

keine Ausbildung eines Aluminium-Komplexes möglich. Daraus ergibt sich, daß eine zur Carboxylgruppe nachbarständige Hydroxylgruppe nicht vorliegen kann. Das zweite Glucosemolekül ist also der zur Stilbendoppelbindung *m*-ständigen Hydroxylgruppe der Tetralinhälfte zuzuordnen.

Das Glucosid des Piceatannols kann demnach als ein 2.6.4'-Trihydroxy-3.4-tetramethylen-stilben-5.3'-diglucosid (III) angesprochen werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

UV-Spektroskopische Untersuchungen: Die Konzentration der Lösungen an Piceatannol und dessen Glucosid waren so gehalten, daß nach Zusatz von Aluminiumchlorid bzw. Alkohol die zur Absorptionsmessung verwendeten Lösungen $5 \cdot 10^{-5}$ molar waren. Für die Ausgangslösung wurde eine $1 \cdot 10^{-4}$ m Lösung in 95-proz. Alkohol hergestellt. Je 5 ccm dieser Lösung wurden zur Messung in Alkohol mit 5 ccm Alkohol, zur Messung in Aluminiumchlorid-Lösung mit 3 ccm Alkohol und 2 ccm 0.01 m alkoholischer Aluminium(III)-chlorid-Lösung verdünnt. Natriumacetat wurde in wasserfreiem Zustand in die Küvetten gegeben und die Messung nach dem Absetzen durchgeführt. Verwendet wurde das Spektralphotometer der Firma Carl Zeiss mit Monochromator M 4 Q.

Trimethoxy-diacetyl-piceatannol wurde wie beschrieben dargestellt, oxydativ gespalten, entacetyliert und papierchromatographisch getrennt⁴⁾.

HELMUT ZINNER, HORST NIMZ und HARRY VENNER

Derivate der Zucker-mercaptale, XII¹⁾

Darstellung der 5-Trityl-2-desoxy- α -D-ribofuranose

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 30. Dezember 1957)

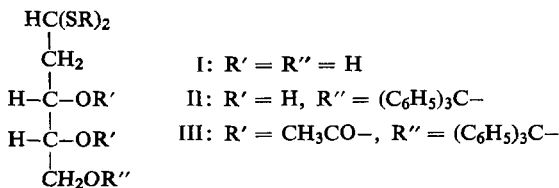
Durch Tritylieren und anschließendes Acetylieren der 2-Desoxy-D-ribose-mercaptale erhält man kristallisierte 5-Trityl-3.4-diacetyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptale. Daraus läßt sich durch Entacetylieren und nachfolgendes Abspalten von Mercaptan die kristallisierte 5-Trityl-2-desoxy- α -D-ribofuranose in guter Ausbeute darstellen.

Für Synthesen von 2-Desoxy-D-ribose-Derivaten mit 5-Ringstruktur ist die 5-Trityl-2-desoxy-ribofuranose von Interesse. Wir versuchten zunächst, diese bisher nicht bekannte Verbindung auf dem üblichen Wege aus der 2-Desoxy-D-ribose durch Trityl-

¹⁾ XI. Mittell.: H. ZINNER, C.-G. DÄSSLER und G. REMBARZ, Chem. Ber. **91**, 427 [1958].

lieren mit Tritylchlorid und Pyridin zu gewinnen. Dabei trat aber schon nach kurzer Zeit unter Dunkelfärbung eine teilweise Zersetzung der Desoxyribose ein. Auch bei tiefen Temperaturen und auf Zusatz von Natriumacetat, das bei Tritylierungen die entstehende Chlorwasserstoffsäure besser bindet als Pyridin, ließ sich die Zersetzung nicht verhindern. In allen Fällen wurden beim Eingießen der Reaktionsgemische in Wasser schokoladenbraune Sirupe erhalten, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten.

Die Synthese der 5-Trityl-2-desoxy-D-ribose gelingt in befriedigender Weise, wenn man die Desoxyribose zunächst in ein Mercaptal (I) überführt²⁾ und dieses dann in Pyridin trityliert³⁾. Da die Mercaptale wesentlich unempfindlicher sind als die freie Desoxyribose, tritt hierbei keinerlei Zersetzung ein. Die gebildeten 5-Trityl-2-desoxy-D-ribose-mercaptale (II) werden wegen ihres fehlenden Kristallisationsvermögens nicht isoliert, sondern in der Pyridinlösung gleich durch Zusatz von Acetanhydrid zu den 5-Trityl-3,4-diacetyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptalen (III) acetyliert. Die Kristallisationsfähigkeit von III ist je nach Art der Mercaptanreste unterschiedlich. Das Trityl-diacetyl-desoxyribose-di-n-butylmercaptal kristallisiert sehr gut und wird mit einer Ausbeute von 77% d. Th. gewonnen. Die Ausbeute liegt nur um wenig tiefer (74% d. Th.), wenn man nicht reines Desoxyribose-di-n-butylmercaptal als Ausgangsmaterial einsetzt, sondern das rohe, nicht gereinigte Mercaptal, das man aus Desoxyribose und n-Butylmercaptan als Sirup mit einer Ausbeute von 92% d. Th. erhält. Einige Vertreter von III (siehe Versuchsteil) können zunächst nur schwer zur Kristallisation gebracht werden; sie kristallisieren aber ebenfalls leicht, sobald Impfkristalle zur Verfügung stehen.



