

ARYLSULFONYLHYDRAZONE UND DIALKYLTHIOACETALE DER
D-erythro-PENTULOSE

H. ZINNER UND W. REHPENNING

Institut für Organische Chemie der Universität Rostock (D.D.R.)

(Eingegangen den 8. September, 1966*)

Aldosen unterliegen beim Behandeln mit einer Base der Lobry de Bruyn–Alberda van Ekenstein-Umlagerung¹. Dabei entsteht ein Gemisch, das außer der eingesetzten Aldose die epimere Aldose und die zugehörige Ketose als Hauptprodukte enthält; in geringer Menge treten noch andere Substanzen, wahrscheinlich Saccharinsäuren, auf. Die Umlagerung kann zur Darstellung der *D-erythro*-Pentulose aus *D*-Arabinose herangezogen werden. Glatthaar und Reichstein² erhitzen *D*-Arabinose (30 g) in Pyridin, dampften die Lösung ein und trennten aus dem Rückstand die im Gemisch vorhandene *D*-Arabinose und *D*-Ribose (22 g) größtenteils durch Kristallisation ab. Der zurückbleibende Sirup (8 g) enthielt neben einer geringen Menge der beiden Aldosen die *D-erythro*-Pentulose, die in das reine, kristallisierte *o*-Nitrophenylhydrazon übergeführt wurde. Die Ausbeute an *o*-Nitrophenylhydrazon (3.6 g) betrug jedoch nur 6.3%, bezogen auf die zur Umlagerung eingesetzte *D*-Arabinose, oder 23.8% in bezug auf die rohe *D-erythro*-Pentulose.

Beim Nacharbeiten der genannten Untersuchungen² erhielten wir die gleichen Ergebnisse. Nach dem Spalten des *o*-Nitrophenylhydrazons durch Kochen mit Benzaldehyd, Wasser und etwas Benzolsäure erhielten wir schließlich 1.82 g (6.1%, bezogen auf *D*-Arabinose, 22.8%, bezogen auf rohe *D-erythro*-Pentulose) chromatographisch einheitliche *D-erythro*-Pentulose.

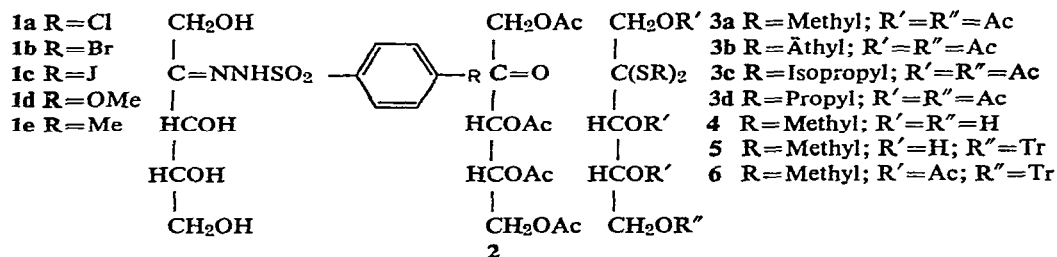
Da die Ausbeute zu wünschen übrig ließ, versuchten wir, die beiden Aldosen über ihre Isobutylthioacetale von der *D-erythro*-Pentulose abzutrennen, wie es früher für andere Aldose–Ketose-Gemische beschrieben wurde³. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung der so gereinigten *D-erythro*-Pentulose (49%) ergab, daß sie zwar frei von *D*-Arabinose und *D*-Ribose war, aber in geringer Menge zwei Substanzen als Verunreinigung enthielt, die wahrscheinlich aus der *D-erythro*-Pentulose unter dem Einfluß der konz. Salzsäure bei der Thioacetalbildung entstanden waren.

Zur Reinigung der rohen *D-erythro*-Pentulose benutzten wir schließlich ein Verfahren, das von Adachi und Sugawara für die Trennung von Ketosen und Aldosen angegeben wurde⁴. Das in 75-proz. wäßrigem Propylalkohol gelöste Gemisch wird durch eine Säule filtriert, die einen mit Natriumbisulfit aktivierten Anionenaustauscher enthält. Die Aldosen werden vom Austauscher zurückgehalten, während die Ketosen die Säule passieren und durch Einengen des Filtrates gewonnen werden. Nach dem

*Because of an editorial oversight, the publication of this paper has been unduly delayed.

