

## Vergleichende Untersuchungen zur Synthese von D-Ribose aus D-Glucose

VON HANS-HARTWIG STROH, DIETER DARGEL UND ROLF HÄUSSLER

### Inhaltsübersicht

Es wird gezeigt, daß D-Ribose über einen von D. C. C. SMITH angegebenen Syntheseweg unter Vereinfachung der einzelnen Reaktionsstufen aus D-Glucose in 24proz. Ausbeute gewonnen werden kann. Damit ist dieses Verfahren anderen von Glucose ausgehenden Synthesen ausbeutemäßig überlegen. Der Einsatz von D-Glucose-3-O-äthansulfonyl- oder -p-toluolsulfonylester für diese Reaktion bietet gegenüber dem 3-O-Methansulfonylester keine Vorteile.

Für die präparative Darstellung von D-Ribose aus D-Glucose sind vier Verfahren bekannt. In zwei Synthesen wird D-Glucose zunächst in D-Arabinose überführt. Aus dieser läßt sich D-Ribose entweder über D-Arabinosäure — D-Ribonsäure — D-Ribonsäure- $\gamma$ -lacton durch Reduktion<sup>1)</sup> oder über Acetobrom-D-arabinose — Diacetyl-D-arabinal — D-Arabinal durch Addition von Sauerstoff mittels Perbenzoesäure<sup>2)</sup> in Ausbeuten von maximal 4% (auf D-Glucose bezogen) gewinnen. Ein anderer Weg<sup>3)</sup> geht über 4,6-Benzyliden-D-glucose — 4,6-Benzyliden-D-sorbit — 2,4-Benzyliden-D-erythrose — 3,5-Benzyliden-1-nitro-1-desoxy-D-ribit — 1-Nitro-1-desoxy-D-ribit zur D-Ribose. Die Ausbeute beträgt etwa 3,5%. Schließlich verläuft das Verfahren von D. C. C. SMITH<sup>4)</sup> über folgende Reaktionsschritte: 1,2 : 5,6-Diisopropyliden-D-glucose - 3-O-Mesyl-1,2 : 5,6-diisopropyliden-D-glucose - 3-O-Mesyl-D-glucose — 2-O-Mesyl-4-O-formyl-D-arabinose — D-Ribose. Obwohl hier keine Angaben über die Präparation der Zwischenprodukte und Gesamtausbeute an Ribose vorliegen, erschien uns letztere Syn-

<sup>1)</sup> A. VAN EKENSTEIN u. J. J. BLANKSMA, Chem. Weekbl. **10**, 664 (1913); M. STEIGER, Helv. chim. Acta **19**, 189 (1936).

<sup>2)</sup> M. GEHRKE u. F. X. AICHNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 918 (1927); W. C. AUSTIN u. F. L. HUMOLLER, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1152 (1934); P. KARRER, B. BECKER, F. BENZ, P. FREI, H. SALOMON u. K. SCHÖPP, Helv. chim. Acta **18**, 1435 (1935); R. KUHN, K. REINEMUND u. F. WEYGAND, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1765 (1935).

<sup>3)</sup> J. C. SOWDEN, J. Amer. chem. Soc. **72**, 808 (1950).

<sup>4)</sup> Chem. and Ind. **1955**, 92.

these für eine Darstellung des Zuckers in größeren Mengen am besten geeignet.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die günstigsten Reaktionsbedingungen für jede Synthesestufe zur Vereinfachung und Verbilligung dieser Darstellungsmethode zu ermitteln. Darüber hinaus waren gleichartige Glucoseester, wie z. B. die 3-O-p-Toluolsulfonyl- und 3-O-Äthansulfonyl-1,2:5,6-diaceton-D-glucose, auf ihre Eignung zur Ribosese Synthese zu prüfen.

