

HELMUT ZINNER und HORST SCHMANDKE

Derivate der Zucker-mercaptale, XXV¹⁾

Benzylidenverbindungen der D-Ribose und des Ribits

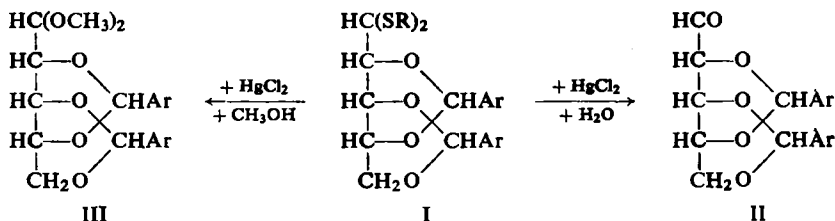
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 24. November 1960)

Für die 5-Benzoyl-2,4-benzyliden-D-ribose-mercaptale und die 2,4;3,5-Dibenzyliden-D-ribose-mercaptale wird durch Überführen der ersteren in zahlreiche Derivate und Oxydation einiger Derivate mit Bleitetraacetat oder Natriumperjodat ein weiterer Strukturbeweis erbracht.

In der letzten Mitteilung dieser Reihe¹⁾ wurde über die Darstellung der 2,4;3,5-Dibenzyliden-D-ribose-mercaptale (I) und deren Konstitutionsermittlung berichtet. Die Konstitution dieser Dibenzylidenverbindungen soll hier durch weitere Untersuchungen gestützt werden.

Aus den 2,4;3,5-Dibenzyliden-D-ribose-mercaptalen (I) läßt sich mit Quecksilber-(II)-chlorid bei Gegenwart von Quecksilberoxyd in wäßr. Aceton Mercaptan abspalten, ohne daß die Benzylidengruppen angegriffen werden; man gewinnt die kristallisierte 2,4;3,5-Dibenzyliden-*al*-D-ribose (II), die auch ein gut kristallisiertes *p*-Nitrophenylhydrazon bildet. Die Reduktion der *al*-Verbindung II mit Lithiumaluminiumhydrid liefert den 2,4;3,5-Dibenzyliden-D-ribit (VI). Spaltet man aus I das Mercaptan nicht in wäßr. Aceton, sondern in Methanol ab, entsteht das 2,4;3,5-Dibenzyliden-D-ribose-dimethylacetal (III).

