

HELMUT ZINNER, GERHARD REMBARZ und HANS-PETER KLÖCKING

Derivate der Zucker-mercaptale, VIII<sup>1)</sup>

## ISOPROPYLIDENVERBINDUNGEN DER D-ARABINOSE-MERCAPTALE

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 23. Juli 1957)

4.5- und 2.3-Isopropyliden- sowie 2.3;4.5-Diisopropyliden-D-arabinose-mercaptale werden dargestellt, die erstgenannten als 2.3-Diacetyl- und als 2.3-Dibenzoyl-4.5-isopropyliden-mercaptale charakterisiert. Daraus lassen sich die 2.3-Diacetyl- bzw. die 2.3-Dibenzoyl-D-arabinose gewinnen. Das 4.5-Isopropyliden-D-arabinose-diäthylmercaptal läßt sich über das 2.3-Dimethyl-4.5-isopropyliden-mercaptal in die 2.3-Dimethyl-D-arabinose überführen. Die Oxydation der Mercaptalderivate mit Bleitetraacetat wird untersucht.

Von S. B. BAKER<sup>2)</sup> wurde vor einigen Jahren das 4.5-Isopropyliden-D-arabinose-dibenzylmercaptal beschrieben, und K. GÄTZKI und T. REICHSTEIN<sup>3)</sup> stellten vom D-Arabinose-diäthylmercaptal eine 4.5-Mono- und eine 2.3;4.5-Diacetonverbindung her, ohne aber die Struktur der Verbindungen zu beweisen. Hier soll über Mono- und Diisopropylidenderivate der D-Arabinose-mercaptale berichtet werden, die wir für weitere Synthesen benötigten.

Allgemein bilden sich 4.5-Isopropyliden-D-arabinose-mercaptale (I) durch 5tägiges Rühren eines Mercaptals mit Aceton und wasserfreiem Kupfersulfat bei 25°; sie lassen sich mit Ausbeuten zwischen 40 und 70% d. Th. als gut kristallisierte Verbindungen isolieren. Wird die Reaktionsdauer verlängert, so bilden sich hauptsächlich Diisopropylidenverbindungen, die aber auf anderem Wege (siehe unten) besser darstellbar sind.

Wir versuchten, die Struktur der 4.5-Isopropyliden-arabinose-mercaptale (I) durch Oxydation mit Bleitetraacetat in Benzol zu beweisen, nachdem schon S. B. BAKER<sup>2)</sup> durch Oxydation des 4.5-Isopropyliden-arabinose-dibenzylmercaptals mit 1 Mol. Tetraacetat Isopropyliden-D-glycerinaldehyd erhalten hatte. Bei der analytischen Bestimmung mit überschüssigem Bleitetraacetat stellten wir jedoch fest, daß die 4.5-Isopropyliden-arabinose-mercaptale etwa 2 Moll. des Oxydationsmittels verbrauchen. Das ist zunächst überraschend; denn bei keiner der theoretisch möglichen Monoacetonverbindungen dürfte ein Verbrauch von 2 Moll. auftreten. Die 2.3- oder die 4.5-Isopropyliden-mercaptale müßten bei der Glykolspaltung 1 Mol. verbrauchen, die 2.4- oder 3.5-Isopropylidenderivate dürften vom Bleitetraacetat gar nicht angegriffen werden. Nur bei den 2.3-Isopropylidenverbindungen wäre unter den Oxydationsprodukten Formaldehyd zu erwarten; dieser ließ sich aber bei der Oxydation der Isopropyliden-mercaptale (I) nicht nachweisen. Dieser Befund schließt auch eine

<sup>1)</sup> VII. Mitteil.: H. ZINNER, G. REMBARZ, H.-W. LINKE und G. ULBRICHT, Chem. Ber. **90**, 1761 [1957].

<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. **74**, 827 [1952].

<sup>3)</sup> Helv. chim. Acta **21**, 914 [1938].

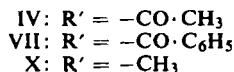
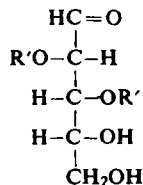
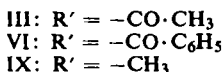
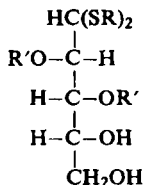
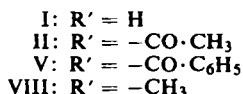
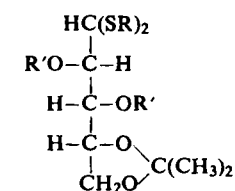
während der Oxydation evtl. eingetretene Abspaltung von Aceton aus den Isopropyliden-mercaptalen aus.

Die gefundenen Ergebnisse sind so zu deuten, daß zunächst durch 1 Mol. Tetraacetat eine Glykolspaltung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 unter Bildung von Isopropyliden-D-glycerinaldehyd<sup>2)</sup> eintritt und daß außerdem die Mercaptalgruppierung des Zuckers durch ein zweites Mol. Acetat oxydiert wird. Ein ähnliches Verhalten stellte S. B. BAKER<sup>2)</sup> beim 2.3-Dibenzoyl-D-arabinose-dibenzylmercaptal fest, wo auch 1 Mol. Tetraacetat eine Oxydation der Mercaptalgruppierung, ein zweites Mol. eine Glykolspaltung bewirkt.

