

HELMUT ZINNER, AXEL KOINE und HORST NIMZ

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

**Alkylthio- $\alpha$ -D-ribofuranoside und ihre Überführung in die  
Acetobrom-D-ribofuranose**

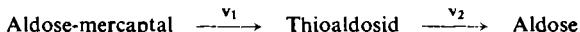
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 28. Juni 1960)

*Herrn Professor Dr. Wilhelm Treibs zum 70. Geburtstage gewidmet*

Die Acetobrom-D-ribofuranose läßt sich in guter Ausbeute aus D-Ribose-mercaptalen über die Alkylthio- $\alpha$ -D-ribofuranoside synthetisieren. Alkylthio- $\alpha$ -L-arabopyranoside und Alkylthio- $\beta$ -D-xylopyranoside werden aus zugehörigen Acetobrom-pentosen dargestellt.

Im Jahre 1916 stellten W. SCHNEIDER und J. SEPP<sup>2)</sup> fest, daß sich D-Glucose-diäthylmercaptal mit Quecksilber(II)-chlorid in wäßr. Lösung stufenweise spalten läßt. Durch Behandeln von 1 Mol. Mercaptal mit 1 Mol. Quecksilber(II)-chlorid und Neutralisation der entstehenden Salzsäure mit Natronlauge erhielten sie Äthylthio- $\alpha$ -D-glucofuranosid. Dieses wird durch ein weiteres Mol. Quecksilber(II)-chlorid bei Gegenwart von Wasser zu D-Glucose gespalten. Das Verfahren zur Darstellung der Thioglucoaside wurde von E. PACSU und Mitarbb.<sup>3)</sup> modifiziert, indem sie nur  $1/2$  Mol. Quecksilber(II)-chlorid einsetzen und als Säureacceptor 1 Mol. Quecksilberoxyd zufügten.



Man wird allgemein die Thioaldoside durch Mercaptalspaltung nur in den Fällen mit guter Ausbeute darstellen können, wo die Reaktionsgeschwindigkeit  $v_1$  wesentlich größer ist als  $v_2$ . Ist  $v_1$  nur wenig größer als  $v_2$ , so entsteht neben dem Thioaldosid verhältnismäßig viel Aldose, außerdem wird etwas Aldose-mercaptal unumgesetzt bleiben, da ja nur eine begrenzte Menge Quecksilber(II)-chlorid eingesetzt wird. Wird  $v_2$  größer als  $v_1$ , läßt sich das Thioaldosid nicht isolieren; man erhält zur Hälfte eine Spaltung des Mercaptals zur Aldose, die andere Hälfte des Mercaptals bleibt unangegriffen zurück.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten  $v_1$  und  $v_2$  sind sehr stark von der Konfiguration der den Mercaptalen zugrunde liegenden Aldosen abhängig. Die Spaltung der Glucose-mercaptale ( $v_1$  viel größer als  $v_2$ ) liefert Thioglucoaside<sup>2,3)</sup> in guten Ausbeuten. Die Darstellung von Thiogalaktosiden aus Galaktose-mercaptalen wurde lange Zeit vergeblich versucht, weil  $v_1$  nur wenig größer ist als  $v_2$ . Erst kürzlich ist es gelungen, Äthylthio- $\alpha$ -D-galaktofuranosid in geringer Ausbeute zu gewinnen<sup>4)</sup>. Weitere er-

<sup>1)</sup> XXI. Mitteil.: H. ZINNER und C.-G. DÄSSLER, Chem. Ber. 93, 1597 [1960].

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 2054 [1916].

<sup>3)</sup> J. W. GREEN und E. PACSU, J. Amer. chem. Soc. 59, 1205 [1937]; E. PACSU und E. J. WILSON, ebenda 61, 1450 [1939].

<sup>4)</sup> M. L. WOLFROM, Z. YOSIZAWA und B. O. JULIANO, J. org. Chemistry 24, 1529 [1959].

