

HELMUT ZINNER, CARL-GOTTFRIED DÄSSLER  
und GERHARD REMBARZ

Derivate der Zucker-mercaptale, XI<sup>1)</sup>

**Derivate der D-Glucuronsäure-mercaptale  
und die Darstellung des 2.4.5-Triacetyl-*al*-D-glucurons**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 28. November 1957)

Das D-Glucuron bildet Mercaptale, die als Glucuronsäure-phenylhydrazid-mercaptale und als 2.4.5-Triacetyl-glucuron-mercaptale charakterisiert werden. Aus den Triacetaten gewinnt man durch Abspalten von Mercaptan das 2.4.5-Triacetyl-*al*-D-glucuron, welches in das kristallisierte 2.4.5-Triacetyl-D-glucuronsäure-isonicotinylhydrazid-isonicotinylhydrazon übergeführt wird.

Die jüngst von M. L. WOLFROM und K. ONODERA<sup>2)</sup> bekanntgegebene Darstellung des Natrium-D-glucuronat-diäthylmercaptals veranlaßt uns, über die Darstellung der D-Glucuron-mercaptale und einiger Derivate zu berichten. Außer dem genannten Diäthylmercaptal ist bisher nur von C. NEUBERG<sup>3)</sup> das Glucuron-diamylmercaptal als schwierig erstarrendes Öl beschrieben worden.

Beim Schütteln einer Aufschlämmung von D-Glucuron in konz. Salzsäure mit einem Mercaptan bilden sich allgemein in glatt verlaufenden Reaktionen die Glucuron-mercaptale (I). Aus den zunächst anfallenden salzsauren Lösungen erhält man die Mercaptale durch Ausfällen mit Wasser als Öle, die durch Aufnehmen in Chloroform, Ausschütteln der Lösung mit Hydrogencarbonat und Einengen gereinigt werden<sup>4)</sup>.

Die Mercaptale des D-Glucurons zeigen ein sehr geringes Kristallisationsvermögen. Uns ist es bisher nur gelungen, das Dibenzylmercaptal kristallisiert darzustellen. Das Diäthyl- und das Di-n-butylmercaptal erhielten wir in amorpher, aber analysenreiner Form, weitere Mercaptale als unreine Sirupe.

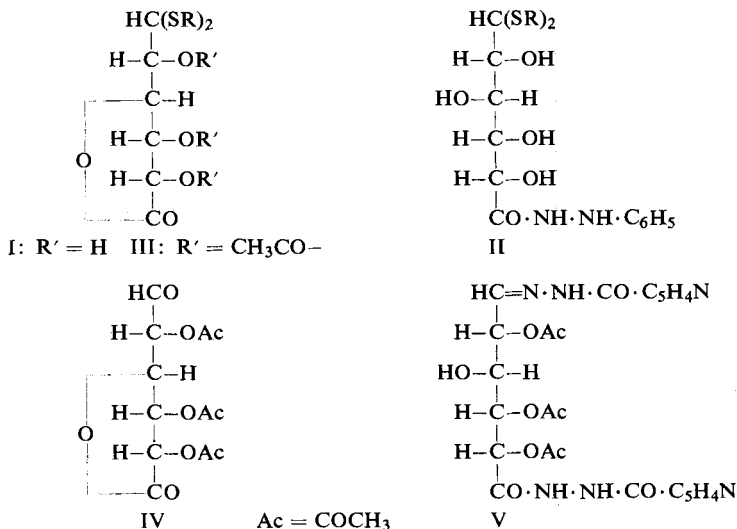
Die Glucuron-mercaptale lassen sich durch Erhitzen mit Phenylhydrazin in Äthanol in kristallisierte Glucuronsäure-phenylhydrazid-mercaptale (II), durch Acetylieren in die größtenteils kristallisierten 2.4.5-Triacetyl-D-glucuron-mercaptale (III) überführen. Wir versuchten, die nicht rein darstellbaren Glucuron-mercaptale durch Überführen in die Triacetate und anschließende Entacetylierung mit Bariummethylat in Methanol zu reinigen. Es zeigte sich jedoch, daß die Triacetate unter milden Bedingungen nicht entacetyliert, beim Erwärmen oder mit einem Überschuß an Bariummethylat aber unter Dunkelfärbung zersetzt werden.

