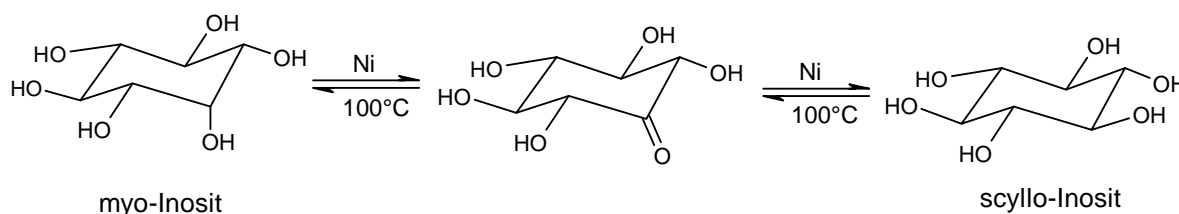


Darstellung von *scyllo*-Inosit

Inosite sind Hexahydroxycyclohexane ($C_6H_6(OH)_6$), die in acht cis-trans-isomeren Formen auftreten. *Myo*-Inosit, das Edukt dieser Reaktion, unterscheidet sich von *scyllo*-Inosit nur durch die Konfiguration an einem C-Atom des Sechsrings. Sowohl *myo*- (intramolekulare Spiegelebene) als auch *scyllo*-Inosit (Inversionszentrum) sind optisch inaktiv.

Die Darstellung von *scyllo*-Inosit (all-trans-Konfiguration) ist hier also eine Isomerisierungsreaktion:



Lit.: - Versuchsanleitung des Assistenten

- B. Kohne, K. Praefke; Liebigs Ann. Chem., 1985, 866-868
- C. F. Bell, R.D. Beauchamp, E. L. Short; Carbohydrate Research, 147, (1986), 191-203
- SDBS (Integral spectral data base system): www.aist.go.jp/RIODB/SDBS
- Carbohydr. Res., 1982, 100(1), 43-54

Das Raney-Nickel katalysiert bei dieser Reaktion die Dehydrierung des sekundären Alkohols zum Keton sowie die folgende Hydrierung zum thermodynamisch stabileren Molekül unter Konfigurationswechsel am betroffenen C-Atom.

Da das *scyllo*-Inosit das in Wasser bzw. Ethanol am schwersten lösliche und am besten kristallisierende Isomer ist, kann es durch Ausfällen und Umkristallisieren in sehr reiner Form von dem Gemisch der verschiedenen Inosite abgetrennt werden.

Versuchsdurchführung:1. Herstellung von frischem Raney-Nickel

29.03.

Das Raney-Nickel sollte frisch hergestellt werden, um eine möglichst hohe Aktivität des fein verteilten Metalls (große Oberfläche!) zu gewährleisten. Es werden in zwei 2000ml Bechergläser je 30 g einer pulverigen Ni-Al-Legierung

(ca. 50 % Ni-Anteil) gegeben und mit je 300 ml Wasser versetzt. Dazu gibt man langsam je 50 g ($\approx 1,25$ mol) festes Natriumhydroxid, wobei das Gemisch beginnt, stark zu sieden. Dann läßt man etwa 15 min. bei Zimmertemperatur stehen und hält die Mischung anschließend 30 min. lang unter Schütteln auf ca. 70°C.

Der graue Niederschlag wird dann von der überstehenden basischen Lösung durch abdekantieren getrennt und noch fünfmal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Schließlich nimmt man das Nickel noch mit 100 ml Wasser auf, um ein austrocknen des Pulvers (Entzündungsgefahr!) zu vermeiden.

2. Darstellung des *scyllo*-Inosits

In einen 500 ml Rundkolben gibt man 20,00 g (= 0,11 mol) *myo*-Inosit als weißes Pulver und löst es unter Erwärmen in 50 ml Wasser. Nach etwa 20 min. hat sich eine klare Lösung gebildet, zu der nun das gesamte Raney-Nickel (ca. 30 g $\approx 0,5$ mol) gegeben wird. Dann kocht man das Ganze unter Rühren ca. 24 Std. lang unter Rückfluß (Beginn: 29.03., 10.30 Uhr; Ende: 30.03., 11.00 Uhr).

30.03.

