

74. Helmut Zinner: Darstellung der Tetraacetyl-*al-d*-ribose.

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Jena.]
(Eingegangen am 10. März 1950.)

Durch Acetylieren der *d*-Ribose-mercaptale lassen sich *d*-Ribose-mercaptal-tetraacetate gewinnen. Aus diesen wird durch Abspalten der Mercaptanreste mit Quecksilberchlorid und Wasser die Tetraacetyl-*al-d*-ribose dargestellt.

Die kürzlich beschriebenen Mercaptale¹⁾ der *d*-Ribose werden durch Essigsäureanhydrid und Pyridin oder Natriumacetat mit guter Ausbeute in die *d*-Ribose-mercaptal-tetraacetate übergeführt. Von diesen zeichnen sich die Tetraacetate des Diisopropyl-, Diäthyl- und des Dibenzylmercaptals durch gutes Krystallisationsvermögen aus, während man das *d*-Ribose-dimethylmercaptal-tetraacetat nur unter Schwierigkeiten krystallin erhält. Die Tetraacetate der übrigen bekannten *d*-Ribose-mercaptale¹⁾ konnten bisher nur in sirupöser Form gewonnen werden.

Nach dem Verfahren von M. L. Wolfrom²⁾ lassen sich aus den Ribose-mercaptal-tetraacetaten mit Quecksilberchlorid und Wasser in Gegenwart von Cadmiumcarbonat die Mercaptanreste abspalten, ohne daß die Acetylgruppen angegriffen werden. Durch etwas abgeänderte Versuchsbedingungen wird hier eine bessere Ausbeute erreicht, als Wolfrom bei der Darstellung der übrigen *al*-Pentose-tetraacetate²⁾ angibt.

Die so erhaltene Tetraacetyl-*al-d*-ribose ist das Acetat der nichtcyclischen Aldehydform und unterscheidet sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften (vergl. die Tafel) von der von P. A. Levene und R. St. Tipson³⁾ erhaltenen Tetraacetyl-*d*-ribopyranose und von der Tetraacetyl-*d*-ribofuranose, die von H. Zinner⁴⁾ beschrieben wurde. Damit ist der letzte Typ der drei möglichen Ribose-tetraacetate dargestellt worden, wenn man von der α, β -Isomerie der cyclischen Formen absieht.

Tafel. Eigenschaften der Tetraacetyl-*d*-ribosen.

	Schmp.	
Tetraacetyl- <i>d</i> -ribopyranose ³⁾ . . .	110°	$[\alpha]_D^{25}$: -52.0° in Chloroform; $[\alpha]_D^{20}$: -55.0° in Methanol, keine Mutarotation.
Tetraacetyl- <i>d</i> -ribofuranose ⁴⁾ . . .	82°	$[\alpha]_D^{25}$: -12.6° in Chloroform; $[\alpha]_D^{20}$: -15.4° in Methanol, keine Mutarotation.
Tetraacetyl- <i>al-d</i> -ribose	100°	$[\alpha]_D^{25}$: -38.1° in Chloroform; $[\alpha]_D^{20}$: + 2.9° → + 17.1° in Methanol, Mutarotation.

In reinem Chloroform zeigt die Tetraacetyl-*al-d*-ribose keine Mutarotation. Eine langsame Drehungsänderung nach rechts tritt aber auf, wenn die

¹⁾ H. Zinner, B. 83, 275 [1950].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2188 [1929], 52, 2464 [1930]; M. L. Wolfrom u. M. R. Newlin, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 3619 [1930]; M. L. Wolfrom, M. R. Newlin u. E. E. Stahly, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 4379 [1931].

³⁾ Journ. biol. Chem. 92, 109 [1931].

⁴⁾ B. 83, 153 [1950].

Verbindung in Methanol gelöst ist. Das beruht auch hier, wie Wolfrom²⁾ schon bei anderen *al*-Zucker-acetaten fand, darauf, daß die freie Aldehydgruppe mit dem Alkohol unter Bildung eines Halbacetales reagiert, das dann natürlich einen anderen Drehwert aufweist.

Hrn. Prof. Dr. Fr. Hein und Hrn. Prof. Dr. G. Drefahl sei für das der Arbeit entgegengebrachte Wohlwollen und Interesse herzlichst gedankt.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der *d*-Ribose-mercaptopal-tetraacetate.

