

351. Helmut Zinner und Karl-Heinz Falk: Derivate der Zuckermercaptale, IV. Mitteil.¹⁾: Die Oxydation der Pentose-mercaptale zu 1.1-Bis-alkylsulfonyl-pentose-enen

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Rostock]
(Eingegangen am 20. Juli 1956)

Die Pentose-mercaptale werden mit Perpropionsäure in Aceton oder in Äther zu gut kristallisierten 1.1-Bis-alkylsulfonyl-pentose-enen oxydiert, von denen sich einige durch Acetylieren mit Acetanhydrid und Schwefelsäure in kristallisierte Triacetate überführen lassen.

Nachdem wir vor einiger Zeit mitgeteilt hatten, daß die Hexose-mercaptale unter verschiedenen Bedingungen entweder zu Hexose-disulfoxyden, Hexose-disulfonen oder zu 1.1-Bis-alkylsulfonyl-hexose-enen-(1) oxydiert werden können²⁾, soll hier über die Oxydation der Pentose-mercaptale berichtet werden. Unterdessen haben L. Hough und T. J. Taylor³⁾ die Diäthylmercaptale der D-Xylose, D-Arabinose und der D-Ribose mit Perpropionsäure in Dioxan zu den Bis-alkylsulfonyl-pentose-enen oxydiert, die sehr schwer, meist erst nach mehreren Wochen, in einzelnen Fällen überhaupt nicht kristallisieren sollen.

Die Pentose-mercaptale verhalten sich gegenüber Oxydationsmitteln anders als die Hexose-mercaptale. Wir versuchten zunächst, durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd oder Peressigsäure in einer Lösung von Eisessig in analoger Weise wie bei den Hexosederivaten zu Pentose-disulfoxyden zu gelangen, erhielten aber in allen Fällen nur unreine, sirupöse Substanzen, die nicht zur Kristallisation zu bringen waren.

Da die Oxydation der Hexose-mercaptale mit Wasserstoffperoxyd und Ammoniummolybdat als Katalysator in recht guten Ausbeuten Hexose-disulfone oder Bis-alkylsulfonyl-hexose-ene²⁾ ergeben hatte, wurden auch die Pentose-mercaptale auf diese Weise oxydiert. Dabei erhielten wir zwar gut kristallisierte Verbindungen, die jedoch keine Bis-alkylsulfonyl-pentose-ene-(1), sondern wahrscheinlich Zucker-peroxyde waren. Diese explodierten schon beim Erhitzen auf 40–50° mit großer Heftigkeit und setzten, in Aceton gelöst, mit Natriumjodid sofort elementares Jod in Freiheit. Wahrscheinlich waren durch die Oxydation der Pentose-mercaptale auch zunächst 1.1-Bis-alkylsulfonyl-pentose-ene-(1) entstanden, die dann aber mit dem überschüssigen Wasserstoffperoxyd unter dem Einfluß des Ammoniummolybdates Peroxyde bildeten. Wegen der außerordentlichen Gefährlichkeit der Substanzen stellten wir weitere Untersuchungen ein.

Für die Oxydation der Pentose-mercaptale mit Perpropionsäure ist das Lösungsmittel von ausschlaggebender Bedeutung. Wird Dioxan verwendet, das sich gut bei der Oxydation des Mannose-diäthylmercaptals eignete^{2, 4)} und

¹⁾ III. Mitteil.: H. Zinner u. H. Brandner, Chem. Ber. 89, 1507 [1956].

²⁾ H. Zinner u. K.-H. Falk, Chem. Ber. 88, 566 [1955].

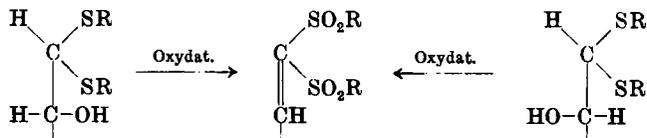
³⁾ J. chem. Soc. [London] 1955, 1212.

