

217. Synthese von D- und L-S-Auro-1-thio-xylit

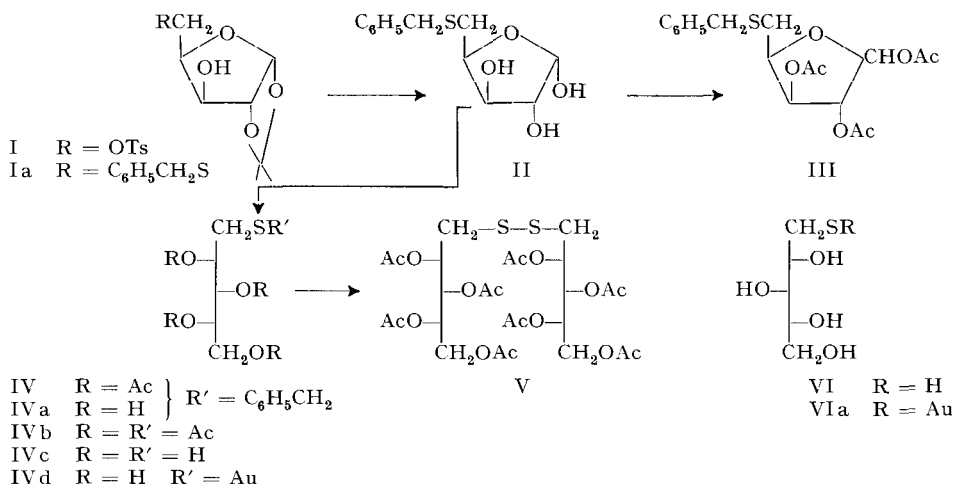
von P. Wirz, J. Staněk jr. und E. Hardegger¹⁾

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule Zürich

(23. VII. 71)

Zusammenfassung. Ausgehend von S-Benzyl-1,2-O-isopropyliden-5-thio- α -D-xylose (Ia) wurde durch Abspaltung der Isopropylidengruppe, Reduktion und Acetylierung 2,3,4,5-Tetra-O-acetyl-S-benzyl-1-thio-L-xylit (IV) hergestellt, der, mit Natrium in flüssigem Ammoniak entbenzyliert, über das Acetylderivat IV b zum 1-Thio-L-xylit (IV c) führte. IV c wurde als krist. Octaacetyldisulfid V charakterisiert und in S-Auro-1-thio-L-xylit (IV d) umgewandelt. – Dieselbe Reaktionsfolge mit den enantiomeren Verbindungen führte zum S-Auro-1-thio-D-xylit (VI a).

Ausgangsprodukt für die Synthese des S-Auro-1-thio-L-xylits (IV d) war die aus dem Tosylat I leicht zugängliche S-Benzyl-1,2-O-isopropyliden-5-thio- α -D-xylofuranose (Ia) [1]²⁾. Hydrolyse von Ia führte zu der noch unbekanntenen S-Benzyl-5-thio-D-xylose (II) vom Smp. 104–105°, die in Alkohol dieselbe optische Drehung wie das α -D-Furanose-Derivat Ia aufwies, in Pyridin nach negativeren Werten mutarotierte



und demnach der α -Reihe angehören dürfte. In Alkohol oder in Eisessig zeigte die S-Benzyl-5-thio- α -D-xylose (II) keine Mutarotation. Acetylierung der Furanose II mit Acetanhydrid-Pyridin gab das Triacetylderivat III als nicht trennbares, fast äquimolekulares Anomerengemisch, was aus dem NMR.-Spektrum unter Zuordnung der Signale nach den für Furanoseacetate gültigen Regeln [2] hervorging.

S-Benzyl-5-thio- α -D-xylofuranose (II) wurde in wässriger Lösung mit Natriumborhydrid reduziert und das Reduktionsprodukt als 1,2,3,4-Tetra-O-acetyl-S-benzyl-

¹⁾ Seniorautor.

²⁾ Die Ausbeute an Ia erhöhte sich von 74% [1] auf 93%, wenn das in Chloroform aufgenommene Reaktionsprodukt nur mit Wasser und nicht vorgängig mit 1 N H₂SO₄ gewaschen wurde.

