

Umsetzung von Purpurogallin mit Chlor in Eisessig: 5 g (23 mMol) Purpurogallin werden mit 110 ccm Eisessig übergossen, in dem 3.55 g Chlor (10% Überschuß) gelöst waren. Die Reaktion setzt sofort unter Erwärmung ein. Nach 12 Stdn. wird vom nicht umgesetzten Purpurogallin abfiltriert (2 g). Im Verlauf einer Woche scheiden sich 0.5 g 3,4'-Dichlorpurpurogallin in langen, dunkelroten Nadeln büschelförmig aus (13% d. Th.). Schmp. 210 bis 211°. Aus dem Filtrat konnte kein weiteres Dichlorprodukt mehr herausgearbeitet werden. Bei Anwendung eines größeren Chlor-Überschusses läßt sich unter den angewandten Reaktionsbedingungen überhaupt keine definierte Verbindung isolieren.

LEOPOLD HORNER und SIEGFRIED GÖWECKE¹⁾

Zur Kenntnis der *o*-Chinone, XVIII²⁾

Die Anlagerung von Alkoholen an einige *o*-Chinone

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 2. November 1960)

o-Chinone geeigneter Substitution — in Substanz eingesetzt oder in situ aus dem Brenzcatechinderivat mit Tetrachlor-*o*-chinon erzeugt — lagern in Gegenwart katalytischer Mengen von H₂SO₄ Methanol an. Es entstehen *p*-Chinonderivate. Der Reaktionsmechanismus wird erörtert. Methanol addiert sich leichter als Äthanol. Beim 4,5-Dimethyl-*o*-chinon kann die 1,2-Additionsverbindung als Zwischenprodukt isoliert werden.

Nach E. KNOEVENAGEL und C. BÜCKEL³⁾ können *p*-Chinone Alkohole in Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid im Sinne einer 1,4-Addition anlagern. Aus *p*-Chinon und Methanol entsteht über die nicht faßbaren Zwischenstufen des 2-Methoxyhydrochinons, 2-Methoxy-*p*-chinons und des 2,5-Dimethoxyhydrochinons das 2,5-Dimethoxy-*p*-chinon. Analoge Umsetzungen sind in der Reihe der *o*-Chinone bis jetzt noch unbekannt.

UMSETZUNG VON 3-METHOXY-*o*-CHINON MIT METHANOL

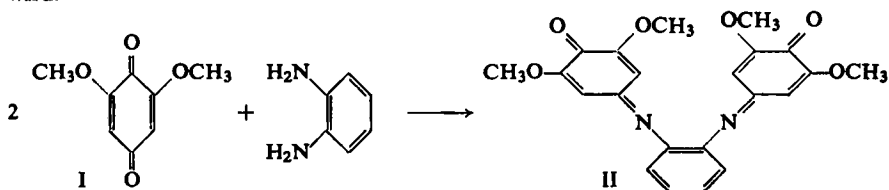
Die Übertragung der Arbeitsweise von E. KNOEVENAGEL und C. BÜCKEL auf 3-Methoxy-*o*-chinon führt nur zu harzigen Produkten. Setzt man jedoch einer Suspension des *o*-Chinons in Methanol einige Tropfen konz. Schwefelsäure oder Borfluoridätherat zu, so geht das Chinon unter schwacher Wärmetönung sofort in Lösung, und innerhalb von 1–2 Minuten beginnt sich eine gelbbraune Substanz abzuscheiden. Die gleiche Verbindung entsteht auch, allerdings in geringer Ausbeute, wenn man 3-Methoxy-*o*-chinon längere Zeit in Methanol unter Rückfluß erhitzt.

¹⁾ Auszug aus der geplanten Dissertat. S. GÖWECKE, Univ. Mainz.

²⁾ XVII. Mittel.: L. HORNER, S. GÖWECKE und W. DÜRCKHEIMER, Chem. Ber. **94**, 1276 [1961], vorstehend.

