

HELMUT ZINNER und FRANK SCHNEIDER

Derivate der Zucker-mercaptale, XXX¹⁾

3.5-Benzyliden-2-desoxy-D-ribose-mercaptale

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 9. April 1962)

2-Desoxy-D-ribose-mercaptale bilden mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Zinkchlorid 3.5-Benzyliden-2-desoxy-D-ribose-mercaptale, deren Struktur bewiesen wird. Analog erhält man aus 5-Benzoyl-2-desoxy-D-ribose-äthylenmercaptal das 5-Benzoyl-3.4-benzyliden-2-desoxy-D-ribose-äthylenmercaptal, daraus durch Entbenzoylierung das 3.4-Benzyliden-2-desoxy-D-ribose-äthylenmercaptal. Die Synthese von 4-Benzoyl- und 4.5-Dibenzoyl-2-desoxy-D-ribose-äthylenmercaptal wird beschrieben.

Die Mercaptale der 2-Desoxy-D-ribose²⁾ (I) bilden beim Schütteln mit Benzaldehyd in Gegenwart eines Katalysators 3.5-Benzyliden-2-desoxy-D-ribose-mercaptale (II). Als Katalysator eignet sich hier am besten wasserfreies Zinkchlorid. Nach dem Aufarbeiten erhält man zunächst die rohen Benzylidenverbindungen als unreine Sirupe. Das rohe Benzyliden-dibenzylmercaptal kristallisiert beim Stehenlassen nach einigen Tagen und kann durch Umkristallisieren rein gewonnen werden. Das rohe Benzyliden-äthylenmercaptal kristallisiert teilweise, man erhält es so nur mit einer Ausbeute von 25% d. Th. als reine, kristallisierte Verbindung. Eine bessere Ausbeute (55% d. Th.) wird erreicht, wenn man das Rohprodukt zunächst durch Benzoylieren (siehe unten) in das gut kristallisierte 4-Benzoyl-3.5-benzyliden-2-desoxy-D-ribose-äthylenmercaptal überführt und dieses dann katalytisch mit Bariummethylat in Methanol entbenzoyliert. Die Benzylidenverbindungen des n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl- und Isobutylmercaptals kristallisieren nicht, sie lassen sich aber durch mehrmaliges fraktioniertes Destillieren im Hochvak. reinigen.

Bei der Bildung der 3.5-Benzyliden-2-desoxy-D-ribose-mercaptale tritt eine Nebenreaktion auf, die wir bisher bei der Darstellung anderer Benzyliden-aldose-mercaptale^{1,3)} nicht beobachteten. Da in den 2-Desoxy-D-ribose-mercaptalen die Mercaptangruppen wesentlich lockerer gebunden sind als in den normalen Aldose-mercaptalen, werden sie unter den Bedingungen der Acetalbildung (Schütteln mit Benzaldehyd und Zinkchlorid) schon teilweise abgespalten. Nach der Umsetzung konnten wir neben dem Benzyliden-desoxyribose-mercaptal das zugehörige Benzaldehyd-mercaptal mit Ausbeuten von 10 bis 40% d. Th. isolieren. Die Mercaptanabspaltung tritt besonders stark bei der Umsetzung des Dimethyl- und des Diäthylmercaptals der Desoxyribose auf. Aus diesem Grunde war es nicht möglich, von diesen beiden Mercaptalen reine Benzylidenverbindungen zu gewinnen. Bei der Destillation der oben genannten Ben-

1) XXIX. Mittel: H. ZINNER, W. REHDER und H. SCHMANDKE, Chem. Ber. 95, 1805 [1962].

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

3) H. ZINNER und E. WITTENBURG, Chem. Ber. 94, 1298 [1961].

zyliden-desoxyribose-mercaptale destilliert bei 10^{-4} Torr zunächst das Benzaldehyd-mercaptal zwischen 60 und 100° (je nach Mercaptanrest) über, das Benzyliden-desoxyribose-mercaptal läßt sich dann je nach Mercaptanrest bei 140 bis 170° Badtemp. und 10^{-4} Torr destillieren.

