

Vom Unlöslichen abfiltriert, wurde dann die alkalische Lösung auf dem Wasserbad unter vermindertem 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 Vergleichssubstanz 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 CO₂ und 2,063 mg H₂O

C₁₁H₁₄O₅ Ber. C 58,40 H 6,24% Gef. C 58,53 H 6,40%

UV-Spektrum: λ_{\max} = 239 m μ ; log ϵ = 4,12 (Äthanol).

IR.-Spektrum (aufgenommen auf dem *Baird*-Ultrarotspektrophotometer in Nujol. Die eingeklammerten Werte beziehen sich auf die Vergleichssubstanz): 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⁻¹.

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 γ -Keto- γ -[4-methyl-cyclohexen-(3)-yl]-buttersäure entsteht die Ketodicarbonsäure VI. Diese ist identisch mit dem Abbauprodukt C₁₁H₁₄O₅, 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 II¹⁾

von **H. R. Bolliger** und **M. D. Schmid**²⁾.

(30. VI. 51.)

In einer vorangehenden Arbeit¹⁾ haben wir die Synthese von 2-Desoxy-D-glucose auf einem neuen Wege, ausgehend von 2-Thioäthyl-tetrabenzoyl-D-glucose-diäthylmercaptopal (I)³⁾, beschrieben. Wir haben diese Untersuchungen weitergeführt und berichten im Folgenden über Verbesserungen in der Bereitung von 3,4,5,6-Tetrabenzoyl-D-glucose-diäthylmercaptopal (IV)⁴⁾, das als Ausgangsmaterial dient, sowie über eine Variante in der Überführung in 2-Desoxy-D-glucose.

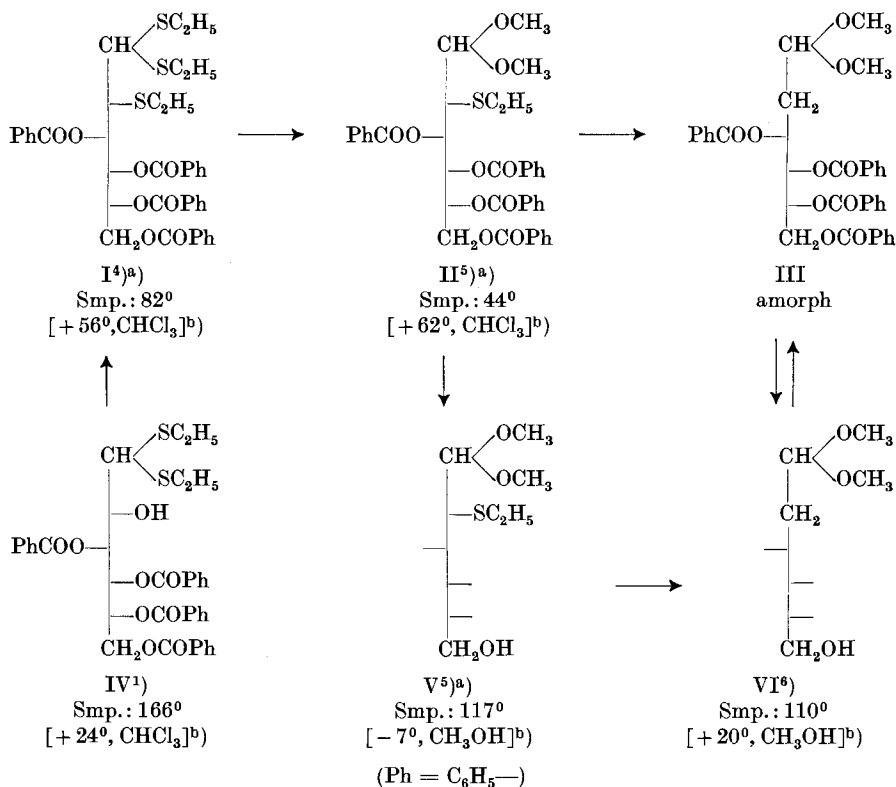
¹⁾ Thioäther I: *H. R. Bolliger & M. D. Schmid*, *Helv.* **34**, 1597 (1951).

²⁾ Auszug aus der Diss. *M. D. Schmid*.

³⁾ *P. Brigl, H. Mühlischlegel & R. Schinle*, *B.* **64**, 2921 (1931).

⁴⁾ *P. Brigl & H. Mühlischlegel*, *B.* **63**, 1551 (1930).

