

Les fractions 1 et 8 étaient exemptes d'halogène. Les fractions 3, 4, 5 ont été réunies et cristallisées: F. 53—65° (pas tout à fait clair); en mélange avec l'iso-époxyde, F. 35—65° (pas clair). Semble être un mélange d'iso-époxydes et d'époxydes.

La fraction 8 qui correspond fort probablement à l'alcool non saturé VII n'a pas été étudiée plus à fond.

*Traitements de l'époxyde III par le gaz chlorhydrique.* On a traité 3,17 g d'époxyde dissous dans 40 cm<sup>3</sup> d'éther de pétrole, pendant 9 h., entre 0 et +5°, avec un lent courant de ClH gazeux. On a ensuite évaporé  $\frac{2}{3}$  de l'éther de pétrole sur le bain-marie. Les cristaux formés ont été filtrés et fondaient déjà brûts à 62—64°. Ils contenaient des traces de chlore. Après cristallisation, on a retrouvé la majeure partie de l'époxyde utilisé.

#### RÉSUMÉ.

On a montré que le gaz chlorhydrique transformait le (tétraméthyl-1,1,6,10-hydroxy-6-décalyl-5)-éthanol en un alcool chloré, un hydrocarbure chloré et deux époxydes stéréoisomères, dont l'un est nouveau.

Genève, Laboratoires de la maison *Firmenich & Cie.*

## 199. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene.

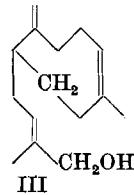
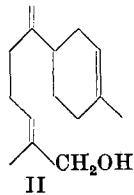
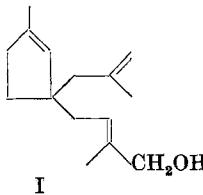
97. Mitteilung.<sup>1)</sup>

### Zur Konstitution des Lanceols

von A. Eschenmoser, J. Schreiber und W. Keller.

(30. VI. 51.)

Der Sesquiterpenalkohol Lanceol C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O wurde erstmals 1928 von A. R. Penfold<sup>2)</sup> aus dem Holzöl von Santalum lanceolatum isoliert und durch A. E. Bradfield, E. M. Francis, A. R. Penfold & J. L. Simonsen<sup>3)</sup> bearbeitet. Auf Grund von Abbaureultaten, die zum Teil weiter unten angeführt sind, haben diese Autoren für das Lanceol die Konstitution I in Betracht gezogen. Ausgehend von arbeitshypothetischen Annahmen über Zusammenhänge in der Sesquiterpenreihe und auf Grund des bis anhin bekannten Tatsachenmaterials haben wir vermutet, dass dem Lanceol die Strukturformel II zukommt<sup>4)</sup>. Diese



<sup>1)</sup> 96. Mitteilung, Helv. **34**, 971 (1951).

<sup>2)</sup> A. R. Penfold, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, **62**, 60 (1928).

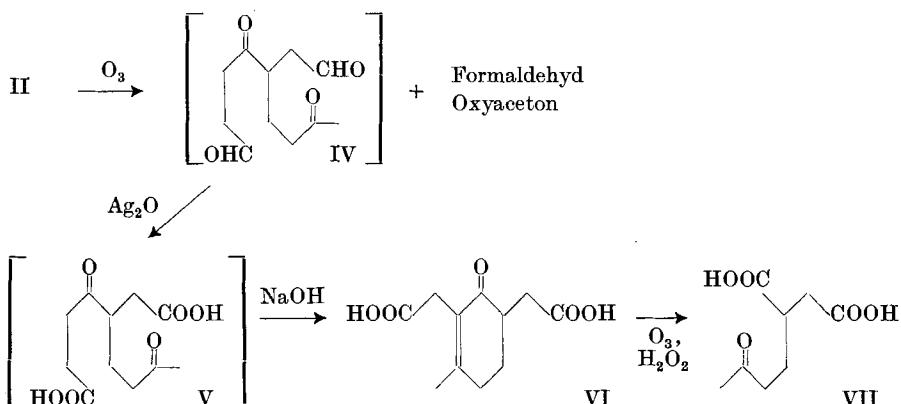
<sup>3)</sup> A. E. Bradfield, E. M. Francis, A. R. Penfold & J. L. Simonsen, Soc. **1936**, 1619.

<sup>4)</sup> A. Eschenmoser, Diss. ETH. Zürich, Februar 1951.

steht, wie im folgenden dargelegt werden soll, in Übereinstimmung mit den von *A. E. Bradfield et al.* (l. c.) sowie in neuerer Zeit von *L. N. Owen<sup>1)</sup>* gemachten experimentellen Feststellungen.

