

Nach Abkühlung wurde das Ringerweiterungsprodukt, gelöst in 50 ccm Cyclohexan, mit 2 g Chloranil 30 Min. in einem Wasserbad auf 50° erwärmt. Das Unlösliche wurde abfiltriert und die eingengte Lösung über Al_2O_3 chromatographiert. Die Cyclohexanlösung wurde fünfmal mit je 100 ccm 18-proz. Salzsäure geschüttelt, die wäßr. Lösung in Wasser gegossen und die blaugrüne Lösung mit Cyclohexan aufgenommen (Azulen V). Mit noch stärkerer Salzsäure wurde ein weiteres Azulen ausgeschüttelt (violette Lösung), das mehrmals an Al_2O_3 chromatographiert wurde, wobei insgesamt 3 Fraktionen in etwa gleichen Mengen erhalten wurden.

Durchlauf 1 (Azulen V): Blaßblaues, nicht kristallisierendes Öl; *Trinitrobenzolat*, braune Spieße vom Schmp. 104–105.5° (aus Äthanol).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Si} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_6$ (718.7) Ber. N 11.69 Si 3.93 Gef. N 11.86 Si 3.70

Durchlauf 2 (1.2-Benzazulen): Violette Lösung, grüne Kristalle vom Schmp. 190° aus Äthanol; *Trinitrobenzolat*, Schmp. 153°.

Durchlauf 3 (Azulen vom Schmp. 283°): Grüne Lösung, wandert sehr langsam in der Säule; aus dem Eluat erhält man schwarzgrüne Kristalle vom Schmp. 283° (Zers.) (aus Äthanol); bildet kein *Trinitrobenzolat*.

Gef. C 92.7 H 4.54 Si 3.61

HELMUT ZINNER, HORST NIMZ und HARRY VENNER

Derivate der Zucker-mercaptale, X¹⁾

Synthese der 3.4.5-Tribenzoyl-2-desoxy-*al*-D-ribose

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock und
dem Institut für Mikrobiologie und Experimentelle Therapie Jena
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

(Eingegangen am 24. Oktober 1957)

Die Mercaptale der 2-Desoxy-D-ribose werden in gut kristallisierte Tribenzoate übergeführt; daraus gewinnt man durch Abspalten von Mercaptan die kristallisierte 3.4.5-Tribenzoyl-2-desoxy-*al*-D-ribose in sehr guter Ausbeute.

Die Mercaptale der 2-Desoxy-D-ribose¹⁾ lassen sich mit Benzoylchlorid in Pyridin bei tiefer Temperatur zu den 3.4.5-Tribenzoyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptalen benzoylieren. Diese zeigen im Gegensatz zu den entsprechend aufgebauten Triacetaten¹⁾ ein sehr gutes Kristallisationsvermögen und können leicht rein dargestellt werden.

In den Tribenzoyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptalen sind die beiden Mercaptanreste überraschend locker gebunden, sie werden schon in neutralem Medium bei 20° innerhalb weniger Stdn. durch Behandeln mit Quecksilber(II)-chlorid abgespalten.

¹⁾ IX. Mitteil.: H. ZINNER, H. NIMZ und H. VENNER, Chem. Ber. 90, 2696 [1957].

Dabei entsteht in sehr guter Ausb. die kristallisierte 3.4.5-Tribenzoyl-2-desoxy-*al*-D-ribose²⁾. Diese bildet ein gut kristallisiertes 2.4-Dinitrophenylhydrazon und geht beim Umkristallisieren aus Methanol oder Methanol und Wasser in ein Methylhalbacetat über, welches beim Erhitzen i. Vak. das Methanol leicht wieder abgibt.