In der ersten Reaktionsstufe, der 1,2:5,6-Diisopropyliden-D-glucose<sup>5)6)</sup>, die in einer Ausbeute von 65% aus Glucose erhältlich ist, lassen sich keine bemerkenswerten Verbesserungen erreichen. Die Veresterung der Diacetonglucose (2. Stufe) mit Mesylchlorid in Pyridin<sup>7)</sup> gelingt mit sehr guter Ausbeute (88%). An Stelle des teuren Pyridins können im Gegensatz zu Beobachtungen von E. HARDEGGER und R. M. MONTAVON<sup>8)</sup> ohne Ausbeuteminderung die wesentlich billigeren niedrigsiedenden, wasserlöslichen Pyridinbasen zur Mesylierung der Diacetonglucose eingesetzt werden, wenn die Reaktionstemperatur zur Vermeidung der sonst auftretenden Nebenreaktionen<sup>9)</sup> von 0° auf -10° herabgesetzt wird. Hierdurch läßt sich auch die Reaktionsdauer beträchtlich verkürzen. Die Mesylierung unter Verwendung von Triäthylamin oder Tri-n-butylamin als Lösungsmittel ist weniger günstig (45proz. bzw. 39proz. Ausbeute), und die durch Umsetzung der Komponenten in wäßrig-alkoholischen Alkalien verläuft erfolglos.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, ist die optimale Hydrolyse der 3-O-Mesyl-1,2:5,6-diisopropyliden-D-glucose zu 3-O-Mesyl-D-glucose (3. Stufe) bei Verwendung von 3proz. Schwefelsäure in 50proz. Methanol oder Wasser in der Siedehitze nach etwa 50 Minuten erreicht, während niedrigere Säurekonzentrationen eine längere Hydrolysendauer zur Folge haben. Eine Erhöhung der Säurekonzentration über 3% oder längeres Erhitzen des Reaktionsgemisches sind wegen vermehrter Zersetzungserscheinungen nicht ratsam. Dagegen nimmt gemäß Tab. 2 bei gleicher Hydrolysendauer die Ausbeute an Mesylglucose mit steigender Konzentration des Ausgangsstoffes zu.

Für die Abspaltung des C-Atoms 1 der 3-O-Mesyl-D-glucose unter Bildung von 2-O-Mesyl-4-O-formyl-D-arabinose (4. Stufe) mit Perjodsäure oder Natriummetaperjodat ist dem letzteren der Vorzug zu geben. Dieses einfacher und billiger zu gewinnende Oxydationsmittel bewirkt unter gleichen Bedingungen (2 Mol auf 1 Mol Mesylglucose, pH 4, 15°) den vollständigen Abbau des Glucoseesters in kürzerer Zeit (3 Stunden) als Perjodsäure

<sup>5)</sup> K. FREUDENBERG u. O. IVERS, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 933 (1922).

<sup>6)</sup> K. FREUDENBERG u. K. SMEYKAL, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 107 (1926).

<sup>7)</sup> B. HELFERICH u. H. DRESSLER, J. prakt. Chem. **135**, 285 (1939).

<sup>8)</sup> E. HARDEGGER u. R. M. MONTAVON, Helv. chim. Acta **29**, 1199 (1946).

<sup>9)</sup> R. S. TIPSON, Advances Carbohydrate Chem. **8**, 120 (1953).

Tabelle 1

Abhängigkeit der Ausbeuten an Mesylglucose von der Hydrolysendauer bei verschiedenen Säurekonzentrationen

Säurekonzentration	1proz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2proz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3proz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3proz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Lösungsmittel	Methanol-Wasser (1:1)			Wasser
Hydrolysendauer in Minuten	Mesylglucose in %			
5	9	—	16	—
10	18	25	45	71
15	23	34	68	—
20	32	44	78	86
25	38	49	84	—
30	42	60	89	91
35	49	66	91	—
40	57	73	93	92
45	66	79	—	—
50	69	86	94	94
55	73	—	—	—
60	79	91	95	96
70	83	—	96	—
80	88	—	—	—
90	92	96	—	—

(5 Stunden). Da die Gewinnung der Mesylformylarabinose im präparativen Maßstab nur unter großen Verlusten (Ausbeute maximal 40%, vgl.<sup>10)</sup> möglich ist, führt man deren Umlagerung mit Natronlauge unter gleichzeitiger Abspaltung der Acylgruppen in D-Ribose (5. Stufe) besser ohne vorherige Isolierung im Reaktionsgemisch nach Oxydation der Mesylglucose und Abtrennung der Jodat- und Perjodationen durch. Die Ausbeuten an D-

Riboseanilid bzw. -p-toluolsulfonylhydrazon — auf Mesylglucose bezogen — sind hierbei beträchtlich höher (65% bzw. 60%) als nach Reingewinnung

