

p-Toluate der D-Ribose

Von HELMUT ZINNER und LUZIAN BELAU

Inhaltsübersicht

Durch partielle Acylierung der D-Ribose-mercaptale mit p-Toluylsäurechlorid in Pyridin werden 5-p-Toluyl-D-ribose-mercaptale dargestellt. Daraus erhält man durch Abspalten von Mercaptan die 5-p-Toluyl-D-ribose. Bei der vollständigen Acylierung der D-Ribose-mercaptale entstehen 2,3,4,5-Tetra-p-toluyl-D-ribose-mercaptale, die bei der Abspaltung von Mercaptan die 2,3,4,5-Tetra-p-toluyl-al-D-ribose ergeben. Durch Umsetzung von D-Ribose mit p-Toluylsäurechlorid in Pyridin bei 0° gewinnt man die 1,2,3,4-Tetra-p-toluyl- β -D-ribopyranose. Sie wird durch Behandeln mit Bromwasserstoff oder Chlorwasserstoff in Eisessig in die entsprechenden 1-Halogen-zucker übergeführt. Bei der Acylierung der D-Ribose mit p-Toluylsäurechlorid in Pyridin bei 100° entsteht die 1,2,3,5-Tetra-p-toluyl- β -D-ribofuranose, aus der die kristallisierte 1-Chlor-2,3,5-tri-p-toluyl-D-ribofuranose dargestellt wird.

Die Acetate¹⁾ und Benzoate²⁾³⁾ der D-Ribose sind wichtige Ausgangssubstanzen für Synthesen von Nucleosiden. Bei der Darstellung dieser Acyl-D-ribosen spielt das Kristallisationsvermögen der Verbindungen eine große Rolle. Da die p-Toluate von Aldosen⁴⁾⁵⁾ oft besser kristallisieren und beständiger sind als entsprechende Acetate und Benzoate, untersuchten wir die Darstellung einiger Toluate der D-Ribose.

Die partielle Acylierung der D-Ribose-mercaptale⁶⁾ (I) mit p-Toluylsäurechlorid in Pyridin bei -15° führt zu den 5-p-Toluyl-D-ribose-mercaptalen (II). Von diesen kristallisieren das Dimethyl-, Diäthyl-, Di-n-propyl- und das Äthylenmercaptal am besten. Sie kristallisieren nach dem Verdünnen der Pyridin-Lösung mit 10proz. Essigsäure nach einigen Stunden aus. Das Diisopropyl-, Di-n-butyl-, Diisobutyl- und das Dibenzylmercaptal erhält man beim Ausfällen zunächst als Sirupe, die aber nach dem Aufnehmen in Chloroform, Waschen der Lösung mit Kaliumhydrogensulfat-Lösung und Einengen ebenfalls kristallin gewonnen werden.

1) H. ZINNER, Chem. Ber. **86**, 817 (1953).

2) R. JEANLOZ, H. G. FLETCHER u. C. S. HUDSON, J. Amer. chem. Soc. **70**, 4052 (1948).

3) R. K. NESS, H. W. DIEHL u. H. G. FLETCHER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 763 (1954).

4) M. HOFFER, Chem. Ber. **93**, 2777 (1960).

5) H. ZINNER u. E. WITTENBURG, Chem. Ber. **94**, 2072 (1961).

6) H. ZINNER, Chem. Ber. **83**, 275 (1950); **86**, 495 (1953).

Die Ausbeuten an reinen Verbindungen liegen je nach Vertreter zwischen 37 und 58% der Theorie.

Aus den 5-p-Toluyyl-D-ribose-mercaptalen läßt sich in wäßrigem Aceton mit Quecksilber(II)-chlorid bei Gegenwart von Quecksilberoxyd leicht Mercaptan abspalten. Man erhält dabei zunächst die rohe, noch nicht reine 5-p-Toluyyl-D-ribose (VIII), die sich in ein reines, kristallisiertes p-Nitrophenylhydrazon überführen läßt. Das Hydrazon kann durch Erhitzen mit Benzaldehyd und Wasser wieder gespalten werden. Die dabei gewonnene, zunächst sirupöse 5-p-Toluyyl-D-ribose kristallisiert beim längeren Stehenlassen, läßt sich jedoch nicht umkristallisieren. Die Verbindung ist chromatographisch⁷⁾ rein.

