

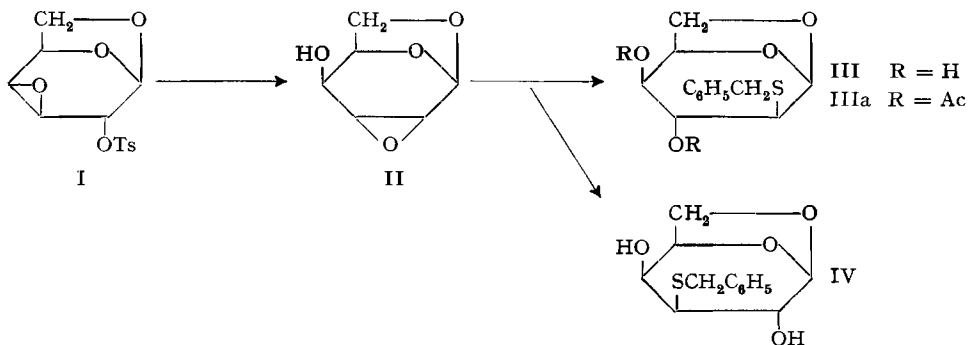
203. Notiz über 1,6-Anhydro-2-S-benzyl-2-thio- β -D-idopyranose

 von L. Vegh und E. Hardegger¹⁾

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(11. VII. 73)

Aus 1,6;3,4-Dianhydro-2-O-tosyl- β -D-galaktopyranose (I) [1] entsteht durch Einwirkung von wässrig-alkoholischer Kalilauge in 38% Ausbeute krist. 1,6;2,3-Dianhydro- β -D-gulopyranose (II) [2], die mit Natrium-benzylmercaptid vorwiegend 1,6-Anhydro-2-S-benzyl-2-thio- β -D-idopyranose (III) und wenig 1,6-Anhydro-3-S-benzyl-3-thio- β -D-galaktopyranose (IV) gab. Das in reiner, krist. Form isolierte 2-Thio-D-iose-Derivat III zeigte im NMR.-Spektrum bei 3,15 ppm für H(2) die Kopplung $J_{2,3} = 8$ Hz, was die diaxiale Lage der H(2)- und H(3)-Protonen bestätigte.



Die bei 3,58 ppm für H(3) sichtbare Kopplung $J_{3,4} = 4,5$ Hz weist auf eine Deformation des Pyranosessels in Richtung Wannenform. Das NMR.-Spektrum der 1,6-Anhydro-3,4-di-O-acetyl-2-S-benzyl-2-thio- β -D-idopyranose (IIIa) bestätigte diese Konformation.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt 2.7.68) und der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. AG in Basel für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

1,6-Anhydro-2-S-benzyl-2-thio- β -D-idopyranose (III). 510 mg 1,6;2,3-Dianhydro- β -D-gulopyranose (II) (Smp. 134°, Rf 0,34 in Chloroform/Petroläther 4:1, $[\alpha]_D = +30^\circ$ ($c = 2,4$ in Wasser)) [2] wurden mit Natriumbenzylmercaptid aus 80 mg Natrium und 430 mg Benzylmercaptan in 20 ml Methanol 2 Std. am Rückfluss gekocht. Der abgekühlte Ansatz wurde mit Lewatit S 100 H⁺ neutralisiert und eingedampft. Das ölige Rohprodukt (950 mg) wurde an Kieselgel chromatographiert. Chloroform/Petroläther 4:1 eluierten 290 mg Thioiosederivat III. Aus Äther/Petroläther 240 mg, Smp. 73–75°, Rf 0,45 in Chloroform/Petroläther 4:1, $[\alpha]_D = -22^\circ$ ($c = 2,5$ in Chloroform). C₁₈H₁₆O₄S Ber. C 58,20 H 6,01% Gef. C 58,26 H 6,10%

¹⁾ Seniorautor.

1,6-Anhydro-3,4-di-O-acetyl-2-S-benzyl-2-thio- β -D-idopyranose (IIIa). 180 mg III gaben mit Pyridin/Acetanhydrid 210 mg Acetylderivat IIIa; $[\alpha]_D = -56^\circ$ ($c = 2,3$ in Chloroform).

$C_{17}H_{20}O_6S$ Ber. C 57,95 H 5,72 S 9,10% Gef. C 58,05 H 5,70 S 8,67%

Die analytischen Bestimmungen wurden in unseren Dienst-Abteilungen unter der Leitung der Herren *W. Manser* und Prof. Dr. *J. Oth* ausgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *M. Cerny, V. Gut & J. Pacak*, Coll. Czech. Chem. Comm. 26, 2542 (1961); *M. Cerny, J. Stanek jr. & J. Pacak*, *ibid.* 34, 849 (1969).
 [2] *M. Cerny, J. Buben & J. Pacak*, Coll. Czech. Chem. Comm. 28, 1569 (1963); *M. Cerny, J. Pacak & J. Stanek*, *ibid.* 30, 1151 (1965); *J. G. Buchanan, R. Flechter, K. Parry & W. A. Thomas*, J. chem. Soc. (B) 377 (1969); *M. Cerny & J. Stanek*, Fortschr. Chem. Forsch. 14, 526 (1970).

204. Heterotricyclodecane XIV¹⁾

2-Oxa-6-aza-adamantan und Derivate²⁾

von **Robert Ernst Portmann**³⁾ und **Camille Ganter**

Laboratorium für Organische Chemie der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(16. V. 73)

Summary. The synthesis of 2-oxa-6-aza-adamantane (**21**) and several of its derivatives (**13–20**, **22**, **23**, **25–34**, **37**, and **38**) was achieved starting from the 9-azabicyclo[3.3.1]nona-2,6-dienes **2**, and **3**, and 9-oxabicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene (**1**).

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen von Diheterotricyclodecanen berichten wir in der vorliegenden Mitteilung über Zugänge zu Verbindungen vom Typus des 2-Oxa-6-aza-adamantans^{2) 4) 5) 6)} (vgl. **13–23**, **25–34**, **37** und **38**).

Als Ausgangsmaterial dienten die bekannten 9-Azabicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene **2** und **3** [7] sowie 9-Oxa-bicyclo[3.3.1] nona-2,6-dien (**1**) [8] [9]. Die Ringschlussreaktionen zu 2-Oxa-6-aza-adamantanen erfolgten entweder direkt, ausgehend von den

¹⁾ Teil XIII, vgl. [1].

²⁾ Über einen Teil der Resultate wurde bereits an der Frühjahrsversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (7./8. Mai 1971) in Lausanne [2] und am Symposium zum 85. Geburtstag von *Leopold Ruzicka* (13. September 1972) an der ETH Zürich [3] berichtet.

³⁾ Auszugsweise der Dissertation von *R. E. Portmann* (ETH-Z, 1972) entnommen.

⁴⁾ Unsubstituiertes N-Methyl-2-oxa-6-aza-adamantan (**14**) wurde erstmals 1967 von *Stetter et al.* [4] dargestellt. Behandlung von N-Methyl-7-äthoxy-granat-3 α -ol (**a**) mit Bromwasserstoff führte unter Umätherung zu **14**.