Der dunkle Kolbeninhalt wird nun mit einem Filtertiegel filtriert und mit etwas Wasser (≈ 50 ml) gewaschen. So wird der Nickelkatalysator vom Produkt abgetrennt. Als Filtrat erhält man eine orange-rötliche Lösung. In dieser befindet sich das Produkt, aber auch noch *myo*-Inosit sowie andere isomere Inosite und eventuelle Zersetzungsprodukte. Die Lösung wird jetzt am Rotationsverdampfer (bei ca. 80°C / 350 mbar abwärts) soweit eingengt, bis ein heller Niederschlag ausfällt. Dazu gibt man dann etwa 80 ml siedendes Ethanol, worauf aus der nun kaffeebraunen Flüssigkeit noch weiteres *scyllo*-Inosit ausfällt. Dieses wird abgenutscht und nochmal mit 60 ml siedendem Ethanol gewaschen. Dabei erkennt man weiteres Produkt in der Saugflasche, das ebenfalls gewonnen wird.

Der vereinigte graue Niederschlag kann jetzt in ca. 20 ml kochendem Wasser aufgelöst werden. Man läßt das Produkt über Nacht im Kühlschrank auskristallisieren.

02.04.

Da das kristalline Pulver noch leicht grau war, wird es noch einmal in heißem Wasser gelöst und feinste Nickelspuren beim Filtrieren im Filterpapier aufgefangen. Danach wird das Lösemittel einfach wieder am Rotationsverdampfer abgezogen. Zurück bleibt das *scyllo*-Inosit als fast weißer Feststoff, der an der Hochvakuumanlage noch vollständig getrocknet wird.

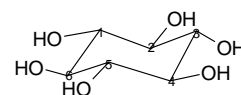
Ausbeute:

Erhalten wurden 1,47 g (= 8,16 mmol) *scyllo*-Inosit (Lit.: 1,0-1,5 g). Das entspricht ca. 7,4 % d. Th.

Charakterisierung des Produkts:

^{13}C -NMR (H_2O): $\delta \approx 74,0$ ppm (Lit.: 74,7 ppm)

Es ist nur ein Peak erkennbar, da alle sechs Kohlenstoffatome im Cyclohexanring chemisch äquivalent sind:

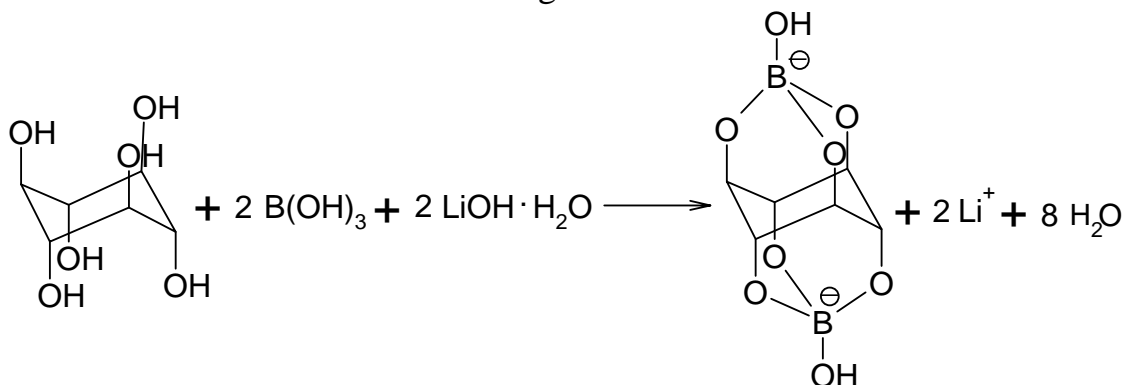


Da sonst keine weiteren Signale (vor allem im Bereich des *myo*-Inosits: $\delta = 72,3, 73,3, 73,5, 75,4$ ppm) erkennbar sind, kann man von einem relativ reinen Produkt ohne größere Verunreinigungen ausgehen.

(Spektrum s. Anhang 1)

Herstellung von $\text{Li}_2[\text{B}_2(\textit{scyllo}\text{-InsH}_6)(\text{OH})_2] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

Scyllo-Inosit wird mit Borsäure in wässriger Phase umgesetzt. Dabei koordiniert jeweils ein Borsäuremolekül unter intermolekularer Wasserabspaltung oberhalb und unterhalb des Kohlenstoffsechsrings:



Lit.: - Versuchsanleitung des Assistenten

Das Bor findet sich hier im Hauptprodukt („Cleisto“-Verbindung) in einem Sechsring mit zwei Sauerstoff- und drei Kohlenstoffatomen wieder (geringe Winkelspannung). Zu Nebenprodukten, die bei der Reaktion entstehen, siehe unten.