folgreiche Thioaldosid-Synthesen aus einfachen Aldose-mercaptalen sind bisher nicht bekannt; nur einige Mercaptalderivate wurden in Thioglykoside übergeführt<sup>5-7)</sup>. Wir untersuchten die Spaltung der D-Mannose-, D-Xylose-, D-Lyxose- und D-Ribose-mercaptale mit 1/2 Mol. Quecksilber(II)-chlorid bei Gegenwart von 1 Mol. Quecksilberoxyd in wäßr. Lösung. Die nach der Spaltung auftretenden Verbindungen wurden papierchromatographisch mit einem Lösungsmittelgemisch n-Butanol/Äthanol/Wasser (5:1:4) auf Papier von Schleicher & Schüll 2043 b mgl untersucht. Mit natriumcarbonatalkalischer Perjodat-Permanganat-Lösung<sup>8)</sup> lassen sich alle drei in Frage kommenden Verbindungen, Mercaptal, Thioaldosid und Aldose, auf dem Chromatogramm sichtbar machen. Die Untersuchungen ergaben folgendes Bild: D-Mannose- und D-Xylose-mercaptale liefern ein Gemisch von Aldose und nicht umgesetztem Mercaptal. Nach der Spaltung des D-Lyxose-diäthylmercaptals lässt sich neben freier D-Lyxose und unumgesetztem Mercaptal papierchromatographisch eine dritte Komponente ( $R_{\text{Lyxose}}$  1.94) nachweisen, die wahrscheinlich Äthylthio-D-lykosid ist. Die Verbindung entsteht aber nur in sehr geringer Menge und kann wegen ungünstiger Löslichkeitsverhältnisse präparativ nicht gefaßt werden. Die D-Ribose-mercaptale (I) setzen sich außerordentlich glatt unter Bildung von Alkylthio- $\alpha$ -D-ribofuranosiden (II) um. In diesen lässt sich freie D-Ribose nur in Spuren als Verunreinigung nachweisen.

Das Äthylthio- und das n-Propylthio- $\alpha$ -D-ribofuranosid lassen sich in einer Ausbeute von etwa 70% d. Th. als gut kristallisierte Verbindungen gewinnen und sind für weitere Umsetzungen zu empfehlen. Ersteres bildet beim Umkristallisieren aus wäßr. Äthanol ein Hemihydrat. Das Methylthio- und Isopropylthio-D-ribofuranosid erhält man als wachsartige Kristallmassen, die sich nicht umkristallisieren lassen. Nach Destillation i. Hochvak. werden sie aber rein gewonnen.

Die Alkylthio-D-riboside zeigen eine starke Drehung nach rechts; es ist daher anzunehmen, daß sie der  $\alpha$ -Reihe angehören. Die Furanose-Struktur des Äthylthio- $\alpha$ -D-ribosids konnten wir durch eine übersichtliche Synthese aus dem 5-Benzoyl-D-ribose-diäthylmercaptal (III) beweisen. Zunächst wird III durch Behandeln mit 1 Mol. Quecksilber(II)-chlorid in Aceton bei Gegenwart von Cadmiumcarbonat in das 5-Benzoyl-äthylthio- $\alpha$ -D-ribofuranosid (IV) übergeführt, welches dann mit Natrium-methylat in Methanol das Äthylthio- $\alpha$ -D-ribofuranosid (II) ergibt. Ein weiterer Beweis für die Furanose-Struktur der Alkylthio-D-riboside ist auch die unten beschriebene Überführung in die bekannte Tetraacetyl- $\beta$ -D-ribofuranose (VII).

Die Alkylthio- $\alpha$ -D-ribofuranoside (II) lassen sich zu 2.3.5-Triacetyl-alkylthio- $\alpha$ -D-ribofuranosiden (V) acetylieren, von denen man das Äthylthio- und das n-Propylthio-ribosid-triacetat kristallin gewinnt. Die übrigen Vertreter erhält man nach Destillation i. Hochvak. als reine Sirupe.

F. WEYGAND und Mitarbb.<sup>9)</sup> fanden, daß bei der Umsetzung von acetylierten Thioaldosiden mit Brom unter WALDENscher Umkehr am C-Atom 1 Acetobrom-

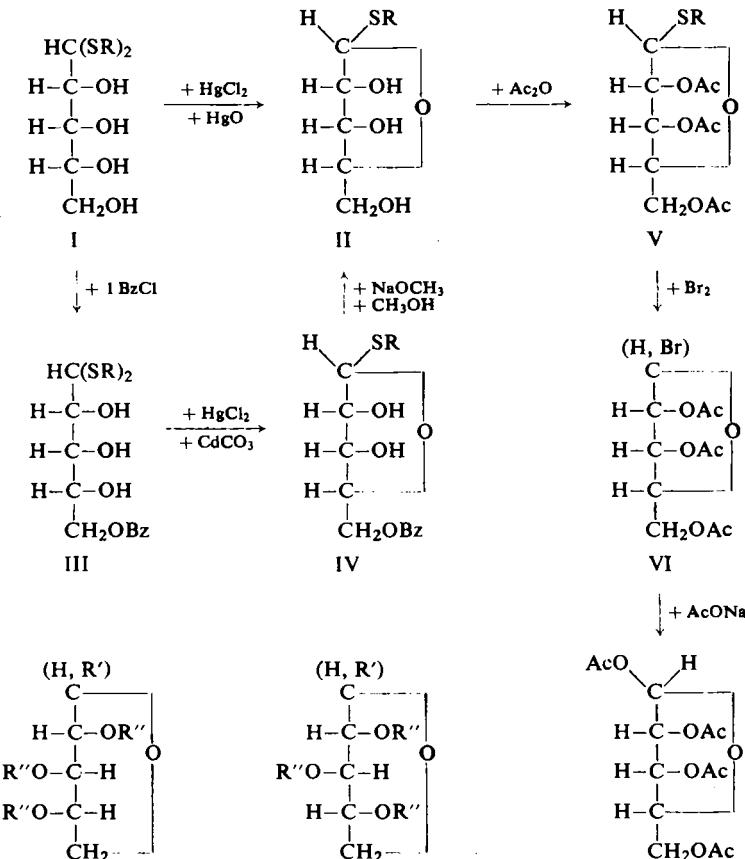
<sup>5)</sup> E. J. REIST, P. A. HART, L. GOODMAN und B. R. BAKER, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5176 [1959].

