

Darstellung der 2.3-Isopropyliden-4.5-diacetyl-D-arabinose-mercaptale (XIII)

0.01 Mol eines 2.3-Isopropyliden-D-arabinose-mercaptals wird acetyliert, wie oben für die Darstellung von II beschrieben; auch die Aufarbeitung und Destillation erfolgt ganz analog. Die einzelnen Vertreter zeigt Tab. 5.

Tab. 5. 2.3-Isopropyliden-4.5-diacetyl-D-arabinose-mercaptale

Isopropyliden-di- acetyl-Verb. des	Ausb. in %	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$ in Chloroform	Formel Mol.-Gew.	Analyse C	H
Dimethyl- mercaptals	82	1.4950	+ 61.2° ($c = 1.17$)	$C_{14}H_{24}O_6S_2$ (352.5)	Ber. 47.70 Gef. 47.60	6.86 6.77
Diäthyl- mercaptals	75	1.4901	+ 52.9° ($c = 0.84$)	$C_{16}H_{28}O_6S_2$ (380.5)	Ber. 50.50 Gef. 50.19	7.42 7.45
Di-n-propyl- mercaptals	80	1.4866	+ 63.9° ($c = 1.32$)	$C_{18}H_{32}O_6S_2$ (408.6)	Ber. 52.91 Gef. 53.09	7.89 7.92
Diisopropyl- mercaptals	74	1.4860	+ 82.1° ($c = 1.36$)	$C_{18}H_{32}O_6S_2$ (408.6)	Ber. 52.91 Gef. 53.16	7.89 7.92
Di-n-butyl- mercaptals	78	1.4835	+ 58.3° ($c = 1.61$)	$C_{20}H_{36}O_6S_2$ (436.6)	Ber. 55.02 Gef. 55.08	8.31 7.98

HELMUT ZINNER, HORST NIMZ und HARRY VENNER

Derivate der Zucker-mercaptale, IX¹⁾

DARSTELLUNG DER 3.4.5-TRIACETYL-2-DESOXY-*al*-D-RIBOSE

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock und dem Institut für Mikrobiologie und Experimentelle Therapie Jena der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

(Eingegangen am 23. August 1957)

Mercaptale der 2-Desoxy-D-ribose werden dargestellt und in 3.4.5-Triacetyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptale übergeführt. Daraus wird durch Abspalten von Mercaptan mit Quecksilber(II)-chlorid die 3.4.5-Triacetyl-2-desoxy-*al*-D-ribose gewonnen.

Von den Acetaten der 2-Desoxy-D-ribose ist bisher nur die Triacetyl-2-desoxy-D-ribopyranose bekannt, die R. ALLERTON und W. G. OVEREND²⁾ durch Acetylieren der 2-Desoxy-ribose mit Acetanhydrid und Pyridin erhielten. Hier soll über die Synthese der Triacetyl-2-desoxy-*al*-D-ribose aus den 2-Desoxy-D-ribose-mercaptalen berichtet werden.

Das kristallisierte 2-Desoxy-D-ribose-dibenzylmercaptal³⁾ ist bereits durch Mercapto-lyse der Desoxyribonucleinsäure dargestellt worden⁴⁾. Am besten lassen sich die

¹⁾ VIII. Mittel.: H. ZINNER, G. REMBARZ und H.-P. KLÖCKING, Chem. Ber. **90**, 2688 [1957], vorstehend.

²⁾ J. chem. Soc. [London] **1951**, 1483. ³⁾ P. W. KENT, Nature [London] **166**, 442 [1950].

⁴⁾ Von der 2-Desoxy-L-ribose stellten R. E. DERIAZ, W. G. OVEREND, M. STACEY, E. G. TEECE und L. F. WIGGINS (J. chem. Soc. [London] **1949**, 1879) das sirupöse Diäthylmercaptal und das kristalline Dibenzylmercaptal dar.