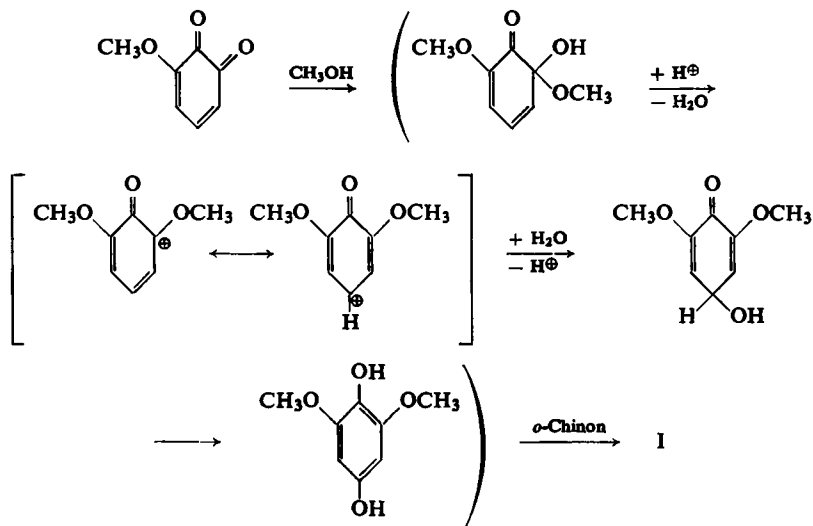
³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 3993 [1901].

Die nähere Untersuchung hat ergeben, daß es sich um das 2.6-Dimethoxy-*p*-chinon (I) handelt, das auch nach W. WILL⁴⁾ aus Pyrogalloltrimethyläther durch Oxydation mit konz. Salpetersäure gewonnen werden kann. In Übereinstimmung mit dieser Strukturzuordnung wird 1. Kaliumjodid in essigsaurer Lösung zu Jod oxydiert, 2. mit Zink/Eisessig das 2.6-Dimethoxy-hydrochinon erhalten, 3. bei der Einwirkung von Brom ein Gemisch aus 3.5-Dibrom-2.6-dimethoxy-*p*-chinon bzw. -hydrochinon gebildet und 4. bildet sich mit *o*-Phenylendiamin unter den üblichen Reaktionsbedingungen kein Phenazin. Unter schärferen Bedingungen entsteht in mäßiger Ausbeute eine tiefviolette Verbindung, der mit Vorbehalt die Konstitution II zuerteilt wird.



DER MECHANISMUS

Der Reaktionsverlauf läßt sich leicht deuten, wenn man im ersten Schritt eine 1.2-Anlagerung des Alkohols an das *o*-Chinon annimmt. Hieran schließt sich die durch Protonen katalysierte Allylumlagerung zum 2.6-Dimethoxy-hydrochinon an, welches durch noch vorhandenes *o*-Chinon zu I dehydriert wird.

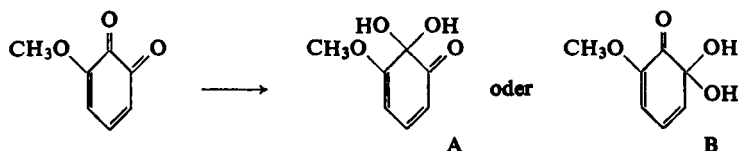


Eine 1.2-Anlagerung von Alkohol an Tetrachlor-*o*-chinon wurde bereits von C. L. JACKSON und Mitarbb.⁵⁾ angenommen. Größere Beachtung verdient die Beob-

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 602 [1888].

⁵⁾ C. L. JACKSON und G. L. KELLEY, Amer. chem. J. 47, 147 [1912]; C. L. JACKSON und R. D. MCLAURIN, ebenda 38, 127 [1907].

achtung von E. ADLER und Mitarbb.⁶⁾, daß sich das UV-Spektrum des 3-Methoxy-*o*-chinons in Wasser verschiebt. Sie nehmen folgendes Gleichgewicht an, wobei die Struktur A überwiegen soll:



Mit einer 1.2-Addition von Aceton soll auch die von G. O. SCHENCK und Mitarbb.⁷⁾ beobachtete Umwandlung des Tetrachlor-*o*-chinons in ein Tropolonderivat beginnen. Schließlich verdient auch die 1.2-Anlagerung von Aceton an das 2.6-Dimethoxy-*p*-chinon und das 3.8-Dimethoxy-1.2-naphthochinon zu stabilen Addukten eine besondere Erwähnung⁸⁾.

