

- [23] G. Cianician & P. Silber, a) Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 2911 (1900); b) *ibid.* 43, 945 (1910); c) *ibid.* 44, 1280 (1911).
 [24] G. Porter & F. Wilkinson, Trans. Farad. Soc. 57, 1686 (1961).
 [25] C. Weizmann, E. Bergmann & Y. Hirshberg, J. Amer. chem. Soc. 60, 1530 (1938).
 [26] A. Gero, J. org. Chemistry, 19, 469 (1954).
 [27] G. R. McMillan, J. G. Calvert & J. N. Pitts, J. Amer. chem. Soc. 86, 3602 (1964).
 [28] H. R. Ward, Accounts. chem. Res. 5, 18 (1972).

209. Zur Kenntnis der 4-Thioglucoose

von L. Vegh und E. Hardegger

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule Zürich

(22. VI. 73)

Zusammenfassung. Die aus 1,6;3,4-Dianhydro-D-galaktopyranose (**2**) erstmals hergestellte 4-Thio-D-glucose, welche fast ausschliesslich in der Thiophanoseform **19** vorliegt, ist hygroskopisch, oxydationsempfindlich und zersetzlich. Die wässrigen und äthanolischen Lösungen der 4-Thio-D-glucose sind besser haltbar, ebenso das in der Pyranoseform vorliegende Natriummercaptid **15**.

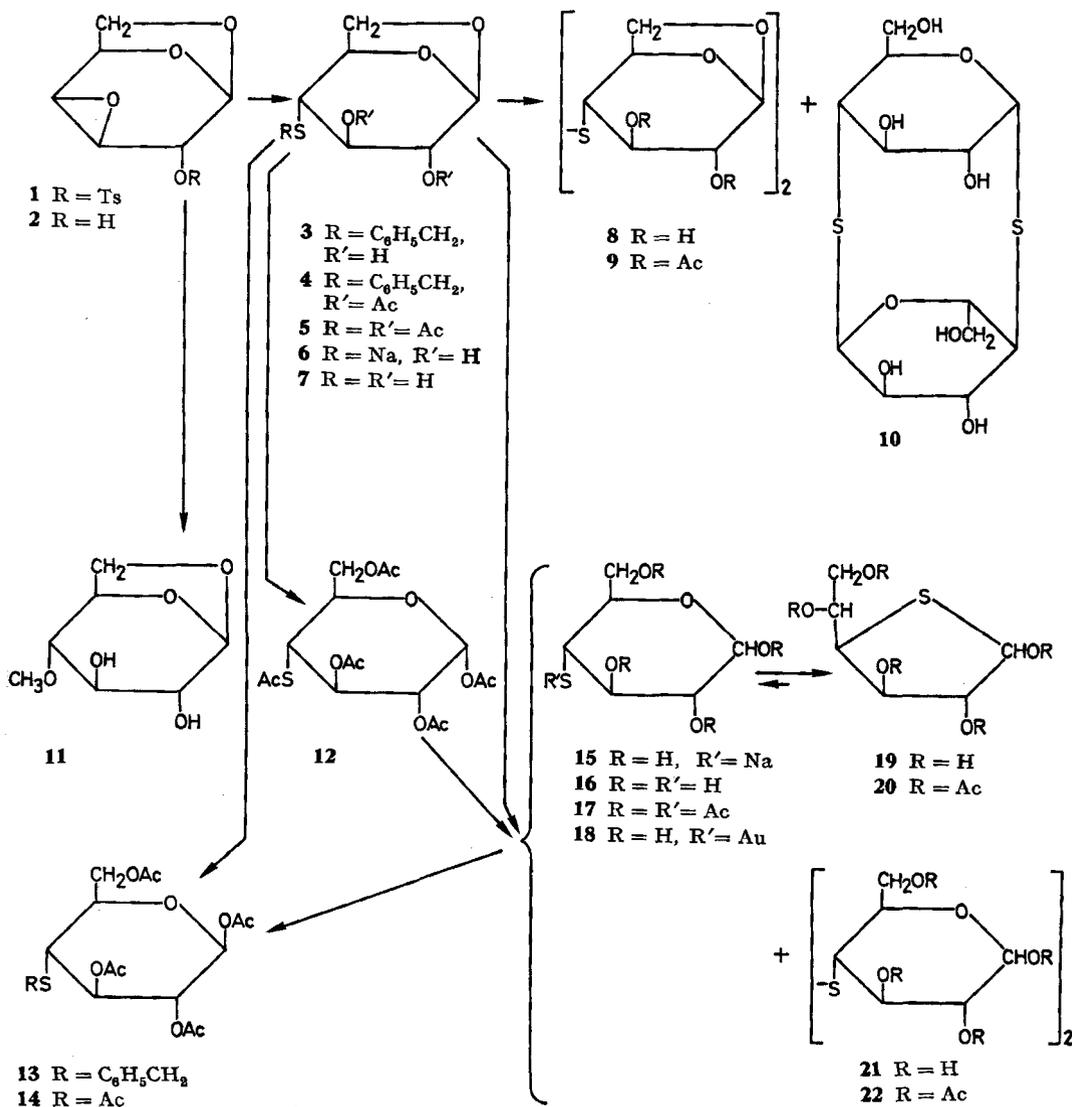
1,6;3,4-Dianhydro-D-galaktopyranose (**2**) ist in Gegenwart von äquimolekularen Mengen Natriummethylat aus 1,6;3,4-Dianhydro-2-O-tosyl-D-galaktopyranose (**1**) durch Photolyse [1] der methanolischen Lösung im 254-nm-Bereich mit den dazu besonders geeigneten handelsüblichen Niederdruck-Entkeimungslampen einheitlich, in ausgezeichneter Ausbeute und wesentlich einfacher als beschrieben [2] zugänglich. Bei länger dauernder Bestrahlung entstand, offenbar über das primäre Reaktionsprodukt **2** unter Anlagerung von Methanol, in beträchtlichen Mengen die 1,6-Anhydro-4-O-methyl-D-glucose (**11**).

