

DERIVATE DER ZUCKER-THIOACETALE

XLI. MITTEILUNG. ALDOSE-DIALKYL-MONOTHIOACETALE UND 1-ALKYLSULFONYL-1-DESOXY-ALDITOLE*

H. ZINNER, R. KLEESCHÄTZKY UND M. SCHLUFT

Sektion Chemie der Universität, Rostock (D.D.R.)

(Eingegangen am 20. Mai 1970; angenommen in revidierter Form am 15. Februar 1971)

ABSTRACT

Oxidation with potassium permanganate of *O*-acetylaldose dialkyl monothioacetals gave *O*-acetyl-1-(alkylsulfonyl)-1-deoxyaldose alkyl hemiacetals which were saponified to 1-(alkylsulfonyl)-1-deoxyaldose alkyl hemiacetals. The configuration at C-1 was studied. Oxidation of 1-alkylthio-1-deoxyalditol acetates gave 1-(alkylsulfonyl)-1-deoxyalditol acetates, which were also saponified.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus *O*-Acetyl-aldose-dialkyl-monothioacetalen werden durch Oxydation mit Kaliumpermanganat *O*-Acetyl-1-(alkylsulfonyl)-1-desoxy-aldose-alkyl-hemiacetale dargestellt, die sich zu 1-(Alkylsulfonyl)-1-desoxy-aldose-alkyl-hemiacetalen entacetylieren lassen. Ihre Konfiguration am C-1 wird untersucht. 1-Alkylthio-1-desoxy-alditol-acetate ergeben bei der Oxydation 1-(Alkylsulfonyl)-1-desoxy-alditol-acetate, die ebenfalls entacetyliert werden.

DISKUSSION

In einer früheren Mitteilung² wurde berichtet, daß man aus *O*-Acetyl-1-brom-1-desoxy-aldose-alkyl-thiohemiacetalen durch Umsetzen mit Alkoholen bei Gegenwart von Silbercarbonat *O*-Acetyl-aldose-dialkyl-monothioacetale (**2**) darstellen kann, die sich zu Aldose-dialkyl-monothioacetalen (**1**) entacetylieren lassen. Die genannten Verbindungen besitzen ein asymmetrisches C-1 Atom; jede von ihnen kann daher theoretisch in zwei Diastereomeren auftreten, die sich nur in der Konfiguration am C-1 Atom unterscheiden. Die einzelnen Vertreter von **1** und damit auch von **2** scheinen sterisch einheitlich zu sein, denn jeder Vertreter von **1** ergibt bei der Papierchromatographie nur einen Fleck mit einem charakteristischen *R*_F-Wert.

Zur Darstellung der Verbindungen **2** untersuchten wir eine weitere Methode, wobei die *O*-Acetyl-1-brom-1-desoxy-aldose-alkyl-thiohemiacetalen mit Alkoholen und Zinkacetat-dihydrat bei 20° zur Reaktion gebracht werden. Die so gewonnenen Verbindungen **2** zeigten jedoch tiefere Schmelzpunkte und andere spezifische Dre-

*XLI. Mitteilung, siehe Ref. 1.

hungen als die entsprechenden, nach der oben genannten Silbercarbonat-Methode gewonnenen. Wir stellten fest, daß die mit Zinkacetat-dihydrat erhaltenen Verbindungen **2** jeweils aus einem Gemisch beider Diastereomeren bestehen, denn nach ihrer Entacetylierung zu den Verbindungen **1** ergeben diese im Gegensatz zu den mit Silbercarbonat gewonnenen Substanzen bei der Papierchromatographie zwei Flecken. Das D-Galaktose-dimethyl-monothioacetal zeigt z.B. zwei Flecken mit R_F 0,48 und R_F 0,57; den erstgenannten R_F -Wert weist auch die mit Silbercarbonat gewonnene Verbindung auf. Eine präparative Trennung der beiden Diastereomeren gelang uns nicht.

