

Desoxyzucker, 4. Mitt. *:

Verbesserung der Darstellung von 3-Desoxy-D-ribohexose
(3-Desoxy-D-glucose) und ihres 3-Mercaptoderivats aus
1,2-5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-glucofuranose
(Kurze Mitteilung)

Von

M. Černý, J. Pacák und V. Jína

Aus dem Institut für Organische Chemie der Karls-Universität, Prag

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 4. April 1963)

Das 3-O-(S-Methyl-dithiocarbonat) der 1,2-5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-glucofuranose wurde bei einer Temperatur von 490—510° und im Vakuum 20—30 mm Hg in einer Ausbeute von 60% in das 3-S-(S-Methyl-dithiocarbonat) der 1,2-5,6-Di-O-isopropyliden-3-mercapto-3-desoxy- α -D-ribohexofuranose umgelagert, wodurch die angeführte Verbindung zur Darstellung von 3-Desoxy-D-ribohexose (3-Desoxy-D-glucose) und ihrer Isopropylidenderivate, ggf. zur Darstellung von 3-Mercapto-3-desoxy-D-glucose und ihrer Derivate sehr geeignet wird.

Vor einigen Jahren¹ haben wir die Darstellung von 3-Desoxy-D-ribohexose (3-Desoxy-D-glucose) durch saure Hydrolyse der 1,2-5,6-Di-O-isopropyliden-3-desoxy- α -D-ribohexofuranose (I), die wir durch Desulfurierung des 3-S-(S-Methyl-dithiocarbonats) der 1,2-5,6-Di-O-isopropyliden-3-mercapto-3-desoxy- α -D-ribohexofuranose (II) gewonnen haben, beschrieben. In einem ähnlichen Falle wurde diese Methode der Darstellung eines Desoxyzuckers auch von *Wolfrom* und *Foster*² zur Synthese von Derivaten der 2-Desoxy-D-erythropentose angewendet.

Im Hinblick darauf, daß die 3-Desoxy-D-glucose in biologischer Hinsicht für das Studium der glykolytischen Inhibition³ interessant ist und

* 3. Mitt.: Coll. Czechoslov. Chem. Comm. **27**, 94 (1962).

¹ M. Černý und J. Pacák, Coll. Czechoslov. Chem. Comm. **21**, 1003 (1956); Chem. listy **49**, 1848 (1955).

² M. L. Wolfrom und A. B. Foster, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1399 (1956).

³ M. Dahlgard und E. Kaufmann, J. Org. Chem. **25**, 781 (1960).

daß ihr 6-Desoxyderivat (Paratose) als Naturstoff gefunden wurde⁴, entschlossen wir uns, eine Verbesserung der von uns beschriebenen Methode¹ zu veröffentlichen. Die schwierigste Stufe bei der Synthese¹ war die Isomerisierung des 3-O-(S-Methyl-dithiocarbonats) der 1,2-5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-glucufuranose (III), die nach *Freudenberg*⁵ bloß in kleiner Menge und mit einer Ausbeute von höchstens 30% durchführbar ist. Esgelang uns unter Anwendung einer geeigneten Apparatur (Abb. 1), im Vakuum bei einer Temperatur von 490—510° die Ausbeute der Isomerisierung bis auf 60% (Tab. 1) zu erhöhen, bei einer Stoffmenge von hundert Gramm und darüber. Da die Ausgangsverbindung für die Synthese, 1,2-5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-glucufuranose, verhältnismäßig gut zugänglich ist⁶⁻⁸ und die weiteren Reaktionsstufen gleichfalls zufriedenstellend verlaufen, ist diese Methode für die Bereitung der 3-Desoxy-D-ribohexose (3-Desoxy-D-glucose) im ganzen vorteilhaft. Dadurch werden auch die 3-Mercapto-3-desoxy-D-glucose und ihre Derivate zugänglich gemacht.