Wenn man die D-Ribose-mercaptale mit 5 Mol (1 Mol Überschuß) p-Toluylsäurechlorid in Pyridin umsetzt, werden sämtliche Hydroxylgruppen verestert, man erhält Tetra-p-toluyyl-D-ribose-mercaptale (III). Von diesen kristallisieren das Dimethyl- und das Äthylenmercaptal nach dem Eingießen der Pyridin-Lösung in verdünnte Essigsäure nach einigen Stunden. Das Diäthylmercaptal ist erst zur Kristallisation zu bringen, nachdem man das anhaftende Pyridin durch Aufnehmen des Sirups in Chloroform und Auswaschen der Lösung mit Kaliumhydrogensulfat-Lösung entfernt hat. Die Tetra-p-toluate der übrigen Mercaptale erhielten wir zwar analysenrein, jedoch nur als Sirupe. Im Versuchsteil ist daher auf ihre Beschreibung verzichtet worden.

In den Tetra-p-toluyyl-D-ribose-mercaptalen (III) sind die Mercaptanreste ähnlich fest gebunden wie in den entsprechenden Tetrabenzoyl-aten³⁾⁸⁾. Die Abspaltung von Mercaptan gelingt nur mit Quecksilber(II)-chlorid im sauren Medium³⁾. Die Spaltung mit Brom⁹⁾ oder mit Quecksilber(II)-chlorid in neutraler Lösung führt nicht zum Ziel. Die aus III durch Abspalten von Mercaptan erhaltene Tetra-p-toluyyl- α -D-ribose (IV) ist kristallin.

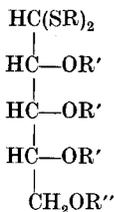
Die D-Ribose bildet bekanntlich beim Acylieren in der Kälte Ester der D-Ribopyranose¹⁾²⁾. In Übereinstimmung damit erhält man durch Umsetzung der Ribose mit p-Toluylsäurechlorid in Pyridin bei 0° die 1, 2, 3, 4-Tetra-p-toluyyl- β -D-ribopyranose (V). Diese läßt sich durch fünfstündiges

⁷⁾ Die Chromatographie wurde auf dem Papier „Schleicher & Schüll 2043 acetyliert“ mit dem Lösungsmittelgemisch Butylacetat/Pyridin/Wasser (1:5:10) im aufsteigenden Verfahren bei 20° durchgeführt. Auf dem Chromatogramm gibt die 5-p-Toluyyl-D-ribose beim Besprühen mit Anilinphthalat-Lösung einen hellbraunen Fleck.

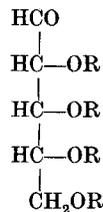
⁸⁾ H. ZINNER, K. WESSELY, W. BOCK, K. RIECKHOFF, F. STRANDT u. W. NIMMICH, Chem. Ber. **90**, 500 (1957).

⁹⁾ F. WEYGAND, H. J. BESTMANN, H. ZIEMANN u. E. KLEGER, Chem. Ber. **91**, 1043 (1958).

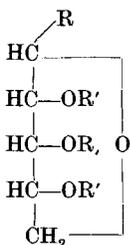
Behandeln mit Bromwasserstoff in Eisessig in die 1-Brom-2,3,4-tri-p-toluyll-ribopyranose (VI) überführen. Leider kristallisiert die Verbindung nicht, wir erhielten sie jedoch analysenrein. Mit Chlorwasserstoff in Eisessig reagiert das Tetratoluat V langsamer als mit Bromwasserstoff. Die Reaktion ist erst nach siebentägigem Stehen bei 20° beendet. Nach dem üblichen Aufarbeiten erhält man die 1-Chlor-2,3,4-tri-p-toluyll-D-ribopyranose (VII) als amorphes Pulver, das nicht ganz rein ist.