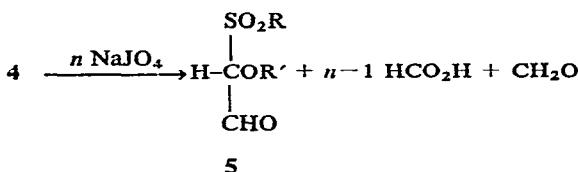
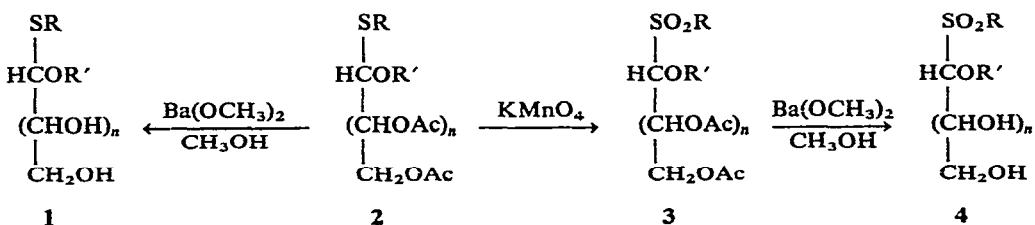
Es erhebt sich die Frage, ob die einheitlichen, mit Silbercarbonat dargestellten Verbindungen **2** und damit auch **1** alle am C-1 Atom die gleiche Konfiguration besitzen. Wir versuchten, das Problem durch eine Glykolspaltung der Verbindungen **1** mit Natriumperjodat zu lösen. Dabei müßte neben Ameisensäure und Formaldehyd der α -Alkoxy- α -alkylthio-acetaldehyd (aus den C-Atomen 1 und 2) entstehen, der nur noch ein asymmetrisches C-Atom besitzt und Auskunft darüber geben würde, ob die zur Oxydation eingesetzten Verbindungen **1** am C-1 Atom alle die gleiche oder aber zum Teil entgegengesetzte Konfiguration aufweisen.

Die wie üblich durchgeführte Oxydation der Verbindungen **1** mit Natriumperjodat in Wasser³ nimmt jedoch nicht den gewünschten Verlauf. Das Perjodat wird teilweise bis zum elementaren Jod reduziert, wodurch die Lösungen undurchsichtig dunkel gefärbt werden. Setzt man den Lösungen als Puffer Natriumhydrogen-carbonat zu, so bleibt die Ausscheidung von Jod zwar aus, die Oxydation liefert aber auch hier kein eindeutiges Ergebnis, denn neben der gewünschten Glykolspaltung tritt zusätzlich am Schwefel der Alkylthio-Gruppe eine nicht definierbare Oxydation auf; dabei entstehen keine einheitlichen Oxydationsprodukte. Die Oxydation am Schwefel verläuft bei den einzelnen Vertretern von **1** je nach Art der zu Grunde liegenden Aldose und je nach Art des Alkylthio-Restes unterschiedlich schnell und stark. Dieser als „Überoxydation“ bezeichnete Vorgang wurde bereits früher⁴ an anderen Alkylthio-Derivaten der Zucker beobachtet. Wegen der genannten Unsicherheiten erscheint die Oxydation der Verbindungen **1** mit Natriumperjodat für die Konfigurationsbestimmung wenig geeignet.

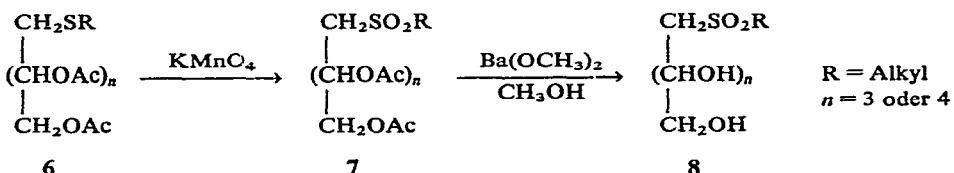
Eine saubere Glykolspaltung ist bei den 1-(Alkylsulfonyl)-1-desoxy-aldose-alkyl-hemiacetalen (**4**) zu erwarten, da in diesen der Schwefel schon in der höchsten Oxydationsstufe vorliegt. Die direkte Oxydation der Verbindungen **1** zu den Sulfonen **4** ist nicht möglich, weil in **1** die ungeschützten alkoholischen Gruppen am Zucker zusätzlich angegriffen würden. Die Oxydation gelingt aber mit den Acetaten **2**, die dabei mit guten Ausbeuten die Acetate **3** ergeben. Als Oxydationsmittel eignet sich dabei am besten Kaliumpermanganat in Essigsäure.

