

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

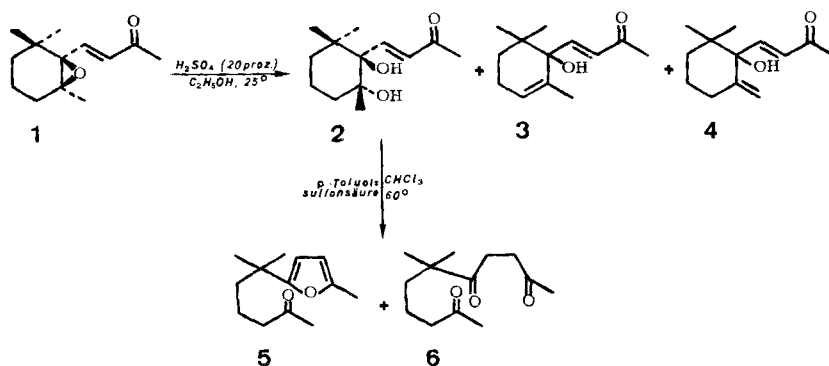
von **Werner Skorianetz** und **Günther Ohloff**

Firmenich SA, Forschungslaboratorium, 1211 Genf 8

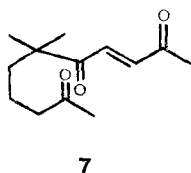
(26. VI. 73)

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

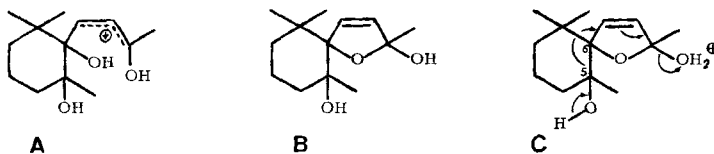


[4a] bzw. farbstoffinduzierten [4b] Photolyse von **1** bzw. **2**. Unter hydrolytischen Bedingungen geht Furylketon **5** leicht in das Triketon **6** über. Die Struktur von **6** konnte auf chemischem Wege gesichert werden. Durch vicinale Diolsplaltung [5] liess



sich **2** in über 80proz. Ausbeute zunächst in das ungesättigte Trion **7** überführen, welches anschliessend in Gegenwart von Palladium auf Kohle zum gesättigten Trion **6** hydriert wurde.

Den ersten Schritt dieser neuartigen Umlagerungsreaktion sollte die Protonierung der Carbonylgruppe von **2** zum resonanzstabilisierten Kation **A** darstellen. Die Deprotonierung von **A** erfolgt dann am Wasserstoff der Hydroxylgruppe in 6-Stellung unter



intermediärer Bildung von **B**. Erneute Protonierung der Hydroxylgruppe am Dihydrofuranring von **B** liefert Zwischenstufe **C**, die dann augenblicklich unter Spaltung der C(5)-C(6)-Bindung auf die hier durch Pfeile symbolisierte Weise dehydratisiert. Mechanistisch entspricht demnach der säurekatalysierte Übergang von Zwischenverbindung **B** in Furylketon **5** einer vinylogon *Zimmerman-English-Fragmentierung* [6].

Experimenteller Teil

(Unter Mitarbeit von Herrn G. Buffler)

Allgemeines. Die Elementaranalysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Dr. F. Gautschi) ausgeführt. Die gas-chromatographischen Arbeiten wurden mit den Modellen A 700 und 1700 der Firma *Varian-Aerograph* durchgeführt. Die Smp. sind nicht korrigiert. Die IR.-Spektren wurden mit einem *Perkin-Elmer* Spektralphotometer, Modell A 21,

