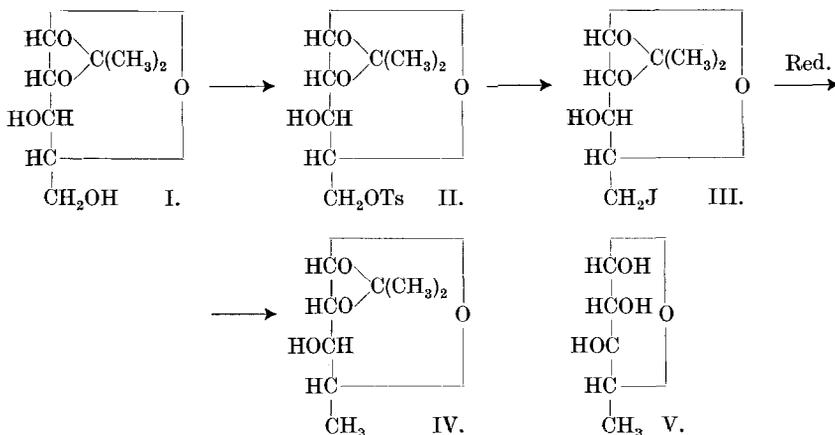


105. Neue Synthese der D-Xylomethylose

von P. Karrer und A. Boettcher.

(21. IV. 53.)

D-Xylomethylose wurde von *Levene & Compton*¹⁾ vor längerer Zeit aus 1,2-Aceton-D-xylose (I) über deren 5-Tosylester II und das entsprechende 5-Jodderivat III dargestellt; die Verseifung der Acetonverbindung IV ergab die D-Xylomethylose (V).



Die Herstellung von IV und V (D-Xylomethylose) lässt sich nun dadurch vereinfachen, dass man aus der Verbindung I den 1,2-Aceton-D-xylose-3,5-di-tosylester herstellt und diesen mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Hierbei entsteht direkt 1,2-Aceton-D-xylomethylose IV. Der Tosylrest, welcher die primäre OH-Gruppe des Zuckers verestert, wird somit reaktiv, derjenige, der am sekundären Hydroxyl haftet, hydrolytisch entfernt. Ähnliche Beobachtungen sind schon früher gemacht worden²⁾.

Experimenteller Teil.

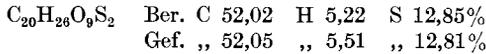
1,2-Monoaceton-3,5-di-p-toluol-sulfonyl-D-xylose. 4 g 1,2-Monoaceton-D-xylose³⁾ wurden in 100 cm³ über Bariumoxyd destilliertem Pyridin gelöst, 8,06 g gepulvertes p-Toluolsulfonsäurechlorid zugesetzt und die Lösung 1 Std. im Eisbad und hierauf über Nacht bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Dann gab man zu dem Reaktionsgemisch 1 cm³ Wasser, liess $\frac{1}{2}$ Std. stehen, fügte weitere 100 cm³ kaltes Wasser hinzu und extrahierte mehrmals mit Chloroform, im ganzen mit 300 cm³. Diese Chloroformlösung wurde

¹⁾ J. Biol. Chem. **111**, 325 (1935).

²⁾ H. Schmid & P. Karrer, Helv. **32**, 1371 (1949).

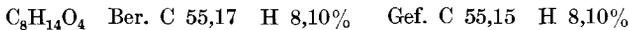
³⁾ P. A. Levene & A. L. Raymond, J. Biol. Chem. **102**, 317 (1933).

dreimal mit verdünnter Schwefelsäure, hierauf zweimal mit kaltem Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der zurückgebliebene sirupöse Rückstand unter Zusatz von Adsorptionskohle aus abs. Äthylalkohol umkristallisiert. Wir erhielten 3,3 g 1,2-Monoaceton-3,5-ditosyl-D-xylose vom Smp. 91—92°.



$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{-1,234 \cdot 14,2768}{1 \cdot 1,489 \cdot 0,3113} = -37,91^{\circ} \text{ (Lösungsmittel Chloroform).}$$

1,2-Monoaceton-D-xylo-methylose. Zu einer Lösung von 6,5 g 1,2-Monoaceton-3,5-ditosyl-D-xylose in 100 cm³ trockenem Äther wurden 5 g gepulvertes Lithiumaluminiumhydrid eingetragen und das Gemisch 3 Tage unter Rückfluss gekocht. Nach 24 und nach 48 Std. haben wir je noch 1 g LiAlH₄ hinzugefügt. Hierauf hat man das überschüssige LiAlH₄ unter Kühlung durch Zugabe von etwas Essigester zersetzt, kaltes Wasser hinzugegeben, den entstandenen Niederschlag abgenutscht und mehrmals mit Petroläther ausgekocht. Ausserdem wurde die wässrige Schicht mehrmals mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherlösungen haben wir mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert, den Rückstand mehrmals mit Petroläther ausgekocht, die Petrolätherlösungen sehr stark eingengt und in den Eisschrank gestellt. Hierbei kristallisierten 0,8 g 1,2-Monoaceton-D-xylo-methylose aus. Das Produkt schmolz nach weiteren 2 Umkristallisationen aus einem Gemisch von Äther und Petroläther bei 68—70°. *Levene & Compton*¹⁾ geben den Smp. 69—70° an.



$$[\alpha]_{\text{D}}^{19} = \frac{-0,380 \cdot 10}{1 \cdot 0,20023} = -18,92^{\circ} \text{ (in CH}_3\text{OH)}; \quad [\alpha]_{\text{D}}^{19} = \frac{-0,41 \cdot 10}{1 \cdot 0,20124} = -20,39^{\circ} \text{ (in H}_2\text{O)}$$

*Levene & Compton*¹⁾ fanden in Wasser die spez. Drehung $-21,0^{\circ}$.

95 mg 1,2-Monoaceton-D-xylo-methylose wurden in 2 cm³ 0,5-n. Schwefelsäure aufgelöst und durch 48stündiges Aufbewahren bei Zimmertemperatur und 3stündiges Erwärmen auf 40° hydrolysiert. Diese Lösung verwendeten wir zur Herstellung des p-Brom-phenylhydrazons der D-Xylo-methylose entsprechend der Vorschrift von *Levene & Compton*²⁾. Dieses wurde mit dem von den genannten Autoren bereits festgestellten Smp. von 69—70° erhalten.

Zusammenfassung.

Es wird eine vereinfachte Herstellung der D-Xylo-methylose beschrieben, die darin besteht, dass aus 1,2-Aceton-D-xylose der 3,5-Ditosylester hergestellt und dieser mittels LiAlH₄ reduziert wird.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ J. Biol. Chem. **111**, 328 (1935).

²⁾ J. Biol. Chem. **111**, 331 (1935).