Die Acetate **3** lassen sich mit Bariummethanolat in Methanol zu den Aldosen **4** entacetylieren. Diese sind empfindlich gegen Wasser. Beim längeren Aufbewahren an der Luft zerfließen die kristallisierten Verbindungen, in wäßrigen Lösungen zersetzen sie sich langsam, wobei die Lösung saure Reaktion annimmt (pH ~2). In wasserfreien organischen Lösungsmitteln tritt die Zersetzung nicht auf, aber in ihnen ist die

Löslichkeit nur gering. Daher mußten die spezif. Drehungen der Verbindungen **4** trotz der Empfindlichkeit in Wasser gemessen werden; die Messungen der Drehwinkel wurden einheitlich 10 Minuten nach Auflösung der Verbindungen vorgenommen. Innerhalb dieser kurzen Zeit ist die Zersetzung nur gering, was aus dem weiteren zeitlichen Verlauf der Drehungsänderung hervorgeht. Die Verbindungen **4** zeigen wie auch die Verbindungen **1** bei der Papierchromatographie nur einen Fleck mit charakteristischem R_F -Wert, sie dürften daher ebenfalls sterisch einheitlich sein.



$\text{R} = \text{R}' = \text{Alkyl}$
 $n = 3$ oder 4



Bei der Perjodatspaltung der Aldosen **4** entstehen erwartungsgemäß klare, farblose Lösungen, die sich gut polarimetrisch untersuchen lassen. Die Theorie fordert für die Oxydation einer Hexose **4** den Verbrauch von 4 Mol Perjodat und die Bildung von 3 Mol Ameisensäure, für die Oxydation einer Verbindung **4** der Pentose-Reihe ist ein Verbrauch von 3 Mol Perjodat unter Bildung von 2 Mol Ameisensäure zu erwarten. In beiden Fällen müßten noch je 1 Mol Formaldehyd und α -Alkoxy- α -alkyl-sulfonyl-acetaldehyd (**5**) entstehen. Letzterer ist optisch aktiv und kann daher in zwei optischen Antipoden [(+)-**5** und (-)-**5**] auftreten.

Nach den erwähnten allgemeinen Gesetzmäßigkeiten ist nach der Glykolspaltung von allen 1-Desoxy-1-(methylsulfonyl)-aldose-methyl-hemiacetalen, die am C-1 Atom die gleiche Konfiguration aufweisen, der gleiche optisch aktive α -Methoxy-

α -methylsulfonyl-acetaldehyd **5** zu erwarten; 1-Desoxy-1-(methylsulfonyl)-aldose-methyl-hemiacetale mit entgegengesetzter Konfiguration am C-1 Atom müssen den Antipoden des genannten Aldehyds **5** ergeben. Analog liegen die Verhältnisse bei den ($\bar{\text{A}}$ thylsulfonyl)-Derivaten und den weiteren Homologen.

Die Tabelle 1 zeigt, daß die Glykolspaltung der aufgeführten Verbindungen **4** schon nach 10 Minuten beendet ist, denn der Perjodat-Verbrauch ergibt in 24 Stunden keine wesentliche Änderung. Bei der Bestimmung der spezif. Drehung des sich in Lösung befindlichen Aldehyds **5** stellten wir fest, daß die Drehung im Verlaufe von 5–8 Stunden auf 0° absinkt, was auf eine langsame Racemisierung oder Zersetzung des Aldehyds schließen läßt. Deswegen wurde der Drehwert der Lösungen bei allen untersuchten Proben einheitlich 10 Minuten nach Zugabe des Perjodats ermittelt.

Es sei noch erwähnt, daß wir versuchten, die Aldehyde **5** als reine Verbindungen zu isolieren. Die Versuche schlugen jedoch wegen der Zersetzungsfähigkeit der Aldehyde fehl. Es gelang uns auch nicht, die Aldehyde als reine Phenylhydrazone oder Oxime abzuscheiden.