Passieren der Ketosen können dann die Aldosen durch Nachwaschen der Säule mit Wasser eluiert und durch Eindampfen des Eluates isoliert werden. Nach diesem Verfahren erhielten wir aus 8.0 g roher *D-erythro*-Pentulose 5.6 g (70%) gereinigte *D-erythro*-Pentulose, die frei von *D-Arabinose* und *D-Ribose* war und bei der dünn-schichtchromatographischen Untersuchung nur Spuren zweier Verunreinigungen zeigte. Mit der auf diesem Wege gereinigten *D-erythro*-Pentulose wurden alle weiteren Untersuchungen durchgeführt. Die Rückgewinnung der beiden Aldosen (etwa 2.0 g), die im rohen *D-erythro*-Pentulose Sirup enthalten sind, lohnt nicht, denn man benötigt mehrere Liter Wasser, um die Aldosen vollständig aus der Säule herauszuwaschen; das Eindampfen des großen Wasservolumens ist zu aufwendig.

Da sich die Arylsulfonylhydrazone allgemein gut zur Reinigung von Aldosen eignen⁵, untersuchten wir am Beispiel der *D-erythro*-Pentulose auch die Möglichkeit zur analogen Reinigung von Ketosen. Das *p*-Chlor- (**1a**), *p*-Brom- (**1b**), *p*-Jod- (**1c**) und das *p*-Methoxybenzolsulfonylhydrazon (**1d**) sowie das *p*-Toluolsulfonylhydrazon (**1e**) der *D-erythro*-Pentulose lassen sich am besten darstellen, indem man den Zucker in wenig Wasser löst, mit einer Lösung des betreffenden Arylsulfonylhydrazins in Methanol versetzt und in einem Wasserbad 3 Stunden auf 50° erwärmt. Da sich das *p*-Jodbenzolsulfonylhydrazin in Methanol schwer löst, wird es in *N,N*-Dimethylformamid mit der *D-erythro*-Pentulose zur Reaktion gebracht. Die Ausbeuten an Rohprodukt liegen bei den *D-erythro*-Pentulose-arylsulfonylhydrazonen tiefer als bei den Aldose-arylsulfonylhydrazonen. Weiterhin ist die Reinigung der Rohprodukte durch Umkristallisieren verlustreich; man gewinnt die reinen *D-erythro*-Pentulose-arylsulfonylhydrazone je nach Vertreter nur mit Ausbeuten von 12 bis 35%. Deswegen können die Arylsulfonylhydrazone für die Reinigung der rohen *D-erythro*-Pentulose nicht als geeignet angesehen werden. Wie die Arylsulfonylhydrazone der Aldosen⁵ schmelzen auch die der *D-erythro*-Pentulose unter Zersetzung; die Schmelzpunkte sind



von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig. In Pyridin gelöst zeigen die Hydrazone Mutarotation, was auf das Vorliegen von cyclischen *N*-Glykosid-Formen schließen läßt*.

Die Ketosen bilden bekanntlich im Gegensatz zu den Aldosen mit Thioalkoholen bei Gegenwart von Mineralsäuren keine Thioacetale. Wolfrom und Thompson⁶ gelang die Synthese des Penta-*O*-acetyl-*D*-fructose-diäthylthioacetals durch Umset-

*Im Formelschema sind die *D-erythro*-Pentulose-arylsulfonylhydrazone (**1**) der Einfachheit wegen in der nicht cyclischen „Hydrazon-Form“ wiedergegeben.

zung der Penta-*O*-acetyl-*keto*-D-fructose mit Äthylthioalkohol bei Gegenwart von Zinkchlorid. Analog wurden einige Penta-*O*-acetyl-L-sorbose-dialkylthioacetale synthetisiert⁷. Nach diesem Verfahren lassen sich auch die Tetra-*O*-acetyl-D-*erythro*-pentulose-dialkylthioacetale darstellen.

