

MINORU NAKAJIMA und NORIO KURIHARA

Zur Chemie des Benzolglykols, VII¹⁾

Synthese der Desoxyinosite und Bromdesoxyinosite

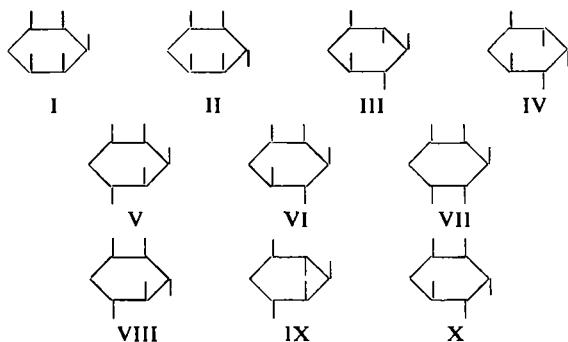
Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Universität Kyoto

(Eingegangen am 12. August 1960)

Herrn Professor Richard Kuhn zum 60. Geburtstag gewidmet

Von 5 stereoisomeren Konduriten (A, B, C, E und F) ausgehend, werden über deren Epoxyde 7 stereoisomere Bromdesoxyinosite synthetisiert. Deren Druckhydrierung ergibt 5 stereoisomere Desoxyinosite, die als Pentaacetate identifiziert werden. 4 davon sind neue Stereoisomere, deren Konfigurationen aus dem Reaktionsverlauf diskutiert werden.

Vom Desoxyinosit (1.2.3.4.5-Pentahydroxy-cyclohexan, Quercit)²⁾ gibt es theoretisch 10 Stereoisomere: 4 Mesoformen (I—IV) und 6 Racemate (wobei V—X nur je eine Konfiguration der Racemate wiedergeben).



Die D-Form²⁾ des 1-Desoxy-muco-inosits (IX), die auch (+)-proto-Quercit genannt wird, wurde 1849 von BRACONNOT³⁾ sowie 1851 von DESSAIGNES⁴⁾ aus der Frucht von *Quercus pedum culata* sowie *Quercus sessiliflora* gewonnen. Die D-Form des 1-Desoxy-myco-inosits (VIII) kommt auch in der Natur vor⁵⁾ und wird l-Quercit (Viburnitol) genannt. Die anderen Stereoisomeren sind in der Natur nicht gefunden worden.

¹⁾ VI. Mitteil.: I. TOMIDA und M. NAKAJIMA, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 318, 171 [1960].

²⁾ In dieser Mitteilung wird für die stereoisomeren Cyclite die Nomenklatur von H. G. FLETCHER JR., L. ANDERSON und H. A. LARDY, J. org. Chemistry 16, 1238 [1951], benutzt. Bei den Derivaten des DL-Inosits wird das Zeichen „rac“ an Stelle von DL gebraucht (vgl. S. J. ANGYAL und L. ANDERSON, Advances in Carbohydrate Chem. 14, 135 [1959]).

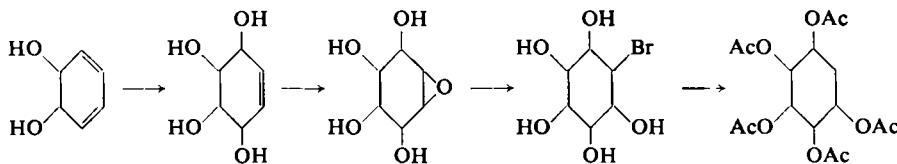
³⁾ Annales de chimie et de physique [3] 27, 392 [1849].

⁴⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 33, 308 [1851].

⁵⁾ F. B. POWER und F. TUTIN, J. chem. Soc. [London] 1904, 624; H. HÉRISSEY und G. POIROT, J. Pharm. Chim. [8] 26, 385 [1937]; TH. POSTERNAK und W. H. SCHOPFER, Helv. chim. Acta 33, 343 [1950].

Die Synthese der Isomeren des Desoxyinosits ist wegen der Beziehung zum Inosit schon lange nach verschiedenen Methoden versucht worden. 1941 erhielt Th. POSTERNAK⁶⁾ durch Hydrierung von *myo*-Inosose-(2) (*scyllo*-Inosose) in Eisessig/Schwefelsäure in Gegenwart von PtO₂ 2-Desoxy-*myo*-inosit (III) (*scyllo*-Quercit). Danach wurden, von den verschiedenen Inositen ausgehend, 5-Desoxy-*myo*-inosit (IV) (*neo*-Quercit)⁷⁾, 2-Desoxy-*epi*-inosit (VI) ((-)-sowie (+)-*epi*-Quercit)^{8,9)}, 1-Desoxy-*myo*-inosit (VIII) ((+)-sowie (-)-*vibo*-Quercit)^{10,11)} synthetisiert. Später erhielten S. J. ANGYAL und D. J. MCHUGH¹²⁾ durch katalytische Hydrierung von Tetrahydroxy-benzochinon neben den Inositen Desoxy-*cis*-inosit (I), 2-Desoxy-*epi*-inosit (VI) sowie 2-Desoxy-*myo*-inosit (III). McCASLAND hat uns vor kurzem die Isolierung von zwei neuen Desoxyinositen mitgeteilt¹³⁾.