Die als Nebenreaktion auftretende Abspaltung von Mercaptan aus den Desoxyribose-mercaptalen könnte möglicherweise durch das Zinkchlorid begünstigt werden. Daher untersuchten wir auch die Darstellung der Benzyliden-desoxyribose-mercaptale aus Mercaptal, Benzaldehyd und Kupfersulfat, das allgemein weniger aggressiv auf Kohlenhydratverbindungen wirkt als Zinkchlorid. Die Versuche mit Kupfersulfat führten aber zu etwa den gleichen Ergebnissen wie bei Verwendung von Zinkchlorid. Bei Verwendung von Kupfersulfat lagen die Ausbeuten an Benzyliden-desoxyribose-mercaptalen allgemein etwas tiefer; daher ist im Versuchsteil auf die Beschreibung der Versuche verzichtet worden.

Für die Stellung der Benzylidengruppe in den Benzyliden-2-desoxy-D-ribose-mercaptalen ergeben sich drei Möglichkeiten; die Benzylidengruppe kann sich in 3.4-, 4.5- oder in 3.5-Stellung befinden. Nach den Regeln von R. M. HANN und C. S. HUDSON⁴⁾ können Aussagen über die Bildungstendenz und Stabilität von cyclischen Acetalen der Polyalkohole gemacht werden. Je nach Ringweite und sterischer Anordnung der acetalbildenden Hydroxylgruppen werden die Acetalringe als β C-, β -, α T-, α -, β T- oder γ T-Ringe bezeichnet⁵⁾. In dieser Reihenfolge nimmt die Bildungstendenz der Acetalringe ab. Nachdem kürzlich an mehreren Beispielen gezeigt wurde^{1,3,6)}, daß die HANN-HUDSON-Regeln nicht nur für die Acetale der Polyalkohole, sondern auch für die der Aldose-mercaptale Gültigkeit haben, ist nun auch eine Aussage über die Stellung der Benzylidengruppe in den Benzyliden-2-desoxy-D-ribose-mercaptalen möglich. In diesen Verbindungen wäre bei einer 3.4-Stellung der Benzylidengruppe ein α C-⁷⁾, bei einer 4.5-Stellung ein α - und bei einer 3.5-Stellung ein β -Ring vorhanden. Die fraglichen Verbindungen müßten nach den Regeln von HANN-HUDSON also 3.5-Benzyliden-2-desoxy-D-ribose-mercaptale (II) sein. Das konnten wir experimentell auf zwei unabhängigen Wegen beweisen.

Für die erste Beweisführung wurden die 3.5-Benzyliden-desoxyribose-mercaptale in Pyridin mit Benzoylchlorid zu 4-Benzoyl-3.5-benzyliden-desoxyribose-mercaptalen (VI) benzoiliert. Von diesen erhielten wir das Äthylen- (VIa) und das Dibenzyl-mercaptal (VIb) als reine, kristallisierte Verbindungen. Alle anderen Vertreter fielen nur als unreine Sirupe an. Beim Erwärmen von VIa mit 80-proz. Essigsäure wird die Benzylidengruppe abgespalten, ohne daß die Benzoylgruppe angegriffen wird; man erhält das kristallisierte 4-Benzoyl-desoxyribose-äthylenmercaptal (IX). Dieses ist nicht identisch mit dem früher beschriebenen 5-Benzoyl-desoxyribose-äthylenmercaptal⁸⁾. Daß in der Verbindung IX die Benzoylgruppe in 4- und nicht etwa in 3-Stellung sitzt, zeigt die Oxydation mit Bleitetraacetat in Benzol. Dabei dürfte nur ein 3-Benzoat Formaldehyd liefern, nicht aber das 4-Benzoat IX. Da sich Formaldehyd auf die übliche Weise mit Dimedon nicht nachweisen läßt, muß sich die Benzoylgruppe in

4) J. Amer. chem. Soc. 66, 1909 [1944].

