

Umwandlung von II in 1.2-Dihydroxy-naphthalin: 4 g II werden in einer kleinen Destillationsapparatur 30 Min. auf 200–220° erhitzt. Es wird CO entbunden, welches mit PdCl₂-Lösung nachgewiesen wurde. Aus dem Zersetzungsrückstand lassen sich etwas Brenzcatechin und das stark hautaktive 1.2-Dihydroxy-naphthalin als farbloses Öl abdestillieren. Das Destillat wird in Wasser aufgenommen und vorsichtig soviel Eisen(III)-chlorid-Lösung zugesetzt, bis die Lösung dunkelgrün gefärbt ist und sich das gelbe β-Naphthochinon abscheidet. Dieses läßt sich mit *o*-Phenylendiamin leicht in das Chinoxalin vom Schmp. 140–141° überführen.

FRIEDRICH WEYGAND, HEINZ ZIEMANN
und HANS JÜRGEN BESTMANN

Eine neue Methode zur Darstellung von Acetobromzuckern

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

(Eingegangen am 7. August 1958)

Acetylierte Zuckermercaptale ergeben mit 1 Mol. Brom in wasserfreiem Medium Halbmercaptalbromide, aus denen weitere Derivate von Mercaptalen und Acetalen gewonnen werden können. Die Umsetzung acetylierter Thioglykoside mit 1 Mol. Brom unter Ausschluß von Wasser führt unter Waldenscher Umkehrung zu Acetobromzuckern. Es wird die erstmalig gelungene Synthese der β-Acetobromglucose beschrieben.

Bei der Beschäftigung mit der Bromspaltung von Mercaptalen¹⁾ haben wir auch die Einwirkung von 1 Mol. Brom auf Thioacetale in *wasserfreiem* Medium untersucht. Dabei entstehen die entsprechenden Bromhalbmercaptale (α-Bromthioäther) und Sulfenylbromide²⁾. So erhält man z. B. aus Pentaacetyl-D-galaktose-diäthylmercaptal das auf andere Weise bereits dargestellte 1-Brom-1-äthylmercapto-*al*-D-galaktose-pentaacetat³⁾ in 90-proz. Ausbeute, das mit Methanol und Silbercarbonat das 1-Methoxy-1-äthylmercapto-*al*-D-galaktose-pentaacetat liefert. Dieses gibt mit 1 Mol. Brom in wasserfreiem Lösungsmittel das 1-Brom-1-methoxy-*al*-D-galaktose-pentaacetat, das mit Methanol in Gegenwart von Silbercarbonat in das bekannte Pentaacetyl-*al*-D-galaktose-dimethylacetal⁵⁾ übergeführt werden kann.

Die Übertragung dieses Austausches der Äthylmercaptogruppe gegen ein Bromatom auf die nach mehreren Methoden zugänglichen Äthylthioglykoside⁶⁾ führt zu

1) F. WEYGAND und H. J. BESTMANN, Chem. Ber. **90**, 1230 [1957]; F. WEYGAND, H. J. BESTMANN und H. ZIEMANN, ebenda **91**, 1040 [1958]; F. WEYGAND, H. J. BESTMANN, H. ZIEMANN und E. KLIÉGER, ebenda **91**, 1043 [1958].

2) Über den Mechanismus dieser Reaktion sowie den Nachweis des entstehenden Sulfenylbromides werden wir in einer späteren Arbeit berichten.

3) M. L. WOLFROM, D. I. WEISBLAT und A. R. HANZE, J. Amer. chem. Soc. **62**, 3246 [1940].

4) M. L. WOLFROM und D. I. WEISBLAT, J. Amer. chem. Soc. **62**, 878 [1940].

5) M. L. WOLFROM, L. J. TANGHE, R. W. GEORGE und S. W. WAISBROT, J. Amer. chem. Soc. **60**, 132 [1938].

einer neuen Möglichkeit, bekannte und unbekannte Acetobromzucker darzustellen. So entsteht mit 1 Mol. Brom in absol. Äther aus 2.3.4.6-Tetraacetyl- β -äthyl-thio-D-glucosid in 70-proz. Ausbeute die α -Acetobromglucose.

Analog erhält man aus 2.3.4.6-Tetraacetyl- α -äthyl-thio-D-glucosid die lange gesuchte β -Acetobromglucose, die sich offenbar leicht in die Verbindung mit Orthoessigsäurebromid-Struktur umlagert, wie dies auch für die β -Acetochlorglucose⁷⁾ angenommen wird. Damit hängt die Mutarotation in indifferenten Lösungsmitteln und die wechselnde Anfangsdrehung zusammen. In wäßrigem Aceton mit Silbercarbonat und Silbernitrat entsteht aus der β -Acetobrom-D-glucose die 2.3.4.6-Tetraacetyl- α -D-glucose und mit Silberacetat in Acetanhydrid die β -Pentaacetyl-D-glucose. Die gleichen Reaktionen sind von der entsprechenden Chlorverbindung bekannt⁷⁾.