Tabelle 2

Abhängigkeit der Ausbeute an Mesylglucose von der Konzentration der Mesyldiacetonglucose bei 1stündiger Hydrolyse mit 1proz. Schwefelsäure (50proz. Methanol)

Mesyldiacetonglucose g	Lösungsmittelmenge ml	Ausbeute an Mesylglucose %
1	400	66
1	200	70
1	50	78
1	20	79

<sup>10)</sup> H. B. WOOD, jr., u. H. G. FLETCHER, jr., J. Amer. chem. Soc. 80, 5244 (1958).

der Mesitylformylarabinose und deren nachfolgenden Umlagerung (40% bzw. 35%).

Die Abscheidung des Zuckers aus der auf diese Weise erhältlichen, mit anorganischen Salzen stark verunreinigten D-Riboselösung kann nur in Form der zuvor erwähnten Kondensationsprodukte erfolgen. Es ist aber notwendig, vorher die Salze durch Eindampfen der wäßrigen Lösung und wiederholte Extraktion des Rückstandes mit absol. Äthanol weitgehend zu entfernen. Trotzdem enthalten das aus den alkoholischen Auszügen gewonnene Anilid und das p-Tosylhydrazon der Ribose noch anorganische Bestandteile, die vom letzteren durch mehrmalige Umkristallisation abgetrennt werden können, vom ersteren dagegen nicht. Durch Spaltung des Hydrazons mit Benzaldehyd<sup>11)</sup> erhält man in 70proz. Ausbeute D-Ribose neben 23% D-Arabinose, die sich leicht mit Äthanol trennen lassen. Die aus dem Anilid durch Säurehydrolyse<sup>12)</sup> in einer Ausbeute von 85% resultierende, mit anorganischen Salzen verunreinigte Ribose kann nur unter großen Verlusten durch Ionenaustauscher entsalzt werden.

Die Ausbeute an D-Ribose beträgt 24% (auf D-Glucose bezogen), womit dieses Verfahren den anderen Synthesen aus Glucose<sup>1-3)</sup> und der Gewinnung aus Hefenukleinsäuren<sup>13)</sup> (Ausbeute 5,5%) zumindest ausbeutemäßig überlegen ist.

3-O-Äthansulfonyl-<sup>14)</sup> und 3-O-p-Tosyl-ester<sup>5)</sup> der 1,2 : 5,6-Diisopropyliden-D-glucose sind für die Synthese von D-Ribose weniger geeignet. Bereits die Veresterung der Diacetonglucose mit den Säurechloriden in Pyridin oder Pyridinbasen verläuft mit geringeren Ausbeuten (75–80%) als die Mesylierung. Weiterhin können die 3-O-Tosyl-<sup>5)</sup> und 3-O-Äthansulfonyl-D-glucose durch Hydrolyse der entsprechenden Diacetonderivate nur in maximal 55proz. Ausbeute gewonnen werden, da diese Acylgruppen gegen Säuren unbeständiger sind als der Mesitylrest. Schließlich lassen sich die 2-O-Tosyl- bzw. 2-O-Äthansulfonyl-4-O-formyl-D-arabinose analog der Mesitylverbindung nach oxydativem Abbau der 3-O-Acylglucosen nur unter großen Verlusten (Ausbeute 32% bzw. 37%) isolieren. Trotz dieser ungünstigen Voraussetzungen erhält man z. B. über den Tosylester bei Anwendung der für die Mesitylverbindung gegebenen Arbeitsweise die Ribose — auf eingesetzte Glucose berechnet — in einer Ausbeute von 20%.

<sup>11)</sup> B. HELFERICH, Liebigs Ann. Chem. **604**, 26 (1957).

<sup>12)</sup> L. BERGER u. J. LEE, J. org. Chemistry **11**, 75 (1944).

<sup>13)</sup> P. A. LEVENE u. W. A. JACOBS, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 1199 (1909); P. A. LEVENE, J. biol. Chem. **108**, 419 (1935); H. BREDERECK u. H. KÖTHNIG, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 408 (1938); **73**, 956 (1940); F. P. PHELPS, US Patent, Nr. 2152662 (1939); Chem. Zbl. **1939**, II, 4353; S. E. KERR, J. biol. Chem. **195**, 211 (1945).