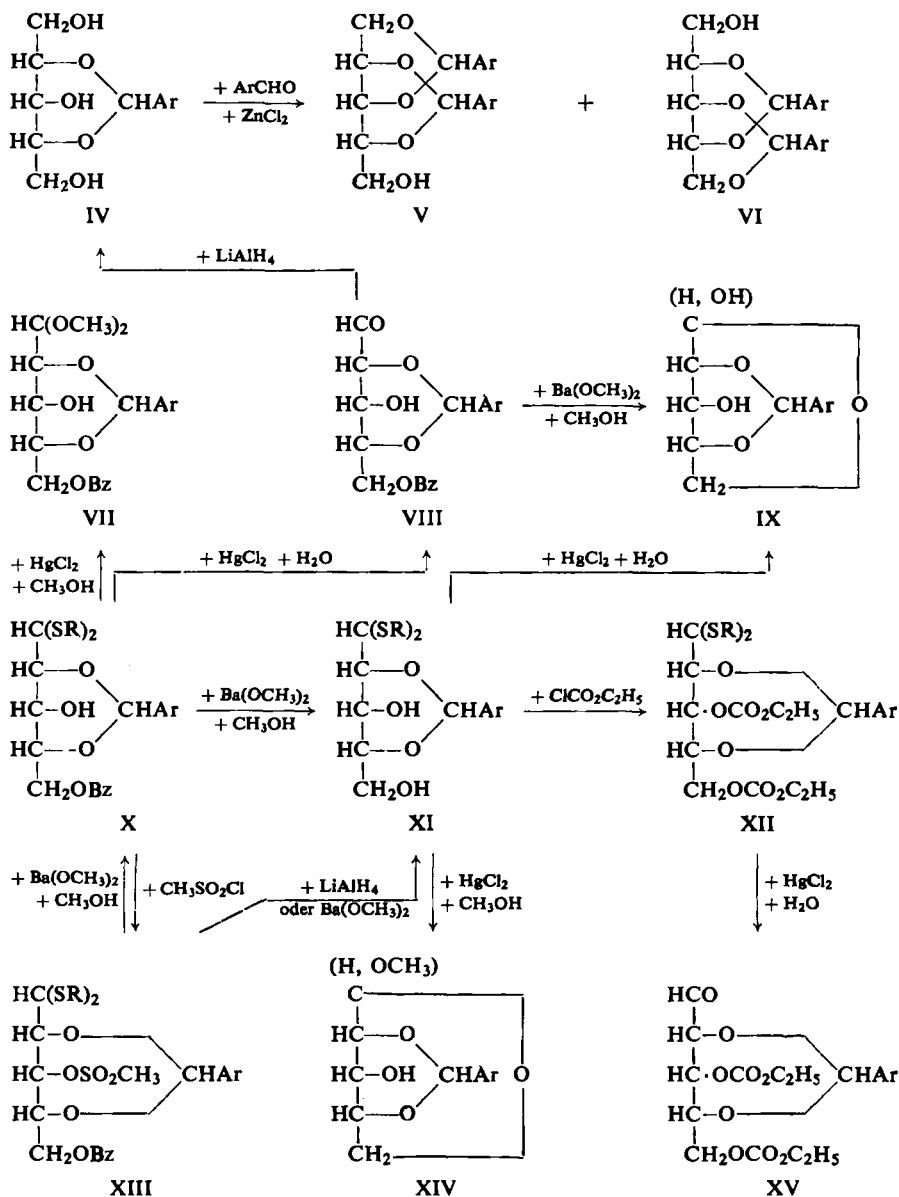
Ar = C₆H₅-, R = Alkyl

Die 5-Benzoyl-2,4-benzyliden-D-ribose-mercaptale¹⁾ (X) bilden beim Behandeln mit Mesitylchlorid in Pyridin 3-Mesyl-5-benzoyl-2,4-benzyliden-D-ribose-mercaptale (XIII). Diese Verbindungen reduzierten wir mit Lithiumaluminiumhydrid. In Übereinstimmung mit der allgemeinen Regel, daß bei der Reduktion von Mesyl- und Tosylestern sekundärer Alkohole eine hydrierende O-S-Spaltung unter Bildung einer freien Hydroxylgruppe am Zucker auftritt²⁾, erhielten wir, da auch die Benzoylgruppe reaktiv abgespalten wird, 2,4-Benzyliden-D-ribose-mercaptale (XI).

¹⁾ XXIV. Mittel.: H. ZINNER und E. WITTENBURG, Chem. Ber. 94, 1298 [1961], vorstehend.

²⁾ Advances Carbohydrate Chem. 8, 107 [1953].

Interessant verläuft die katalytische Entacylierung von XIII mit Bariummethylat in Methanol. Bei genügender Reaktionsdauer (20 Stdn. bei 30°) wird sowohl die Mesityl- als auch die Benzoylgruppe abgespalten, man erhält die gleiche Verbindung wie bei der reduktiven Spaltung, also 2.4-Benzyliden-D-ribose-mercaptale (XI). Wird die Temperatur auf 20° erniedrigt und die Reaktionszeit auf 4 Stdn. verkürzt, so erhält



Ar = C₆H₅-, Bz = C₆H₅CO-, a: R = C₂H₅-, b: R = n-C₃H₇-

man die sirupösen 5-Benzoyl-2.4-benzyliden-D-ribose-mercaptale, die sich dann natürlich weiter zu 2.4-Benzyliden-D-ribose-mercaptalen entbenzoylieren lassen. Die Versuche sind ein Beispiel dafür, daß Mesylester schneller als Benzoessäureester mit Bariummethylat in Methanol gespalten werden.