WEITERE UMSETZUNGEN VON *o*-CHINONEN MIT ALKOHOLEN

Weitere Untersuchungen sollten klären, ob es sich bei der Umwandlung von *o*-Benzochinonen in *p*-Chinone um ein allgemein gültiges Prinzip handelt. Über die bis jetzt erzielten Ergebnisse orientiert die Tabelle (S. 1294).

Wie aus ihr ersichtlich, kann man an Stelle der isolierten, meist labilen *o*-Chinone auch die Kombination aus 1 Mol. Brenzcatechinderivat und 2 Moll. Tetrachlor-*o*-chinon in absolutem Alkohol verwenden, der katalytische Mengen an konz. Schwefelsäure enthält. Man gelangt bei dieser Arbeitsweise auch dann noch zu definierten Umsetzungsprodukten, wenn, wie beim *o*-Benzochinon und 1.2-Naphthochinon, bei Einsatz des isolierten *o*-Chinons nur Harze oder uneinheitliche Verbindungen entstehen.

An das aus Brenzcatechin primär gebildete 2-Methoxy-*p*-benzochinon lagert sich ein weiteres Mol. Methanol (normale 1.4-Addition) zum 2.5-Dimethoxy-*p*-benzochinon an, welches auch vom *p*-Benzochinon aus zugänglich ist.

Die Tabelle zeigt ferner, daß wir uns auf die Anlagerung von Methanol und Äthanol beschränkt haben. Es besteht zwischen Methanol und Äthanol bereits ein so starker Reaktivitätsunterschied, daß es fraglich erscheint, ob höhere Alkohole überhaupt noch zur Anlagerung befähigt sind.

4.5-Dimethyl-*o*-benzochinon bildet unter den üblichen Arbeitsbedingungen nur noch ein Addukt, welches bei -20° in großen, farblosen Platten auskristallisiert. Bei Raumtemperatur beginnt sich die Substanz sichtbar innerhalb weniger Minuten zu zersetzen; unter Methanol und bei tiefen Temperaturen ist sie jedoch mehrere Wochen haltbar. Mit Acetanhydrid wird bei Zusatz von etwas Schwefelsäure Methanol abgespalten und das *o*-Chinon zurückgebildet. Dieses reagiert dann normal im Sinne einer Thiele-Addition⁹⁾.

⁶⁾ E. ADLER, R. MAGNUSON, B. BERGGREN und H. THOMELIUS, *Acta chem. scand.* **14**, 515 [1960].

⁷⁾ G. O. SCHENCK, B. BRÄHLER und M. CZIESLA, *Angew. Chem.* **68**, 247 [1956].

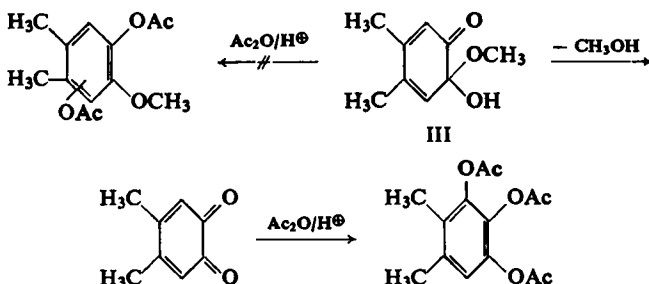
⁸⁾ R. MAGNUSON, *Acta chem. scand.* **12**, 791 [1958]. *Nachtr. b. d. Korr.:* R. MAGNUSON hat in einer jüngst erschienenen Veröffentlichung eine Reihe von Addukten aus *o*-Chinonen und Aceton beschrieben: *Acta chem. scand.* **14**, 1643 [1960].

⁹⁾ L. HORNER und K. STURM, *Liebigs Ann. Chem.* **597**, 1 [1955].