<sup>6)</sup> M. L. WOLFROM, S. W. WAISBROT, D. J. WEISBLAT und A. THOMPSON, J. Amer. chem. Soc. **66**, 2063 [1944].

<sup>7)</sup> M. L. WOLFROM, S. M. OLIN und W. J. POLGLASE, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1724 [1950]; M. L. WOLFROM und Z. YOSIZAWA, ebenda **81**, 3474 [1959].

<sup>8)</sup> R. U. LEMIEUX und H. F. BAUER, Analytic. Chem. **26**, 920 [1954].

zucker entstehen. So wurde aus dem Tetraacetyl-äthylthio- $\alpha$ -D-glucopyranosid die bis dahin unbekannte Acetobrom- $\beta$ -D-glucopyranose synthetisiert. Nach diesem Verfahren setzten wir die Triacetyl-alkylthio- $\alpha$ -D-ribofuranoside (V) mit Brom um<sup>10)</sup> und erhielten mit einer Ausbeute von 95% d. Th. eine Acetobrom-D-ribofuranose (VI) als bräunlichen Sirup. Die Verbindung ist nicht analysenrein und zersetzt sich schon



VIII: R' = Br, R'' = Ac

IX: R' = Alkylthio, R'' = Ac

X: R' = Alkylthio, R'' = H

XI: R' = Br, R'' = Ac

XII: R' = Alkylthio, R'' = Ac

XIII: R' = Alkylthio, R'' = H

VII  
Ac =  $\text{CH}_3\text{CO}-$

Bz =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$

nach wenigen Stunden unter Abgabe von Bromwasserstoff. Der Theorie nach müßte die aus den Alkylthio- $\alpha$ -D-ribofuranosid-triacetaten mit Brom entstandene Acetobrom-D-ribofuranose der  $\beta$ -Reihe angehören; sie dreht jedoch stark (etwa +200°)<sup>11)</sup> nach rechts. Wir nehmen an, daß primär die Acetobrom- $\beta$ -D-ribofuranose entstanden

9) F. WEYGAND, H. ZIEMANN und H. J. BESTMANN, Chem. Ber. 91, 2534 [1958].

10) Für die Umsetzung eignen sich das kristallisierte Äthylthio- und das n-Propylthio- $\alpha$ -D-ribofuranosid-triacetat am besten.

11) Die spezif. Drehung der Acetobrom-D-ribofuranose läßt sich wegen der Zersetzung und der bräunlichen Farbe der Verbindung nicht exakt messen.

ist, sich aber schon beim Aufarbeiten unter dem Einfluß des durch geringe Zersetzung entstandenen Bromwasserstoffs größtenteils in die stabilere Acetobrom- $\alpha$ -D-ribofuranose umlagert.

Die Acetobrom-D-ribofuranose (VI) läßt sich durch Behandeln mit Natriumacetat in Acetanhydrid in eine rohe Tetraacetyl-D-ribofuranose (87 % d. Th.) überführen, aus der man durch Umkristallisieren aus Methanol/Wasser in einer Ausbeute von 60% d. Th. die bekannte Tetraacetyl- $\beta$ -D-ribofuranose<sup>12)</sup> (VII) gewinnt. Durch Einengen der Mutterlauge erhält man einen rechtsdrehenden Sirup, der aus unreiner Tetraacetyl- $\alpha$ -D-ribofuranose besteht.

