

## HELMUT ZINNER und HORST NIMZ

Derivate der Zucker-mercaptale, XIV<sup>1)</sup>Synthese der 1.3.5-Tribenzoyl-2-desoxy- $\alpha$ -D-ribofuranose

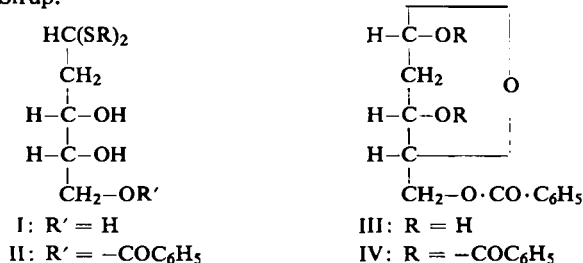
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 29. April 1958)

Die Mercaptale der 2-Desoxy-D-ribose lassen sich bei tiefer Temperatur mit 1 Mol. Benzoylchlorid in Pyridin partiell zu den 5-Benzoyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptalen benzoylieren. Daraus gewinnt man durch Abspalten von Mercaptan die 5-Benzoyl-2-desoxy-D-ribose, die zur 1.3.5-Tribenzoyl-2-desoxy- $\alpha$ -D-ribofuranose benzoyliert wird.

In einer früheren Mitteilung über Zucker-mercaptale<sup>2)</sup> wurde berichtet, daß sich Aldose-mercaptale allgemein in Pyridin bei  $-15^\circ$  mit 1 Mol. Benzoylchlorid partiell zu den 5-Benzoyl-pentose- bzw. 6-Benzoyl-hexose-mercaptalen benzoylieren lassen. Unter den gleichen Bedingungen werden die 2-Desoxy-D-ribose-mercaptale<sup>3)</sup> (I) in die 5-Benzoyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptale (II) übergeführt. Diese Monobenzoate kristallisieren alle verhältnismäßig gut und können daher leicht von nebenbei in geringer Menge gebildetem Dibenzoat und nicht umgesetztem Mercaptal durch Kristallisation abgetrennt werden. Die Ausbeuten betragen bei den einzelnen Vertretern etwa 50 % d. Theorie. Das Monobenzoat des Di-n-propylmercaptals läßt sich am besten darstellen und ist daher für die weitere Umsetzung besonders zu empfehlen.

Aus den 5-Benzoyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptalen (II) wird durch Behandeln mit Quecksilber(II)-chlorid bei Gegenwart von gelbem Quecksilberoxyd in wäßr. Aceton Mercaptan abgespalten<sup>4)</sup>; man gewinnt hierbei nach der Abtrennung der Quecksilber-Verbindungen mit Hilfe von Ionenaustauschern<sup>2)</sup> die 5-Benzoyl-2-desoxy-D-ribose (III) mit einer Ausbeute von 86 % d. Th. als farblosen, allerdings nicht ganz reinen Sirup.



1) XIII. Mitteil.: H. ZINNER, W. THIELEBEULE und G. REMBARZ, Chem. Ber. 91, 1006 [1958].

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

3) H. ZINNER, H. NIMZ und H. VENNEN, Chem. Ber. 90, 2696 [1957].

4) Das Mercaptan wird hier wie auch aus anderen 2-Desoxy-ribose-mercaptal-Derivaten<sup>5)</sup> leichter abgespalten als aus entsprechenden Derivaten der Aldosen.

5) H. ZINNER, H. NIMZ und H. VENNEN, Chem. Ber. 91, 148 [1958].

Beim Kochen mit *p*-Nitro-phenylhydrazin in Methanol bildet III ein gut kristallisiertes *p*-Nitro-phenylhydrazon, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser analysenrein ist. Wir versuchten, durch rückläufiges Spalten des Hydrazons mit Benzaldehyd in Wasser zu einer reinen 5-Benzoyl-desoxyribose zu kommen; aber auch nach dieser Reinigung lag der Analysenwert für Kohlenstoff zu hoch.

