

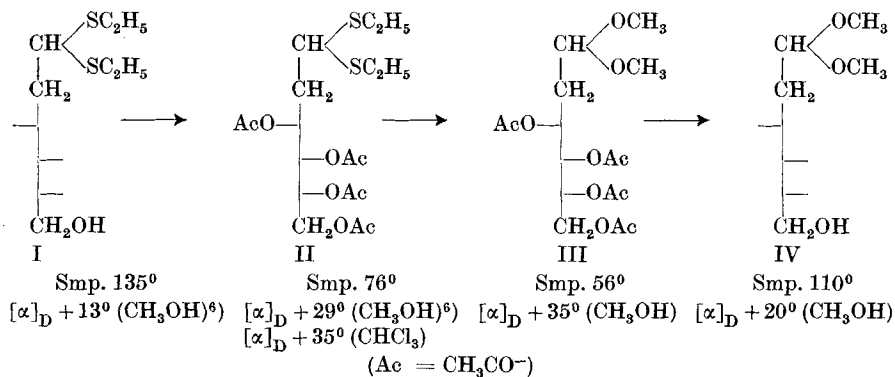
119. Derivate der 2-Desoxy-aldehydo-D-glucose

H. R. Bolliger.

(22. III. 51.)

Bei Arbeiten über Desoxy-zucker¹⁾ haben wir eine Substanz vom Smp. 110° erhalten, deren Eigenschaften und Analysenwerte auf 2-Desoxy-D-glucose-dimethylacetal (IV) hinweisen. Wir haben diese bisher unbekannte Verbindung nun auf anderem Wege, ausgehend von 2-Desoxy-D-glucose über das Diäthylmercaptal I, bereitet.

Die Möglichkeit der Herstellung von Mercaptalen der 2-Desosen ist längere Zeit wegen deren Säureempfindlichkeit bezweifelt worden²⁾. In den letzten Jahren haben aber *Wiggins, Stacey* und andere die Mercaptale der 2-Desoxy-L-ribose³⁾, der 2-Desoxy-D-glucose⁴⁾ und der 2-Desoxy-D-galaktose⁵⁾ bereitet. Wir haben die Versuche von *Hughes, Overend & Stacey*⁴⁾ wiederholt. Das erhaltene Diäthylmercaptal der 2-Desoxy-D-glucose (I) hat den angegebenen Schmelzpunkt, besitzt aber eine entgegengesetzte spezifische Drehung. Auch das aus I in guter Ausbeute erhältliche Tetraacetat II⁴⁾ stimmt im Schmelzpunkt überein, zeigt aber auch den umgekehrten Drehsinn⁶⁾. Aus dem acetylierten Mercaptal II wurde nach der von *Wolfrom* und Mitarbeitern⁷⁾



1) Vgl. eine demnächst erscheinende Arbeit von *H. R. Bolliger & D. Schmid*.

2) *M. L. Wolfrom & J. V. Karabinos*, *Am. Soc.* **67**, 500 (1945).

3) *R. E. Deriaz, W. G. Overend, M. Stacey, E. G. Teece & L. F. Wiggins*, *Soc.* **1949**, 1879.

4) *W. G. Overend, M. Stacey & J. Stanek*, *Soc.* **1949**, 2841; *I. W. Hughes, W. G. Overend & M. Stacey*, *Soc.* **1949**, 2846.

5) *W. G. Overend, F. Shafizadeh & M. Stacey*, *Soc.* **1950**, 671.

6) Siehe exp. Teil: *I. W. Hughes, W. G. Overend & M. Stacey*, loc. cit., geben für I – 10° und für II – 27° (Methanol) an.

7) *M. L. Wolfrom, L. J. Tanghe, R. W. George & S. W. Waisbrot*, *Am. Soc.* **60**, 132 (1939).

beschriebenen Methode das noch unbekannte, ebenfalls positiv drehende Tetraacetyl-2-desoxy-D-glucose-dimethylacetal (III) erhalten. Katalytische Umesterung mit Bariummethylat¹⁾ lieferte aus III das gesuchte 2-Desoxy-D-glucose-dimethylacetal (IV) vom Smp. 110° und der spezifischen Drehung +19,7°. Dieses Dimethylacetal IV wird erwartungsgemäss sehr leicht hydrolysiert. Behandeln mit 0,02-n. Mineralsäure führt IV bei Zimmertemperatur in reine 2-Desoxy-D-glucose zurück.