W. SCHNEIDER und Mitarbb.<sup>13)</sup> stellten aus Acetobrom- $\alpha$ -D-glucopyranose mit Kaliumäthylmercaptid das Tetraacetyl-äthylthio- $\beta$ -D-glucopyranosid dar. Diese allgemeine Darstellungsmethode, die unter WALDENScher Umkehr am C-Atom 1 verläuft, wurde von B. HELFERICH und Mitarbb.<sup>14,15)</sup> präparativ verbessert. Nach diesem Verfahren stellten wir aus Acetobrom- $\beta$ -L-arabopyranose (VIII) Triacetyl-alkylthio- $\alpha$ -L-arabopyranoside (IX) als sirupöse, aber analysenreine Verbindungen dar, von denen nur zwei Vertreter (siehe Tab. 2) zur Kristallisation gebracht werden konnten. Durch katalytische Entacetylierung mit Natriummethylat in Methanol gewinnt man aus IX kristallisierte Alkylthio- $\alpha$ -L-arabopyranoside (X). Die Acetobrom- $\alpha$ -D-xylopyranose (XI) liefert mit Kaliummercaptiden kristallisierte Triacetyl-alkylthio- $\beta$ -D-xylopyranoside (XII), die zu ebenfalls kristallisierten Alkylthio- $\beta$ -D-xylopyranosiden (XIII) entacetyliert werden.

Die Triacetyl-alkylthio-pentopyranoside IX und XII werden durch Behandeln mit Brom unter WALDENScher Umkehr am C-Atom 1 in die Acetobrom-pentopyranosen VIII bzw. XI zurückverwandelt.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Methylthio- $\alpha$ -D-ribofuranosid (IIa):* Unter Rühren gibt man eine Lösung von 2.72 g (0.01 Mol) Quecksilber(II)-chlorid in 40 ccm Wasser zu 0.80 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser und wäscht das ausgefallene Quecksilberoxyd mehrfach durch Dekantieren des Wassers und Aufschlämmen in frischem Wasser. Dann wird das Quecksilberoxyd in 40 ccm Wasser aufgeschlämmt, mit 2.28 g (0.01 Mol) D-Ribose-dimethylmercaptal<sup>16)</sup> und unter Rühren innerhalb von 30 Min. tropfenweise mit einer Lösung von 1.36 g (0.005 Mol) Quecksilber(II)-chlorid in 25 ccm Wasser versetzt. Man röhrt noch 1 Stde. bei 20°, filtriert, wäscht zweimal mit je 5 ccm Wasser nach, versetzt das Filtrat mit 1.0 ccm Pyridin, läßt 12 Std. im Eisschrank stehen, filtriert den ausgefallenen Quecksilber-Pyridin-Komplex ab und dampft das Filtrat i. Vak. bei 35° Badtemp. zu einem Sirup ein. Dieser wird bei 10<sup>-4</sup> Torr und 130 bis 140° Badtemp. destilliert. Der gewonnene farblose Sirup erstarrt zu einer wachsartigen Kristallmasse, die sich nicht umkristallisieren läßt. Ausb. 1.42 g (79 % d. Th.), [α]<sub>D</sub><sup>21</sup>: +129.4° (c = 2.66, in Wasser).

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S (180.2) Ber. C 39.98 H 6.71 Gef. C 39.78 H 6.93

<sup>12)</sup> H. ZINNER und H. NIMZ, Naturwissenschaften 46, 531 [1959].

<sup>13)</sup> W. SCHNEIDER, J. SEPP und O. STIEHLER, Ber. dtsc. chem. Ges. 51, 220 [1918].

<sup>14)</sup> B. HELFERICH, H. GRÜNEWALD und F. LANGENHOFF, Chem. Ber. 86, 873 [1953].

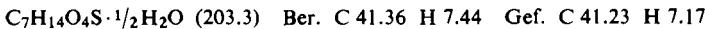
<sup>15)</sup> B. HELFERICH und D. TÜRK, Chem. Ber. 89, 2215 [1956].

<sup>16)</sup> H. ZINNER, Chem. Ber. 86, 495 [1953].

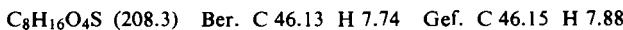
*Äthylthio- $\alpha$ -D-ribofuranosid (IIb)* wird aus 2.56 g (0.01 Mol) *Ribose-diäthylmercaptal*<sup>16)</sup> wie zuvor dargestellt. Den rohen Sirup löst man in etwa 20 ccm heißem n-Propyl-methyl-keton, schüttelt kurz mit Aktivkohle und mit Natriumsulfat, filtriert, engt das Filtrat i. Vak. auf 10 ccm ein, läßt unter Feuchtigkeitsausschluß auskristallisieren, saugt die Kristalle ab, wäscht mit wenig Äther und trocknet i. Vak.; Ausb. 1.32 g (68 % d. Th.), Blättchen, Schmp. 71–72°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +175.0° (c = 4.40, in Wasser).