Die Lösungen der oxydierten 1-(Methylsulfonyl)-methyl-hemiacetal-Verbindungen **4** der D-Galaktose und der D-Glucose zeigen innerhalb einer gewissen Fehlergrenze gleiche spezifische Drehungen ($+85,7^\circ$ und $+84,1^\circ$). Die Lösung der entsprechenden D-Arabinose-Verbindung dreht etwa um den gleichen Betrag, jedoch nicht nach rechts, sondern nach links ($-85,5^\circ$). Die in Lösung befindlichen α -Methoxy- α -methylsulfonyl-acetaldehyde (**5**) mit entgegengesetzter Drehung dürften Antipoden sein. Daraus geht hervor, daß die D-Galaktose- und D-Glucose-Verbindungen **4** am C-1 Atom die gleiche Konfiguration aufweisen, die Arabinose-Verbindung **4** jedoch die entgegengesetzte. Nach der Oxydation der 1-($\bar{\text{A}}$ thylsulfonyl)-methyl-hemiacetal-Verbindungen **4** der D-Galaktose und der D-Mannose weisen die Lösungen spezifische Drehungen auf, die im absoluten Betrag ähnlich sind, sich aber im Drehsinn unterscheiden ($+54,8^\circ$ und $-57,1^\circ$). Die bei der Glykolspaltung entstandenen α -Methoxy- α -äthylsulfonyl-acetaldehyde sind daher ebenfalls als Antipoden anzusehen, was auf entgegengesetzte Konfiguration der 1-($\bar{\text{A}}$ thylsulfonyl)-methyl-hemiacetal-Verbindungen der D-Galaktose und der D-Mannose schließen läßt. Weiterhin kann aus der Sicht des Freudenberg'schen Verschiebungssatzes geschlossen werden, daß der rechts drehende α -Methoxy- α -methylsulfonyl- ($+85,7^\circ$) und der rechts drehende α -Methoxy- α -äthylsulfonyl-acetaldehyd ($+54,8^\circ$) gleiche Konfiguration aufweisen. Das gleiche kann man für die entsprechenden, nach links drehenden Aldehyde ($-85,5^\circ$ und $-57,1^\circ$) annehmen. Damit müßten auch die 1-Methylsulfonyl-methyl- und 1-Äthylsulfonyl-methyl-Verbindung der D-Galaktose einerseits und das 1-Methylsulfonyl-1-desoxy-D-arabinose-methyl-hemiacetal und 1-Äthylsulfonyl-1-desoxy-D-mannose-methyl-hemiacetal andererseits am C-1 Atom gleiche Konfiguration besitzen.

Es fällt bei den in Tabelle I gebrachten Beispielen auf, daß die 1-(Alkylsulfonyl)-1-desoxy-aldose-alkyl-hemiacetale **4** mit gleicher Konfiguration am C-1 Atom auch gleiche Konfiguration am C-2 Atom zeigen. Die Verbindungen der D-Galaktose und D-Glucose tragen die Hydroxylgruppe am C-2 Atom in der Fischer'schen Projektionsformel rechts und weisen am C-1 Atom die Konfiguration der (+)-Aldehyde **5** auf, in

der D-Arabinose- und D-Mannose-Reihe steht die Hydroxyl-Gruppe am C-2 Atom links, die Konfiguration am C-1 Atom ist die der (-)-Aldehyde 5.

TABELLE I

OXYDATION VON 1-ALKYLSULFONYL-1-DESOXY-ALDOSE-ALKYL-HEMIACETALEN (4) MIT Natriumperjodat IN WASSER³ BEI 20°

Oxydierte Hemiacetale	Oxydationszeit	Mol	Mol	Opt. Drehung von 5	
		NaJO ₄	HCOOH	Konz. ^a	[α] _D ²⁰ (°)
1-Methylsulfonyl-1-desoxy-D-galaktose-methyl-	10 Min.	4,13	2,70	0,56	+85,7
	24 Stdn.	4,25	2,75		
1-Methylsulfonyl-1-desoxy-D-glucose-methyl-	10 Min.	3,93	2,69	0,54	+84,1
	24 Stdn.	3,99	2,77		
1-Methylsulfonyl-1-desoxy-D-arabinose-methyl-	10 Min.	3,09	1,92	0,59	-85,5
	24 Stdn.	3,16	1,96		
1-Äthylsulfonyl-1-desoxy-D-galaktose-methyl-	10 Min.	4,01	2,65	0,62	+54,8
	24 Stdn.	4,25	2,70		
1-Äthylsulfonyl-1-desoxy-D-mannose-methyl-	10 Min.	4,01	2,80	0,56	-57,1
	24 Stdn.	4,01	2,90		

^aDie Konzentration des Aldehyds 5 wurde aus der theoretisch zu erwartenden Menge berechnet und hier eingesetzt.

