

Note

Die Claisen-Tischenko-Reaktion der Di-*O*-benzyliden-*aldehydo*-pentosen

HELMUT ZINNER UND RUDOLF RECK

Sektion Chemie der Universität Rostock, Rostock (D.D.R.)

(Eingegangen am 1. Dezember 1969; modifiziert am 17. Juni 1970)

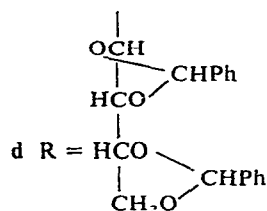
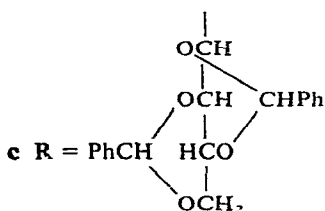
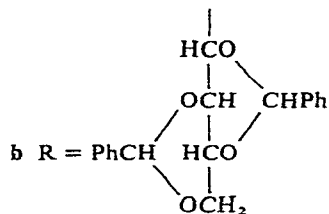
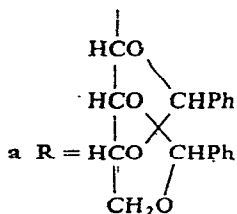
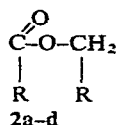
Di-*O*-benzyliden-*aldehydo*-pentosen (**1a-d**) tragen am C-Atom 2 ein H-Atom. Man kann sie daher als sek. Aldehyde auffassen, die enolisierbar sind. Diese geben bekanntlich beim Behandeln mit wäßrigen Basen vorwiegend die Aldol-Reaktion, nur in wenigen Ausnahmen tritt hierbei bevorzugt eine Cannizzaro-Reaktion auf. Mit den Di-*O*-benzyliden-*aldehydo*-pentosen (**1a-d**) läßt sich die Aldol-Reaktion wegen der vorhandenen Benzyliden-Gruppen nicht mit Erfolg durchführen, denn diese an die Pentosen gebundenen Gruppen sind zwar in wasserfreien Medien gegen Basen weitgehend beständig, sie werden jedoch durch wäßrige Basen hydrolytisch abgespalten. Wenn man die in Dioxan oder Dioxan-Methanol gelösten Di-*O*-benzyliden-*aldehydo*-pentosen bei 0° bis 20° mit wäßriger Kaliumhydroxid- oder Calciumhydroxid-Lösung versetzt, beginnt schon nach wenigen Minuten unter Gelbfärbung eine Zersetzung, wobei intensiver Geruch nach Benzaldehyd wahrzunehmen ist.

Bei enolisierbaren Aldehyden kann man mit Hilfe der Claisen-Tischenko-Reaktion¹ eine Disproportionierung erzwingen; dabei verwendet man als Katalysatoren anstelle der Alkalien Alkoholate. Diese sind zu schwach basisch, um die Aldol-Reaktion katalysieren zu können. Nach Claisen-Tischenko erhält man aus 2 Mol Aldehyd einen Ester, eine Aufspaltung des Esters tritt dabei im Gegensatz zur Cannizzaro-Reaktion nicht auf. Als Katalysatoren werden meistens Aluminiumisopropylat, Aluminiumäthylat oder Titanäthylat eingesetzt^{2,3}. Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform eignen sich am besten als Lösungsmittel².

Wir führten die Claisen-Tischenko-Reaktion mit den Di-*O*-benzyliden-*aldehydo*-pentosen⁴⁻⁷ (**1a-d**) in Chloroform mit Aluminiumisopropylat durch und erhielten Di-*O*-benzyliden-1-desoxypentitol-1-yl-di-*O*-benzylidenpentonate (**2a-d**) als kristallisierte Verbindungen. Die Ausbeuten liegen je nach Vertreter zwischen 71 und 91%. Die Ester **2a-d** sind gegen wäßrige Alkalien hydrolysebeständiger als die Di-*O*-benzyliden-*aldehydo*-pentosen; kurzes Kochen mit verdünnten Alkalien führt zu keiner Abspaltung von Benzaldehyd.

Da die Claisen-Tischenko-Reaktion eine gut untersuchte, mit Aldehyden allgemein durchführbare Reaktion ist¹⁻³, dürfte an der Struktur der aus den Di-*O*-benzyliden-*aldehydo*-pentosen (**1a-d**) nach Claisen-Tischenko gewonnenen

1-Desoxypentitol-1-yl-pentonate **2a-d** nicht zu zweifeln sein. Trotzdem führten wir noch einige Untersuchungen aus, wodurch die angegebene Struktur der Ester **2a-d** bestätigt wird.



Die *aldehydo*-Verbindungen **1a-d** reduzieren Fehlingsche Lösung, bei den Estern **2a-d** verläuft diese Probe erwartungsgemäß negativ. Die Ester **2a-d** werden durch Erwärmen mit 0,1M Salzsäure auf 100° zu Benzaldehyd, zugehörigem Pentit und zugehöriger Pentonsäure hydrolysiert. Die beiden letzteren lassen sich durch Papierchromatographie (Laufmittel: mit Wasser gesättigtes Phenol) gut nebeneinander nachweisen. Mit dem Ester **2b** führten wir Molekulargewichtsbestimmungen durch. Dabei wurden Werte um 630 gefunden (Theorie: 652).