<sup>14)</sup> K. FREUDENBERG u. O. BURKHART, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 720 (1926).

## Beschreibung der Versuche

## Hydrolyse der 3-O-Mesyl-1,2:5,6-diisopropyliden-D-glucose

a) Ermittlung der Reduktionswerte der 3-O-Mesyl-D-glucose: Proben von 10–90 mg Mesylglucose in jeweils 20 ml Wasser werden mit je 40 ml FÉHLINGScher Lösung innerhalb 3 Minuten zum Sieden erhitzt und weitere 3 Minuten bei Siedetemperatur belassen. Nach dem Erkalten und Abtrennung des Kupfer(I)-oxids löst man dieses in 20 ml

Eisen(III)-sulfat/Schwefelsäure<sup>15)</sup> und titriert mit 0,1 n Kaliumpermanganat. Die erhaltenen Reduktionswerte sind in Tab. 3 zusammengestellt, die Werte unterhalb 20 mg Mesylglucose sind wegen der geringen Kupfer(I)-oxid-Mengen ungenau.

b) Bestimmung der 3-O-Mesyl-D-glucose in den Hydrolysaten: 4 g 3-O-Mesyl-1,2:5,6-diisopropyliden-D-glucose werden in 100 ml

1-, 2- oder 3proz. Schwefelsäure (50proz. Methanol oder Wasser) zum Sieden erhitzt. In Abständen von 5 bzw. 10 Minuten pipettiert man 5 ml ab und neutralisiert diese mit Calciumcarbonat. Der Niederschlag wird abfiltriert und der Filtrückstand gründlich mit Wasser gewaschen. Die vereinigten Filtrate füllt man mit Wasser zu 50 ml auf und entnimmt zur Bestimmung 20 ml Lösung, die gemäß a) behandelt werden. Die Meßergebnisse zeigt Tab. 2. Zur Ermittlung der Abhängigkeit der Ausbeute an Mesylglucose von der Konzentration der Mesyldiisopropylidenglucose (vgl. Tab. 1) wird analog verfahren.

Tabelle 3

Reduktionswerte der 3-O-Mesyl-D-glucose

Mesylglucose mg	Kupfer mg	Mesylglucose mg	Kupfer mg
10,0	8,8	40,0	38,0
16,2	14,9	45,9	41,5
18,9	17,5	50,0	47,1
20,0	20,1	54,0	50,6
21,6	22,4	60,0	55,4
27,0	25,7	67,5	60,4
30,0	29,8	72,1	65,5
35,1	33,0	81,0	73,2
37,8	36,0	90,0	81,3

## Oxydativer Abbau der 3-O-Mesyl-D-glucose zu 2-O-Mesyl-4-O-formyl-D-arabinose

Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen: In 50 ml Wasser, das mit 3 n Schwefelsäure auf pH 1 bzw. 4 angesäuert ist, löst man 5,16 g 3-O-Mesyl-D-glucose (0,02 Mol) und fügt 0,036 Mol bzw. 0,04 Mol Perjodsäure oder Natriummetaperjodat, in 50 ml Wasser gelöst, hinzu. Aus den bei 5° bzw. 15° aufbewahrten Reaktionsgemischen werden in Abständen von 30 Minuten Proben für die papierchromatographische Kontrolle des Abbaus der Mesylglucose und für die maßanalytische Bestimmung (5 ml) des Verbrauchs an Oxydationsmittel entnommen.

Erstere entwickelt man auf Schleicher- und Schüll-Papier 2043bm absteigend mit n-Butanol-Äthanol-Wasser (8:2:2). Zur Sichtbarmachung wird mit Anilinphthalat besprüht. Die  $R_F$ -Werte bei  $21 \pm 1^\circ$  betragen für 3-O-Mesyl-D-glucose 0,37, für 2-O-Mesyl-4-O-formyl-D-arabinose 0,43.

