

BENZYLIDEN-VERBINDUNGEN DER PENTONSÄUREN UND PENTONSÄURE-LACTONE

H. ZINNER, H. VOIGT UND J. VOIGT

Institut für Organische Chemie der Universität Rostock (DDR)

(Eingegangen den 16. Mai, 1967; modifiziert den 12. Dezember, 1967)

ABSTRACT

Di-*O*-benzylidene derivatives of pentonic acids may be readily prepared by oxidation of the di-*O*-benzylidene-*aldehydo*-pentoses with chromium trioxide in *N,N*-dimethylformamide or by saponification of the corresponding methyl esters. Treatment of ammonium *D*-xylonate with benzaldehyde and hydrochloric acid gives the di-*O*-benzylidene-*D*-xylonic acid, whereas the *D*-ribonate and *D*-lyxonate salts give the 3,5-*O*-benzylidene-pentono-1,4-lactones. With benzaldehyde and zinc chloride, the methyl pentonates variously give the di- and mono-*O*-benzylidene derivatives and the mono-*O*-benzylidenepentonolactones. The structures of the di-*O*-benzylidene derivatives obey the rules of Hann and Hudson. The *O*-benzylidene-pentonolactones give the corresponding amides and hydrazides on treatment with ammonia and hydrazine hydrate, respectively; reduction with lithium aluminium hydride gives the *O*-benzylidenepentitols.

ZUSAMMENFASSUNG

Di-*O*-benzyliden-pentonsäuren lassen sich gut aus Di-*O*-benzyliden-*aldehydo*-pentosen durch Oxydation mit Chromtrioxyd in Dimethylformamid oder aus Di-*O*-benzyliden-pentonsäure-methylestern durch Verseifen mit Natronlauge darstellen. Die Di-*O*-benzyliden-*D*-xylonsäure erhält man auch aus Ammonium-*D*-xylonat mit Benzaldehyd und Salzsäure. *D*-Ribonate und *D*-Lyxonate ergeben bei der analogen Reaktion 3,5-*O*-Benzyliden-pentonsäure- γ -lactone. Die Umsetzungen der Pentonsäure-methylester mit Benzaldehyd und Zinkchlorid ergeben je nach Vertreter Di-*O*-benzyliden-pentonsäure-methylester, Mono-*O*-benzyliden-pentonsäure-methylester und *O*-Benzyliden-pentonsäure-lactone; zum Teil entstehen diese Verbindungen im Gemisch. Die Bildung der Di-*O*-benzyliden-pentonsäure-methylester erfolgt nach den Regeln von Hann und Hudson. Die *O*-Benzyliden-pentonsäure-lactone werden durch Behandeln mit Ammoniak in *O*-Benzyliden-pentonsäure-amide, mit Hydrazinhydrat in *O*-Benzyliden-pentonsäure-hydrazide und mit LiAlH_4 in Benzyliden-pentite übergeführt.

EINFÜHRUNG

Für Synthesen von Pentonsäure- und Pentit-Derivaten benötigten wir Di-*O*-

benzyliden-pentonsäuren (**2a-d**). Zur Darstellung dieser Verbindungen wird ein Weg von Gätzi und Reichstein¹ gewiesen, die Di-*O*-isopropyliden-*aldehydo*-*D*-arabinose mit Kaliumpermanganat in Wasser zu Di-*O*-isopropyliden-*D*-arabinonsäure oxydierten. Dementsprechend untersuchten wir zunächst die Oxydation der Di-*O*-benzyliden-*aldehydo*-pentosen (**1a-d**) zu Di-*O*-benzyliden-pentonsäuren (**2a-d**).

Von den Di-*O*-benzyliden-*aldehydo*-pentosen sind die der *D*-Ribose² (**1a**), der *D*-Xylose³ (**1b**) und der *D*-Lyxose⁴ (**1c**) bekannt. Sie wurden aus den zugehörigen 2,4:3,5-Di-*O*-benzyliden-pentose-dialkylthioacetalen durch Behandeln mit Quecksilber(II)-chlorid und Quecksilberoxyd in wäßrigem Aceton gewonnen; die beiden Benzyliden-Gruppen nehmen wie in den zugehörigen Dialkylthioacetalen die 2,4:3,5-Stellung ein. Die analoge Darstellung der bisher unbekanntenen 2,3:4,5-Di-*O*-benzyliden-*aldehydo*-*D*-arabinose (**1d**) aus dem 2,3:4,5-Di-*O*-benzyliden-*D*-arabinose-diäthylthioacetal⁵ ist schwieriger, weil hier die beiden Benzyliden-Gruppen wesentlich lockerer gebunden sind und während der Reaktion mit Quecksilber(II)-chlorid leicht abgespalten werden. Diese Reaktion muß daher unter besonders milden Bedingungen durchgeführt werden. Wir erzielten die günstigsten Ergebnisse, wenn wir das in Aceton gelöste Quecksilber(II)-chlorid langsam unter Rühren bei 30° zu der Mischung von Di-*O*-benzyliden-*D*-arabinose-diäthylthioacetal und Quecksilberoxyd in wäßrigem Aceton zutropfen ließen und dann die Temperatur langsam bis zum Sieden des Acetons erhöhten. Die so gewonnene 2,3:4,5-Di-*O*-benzyliden-*aldehydo*-*D*-arabinose war nicht ganz rein, sie ließ sich jedoch mit einer Ausbeute von 72% in ein reines, kristallisiertes 2,4-Dinitrophenylhydrazon überführen.

Die Oxydation der Di-*O*-benzyliden-*aldehydo*-pentosen (**1a-d**) mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in Aceton-Wasser (Reaktionszeit 16 Stunden bei 20°) lieferte nur unbefriedigende Ergebnisse⁶. Die 2,4:3,5-Di-*O*-benzyliden-Verbindungen der *D*-Ribonsäure (**2a**), *D*-Xylonsäure (**2b**) und der *D*-Lyxonsäure (**2c**) konnten nur mit Ausbeuten von 23–30% isoliert werden. Bei der Oxydation der 2,3:4,5-Di-*O*-benzyliden-*aldehydo*-*D*-arabinose (**1d**) trat eine starke Zersetzung auf, es ließ sich kein definiertes Oxydationsprodukt isolieren.

Bei Verwendung des Oxydationsmittels Chromtrioxyd in Benzol-Eisessig⁷ (10 Minuten erhitzen auf 90–95°) waren die Ergebnisse fast die gleichen⁶. Völlig unbefriedigend verlief die Oxydation der Di-*O*-benzyliden-*aldehydo*-pentosen (**1a-d**) mit Chromtrioxyd in Pyridin⁸. Dabei wurde die in Pyridin gelöste Verbindung **1** zu dem frisch hergestellten Chromtrioxyd-Pyridin-Komplex gegeben und anschließend 8 Stunden unter Rühren auf 60° erwärmt; nach dem Aufarbeiten wurde die eingesetzte Verbindung **1** größtenteils zurückgewonnen, es gelang uns nicht, ein Oxydationsprodukt zu isolieren.

Zu geringen und sehr schwankenden Ausbeuten an Di-*O*-benzyliden-pentonsäuren führte auch die katalytische Oxydation⁹ der *aldehydo*-Verbindungen **1a-c** mit Sauerstoff und Platin⁶, was bei unseren Versuchen aber vielleicht darauf zurückzuführen ist, daß in unserem Laboratorium mit Thioalkoholen gearbeitet wird, wodurch die Katalysatoren leicht vergiftet werden.

Am besten eignete sich eine von Snatzke¹⁰ für die Oxydation von Steroiden ange-

gebene Methode, bei der Chromtrioxyd in Dimethylformamid als Oxydationsmittel benutzt wird. In Anlehnung an dieses Verfahren läßt man die Di-*O*-benzyliden-*aldehydo*-pentose in Dimethylformamid mit Chromtrioxyd und Schwefelsäure 5 Stunden bei 20° stehen, erhitzt anschließend noch 5 Minuten auf 80° und reinigt die gebildete Di-*O*-benzyliden-pentonsäure über das Natriumsalz. Man gewinnt so die reinen, kristallisierten 2,4:3,5-Di-*O*-benzyliden-Verbindungen der *D*-Ribonsäure (**2a**), *D*-Xylonsäure (**2b**) und der *D*-Lyxonsäure (**2c**) mit Ausbeuten von 61–70%. Es ist wichtig, die im "Experimentellen Teil" angegebenen Mengen an Chromtrioxyd und Schwefelsäure genau einzuhalten, sonst liegen die Ausbeuten tiefer. Die 2,3:4,5-Di-*O*-benzyliden-*aldehydo*-*D*-arabinose (**1d**) läßt sich auch nach dieser Methode nicht zur entsprechenden *D*-Arabinonsäure **2d** oxydieren; es tritt Zersetzung ein, der dabei abgespaltene Benzaldehyd wird zur Benzoesäure oxydiert.