Mercaptale der 2-Desoxy-ribose nach dem üblichen Verfahren durch Schütteln des Zuckers mit einem Mercaptan bei Gegenwart von konz. Salzsäure bereiten. Da die gebildeten Mercaptale sehr unterschiedliche Löslichkeiten in Wasser aufweisen, müssen sie nach verschiedenen Verfahren aufgearbeitet werden, was im Versuchsteil beschrieben wird. Außer dem schon bekannten Dibenzylmercaptal erhielten wir auch das Dimethyl-, Diisopropyl- und das Äthylenmercaptal als kristallisierte Verbindungen mit Ausbeuten von etwa 70% d. Th. Diese Mercaptale eignen sich daher am besten für weitere Umsetzungen. Das Diäthyl- und das Di-n-propylmercaptal gewinnt man nach einer Destillation i. Hochvak., das Di-n-butyl- und das Diisobutylmercaptal nach einer von uns kürzlich angegebenen Aufarbeitungsmethode⁵⁾ mit Hilfe eines Ionenaustauschers als reine, farblose, viskose Öle. Die Ausbeuten sind hier z. T. etwas geringer.

Die Mercaptale der 2-Desoxy-ribose können auf die übliche Weise mit Acetanhydrid und Pyridin zu den 3.4.5-Triacetyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptalen acetyliert werden, die zwar nicht kristallisieren, aber nach einer Reinigung durch Hochvakuumdestillation in sehr guter Ausbeute als analysenreine, farblose Öle erhalten werden.

Aus den Triacetyl-desoxy-ribose-mercaptalen gewinnt man durch Abspalten von Mercaptan mit Quecksilber(II)-chlorid und Destillation des Rohproduktes i. Hochvak. die analysenreine 3.4.5-Triacetyl-2-desoxy-*al*-D-ribose als farbloses, bewegliches Öl. Die Verbindung reduziert Fehlingsche Lösung und bildet beim Behandeln mit Dime-don in wäBr. Methanol eine kristallisierte Bis-dimedon-Verbindung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der 2-Desoxy-D-ribose-mercaptale

2.68 g (0.02 Mol) 2-Desoxy-D-ribose werden mit 0.04 Mol⁶⁾ eines Mercaptans und 3 ccm 35-proz. Salzsäure 15 Min. bei Zimmertemp. geschüttelt. Die Ansätze werden dann folgendermaßen aufgearbeitet:

a) Das Dimethyl- und das Äthylenmercaptal werden mit Hilfe eines Anionenaustauschers isoliert, wie bei der Darstellung der entsprechenden Ribose-mercaptale⁷⁾ beschrieben. Nach dem Eindampfen der neutralen wäBr. Lösung i. Vak. kristallisieren die Mercaptale aus; das Dimethylmercaptal gewinnt man nach dem Umkristallisieren aus Äther als Kristallpulver, das Äthylenmercaptal wird durch Umkristallisieren aus Chloroform in Nadeln erhalten.

b) Die Ansätze des Diäthyl-, Di-n-propyl-, Diisopropyl- und des Dibenzylmercaptals werden mit 50 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformschicht wird je einmal mit Wasser, einer Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser durchgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. zu einem Sirup eingedampft. Das Diisopropyl- und das Dibenzylmercaptal kristallisieren, wenn man die sirupösen Rohprodukte je zweimal in Äther aufnimmt und den Äther i. Vak. wieder abdampft. Nach dem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Äther und Petroläther werden sie als reine Kristallpulver gewonnen. Das rohe, sirupöse Diäthylmercaptal wird bei 10^{-4} Torr und 135° Badtemp., das rohe Di-n-propylmercaptal bei 10^{-4} Torr und 150° Badtemp. destilliert.

⁵⁾ H. ZINNER, G. REMBARZ, H.-W. LINKE und G. ULBRICHT, Chem. Ber. **90**, 1761 [1957].

⁶⁾ Für die Darstellung des Äthylenmercaptals werden jedoch nur 0.02 Mol Dithioglykol eingesetzt.