Die hierfür benötigte Tetra-*O*-acetyl-*keto*-D-*erythro*-Pentulose (2) erhielten wir durch Acetylieren der D-*erythro*-Pentulose mit Acetanhydrid und Zinkchlorid bei 0°. Die sirupöse Verbindung läßt sich durch Destillation im Hochvakuum reinigen; bei der Dünnschichtchromatographie erwies sie sich als einheitlich.

Die Tetra-*O*-acetyl-*keto*-D-*erythro*-Pentulose (2) wurde dann nach dem oben genannten Verfahren^{6,7} mit einem Thioalkohol bei Gegenwart von Zinkchlorid zur Reaktion gebracht. Die dabei erhaltenen Tetra-*O*-acetyl-D-*erythro*-pentulose-dialkylthioacetale (3) sind Sirupe, die bisher noch nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. Die Thioacetale 3 lassen sich durch Destillation im Hochvakuum reinigen. Das Dimethyl-, Diäthyl- und das Diisopropylthioacetal wurden mit guten Ausbeuten als reine Verbindungen erhalten. Bei der Hochvakuumdestillation des Dipropyl-, Diisobutyl- und des Dibutylthioacetals trat eine teilweise Zersetzung auf, die Verbindungen ließen sich daher nur in geringer Ausbeute (7–19%) gewinnen. Die beiden Butylthioacetale waren nicht rein darstellbar.

Die Tetra-*O*-acetyl-D-*erythro*-pentulose-dialkylthioacetale lassen sich mit Bariummethylat in Methanol zu den sirupösen D-*erythro*-Pentulose-dialkylthioacetalen entacetylieren. Von diesen konnten wir jedoch nur das D-*erythro*-Pentulose-dimethylthioacetal (4) analysenrein gewinnen.

Bei der Umsetzung des D-*erythro*-Pentulose-dimethylthioacetals mit Tritylchlorid in Pyridin erhält man das 5-*O*-Trityl-D-*erythro*-pentulose-dimethylthioacetal (5). Obwohl die Verbindung kristallisierte, konnten wir sie nicht analysenrein darstellen, weil es nicht gelang, anhaftendes Triphenylmethanol restlos abzutrennen. Die Trityl-Verbindung wurde daher mit Acetanhydrid in Pyridin zum 1,3,4-Tri-*O*-acetyl-5-*O*-trityl-D-*erythro*-pentulose-dimethylthioacetal (6) acetyliert. Die kristallisierte, analysenreine Verbindung kann man einfacher darstellen, wenn man das nach der Umsetzung von D-*erythro*-Pentulose-dimethylthioacetal mit Tritylchlorid in Pyridin gelöste 5-*O*-Trityl-D-*erythro*-pentulose-dimethylthioacetal nicht als Zwischenprodukt isoliert, sondern sofort durch Zugabe von Acetanhydrid zu 6 acetyliert.

Primäre alkoholische Gruppen werden durch Tritylchlorid in Pyridin wesentlich schneller trityliert als sekundäre. Man kann daher annehmen, daß sich der Trityl-Rest im *O*-Trityl-D-*erythro*-pentulose-dimethylthioacetal (5) und in dessen Triacetat 6 entweder in 1- oder in 5-Stellung befindet. Da die L-Sorbose-thioacetale mit Tritylchlorid nicht die 1-*O*-Trityl-, sondern die 6-*O*-Trityl-L-sorbose-thioacetale bilden⁷, ist in Analogie anzunehmen, daß sich der Trityl-Rest im *O*-Trityl-D-*erythro*-pentulose-dimethylthioacetal ebenfalls endständig, also in 5-Stellung befindet. Das konnten wir durch eine übliche⁸ analytische Oxydation des 5-*O*-Trityl-D-*erythro*-pentulose-dimethylthioacetals (5) mit Bleitetraacetat in Benzol beweisen. Obwohl die eingesetzte Verbindung 5 nicht ganz rein war (siehe oben), fiel das Ergebnis der Oxydation eindeutig aus. Nach der Oxydation konnte kein Formaldehyd nachgewiesen werden.