In der V. Mitteilung¹⁴⁾ berichteten wir über die Synthese der Inosite, ausgehend von den Benzolglykolen über die Kondurite. In der vorliegenden Arbeit stellen wir die Kondurit-epoxyde dar, die mittels HBr in Bromdesoxyinosite umgewandelt wurden. Letztere wurden durch katalyt. Druckhydrierung in die Desoxyinosite übergeführt, die in Form ihrer Pentaacetate isoliert wurden.



Von anderen Autoren sind bisher vier Bromdesoxyinosite erhalten worden. K. KUBLER¹⁵⁾ stellte bei der Isolierung von natürlichem Kondurit (Kondurit-A) aus der Rinde von *Marsdenia condurango* ein Bromhydrin von noch nicht aufgeklärter Konfiguration dar. McCASLAND^{11, 16)} erhielt durch Umsetzung von *myo*-Inosit und *epi*-Inosit mit Acetylboromid drei Bromdesoxyinosite, und kürzlich noch zwei neue Bromdesoxyinosite¹³⁾.

Aus Kondurit-A-epoxyd erhielten wir einen Bromdesoxyinosit (Zers.-P. 191.5°) in fast quantitativer Ausbeute. Da sich der Epoxydring in *cis*-Stellung zu den benachbarten Hydroxylgruppen befindet¹⁷⁾, muß unser Produkt 5-Brom-5-desoxy-*rac*-inosit (XI) sein. Diese Konfiguration wird dadurch erhärtet, daß das Pentaacetat von XI bei der Einwirkung von Zink in Eisessig Kondurit-E-tetraacetat gab.

Kondurit-B-epoxyd wurde in den bekannten 2-Brom-2-desoxy-*rac*-inosit (XV) in einer Ausbeute von 78 % übergeführt. In diesem Fall kann das zu erwartende andere

⁶⁾ Helv. chim. Acta **24**, 1045 [1941].

⁷⁾ L. ANDERSON, R. TAKEDA, S. J. ANGYAL und D. J. MCHUGH, Arch. Biochem. Biophysics **78**, 518 [1958].

⁸⁾ B. MAGASANIK, R. E. FRANZL und E. CHARGAFF, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2618 [1952].

⁹⁾ E. L. MAY und E. MOSETTIG, J. org. Chemistry **14**, 1137 [1949].

¹⁰⁾ TH. POSTERNAK, Helv. chim. Acta **33**, 1594, 1597 [1950].

¹¹⁾ G. E. McCASLAND und E. C. HORSWILL, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4020 [1953].

¹²⁾ J. chem. Soc. [London] **1957**, 3682.

¹³⁾ Nach einer privaten Mitteilung synthetisierte er, ausgehend vom Di-isopropyliden-Derivat des (+)-1,2-Anhydro-*allo*-inosits, über zwei neue Bromdesoxyinosite (Schmp. 203° und 229°) neue Desoxyinosite vom Schmp. 258° bzw. 248° (Schmp. der Pentaacetate: 117° und 182°).

¹⁴⁾ V. Mitteil.: M. NAKAJIMA, I. TOMIDA, N. KURIHARA und S. TAKEI, Chem. Ber. **92**, 173 [1959].

¹⁵⁾ Arch. Pharmaz. **246**, 620 [1908].

¹⁶⁾ G. E. McCASLAND und J. M. REEVES, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1812 [1955].

¹⁷⁾ S. J. ANGYAL und P. T. GILHAM, J. chem. Soc. [London] **1957**, 3691.

Isomere, Bromdesoxy-*scyllo*-inosit (XVI) nicht isoliert werden, weil die diaxiale Spaltung des Epoxydrings überwiegt¹⁸⁾.

Dem Kondurit-C-epoxyd lassen sich zwei Konfigurationen zuordnen: 1.2-Anhydro-*neo*-(XX) und 1.2-Anhydro-*epi*-inosit (XXI). Die bei der Epoxylierung von Kondurit-C erhaltenen rohen Kristalle konnten durch Umkristallisieren aus Äthanol in Kristalle vom Schmp. 134—146° (XX, Tetraacetat, Schmp. 114—115°) und einen Sirup zerlegt werden. Die beschriebenen Kristalle gaben mit HBr zwei unbekannte Bromdesoxy-inosite. Der eine, dessen Pentaacetat bei 139—140° schmilzt, muß 1-Brom-1-desoxy-*allo*-inosit (XIII) sein, weil er, wie nachher erwähnt, durch Entbromierung 1-Desoxy-*allo*-inosit (VII) gibt, der mit dem aus XII erhaltenen Desoxyinosit identisch ist. Daraus geht hervor, daß der andere Bromdesoxyinosit 5-Brom-5-desoxy-*myo*-inosit (XIV) ist und daß das zugrundeliegende Epoxyd (Schmp. 134—146°) 1.2-Anhydro-*neo*-inosit (XX) ist.