Durch Entacetylieren von III mit Bariummethylat in Methanol gelangt man fast quantitativ zu den sirupösen, aber reinen 5-Trityl-2-desoxy-D-ribose-mercaptalen (II), aus denen man durch Abspalten von Mercaptan die kristallisierte 5-Trityl-2-desoxy-D-ribose (84% d. Th.) erhält. Bezogen auf die eingesetzte Desoxyribose beträgt die Ausbeute an 5-Trityl-desoxyribose 56% d. Th., wenn man über das rohe Di-n-butylmercaptal (siehe oben) geht.

Die 5-Trityl-desoxyribose zeigt, in Pyridin gelöst, Mutarotation. Bei einer Temperatur von +1° ändert sich die spezif. Drehung von +33° (nach 2 Min.) bis auf einen konstanten Endwert von +12° (nach 7 Stdn.). Daraus ist zu schließen, daß die kristallisierte Trityl-desoxyribose der α -Reihe angehört und daß sich die α -Verbindung in

²⁾ H. ZINNER, H. NIMZ und H. VENNER, Chem. Ber. 90, 2696 [1957].

³⁾ Die 5-Trityl-pentosen lassen sich bekanntlich ebenfalls am besten über die Mercaptale darstellen. Siehe u. a. H. ZINNER, H. BRANDNER und G. REMBARZ, Chem. Ber. 89, 800 [1956].

Lösung teilweise in die β -Verbindung umlagert. Bei einer Temperatur von $+19^\circ$ wird der Endwert der Drehung schon nach 2 Stdn. erreicht, er beträgt ebenfalls $+12^\circ$. Es kann daher angenommen werden, daß die Temperatur keinen erheblichen Einfluß auf die Gleichgewichtslage zwischen α - und β -Verbindung hat. Dieser Befund hat Bedeutung für die Acetylierung der 5-Trityl-desoxyribofuranose.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der 5-Trityl-3.4-diacetyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptale (III)

0.01 Mol eines 2-Desoxy-D-ribose-mercaptals⁴⁾ und 2.8 g Tritylchlorid werden in 12 ccm Pyridin gelöst, 16 Stdn. bei 40° aufbewahrt, mit 0.8 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt und nochmals 6 Stdn. bei 40° stehengelassen. Dann kühlt man auf 0° ab, fügt 6.0 ccm Acetanhydrid hinzu, läßt 16 Stdn. bei 20° stehen und gießt dann unter Rühren in 1200 ccm Eiswasser, wobei die Rohprodukte sirupös ausfallen. Das Derivat des Di-n-butylmercaptals kristallisiert nach kurzer Zeit, die übrigen in Tab.1 aufgeführten Verbindungen werden fest, nachdem man die über dem Sirup stehende Lösung mehrmals durch frisches Wasser ersetzt und den Sirup mit Kristallen angeimpft hat. Die festen Rohprodukte werden dann abgesaugt, mit Wasser mehrmals gewaschen und umkristallisiert. Man gewinnt gut ausgeprägte Nadeln. Die einzelnen Verbindungen zeigt Tab. 1.

Tab. 1. 5-Trityl-3.4-diacetyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptale

Derivat des	Ausb. in %	umkristallisiert aus	Schmp. $^\circ\text{C}$	$[\alpha]_D^{20}$ in Pyridin	Formel Mol.-Gew.	Analyse C H
Diäthylmercaptals	73	Äthanol und Wasser	89	-8.2° ($c = 3.58$)	$\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{O}_5\text{S}_2$ (566.8)	Ber. 67.80 6.76 Gef. 67.60 6.65
Di-n-propylmercaptals	58	n-Propanol und Wasser	92.5	-7.8° ($c = 4.46$)	$\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{O}_5\text{S}_2$ (594.8)	Ber. 68.65 7.12 Gef. 68.71 7.29
Diisopropylmercaptals	62	Methanol und Wasser	89	-21.8° ($c = 5.08$)	$\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{O}_5\text{S}_2$ (594.8)	Ber. 68.65 7.12 Gef. 68.35 7.26
Di-n-butylmercaptals	74—77	n-Propanol und Wasser	71—72	-7.7° ($c = 2.87$)	$\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{O}_5\text{S}_2$ (622.9)	Ber. 69.41 7.44 Gef. 69.39 7.11
Diisobutylmercaptals	61	Methanol und Wasser	66—67	-6.1° ($c = 3.60$)	$\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{O}_5\text{S}_2$ (622.9)	Ber. 69.41 7.44 Gef. 69.63 7.64

