

wurde schnell abgesaugt, die Lösung i. Vak. eingeengt und einige Male absol. Benzol nachdestilliert. Das *Säurechlorid* hinterblieb schuppenförmig kristallisiert. Es wurde in 100 ccm absol. Äther aufgenommen und tropfenweise einer äther. Lösung von *Diazomethan* (großer Überschuß) zugefügt. Am anderen Morgen wurde i. Vak. bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Nach Kühlung im Eisbad 2.4 g (78% d. Th.) *Diazoketon*. Aus Diisopropyläther unter Zusatz von wenigen Tropfen Methanol umkristallisiert, zitronengelbe, zu Büscheln vereinigte Nadelchen vom Schmp. 74–75°, $[\alpha]_D^{25}$: -22.7° ($c = 1.49$, in Methanol).

$C_{11}H_{14}F_3N_3O_4$ (309.3) Ber. C 42.72 H 4.56 F 18.43 N(Diazo) 9.06
Gef. C 42.94 H 4.94 F 18.23 N(Diazo) 9.05

6. *7-Diazo-6-oxo-2-L-amino-önanthsäure (VII)*: 0.85 g des vorstehenden *Esters* wurden bei 0° mit 8.5 ccm 1 *n* NaOH 30 Min. geschüttelt, wobei die Verbindung in Lösung ging. Mit 1 *n* Trifluoressigsäure wurde auf p_H 5.4 gebracht, mit etwas Tierkohle behandelt, filtriert und i. Vak. bei Zimmertemp. eingeengt. Der Rückstand wurde mit Aceton versetzt und das ausgefallene amorphe Pulver abzentrifugiert. Nach dem Waschen mit Aceton und sodann mit absol. Äther in der Zentrifuge lagen 0.40 g (78% d. Th.) eines hellbraunen Pulvers vor, das beim Zusammenbringen mit Säuren sofort Stickstoff entwickelte und eine positive Ninhydrinreaktion ergab. Schmp. 125–126° (*Zers.*). Die Verbindung hemmt das Wachstum von *B. coli* 1883 Co nur wenig.

$C_7H_{11}N_3O_3$ (182.2) Ber. C 45.39 H 5.99 N 22.69 N(Diazo) 15.13
Gef. C 45.07 H 6.15 N 22.19 N(Diazo) 15.68

FRIEDRICH WEYGAND, HANS JÜRGEN BESTMANN und HEINZ ZIEMANN

Über die Spaltung von Aldosemercaptalen mit Brom

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin,
Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 20. Februar 1958)

Zuckermercaptale lassen sich durch Brom zerlegen. Aus den acylierten Aldosemercaptalen erhält man so in guten Ausbeuten die acylierten *aldehydo-Zucker*derivate. Auch für den Nachweis von Mercaptalen auf Papierchromatogrammen läßt sich die Bromspaltung heranziehen.

Bereits in der ersten Veröffentlichung über Zuckermercaptale berichtet EMIL FISCHER¹⁾, daß Brom auf diese Verbindungen „zerstörend einwirkt“, wobei neben Traubenzucker ein schwefelhaltiges Öl entsteht. Eigenartigerweise ist die Bromwirkung fast nie auf ihre präparative Anwendbarkeit hin untersucht worden. E. PACSU²⁾ berichtet später, daß als Spaltungsmittel für die Thioacetale unter anderem

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 673 [1894].

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 509 [1925].

auch Brom in Frage komme, bemerkt dann aber, daß er dessen Wirkung für viel zu energisch halte, um es ohne Bedenken anwenden zu können.

Das einzige Beispiel einer präparativen Anwendung der Bromspaltung wurde vor wenigen Jahren von GAUTHIER und Mitarbb.³⁾ angegeben, die im Verlaufe ihrer Untersuchungen über die Einwirkung von Brom auf organische Schwefelverbindungen^{3,4)} aus einem cyclischen Thioacetal, dem 2.3.4.5.6-Pentaacetyl-D-glucose-äthylenmercaptal, mit 1 Mol. Brom die Pentaacetyl-*al*-D-glucose in guter Ausbeute gewannen. Kürzlich berichteten wir, daß die Einwirkung von 1–6 Moll. Brom auf die Mercaptale der α -Ketoaldehyde die Darstellung der freien Dicarbonylverbindungen ermöglicht⁵⁾. Dies veranlaßte uns, die Möglichkeit der präparativen Anwendbarkeit der Bromspaltung an Zuckermercaptalen zu untersuchen.

Zunächst studierten wir die Reaktion am Mannose-diäthylmercaptal mit 1–6 Moll. Brom in wäßrigem Eisessig. Wie schon bei den α -Ketoaldehyd-diäthylmercaptalen festgestellt wurde, wird bereits mit 2 Moll. Brom die höchste Ausbeute erreicht, wenn auch im vorliegenden Fall mit mehr Brom die Ausbeute kaum sinkt. Die entstehenden schwefelhaltigen Verbindungen können mit Petroläther entfernt werden.