Die Ausbeute an 3,4,5,6-Tetrabenzoyl-D-glucose-diäthylmercaptal (IV)¹⁾ bei der Benzoylierung von D-Glucose-diäthylmercaptal²⁾ in wässriger Lösung kann durch Zugabe von Chloroform zur Reaktionsmischung und durch rasches Arbeiten auf etwa 50% gesteigert werden. Aus den nicht mehr kristallisierenden Mutterlaugen, die vermutlich vorwiegend Pentabenzoat enthalten, kann durch Umesterung³⁾ leicht wieder D-Glucose-diäthylmercaptal zurückgewonnen werden. Wir haben das Tetrabenzoat IV auch durch partielle Benzoylierung in Pyridin erhalten können, doch sind die Ausbeuten auf diesem Wege vorderhand noch unbefriedigend.



a) Willkürlich als D-Glucose-Derivat formuliert⁵⁾.

b) Die eingeklammerten Zahlen geben die auf ganze Zahlen auf- oder abgerundeten spez. Drehungen an.

1) P. Brigl & H. Mühlischlegel, B. **63**, 1551 (1930).

2) E. Fischer, B. **27**, 673 (1894).

3) H. S. Isbell, J. Res. Bur. Stand. **5**, 1185 (1930).

4) P. Brigl, H. Mühlischlegel & R. Schimle, B. **64**, 2921 (1931).

5) Thioäther I: H. R. Bolliger & M. D. Schmid, Helv. **34**, 1597 (1951).

6) H. R. Bolliger, Helv. **34**, 989 (1951).

Die Umsetzung des Tetrabenzozates IV mit Äthylmercaptan in salzsaurer Chloroformlösung führt in guter Ausbeute zu 2-Thioäthyl-3,4,5,6-tetrabenzoyl-D-glucose-diäthylmercaptal (I)¹⁾. Auf die Möglichkeit, dass bei dieser Reaktion durch Umkehrung am Kohlenstoffatom C₂ ein 2-Thioäthyl-D-mannose-Derivat entstehen könnte, sei auch hier vorderhand nur hingewiesen²⁾.

Bei der Bereitung von grösseren Mengen 2-Desoxy-D-glucose auf dem vorgängig beschriebenen Wege²⁾ (II → V → VI) haben wir festgestellt, dass bei der *Mozingo*-Hydrierung³⁾ von freiem 2-Thioäthyl-D-glucose-dimethylacetal (V)²⁾ Verluste durch hartnäckiges Festhalten des entstehenden 2-Desoxy-dimethylacetals VI²⁾⁴⁾ an der grossen Menge Katalysator auftreten können. Wir haben deshalb die reduzierende Entschwefelung direkt mit dem 2-Thioäthyl-tetrabenzoyl-dimethylacetal II²⁾ durchgeführt und dabei in guter Ausbeute amorphes 2-Desoxy-tetrabenzoyl-D-glucose-dimethylacetal (III) erhalten. Dasselbe Desoxy-tetrabenzozat III wurde auch durch Benzoylierung von 2-Desoxy-dimethylacetal VI²⁾⁴⁾ hergestellt, doch trat auch hier keine Kristallisation ein. Wir haben auf die Reinigung dieses Desoxy-tetrabenzozates III verzichtet, die Umesterung⁵⁾ in Methanol liefert daraus in guter Ausbeute reines 2-Desoxy-D-glucose-dimethylacetal (VI)²⁾⁴⁾. Die Ausbeuten sind auf diesem Wege, besonders bei grösseren Ansätzen, höher.

Die Synthese von 2-Desoxy-D-glucose aus 2-Thioäthern ist in bezug auf die Ausbeuten der bekannten Glycalthymethode⁶⁾ ebenbürtig, der freie Zucker ist auf diese Weise leichter rein zu erhalten.

Wir danken Herrn Prof. T. Reichstein für das Interesse, das er unseren Arbeiten stets entgegenbringt.

Experimenteller Teil.

Die Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt. Fehlergrenze etwa $\pm 2^{\circ}$.

3,4,5,6-Tetrabenzoyl-D-glucose-diäthylmercaptal (IV)⁷⁾: a) Zu einer Lösung von 10 g D-Glucose-diäthylmercaptal⁸⁾ in 150 cm³ 2-n. NaOH wurde bei 0° unter starkem Rühren eine Lösung von 25 cm³ Benzoylchlorid in 60 cm³ Chloroform rasch zugetropft. Nach beendigter Zugabe wurde noch 20 Minuten bei 0° weitergerührt, die Chloroformschicht abgetrennt, wiederholt mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft. Das zurückbleibende, teilweise kristalline Rohprodukt (25 g) wurde in wenig Chloroform gelöst, mit Alkohol versetzt und die Kristallisation durch mehrstündiges Stehen bei 0° vervollständigt. Ausbeute: 12,5 g (51%) Tetrabenzozat IV vom Smp. 162–165°. Dieses Produkt ist genügend rein zur Bereitung des 2-Thioäthyl-

¹⁾ P. Brigl, H. Mühlischlegel & R. Schinle, B. **64**, 2921 (1931).