Andererseits gab die Acetylierung der rohen Kristalle ein Gemisch von Tetraacetat von XX und einem neuen Tetraacetyl-anhydroinosit (Schmp. 115.5—116.5°), dem Tetraacetat des 1.2-Anhydro-*epi*-inosits (XXI). Bei der Aufspaltung mit HBr müßte XXI 5-Brom-5-desoxy-*allo*-inosit (XVII) und 4-Brom-4-desoxy-*myo*-inosit (XVIII) liefern. Da XVIII bekannt ist (sein Pentaacetat schmilzt bei 151.5—152.5°¹⁶⁾) und da das Pentaacetat des Bromdesoxyinosits, der aus dem Sirup erhalten wird, bei 148 bis 149° schmilzt und nicht identisch mit dem Pentaacetat von XVIII ist, muß diese neue Verbindung das Pentaacetat des 5-Brom-5-desoxy-*allo*-inosits (XVII) sein. Überdies gab die Verbindung XVII bei Einwirkung von verdünntem Alkali 1.2-Anhydro-*epi*-inosit (XXI), der in Form seines Tetraacetats isoliert wurde. Diese Tatsache zeigt, daß das Epoxyd ziemlich leicht durch *trans*-HBr-Eliminierung entsteht.

Kondurit-E-epoxyd gab zwei Bromdesoxyinosite; den einen davon (XI) erhielt man auch aus Kondurit-A-epoxyd. Daraus ergibt sich, daß das andere Isomere (Zers.-P. 214°) 1-Brom-1-desoxy-*neo*-inosit (XII) sein muß.

Kondurit-F-epoxyd (Schmp. 157—157.5°) gab bei der Spaltung mit HBr einen Bromdesoxyinosit. Da man weiß, daß dessen Epoxydring in *cis*-Stellung zu den benachbarten Hydroxygruppen steht¹⁹⁾, müssen die zu erwartenden Bromdesoxyinosite 3-Brom-3-desoxy-*muco*-inosit (XIX) und 4-Brom-4-desoxy-*myo*-inosit (XVIII) sein.

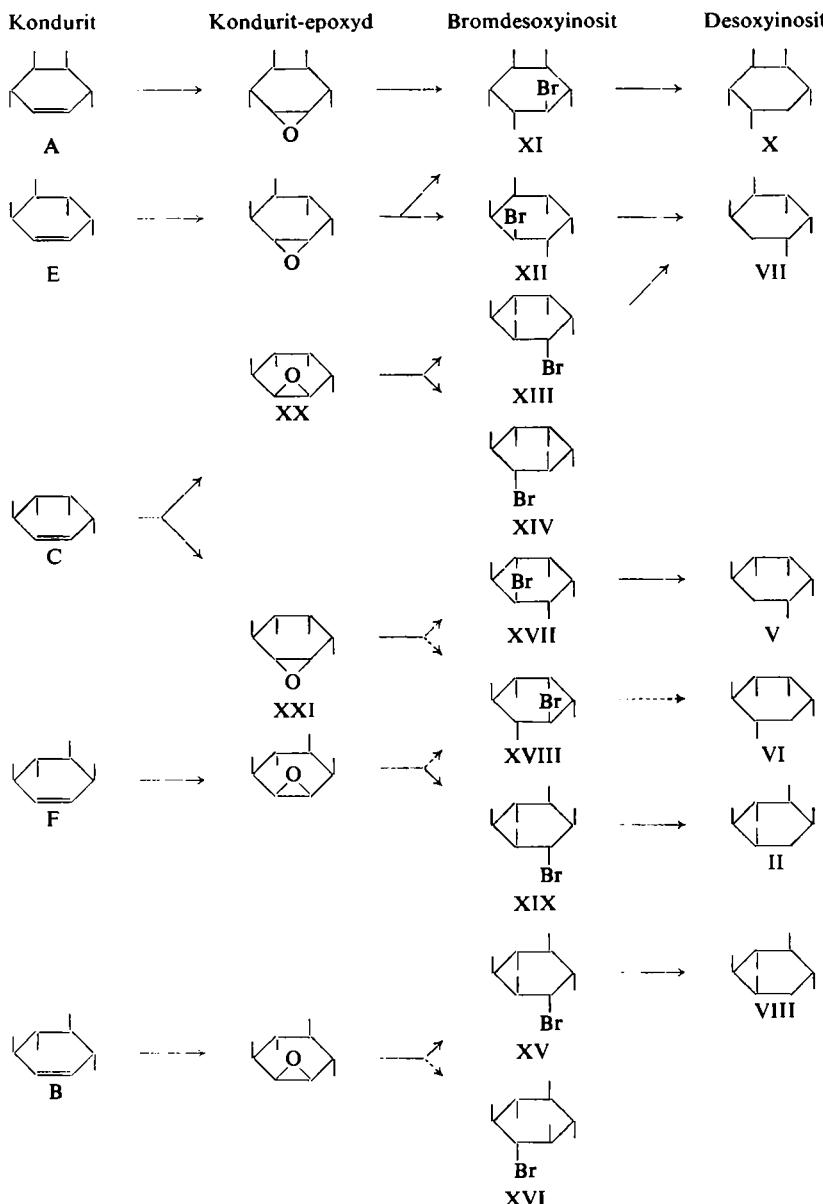
Da XVIII, wie schon oben erwähnt, bekannt ist und der von uns erhaltene Bromdesoxyinosit (Pentaacetat, Schmp. 178—179°) davon verschieden ist, muß der letztere 3-Brom-3-desoxy-*muco*-inosit (XIX) sein.