⁷⁾ H. ZINNER, Chem. Ber. **86**, 495 [1953].

c) Das Di-n-butyl- und das Diisobutylmercaptale werden isoliert, wie bei der Darstellung der entsprechenden D-Xylose-mercaptale beschrieben⁵⁾, indem man die Ansätze in Methanol löst und die Lösungen durch eine Säule mit zuvor aktiviertem, unter Methanol stehendem „Wofatit L“ filtriert. Nach dem Eindampfen des Filtrats und Trocknen des zurückbleibenden Sirups über P₂O₅ gewinnt man die Mercaptale analysenrein. Die Eigenschaften und Analysen der einzelnen Mercaptale zeigt Tab. 1.

Tab. 1. 2-Desoxy-D-ribose-mercaptale

Mercaptal	Ausb. in %	Schmp.	$[\alpha]_D^{25}$ in Pyridin	Formel Mol.-Gew.	Analyse C	H
Dimethyl- mercaptal	73	59–60°	+1.5° (c = 2.60)	C ₇ H ₁₆ O ₃ S ₂ (212.3)	Ber. 39.60 Gef. 39.62	7.60 7.63
Diäthyl- mercaptal	48	Sirup	–10.9° (c = 4.73)	C ₉ H ₂₀ O ₃ S ₂ (240.4)	Ber. 44.97 Gef. 45.17	8.39 8.54
Di-n-propyl- mercaptal	69	Sirup	–10.6° (c = 4.45)	C ₁₁ H ₂₄ O ₃ S ₂ (268.4)	Ber. 49.22 Gef. 49.40	9.01 9.44
Diisopropyl- mercaptal	65	58–59°	–41.7° (c = 2.13)	C ₁₁ H ₂₄ O ₃ S ₂ (268.4)	Ber. 49.22 Gef. 49.44	9.01 8.90
Di-n-butyl- mercaptal	72	Sirup	–12.8° (c = 4.97)	C ₁₃ H ₂₈ O ₃ S ₂ (296.5)	Ber. 52.66 Gef. 53.02	9.52 9.56
Diisobutyl- mercaptal	69	Sirup	–17.1° (c = 4.11)	C ₁₃ H ₂₈ O ₃ S ₂ (296.5)	Ber. 52.66 Gef. 52.42	9.52 9.36
Dibenzyl- mercaptal	36	66–70°	3)			
Äthylen- mercaptal	69	97.5°	–38.7° (c = 2.94)	C ₇ H ₁₄ O ₃ S ₂ (210.3)	Ber. 39.98 Gef. 40.24	6.71 6.64

Darstellung der 3.4.5-Triacetyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptale

0.01 Mol eines 2-Desoxy-ribose-mercaptals wird mit 7 ccm Acetanhydrid und 10 ccm Pyridin bei 0° vermischt und dann 16 Stdn. bei etwa 20° aufbewahrt. Dann gibt man 50 ccm

Tab. 2. 3.4.5-Triacetyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptale

Triacetat des	Ausb. in %	Badtemp. der Destill.	$[\alpha]_D^{25}$ in Pyridin	Formel Mol.-Gew.	Analyse C	H
Dimethyl- mercaptals	88	125°	+24.4° (c = 4.01)	C ₁₃ H ₂₂ O ₆ S ₂ (338.4)	Ber. 46.14 Gef. 46.09	6.55 6.70
Diäthyl- mercaptals	76	125°	+10.2° (c = 3.10)	C ₁₅ H ₂₆ O ₆ S ₂ (366.5)	Ber. 49.15 Gef. 49.04	7.15 6.82
Di-n-propyl- mercaptals	86	125°	+10.5° (c = 3.09)	C ₁₇ H ₃₀ O ₆ S ₂ (394.5)	Ber. 51.76 Gef. 51.46	7.67 7.55
Diisopropyl- mercaptals	89	130°	–2.7° (c = 2.94)	C ₁₇ H ₃₀ O ₆ S ₂ (394.5)	Ber. 51.76 Gef. 51.84	7.67 7.71
Di-n-butyl- mercaptals	88	140°	+6.5° (c = 4.09)	C ₁₉ H ₃₄ O ₆ S ₂ (422.6)	Ber. 54.00 Gef. 54.14	8.11 7.97
Diisobutyl- mercaptals	81	140°	–0.9° (c = 3.50)	C ₁₉ H ₃₄ O ₆ S ₂ (422.6)	Ber. 54.00 Gef. 53.69	8.11 8.08
Dibenzyl- mercaptals	85	195°	–81.6° (c = 3.55)	C ₂₅ H ₃₀ O ₆ S ₂ (490.6)	Ber. 61.20 Gef. 60.57	6.16 6.08
Äthylen- mercaptals	80	130°	–3.9° (c = 5.15)	C ₁₃ H ₂₀ O ₆ S ₂ (336.4)	Ber. 46.41 Gef. 46.25	5.99 5.94