In einer früheren Mitteilung wurde berichtet³⁾, daß in den benzoilierten Aldose-mercaptalen die Mercaptanreste allgemein sehr fest gebunden sind und in neutralem Medium erst durch mehrtägiges Behandeln mit Quecksilber(II)-chlorid abgespalten werden können. Die leichte Abspaltbarkeit von Mercaptan aus den Tribenzoyl-2-desoxy-ribose-mercaptalen ist auf die auflockernde Wirkung der Methylengruppe (C-2) auf die Substituenten am benachbarten C-Atom 1 zurückzuführen; denn auch die Glykoside und *N*-Glykoside der 2-Desoxy-ribose⁴⁾ sind wesentlich labiler und leichter spaltbar als die der Ribose.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3.4.5-Tribenzoyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptale: Eine Lösung von 0.01 Mol eines *2-Desoxy-D-ribose-mercaptals*¹⁾ in 12 ccm Pyridin wird unter Kühlung tropfenweise mit einem Gemisch von 7.0 ccm *Benzoylchlorid* und 12 ccm Pyridin versetzt, ohne daß die Innentemp. 0° übersteigt. Dann läßt man 16 Stdn. bei 0° stehen und gießt in 1600 ccm Eiswasser ein. Die zunächst ausfallenden, sirupösen Tribenzoate kristallisieren nach einigen Stunden. Die rohen Tribenzoate des Dimethyl- und des Diäthylmercaptals werden aus einem Gemisch von Äthanol und Wasser, die übrigen in der Tabelle angeführten Tribenzoate aus einem Gemisch von *n*-Propylalkohol und Wasser umkristallisiert. Die Tribenzoate kristallisieren in kleinen Nadelchen; die einzelnen Vertreter zeigt die Tabelle.

3.4.5-Tribenzoyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptale

Tribenzoat des	Ausb. in %	Schmp. °C	[α] _D ¹⁸ in Pyridin	Formel Mol.-Gew.	Analyse	
					C	H
Dimethylmercaptals	84	74–75	+6.8° (<i>c</i> = 2.01)	C ₂₈ H ₂₈ O ₆ S ₂ (524.6)	Ber. 64.10 Gef. 64.35	5.38 5.47
Diäthylmercaptals	74	63	–8.2° (<i>c</i> = 2.56)	C ₃₀ H ₃₂ O ₆ S ₂ (552.7)	Ber. 65.19 Gef. 65.42	5.83 5.58
Di- <i>n</i> -propylmercaptals	79	66.5	–8.5° (<i>c</i> = 3.17)	C ₃₂ H ₃₆ O ₆ S ₂ (580.7)	Ber. 66.18 Gef. 66.21	6.25 6.08
Di- <i>n</i> -butylmercaptals	72	59–60	–11.5° (<i>c</i> = 2.00)	C ₃₄ H ₄₀ O ₆ S ₂ (608.8)	Ber. 67.07 Gef. 67.01	6.62 6.33
Diisobutylmercaptals	69	80	–8.3° (<i>c</i> = 1.71)	C ₃₄ H ₄₀ O ₆ S ₂ (608.8)	Ber. 67.07 Gef. 66.88	6.62 6.54
Äthylmercaptals	84	127	–13.9° (<i>c</i> = 1.73)	C ₂₈ H ₂₆ O ₆ S ₂ (522.6)	Ber. 64.35 Gef. 64.29	5.01 5.03

²⁾ Von den Benzoaten der 2-Desoxy-D-ribose ist bisher nur die Tribenzoyl-2-desoxy-D-ribofuranose bekannt (R. ALLERTON und W. G. OVEREND, J. chem. Soc. [London] 1951, 1483).

³⁾ H. ZINNER, K. WESSELY, W. BOCK, K. RIECKHOFF, F. STRANDT und W. NIMMICH, Chem. Ber. 90, 500 [1957].

⁴⁾ K. BUTLER, S. LALAND, W. G. OVEREND und M. STACEY, J. chem. Soc. [London] 1950, 1433.

