

HELMUT ZINNER und HELMUT KRISTEN

Derivate der Zucker-mercaptale, XXXIV¹⁾**Isopropylidenverbindungen der Arabinose-mercaptale
und des Arabits**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 10. Januar 1964)

Durch Oxydation von 2.3-Isopropyliden-D-arabinose-dimethylmercaptal mit Bleitetraacetat wird 2.3-Isopropyliden-D-*threo*-dihydroxy-succindialdehyd-1-dimethylmercaptal dargestellt. Bei der Reduktion von 2.3;4.5-Diisopropyliden-*al*-D-arabinose mit Natriumborhydrid entsteht 2.3;4.5-Diisopropyliden-D-arabit, der in das 1-Tosylat und in das 1-*p*-Toluat übergeführt wird. Die entsprechenden Verbindungen des L-Arabits zeigen die gleichen Eigenschaften (bis auf die spezif. Drehung nach rechts oder links), sie dürften daher ebenfalls 2.3;4.5-Diisopropylidenverbindungen sein.

Die sirupösen 2.3-Isopropyliden-D-arabinose-mercaptale (I) wurden durch partielle Hydrolyse der ebenfalls amorphen 2.3;4.5-Diisopropyliden-mercaptale (IV) dargestellt²⁾. Das reine 2.3-Isopropyliden-D-arabinose-dimethylmercaptal kann vorteilhaft auch aus dem kristallisierten 5-Benzoyl-2.3-isopropyliden-D-arabinose-dimethylmercaptal durch katalytische Entbenzoylierung mit Bariummethylat in Methanol gewonnen werden. Das genannte 5-Benzoat entsteht beim Behandeln von 5-Benzoyl-D-arabinose-dimethylmercaptal mit Aceton und konz. Schwefelsäure.

Die Struktur der 2.3-Isopropyliden-D-arabinose-mercaptale (I) wurde durch Oxydation mit Bleitetraacetat in Benzol bewiesen²⁾. Es findet eine Glykolspaltung zwischen den C-Atomen 4 und 5 statt, ohne daß eine nennenswerte „Überoxydation“ an der Mercaptalgruppierung eintritt. Der dabei entstehende Formaldehyd läßt sich mit einer Ausbeute von etwa 55% d. Th. als Dimedonverbindung nachweisen. Am Beispiel des 2.3-Isopropyliden-D-arabinose-dimethylmercaptals ist es uns gelungen, auch das zweite bei der Oxydation gebildete Bruchstück, das 2.3-Isopropyliden-D-*threo*-dihydroxy-succindialdehyd-1-dimethylmercaptal (II), zu isolieren. Nach einer Destillation i. Hochvak. wird die Verbindung als nicht ganz reiner Sirup gewonnen; sie bildet aber ein gut kristallisiertes, reines *p*-Nitro-phenylhydrazon. Beim Behandeln von II mit Methylmercaptan und Chlorwasserstoff in Dioxan reagiert die noch freie Aldehydgruppe unter Mercaptalbildung, gleichzeitig wird der Isopropylidenrest abgespalten. Es entsteht das kristallisierte D-*threo*-Dihydroxy-succindialdehyd-1.4-bis-dimethylmercaptal (III).

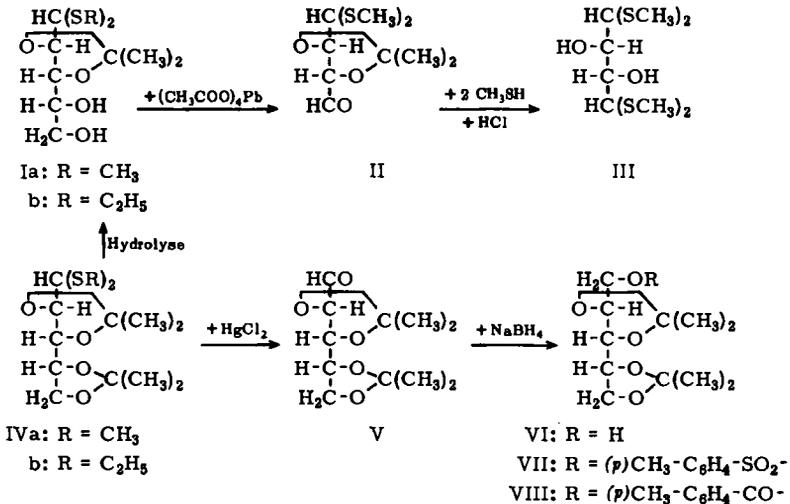
Aus dem 2.3;4.5-Diisopropyliden-D-arabinose-diäthylmercaptal (IV b) wurde durch Abspalten von Mercaptan mit Quecksilber(II)-chlorid in neutralem Medium die