Das 2.4-Benzyliden-D-ribose-diäthylmercaptal (XIa) bildet mit Chlorameisensäureäthylester in Pyridin und Chloroform das 3.5-Dicarbäthoxy-2.4-benzyliden-D-ribose-diäthylmercaptal (XIIa), aus dem man durch Abspalten von Mercaptan die amorphe, aber analysenreine 3.5-Dicarbäthoxy-2.4-benzyliden-*al*-D-ribose (XV) erhält. Wir versuchten, aus der Verbindung XII durch Kochen mit 80-proz. Essigsäure den Benzylidenrest abzuspalten. Es zeigte sich jedoch, daß offenbar unter dem Einfluß der beiden Carbäthoxygruppen die Benzylidengruppe sehr gefestigt wird, so daß sie nicht, wie es sonst üblich ist, mit Essigsäure abspaltbar ist. Erst mit $2n$ HCl³⁾ kann sie hydrolytisch abgespalten werden, wobei aber ein unreiner Sirup entsteht.

Mit den 2.4-Benzyliden-D-ribose-mercaptalen (XI) kann man durch Behandeln mit Quecksilber(II)-chlorid in Methanol eine Glykosidsynthese nach J. W. GREEN und E. PACSU⁴⁾ durchführen. Es entsteht dabei das 2.4-Benzyliden-methyl- α,β -D-ribopyranosid (XIV).

Sowohl durch Entbenzoylieren der 5-Benzoyl-2.4-benzyliden-*al*-D-ribose¹⁾ (VIII) als auch durch Mercaptanabspaltung aus dem 2.4-Benzyliden-D-ribose-di-n-propylmercaptal (XIb) mit Quecksilber(II)-chlorid in wäßr. Aceton entsteht die 2.4-Benzyliden-D-ribopyranose (IX), die als *p*-Nitrophenylhydrazon charakterisiert wird. IX läßt sich mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther nicht reduzieren und wird unverändert zurückgewonnen. Damit wird die Regel bestätigt, daß sich mit Lithiumaluminiumhydrid zwar Aldosederivate mit einer wirklich freien Aldehydgruppe reduzieren lassen (z. B. II zu VI; VIII zu IV), nicht aber eine Lactolgruppierung.

Die 5-Benzoyl-2.4-benzyliden-D-ribose-mercaptale (X) haben nur am C-Atom 3 eine freie Hydroxylgruppe. Wenn man sie mit Quecksilber(II)-chlorid in Methanol behandelt, ist eine Glykosidsynthese⁴⁾ nicht möglich, weil zur Bildung eines Pyranosids oder Furanosids eine Hydroxylgruppe am C-Atom 5 bzw. 4 notwendig wäre. X liefert daher bei der angegebenen Behandlung das 5-Benzoyl-2.4-benzyliden-D-ribose-dimethylacetal (VII). Das ist ein weiterer Hinweis dafür, daß die Benzylidengruppe sich nicht in 2.3-Stellung befindet.

Die Struktur der 5-Benzoyl-2.4-benzyliden-*al*-D-ribose ist schon in der letzten Mitteilung¹⁾ bewiesen worden. Hier soll nun ein weiterer Beweis geliefert werden. Dazu wird zunächst die 5-Benzoyl-2.4-benzyliden-*al*-D-ribose (VIII) mit Lithiumaluminiumhydrid in einem Gemisch von Dioxan und Äther reduziert. Man erhält dabei 2.4-Benzyliden-ribit (IV) neben 2.4-Benzyliden-D-ribopyranose (IX). Die Entstehung von IV ist so zu deuten, daß bei der Reduktion von VIII zuerst die Aldehydgruppe zur prim. alkoholischen Gruppe reduziert und dann der Benzoylrest reaktiv abgespalten wird. Die Bildung von IX ist verständlich, wenn man annimmt, daß bei der Reduktion teilweise die erste Reaktion nicht an der Aldehyd-, sondern an der

³⁾ Carbäthoxygruppen werden bekanntlich durch verd. Mineralsäuren nicht hydrolytisch abgespalten; das ist nur mit Laugen möglich.