Danach muß die 5-Stellung in **5** durch den Trityl-Rest blockiert sein. Der Verbrauch an Bleitetraacetat ist bei der durchgeführten Oxydation ohne analytischen Wert, da auch die Thioacetal-Gruppierung durch Bleitetraacetat oxydiert wird. Nach einer Oxydationszeit von vier Stunden stellten wir einen Verbrauch von 1.4 Mol Bleitetraacetat fest; die Theorie fordert 1.0 Mol.

EXPERIMENTELLER TEIL

Darstellung der D-erythro-Pentulose. — Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 30 g D-Arabinose in 250 ml Pyridin 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann destilliert man das Pyridin bei etwa 25 Torr ab, vermischt den Rückstand mit etwa 50 ml Wasser und dampft erneut bei 25 Torr ein. Diese Operation wird wiederholt, bis der Rückstand nicht mehr nach Pyridin riecht. Den Rückstand verreibt man anschließend mit 200 ml absol. Äthanol, läßt 16 Stdn. bei 0° stehen, saugt die auskristallisierten Aldosen ab, wäscht mit absol. Äthanol nach, engt das vereinigte Filtrat stark ein und läßt erneut bei 0° auskristallisieren. So fährt man fort, bis keine Aldosen mehr auskristallisieren. Man erhält 20–22 g eines Arabinose–Ribose-Gemisches, das wieder zur Umlagerung eingesetzt werden kann. Durch Eindampfen der letzten Mutterlauge gewinnt man 8.0 g rohe, sirupöse D-erythro-Pentulose.

In eine Säule von 3.0 cm Durchmesser und 45 cm Länge füllt man 100 g vorgequollenen (= 55 g lufttrockenen) Anionenaustauscher „Wofatit SBW“ der Korngröße 0.3–0.7 mm*, gibt 150 ml N HCl hinzu, läßt 3 Stdn. stehen und wäscht dann die Säule mit etwa 600 ml Wasser, bis die durchgelaufene Flüssigkeit neutral reagiert. Nun ersetzt man das Wasser in der Säule durch eine 1-molare Natriumbisulfit-Lösung, indem man 250 ml der Lösung durch die Säule filtriert, bis die Flüssigkeit nur noch etwa 4 cm über dem Austauscher steht. Die Säule wird 15 Stdn. stehengelassen und anschließend mit etwa 1000 ml Wasser gewaschen, bis in der ablaufenden Flüssigkeit der Nachweis auf Chlorid-Ionen negativ ausfällt. In der Säule wird die wäßrige Phase schließlich durch Waschen mit 250 ml 75-proz. Propylalkohol verdrängt; sie ist jetzt für die Aldose-Ketose-Trennung fertig.

Die nach obiger Vorschrift gewonnene rohe D-erythro-Pentulose (8.0 g) wird in 150 ml 75-proz. Propylalkohol gelöst und die Lösung mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1 ml pro Min. durch die Austauschersäule filtriert. Dann wäscht man mit 1000 ml 75-proz. Propylalkohol nach, dampft das Eluat (1150 ml) bei etwa 25 Torr ein, nimmt den Rückstand in 50 ml absol. Äthanol auf, schüttelt mit Aktivkohle, filtriert, dampft erneut ein und trocknet die zurückbleibende D-erythro-Pentulose im Vakuum. Ausbeute 5.6 g (19%, bezogen auf eingesetzte D-Arabinose, 70%, bezogen auf rohe D-erythro-Pentulose), gelblicher Sirup, $[\alpha]_D^{20} -16.5^\circ$ (c 1.81, Wasser). Lit.¹¹, $[\alpha]_D^{20} -16.3^\circ$ (Wasser).

Darstellung der D-erythro-Pentulose-arylsulfonylhydrazone (1). — D-erythro-Pentulose (1.50 g, 0.01 Mol) wird in 3.0 ml Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0.01 Mol eines Arylsulfonylhydrazins^{5,9} in 10 ml Methanol 3 Stdn. auf 50°

*Der Anionenaustauscher entspricht in seinen Eigenschaften dem „Amberlite IRA-400“.