Lanceol ist ein primärer, monocyclischer, dreifach ungesättigter Alkohol, dessen Doppelbindungen nicht konjugiert sind. *A. E. Bradfield et al.* (l. c.) isolierten bei der Ozonisierung Formaldehyd, Oxyaceton und Lävulinäsäure. Ausserdem erhielten sie nach Behandlung des sauren Ozonisierungsgemisches mit Silberoxyd und Alkali eine ungesättigte, optisch inaktive Dicarbonsäure vom Smp. 174°, welche beim Abbau mit Ozon 1,2-Dicarboxy-5-keto-hexan (VII) lieferte. Nach *L. N. Owen* (l. c.) ist das Abbauprodukt vom Smp. 174° eine einfach ungesättigte, monocyclische Ketodicarbonsäure  $C_{11}H_{14}O_5$ , deren Doppelbindung nach dem UV.-Spektrum ( $\lambda_{max} = 239 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,11$ ) in Konjugation zur Ketogruppe liegt und deren Konstitution noch nicht feststeht.

Auf Grund der Formel II ist der oxydative Abbau des Lanceols wie folgt zu interpretieren (II—VII).

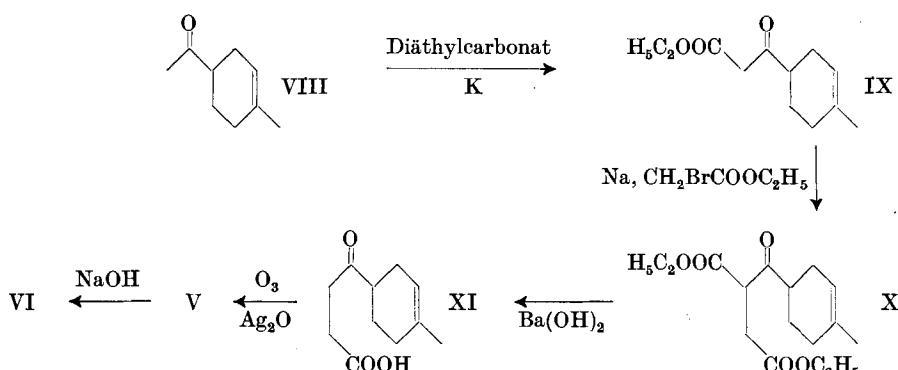


Danach würde der Ketodicarbonsäure  $C_{11}H_{14}O_5$  die Konstitution VI zukommen. Die zur Erklärung der Entstehung dieser Säure annehmende alkalische Cyclisation der primären Oxydationsprodukte IV oder V kann zwar theoretisch nach verschiedenen Richtungen verlaufen. Der oxydative Abbau der kristallinen Säure  $C_{11}H_{14}O_5$  zu VII schliesst jedoch für diese die im Formelschema nicht wiedergegebenen Möglichkeiten aus. Die Konstitution VI dieses Abbauproduktes steht in Übereinstimmung mit dem UV.-Spektrum, der optischen Inaktivität und der von *L. N. Owen* (l. c.) gemachten Feststellung, dass die Carbonylgruppe gegen Carbonylreagenzien ziemlich reaktionsträge ist<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> *L. N. Owen*, Soc. 1949, 1582.

<sup>2)</sup> Das von *A. E. Bradfield et al.* (l. c.) beschriebene unstabile „Anhydrid“ dieser Säure wäre als Enol-lacton zu formulieren.

Zur Überprüfung unserer Annahme haben wir  $\gamma$ -Keto- $\gamma$ -[4-methyl-cyclohexen-(3-yl]-buttersäure (XI) synthetisiert und diese mit Ozon abgebaut. Nach K. Alder & W. Vogt<sup>1)</sup> aus Methylvinylketon und Isopren hergestelltes und über das Semicarbazone gereinigtes 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexen-(1) (VIII) wurde in Gegenwart von Kalium in Benzol mit Diäthylcarbonat kondensiert<sup>2)</sup>, und das Natriumsalz des Ketoesters IX mit Bromessigester umgesetzt. Die Verseifung des Keto-dicarbonsäure-diäthylesters X mit Barytlauge lieferte unter Decarboxylierung die bei 80° schmelzende Ketosäure XI<sup>3)</sup>.



Bei der Ozonisierung dieser Säure nach der von A. E. Bradfield et al. (l. c.) beim Lanceol angewandten Arbeitsweise konnte neben nicht näher untersuchten, ölichen Oxydationsprodukten als einzige kristalline Substanz eine Säure der Bruttoformel  $C_{11}H_{14}O_5$  (VI) isoliert werden. Diese schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 174–175° und zeigte mit einer authentischen Probe des Abbauproduktes aus Lanceol keine Depression des Schmelzpunktes<sup>4)</sup>. Das synthetische Produkt und die Vergleichssubstanz besitzen ferner ein identisches Infrarotspektrum (vgl. experimenteller Teil). Die Ultraviolettspektren stimmen ebenfalls überein ( $\lambda_{\text{max}} = 239 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,12$ ).