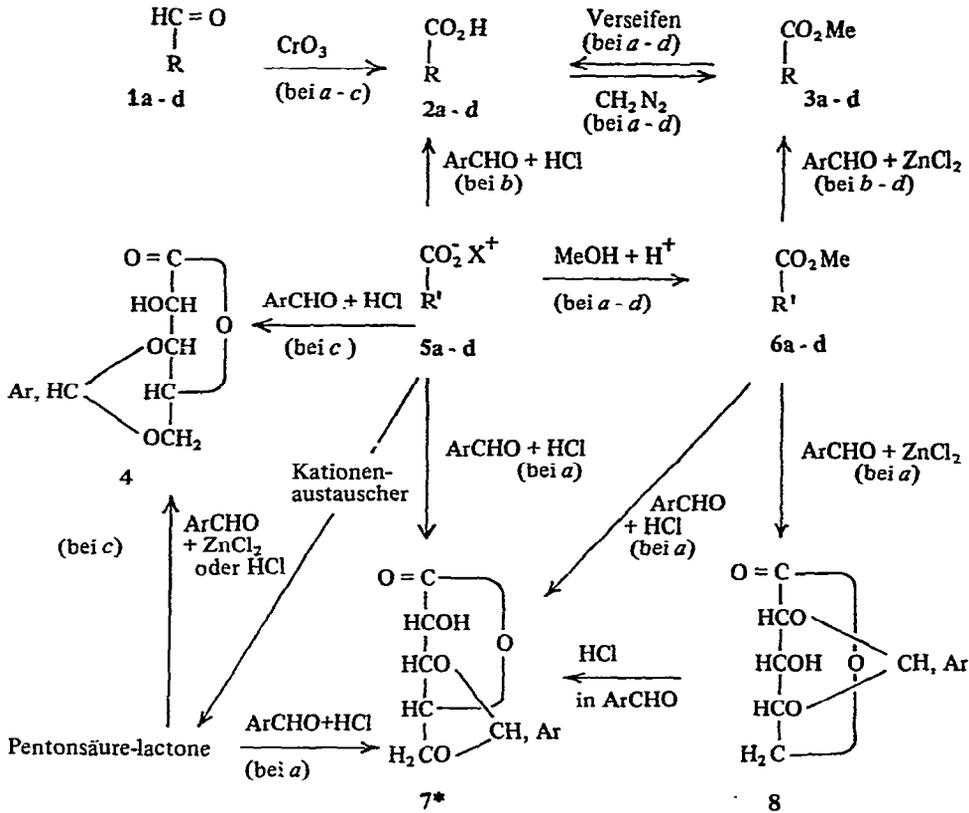
Alberda van Ekenstein und Lobry de Bruyn¹¹ erhielten bei der Umsetzung von Natrium-*D*-xylonat (**5b**) mit Benzaldehyd und konz. Salzsäure eine Di-*O*-benzyliden-*D*-xylonsäure; sie ist mit der oben genannten 2,4:3,5-Di-*O*-benzyliden-*D*-xylonsäure (**2b**) identisch. Beim Überarbeiten der Methode stellten wir fest, daß die Ausbeute an **2b** von der Art des eingesetzten Salzes abhängt. Die höchste Ausbeute erreicht man beim Einsatz des Ammonium-*D*-xylonates (55%), wesentlich tiefer liegen die Ausbeuten, wenn man das Kalium- (22%), Natrium- (19%) oder das Calcium-*D*-xylonat (3,4%) analog umsetzt. Die 2,4:3,5-Di-*O*-benzyliden-*D*-xylonsäure erhält man auch aus dem *D*-Xylonsäure- γ -lacton¹² durch Schütteln mit Benzaldehyd und konz. Salzsäure (52%).

Die *D*-Ribonate (**5a**) und die *D*-Lyxonate (**5c**) reagieren mit Benzaldehyd bei Gegenwart von konz. Salzsäure anders als die *D*-Xylonate; aus ihnen entstehen dabei das 3,5-*O*-Benzyliden-*D*-ribonsäure- γ -lacton (**7**) bzw. das 3,5-*O*-Benzyliden-*D*-lyxonsäure- γ -lacton (**4**). Die zu den *D*-Ribonaten und *D*-Lyxonaten gehörigen Metallionen haben hier keinen Einfluß auf die Reaktion, die erzielten Ausbeuten an Benzyliden-Verbindungen (**7,4**) waren beim Einsatz des Ammonium-, Kalium-, Natrium- oder des Calcium-pentonats gleich groß.

Wir waren bemüht, nach der genannten Methode von Alberda van Ekenstein und Lobry de Bruyn¹¹ auch eine Di-*O*-benzyliden-*D*-arabinonsäure darzustellen. Es gelang uns aber leider nicht, durch Behandeln von Salzen der *D*-Arabinonsäure mit Benzaldehyd und Salzsäure eine definierte Verbindung zu gewinnen.

Für die Synthese von Di-*O*-benzyliden-pentonsäuren (**2**) kann auch folgender Weg eingeschlagen werden: Eine Pentose wird elektrolytisch zum Calcium-pentonat (**5**) oxydiert, daraus stellt man den Pentonsäure-methylester (**6**) her, der mit Benzaldehyd und Zinkchlorid zum Di-*O*-benzyliden-pentonsäure-methylester (**3**) kondensiert wird. Dessen alkalische Verseifung ergibt schließlich die Di-*O*-benzyliden-pentonsäure (**2**).

Die Oxydation der Pentosen zu den Calcium-pentonaten (**5**) führt man am besten elektrolytisch nach Kiliani¹³ durch, wobei eine verbesserte Versuchsanordnung benutzt wird¹⁴. Die in dieser Arbeit benutzten Natrium-, Kalium- und Ammonium-pentionate wurden aus den entsprechenden, in Wasser gelösten Calcium-Salzen durch



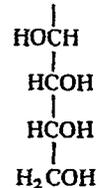
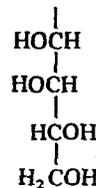
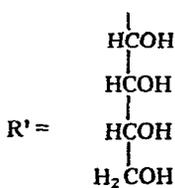
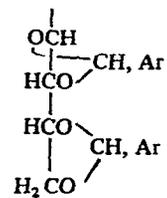
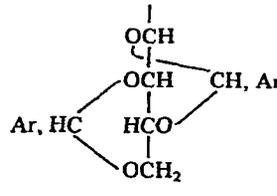
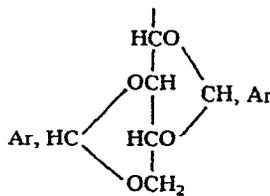
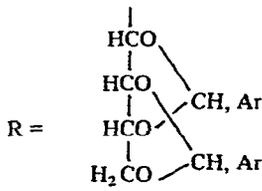
Ar = C₆H₅
X = Ca/2, K, Na oder NH₄

a, D-Ribose-Reihe

b, D-Xylose-Reihe

c, D-Lyxose-Reihe

d, D-Arabinose-Reihe



* Die Struktur der Verbindung ist nicht sicher.

Zugabe von Natrium-, Kalium- bzw. Ammoniumcarbonat, Abfiltrieren des Calciumcarbonates und Ausfällen mit Methanol gewonnen. Die D-Arabinonate kristallisieren alle gut. Das Ammonium-D-xylonat¹⁵, Kalium-D-lyxonat¹⁶ und das Kalium-D-ribonat¹⁷ sind ebenfalls kristallisierte Verbindungen. Alle übrigen Ammonium-, Natrium- und Kalium-pentonate konnten durch Eindampfen der Lösungen nur als Sirupe isoliert werden, sie lassen sich nur schwer und unter großen Verlusten reinigen. Sie wurden daher als Rohprodukte für die Versuche verwendet. Die Darstellung der Verbindungen wird im "Experimentellen Teil" nur soweit beschrieben, wie sie für erfolgreich verlaufende Synthesen in Frage kamen.

Die Pentonsäure-methylester (6) erhält man in guten Ausbeuten durch Umsetzung der Calcium-pentonate (5) mit Methanol bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure. Bei der Darstellung des D-Arabinonsäure-methylesters wird jedoch nur eine Ausbeute von 45% erreicht. Dieser Ester läßt sich günstiger aus dem Kalium-D-arabinonat und Methanol durch Einleiten von Chlorwasserstoff¹⁸ gewinnen (79%).

