

Partielle Acylierung von 3-Desoxy-D-Galaktose-Mercaptalen

VON GERHARD REMBARZ UND THEA REINHARD

Inhaltsübersicht

3-Desoxy-D-galaktose-mercaptale bilden bei der partiellen Acylierung im Gegensatz zu den 3-Desoxy-D-mannose-mercaptalen nur Monoacylate. Die Struktur dieser Verbindungen wird geklärt.

Vor einiger Zeit wurde berichtet¹⁾, daß 3-Desoxy-D-mannose-mercaptale bei der Reaktion mit 1 Mol Benzoylchlorid in Pyridin bevorzugt 2,6-Dibenzoate bilden und nicht die erwarteten 6-Benzoyl-mercaptale. Das veranlaßte uns, auch das Verhalten der 3-Desoxy-D-galaktose-mercaptale bei der partiellen Acylierung zu untersuchen, da vermutet wurde, daß die ungewöhnliche Bildung von Dibenzoaten in irgendeinem Zusammenhang mit dem spezifischen Bau der 3-Desoxy-D-hexose-mercaptale steht.

Die als Ausgangsmaterial verwendeten 3-Desoxy-D-galaktose-mercaptale stellten wir auf dem von H. ZINNER, B. ERNST und F. KREIENBRING²⁾ angegebenen Weg dar. Dabei erhielten wir das Dimethylmercaptal mit einem Schmp. von 75° und einer spez. Drehung von $[\alpha]_D^{21} + 37,4^\circ$ ($c = 1,31$; in Methanol). Wahrscheinlich handelt es sich hier um eine zweite Modifikation. Bei der Umsetzung dieser Mercaptale mit 1 Mol Benzoylchlorid in Pyridin nach dem üblichen Verfahren³⁾ bildeten sich Verbindungen, die eindeutig als Monobenzoate charakterisiert werden konnten. Auch eine Erhöhung der Benzoylchloridmenge führte nicht zu definierten Dibenzoaten.

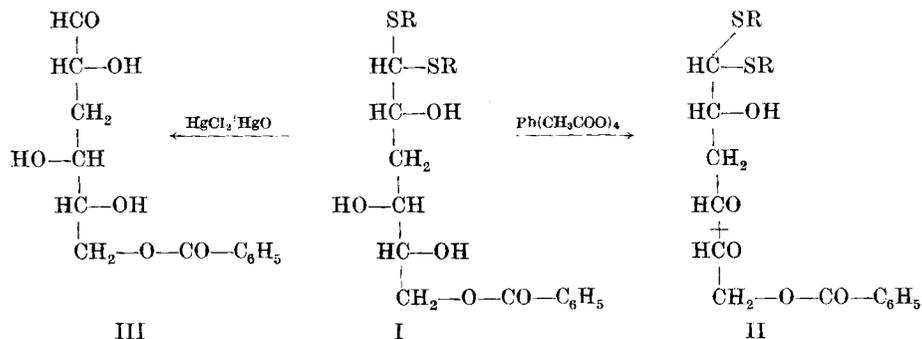
Nach den bisherigen Erfahrungen war zu erwarten, daß es sich bei den gewonnenen Verbindungen um 6-Benzoyl-3-desoxy-D-galaktose-mercaptale (I) handelt. Zur Bestätigung dieser Vermutung behandelten wir das Monobenzoat des 3-Desoxy-D-galaktose-di-n-propylmercaptals mit Bleitetraacetat in Benzol. Nach Abtrennen der anorganischen Bestandteile wurden die

¹⁾ G. REMBARZ, Chem. Ber. **95**, 830 (1962).

²⁾ H. ZINNER, B. ERNST u. F. KREIENBRING, Chem. Ber. **95**, 821 (1962).

³⁾ H. ZINNER, K. WESSELY, W. BOCK, F. STRANDT u. W. NIMMICH, Chem. Ber. **90**, 500 (1957).

Oxydationsprodukte papierchromatographisch untersucht. Eines der Spaltprodukte erwies sich als Benzoylglykolaldehyd (II), der als Vergleichssubstanz mit auf das Chromatogramm aufgetragen wurde. Dieser konnte sich aber nur bilden, wenn die Ausgangssubstanz ein 6-Benzoyl-mercaptal war.