Umsetzung der Dianhydroverbindung **2** mit Natriumbenzylsulfid in Methanol führte recht einheitlich zur 1,6-Anhydro-S-benzyl-4-thio-D-glucose **3**, deren Acetylderivat **4** im NMR.-Spektrum 6 Acetylprotonen in 2 Singulettten bei 2,06 und 2,12 ppm, die Methylenprotonen als Singulett bei 3,94 ppm und die 5 Phenylprotonen bei 7,3 ppm zeigte. H(4) erschien bei 2,62 ppm mit $J_{4,3} = 3$ Hz und $J_{4,5} = 2$ Hz. Die weiteren Kopplungen $J_{1,2} = 1,5$ Hz und $J_{2,3} = 2,5$ Hz waren ebenfalls für die Glucosekonfiguration charakteristisch. Entkopplungsversuche bestätigten die Anordnung der Benzylthiogruppe am C(4).

Reduktive Entfernung des Benzylrests aus **3** erfolgte mit Natrium in flüssigem Ammoniak. Die Reindarstellung des Mercaptans **7**, das im IR.-Spektrum die Thio-Schwingung bei 2575 cm^{-1} aufwies, geschah über das Triacetylderivat **5**, welches im IR. durch die S-Acetylbande bei 1685 cm^{-1} und im NMR. durch das S-Acetylsingulett bei 2,38 ppm, das H(4) Proton bei 3,72 und Kopplungskonstanten der Ringprotonen von 1–3 Hz, entsprechend der Glucosekonfiguration, charakterisiert war. Das Mercaptan **7** oxydierte sich beim Stehen an der Luft, wobei das als krist. Acetylderivat **9** isolierte Disulfid **8** als Hauptprodukt entstand. Für ein weiteres, ebenfalls als Acetylderivat isoliertes Zersetzungsprodukt erscheint die Bis-thioäther-Struktur **10** möglich.