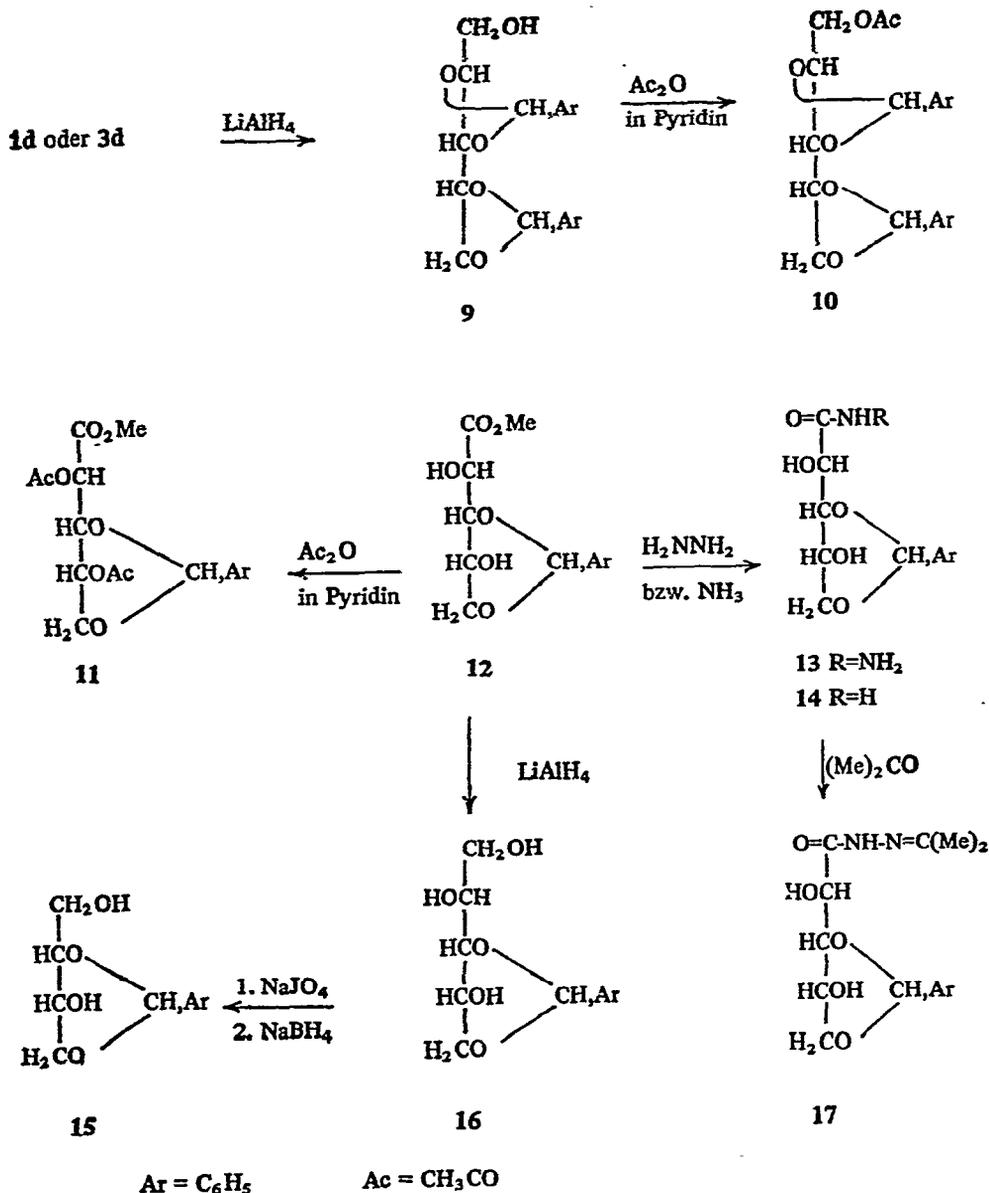
Der D-Xylonsäure-methylester (6b) liefert bei der Kondensation mit Benzaldehyd und Zinkchlorid den 2,4:3,5-Di-O-benzyliden-D-xylonsäure-methylester (3b). Die 2,4:3,5-Stellung der Benzyliden-Gruppen ergibt sich durch eine weitere Synthese der Verbindung 3b aus 2,4:3,5-Di-O-benzyliden-D-xylonsäure (2b) und Diazomethan.

Nach der Umsetzung des D-Lyxonsäure-methylesters (6c) mit Benzaldehyd und Zinkchlorid erhält man zwei kristallisierte Verbindungen, den 2,4:3,5-Di-O-benzyliden-D-lyxonsäure-methylester (3c) und das 3,5-O-Benzyliden-D-lyxonsäure- γ -lacton (4). Letzteres läßt sich mit besserer Ausbeute aus dem Calcium-D-lyxonat oder D-Lyxonsäure- γ -lacton¹² durch Umsetzen mit Benzaldehyd in konz. Salzsäure gewinnen. Die Struktur des 2,4:3,5-Di-O-benzyliden-esters 3c kann wieder durch eine weitere Darstellung aus 2,4:3,5-Di-O-benzyliden-D-lyxonsäure (2c) und Diazomethan bewiesen werden.

Der 2,4:3,5-Di-O-benzyliden-D-ribonsäure-methylester (3a) läßt sich gut aus 2,4:3,5-Di-O-benzyliden-D-ribonsäure (2a) mit Diazomethan darstellen. Durch Umsetzung des D-Ribonsäure-methylesters mit Benzaldehyd und einem Katalysator entsteht der Ester 3a nicht. Setzt man bei dieser Reaktion Zinkchlorid als Katalysator ein, so erhält man das 2,4-O-Benzyliden-D-ribonsäure- δ -lacton (8). Bei Verwendung von konz. Salzsäure als Katalysator entsteht jedoch das 3,5-O-Benzyliden-D-ribonsäure- γ -lacton (7). Die lenkende Wirkung des Katalysators ist die gleiche, wenn man an Stelle des Esters 3a das D-Ribonsäure-lacton¹⁹ mit Benzaldehyd umsetzt. Mit Zinkchlorid erhält man wieder das δ -Lacton 8, mit konz. Salzsäure das γ -Lacton 7. Wie oben schon erwähnt, entsteht das γ -Lacton auch aus dem Calcium-D-ribonat (5a) durch Behandeln mit Benzaldehyd und Salzsäure. Konzentrierte Salzsäure bewirkt eine Umlagerung des δ -Lactons 8; wenn man die in Benzaldehyd gelöste Verbindung 8 mit Salzsäure einige Stunden schüttelt, wird sie nahezu quantitativ in das γ -Lacton 7 umgelagert.

Bei der Reaktion des D-Arabinonsäure-methylesters (6d) mit Benzaldehyd und Zinkchlorid entstehen nebeneinander 3,5-O-Benzyliden-D-arabinonsäure-methylester (12) und 2,3:4,5-Di-O-benzyliden-D-arabinonsäure-methylester (3d).

In der letztgenannten Verbindung nehmen die beiden Benzyliden-Gruppen die gleiche Stellung ein wie im 2,3:4,5-Di-*O*-benzyliden-D-arabinose-diäthylthioacetal⁵ und in der daraus darstellbaren 2,3:4,5-Di-*O*-benzyliden-aldehydo-D-arabinose (**1d**);



denn die Reduktion dieser Verbindung mit Lithiumaluminiumhydrid führt zum 2,3:4,5-Di-*O*-benzyliden-D-arabinit (**9**), der auch bei der analogen Reduktion des 2,3:4,5-Di-*O*-benzyliden-D-arabinonsäure-methylesters entsteht. Zur Charakterisierung führten wir den 2,3:4,5-Di-*O*-benzyliden-D-arabinit in das 1-Acetat (**10**) über.

Die Struktur des 3,5-*O*-Benzyliden-D-arabinonsäure-methylesters (12) ergibt sich aus einer Reihe von Umsetzungen. Die Verbindung hat zwei freie Hydroxylgruppen; beim Acetylieren entsteht der 2,4-Di-*O*-acetyl-3,5-*O*-benzyliden-D-arabinonsäure-methylester (11). Die Methylester-Gruppierung reagiert in der üblichen Weise mit Hydrazinhydrat und mit Ammoniak unter Bildung eines Säurehydrazids (13) bzw. eines Säureamids (14). Durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid wird der 3,5-*O*-Benzyliden-D-arabinonsäure-methylester in den 3,5-*O*-Benzyliden-D-arabin (16) übergeführt, dessen Struktur sich aus der Oxydation mit Natriumperjodat ergibt. Die Verbindung 16 verbraucht nach 24 Stunden 1.1 Mol Perjodat; dabei entstehen Formaldehyd und 2,4-*O*-Benzyliden-D-erythrose, die durch Reduktion mit Natriumborhydrid in den bekannten 2,4-*O*-Benzyliden-D-erythrit (15 = 1,3-*O*-Benzyliden- α -erythrit²⁰) übergeführt werden kann.

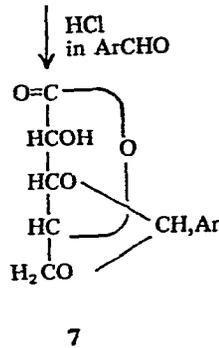
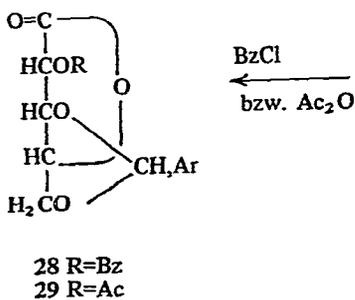
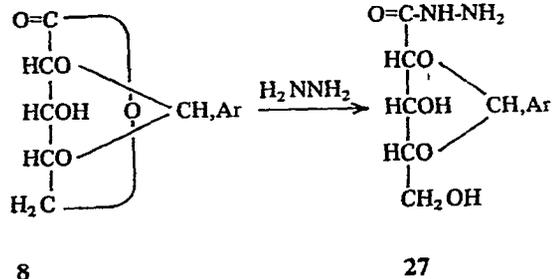
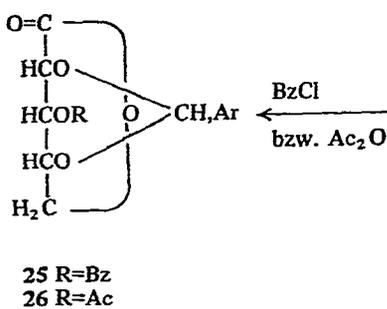
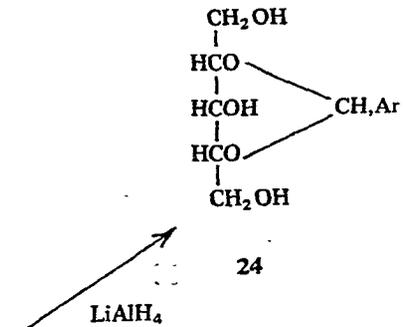
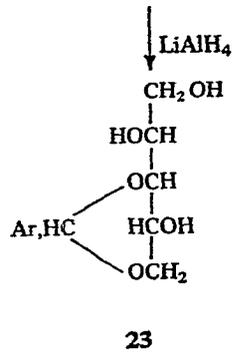
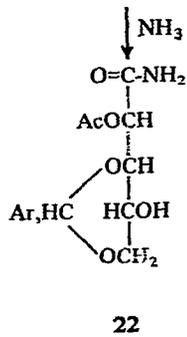
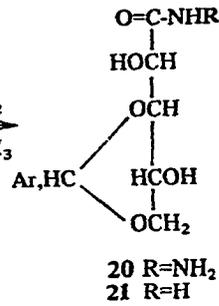
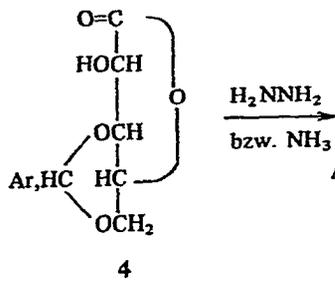
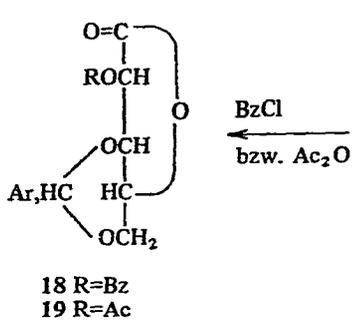
Es sei noch erwähnt, daß sich das 3,5-*O*-Benzyliden-D-arabinonsäurehydrazid (13) außerordentlich glatt mit Aceton unter Bildung von Aceton-[(3,5-*O*-benzyliden-D-arabinonyl)-hydrazon] (17) umsetzt; die Ausbeute an reiner Verbindung beträgt 94%.