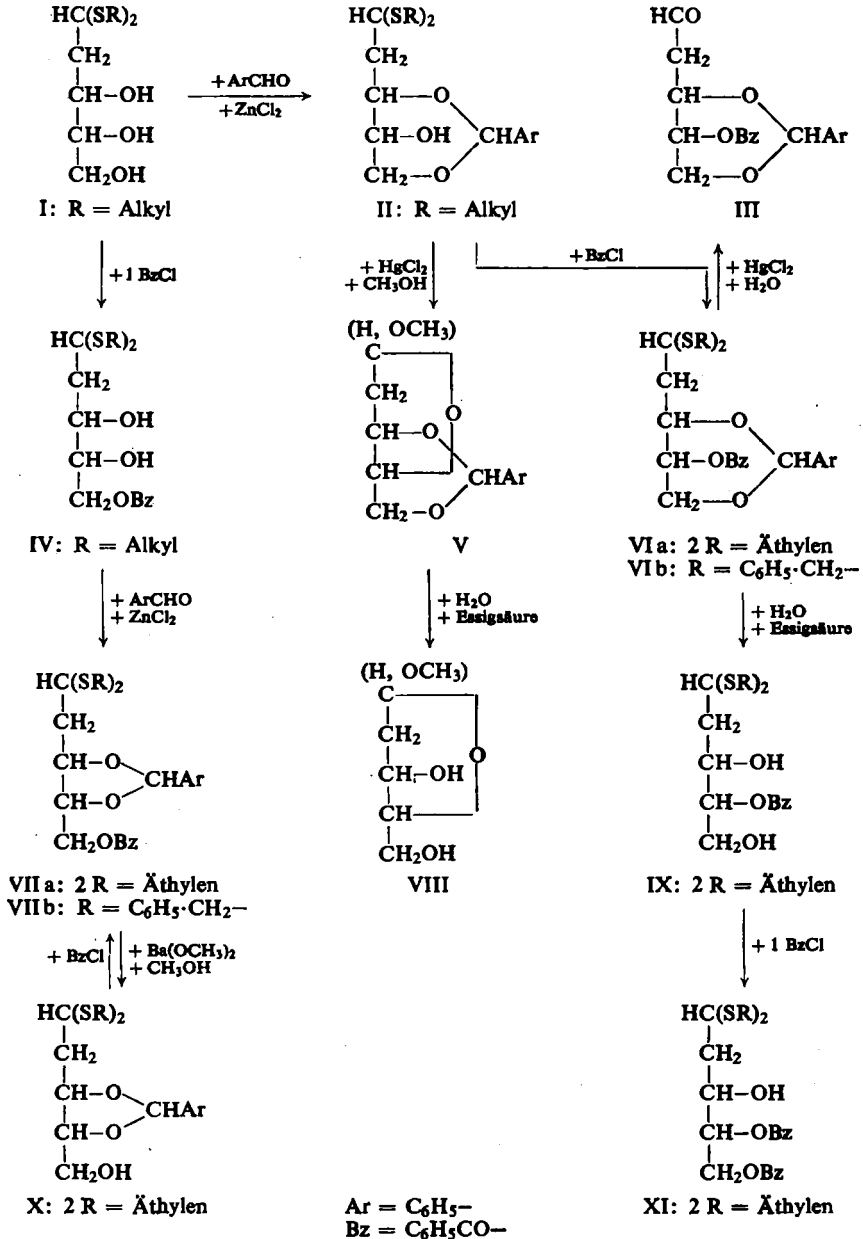
5) S. A. BARKER und E. J. BOURNE, *Advances Carbohydrate Chem.* 7, 137 [1952].

6) E. J. C. CURTIS und J. K. N. JONES, *Canad. J. Chem.* 38, 1305 [1960].

7) α C-Ringe sind weniger begünstigt als α -Ringe, sie sind sehr selten.

8) H. ZINNER und H. NIMZ, *Chem. Ber.* 91, 1657 [1958].

4-Stellung befinden. Die Benzylidenverbindung VIa, aus der das Benzoat IX entstand, ist daher als 4-Benzoyl-3.5-benzyliden-desoxyribose-äthylenmercaptal anzusehen.