¹⁾ XXXIII. Mitteil.: H. ZINNER, K.-H. ROHDE und A. MATTHEUS, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ H. ZINNER, G. REMBARZ und H.-P. KLÖCKING, Chem. Ber. 90, 2688 [1957].

2.3;4.5-Diisopropyliden-*al*-D-arabinose (V) gewonnen³⁾. Diese *al*-Verbindung erhält man mit etwa gleicher Ausbeute (68–70% d. Th.) auch aus dem Dimethylmercaptal IVa.

Die Aldehydgruppe der 2.3;4.5-Diisopropyliden-*al*-D-arabinose läßt sich mit Natriumborhydrid reduzieren; es entsteht dabei der 2.3;4.5-Diisopropyliden-D-arabit (VI). Die Verbindung wird nach einer Destillation i. Hochvak. als reines, farbloses Öl gewonnen. Daraus entsteht bei der Umsetzung mit *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin der kristallisierte 1-Tosyl-2.3;4.5-diisopropyliden-D-arabit (VII), mit *p*-Toluylsäurechlorid der sirupöse, aber reine 1-*p*-Toluyl-2.3;4.5-diisopropyliden-D-arabit (VIII). Bei dessen Hydrolyse mit 80-proz. Essigsäure werden die beiden Isopropylidenreste abgespalten, man erhält den kristallisierten 1-*p*-Toluyl-D-arabit.



Kürzlich wurde über zwei Synthesen eines 2.3.4.5-Diisopropyliden-L-arabits berichtet⁴⁾. Die eine verlief, wie oben für die Darstellung von VI (in der D-Reihe) angegeben: 2.3;4.5-Diisopropyliden-*al*-L-arabinose⁵⁾ (V_L)⁶⁾, darstellbar aus 2.3;4.5-Diisopropyliden-L-arabinose-diäthylmercaptal (IV_{bL}), wurde zu 2.3;4.5-Diisopropyliden-L-arabit (VI_L) reduziert. Die Autoren⁴⁾ geben jedoch die Haftstellen der beiden Isopropylidengruppen in VI_L nur summarisch an (2.3.4.5-), obwohl die 2.3;4.5-Stellung in der Diisopropyliden-*al*-D-arabinose schon bekannt war^{2,3)} und auch bereits gezeigt wurde⁵⁾, daß die Isopropylidengruppen in der D- und in der L-Reihe (V und V_L) die gleiche Position einnehmen. Die 2.3;4.5-Anordnung der Isopropylidengruppen in V_L und VI_L wird von den Autoren auf Grund einer vorangegangenen Untersuchung über Isopropylidenverbindungen des L-Rhamnits⁷⁾ bezweifelt.

³⁾ H. ZINNER, E. WITTENBURG und G. REMBARZ, Chem. Ber. 92, 1614 [1959].

⁴⁾ M. A. BUKHARI, A. B. FOSTER, J. LEHMANN, J. M. WEBBER und J. H. WESTWOOD, J. chem. Soc. [London] 1963, 2291.

⁵⁾ J. ENGLISH und P. H. GRISWOLD, J. Amer. chem. Soc. 67, 2039 [1945]; 70, 1390 [1948].

⁶⁾ Durch IV_L, V_L, VI_L und VII_L soll angegeben werden, daß die Verbindung der L-Reihe angehört, sonst aber die gleiche Struktur aufweist wie IV, V, VI bzw. VII.

⁷⁾ M. A. BUKHARI, A. B. FOSTER, J. LEHMANN und J. M. WEBBER, J. chem. Soc. [London] 1963, 2287.

