

8. Hellmut Bredereck und Eva Hoepfner: Darstellung der 1.2.3.5-Tetraacetyl-ribose.

[Aus dem Institut für Organische Chemie u. Biochemie der Universität Jena.]
(Eingegangen aus Heidenheim a. d. Brenz am 13. Juni 1947.)

Während Versuche, aus Triacetyltritylribose den Tritylrest mittels Bromwasserstoffs in Eisessig oder verdünnter Säure abzuspalten, zur gleichzeitigen Anhydridbildung unter Entstehung der 2.3-Diacetyl-anhydridoribose < 1.5 > < 1.4 > führten, konnte aus der erstgenannten Verbindung mittels Acetylbromids die 1.2.3.5-Tetraacetyl-ribose gewonnen werden.

Durch Umsetzung von *d*-Ribose mit Triphenylchlormethan in Pyridin hatten wir früher¹⁾ die 5-Trityl-ribose erhalten, daraus durch Acetylierung die 1.2.3-Triacetyl-5-trityl-ribose. Durch Abspaltung des Tritylrestes mit Bromwasserstoff in Eisessig bzw. mit verdünnter Säure hofften wir die 1.2.3-Triacetyl-ribose und durch anschließende Acetylierung die 1.2.3.5-Tetraacetyl-ribose zu erhalten. Die Abspaltung des Tritylrestes führte jedoch zur Anhydridbildung unter Bildung der 2.3-Diacetyl-anhydridoribose < 1.5 > < 1.4 >.

Kurz nach Veröffentlichung dieser Ergebnisse setzten wir Triacetyltrityl-ribose mit Acetylbromid in Essigsäureanhydrid um. Dabei konnten wir unter Abscheidung von Tritylbromid in guter Ausbeute eine Tetraacetylribose erhalten, die sich als verschieden von der bereits bekannten 1.2.3.4-Tetraacetylribose erwies und auf Grund ihrer Herstellung als 1.2.3.5-Tetraacetyl-ribose anzusehen ist. Die Umsetzung von Tritylverbindungen mit Acylbromiden wurde auch in anderen Fällen mit Erfolg durchgeführt, worüber wir später berichten werden.

An beiden Tetraacetylribosen wurde die Entacetylierung bei 0° in Methanolösung in Gegenwart einer Spur einer Natriummethylatlösung polarimetrisch verfolgt. Bei der 1.2.3.4-Tetraacetyl-ribose war der Endwert bereits nach 5 Minuten, bei der 1.2.3.5-Tetraacetyl-ribose nach 10 Minuten erreicht. Wie zu erwarten, ergab sich in beiden Fällen der gleiche Endwert, d. h. der Gleichgewichtswert zwischen der Ribopyranose und Ribofuranose bzw. den jeweiligen α , β -Isomeren. Die neue Tetraacetylribose gibt die Möglichkeit, Synthesen von Nucleosiden in Angriff zu nehmen²⁾; die Durchführung dieser Arbeit wurde durch die Zeitereignisse unterbrochen.

Beschreibung der Versuche.

1.2.3.5-Tetraacetyl-ribose: 2 g Triacetyltritylribose wurden in 5 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, 0.58 ccm (= 0.95 g) frisch dest. Acetylbromid zugegeben und 30 Min. bei 20° aufbewahrt. Vom ausgeschiedenen Tritylbromid wurde abgesaugt und

¹⁾ H. Bredereck, M. Köthnig u. E. Berger, B. 73, 956 [1940].

²⁾ Auf der Tagung der Nordwestdeutschen Chemiker in Göttingen (21.—23. Sept. 1946) berichtete Prof. A. R. Todd, Cambridge, „Über die Synthese von Nucleotiden“. In dem Referat heißt es: „In der Reihe der Pyrimidin-nucleoside haben wir, ausgehend von der bisher unbekanntem Acetobrom-ribofuranose, eine Synthese des Cytidins ausgeführt.“ Man darf annehmen, daß dabei auch die 1.2.3.5-Tetraacetyl-ribose als Zwischenprodukt diente.

das Filtrat in etwa 100 ccm Eiswasser eingerührt. Nach mehrstdg. Stehenlassen wurde die wäbr. Lösung von wenig ausgefallenem Sirup abgegossen und dreimal mit je 50 ccm Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformauszüge wurden mit Hydrogencarbonatlösung bis zur Entfernung der Säure, anschließend mit Eiswasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. zum Sirup eingengt. Dieser wurde in wenig Alkohol aufgenommen und die Lösung im Exsiccator oder an der Luft eingedunstet. Beim Reiben beginnt die Krystallisation der Tetraacetylribose. Umkrystallisiert wurde aus 50-proz. Alkohol (3 g aus 4 ccm). Schmp. 56°; Ausb. 0.5—0.7 g.