Aus den oben beschriebenen Versuchen geht zwar eindeutig hervor, daß die 1-(Alkylsulfonyl)-1-desoxy-aldose-alkyl-hemiacetale (4) in zwei Gruppen mit unterschiedlicher Konfiguration am C-1 Atom eingeteilt werden können, es ist jedoch unsicher, ob die Konfiguration am C-1 in den Ausgangsverbindungen 2 und 3 die gleiche ist. Die Reaktion der O-Acetyl-1-brom-1-desoxy-aldose-alkyl-thiohemiacetale mit den Alkoholen zu den Verbindungen 2 findet am asymmetrischen C-1 Atom statt, dabei könnte durch die dirigierende Wirkung der Acetoxy-Gruppe am C-2 Atom die Konfiguration am C-1 Atom bestimmt werden. Eine solche dirigierende Wirkung ist bei der Umsetzung von O-Acyl-aldosyl-halogeniden mit Schwermetallsalzen von Purinen und Pyrimidinen bekannt (*trans*-Regel)⁵. Eine Isomerisierung ist während der Entacetylierung der Acetate 3 mit methanolischer Bariummethanolat-Lösung zu den Verbindungen 4 theoretisch in Erwägung zu ziehen, da die Alkylsulfonyl-Gruppe eine C-H-Acidität bewirken und damit eine Umlagerung am C-1 begünstigen kann; die schwerer lösliche isomere Verbindung könnte auskristallisieren, während die leichter lösliche in Lösung bleibt. Gegen diese Möglichkeit spricht allerdings die Tatsache, daß die Aldosen 4 während der Entacetylierung als reine Verbindungen auskristallisieren und chromatographisch einheitlich sind, ohne daß sie vorher umkristallisiert wurden.

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen 1-(Alkylsulfonyl)-1-desoxy-aldose-alkyl-hemiacetalen (4) sind die 1-Alkylsulfonyl-1-desoxy-alditole (8) stabile Verbindungen; sie sind auch gegen Wasser nicht empfindlich. Die Verbindungen 8 können in zwei Schritten aus den 1-Alkylthio-1-desoxy-alditol-acetaten (6) synthetisiert

werden, die sich bekanntlich durch Reduktion der *O*-Acetyl-1-brom-1-desoxy-aldose-alkyl-thiohemiacetale mit Lithiumaluminiumhydrid darstellen lassen². Nach dieser Methode erhielten wir auch das noch nicht bekannte Tetra-*O*-acetyl-1-methylthio-1-desoxy-D-arabinitol sowie das auf anderem Wege schon gewonnene Penta-*O*-acetyl-1-äthylthio-1-desoxy-D-glucitol⁶. Im ersten Schritt der oben genannten Synthese oxydiert man die Verbindungen 6 mit Kaliumpermanganat in Eisessig zu den 1-Alkylsulfonyl-1-desoxy-alditol-acetaten (7), die dann im zweiten Schritt mit Bariummethanolat in Methanol zu den 1-Alkylsulfonyl-1-desoxy-alditolen (8) entacetyliert werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden. — Die Papierchromatographie wird nach der Keilstreifenmethode⁷ mit dem Papier FN4 des VEB Niederschlag/Erzgebirge und der oberen Phase eines Gemisches von 1-Butanol-Äthan-Wasser (5:1:4) bei 20° durchgeführt. Zum Anfärben der Flecken dient eine sodaalkalische Perjodat-Permanganat-Lösung⁸.

Penta-O-acetyl-1-brom-1-desoxy-D-mannose-äthyl-thiohemiacetal. — Man behandelt 4,97 g (10 mMol) Penta-*O*-acetyl-D-mannose-diäthyl-thioacetal⁹ in 70 ml Äther mit 0,55 ml Brom, wie früher beschrieben². Man erhält einen unreinen zersetlichen Sirup (5,15 g), der für Reaktionen möglichst bald eingesetzt wird.

Penta-O-acetyl-D-mannose-S-äthyl-O-methyl-monothioacetal (2). — Der zuvor gewonnene Sirup (5,15 g) wurde mit 80 ml Methanol und 8 g Silbercarbonat behandelt, wie früher angegeben²; Ausb. 1,85 g (40%), Nadeln, Schmp. 81–83°, $[\alpha]_D^{20} - 11,5^\circ$ (c 3,81, Chloroform).

Anal. Ber. für C₁₉H₃₀O₁₁S (466,5): C 48,92; H 6,48. Gef. : C 49,13; H 6,42.

D-Mannose-S-äthyl-O-methyl-monothioacetal (1). — Verbindung 2 (2,33 g, 5 mMol) wurde mit 0,05M Bariummethanolat in Methanol entacetyliert, wie früher angegeben²; Ausb. 1,15 g (90%), Nadeln, Schmp. 129–131°, $[\alpha]_D^{20} - 17,8^\circ$ (c 2,87, Wasser), R_F 0,85.