²⁾ Thioäther I: H. R. Bolliger & M. D. Schmid, Helv. **34**, 1597 (1951).

³⁾ R. Mozingo, D. E. Wolf, S. A. Harris & K. Folkers, Am. Soc. **65**, 1013 (1943).

⁴⁾ H. R. Bolliger, Helv. **34**, 989 (1951).

⁵⁾ H. S. Isbell, J. Res. Bur. Stand. **5**, 1185 (1930).

⁶⁾ M. Bergmann, H. Schotte & W. Lechinsky, B. **55**, 158 (1922).

⁷⁾ P. Brigl & H. Mühlischlegel, B. **63**, 1551 (1930).

⁸⁾ E. Fischer, B. **27**, 673 (1894).

Derivates I. Eine Probe wurde nochmals aus Chloroform-Alkohol kristallisiert, Smp. 166—168°. $[\alpha]_D^{20} = +23,5^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 1,5$ in Chloroform).

15,34 mg Subst. in 1,002 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +0,36^\circ \pm 0,01^\circ$

Aus den nicht mehr kristallisierenden Mutterlaugen wurde durch Umesterung mit NaOCH₃ in abs. Methanol D-Glucose-diäthylmercaptal zurückgewonnen.

b) 5 g D-Glucose-diäthylmercaptal wurden in 20 cm³ Pyridin mit einer Lösung von 10,3 g Benzoylchlorid (4,2 Mol.) in 20 cm³ Chloroform versetzt und 2 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach Abkühlen auf 0° wurde mit 5 cm³ Methanol versetzt, 3 Stunden stehengelassen und nach dem Aufnehmen in Chloroform neutral gewaschen (4-n. HCl, Wasser, KHCO₃, Wasser). Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde im Vakuum eingengt und anschliessend im Hochvakuum bei 50° der gebildete Benzoesäure-methylester entfernt. Das teilweise kristalline Rohprodukt ergab aus Chloroform-Alkohol 2,5 g (20%) 3,4,5,6-Tetrabenzoyl-D-glucose-diäthylmercaptal (IV) vom Smp. 161—164°. Mischschmelzpunkt mit authentischem Material: 161—163°.

2-Thioäthyl-3,4,5,6-tetrabenzoyl-D-glucose-diäthylmercaptal (I)¹⁾: Zu einer Lösung von 12,5 g Tetrabenzoyl-D-glucose-diäthylmercaptal (IV) in 120 cm³ Chloroform wurden 13 cm³ Äthylmercaptan (technical, Kodak) zugefügt, unter Eiskühlung HCl-Gas zur Sättigung eingeleitet und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen. Zur Aufarbeitung wurde unter vermindertem Druck auf ein kleines Volumen eingedampft, wobei 2 hintereinandergeschaltete Kühlfallen bei -80° die Hauptmenge des Mercaptans zurückhielten. Der Rückstand wurde nach Aufnehmen in Äther neutral gewaschen (Wasser, KHCO₃, Wasser), über Na₂SO₄ getrocknet und eingengt. Kristallisation aus Äther-Alkohol (ca. 1:3) lieferte 10 g (76%) 2-Thioäthyl-tetrabenzoyl-D-glucose-diäthylmercaptal (I) vom Smp. 80—82°. Nochmalige Kristallisation erhöhte den Smp. auf 82—84°. $[\alpha]_D^{21} = +56,0^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 1,1$ in Chloroform).

11,00 mg Subst. in 1,002 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{21} = +0,60^\circ \pm 0,01^\circ$

2-Thioäthyl-3,4,5,6-tetrabenzoyl-D-glucose-dimethylacetal (II): Das Dimethylacetal II wurde aus I wie früher beschrieben bereitet²⁾.

2-Desoxy-3,4,5,6-tetrabenzoyl-D-glucose-dimethylacetal (III): a) 8,7 g 2-Thioäthyl-tetrabenzoyl-D-glucose-dimethylacetal (II)²⁾ wurden mit 120 cm³ 80-proz. Alkohol übergossen, mit Raney-Nickel (aus 50 g Legierung bei 50° bereit³⁾) in 50 cm³ Alkohol versetzt und unter Rühren während 1,5 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Filtrieren wurde im Vakuum auf etwa 30 cm³ eingengt, mit wenig Wasser verdünnt und dreimal mit Chloroform extrahiert. Der Chloroformteil lieferte nach Trocknen über Na₂SO₄ und Einengen 7,1 g (90%) 2-Desoxy-tetrabenzoyl-D-glucose-dimethylacetal (III), das nicht kristallisierte und ohne weitere Reinigung direkt zur Darstellung von VI diente.

b) Die Benzoylierung von 2-Desoxy-D-glucose-dimethylacetal (VI)⁴⁾ (100 mg VI in 3 cm³ Pyridin, 400 mg Benzoylchlorid, 2 Tage bei Zimmertemperatur, Aufarbeitung wie unter IV-b beschrieben) lieferte ebenfalls nur amorphes III.