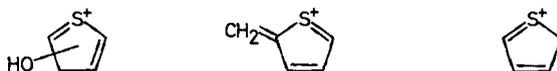
Durch Acetolyse in Gegenwart katalytischer Mengen konz. Schwefelsäure wurde aus dem 1,6-Anhydro-triacetylderivat **5** glatt und einheitlich die 1,2,3,6-Tetra-O-

acetyl-S-acetyl-4-thio- α -D-glucopyranose **12** erhalten. Die analoge Behandlung der 1,6-Anhydro-2,3-di-O-acetyl-S-benzyl-4-thioglucose **4** führte, wohl infolge sterischer Hinderung durch den voluminösen Benzylthioäther, zu einem Anomerengemisch, aus dem in überwiegender Menge das krist. β -Derivat **13** isoliert werden konnte. Das NMR.-Spektrum von **12** zeigte erwartungsgemäss als α -Derivat die Kopplung $J_{1,2} = 3,5$ Hz. Die axiale Lage der H(2)-, H(3)-, H(4) und H(5)-Protonen war mit $J_{2,3} \sim J_{3,4} \sim J_{4,5} \sim 10$ Hz gekennzeichnet. Das Spektrum hatte eine auffallende Ähnlichkeit mit jenem von Methyl-(2,3,6-tri-O-acetyl-S-acetyl-4-thio- α -D-glucopyranosid) [3]. Das krist. S-Acetyl- β -Derivat **14** war auf dem Umweg über das Natriummercaptid **15** zugänglich.



Umesterung der Pentacetyl-4-thio- α -D-glucopyranose **12** mit überschüssigem methanolischem Natriummethylat in Essigester¹⁾ gab fast quantitativ das stabile weisse Natriumsalz **15** der 4-Thiogluco-pyranose **16**. 4-Thiogluco-se, aus dem Anhydroderivat **7** durch Hydrolyse an Dowex 50WH⁺ hergestellt, wurde stets zusammen mit dem bereits bekannten [3], als Acetyl-derivate **22** aller 4 Anomeren charakterisierten Disulfid **21** erhalten, von dem sie chromatographisch abgetrennt werden konnte. Aus dem Natriumsalz **15** mit Dowex 50WH⁺ in quantitativer Ausbeute frisch hergestellte 4-Thiogluco-se war frei von Disulfid **21**. 4-Thiogluco-se war in wässriger oder äthanolischer Lösung relativ stabil; erst nach einer Woche konnten im DC. Spuren von Disulfid **21** nachgewiesen werden. Das Präparat scheint deswegen, und weil es im IR.-Spektrum keine Thiolschwingung bei 2550 cm⁻¹ aufwies, fast ausschliesslich in der Thiophuranoseform – vielleicht besser als Thiophanoseform bezeichnet – vorzuliegen. Im Gegensatz zu den Lösungen waren die hygroskopischen, lösungsmittelfreien 4-Thiogluco-sepräparate instabil. Sie waren oxydationsempfindlich und zersetzten sich teilweise auch im Hochvakuum bei 20° im Verlauf von 2–5 Tagen unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff.

Das MS. von 4-Thiogluco-se zeigte keinen Molekularpik bei 196, dagegen Signale bei *m/e* 178, 160, 142, was der Abspaltung von 1–3 Mol. Wasser entsprach. Intensive Fragmente bei 103, 97 und 85 sind wahrscheinlich den Bruchstücken



zuzuordnen und charakterisierten die Thiophanoseform **19**.