Anal. Ber. für C₉H₂₀O₆S (256,3) : C 42,17; H 7,87. Gef. : C 42,21; H 7,84.

O-Acetyl-1-alkylsulfonyl-1-desoxy-aldose-alkyl-hemiacetal (3). — Zu einer Lösung von 10 mMol eines *O*-Acetyl-aldose-dialkyl-monothioacetals^{2,10} in 100 ml Eisessig gibt man in mehreren Anteilen 46 ml einer 5-proz. wäßrigen Kaliumpermanganat-Lösung, lässt anschließend 5 Min. stehen, entfärbt dann durch Zugabe von festem Natriumsulfit gießt in 300 ml Wasser und extrahiert dreimal mit je 50 ml Chloroform. Die vereinigten Extrakte werden mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und eingedampft. Den Rückstand kristallisiert man aus Methanol um. In Tabelle II sind Vertreter der Verbindungen aufgeführt.

1-Desoxy-1-(methylsulfonyl)-D-galaktose-methyl-hemiacetal (4a). — Man röhrt 2,42 g (5 mMol) 3a mit 100 ml 5M Bariummethanolat in Methanol bei 20°, bis Lösung eingetreten ist (etwa 2 Std.), lässt noch während 14 Std. bei 20° stehen, trägt dann unter Umschütteln bis zur neutralen Reaktion einen Kationenaustauscher (Wofatit F) ein, filtriert, engt auf 40 ml ein, fügt bis zur Trübung der Lösung Äther

TABELLE II
O-ACETYL-1-ALKYLSULFONYL-1-DEOXY-ALDOSE-ALKYL-HEMIACTALE (3), *O*-ACETYL-1-ALKYLSULFONYL-1-DEOXY-ALDITOLE (7)
 1-DEOXY-ALDITOLE (8)

Verbindung	Ausb. (%)	Kristallform	Schmp. (°)	Opt. Drehung		Formel	Mol. Gew.	Analyse				
				[α] _D ²⁰ (°)	Konz.							
								Berechnet	Gefunden	C		
								C	H	H		
Penta- <i>O</i> -acetyl-1-(methylsulfonyl)-1-deoxy-D-galaktose-methyl-hemiacetal (3a)	76	Blättchen	176-178	+36,7	3,75 ^a	$C_{18}H_{28}O_{13}S$	484,5	44,62	5,82	44,90		
Penta- <i>O</i> -acetyl-1-(ithylsulfonyl)-1-deoxy-D-galaktose-methyl-hemiacetal (3b)	85	Prismen	130-132	+32,1	1,98 ^a	$C_{19}H_{30}O_{13}S$	498,5	45,78	6,07	46,06		
Penta- <i>O</i> -acetyl-1-(methylsulfonyl)-1-deoxy-D-glucose-methyl-hemiacetal (3c)	84	Prismen	112-114 [°]	+41,7	2,35 ^a	$C_{18}H_{28}O_{13}S$	484,5	44,62	5,82	44,41		
Penta- <i>O</i> -acetyl-1-(methylsulfonyl)-1-deoxy-D-glucose-methyl-hemiacetal (3d)	84	Nadeln	124-126	-9,5	3,05 ^a	$C_{19}H_{30}O_{13}S$	498,5	45,78	6,07	46,03		
Tetra- <i>O</i> -acetyl-1-(methylsulfonyl)-1-deoxy-D-mannose-methyl-hemiacetal (3e)	87	Prismen	146-148	+9,5	2,51 ^a	$C_{18}H_{24}O_{11}S$	412,4	43,68	5,87	43,52		
Penta- <i>O</i> -acetyl-1-(ithylsulfonyl)-1-deoxy-D-arabinose-methyl-hemiacetal (3e)	63	Nadeln	171-173	+7,3	1,41 ^a	$C_{17}H_{26}O_{12}S$	454,5	44,92	5,77	45,00		
Penta- <i>O</i> -acetyl-1-(methylsulfonyl)-1-deoxy-D-galactitol (7a)	60	Blättchen	158-160	+7,4 [°]	2,43 ^a	$C_{18}H_{28}O_{12}S$	468,5	46,14	6,03	46,19		
Penta- <i>O</i> -acetyl-1-(ithylsulfonyl)-1-deoxy-D-galactitol (7b)	80	Rhomben	129-131	+5,8	3,97 ^a	$C_{19}H_{30}O_{12}S$	482,5	47,29	6,26	47,05		
Penta- <i>O</i> -acetyl-1-(propylsulfonyl)-1-deoxy-D-galactitol (7c)	72	Blättchen	94-95	+13,3	2,25 ^a	$C_{18}H_{28}O_{12}S$	468,5	46,14	6,03	46,07		
Tetra- <i>O</i> -acetyl-1-(methylsulfonyl)-1-deoxy-D-glucitol (7d)	66	Blättchen	132-133	+32,3	2,14 ^a	$C_{14}H_{22}O_{10}S$	382,4	43,97	5,80	43,81		
1-(Methylsulfonyl)-1-deoxy-D-glucitol (7e)	75	Blättchen	204-206	-9,3	1,74 ^b	$C_7H_{16}O_7S$	244,3	34,41	6,60	34,35		
1-(Äthylsulfonyl)-1-deoxy-D-galactitol (8b)	47	Pulver	155-157	-7,1	1,91 ^b	$C_8H_{18}O_7S$	258,3	37,20	7,02	36,96		
1-(1-Propylsulfonyl)-1-deoxy-D-galactitol (8c)	41	Blättchen	169-171	-8,7	1,98 ^b	$C_9H_{20}O_7S$	272,3	39,69	7,40	39,80		
1-(Methylsulfonyl)-1-deoxy-D-arabinitol (8d)	68	Blättchen	171-172	+17,4	0,78 ^b	$C_6H_{14}O_6S$	214,2	33,64	6,58	33,75		