Umsetzung einiger *o*-Chinone (bzw. Brenzcatechinderivate und Tetrachlor-*o*-chinon) mit Alkoholen

<i>o</i> -Chinon bzw. Brenzcatechinderivat	Alkohol	Produkt	Ausb. (% d. Th.)	Schmp. °C
	Methanol		7.5–10	300
bzw.	Methanol		57–61 bzw. 71	247–249
	Äthanol		52	126–127
	Methanol		48	171–173
	Methanol		81	—
	Methanol		88	183–183.5
	Äthanol		74	120–121
	Methanol	negativ		
	Methanol	negativ		
	Methanol	negativ		

Diesem Verhalten trägt die Chinolformel III besonders gut Rechnung. Mit Acetanhydrid/Schwefelsäure tritt nicht die erwartete Dienon-Phenol-Umlagerung ein, sondern Abspaltung von Methanol, gefolgt von einer Thiele-Addition.



3,5-Ditert.-butyl-*o*-benzochinon, Purpurogallochinon und das System Pyrogallol/Tetrachlor-*o*-chinon reagierten mit Methanol/ H_2SO_4 nicht zu einem *p*-Chinon.

Auch bei dem von S. SENOH und B. WITKOP¹⁰⁾ kürzlich beschriebenen Anlagerungsprodukt von Methanol an *N*-Benzoyl-dopamin-*o*-chinon dürfte es sich im Sinne von uns gefundenen Additionsprinzips um ein 2-Methoxy-*p*-chinonderivat handeln. Die Struktur der Additionsverbindung wird z. Zt. erneut überprüft.

Der RESEARCH CORPORATION, New York, danken wir für die gewährte Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2,6-Dimethoxy-*p*-chinon (I) aus 3-Methoxy-*o*-chinon

a) Mit konz. Schwefelsäure bzw. Borfluorid-ätherat: 27.0 g (200 mMol) 3-Methoxy-*o*-chinon werden in 270 ccm absol. Methanol suspendiert und mit 8–10 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Unter gelinder Erwärmung geht das *o*-Chinon innerhalb von 1–2 Min. in Lösung, und alsbald beginnt sich eine gelbbraune Substanz abzuschneiden. Nach 2stdg. Belassen bei Raumtemperatur wird abgesaugt und mit eiskaltem Methanol gewaschen. Man erhält 9.3 g (57–61% d. Th.) 2,6-Dimethoxy-*p*-chinon (I). Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig und anschließend aus Dioxan große, gelbe Kristalle vom Schmp. 247–249°. Mit einer nach W. WILL⁴⁾ dargestellten Vergleichsprobe (Schmp. 249°) tritt keine Depression ein.

$C_8H_8O_4$ (168.2) Ber. C 57.14 H 4.80 OCH_3 36.91 Gef. C 57.43 H 4.78 OCH_3 34.67
Mol.-Gew. (ebullioskop. in Dioxan) 166, 174, 176

Es besteht gute Übereinstimmung mit dem bereits von W. FLAIG und J. CH. SAALFELD¹¹⁾ mitgeteilten IR-Spektrum.

IR-Spektrum (in KBr): 5.96, 6.14, 6.21, 6.32, 7.57, 7.95, 8.21, 9.02, 9.93, 11.37 μ .

Aus dem Rückstand der methanol. Reaktionslösung konnten durch Destillation i. Vak. 7.3 g (54% d. Th.) 3-Methoxy-brenzcatechin isoliert werden. Dieses wurde papierchromatographisch und durch Oxydation mit Tetrachlor-*o*-chinon zum 3-Methoxy-*o*-chinon identifiziert.

Mit mehr Schwefelsäure verschlechtert sich die Ausbeute an *p*-Chinon, da das *o*-Chinon durch die Säure zersetzt wird.

¹⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. **81**, 6223 [1959].

¹¹⁾ Liebigs Ann. Chem. **626**, 215 [1959].

Auch mit 2–3 ccm einer 50-proz. ätherischen BF_3 -Ätheratlösung an Stelle der 8–10 Tropfen konz. Schwefelsäure erhält man das *p*-Chinon I in 58-proz. Ausbeute.

b) *Durch Kochen von 3-Methoxy-o-chinon in Methanol*: Die Lösung von 1 g (7.2 mMol) 3-Methoxy-*o*-chinon wird in 15 ccm absol. Methanol 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich eine geringe Menge I aus. Unter den Reaktionsbedingungen zersetzt sich also das 3-Methoxy-*o*-chinon, bevor es zur Addition kommt.

c) *Aus 3-Methoxy-brenzcatechin*: 3.5 g (25 mMol) 3-Methoxy-brenzcatechin werden in 10 ccm absol. Methanol gelöst und mit drei Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Nach Zugabe von 12.5 g (51 mMol) Tetrachlor-*o*-chinon in 30 ccm absol. Methanol färbt sich die Reaktionslösung tiefrot, und es scheidet sich schon nach 2–3 Min. sehr reines I aus. Ausb. 3.1 g (71% d. Th.); Schmp. 247–249°.

