

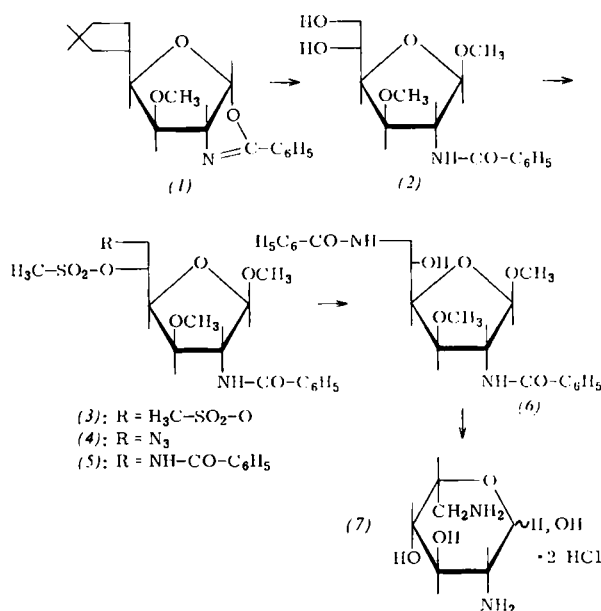
Synthese der 2.6-Diamino-2.6-dideoxy-L-idose [1]

Von Dr. W. Meyer zu Reckendorf

Department of Chemistry, Stanford University,
Stanford, Calif., USA

Aus Neomycin B [2] und Paromomycin [3] wurden zwei 2.6-Diamino-2.6-dideoxy-hexosen isoliert, die sich als identisch erwiesen [4] und für die die Konfiguration der 2.6-Diamino-2.6-dideoxy-L-idose vorgeschlagen wurde [5]. Der Struktur-beweis [6] durch Abbau zur 5-Acetamino-5-desoxy-L-xylofuranose veranlaßt uns, über die Synthese zu berichten.

Das blockierte Oxazolin (1) [7] ergab mit 0,0005 N methanolischer Salzsäure [8] das 2-Benzamido-2-desoxy-3-O-methyl-methyl-β-D-glucufuranosid (2) in ausgezeichneter Ausbeute. Dieses wurde dimesyliert, mit Natriumazid in Dimethylsulfoxyd [9] in das Azid (4) und durch Reduktion und Benzoylierung in das Benzamid (5) überführt. Analoge Pyranoseverbindungen wurden bereits von uns synthetisiert [9]. (5) ergab mit Natriumacetat in 95-proz. Äthanol [10] sirupöses



(6), das durch Behandeln mit Bortrichlorid in Dichlormethan [11] und anschließende Hydrolyse mit 6 N Salzsäure quantitativ (bezogen auf (5)) den freien Diaminozucker (7) als Hydrochlorid lieferte. Er stellt nach chromatographischer Reinigung ein farbloses, hygroskopisches Pulver dar ($[\alpha]_D^{25}$: +17,8° (c, 1,18; in Wasser); [2,3]: $[\alpha]_D^{25}$: +17,5°; +19°; in Wasser). Das N,N'-Diäcetyl-dihydro-Derivat, erhalten durch N-Acetylierung und Reduktion mit NaBH₄, kristallisiert in großen Prismen, (Fp = 148–149°C; [3]: 150,5–151,5°C; $[\alpha]_D^{25}$: –19,2° (c, 0,5; in Wasser); [3]: –17,8° (c, 4; in Acetatpuffer).

Die Übereinstimmung der physikalischen Daten berechtigt zu der Annahme, daß das synthetische Produkt mit Neosamin B und Paromose identisch ist. Damit ist die Konfiguration sämtlicher Bruchstücke des Neomycin-Komplexes geklärt.

Eingegangen am 22. April 1963 [Z 491]

[1] Diaminozucker III; Teil II s. [9].

[2] K. L. Rinehart, A. D. Argoudelis, W. A. Goss, A. Sohler u. C. P. Schaffner, J. Amer. chem. Soc. 82, 3938 (1960).

[3] Th. H. Haskell, J. C. French u. Q. R. Bartz, J. Amer. chem. Soc. 81, 3480 (1959).

[4] S. Hanessian, persönliche Mitteilung.