Acetylierung der aus **7** oder aus dem Natriummercaptopid **15** hergestellten 4-Thiogluco-se gab ein chromatographisch nicht trennbares Gemisch von 28–32% Pentacetyl-pyranose **17** und 72–68% Pentacetyl-thiophanose **20**. Acetylierung mit Pyridin-Acetanhydrid (im exp. Teil nicht beschrieben) gab ein analoges Gemisch mit 40% Pyranose **17** und 60% Thiophanose **20**. Die Zusammensetzung der Gemische konnte aus dem Integral der S-Acetylsingulette im Vergleich zu **12** berechnet werden. Das mit Natriumacetat/Acetanhydrid acetylierte Mercaptopid **15** lieferte erwartungsgemäss und in Übereinstimmung mit der ihm zugeschriebenen Konstitution krist. 1,2,3,6-Tetra-O-acetyl-S-acetyl-4-thio- β -D-glucopyranose **14**, welche durch die grossen Kopplungskonstanten ($J = 8-9$ Hz) der axialen Ringprotonen charakterisiert war.

Der aus 4-Thiogluco-se hergestellte weisse Auro-4-thiogluco-se-(1:1)-Komplex wurde analog dem Mercaptopid **15** als Pyranose-mercaptopid **18** formuliert; über die Ergebnisse der pharmakologischen Prüfung dieser Verbindung wird an anderer Stelle berichtet.

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

Allgemeine Bemerkungen. Vgl. [3].

1,6;3,4-Dianhydro- β -D-galaktopyranose (**2**). 14,2 g (47,5 mmol) 1,6;3,4-Dianhydro-2-O-tosyl- β -D-galaktopyranose (**1**) [4] wurden in 5 l warmem Methanol gelöst und mit Natriummethylat aus

¹⁾ Bei der Umesterung in Chloroform oder Äther wurden die Lösungen gelb; das Natriummercaptopid war gelb, klebrig und unangenehm zu handhaben.

1,08 g (47,5 mmol) Natrium und 1,25 l Methanol gut vermischt. Diese Lösung wurde in einem wassergekühlten Messingrohr von 82 cm Länge und 12 cm Weite 5 Std. mit 7 *Philips*-Entkeimungslampen TUV, 30 Watt 57413 P/40, bei 20° bestrahlt. Während der Bestrahlung wurde die Lösung durch Stickstoffzufuhr in Zirkulation gehalten. Die bestrahlte Lösung wurde mit Dowex 50 WH⁺ neutralisiert, eingedampft, das ölige Rohprodukt in 200 ml Aceton aufgenommen, vom Unlöslichen abfiltriert, wieder eingedampft und in 200 ml warmem Methanol mit Kohle entfärbt. Aus dem Filtrat krist. in der Kälte 1,9 g (13%) Ausgangsmaterial **1** die abfiltriert wurden. Eindampfen und Destillation im Kugelrohr bei 130°/0,1 Torr gab 5,15 g (87%, ber. auf umgesetztes Tosylat **1**) Dianhydroderivat **2**. Aus einer Mischung von viel Äther und wenig Petroläther, 4,08 g lange Nadeln, Smp. 67°; Rf 0,64 (Äthanol/Chloroform 3:2); $[\alpha]_D = -74^\circ$ ($c = 0,83$ in Wasser²⁾).

$C_6H_8O_4$ (144,12) Ber. C 50,00 H 5,60% Gef. C 50,12 H 5,67%

1,6-Anhydro-S-benzyl-4-thio-β-D-glucopyranose (**3**). 5,8 g (40,15 mmol) 1,6;3,4-Dianhydro-β-D-galaktopyranose (**2**) wurden in einer Lösung von Natriumbenzylmercaptid aus 4,9 ml (42 mmol) Benzylmercaptan und 960 mg (42 mmol) Natrium in 50 ml Methanol 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Der abgekühlte Ansatz wurde mit 2N methanolischer Salzsäure neutralisiert, eingedampft und in Aceton über Kohle und Celit filtriert. Das eingedampfte Filtrat wurde an Kieselgel chromatographiert. Chloroform/Äthanol 15:1 eluierte 6,97 g (65%) reines und 2,5 g (23%) weniger reines Thioderivat **3**, Rf 0,68 (Chloroform/Äthanol 7:1), $[\alpha]_D = +27^\circ$ ($c = 2$ in Chloroform).