Reduktion von I zu 2.6-Dimethoxy-hydrochinon: Aus 2 g (12 mMol) I erhält man mit Zinkstaub in Eisessig 1.9 g (95% d. Th.) 2.6-Dimethoxy-hydrochinon. Lange, farblose Spieße aus Wasser. Schmp. 159–160° (unter vorheriger Rotfärbung); Lit.⁴⁾: 158°.

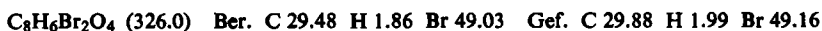


Umsetzung von I mit o-Phenylendiamin: 1.7 g (10 mMol) I werden, in 40 ccm Eisessig suspendiert, mit 1.6 g (15 mMol) *o*-Phenylendiamin 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Anschließend wird die tiefrote Lösung noch 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen auf 20 ccm scheiden sich 0.8 g (20% d. Th.) tiefviolette Kristalle ab, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig bei 330° (Zers.) schmelzen.

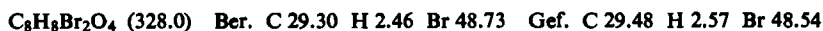


*2.6-Dimethoxy-3.5-dibrom-*p*-chinon und 2.6-Dimethoxy-3.5-dibrom-hydrochinon aus I mit Brom*: 500 mg (3 mMol) I werden, in 5 ccm Eisessig suspendiert, mit 0.55 g Brom (3.5 mMol) in 10 ccm Eisessig versetzt. Im Laufe von 2–3 Stdn. geht das Chinon langsam in Lösung. Am folgenden Tage haben sich 520 mg eines Gemisches von roten und farblosen Kristallen abgeschieden.

Die farblose Komponente wird mit 3 ccm^f Methanol herausgelöst. 52 mg des roten 2.6-Dimethoxy-3.5-dibrom-*p*-chinons bleiben zurück. Schmp. 175–176°, nach dem Umkristallisieren aus 5 ccm Äthanol unverändert bleibend (Lit.⁴⁾: 175°).



Aus der methanol. Lösung erhält man durch Ausfällen mit Wasser 394 mg des zweifach bromierten Hydrochinons. Dieses wird aus Methanol/Wasser und anschließend aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Schmp. 138–139°.



*2.5-Dimethoxy-*p*-chinon aus Brenzcatechin*: 3 g (27 mMol) Brenzcatechin werden unter Zusatz von 3 Tropfen konz. Schwefelsäure in 25 ccm absol. Methanol gelöst und mit einer Lösung von 13.4 g (55 mMol) Tetrachlor-*o*-chinon in 50 ccm absol. Methanol versetzt. Nach vorübergehender Dunkelfärbung durch das gebildete *o*-Benzochinon schlägt die Farbe unter Erwärmung nach Hellrot um, und das *p*-Chinon beginnt sich abzuscheiden. Rohausb. 320 mg. Nach dem Umkristallisieren aus viel Eisessig und viel Äthanol schmilzt die Verbindung u. Zers. bei etwa 300°.



Die Umsetzung gelingt mit *o*-Benzochinon nicht, da sich dieses in Gegenwart von H_2SO_4 rasch und vollständig zersetzt.

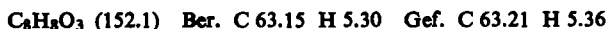
Mit einer Vergleichsprobe, welche nach KNOEVENAGEL³⁾ aus *p*-Chinon und Methanol in Gegenwart von ZnCl_2 dargestellt wurde, tritt keine Depression des Misch-Schmp. ein.