Für das 3,5-*O*-Benzyliden-D-lyxonsäure- γ -lacton (4) und das 2,4-*O*-Benzyliden-D-ribonsäure- δ -lacton (8) ist die Struktur leicht zu beweisen; die beiden Verbindungen lassen sich durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in den bekannten 3,5-*O*-Benzyliden-D-lyxit (23 = 1,3-*O*-Benzyliden-D-arabin²¹) bzw. in den bekannten 2,4-*O*-Benzyliden-ribit^{2,22} (24) überführen. In beiden Lactonen kann eine freie Hydroxyl-Gruppe durch Benzoylieren oder Acetylieren nachgewiesen werden, man erhält so das 2-*O*-Benzoyl- (18) und das 2-*O*-Acetyl-3,5-*O*-benzyliden-D-lyxonsäure- γ -lacton (19) bzw. das 3-*O*-Benzoyl- (25) und das 3-*O*-Acetyl-2,4-*O*-benzyliden-D-ribonsäure- δ -lacton (26).

Die beiden Lactone (4 und 8) reagieren in der üblichen Weise mit Hydrazinhydrat unter Bildung von 3,5-*O*-Benzyliden-D-lyxonsäurehydrazid (20) bzw. 2,4-*O*-Benzyliden-D-ribonsäurehydrazid (27). Die Reaktion des 3,5-*O*-Benzyliden-D-lyxonsäure- γ -lactons mit Ammoniak führt zum 3,5-*O*-Benzyliden-D-lyxonsäureamid (21). Das 2-*O*-Acetyl-3,5-*O*-benzyliden-D-lyxonsäure- γ -lacton (19) führten wir analog in das 2-*O*-Acetyl-3,5-*O*-benzyliden-D-lyxonsäureamid (22) über.

Im Gegensatz zum 3,5-*O*-Benzyliden-D-lyxonsäure- γ -lacton (4) reagiert das 3,5-*O*-Benzyliden-D-ribonsäure- γ -lacton (7) weder mit Ammoniak zum entsprechenden Säureamid noch mit Hydrazinhydrat zum Säurehydrazid. Auch die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zum 3,5-*O*-Benzyliden-D-ribit gelang uns nicht. Unter den üblichen Bedingungen wurde das Ausgangsmaterial (7) zurückgewonnen, unter schärferen Bedingungen trat Zersetzung ein. Die freie Hydroxyl-Gruppe in 7 reagiert jedoch mit Benzoylchlorid und Acetanhydrid in Pyridin unter Bildung von 2-*O*-Benzoyl- (28) bzw. 2-*O*-Acetyl-3,5-*O*-benzyliden-D-ribonsäure- γ -lacton (29).

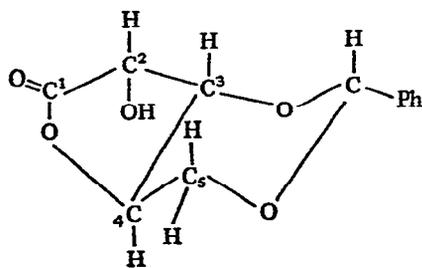
Das unterschiedliche chemische Verhalten der beiden 3,5-*O*-Benzyliden-pentonsäure- γ -lactone (4 und 7) dürfte zumindest zum Teil auf sterische Effekte zurückzuführen sein. Wie aus Modellbetrachtungen hervorgeht, sind im Ribonsäure-Derivat (7) der 1,3-Dioxan-Ring und der Lacton-Ring trans-verknüpft; das System



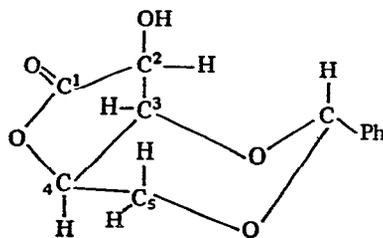
Ar = C₆H₅
Ac = CH₃CO
Bz = C₆H₅CO

ist ähnlich dem *trans*-Dekalin weitgehend starr im Gegensatz zum *cis*-verknüpften Lyxonsäure-Derivat (4).

Bei den Reaktionen zur Öffnung des Lacton-Ringes durch Hydrieren oder durch Anlagern von Ammoniak erfolgt im Übergangszustand ein Wechsel der Hybridisierung des Carbonylkohlenstoffs von sp^2 nach sp^3 . Durch diesen Wechsel wird im Lacton-Ring eine zusätzliche Pitzer-Spannung hervorgerufen. Im Falle des Lyxonsäure-Derivates (4) wird diese zusätzliche Spannung wegen des Vorliegens eines flexiblen Ring-Systems kleiner sein als beim Ribonsäure-Derivat (7) mit starrem Ring-System. Es ist daher verständlich, daß das 3,5-*O*-Benzyliden-D-lyxonsäure- γ -lacton (4) reaktionsfähiger ist als das entsprechende Ribonsäure- γ -lacton (7).



(7)



(4)

Die Struktur des 3,5-*O*-Benzyliden-D-ribonsäure- γ -lactons (7) konnten wir wegen des fehlenden Reaktionsvermögens mit Lithiumaluminiumhydrid und mit Ammoniak experimentell nicht beweisen. Da aber allgemein bei Gegenwart von Salzsäure ausschließlich γ -Lactone gebildet werden²³ und sich das 2,4-*O*-Benzyliden-D-ribonsäure- δ -lacton (8) zu 7 umlagern läßt, ist anzunehmen, daß diese fragliche Verbindung ein γ -Lacton ist; die Benzyliden-Gruppe könnte dann in 7 die 3,5- oder die 2,3-Stellung einnehmen, wobei die letztere aus energetischen Gründen unwahrscheinlicher ist. Als gesichert kann jedoch die vorläufig angenommene Struktur des 3,5-*O*-Benzyliden-D-ribonsäure- γ -lactons (7) nicht angesehen werden.

Die Regeln von Hann und Hudson^{24,25} gestatten Aussagen über die Bildungstendenz von Acetal-Ringen, die bei der Umsetzung von Zuckeralkoholen mit einem Aldehyd bei Gegenwart eines Katalysators auftreten. In letzter Zeit konnte gezeigt werden, daß diese Regeln nicht nur für die cyclische Acetal-Bildung der Zuckeralkohole, sondern auch für die der Aldose-dialkylthioacetale^{3,4,26,27} und die der Aldose-dialkylacetale⁵ Gültigkeit haben. Es wurde weiterhin behauptet⁵, daß die Regeln für die cyclische Acetal-Bildung aller der Zucker-Derivate zutreffen müssen, die eine gestreckte, nicht cyclische Form aufweisen. Die oben beschriebenen Umsetzungen der Pentonsäure-methylester (6b-d) mit Benzaldehyd zu den Di-*O*-benzyliden-pentonsäure-methylestern (3b-d) sind ein weiteres Beispiel für die Verallgemeinerung der Regeln von Hann und Hudson; denn die Benzyliden-Gruppen befinden sich in den Estern 3b-d in den gleichen Stellungen wie in den zugehörigen Pentose-dialkylthioacetalen^{3,4,27} und den Pentose-dialkylacetalen⁵.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach Boëtius bestimmt.

2,3:4,5-Di-O-benzyliden-aldehydo-D-arabinose (1d). — Man löst 4.33 g (0.01 Mol) *2,3:4,5-Di-O-benzyliden-D-arabinose-diäthylthioacetal*⁵ in 50 ml Aceton, fügt 5.0 ml Wasser und 6.0 g Quecksilberoxyd hinzu, läßt bei 30° unter Rühren im Verlaufe von etwa 30 Min. eine Lösung von 5.0 g Quecksilber(II)-chlorid in 50 ml Aceton zutropfen, rührt dann noch 1 Stde. bei 30°, 1 Stde. bei 40°, 1 Stde. bei 50° und 1.5 Stdn. unter Rückfluß, filtriert, wäscht mit 100 ml warmem Aceton nach, dampft die vereinigten Filtrate bei Gegenwart von 1.0 g Quecksilberoxyd ein, extrahiert den Rückstand viermal mit je 30 ml Chloroform, wäscht die vereinigten Filtrate zweimal mit je 40 ml 15-proz. Kaliumjodid-Lösung sowie zweimal mit je 50 ml Wasser, trocknet mit Natriumsulfat, schüttelt mit Aktivkohle, filtriert und dampft zu einem Sirup ein. Ausb. 2.06 g (63%), $[\alpha]_D^{20}$ ca. 0° (*c* 3.84, Chloroform). Die Verbindung ist nicht analysenrein.