Da das Dimethylacetal IV, wie auch sein Acetat III eine positive Drehung aufweisen, sollte dies nach unserer Meinung auch für die früher beschriebenen²⁾ Derivate I und II gelten.

Experimenteller Teil.

Die Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt.

Fehlergrenze etwa $\pm 2^\circ$.

2-Desoxy-D-glucose-diäthylmercaptopal (I)³⁾. 1,9 g 2-Desoxy-D-glucose⁴⁾ wurden in einer Schliffflasche bei 0° mit 3 cm³ Äthylmercaptopal und 4 cm³ konz. HCl ($d = 1,19$) versetzt und 10 Minuten geschüttelt, wobei unter Dunkelfärbung rasch Lösung erfolgte. Nach dem Verreiben mit Eis und etwas Wasser trat Kristallisation ein. Das Rohprodukt wurde sofort mit Eiswasser neutral gewaschen und aus wenig Alkohol kristallisiert. Ausbeute 1,9 g (61%), Smp. 135—136°. $[\alpha]_D^{18} = +13,10 \pm 2^\circ$ ($c = 1,60$ in CH₃OH).

15,92 mg in 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = +0,21^\circ \pm 0,03^\circ$

Zur Analyse wurde über Nacht getrocknet.

3,820 mg Subst. gaben 6,184 mg CO₂ und 2,772 mg H₂O

C₁₀H₂₂O₄S₂ (270,41) Ber. C 44,41 H 8,20% Gef. C 44,18 H 8,06%

3,4,5,6-Tetraacetyl-2-desoxy-D-glucose-diäthylmercaptopal (II)¹⁾. 1,7 g 2-Desoxy-D-glucose-diäthylmercaptopal (I) wurden in 20 cm³ wasserfreiem Pyridin gelöst, mit 5 cm³ Essigsäureanhydrid versetzt und 2 Stunden auf 80° erwärmt. Dann wurde die Hauptmenge des Pyridins im Vakuum entfernt und der Rückstand 30 Minuten mit wenig Eis stehengelassen. Nach dem Aufnehmen in Äther wurde neutral gewaschen (4-n. HCl, Wasser, KHCO₃, Wasser), über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Nach Umkristallisieren aus Äther-Pentan (ca. 1:2) erhielt man 2,7 g Tetraacetat II (96%), Smp. 76—77°. $[\alpha]_D^{19} = +28,6^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,64$ in CH₃OH); $[\alpha]_D^{19} = +35,2^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,91$ in CHCl₃).

Zur Analyse wurde 8 Stunden getrocknet.

4,351 mg Subst. gaben 7,826 mg CO₂ und 2,642 mg H₂O

C₁₈H₃₀O₈S₂ (438,55) Ber. C 49,29 H 6,90% Gef. C 49,09 H 6,79%

16,30 mg in 0,9935 cm³ (CH₃OH); $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = +0,47^\circ \pm 0,02^\circ$

9,03 mg in 0,9935 cm³ (CHCl₃); $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = +0,32^\circ \pm 0,03^\circ$

3,4,5,6-Tetraacetyl-2-desoxy-D-glucose-dimethylacetal (III). 2,0 g Tetraacetat II und 2,5 g CdCO₃ wurden in 20 cm³ absolutem Methanol unter Rühren auf

¹⁾ H. S. Isbell, J. Res. Bur. Stand. **5**, 1185 (1930).

²⁾ W. G. Overend, M. Stacey & J. Stanek, Soc. **1949**, 2841; I. W. Hughes, W. G. Overend & M. Stacey, Soc. **1949**, 2846.

³⁾ I. W. Hughes, W. G. Overend & M. Stacey, Soc. **1949**, 2846.