Die Oxydation an der Mercaptalgruppierung scheint abhängig zu sein von der Art und von der Stellung der Substituenten in den Zucker-mercaptalen; bei der Oxydation von 5-Nitrobenzoyl- und von 2.3-Isopropyliden-D-arabinose-mercaptalen mit überschüssigem Tetraacetat (siehe unten) verbraucht die Mercaptalgruppierung kein Oxydationsmittel.

Die 4.5-Isopropyliden-D-arabinose-mercaptale (I) lassen sich mit Acetanhydrid und Pyridin zu den sirupösen 2.3-Diacetyl-4.5-isopropyliden-D-arabinose-mercaptalen (II) acetylieren, die nach einmaliger Destillation i. Hochvak. als reine Verbindungen gewonnen werden. In II ist der Acetonrest sehr locker gebunden, er kann durch Hydrolyse mit 80-proz. Essigsäure leicht abgespalten werden. So erhielten wir das sirupöse 2.3-Diacetyl-arabinose-diäthylmercaptal (III). Daraus gewinnt man durch Abspalten von Mercaptan mit Quecksilber(II)-chlorid in neutralem Medium und Aufarbeiten des Reaktionsgemisches mit Hilfe eines Ionenaustauschers<sup>4)</sup> die 2.3-Diacetyl-D-arabinose (IV), die nicht kristallisiert, aber durch mehrmaliges Umfällen annähernd rein erhalten wird.

Bei der Oxydation des 2.3-Diacetyl-D-arabinose-diäthylmercaptals (III) werden etwa 2 Moll. Tetraacetat verbraucht, dabei wird Formaldehyd gebildet. Da für eine Glykolspaltung nur ein Verbrauch von 1 Mol. möglich ist, muß auch hier das zweite Mol. des Tetraacetates durch eine Oxydation an der Mercaptalgruppierung verbraucht werden wie bei den oben erwähnten 4.5-Isopropyliden-mercaptalen (I).



Zur weiteren Charakterisierung der 4.5-Isopropyliden-mercaptale sollten diese in die 2.3-Dibenzoate (V) übergeführt werden. Mit Ausnahme des schon von S. B. BAKER<sup>2)</sup> dargestellten 2.3-Dibenzoyl-4.5-isopropyliden-D-arabinose-dibenzylmercap-

<sup>4)</sup> H. ZINNER, K. WESSELY, W. BOCK, K. RIECKHOFF, F. STRANDT und W. NIMMICH, Chem. Ber. 90, 500 [1957].

tals erhielten wir aber bei allen anderen Vertretern nur sirupöse Verbindungen, die sich nicht destillieren ließen und nur in zwei Fällen durch Umlösen rein erhalten wurden. Aus dem 2.3-Dibenzoyl-4.5-isopropyliden-D-arabinose-diäthylmercaptopal(V) gewinnt man durch Hydrolyse mit 80-proz. Essigsäure das 2.3-Dibenzoyl-D-arabinose-diäthylmercaptopal (VI) und daraus durch Abspalten von Mercaptan die 2.3-Dibenzoyl-D-arabinose (VII) als amorphes Pulver.

Die 4.5-Isopropyliden-mercaptopale (I) lassen sich nur schlecht zu den 2.3-Dimethyl-4.5-isopropyliden-arabinose-mercaptopalen (VIII) methylieren. Von mehreren ausprobierten Methylierungsmethoden lieferte die von R. KUHN und Mitarbb.<sup>5)</sup> angegebene (mit Methyljodid und Silberoxyd in Dimethylformamid) eine Dimethylverbindung (VIII), die richtige Analysenwerte ergab. Nach einer Reinigung durch Destillation i. Hochvak. beträgt die Ausbeute allerdings nur 20% d. Th. Durch Hydrolyse mit Essigsäure und anschließende Destillation i. Hochvak. kann VIII in das sirupöse, aber reine 2.3-Dimethyl-D-arabinose-diäthylmercaptopal (IX) übergeführt werden.

Von den methylierten Mercaptalderivaten VIII und IX können exakte Methoxylbestimmungen nach der Methode von F. VIEBÖCK und A. SCHWAPPACH<sup>6)</sup> nicht durchgeführt werden. Die Werte für Methoxyl liegen zu hoch. Schon Arabinose-dimethylmercaptopal oder Arabinose-diäthylmercaptopal ergeben in einem Blindversuch Methoxylwerte von 5–10%, obwohl sie kein Methoxyl enthalten. Um einen zuverlässigen Wert für Methoxyl zu erhalten, ist es notwendig, vor der Methoxylbestimmung Mercaptan aus den methylierten Mercaptalen abzuspalten. Auf diese Weise gelangt man, von IX ausgehend, zur 2.3-Dimethyl-D-arabinose (X), die einen Methoxylwert von 34,36% (Theorie 34,83%) ergibt, nachdem sie durch Destillation i. Hochvak. gereinigt wurde. Die Verbindung ist nicht analysenrein, sie zeigt einen etwas tieferen absoluten Betrag der spezif. Drehung ( $-99.3^\circ$  gegenüber  $+107^\circ$ ) als die entsprechende L-Verbindung, die von F. SMITH<sup>7)</sup> aus dem 5-Trityl-2.3-dimethyl-methyl-L-arabofuranosid durch Abspalten des Tritylrestes und anschließende Hydrolyse des 2.3-Dimethyl-methylfuranosids erhalten wurde.