$C_{13}H_{16}O_4S$ (268,33) Ber. C 58,20 H 6,01 S 11,95% Gef. C 57,87 H 6,11 S 12,19%

1,6-Anhydro-2,3-di-O-acetyl-S-benzyl-4-thio-β-D-glucopyranose (**4**). Aus 510 mg Thioderivat **3** mit Acetanhydrid/Pyridin. Äther/Petroläther 4:1 eluierte aus Kieselgel 550 mg (82%) öliges Acetylderivat **4**, Rf 0,76 (Chloroform/Petroläther 5:2), $[\alpha]_D = +57^\circ$ ($c = 0,5$ in Chloroform).

$C_{17}H_{20}O_6S$ (352,40) Ber. C 57,59 H 5,72% Gef. C 57,67 H 5,84%

1,6-Anhydro-2,3-di-O-acetyl-4-thio-β-D-glucopyranose (**5**). 1,0 g Benzylthioderivat **3** wurde unter Stickstoff bei -60° in ca. 30 ml flüssigem Ammoniak gelöst. Unter Rühren wurden portionenweise 10–20 mg Natrium (insgesamt ca. 400 mg) zugefügt, bis die blaue Farbe des gelösten Natriums bestehen blieb. Nach 40 Min. wurde soviel Ammoniumchlorid (ca. 5 g) zugegeben, bis die Reaktionslösung entfärbt war. Nach Vertreiben des Ammoniaks mit Stickstoff wurde der Rückstand mit Pyridin/Acetanhydrid acetyliert. Äther/Petroläther 4:1 eluierte aus Kieselgel 725 mg (65%) Acetylderivat **5**, Rf 0,5 (Chloroform/Hexan 4:1), $[\alpha]_D = -32^\circ$ ($c = 4,1$ in Chloroform).

$C_{12}H_{16}O_7S$ (304,32) Ber. C 47,37 H 5,30 S 10,52% Gef. C 47,45 H 5,40 S 10,35%

1,6-Anhydro-4-thio-β-D-glucopyranose (**7**). 305 mg 1,6-Anhydro-2,3-di-O-acetyl-S-acetyl-4-thio-β-D-glucose (**5**) wurden in 20 ml Essigester gelöst, tropfenweise mit Natriummethylat aus 75 mg Natrium in 3 ml Methanol versetzt und 45 Min. gerührt. Das Natriumsalz **6** wurde abzentrifugiert, in 15 ml Äthanol gelöst und mit 0,5 g Dowex 50 WH⁺ 20 Min. unter Stickstoff gerührt. Filtration und Eindampfen gab 146 mg (82%) instabiles, hygroskopisches Anhydroderivat **7**, Rf 0,65 (Chloroform/Methanol 4:1), $[\alpha]_D = -4,25^\circ$ ($c = 0,8$ in Äthanol).

$C_6H_{10}O_4S$ (178,20) Ber. C 40,45 H 5,66% Gef. C 40,75 H 5,53%

Bis-(1,6-anhydro-2,3-di-O-acetyl-S-dehydro-4-thio-β-D-glucopyranose) (**9**) neben **5** und *Acetylderivat des Dithioäthers* **10** (?). 285 mg instabile, 48 Std. offen aufbewahrte 1,6-Anhydro-4-thio-β-D-glucopyranose (**7**) wurde mit Pyridin/Acetanhydrid acetyliert. Äther/Petroläther 3:1 eluierte aus Kieselgel 55 mg (11%) *Triacetylderivat* **5**, Rf 0,7, dann 90 mg *Acetylderivat des Dithioäthers* **10** (?), Rf 0,35.