5-thio-D-xylit (IV) isoliert, der auch als 2,3,4,5-Tetra-O-acetyl-S-benzyl-1-thio-L-xylit (IV) bezeichnet werden kann. Umesterung des Tetraacetylderivats IV mit Natriummethylat in Methanol gab analysenreinen krist. S-Benzyl-1-thio-L-xylit (IVa) der überraschenderweise unscharf von 46–59° schmolz³⁾ und nicht umkrist. werden konnte.

Reduktive Entfernung der Benzylgruppe mit Natrium in flüssigem Ammoniak und nachfolgende Acetylierung führte vom 2,3,4,5-Tetra-O-acetyl-S-benzyl-1-thio-L-xylit (IV) zum Pentaacetylderivat IVb. Als Nebenprodukte wurden erwartungsgemäss Dibenzyl als Dimerisierungsprodukt der abgespaltenen Benzylradicale und 1-Phenyl-2-acetoxy-propan isoliert, welches vermutlich über Benzylmethylketon als Zwischenprodukt entstanden war. Alkalische Umesterung von IVb und verlustlose Destillation im Kugelrohr bei 170° im Hochvakuum gab farblosen öligen 1-Thio-L-xylit (IVc), der nach Oxydation mit Jod und Acetylierung als krist. Disulfid V charakterisiert wurde.

Der aus 1-Thio-L-xylit (IVc) gewonnene Aurokomplex, dessen Struktur hier nicht diskutiert werden soll, entsprach in der stöchiometrischen Zusammensetzung der Formel IVd.

Analoge Umsetzung der enantiomeren Verbindungen, welche zu 1-Thio-D-xylit (VI) bzw. S-Auro-1-thio-D-xylit (VIa) führten, geben keinen Anlass zu weiterem Kommentar.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* (Projekt 2. 7. 68) und der Fa. *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG* in Basel für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen: Vgl. [3].

S-Benzyl-5-thio- α -D-xylofuranose (II). 30 g S-Benzyl-1,2-O-isopropyliden-5-thio- α -D-xylofuranose (Ia), Rf 0,38 (Äther-Cyclohexan 5:1), wurden mit 60 g Amberlite IR 120 (H⁺) in 600 ml Wasser 4 Std. bei 80° gerührt. Die mit 0,5 g Kohle entfärbte Lösung wurde eingedampft. Aus Wasser 21,1 g (81%) II, Smp. 104–105°, $[\alpha]_D = -65,7^\circ$ ($c = 1,5$ in Äthanol), keine Mutarotation in Alkohol oder in Eisessig, in Pyridin $[\alpha]_D = -38,0^\circ$ (3 Min.) $\rightarrow -59,1^\circ$ (2 Std.) ($c = 1$); Rf 0,6 (Chloroform-Äthanol 2:1). – *L-Reihe:* $[\alpha]_D = +65,5^\circ$ ($c = 1,5$ in Äthanol), keine Mutarotation in Alkohol oder in Eisessig, in Pyridin $[\alpha]_D = +35,9^\circ$ (3 Min.) $\rightarrow +59,0^\circ$ (2 Std.), ($c = 1$).

C ₁₂ H ₁₆ O ₄ S	Ber. C 56,24 H 6,29 S 12,51%	D-Derivat: Gef. C 56,24 H 6,31 S 12,41%
		L-Derivat: „ „ 56,11 „ 6,32 „ 12,53%

Tri-O-acetyl-Derivat III. (Anomerengemisch). Die Acetylierung mit Acetanhydrid-Pyridin erfolgte bei 0°. Das farblose Öl destillierte bei 180°/0,01 Torr im Kugelrohr. $[\alpha]_D = -2,9^\circ$ ($c = 1$ in Chloroform⁴⁾), Rf 0,44 (Äther-Cyclohexan 5:1). NMR. (CDCl₃): 2,04–2,10 mehrere s (9) OAc; 2,5–2,8 sh (2) 2H-C5; 3,75 s (2) CH₂C₆H₅; 4,3–4,6 sh (1) H-C4; 5,1–5,5 sh (2) H-C2 & H-C3; 6,03 s (0,45) H-C1 (β -Form); 6,38 d/4,5 (0,55) H-C1 (α -Form); 7,28 s (5) CH₂C₆H₅. – *L-Reihe,* Acetylierung bei –20°, $[\alpha]_D = -2,1^\circ$ ($c = 1$ in Chloroform⁴⁾).