EXPERIMENTELLER TEIL

2,4:3,5-Di-O-benzyliden-1-desoxy-D-ribitol-1-yl-2,4:3,5-di-O-benzyliden-D-ribonat (2a). — Man versetzt eine Lösung von 3,26 g (0,01 Mol) 2,4:3,5-Di-O-benzyliden-*aldehydo*-D-ribose⁴ in 50 ml absol. Chloroform mit 100 mg i. Vak. destilliertem Aluminiumisopropylat, erwärmt bei einer Badtemp. von 70° 15 Stdn. unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß, läßt dann auf 20° abkühlen und schüttelt mit 10 ml Wasser. Nach etwa 2 Stdn. haben sich die Phasen getrennt, man läßt die Chloroform-Schicht ab und extrahiert die wäßr. Phase dreimal mit 50 ml Chloroform. Die vereinigten Chloroform-Lösungen werden mit Natriumsulfat getrocknet und auf etwa 40 ml eingengt. Nach Zugabe von Benzin kristallisiert der Ester **2a** aus. Man

kristallisiert aus Chloroform-Benzin um, Ausb. 2,97 g (91%), feine Nadelchen, Schmp. 161°, $[\alpha]_D^{22}$ $-39,1^\circ$ (c 1,09, Pyridin).

Anal. Ber. für $C_{38}H_{36}O_{10}$ (652,6): C, 69,93; H, 5,56. Gef.: C, 69,65; H, 5,64.

2,4:3,5-Di-O-benzyliden-1-desoxy-D-xylitol-1-yl-2,4:3,5-di-O-benzyliden-D-xylo-nat (2b). — Man verfährt mit 3,26 g (0,01 Mol) 2,4:3,5-Di-O-benzyliden-aldehydo-D-xylose⁵, wie zuvor angegeben. Die vereinigten, mit Natriumsulfat getrockneten Chloroform-Lösungen werden jedoch zur Trockene eingedampft. Den Rückstand löst man in 60 ml Dioxan, versetzt die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser, kocht mit etwas Aktivkohle kurz auf und filtriert heiß. Beim Abkühlen kristallisiert der Ester **2b** aus. Aus der Mutterlauge wird weiterer Ester durch Zugabe von Wasser gewonnen. Ausb. 2,77 g (83%), lange Nadeln, Schmp. 179,5–180°, $[\alpha]_D^{21}$ $-22,0^\circ$ (c 1,04, Pyridin).

Anal. Ber. für $C_{38}H_{36}O_{10}$ (652,6): C, 69,93; H, 5,56. Gef.: C, 69,67; H, 5,57.

2,4:3,5-Di-O-benzyliden-1-desoxy-D-lyxitol-1-yl-2,4:3,5-di-O-benzyliden-D-lyxo-nat (2c). — Man löst zunächst 3,44 g (0,01 Mol) 2,4:3,5-Di-O-benzyliden-aldehydo-D-lyxose-hydrat⁶ in 50 ml Chloroform, bindet das Wasser durch Zugabe von Natriumsulfat, filtriert, fügt 200 mg Aluminiumisopropylat hinzu und erwärmt unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 20 Stdn. auf 50° (Badtemp.). Dann arbeitet man auf, wie zur Darstellung von **2a** angegeben. Die vereinigten, getrockneten Chloroform-Lösungen dampft man zu einem Sirup ein, nimmt diesen in 60 ml Aceton auf, versetzt bis zur Trübung mit Wasser, fügt etwas Aktivkohle hinzu, erwärmt kurz auf 50°, filtriert und dampft das Filtrat i. Vak. zur Trockene ein. Der Rückstand wird in 30 ml Chloroform gelöst, auf Zugabe von Petroläther kristallisiert der Ester **2c** aus, Ausb. 2,48 g (76%), feine Nadeln, Schmp. 152–153°, $[\alpha]_D^{22}$ $-20,7^\circ$ (c 0,98, Pyridin).

Anal. Ber. für $C_{38}H_{36}O_{10}$ (652,6): C, 69,93; H, 5,56. Gef.: C, 70,06; H, 5,53.

2,3:4,5-Di-O-benzyliden-1-desoxy-D-arabinitol-1-yl-2,3:4,5-di-O-benzyliden-D-arabinonat (2d). — Man läßt eine Lösung von 3,26 g (0,01 Mol) 2,3:4,5-Di-O-benzyliden-aldehydo-D-arabinose⁷ und 100 mg Aluminiumisopropylat in 50 ml absol. Chloroform 72 Stdn. im verschlossenen Kolben bei 20° stehen und arbeitet auf, wie oben zur Darstellung von **2a** angegeben. Man erhält den Ester **2d** zunächst als Sirup, der beim Stehenlassen bei 0° und Anreiben kristallisiert, Ausb. 2,32 g (71%), Nadeln, Schmp. 83–84°, $[\alpha]_D^{22}$ $+3,3^\circ$ (c 1,16, Pyridin).

Anal. Ber. für $C_{38}H_{36}O_{10}$ (652,6): C, 69,93; H, 5,56. Gef.: C, 69,43; H, 6,07.

LITERATUR

- 1 W. TISCHENKO, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 38 (1906) 355, 482; zit. nach *Chem. Zentr.*, 77 (II) (1906) 1309, 1552.
- 2 W. C. CHILD UND H. ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47 (1925) 798.
- 3 F. BISCHOFF UND H. ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46 (1924) 256.
- 4 H. ZINNER UND H. SCHMANDKE, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1304.
- 5 H. ZINNER, K.-H. ROHDE UND A. MATTHEUS, *Ann. Chem.*, 677 (1964) 160; H. ZINNER, G. REMBARZ, H. W. LINKE UND G. ULBRICHT, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 1761.
- 6 H. ZINNER, W. REHDER UND H. SCHMANDKE, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1805.
- 7 H. ZINNER, H. VOIGT UND J. VOIGT, *Carbohydr. Res.*, 7 (1968) 38.