Weitere Untersuchungen über Umsetzungen und Struktur der β -Acetobrom-glucose sind im Gange. Hierüber und über weitere Beispiele der Anwendung der wasserfreien Bromspaltung an schwefelhaltigen Zuckerderivaten wird später berichtet werden.

Anm. b. d. Karr.: Nach R. U. LEMIEUX und J. D. T. CIPERA (Canad. J. Chem. 34, 906 [1956]) gibt die β -Acetochlorglucose mit Äthanol in Pyridin die 3.4.6-Triacetyl-1.2-[äthyl-orthoacetyl]- α -D-glucose. Die gleiche Verbindung erhielten wir aus der krist. β -Acetobrom-glucose unter den angegebenen Bedingungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-Brom-1-äthylmercapto-al-D-galaktose-pentaacetat: Zu einer Lösung von 9.1 g *Pentaacetyl-D-galaktose-diäthylmercaptal* in 100 ccm wasserfreiem Äther läßt man unter Rühren bei Zimmertemperatur eine Lösung von 1 ccm *Brom*⁸⁾ in 30 ccm absol. Äther innerhalb von 10 Min. zutropfen. Anschließend wird 20 Min. weitergerührt, wobei aus der roten Lösung eine farblose Substanz kristallisiert. Durch Zusatz von wasserfreiem Cyclohexen wird die Lösung entfärbt und durch Versetzen mit 70 ccm absol. Petroläther die Fällung vervollständigt. Nach 10 Min. wird abgesaugt. Man erhält so 7 g einer farblosen Substanz (weitere 1.6 g aus der Mutterlauge). Die Verbindung ist meistens schmelzpunktrein, kann aber aus absol. Äther umkristallisiert werden. Ausb. 8.6 g (90 % d. Th.), Schmp. 104–105°.

$[\alpha]_D^{25}$: $-17.5^\circ \rightarrow +28.0^\circ$ (nach 3 Stdn., $c = 3$, in absol. CHCl_3)⁹⁾. Lit.³⁾: Schmp. 101°, $[\alpha]_D^{25}$: $-13.4^\circ \rightarrow +6.0^\circ$ ($c = 3$, in absol. CHCl_3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{BrO}_{10}\text{S}$ (515.4) Ber. C 41.94 H 5.28 Br 15.50 S 6.22
Gef. C 41.81 H 5.21 Br 15.37 S 5.95

1-Methoxy-1-äthylmercapto-al-D-galaktose-pentaacetat: 6.8 g *1-Brom-1-äthylmercapto-al-D-galaktose-pentaacetat* werden unter Rühren in ein Gemisch von 100 ccm *Methanol* und 10 g *Silbercarbonat* eingetragen. Nach 12 Stdn. wird von den Silbersalzen abfiltriert, die Lösung i. Vak. auf ca. 70 ccm eingengt und bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Das nach mehreren Stunden ausgeschiedene kristalline Produkt wird abgesaugt. Ausb. 3.8 g (62 % d. Th.). Schmp. 121–122° (aus Ligroin).

⁶⁾ Vgl. in F. MICHEEL, *Chemie der Zucker und Polysaccharide*, Akadem. Verlagsges., Leipzig 1956; R. U. LEMIEUX, *Canad. J. Chem.* 29, 1079 [1951]; R. U. LEMIEUX und C. BRICE, ebenda 33, 109 [1955]; M. L. WOLFROM und A. THOMPSON, *J. Amer. chem. Soc.* 56, 880, 1804 [1934].

⁷⁾ H. H. SCHLUBACH, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 59, 840 [1926]; H. H. SCHLUBACH, P. STADLER und I. WOLF, ebenda 61, 287 [1928]; H. H. SCHLUBACH und R. GILBERT, ebenda 63, 2292 [1930]; G. ZEMPLÉN, L. MESTER und E. ECKART, *Acta chim. Acad. Sci. hung.* 4, 73 [1954]; R. U. LEMIEUX und C. BRICE, *Canad. J. Chem.* 33, 109 [1955].

⁸⁾ Zu allen hier beschriebenen Versuchen ist das Brom vorher über Schwefelsäure zu destillieren.