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 60, 2056 [1938].

Benzoylgruppe einsetzt. Nach der Abspaltung der Benzoylgruppe entsteht die 2.4-Benzyliden-*al*-D-ribose, die sich sofort in die Halbacetalform, in die 2.4-Benzyliden-D-ribopyranose (IX), umlagert. Diese läßt sich aber am C-Atom 1 mit Lithiumaluminiumhydrid nicht weiter reduzieren, wie oben schon gezeigt wurde.

Der 2.4-Benzyliden-ribit (IV) ist optisch inaktiv, was auf einen symmetrischen Molekülbau schließen läßt. Symmetrisch ist aber nur 2.4-, nicht jedoch 2.3- oder 3.4-Benzyliden-ribit. Der endgültige Strukturbeweis für IV ergibt sich aus der Oxydation mit Natriumperjodat in Methanol/Wasser und mit Bleitetraacetat in Eisessig⁵⁾. Dabei tritt praktisch kein Verbrauch an Oxydationsmittel auf, auch Formaldehyd läßt sich nach der Oxydation nicht nachweisen. Dieser Befund ist nur mit einer 2.4-Stellung der Benzylidengruppe zu vereinbaren, denn bei einer 2.3- oder 3.4-Stellung wären benachbarte Hydroxylgruppen vorhanden, die 1 Mol. des Oxydationsmittels verbrauchen müßten; außerdem müßte Formaldehyd als Oxydationsprodukt auftreten.

Beim Schütteln von 2.4-Benzyliden-ribit (IV) mit Benzaldehyd und Zinkchlorid entsteht ein Dibenzyliden-ribit vom Schmp. 165°. Die Verbindung ist schon lange bekannt⁶⁾, ohne daß aber ihre Struktur aufgeklärt war. Bei der Darstellung aus 2.4-Benzyliden-ribit kann die zweite Benzylidengruppe in 1.3- oder in 3.5-Stellung eintreten. Beide Möglichkeiten sind gleichberechtigt. Das Reaktionsprodukt muß daher ein Gemisch aus gleichen Teilen 1.3;2.4- (V) und 3.5;2.4-Dibenzyliden-D-ribit (VI) sein. Dreht man das Formelbild V um 180°, so ist leicht zu sehen, daß die Verbindungen V und VI Antipoden sind. Das Gemisch aus V und VI wird daher am besten als 1.3;2.4-Dibenzyliden-DL-ribit bezeichnet. In Übereinstimmung damit steht die spezif. Drehung von $\pm 0^\circ$ der erhaltenen Dibenzylidenverbindung. Der oben beschriebene 2.4;3.5-Dibenzyliden-D-ribit (= 1.3;2.4-Dibenzyliden-L-ribit) zeigt eine spezif. Drehung von -27.8° in Chloroform.

Durch Einführen von Benzylidengruppen in Zucker entsteht theoretisch pro Benzylidengruppe ein neues asymmetrisches C-Atom ($\text{C}^*\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5$). Bei Monobenzylidenmüßten daher zwei, bei Dibenzylidenverbindungen vier optische Isomere auftreten. Während bei Benzyliden-D-galakturonsäure-mercaptalen⁷⁾ solche Isomeren isoliert wurden, konnten wir bei den Benzylidenverbindungen der Ribose das Auftreten von Isomeren nicht beobachten. Da die Isomeren Diastereomere sind, ist ihre Bildungstendenz verschieden. Bei den Benzyliden-D-ribose-mercaptalen scheint eine der isomeren Formen stark begünstigt und im Rohprodukt hauptsächlich enthalten zu sein. Beim Umkristallisieren werden dann geringe Mengen an anderen Isomeren in die Mutterlauge gehen und hier nur schwer zu finden sein.