Die Hydrierung der sechs vorher beschriebenen Bromdesoxyinosite in Gegenwart von Raney-Nickel unter Druck ergab die entsprechenden Desoxyinosite. Die Konfiguration dieser Verbindungen ergab sich aus der nun bekannten Konfiguration der Bromdesoxyinosite: aus XI, XII und XV wurden jeweils 2-Desoxy-*allo*-inosit (X) (Pentaacetat, Schmp. 92°), 1-Desoxy-*allo*-inosit (VII) (Pentaacetat, Schmp. 171.5°)

¹⁸⁾ A. FÜRST und PL. A. PLATTNER, Auszug, XII. Internat. Kongr. reine und angew. Chem., N. Y. 1951, S. 405.

¹⁹⁾ Die *cis*-Stellung ergibt sich aus der Tatsache, daß Kondurit-F-epoxyd im zugeschmolzenen Rohr mit NH₃ zwei Inosamine gibt; eins davon ist mit dem schon beschriebenen *myo*-Inosamin-(4) identisch (Vergleich der IR-Spektren der beiden Hexaacetate) (vgl. die nächste Mitteilung).

und 1-Desoxy-*myo*-inosit (VIII) (Schmp. 159°; Pentaacetat, Schmp. 113°) erhalten; VIII war bereits bekannt^{10,11)} und wurde durch die Schmelzpunkte und IR-Spektren



dieser Verbindungen und ihrer Pentaacetate identifiziert. Das eine Isomere mit einem Pentaacetat vom Schmp. 140°, welches über den aus 1.2-Anhydro-*neo*-inosit erhaltenen Bromdesoxyinosit dargestellt wird, wurde in 1-Desoxy-*allo*-inosit (VII) übergeführt.

Wie oben erwähnt, geht aus dieser Tatsache hervor, daß die Ausgangssubstanz die Konfiguration XIII haben muß. Die als 5-Brom-5-desoxy-*allo*-inosit (XVII) angesprochene Substanz (Pentaacetat, Schmp. 149°) gibt das neue Isomere, 1-Desoxy-*epi*-inosit (V) (Pentaacetat, Schmp. 91.5°). Wenn die Ausgangssubstanz, Bromdesoxyinosit, nicht XVII, sondern XVIII wäre, so hätte hieraus der bekannte 2-Desoxy-*epi*-inosit (VI) (Pentaacetat, Schmp. 143°) entstehen müssen, was nicht der Fall war. Schließlich wurde aus der als 3-Brom-3-desoxy-*muco*-inosit (XIX) angesprochenen Verbindung, wie erwartet, der bisher unbekannte 3-Desoxy-*epi*-inosit (II) (Pentaacetat, Schmp. 168°) gewonnen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Alle Schmpp. sind unkorrigiert)

5-Brom-5-desoxy-rac-inosit (XI) aus Kondurit-A-epoxyd: 284 mg Kondurit-A-epoxyd (Schmp. 110°) wurden mit 10 ccm HBr (Sdp. 125°) 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach der Entfernung des Reagenzes i. Vak. blieb ein bräunlicher Sirup, der in wenig heißem Äthanol gelöst wurde. Aus der Lösung kristallisierten nach Erkalten 407 mg (95.5% d. Th.) XI. Zers.-P. 190–191.5° (aus Äthanol/Wasser 1:1).

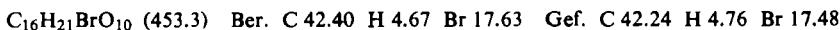


Pentaacetyl-5-brom-5-desoxy-rac-inosit: 150 mg XI wurden mit 3 ccm Pyridin und 3 ccm Acetanhydrid 1½ Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Beim Abdampfen des Reagenzes i. Vak. blieb ein farbloser Rückstand, der beim Umlösen aus Äthanol 203 mg Prismen (73% d. Th.) gab. Nach Umkristallisieren aus Äthanol lag der Schmp. bei 158–159°.



Die Kristalle zeigten mit einem Pentaacetat vom Schmp. 155–158° aus Kondurit-Epoxyd keine Schmelzpunktserniedrigung.