2-Desoxy-D-glucose-dimethylacetal (VI)^{2) 4)} aus III: 7,1 g amorphes 2-Desoxy-tetrabenzoyl-D-glucose-dimethylacetal (III) wurden mehrere Stunden im Hochvakuum bei 40° getrocknet, mit 100 cm³ abs. Methanol übergossen, mit 2 cm³ 1-n. Ba(OCH₃)₂ versetzt und 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen, wobei langsam Lösung erfolgte. Nach Zufügen einiger Tropfen Wasser wurde durch Einleiten von CO₂ neutralisiert, im Vakuum zur Trockne eingedampft, in abs. Alkohol aufgenommen, mit demselben Volumen Aceton versetzt, über Celite filtriert und wiederum eingedampft. Der trockene Rückstand, der schwefelfrei war, wurde aus Alkohol-Äther umkristallisiert und gab 1,9 g

¹⁾ P. Brigl, H. Mühlischlegel & R. Schinle, B. **64**, 2921 (1931).

²⁾ Thioäther I: H. R. Bolliger & M. D. Schmid, Helv. **34**, 1597 (1951).

³⁾ R. Mozingo, D. E. Wolf, S. A. Harris & K. Folkers, Am. Soc. **65**, 1013 (1943).

⁴⁾ H. R. Bolliger, Helv. **34**, 989 (1951).

(80%) 2-Desoxy-D-glucose-dimethylacetal (VI) vom Smp. 105–110°. Nochmalige Kristallisation aus Alkohol-Äther erhöhte den Smp. auf 111–113°, Mischschmelzpunkt mit authentischem Material¹⁾: 110–112°. Aus den nicht mehr kristallisierenden Mutterlaugen konnte durch Sublimation bei 100°/0,02 mm noch eine kleine Menge VI gewonnen werden.

Zusammenfassung.

Eine Variante zur früher beschriebenen Synthese von 2-Desoxy-D-glucose aus 2-Thioäthern wird angegeben, die bei grösseren Ansätzen bessere Ausbeuten liefert. Reduzierende Entschwefelung von 2-Thioäthyl-tetrabenzoyl-D-glucose-dimethylacetal führt in guter Ausbeute zu amorphem 2-Desoxy-tetrabenzoyl-D-glucose-dimethylacetal, aus dem durch Umesterung leicht 2-Desoxy-D-glucose-dimethylacetal erhalten wird.

Weiter wird eine verbesserte Herstellung von 3,4,5,6-Tetrabenzoyl-D-glucose-diäthylmercaptal, sowie die Umsetzung zum entsprechenden 2-Thioäthyl-Derivat beschrieben.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

201. Zur Kenntnis der Triterpene.

164. Mitteilung²⁾.

Über die Konstitution der ungesättigten Seitenkette des Euphols

von K. Christen O. Jeger und L. Ruzicka.

(30. VI. 51.)

Nur wenige Abbaureaktionen, die an der ungesättigten Seitenkette des Euphols (Euphadienols, I) durchgeführt wurden, haben einen zuverlässigen Beitrag zur Konstitutionsaufklärung geliefert. Eindeutig wurde nur die Gruppierung $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-$ ³⁾⁴⁾ nachgewiesen, und es ist bisher nicht gelungen, weitere Kohlenstoffatome dieser Seitenkette zu erfassen⁵⁾.

¹⁾ H. R. Bolliger, Helv. **34**, 989 (1951).

²⁾ 163. Mitt. Helv. **34**, 1585 (1951).

³⁾ O. Jeger & Hs. K. Krüsi, Helv. **30**, 2045 (1947).

⁴⁾ G. Dupont, R. Dulou & M. Vilkas, Bl. **1949**, 809.

⁵⁾ Hs. K. Krüsi, Soc. **1950**, 2864, hat kürzlich einen Abbau der Seitenkette des Euphols beschrieben, bei welchem eine bei 231–233° schmelzende Oxy-diketo-säure $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_5$ entstehen sollte. Krüsi folgerte daraus die Anwesenheit einer $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Gruppierung im Euphol. Diese Schlussfolgerung wird durch die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung bestätigt, sie beruht aber auf einer unrichtigen Bruttoformel, da die erwähnte Oxy-diketo-säure 2 Kohlenstoffatome mehr aufweist und mit der von G. Dupont, R. Dulou & M. Vilkas l. c. beschriebenen „acide eupholique“ $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_5$ (Smp. 231–231,5°) identisch ist. Wir werden darüber in einer später folgenden Mitteilung eingehend berichten.