⁵⁾ Die Oxydationen wurden von H. KRISTEN durchgeführt.

⁶⁾ E. FISCHER, Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 633 [1893].

⁷⁾ H. ZINNER und W. THIELEBEULE, Chem. Ber. 93, 2791 [1960].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2.4;3.5-Dibenzyliden-al-D-ribose (II): 0.01 Mol eines *2.4;3.5-Dibenzyliden-D-ribose-mercaptals*¹⁾ wird behandelt, wie für die Darstellung der *5-Benzoyl-2.4-benzyliden-al-D-ribose* angegeben¹⁾. Das erhaltene, glasige Rohprodukt wird zunächst durch Lösung in wenig Aceton und Ausfällen mit Wasser, dann durch Umkristallisieren aus Aceton/Wasser (1:1) und Trocknen bei 64° und 15 Torr gereinigt. Ausb. 2.48 g (76% d. Th.), Nadelchen, Schmp. 168.5°, $[\alpha]_D^{25}$: -43.1° ($c = 2.07$, in Chlf.).

$C_{19}H_{18}O_5$ (326.4) Ber. C 69.92 H 5.57 Gef. C 69.68 H 5.37

p-Nitrophenylhydrazon: Man kocht 0.33 g *II* und 0.16 g *p-Nitrophenylhydrazin* 30 Min. in 10 ccm Methanol und kristallisiert das abgeschiedene Rohprodukt aus viel *n*-Butanol um. Ausb. 0.29 g (63% d. Th.), gelbe Nadeln, Schmp. 263° (Zers.), $[\alpha]_D^{25}$: -213.0° ($c = 1.08$, in Pyridin).

$C_{25}H_{23}N_3O_6$ (461.5) Ber. C 65.06 H 5.03 N 9.11 Gef. C 65.13 H 4.75 N 8.92

2.4;3.5-Dibenzyliden-D-ribose-dimethylacetal (III): 0.01 Mol eines *2.4;3.5-Dibenzyliden-D-ribose-mercaptals*¹⁾ wird in 150 ccm Methanol mit 7 g Quecksilber(II)-chlorid und 7 g gelbem Quecksilberoxyd 3 Stdn. unter Rühren und Rückfluß gekocht. Dann arbeitet man auf, wie für die Darstellung der *5-Benzoyl-2.4-benzyliden-al-D-ribose* angegeben¹⁾, und kristallisiert das Rohprodukt aus Methanol unter Verwendung von Aktivkohle um. Ausb. 1.95 g (52% d. Th.), Nadelchen, Schmp. 155–156°, $[\alpha]_D^{25}$: -44.2° ($c = 2.55$, in Chlf.).

$C_{21}H_{24}O_6$ (372.4) Ber. C 67.73 H 6.50 Gef. C 67.91 H 6.61

*5-Benzoyl-2.4-benzyliden-D-ribose-di-n-propylmercaptal*¹⁾ (*Xb*): Eine Lösung von 1.39 g (0.0025 Mol) *3-Mesyl-5-benzoyl-2.4-benzyliden-D-ribose-di-n-propylmercaptal* (siehe unten) in 20 ccm Methanol wird mit 30 ccm 0.01 *n* Bariummethylat in Methanol versetzt und 4 Stdn. bei 20° stehengelassen. Dann neutralisiert man mit 0.1 *n* H₂SO₄, schüttelt mit Bariumcarbonat und Aktivkohle, filtriert und dampft i. Vak. zu einem Sirup ein, der über P₂O₅ getrocknet wird. Ausb. 0.67 g (56% d. Th.). Die Verbindung ist nicht rein, $[\alpha]_D^{25}$: -30.5° ($c = 1.19$, in Chlf.).

