR}^{180^\circ} = 7,18$. F. 104–105°. $[\alpha]_D^{23} = +175^\circ$ ($c = 0,9$, CHCl₃). IR.: 4,48 μ ($\nu_{C=N}$), 5,74 μ ($\nu_{C=O}$), 7,20–7,30 μ (isopropylidène, acétyle), 8,25 μ (ν_{C-O-C} acétyle). RMN. (100 MHz, CDCl₃): $\tau = 4,01$, d, 1 p., $J_{1,2} = 4,5$ Hz (H–C1); $\tau = 4,17$, t, 1 p., $J_{2,3'} = 1,7$ Hz, $J_{3',4} = 1,7$ Hz (H–C3'); $\tau = 4,65$ –4,97, m,

3p., $J_{2,4} = 1,5$ Hz, $J_{5,6a} = 3,3$ Hz, $J_{5,6b} = 5,3$ Hz (H–C2, H–C4, H–C5); $\tau = 5,50$, *dd*, 1p., $J_{6a,6b} = 12,1$ Hz (Ha–C6); $\tau = 5,81$, *dd*, 1p. (Hb–C6); $\tau = 7,85$ et $7,92$, 2s, $2 \times 3p.$ (acétyles); $\tau = 8,57$, s, 6p. (isopropylidène). SM.: 43 (100), 145 (35,2), 181 (34), 59 (30,8), 123 (25), 103 (21,5), 310 (13,4) ($M^+ - 15$), 122 (11,5), 165 (7,7), 223 (7,1).

$C_{15}H_{19}NO_7$ (325,32) Calc. C 55,38 H 5,88 N 4,31% Tr. C 55,27 H 5,93 N 4,39%

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Dr K. Eder (Ecole de Chimie de l'Université, Genève) que nous remercions bien vivement. Nous remercions le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* d'un subside (n° 2123–69). Nous exprimons notre reconnaissance au Prof. A. Buchs (Ecole de Chimie de l'Université, Genève) pour l'enregistrement des SM.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. M. J. Tronchet, J. M. Bourgeois & Br. Baehler, *Helv.* 53, 368 (1970).
- [2] J. S. Brimacombe in «Carbohydrate Chemistry», *Fortschr. chem. Forsch.* 14, 367 (1970); B. Capon, *Chem. Reviews* 69, 407 (1969).
- [3] O. Theander, *Acta chem. scand.* 17, 1751 (1963).
- [4] O. Theander, *Acta chem. scand.* 18, 2209 (1964).
- [5] K. N. Slessor & A. S. Tracey, *Canad. J. Chemistry* 48, 2900 (1970).
- [6] J. M. J. Tronchet, J. M. Bourgeois, R. Graf & J. Tronchet, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* C 269, 420 (1969).
- [7] J. M. J. Tronchet & J. M. Bourgeois, *Helv.* 53, 1463 (1970).
- [8] K. N. Slessor & A. S. Tracey, *Canad. J. Chemistry* 47, 3989 (1969).
- [9] A. S. Meyer & T. Reichstein, *Helv.* 29, 152 (1946); K. Freudenberg, W. Dürr & H. von Hoch; *stetter*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 61, 1735 (1928); E. Fischer & H. Noth, *ibid.* 51, 321 (1918); H. Ohle & E. Dickhauser, *ibid.* 58, 2593 (1925).
- [10] J. M. J. Tronchet, J. M. Bourgeois, J. M. Chalet, R. Graf, R. Gurny & J. Tronchet, *Helv.* 54, 687 (1971).
- [11] R. J. Abraham, L. D. Hall, L. Hough & K. A. McLaughlan, *J. chem. Soc.* 1962, 3699.
- [12] G. Zemplén & A. Kunz, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 56, 1705 (1923).
- [13] J. M. J. Tronchet & J. Tronchet, *Helv.* 53, 1174 (1970).
- [14] P. J. Beynon, P. M. Collins & W. G. Overend, *Proc. chem. Soc.* 1964, 342.
- [15] W. Meyer zu Reckendorf, *Angew. Chem.* 79, 151 (1967).
- [16] J. S. Brimacombe & D. A. Ching, *Carbohydrate Research* 8, 82 (1968).
- [17] H. Paulsen & D. Stoye, *Chem. Ber.* 102, 820 (1969).

169. Hexamethyl-2-oxabicyclo [3.2.0] hepta-3,6-dien¹⁾

von B. C. Baumann²⁾³⁾, M. Rey²⁾, J. Markert⁴⁾, H. Prinzbach⁴⁾
und André S. Dreiding.

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich, und
Chemisches Laboratorium der Universität, Albertstrasse 21, D-78 Freiburg i. Br.

(10. VI. 71)

Summary. Substance **X**, one of the three compounds obtained upon heating 5,6-*endo*-epoxy-hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hex-2-ene (**11**) and previously postulated by Klaus *et al.* [10] to be 5-acetyl-pentamethyl-bicyclo[2.1.0]pentene (**9**), is now shown to be hexamethyl-2-oxabicyclo[3.2.0]-hepta-3,6-diene (**10**) by reinterpretation and supplementation of the spectral data and by ozoniza-

¹⁾ Aus der Diplomarbeit von B. C. Baumann, Universität Zürich, 1971.

²⁾ Universität Zürich.

³⁾ Stipendiat des *Fonds zur Unterstützung von Doktoranden auf dem Gebiete der Chemie*.

⁴⁾ Universität Freiburg.