⁴⁾ Nach der Glycol-Methode aus D-Glucose bereitet⁵⁾. Wir danken Herrn cand. chem. R. Fischer für die Herstellung von 2-Desoxy-D-glucose.

⁵⁾ M. Bergmann, H. Schotte & W. Lechinsky, B. **55**, 158 (1922).

50° erwärmt, mit einer Lösung von 6,83 g HgCl₂ in 20 cm³ Methanol versetzt und eine Stunde auf 70° erhitzt. Nach dem Filtrieren wurde das klare Filtrat im Vakuum auf ein kleines Volumen eingedampft, in Chloroform aufgenommen, mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorionen gewaschen und über Na₂SO₄, dem ein wenig CdCO₃ beigelegt war, getrocknet. Eindampfen ergab 1,3 g Sirup, der nach einigem Stehen aus Äther-Pentan (ca. 1:3) kristallisierte. Ausbeute 1,0 g III (58%), Smp. 56–57°. $[\alpha]_D^{18} = +34,7^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,41$ in CH₃OH).

14,02 mg in 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = +0,49^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde über Nacht getrocknet.

4,009 mg Subst. gaben 7,460 mg CO₂ und 2,432 mg H₂O

C₁₆H₂₆O₁₀ (378,37) Ber. C 50,79 H 6,93% Gef. C 50,78 H 6,79%

2-Desoxy-D-glucose-dimethylacetal (IV). 0,7 g III wurden mit 0,2 cm³ 1-n. Ba(OCH₃)₂ in 20 cm³ absolutem Methanol 24 Stunden bei 20° unter Feuchtigkeitsabschluss stehengelassen. Nach dem Neutralisieren mit CO₂ unter Zugabe einiger Tropfen Wasser wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft, in warmem Methanol aufgenommen, durch ein mit Celite gedichtetes Filter geklärt und erneut eingedampft. Kristallisieren aus Methanol-Äther ergab 360 mg IV (92%) vom Smp. 107–109°. Zur Analyse wurde nochmals umkristallisiert, Smp. 110–112°. $[\alpha]_D^{18} = +19,7^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,22$ in CH₃OH).

12,08 mg in 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = +0,24^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 6 Stunden getrocknet.

3,807 mg Subst. gaben 6,380 mg CO₂ und 2,937 mg H₂O

C₈H₁₈O₆ (210,22) Ber. C 45,70 H 8,63% Gef. C 45,73 H 8,63%

2-Desoxy-D-glucose aus dem Dimethylacetal (IV). 109 mg Dimethylacetal IV wurden in 10 cm³ 0,02-n. H₂SO₄ gelöst und 24 Stunden bei 22° stehengelassen. Dabei stieg die spezifische Drehung von +34° (8 Min.) auf +49° (24 Stunden, konst.). Nach dem Neutralisieren mit frisch gefälltem BaCO₃, Filtrieren durch Celite und Eindampfen im Vakuum wurden 90 mg Sirup erhalten, der noch dreimal in wenig Alkohol-Aceton aufgenommen, filtriert und wiederum eingedampft wurde. Die klare, farblose Lösung in wenig Aceton wurde mit 2-Desoxy-D-glucose angeimpft. Rasch erfolgte Kristallisation, die sich beim Stehen bei 0° während einigen Stunden vervollständigte. Ausbeute 60 mg (70%), Smp. 142–144°.

Die Mikroanalysen wurden im Mikrolaboratorium der Organisch-chemischen Anstalt der Universität Basel (Leitung E. Thommen) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Das von uns nach den Angaben von *Hughes, Overend & Stacey* erhaltene 2-Desoxy-D-glucose-diäthylmercaptal sowie sein Tetraacetat zeigen bei vergleichbaren, absoluten Werten den umgekehrten (positiven) Drehsinn.

Als neue Derivate der 2-Desoxy-*al*-D-glucose wurden das Dimethylacetal und sein Tetraacetat bereitet, die beide ebenfalls eine positive Drehung aufweisen.

Die Hydrolyse des Dimethylacetals liefert in guter Ausbeute reine 2-Desoxy-D-glucose.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.