Der Beweis, daß es sich bei den anderen Monobenzoyl-3-desoxy-D-galaktose-mercaptalen ebenfalls um 6-Benzoate handelt, konnte durch Abspalten der Mercaptanreste und anschließende papierchromatographische Untersuchung der Reaktionslösungen erbracht werden. Es wurde nachgewiesen, daß immer dieselben Produkte entstehen. Sie sind identisch mit der aus 6-Benzoyl-3-desoxy-D-galaktose-di-n-propyl-mercaptal durch Abspalten der Mercaptanreste nach M. L. WOLFROM⁴⁾ erhaltenen Verbindung. Die sirupöse 6-Benzoyl-3-desoxy-D-galaktose (III) konnte mit Phenylhydrazin in ein kristallisiertes Phenylhydrazon überführt werden.

Auf analogem Wege wie die 6-Benzoyl-3-desoxy-D-galaktose-mercaptale ließen sich auch die 6-p-Toluyyl-3-desoxy-D-galaktose-mercaptale gewinnen. Sie zeigen im allgemeinen keine größere Kristallisationstendenz als die 6-Benzoate.

Beschreibung der Versuche

6-Benzoyl-3-desoxy-D-galaktose-mercaptale

0,01 Mol eines 3-Desoxy-D-galaktose-mercaptals wird in 50 cm³ Pyridin gelöst, auf -15° abgekühlt und innerhalb von 30 Minuten unter Rühren mit einer Lösung von 1,15 cm³ Benzoylchlorid in 5 cm³ Pyridin versetzt. Man rührt 8 Stunden bei -10°, läßt 16 Stunden bei 0° und 3 Stunden bei 20° stehen und gießt anschließend in 200 cm³ 10proz. Essigsäure, die vorher auf 0° abgekühlt worden war. Wenn sich Kristalle abscheiden, werden sie abgesaugt, getrocknet und aus einem Gemisch von Chloroform und Pentan umkristallisiert. Fällt nur ein Sirup an, so nimmt man in Chloroform auf, wäscht die Lösung neutral, trocknet mit Natriumsulfat, behandelt mit Aktivkohle, filtriert durch Kieselgur und dampft

⁴⁾ M. L. WOLFROM, D. I. WAISBLAT, W. H. ZOPHY u. S. W. WAISBROT, J. Amer. chem. Soc. **63**, 201 (1941).

ein. Der Rückstand wird, falls er kristallisiert, ebenfalls aus einem Gemisch von Chloroform und Pentan umkristallisiert. In Tab. 1 sind die in kristalliner Form erhaltenen Vertreter zusammengefaßt.

Tabelle 1
6-Benzoyl-3-desoxy-D-galaktose-mercaptale

6-Benzoat des	Ausbeute in %	Schmp.	$[\alpha]_D^{21}$ in Pyridin	Formel Molgewicht	Analyse	
					C	H
Dimethyl- mercaptals	25	125°	+ 34,7 (c = 2,27)	C ₁₅ H ₂₂ O ₅ S ₂ (346,4)	ber.: 52,00; 6,40 gef.: 52,21; 6,37	
Di-n-propyl- mercaptals	38	59°	+ 17,2 (c = 1,47)	C ₁₉ H ₃₀ O ₅ S ₂ (402,5)	ber.: 56,68; 7,51 gef.: 56,66; 7,77	
Di-n-butyl- mercaptals	26	66°	+ 28,4 (c = 2,36)	C ₂₁ H ₃₄ O ₅ S ₂ (430,6)	ber.: 58,57; 7,96 gef.: 58,80; 7,89	

Strukturbeweis für 6-Benzoyl-3-desoxy-D-galaktose-di-n-propylmercaptal

100 mg 6-Benzoyl-3-desoxy-D-galaktose-di-n-propylmercaptal und 240 mg Bleitetraacetat werden in 60 cm³ absolutem Benzol 12 Stunden geschüttelt. Man filtriert dann durch ein Kieselgurfilter, dampft das Filtrat in Vakuum zum Sirup ein, nimmt in Methanol auf, filtriert nochmals und trägt von der so erhaltenen Lösung einige Tropfen auf in Keilstreifen geschnittenes Papier (Schleicher und Schüll 2045 bgl acetyliert) auf. Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch von Butanol, Pyridin und Wasser (1:5:10) verwendet. Nach dem Besprühen mit m-Phenylendiamin konnten zwei Spaltprodukte nachgewiesen werden, von denen eins mit dem zu Vergleichszwecken aufgetragenen Benzoylglykolaldehyd identisch war.

