

LÁSZLÓ VARGHA und JÁNOS KUSZMANN

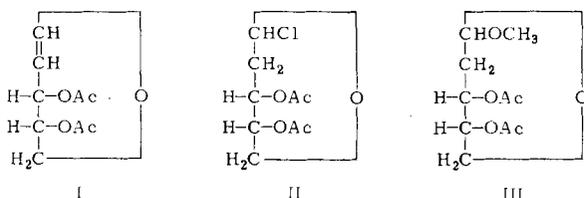
Notiz über eine praktische Synthese der 2-Desoxy-D-ribose

Aus dem Forschungsinstitut für die pharmazeutische Industrie, Budapest

(Eingegangen am 26. Februar 1963)

Zur Synthese der biochemisch wichtigen 2-Desoxy-D-ribose finden sich zahlreiche Wege beschrieben, von denen allerdings für die Bereitung größerer Mengen nur wenige geeignet erscheinen¹⁾.

Nach unserem neuen Verfahren wird Diacetyl-D-arabinal (-ribal, I)²⁾ mit Chlorwasserstoff gesättigt, die erhaltene 2-Desoxy-acetochlor-ribopyranose (II) zum Methylglykosid III umgesetzt, dieses entacetyliert und das gebildete Methyl-2-desoxy-D-ribosid mit einer schwachen Säure hydrolysiert. Die Ausbeute beträgt ohne Isolierung der Zwischenprodukte 80% auf Diacetyl-D-arabinal, und 36% auf D-Arabinose berechnet. Der noch kürzere Weg, welcher



die Herstellung des Methyl-glykosides III vermeidet und aus der Acetochlorverbindung II direkt 3,4-Diacetyl-D-ribose liefert, ergab in unseren Händen kleinere Ausbeuten. Das ist auch der Fall, wenn man an Stelle der Acetochlorverbindung das Acetobromderivat verwendet.

EXPERIMENTELLES

Eine Lösung von 40 g *Diacetyl-D-arabinal* (I) in 200 ccm Benzol wird unter Eiskühlung mit *Chlorwasserstoff* gesättigt, nach 15 Min. i. Vak. eingedampft, der zurückbleibende Sirup in 100 ccm Benzol aufgenommen und nochmals eingedampft ($[\alpha]_D^{20}$: -161° , $c = 1.0$ in Chlf., $C_9H_{13}ClO_5$ (236.6) ber. Cl 15.0, gef. Cl 14.0). Eine Lösung des erhaltenen Sirups in 250 ccm Methanol wird mit 60 g Silbercarbonat 30 Min. auf dem Wasserbad gekocht, das abgekühlte Reaktionsgemisch filtriert, mit Methanol nachgewaschen und das Filtrat in Gegenwart von Phenolphthalein mit 2 ccm *n* Natriummethylat versetzt. Wenn die Lösung nicht dauernd gerötet bleibt, gibt man nochmals *n* Natriummethylat hinzu. Die Lösung wird am andern Morgen bei Raumtemperatur i. Vak. eingedampft, der Rückstand in 750 ccm Wasser gelöst, mit Kohle filtriert, mit *n* HCl neutralisiert und nach Zugabe von 30 g Benzoesäure 45 Min. rückfließend gekocht. Man filtriert die ausgeschiedene Benzoesäure nach Abkühlen ab und schüttelt das Filtrat 3 mal mit je 200 ccm Äther aus. Hierauf wird die wäfr. Lösung i. Vak. eingedampft, der sirupöse Rückstand in 300 ccm Äthanol gelöst und die Lösung nach Zugabe von 25 ccm Anilin über Nacht bei Raumtemperatur stengelassen. Das sehr rein auskristallisierte Anilid wird abfiltriert, mit wenig Äthanol gewaschen und getrocknet. Zers.-P. $171-173^\circ$. Ausb. 34 g. Die Ausbeute fällt, wenn man die Hydrolyse des Methylglykosids in konzentrierterer Lösung ausführt.

¹⁾ Chem. and Ind. 1958, 1087; Helv. chim. Acta 40, 1815 [1957].

²⁾ L. VARGHA und J. KUSZMANN, Chem. Ber. 96, 411 [1963].