$C_{24}H_{32}O_{14}S_2$ (608,64) Ber. C 47,37 H 5,30% Gef. C 47,32 H 5,30%

Mit Rf 0,2 folgten 140 mg (34%) *Disulfid* **9**; $[\alpha]_D = -66,5^\circ$ ($c = 3,3$ in Chloroform).

$C_{20}H_{26}O_{12}S_2$ (522,54) Ber. C 45,97 H 5,01 S 12,27% Gef. C 46,16 H 5,12 S 12,03%

²⁾ Smp. 69°; $[\alpha]_D = -76^\circ$ [2].

1,6-Anhydro-4-O-methyl-β-D-glucopyranose (**11**). Bei längerer Bestrahlung (36 Std.) der 1,6;3,6-Dianhydro-2-O-tosyl-β-D-galaktopyranose (**1**) entstanden neben dem Epoxid **2** 40% Methyläther **11**; Sdp. 100–110°/0,05 Torr, Rf 0,55 (Äthanol/Chloroform 3:2).

$C_7H_{12}O_5$ (176,17) Ber. C 47,77 H 6,86% Gef. C 47,98 H 6,83%

1,2,3,6-Tetra-O-acetyl-S-acetyl-4-thio-α-D-glucopyranose (**12**). 350 mg Triacetylderivat **5** wurden bei –30° in einer Mischung von 5 ml Acetanhydrid und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure gelöst und über Nacht bei –30° stehen gelassen. Der Ansatz wurde auf Eis gegossen und nach 2 Std. mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform wurde mit 2N $KHCO_3$ gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und eingedampft. Äther/Petroläther 4:1 eluierte aus Kieselgel 290 mg (82%) Acetylderivat **12**; Sdp. 140–150°/0,01 Torr, Rf 0,70 (Chloroform/Hexan 4:1), $[\alpha]_D = +76^\circ$ ($c = 1,2$ in Chloroform).

$C_{18}H_{22}O_{10}S$ (406,40) Ber. C 47,29 H 5,46 S 7,88% Gef. C 47,44 H 5,71 S 7,68%

1,2,3,6-Tetra-O-acetyl-S-benzyl-4-thio-β-D-glucopyranose (**13**). 405 mg Diacetylderivat **4** wurden mit 5 ml Acetanhydrid und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure wie das vorstehend erwähnte Triacetylderivat **5** behandelt. Chloroform/Petroläther eluierte aus Kieselgel 500 mg (83%) Anomerenmisch. Aus Äther/Petroläther 320 mg (53%) β-Derivat **13**, Smp. 188°, Rf 0,35 (Chloroform/Hexan 4:1), $[\alpha]_D = -17^\circ$ ($c = 1,2$ in Chloroform).

$C_{21}H_{26}O_9S$ (454,49) Ber. C 55,50 H 5,77 S 7,05% Gef. C 55,09 H 5,76 S 6,93%

1,2,3,6-Tetra-O-acetyl-S-acetyl-4-thio-β-D-glucopyranose (**14**). 300 mg Triacetylderivat **5** wurden über das Pentacetat **12** zum Natriummercaptopid **15** verarbeitet, das mit 150 mg Natriumacetat in 5 ml Acetanhydrid versetzt wurde. Die Suspension wurde 2 Std. bei 100° gerührt, nach Abkühlen auf Eis gegossen und nach 2 Std. mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformauszüge wurden mit 1N $NaHCO_3$ und Wasser gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet, eingedampft und mit Äther/Petroläther 4:1 chromatographiert. Aus einer Mischung von wenig Äther und viel Petroläther krist. 150 mg (40%, ber. auf **5**) Acetylderivat **14**, Smp. 127°, Rf 0,70 (Chloroform/Hexan [9] 4:1), $[\alpha]_D = +15^\circ$ ($c = 3,5$ in Chloroform).