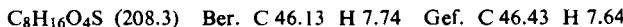
*Hemihydrat* wird aus dem rohen Sirup von IIb durch Umkristallisieren aus 95-proz. Äthanol gewonnen. Ausb. 1.30 g (64 % d. Th.), glänzende Nadeln, Schmp. 75°.



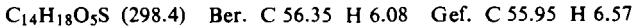
*n-Propylthio- $\alpha$ -D-ribofuranosid (IIc):* Eine Lösung von 2.84 g (0.01 Mol) *D-Ribose-di-n-propylmercaptal*<sup>17)</sup> in 50 ccm Wasser wird behandelt, wie oben angegeben. Man trocknet den rohen Sirup zweimal durch Aufnehmen in 25 ccm absol. Äthanol und Einengen der Lösung i. Vak., löst in 50 ccm Methanol, läßt etwa 16 Stdn. stehen, filtriert abgeschiedene Verunreinigungen ab, dampft zu einem Sirup ein und kristallisiert mit wenig Äther. Ausb. 1.48 g (71 % d. Th.), Nadeln, Schmp. 57°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +159.6° (c = 1.02, in Wasser).



*Isopropylthio- $\alpha$ -D-ribofuranosid (IId):* 2.84 g (0.01 Mol) *D-Ribose-diisopropylmercaptal*<sup>16)</sup> werden zunächst gespalten, wie zur Darstellung von IIa beschrieben. Dann löst man den rohen Sirup in 50 ccm Methanol, läßt 16 Stdn. stehen, filtriert, dampft i. Vak. ein und trocknet die zurückbleibende wachsartige Masse i. Hochvak.; Ausb. 1.58 g (76 % d. Th.),  $[\alpha]_D^{20}$ : +61.8° (c = 4.80, in Wasser).



*5-Benzoyl-äthylthio- $\alpha$ -D-ribofuranosid (IV):* Man führt 3.60 g (0.01 Mol) *5-Benzoyl-D-ribose-diäthylmercaptal*<sup>18)</sup> in 50 ccm Aceton mit 2.72 g (0.01 Mol) *Quecksilber(II)-chlorid* und 4.0 g *Cadmiumcarbonat* 24 Stdn. bei 20°, filtriert, dampft das Filtrat bei Gegenwart von Cadmiumcarbonat ein, extrahiert den Rückstand dreimal mit je 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff, wäscht die vereinigten Extrakte mit 25 ccm einer 10-proz. Kaliumjodidlösung sowie mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft i. Vak. zu einem farblosen Sirup ein. Ausb. 2.33 g (78 % d. Th.),  $[\alpha]_D^{20}$ : +20.3° (c = 4.66, in Pyridin). Die Verbindung ist nicht analysen-rein.



*Entbenzoylierung zum Äthylthio- $\alpha$ -D-ribofuranosid:* 2.98 g (0.01 Mol) IV werden in 50 ccm *Methanol* gelöst, mit 1.0 ccm 2*n* *Natriummethylat* in Methanol versetzt und 20 Stdn. bei 20° stehengelassen. Dann neutralisiert man durch Rühren mit 1 g eines Kationenaustauschers (*Wofatit F*), filtriert, engt zu einem Sirup ein, löst diesen in heißem n-Propyl-methyl-keton und läßt auskristallisieren. Man erhält 0.39 g (20 % d. Th.) Blättchen mit den für IIb oben angegebenen Eigenschaften.

*2.3.5-Triacetyl-alkylthio- $\alpha$ -D-ribofuranoside (V):* Man gibt zu einer Lösung von 0.01 Mol eines *Alkylthio- $\alpha$ -D-ribofuranosids* in 12 ccm Pyridin bei 0° 7 ccm *Acetanhydrid*, läßt etwa 16 Stdn. bei 20° stehen und gießt dann in 100 ccm Wasser, wobei ein Sirup ausfällt. Die Triacetate des Äthylthio- und des n-Propylthio-D-ribosids kristallisieren bald, sie werden aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Die übrigen, in Tab. 1 aufgeführten Triacetate kristallisieren nicht; man nimmt die rohen Sirupe in 50 ccm Chloroform auf, wäscht die Lösung mit

<sup>17)</sup> H. ZINNER, Chem. Ber. **83**, 275 [1950].

<sup>18)</sup> G. W. KENNER, H. J. RODDA und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] **1949**, 1613.