[5] K. L. Rinehart, M. Hichens, A. D. Argoudelis, W. S. Chilton, H. E. Carter, M. P. Georgiadis, C. P. Schaffner u. R. T. Schillings, J. Amer. chem. Soc. 84, 3218 (1962).

[6] Th. H. Haskell u. S. Hanessian, 144. Meeting Amer. Chem. Soc., 1963, 19C.

[7] R. Gigg u. P. M. Carroll, Nature (London) 191, 495 (1961).

[8] S. Konstas, I. Photaki u. L. Zervas, Chem. Ber. 92, 1288 (1959).

[9] W. Meyer zu Reckendorf, Chem. Ber., im Druck.

[10] B. R. Baker u. R. E. Schaub, J. org. Chemistry 19, 646 (1954).

[11] T. G. Bonner, E. J. Bourne u. S. McNally, J. chem. Soc. (London) 1960, 2929.

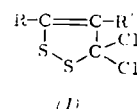
Das 3-Chlor-1.2-dithiolium-Kation

Schwefel-Heterocyclen und Vorstufen, XXI [1]

Von Dipl.-Chem. J. Faust und Prof. Dr. Roland Mayer

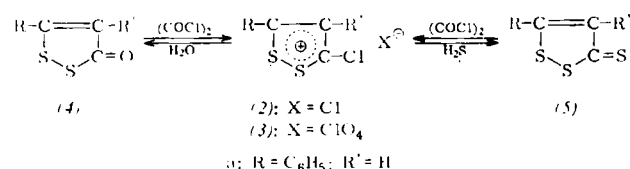
Institut für Organische Chemie der
Technischen Universität Dresden

Die durch Chlorieren von Trithionen [2] und durch Schwefelung von Chlorolefinen [3] anfallenden Verbindungen wurden bisher für 3.3-Dichlor-1.2-dithiacyclopentene („Des-thiodichlorotrithione“) (1) gehalten. Sie sind aber 3-Chlor-1.2-dithioliumchloride (2) und als echte Salze sehr leicht in



Wasser löslich und in Äther, Benzol und Hexan praktisch unlöslich. Die in Wasser wesentlich schwerer löslichen Perchlorate (3) fallen aus eiskalten konzentrierten wäßrigen Lösungen von (2) beim Versetzen mit Perchlorsäure oder mit einer gesättigten Lösung von Natriumperchlorat in Eiswasser aus. Das Chlorid-Ion in (2) ist daher austauschbar.

Das bei (2) in 3-Stellung befindliche Chloratom wird durch nucleophilen Angriff leicht ersetzt: Heißes Wasser führt (2) glatt in das Dithion (4) über, H₂S bildet das Trithion (5). Dimethylanilin und (2a) kondensieren in der Wärme zu einem bereits bekannten [4] violetten Farbstoff (glänzend grünes Perchlorat vom Zersp. 245–250°C).



Dieses 3-Chlor-1.2-dithiolium-Kation ist ein besonders reaktionsfähiger Typ des seit einiger Zeit bekannten 1.2-Dithioliumringes. (2) ist sehr einfach und mit guter Ausbeute beim Erhitzen von Dithionen (4) oder Trithionen (5) mit Oxalylchlorid in Toluol zugänglich.

Beispiel: 0,1 Mol 5-Phenyl-dithion (4a), 25 g phosphorfrees Oxalylchlorid und 150 ml Toluol werden unter Rückfluß 5 Std. erhitzt, wobei Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd entweichen. Die ausgeschiedenen gelben Kristalle von (2a) wäscht man mit abs. Benzol. Ausb. 80%; Zersp. 175–177°C. Das blaßgelbe Perchlorat (3a) vom Zersp. 169–173°C (aus wenig Eisessig umkristallisiert) explodiert äußerst heftig bei raschem Erhitzen.

Eingegangen am 8. April 1963 [Z 490]

[1] XX. Mitteil.: R. Mayer u. M. Nitzschke, Chem. Ber., im Druck.

[2] R. Spindt, D. Stevens u. W. Baldwin, J. Amer. chem. Soc. 73, 3639 (1951); P. Landis u. L. Hamilton, J. org. Chemistry 25, 1742 (1960).

[3] F. Boberg, Angew. Chem. 72, 629 (1960).

[4] E. Klingsberg u. A. Schreiber, J. Amer. chem. Soc. 84, 2941 (1962).