Ein zweiter Strukturbeweis für die 3.5-Benzyliden-2-desoxy-D-ribose-mercaptale (II) kann erbracht werden, indem man die Verbindungen nach J. W. GREEN und

E. PACSU⁹⁾ mit Quecksilber(II)-chlorid und Methanol bei Gegenwart von Quecksilberoxyd behandelt. Bei einer 3.5-Stellung der Benzylidengruppe in II müßte so das 3.5-Benzyliden-methyl-2-desoxy- α . β -D-ribofuranosid (V), bei einer 3.4-Stellung aber das 3.4-Benzyliden-methyl-2-desoxy- α . β -D-ribopyranosid entstehen. Eine 4.5-Stellung der Benzylidengruppe ermöglicht keine Bildung eines Methylglykosides, hier wäre das 4.5-Benzyliden-2-desoxy-D-ribose-dimethylacetal zu erwarten. Die oben genannte Umsetzung nach J. W. GREEN und E. PACSU ergab das Desoxyribofuranosid V. Die sirupöse Verbindung war allerdings nicht analysenrein; zur Identifizierung wurde sie daher durch Erwärmen mit 80-proz. Essigsäure zum Methyl-2-desoxy- α . β -D-ribofuranosid (VIII) verseift und dieses papierchromatographisch untersucht (siehe Versuchsteil). VIII zeigte dabei den gleichen R_F -Wert von 0.62 wie das in der Literatur beschriebene¹⁰⁾, uns als Vergleichssubstanz dienende Methyl-2-desoxy- α . β -D-ribofuranosid. Die Chromatographie zeigte, daß VIII als einzige Verunreinigung etwas freie 2-Desoxy-D-ribose enthielt.

Zur weiteren Stützung der Struktur der 4-Benzoyl-3.5-benzyliden-2-desoxy-D-ribose-mercaptale stellten wir die isomeren 5-Benzoyl-3.4-benzyliden-2-desoxy-D-ribose-mercaptale (VII) dar. Als Ausgangsmaterial dienten dabei die 5-Benzoyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptale (IV), die mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Zinkchlorid zur Reaktion gebracht wurden. Dabei zeigte es sich, daß hier der energetisch sehr ungünstige α C-Acetalring (in 3.4-Stellung) willig gebildet wird. Das 5-Benzoyl-3.4-benzyliden-desoxyribose-äthylenmercaptal (VIIa) und das entsprechende Dibenzylmercaptal (VIIb) erhielten wir mit guten Ausbeuten als kristallisierte Verbindungen, die sich von den isomeren Verbindungen VI im Schmelzpunkt und in der spezif. Drehung deutlich unterscheiden.

Der α C-Benzylidenring in 3.4-Stellung bleibt auch bestehen, wenn man die Verbindung VIIa mit Bariummethylat in Methanol katalytisch entbenzoyliert. Es entsteht dabei das kristallisierte 3.4-Benzyliden-2-desoxy-D-ribose-äthylenmercaptal (X). Daß hier während der Entbenzoylierung keine Umlagerung des 3.4-Benzylidenringes in einen begünstigteren 3.5- oder 4.5-Ring stattfindet, läßt sich durch die rückläufige Überführung von X in VIIa durch Benzoylierung mit Benzoylchlorid in Pyridin beweisen.

Das oben genannte 4-Benzoyl-2-desoxy-D-ribose-äthylenmercaptal (IX) ist eine sehr empfindliche Verbindung; im gelösten Zustand lagert sie sich leicht in das stabilere 5-Benzoyl-2-desoxy-D-ribose-äthylenmercaptal (IV) um. Diese Acylwanderung findet nicht nur in wäßr. Lösungen bei Gegenwart von Basen, sondern auch in organischen Lösungsmitteln wie Aceton oder Benzol unter dem katalytischen Einfluß von Schwermetallverbindungen (Kupfersulfat, Quecksilberoxyd, Bleicarbonat) statt. Unter den genannten Bedingungen benötigt die Acylwanderung bis zur Einstellung eines Gleichgewichtsdrehwertes etwa fünf Tage. Bei chemischen Reaktionen, die in Gegenwart von Basen oder Schwermetallverbindungen durchgeführt werden, muß die Möglichkeit dieser Acylwanderung beachtet werden.

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. 60, 2056 [1938].

¹⁰⁾ R. E. DERIAZ, W. G. OVEREND, M. STACEY und L. F. WIGGINS, J. chem. Soc. [London] 1949, 2836.