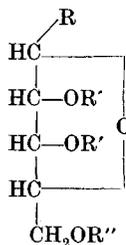
- I: R=Alkyl, R'=R''=H
 II: R=Alkyl, R'=H, R''=-COC₆H₄CH₃
 III: R=Alkyl, R'=R''=-COC₆H₄CH₃



- IV: R=-COC₆H₄CH₃



- V: R=OCOC₆H₄CH₃, R'=-COC₆H₄CH₃
 VI: R=Br, R'=-COC₆H₄CH₃
 VII: R=Cl, R'=-COC₆H₄CH₃
 VIII: R=-OH, R'=H, R''=-COC₆H₄CH₃



- IX: R=-OCOC₆H₄CH₃,
 R'=R''=-COC₆H₄CH₃
 X: R=Cl, R'=R''=-COC₆H₄CH₃

In Analogie zur Acetylierung¹⁾ und Benzoylierung³⁾ bildet sich aus D-Ribose durch Umsetzung mit p-Toluylsäurechlorid in Pyridin bei 100° ein Gemisch von 1,2,3,4-Tetra-p-toluyll-β-D-ribopyranose (V) und 1,2,3,5-Tetra-p-toluyll-β-D-ribofuranose (IX). Letztere läßt sich aus dem Gemisch durch fraktionierte Kristallisation aus Äthanol mit einer Ausbeute von 14% der Theorie isolieren. Das Tetratoluat IX erhält man auch aus der 5-p-Toluyll-D-ribose (VIII) durch Acylieren mit Toluylsäurechlorid in Pyridin; dabei ist es nicht notwendig, daß man reine 5-p-Toluyll-D-ribose einsetzt; mit gleichem Ergebnis kann das sirupöse Rohprodukt zur Reaktion gebracht werden. In beiden Fällen beträgt die Ausbeute an Tetratoluat IX 29% der Theorie, bezogen auf eingesetztes 5-p-Toluat VIII.

Aus der 1,2,3,5-Tetra-p-toluyyl-D-ribofuranose (IX) läßt sich die kristallisierte 1-Chlor-2,3,5-tri-p-toluyyl-D-ribofuranose (X) darstellen, indem man die Verbindung IX 20 Stunden in einer Lösung von Chlorwasserstoff in Methylenchlorid stehen läßt. Der Halogen-zucker ist sehr zersetzlich, besonders in Lösung und beim Erhitzen. Er zeigt daher einen sehr unscharfen Schmelzbereich von 95–115°.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der 5-p-Toluyyl-D-ribose-mercaptale (II): Man löst 0,01 Mol eines D-Ribose-mercaptals⁶⁾ in 25 cm³ Pyridin, gibt bei –15° unter Rühren tropfenweise eine Lösung von 1,55 g (0,01 Mol) p-Toluylsäurechlorid in 10 cm³ Pyridin hinzu, rührt 6 Stunden bei –10°, läßt 16 Stunden bei 0° und 6 Stunden bei 20° stehen. Dann arbeitet man auf, wie früher für die Darstellung der Monobenzoyl-aldose-mercaptale beschrieben⁸⁾.

5-p-Toluyyl-D-ribose-dimethylmercaptal: Ausbeute 1,28 g (37% d. Th.), feine Nadeln aus Methanol/Wasser, Schmp. 89–90°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: + 10,9° (c = 1,71, in Methanol).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{S}_2$ (346,5) ber.: C 52,00; H 6,40;
gef.: C 52,29; H 6,71.

5-p-Toluyyl-D-ribose-diäthylmercaptal: Ausbeute 2,16 g (58% d. Th.), feine Nadeln aus Methanol/Wasser, Schmp. 92–93°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: – 14,9° (c = 1,15, in Methanol).

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{S}_2$ (374,5) ber.: C 54,52; H 7,00;
gef.: C 54,40; H 7,25.

5-p-Toluyyl-D-ribose-diisopropylmercaptal: Ausbeute 2,12 g (53% d. Th.), Kristallpulver aus Petroläther, Schmp. 91–92°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: – 26,2° (c = 1,75, in Methanol).

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{S}_2$ (402,6) ber.: C 56,68; H 7,51;
gef.: C 56,89; H 7,51.

5-p-Toluyyl-D-ribose-di-n-propylmercaptal: Ausbeute 2,18 g (54% d. Th.), feine Nadeln aus Methanol/Wasser, Schmp. 77–78°, $[\alpha]_{\text{D}}^{21}$: – 14,0° (c = 2,40, in Methanol).

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{S}_2$ (402,6) ber.: C 56,68; H 7,51;
gef.: C 56,37; H 7,24.

5-p-Toluyyl-D-ribose-diisobutylmercaptal: Ausbeute 1,94 g (45% d. Th.), Kristallpulver aus Petroläther, Schmp. 72–73°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: – 10,4° (c = 2,19, in Methanol).

$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_5\text{S}_2$ (430,6) ber.: C 58,58; H 7,96;
gef.: C 58,56; H 8,17.