C ₁₈ H ₂₂ O ₇ S	Ber. C 56,54 H 5,80 S 8,38%	D-Derivat: Gef. C 56,30 H 5,76 S 8,38%
		L-Derivat: „ „ 56,50 „ 5,74 „ 8,42%

2,3,4,5-Tetra-O-acetyl-S-benzyl-1-thio-L-xylit (IV). Eine Suspension von 10,0 g S-Benzyl-5-thio-D-xylofuranose (II) in 200 ml Wasser wurde unter Rühren tropfenweise innert 40 Min. mit

³⁾ Der zu IVa enantiomere S-Benzyl-1-thio-D-xylit schmolz von 52–61°.

⁴⁾ Die in der D- und L-Reihe bei verschiedenen Temperaturen durchgeführte Acetylierung gab verschieden zusammengesetzte Anomerengemische, die beide negative optische Drehung aufwiesen.

einer Lösung von 1,5 g NaBH₄ in 60 ml Wasser versetzt. Die klare Lösung wurde nach 2 Std. Rühren mittels 16 g Amberlite IR 120 (H⁺) vom Natrium befreit und eingedampft. Zur Entfernung der Borsäure wurde der Rückstand dreimal mit je 200 ml Methanol unter jeweiliger Zugabe von 2–3 Tropfen konz. HCl abgedampft. Acetylierung erfolgte bei 20° mit Acetanhydrid-Pyridin. Chromatographie an Kieselgel gab mit Äther-Cyclohexan 1:1 13,2 g (79%) III, [α]_D = +11,5° (c = 1 in Chloroform), Rf 0,40 (Äther-Cyclohexan 5:1). Das Analysenpräparat wurde bis 180°/0,01 Torr destilliert. – D-Derivat: Ausbeute 87%, [α]_D = –12,0° (c = 1 in Chloroform).

C ₂₀ H ₂₆ O ₈ S	Ber. C 56,33	H 6,15	S 7,52%	L-Derivat: Gef. C 56,31	H 6,17	S 7,46%
				D-Derivat: „ „	56,24	„ 6,08 „ 7,67%

S-Benzyl-1-thio-L-xylit (IVa). 0,50 g Tetraacetylderivat IV in 3 ml Methanol wurde mit Natriummethylat aus 40 mg Natrium in 3 ml Methanol 1 Std. bei 20° gerührt. Dann wurde mit Dowex 50W (H⁺) neutralisiert und eingedampft, wobei 300 mg (99%) IVa als krist. Rückstand erhalten wurden; Umkrist. gelang nicht. Smp. 46–59°, [α]_D = +32° (c = 1 in Chloroform), Rf 0,44 (Chloroform-Äthanol 2:1). – D-Reihe: Ausbeute 97%, Smp. 52–61°, [α]_D = –35° (c = 1 in Chloroform), Rf 0,44 (Chloroform-Äthanol 2:1). IR. identisch mit dem von IVa.

C ₁₂ H ₁₈ O ₄ S	Ber. C 55,80	H 7,01	S 12,41%	L-Derivat: Gef. C 55,59	H 7,00	S 12,38%
				D-Derivat: „ „	55,50	„ 7,04 „ 12,58%