Im 4-Benzoyl-2-desoxy-D-ribose-äthylenmercaptal befinden sich eine sek. und eine prim. Hydroxylgruppe. Erwartungsgemäß wird letztere mit Benzoylchlorid in Pyridin wesentlich schneller verestert als die sek. Hydroxylgruppe. Bei Verwendung von 1 Mol Benzoylchlorid ist es daher möglich, das 4.5-Dibenzoyl-2-desoxy-D-ribose-äthylenmercaptal (XI) darzustellen. Die gut kristallisierte Verbindung gewinnt man mit einer Ausbeute von 62% d. Th.

Aus den 4-Benzoyl-3.5-benzyliden-2-desoxy-D-ribose-mercaptalen (VIa, b) läßt sich in wäbr. Aceton mit Quecksilber(II)-chlorid im neutralen Medium Mercaptan unter Bildung von 4-Benzoyl-3.5-benzyliden-2-desoxy-*al*-D-ribose (III) abspalten. Dabei zeigt es sich wieder, daß die Äthylenmercaptalgruppierung wesentlich fester gebunden ist als die Benzylmercaptangruppen, woraus sich unterschiedliche Reaktionszeiten für die Mercaptanabspaltung ergeben. Die gebildete *al*-Verbindung III ist kristallin, sie läßt sich in ein ebenfalls gut kristallisiertes 2,4-Dinitrophenylhydrazon und in eine Bis-dimedonverbindung überführen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3.5-Benzyliden-2-desoxy-D-ribose-mercaptale (II): 0.01 Mol eines *2-Desoxy-D-ribose-mercaptals*²⁾ wird mit 10 ccm frisch destilliertem Benzaldehyd und 1.5 g frisch geschmolzenem Zinkchlorid 50 Min. kräftig geschüttelt. Dann verdünnt man die klare Lösung mit 80 ccm Äther, wäscht mehrmals mit Wasser, destilliert den Äther ab und vertreibt aus dem Rückstand den Benzaldehyd durch Wasserdampfdestillation i. Vak. Der Rückstand wird in 50 ccm Chloroform aufgenommen, die Lösung zum Entfernen von Benzoesäure mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. zu einem rohen Sirup eingedampft.

Das Rohprodukt des Benzyliden-dibenzylmercaptals kristallisiert nach eintägigem Stehenlassen im Vakuumexsikkator über P₂O₅; nach dreimaligem Umkristallisieren aus Chloroform/Petroläther erhält man Nadeln vom Schmp. 143°.

Das rohe Benzyliden-äthylenmercaptal wird zunächst in das 4-Benzoyl-3.5-benzyliden-2-desoxy-D-ribose-äthylenmercaptal (siehe unten) übergeführt. Dieses (2.45 g) suspendiert man dann in 60 ccm Methanol, fügt 60 ccm *n*/₂₀ Ba(OCH₃)₂ in Methanol hinzu, läßt 16 Stdn. bei 20° stehen, neutralisiert mit *n*/₁₀ H₂SO₄, schüttelt mit Bariumcarbonat und Aktivkohle, filtriert und dampft i. Vak. zu einem Sirup ein, der beim Abkühlen spontan kristallisiert. Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform/Petroläther gewinnt man Nadelchen vom Schmp. 79°.

Die rohen Benzylidenverbindungen des Di-*n*-propyl-, Diisopropyl-, Di-*n*-butyl- und des Diisobutylmercaptals werden bei 10⁻⁴ Torr zweimal fraktioniert destilliert. Dabei destilliert zunächst als erste Fraktion Benzaldehyd-mercaptal über (Badtemp. 60–100°, je nach Mercaptanrest); bei den in der Tab. (s. S. 2300) angegebenen Badtemperaturen gehen dann die Benzyliden-desoxyribose-mercaptale über. Die Verbindungen sind gelbliche Sirupe.