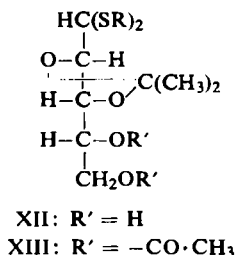
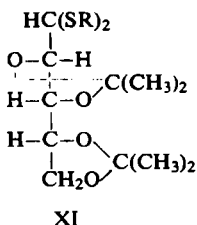
Beim Behandeln der Arabinose-mercaptopale mit Aceton bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure erhält man ein Gemisch von 4.5-Isopropyliden- und 2.3;4.5-Diisopropyliden-mercaptopalen (XI). Wenn man das in Aceton gelöste Gemisch 1 Sde. mit Diphosphorpentoxyd schüttelt, bilden sich nahezu quantitativ die Diisopropylidenverbindungen. Die nach dem Abfiltrieren der anorganischen Bestandteile erhaltene Lösung kann man selbst durch mehrtägiges Schütteln mit fein gepulvertem Natriumcarbonat nicht säurefrei bekommen. Setzt man der Lösung vor der Zugabe des Natriumcarbonats etwas Wasser zu, so findet die Neutralisation schnell statt. Dabei wird allerdings der in 4.5-Stellung haftende Acetonrest zum Teil abgespalten. Durch 24stdg. Schütteln mit Aceton und wasserfreiem Kupfersulfat läßt sich der Acetonrest wieder ankondensieren. Die so in guter Ausb. als schwach gelbliche Öle gewonnenen 2.3;4.5-Isopropyliden-D-arabinose-mercaptopale (XI) lassen sich i. Hochvak. unzersetzt destillieren.

<sup>5)</sup> R. KUHN, H. TRISCHMANN und I. LÖW, *Angew. Chem.* **67**, 32 [1955].

<sup>6)</sup> *Ber. dtsch. chem. Ges.* **63**, 2818 [1930].

<sup>7)</sup> *J. chem. Soc. [London]* **1939**, 753.

Aus den 2.3;4.5-Diisopropyliden-mercaptalen (XI) kann der Acetonrest in 4.5-Stellung durch einstündiges Erhitzen mit 80-proz. Essigsäure abgespalten werden; man gewinnt die 2.3-Isopropyliden-D-arabinose-mercaptale (XII) als gelbe, i. Hochvak. unzersetzt destillierbare Öle mit Ausbeuten von etwa 50% d. Th. Die Struktur der 2.3-Isopropyliden-mercaptale wird durch Oxydation mit überschüssigem Bleitetraacetat in Benzol bewiesen; die Verbindungen verbrauchen etwa 1 Mol. des Oxydationsmittels, dabei wird Formaldehyd gebildet. Eine Oxydation an der Mercaptalgruppierung findet hier, wie oben schon bemerkt, nicht statt. Mit der Struktur der 2.3-Isopropyliden-mercaptale ist auch die der oben genannten 2.3;4.5-Diisopropyliden-mercaptale erbracht.



Zur Charakterisierung werden die 2.3-Isopropyliden-mercaptale in die 2.3-Isopropyliden-4.5-diacetyl-D-arabinose-mercaptale (XIII) übergeführt, die nach einer Destillation i. Hochvak. als analysenreine Öle gewonnen werden.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### *Darstellung der 4.5-Isopropyliden-D-arabinose-mercaptale (I)*

Man rührt 0.02 Mol eines *D-Arabinose-mercaptals*, 10 g wasserfreies *Kupfersulfat* und 125 ccm trockenes *Aceton* 5 Tage bei 25°, filtriert das *Kupfersulfat* ab, wäscht es mit 50 ccm *Aceton* und dampft die vereinigten Filtrate i. Vak. bei 40° Badtemp. zu einem Sirup ein. Dieser wird in 25 ccm *Chloroform* gelöst, die Lösung mit Aktivkohle geschüttelt, durch ein Kieselgurfilter filtriert und dann wieder i. Vak. eingedampft. Man löst den Rückstand in etwa 20 ccm heißem *Benzin* (Sdp. 100–110°), läßt einige Zeit bei Zimmertemp. stehen, bis die Kristallisation beginnt, und kühlt auf –10° ab, um die Kristallisation zu vervollständigen. Nach nochmaligem Umkristallisieren erhält man reine Verbindungen in gut ausgeprägten Nadeln. Beim Umkristallisieren des Isopropyliden-diisobutylmercaptals muß die Lösung auf –25° abgekühlt und die auskristallisierte Substanz auch bei möglichst tiefer Temp. isoliert werden, da sie sich bei Zimmertemp. zum größten Teil wieder auflöst. Die Isopropyliden-derivate des Dibenzyl- und des Äthylen-mercaptals werden aus einem Gemisch von *Chloroform* und *Benzin* (1:5) umkristallisiert.

Die 4.5-Isopropyliden-arabinose-mercaptale sind sehr gut bis gut in allen üblichen organischen Lösungsmitteln löslich, sie sind etwas schwerer löslich in *Benzin*, unlöslich in *Wasser*. Die einzelnen Vertreter zeigt Tab. I.

Die Oxydation der 4.5-Isopropyliden-mercaptale wird mit einem Überschuß von Bleitetraacetat in *Benzol* bei 20° durchgeführt, das überschüssige Bleitetraacetat wie üblich nach Zugabe

von Kaliumjodid mit eingestellter Thiosulfatlösung zurücktitiert. Die einzelnen, in Tab. I aufgeführten Verbindungen verbrauchen zwischen 2.00 und 2.22 Moll. Tetraacetat.

