

76. Helmut Zinner: Notiz über die Isolierung der wasserlöslichen Aldosemercaptale mit Hilfe von Ionenaustauschern*)

[Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena]

(Eingegangen am 20. November 1952)

Aus dem bei der Darstellung der wasserlöslichen Aldosemercaptale erhaltenen Gemisch von Mercaptal und Salzsäure wird die Säure mit Ionenaustauschern entfernt und das Mercaptal durch Eindampfen des Filtrats rein erhalten.

Die Aldosemercaptale haben in der letzten Zeit in erhöhtem Maße an Interesse sowohl für die Bestimmung der Aldosen¹⁾ als auch zur Darstellung von Zucker-Derivaten²⁾ gewonnen. Die meisten Aldosemercaptale sind in Wasser schwer löslich, kristallisieren bei ihrer Darstellung aus der salzsauren Lösung aus und können so leicht isoliert werden³⁾. Das Dimethyl-, Diäthyl-, Diisopropyl- und das Äthylmercaptal der Ribose⁴⁾ und der Xylose⁵⁾ lösen sich aber in Wasser sehr gut. Man isolierte diese leicht löslichen Mercaptale bisher aus dem stark sauren Reaktionsgemisch, indem man die Salzsäure mit Blei- und Silbercarbonat ausfällte und die Mercaptal-Lösung eindampfte^{4,5)}. Das Aufarbeitungsverfahren gestaltet sich aber besonders wegen der schlechten Filtrierbarkeit der Blei- und Silberniederschläge umständlich und zeitraubend.

Viel eleganter entfernt man die Salzsäure mit Hilfe von Anionenaustauschern. Nach diesem Verfahren wird jetzt das Reaktionsgemisch der Mercaptal-Darstellung mit Wasser verdünnt und durch eine mit einem aktivierten Anionenaustauscher gefüllte Säule filtriert. Während die Salzsäure quantitativ zurückgehalten wird, passiert das lösliche Mercaptal die Säule; es wird aus dem Filtrat durch Eindampfen gewonnen. Schon nach einmaligem Umkristallisieren sind die so gewonnenen Mercaptale rein.

Beschreibung der Versuche

Die Darstellung der wasserlöslichen Pentosemercaptale: 2 g Pentose, 2 g Mercaptan und 2 ccm konz. Salzsäure werden wie üblich⁴⁾ miteinander geschüttelt. Nach beendeter Reaktion verdünnt man mit 20 ccm Wasser und filtriert durch eine Säule aus „Wofatit L“⁶⁾. Man wäscht mit Wasser in dem Maße nach, wie die Flüssigkeit durchläuft, so daß der Wofatit in der Säule immer unter Wasser steht. Die Säule hat für diesen Ansatz einen Durchmesser von 1.8 cm und eine Länge von 20 cm, die Korngröße beträgt 0.5 bis 1.0 mm, die Filtriergeschwindigkeit 1–2 Tropfen pro Sek.; vor dem Gebrauch wird der Wofatit mit Natronlauge aktiviert⁶⁾. Die ersten 20 ccm des Filtrates enthalten

*) Auszug aus der Habilitationsschrift von H. Zinner, eingereicht an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Jena (1952).

¹⁾ H. Zinner, Chem. Ber. 84, 780 [1951].

²⁾ H. Zinner, Chem. Ber. 83, 418 [1950]; P. Chang u. B. Lythgoe, J. chem. Soc. [London] 1950, 1992; siehe auch die nachstehende Mitteilung (Chem. Ber. 86, 496 [1953]).

³⁾ E. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 673 [1894].

⁴⁾ H. Zinner, Chem. Ber. 83, 275 [1950].

⁵⁾ W. L. Wolfrom, M. R. Newlin u. E. E. Stahly, J. Amer. chem. Soc. 53, 4379 [1931].