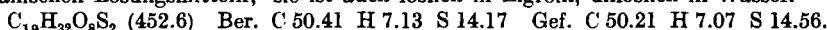
Allgemein wird 1.0 g *d*-Ribose-mercaptopal in 3.0 ccm Pyridin gelöst und mit 4.0 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Die Lösung bleibt 16 Stdn. bei 20° stehen und wird dann unter Röhren in 20 ccm Eiswasser gegossen, wobei ein Sirup ausfällt.

d-Ribose-diisopropylmercaptopal-tetraacetat wird auf diese Weise aus *d*-Ribose-diisopropylmercaptopal gewonnen. Der ausgefallene Sirup erstarrt beim Anreiben sofort zu Krystallen, die abgesaugt und getrocknet werden. Das Rohprodukt (1.5 g) wird aus Methanol umkrystallisiert; Schmp. der reinen Verbindung 102–103°.

$$[\alpha]_D^{25}: +0.72^\circ \times 1.308/0.0503 \times 1.449 = +12.9^\circ \text{ (in Chloroform)},$$

$$[\alpha]_D^{25}: +0.24^\circ \times 1.606/0.0260 \times 0.790 = +18.7^\circ \text{ (in Methanol)}.$$

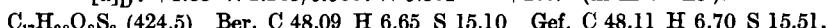
Die Verbindung ist wie alle Ribose-mercaptopal-tetraacetate gut löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; sie ist auch löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.



d-Ribose-diäthylmercaptopal-tetraacetat wird aus *d*-Ribose-diäthylmercaptopal hergestellt. Der ausgefallene Sirup erstarrt nach einigen Minuten. Die Krystalle werden abgesaugt, getrocknet (Ausb. 1.6 g) und aus Methanol + Wasser umkrystallisiert; Schmp. der reinen Verbindung 49.5–50.0°.

$$[\alpha]_D^{25}: +0.99^\circ \times 2.497/0.0678 \times 1.454 = +25.1^\circ \text{ (in Chloroform)},$$

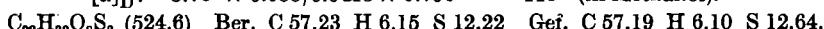
$$[\alpha]_D^{25}: +1.33^\circ \times 1.115/0.0667 \times 0.801 = +27.7^\circ \text{ (in Methanol)}.$$



d-Ribose-dibenzylmercaptopal-tetraacetat ist durch Acetylieren von *d*-Ribose-dibenzylmercaptopal erhältlich. Der Sirup krystallisiert beim öfteren Anreiben im Laufe von einigen Stdn. durch. Das Rohprodukt (1.3 g) wird aus Methanol + Wasser umkrystallisiert; Schmp. der reinen Verbindung 74–75°.

$$[\alpha]_D^{25}: -4.89^\circ \times 1.440/0.0519 \times 1.450 = -93.6^\circ \text{ (in Chloroform)},$$

$$[\alpha]_D^{25}: -3.76^\circ \times 0.988/0.0413 \times 0.796 = -113^\circ \text{ (in Methanol)}.$$



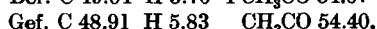
Darstellung der Tetraacetyl-*al*-*d*-ribose.

2.0 g *d*-Ribose-diäthylmercaptopal-tetraacetat werden in einem Zweihalskolben, der mit Rückflußkühler und Rührer versehen ist, in 10 ccm reinem Aceton gelöst und mit 1.2 ccm Wasser versetzt. Unter Röhren werden 4.0 g Cadmiumcarbonat und dann eine Lösung von 4.5 g Quecksilber(II)-chlorid in 7 ccm Aceton hinzugefügt. Das Gemisch wird jetzt 8 Stdn. bei 25° gerührt, dann 20 Min. bei 50° und schließlich 20 Min. bei höherer Temperatur unter Rückfluß. Es ist zweckmäßig, vor dem Erhitzen auf 50° noch 1.0 g Cadmiumcarbonat hinzuzugeben. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und filtriert, wobei man in die Saugflasche etwas Cadmiumcarbonat gibt. Ebenfalls in Ggw. von Cadmiumcarbonat wird das Filtrat i. Vak. bei einer Badtemperatur von 30° eingedampft, die zurückgebliebene feste Masse 2 mal mit je 10 ccm Aceton versetzt und das Aceton jedesmal wieder i. Vak. abdestilliert. Den trockenen, festen Rückstand extrahiert man nun 2 mal mit je 10 ccm reinem, warmem Chloroform, schüttelt die erhaltene Lösung kurz mit wasserfreiem Natriumsulfat + etwas Aktivkohle und dampft die Lösung nach dem