erwärmt. Dann läßt man etwa 24 Std. bei 0° und 24 Std. bei -20° stehen, saugt das Rohprodukt ab und kristallisiert um. Zur Herstellung des *p*-Jodbenzolsulfonylhydrazons erwärmt man *D*-erythro-Pentulose und *p*-Jodbenzolsulfonylhydrazin in 15 ml *N,N*-Dimethylformamid 4 Std. auf 50°, destilliert das Lösungsmittel im Vakuum weitgehend ab, fügt 150 ml Wasser hinzu, läßt 15 Std. bei 0° stehen, saugt das Rohprodukt ab und kristallisiert um. Die Schmelzpunkte der unten aufgeführten Vertreter werden bestimmt, indem man zunächst schnell bis etwa 15° unterhalb des Schmelzpunktes erhitzt und dann die Temperatur um 3–4° pro Min. erhöht.

D-erythro-Pentulose-*p*-chlorbenzolsulfonylhydrazon (**1a**), Ausbeute 1.12 g (33%), Nadeln aus Methanol-Wasser, Schmp. 146° (Zers.), $[\alpha]_D^{21} - 19.0^\circ$ (nach 10 Min.) $\rightarrow -6.4^\circ$ (nach 24 Std.; *c* 0.95, Pyridin). ($C_{11}H_{15}ClN_2O_6S$ Ber.: C, 38.99; H, 4.46; N, 8.27. Gef.: C, 39.06; H, 4.40; N, 8.38%).

D-erythro-Pentulose-*p*-brombenzolsulfonylhydrazon (**1b**), Ausbeute 1.12 g (29%), Nadeln aus Methanol-Wasser, Schmp. 148° (Zers.), $[\alpha]_D^{21} + 43.4^\circ$ (nach 10 Min.) $\rightarrow +6.3^\circ$ (nach 24 Std.; *c* 0.92, Pyridin). ($C_{11}H_{15}BrN_2O_6S$ Ber.: C, 34.47; H, 3.94; N, 7.31. Gef.: C, 34.79; H, 3.94; N, 7.33%).

D-erythro-Pentulose-*p*-jodbenzolsulfonylhydrazon (**1c**), Ausbeute 1.50 g (35%), Nadeln aus Äthanol, Schmp. 152° (Zers.), $[\alpha]_D^{21} - 13.5^\circ$ (nach 10 Min.) $\rightarrow -5.3^\circ$ (nach 24 Std.; *c* 1.31, Pyridin). ($C_{11}H_{15}IN_2O_6S$ Ber.: C, 30.70; H, 3.51; N, 6.51. Gef.: C, 31.15; H, 3.69; N, 6.69%).

D-erythro-Pentulose-*p*-methoxybenzolsulfonylhydrazon (**1d**), Ausbeute 0.40 g (12%), Kristallpulver aus Äthanol, Schmp. 151° (Zers.), $[\alpha]_D^{21} + 17.3^\circ$ (nach 10 Min.) $\rightarrow +7.4^\circ$ (nach 24 Std.; *c* 0.96, Pyridin). ($C_{12}H_{18}N_2O_7S$ Ber.: C, 43.11; H, 5.43; N, 8.38. Gef.: C, 43.31; H, 5.50; N, 8.39%).

D-erythro-Pentulose-*p*-toluolsulfonylhydrazon (**1e**), Ausbeute 0.76 g (24%), Kristallpulver aus Äthanol, Schmp. 164° (Zers.), $[\alpha]_D^{21} + 17.7^\circ$ (nach 10 Min.) $\rightarrow +3.7^\circ$ (nach 24 Std.; *c* 0.99, Pyridin). ($C_{12}H_{18}N_2O_6S$ Ber.: C, 45.27; H, 5.70; N, 8.80. Gef.: C, 45.43; H, 5.41; N, 9.04%).