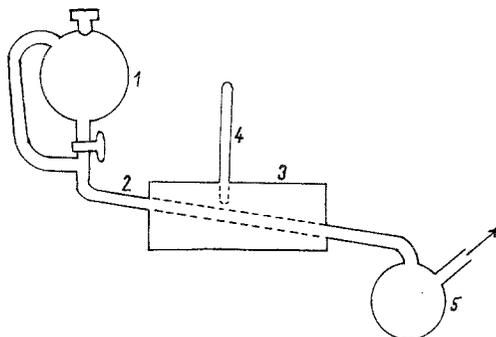


Abb. 1. 1 Vorratskolben, erhitzt durch IR-Lampe; 2 Glasröhre, Länge 400 mm, Innendurchmesser 12 mm; 3 Erhitzter Metallblock, Länge 300 mm; 4 Thermometer; 5 Gekühlter Sammler

Experimenteller Teil

3-S-(S-Methyl-dithiocarbonat) der 1,2-5,6-Di-O-isopropyliden-3-mercapto-3-desoxy- α -D-ribohexofuranose (II).

Das Xanthogenat III⁵ (es kann als Rohprodukt ohne vorhergehende Vakuumdestillation verwendet werden) wird im Vorratskolben 1 untergebracht, wo es durch ein Warmluftbad verflüssigt wird. Nach Erhitzung des Metallblocks 3 auf 490—510° wird die ganze Apparatur mittels einer Wasserstrahlpumpe auf 20—30 mm Hg evakuiert und das flüssige Xanthogenat III mit einer Geschwindigkeit von etwa 50 Tropfen/Minute in die erhitzte Glasröhre 2 tropfen gelassen. Das umgelagerte Produkt wird im gekühlten Sammler 5 kondensiert. Das Rohprodukt, eine braune, übelriechende, teilweise durchkristallisierte Masse, wird nach Verreiben mit etwas Methanol abgesaugt und ggf. aus Methanol umkristallisiert. Aus 50 g Xanthogenat III

⁴ O. Westphal und O. Lüderitz, *Angew. Chem.* **72**, 881 (1960).

⁵ K. Freudenberg und A. Wolf, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **60**, 232 (1927).

⁶ J. Pacák und M. Černý, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.* **23**, 490 (1958).

⁷ J. Pacák und M. Černý, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.* **24**, 3804 (1959).

⁸ E. Recondo und H. Rinderknecht, *Helv. Chim. Acta* **43**, 1653 (1960).

wurden 45 g Rohprodukt II [nach dem Auswaschen 31 g (62%), Schmp. 137—140°] gewonnen.

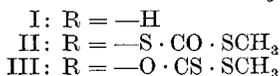
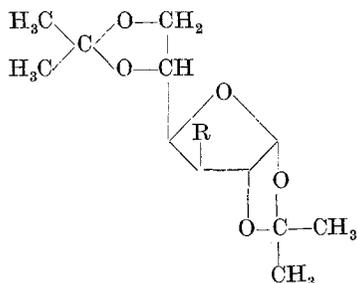


Tabelle 1. Abhängigkeit der Ausbeute an 3-S-(S-Methyl-dithio-carbonat) der 1,2-5,6-Di-O-isopropyliden-3-mercapto-3-desoxy- α -D-ribohexofuranose (II) von der Temperatur

Die Isomerisierung wurde mit 10 g Xanthogenat III bei 20—30 mm Hg vorgenommen.

Temperatur °C	Stoff II		
	roh g	rein* g	Ausb., %
440—450	9,5	3,4	34
460—470	9,0	4,3	43
470—480	9,2	5,0	50
480—490	9,2	5,8	58
490—510	8,9	6,2	62
520—525	7,5	5,9	59

Die Verfasser danken Doz. Dr. *J. Staněk* für die von ihm dieser Arbeit gewidmete Aufmerksamkeit.

* Gewonnen durch Auswaschen des Rohproduktes mit Methanol, Schmp. 138—140°, Lit.³ führt Schmp. 142° an.