Kaliumhydrogensulfat- und mit Natriumhydrogencarbonatlösung sowie mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat, engt i. Vak. zu einem Sirup ein und destilliert diesen bei  $10^{-4}$  Torr und  $120-130^\circ$  Badtemp. Einzelne Vertreter zeigt Tab. 1.

Tab. 1. 2.3.5-Triacetyl-alkylthio- $\alpha$ -D-ribofuranoside

Triacetat des	Ausb. in %	Schmp. °C	$[\alpha]_D^{20}$ in Chlf.	Formel Mol.-Gew.	Analyse C H
Methylthio- $\alpha$ -D-ribofuranosids	83	Sirup	+141.4° ( $c = 3.29$ )	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>7</sub> S (306.3)	Ber. 47.05 5.92 Gef. 46.81 5.97
Äthylthio- $\alpha$ -D-ribofuranosids	71	62	+205.7° ( $c = 2.04$ )	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub> S (320.4)	Ber. 48.74 6.29 Gef. 48.95 6.27
n-Propylthio- $\alpha$ -D-ribofuranosids	67	53-54	+199.3° ( $c = 1.68$ )	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>7</sub> S (334.4)	Ber. 50.29 6.63 Gef. 50.24 6.62
Isopropylthio- $\alpha$ -D-ribofuranosids	74	Sirup	+123.8° ( $c = 2.25$ )	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>7</sub> S (334.4)	Ber. 50.29 6.63 Gef. 50.50 6.62

*Acetobrom-D-ribofuranose (VI):* Zu einer Lösung von 3.20 g (0.01 Mol) Äthylthio- oder 3.34 g n-Propylthio- $\alpha$ -D-ribofuranosid-triacetat in 30 ccm Äther gibt man tropfenweise innerhalb von 10 Min. 0.75 ccm (0.015 Mol) Brom in 30 ccm Äther, röhrt noch 50 Min. bei 20°, engt dann bei 20° Badtemp. i. Vak. zu einem Sirup ein, der i. Hochvak. von anhaftendem Alkylsulfenylbromid befreit wird. Ausb. 3.22 g (95% d. Th.), bräunlicher Sirup,  $[\alpha]_D^{21}$ : +200° ( $c = 0.11$ , in Chloroform). Die Verbindung ist nicht analysenrein.



*Tetraacetyl- $\beta$ -D-ribofuranose (VII):* Man führt zunächst 3.20 g (0.01 Mol) Äthylthio- $\alpha$ -D-ribofuranosid-triacetat, wie zuvor beschrieben, in die rohe Acetobrom-D-ribofuranose über<sup>19)</sup>, gibt 3.0 g wasserfreies Natriumacetat und 25 ccm auf 0° abgekühltes Acetanhydrid hinzu, röhrt 8 Stdn. bei 20°, gießt in 150 ccm Wasser, läßt bis zur Zersetzung des Acetanhydrides stehen, extrahiert dreimal mit je 30 ccm Chloroform, wäscht die vereinigten Extrakte mit Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknet mit Natriumsulfat, engt zu einem Sirup (2.78 g = 87% d. Th.) ein, der nach gründlichem Trocknen durchkristallisiert. Das Rohprodukt wird aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Man gewinnt 1.9 g (60% d. Th.) Tetraacetyl- $\beta$ -D-ribofuranose, Schmp. 82°,  $[\alpha]_D^{19}$ : -12.9° ( $c = 2.40$ , in Chloroform). Lit.<sup>12)</sup>: Schmp. 82-83°.

*Triacetyl-alkylthio- $\alpha$ -L-arabopyranoside (IX):* Zu 15 ccm Methanol gibt man bei 0° 3.39 g (0.01 Mol) Acetobrom- $\beta$ -L-arabopyranose<sup>14)</sup> und dann eine Mischung von 0.011 Mol eines Mercaptans und 5.0 ccm methanol. 2n Kaliummethylatlösung. Man läßt 3 Stdn. bei 20° stehen, filtriert ausgefallenes Kaliumbromid ab, engt i. Vak. zu einem Sirup ein und acetyliert diesen mit 12 ccm Pyridin und 7 ccm Acetanhydrid, wie für die Darstellung von V beschrieben. Die so erhaltenen Sirupe werden i. Vak. über Diphosphorpentoxid und Kaliumhydroxyd getrocknet. Die Äthylthio- und die n-Propylthioverbindung kristallisieren dabei. Man erhält sie nach Umkristallisieren aus Äthanol in Prismen. Einzelne Vertreter zeigt Tab. 2.