$[\alpha]_D^{25}$: +42.5° ($c = 1.5$, in absol. CHCl_3)⁹⁾. Lit.⁴⁾: Schmp. 119–120°, $[\alpha]_D^{19}$: +42.5° ($c = 3.3$, in absol. CHCl_3).

l-Brom-1-methoxy- α -D-galaktose-pentaacetat: Zu einer Lösung von 2.4 g *l-Methoxy-1-äthylmercapto- α -D-galaktose-pentaacetat* in 40 ccm wasserfreiem Äther läßt man unter Rühren bei Zimmertemperatur 0.30 ccm *Brom*, gelöst in 20 ccm absol. Äther, zutropfen. Die hierbei ausgefallene farblose Substanz wird abgesaugt und mit einem Gemisch von gleichen Teilen absol. Äther und Petroläther gewaschen. Ausb. 2.3 g (90 % d. Th.), Schmp. 150° (Zers.). Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, Aceton und Dioxan, schwer löslich in Äther, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Beim Umkristallisieren sowie nach längerem Aufbewahren findet man einen niedrigeren Schmelzpunkt.

$[\alpha]_D^{25}$: +32.0° \rightarrow +20.6° (nach 4 Stdn., dann Dunkelfärbung) ($c = 4.87$, in absol. CHCl_3)⁹⁾.

$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{BrO}_{11}$ (485.3) Ber. C 42.10 H 5.19 Br 16.47 Gef. C 42.70 H 5.19 Br 15.28

l-Pentaacetyl- α -D-galaktose-dimethylacetal: 1.2 g *l-Brom-1-methoxy- α -D-galaktose-pentaacetat* werden in eine Suspension von 2 g *Silbercarbonat* in 40 ccm *Methanol* eingetragen und 2 Stdn. gerührt. Nach weiteren 10 Stdn. wird filtriert und die Lösung i. Vak. eingeeengt. Hierbei kristallisieren 0.4 g *Pentaacetyl- α -D-galaktose-dimethylacetal* aus. Aus *Methanol* Schmp. 127 bis 129°. (Lit.⁵⁾: 128–129°).

$[\alpha]_D^{25}$: +16.4° ($c = 1.77$, in CHCl_3). Lit.⁵⁾: $[\alpha]_D^{19}$: +16.0° ($c = 4$, in CHCl_3).

α -Acetobromglucose: 5.1 g *2.3.4.6-Tetraacetyl- β -äthyl-thio-D-glucosid* in 50 ccm absol. Äther werden bei 20° innerhalb von 7 Min. unter Rühren mit 0.75 ccm *Brom* in 30 ccm absol. Äther versetzt. Nach 15 Min. wird i. Vak. der Wasserstrahlpumpe eingeeengt, wobei die *α -Acetobromglucose* auskristallisiert. Zur restlosen Entfernung des Äthylsulfenylbromids wird noch $\frac{1}{2}$ Stde. bei 40–50° Badtemperatur unter Hochvak. gehalten. Ausb. 5.15 g (96 % d. Th.). Aus Äther und Petroläther umkristallisiert, erhält man 3.75 g (67 % d. Th.), Schmp. 85°, nach nochmaligem Umkristallisieren Schmp. und Misch-Schmp. 88–89°.

$[\alpha]_D^{25}$: +194° ($c = 3.94$, in CHCl_3).

β -Acetobromglucose: 5.3 g *2.3.4.6-Tetraacetyl- α -äthyl-thio-D-glucosid*¹⁰⁾ in 80 ccm wasserfreiem Äther werden unter Rühren und Eiskühlung mit 0.85 ccm gereinigtem *Brom*, gelöst in 30 ccm absol. Äther, innerhalb von 7 Min. versetzt. Hierbei fällt zunächst eine gelbe Verbindung aus, offenbar ein Addukt von Brom an das Thioglucosid. Bei 1stdg. Rühren bei Zimmertemperatur geht dieses vollständig in Lösung. Nach Abdampfen der Hälfte des Lösungsmittels i. Vak. wird mit 30 ccm Petroläther versetzt und unter gelegentlichem Reiben 1 Stde. im Eisschrank stehengelassen. Ausbeute an krist. *β -Acetobromglucose* (Nadeln) 3.97 g (71 % d. Th.), Schmp. 92° nach Waschen mit reichlich Petroläther. Der Misch-Schmp. mit *α -Acetobromglucose* ist stark erniedrigt.