Tab. 1. 4.5-Isopropyliden-D-arabinose-mercaptale

| Isopropyliden-<br>verbindung des | Ausb.<br>in % | Schmp. °C  | $[\alpha]_D^{20}$ in<br>Chloroform | Formel<br>Mol.-Gew.  | Analyse<br>C H                     |
|----------------------------------|---------------|------------|------------------------------------|--|------------------------------------|
| Diäthyl-<br>mercaptals           | 70            | 70 -- 72   | -68.9°<br>(c = 2.19)               | C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub><br>(296.4) | Ber. 48.63 8.16<br>Gef. 48.51 7.85 |
| Di-n-propyl-<br>mercaptals       | 42            | 66 -- 67   | -76.4°<br>(c = 2.07)               | C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub><br>(324.5) | Ber. 51.82 8.70<br>Gef. 51.52 8.50 |
| Diisopropyl-<br>mercaptals       | 49            | 53 -- 54   | -52.9°<br>(c = 2.17)               | C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub><br>(324.5) | Ber. 51.82 8.70<br>Gef. 52.08 8.43 |
| Di-n-butyl-<br>mercaptals        | 50            | 62 -- 63   | -82.8°<br>(c = 3.12)               | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub><br>(352.5) | Ber. 54.51 9.15<br>Gef. 54.81 8.87 |
| Diisobutyl-<br>mercaptals        | 41            | 56 -- 57   | -83.4°<br>(c = 2.18)               | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub><br>(352.5) | Ber. 54.51 9.15<br>Gef. 54.51 9.03 |
| Äthylen-<br>mercaptals           | 61            | 115 -- 116 | -15.5°<br>(c = 2.07)               | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub><br>(266.4) | Ber. 45.08 6.81<br>Gef. 45.35 6.66 |

### Darstellung der 2.3-Diacetyl-4.5-isopropyliden-D-arabinose-mercaptale (II)

0.01 Mol eines 4.5-Isopropyliden-D-arabinose-mercaptals wird mit 3.0 ccm Acetanhydrid und 10 ccm Pyridin 16 Std. bei 20° acetyliert. Dann gießt man in 150 ccm Wasser, nimmt den dabei ausfallenden Sirup in 30 ccm Chloroform auf, schüttelt die Lösung je zweimal mit einer kalten Kaliumhydrogensulfat- und mit einer Natriumhydrogencarbonatlösung und schließlich mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und dampft die Chloroformlösung i. Vak. zu einem Sirup ein, der bei 10<sup>-4</sup> Torr und einer Badtemp. von 115–125° destilliert wird. Man gewinnt reine Verbindungen als farblose, klare Sirupe, die gut löslich sind in Pyridin, Aceton, Chloroform, löslich in Benzol, Essigester und Äther, schwer löslich in Alkoholen und Benzin, unlöslich in Wasser. Die einzelnen Vertreter zeigt Tab. 2.

Das 2.3-Diacetyl-4.5-isopropyliden-D-arabinose-äthylenmercaptal fällt auch zunächst beim Eingießen in 150 ccm Wasser als Sirup aus, der aber nach kurzer Zeit kristallisiert. Man kristallisiert zweimal aus Petroläther (Sdp. 60–70°) um und erhält Nadeln vom Schmp. 80–81°.

Tab. 2. 2.3-Diacetyl-4.5-isopropyliden-D-arabinose-mercaptale

| Diacetyl-isopro-<br>pyliden-Verb. des | Ausb.<br>in % | $n_D^{20}$       | $[\alpha]_D^{20}$ in<br>Chloroform | Formel<br>Mol.-Gew.  | Analyse<br>C H                     |
|---------------------------------------|---------------|------------------|------------------------------------|--|------------------------------------|
| Diäthyl-<br>mercaptals                | 82            | 1.4899           | +28.2°<br>(c = 1.19)               | C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub><br>(380.5) | Ber. 50.50 7.42<br>Gef. 50.44 7.38 |
| Di-n-propyl-<br>mercaptals            | 73            | 1.4869           | +22.6°<br>(c = 1.53)               | C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub><br>(408.6) | Ber. 52.91 7.89<br>Gef. 52.67 7.87 |
| Di-n-butyl-<br>mercaptals             | 66            | 1.4833           | +17.4°<br>(c = 1.20)               | C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub><br>(436.6) | Ber. 55.02 8.31<br>Gef. 55.35 8.42 |
| Diisobutyl-<br>mercaptals             | 76            | 1.4829           | +21.9°<br>(c = 1.46)               | C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub><br>(436.6) | Ber. 55.02 8.31<br>Gef. 55.03 8.36 |
| Äthylen-<br>mercaptals                | 80            | Schmp.<br>80–81° | +31.3°<br>(c = 1.62)               | C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub><br>(350.5) | Ber. 47.97 6.33<br>Gef. 47.97 6.20 |

### Darstellung der 2,3-Diacetyl-D-arabinose

a) 2,3-Diacetyl-D-arabinose-diäthylmercaptal (III): 3.8 g (0.01 Mol) 2,3-Diacetyl-4,5-isopropyliden-D-arabinose-diäthylmercaptal werden mit 80 ccm 80-proz. Essigsäure 1 Stde. im siedenden Wasserbad erhitzt. Dann engt man i. Vak. zu einem Sirup ein, nimmt in 100 ccm Chloroform auf, filtriert und wäscht die Chloroformlösung mit einer Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser und engt i. Vak. zu einem Sirup ein, der dann bei  $10^{-4}$  Torr und  $135-140^\circ$  Badtemp. destilliert wird. Man erhält nach zweimaliger fraktionierter Destillation, wobei Vor- und Endlauf verworfen werden, 2.4 g (70% d. Th.) eines farblosen Sirups mit  $n_D^{20}$ : 1.5050 und  $[\alpha]_D^{17}$ :  $-27.3^\circ$  ( $c = 1.23$ , in Chloroform).