4-Benzoyl-3.5-benzyliden-2-desoxy-D-ribose-äthylenmercaptal (VIa): Eine Lösung von 2.98 g (0.01 Mol) *3.5-Benzyliden-desoxyribose-äthylenmercaptal* in 25 ccm Pyridin wird unter Rühren bei –5° tropfenweise mit einer Lösung von 1.20 ccm Benzoylchlorid in 10 ccm Pyridin versetzt. Dann läßt man 5 Stdn. bei 0° und 16 Stdn. bei 20° stehen und gießt in 800 ccm 10-proz. Essigsäure. Der dabei ausfallende Sirup kristallisiert nach kurzer Zeit. Die Kristalle werden abfiltriert, i. Vak. über Schwefelsäure getrocknet und aus *n*-Propylalkohol umkristallisiert. Ausb. 2.65 g (66% d. Th.), Nadeln, Schmp. 150–151°, [α]_D²⁰: –101.0° (*c* = 2.30, in Chlf.).

C₂₁H₂₂O₄S₂ (402.5) Ber. C 62.66 H 5.52 Gef. C 62.47 H 5.32

3.5-Benzyliden-2-desoxy-D-ribose-mercaptale (II)

| Benzyliden- verbindung des | Ausb. in % | Badtemp. der Destill. | [α] _D ²⁰ in Chloroform | Formel Mol.-Gew. | Analyse | |
|-------------------------------|---------------|--------------------------|--|--|--------------------------|--------------|
| | | | | | C | H |
| Di-n-propyl- mercaptals | 30 | 150—160° | —12.8° (c = 2.66) | C ₁₈ H ₂₈ O ₃ S ₂ (356.6) | Ber. 60.63 Gef. 60.73 | 7.92 7.86 |
| Diisopropyl- mercaptals | 45 | 140—150° | —43.2° (c = 2.41) | C ₁₈ H ₂₈ O ₃ S ₂ (356.6) | Ber. 60.63 Gef. 60.91 | 7.92 7.68 |
| Di-n-butyl- mercaptals | 69 | 150—160° | —41.1° (c = 2.30) | C ₂₀ H ₃₂ O ₃ S ₂ (384.6) | Ber. 62.46 Gef. 62.78 | 8.39 7.99 |
| Diisobutyl- mercaptals | 62 | 150—160° | —40.6° (c = 1.99) | C ₂₀ H ₃₂ O ₃ S ₂ (384.6) | Ber. 62.46 Gef. 61.96 | 8.39 8.05 |
| Dibenzyl- mercaptals | 71 | — | —118.5° (c = 1.22) | C ₂₆ H ₂₈ O ₃ S ₂ (452.6) | Ber. 68.99 Gef. 68.65 | 6.23 6.47 |
| Äthylen- mercaptals | 55 | — | —82.5° (c = 1.17) | C ₁₄ H ₁₈ O ₃ S ₂ (298.4) | Ber. 56.34 Gef. 56.47 | 6.08 6.32 |

4-Benzoyl-3.5-benzyliden-2-desoxy-D-ribose-dibenzylmercaptal (VIb): 4.52 g (0.01 Mol) 3.5-Benzyliden-desoxyribose-dibenzylmercaptal werden behandelt, wie zuvor angegeben. Ausb. 4.00 g (71% d. Th.), Nadeln aus Äthanol, Schmp. 156°, [α]_D²⁰: —217.0° (c = 0.66, in Chlf.).

C₃₃H₃₂O₄S₂ (556.8) Ber. C 71.23 H 5.80 Gef. C 71.66 H 6.01

4-Benzoyl-3.5-benzyliden-2-desoxy-al-D-ribose (III): Man löst 2.78 g (0.005 Mol) VIb in 60 ccm Aceton, fügt 3.0 ccm Wasser, 2.5 g Quecksilberoxyd und dann unter Rühren eine Lösung von 2.0 g Quecksilber(II)-chlorid in 8.0 ccm Aceton hinzu, rührt 2 Stdn. bei 20°, 1 Stde. bei 40° und arbeitet auf, wie für die Darstellung der 5-Benzoyl-2.4-benzyliden-al-D-ribose³⁾ angegeben. Das sirupöse Rohprodukt kristallisiert nach einigen Tagen. Beim Umlösen aus Aceton/Wasser fällt immer erst ein Öl aus, das dann kristallisiert. Ausb. 1.32 g (83% d. Th.), Prismen, Schmp. 91—94°, [α]_D²⁰: —62.9° (c = 3.75, in Chlf.).