Kochsalz Optik, aufgenommen; feste Substanzen mittels KBr-Pressetechnik, Flüssigkeiten zwischen NaCl-Platten. Charakterisierung der IR.-Banden: *s* = stark, *m* = mittel, *w* = schwach. Die ¹H-NMR.-Spektren wurden mit einem *Varian* A 60 bzw. *Bruker* HSX 90 mit Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen; es bedeuten *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *a* × *d* = doppeltes Dublett, *m* = Multiplett. Die vor P angeführten Zahlen geben die durch Integration ermittelte Anzahl Protonen an. Die MS. wurden mit Hilfe eines *Atlas* CH 4-Gerätes aufgenommen. Einlassteil-Temperatur 150°, Ionenquellen-Temperatur ca. 250°, Elektronenenergie 70 V, Ionenbeschleunigungsspannung 3000 V. Die hinter den Massenzahlen in Klammern angeführten Werte entsprechen den relativen Intensitäten in % des stärksten Signals. Die ¹H-NMR.- und Massen-Spektren wurden im Laboratorium von Herrn Dr. B. *Willhalm* aufgenommen. Zur Aufnahme der UV.-Spektren diente ein *Unicam* SP 700 A. Die ¹³C-NMR.-Spektren wurden von Herrn Prof. *W. v. Philipsborn*¹⁾, Universität Zürich, mit Hilfe eines *Varian*-XL 100 aufgenommen und interpretiert. Abkürzungen der durch «off resonance» ermittelten Feinstruktur: *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett. Für die experimentellen Bedingungen siehe [7].

Für die chromatographischen Arbeiten wurden 1 m lange Säulen mit einem Durchmesser von 2,8 cm, gefüllt mit Kieselgel G der Firma *Merck*, verwendet. Es wurde unter einem Überdruck von 1 atm chromatographiert. Die so erreichten Trennungen entsprachen denen der Dünnschichtchromatographie (DC). Für die DC. dienten DC.-Fertigplatten (Kieselgel F₂₅₄) der Firma *Merck*.

Säurekatalysierte Umlagerung von trans-5,6-Dihydroxy-5,6-dihydro-β-Jonon (2): 2 g (8,85 mmol) **2** [1] wurden in 25 ml Chloroform 45 Min. unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Destillation im Kugelrohr (130°/0,05 Torr) gab 1,7 g farbloses Öl, das durch Säulenchromatographie (Cyclohexan/Essigester 8:2 (v/v), Kieselgel G nach *Stahl*, 1 atm) aufgetrennt wurde. Man erhielt 325 mg (18% d. Th.) Furanderivat **5** und 947 mg (47%) Trion **6**. Für die physikalischen und spektroskopischen Daten von **5** vgl. [4]. Die Nebenprodukte wurden nicht weiter untersucht.

6,6-Dimethylundecan-2,5,10-trion (6): $n_D^{20} = 1,4581$; $d_4^{20} = 0,9938$ g/cm³. IR. (flüss): 3400 w, 2940 s, 1710 s, 1470 w, 1400 w, 1360 m, 1259 w, 1228 w, 1162 s, 1082 s, 1015 m, 992 m, 763 w, 723 m cm⁻¹. – ¹H-NMR. (CCl₄, 60 MHz): δ = 2,62 ppm/s, breit/4P: –CO–CH₂–CH₂–CO; ~2,3 ppm/m/2P: –CO–CH₂–CH₂–; 2,13 ppm/s und 2,06 ppm/s, zusammen 6P: zwei CH₃–CO; ~1,4 ppm/m/4P: –CH₂–CH₂–; 1,13 ppm/s/6P: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$. – ¹³C-NMR. (CDCl₃, 100 MHz): δ = 214,4 ppm/s, 208,9 ppm/s und 207,7 ppm/s: drei $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}=\text{O} \end{array}$; 47,3 ppm/s: $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}- \\ | \end{array}$; 44,0 ppm; 39,4 ppm; 37,0 ppm; 31,1 ppm; 30,1 ppm; 30,0 ppm; 24,5 ppm/q: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$; 19,0 ppm. – MS.: 226 (M⁺, <1), 43 (100), 99 (99), 69 (54), 109 (45), 41 (25), 71 (22), 127 (13,7), 55 (5,1), 142 (4,0), 100 (4,0), 27 (2,9), 110 (2,3), 29 (2,3). – UV. (C₂H₅OH): (Endabsorption λ_{max} = 208 nm, λ_{max} = 266 nm (ε = 120)).

C₁₃H₂₂O₃ (226,31) Ber. C 68,99 H 9,80% Gef. C 68,85 H 10,04%

Furanderivat **5** wurde beim Erwärmen in einer Mischung von Äthanol/Schwefelsäure 1:1 (v/v), auf 50° während 6 Std. zu **6** hydrolysiert (60% Ausbeute; identifiziert durch IR. und MS.).