*Triacetyl-alkylthio- $\beta$ -D-xylopyranoside (XII):* Man mischt 15 ccm Methanol, 3.39 g (0.01 Mol) Acetobrom- $\alpha$ -D-xylopyranose<sup>20)</sup> und die zuvor angegebene Kaliummercaptidlösung bei -60°, läßt 3 Stdn. bei Raumtemp. stehen und verfährt, wie zuvor angegeben. Die

<sup>19)</sup> Es ist hier nicht notwendig, das Äthylsulfenylbromid i. Hochvak. abzudestillieren; es stört die weitere Umsetzung nicht.

<sup>20)</sup> Die Verbindung wurde in Analogie zur Acetobrom- $\beta$ -L-arabinose<sup>14,21)</sup> dargestellt; Ausb. 45% d. Th.

nach dem Reacetylieren und Eingießen der Lösung in 100 ccm Wasser ausfallenden Sirupe kristallisieren bald. Durch Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser erhält man Nadeln oder Blättchen. Einzelne Vertreter zeigt Tab. 2.

Tab. 2. Triacetyl-alkylthio-pentopyranoside

Triacetat des	Ausb. in %	Schmp. °C	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> in Chlf.	Formel Mol.-Gew.	Analyse C H
Äthylthio- $\alpha$ -L-arabopyranosids	56	69	-7.2° (c = 2.09)	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub> S (320.4)	Ber. 48.75 6.29 Gef. 48.32 6.48
n-Propylthio- $\alpha$ -L-arabopyranosids	58	56	-11.2° (c = 2.19)	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>7</sub> S (334.4)	Ber. 50.29 6.63 Gef. 50.49 6.32
n-Butylthio- $\alpha$ -L-arabopyranosids	70	Sirup	-9.3° (c = 2.74)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>7</sub> S (348.4)	Ber. 51.71 6.94 Gef. 51.88 7.19
Isobutylthio- $\alpha$ -L-arabopyranosids	63	Sirup	+6.0° (c = 2.56)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>7</sub> S (348.4)	Ber. 51.71 6.94 Gef. 51.76 7.24
Benzylthio- $\alpha$ -L-arabopyranosids	82	Sirup	-42.1° (c = 2.23)	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>7</sub> S (382.4)	Ber. 56.54 5.80 Gef. 56.90 5.95
Methylthio- $\beta$ -D-xylopyranosids	62	90	-71.5° (c = 1.20)	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>7</sub> S (306.3)	Ber. 47.05 5.92 Gef. 47.14 5.99
Äthylthio- $\beta$ -D-xylopyranosids	65	95	-80.5° (c = 2.25)	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub> S (320.4)	Ber. 48.75 6.29 Gef. 48.63 6.46
n-Propylthio- $\beta$ -D-xylopyranosids	62	94	-71.2° (c = 2.28)	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>7</sub> S (334.4)	Ber. 50.29 6.63 Gef. 50.10 6.40
Benzylthio- $\beta$ -D-xylopyranosids	83	88	-124.9° (c = 0.54)	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>7</sub> S (382.4)	Ber. 56.54 5.80 Gef. 56.66 5.98

*Alkylthio- $\alpha$ -L-arabopyranoside (X) und Alkylthio- $\beta$ -D-xylopyranoside (XIII):* Man löst 0.01 Mol IX oder XII in 20 ccm Methanol, gibt 1.0 ccm 2n Natriummethylat in Methanol hinzu, lässt 16 Stdn. bei 20° stehen, röhrt mit 1 g eines Kationenaustauschers (Wofatit F), filtriert und dampft zu einem Sirup ein, der bald kristallisiert. Durch Umkristallisieren der Rohprodukte erhält man Nadeln oder Blättchen. Einzelne Vertreter zeigt Tab. 3.