⁴⁾ D. L. MacDonald u. H. O. L. Fischer, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 12, 203 [1953].

das von L. Hough und T. J. Taylor³) auch als Lösungsmittel für die Oxydation der Pentose-diäthylmercaptale benutzt wurde, so erhält man nur unbefriedigende Ergebnisse. Nach dem üblichen Aufarbeiten gewinnt man sirupöse Bis-alkylsulfonyl-pentose-ene(1), die in den meisten Fällen überhaupt nicht, in einzelnen Fällen erst nach Wochen nur teilweise zur Kristallisation zu bringen sind.

Sehr gut lassen sich die Pentose-mercaptale mit 50-proz. Perpropionsäure in Aceton oder in Diäthyläther oxydieren. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels kristallisieren die gebildeten Bis-alkylsulfonyl-pentose-ene entweder sofort aus, oder man gewinnt zunächst sirupöse Substanzen, die nach dem Verreiben mit Isopropylalkohol leicht kristallisieren. Die Kristallisationsfähigkeit der Verbindungen ist von der Art der Alkylreste abhängig, allgemein kristallisieren die Bis-methyl-, Bis-äthyl- und die Bis-benzylsulfonylverbindungen am besten.

Prinzipiell könnten die Oxydationsprodukte der Pentose-mercaptale in Analogie zu denen der Hexose-mercaptale²) entweder Pentose-disulfoxyde, Pentose-disulfone oder Bis-alkylsulfonyl-pentose-ene(1) sein. Da aber die Mercaptale epimerer Pentosen, z. B. Ribose- und Arabinose-dimethylmercaptal, Ribose- und Arabinose-dibenzylmercaptal, Lyxose- und Xylose-diäthylmercaptal usw., jeweils ein gleiches Oxydationsprodukt ergeben, können die fraglichen Verbindungen nur Bis-alkylsulfonyl-pentose-ene(1) sein:



Die Bis-alkylsulfonyl-aldose-ene(1) können auch daran erkannt werden, daß sie sich durch Behandeln mit verd. Ammoniak zu den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aldosen abbauen lassen^{3,4}). Die Hexose-disulfoxyde und die Hexose-disulfone geben diesen charakteristischen Abbau nicht. In der Kälte werden sie durch Ammoniak nicht verändert, beim längeren Erhitzen auf 80° entstehen undefinierte, sirupöse Zersetzungsprodukte, aus denen man durch Behandeln mit Phenylhydrazin auch keine Osazone erhält.

Bei diesem Abbau werden sehr unterschiedliche Ausbeuten erzielt; während aus Bis-äthylsulfonyl-*D-arabo*-hexose-en *D*-Arabinose in einer Ausbeute von 58 % d. Th. als Osazon isoliert werden kann, erhält man aus allen anderen Bis-alkylsulfonyl-hexose-enen die Pentosen als Osazone nur mit Ausbeuten von etwa 30 % d. Theorie. Aus den Bis-alkylsulfonyl-pentose-enen gewinnt man dagegen die Tetrosen in recht guten Ausbeuten (60–80 % d. Th.). Allgemein lassen sich Bis-alkylsulfonyl-aldose-ene mit kleinen Alkylresten besser abbauen als solche mit großen Alkylresten.

Wir versuchten, die Bis-alkylsulfonyl-pentose-ene zur weiteren Charakterisierung in kristallisierte Triacetate überzuführen. L. Hough und T. J. Taylor³) hatten durch Acetylieren des Bis-äthylsulfonyl-*D-threo*-pentose-ens ein sirupöses Acetat erhalten, von dem sie jedoch keine Analysenwerte angaben; wahrscheinlich war die Verbindung nicht ganz rein. Die Acetate der Bis-alkylsulfonyl-pentose-ene zeigen nur eine sehr geringe

Neigung zur Kristallisation. Es gelang uns schließlich, das 1.1-Bis-benzylsulfonyl-3.4.5-triacetyl-D-erythro-pentose-en und das 1.1-Bis-n-propylsulfonyl-3.4.5-triacetyl-D-threo-pentose-en in gut ausgebildeten Kristallen, das 1.1-Bis-benzylsulfonyl-3.4.5-triacetyl-D-threo-pentose-en als amorphe, aber reine Substanz zu gewinnen.