$C_{13}H_{24}O_6S_2$  (340.5) Ber. C 45.86 H 7.11 Gef. C 45.98 H 7.07

b) 2,3-Diacetyl-D-arabinose (IV): 3.4 g III werden mit 80 ccm Aceton, 6 ccm Wasser, 8.0 g gelbem Quecksilberoxyd und 6 g Quecksilber(II)-chlorid behandelt, wie es kürzlich für die Darstellung der 5-Acetyl-D-arabinose beschrieben wurde<sup>8)</sup>. Das sirupöse Rohprodukt wird gereinigt, indem man es in wenig Methanol auflöst, die ungelösten Anteile abfiltriert, das Filtrat eindampft, den zurückbleibenden Sirup in 25 ccm Aceton aufnimmt, die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Äther versetzt, mit Aktivkohle schüttelt, filtriert und aus dem Filtrat die Substanz schließlich mit Petroläther (Sdp.  $30-40^\circ$ ) ausfällt. Diese Reinigung wird wiederholt. Man erhält nach dem Trocknen i. Vak. über  $P_2O_5$  und Paraffin 0.8 g (35% d. Th.) eines fast farblosen Sirups mit  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-11.8^\circ$  (nach 5 Min.)  $\rightarrow -13.8^\circ$  (nach 24 Stdn.,  $c = 2.25$ , in Methanol).

$C_9H_{14}O_7$  (234.2) Ber. C 46.15 H 6.03 Gef. C 46.47 H 6.44

### Darstellung der 2,3-Dibenzoyl-4,5-isopropyliden-D-arabinose-mercaptale (V)

1. 2,3-Dibenzoyl-4,5-isopropyliden-D-arabinose-diäthylmercaptal: 1.48 g (0.005 Mol) 4,5-Isopropyliden-D-arabinose-diäthylmercaptal werden mit 1.5 g Benzoylchlorid benzoyleiert, wie kürzlich für die Darstellung der Tetrabenzoyl-pentose-mercaptale<sup>4)</sup> beschrieben wurde. Den beim Eingießen in 250 ccm Wasser ausfallenden Sirup nimmt man in 100 ccm Chloroform auf, schüttelt mit einer Kaliumhydrogensulfat-, einer Natriumhydrogencarbonatlösung und schließlich mit Wasser, dampft das Chloroform ab und kocht den zurückbleibenden Sirup 20 Min. in Äthanol mit Aktivkohle. Nach dem Filtrieren durch ein Kieselgurfilter, Eindampfen der Lösung und Trocknen des Rückstandes über  $P_2O_5$  i. Vak. gewinnt man 2.32 g (92% d. Th.) eines gelblichen Sirups,  $n_D^{20}$ : 1.5491,  $[\alpha]_D^{18}$ :  $+50.7^\circ$  ( $c = 1.39$ , in Chloroform).

$C_{26}H_{32}O_6S_2$  (504.7) Ber. C 61.87 H 6.39 Gef. C 61.66 H 6.47

2. 2,3-Dibenzoyl-4,5-isopropyliden-D-arabinose-di-n-butylmercaptal: Aus 1.76 g (0.005 Mol) 4,5-Isopropyliden-di-n-butylmercaptal gewinnt man, wie zuvor beschrieben, 2.65 g (94% d. Th.) eines gelblichen Sirups,  $n_D^{20}$ : 1.5391,  $[\alpha]_D^{18}$ :  $+56.8^\circ$  ( $c = 1.14$ , in Chloroform).

$C_{30}H_{40}O_6S_2$  (560.8) Ber. C 64.25 H 7.19 Gef. C 64.49 H 6.90

### Darstellung der 2,3-Dibenzoyl-D-arabinose

a) 2,3-Dibenzoyl-D-arabinose-diäthylmercaptal (VI): 5.0 g (0.01 Mol) 2,3-Dibenzoyl-4,5-isopropyliden-D-arabinose-diäthylmercaptal werden behandelt, wie bei der Darstellung des Diacetyl-arabinose-mercaptals beschrieben. Das sirupöse Rohprodukt wird jedoch in 250 ccm Äthanol 20 Min. mit Aktivkohle gekocht; dann filtriert man durch ein Kieselgurfilter, engt das Filtrat i. Vak. ein und trocknet den zurückbleibenden Sirup i. Vak. über  $P_2O_5$ . Ausb. 4.25 g (91% d. Th.),  $n_D^{20}$ : 1.5578,  $[\alpha]_D^{17}$ :  $+56.7^\circ$  ( $c = 1.25$ , in Chloroform).

