

BIZYKLISCHE DERIVATE DER DEHYDROASCORBINSÄURE

HEINZ EGGE

Chirurgische Klinik und Physiol. -Chem. Institut der Philipps-Universität Marburg/L.

(Received in Germany 2 January 1969; received in UK for publication 27 January 1969)

Die physikalischen Daten beider bekannter Formen der Dehydroascorbinsäure(DHA)¹⁾ stimmen nicht mit der herkömmlichen Formulierung überein. Während für die kristalline Form²⁾ dimere³⁾ oder höhere^{4, 5)} Molekülassoziationen vorgeschlagen wurden, können bei der sirupösen hydratisierten DHA in Analogie zu den Hexosulosen⁶⁾ mindestens 9 Isomere im Gleichgewicht vorliegen. Es wurde daher versucht, einzelne Formen der DHA als stabile Derivate zu isolieren.

Nach Behandeln einer methanolischen Lösung kristalliner DHA mit Diazomethan konnte aus dem komplexen Reaktionsgemisch 2,2-Di-O-methyl-3- β -methyl-3 \rightarrow 6-furanosido-L-threo-hexonsäure- δ^L -lacton (1) in 20 % Ausbeute kristallisiert erhalten werden: $[\alpha]_D^{23} = +24^\circ$ (c = 1.04 in H₂O; Fp. = 139 - 140°C.

Erhitzen von (1) mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in stark Mineralsaurer Lösung liefert das Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon der DHA⁷⁾; Fp. und Misch.-Fp. = 287°C (Zers.)

Nach Acetylierung von (1) wurde die 5-O-Acetylverbindung (2) in 90 % Ausbeute als farbloser Sirup erhalten:

$$[\alpha]_D^{22} = +64^\circ \text{ (c = 1.90 in Methanol); } n_D^{22} = 1.4628.$$

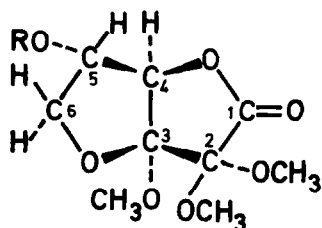
Nach Reduktion von (1) mit NaBH₄ in Wasser bei pH 9 und 0°C wurde die 2,2-Di-O-methyl-3- β -methyl-3 \rightarrow 6-furanosido-L-threo-hexofuranose (3) in 80 % Ausbeute als hygroskopischer Sirup erhalten.

Auch durch Überschuß an NaBH₄ wird die Carbonylgruppe an C₁ nicht zur primären Alkoholgruppe reduziert.

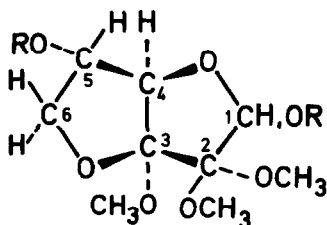
(3) reagiert mit Benzoylchlorid in Pyridin zur 1,5-Dibenzoylverbindung (4), wobei das 1- α , β -Gemisch im Verhältnis 1:1 kristallisiert.

$$[\alpha]_D^{22} = +66^\circ \text{ (c = 1.04 in CHCl}_3\text{); Fp. = 127 - 129}^\circ\text{C.}$$

Trennung des Gemisches (4) durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel lieferte (4a) und (4b) als zähe Sirupe.



(1) R=H

(2) R=COCH₃

(3) R=H

(4) R=COC₆H₅(4a) zeigt $[\alpha]_D^{22} = +100^\circ$ (c = 1.65 in CHCl₃)(4b) zeigt $[\alpha]_D^{22} = +33^\circ$ (c = 1.64 in CHCl₃)

Beim Vereinigen von (4a) und (4b) kristallisiert wieder das 1- α , β -Gemisch (4).

Elementaranalysen, Molgewichtsbestimmungen, IR- und NMR-Spektren stimmen mit den gegebenen Strukturen gut überein.

Im NMR-Spektrum von (1) erscheint für das Proton an C₄ in Übereinstimmung mit der bei Furanosen mit ankon densiertem 5-Ring gefundenen trans-Kopplung von 0 - 1 Hz⁸⁾ ein Singulett bei τ 5,37, $J_{4,5} \leq 0.5$ Hz. Die Signale für die Methoxylgruppen liegen bei τ 6,42; 6,47; 6,53, die OH-Gruppe liefert ein Duplett bei τ 7,42. Die Acetylverbindung (2) zeigt neben den Signalen für die Acetylgruppe τ 7,42 und den drei Methoxylgruppen τ 6,41; 6,49; 6,52 ein Singulett für H-4 τ 5,29 und für das System H-5, H-6₁, H-6₂ drei Quadrupletts τ 4,80; 5,45; 5,94. Aufgrund der Kopplungskonstanten $J_{4,5} \leq 0.5$ Hz, $J_{5,6_1} 6,0$ Hz, $J_{5,6_2} 3,7$ Hz, $J_{6_1,6_2} 10,5$ Hz kann für den furanosiden Ring eine gewinkelte Form angenommen werden. Bei dem nach der Benzoylierung von (3) zu 60 % anfallenden (4a) sollte es sich um die stabilere 1- β -Form mit exoständiger Benzoylgruppe handeln. Eine sichere Zuordnung der Anomeren über die NMR-Spektren war wegen des Fehlens eines Protons am C₂ nicht möglich.

LITERATUR:

- 1). H. v. EULER u. B. EISTERT : Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate. Enke-Verlag Stuttgart 1957.

- 2). E. PECHERER: J. Amer. chem. Soc. 73, 3827 (1951).
- 3). H. ALBERS, E. MÜLLER u. H. DIETZ : Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. 334, 243 (1966).
- 4). B. TEICHMANN u. D. ZIEBARTH : Acta Chim. Acad. Sci. Hungaricae 49, 311 (1966).
- 5). B. EISTERT: Angew. Chem. 66, 160 (1954).
- 6). F. PETUELY : Monatshefte Chemie 83, 768 (1952).
- 7). E. L. HIRST, R. W. HERBERT, E. G. V. PERCIVAL, R. J. W. REYNOLDS u. F. SMITH : J. Chem. Soc. (London) 1279 (1933).
- 8). R. J. ABRAHAM, L. D. HALL, L. HOUGH u. K. A. McLAUCHLAN : J. chem. Soc. (London) 3699 (1962).