3.4.5-Tribenzoyl-2-desoxy-al-D-ribose: 0.01 Mol eines *3.4.5-Tribenzoyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptals* wird in 80 ccm Aceton mit 10 g gelbem Quecksilberoxyd, 2.5 ccm Wasser und 10 g *Quecksilber(II)-chlorid* 6 Stdn. bei 20° gerührt. Man arbeitet auf, wie für die Darstellung der 5-Trityl-lyxose beschrieben⁵⁾. Nach dem Verdampfen des Chloroforms i. Vak. kristallisiert das Rohprodukt sofort aus, es wird aus einem Gemisch von Essigester und Petroläther (Sdp. 30–50°) umkristallisiert. Ausb. 3.5 g (78% d. Th.), feine Nadeln, Schmp. 118–119°, $[\alpha]_D^{25}$: -2.8° ($c = 1.44$, in Pyridin).

$C_{26}H_{22}O_7$ (446.4) Ber. C 69.95 H 4.97 Gef. C 70.17 H 5.11

Das *Methylhalbacetal* wird erhalten, wenn man vorstehende Verbindung aus *Methanol* und Wasser umkristallisiert. Schmp. 85–90°, $[\alpha]_D^{25}$: -5.0° ($c = 3.04$, in Pyridin).

$C_{27}H_{26}O_8$ (478.5) Ber. C 67.77 H 5.48 Gef. C 67.90 H 5.49

2.4-Dinitrophenylhydrazon: 0.45 g *Tribenzoyl-2-desoxy-al-D-ribose* werden mit 0.2 g *2.4-Dinitrophenylhydrazin* in 15 ccm Methanol 60 Min. gekocht. Das nach dem Erkalten abgeschiedene Rohprodukt kristallisiert man aus einem Gemisch von Aceton und Wasser um. Ausb. 0.33 g (53% d. Th.), gelbe Nadelchen, Schmp. 140–145°, $[\alpha]_D^{25}$: -37.7° ($c = 1.12$, in Chloroform).

$C_{32}H_{26}N_4O_{10}$ (626.6) Ber. C 61.34 H 4.19 N 8.95 Gef. C 61.17 H 4.46 N 9.17

⁵⁾ H. ZINNER, H. BRANDNER und G. REMBARZ, Chem. Ber. **89**, 800 [1956].

GÜNTER LOSSE, WILLI HESSLER und ALFRED BARTH

Ringschlussreaktionen mit Thiosemicarbaziden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 17. Oktober 1957)

Durch Umsetzung von β -Ketocarbonsäureestern und β -Dicarbonylverbindungen mit Thiosemicarbazid und 2-substituierten Thiosemicarbaziden werden über die Monothiosemicarbazone unter verschiedenen Reaktionsbedingungen heterocyclische Siebenringe, 5-Mercapto-1.2.4-triazole, Bispirazolone und Pyrazol-thiocarbonsäure-(1)-amide gewonnen. Letztere lassen sich in Pyrazolyl-(1)-amidine überführen.

Thiosemicarbazid wird wegen seiner großen Tendenz, Ringschlußreaktionen einzugehen, zur Synthese verschiedener heterocyclischer Systeme herangezogen¹⁾. Nachdem es gelungen war, relativ beständige 7-Ringderivate des Thiosemicarbazids mit Malonsäuren zu erhalten²⁾, haben wir versucht, entsprechende Verbindungen aus β -Ketocarbonsäureestern oder β -Dicarbonylverbindungen und 2-substituierten Thio-

¹⁾ J. McLEAN und F. J. WILSON, J. chem. Soc. [London] **1937**, 556; H. BEYER, W. LÄSSIG und E. BULKA, Angew. Chem. **66**, 444 [1954]; H. BEYER, W. LÄSSIG und G. RÜHLIG, Chem. Ber. **86**, 764 [1953]; S. ROSSI, Gazz. chim. ital. **83**, 133 [1953]; R. E. HAGENBACH, E. HODEL und H. GYSIN, Angew. Chem. **66**, 359 [1954].

²⁾ G. LOSSE und H. UHLIG, Chem. Ber. **90**, 257 [1957].