Die oben genannte Publikation⁴⁾ veranlaßte uns, den 2.3;4.5-Diisopropyliden-L-arabit (VI_L) sowie den 1-Tosyl-2.3;4.5-diisopropyliden-L-arabit (VII_L) noch einmal darzustellen und die Eigenschaften dieser Verbindungen mit den entsprechenden der D-Reihe zu vergleichen. Erwartungsgemäß zeigten entsprechende Verbindungen der D- und der L-Reihe (Antipoden) die gleichen Eigenschaften (s. Versuchsteil), sie unterscheiden sich nur in der spezif. Drehung nach rechts oder links. Damit dürfte die 2.3;4.5-Stellung der Isopropylidengruppen in VI_L gesichert sein.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

5-Benzoyl-D-arabinose-dimethylmercaptal wird aus *D-Arabinose-dimethylmercaptal*⁸⁾ wie üblich⁹⁾ dargestellt. Ausb. 52% d. Th., Schmp. 127°, $[\alpha]_D^{20}$: +9.7° ($c = 1.59$, in Methanol).

C₁₄H₂₀O₅S₂ (332.4) Ber. C 50.58 H 6.06 Gef. C 50.81 H 5.87

5-Benzoyl-2.3-isopropyliden-D-arabinose-dimethylmercaptal: Unter Eiskühlung versetzt man 60 ccm Aceton mit 1.5 ccm Schwefelsäure, fügt 3.32 g (0.01 Mol) *5-Benzoyl-D-arabinose-dimethylmercaptal* hinzu, schüttelt bis zur Auflösung und läßt 16 Stdn. bei 20° stehen. Dann gibt man zur Neutralisation 5.0 g fein gepulvertes, wasserfreies Natriumcarbonat hinzu, schüttelt 5 Stdn., filtriert die anorganischen Bestandteile ab und dampft das Filtrat i. Vak. zu einem Sirup ein, der nach einigen Tagen kristallisiert. Das Rohprodukt wird aus n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 2.00 g (54% d. Th.), Blättchen, Schmp. 108.5°, $[\alpha]_D^{20}$: +48.5° ($c = 2.19$, in Chlf.).

C₁₇H₂₄O₅S₂ (372.5) Ber. C 54.81 H 6.49 Gef. C 55.03 H 6.56

2.3-Isopropyliden-D-arabinose-dimethylmercaptal (Ia): 3.72 g (0.01 Mol) *5-Benzoyl-2.3-isopropyliden-D-arabinose-dimethylmercaptal* werden in 60 ccm heißem Methanol gelöst. Zu der abgekühlten Lösung gibt man 40 ccm n_{100} Ba(OCH₃)₂ in Methanol, läßt 4 Stdn. bei 20° stehen, neutralisiert mit n_{10} H₂SO₄, schüttelt mit 0.5 g Bariumcarbonat, filtriert, dampft das Filtrat i. Vak. zu einem Sirup ein und trocknet diesen bei 0.1 Torr und 100°. Ausb. 2.42 g (90% d. Th.), $[\alpha]_D^{20}$: +82.0° ($c = 2.88$, in Methanol). Lit.²⁾: $[\alpha]_D^{20}$: +82.2° ($c = 2.91$, in Methanol).

2.3-Isopropyliden-D-threo-dihydroxy-succindialdehyd-1-dimethylmercaptal (II): Man löst 5.37 g (0.02 Mol) *Ia* in 250 ccm thiophenfreiem Benzol, fügt 10 g gepulvertes *Bleitetraacetat* hinzu, rührt 20 Min. bei 20°, filtriert das ausgefallene Bleisalz ab, wäscht das Filtrat dreimal mit je 30 ccm einer gesätt. Lösung von Natriumhydrogencarbonat sowie mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat, engt i. Vak. zu einem Sirup ein und destilliert diesen bei 10⁻⁴ Torr und 90–95° Badtemp. Ausb. 2.25 g (48% d. Th.), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$: +95.7° ($c = 2.31$, in Methanol), n_D^{20} : 1.5188. Die Verbindung ist nicht analysenrein.