Carbohydr. Res., 19 (1971) 71-79

^aIn Chloroform. ^bIn Wasser.

hinzu und läßt bei 0° auskristallisieren; Ausb. 0,88 g (64 %), Nadeln, Schmp. 115–116°, $[\alpha]_D^{20} + 47,3^\circ$ (nach 10 Min., c 2,26, Wasser), R_F 0,22.

Anal. Ber. für $C_8H_{18}O_8S$ (274,3): C 35,03; H 6,61. Gef.: C 35,10; H 6,68.

1-Desoxy-1-(äthylsulfonyl)-D-galactose-methyl-hemiacetal (4b). — Verbindung **3b** (2,49 g, 5 mMol) wurde in 70 ml absol. Methanol gelöst und mit 7,0 ml 0,05M Bariummethanolat in Methanol versetzt. Man läßt während 16 Stdn. bei 20° stehen und arbeitet auf, wie zuvor angegeben; Ausb. 0,92 g (64 %), Nadeln, Schmp. 87–89°, $[\alpha]_D^{20} + 48,4^\circ$ (nach 10 Min., c 1,57, Wasser), R_F 0,31.

Anal. Ber. für $C_9H_{20}O_8S$ (288,3): C 37,49; H 6,99. Gef.: C 37,24; H 7,22.

1-Desoxy-1-(methylsulfonyl)-D-glucose-methyl-hemiacetal (4c). — Man löst 2,42 g (5 mMol) **3c** in 60 ml Methanol, fügt 6,0 ml 0,05M Bariummethanolat in Methanol hinzu und bewahrt während 16 Stdn. bei 20° auf, wobei die Verbindung auskristallisiert; Ausb. 1,08 g (79 %), Nadeln, Schmp. 103–104°, $[\alpha]_D^{20} + 38,1^\circ$ (nach 10 Min., c 1,60, Wasser), R_F 0,23.

Anal. Ber. für $C_8H_{18}O_8S$ (274,3): C 35,03; H 6,61. Gef.: C 35,24; H 6,73.

1-Desoxy-1-(äthylsulfonyl)-D-mannose-methyl-hemiacetal (4d). — Zu einer Lösung von 2,49 g (5 mMol) **3d** in 30 ml Methanol gibt man 3,0 ml 0,05M Bariummethanolat in Methanol, läßt während 4 Stdn. bei 20° und anschließend 16 Stdn. bei 0° stehen, wobei ein Teil der Verbindung (0,35 g, 24 %) in Blättchen vom Schmp. 115° auskristallisiert. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Zugabe von Äther bis zur Trübung und Stehenlassen bei 0° 0,43 g (30 %) einer zweiten Kristallmodifikation vom Schmp. 123–125°; diese wandelt sich beim Umkristallisieren aus Methanol in die Modifikation vom Schmp. 115° um, $[\alpha]_D^{20} - 28,3^\circ$ (nach 10 Min., c 2,51, Wasser), R_F 0,36.