Obwohl die sirupöse 5-Benzoyl-desoxyribose in Pyridin keine Mutarotation zeigt, besteht sie aus einem Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Furanose. Demgemäß erhält man daraus beim Benzoylieren mit Benzoylchlorid und Pyridin zunächst auch ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Desoxyribofuranose-tribenzoat. Aus Äthanol/Wasser kristallisiert die Tribenzoyl-2-desoxy- $\alpha$ -D-ribofuranose (IV) in feinen Nadelchen, während die  $\beta$ -Verbindung nach dem Einengen der Mutterlauge nur als unreiner Sirup erhalten wird, der nicht zur Kristallisation zu bringen ist. Die Zuordnung der beiden Tribenzoate zur  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Reihe ist auf Grund der spezif. Drehung möglich, denn die kristallisierte Verbindung zeigt in Chloroform eine spezif. Drehung von  $+78.0^\circ$ , während das sirupöse Tribenzoat nur  $+4.2^\circ$  dreht.

Für die Darstellung der Tribenzoyl-desoxyribose ist es nicht nötig, die als Ausgangsmaterial dienende 5-Benzoyl-desoxyribose über das Phenylhydrazon zu reinigen; das rohe Monobenzoat liefert nach der Benzoylierung mit gleicher Ausbeute das kristallisierte Tribenzoat IV wie das gereinigte Monobenzoat.

Tab. 1. Tribenzoate der 2-Desoxy-D-ribose

	Schmp.	spezif. Drehung
Tribenzoyl-2-desoxy- <i>al</i> -D-ribose <sup>5)</sup>	118–119°	$[\alpha]_D^{20}$ : $-2.8^\circ$ ( $c = 1.44$ , in Pyridin)
Tribenzoyl-2-desoxy-D-ribopyranose <sup>6)</sup>	127°	$[\alpha]_D^{20}$ : $-65^\circ$ ( $c = 1.02$ , in Chloroform)
Tribenzoyl-2-desoxy-D-ribofuranose	111–111.5°	$[\alpha]_D^{20}$ : $+78.0^\circ$ ( $c = 1.52$ , in Chloroform) $[\alpha]_D^{20}$ : $+51.0^\circ$ ( $c = 2.06$ , in Pyridin)

Die Tribenzoyl-2-desoxy-D-ribofuranose unterscheidet sich im Schmp. und in der spezif. Drehung deutlich von der bisher bekannten Tribenzoyl-2-desoxy-*al*-D-ribose<sup>5)</sup> und der Tribenzoyl-2-desoxy-D-ribopyranose<sup>6)</sup>, was aus Tab. 1 zu ersehen ist.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

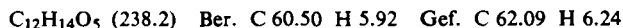
*5-Benzoyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptale (II)*: 0.01 Mol eines *2-Desoxy-D-ribose-mercaptals*<sup>3)</sup> wird in der gleichen Weise behandelt, wie für die Darstellung der Monobenzoalaldose-mercaptale<sup>2)</sup> beschrieben. Man erhält II in feinen Nadeln, die einzelnen Vertreter<sup>7)</sup> zeigt Tab. 2.

*5-Benzoyl-2-desoxy-D-ribose (III)*: 0.01 Mol eines *5-Benzoyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptals* wird mit 40 ccm Aceton, 5 ccm Wasser, 6.0 g gelbem Quecksilberoxyd und 3.0 g Quecksilber(II)-chlorid 4 Stdn. bei etwa  $20^\circ$  gerührt. Dann arbeitet man auf, wie für die Darstellung des 6-Benzoyl-D-galaktose-monohydrates beschrieben<sup>2)</sup>, verwendet jedoch zur Abscheidung

<sup>6)</sup> R. ALLERTON und W. G. OVEREND, J. chem. Soc. [London] 1951, 1483.

<sup>7)</sup> Über die Darstellung eines 5-Benzoyl-2-desoxy-D-ribose-dibutylmercaptals berichteten schon K. YOKOYAMA, K. FUJIHARA und T. SATO, Nippon Kagaku Zasshi 76, 348 [1955]; zit. nach C. A. 51, 17762 [1957].

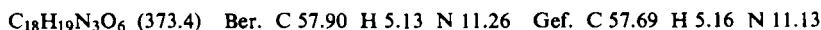
des Quecksilberchlorides nur 10 g „Wofatit L“. Man gewinnt 2.05 g (86 % d. Th.) farbloses, sirupöses Rohprodukt. Es wird zur Reinigung in das *p*-Nitro-phenylhydrazon (2.59 g) übergeführt (siehe unten), dieses mit 5.0 ccm Benzaldehyd und 150 ccm Wasser 90 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt; nach dem Erkalten filtriert man, schüttelt das Filtrat dreimal mit je 20 ccm Äther, anschließend mit Aktivkohle, dampft es i. Vak. zu einem Sirup ein und trocknet diesen i. Hochvak. bei 20° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ausb. 0.72 g (30 % d. Th.),  $[\alpha]_D^{20}$ : +20.4° (*c* = 1.62, in Pyridin). Die Verbindung ist nicht analysenrein.