Pentaacetyl-2-brom-2-desoxy-rac-inosit (entspr. XV) aus Kondurit-B-epoxyd: 205 mg Kondurit-B-epoxyd (Schmp. 154–155°) wurden mit 10 ccm HBr, wie oben beschrieben, versetzt. Der zurückbleibende Sirup wurde mit Acetanhydrid und Pyridin behandelt. Abdampfen des Reagenzes i. Vak. gab einen krist. Rückstand, der aus Äthanol umgelöst wurde: 445 mg Pentaacetat von XV (77.5% d. Th.). Prismen vom Schmp. 106.5–107.5° (aus Äthanol). Die Kristalle zeigten mit Pentaacetyl-bromdesoxyinosit (Schmp. 108°) aus *myo*-Inositol¹¹⁾ keine Schmelzpunktserniedrigung.



2-Brom-2-desoxy-rac-inosit (XV): 169 mg des Pentaacetylderivats in 10 ccm Äthanol wurden mit 3 ccm konz. Salzsäure versetzt und 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach der Entfernung des Reagenzes i. Vak. blieb ein Sirup, der, aus Äthanol/Benzol (1:1) umkristallisiert, 54 mg Kristalle (60% d. Th.) vom Schmp. 150° ergab.

*Kondurit-C-epoxyd (1,2-Anhydro-neo-inositol (XX) und 1,2-Anhydro-*epi*-inositol (XXI)):* 740 mg Kondurit-C (Schmp. 147–148°) in 67 ccm Eisessig wurden mit 26.8 ccm einer Lösung von 1.04 g Perbenzoësäure in Chloroform versetzt. Nach 3-tätigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft, der Rückstand durch mehrmaliges Waschen mit Äther von Perbenzoësäure und Benzoësäure befreit, darauf in heißem Äthanol gelöst und die Lösung eingeeengt. Beim Abkühlen schieden sich Kristalle von Kondurit-C-epoxyd vom Schmp. 125–140° aus. Ausb. 490 mg (57.3% d. Th.).

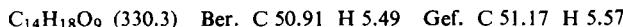
900 mg dieser rohen Kristalle lieferten beim Umkristallisieren aus Äthanol 374 mg *1.2-Anhydro-neo-inositol* (XX) vom Schmp. 130–143°. Das IR-Spektrum (in KBr) zeigte folgende charakteristische Banden im Fingerprintgebiet: 770, 820, 840, 890, 915 und 970/cm. Nach weiterem Umkristallisieren blieb das Spektrum unverändert. Der Schmp. lag bei 134–146°.



Nach Einengen schieden sich aus der erhaltenen Mutterlauge ca. 300 mg Kristalle (XX + XXIa) vom Schmp. 110–127° aus. Die charakteristischen Banden ihres IR-Spektrums (in KBr) sind 770, 820, 840, 850, 880, 890 (Schulter), 915 und 970/cm. (Diese Kristalle wurden ohne weitere Reinigung für die unten angegebene Darstellung von Tetraacetyl-1.2-anhydro-*epi*-inositol verwendet.)

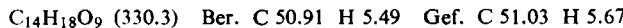
Nach weiterem Umkristallisieren schmolzen diese aus der Mutterlauge erhaltenen Kristalle (XX + XXIa) bei etwa 110–120°. Zum Beispiel gab eine Fraktion von 269 mg dieser Kristalle (Schmp. 110–127°) nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol 140 mg Kristalle vom Schmp. 115–121°. Aus einem Teil dieser Mutterlauge wurden 90 mg eines Sirups (XX + XXIb) erhalten.

Tetraacetyl-1.2-anhydro-neo-inositol: 5 mg 1.2-Anhydro-neo-inositol (XX) (Schmp. 138–140°; das IR-Spektrum zeigte keine spezifischen Banden von XXI, z. B. 850 und 880/cm) wurden mit je 1 ccm Pyridin und Acetanhydrid versetzt. Nach 2tägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde das Reagenz i. Vak. abgedampft. Der erhaltene Sirup gab 6 mg Tafeln (59% d. Th.) vom Schmp. 114–115° beim Anreiben mit wenig Äthanol/Wasser (1:1). Nach Umkristallisieren unverändert. IR-Spektrum in Nujol: 770, 810, 840, 875, 890, 905, 925, 940 und 960/cm.



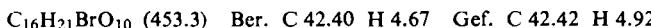
*Tetraacetyl-1.2-anhydro-*epi*-inositol*: 60 mg Kristalle vom Schmp. 130–131°, die aus der Mutterlauge der ersten rohen Kristalle von Konduvit-C-epoxyd erhalten wurden, gaben, wie oben acetyliert, 71 mg Prismen (57.5% d. Th.) vom Schmp. 106–107° und 27 mg Tafeln (22% d. Th.) vom Schmp. 110°.

Die Prismen schmolzen nach weiterem Umkristallisieren aus Äthanol bei 115.5–116.5° (*Tetraacetat von XXI*), und gaben ein von dem des Tetraacetats von XX unterscheidbares IR-Spektrum (in Nujol): 770, 825, 835 (Schulter), 875, 900, 910, 925, 945 und 955/cm.