2,3,4,5-Tetra-O-acetyl-S-acetyl-1-thio-L-xylit (IVb). Unter Durchleiten von N₂ wurden 2,3 g Natrium bei –60° in ca. 80 ml flüssigem Ammoniak gelöst. Zur gerührten Lösung wurden im Verlauf von 25 Min. 5,0 g 2,3,4,5-Tetra-O-acetyl-S-benzyl-1-thio-L-xylit (IV) in 10 ml abs. Äther gegeben. Nach 10 Min. wurden portionenweise 6,5 g Ammoniumchlorid eingerührt und das Ammoniak bei 20° vertrieben. Der Rückstand wurde mit Acetanhydrid-Pyridin acetyliert. Aus Kieselgel eluierten Äther-Cyclohexan 2:1 3,74 g (84%) IVb, [α]_D = +34° (c = 1 in Chloroform), Rf 0,35 (Äther-Cyclohexan 5:1). – L-Reihe: [α]_D = –35° (c = 1 in Chloroform).

C ₁₅ H ₂₂ O ₉ S	Ber. C 47,62	H 5,86	S 8,47%	D-Derivat: Gef. C 47,66	H 5,89	S 8,40%
				L-Derivat: „ „	47,50	„ 5,89 „ 8,30%

Als Nebenprodukte wurden ausser Dibenzyl 250 ml 1-Phenyl-2-acetoxy-propän [4], Sdp. 240°, n_D = 1,490, Rf 0,52 (Äther-Cyclohexan 1:1) isoliert. Das Analysenpräparat wurde bei 110°/11 Torr destilliert.

C ₁₁ H ₁₄ O ₂	Ber. C 74,13	H 7,92%	Gef. C 74,07	H 8,01%
--	--------------	---------	--------------	---------

1-Thio-L-xylit (IVc). 4,0 g Acetylderivat IVb in 25 mg abs. Methanol wurden mit Natriummethylat aus 600 mg Natrium in 25 ml Methanol 3 Std. bei 20° gerührt. Der Ansatz wurde mit 26 g Dowex 50W (H⁺) neutralisiert. Destillation bei 170°/0,01 Torr gab 1,37 g (77%) IVc als farbloses Öl, [α]_D = –2,9° (c = 1 in Methanol), Rf 0,49 (Chloroform-Äthanol 1:1). IR. (liq.): 2560 cm⁻¹ SH. – 1-Thio-D-xylit (VI): [α]_D = +2,4° (c = 1 in Methanol).

C ₅ H ₁₂ O ₄ S	Ber. C 35,70	H 7,19	S 19,06%	L-Derivat: Gef. C 35,44	H 7,25	S 18,83%
				D-Derivat: „ „	35,60	„ 7,19 „ 18,91%

S-Auro-1-thio-L-xylit (IVd). In eine Lösung von 5,20 g Gold(III)-bromwasserstoffsäure (31,3% Au) in 150 ml 95-proz. Alkohol wurde SO₂ eingeleitet [5]. Unter Rühren wurde diese Lösung im Verlauf von ca. 15 Min. zu einer unter N₂ hergestellten Lösung von 1,37 g 1-Thio-L-xylit (IVc) in 200 ml 98-proz. Alkohol gegeben. Nach weiteren 15 Min. wurde die weisse Füllung abzentrifugiert, dreimal mit je 200 ml Alkohol gewaschen, über Nacht mit 300 ml Alkohol aufgeführt, nochmals abzentrifugiert und mit peroxidfreiem Äther gewaschen. Der blassgrünliche, leicht hygroskopische, in Wasser schwerlösliche Goldkomplex IVd, 2,59 g (87%), wurde im Hochvakuum getrocknet; Zers. über 180°. – S-Auro-1-thio-D-xylit (VIa): Ausbeute 92%.

C ₅ H ₁₁ O ₄ SAu	Ber. C 16,47	H 3,04	S 8,80	Au 54,12%
L-Derivat:	Gef. „ 16,36	„ 2,96	„ 8,65	„ 53,97%
D-Derivat:	„ „ 16,52	„ 3,02	„ 8,61	„ 53,93%

Bis-(tetra-O-acetyl-S-dehydro-1-thio-L-xylit (V). 1-Thio-L-xylit (IVc) aus 0,5 g Acetat IVb wurde in der bei der Herstellung anfallenden methanolischen Lösung nach Zugabe von 0,15 ml Pyridin mit 168 mg Jod in 5 ml Methanol tropfenweise versetzt, bis keine Entfärbung mehr auftrat. Der Ansatz wurde eingedampft und der Rückstand bei 20° mit Acetanhydrid-Pyridin acety-

liert. Aus Alkohol 352 mg (80%) V, Smp. 97–98°, $[\alpha]_D = +28^\circ$ ($c = 1$ in Chloroform). – D-Reihe: $[\alpha]_D = -28^\circ$ ($c = 1$ in Chloroform).