Anal. Ber. für $C_9H_{20}O_8S$ (288,3): C 37,49; H 6,99. Gef.: C 37,45; H 6,87.

1-Desoxy-1-methylsulfonyl-D-arabinose-methyl-hemiacetal (4e). — Verbindung **3e** (2,06 g, 5 mMol) wurde, wie oben zur Darstellung von **4b** angegeben, mit 50 ml Methanol und 5,0 ml 0,05 M Bariummethanolat behandelt. Nach dem Abfiltrieren des Kationenaustauschers gibt man zum Filtrat 60 ml Äther und läßt bei 0° stehen, wobei die Verbindung auskristallisiert; Ausb. 0,91 g (75 %), Nadeln, Schmp. 124–125°, $[\alpha]_D^{20} - 53,6^\circ$ (nach 10 Min., c 1,55, Wasser), R_F 0,31.

Anal. Ber. für $C_7H_{16}O_7S$ (244,3): C 34,42; H 6,60. Gef.: C 34,43; H 6,88.

Tetra-O-acetyl-1-methylthio-1-desoxy-D-arabinitol (6). — Man behandelt Tetra-O-acetyl-1-brom-1-desoxy-D-arabinose-methyl-thiohemiacetal² mit Lithiumaluminiumhydrid und arbeitet auf, wie früher beschrieben², Ausb. 1,41 g (40 %), Blättchen, Schmp. 73–74°, $[\alpha]_D^{20} + 46,4^\circ$ (c 3,05, Chloroform).

Anal. Ber. für $C_{14}H_{22}O_8S$ (350,4): C 47,98; H 6,33. Gef.: C 47,93; H 6,46.

Penta-O-acetyl-1-äthylthio-1-desoxy-D-glucitol (6). — Penta-O-acetyl-1-brom-1-desoxy-D-glucose-äthyl-thiohemiacetal² wird behandelt, wie früher angegeben²; Ausb. 1,98 g (45 %), Blättchen, Schmp. 80–81°, $[\alpha]_D^{20} + 17,4^\circ$ (c 2,00, Chloroform); Lit.⁶: Schmp. 82°.

1-Alkylsulfonyl-1-desoxy-alditol-acetate (7a–e). — Das 1-Alkylthio-1-desoxy-alditol-acetat² (10 mMol) wurde mit Kaliumpermanganat oxydiert, wie oben für die

Darstellung von **3** angegeben. Die Rohprodukte werden aus Methanol-Wasser umkristallisiert. Einzelne Vertreter werden in Tabelle II aufgeführt.

I-Alkylsulfonyl-I-desoxy-alditole (8a-c,e). — Man löst 5 mMol **7** in 180 ml Methanol (teilweise unter Erwärmen), gibt 20 ml 0,05M Bariummethanolat in Methanol hinzu, lässt während 16 Stdn. bei 20° stehen, neutralisiert mit 0,05M Schwefelsäure, schüttelt mit Aktivkohle, filtriert, dampft ein und kristallisiert den Rückstand aus Methanol um. In Tabelle II sind die einzelnen Vertreter aufgeführt.

LITERATUR

- 1 H. ZINNER UND R. HEINATZ, *J. prakt. Chem.*, 312 (1970) 561.
- 2 H. ZINNER, R. KLEESCHÄTZKY UND P. NEELS, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 1492.
- 3 HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, Bd. II, Stuttgart, 1953, Seite 360.
- 4 H. ZINNER, W. BOCK UND H.-P. KLÖCKING, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 1307.
- 5 J. J. FOX UND I. WEMPEN, *Advan. Carbohyd. Chem.*, 14 (1959) 336.
- 6 J. K. N. JONES UND D. L. MITCHELL, *Can. J. Chem.*, 36 (1958) 206; zit. nach *Chem. Abstr.*, 52 (1958) 10893.
- 7 W. MATTHIAS, *Naturwissenschaften*, 41 (1954) 17; 43 (1956) 351.
- 8 R. U. LEMIEUX UND H. F. BAUER, *Anal. Chem.*, 26 (1954) 920.
- 9 N. W. PIRIE, *Biochem. J.*, 30 (1936) 374.
- 10 F. WEYGAND, H. ZIEMANN UND H. J. BESTMANN, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 2534.

Carbohyd. Res., 19 (1971) 71-79