Besondere Bedeutung kommt der Bromspaltung bei der Darstellung der acylierten *al*-Zucker zu. In kurzer Zeit und in sehr guten Ausbeuten lassen sie sich aus den mit Quecksilbersalzen verhältnismäßig schwierig zu zerlegenden acylierten Aldosemercaptalen gewinnen. Mit 2 Moll. Brom erhielten wir in 75–80-proz. Ausbeute aus den entsprechenden Mercaptalen einige bekannte *al*-Zuckeracetate (s. Versuchs- teil). Lediglich die Spaltung des Pentabenzoyl-glucose-mercaptals erforderte eine höhere Reaktionstemperatur und die Anwendung von 6 Moll. Brom zur Erzielung einer 90-proz. Ausbeute.

Der Verbrauch von Brom bei der Einwirkung auf Mercaptale läßt sich auch zur Identifizierung dieser Verbindungen auf Papierchromatogrammen heranziehen. Besprüht man das Chromatogramm eines Mercaptals mit einer sehr verdünnten Bromlösung, so wird das Halogen vom Substanzfleck verbraucht, aber auf der übrigen Fläche lange genug festgehalten, um geeignete organische Farbstoffe zerstören zu können. Das Sichtbarmachen geschieht durch Aufsprühen einer verd. Lösung von Methylorange. Die Flecken erscheinen rot auf farblosem oder schwach orangem Grund. Im Versuchs- teil sind die R_F -Werte einiger acylierter Zuckermercaptale auf partiell acetyliertem Papier angegeben.

Herrn Prof. H. ZINNER, Rostock, danken wir für die Überlassung von Mercaptalen.

³⁾ C. B. GAUTHIER und C. VANISCOTTE, Bull. Soc. chim. France [5] 1956, 30; C. B. GAUTHIER, Ann. pharmac. franç. 12, 281 [1954].

⁴⁾ C. B. GAUTHIER und J. MAILLARD, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 236, 1890 [1953]; Ann. pharmac. franç. 11, 509 [1953].

⁵⁾ F. WEYGAND und H. J. BESTMANN, Chem. Ber. 90, 1230 [1957].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *D-Mannose aus D-Mannose-diäthylmercaptopal mit Brom*: Je 2.86 g *D-Mannose-diäthylmercaptopal*, in je 20 ccm Eisessig und 40 ccm Wasser gelöst, wurden innerhalb 5–10 Min. mit einer Lösung von 1 bis 6 Moll. Brom in 10 ccm Eisessig tropfenweise versetzt. Anschließend wurde i. Vak. bis zur beginnenden Rosafärbung eingeeengt, mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit einem Überschuß an Ionenaustauscher Amberlite IR 4 B (OH[⊖]-Form) einige Zeit geschüttelt. Das vom Ionenaustauscher abgetrennte Filtrat und Waschwasser wurden i. Vak. eingeeengt. Man verdünnte mit 30 ccm Alkohol, gab 1.2 g Phenylhydrazin zu und kochte 15 Min. unter Rückfluß. Nach Verdünnen mit 20 ccm Wasser und 10stdg. Aufbewahren im Eisschrank wurde der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausb. an *D-Mannose-phenylhydrazon* (Moll. Brom in Klammern): 55 % (1); 74 % (2); 71 % (3); 72 % (4); 67 % (5); 72 % (6). Schmp. 193°; Lit.⁶⁾: Schmp. 199–200°.

②. *2.3.4.5-Tetraacetyl-al-D-arabinose*: 2.5 g *Tetraacetyl-D-arabinose-diäthylmercaptopal* wurden in 65 ccm 70-proz. wäßriger Essigsäure gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 1.87 g (2 Moll.) Brom in 20 ccm 80-proz. Essigsäure tropfenweise innerhalb 5–7 Min. versetzt. Sodann gab man sofort 7 g krist. Natriumacetat zu, verdünnte mit 50 ccm Wasser und schüttelte zweimal mit je 70 ccm Petroläther aus. Die wäßrige Phase wurde unter mehrmaliger Zugabe von Wasser (insgesamt 100 ccm) mit festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und zweimal mit je 75 ccm Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformauszüge wurden mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Es hinterließ ein farbloses krist. Rückstand, Schmp. 111–114° nach Waschen mit Äther. Ausb. 1.4 g (75 % d. Th.).

Nach Umkristallisieren aus 2 Tln. Aceton unter Zugabe von 1 Tl. Äther und 3 Tln. Petroläther Schmp. und Misch-Schmp. 114–115°; Lit.⁷⁾: Schmp. 113–115°.

③. *2.3.4.5.6-Pentaacetyl-al-D-glucose*: Aus 4.78 g *Pentaacetyl-D-glucose-diäthylmercaptopal* in 50 ccm 70-proz. Eisessig und 3.1 g (2 Moll.) Brom in 20 ccm 70-proz. Essigsäure wurden nach der unter 2. angegebenen Vorschrift 3 g (80 % d. Th.) an *Pentaacetyl-al-D-glucose* erhalten. Sollte nach dem Eindampfen der Chloroformlösung ein Sirup zurückbleiben, so bringt man diesen durch Übergießen mit Äther und erneutes Eindampfen zur Kristallisation. Nach Umkrist. aus 6 ccm Aceton + 3 ccm Äther + 9 ccm Petroläther Schmp. und Misch-Schmp. 119–120°; Lit.⁸⁾: Schmp. 119–120.5°.