Beschreibung der Versuche

1.1-Bis-alkylsulfonyl-pentose-ene-(1)

a) 1.1-Bis-methylsulfonyl-D-erythro-pentose-en-(1): 4.57 g ($\frac{2}{100}$ Mol) D-Arabinose⁵⁾ oder D-Ribose-dimethylmercaptal⁶⁾ werden in 30 ccm Aceton aufgeschlämmt und unter Rühren tropfenweise mit 16 ccm wäbr. 50-proz. Perpropionsäure versetzt. Nach 2stdg. Rühren läßt man noch 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehen, destilliert das Lösungsmittel i. Vak. bei 30° Badtemp. ab und verreibt den sirupösen Rückstand mit 20 ccm Isopropylalkohol, wobei das Rohprodukt nach kurzer Zeit auskristallisiert. Es wird zweimal aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 4.7 g (86% d. Th.), Nadeln, Schmp. 147°, $[\alpha]_D^{20}$: -64.7° ($c = 2.07$, in Methanol).

$C_7H_{14}O_7S_2$ (274.3) Ber. C 30.65 H 5.14 Gef. C 30.62 H 4.99

b) 1.1-Bis-äthylsulfonyl-D-erythro-pentose-en-(1): 5.13 g ($\frac{2}{100}$ Mol) D-Arabinose⁵⁾ oder D-Ribose-diäthylmercaptal⁶⁾ werden in 40 ccm Aceton gelöst und langsam mit 16 ccm 50-proz. Perpropionsäure versetzt. Man läßt 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehen und dampft die Lösung i. Vak. bei 30° ein. Der zurückbleibende Sirup erstarrt nach einigen Stdn. zu einer Kristallmasse, die mit Methanol verrieben, abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert wird. Ausb. 5.0 g (82% d. Th.), Schmp. 110–111°, $[\alpha]_D^{20}$: -55.6° ($c = 2.84$, in Methanol).

c) 1.1-Bis-n-propylsulfonyl-D-erythro-pentose-en-(1): 5.69 g ($\frac{2}{100}$ Mol) D-Arabinose⁵⁾ oder D-Ribose-di-n-propylmercaptal⁷⁾ werden in 30 ccm Diäthyläther aufgeschlämmt, mit 16 ccm 50-proz. Perpropionsäure versetzt, 2 Stdn. gerührt und 24 Stdn. aufbewahrt. Dann destilliert man den Äther ab und trocknet den zurückbleibenden Sirup im Vak.-Exsiccator über Schwefelsäure. Die nach 2 Tagen gebildete Kristallmasse wird mehrmals aus wenig Methanol umkristallisiert. Ausb. 4.9 g (74% d. Th.), feine Nadeln, Schmp. 117–118°, $[\alpha]_D^{20}$: -50.0° ($c = 2.72$, in Pyridin).

$C_{11}H_{22}O_7S_2$ (330.5) Ber. C 39.98 H 6.71 Gef. C 39.87 H 6.89

d) 1.1-Bis-isopropylsulfonyl-D-erythro-pentose-en-(1): 5.69 g D-Arabinose⁵⁾ oder D-Ribose-diisopropylmercaptal⁶⁾ werden, wie unter b) beschrieben, behandelt. Das sirupöse Rohprodukt kristallisiert nach 14 Tagen, die Kristalle werden mit 50 ccm Äther verrieben, abgesaugt und aus wenig Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 2.1 g (32% d. Th.), Nadeln, Schmp. 166–167°, $[\alpha]_D^{20}$: $+15.2^\circ$ ($c = 1.07$, in Methanol).

