

Arylsulfonylhydrazone und N-Glykoside der 2-Desoxy-D-ribose

VON HELMUT ZINNER und BRIGITTA SCHOBER

Inhaltsübersicht

Arylsulfonylhydrazone, Naphthylamide und Toluidide der 2-Desoxy-D-ribose werden dargestellt. Diese sind zur Reinigung der 2-Desoxy-D-ribose weniger geeignet als das bekannte Anilid.

Bei der Synthese der 2-Desoxy-D-ribose aus D-Glucose erhält man zunächst einen rohen Desoxyzucker, der durch Überführen in das Anilid und dessen Spaltung mit Benzaldehyd gereinigt wird^{1) 2)}. Da sich die Arylsulfonylhydrazone allgemein gut zur Bestimmung und Reinigung der Aldosen eignen³⁾, stellten wir einige 2-Desoxy-D-ribose-arylsulfonylhydrazone dar⁴⁾, um zu sehen, wie weit sie zur Reinigung des Zuckers brauchbar sind. In dieser Hinsicht untersuchten wir auch das α - und β -Naphthylamid sowie das o- und p-Toluidid⁵⁾ der 2-Desoxy-D-ribose.

Das p-Chlor-, p-Brom-, p-Nitro-, p-Methoxy-benzolsulfonylhydrazon sowie das p-Toluolsulfonylhydrazon erhält man am besten, wenn man den Desoxyzucker in wenig Wasser löst, mit einer Lösung des betreffenden Arylsulfonylhydrazins in Methanol versetzt und auf dem Wasserbad 15 Minuten auf 50–60° erwärmt. Dabei kristallisieren die Hydrazone zum Teil schon aus; die Kristallisation wird durch Stehenlassen bei 0° vervollständigt. Da sich das p-Jod-benzolsulfonylhydrazin in Methanol schwer löst, wird es in Acetonitril mit dem Zucker zur Reaktion gebracht.

¹⁾ E. HARDEGGER, M. SCHELLENBAUM, R. HUWYLER u. A. ZÜST, *Helv. chim. Acta* **40**, 1815 (1957).

²⁾ H. W. DIEHL u. H. G. FLETCHER, *Arch. Biochem. Biophys.* **78**, 386 (1958).

³⁾ H. ZINNER, H. BRENKEN, W. BRAUN, I. FALK, E. FECHTNER u. E. HÄHNER, *Liebigs Ann. Chem.* **622**, 133 (1959).

⁴⁾ Das p-Toluolsulfonyl-, p-Nitro-biphenylsulfonyl- und Benzolsulfonylhydrazon der 2-Desoxy-D-ribose werden von O. WESTPHAL u. R. HELGER, *Angew. Chem.* **69**, 139 (1957) ohne Angabe der Darstellung, Eigenschaften und Analysen erwähnt.

⁵⁾ Die Verbindung wird schon von G. N. RICHARDS, *J. chem. Soc. London* **1954**, 3638, beschrieben.

Die rohen Arylsulfonylhydrazone werden mit Ausbeuten zwischen 58 und 85% d. Th. gewonnen. Da sie in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind, stehen zum Umkristallisieren nur wenige Lösungsmittel zur Verfügung. Pyridin würde sich zwar eignen, aber das Kristallisat enthält oft Pyridin, das nur schwer zu entfernen ist. Die besten Ergebnisse erzielten wir durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Dimethylformamid und Äthanol. Man gewinnt so reine Hydrazone in Ausbeuten von 40–65% der Theorie. Das reine 2-Desoxy-D-riboseanilid, das wir vergleichsweise herstellten, wird aber mit einer Ausbeute von 75% d. Th. erhalten. Das Anilid ist also zur Reinigung der 2-Desoxy-D-ribose von allen bisher bekannten Derivaten am besten geeignet.