Darstellung der Tetra-O-acetyl-keto-D-erythro-pentulose (**2**). — Zu 9.00 g (0.06 Mol) *D*-erythro-Pentulose gibt man eine Lösung von 1.0 g wasserfreiem Zinkchlorid in 150 ml Acetanhydrid, rührt 8 Std. bei 0° (wobei die *D*-erythro-Pentulose in Lösung geht), läßt 16 Std. bei 0° und etwa 5 Std. bei 20° stehen, gießt dann in 750 ml Wasser und rührt etwa 3 Std. zur Zersetzung des überschüssigen Acetanhydrids. Dann gießt man die wäßrige Phase vom ausgefallenen Sirup ab, nimmt diesen in 100 ml Chloroform auf, extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit je 50 ml Chloroform, wäscht die vereinigten Chloroform-Extrakte mit 30 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie mit 30 ml Wasser, trocknet über Natriumsulfat und dampft zu einem Sirup ein. Dieser wird in 50 ml Äthanol gelöst, die Lösung mit Aktivkohle geschüttelt, filtriert und bei etwa 25 Torr eingedampft. Den Rückstand destilliert man bei 10^{-4} Torr und 145–155° Badtemperatur. Ausbeute 7.6 g (40%), Sirup $[\alpha]_D^{21} + 3.9^\circ$ (*c* 2.00, Methanol), n_D^{21} 1.4502. ($C_{13}H_{18}O_9$ Ber.: C, 49.05; H, 5.70. Gef.: C, 48.95; H, 5.57%).

Darstellung der Tetra-O-acetyl-D-erythro-pentulose-dialkylthioacetale (**3**). —

Verbindung 2 (3.18 g, 0.01 Mol) wird mit 3.0 g wasserfreiem Natriumsulfat und einer auf -15° abgekühlten Lösung von 1.6 g wasserfreiem Zinkchlorid in 12 ml eines Thioalkohols versetzt. Man läßt 6 Stdn. bei 0° und anschließend 24 Stdn. (den Ansatz mit Methylthioalkohol 5 Tage) bei 20° stehen, gibt 40 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung hinzu, schüttelt gut durch und saugt die anorganischen Bestandteile ab. Der Filtrerrückstand und das Filtrat werden je dreimal mit 50 ml Chloroform extrahiert, die vereinigten Extrakte mit Natriumsulfat getrocknet und zu einem Sirup eingedampft. Diesen löst man in 20 ml Äthanol, schüttelt die Lösung mit Aktivkohle, filtriert und dampft im Vakuum ein. Den Rückstand destilliert man bei 10^{-4} Torr und $150-165^{\circ}$ Badtemperatur, wobei man die unten aufgeführten Verbindungen als Sirupe erhält.

Tetra-O-acetyl-D-erythro-pentulose-dimethylthioacetal (3a), Ausbeute 3.21 g (81%), $[\alpha]_D^{21} + 37.7^{\circ}$ (*c* 2.52, Methanol), n_D^{21} 1.5113. ($C_{15}H_{24}O_8S_2$ Ber.: C, 45.44; H, 6.10. Gef.: C, 45.89; H, 6.27%).

Tetra-O-acetyl-D-erythro-pentulose-diäthylthioacetal (3b), Ausbeute 2.60 g (61%), $[\alpha]_D^{21} + 9.6^{\circ}$ (*c* 1.78, Methanol), n_D^{21} 1.4854. ($C_{17}H_{28}O_8S_2$ Ber.: C, 48.09; H, 6.65. Gef.: C, 48.23; H, 6.25%).

Tetra-O-acetyl-D-erythro-pentulose-diisopropylthioacetal (3c), Ausbeute 2.52 g (55%), $[\alpha]_D^{21} + 3.4^{\circ}$ (*c* 2.20, Methanol), n_D^{21} 1.4872. ($C_{19}H_{32}O_8S_2$ Ber.: C, 50.42; H, 7.13. Gef.: C, 50.63; H, 6.90%).

Tetra-O-acetyl-D-erythro-pentulose-dipropylthioacetal (3d), Ausbeute 0.85 g (19%), $[\alpha]_D^{21} + 4.7^{\circ}$ (*c* 1.80, Methanol), n_D^{21} 1.4888. ($C_{19}H_{32}O_8S_2$ Ber.: C, 50.42; H, 7.13. Gef.: C, 50.43; H, 7.11%).