$C_{23}H_{28}O_6S_2$  (464.6) Ber. C 59.46 H 6.07 Gef. C 59.18 H 5.86

<sup>8)</sup> H. ZINNER und K. WESSELY, Chem. Ber. **90**, 516 [1957].

b) *2,3-Dibenzoyl-D-arabinose (VII)*: 4.65 g *VI* werden behandelt, wie es bei der Darstellung der 5-Trityl-D-lyxose beschrieben wurde<sup>9)</sup>. Man gewinnt 1.1 g (30% d. Th.) farbloses, amorphes Pulver.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-85.9^\circ$  (nach 5 Min.)  $\rightarrow -88.4^\circ$  (nach 24 Stdn.,  $c = 2.25$ , in Chloroform).

$C_{19}H_{18}O_7$  (358.3) Ber. C 63.68 H 5.06 Gef. C 64.02 H 5.04

#### Darstellung der 2,3-Dimethyl-D-arabinose

a) *2,3-Dimethyl-4,5-isopropyliden-D-arabinose-diäthylmercaptopal (VIII)*: Man methyliert 9.88 g ( $1/30$  Mol) *4,5-Isopropyliden-D-arabinose-diäthylmercaptopal* in 120 ccm Dimethylformamid mit 13.0 ccm Methyljodid und 12.0 g Silberoxyd und arbeitet auf, wie es von R. KUHN und Mitarbb.<sup>5)</sup> angegeben ist. Das dabei erhaltene, sirupöse Rohprodukt wird durch zweimaliges Destillieren bei  $10^{-4}$  Torr und  $105-115^\circ$  Badtemp. gereinigt. Ausb. 2.2 g (20% d. Th.), gelblicher Sirup,  $n_D^{20}$ : 1.4901,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+35.6^\circ$  ( $c = 0.82$ , in Chloroform). Beim Nachmethylieren der Verbindung mit Natrium und Methyljodid<sup>10)</sup> ändern sich Brechungsindex und spezif. Drehung der Verbindung nicht mehr.

$C_{14}H_{28}O_4S_2$  (324.5) Ber. C 51.82 H 8.70 Gef. C 51.71 H 8.33

b) *2,3-Dimethyl-D-arabinose-diäthylmercaptopal (IX)*: 6.48 g (0.02 Mol) *VIII* werden mit 80 ccm 80-proz. Essigsäure 1 Stde. auf  $80^\circ$  erhitzt. Man arbeitet auf, wie oben bei der Darstellung des Diacetyl-arabinose-diäthylmercaptopals beschrieben. Der rohe Sirup wird zweimal bei  $10^{-4}$  Torr und  $140-150^\circ$  Badtemp. destilliert, wobei die Vor- und die Nachläufe verworfen werden. Ausb. 1.26 g (22% d. Th.), farbloser Sirup,  $n_D^{20}$ : 1.5090,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+10.1^\circ$  ( $c = 1.34$ , in Chloroform).

$C_{11}H_{24}O_4S_2$  (284.4) Ber. C 46.45 H 8.51 Gef. C 46.32 H 8.32

c) *2,3-Dimethyl-D-arabinose (X)*: 2.84 g *IX* oder 3.24 g *VIII* werden in 60 ccm Aceton mit 6 ccm Wasser und 6 g Quecksilber(II)-chlorid 5 Stdn. bei  $50^\circ$  gerührt. Dann neutralisiert man durch Zugabe von Quecksilberoxyd und arbeitet auf, wie es für die Darstellung der 5-Acetyl-arabinose beschrieben wurde<sup>8)</sup>. Das sirupöse Rohprodukt wird bei  $10^{-4}$  Torr und  $105-115^\circ$  Badtemp. destilliert. Ausb. 0.61 g (34% d. Th.), farbloser Sirup,  $n_D^{20}$ : 1.4780,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-83.6^\circ$  (nach 5 Min.)  $\rightarrow -99.3^\circ$  (nach 24 Stdn.,  $c = 0.49$ , in Wasser). Die Verbindung ist nicht analysenrein. Für die entsprechende L-Verbindung wird angegeben<sup>7)</sup>:  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+86.4^\circ$   $\rightarrow +107^\circ$  ( $c = 1$ , in Wasser).

$C_7H_{14}O_5$  (178.2) Ber. C 47.18 H 7.92  $OCH_3$  34.83 Gef. C 47.91 H 8.40  $OCH_3$  34.36

#### Darstellung der 2,3;4,5-Diisopropyliden-D-arabinose-mercaptopale (XI)

10 g eines *D-Arabinose-mercaptopals* werden in 100 ccm wasserfreies Aceton eingetragen, dem zuvor unter Eiskühlung 3 ccm konz. Schwefelsäure zugesetzt worden sind. Man läßt 16 Stdn. bei etwa  $20^\circ$  stehen, gibt dann unter Kühlen und Schütteln 5 g  $P_2O_5$  hinzu, schüttelt 1 Stde. bei  $20^\circ$ , filtriert und wäscht mit 20 ccm Aceton nach. Die vereinigten Filtrate werden mit 2 ccm Wasser versetzt und durch Rühren mit fein gepulvertem, wasserfreiem Natriumcarbonat entsäuert. Die Salze werden abfiltriert, mit Aceton nachgewaschen, die vereinigten Filtrate mit 5 g wasserfreiem Kupfersulfat 24 Stdn. bei  $20^\circ$  geschüttelt. Dann filtriert man das Kupfersulfat ab, engt das Filtrat i. Vak. ein und destilliert i. Hochvak. Der Vorlauf wird verworfen, die Hauptmenge destilliert bei  $10^{-4}$  Torr und  $95-105^\circ$  Badtemp. als schwach gelbliches Öl über. Die Verbindungen sind in allen organischen Lösungsmitteln gut löslich, sie sind unlöslich in Wasser. Tab. 3 zeigt die einzelnen Vertreter.