Wir beobachteten, daß die Hydrazone einen etwa 3–5° höheren Schmelzpunkt besitzen, wenn man sie nicht aus Dimethylformamid und Äthanol, sondern aus Acetonitril umkristallisiert. Die aus Acetonitril umkristallisierten Hydrazone sind auch schwerer löslich. Wahrscheinlich liegen hier unterschiedliche Kristallmodifikationen vor. Ähnliche Verhältnisse fanden O. WESTPHAL und Mitarbeiter⁶⁾ auch bei anderen Arylsulfonylhydrazonen; die aus verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Kristalle zeigten unterschiedliche DEBYE-SCHERRER-Diagramme⁶⁾.

Wegen zu geringer Löslichkeit kann die spezifische Drehung nicht von allen Hydrazonen exakt bestimmt werden. Die meisten Hydrazone lösen sich genügend in Pyridin, einige jedoch erst beim Schütteln nach 30 Minuten. Beim p-Jod- und p-Methoxy-benzolsulfonylhydrazon stellt sich während dieser Zeit schon der Endwert der Drehung ein. Bei den übrigen untersuchten Hydrazonen wird der Endwert erst nach etwa 24 Stunden erreicht.

Aus dem Auftreten der Mutarotation kann geschlossen werden, daß die Arylsulfonylhydrazone der 2-Desoxy-D-ribose sich von cyclischen Halbacetalformen ableiten, also N-Glykoside sind. Wir versuchten auch, die Struktur der 2-Desoxy-D-ribose-arylsulfonylhydrazone in der Weise aufzuklären, wie es für die entsprechenden Hydrazone anderer Aldosen gelungen ist³⁾. Die hierfür benötigten Acetylderivate kristallisierten aber nicht und ließen sich nicht analysenrein darstellen. Die sehr unterschiedlichen spezifischen Drehungen der rohen Vergleichsverbindungen sind aber ein deutlicher Hinweis für die N-Glykosidstruktur der 2-Desoxy-D-ribose-arylsulfonylhydrazone.

Das α - und β -Naphthylamid sowie das o- und p-Toluidid⁵⁾ der 2-Desoxy-D-ribose gewinnt man unter den gleichen Bedingungen, wie

⁶⁾ O. WESTPHAL, H. FEIER, O. LÜDERITZ u. I. FROMME, Biochem. Z. **326**, 139 (1954).

Tabelle 1
Arylsulfonylhydrazone und Arylamide der 2-Desoxy-D-Ribose

Verbindung	Ausb. in %	Schmp. °C	[α] _D ²⁰ in Pyridin 30 Min. → 24 Stdn.	Formel Mol.-Gew.	Analyse		
					C	H	N
p-Chlor-benzolsulfonyl- hydrazon	a) 84	150	+19,7° → +6,7° (c = 1,23)	C ₁₁ H ₁₀ ClN ₂ O ₅ S (323,8)	40,93	4,68	8,68
	b) 65				40,96	4,96	8,91
p-Brom-benzolsulfonyl- hydrazon	a) 58	153	+9,3° → +4,0° (c = 1,34)	C ₁₁ H ₁₀ BrN ₂ O ₅ S (367,2)	35,97	4,12	7,63
	b) 40				36,23	4,15	7,81
p-Jod-benzolsulfonyl- hydrazon	a) 83	151	+6,7° → +7,0° (c = 1,13)	C ₁₁ H ₁₀ IN ₂ O ₅ S (414,2)	31,89	3,65	6,77
	b) 55				32,18	3,61	6,92
p-Nitro-benzolsulfonyl- hydrazon	a) 81	131	+15,3° → +4,8° (c = 1,26)	C ₁₁ H ₁₀ N ₃ O ₇ S (333,3)	39,63	4,54	12,61
	b) 40				39,95	4,62	12,84
p-Methoxy-benzolsulfonyl- hydrazon	a) 71	153	+15,0° → +15,1° (c = 1,72)	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₆ S (318,4)	45,27	5,71	8,80
	b) 45				45,50	5,97	9,09
p-Toluolsulfonylhydrazon	a) 83	169	s)	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₅ S (302,4)	47,66	6,01	9,27
	b) 50				47,93	6,21	9,55
α-Naphthylamid	a) 80	171	+79,6° → +79,5° (c = 1,45)	C ₁₅ H ₁₇ NO ₃ (269,3)	69,48	6,61	5,40
	b) 53				69,28	6,75	5,26
β-Naphthylamid	a) 83	182	s)	C ₁₅ H ₁₇ NO ₃ (269,3)	69,48	6,61	5,40
	b) 40				69,20	6,71	5,56
p-Toluimid	a) 80	168	+160,0° → +160,0° (c = 1,34)	s)	64,54	7,67	6,27
	b) 63				64,44	7,81	6,51
o-Toluimid	a) 85	163	+207,5° → +153,0° (c = 1,18 ⁹⁾)	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂ (229,3)	64,54	7,67	6,27
	b) 55				64,44	7,81	6,51