3-Mesyl-5-benzoyl-2.4-benzyliden-D-ribose-diäthylmercaptal (XIIIa): Eine Lösung von 2.24 g (0.005 Mol) *Xa*¹⁾ in 25 ccm Pyridin wird bei 0° unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 0.44 ccm *Mesylchlorid* in 5 ccm Pyridin versetzt. Dann läßt man 6 Stdn. bei 0°, 16 Stdn. bei 20° stehen, gießt in 150 ccm Eiswasser, nimmt den ausgefallenen Sirup in Chloroform auf, wäscht mit Lösungen von Kaliumhydrogensulfat, Natriumhydrogencarbonat sowie mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat, dampft zu einem Sirup ein, nimmt diesen in Methanol auf, schüttelt mit Aktivkohle, filtriert und dampft wieder zu einem Sirup ein, der i. Vak. über P₂O₅ getrocknet wird. Ausb. 1.91 g (73% d. Th.), $[\alpha]_D^{25}$: +25.7° ($c = 4.08$, in Methanol).

$C_{24}H_{30}O_7S_3$ (526.7) Ber. C 54.72 H 5.74 Gef. C 54.43 H 5.49

3-Mesyl-5-benzoyl-2.4-benzyliden-D-ribose-di-n-propylmercaptal (XIIIb) wird, wie zuvor angegeben, aus *Xb*¹⁾ dargestellt. Der Sirup kristallisiert beim Trocknen i. Vak. über P₂O₅, die Kristallmasse läßt sich jedoch nicht umkristallisieren. Ausb. 1.60 g (58% d. Th.), $[\alpha]_D^{25}$: -14.6° ($c = 3.39$, in Methanol).

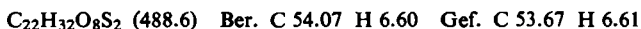
$C_{26}H_{34}O_7S_3$ (554.8) Ber. C 56.28 H 6.18 Gef. C 56.53 H 6.45

*2.4-Benzyliden-D-ribose-di-n-propylmercaptal*¹⁾ (*XIb*): a) 2.77 g (0.005 Mol) *XIIIb* werden in 50 ccm Benzol und 200 ccm Äther gelöst und 10 Stdn. bei 40° mit 0.6 g LiAlH₄ gerührt. Man läßt über Nacht stehen, zersetzt das überschüss. LiAlH₄ unter Eiskühlung mit 5 ccm

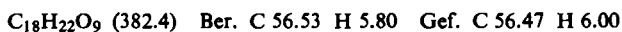
Wasser, neutralisiert mit Essigsäure, saugt ab, wäscht den Rückstand mit Äther und dampft die vereinigten Filtrate zu einem Sirup ein, der i. Vak. über P_2O_5 kristallisiert. Beim Umkristallisieren aus Methanol/Wasser erhält man 0.86 g (46% d. Th.) Nadeln, Schmp. 102 bis 103°, $[\alpha]_D^{25}$: -21.1° ($c = 2.47$, in Chlf.).

b) Eine Lösung von 2.77 g *XIIb* in 40 ccm Methanol wird mit 60 ccm einer Lösung von 0.01 *n* Bariummethylat in Methanol versetzt und 20 Stdn. bei 30° stehengelassen. Dann neutralisiert man mit 0.1 *n* H_2SO_4 , schüttelt mit Bariumcarbonat und mit Aktivkohle und dampft zu einem Sirup ein, den man wie unter a) weiter behandelt. Ausb. 1.12 g (60% d. Th.), Schmp. 101–102°.