Das IR-Spektrum der Tafeln war mit dem des Tetraacetats von XX identisch.

Pentaacetyl-1-brom-1-desoxy-allo-inositol (*entspr. XIII*) und *Pentaacetyl-5-brom-5-desoxy-myoinositol* (*entspr. XIV*) aus 1.2-Anhydro-neo-inositol (XX): 200 mg XX (Schmp. 135–142°) wurden mit 8 ccm HBr 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Abdampfen des Reagenzes blieb ein gelbfarbener Sirup (ca. 420 mg). Nach Behandeln mit 5 ccm Pyridin und 5 ccm Acetanhydrid wurden 15 mg Prismen des *Pentaacetats von XIV* (2.7% d. Th.) erhalten. Schmp. 209–210° (aus Äthanol).



Der Rückstand der Mutterlauge der Prismen wurde mit verd. salzsäurehaltigem Äthanol erhitzt. Nach der Entfernung des Reagenzes blieb ein Sirup, der auf eine Cellulosepulversäule (Länge 23 cm, Durchmesser 1.5 cm) gebracht wurde. Als Elutionsmittel diente Aceton/Wasser (4:1). Das Eluat wurde in Fraktionen zu ca. 2 ccm mit Hilfe eines Fraktionssammlers aufgefangen. Die Fraktionen 2 bis 4 gaben, nach Abdampfen und Acetylieren, 266 mg Nadeln (47.7% d. Th.) vom Schmp. 123°. Die Fraktionen 5 bis 7 gaben 32 mg *Pentaacetat von XIV* (4% d. Th.) vom Schmp. 210°.

Die Nadeln schmolzen nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 139—140° (*Pentaacetat von XIII*).

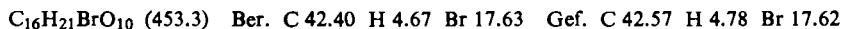


Pentaacetyl-5-brom-5-desoxy-allo-inosit (*entspr. XVII*): 443 mg Kristalle der Frakt. XX + XXIa, Schmp. 110—127°, wurden mit 10 ccm HBr, wie oben beschrieben, behandelt. Der erhaltene Sirup wurde auf eine Cellulosepulver-Säule (Länge 39 cm, Durchmesser 4.5 cm) gebracht (Elutionsmittel: Aceton/Wasser (4:1); Fraktionen zu je etwa 7 ccm).

Aus dem voreluuierten Sirup (Fraktt. 33—40) wurden durch Acetylieren 121 mg *Pentaacetat von XIII* (9.7% d. Th.), Schmp. 129—132°, in Nadeln erhalten. Aus dem nacheluierten Sirup (Fraktt. bis 59) schieden sich 51 mg *Pentaacetat von XVII* (4.1% d. Th.), Schmp. 144 bis 147°, in Prismen aus.

Beim Abdampfen der anderen Fraktionen wurden 310 mg (46.6% d. Th.) eines hygrokopischen Pulvers (XIII + XVII) erhalten.

Beim Acetylieren gaben 42 mg dieses Pulvers 27 mg Prismen (34.5% d. Th.), die nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 148—149° schmolzen (*Pentaacetat von XVII*).



90 mg Sirup der Frakt. XX + XXIb gaben, wie oben beschrieben, 26 mg *Pentaacetyl-5-brom-5-desoxy-allo-inosit* vom Schmp. 145—146° (10.5% d. Th.). Aus der Mutterlauge wurde ein farbloser Sirup erhalten, der nicht kristallisierte.

Tetraacetyl-1,2-anhydro-epi-inosit (*entspr. XXI*) aus *Pentaacetyl-5-brom-5-desoxy-allo-inosit* (*entspr. XVII*): 78 mg Pentaacetat von XVII (Schmp. 147—149°) wurden in 3 ccm Äthanol mit 1 ccm 20-proz. HBr 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Entfernung des Reagenzes i. Vak. blieb ein Sirup, der in 2.6 ccm 0.065 n NaOH gelöst wurde. Nach 6 stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und der Rückstand im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet. Er wurde darauf mit 2 ccm Pyridin und 1 ccm Acetanhydrid behandelt. Nach Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur wurde eine unlösliche Substanz abfiltriert und das Filtrat i. Vak. abgedampft. Der Rückstand wurde in wenig Äthanol/Wasser gelöst und die Lösung abgekühlt. Allmählich schieden sich die Prismen (Schmp. 114—116°) aus, die ein identisches IR-Spektrum mit dem des Tetraacetats von XXI aus Kondurit-C zeigten. Ausb. 18 mg (32% d. Th.).

5-Brom-5-desoxy-rac-inosit (XI) und 1-Brom-1-desoxy-neo-inosit (XII) aus Kondurit-E-epoxyd: 335 mg Kondurit-E-epoxyd, Schmp. 176—177°, wurden mit 6 ccm HBr $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Abdampfen des Reagenzes i. Vak. wurden 3 ccm Äthanol zugesetzt, wobei sich alsbald 94 mg XII (18.7% d. Th.) ausschieden. Feine Nadeln (aus Äthanol) vom Zers.-P. 214°.