5-p-Toluyyl-D-ribose-di-n-butylmercaptal: Ausbeute 1,64 g (38% d. Th.), Kristallpulver aus Petroläther, Schmp. 75–76°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: – 11,4° (c = 2,48, in Methanol).

$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_5\text{S}_2$ (430,6) ber.: C 58,58; H 7,96;
gef.: C 58,48; H 8,26.

5-p-Toluyyl-D-ribose-dibenzylmercaptal: Ausbeute 2,54 g (51% d. Th.), feine Nadeln aus Chloroform/Petroläther, Schmp. 89–90°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: – 12,8° (c = 1,27, in Methanol).

$\text{C}_{27}\text{H}_3\text{O}_5\text{S}_2$ (498,7) ber.: C 65,03; H 6,06;
gef.: C 64,90; H 6,24.

5-p-Toluyl-D-ribose-äthylenmercaptal: Ausbeute 1,72 g (50% d. Th.), feine Nadeln aus Methanol/Wasser, Schmp. 120–121°, $[\alpha]_D^{20}$: + 4,1° (c = 1,47, in Methanol).

$C_{15}H_{20}O_5S_2$ (344,5) ber.: C 52,30; H 5,85;
gef.: C 52,58; H 5,81.

5-p-Toluyl-D-ribose (VIII): Man rührt 0,01 Mol eines 5-p-Toluyl-D-ribose-mercaptals mit 50 cm³ Aceton, 6 cm³ Wasser, 6 g gelbem Quecksilberoxyd und einer Lösung von 6 g Quecksilber(II)-chlorid in 30 cm³ Aceton 3 Stunden bei 20°, 2 Stunden bei 40° und 2 Stunden unter Rückfluß, filtriert nach dem Erkalten die festen Bestandteile ab, wäscht mit Aceton nach, dampft das Filtrat bei Gegenwart von etwas Quecksilberoxyd ein, extrahiert den Rückstand fünfmal mit je 40 cm³ heißem Wasser, filtriert und rührt die vereinigten Extrakte etwa 10 Minuten mit 25 g eines Anionenaustauschers (Wofatit L), bis in der Lösung keine Chlorionen mehr nachgewiesen werden können. Nach dem Filtrieren und Eindampfen des Filtrates im Vakuum gewinnt man 1,65 g (61% d. Th.) der rohen, sirupösen 5-p-Toluyl-D-ribose. Daraus erhält man 1,66 g p-Nitrophenylhydrazon (siehe unten). Dieses wird 2 Stunden mit 100 cm³ Wasser und 2,5 cm³ frisch destilliertem Benzaldehyd auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen saugt man das Benzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon ab, extrahiert das Filtrat viermal mit je 50 cm³ Äther, schüttelt die wäßrige Schicht mit Aktivkohle, filtriert und dampft im Vakuum zu einem Sirup ein, der im Hochvakuum getrocknet wird. Nach einigen Wochen kristallisiert der Sirup. Die Verbindung läßt sich jedoch nicht umkristallisieren, da sie immer erst als Sirup ausfällt. Ausbeute 0,77 g (29% d. Th.), $[\alpha]_D^{20}$: + 21,5° (c = 3,30, in Methanol).

$C_{13}H_{16}O_6$ (268,3) ber.: C 58,20; H 6,01;
gef.: C 58,21; H 5,78.

5-p-Toluyl-D-ribose-p-nitrophenylhydrazon: Man erwärmt 2,68 g (0,01 Mol) rohe 5-p-Toluyl-D-ribose mit 25 cm³ Methanol und 1,8 g p-Nitrophenylhydrazin auf 70°, bis eine klare Lösung entstanden ist, läßt abkühlen, stellt 16 Stunden in den Eisschrank, saugt die Kristalle ab, wäscht mit Äther und kristallisiert aus Methanol um. Ausbeute 2,70 g (67% d. Th.), gelbe Nadeln, Schmp. 157–159° (Zers.), $[\alpha]_D^{20}$: – 26,2° (c = 1,78, in Pyridin).

$C_{19}H_{21}N_3O_7$ (403,4) ber.: C 56,57; H 5,25; N 10,42;
gef.: C 56,84; H 5,34; N 10,52.