Chloroform hinzu, schüttelt mit einer Lösung von Kaliumhydrogensulfat, Natriumhydrogencarbonat und mit Wasser, trocknet die Chloroformschicht über Natriumsulfat und dampft i. Vak. zu einem Sirup ein, der bei 10^{-4} Torr destilliert wird. Man gewinnt farblose Öle; die einzelnen Vertreter zeigt Tab. 2.

3.4.5-Triacetyl-2-desoxy-al-D-ribose

0.02 Mol eines *Triacetyl-D-ribose-mercaptals* werden in 150 ccm Aceton mit 18 g gelbem Quecksilberoxyd, 18 g Quecksilber(II)-chlorid und 5 ccm Wasser 4 Stdn. bei 20° gerührt. Man arbeitet auf, wie für die Darstellung der 5-Trityl-lyxose beschrieben⁸⁾. Das nach dem Verdampfen des Chloroforms zurückbleibende Öl wird bei 10^{-4} Torr und 105° Badtemp. destilliert. Man gewinnt 3.8 g (73% d. Th.) eines farblosen Öls mit $[\alpha]_D^{25}$: $+3.4^\circ$ ($c = 4.57$, in Pyridin).

$C_{11}H_{16}O_7$ (260.2) Ber. C 50.77 H 6.20 Gef. C 50.92 H 6.03

Bis-dimedon-Verbindung: 0.26 g (0.001 Mol) 3.4.5-Triacetyl-2-desoxy-al-D-ribose und 0.28 g (0.002 Mol) Dimedon werden in 20 ccm 50-proz. wäßr. Methanol gelöst und 48 Stdn. bei 20° stengelassen. Man saugt die dabei abgeschiedenen Kristalle ab, fällt aus dem Filtrat die restliche Verbindung durch Zugabe von Wasser aus und kristallisiert das vereinigte Rohprodukt (0.4 g) aus einem Gemisch von Methanol und Wasser um. Ausb. 0.35 g (67% d. Th.), Schmp. $133.5 - 134.5^\circ$, $[\alpha]_D^{25}$: $+25.5^\circ$ ($c = 1.32$, in Pyridin).

$C_{27}H_{38}O_{10}$ (522.6) Ber. C 62.05 H 7.33 Gef. C 61.97 H 7.49

WOLFGANG LANGENBECK, HERMANN MIX und
WERNER TITTELBACH-HELMRICH

Über organische Katalysatoren, XLVIII¹⁾

CHELATKATALYSEN VI²⁾

Aus dem Institut für Katalysforschung Rostock
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

(Eingegangen am 28. August 1957)

L-Histidin-anhydrid beschleunigt die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Kupferionen. Die Kinetik ist dabei eine andere als bei der Katalyse mit freiem Histidin.

Unter Chelatkatalysen verstehen wir nur solche Reaktionen, deren Katalysatoren bereits Chelate sind. Die zahlreichen Fälle, bei denen freie Metallionen mit den Substraten chelatartige Zwischenstoffe bilden, gehören nicht zu unserem Problem. In erster Linie interessiert uns die Aktivierung von Metallionen durch mehrwertige Komplexliganden.

⁸⁾ H. ZINNER, H. BRANDNER und G. REMBARZ, Chem. Ber. **89**, 811 [1956].

¹⁾ XLVII. Mitt.: W. LANGENBECK und R. MAHRWALD, Chem. Ber. **90**, 2423 [1957].

²⁾ V. Mitt.: W. LANGENBECK, S.-B. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, im Druck.