$[\alpha]_D^{19}$: –16° (3 Min.) \rightarrow –4.5° (30 Min.) \rightarrow 0° (16 Stdn.) \rightarrow +6.20° (21 Stdn.) \rightarrow +77° (8 Tage) ($c = 4.1$, in absol. Äther). Bei anderen Präparaten wurden folgende Werte der Drehung gemessen: $[\alpha]_D^{19}$: –14.5° \rightarrow +76° (8 Tage) ($c = 2.75$, in absol. CHCl_3). $[\alpha]_D^{25}$: +4.9° \rightarrow +76° (3 Tage) ($c = 2.65$, in absol. CHCl_3).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{BrO}_9$ (411.2) Ber. C 40.89 H 4.66 Br 19.43 Gef. C 41.34 H 5.01 Br 19.09

2.3.4.6-Tetraacetyl- α -D-glucose aus β -Acetobromglucose: Zu einem Gemisch von 1.4 g gepulvertem Silbernitrat, 1.2 g Silbercarbonat, 56 ccm wasserfreiem Aceton und 0.18 ccm Wasser gibt man eine Lösung von 3.2 g *β -Acetobromglucose* in 7.5 ccm absol. Aceton und läßt 1 Stde. stehen. Dann wird filtriert, die Lösung i. Vak. bei 30° eingeeengt und der Rückstand

⁹⁾ Über die Konfiguration an C-1 ist nichts bekannt.

¹⁰⁾ P. BRIGL, K. GRONEMEIER und A. SCHULZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1052 [1939]; E. PACSU und E. J. WILSON JR., J. Amer. chem. Soc. 61, 1930 [1939].

mit 80 ccm absol. Äther extrahiert. Läßt man die filtrierte äther. Lösung über Nacht im Eisschrank stehen, so kristallisieren 1.0 g farblose Nadeln. Aus der Mutterlauge können durch Zugabe von Petroläther bis zur Opaleszenz noch 0.2 g gewonnen werden. Gesamtausb. 1.2 g (44.5 % d. Th.). Schmp. 104°.

$[\alpha]_D^{25}$: +139° ($c = 1.79$, in CHCl_3). Lit.¹¹⁾: Schmp. 107–108°, $[\alpha]_D^{25}$: +138.9°.

β -Pentaacetylglucose aus β -Acetobromglucose: 2.1 g β -Acetobromglucose werden 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. mit 1.5 g gepulvertem Silberacetat und 10 ccm Acetanhydrid auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung wird sodann filtriert und das Filtrat unter Rühren mit 90 ccm Wasser versetzt. Beim Abkühlen und Reiben kristallisieren 0.9 g einer farblosen Substanz vom Schmp. 130°. Nach Umkristallisieren aus wenig Äthanol beträgt der Schmp. und Misch-Schmp. mit β -Pentaacetylglucose 133°.

$[\alpha]_D^{25}$: +3.7° ($c = 3.77$, in CHCl_3). Lit.¹²⁾: Schmp. 135.5°, $[\alpha]_D^{25}$: +3.8° (in CHCl_3).

¹¹⁾ H. H. SCHLUBACH und J. WOLF, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1507 [1929].

¹²⁾ P. BRIGL und W. SCHEYER, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 160, 214 [1926]; C. S. HUDSON und J. K. DALE, J. Amer. chem. Soc. 37, 1264 [1915].

FRIEDRICH WEYGAND, HANS JÜRGEN BESTMANN und FRANZ STEDEN

Über die Umsetzung von α -Chlor- α -äthylmercapto-ketonen mit Kaliumrhodanid Ein neuer Weg zu Oxazolthionen-(2)

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

(Eingegangen am 7. August 1958)

Bei der Umsetzung der aus Diazoketonen und Äthylschwefelchlorid leicht zugänglichen α -Chlor- α -äthylmercapto-ketone mit Kaliumrhodanid entstehen nicht, wie erwartet, Verbindungen der Thiazolreihe, sondern Derivate des Oxazolthions-(2). Ihre Struktur wurde auf Grund von IR-Spektren und durch ihre hydrolytische Überführung in 4-Oxo-2-thion-oxazolidine und 2.4-Dioxo-oxazolidine bewiesen.

Die bei der Umsetzung von Diazoketonen und Äthylschwefelchlorid entstehenden α -Chlor- α -äthylmercapto-ketone¹⁾ haben bifunktionellen Charakter. Sie sind einerseits α -Halogenketone und zum anderen die Halbmercaptalchloride der α -Ketoaldehyde. Über ihre Eigenschaften und Umsetzungen als Derivate von α -Ketoaldehyden haben wir in verschiedenen Arbeiten berichtet²⁾. Ihre Reaktionen als α -Halogenketone

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

²⁾ a) F. WEYGAND und H. J. BESTMANN, Chem. Ber. 88, 1988, 1922 [1955]; b) F. WEYGAND, E. KLIEGER und H. J. BESTMANN, ebenda 90, 645 [1957]; c) F. WEYGAND und H. J. BESTMANN, ebenda 90, 1230 [1957]; d) F. WEYGAND, H. J. BESTMANN, H. ZIEMANN und E. KLIEGER, ebenda 91, 1043 [1958]; e) F. WEYGAND, H. TARNOW und H. J. BESTMANN, Angew. Chem. 70, 269 [1958].