Die Identität der beiden Ozonisierungsprodukte ist mit der Konstitution I des Lanceols nicht vereinbar. Auf Grund der Struktur VI der Ketodicarbonsäure  $C_{11}H_{14}O_5$  sind nun allerdings noch mehrere Lanceolformeln möglich. Von diesen liegt ausser II noch der Formel III eine regelmässige Farnesenkette zugrunde. Mit Hilfe des bis anhin bekannten experimentellen Materials kann zwischen diesen beiden

<sup>1)</sup> K. Alder & W. Vogt, A. 564, 109 (1949).

<sup>2)</sup> Vgl. N. A. Preobrazhenski, M. N. Schtschukina & R. A. Lapina, B. 69, 1615 (1936).

<sup>3)</sup> Die Säure zeigt im UV. neben einem nicht deutlich ausgeprägten Absorptionsmaximum bei  $278 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 1,94$ ) nur Endabsorption.

<sup>4)</sup> Wir danken Herrn L. N. Owen für die freundliche Überlassung des Vergleichspräparates.

wahrscheinlichsten Möglichkeiten noch nicht eindeutig entschieden werden<sup>1)</sup>.

Der eine von uns (*A. E.*) dankt der *Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie* für die gewährte Unterstützung.

### Experimenteller Teil<sup>2)</sup>.

$\beta$ -Keto- $\beta$ -[4-methyl-cyclohexen-(3-yl)-propensäure-äthylester (IX): 6,7 g 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexen-(1) (VIII) und 17 g Diäthylcarbonat in 25 cm<sup>3</sup> absolutem Benzol wurden unter Stickstoffatmosphäre mit 3,2 g Kalium versetzt und das Gemisch kräftig geschüttelt. Unter starker Wärmeentwicklung trat die Reaktion sofort ein und war nach ca. 10 Minuten beendet. Das braunrot gefärbte Reaktionsgemisch wurde anschliessend noch 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, dann erkalten gelassen, auf Eis gegossen, mit 2-n. HCl angesäuert und mit Äther extrahiert. Die fraktionierte Destillation lieferte neben 0,8 g Ausgangsketon 6,0 g rohen Ketoester vom Sdp. 135—146° (11 mm) (Ferrichloridprobe: stark braunrot). Durch nochmalige Destillation wurden 5,0 g reinen Esters erhalten (49%), wobei eine Mittelfraktion vom Sdp. 142—143° (11 mm) folgende Daten zeigte:  $n_D^{24} = 1,4768$ ;  $d_4^{20} = 1,0119$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{12}H_{18}O_3$   $\bar{=} 56,61$ ;  $M_D$  gef. 58,86.

3,88 mg Substanz gaben 8,480 mg CO<sub>2</sub> und 2,626 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{12}H_{18}O_3$  Ber. C 68,54 H 8,63% Gef. C 68,31 H 8,67%

$\beta$ -Carbäthoxy- $\gamma$ -keto-[4-methyl-cyclohexen-(3-yl)-buttersäure-äthylester (X): Zu 0,80 g Natrium in 30 cm<sup>3</sup> absolutem Benzol wurden langsam 6,55 g Ketoester IX getropft wobei das Natrium unter Wasserstoffentwicklung in Lösung ging. Hierauf wurden 6,50 g Bromessigester zugegeben und das Reaktionsgemisch 45 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung ergab die Destillation neben einem beträchtlichen Nachlauf 2,6 g des Ketodicarbonsäureesters vom Sdp. 135—150° (0,1 mm) (Ferrichloridprobe: schwach rot). Nach nochmaliger Destillation zeigte eine Mittelfraktion folgende Daten: Sdp. 0,2 140—143°;  $n_D^{21} = 1,4714$ ;  $d_4^{21} = 1,0688$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{16}H_{24}O_5$   $\bar{=} 76,74$ ;  $M_D$  gef. 77,56.

3,456 mg Substanz gaben 8,210 mg CO<sub>2</sub> und 2,513 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{16}H_{24}O_5$  Ber. C 64,84 H 8,16% Gef. C 64,83 H 8,14%

$\gamma$ -Keto- $\gamma$ -[4-methyl-cyclohexen-(3-yl)-buttersäure (XI): 2,0 g Ketoester X wurden mit 8,5 g Ba(OH)<sub>2</sub>, 8 aq. in 100 cm<sup>3</sup> Wasser und 5 cm<sup>3</sup> Alkohol 24 Stunden unter Rückfluss gekocht, dann erkaltengelassen, das Reaktionsgemisch auf Kongorot angesäuert, mit Äther extrahiert und in saure und neutrale Anteile getrennt. Dabei wurden 1,3 g kristallisierte, jedoch noch verunreinigte Ketosäure erhalten. Diese schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Hexan bei 80—81°. Durch zweimalige Sublimation bei 0,02 mm/50° veränderte sich der Schmelzpunkt nicht.