Aus dem Filtrat bildeten sich nach Eiskühlung 237 mg Kristalle (47.2% d. Th.) vom Zers.-P. 189—190°, der sich durch Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser (4:1) nicht änderte. Das IR-Spektrum war mit dem der aus Kondurit-A-epoxyd erhaltenen Substanz XI identisch.

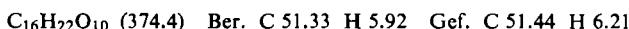
Der Abdampfrückstand der Mutterlauge der rohen Kristalle XI war ein Sirup, aus dem nach Acetylieren 36 mg Prismen (3.8% d. Th.) vom Schmp. 156.5—157.5° kamen. Der Misch-Schmp. mit Pentaacetat von XI (Schmp. 157°) aus Kondurit-A-epoxyd zeigte keine Depression. Auch die IR-Spektren beider Substanzen waren identisch.

Pentaacetyl-3-brom-3-desoxy-muco-inosit (*entspr. XIX*) aus Kondurit-F-epoxyd: 26 mg Kondurit-F-epoxyd (Schmp. 141.5°) wurden mit 3 ccm HBr 30 Min. auf dem siedenden

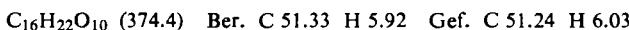
Wasserbad erhitzt. Nach Abdampfen des Reagenzes i. Vak. und Acetylieren mit Acetanhydrid/Pyridin wurden 47 mg Nadeln (60.5% d. Th.) erhalten. Schmp. 178–179° (aus Äthanol). $C_{16}H_{21}BrO_{10}$ (453.3) Ber. C 42.40 H 4.67 Gef. C 42.64 H 4.95

Tetraacetyl-kondurit-E aus Pentaacetyl-5-brom-5-desoxy-rac-inosit: 214 mg Pentaacetat von XI (Schmp. 155–158°) in 10 ccm Eisessig wurden mit 250 mg Zinkstaub versetzt und 7 Stdn. bei 100° stark gerührt. Darauf wurde der Zinkstaub abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand lieferte 66 mg Tafeln (44.3% d. Th.) vom Schmp. 138–145°. Der Misch-Schmp. mit *Tetraacetyl-kondurit-E* zeigte keine Depression. Auch die IR-Spektren waren identisch.

Pentaacetyl-2-desoxy-allo-inosit (entspr. X) aus 5-Brom-5-desoxy-rac-inosit (XI): 306 mg XI (Zers.-P. 189–190.5°) in 40 ccm Wasser wurden mit 500 mg Anionenaustauscher Amberlite IR-4B und Raney-Nickel unter Wasserstoff von 15 at gerührt. Nach 1½ stdg. Röhren wurden die Katalysatoren abfiltriert, das Filtrat abgedampft und der Rückstand mit Pyridin und Acetanhydrid behandelt. Aus Äthanol/Wasser kamen 255 mg *Pentaacetat von X* (54.1% d. Th.). Prismen (aus Äthanol), Schmp. 90–92°.

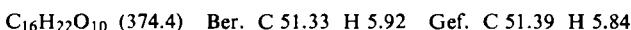


Pentaacetyl-1-desoxy-allo-inosit (entspr. VII) aus 1-Brom-1-desoxy-neo-inosit (XII): Aus 74 mg XII (Zers.-P. 209°) in 30 ccm Wasser mit 200 mg IR-4B und 1.2 g Raney-Nickel wurde, wie oben beschrieben, ein Sirup erhalten. Nach Acetylieren kamen 80 mg *Pentaacetat von VII* (70.2% d. Th.). Nadeln (aus Äthanol), Schmp. 169–170°.

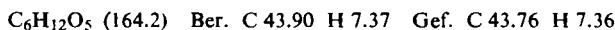


1-Desoxy-allo-inosit (VII): 77 mg Pentaacetat (Schmp. 169–170°) in 5 ccm Äthanol wurden mit 5 ccm konz. Salzsäure 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Beim Abdampfen des Reagenzes i. Vak. kamen 27 mg VII (79% d. Th.) in Nadeln vom konstanten Zers.-P. 225°.

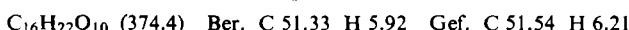
*Pentaacetyl-1-desoxy-myo-inosit (entspr. VIII) aus 2-Brom-2-desoxy-rac-inosit (XV)*¹¹: Aus 223 mg XV (Schmp. 160°) in 30 ccm Wasser mit 550 mg IR-4B und 3 g Raney-Nickel wurde, wie oben beschrieben, eine gummiartige Substanz erhalten. Beim Acetylieren wurden 202 mg *Pentaacetat von VIII* (59.0% d. Th.) in Nadeln erhalten, die bei 64° schmolzen, dann sofort erstarrten und bei 103° wieder schmolzen. Nach Umkristallisieren aus Äthanol lag der Schmp. bei 112–113° (Lit.^{10,11}: 113–114° und 112–113°).