4. *2.3.4.5.6-Pentaacetyl-al-D-galaktose-äthylhalbacetal*: Nach der unter 2. angegebenen Vorschrift erhielt man aus 6.13 g *Pentaacetyl-D-galaktose-diäthylmercaptopal* mit 3.8 g (2 Moll.) Brom 4.5 g eines farblosen, krist. Produktes, das keinen scharfen Schmp. zeigte. Beim Umkrist. aus absol. Äthanol entstand das bekannte *Pentaacetyl-D-galaktose-äthylhalbacetal*, Schmp. und Misch-Schmp. 134°; Lit.⁹⁾: Schmp. 134°.

5. *2.3.4.5.6-Pentabenzoyl-al-D-glucose-äthylhalbacetal*: 3.16 g *Pentabenzoyl-D-glucose-diäthylmercaptopal* wurden in 100 ccm Eisessig, 20 ccm Wasser und 5 ccm konz. Salzsäure gelöst und auf 50° erwärmt. Unter Rühren ließ man 3.8 g (6 Moll.) Brom in 30 ccm Eisessig innerhalb von 8–10 Min. zutropfen. Anschließend wurden 20 g Natriumacetat zugesetzt. Nach kurzem Rühren wurde in 300 ccm Eiswasser gegossen und das schneeweiße Reaktions-

6) C. L. BUTTLER und L. H. CRETCHER, J. Amer. chem. Soc. **53**, 4358 [1931].

7) M. L. WOLFROM, D. I. WEISBLAT, W. H. ZOPHY und S. W. WAISBROT, J. Amer. chem. Soc. **63**, 201 [1941].

8) M. L. WOLFROM, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2188 [1929].

9) M. L. WOLFROM, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2464 [1930].

produkt abgesaugt. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuumexsikkator 2.45 g (90 % d. Th.).

Das Rohprodukt wurde in 40 ccm Alkohol warm gelöst. Nach dem Abdunsten des Alkohols bei Zimmertemperatur wurde aus absol. Äthanol unter Zugabe von Petroläther umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. mit 2.3.4.5.6-Pentabenzoyl- α -D-glucose-äthylhalbmercaptal 76–81°; Lit.¹⁰⁾: Schmp. 76–82°.

6. *Sichtbarmachung von Mercaptalen auf Papierchromatogrammen*: Sprühlösungen: Lösung A: 10 ccm Diäthylenglykolmonoäthyläther, 10 ccm Wasser, 5 ccm konz. Salzsäure, 0.03 ccm Brom. — Lösg. B: 0.1-proz. Lösg. von Methylorange in Wasser.

Das bei 100° getrocknete Chromatogramm wird mit Lösg. A und nach 1 Min. mit Lösg. B besprüht. Die Substanzflecken werden sofort sichtbar (rot auf weißem oder schwach rosa Grund). Chromatographiert wurde aufsteigend mit Pyridin/Butylacetat/Wasser (5:1:10 Vol.). R_F -Werte acylierter Aldosemercaptale auf partiell acetyliertem Papier (Schleicher & Schüll 2043 b, 22 % Acetyl): Tetraacetyl-D-arabinose-diäthylmercaptal 0.35; Pentaacetyl-D-glucose-diäthylmercaptal 0.43; Pentaacetyl-D-mannose-diäthylmercaptal 0.43; Pentaacetyl-D-galaktose-diäthylmercaptal 0.39; Tetraacetyl-D-glucoson-diäthylmercaptal 0.27; Pentabenzoyl-D-glucose-diäthylmercaptal 0.00.

¹⁰⁾ P. BRIGL und H. MÜHLSCHLEGEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1551 [1930].

FRIEDRICH WEYGAND, HANS JÜRGEN BESTMANN,
HEINZ ZIEMANN und ERICH KLIEGER

Homologe α -Hydroxyaldehyde aus Carbonsäuren

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin,
Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 20. Februar 1958)

Die aus Carbonsäuren über Diazoketone leicht zugänglichen α -Ketoaldehydmercaptale lassen sich in wasserhaltigen Medien mit Lithiumborhydrid zu α -Hydroxyaldehydmercaptalen reduzieren, aus denen mit Brom oder Quecksilbersalzen die freien α -Hydroxyaldehyde erhältlich sind. In der Zuckerreihe können auf diese Weise aus acetylierten Aldonsäuren Aldosen aufgebaut werden.

Die vor einiger Zeit beschriebene Reaktion zwischen organischen Schwefelchloriden (Sulphenylchloriden) und Diazoketonen¹⁾ hat neue präparative Möglichkeiten zur Darstellung homologer Verbindungen aus Carbonsäuren eröffnet. Bisher wurde über die

¹⁾ F. WEYGAND und H. J. BESTMANN, Z. Naturforsch. **10b**, 296 [1955].