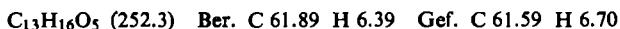
3.5-Dicarbäthoxy-2.4-benzyliden-D-ribose-diäthylmercaptal (XIIa): Zu einer Lösung von 1.72 g (0.005 Mol) *XIa*¹⁾ in 20 ccm Chloroform und 2 ccm Pyridin gibt man bei 0° tropfenweise eine Lösung von 1.32 ccm Chlorameisensäure-äthylester in 10 ccm Chloroform, läßt 20 Stdn. bei 20° stehen, gießt in 150 ccm Eiswasser, fügt 30 ccm Chloroform hinzu, wäscht die Chloroformschicht mit Lösungen von Kaliumhydrogensulfat und Natriumhydrogencarbonat sowie mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft zum Sirup ein. Ausb. 1.75 g (72% d. Th.), $[\alpha]_D^{25}$: -10.7° ($c = 2.81$, in Methanol).



3.5-Dicarbäthoxy-2.4-benzyliden-al-D-ribose (XV): 2.45 g (0.005 Mol) *XIIa* werden behandelt, wie für die Darstellung der 5-Benzoyl-2.4-benzyliden-al-D-ribose angegeben¹⁾. Der dabei erhaltene Sirup wird bei 35° und 15 Torr über P_2O_5 getrocknet. Man erhält dabei 1.70 g (89% d. Th.) eines farblosen Pulvers, Schmp. 130–136°, $[\alpha]_D^{25}$: $+21.3^\circ$ ($c = 1.53$, in Methanol).

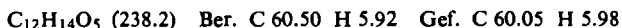


2.4-Benzyliden-methyl- α,β -D-ribofuranosid (XIV): 3.44 g (0.01 Mol) *XIa*¹⁾ werden behandelt, wie oben für die Darstellung von III angegeben. Der zunächst erhaltene Sirup kristallisiert beim Aufbewahren i. Vak. über P_2O_5 durch. Die Verbindung läßt sich jedoch aus keinem Lösungsmittel umkristallisieren. Ausb. 1.46 g (58% d. Th.), $[\alpha]_D^{25}$: -27.8° ($c = 2.48$, in Methanol).

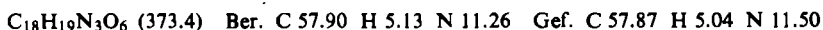


2.4-Benzyliden-D-ribofuranose (IX): a) 1.71 g (0.005 Mol) *VIII*¹⁾ werden entbenzoyliert, wie für die Darstellung von XIb unter b) angegeben. Beim Eindampfen der methylalkohol. Lösung bleibt ein farbloses Pulver zurück, das wir aus keinem Lösungsmittel umkristallisieren konnten. Ausb. 1.05 g (88% d. Th.), Schmp. 68–71°, $[\alpha]_D^{25}$: -4.7° ($c = 1.51$, in Methanol).

b) 3.73 g (0.01 Mol) *XIb*¹⁾ werden behandelt, wie für die Darstellung der 5-Benzoyl-2.4-benzyliden-al-D-ribose beschrieben¹⁾. Das sirupöse Rohprodukt nimmt man in Methanol auf, schüttelt mit Aktivkohle, filtriert und dampft ein. Das zurückbleibende Pulver wiegt 1.59 g (67% d. Th.), Schmp. 69–71°, $[\alpha]_D^{25}$: -5.3° ($c = 1.89$, in Methanol).



p-Nitrophenylhydrazon: Man kocht 0.60 g IX mit 0.34 g *p-Nitrophenylhydrazin* 30 Min. in 7 ccm Methanol, läßt dann 16 Stdn. stehen, gibt bis zur Trübung Wasser hinzu, saugt nach einigen Tagen das Rohprodukt ab und kristallisiert aus Methanol/Wasser um. Ausb. 0.52 g (56% d. Th.), gelbe Nadeln, Schmp. 176° (Zers.), $[\alpha]_D^{25}$: -93.5° ($c = 0.51$, in Methanol).