Die 5-ml-Probe wird mit Wasser auf 25 ml verdünnt, mit festem  $\text{NaHCO}_3$  neutralisiert und mit 1 ml 20proz. Natriumjodidlösung versetzt. Je nach vorhandener Perjodatmenge

<sup>15)</sup> C. BERTRAND, Bull. Soc. chim. France **35**, [3], 1285 (1906).

fügt man 20—50 ml 0,1 n Natriumarsenitlösung hinzu und titriert das überschüssige Arsenit mit 0,1 n Jodlösung zurück<sup>16)</sup>. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4  
Oxydativer Abbau von 3-O-Mesyglucose

Molverhältnis Oxydations- mittel: Mesyglucose	Reaktions- dauer*)	pH	Tempe- ratur	Verbrauch an Oxydations- mittel während der Reaktions- dauer
Perjodsäure				
2:1	20 Stdn.	1	5°	66%
2:1	8 Stdn.	4	5°	66%
2:1	8 Stdn.	1	15°	60%
2:1	5 Stdn.	4	15°	60%
Natriummetaperjodat				
1,8:1	9 Stdn.	1	15°	70%
1,8:1	4 Stdn.	4	15°	69%
2:1	10 Stdn.	4	5°	63%
2:1	3 Stdn.	1	15°	63%
2:1	3 Stdn.	4	15°	66%

\*) Die Stundenangaben bedeuten die Zeitdauer, in der die Mesylglucose vollständig zu Mesylformylarabinose abgebaut wird.

### Synthese von D-Ribose aus D-Glucose 3-O-Mesyglucose-1,2:5,6-diisopropyliden-D-glucose

Zu der Lösung von 170 g Diacetonglucose (aus 180 g D-Glucose nach<sup>4)</sup> gewonnen, Ausbeute 65%) in 460 ml Pyridinbasen (VEB Teerdestillation und Chem. Fabrik Erkner) werden bei  $-10^{\circ}$  unter Rühren 73 ml Mesylchlorid hinzuge tropft. Danach rührt man bei gleicher Temperatur weitere 4 Stunden, läßt die tiefrote Suspension in 1 Liter Wasser einfließen und fügt unter Rühren weitere 6 Liter Wasser hinzu. Das rasch zu einer festen Masse erstarrende, ausgeschiedene Öl wird abgetrennt, mit viel Wasser gewaschen und aus 70proz. Methanol umkristallisiert. Nadeln vom Schmp.  $83-84^{\circ}$ . Ausbeute 196 g (88% d. Th.).

### 3-O-Mesyglucose

Man trägt 196 g Mesyldiacetonglucose in 2 Liter siedende, 3proz. wäßrige Schwefelsäure ein und erhitzt das Gemisch 30 Minuten unter Rückfluß. Anschließend wird mit Calciumcarbonat neutralisiert, das Calciumsulfat abgesaugt, das Filtrat mit A-Kohle entfärbt und das Wasser im Vakuum abdestilliert. Den hinterbleibenden Sirup löst man in Methanol, und nach Filtration verdampft man das Lösungsmittel im Vakuum. Das so erhaltene Rohprodukt (Schmp.  $123-128^{\circ}$ ) kann direkt weiter verarbeitet werden. Ausbeute 151 g (90%

<sup>16)</sup> Vgl. E. MÜLLER u. O. FRIEDBERGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2655 (1902).

d. Th.). Reine Mesylglucose läßt sich durch Lösen des Sirups in möglichst wenig Methanol und Versetzen mit dem 8fachen Volumen Benzol in Form von Nadeln vom Schmp. 133 bis 134° gewinnen. Ausbeute 135 g (80% d. Th.).