Tab. 3. Alkylthio-pentopyranoside

Verbindung	Ausb. in %	umkrist. aus	Schmp. °C	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> in Wasser	Formel Mol.-Gew.	Analyse C H
Äthylthio- $\alpha$ -L-arabopyranosid	85	Aceton	104	-0.1° (c = 2.66)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> S (194.3)	Ber. 43.27 7.26 Gef. 43.19 7.48
n-Propylthio- $\alpha$ -L-arabopyranosid	90	Aceton	96	-13.4° (c = 3.19)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S (208.3)	Ber. 46.13 7.74 Gef. 46.07 7.48
n-Butylthio- $\alpha$ -L-arabopyranosid	80	Aceton	116	-17.3° (c = 1.96)	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> S (222.3)	Ber. 48.62 8.16 Gef. 48.97 8.51
Isobutylthio- $\alpha$ -L-arabopyranosid	82	Aceton	76	-8.4° (c = 1.43)	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> S (222.3)	Ber. 48.62 8.16 Gef. 48.32 8.47
Benzylthio- $\alpha$ -L-arabopyranosid	89	Aceton	109	-94.6° (c = 3.07)	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S (256.3)	Ber. 56.24 6.29 Gef. 56.21 6.45
Methylthio- $\beta$ -D-xylopyranosid	85	Wasser	159	-69.0° (c = 3.71)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> S (180.2)	Ber. 39.98 6.71 Gef. 40.30 6.99
Äthylthio- $\beta$ -D-xylopyranosid	83	Aceton	119	-79.5° (c = 5.16)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> S (194.3)	Ber. 43.27 7.26 Gef. 43.13 7.34
n-Propylthio- $\beta$ -D-xylopyranosid	79	n-Propanol und Hexan	93	-73.5° (c = 4.89)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S (208.3)	Ber. 46.13 7.74 Gef. 45.91 7.36
Benzylthio- $\beta$ -D-xylopyranosid	80	Äthanol	156	-143.6° (c = 2.45)	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S (256.3)	Ber. 56.25 6.29 Gef. 56.42 6.40

<sup>21)</sup> M. BARCZAI-MARTOS und F. KÖRÖSY, Nature [London] 165, 369 [1950].

*Acetobrom- $\beta$ -L-arabopyranose (VIII)* wird aus 0.01 Mol *IX* erhalten, wie für die Darstellung von *VI* angegeben. Der rohe, Alkylsulfenylbromid enthaltende Sirup wird mit 5.0 ccm Äther gelöst und zur Kristallisation in den Eisschrank gestellt. Die Kristalle werden abgesaugt und mit wenig kaltem Äther gewaschen. Ausb. 2.65 g (78% d. Th.), Schmp. 138°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +289.0° ( $c = 3.48$ , in Chloroform).

*Acetobrom- $\alpha$ -D-xylopyranose (XI)* wird aus 0.01 Mol *XII* in 65 ccm Äther wie zuvor dargestellt. Ausb. 2.75 g (81% d. Th.), Schmp. 98°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +209.2° ( $c = 1.76$ , in Chloroform).

— — —

WERNER KIRCHHOF

## Über eine neue Epoxyd-Isomerisierung mit Diisobutylaluminiumhydrid

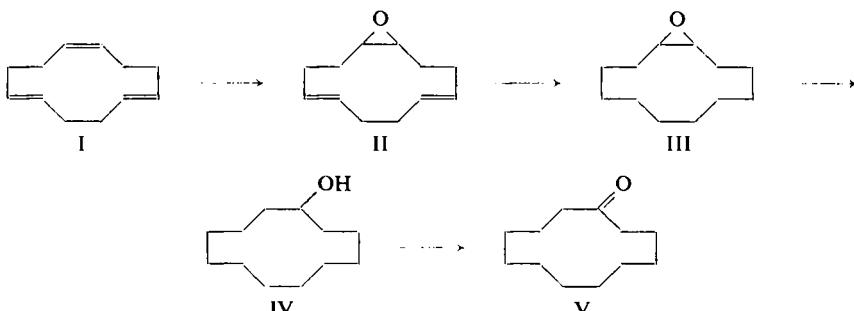
Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Chemische Werke Hüls AG

(Eingegangen am 8. August 1960)

*Herrn Prof. Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet*

1,2-Epoxy-cyclododecan und -cyclododecadien-(5.9) werden mit Diisobutylaluminiumhydrid zu  $\alpha$ . $\beta$ -ungesättigten Alkoholen isomerisiert. Es entstehen *cis-trans*-Isomere des 1-Hydroxy-cyclododecens-(2) bzw. 1-Hydroxy-cyclododeca-triens-(2.5.9). Aus den Gemischen konnten die Isomeren mit der *cis*-Konfiguration der neu eingeführten Doppelbindung isoliert werden.

Mit den Arbeiten von G. WILKE<sup>1)</sup> ist Cyclododecatriene-(1.5.9) (I) durch Trimerisierung von Butadien leicht zugänglich geworden. Aus I lässt sich mit Peressigsäure in über 80-proz. Ausbeute ein Monoepoxid, das 1,2-Epoxy-cyclododecadien-(5.9) (II)\*)



herstellen, da nach Einführung der ersten Epoxygruppe die Epoxydierungsgeschwindigkeit sehr stark abnimmt. Von II kann man auf mehreren Wegen zum Cyclodo-

\*.) Bei der Epoxydierung mit Peressigsäure entstehen *cis*- und *trans*-Epoxygruppen, wahrscheinlich im Verhältnis 1:9.

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 69, 397 [1957].