C₁₉H₁₈O₃ (326.4) Ber. C 69.93 H 5.56 Gef. C 70.08 H 6.07

2.4-Dinitrophenylhydrazon: 0.66 g (0.002 Mol) III und 0.40 g 2.4-Dinitrophenylhydrazin werden in 60 ccm Methanol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen fällt man das Rohprodukt durch Zugabe von Wasser aus und kristallisiert aus Methanol/Wasser um. Ausb. 0.55 g (53% d. Th.), gelbe Nadelchen, Schmp. 122—124°, [α]_D²⁰: —59.5° (c = 0.83, in Chlf.).

C₂₅H₂₂N₄O₈ (506.5) Ber. C 59.28 H 4.38 N 11.06 Gef. C 59.35 H 4.66 N 11.05

Bis-dimedonverbindung: Man löst 0.66 g III und 0.56 g Dimedon in 50 ccm Methanol und fügt 15 ccm Wasser hinzu. Nach kurzer Zeit beginnt Kristallisation, die durch weitere Zugabe von Wasser vervollständigt wird. Man kristallisiert aus Methanol/Wasser um. Ausb. 0.98 g (79% d. Th.), Nadeln, Schmp. 175°, [α]_D²⁰: —51.6° (c = 2.00, in Chlf.).

C₃₅H₄₀O₈ (588.7) Ber. C 71.41 H 6.85 Gef. C 71.29 H 6.67

4-Benzoyl-2-desoxy-D-ribose-äthylenmercaptal (IX): 2.01 g (0.005 Mol) VIa werden mit 60 ccm 80-proz. Essigsäure 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Dann dampft man i. Vak. zu einem Sirup ein, löst diesen in Chloroform, wäscht die Lösung mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und dampft zu einem Sirup ein, der beim Stehenlassen im Vakuumexsikkator bald kristallisiert. Man kristallisiert zweimal aus Chloroform/Petroläther um. Ausb. 1.15 g (72% d. Th.), Nadeln, Schmp. 91°, [α]_D²⁰: —35.1° (c = 0.80, in Chlf.).

C₁₄H₁₈O₄S₂ (314.4) Ber. C 53.46 H 5.77 Gef. C 53.16 H 5.93

4.5-Dibenzoyl-2-desoxy-D-ribose-äthylenmercaptal (XI): Eine Lösung von 3.14 g (0.01 Mol) IX in 60 ccm Pyridin wird bei —15° unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 1.20 ccm

Benzoylchlorid in 10 ccm Pyridin versetzt. Nach vollendeter Zugabe rührt man noch 6 Stdn. bei -15° , läßt etwa 16 Stdn. bei 0° stehen und arbeitet auf, wie oben zur Darstellung von VI angegeben. Ausb. 2.60 g (62% d. Th.), Nadeln aus n-Propylalkohol, Schmp. 137° , $[\alpha]_D^{20}$: -29.1° ($c = 1.81$, in Chlf.).

$C_{21}H_{22}O_5S_2$ (418.5) Ber. C 60.26 H 5.30 Gef. C 59.92 H 5.34

Methyl-2-desoxy- α,β -D-ribofuranosid (VIII) aus II: Man erwärmt 2.98 g (0.01 Mol) 3.5-Benzyliden-2-desoxy-ribose-äthylmercaptal in 100 ccm Methanol mit 7.0 g Quecksilber(II)-chlorid und 7.0 g Quecksilberoxyd 10 Stdn. unter Rühren und Rückfluß und arbeitet auf, wie früher für die Darstellung der 5-Benzoyl-2.4-benzyliden- α -D-ribose³⁾ angegeben. Das so erhaltene, rohe 3.5-Benzyliden-methyl-2-desoxy- α,β -D-ribosid (V) wird 2 Stdn. mit 70 ccm 80-proz. Essigsäure im siedenden Wasserbad erhitzt. Man arbeitet auf, wie oben zur Darstellung von IX angegeben, und erhält 0.70 g rohes, sirupöses VIII, das als einzige Verunreinigung 2-Desoxy-D-ribose enthält. Bei der Papierchromatographie zeigt VIII den gleichen R_F -Wert von 0.62 wie das aus der Literatur bekannte Methyl-2-desoxy- α,β -D-ribofuranosid¹⁰⁾.