Versuchsdurchführung:

02.04.

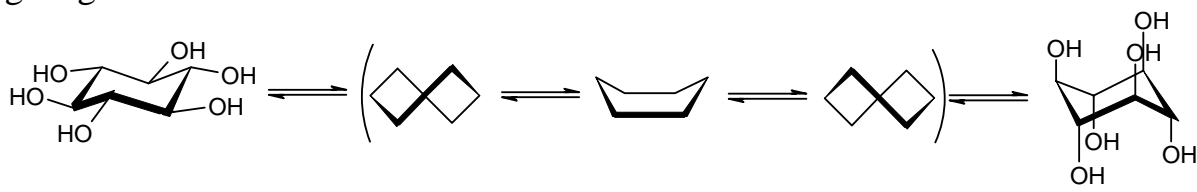
0,10 g (= 0,56 mmol) *scyllo*-Inosit und 0,07 g (= 1,67 mmol) Lithiumhydroxid-Monohydrat werden in 2,2 ml Wasser unter leichtem Erwärmen gelöst. Dann löst man 0,034 g (= 0,55 mmol) Borsäure in 1,4 ml Wasser und vermengt die beiden farblosen Lösungen. Nun erhitzt man kurz zum Sieden und läßt langsam abkühlen. Das Reaktionsprodukt kristallisiert im Kühlschrank einige Tage lang aus.

Ausbeute:

Auf die Ausbeutebestimmung wurde hier kein großer Wert gelegt. Wichtig war nur die Identifizierung der Produkte durch ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Spektroskopie.

Ergebnis der Reaktion / Identifizierung der Produkte:

Um ein Produkt wie in obiger Reaktionsgleichung zu erhalten, muß das *scyllo*-Inosit in seiner invertierten, thermodynamisch weniger stabilen Form vorliegen, da hier alle Hydroxygruppen axial angeordnet sind. Da die Reaktion bei relativ hohen Temperaturen ($T \approx 100^\circ\text{C}$) durchgeführt wird, ist der Anteil der etwas instabileren Sesselform (rechts) im Ringinversionsgleichgewicht aber auch genügend hoch:



Zur Identifizierung der entstandenen Verbindungen wurden wie bereits erwähnt ein ^{13}C - und ein ^{11}B -NMR erstellt. Dazu wurde einfach eine Probe des Reaktionsgemisches mit einer Pipette entnommen.

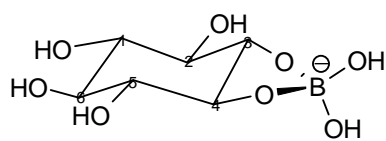
^{13}C -NMR: $\delta_1 \approx 69,0$ ppm, $\delta_2 \approx 74,0$ ppm

Die Verschiebung δ_1 gehört zu den sechs äquivalenten C-Atomen des Hauptprodukts, das durch zweimalige Anlagerung der Borsäure entsteht (s. obige Reaktionsgleichung). δ_2 ist das Signal der sechs C-Atome des nicht umgesetzten *scyllo*-Inosits, da *scyllo*-Inosit und Borsäure ja im Verhältnis 1:1 eingesetzt wurden.

(Spektrum s. Anhang 2)

^{11}B -NMR: $\delta_1 \approx -0,71$ ppm, $\delta_2 \approx 1,07$ ppm, $\delta_3 \approx 5,00$ ppm

Das Signal bei ca. 1,07 ppm wird durch noch nicht umgesetztes $\text{B}(\text{OH})_4^-$ verursacht. Bei -0,71 ppm liegen die zwei äquivalenten Boratome der „Cleisto“-Verbindung. Der dritte Peak bei 5 ppm wird wahrscheinlich durch ein monocyclisches Nebenprodukt hervorgerufen, das jedoch nur in geringer Konzentration vorliegt (im ^{13}C -Spektrum nicht erkennbar). Seine Struktur sieht möglicherweise folgendermaßen aus:



"Mono"-Verbindung

(Spektrum s. Anhang 3)