C₉H₁₆O₃S₂ (236.4) Ber. C 45.72 H 6.82 Gef. C 45.08 H 7.01

p-Nitro-phenylhydrazon: Man oxydiert zunächst 2.68 g (0.01 Mol) *Ia* mit 5.0 g *Bleitetraacetat* in 125 ccm Benzol, wie zuvor angegeben. Der rohe *Sirup II* wird jedoch nicht destilliert, sondern mit 1.70 g *p-Nitro-phenylhydrazin* in 90 ccm Methanol 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Dann läßt man noch 24 Stdn. bei 20° stehen, fügt bis zur auftretenden Trübung Wasser hinzu und läßt das Rohprodukt auskristallisieren. Aus der Mutterlauge wird durch Zugabe von Wasser weiteres Rohprodukt gewonnen. Die vereinigten Rohprodukte erwärmt man mit etwa 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff, filtriert das nicht lösliche *p-Nitro-phenylhydrazin*

⁸⁾ H. ZINNER, H. BRANDNER und G. REMBARZ, Chem. Ber. 89, 800 [1956].

⁹⁾ H. ZINNER, K. WESSELY, W. BOCK, K. RIECKHOFF, F. STRANDT und W. NIMMICH, Chem. Ber. 90, 500 [1957].

ab, engt das Filtrat zu einem Sirup ein, löst diesen in 35 ccm heißem Äthanol, versetzt mit Wasser und läßt auskristallisieren. Man kristallisiert weiter aus Äthanol/Wasser bis zur Analysenreinheit um. Ausb. 1.60 g (43% d. Th., bez. auf eingesetztes Ia), gelbe Blättchen, Schmp. 113°, $[\alpha]_D^{20}$: -35.8° ($c = 1.48$, in Methanol).

$C_{15}H_{21}N_3O_4S_2$ (371.5) Ber. C 48.49 H 5.70 N 11.32 Gef. C 48.43 H 5.77 N 11.23

D-threo-Dihydroxy-succinaldehyd-1.4-bis-dimethylmercaptal (III): 2.68 g Ia werden mit *Bleitetraacetat* oxydiert, wie oben angegeben. Den rohen Sirup II löst man in 30 ccm einer 10-proz. Lösung von *Chlorwasserstoff* in Dioxan, kühlt die Lösung auf 0° ab, gibt 3.0 ccm *Methylmercaptan* hinzu, läßt 3 Stdn. im gut verschlossenen Kolben bei 20° stehen, engt i. Vak. zu einer Kristallmasse ein, löst diese in Benzol, dampft erneut i. Vak. ein und kristallisiert das Rohprodukt aus n-Hexan um. Ausb. 1.75 g (64% d. Th., bez. auf eingesetztes Ia), Nadeln, Schmp. 116°, $[\alpha]_D^{20}$: $+5.5^\circ$ ($c = 1.72$, in Methanol).

$C_8H_{18}O_2S_4$ (274.5) Ber. C 35.00 H 6.61 Gef. C 34.95 H 6.55

2.3;4.5-Diisopropyliden-L-arabinose-dimethylmercaptal (IV_{aL}) wird aus *L-Arabinose-dimethylmercaptal*¹⁰⁾ dargestellt, wie für die entsprechende *D*-Verbindung²⁾ angegeben. Ausb. 70% d. Th., $[\alpha]_D^{20}$: -62.6° ($c = 4.21$, in Methanol), n_D^{20} : 1.4983. Für die *D*-Verbindung wird angegeben²⁾: $[\alpha]_D^{20}$: $+61.5^\circ$ ($c = 3.64$, in Methanol), n_D^{20} : 1.4987.

$C_{13}H_{24}O_4S_2$ (380.5) Ber. C 50.61 H 7.84 Gef. C 50.60 H 7.71

2.3;4.5-Diisopropyliden-al-L-arabinose (V_L) wird aus *IV_{aL}* nach bekanntem Verfahren³⁾ dargestellt. Ausb. 66% d. Th., $[\alpha]_D^{20}$: $+15.2^\circ$ ($c = 3.82$, in Chlf.), n_D^{20} : 1.4460. In der Literatur⁵⁾ werden für die Verbindung keine Konstanten angegeben. Die entsprechende *D*-Verbindung³⁾ zeigt $[\alpha]_D^{20}$: -16.1° ($c = 4.51$, in Chlf.), n_D^{20} : 1.4453.