Darstellung der 5-Trityl-2-desoxy-D-ribose-mercaptale (II)

0.005 Mol eines 5-Trityl-3.4-diacetyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptals werden in 30 ccm warmem Methanol gelöst, auf 20° abgekühlt, mit 30 ccm $n/_{100}$ Bariummetholat in Methanol versetzt und 2 Stdn. stehengelassen. Dann neutralisiert man unter Rühren mit $n/_{10}$ H_2SO_4 , schüttelt mit Bariumcarbonat und Aktivkohle, filtriert, engt i. Vak. zu einem Sirup ein,

4) Für die Darstellung des 5-Trityl-3.4-diacetyl-2-desoxy-D-ribose-di-n-butylmercaptals kann man das rohe Desoxyribose-di-n-butylmercaptal einsetzen, das man mit einer Ausb. von 92% d. Th. erhält, wenn man zunächst wie üblich²⁾ Desoxyribose mit n-Butylmercaptan zur Reaktion bringt, das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, den ausfallenden Sirup in Chloroform löst, die Lösung mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit Wasser wäscht, über Natriumsulfat trocknet und zu einem Sirup eindampft.

nimmt mit Äther auf, filtriert, dampft das Filtrat ein und trocknet den zurückbleibenden Sirup i. Vak. über Schwefelsäure. Die einzelnen Vertreter zeigt Tab. 2.

Tab. 2. 5-Trityl-2-desoxy-D-ribose-mercaptale

Derivat des	Ausb. in %	$[\alpha]_D^{25}$ in Pyridin	Formel Mol.-Gew.	Analyse C H
Diäthyl-mercaptals	99	-11.7° (c = 3.56)	C ₂₈ H ₃₄ O ₃ S ₂ (482.7)	Ber. 69.66 7.10 Gef. 69.24 7.17
Di-n-propyl-mercaptals	94	-10.1° (c = 3.30)	C ₃₀ H ₃₈ O ₃ S ₂ (510.8)	Ber. 70.54 7.50 Gef. 70.46 7.32
Diisopropyl-mercaptals	99	-26.8° (c = 3.65)	C ₃₀ H ₃₈ O ₃ S ₂ (510.8)	Ber. 70.54 7.50 Gef. 70.94 7.61
Di-n-butyl-mercaptals	98	-11.2° (c = 3.74)	C ₃₂ H ₄₂ O ₃ S ₂ (538.8)	Ber. 71.33 7.85 Gef. 70.95 7.83
Diisobutyl-mercaptals	97	-11.2° (c = 2.32)	C ₃₂ H ₄₂ O ₃ S ₂ (538.8)	Ber. 71.33 7.85 Gef. 71.44 7.32

Darstellung der 5-Trityl-2-desoxy- α -D-ribofuranose

0.01 Mol eines 5-Trityl-2-desoxy-D-ribose-mercaptals wird in 80 ccm Aceton mit 10 g gelbem Quecksilberoxyd, 10 g Quecksilber(II)-chlorid und 2.5 ccm Wasser 4 Stdn. bei 20° gerührt. Dann arbeitet man auf, wie für die Darstellung der 5-Trityl-lyxose beschrieben³⁾. Der nach dem Eindampfen der Chloroformlösung zurückbleibende Sirup wird in Äther gelöst, der Äther i. Vak. abdestilliert; dabei kristallisiert das Rohprodukt aus, es wird zweimal aus Benzol/Petroläther (Sdp. 30–50°) umkristallisiert. Ausb. 3.15 g (84% d. Th.), feine Nadeln, Schmp. 111.5–112.5°; $[\alpha]_D^{25}$: +33.3° (nach 2 Min.) → +12.0° (nach 7 Stdn., c = 1.38, in Pyridin); $[\alpha]_D^{25}$: +25.1° (nach 4 Min.) → +12.0° (nach 2 Stdn., c = 3.91, in Pyridin).

C₂₄H₂₄O₄ (376.5) Ber. C 76.56 H 6.42 Gef. C 76.87 H 6.44