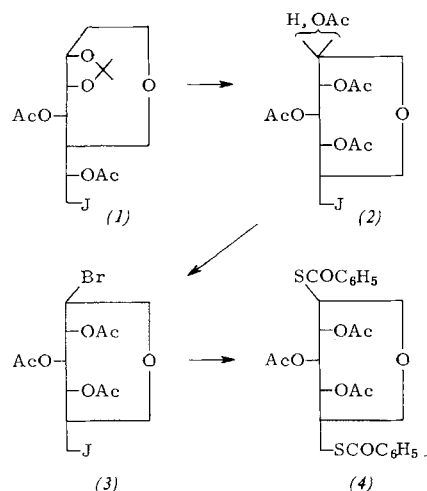


Darstellung von 1,6-Dithio-D-glucose

Von Dr. J. Kocourek, Dipl.-Chem. Marie Tichá und Dr. V. Jiráček

Biochemische Abteilung, Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Prag (Tschechoslowakei)

Wir fanden, daß zur Darstellung der 1,6-Dithio-D-glucose [1] besonders folgende Reaktionsfolge vorteilhaft ist:



1,2-Isopropyliden-3,5-di-O-acetyl-6-desoxy-6-jod- α -D-glucopyranose (1) [2] gibt durch saure Hydrolyse (aceton-wässrige H_2SO_4) und folgende Acetylierung (Natriumacetat und Essigsäureanhydrid) ein Gemisch der α - und β -Anomeren von 1,2:3,4-Tetra-O-acetyl-6-desoxy-6-jod-D-glucopyranose (2) [3] (56 % Ausb.), welches durch Acetobromierung (3) [4] liefert (84 %). Dieses Derivat, das in niedrigerer Ausbeute auch direkt durch Acetobromierung des entwässerten Hydrolysates von (1) erhalten werden kann, geht mit Kaliumthiobenzoat [5] in N,N-Dimethylformamid-Lösung bei Zimmertemperatur glatt in (4) über, Fp = 130–131 °C, $[\alpha]_D^{25} = -9,0^\circ$; $c = 4$, $CHCl_3$ (65 %). (4) kann durch übliche Methoden leicht in den freien Zucker übergeführt werden (61 %).

Eingegangen am 17. Oktober 1963 [Z 616]

[1] M. Akagi, S. Tejima u. M. Haga, Chem. pharmac. Bull. 11, 58 (1963).

[2] G. R. Parker u. R. W. Goodrich, J. chem. Soc. (London) 1949, Suppl. Issue No. 1, S. 233.

[3] M. Karlová-Tichá, Diplomarbeit, Universität Prag, 1961; B. Helferich u. H. Collatz, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1640 (1928).

[4] P. G. Scheurer u. F. Smith, J. Amer. chem. Soc. 76, 3224 (1950).

[5] J. Kocourek, Collect. czechoslov. chem. Commun., im Druck.

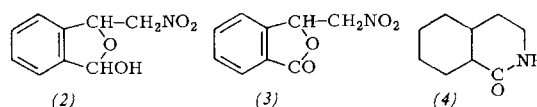
Synthese des Isochinolin-Systems aus o-Phthalaldehyd und Nitromethan

Von Prof. Dr. H. H. Baer und Barbara Achmatowicz, M.Sc.

Department of Chemistry, University of Ottawa, Ottawa (Canada)

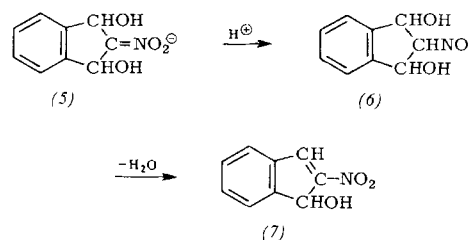
Das Primärprodukt der Kondensation zwischen o-Phthalaldehyd und Nitromethan, 2-(1-Hydroxy-2-nitroäthyl)-benzaldehyd (1), stabilisiert sich als inneres Halbacetal (2), wenn man unter Ausschluß hydroxylhaltiger Lösungsmittel arbeitet. Die Kondensation gelingt in überschüssigem Nitro-

methan mit trockenem Na_2CO_3 als Katalysator (Raumtemperatur, 15 h, 80 % Ausb., Fp = 121–123 °C). (2) liefert mit



2,4-Dinitrophenylhydrazin ein rotes, sehr schwer lösliches 2,4-Dinitrophenylhydrazone von (1) (Fp = 205–207 °C). Oxydation von (2) mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 ergibt zu 80 % das Nitrolacton (3), Fp = 132 °C. Katalytische Hydrierung (Pt/H_2) führt dann über das Aminolacton, das als Hydrochlorid (Fp ca. 260 °C) gefaßt werden kann, zu Octahydroisocarbostyryl (4) (Fp ca. 147 °C). Zur weiteren Charakterisierung wurde mit $LiAlH_4$ zu Decahydroisochinolin reduziert, wobei man das Pikrat der cis-Form kristallisiert erhielt (Fp = 150 °C; s. a. [1]).

(2) lagert sich mit alkoholischem Alkali augenblicklich zum Nitronat (5) des 1,3-Dihydroxy-2-nitro-indans (6) um. Das farblose Nitronat (5) liefert beim Ansäuern mit wäbr. HCl gelbes 2-Nitro-3-hydroxy-inden (7) vom Fp 148 °C. Deionisierung mit Amberlite IR-120 (H^+) in methanolischer Suspension hingegen gibt ein trennbares Gemisch von (7) und



farblosem (6) (Fp (6) = 163–165 °C). Die Strukturen (6) und (7) konnten durch IR- und Kernresonanzspektroskopie der krist. Acetate (Fp = 90–91 °C bzw. 130 °C) bewiesen werden. 2-Nitro-1-hydroxy-inden [2] entsteht nicht.

Eingegangen am 15. November 1963 [Z 617]

[1] B. Witkop, J. Amer. chem. Soc. 70, 2617 (1948).

[2] J. Thiele u. E. Weitz, Liebigs Ann. Chem. 377, 1 (1910); R. D. Campbell u. C. L. Pitzer, J. org. Chemistry 24, 1531 (1959).

Einfache Synthese natürlicher und unnatürlicher 5-Hydroxymethyl-uracil-nucleoside

Von Dr. Dr. R. Brossmer und E. Röhm

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg
Institut für Chemie

5-Hydroxymethyl-2'-desoxyuridin (1), das als 5'-Phosphat in der DNS des *Bacillus-subtilis*-Phagen SP 8 die gesamte Thymidylsäure ersetzt, konnten wir in guter Ausbeute synthetisch gewinnen [1]. – Benzilylierung von 5-Hydroxymethyl-uracil mit Benzylalkohol und Salzsäure ergibt den Benzyläther (2) (Fp = 202–203 °C; 91 %) [2], der sich sehr gut zu Nucleosidsynthesen eignet. (2) liefert über das 1-Acetyl-Derivat (3) (Fp = 131–132 °C; 80–90 %) oder einfacher direkt mit Quecksilber(II)-acetat ein Quecksilbersalz (4), das mit 3,5-Di-p-toluy-2-desoxy-D-ribofuranosylchlorid in Toluol fast quantitativ zur Mischung der anomeren Nucleoside kondensiert. β -Anomer (5) (Fp = 141–142 °C; $[\alpha]_D^{25} = -60^\circ$ in Chloroform, 49 %), α -Anomer (6) (Fp = 99–101 °C; $[\alpha]_D^{25} = +10^\circ$ in Chloroform; 25–35 %); Konstitutionsbeweis durch Überführung von (5) in β -Thyminidin.