2.3;4.5-Diisopropyliden-D-arabit (VI): Man versetzt eine Lösung von 2.30 g (0.01 Mol) *2.3;4.5-Diisopropyliden-al-D-arabinose*³⁾ in 20 ccm Methanol mit einer Lösung von 0.40 g *NaBH₄* in 10 ccm Wasser, läßt 24 Stdn. bei 20° stehen, extrahiert viermal mit je 15 ccm Chloroform, trocknet die vereinigten Extrakte mit Natriumsulfat, dampft zu einem Sirup ein und destilliert diesen bei 10^{-3} Torr und 70–75° Badtemp. Ausb. 1.58 g (68% d. Th.), farbloses Öl, $[\alpha]_D^{20}$: $+0.97^\circ$ ($c = 4.55$, in Chlf.), n_D^{20} : 1.4517.

$C_{11}H_{20}O_5$ (232.3) Ber. C 56.87 H 8.68 Gef. C 56.96 H 8.80

2.3;4.5-Diisopropyliden-L-arabit (VI_L): Darstellung aus *V_L* wie zuvor. Ausb. 65% d. Th., $[\alpha]_D^{20}$: -0.63° ($c = 4.80$, in Chlf.), n_D^{20} : 1.4510. Lit.⁴⁾: $[\alpha]_D$: ca. $+1^\circ$ ($c = 1.2$, in Chlf.).

1-Tosyl-2.3;4.5-diisopropyliden-D-arabit (VII): Man gibt zu einer Lösung von 2.32 g (0.01 Mol) *VI* in 20 ccm Pyridin unter Rühren bei 0° tropfenweise eine Lösung von 2.00 g *p-Toluolsulfochlorid* in 10 ccm Pyridin, rührt dann noch 6 Stdn. bei 0°, läßt 16 Stdn. bei 20° stehen und rührt in 200 ccm Eiswasser, wobei das Rohprodukt kristallin ausfällt. Es wird nach dem Trocknen aus etwa 50 ccm n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 2.90 g (75% d. Th.), Nadelchen, Schmp. 78–79°, $[\alpha]_D^{20}$: $+15.8^\circ$ ($c = 2.40$, in Chlf.).

$C_{18}H_{26}O_7S$ (386.5) Ber. C 55.94 H 6.78 Gef. C 55.99 H 6.51

1-Tosyl-2.3;4.5-diisopropyliden-L-arabit (VII_L): Darstellung aus *VI_L* wie zuvor. Ausb. 75% d. Th., Schmp. 79–80°, $[\alpha]_D^{20}$: -15.2° ($c = 2.24$, in Chlf.). Lit.⁴⁾: Schmp. 76–79°, $[\alpha]_D$: -16° ($c = 1.3$, in Chlf.).

1-p-Toluy-2.3;4.5-diisopropyliden-D-arabit (VIII) wird aus 2.32 g *VI* und 1.70 g *Toluy-säurechlorid* dargestellt, wie zuvor angegeben. Beim Einrühren in Wasser fällt das Rohprodukt als Sirup aus. Diesen löst man in 50 ccm Chloroform, wäscht die Lösung je zweimal mit 10 ccm

¹⁰⁾ H. ZINNER, Chem. Ber. 84, 780 [1951].

einer eiskalten Lösung von Kaliumhydrogensulfat und von Natriumhydrogencarbonat sowie mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat, dampft zu einem Sirup ein und destilliert diesen bei 10^{-4} Torr und $120-125^{\circ}$ Badtemp. Ausb. 2.05 g (59% d. Th.), farbloser Sirup, $[\alpha]_D^{20}$: $+10.6^{\circ}$ ($c = 2.28$, in Chlf.), n_D^{20} : 1.4971.

$C_{19}H_{26}O_6$ (350.4) Ber. C 65.12 H 7.48 Gef. C 65.36 H 7.54

1-p-Toluy-l-D-arabit: Man erwärmt 3.50 g (0.01 Mol) VIII mit 80 ccm 80-proz. Essigsäure 3 Stdn. auf 90° , engt i. Vak. auf etwa 15 ccm ein, filtriert das ausfallende Rohprodukt ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus Äthanol um. Ausb. 1.70 g (63% d. Th.), Nadelchen, Schmp. $163-164^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20}$: $+6.4^{\circ}$ ($c = 2.27$, in Pyridin).

$C_{13}H_{18}O_6$ (270.3) Ber. C 57.76 H 6.71 Gef. C 57.77 H 6.89