6-Benzoyl-3-desoxy-D-galaktose

4,03 g (0,01 Mol) 6-Benzoyl-3-desoxy-D-galaktose-di-n-propylmercaptal, 60 cm³ Aceton, 6 cm³ Wasser, 6,0 g gelbes Quecksilberoxyd und 6,0 g Quecksilber(II)-chlorid werden 6 Stunden bei 45° gerührt. Nach dem Erkalten wird vom Unlöslichen abfiltriert und der Rückstand mit Aceton gewaschen. Die vereinigten Filtrate dampft man in Gegenwart von etwas Quecksilberoxyd im Vakuum ein und extrahiert den Rückstand viermal mit je 50 cm³ heißem Wasser. Die vereinigten Extrakte werden mit 30 g Wofatit L 150 und 7 g Wofatit F so lange gerührt, bis mit Silbernitrat keine Chlorionen mehr nachzuweisen sind. Dann wird filtriert und zum Sirup eingedampft. Man erhält 1,75 g (65% d. Th.) farblosen Sirup mit einer spezifischen Drehung von $[\alpha]_D^{21} + 12,6^\circ$ (c = 0,61, in Wasser). Die Substanz ist nicht analysenrein.

Auf analogem Wege konnte aus den anderen 6-Benzoyl-3-desoxy-D-galaktose-mercaptalen sirupöse 6-Benzoyl-3-desoxy-D-galaktose gewonnen werden. Der papierchromatographische Vergleich (Schleicher und Schüll-Papier 2043 bgl; Butanol/Äthanol/Wasser = 5:1:4; Sprühreagenz Anilinphthalat) ergab, daß in jedem Fall als Hauptkomponente die gleiche Substanz mit ein R_F-Wert von 0,78 entstanden war.

6-Benzoyl-3-desoxy-D-galaktose-phenylhydrazon

268 mg (0,001 Mol) rohe 6-Benzoyl-3-desoxy-D-galaktose werden in 5 cm³ Äthanol gelöst, mit einem Tropfen Eisessig, einigen Körnchen Natriumacetat und 0,13 cm³ Phenylhydrazin versetzt. Man läßt 20 Stunden bei Raumtemperatur stehen und versetzt dann mit

einigen Tropfen Wasser. Nach dem Abkühlen auf 0° kristallisiert das Phenylhydrazon aus, es wird aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausbeute 86 mg (24% d. Th.), gelblich glänzende Blättchen, Schmp. 120°, spez. Drehung $[\alpha]_D^{21} + 19,4^\circ$ (c = 1,23, in Pyridin).

$C_{19}H_{22}O_5N_2$ (358,4) ber.: C 63,67; H 6,19; N 7,82;
gef.: C 63,74; H 6,24; N 7,88.

6-p-Toluyl-3-desoxy-D-galaktose-mercaptale

Die Verbindungen werden aus 1 Mol Mercaptal und 1 Mol p-Toluylsäurechlorid nach der für die 6-Benzoyl-3-desoxy-D-galaktose-mercaptale angegebenen Vorschrift gewonnen. Umkristallisiert wird aus Gemischen von Methanol und Wasser oder von Chloroform und Pentan. In Tab. 2 sind die in kristalliner Form erhaltenen Vertreter zusammengefaßt.

Tabelle 2
6-p-Toluyl-3-desoxy-D-galaktose-mercaptale

6-Toluat des	Ausbeute in %	Schmp.	$[\alpha]_D^{21}$ in Pyridin	Formel Molgewicht	Analyse	
					C	H
Dimethyl- mercaptals	28	121°	+ 33,1 (c = 1,66)	$C_{16}H_{24}O_5S_2$ (360,5)	ber.: 53,31; 6,71 gef.: 53,34; 6,99	
Di-n-propyl- mercaptals	47	68°	+ 27,8 (c = 2,43)	$C_{20}H_{32}O_5S_2$ (416,6)	ber.: 57,66; 7,74 gef.: 57,47; 7,99	
Di-n-butyl- mercaptals	28	68°	+ 28,7 (c = 2,43)	$C_{22}H_{36}O_5S_2$ (444,6)	ber.: 59,43; 8,16 gef.: 59,67; 7,98	

Rostock, Institut für Organische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. November 1963.