2-Methoxy-6-äthoxy-p-benzochinon: 2 g (14.5 mMol) *3-Methoxy-brenzcatechin* werden in 15 ccm absol. Äthanol unter Zusatz von 3 Tropfen konz. Schwefelsäure gelöst und mit einer Lösung von 7.1 g (29 mMol) *Tetrachlor-o-chinon* in 25 ccm absol. Äthanol versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Alkohol i. Vak. abgezogen; der gut getrocknete Rückstand passiert, in Essigester aufgenommen, eine neutrale Al_2O_3 -Säule (Akt.-St. 2, Firma Giuliani).

Die auftretende gelbe Zone wird mit Essigester herausgewaschen. Die Lösung hinterläßt beim Eindampfen 1.35 g (52% d. Th.) einer gelben Substanz vom Schmp. 115–125°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther Schmp. 126–127° (Lit.:¹²⁾ 135–136°).

Die Analyse ergibt nur ungenaue Werte, da noch Dimerisationsprodukte des Tetrachlor-*o*-chinons beigemischt sind, die durch Umkristallisation nicht entfernt werden können.

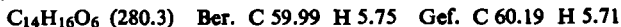
2-Methoxy-5-methyl-p-chinon aus 4-Methyl-o-chinon: Eine Suspension von 3.9 g (32 mMol) *4-Methyl-o-chinon* in 15 ccm absol. Methanol wird mit 3–4 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Das *o*-Chinon geht in Lösung, und das *p*-Chinon beginnt auszufallen. Man erhält 1.25 g (52% d. Th.) bräunlichgelbe Kristalle, welche nach 2maligem Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle bei 171–173° schmelzen (Lit.¹³⁾: 170–172°).



Das durch Reduktion mit schwefliger Säure erhaltene *Hydrochinon* schmilzt bei 124–126° (Lit.¹³⁾: 124°).

Umsetzung von 4.5-Dimethyl-o-chinon mit Methanol: 2.9 g (21 mMol) *4.5-Dimethyl-o-chinon*¹⁴ werden in 15 ccm absol. Methanol suspendiert und mit 8 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Bei Raumtemperatur geht das *o*-Chinon im Verlaufe von 30 Min. in Lösung. Nach 12stdg. Stehenlassen bei –20° haben sich 2.9 g (81% d. Th.) farblose Kristalle in derben Platten ausgeschieden. Die Verbindung ist sehr labil und beginnt sich unmittelbar nach der Isolierung zu verfärben. Nach mehrstündigem Aufbewahren im Exsikkator hat sich die Verbindung vollständig in ein schwarzes Harz umgewandelt. Bei –20° unter Methanol bleibt sie aber wochenlang unverändert.

Acetylierung des vorstehenden Adduktes: 1 g (6 mMol) der Anlagerungsverbindung wird unmittelbar nach der Isolierung in 10 ccm *Acetanhydrid* gelöst. Bei Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure tritt sofort die intensive, rote Farbe von *4.5-Dimethyl-o-chinon* auf, die unter Erwärmung sehr rasch nach Gelb umschlägt. Nach 30 Min. wird für weitere 30 Min. auf dem Wasserbade erwärmt und anschließend in Eiswasser eingegossen. Im Verlaufe von 2 Tagen hat sich eine halbweiche Masse abgeschieden, die beim Anreiben mit Methanol vollständig durchkristallisiert. Ausb. 0.7 g (42% d. Th.) vom Schmp. 123–127°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol schmelzen die farblosen Kristalle bei 127–128.5° (Lit.⁹⁾: 127.5°).



2-Methoxy-naphthochinon-(1.4): 1.6 g (10 mMol) β -*Naphthohydrochinon*¹⁵ werden in 10 ccm absol. Methanol unter Zusatz von 3 Tropfen Schwefelsäure gelöst und mit einer Lösung von 5 g (20 mMol) *Tetrachlor-o-chinon* in 15 ccm absol. Methanol versetzt. Nach 1stdg. Kühlen auf –20° haben sich 1.65 g (88% d. Th.) *2-Methoxy-naphthochinon-(1.4)* abgeschieden. Schmp. 175–180°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig und aus Äthanol

¹²⁾ E. SPÄTH und F. WESSELY, Mh. Chem. 49, 240 [1928].