<sup>1)</sup> X. Mitteil.: H. ZINNER, H. NIMZ und H. VENNER, Chem. Ber. 91, 148 [1958].

<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. 79, 4737 [1957]. <sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 3317 [1900].

<sup>4)</sup> Nur das in Wasser gut lösliche Dimethylmercaptal wird durch Neutralisieren und Eindampfen der Lösung isoliert.

Bisher kennt man vom Glucuron nur zwei Triacetate<sup>5)</sup>, die durch Acetylieren des Glucurons mit Acetanhydrid in Pyridin bei 0° erhalten und als  $\alpha,\beta$ -Isomere angesehen werden. Über die Stellung der Acetylgruppen und damit über die Ringweite



des Lactolringes ist nichts angegeben. Aus den 2.4.5-Triacetyl-D-glucuron-mercaptalen (III) läßt sich durch Abspalten von Mercaptan ein Triacetat mit definierter Struktur, das 2.4.5-Triacetyl-*al*-D-glucuron (IV), darstellen. Zur Charakterisierung setzten wir diese amorphe Verbindung mit Isonicotinsäurehydrazid um. Dabei reagiert sowohl die Aldehydgruppe als auch die Lactongruppierung; es bildet sich das kristallisierte 2.4.5-Triacetyl-D-glucuronsäure-isonicotinylhydrazid-isonicotinylhydrazon (V).

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### Darstellung der D-Glucuron-mercaptale (I)

1. *D-Glucuron-dimethylmercaptal*: 1.76 g (0.01 Mol) *Glucuron* werden mit 1.5 ccm konz. Salzsäure und 1.5 ccm *Methylmercaptan* etwa 10 Min. geschüttelt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Dann wird mit 5 ccm Methanol verdünnt, mit methanolischer Natronlauge neutralisiert, das ausgefallene Natriumchlorid abfiltriert, das Filtrat mit Aktivkohle geschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. zu einem farblosen Sirup eingedampft, der i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Kaliumhydroxyd getrocknet wird. Ausb. 1.9 g (74 % d. Th.). Die Verbindung ist nicht analysenrein.

*Triacetat (III)*: 2.54 g (0.01 Mol) *Mercaptal* werden mit 12 ccm *Acetanhydrid* und 10 ccm Pyridin 48 Stdn. bei 0° acetyliert. Den beim Eingießen in 250 ccm Wasser ausfallenden Sirup nimmt man in 40 ccm Chloroform auf, schüttelt die Lösung mit Kaliumhydrogensulfat und mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und dampft zu einem Sirup ein, der beim Verreiben mit Äther kristallisiert. Ausb. 2.7 g (71 % d. Th.), Prismen, Schmp. 101°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +73.7° (c = 1.72, in Methanol).

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (380.4) Ber. C 44.21 H 5.30 Gef. C 44.29 H 5.39

<sup>5)</sup> W. F. GOEBEL und F. H. BABERS, J. biol. Chemistry **100**, 743 [1933]; zit. nach C. 1933 II, 1867.

2. *D-Glucuron-diäthylmercaptal* wird wie zuvor mit 1.5 ccm *Äthylmercaptan* dargestellt; das Reaktionsgemisch wird jedoch mit 15 ccm Wasser verdünnt, der ausfallende Sirup in 50 ccm Chloroform gelöst, die Lösung mit einer Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser geschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. zu einem Sirup eingengt, der beim Stehenlassen i. Vak. nach einigen Wochen fest wird. Nach dem Verreiben mit Petroläther erhält man 2.3 g (81 % d. Th.) eines körnigen, amorphen Produktes,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-16.1^\circ$  ( $c = 1.80$ , in Methanol).

$C_{10}H_{18}O_5S_2$  (282.4) Ber. C 42.53 H 6.42 Gef. C 42.32 H 6.28

*Triacetat*: 2.82 g *Diäthylmercaptal* werden wie unter 1. behandelt. Ausb. 3.8 g (93 % d. Th.), Prismen aus Äther/Petroläther, Schmp. 110–112°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+53.9^\circ$  ( $c = 1.61$ , in Methanol). Lit.<sup>2)</sup>: Schmp. 113–114°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+58^\circ$  ( $c = 4.1$ , in Chloroform).