s) Wegen zu geringer Löslichkeit kann die Drehung nicht exakt angegeben werden.

9) Der Endwert der Drehung wird hier erst nach 48 Stunden erreicht.

für die Hydrazone angegeben. Die Ausbeute an rohen Arylamiden ist recht gut (80–85% d. Th.), beim Umkristallisieren treten jedoch erhebliche Verluste auf. Die reinen Verbindungen erhält man nur mit Ausbeuten zwischen 40 und 63% der Theorie.

Aus den dargestellten Arylsulfonylhydrazonen und Arylamiden kann reine 2-Desoxy-D-ribose durch Schütteln mit Benzaldehyd und Wasser bei Gegenwart von Benzoesäure in Ausbeuten von 85–87% d. Th. gewonnen werden.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Arylsulfonylhydrazone und Arylamide der 2-Desoxy-D-ribose: 0,67 g (0,005 Mol) 2-Desoxy-D-ribose werden unter schwachem Erwärmen in einigen Tropfen Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0,005 Mol eines Arylsulfonylhydrazins^{3) 6) 7)}, Naphthylamins oder Toluidins in 10 cm³ Methanol versetzt. Das p-Jod-benzolsulfonylhydrazin wird in 10 cm³ Acetonitril gelöst hinzugegeben. Dann erwärmt man 15 Minuten im Wasserbad auf 50–60°, läßt 24 Stunden bei 0° stehen, saugt die abgeschiedenen Kristalle ab, wäscht mit Methanol und Äther und kristallisiert aus Dimethylformamid und Äthanol um. Das p-Nitro-benzolsulfonylhydrazon und das β -Naphthylamid werden jedoch aus Methanol unkristallisiert. Die in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen kristallisieren in Nadelchen oder Prismen. In Tab. 1 sind unter a) die Ausbeuten an Rohprodukt, unter b) die an reiner Verbindung angegeben.

Spaltung der Arylsulfonylhydrazone und Arylamide zu 2-Desoxy-D-ribose: 0,005 Mol eines Arylsulfonylhydrazons oder Arylamides werden mit 1,0 cm³ Benzaldehyd, 0,1 g Benzoesäure und 30 cm³ Wasser 24 Stunden bei etwa 20° geschüttelt. Dann trennt man die wäßrige Phase ab, schüttelt diese dreimal mit je 10 cm³ Äther aus, behandelt mit Aktivkohle, filtriert und engt im Vakuum zu einem Sirup ein, der nach dem Trocknen über P₂O₅ und Animpfen durchkristallisiert. Ausbeute an reiner 2-Desoxy-D-ribose 85–87% der Theorie.

⁷⁾ K. FREUDENBERG u. F. BLÜMMEL, Liebigs Ann. Chem. **440**, 45 (1924).

Rostock, Institut für Organische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. November 1959.