$C_{11}H_{22}O_7S_2$ (330.5) Ber. C 39.98 H 6.71 Gef. C 40.01 H 6.94

e) 1.1-Bis-isobutylsulfonyl-D-erythro-pentose-en-(1): 6.25 g ($\frac{2}{100}$ Mol) D-Arabinose⁵⁾ oder D-Ribose-diisobutylmercaptal⁷⁾ werden in 80 ccm Äther aufgeschlämmt und, wie unter c) beschrieben, behandelt. Das Rohprodukt wird erst aus Isoamyläther, dann aus einem Gemisch von Methanol und Wasser umkristallisiert. Ausb. 4.8 g (67% d. Th.), Nadeln, Schmp. 120°, $[\alpha]_D^{20}$: -64.8° ($c = 2.95$, in Methanol).

$C_{13}H_{26}O_7S_2$ (358.6) Ber. C 43.54 H 7.31 Gef. C 43.46 H 7.27

f) 1.1-Bis-benzylsulfonyl-D-erythro-pentose-en-(1): 7.61 g ($\frac{2}{100}$ Mol) D-Arabinose⁵⁾ oder D-Ribose-dibenzylmercaptal⁷⁾ werden in 40 ccm Dioxan wie unter b) oxydiert. Beim Anreiben des sirupösen Rohproduktes mit Methanol tritt sofort Kristallisation ein. Ausb. 7.3 g (86% d. Th.), Prismen aus 75-proz. Methanol, Schmp. 159 bis 160°, $[\alpha]_D^{20}$: -55.0° ($c = 2.71$, in Pyridin).

$C_{19}H_{22}O_7S_2$ (426.5) Ber. C 53.51 H 5.21 Gef. C 53.45 H 5.25

g) 1.1-Bis-methylsulfonyl-D-threo-pentose-en-(1): 4.57 g D-Lyxose⁵⁾ oder D-Xylose-dimethylmercaptal⁶⁾ werden wie unter a) behandelt. Ausb. 4.0 g (73% d. Th.), Nadeln aus Methanol, Schmp. 166–167°, $[\alpha]_D^{20}$: $+35.8^\circ$ ($c = 1.83$, in Methanol).

$C_7H_{14}O_7S_2$ (274.3) Ber. C 30.65 H 5.14 Gef. C 30.80 H 5.30

⁵⁾ H. Zinner, H. Brandner u. G. Rembarz, Chem. Ber. 89, 800 [1956].

⁶⁾ H. Zinner, Chem. Ber. 86, 495 [1953]. ⁷⁾ H. Zinner, Chem. Ber. 88, 275 [1950].

h) 1.1-Bis-äthylsulfonyl-D-threo-pentose-en-(1): 5.13 g D-Lyxose-⁵⁾ oder D-Xylose-diäthylmercaptal⁶⁾ werden wie unter a) behandelt. Ausb. 5.6 g (92% d. Th.), Nadeln aus Methanol, Schmp. 114°, $[\alpha]_D^{20}$: +26.2° ($c = 2.48$, in Methanol).

i) 1.1-Bis-n-propylsulfonyl-D-threo-pentose-en-(1): 5.69 g D-Lyxose-di-n-propylmercaptal⁵⁾ werden in 50 ccm Aceton aufgeschlämmt und dann wie unter a) behandelt. Ausb. 6.1 g (92% d. Th.), lange Nadeln aus Methanol, Schmp. 163°, $[\alpha]_D^{20}$: +28.4° ($c = 3.38$, in Methanol).

$C_{11}H_{22}O_7S_2$ (330.5) Ber. C 39.98 H 6.71 Gef. C 39.91 H 6.83

k) 1.1-Äthylendisulfonyl-D-threo-pentose-en-(1): 4.52 g ($\frac{2}{100}$ Mol) D-Lyxose-äthylenmercaptal⁵⁾ werden in 50 ccm Aceton wie unter a) behandelt. Ausb. 5.16 g (95% d. Th.), Prismen aus Isopropylalkohol und Wasser (1:1), Schmp. 169°, $[\alpha]_D^{20}$: -13.3° ($c = 0.47$, in Pyridin).