Die Chromatographie wurde mit dem Papier von „Schleicher & Schüll 2043 bmgI“ mit dem Lösungsmittelgemisch n-Butanol/Äthanol/Wasser (5:1:4) bei 20° nach der Keilstreifenmethode¹¹⁾ durchgeführt. Auf dem Chromatogramm wurden VIII und 2-Desoxy-D-ribose nach der Methode von M. PÖHM und R. WEISER¹²⁾ durch Besprühen mit 90-proz. Methanol, das 1% Borsäure und 1% Chlorwasserstoff enthält, und anschließendes Trocknen bei 105° sichtbar gemacht. Es entstehen graublau Flecken, die im UV-Licht purpurfarben fluoreszieren.

5-Benzoyl-3.4-benzyliden-2-desoxy-D-ribose-äthylmercaptal (VIIa): a) Man schüttelt 1.57 g (0.005 Mol) 5-Benzoyl-2-desoxy-D-ribose-äthylmercaptal⁸⁾ 80 Min. mit 10 ccm frisch destilliertem Benzaldehyd und 1.0 g Zinkchlorid und arbeitet auf, wie oben für die Darstellung von II beschrieben. Das sirupöse Rohprodukt kristallisiert beim Stehenlassen im Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxyd und Diphosphorpentoxyd; man kristallisiert aus Äthanol um. Ausb. 1.36 g (68% d. Th.), Nadeln, Schmp. 113° , $[\alpha]_D^{20}$: -10.2° ($c = 2.40$, in Chlf.).

b) 1.49 g (0.005 Mol) X (siehe unten) werden in 25 ccm Pyridin mit einer Lösung von 0.60 ccm Benzoylchlorid in 3 ccm Pyridin benzoiliert, wie oben für die Darstellung von VIa angegeben. Ausb. 1.68 g (81% d. Th.), Schmp. 113° .

$C_{21}H_{22}O_4S_2$ (402.5) Ber. C 62.66 H 5.52 Gef. C 62.53 H 5.82

5-Benzoyl-3.4-benzyliden-2-desoxy-D-ribose-dibenzylmercaptal (VIIb): Die Verbindung wird aus 2.34 g (0.005 Mol) 5-Benzoyl-2-desoxy-D-ribose-dibenzylmercaptal⁸⁾ dargestellt, wie zuvor angegeben. Das sirupöse Rohprodukt kristallisiert beim Anreiben mit Isopropylalkohol. Man kristallisiert aus Isopropylalkohol um. Ausb. 1.55 g (56% d. Th.), Nadeln, Schmp. 83° , $[\alpha]_D^{20}$: -25.8° ($c = 2.42$, in Chlf.).

$C_{33}H_{32}O_4S_2$ (556.8) Ber. C 71.23 H 5.80 Gef. C 71.48 H 6.12

3.4-Benzyliden-2-desoxy-D-ribose-äthylmercaptal (X): Man suspendiert 2.01 g (0.05 Mol) VIIa in 40 ccm Methanol, fügt 75 ccm n_{20} Bariummethylat in Methanol hinzu und läßt unter öfterem Umschütteln 16 Stdn. stehen, wobei Lösung eintritt. Dann arbeitet man auf, wie oben für die Entbenzoilierung des 4-Benzoyl-3.5-benzyliden-2-desoxy-D-ribose-äthylmercaptals angegeben. Das sirupöse Rohprodukt kristallisiert nach 2 Tagen beim Stehenlassen im Vakuumexsikkator. Man kristallisiert aus Benzol/Petroläther um. Ausb. 1.43 g (90% d. Th.), Nadeln, Schmp. 50° , $[\alpha]_D^{20}$: -39.4° ($c = 1.62$, in Chlf.).

$C_{14}H_{18}O_3S_2$ (298.4) Ber. C 56.34 H 6.08 Gef. C 56.30 H 5.93

¹¹⁾ W. MATTHIAS, Naturwissenschaften 41, 17 [1954]; 43, 351 [1956].

¹²⁾ Naturwissenschaften 43, 582 [1956].