$C_{26}H_{38}O_{16}S_2$ Ber. C 46,56 H 5,71 S 9,56% L-Derivat: Gef. C 46,49 H 5,69 S 9,41%
D-Derivat: „ „ 46,39 „ 5,64 „ 9,71%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *W. Manser*) ausgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *D. L. Ingles & R. L. Whistler*, J. org. Chemistry 27, 3896 (1962).
- [2] *T. D. Inch & P. Rich*, J. chem. Soc. C 1968, 1784; *T. Nishimura & B. Shimizu*, Chem. pharm. Bull. (Japan) 13, 803 (1965); *K. R. Darnall & L. B. Townsend*, J. Heterocyclic Chemistry 3, 371 (1966); *M. J. Robins & R. K. Robins*, J. Amer. chem. Soc. 87, 4934 (1965).
- [3] *P. Wirz & E. Hardegger*, Helv. 54, 2017 (1971).
- [4] *W. J. Bailey & C. King*, J. org. Chemistry 21, 858 (1956).
- [5] *F. H. Brain, C. S. Gibson & Imperial Chemical Industries Ltd.*, Brit. Pat. 497746, Dec. 28 (1938) [Chem. Abstr. 33, 3979 (1939)].

218. Kernquadrupolresonanz von ^{35}Cl in Chloracetylenen

von **P. Gerber**¹⁾, **H. Labhart**¹⁾ und **Else Kloster-Jensen**²⁾

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich und
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

(23. VII. 71)

Summary. Nuclear quadrupole coupling constants of ^{35}Cl observed in a series of chloroacetylenes are compared with results from quantum-chemical estimates of different degree of refinement. The correlation with values calculated by an iterative Extended *Hückel* procedure in the *Townes-Dailey* approximation is bad. It can be strikingly improved by introducing a correction proportional to the net charge on the carbon atom adjacent to the Cl-atom. The correlation is then of the same quality as with *ab initio* calculations by *Straub & McLean*.

Die von *Kloster-Jensen* synthetisierten [1] Chloracetylene $\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$)³⁾ bieten eine Möglichkeit, die bisher spärlichen experimentellen Daten über die Kernquadrupolresonanz von Cl-Atomen, welche an einem dreifach gebundenen Stickstoffatom sitzen, zu ergänzen. Da heute *ab-initio*-Berechnungen der Ladungsverteilung und Feldgradienten beim Cl-Kern in einer Reihe dieser Verbindungen vorliegen [3], scheint es uns angezeigt, diese Messdaten zu veröffentlichen.

Experimentelles. – Die Messungen wurden mit einem extern gelöschten Superregenerativoszillator mit Kohärenzstabilisierung [4] durchgeführt (Fig. 1). Die hier verwendete Methode zur Kohärenzstabilisierung erlaubt die Anwendung einer festen Löschfrequenz. Da sie u. W. bisher noch nicht angewandt worden ist, wird sie im folgenden kurz beschrieben.

Die Oszillatortöhre 1 wird kathodenseitig gelösch durch periodische Sperren der zwei Trioden 2 mit der Frequenz des Lösoszillators 10, welcher eine Sinusspannung von maximal 20 V p. p. abgibt. Durch Verstellen des Potentiometers 9 kann der Gleichspannungswert am Steuergitter der Röhren 2 und damit das Verhältnis von Schwingzeit zu Sperrzeit verändert werden. Auf die gleiche

¹⁾ Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

²⁾ Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel; ständige Adresse: Universität Oslo, Norwegen.

³⁾ $\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ wurde erstmals 1938 durch *Bashford et al.* [2] dargestellt.