Tab. 2. 5-Benzoyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptale (II)

Benzoat des	umkrist. aus	Ausb. in %	Schmp. °C	$[\alpha]_D^{20}$ in Pyridin	Formel Mol.-Gew.	Analyse C H
Dimethylmercaptals	Benzol u. Benzin	47	81.5	+11.5° ( <i>c</i> = 3.02)	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (316.4)	Ber. 53.13 6.37 Gef. 53.05 6.61
Diäthylmercaptals	Benzol u. Benzin	54	63–63.5	+5.6° ( <i>c</i> = 1.61)	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (344.5)	Ber. 55.78 7.02 Gef. 55.84 7.02
Di-n-propylmercaptals	Benzol u. Benzin	58	66–66.5	+5.0° ( <i>c</i> = 3.40)	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (372.6)	Ber. 58.02 7.58 Gef. 57.95 7.39
Diisopropylmercaptals	Benzol u. Benzin	51	79.5	–14.6° ( <i>c</i> = 2.67)	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (372.6)	Ber. 58.02 7.58 Gef. 58.26 7.58
Di-n-butylmercaptals	Methanol u. Wasser	47	62	+4.0° ( <i>c</i> = 2.75)	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (400.6)	Ber. 59.96 8.05 Gef. 59.87 8.19
Diisobutylmercaptals	Benzol u. Benzin	37	79	+6.8° ( <i>c</i> = 3.84)	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (400.6)	Ber. 59.96 8.05 Gef. 59.77 7.95
Dibenzylmercaptals	n-Propanol u. Wasser	45	85–86	+29.8° ( <i>c</i> = 2.42)	C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (468.6)	Ber. 66.64 6.02 Gef. 66.68 6.07
Äthylmercaptals	Aceton u. Benzin	38	118	–15.4° ( <i>c</i> = 3.14)	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (314.4)	Ber. 53.47 5.77 Gef. 53.33 5.92

*p*-Nitro-phenylhydrazon: Man erhitzt 2.38 g (0.01 Mol) rohe III und 1.6 g *p*-Nitro-phenylhydrazin in 40 ccm Methanol 1 Stde. unter Rückfluß, versetzt nach dem Erkalten bis zur Trübung mit Wasser, filtriert das beim Stehenlassen ausfallende Rohprodukt ab und kristallisiert aus Methanol/Wasser um. Ausb. 2.9 g (78 % d. Th.), gelbe Blättchen, Schmp. 143°,  $[\alpha]_D^{20}$ : –6.0° (*c* = 1.64, in Methanol).



1.3.5-Tribenzoyl-2-desoxy- $\alpha$ -D-ribose (IV): Eine Lösung von 2.38 g roher 5-Benzoyl-2-desoxy-D-ribose in 20 ccm Pyridin wird bei –15° unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 2.5 ccm Benzoylchlorid in 10 ccm Pyridin versetzt. Dann läßt man 5 Stdn. bei –15° und 16 Stdn. bei 0° stehen, gießt in 600 ccm Eiswasser, nimmt den ausgefallenen Sirup in 50 ccm Chloroform auf, schüttelt die Chloroformlösung mit einer Kaliumhydrogensulfat- und einer Natriumhydrogencarbonatlösung und schließlich mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat, dampft zu einem Sirup ein, verreibt diesen mit 60 ccm Äther, gießt vom Unlöslichen ab, dampft die ätherische Lösung zu einem Sirup ein, löst diesen mit 40 ccm Äthanol und gibt bis zur beginnenden Trübung Wasser hinzu. Das beim Stehenlassen und Anreiben auskristallisierende Rohprodukt wird dreimal aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.77 g (17% d. Th.), feine Nadeln, Schmp. 111–111.5°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +78.0° (*c* = 1.52, in Chloroform).

Beim Eindampfen der Mutterlauge des ersten Kristallisates erhält man 2.9 g (64 % d. Th.) rohe, mit IV verunreinigte 1.3.5-Tribenzoyl-2-desoxy- $\beta$ -D-ribofuranose mit  $[\alpha]_D^{20}$ : +4.2° (*c* = 2.40, in Chloroform).