D-erythro-Pentulose-dimethylthioacetal (4). — Man versetzt eine Lösung von 3.96 g (0.01 Mol) *Tetra-O-acetyl-D-erythro-pentulose-dimethylthioacetal* in 80 ml Methanol mit 10 ml 0.1N $Ba(OCH_3)_2$ in Methanol, läßt 16 Stdn. bei 20° stehen, neutralisiert mit 0.1N H_2SO_4 , schüttelt etwa 5 Min. mit 0.2 g Bariumcarbonat und 0.1 g Aktivkohle, filtriert und dampft das Filtrat bei etwa 25 Torr zu einem Sirup ein, der bei 10^{-4} Torr und 35° getrocknet wird. Ausbeute 1.77 g (78%), $[\alpha]_D^{21} + 12.8^{\circ}$ (*c* 2.13, Methanol), n_D^{21} 1.5826. ($C_7H_{16}O_4S_2$ Ber.: C, 36.82; H, 7.06. Gef.: C, 37.04; H, 7.07%).

5-O-Trityl-D-erythro-pentulose-dimethylthioacetal (5). — Man löst 2.28 g (0.01 Mol) 4 und 2.78 g (0.01 Mol) Tritylchlorid in 20 ml Pyridin, läßt 24 Stdn. bei 20° stehen, verdünnt mit 40 ml Aceton, läßt die Lösung unter Rühren in 400 ml Wasser eintropfen, nimmt den ausgefallenen Sirup in 100 ml Chloroform auf, wäscht die Chloroform-Lösung mit 20 ml 10-proz. Kaliumhydrogensulfat- und 20 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie mit 20 ml Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft zu einem Sirup ein. Dieser wird in 40 ml Äthanol aufgenommen, die Lösung mit Aktivkohle geschüttelt, filtriert und erneut zu einem Sirup eingedampft, der in einigen Tagen durchkristallisiert. Ausbeute 3.2 g (68%), Schmp. 104° , $[\alpha]_D^{20} + 5.0^{\circ}$ (*c* 1.08, Chloroform). Die Verbindung ist nicht analysenrein. Bei der Oxydation mit Bleitetraacetat⁸ in Benzol verbraucht die Verbindung nach 4 Stdn. 1.4 Mol des Oxydationsmittels, Formaldehyd kann nicht nachgewiesen werden.

Tri-O-acetyl-5-O-trityl-D-erythro-pentulose-dimethylthioacetal (6). — Der zuvor

angegebene Reaktionsansatz wird nach 24 Stdn. mit 8.0 ml Acetanhydrid versetzt und 16 Stdn. bei 20° stehengelassen. Dann arbeitet man auf, wie zur Darstellung von 2 angegeben. Der nach dem Eindampfen der Chloroform-Lösung erhaltene Sirup wird in 30 ml Äthanol gelöst, die Lösung mit Aktivkohle geschüttelt, filtriert und erneut eingedampft. Der zurückbleibende Sirup kristallisiert beim Stehenlassen. Man kristallisiert aus wenig Äthanol um. Ausbeute 2.60 g (44%), Schmp. 88° [α]_D²¹ +16.9° (c 2.79, Chloroform). (C₃₂H₃₆O₇S₂ Ber.: C, 64.40; H, 6.08. Gef.: C, 64.61; H, 6.21 %).

Durchführung der Dünnschichtchromatographie. — Die Schichten werden in der üblichen Weise¹⁰ mit einer Mischung von 30 g Kieselgel G (Merck) und 60 ml einer 0.02M wäßrigen Natriumacetat-Lösung auf Glasplatten hergestellt und 30 Min. bei 100° getrocknet.

Für die Chromatographie der D-*erythro*-Pentulose, D-Arabinose und D-Ribose benutzt man als Laufmittel ein Gemisch von 65 ml Essigsäureäthylester und 35 ml einer Lösung von Isopropylalkohol-Wasser (2:1). Die Zucker werden auf den Platten mit Naphthoresorcin-Phosphorsäure sichtbar gemacht¹⁰; die D-*erythro*-Pentulose gibt braune, die beiden Aldosen blaue Flecken. Der R_F-Wert für D-*erythro*-Pentulose beträgt 0.29, für D-Arabinose 0.18 und für D-Ribose 0.25.

Zur Chromatographie der Tetra-O-acetyl-keto-D-*erythro*-pentulose dient als Laufmittel ein Gemisch von 100 ml Benzol und 2 ml Methanol¹⁰. Die Verbindung wird auf der Platte mit der Hydroxamsäure-Reaktion nachgewiesen¹⁰, sie gibt braune Flecken. Der R_F-Wert beträgt 0.12.