3. *D-Glucuron-di-n-propylmercaptal* wird mit 1.8 ccm *n-Propylmercaptan* wie unter 2. dargestellt. Man erhält 2.65 g (85 % d. Th.) eines klaren, farblosen Sirups, der jedoch nicht analysenrein ist.

*Triacetat*: Aus 3.1 g *Di-n-propylmercaptal* gewinnt man, wie unter 2. angegeben, 3.5 g (80 % d. Th.) Prismen, Schmp. 90°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+53.1^\circ$  ( $c = 1.74$ , in Methanol).

$C_{18}H_{28}O_8S_2$  (436.5) Ber. C 49.52 H 6.47 Gef. C 49.78 H 6.48

4. *D-Glucuron-diisopropylmercaptal* wird mit 1.8 ccm *Isopropylmercaptan* wie unter 2. dargestellt. Ausb. 2.2 g (71 % d. Th.) Sirup, der nicht analysenrein ist.

*Triacetat*: Aus 3.1 g *Diisopropylmercaptal* erhält man 3.4 g (78 % d. Th.) Prismen, Schmp. 127°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+31.1^\circ$  ( $c = 1.73$ , in Methanol).

$C_{18}H_{28}O_8S_2$  (436.5) Ber. C 49.52 H 6.47 Gef. C 49.72 H 6.50

5. *D-Glucuron-di-n-butylmercaptal* erhält man mit 2.0 ccm *n-Butylmercaptan* als klaren Sirup (3.0 g = 88 % d. Th.),  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-20.6^\circ$  ( $c = 1.92$ , in Methanol).

$C_{14}H_{26}O_5S_2$  (338.5) Ber. C 49.67 H 7.74 Gef. C 49.45 H 7.71

6. *D-Glucuron-dibenzylmercaptal*: 1.76 g *Glucuron* werden mit 1.7 ccm konz. Salzsäure und 3.0 ccm *Benzylmercaptan* etwa 10 Min. geschüttelt, wobei eine Kristallmasse entsteht. Diese wird mit 10 ccm Wasser verrieben, abfiltriert, mit Wasser und Petroläther gewaschen und aus Essigester unter Zusatz von wenig Petroläther umkristallisiert. Ausb. 3.7 g (91 % d. Th.), Blättchen, Schmp. 163°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-349.6^\circ$  ( $c = 1.16$ , in Pyridin).

$C_{20}H_{22}O_5S_2$  (406.5) Ber. C 59.09 H 5.46 Gef. C 59.30 H 5.32

### Darstellung der *D-Glucuronsäure-phenylhydrazid-mercaptale* (II)

1. *D-Glucuronsäure-phenylhydrazid-diäthylmercaptal*: 0.005 Mol *Mercaptal* werden mit 2.5 ccm *Phenylhydrazin* in 10 ccm absol. Äthanol 90 Min. unter Rückfluß erhitzt. Dann destilliert man das Lösungsmittel ab, schüttelt den Rückstand mit einem Gemisch von 100 ccm Äther/Petroläther (1:1), saugt ab und kristallisiert das Rohprodukt aus Aceton/Petroläther um. Ausb. 1.4 g (72 % d. Th.), Nadeln, Schmp. 142°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-26.6^\circ$  ( $c = 1.75$ , in Methanol).

$C_{16}H_{26}N_2O_5S_2$  (390.5) Ber. C 49.21 H 6.71 N 7.18 Gef. C 49.42 H 6.67 N 7.13

2. *D-Glucuronsäure-phenylhydrazid-di-n-propylmercaptal*: Ausb. 1.3 g (62 % d. Th.), Nadeln aus Wasser/Methanol (1:1), Schmp. 131°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-12.5^\circ$  ( $c = 1.22$ , in Methanol).

$C_{18}H_{30}N_2O_5S_2$  (418.6) Ber. C 51.64 H 7.22 N 6.69 Gef. C 51.73 H 7.25 N 7.01

3. *D-Glucuronsäure-phenylhydrazid-diisopropylmercaptal*: Ausb. 0.8 g (41 % d. Th.), Kristallpulver aus Wasser/Methanol (1:1), Schmp. 121°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-27.7^\circ$  ( $c = 2.06$ , in Methanol).