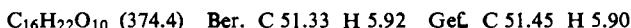
1-Desoxy-myo-inosit (VIII): Aus 89 mg Pentaacetat von VIII (Schmp. 103°) wurden mit chlorwasserstoffhaltigem verd. Äthanol 30 mg VIII (77% d. Th.) erhalten. Prismen (aus verd. Äthanol), Schmp. 158–159° (Lit.^{10,11}: 161–163°).



Pentaacetyl-1-desoxy-allo-inosit (entspr. VII) aus Pentaacetyl-1-brom-1-desoxy-allo-inosit (entspr. XIII): 90 mg Pentaacetyl-derivat von XIII (Schmp. 134–136°) wurden mit verd. HBr hydrolysiert. Nach der Entfernung des Reagenzes i. Vak. blieben ca. 50 mg eines Sirups (XIII), der nicht kristallisierte. Dieser wurde in 20 ccm Wasser mit 150 mg IR-4B und 1.2 g Raney-Nickel, wie oben beschrieben, hydriert. Beim Abfiltrieren der Katalysatoren und Abdampfen des Filtrats wurde ein amorphes Produkt erhalten, das beim Acetylieren 40 mg Nadeln (54.5% d. Th.) gab. Schmp. 169.5–171.5° (aus Äthanol). Der Misch-Schmp. mit *Pentaacetyl-1-desoxy-allo-inosit* aus XII zeigte keine Depression.



Pentaacetyl-1-desoxy-epi-inosit (*entspr. V*) aus *Pentaacetyl-5-brom-5-desoxy-allo-inosit* (*entspr. XVII*): 135 mg Pentaacetylderivat von XVII (Schmp. 147–148°) wurden mit verd. HBr hydrolysiert. Nach der Entfernung des Reagenzes i. Vak. blieb ein nicht kristallisierender Sirup (ca. 80 mg) (XVII), der in 30 ccm Wasser mit 300 mg IR-4B und 1.2 g Raney-Nickel, wie oben beschrieben, hydriert wurde. Beim Abfiltrieren der Katalysatoren und Abdampfen des Filtrats wurde ein Sirup (V) erhalten, der nach Acetylieren 63 mg Prismen (56.5% d. Th.) gab. Schmp. 88–91.5° (aus Wasser).



Pentaacetyl-3-desoxy-epi-inosit (*entspr. II*) aus *Pentaacetyl-3-brom-3-desoxy-muco-inosit* (*entspr. XIX*): 79 mg Pentaacetylderivat von XIX (Schmp. 174–178°) wurden mit verd. HBr hydrolysiert. Der erhaltene Sirup (ca. 50 mg) (XIX) wurde in 25 ccm Wasser mit 150 mg IR-4B und 1.2 g Raney-Nickel, wie oben beschrieben, hydriert. Beim Abfiltrieren, Abdampfen und Acetylieren wurden 39 mg Stäbchen (60% d. Th.) erhalten. Nach Umkristallisieren aus Äthanol schmolzen sie bei 167–168°.



KARL FRIEDRICH LANG, HERBERT BUFFLEB und JOSEF KALOWY

Die Pyrolyse des Fluorens

Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 16. August 1960)

Die Pyrolyse des Fluorens ergab 1.2;7.8-Dibenzo-chrysen (III), einen neuen Kohlenwasserstoff der wahrscheinlichen Konstitution V und Rubicen (IV).

Die Pyrolyse des Fluorens wurde zuerst von K. DZIEWONSKI und J. SUSZKO¹⁾ untersucht. Sie erhielten Rubicen und noch zwei andere Kohlenwasserstoffe, deren Konstitution nicht sichergestellt werden konnte. Die Pyrolyse des Fluorens wurde von A. ECKERT²⁾ am Glühdraht wiederholt und ebenfalls Rubicen und noch ein weiterer Kohlenwasserstoff erhalten. Wir haben die Pyrolyse in einem mit Tonscherben gefüllten Rohr bei 700–750° durchgeführt und einen weiteren Einblick in ihren Verlauf erhalten.

Nach der Wiedergewinnung des nicht umgesetzten Fluorens wurde der hochsiedende Rückstand chromatographiert und zunächst ein farbloser Kohlenwasserstoff erhalten, der sowohl dem Schmp. als auch dem UV-Absorptionsspektrum (Abbild. 1) nach 1.2;7.8-Dibenzo-chrysen (III) ist. Da dieser Kohlenwasserstoff verhältnismäßig reichlich aus dem billigen Fluoren erhalten wird, dürfte dies die einfachste Methode zu seiner Darstellung sein. Bereits die oben erwähnten Autoren berichten über einen

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2544 [1925].

²⁾ J. prakt. Chem. [2] **121**, 278 [1929].