2,3:4,5-Di-O-benzyliden-aldehydo-D-arabinose-2,4-dinitrophenylhydrazon. — Die vorstehende Verbindung (0.82 g; 0.0025 Mol) und 2,4-Dinitrophenylhydrazin (0.50 g; 0.0025 Mol) werden in 50 ml Methanol 1.5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das ausgefallene Rohprodukt wird aus Aceton-Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.91 g (72%), gelbe Nadeln, Schmp. 159–160°, $[\alpha]_D^{22} + 7.2^\circ$ (*c* 1.11, Chloroform) ($C_{25}H_{22}N_4O_8$ Ber.: C, 59.28; H, 4.37; N, 11.06. Gef.: C, 59.46; H, 4.52; N, 11.02%).

Darstellung der Pentonate (5). — Eine Mischung von 30 g (0.2 Mol) einer Pentose, 600 ml Wasser, 3.2 g Calciumbromid und 18 g Calciumcarbonat wird elektrolysiert, wie früher für die Darstellung des Calcium-D-galaktونات¹⁴ beschrieben. Nach einer aufgenommenen Strommenge von 10.7 Ampère-Stunden und negativ ausfallender Fehlingscher Probe wird das Reaktionsgemisch auf 70° erwärmt, das überschüssige Calciumcarbonat abfiltriert und mit 150 ml warmem Wasser gewaschen; die vereinigten Filtrate werden im Vakuum bei 40° Badtemperatur auf 100 ml eingengt. Das Calcium-D-arabinonat kristallisiert aus und wird aus Wasser umkristallisiert. Die auf 100 ml eingengte, D-Lyxonat, D-Xylonat bzw. D-Ribonat enthaltende Lösung wird jeweils in 600 ml Methanol eingerührt; die ausgefällten Salze werden abfiltriert und gründlich mit Methanol gewaschen. Nach nochmaligem Umfällen aus Wasser-Methanol und Trocknen bei 78° im Vakuum erhält man die Calciumpentonate als reine, bromidfreie Verbindungen.

Calcium-D-ribonat. — Ausb. 20.4 g (55%), amorphes Pulver, $[\alpha]_D^{20} + 4.7^\circ$ (*c* 3.56, Wasser). In der Literatur²⁸ werden keine Eigenschaften angegeben. ($C_{10}H_{18}CaO_{12}$ Ber.: Ca, 10.82. Gef.: Ca, 11.14%).

Calcium-D-xylonat. — Ausb. 27.0 g (73%), amorphes Pulver, $[\alpha]_D^{20} + 10.5^\circ$ (*c* 4.31, Wasser). Lit.²⁹ für Calcium-D-xylonat-dihydrat, $[\alpha]_D^{20} + 12.4^\circ$ (*c* 2, Wasser). ($C_{10}H_{18}CaO_{12}$ Ber.: Ca, 10.82. Gef.: Ca, 10.77%).

Calcium-D-lyxonat. — Ausb. 25.9 g (70%), amorphes Pulver, $[\alpha]_D^{20} - 5.2^\circ$ (*c* 1.39, Wasser). ($C_{10}H_{18}CaO_{12}$ Ber.: Ca, 10.82. Gef.: Ca, 11.09%).

Calcium-D-arabinonat-pentahydrat. — Ausb. 39.6 g (86%), Nadeln, Schmp.

160–165° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} - 5.4^\circ$ (c 1.79, Wasser). Lit.³⁰, Schmp. 99–101°, $[\alpha]_D^{21} - 6.8^\circ$ (c 2.645, Wasser). ($C_{10}H_{28}CaO_{17}$, Ber.: Ca, 8.71. Gef.: Ca, 9.25%).

Ammonium-D-xylonat. — Man löst 3.70 g (0.01 Mol) Calcium-D-xylonat in 40 ml Wasser, gibt unter Rühren bei 40° eine Lösung von 1.06 g (0.011 Mol) Ammoniumcarbonat in 5 ml Wasser hinzu, läßt 4 Stdn. bei 20° stehen, filtriert das Calciumcarbonat ab, schüttelt das Filtrat mit Aktivkohle, filtriert, dampft das Filtrat im Vakuum bei 40° zu einem Sirup ein und läßt durch Stehenlassen im Eisschrank kristallisieren. Die Kristallmasse wird mit 20 ml Methanol verrieben, abfiltriert, mit Methanol nachgewaschen und im Vakuum über Diphosphorpentoxyd getrocknet. Ausb. 2.45 g (67%), Prismen, Schmp. 118–122°, $[\alpha]_D^{20} + 19.1^\circ$ (c 2.06, Wasser). Lit.¹⁵, Schmp. 120–122°, $[\alpha]_D^{27} + 6.2^\circ$.

Kalium-D-arabinonat. — Man löst 4.60 g (0.01 Mol) Calcium-D-arabinonat-pentahydrat unter Erwärmen in 80 ml Wasser, fügt unter Rühren 1.52 g (0.011 Mol) Kaliumcarbonat in 10 ml Wasser hinzu und arbeitet auf wie zuvor angegeben. Die im Vakuum bei 40° auf 25 ml eingengte Lösung läßt man unter Rühren in 200 ml Methanol eintropfen. Das in Blättchen ausfallende Kalium-D-arabinonat wird bei 78° im Vakuum getrocknet. Ausb. 3.23 g (79%), Schmp. 218–220° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} - 5.7^\circ$ (c 2.95, Wasser). Lit.³¹, Schmp. 220° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} - 5.0 \pm 1^\circ$ (c 5, Wasser).

Darstellung der Di-O-benzyliden-pentonsäuren (2a-d). — (a) Man löst 3.26 g (0.01 Mol)* einer Di-O-benzyliden-aldehydo-pentose²⁻⁴ in 80 ml Dimethylformamid, gibt eine Lösung von 2.0 g Chromtrioxyd und 1.6 ml konz. Schwefelsäure in 80 ml Dimethylformamid hinzu, läßt 5 Stdn. bei 20° stehen, erwärmt 5 Min. auf 80°, kühlt auf 20° ab, gießt in einen Scheidetrichter, der je 140 ml Äther und Wasser enthält, schüttelt durch, extrahiert die wäßrige Schicht noch viermal mit je 40 ml Äther, wäscht die vereinigten Äther-Extrakte zweimal mit je 100 ml Wasser und schüttelt sie dann mit 200 ml 5-proz. Natriumcarbonat-Lösung. Die wäßrige Schicht, welche das Natriumsalz der Di-O-benzyliden-pentonsäure enthält, wird zweimal mit je 40 ml Chloroform extrahiert (die Chloroform-Extrakte werden verworfen), dann mit 80 ml Chloroform** unterschichtet und unter Umschütteln bis zu einem pH-Wert von 2–3 mit 2N HCl versetzt. Man trennt die Chloroform-Schicht ab, extrahiert die wäßrige Phase noch dreimal mit je 40 ml Chloroform**, wäscht die vereinigten Chloroform-Extrakte zweimal mit 100 ml Wasser**, trocknet über Natriumsulfat, destilliert das Chloroform (zuletzt im Vakuum) ab und kristallisiert den Rückstand um.

(b) Ammonium-D-xylonat (1.83 g; 0.01 Mol) wird mit 15 ml Benzaldehyd und 2.0 ml konz. Salzsäure 8 Stdn. bei 20° geschüttelt. Anschließend versetzt man das Reaktionsgemisch bis zu einem pH-Wert von 8 mit 5-proz. Natriumcarbonat-Lösung, schüttelt zum Entfernen des Benzaldehyds dreimal mit je 50 ml Äther und arbeitet die wäßrige Phase auf, wie unter (a) beschrieben.

(c) Man erwärmt 1.78 g (0.005 Mol) eines Di-O-benzyliden-pentonsäure-

*Die 2,4:3,5-Di-O-benzyliden-aldehydo-D-lyxose wurde als kristallisiertes Monohydrat (0.01 Mol = 3.44 g) eingesetzt.

**Für die Darstellung der 2,4:3,5-Di-O-benzyliden-D-xylonsäure nimmt man die doppelte Menge warmes Chloroform und verwendet warmes Wasser (60°) zum Waschen.

methylesters (siehe unten) mit 45 ml 10-proz. methylalkoholischer Kalilauge 90 Min. unter Rückfluß, dampft die Lösung im Vakuum bei 40° ein, nimmt den Rückstand in 50 ml Wasser auf und schüttelt mit 30 ml Chloroform durch. Der Chloroform-Extrakt wird verworfen. Die wäßrige Schicht wird mit 40 ml Chloroform** unterschichtet und unter Umschütteln bis zu einem pH-Wert 2-3 mit 2N HCl versetzt. Man arbeitet dann weiter auf, wie oben unter (a) angegeben.