$C_{18}H_{30}N_2O_5S_2$  (418.6) Ber. C 51.64 H 7.22 N 6.69 Gef. C 51.51 H 7.44 N 6.88

4. *D-Glucuronsäure-phenylhydrazid-di-n-butylmercaptal*: Ausb. 1.0 g (45 % d. Th.), Nadeln aus Wasser/Methanol (1:1), Schmp. 121°,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-20.3^\circ$  ( $c = 2.04$ , in Methanol).

$C_{20}H_{34}N_2O_5S_2$  (446.6) Ber. C 53.79 H 7.67 N 6.27 Gef. C 53.95 H 7.59 N 6.35

5. *D-Glucuronsäure-phenylhydrazid-dibenzylmercaptal*: Ausb. 2.2 g (85 % d. Th.), Nadeln aus Wasser/Methanol (1:1), Schmp. 153°,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-96.3^\circ$  ( $c = 1.73$ , in Methanol).

$C_{26}H_{30}N_2O_5S_2$  (514.6) Ber. C 60.68 H 5.87 N 5.44 Gef. C 60.54 H 5.88 N 5.50

#### 2.4.5-Triacetyl-al-D-glucuron (IV)

0.01 Mol eines *Triacetyl-glucuron-mercaptals* wird in 60 ccm Aceton mit 12 g gelbem Quecksilberoxyd, 12 g Quecksilber(II)-chlorid und 5 ccm Wasser behandelt, wie für die Darstellung der 5-Trityl-lyxose beschrieben<sup>6)</sup>. Die nach dem Eindampfen der Chloroformlösung zurückbleibende, farblose, amorphe Substanz trocknet man i. Vak. über  $P_2O_5$  und Paraffin. Ausb. 1.5 g (50 % d. Th.),  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+41.2^\circ$  ( $c = 2.50$ , in Methanol).

$C_{12}H_{14}O_9$  (302.2) Ber. C 47.69 H 4.67 Gef. C 47.51 H 5.00

2.4.5-Triacetyl-D-glucuronsäure-isonicotinylhydrazid-isonicotinylhydrazon (V): 0.75 g IV werden mit 0.68 g *Isonicotinsäurehydrazid* 40 Min. in 50 ccm absol. Methanol unter Rückfluß erhitzt. Das nach dem Einengen der Lösung erhaltene Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.4 g (29 % d. Th.), Kristallpulver, Schmp. 131–132° (Zers.),  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+10.1^\circ$  ( $c = 1.70$ , in Methanol).

$C_{24}H_{26}N_6O_{10}$  (558.5) Ber. C 51.61 H 4.70 N 15.05 Gef. C 51.46 H 4.92 N 15.25

<sup>6)</sup> H. ZINNER, H. BRANDNER und G. REMBARZ, Chem. Ber. **89**, 811 [1956].

## LEOPOLD HORNER, WOLFGANG KIRMSE und KARL MUTH

### Über Lichtreaktionen, VII<sup>1)</sup>

### Synthese von Derivaten des Benzocyclobutens

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 2. Dezember 1957)

Belichtung von Diazo-indanon liefert Benzocyclobuten-carbonsäure-(1). Hydrierung, Schmidtscher Abbau, Ringaufsprengung und Versuche zum Wielandschen Abbau werden beschrieben. Die Durchführung der gleichen Reaktion an einigen höher kondensierten Systemen wird mitgeteilt.

Benzocyclobuten galt lange als instabil, da beim Ankondensieren eines Vierrings an einen Benzolkern eine erhebliche Ringspannung zu erwarten ist. Kürzlich konnten jedoch M. P. CAVA und D. R. NAPIER<sup>2)</sup>, von  $\omega, \omega, \omega', \omega'$ -Tetrabrom-*o*-xylol ausgehend,

<sup>1)</sup> VI. Mittel.: L. HORNER und E. SPIETSCHKA, Chem. Ber. **89**, 2765 [1956].

<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. **78**, 500 [1956]; **79**, 1701 [1957].