### D-Ribose-p-toluolsulfonylhydrazon

151 g rohe 3-O-Mesyl-D-glucose werden in 1,2 Liter mit 3n Schwefelsäure auf pH 4 angesäuertem Wasser gelöst. Bei einer Temperatur von 15° trägt man im Laufe von 40 Minuten unter starkem Rühren portionsweise 248 g Natriummetaperjodat ein, worauf bei gleicher Temperatur weitere 4 Stunden intensiv gerührt wird. Danach fügt man zu der gelbgrünen Suspension so lange gesättigte Bariumchloridlösung hinzu, bis die Fällung von Bariumjodat und -perjodat vollständig ist. Darauf wird mit  $\text{NaHCO}_3$  neutralisiert, filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbad auf 60° erwärmt. Unter Rühren und unter Stickstoffatmosphäre läßt man nun langsam so lange n Natronlauge hinzutropfen, bis der pH-Wert 9 überschritten wird (nach Zugabe von 1050—1200 ml Natronlauge). Sodann wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, mit A-Kohle entfärbt und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Man extrahiert den Rückstand 3mal mit Äthanol, engt die alkoholischen Auszüge ein und trennt die nach Kühlung abgeschiedenen anorganischen Salze ab. Der Alkohol wird vollständig abdestilliert und der Rückstand in 750 ml Methanol aufgenommen. Nach Filtration fügt man unter Rühren 75 g p-Toluolsulfonylhydrazid (entsprechend einem Gehalt von 55—60 g Ribose) hinzu und erhitzt 40 Minuten auf dem Wasserbad. Das nach 24 Stunden ausgeschiedene Hydrazon wird abgetrennt, das Filtrat zur Hälfte eingedampft und mit 75 ml Wasser versetzt. Nach Kristallisation filtriert man, engt wieder auf die Hälfte ein und versetzt erneut mit etwas Wasser. Diese Operation wird so lange wiederholt, bis keine Abscheidung mehr eintritt. Die vereinigten Hydrazonfraktionen kristallisiert man aus Methanol-Wasser (5:2) um. Nadeln vom Schmp. 164°. Ausbeute 108 g (60% d. Th.).

### D-Ribose

Die Suspension von 108 g D-Rubose-p-tosylhydrazon in 3,5 Liter Wasser und 3,5 Liter Benzol wird unter Rühren und Stickstoffatmosphäre auf 70° erhitzt. Dann fügt man 12,5 ml konz. Schwefelsäure sowie 125 ml Benzaldehyd hinzu und hält das Reaktionsgemisch unter Rühren so lange bei dieser Temperatur (etwa 2 Stunden), bis das Hydrazon völlig gelöst ist. Darauf trennt man die Phasen, schüttelt die wäßrige Schicht 2mal mit Benzol und 2mal mit Äther aus, neutralisiert die wäßrige Lösung mit Calciumcarbonat und dampft nach Filtration im Vakuum unter Stickstoff ein. Der Rückstand wird in Äthanol aufgenommen, filtriert und nach dem Animpfen mit D-Ribose zur Kristallisation im Kühlschrank aufbewahrt. Die innerhalb 3 Wochen mit Kristallen durchsetzte sirupöse Abscheidung löst man in wenig kaltem Äthanol, filtriert von den unlöslichen Anteilen (vorwiegend D-Arabinose) ab und stellt die Lösung 3—4 Tage in den Kühlschrank. Darauf saugt man die ausgeschiedene Ribose ab, engt das Filtrat im Vakuum über Schwefelsäure weiter ein und sammelt die nach einigen Tagen auskristallisierende Zweitfraktion. Die Ribose wird mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Schmp. 93—95°,  $[\alpha]_D^{20} = -22^\circ$  (Wasser, c = 1). Ausbeute 36 g (70% d. Th., auf eingesetzte D-Glucose bezogen 24% d. Th.).

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$  (150,1) ber.: C 40,00; H 6,66; gef.: C 39,99; H 7,01.

### 3-O-Äthansulfonyl-1,2:5,6-diisopropyliden-D-glucose

In eine Lösung von 40 g Diacetonglucose in 80 ml Pyridinbasen tropft man unter Kühlung und Rühren 20 g Äthansulfonsäurechlorid. Die orangefarbene Lösung wird

8 Tage bei  $-10^{\circ}$  aufbewahrt. In dieser Zeit entsteht eine feste Masse, die man sorgfältig mit Eiswasser verreibt. Die kristalline Äthansulfonyldiacetonglucose wird abgesaugt und mit sehr viel Wasser gewaschen. Farblose Nadeln (70proz. Methanol) vom Schmp.  $84-85^{\circ}$ . Ausbeute 39 g (72% d. Th.).

### 3-O-Äthansulfonyl-D-glucose

Man erhitzt die Suspension von 30 g Äthansulfonyldiacetonglucose in 300 ml heißer 3proz. wäßriger Schwefelsäure unter Rühren 30 Minuten auf dem siedenden Wasserbad. Nach Neutralisation mit Bariumcarbonat wird filtriert, die trübe Lösung mit A-Kohle geklärt und das Filtrat im Vakuum bei  $40^{\circ}$  zum Sirup eingedampft, den man in 50 ml Methanol aufnimmt. Aus der filtrierten methanolischen Lösung fällt man durch Zugabe von 500 ml Benzol die Äthansulfonylglucose als Öl aus, das nach etwa 24 Stunden erstarrt. Prismen (Aceton), Schmp.  $131^{\circ}$ . Ausbeute 12 g (52% d. Th.).