$C_{16}H_{22}O_{10}S$ (406,80) Ber. C 47,29 H 5,46 S 7,88% Gef. C 47,31 H 5,42 S 7,87%

S-Natrium-4-thio-D-glucopyranose (**15**). 400 mg Pentacetylderivat **12** wurden in 20 ml Essigester gelöst und unter Rühren tropfenweise mit Natriummethylat aus 100 mg Natrium in 4 ml Methanol versetzt. Nach 1 Std. wurde der flockige Niederschlag, der aus **15** und Natriumacetat bestand, abzentrifugiert, in 40 ml Essigester aufgeschlämmt und nochmals abzentrifugiert. Ausbeute quantitativ; für Umsetzungen ohne weitere Reinigung verwendbar.

Gemisch von 4-Thio-D-glucopyranose (**16**) und *4-Thio-D-glucofuranose* (**19**) *nebst Bis-(S-dehydro-4-thio-D-glucopyranose)* (**21**). – a) 1,3 g Benzylderivat **3** wurden mit Natrium und Ammoniak zur Anhydroverbindung **7** reduziert, die, nach Verreiben des Ammoniaks, wegen ihrer Zerstücklichkeit sofort in 50 ml Wasser gelöst mit 10 g Dowex 50 WH⁺ versetzt wurde. Der Ansatz wurde unter kräftigem Rühren 4½ Std. unter Rückfluss gekocht, abgekühlt, mit $BaCO_3$ neutralisiert, durch Kohle und Celit filtriert und unter mehrmaliger Zugabe von Äthanol eingedampft. Chloroform/Äthanol 5:2 eluierte aus Kieselgel 310 mg (32%) *4-Thioglucose* (**16** und **19**) [Rf 0,3 (Chloroform/Methanol 3:1), $[\alpha]_D = -18^\circ$ ($c = 1,5$ in Wasser/Methanol 2:1)], 290 mg (30%) *Disulfid* **21** [Rf 0,2 (Chloroform/Methanol 3:1), $[\alpha]_D = +3^\circ$ ($c = 0,35$ in Wasser)] und 110 mg (11,5%) eines Gemisches von **16**, **19** und **21**. **16** und **19** zersetzten sich an der Luft und beim Trocknen im Hochvakuum; beide Präparate waren sehr hygroskopisch.

b) Aus 210 mg Pentacetylderivat **12** wurde das Natriummercaptopid **15** hergestellt, welches in 20 ml Methanol gelöst und unter Stickstoff mit 0,3 g Dowex 50 WH⁺ 15. Min. gerührt, dann filtriert und eingedampft wurde. Das Präparat (90 mg = 90% **16** und **19**) wurde sofort zu **17** + **20** bzw. **18** weiter verarbeitet.

16 + 19	$C_6H_{12}O_5S$ (196,22)	Ber. C 36,74	H 6,17	S 16,34%
	$C_6H_{12}O_5S - \frac{1}{5} H_2S$ (189,4)	Ber. C 38,15	H 6,14	S 13,60%
		Gef. „ 38,04; 38,35	„ 6,54; 6,41	„ 13,65; 14,41%
21	$C_{12}H_{22}O_{10}S_2$ (390,43)	Ber. C 36,91	H 5,68	S ~16,4%

Gemisch von 1,2,3,6-Tetra-O-acetyl-S-acetyl-4-thio-D-glucopyranose (**17**) und *1,2,3,5,6-Penta-O-acetyl-4-thio-D-glucofuranose* (**20**). 128 mg eines nach b) hergestellten Gemisches von **16** und **19**

wurden in 5 ml Acetanhydrid mit 150 mg Natriumacetat 2 Std. bei 100° gerührt, abgekühlt, auf Eis gegossen und nach 2 Std. mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformauszüge wurden mit 1N NaHCO₃ und Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Äther/Petroläther 4:1 eluierte aus Kieselgel 194 mg **17**+**20**, die vorwiegend in der β -Form vorlagen; Rf 0,70 (Chloroform/Hexan 4:1); $[\alpha]_D^{20} = +23^\circ$ ($c = 2,9$ in Chloroform); Mengenverhältnis **17**:**20** ca. 3:7.