(d) D-Xylonsäure- γ -lacton¹² (1.48 g; 0.01 Mol) wird mit 15 ml Benzaldehyd und 1.5 ml konz. Salzsäure 8 Stdn. bei 20° geschüttelt. Anschließend versetzt man das Reaktionsgemisch bis zu einem pH-Wert von 8 mit 5-proz. Natriumcarbonat-Lösung und schüttelt zum Entfernen des Benzaldehyds dreimal mit je 50 ml Äther. Die wäßrige Phase unterschichtet man mit 80 ml Chloroform, fügt bis zu einem pH-Wert von 2-3 2N HCl hinzu und arbeitet auf, wie oben unter (a) angegeben. Die Eigenschaften und Analysen der einzelnen Verbindungen sind aus Tabelle I zu ersehen.

Darstellung der Pentonsäure-methylester (6a-d). — (a) Man rührt 3.70 g (0.01 Mol) eines Calcium-pentonates (5) mit 50 ml Methanol und 0.7 ml konz. Schwefelsäure 8 Stdn. bei 65°, filtriert dann das abgeschiedene Calciumsulfat ab, wäscht dreimal mit je 30 ml warmem Methanol, schüttelt das vereinigte Filtrat mit 10 g eines Anionenaustauschers (Wofatit L) bis zur neutralen Reaktion der Lösung, filtriert den Austauscher ab, wäscht mit Methanol nach und dampft im Vakuum bei 40° zu einem Sirup ein, der im Hochvakuum bei 20–30° getrocknet wird.

(b) In eine Aufschlammung von 20.4 g (0.1 Mol) Kalium-D-arabinonat in 60 ml Methanol leitet man bis zur Sättigung einen kräftigen Strom von Chlorwasserstoff, rührt dann 45 Min., erhitzt auf 60°, filtriert das ausgefallene Kaliumchlorid ab, wäscht mit 100 ml warmem Methanol nach, engt das Filtrat auf 50 ml ein, filtriert den ausgefallenen Ester ab, trocknet über Kaliumhydroxyd und kristallisiert um. Die einzelnen Methylester sind in Tabelle I aufgeführt.

Darstellung der Di-O-benzyliden-pentonsäure-methylester (3a-d). — (a) Zu einer Lösung von 3.42 g (0.01 Mol) einer Di-O-benzyliden-pentonsäure in 250 ml Methanol (für die 2,4:3,5-Di-O-benzyliden-D-xylonsäure nimmt man 450 ml Methanol) fügt man unter Eiskühlung soviel einer ätherischen Diazomethan-Lösung hinzu, bis die gelbe Farbe bestehen bleibt, läßt 2 Stdn. stehen, destilliert das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand um.

(b) Man schüttelt 1.80 g (0.01 Mol) eines Pentonsäure-methylesters mit 15 ml Benzaldehyd, 2.0 g wasserfreiem Zinkchlorid und 1.0 g Natriumsulfat 4 Stdn. bei 20°, fügt anschließend 100 ml Äther hinzu, wäscht die ätherische Lösung zweimal mit je 100 ml Wasser (bei der Umsetzung des D-Lyxonsäure-methylesters enthält das Waschwasser das 3,5-O-Benzyliden-D-lyxonsäure- γ -lacton), einmal mit 80 ml 5-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und schließlich dreimal mit je 100 ml Wasser. Dann destilliert man den Äther ab, gibt zum Rückstand 100 ml Wasser und destilliert im Vakuum bei 40° Badtemperatur den Benzaldehyd mit Wasser ab. Diese Wasserdampfdestillation wird wiederholt, bis der Benzaldehyd übergetrieben ist. Den Rückstand nimmt man in 100 ml Chloroform auf, trocknet mit Natriumsulfat, destilliert das Chloroform ab und kristallisiert den Rückstand um.

TABELLE I

EIGENSCHAFTEN UND ANALYSEN DER DI-*O*-BENZYLIDEN-PENTONSÄUREN (2a-d), PENTONSÄURE-METHYLESTER (6a-d), DI-*O*-BENZYLIDEN-PENTONSÄURE-METHYLESTER (3a-d), DES 3,5-*O*-BENZYLIDEN-D-ARABINONSÄURE-METHYLESTERS (12) UND DES 2,4-DI-*O*-ACETYL-3,5-*O*-BENZYLIDEN-D-ARABINONSÄURE-METHYLESTERS (11).

Verbindung	Ausbeute %	Umkristall. aus	Kristallform	Schmp. n_D^{20} [α] _D ²⁰ bzw.	Formel	Analyse C H
2,4:3,5-Di- <i>O</i> -benzyliden-D-ribonsäure (2a)	nach (a) 64, nach (c) 60	Chloroform- Petroläther	Nädelchen	189,5- 190,5° 198,5- 200,0° ^a	C ₁₀ H ₁₈ O ₆ Lit. ¹¹	Ber. 66,64 Gef. 66,29 Ber. 5,30 Gef. 5,47
2,4:3,5-Di- <i>O</i> -benzyliden-D-xyloonsäure (2b)	nach (a) 70, nach (b) 55 nach (c) 73 nach (d) 52	Chloroform- Petroläther	Nädelchen			
2,4:3,5-Di- <i>O</i> -benzyliden-D-lyxonsäure (2c)	nach (a) 61, nach (c) 64	Aceton- Wasser	Nadeln	164- 165°	C ₁₀ H ₁₈ O ₆	Ber. 66,64 Gef. 66,60 Ber. 5,30 Gef. 5,30
2,3:4,5-Di- <i>O</i> -benzyliden-D-arabinonsäure (2d)	nach (c) 78	Chloroform- Petroläther	Blättchen	119,5- 122°	C ₁₉ H ₁₈ O ₆	Ber. 66,64 Gef. 66,62 Ber. 5,47 Gef. 5,47
D-Ribonsäure-methylester (6a)	nach (a) 75		Sirup	1,4892	C ₆ H ₁₂ O ₆	Ber. 39,99 Gef. 39,99 Ber. 6,71 Gef. 6,71
D-Xyloonsäure-methylester (6b)	nach (a) 91		Sirup	1,4876	C ₆ H ₁₂ O ₆	Ber. 39,99 Gef. 40,21 Ber. 6,95 Gef. 6,95
D-Lyxonsäure-methylester (6c)	nach (a) 74		Sirup	1,4915	C ₆ H ₁₂ O ₆	Ber. 39,99 Gef. 40,31 Ber. 6,71 Gef. 6,71
D-Arabinonsäure-methylester (6d)	nach (b) 79	Methanol	Nadeln	140- 141° ^b	Lit. ²²	Gef. 40,05 Ber. 6,84 Gef. 6,84
2,4:3,5-Di- <i>O</i> -benzyliden-D-ribonsäure-methylester (3a)	nach (a) 96	Aceton- Wasser	Nadeln	135,5- 137,5°	C ₂₀ H ₂₀ O ₆	Ber. 67,39 Gef. 67,29 Ber. 5,66 Gef. 5,95
2,4:3,5-Di- <i>O</i> -benzyliden-D-xyloonsäure-methylester (3b)	nach (a) 96 nach (b) 41	Aceton- Wasser	Nadeln	191,5- 194,5°	C ₂₀ H ₂₀ O ₆	Ber. 67,39 Gef. 67,31 Ber. 5,66 Gef. 5,77
2,4:3,5-Di- <i>O</i> -benzyliden-D-lyxonsäure-methylester (3c)	nach (a) 95 nach (b) 24	Aceton- Wasser	Nadeln	182- 182,5°	C ₂₀ H ₂₀ O ₆	Ber. 67,39 Gef. 67,25 Ber. 5,66 Gef. 5,83
2,3:4,5-Di- <i>O</i> -benzyliden-D-arabinonsäure-methylester (3d)	nach (a) 95 nach (c) 18	Methanol	Nadeln	89,5- 91°	C ₂₀ H ₂₀ O ₆	Ber. 67,39 Gef. 67,41 Ber. 5,66 Gef. 5,88
3,5- <i>O</i> -Benzyliden-D-arabinonsäure-methylester (12)	nach (c) 5	Wasser	Nadeln	154- 157,5°	C ₁₃ H ₁₆ O ₆	Ber. 58,19 Gef. 58,16 Ber. 6,01 Gef. 6,10
2,4-Di- <i>O</i> -acetyl-3,5- <i>O</i> -benzyliden-D-arabinonsäure-methylester ^c (11)	65	Äthanol- Wasser	Blättchen	110- 111°	C ₁₇ H ₂₀ O ₈	Ber. 57,95 Gef. 57,84 Ber. 5,72 Gef. 5,82

^aLit.¹¹: Schmp. 199°, [α]_D -22° (c 0,32, Methanol). ^bLit.²²: Schmp. 148°, [α]_D +6° (c 5,56, Wasser). ^cDie Verbindung wird aus 12 durch Acetylieren mit Acetanhydrid in Pyridin gewonnen.

(c) D-Arabinonsäure-methylester (1.80 g; 0.01 Mol) wird zunächst behandelt, wie zuvor unter (b) angegeben. Den Rückstand, der nach dem Abdestillieren des Benzaldehyds mit Wasserdampf übrigbleibt, extrahiert man dreimal mit je 30 ml heißem Wasser (80°) und filtriert. Aus dem Filtrat erhält man durch Eindampfen im Vakuum bei 40° den 3,5-O-Benzyliden-D-arabinonsäure-methylester, den man durch Umkristallisieren aus Wasser unter Verwendung von Aktivkohle reinigt. Der bei der Extraktion mit heißem Wasser unlösliche Anteil besteht aus dem 2,3:4,5-Di-O-benzyliden-D-arabinonsäure-methylester, der aus Methanol umkristallisiert wird. Die einzelnen Di-O-benzyliden-pentonsäure-methylester sind in Tabelle I aufgeführt.