<sup>9)</sup> H. ZINNER, H. BRANDNER und G. REMBARZ, Chem. Ber. **89**, 811 [1956].

<sup>10)</sup> K. FREUDENBERG und K. SMEYKAL, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 100 [1926].

Tab. 3. 2,3;4,5-Diisopropyliden-D-arabinose-mercaptale

| Diisopropyliden-<br>verbindung des | Ausb.<br>in % | $n_D^{25}$ | $[\alpha]_D^{25}$ in<br>Methanol | Formel<br>Mol.-Gew.             | Analyse<br>C H                     |
|------------------------------------|---------------|------------|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| Äthylen-<br>mercaptals             | 75            | 1.5128     | +47.6°<br>( $c = 4.00$ )         | $C_{13}H_{22}O_4S_2$<br>(306.4) | Ber. 50.95 7.24<br>Gef. 50.63 7.12 |
| Dimethyl-<br>mercaptals            | 72            | 1.4987     | +61.5°<br>( $c = 3.64$ )         | $C_{13}H_{24}O_4S_2$<br>(308.5) | Ber. 50.61 7.84<br>Gef. 50.31 8.07 |
| Diäthyl-<br>mercaptals             | 84            | 1.4902     | +86.0°<br>( $c = 3.53$ )         | $C_{15}H_{28}O_4S_2$<br>(336.5) | Ber. 53.54 8.39<br>Gef. 53.76 8.17 |
| Di-n-propyl-<br>mercaptals         | 65            | 1.4873     | +85.5°<br>( $c = 3.20$ )         | $C_{17}H_{32}O_4S_2$<br>(364.6) | Ber. 56.00 8.85<br>Gef. 56.07 8.70 |
| Diisopropyl-<br>mercaptals         | 83            | 1.4849     | +94.5°<br>( $c = 2.71$ )         | $C_{17}H_{32}O_4S_2$<br>(364.6) | Ber. 56.00 8.85<br>Gef. 55.87 9.06 |
| Di-n-butyl-<br>mercaptals          | 76            | 1.4850     | +83.6°<br>( $c = 3.29$ )         | $C_{19}H_{36}O_4S_2$<br>(392.6) | Ber. 58.12 9.24<br>Gef. 58.28 9.28 |

*Darstellung der 2,3-Isopropyliden-D-arabinose-mercaptale (XII)*

5 g eines 2,3;4,5-Diisopropyliden-D-arabinose-mercaptals werden mit 25 ccm 80-proz. Essigsäure im Wasserbad 2 Stdn. auf 65° erwärmt. Dann dampft man bei 12 Torr ein und schüttelt den Rückstand, der aus einem Gemisch von 2,3-Isopropyliden-mercaptale und Mercaptal besteht, mit 50 ccm kaltem Chloroform. Man filtriert vom ungelösten Mercaptal ab, schüttelt das Filtrat mit Natriumcarbonatlösung und mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird in einem Gemisch von 3 ccm Chloroform in 30 ccm Benzin (Sdp. 100–110°) gelöst und 16 Stdn. bei –15° stengelassen. Dabei kristallisiert das restliche Mercaptal aus. Es wird abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der zurückbleibende Sirup bei 10<sup>-4</sup> Torr destilliert. Die ersten Anteile, die noch Diisopropyliden-mercaptale enthalten, werden verworfen; die Hauptfraktion, die bei 130–140° Badtemp. übergeht, wird aufgefangen. Die Verbindungen sind dicke, gelbe Öle; die einzelnen Vertreter zeigt Tab. 4.

Tab. 4. 2,3-Isopropyliden-D-arabinose-mercaptale

| Isopropyliden-<br>verbindung des | Ausb.<br>in % | $n_D^{25}$ | $[\alpha]_D^{25}$ in<br>Methanol | Formel<br>Mol.-Gew.             | Analyse<br>C H                     |
|----------------------------------|---------------|------------|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| Äthylen-<br>mercaptals           | 45            | 1.5459     | +56.7°<br>( $c = 3.24$ )         | $C_{10}H_{18}O_4S_2$<br>(266.4) | Ber. 45.08 6.81<br>Gef. 45.16 6.49 |
| Dimethyl-<br>mercaptals          | 57            | 1.5289     | +82.2°<br>( $c = 2.91$ )         | $C_{10}H_{20}O_4S_2$<br>(268.4) | Ber. 44.74 7.51<br>Gef. 44.60 7.37 |
| Diäthyl-<br>mercaptals           | 58            | 1.5172     | +93.8°<br>( $c = 4.17$ )         | $C_{12}H_{24}O_4S_2$<br>(296.4) | Ber. 48.63 8.16<br>Gef. 48.39 8.22 |
| Di-n-propyl-<br>mercaptals       | 70            | 1.5100     | +96.4°<br>( $c = 4.36$ )         | $C_{14}H_{28}O_4S_2$<br>(324.5) | Ber. 51.82 8.70<br>Gef. 51.74 8.39 |
| Diisopropyl-<br>mercaptals       | 34            | 1.5056     | +96.0°<br>( $c = 2.65$ )         | $C_{14}H_{28}O_4S_2$<br>(324.5) | Ber. 51.82 8.70<br>Gef. 51.75 8.66 |
| Di-n-butyl-<br>mercaptals        | 44            | 1.5052     | +85.5°<br>( $c = 2.50$ )         | $C_{16}H_{32}O_4S_2$<br>(352.5) | Ber. 54.51 9.15<br>Gef. 54.71 9.31 |