Darstellung der Tetra-p-toluyl-D-ribose-mercaptale (III): Man löst 0,01 Mol eines D-Ribose-mercaptals in 25 cm³ Pyridin, läßt bei –10° unter Rühren innerhalb von 15 Minuten eine Lösung von 7,73 g (0,05 Mol) p-Toluylsäurechlorid in 20 cm³ Pyridin zutropfen, rührt noch 6 Stunden bei 0°, läßt etwa 16 Stunden bei 20° stehen und gießt in 1 l verdünnte Essigsäure. Das rohe Dimethyl- und das Äthylenmercaptal kristallisieren beim Stehenlassen im Eisschrank. Das sirupöse Diäthylmercaptal löst man in 50 cm³ Chloroform, wäscht die Lösung mit Kaliumhydrogensulfat- und Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat, dampft zu einem Sirup ein, löst diesen in heißem Methanol, schüttelt mit Aktivkohle, filtriert heiß und läßt langsam abkühlen, wobei die Verbindung auskristallisiert.

Tetra-p-toluyl-D-ribose-dimethylmercaptal: Ausbeute 5,60 g (80% d. Th.), Prismen aus Methanol, Schmp. 128–129°, $[\alpha]_D^{20}$: + 57,2° (c = 1,56, in Chloroform).

$C_{39}H_{40}O_8S_2$ (700,9) ber.: C 66,83; H 5,75;
gef.: C 66,88; H 5,73.

Tetra-*p*-toluyl-*D*-ribose-äthylmercaptal: Ausbeute 5,30 g (76% d. Th.), Prismen aus Methanol, Schmp. 114–115°, $[\alpha]_D^{21}$: + 32,2° ($c = 1,52$, in Chloroform).

$C_{39}H_{38}O_8S_2$ (698,9) ber.: C 67,03; H 5,48;
gef.: C 66,88; H 5,60.

Tetra-*p*-toluyl-*D*-ribose-diäthylmercaptal: Ausbeute 5,10 g (70% d. Th.), Prismen aus Methanol, Schmp. 85–86°, $[\alpha]_D^{20}$: + 51,6° ($c = 1,56$, in Chloroform).

$C_{41}H_{44}O_8S_2$ (728,9) ber.: C 67,56; H 6,08;
gef.: C 67,62; H 5,92.

2,3,4,5-Tetra-*p*-toluyl-*al-D*-ribose (IV): 1,75 g (0,0025 Mol) Tetra-*p*-toluyl-*D*-ribose-dimethylmercaptal werden behandelt, wie in der Literatur für die Darstellung der Tetrabenzoyl-*al-D*-ribose angegeben³). Ausbeute 0,8 g (51% d. Th.), Prismen aus Äther, Schmp. 147–149° (sintern ab 140°), $[\alpha]_D^{21}$: + 3,7° ($c = 1,86$, in Chloroform).

$C_{37}H_{34}O_9$ (622,7) ber.: C 71,37; H 5,50;
gef.: C 71,16; H 5,79.

1,2,3,4-Tetra-*p*-toluyl- β -*D*-ribopyranose (V): Zu einer Lösung von 1,50 g (0,01 Mol) *D*-Ribose in 10 cm³ Pyridin läßt man bei –15° unter Rühren eine Lösung von 7,73 g *p*-Toluylsäurechlorid in 10 cm³ Pyridin zutropfen, rührt dann noch 4 Stunden bei 0°, läßt etwa 15 Stunden bei 20° stehen, gießt in 300 cm³ Eiswasser, filtriert das ausgefallene Rohprodukt ab, trocknet über P₂O₅ und kristallisiert aus Äthanol um. Ausbeute 3,0 g (48% d. Th.), Kristallpulver, Schmp. 172–173°, $[\alpha]_D^{22}$: – 110,6° ($c = 2,57$, in Chloroform).

$C_{37}H_{34}O_9$ (622,7) ber.: C 71,37; H 5,50;
gef.: C 71,21; H 5,42.

1-Brom-2,3,4-tri-*p*-toluyl-*D*-ribopyranose (VI): Man vermischt unter Eiskühlung eine Lösung von 3,11 g (0,005 Mol) V in 4,0 cm Chloroform mit 20 cm³ einer 20proz. Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig, läßt dann 5 Stunden bei 20° stehen, fügt 40 cm³ Toluol hinzu und dampft im Vakuum bei 40° Badtemperatur ein. Der Rückstand wird in 75 cm³ Chloroform gelöst, die Lösung mit eiskalter Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum zu einem Sirup eingeeengt. Diesen nimmt man in Äther auf, schüttelt mit Aktivkohle, filtriert und dampft im Vakuum ein. Ausbeute 2,41 g (85% d. Th.), farbloses Pulver, $[\alpha]_D^{21}$: – 159,3° ($c = 2,29$, in Chloroform).