Darstellung der O-Benzyliden-pentonsäure-lactone. — (a) Man schüttelt 1.80 g (0.01 Mol) eines Pentonsäure-methylesters mit 15 ml Benzaldehyd und 2.0 g wasserfreiem Zinkchlorid 4 Stdn. bei 20°. Dann arbeitet man auf, wie oben für die Darstellung von 3 unter (b) beschrieben. Das O-Benzyliden-D-lyxonsäure- γ -lacton kristallisiert beim Stehenlassen aus dem Waschwasser aus, wird abfiltriert und unter Verwendung von Aktivkohle umkristallisiert.

(b) Man schüttelt 1.48 g (0.01 Mol) eines Pentonsäure-lactons^{12,19} mit 15 ml Benzaldehyd und 2.0 g wasserfreiem Zinkchlorid 7 Stdn. bei 20° und arbeitet das O-Benzyliden-D-ribonsäure- δ -lacton auf, wie oben zur Darstellung von 3 unter (b) angegeben. Das O-Benzyliden-D-lyxonsäure- γ -lacton (4) fällt aus, wenn man 50 ml Äther und 50 ml Wasser hinzugibt; 4 wird abgesaugt, mit 100 ml Wasser, 50 ml Äther und 50 ml Petroläther gewaschen und unter Verwendung von Aktivkohle umkristallisiert.

(c) Man schüttelt 1.85 g (0.005 Mol) eines Calcium-pentonates (5) mit 15 ml Benzaldehyd und 2 ml konz. Salzsäure 15 Stdn. bei 20°, fügt dann 50 ml Äther hinzu, neutralisiert unter Umrühren mit 5-proz. Natriumcarbonat-Lösung, filtriert das dabei ausfallende Rohprodukt ab, wäscht mit 50 ml Äther und mit 50 ml Petroläther und kristallisiert um.

(d) Man schüttelt 1.48 g (0.01 Mol) eines D-Pentonsäure-lactons 7 Stdn. bei 20° mit 15 ml Benzaldehyd und 1.5 ml konz. Salzsäure. Dann arbeitet man auf, wie zuvor unter (c) angegeben.

(e) Man schüttelt 1.80 g (0.01 Mol) eines D-Pentonsäure-methylesters mit 15 ml Benzaldehyd und 2 ml konz. Salzsäure 4 Stdn. bei 20°. Das Aufarbeiten erfolgt, wie unter (c) angegeben.

(f) Man schüttelt eine Lösung von 2.36 g (0.01 Mol) 2,4-O-Benzyliden-D-ribonsäure- δ -lacton in 30 ml Benzaldehyd und 2.5 ml konz. Salzsäure 8 Stdn. bei 20° und arbeitet wie unter (c) auf. Die einzelnen Vertreter sowie ihre O-Acetyl- und O-Benzoyl-Derivate zeigt Tabelle II.

Darstellung der O-Benzyliden-pentonsäure-amide. — Man löst 1.18 g (0.005 Mol) eines O-Benzyliden-pentonsäure-lactons (4, 19) oder 1.34 g (0.005 Mol) 3,5-O-Benzyliden-D-arabinonsäure-methylester (12) in 75 ml Methanol. In die Lösung leitet man unter Eiskühlung 15 Min. Ammoniak (4–6 Blasen pro Sek.) ein, läßt 16 Stdn. bei 20° verschlossen stehen, dampft dann im Vakuum ein und kristallisiert

TABELLE II

EIGENSCHAFTEN UND ANALYSEN DER *O*-BENZYLIDEN-PENTONSÄURE-LACTONE UND IHRER *O*-ACETYL- UND *O*-BENZOYL-DERIVATE, DER *O*-BENZYLIDEN-PENTONSÄURE-AMIDE, *O*-BENZYLIDEN-PENTONSÄURE-HYDRAZIDE, *O*-BENZYLIDEN-PENTITE UND DES 2,3,4,5-DI-*O*-BENZYLIDEN-D-ARABINITS,

Verbindung	Ausbeute %	Umkristall. aus	Kristallform	Schmp.	[α] _D ²⁰	Formel	Analyse		
							C	H	N
2,4- <i>O</i> -Benzyliden-D- ribonsäure-δ-lacton (8)	nach (a) 12 nach (b) 22	Chloroform- Benzin	Nadeln	160- 164°	-70.2° c 1.23, DMF	C ₁₂ H ₁₂ O ₅	Ber. 61.02	5.12	
3,5- <i>O</i> -Benzyliden-D- ribonsäure-γ-lacton (7)	nach (c) 52 nach (d) 70 nach (e) 60 nach (f) 96	Aceton- Petroläther	Nadeln	233- 235.5°	-174.1° c 2.26, DMF	C ₁₂ H ₁₂ O ₅	Gef. 60.88	5.12	
3,5- <i>O</i> -Benzyliden-D- lyxonsäure-γ-lacton (4)	nach (a) 19 nach (b) 31 nach (c) 48 nach (d) 69	Aceton- Petroläther	Nadeln	203.5- 206°	+31.6° c 2.31, DMF	C ₁₂ H ₁₂ O ₅	Ber. 61.02	5.12	
3- <i>O</i> -Acetyl-2,4- <i>O</i> - benzyliden-D-ribonsäure- δ-lacton (26)	70	Methanol- Wasser	Blättchen	143- 145.5°	-71.2° c 1.56, Chlf.	C ₁₄ H ₁₄ O ₆	Ber. 60.42	5.07	
2- <i>O</i> -Acetyl-3,5- <i>O</i> - benzyliden-D-ribonsäure- γ-lacton (29)	70	Äthanol	Nadeln	180.5- 182.5°	-158.4° c 2.87, DMF	C ₁₄ H ₁₄ O ₆	Gef. 60.63	5.03	
2- <i>O</i> -Acetyl-3,5- <i>O</i> - benzyliden-D-lyxonsäure- γ-lacton (19)	71	Äthanol	Prismen	136.5- 138.5°	+141.4° c 2.44, Chlf.	C ₁₄ H ₁₄ O ₆	Ber. 60.42	5.07	
3- <i>O</i> -Benzoyl-2,4- <i>O</i> - benzyliden-D-ribonsäure- δ-lacton (25)	70	Äthanol	Blättchen	181- 182.5°	-75.4° c 1.72, Chlf.	C ₁₉ H ₁₈ O ₆	Ber. 67.05	4.74	
2- <i>O</i> -Benzoyl-3,5- <i>O</i> - benzyliden-D-ribonsäure- γ-lacton (28)	70	Aceton- Wasser	Nadeln	∞- 190°	-241.3° c 1.27, Chlf.	C ₁₉ H ₁₈ O ₆	Gef. 66.85	4.83	
							Ber. 67.05	4.74	
							Gef. 67.01	4.97	

2-O-Benzoyl-3,5-O-benzyliden-D-lyxonsäure- γ -lacton (18)	72	Aceton- Wasser	Nadeln	181- 183°	+145.8° c 1.92, Chlf.	C ₁₀ H ₁₆ O ₆	Ber. 67,05 4.74 Gef. 67,32 4.96
3,5-O-Benzyliden-D-lyxonsäure-amid (21)	73	Äthanol	Nadeln	180- 183° 184°	+3.8° c 2.74, DMF +1.9° c 1.67, DMF	C ₁₂ H ₁₈ NO ₅ C ₁₄ H ₁₇ NO ₆	Ber. 56,89 5.97 Gef. 56,86 5.78 Ber. 56,94 5.80 Gef. 57,07 5.93
2-O-Acetyl-3,5-O-benzyliden-D-lyxonsäure-amid (22)	72	Aceton- Petroläther	Nadeln	200- 203°	-66.5° c 2.09, DMF	C ₁₂ H ₁₆ NO ₅	Ber. 56,89 5.97 Gef. 56,88 6.02
3,5-O-Benzyliden-D-arabinonsäure-amid (14)	66	Propanol- <i>n</i> -Hexan	Nadeln	126.5- 130°	-5.8° c 1.68, DMF	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₅	Ber. 53,72 6.01 Gef. 53,50 6.28
2,4-O-Benzyliden-D-ribonsäure-hydrazid (27)	68	Äthanol	Nadeln	181.5- 183°	+10.5° c 1.66, DMF	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₅	Ber. 53,72 6.01 Gef. 53,80 6.14
3,5-O-Benzyliden-D-lyxonsäure-hydrazid (20)	70	Propanol- <i>n</i> -Hexan	Nadeln	186.5- 190°	-72.2° c 1.16, DMF	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₅	Ber. 53,72 6.01 Gef. 53,50 6.01
3,5-O-Benzyliden-D-arabinonsäure-hydrazid (13)	60	Chloroform	Nadeln	133- 135° ^a	$\pm 0^{\circ a}$ c 1.98, Methanol	Lit. ²²	
2,4-O-Benzyliden-ribit (24)	60	Chloroform	Nadeln	133- 135° ^a	$\pm 0^{\circ a}$ c 1.98, Methanol	Lit. ²²	
1,3-O-Benzyliden-D-arabinit (23)	75	Aceton- Petroläther	Nadeln	150.5- 152° ^b	-7.3° ^b c 1.37, Pyridin	Lit. ²¹	
3,5-O-Benzyliden-D-arabinit (16)	75	Aceton- Petroläther	Nadeln	149.5- 151.5°	-56.6° c 1.29, Pyridin	C ₁₂ H ₁₆ O ₅	Ber. 59,97 6.71 Gef. 59,89 6.56
2,3,4,5-Di-O-benzyliden-D-arabinit (9)	76 bzw 68	Aceton- Benzin	Prismen	101- 105°	+2.5° c 2.63, Pyridin	C ₁₀ H ₂₀ O ₅	Ber. 69,49 6.14 Gef. 69,28 6.14
1-O-Acetyl-2,3,4,5-di-O-benzyliden-D-arabinit (10)	90	Äthanol- Wasser	Nädelchen	49- 51°	-4.4° c 2.27, Chlf.	C ₂₁ H ₂₉ O ₈	Ber. 68,09 5.99 Gef. 68,03 6.04

^aLit.²²; Schmp. 133.5-134.5°, $[\alpha]_D^{20}$ 0 \pm 0.2° (c 2, Äthanol). ^bLit.²¹; Schmp. 151-152°, $[\alpha]_D^{20}$ -7.6° (c 2, Pyridin).

den Rückstand unter Verwendung von Aktivkohle um. Die einzelnen Verbindungen sind in Tabelle II aufgeführt.