$C_8H_{16}O_8S$  (272,3) ber.: C 35,38; H 5,88; gef.: C 35,43; H 5,66.

### 2-O-Äthansulfonyl-4-O-formyl-D-arabinose

Zu der Lösung von 7,8 g Äthansulfonylglucose in 60 ml mit 3n Schwefelsäure auf pH 4 angesäuertem Wasser fügt man unter Rühren bei  $10^{\circ}$  portionsweise 10 g Natriummeta-perjodat. Das Reaktionsgemisch wird noch 4 Stunden bei der gleichen Temperatur gerührt, der Überschuß an Perjodat und das in Lösung befindliche Jodat mit gesättigter Bariumchloridlösung gefällt und nach Filtration mit  $NaHCO_3$  neutralisiert. Nun gießt man die Lösung in 4,5 Liter Äther, in denen 300 g wasserfreies Natriumsulfat suspendiert sind, und rührt 30 Minuten. Danach wird vom Natriumsulfat dekantiert und der Äther verdampft. Der hinterbleibende farblose Sirup konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Ausbeute 2,8 g (37% d. Th.).

$C_8H_{14}O_8S$  (270,3) ber.: C 35,55; H 5,18; gef.: C 35,33; H 5,31.

### 3-O-p-Toluolsulfonyl-1,2:5,6-diisopropyliden-D-glucose

Die Lösung von 20 g Diacetonglucose und 22 g p-Toluolsulfonsäurechlorid in 60 ml Pyridinbasen wird 12 Stunden bei  $0^{\circ}$  aufbewahrt. Danach gießt man das Reaktionsgemisch in 350 ml Wasser. Die sich aus dem abgeschiedenen Öl innerhalb 1 Stunde bildende feste Masse wird abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Prismen vom Schmp.  $120-121^{\circ}$ . Ausbeute 25 g (80% d. Th.).

### 3-O-p-Toluolsulfonyl-D-glucose

(mit Abänderungen nach<sup>11)</sup>)

In 500 ml siedende 3proz. wäßrige Schwefelsäure trägt man unter Rühren 50 g Tosyl-diacetonglucose ein und erhitzt weitere 30 Minuten. Die gelbliche Lösung wird noch heiß mit Calciumcarbonat neutralisiert, nach dem Erkalten filtriert und mit A-Kohle entfärbt. Den nach dem Abdestillieren des Wassers im Vakuum resultierenden Sirup löst man in Essigester, filtriert und dampft das Lösungsmittel ab. Prismen vom Schmp.  $65-66^{\circ}$ . Ausbeute 22 g (55% d. Th.).

### 2-O-p-Toluolsulfonyl-4-O-formyl-D-arabinose

Man stellt die Lösung von 22 g Tosylglucose (0,06 Mol) in 100 ml Wasser mit 3n Schwefelsäure auf pH 4 ein, fügt im Verlauf von 15 Minuten unter kräftigem Rühren bei

15° 26 g Natriummetaperjodat (0,12 Mol) hinzu und rührt bei dieser Temperatur weitere 4 Stunden. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog der für das Äthansulfonylderivat gegebenen Vorschrift. Der resultierende farblose Sirup ließ sich nicht kristallisieren.

$C_{13}H_{16}O_8S$  (332,3) ber.: C 47,00; H 4,82; gef.: C 47,25; H 5,09.

### Gewinnung von D-Ribose aus 3-O-p-Toluolsulfonyl-D-glucose

20 g Tosylglucose werden entsprechend den Angaben für 3-O-Mesylyl-D-glucose in D-Ribose-p-toluolsulfonylhydrazon überführt. Ausbeute 11 g (56% d. Th.). Daraus resultieren 3,65 g D-Ribose (70% d. Th.), das sind unter Berücksichtigung der optimalen Ausbeuten in den ersten Reaktionsstufen 20% der eingesetzten D-Glucose.

Potsdam, Institut für Organische Chemie der Pädagogischen Hochschule,

Berlin, Abteilung Forschung des VEB Berlin-Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. August 1963.