ZUSAMMENFASSUNG

D-Arabinose wird der Lobry de Bruyn-van Ekenstein-Umlagerung unterworfen. Aus dem erhaltenen Gemisch werden D-Arabinose und D-Ribose größtenteils durch Kristallisation aus Äthanol abgetrennt. Die zurückbleibende rohe, in 75-proz. Propylalkohol gelöste D-*erythro*-Pentulose wird durch eine mit Natriumbisulfit aktivierte Anionenaustauscher-Säule filtriert. Dabei hält die Säule die in der rohen D-*erythro*-Pentulose noch enthaltenen Aldosen zurück; die D-*erythro*-Pentulose passiert die Säule und wird durch Eindampfen des Eluates gewonnen. Von der D-*erythro*-Pentulose werden einige Arylsulfonylhydrazone dargestellt. Beim Acetylieren der D-*erythro*-Pentulose mit Acetanhydrid und Zinkchlorid bei 0° entsteht die Tetra-O-acetyl-keto-D-*erythro*-pentulose, die beim Behandeln mit Thioalkoholen und Zinkchlorid Tetra-O-acetyl-D-*erythro*-pentulose-dialkylthioacetale bildet. Das reine D-*erythro*-Pentulose-dimethylthioacetal erhält man aus dem entsprechenden Tetraacetat durch Entacetylieren mit Bariummethylat in Methanol; es wird in das kristallisierte Tri-O-acetyl-5-O-trityl-D-*erythro*-pentulose-dimethylthioacetal übergeführt.

SUMMARY

D-Arabinose has been subjected to the Lobry de Bruyn-van Ekenstein rearrangement. From the resulting mixture, D-arabinose and D-ribose were separated mainly

by crystallisation from ethanol. A solution of the residual, crude D-*erythro*-pentulose in 75% propyl alcohol was passed through an anion-exchange resin in the bisulphite form. The aldoses were retained by the column, whereas the D-*erythro*-pentulose was not retained and could be recovered from the eluate. Several arylsulphonylhydrazones have been prepared from D-*erythro*-pentulose. With acetic anhydride and zinc chloride at 0°, D-*erythro*-pentulose gave tetra-O-acetyl-keto-D-*erythro*-pentulose, which, on treatment with thiols and zinc chloride, afforded tetra-O-acetyl-D-*erythro*-pentulose dialkyl dithioacetals. Pure D-*erythro*-pentulose dimethyl dithioacetal was obtained by treatment of the corresponding tetra-acetate with methanolic barium methoxide and used for the preparation of tri-O-acetyl-5-O-trityl-D-*erythro*-pentulose dimethyl dithioacetal.

LITERATUR

- 1 J. C. SPECK, *Advan. Carbohydrate Chem.*, 13 (1958) 63.
- 2 C. GLATTHAAR UND T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 18 (1935) 80.
- 3 H. ZINNER, *Ber.*, 84 (1951) 780.
- 4 S. ADACHI UND H. SUGAWARA, *Arch. Biochem. Biophys.*, 100 (1963) 468; zit. nach C. (1964) 12-202.
- 5 H. ZINNER, H. BRENNEN, W. BRAUN, I. FALK, E. FECHTNER UND E. HÄHNER, *Ann.*, 632 (1959) 133.
- 6 M. L. WOLFROM UND A. THOMPSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934) 880.
- 7 H. ZINNER UND U. SCHNEIDER, *Ber.*, 96 (1963) 2159.
- 8 H. ZINNER, W. BOCK UND H.-P. KLÖCKING, *Ber.*, 92 (1959) 1307.
- 9 K. FREUDENBERG UND F. BLÜMMEL, *Ann.*, 440 (1924) 45.
- 10 K. RANDEKATH, *Dünnschicht-Chromatographie*, Weinheim/Bergstr., 1962, Seite 195-199.
- 11 H. M. RAUEN, *Biochem. Taschenbuch I*, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1964, Seite 115.

Carbohydr. Res., 5 (1967) 176-183