Die Oxydation der in Tab. 4 aufgeführten Verbindungen mit Bleitetraacetat wird durchgeführt, wie oben für die isomeren 4,5-Isopropyliden-mercaptale angegeben. Die einzelnen Verbindungen verbrauchen zwischen 1.06 und 1.17 Moll. Tetraacetat.



*Darstellung der 2.3-Isopropyliden-4.5-diacetyl-D-arabinose-mercaptale (XIII)*

0.01 Mol eines 2.3-Isopropyliden-D-arabinose-mercaptals wird acetyliert, wie oben für die Darstellung von II beschrieben; auch die Aufarbeitung und Destillation erfolgt ganz analog. Die einzelnen Vertreter zeigt Tab. 5.

Tab. 5. 2.3-Isopropyliden-4.5-diacetyl-D-arabinose-mercaptale

| Isopropyliden-di-<br>acetyl-Verb. des | Ausb.<br>in % | $n_D^{20}$ | $[\alpha]_D^{20}$ in<br>Chloroform | Formel<br>Mol.-Gew.             | Analyse<br>C             | H            |
|---------------------------------------|---------------|------------|------------------------------------|---------------------------------|--------------------------|--------------|
| Dimethyl-<br>mercaptals               | 82            | 1.4950     | + 61.2°<br>( $c = 1.17$ )          | $C_{14}H_{24}O_6S_2$<br>(352.5) | Ber. 47.70<br>Gef. 47.60 | 6.86<br>6.77 |
| Diäthyl-<br>mercaptals                | 75            | 1.4901     | + 52.9°<br>( $c = 0.84$ )          | $C_{16}H_{28}O_6S_2$<br>(380.5) | Ber. 50.50<br>Gef. 50.19 | 7.42<br>7.45 |
| Di-n-propyl-<br>mercaptals            | 80            | 1.4866     | + 63.9°<br>( $c = 1.32$ )          | $C_{18}H_{32}O_6S_2$<br>(408.6) | Ber. 52.91<br>Gef. 53.09 | 7.89<br>7.92 |
| Diisopropyl-<br>mercaptals            | 74            | 1.4860     | + 82.1°<br>( $c = 1.36$ )          | $C_{18}H_{32}O_6S_2$<br>(408.6) | Ber. 52.91<br>Gef. 53.16 | 7.89<br>7.92 |
| Di-n-butyl-<br>mercaptals             | 78            | 1.4835     | + 58.3°<br>( $c = 1.61$ )          | $C_{20}H_{36}O_6S_2$<br>(436.6) | Ber. 55.02<br>Gef. 55.08 | 8.31<br>7.98 |

HELMUT ZINNER, HORST NIMZ und HARRY VENNER

Derivate der Zucker-mercaptale, IX<sup>1)</sup>

DARSTELLUNG DER 3.4.5-TRIACETYL-2-DESOXY-*al*-D-RIBOSE

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock und dem Institut für Mikrobiologie und Experimentelle Therapie Jena der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

(Eingegangen am 23. August 1957)

Mercaptale der 2-Desoxy-D-ribose werden dargestellt und in 3.4.5-Triacetyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptale übergeführt. Daraus wird durch Abspalten von Mercaptan mit Quecksilber(II)-chlorid die 3.4.5-Triacetyl-2-desoxy-*al*-D-ribose gewonnen.

Von den Acetaten der 2-Desoxy-D-ribose ist bisher nur die Triacetyl-2-desoxy-D-ribopyranose bekannt, die R. ALLERTON und W. G. OVEREND<sup>2)</sup> durch Acetylieren der 2-Desoxy-ribose mit Acetanhydrid und Pyridin erhielten. Hier soll über die Synthese der Triacetyl-2-desoxy-*al*-D-ribose aus den 2-Desoxy-D-ribose-mercaptalen berichtet werden.

Das kristallisierte 2-Desoxy-D-ribose-dibenzylmercaptal<sup>3)</sup> ist bereits durch Mercapto-lyse der Desoxyribonucleinsäure dargestellt worden<sup>4)</sup>. Am besten lassen sich die

<sup>1)</sup> VIII. Mittel.: H. ZINNER, G. REMBARZ und H.-P. KLÖCKING, Chem. Ber. **90**, 2688 [1957], vorstehend.

<sup>2)</sup> J. chem. Soc. [London] **1951**, 1483. <sup>3)</sup> P. W. KENT, Nature [London] **166**, 442 [1950].

<sup>4)</sup> Von der 2-Desoxy-L-ribose stellten R. E. DERIAZ, W. G. OVEREND, M. STACEY, E. G. TEECE und L. F. WIGGINS (J. chem. Soc. [London] **1949**, 1879) das sirupöse Diäthylmercaptal und das kristalline Dibenzylmercaptal dar.