3,952 mg Substanz gaben 9,724 mg CO<sub>2</sub> und 2,886 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{11}H_{14}O_3$  Ber. C 67,32 H 8,22% Gef. C 67,14 H 8,18%

Ozonisierung von XI: 500 mg Ketosäure wurden in 10 cm<sup>3</sup> Essigester bei 0° bis zur Beständigkeit gegen Bromlösung ozonisiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum zersetzte man das Ozonid durch einstündiges Erhitzen mit Wasser in Gegenwart von 2 cm<sup>3</sup> Perhydrol. Hierauf wurden 1,0 g frisch gefälltes Silberoxyd zugegeben, auf dem Wasserbad leicht erwärmt, mit 0,5 g NaOH versetzt und bei 40° 1 Stunde stehengelassen.

<sup>1)</sup> In beiden Fällen kann die Entstehung von Lävulinsäure bei der Ozonisierung des Lanceols entweder durch Annahme eines weiteren oxydativen Abbaues von IV bzw. V während der Zersetzung des Ozonids, oder dann durch die Anwesenheit von Doppelbindungsisonomeren erklärt werden.

<sup>2)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

Vom unlöslichen abfiltriert, wurde dann die alkalische Lösung auf dem Wasserbad unter verminderter Druck auf den dritten Teil des Volumens eingengt, mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und mehrmals ausgeäthert. Nach Entfernung des Lösungsmittels hinterblieben 300 mg eines teilweise kristallinen Produkts, aus dem nach Auswaschen mit Essigester 100 mg farblose Kristalle erhalten wurden, welche nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 174–175° schmolzen. Mischschmelzpunkt mit der Vergleichsstanz aus Lanceol: 174–175°.

Zur Analyse wurden die Kristalle 2 Tage bei 0,03 mm und 100° getrocknet.

3,609 mg Substanz gaben 7,740 mg CO<sub>2</sub> und 2,063 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{11}H_{14}O_5$  Ber. C 58,40 H 6,24% Gef. C 58,53 H 6,40%  
 UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}} = 239 \text{ m}\mu$ ; log ε = 4,12 (Aethanol).

IR.-Spektrum (aufgenommen auf dem *Baird-Ultrarotspektrophotometer* in Nujol. Die eingeklammerten Werte beziehen sich auf die Vergleichsstanz): 1695 (1693), 1653 (1653), 1469 (1467), 1383 (1382), 1349 (1349), 1281 (1281), 1255 (1255), 1232 (1231), 1207 (1207), 1177 (1176), 1072 (1071), 1024 (1024), 980 (979), 932 (934) cm<sup>-1</sup>.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt. Die IR.-Spektren wurden unter der Leitung von Hrn. Dr. *Hs. H. Günthard* aufgenommen.

### Zusammenfassung.

Bei der Ozonisierung von  $\gamma$ -Keto- $\gamma$ -[4-methyl-cyclohexen-(3)-yl]-buttersäure entsteht die Ketodicarbonsäure VI. Diese ist identisch mit dem Abbauprodukt  $C_{11}H_{14}O_5$ , das *A. E. Bradfield* et al. beim Ozonabbau des Lanceols isolierten.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

## 200. Zur Synthese von 2-Desoxy-D-glucose aus Thioäthern.

Thioäther II<sup>1)</sup>

von **H. R. Bolliger** und **M. D. Schmid**<sup>2)</sup>.

(30. VI. 51.)

In einer vorangehenden Arbeit<sup>1)</sup> haben wir die Synthese von 2-Desoxy-D-glucose auf einem neuen Wege, ausgehend von 2-Thioäthyl-tetrabenzoyl-D-glucose-diäthylmercaptal (I)<sup>3)</sup>, beschrieben. Wir haben diese Untersuchungen weitergeführt und berichten im Folgenden über Verbesserungen in der Bereitung von 3,4,5,6-Tetrabenzoyl-D-glucose-diäthylmercaptal (IV)<sup>4)</sup>, das als Ausgangsmaterial dient, sowie über eine Variante in der Überführung in 2-Desoxy-D-glucose.

<sup>1)</sup> Thioäther I: *H. R. Bolliger & M. D. Schmid*, Helv. **34**, 1597 (1951).

<sup>2)</sup> Auszug aus der Diss. *M. D. Schmid*.

<sup>3)</sup> *P. Brügel, H. Mühlischlegel & R. Schinle*, B. **64**, 2921 (1931).

<sup>4)</sup> *P. Brügel & H. Mühlischlegel*, B. **63**, 1551 (1930).