$C_{12}H_{18}O_9$ (318.3) Gef. C 49.21 H 5.77 $COCH_3$ 54.03 Ber. C 49.05 H 5.70 $COCH_3$ 54.07.

$[\alpha]_D^{20}$: -3.6° (in absol. Methanol); die Drehung für 1.2.3.4-Tetraacetyl-ribose beträgt $[\alpha]_D^{20}$: -55.0° (in absol. Methanol).

Die Entacetylierung beider Tetraacetylribosen wurde polarimetrisch in einem 1-dm-Rohr verfolgt, das durch Eiswasser (Glasmantel) gekühlt wurde. Die Tetraacetylribosen wurden in kaltem Methanol gelöst, 0.1 ccm einer kalten n_{10} Natriummethylatlösung zugegeben, in das Polarisationsrohr eingefüllt und sofort abgelesen³).

1.2.3.5-Tetraacetyl-ribose

1. Ablesung: $[\alpha]_D^{20}$: $-0.05^\circ \times 2.106/0.0568 \times 1 \times 0.789 = -2.4^\circ$
Endablesung (nach 10 Min.): $[\alpha]_D^{20}$: $-0.24^\circ \times 2.106/0.0268 \times 1 \times 0.789 = -23.9^\circ$.

1.2.3.4-Tetraacetyl-ribose

1. Ablesung: $[\alpha]_D^{20}$: $-0.41^\circ \times 2.961/0.0522 \times 1 \times 0.789 = -29.5^\circ$
Endablesung (nach 5 Min.): $[\alpha]_D^{20}$: $-0.15^\circ \times 2.961/0.0246 \times 1 \times 0.789 = -22.9^\circ$.

Im Falle der 1.2.3.4-Tetraacetyl-ribose zeigt der Wert der 1. Ablesung (-29.5°) gegenüber dem Ausgangswert (-55.0°), daß die Entacetylierung in der kurzen Zeit bis zur 1. Ablesung (etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 Min.) bereits weit fortgeschritten ist.

9. Erich Clar: Das Kondensationsprinzip, ein einfaches neues Prinzip im Aufbau der aromatischen Kohlenwasserstoffe (Aromatische Kohlenwasserstoffe, XLII. Mitteilung).

[Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke A. G.]

(Eingegangen am 30. Mai 1947.)

Die neuen Kohlenwasserstoffe Terrylen und Quaterrylen aus der Reihe der Poly-,rylene“, bestehend aus 3 bzw. 4 *peri*-kondensierten Naphthalin-Systemen werden synthetisiert und beschrieben. Es werden ferner die einfachen Beziehungen (das Kondensationsprinzip) zwischen den Absorptionsspektren der Polyphenyle, der Polyrylene (zusammengesetzt aus *peri*-kondensierten Naphthalin-Systemen) und der Polyanthene (zusammengesetzt aus *peri*-kondensierten Anthracen-Systemen) aufgezeigt.

Vor neun Jahren wurde das Anellierungsprinzip im Aufbau der aromatischen Kohlenwasserstoffe¹⁾ beschrieben. Seither wurde es zur Erforschung der Feinstruktur der Aromaten in zahlreichen Fällen unter Verwendung fast des gesamten vorliegenden experimentellen Materials herangezogen²⁾. Nicht einbezogen wurden bisher die Kohlenwasserstoffe der Perylenreihe. Ihre nähere Untersuchung führte zur Auffindung eines neuen Bauprinzips, welches

³⁾ Bei den beiden Endablesungen sind die Einwaagen auf die freie Ribose umgerechnet.

¹⁾ E. Clar, B. 69, 607 [1936].

²⁾ Zusammenfassende Darstellung s. E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Verlag J. Springer, Berlin 1941, S. 20.