5-Benzoyl-2.4-benzyliden-D-ribose-dimethylacetal (VII): 0.01 Mol eines 5-Benzoyl-2.4-benzyliden-D-ribose-mercaptals¹⁾ (X) wird behandelt, wie oben für die Darstellung von III

angegeben. Das krist. Rohprodukt wird aus wenig Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2.26 g (58% d. Th.), hygroskop. Nadeln, Schmp. 118–119°, $[\alpha]_D^{25}$: +38.7° ($c = 1.56$, in Chlf.).

$C_{21}H_{24}O_7$ (388.4) Ber. C 64.94 H 6.23 Gef. C 65.17 H 6.47

2.4-Benzyliden-ribit (IV): Eine Lösung von 3.42 g (0.01 Mol) VIII¹⁾ in 75 ccm Dioxan und 75 ccm Äther wird mit 1.8 g $LiAlH_4$ 5 Stdn. unter Rühren und Rückfluß erwärmt. Dann kühlt man auf -4° ab, fügt 10 ccm Wasser hinzu, neutralisiert mit 5 *n* HCl, läßt einige Zeit stehen (damit sich der Niederschlag zusammenballt), filtriert, wäscht mit Dioxan nach und dampft das Filtrat zu einem Sirup ein. Dieser wird in heißem Chloroform gerade gelöst und die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther versetzt. Beim Stehenlassen scheiden sich 0.75 g (31% d. Th.) Nadeln ab⁸⁾, Schmp. 126.5°, $[\alpha]_D^{20}$: $\pm 0.0^\circ$ ($c = 2.34$, in Methanol). Die Verbindung verbraucht bei der Oxydation mit Bleitetraacetat in Eisessig nach 16 Stdn. 0.14 Moll., mit Natriumperjodat in Methanol/Wasser nach 18 Stdn. 0.15 Moll. des betreffenden Oxydationsmittels.

$C_{12}H_{16}O_5$ (240.3) Ber. C 59.97 H 6.71 Gef. C 59.66 H 6.71

1.3; 2.4-Dibenzyliden-DL-ribit (V, VI): Man schüttelt 0.24 g (0.001 Mol) IV 10 Min. mit 3.0 ccm Benzaldehyd und 0.13 g Zinkchlorid, läßt dann 1 Stde. stehen, verreibt die entstandene Kristallmasse mit Wasser, saugt ab, wäscht mit Wasser nach und kristallisiert aus Äthanol um. Ausb. 0.32 g (97% d. Th.), Schmp. 164–165°, $[\alpha]_D^{25}$: $\pm 0.0^\circ$ ($c = 1.77$, in Chlf.).

$C_{19}H_{20}O_5$ (328.4) Ber. C 69.49 H 6.14 Gef. C 69.77 H 6.35

2.4; 3.5-Dibenzyliden-D-ribit (VI): 1.63 g (0.005 Mol) II werden in 100 ccm Dioxan/Äther (1:1) gelöst und 5 Stdn. bei 40° mit 0.9 g $LiAlH_4$ gerührt. Dann kühlt man auf 0° ab, gibt 5 ccm Wasser hinzu, neutralisiert mit 5 *n* HCl, saugt ab, dampft das Filtrat zu einem Sirup ein, löst diesen in Äthanol und fällt das Rohprodukt durch langsame Zugabe von Wasser als farbloses Pulver aus. Das Rohprodukt wird noch einmal aus Äthanol und Wasser umgefällt. Ausb. 1.20 g (73% d. Th.), farbloses Pulver, das bei 81° zu sintern beginnt und bei 94–99° schmilzt, $[\alpha]_D^{20}$: -27.8° ($c = 2.19$, in Chlf.).

$C_{19}H_{20}O_5$ (328.4) Ber. C 69.49 H 6.14 Gef. C 69.24 H 6.38

⁸⁾ Der beim Einengen der Mutterlauge erhaltene Sirup besteht hauptsächlich aus 2.4-Benzyliden-D-ribopyranose (IX), die, wie oben angegeben, in das *p*-Nitrophenylhydrazon von Schmp. 175° übergeführt werden kann.