6,6-Trimethylundec-3-en-2,5,10-trion (7). 0,5 g (2,22 mmol) **2** wurden in 50 ml Methylchlorid mit 50 g aktiviertem Braunstein gerührt. Nach 48 Std. war im IR. nur noch eine schwache Hydroxybande nachweisbar. Nach Trocknen und Eindampfen wurde im Kugelrohr destilliert (130°/0,1 Torr). 413 mg gelbes Öl (83%). $n_D^{20} = 1,4774$; $d_4^{20} = 1,006$ g/cm³. – IR. (flüss): 2940 s, 1715 s, 1680 s, 1615 m, 1470 s, 1430 s, 1360 s, 1242 s, 1170 s, 1072 s, 977 s, 854 w, 793 w, 763 w,

¹⁾ Herrn Prof. *W. v. Philipsborn*, Universität Zürich, sei an dieser Stelle nochmals für die Aufnahme und Interpretation der Spektren gedankt.

725 w cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4 , 60 MHz): $\delta = 7,03$ ppm/ AB -Spektrum ($J_{AB} = 15,5$ Hz)/2P:
 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ -\text{CO}-\text{C}=\text{C}-\text{CO}- \end{array}$; 2,32 ppm/s und t / zusammen 5P: $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ und $-\text{COCH}_2-\text{CH}_2-$; 2,03 ppm/s/
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$. - $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3 ,
100 MHz): $\delta = 208,4$ ppm: $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$; 204,3 ppm und 198,3 ppm: zwei $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$; 137,6 ppm und
 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ -\text{C}=\text{C}- \end{array}$; 47,2 ppm: $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$; 43,7 ppm, 38,6 ppm; 29,9 ppm und 29,0 ppm: zwei
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$. - MS.: 224 (M^+ , <1), 43 (100),
69 (70), 98 (64), 109 (46), 41 (29), 99 (14,4), 71 (14,4), 127 (12,6), 55 (12,2), 70 (9,3), 97 (5,3),
27 (5,1), 125 (4,6), 123 (4,2), 67 (3,0), 110 (2,8), 29 (2,8), 95 (2,3), 56 (2,3). - UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$):
 $\lambda_{\text{max}} = 233$ nm ($\epsilon = 12500$), $\lambda_{\text{max}} = 345$ nm ($\epsilon = 80$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,69 H 9,03%

Die Hydrierung von **7** in Äthanol in Gegenwart von Pd/C (10%) führte zu einem Gemisch. Durch Säulenchromatographic (Kieselgel G nach Stahl, Cyclohexan/Essigester 5:1 v/v , 1 atm) wurde Trion **6** in 43% Ausbeute isoliert (identifiziert durch IR., MS., n_D^{20}). Die Nebenprodukte wurden nicht untersucht.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Karrer & H. Stürzinger, Helv. 29, 1829 (1946).
[2] D. L. Roberts, US-Patent 3.400.158 vom 3.9.1968 [Chem. Abstr. 69, 96916 b (1968)].
[3] S. Tamura & M. Nagao, Agric. biol. Chemistry 33, 1357 (1969).
[4] a) B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv. 56, 1948 (1973); b) W. Skorianetz & G. Ohloff, Helv. im Druck.
[5] G. Ohloff & W. Giersch, Angew. Chem. 85, 401 (1973).
[6] H. E. Zimmerman & J. English, J. Amer. chem. Soc. 76, 2285 (1954).
[7] R. Hollenstein & W. von Philipsborn, Helv. 55, 2030 (1972).

211. Oxydative Umsetzungen in der Damascon-Reihe.

$^1\Delta_g\text{O}_2$ - und SeO_2 -Oxydation von β -Damasconen

von Karl H. Schulte-Elte, Marcel Gadola und Günther Ohloff

Firmenich SA, Forschungslaboratorium, Genf

Herrn Professor Dr. G. O. Schenck zum 60. Geburtstag gewidmet

(18. VI. 73)

Summary. Photooxygenation of β -damascenone (**1**) leads to the 3,6-endo-peroxide (**2**) which has been converted to various oxygenated derivatives in the damascone series. Introduction of oxygen specifically into the 2-position of β -damascenone (**1**) occurs by selenium dioxide oxidation. A series of reduction products of 2-oxo- β -damascone (**9**) is described.

Seit der Entdeckung von 3-Hydroxy- β -damascon und seinem Dihydro-Derivat im ätherischen Öl des Manila Tabaks [1] kann man annehmen, dass oxygenierte Verbindungen dieses Typs in ähnlicher Vielzahl in der Natur angetroffen werden können