¹³⁾ B. D. W. LUFF, W. H. PERKIN JR. und R. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] 97, 1137 [1910].

¹⁴⁾ H. J. TEUBER und G. STAIGER, Chem. Ber. 88, 802 [1955].

¹⁵⁾ L. PAUL, Z. angew. Chem. 1897, 24.

unter Zusatz von Aktivkohle erhält man kleine, verfilzte, hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 183–183.5° (Lit.¹⁶⁾: 183.5°).

$C_{11}H_8O_3$ (188.2) Ber. C 70.21 H 4.29 OCH_3 16.49 Gef. C 70.02 H 4.28 OCH_3 15.02

Durch reduktive Acetylierung mit Zink/Acetanhydrid wurde das Diacetat dargestellt. Farblose Nadeln aus Methanol vom Schmp. 133.5–135° (Lit.¹⁶⁾: 129–130°).

$C_{15}H_{14}O_5$ (274.3) Ber. C 65.69 H 5.15 Gef. C 65.79 H 5.34

Die Umsetzung von *Naphthochinon*-(1.2) mit *Methanol* führt zu einem Substanzgemisch, das neben wenig *2-Methoxy-naphthochinon*-(1.4) eine farblose Substanz bis jetzt noch unbekannter Struktur (Schmp. 265–268°) als Hauptprodukt enthält.

2-Äthoxy-naphthochinon: 1.6 g (10 mMol) β -*Naphthohydrochinon* werden unter Zusatz von 3 Tropfen konz. Schwefelsäure in 5 ccm absol. Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 5 g (20 mMol) *Tetrachlor-o-chinon* in 15 ccm absol. Äthanol versetzt. Beim Zusammengeben der Lösungen fällt sofort ein Niederschlag aus, der nach wenigen Minuten unter Erwärmung wieder in Lösung geht. Nach 12stdg. Stehenlassen bei –20° haben sich 1.5 g (74% d. Th.) einer grüngelben Substanz vom Schmp. 90–115° abgeschieden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther (50–80°) (1:2) erhält man derbe, hellgelbe Kristalle vom Schmp. 120–121° (Lit.¹⁶⁾: 120°).

$C_{12}H_{10}O_3$ (202.2) Ber. C 71.28 H 4.99 Gef. C 71.15 H 5.12

¹⁶⁾ L. F. FIESER, J. Amer. chem. Soc. **48**, 2922 [1926].

HELMUT ZINNER und ECKARD WITTENBURG

Derivate der Zucker-mercaptale, XXIV¹⁾

2.4;3.5-Dibenzyliden-D-ribose-mercaptale

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 24. November 1960)

Bei der Kondensation von D-Ribose-mercaptalen mit Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid entstehen 2.4;3.5-Dibenzyliden-D-ribose-mercaptale, deren Struktur durch Synthese aus 5-Benzoyl-D-ribose-mercaptalen und Oxydation von Zwischenprodukten mit Bleitetraacetat oder Natriumperjodat bewiesen wird.

C. F. HUEBNER, R. A. PANKRATZ und K. P. LINK²⁾ synthetisierten das 2.3;4.5-Dibenzyliden-L-arabinose-diäthylmercaptal, indem sie L-Arabinose-diäthylmercaptal in Benzaldehyd suspendierten und zur Kondensation Chlorwasserstoff einleiteten. Bei der analogen Darstellung der 2.4;3.5-Dibenzyliden-D-xylose-mercaptale³⁾ wurden die

¹⁾ XXIII. Mittel.: H. ZINNER und W. THIELEBEULE, Chem. Ber. **93**, 2791 [1960].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **72**, 4811 [1950].

³⁾ H. ZINNER, G. REMBARZ, H.-W. LINKE und G. ULBRICHT, Chem. Ber. **90**, 1761 [1957]. In dieser Mitteilung³⁾ wurde für die Dibenzyliden-D-xylose-mercaptale eine 2.3;4.5-Stellung der beiden Benzylidengruppen angegeben. Auf Grund neuerer Untersuchungen muß aber diese Struktur zu Gunsten von 2.4;3.5-Benzyliden-D-xylose-mercaptalen revidiert werden.