C₁₈H₂₂O₁₀S (406,40) Ber. C 47,29 H 5,46 S 7,89% Gef. C 47,34 H 5,50 S 7,44%

S-Auro-4-thio-D-glucose (**18**). 1,05 g Pentacetylderivat **12** wurden nach *b*) zum Gemisch von **16**+**19** umgesetzt, welches in 40 ml Äthanol gelöst wurde. Durch eine Lösung von 1,65 g Gold(III)-bromwasserstoffsäure (31,3% Au) in 30 ml Äthanol und 15 Tropfen Wasser wurde Schwefel-dioxid bis zur Entfärbung eingeleitet [5]. Unter Rühren wurde diese Lösung tropfenweise zur alkoholischen Thiozuckerlösung gegeben. Die weisse Fällung von **18** wurde abzentrifugiert, 3mal mit je 40 ml Äthanol und einmal mit 40 ml peroxidfreiem Äther gewaschen und getrocknet.

C₆H₁₁O₅SAu (392,2) Ber. C 18,36 H 2,83 Au 50,25 S 8,17%
Gef. „ 17,46 „ 2,83 „ 48,84 „ 7,46%

Das Präparat (910 mg) wurde in 500 ml Äthanol 48 Std. gerührt, abzentrifugiert, mit 40 ml peroxidfreiem Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 670 mg **18**, Zers. bei 190–210°, wenig lösl. in Wasser.

Gef. C 18,48 H 2,87 Au 50,22 S 8,22%

Die Analysen und die spektroskopischen Aufnahmen wurden von den Serviceabteilungen unseres Laboratoriums unter Leitung von *W. Manser*, *J. Oth* und *J. Seibl* ausgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *S. Zerr*, *S. Tashina* & *S. Koto*, Bull. chem. Soc. Japan *41*, 3025 (1968).
- [2] *A. D. Barford*, *A. B. Foster* & *J. H. Westwood*, Carbohydrate Research *13*, 189 (1970).
- [3] *L. Vegh* & *E. Hardegger*, Helv. *56*, 1792 (1973).
- [4] *M. Cerny*, *V. Gut* & *J. Pacak*, Coll. czechoslov. chem. Commun. *26*, 2542 (1961); *L. J. Carlson*, J. org. Chemistry *30*, 3953 (1965).
- [5] *F. H. Brain*, *C. S. Gibson* & *Imperial Chemical Industries Ltd.* Brit. Pat. 497746 (1938); Chem. Abstr. *33*, 3979 (1939).

210. Säurekatalysierte Umlagerung von *trans*-5,6-Dihydroxy-5,6-dihydro- β -jonon

von **Werner Skorianetz** und **Günther Ohloff**

Firmenich SA, Forschungslaboratorium, 1211 Genf 8

(26. VI. 73)

Summary. On treatment with acid, *trans*-5,6-dihydroxy-5,6-dihydro- β -ionone **2** undergoes a clean rearrangement to give a mixture of the furylketone **5** and the aliphatic triketone **6** in good yield.

β -Jonon-5,6-epoxid (**1**) geht nach *Karrer et al.* [1] in Gegenwart verdünnter wässrig-alkoholischer Schwefelsäure in 5,6-*trans*-Dihydroxy-5,6-dihydro- β -jonon (**2**) über. Als Nebenprodukte dieser Reaktion wurden 6-Hydroxy- α -jonon (**3**) [2] ebenso wie das entsprechende γ -Isomere **4** [3] gefasst. Wie wir nun fanden, lässt sich eine Chloroformlösung des Diols **2** beim Erhitzen in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure in etwa 65proz. Ausbeute in ein Gemisch von Furylketon **5** und Triketon **6** im Verhältnis 1:2,6 überführen. **5** erwies sich als identisch mit dem Produkt der direkten