Filtrieren i. Vak. bei 20° ein, wobei eine feste Krystallmasse zurückbleibt. Das Rohprodukt (1.0 g) wird aus wenig reinem Aceton umkrystallisiert; die reine Verbindung (0.68 g) zeigt den Schmp. 100.0°.

$$[\alpha]_D^{20}: -2.25^\circ \times 1.187/0.0484 \times 1.448 = -38.1^\circ \text{ (in Chloroform),}$$

$$[\alpha]_D^{20}: +0.14^\circ \times 1.254/0.0761 \times 0.801 = +2.9^\circ \text{ (in Methanol; Anfangswert) } \rightarrow +17.1^\circ \text{ (nach 24 Stdn.).}$$



75. Richard Kuhn und Hans W. Ruelius: Über die Umsetzung von Diazomethan mit Zwitter-Ionen und anorganischen Salzen.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg,
Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 13. März 1950.)

Die Bildung von Estern und von Betainen aus Aminocarbonsäuren und Aminosulfonsäuren, die Zwitter-Ionen bilden, wurde untersucht. Alkalihalogenide und andere anorganische Salze reagieren in wäßriger Lösung mit gasförmigem Diazomethan vielfach wie die entsprechenden freien Säuren unter gleichzeitiger Bildung der zugehörigen Basen.

Das Ergebnis einer früheren Untersuchung¹⁾ war, daß nur solche Aminocarbonsäuren, die wie Glykokoll, Alanin, Leucin, Phenylalanin, Prolin und Oxyprolin in wäßriger Lösung zu ~ 100% als Zwitter-Ionen vorliegen, mit Diazomethan Trimethyl-betaaine bilden, daß dagegen Aminosäuren wie *o*-, *m*-, *p*-Amino-benzoësäure, α - und β -Pyridin-carbonsäure, Damasceninsäure²⁾ u.a. nur die Methylester bilden. Es blieb jedoch ungeklärt, wieso z.B. Glykokoll sowohl in Wasser¹⁾ wie in feuchtem Äther³⁾ ausschließlich in Betain verwandelt wurde, während Alanin, Leucin u.a., welche nahezu dieselben Säure- und Basen-Disssoziationskonstanten haben⁴⁾, etwa gleiche Mengen an Trimethyl-betain und an Methylester ergaben.

Es hat sich nun herausgestellt, daß doch auch bei der Einwirkung von Diazomethan auf Glykokoll, sowohl in Wasser wie in feuchtem Äther, intermediär Glykokoll-methylester gebildet wird, dessen Menge aber bei langerer Einwirkung des Diazomethans wieder abnimmt, so daß am Ende nur noch Betain zu isolieren ist. Im Versuche der Abbild. 1, bei dem die gebildete Estermenge durch Titration aliquoter Teile mit $n/10$ HCl und Bromphenolblau als Indicator ermittelt wurde, war die maximale Estermenge (35% d.Th.) nach 30 Min. gebildet.

Den Glykokoll-methylester haben wir nach dem Verfahren von S. Gurin und C. F. Segal⁵⁾ in das krystallisierte Helianthat verwandelt und durch

¹⁾ R. Kuhn u. W. Brydówna, B. 70, 1333 [1937].

²⁾ R. Kuhn, I. Hausser u. W. Brydówna, Fortschr. u. Fortschr. 12, 325 [1936].

³⁾ H. Biltz u. H. Paetzold, B. 55, 1066 [1922].

⁴⁾ pK₁: Glykokoll 2.31, Alanin 2.39, Leucin 2.34,

pK₂: " 9.72, " 9.72, " 9.64.

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 58, 2107 [1936].