Darstellung der O-Benzyliden-pentonsäure-hydrazide. — Man kocht 1.18 g (0.005 Mol) eines O-Benzyliden-pentonsäure-lactons (**4**, **8**) oder 1.34 g (0.005 Mol) 3,5-O-Benzyliden-D-arabinonsäure-methylester (**12**) in 30 ml Methanol mit 6.0 ml 85-proz. Hydrazinhydrat 3 Stdn. unter Rückfluß, dampft dann im Vakuum bei 40° Badtemperatur ein und kristallisiert den Rückstand unter Verwendung von Aktivkohle um. In Tabelle II sind die einzelnen Vertreter aufgeführt.

Darstellung der O-Benzyliden-pentite. — 2,3:4,5-Di-O-benzyliden-D-arabinonsäure-methylester (**3d**) (1.78 g; 0.005 Mol) oder rohe 2,3:4,5-Di-O-benzyliden-aldehydo-D-arabinose (**1d**) (1.63 g; 0.005 Mol) oder 1.18 g (0.005 Mol) eines O-Benzyliden-pentonsäure-lactons (**8**, **4**) oder 3,5-O-Benzyliden-D-arabinonsäure-methylester (**12**) (1.34 g; 0.005 Mol.) werden in 150 ml Dioxan-Äther (2:1) mit 0.8 g LiAlH₄ 6 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Dann kühlt man auf 0° ab, fügt langsam 5 ml Wasser hinzu, neutralisiert unter Kühlen mit 3N HCl, filtriert die anorganischen Bestandteile ab, wäscht mit 150 ml warmem Aceton nach, dampft die vereinigten Filtrate ein und kristallisiert den Rückstand um. Einzelne O-Benzyliden-pentite sind in Tabelle II aufgeführt.

Aceton-[(3,5-O-benzyliden-D-arabinonyl)-hydrazon] (17). — Man kocht 1.34 g (0.005 Mol) 3,5-O-Benzyliden-D-arabinonsäure-hydrazid (**13**) in 20 ml Aceton 10 Min. unter Rückfluß, läßt abkühlen und kristallisiert das ausgefallene Rohprodukt aus Aceton-Benzin (Sdp. 90–110°) um. Ausb. 1.45 g (94%), Blättchen, Schmp. 214–216°, $[\alpha]_D^{20} - 31.2^\circ$ (*c* 1.23, Dimethylformamid) (C₁₅H₂₀N₂O₅ Ber.: C, 58.43; H, 6.54; N, 9.09. Gef.: C, 58.13; H, 6.42; N, 9.24%).

2,4-O-Benzyliden-D-erythrit (15). — 3,5-O-Benzyliden-D-arabinose (0.60 g; 0.0025 Mol) wird in 40 ml Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0.54 g Natriumperjodat in 20 ml Wasser und 0.13 g Natriumhydrogencarbonat versetzt. Man läßt 6 Stdn. bei 20° stehen, dampft die Lösung ein, fügt 20 ml absol. Äthanol hinzu, dampft wieder zur Trockene ein, extrahiert den Rückstand dreimal mit je 50 ml heißem Essigester, wäscht die vereinigten Extrakte zweimal mit je 70 ml Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft die Lösung ein. Die zurückbleibende rohe 2,4-O-Benzyliden-D-erythrose löst man in 70 ml Äthanol, gibt 1.0 g Natriumborhydrid in 10 ml Wasser hinzu, läßt 4 Stdn. bei 20° stehen, dampft die Lösung bei 40° Badtemperatur im Vakuum ein, extrahiert den Rückstand dreimal mit je 50 ml heißem Essigester, wäscht die vereinigten Extrakte zweimal mit je 50 ml 10-proz. Natriumsulfat-Lösung, trocknet mit Natriumsulfat, dampft ein und kristallisiert den Rückstand aus Chloroform um. Ausb. 0.45 g (85%), Blättchen, Schmp. 135.5–137°, $[\alpha]_D^{20} - 14.4^\circ$ (*c* 0.51, Chloroform). Lit.²⁰, Schmp. 135–137°, $[\alpha]_D - 14^\circ$ (*c* 0.5, Chloroform).

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- 1 K. GÄTZI UND T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 21 (1938) 914.
- 2 H. ZINNER UND H. SCHMANDKE, *Ber.*, 94 (1961) 1304.
- 3 H. ZINNER, G. REMBARZ, H.-W. LINKE UND G. ULBRICHT, *Ber.*, 90 (1957) 1761; H. ZINNER, K.-H. ROHDE UND A. MATTHEUS, *Ann.*, 677 (1964) 160.

- 4 H. ZINNER, W. REHDER UND H. SCHMANDKE, *Ber.*, 95 (1962) 1805.
- 5 H. ZINNER, B. RICHARD, M. BLESSMANN UND M. SCHLUTT, *Carbohyd. Res.*, 2 (1966) 197.
- 6 Auf die Beschreibung dieser Darstellungsmethode wurde im „Experimentellen Teil“ verzichtet, weil sich die Di-*O*-benzyliden-pentonsäuren durch Oxydation der Di-*O*-benzyliden-aldehydo-pentosen mit Chromtrioxyd in Dimethylformamid bei Gegenwart von Schwefelsäure mit wesentlich besseren Ausbeuten darstellen lassen.
- 7 D. H. RAMMLER UND C. A. DEKKER, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 4615.
- 8 E. WALTON, J. O. RODIN, C. H. STAMMER, F. W. HOLLY UND K. FOLKERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5168.
- 9 K. HEYNS UND H. PAULSEN, *Advan. Carbohydrate Chem.*, 17 (1962) 169.
- 10 G. SNATZKE, *Ber.*, 94 (1961) 729.
- 11 W. ALBERDA VAN EKENSTEIN UND C. A. LOBRY DE BRUYN, *Rec. Trav. Chim.*, 18 (1899) 306; zit. nach Beilstein, 1. Werk, Band 19, Seite 454.
- 12 J. U. NEF, *Ann.*, 403 (1914) 204.
- 13 H. KILIANI, *Ber.*, 65 (1932) 1269; 66 (1933) 117.
- 14 H. ZINNER, H. BRANDNER UND G. REMBARZ, *Ber.*, 89 (1956) 800.
- 15 HSI CH'OU FANG, *Iowa State Coll. J. Sci.*, 6 (1932) 423; zit. nach *Chem. Zentr.*, (1933) I, 1012.
- 16 K. MAURER UND A. MÜLLER, *Ber.*, 63 (1930) 2069.
- 17 R. J. DIMLER UND K. P. LINK, *J. Biol. Chem.*, 150 (1943) 345.
- 18 N. SPERBER, H. E. ZAUGG UND W. M. SANDSTROM, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 915.
- 19 M. STEIGER, *Helv. Chim. Acta*, 19 (1936) 189.
- 20 A. B. FOSTER, A. H. HAINES, J. HOMER, J. LEHMANN UND L. F. THOMAS, *J. Chem. Soc.*, (1961) 5005.
- 21 W. T. HASKINS, R. M. HANN UND C. S. HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 1663.
- 22 D. J. J. POTGIETER UND D. L. MACDONALD, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 3934.
- 23 H. S. ISBELL UND H. L. FRUSH, *Methods Carbohydrate Chem.*, 2 (1963) 16.
- 24 R. M. HANN UND C. S. HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1909.
- 25 S. A. BARKER UND E. J. BOURNE, *Advan. Carbohydrate Chem.*, 7 (1952) 137.
- 26 H. ZINNER UND E. WITTENBURG, *Ber.*, 94 (1961) 1298.
- 27 C. F. HUEBNER, P. A. PANKRATZ UND K. P. LINK, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 4811.
- 28 K. LADENBURG, M. TISHLER, J. W. WELLMAN UND R. D. BABSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1217.
- 29 H. S. ISBELL, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 14 (1935) 307, 315; zit. nach Beilstein 3. *Ergänzungswerk*, Band 3, Seite 983.
- 30 W. G. OVEREND, M. STACEY UND L. F. WIGGINS, *J. Chem. Soc.*, (1949) 1358.
- 31 N. K. RICHTMYER UND C. S. HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (1942) 1609.
- 32 J. DUBOURG UND P. NAFFA, *Bull. Soc. Chim. France*, (1959) 1353.