$C_{29}H_{27}BrO_7$ (567,5) ber.: C 61,38; H 4,80; Br 14,08;
gef.: C 61,37; H 4,93; Br 13,97.

1-Chlor-2,3,4-tri-*p*-toluyl-*D*-ribopyranose (VII): Eine Lösung von 3,11 g V in 6 cm³ Methylenchlorid wird mit 50 cm³ einer bei 0° gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig vermischt und 7 Tage bei 20° stehengelassen. Man arbeitet auf, wie zuvor beschrieben. Ausbeute 1,65 g (63% d. Th.), farbloses, amorphes Pulver, $[\alpha]_D^{20}$: – 106,7° ($c = 2,55$, in Chloroform). Die Verbindung ist nicht analysenrein.

$C_{29}H_{27}ClO_7$ (523,0) ber.: C 66,60; H 5,20; Cl 6,78;
gef.: C 66,97; H 5,39; Cl 6,03.

1,2,3,5-Tetra-*p*-toluyl- β -*D*-ribofuranose (IX): a) Man erwärmt ein Gemisch von 7,73 g *p*-Toluylsäurechlorid in 10 cm³ Pyridin auf 100°, gibt unter Rühren 1,50 g *D*-Ribose hinzu, rührt etwa 5 Minuten, kühlt auf 20° ab, gießt in 150 cm³ Wasser, läßt

einige Stunden stehen, löst den ausgefallenen Sirup in 50 cm³ Chloroform, wäscht die Lösung mit Lösungen von Kaliumhydrogensulfat und Natriumhydrogencarbonat sowie mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und dampft zu einem Sirup ein, der beim Verreiben mit 50 cm³ Methanol zu einer Kristallmasse erstarrt. Diese wird in 60 cm³ heißem Äthanol gelöst, die Lösung mit Aktivkohle geschüttelt, filtriert und stehengelassen. Nach etwa einer Woche kristallisiert eine erste Fraktion (1,30 g) aus, die dann noch viermal aus Äthanol umkristallisiert wird. Ausbeute 0,85 g (14% d. Th.), Nadeln, Schmp. 118–120°, $[\alpha]_D^{20}$: + 23,7° (c = 1,68, in Chloroform).

b) Man läßt eine Lösung von 2,68 g (0,01 Mol) roher, sirupöser 5-p-Toluyyl-D-ribose und 6,2 g p-Toluylsäurechlorid in 30 cm³ Pyridin 16 Stunden bei 20° stehen und arbeitet den Ansatz auf, wie unter a) beschrieben. Ausbeute 1,79 g (29% d. Th.), Nadeln, Schmp. 119–120°, $[\alpha]_D^{20}$: + 25,3° (c = 2,16, in Chloroform).

$C_{37}H_{34}O_9$ (622,7) ber.: C 71,37; H 5,50;
gef.: C 71,47; H 5,57.

1-Chlor-2,3,5-tri-p-toluyyl-D-ribofuranose (X): Zu 80 cm³ einer Lösung von Chlorwasserstoff in Methylenchlorid (bei 0° gesättigt) gibt man 3,11 g (0,005 Mol) IX, läßt 20 Stunden bei 20° stehen, fügt dann 80 cm³ Benzol hinzu, dampft im Vakuum bei 25° Badtemperatur ein, löst den Rückstand in Äther, gibt bis zur auftretenden Trübung der Lösung Petroläther hinzu und läßt 2 Stunden bei 0° stehen. Das auskristallisierte Kristallpulver wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Wegen der großen Zersetzlichkeit des gelösten Halogen-zuckers wird durch Umkristallisieren des Rohproduktes keine weitere Reinigung erreicht. Ausbeute 1,88 g (72% d. Th.), Schmp. 95–105° (Zers.), $[\alpha]_D^{20}$: + 68,2° (c = 1,37, in Chloroform).

$C_{29}H_{27}ClO_7$ (523,0) ber.: C 66,60; H 5,20; Cl 6,78;
gef.: C 66,37; H 5,08; Cl 6,84.

Rostock, Institut für Organische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Januar 1962