$C_7H_{12}O_7S_2$ (272.4) Ber. C 30.86 H 4.44 Gef. C 30.81 H 4.41

l) 1.1-Bis-benzylsulfonyl-D-threo-pentose-en-(1): 7.61 g D-Lyxose-⁵⁾ oder D-Xylose-dibenzylmercaptal (siehe unten) werden in 20 ccm Aceton wie unter a) oxydiert. Nach 24 Stdn. kristallisieren aus der Lösung beim Abkühlen auf 0° feine Nadeln aus, die aus Methanol umkristallisiert werden. Ausb. 4.2 g (49% d. Th.), Nadeln, Schmp. 194–195°, $[\alpha]_D^{20}$: +31.5° ($c = 1.95$, in Pyridin).

$C_{19}H_{22}O_7S_2$ (426.5) Ber. C 53.51 H 5.21 Gef. C 53.31 H 5.25

1.1-Bis-alkylsulfonyl-3.4.5-triacetyl-pentose-ene-(1)

a) 1.1-Bis-benzylsulfonyl-3.4.5-triacetyl-D-erythro-pentose-en-(1): 1.07 g ($\frac{1}{400}$ Mol) 1.1-Bis-benzylsulfonyl-D-erythro-pentose-en-(1) werden mit 5.0 ccm Acetanhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure 30 Min. auf 100° erwärmt. Nach dem Abkühlen gießt man in 50 ccm Eiswasser. Das sofort ausfallende rohe Acetat wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.2 g (88% d. Th.), Nadeln, Schmp. 123°, $[\alpha]_D^{20}$: -23.2° ($c = 2.73$, in Pyridin).

$C_{25}H_{28}O_{10}S_2$ (552.6) Ber. C 54.33 H 5.11 Gef. C 54.38 H 5.25

b) 1.1-Bis-n-propylsulfonyl-3.4.5-triacetyl-D-threo-pentose-en-(1): 0.82 g ($\frac{1}{400}$ Mol) 1.1-Bis-n-propylsulfonyl-D-threo-pentose-en-(1) werden mit 2 ccm Acetanhydrid und 2 ccm Chloroform auf 70° erwärmt. Dann verdünnt man mit 10 ccm Chloroform, wäscht mit einer Lösung von Natriumhydrogencarbonat und mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und engt i. Vak. zu einem dicken Sirup ein, der nach 4 Tagen zu einer Kristallmasse erstarrt, die man aus Diäthylketon umkristallisiert. Ausb. 0.79 g (70% d. Th.), Schmp. 168–169°, $[\alpha]_D^{20}$: -30.0° ($c = 1.13$, in Chloroform).

$C_{17}H_{28}O_{10}S_2$ (456.6) Ber. C 44.71 H 6.18 Gef. C 44.67 H 6.37

c) 1.1-Bis-benzylsulfonyl-3.4.5-triacetyl-D-threo-pentose-en-(1): 1.07 g 1.1-Bis-benzylsulfonyl-D-threo-pentose-en-(1) werden wie unter a) behandelt. Beim Eingießen in Wasser fällt zunächst ein Sirup aus, der nach einigen Tagen fest wird. Das getrocknete Rohprodukt wird durch mehrmaliges Umlösen aus Isopropylalkohol unter Verwendung von Aktivkohle gereinigt. Die amorphe Substanz zeigt einen Erweichungspunkt von 63–66°. Ausb. 1.25 g (91% d. Th.), $[\alpha]_D^{20}$: +43.4° ($c = 3.12$, in Methanol).

$C_{25}H_{28}O_{10}S_2$ (552.6) Ber. C 54.33 H 5.11 Gef. C 54.30 H 5.32

D-Xylose-dibenzylmercaptal: 12 g D-Xylose, 12 ccm konz. Salzsäure und 20 ccm Benzylmercaptan werden 25 Min. kräftig geschüttelt. Die entstandene Lösung wird mit 100 ccm Wasser verdünnt, der dabei anfallende Sirup mehrmals mit Wasser gewaschen und das nach einigen Stdn. auskristallisierende Rohprodukt aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 18.5 g (60% d. Th.), Nadeln, Schmp. 77–78°.

Th. Lieser und E. Leckzyck⁸⁾ geben einen Schmp. von 77.5–78° an.

⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. 511, 139 [1934].