⁶⁾ Der Wofatit sowie eine genaue Arbeitsanweisung sind von der Farbenfabrik Wolfen, Wolfen bei Bitterfeld, beziehbar.

noch kein Mercaptal und werden verworfen, die nächsten 200 ccm werden aufgefangen und i. Vak. bei 40–50° Badtemp. zum Sirup eingedampft, der beim Stehen und Anreiben zu einer Kristallmasse erstarrt. Aus dem Rohprodukt gewinnt man durch Umkristallisieren unter Anwendung von etwas Aktivkohle das reine Mercaptal.

Die dargestellten Verbindungen und ihre physikal. Eigenschaften sind in der folgenden Tafel zusammengestellt:

Tafel. Wasserlösliche Pentosemercaptale

Mercaptal	Rohprod. i. g	Reine Verb.	Ausb.	Schmp.	Opt. Drehungsvermögen
<i>d</i> -Ribose-dimethyl-	2.9	Nädelchen aus Chlf. u. Bzl.	2.5 g (82% d. Th.)	76–76.5°	$[\alpha]_D^{20}$: –9.6° (c = 5.12 i. Me.)
<i>d</i> -Ribose-diäthyl-	3.25	Nadeln aus Bzl.	2.8 g (83% d. Th.)	83–84°	$[\alpha]_D^{20}$: –25.9° (c = 4.67 i. Me.)
<i>d</i> -Ribose-diisopropyl-	3.2	Nadeln aus Essigester u. PeAe	2.4 g (64% d. Th.)	96.5–97.5°	$[\alpha]_D^{20}$: –48.8° (c = 4.32 i. Me.)
<i>d</i> -Ribose-äthylen-	2.5	Nädelchen aus absol. Alkohol	1.6 g (54% d. Th.)	104–105°	$[\alpha]_D^{20}$: –23.1° (c = 3.93 i. Me.)
<i>d</i> -Xylose-dimethyl- C ₇ H ₁₆ O ₄ S ₂ (228.3) Ber. C 36.82 H 7.06 Gef. C 36.61 H 7.20	2.9	Nädelchen aus Chlf. u. Bzl.	2.4 g (79% d. Th.)	64–66°	$[\alpha]_D^{18}$: –1.4° (c = 4.66 i. Me.)
<i>d</i> -Xylose-diäthyl-	3.25	Blättchen aus Bzl.	2.5 g (74% d. Th.)	62–63°	$[\alpha]_D^{18}$: –29.8° (c = 3.79 i. Wass.)

77. Helmut Zinner: Über Derivate der *d*-Ribosemercaptale und eine Synthese der 5-Trityl- α -*d*-ribofuranose*)

[Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena]
(Eingegangen am 20. November 1952)

Aus den *d*-Ribosemercaptalen entstehen beim Tritylieren und anschließenden Acetylieren die kristallisierten 5-Trityl-2.3.4-triacetyl-*d*-ribosemercaptale, die sich zu den sirupösen 5-Trityl-*d*-ribosemercaptalen entacetylieren lassen. Diese werden zur Sicherstellung ihrer Konstitution zu den 5-Trityl-2.3.4-triacetyl-*d*-ribosemercaptalen reacetyliert und zu den kristallisierten 5-Trityl-2.3.4-tribenzoyl-*d*-ribosemercaptalen benzoyliert. Aus ihnen läßt sich durch Abspalten der Mercaptan-Reste die 5-Trityl-*d*-ribofuranose in besserer Ausbeute darstellen als bisher durch direktes Tritylieren der *d*-Ribose.

Die 5-Trityl-*d*-ribose ist einer der wichtigsten Ausgangs-Stoffe für die Darstellung von Ribose-Derivaten mit Furanose-Struktur. Sie wurde erstmalig von H. Bredereck, M. Köthnig und E. Berger¹⁾ aus *d*-Ribose und Triphenylmethylchlorid in Pyridin bereitet. Die Ausbeute betrug aber nur 28%.

*) Auszug aus der Habilitationsschrift von H. Zinner, eingereicht an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Jena (1952).

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 956 [1940].