

in der Ermittlung der Tangentensteigung bringt über Gleichung (5) mögliche Fehler in (LiP_{akt}).

Additionsverbindung Lithiumbromid—Piperidin: 7.0 mMol wasserfreies LiBr in 10 ccm absol. Äther wurden in 2 Versuchen mit 14 oder 21 mMol Piperidin in 20 ccm absol. Äther versetzt. Der farblose kristalline Niederschlag wurde unter N_2 -Dusche abgesaugt und mit absol. Äther gewaschen. Wegen des hygroskop. Charakters wurden nichtgewogene Proben in Wasser gelöst. In aliquoten Teilen titrierten wir das Piperidin mit $n/10$ HCl gegen Methylrot sowie das Bromidion mit $n/10$ Silbernitrat potentiometrisch. Auf 1 LiBr enthielt die Additionsverbindung 1.92, 1.95 bzw. 1.98 Piperidin.

HELMUT ZINNER, HORST NIMZ und ECKARD WITTENBURG

Benzoate der 2-Desoxy-D-ribose

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 28. September 1959)

Aus sirupöser 2-Desoxy-D-ribose wird durch Benzoylieren mit Benzoylchlorid und Pyridin bei tiefer Temp. die reine Tribenzoyl-2-desoxy- α -D-ribopyranose gewonnen. Die entsprechende β -Verbindung erhält man bei Verwendung von kristallisierter 2-Desoxy-D-ribose. Die Konstitution der beiden Tribenzoate wird durch eine übersichtliche Synthese aus dem 2-Desoxy-D-ribose-diisopropylmercaptopal bewiesen. Die beiden anomeren Tribenzoate ergeben beim Behandeln mit Acetanhydrid und Bortrifluorid oder Zinkchlorid die 1-Acetyl-3,4-dibenzoyl-2-desoxy- β -D-ribopyranose. Die Darstellung der Tribenzoyl-2-desoxy- α -D-ribofuranose durch Benzoylieren der freien Desoxyribose mit Benzoylchlorid und Pyridin bei hoher Temp. wird beschrieben.

Für die Darstellung von 2-Desoxyribose-Derivaten mit Fünfringstruktur benötigten wir Tribenzoyl-2-desoxy- α -D-ribofuranose. Diese Verbindung hatten wir vor einiger Zeit synthetisiert¹⁾, indem wir die Desoxyribose in ein Mercaptopal überführten, dieses partiell zu einem 5-Benzoyl-mercaptopal benzoylierten, daraus Mercaptan abspalteten und die so erhaltene 5-Benzoyl-desoxyribose zur Tribenzoyl-2-desoxy- α -D-ribofuranose benzoylierten. Diese Synthese ist zwar von Interesse, weil aus ihr die Struktur des Tribenzoates eindeutig hervorgeht, für präparative Zwecke ist sie jedoch zu umständlich. Nachdem die Tetraacetyl-D-ribofuranose^{2,3)} durch Behandeln der Ribose mit Pyridin und Acetanhydrid bei hoher Temperatur und die Tetrabenzoyl-D-ribofuranose⁴⁾ analog mit Benzoylchlorid erhalten worden waren, lag es nahe, auch die Tribenzoyl-2-desoxy-D-ribofuranose auf diese einfache Weise darzustellen. Da bei der Benzoylierung der 2-Desoxyribose in der Hitze ein Gemisch von Furanose- und Pyranose-tribenzoaten zu erwarten war, befaßten wir uns zunächst mit der Synthese, der Strukturaufklärung und den Eigenschaften der Pyranose-tribenzoate.

¹⁾ H. ZINNER und H. NIMZ, Chem. Ber. **91**, 1657 [1958].

²⁾ H. ZINNER, Chem. Ber. **83**, 153 [1950].

³⁾ H. ZINNER, Chem. Ber. **86**, 817 [1953].

⁴⁾ R. K. NESS, H. W. DIEHL und H. G. FLETCHER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 763 [1954].

R. ALLERTON und W. G. OVEREND⁵⁾ erhielten durch Benzoylieren der 2-Desoxy-D-ribose mit Benzoylchlorid in Pyridin eine kristallisierte Tribenzoyl-2-desoxy-D-ribose mit einem Schmp. von 127° und einer spezif. Drehung von -65° in Chloroform. Wir bekamen ebenfalls ein Tribenzoat mit etwa den von R. ALLERTON und W. G. OVEREND angegebenen Eigenschaften, wenn sirupöse 2-Desoxy-D-ribose, in Pyridin gelöst, bei -10° mit Benzoylchlorid versetzt wurde. Dieses Tribenzoat ist jedoch nicht einheitlich, es besteht aus einem Gemisch von α - und β -Pyranose-tribenzoat. Daraus gewinnt man durch mehrfaches fraktioniertes Umkristallisieren aus Äthanol ein Tribenzoat mit einem Schmp. von 149–150° und einer spezif. Drehung von $+48.5^\circ$ in Chloroform. Beim weiteren Umkristallisieren ändern sich die beiden Konstanten nicht mehr. Das Umkristallisieren ist recht verlustreich, man gewinnt die reine Tribenzoyl-2-desoxy- α -D-ribopyranose mit einer Ausbeute von 21 % d. Th. Die Zuordnung zur α -Reihe ergibt sich aus der positiven Drehung.

Wenn man an Stelle der sirupösen Desoxyribose kristallisierte einsetzt und diese bei 0° unter Rühren in ein Gemisch von Pyridin und Benzoylchlorid einträgt, so erhält man nach dem üblichen Aufarbeiten und dreimaligem Umkristallisieren reine Tribenzoyl-2-desoxy- β -D-ribopyranose mit einer Ausbeute von 41 % d. Th. Die Eigenschaften des Tribenzoates sind in Tab. 1 angegeben. Wegen der negativen Drehung ist das Tribenzoat als β -Verbindung anzusehen.

Für die Benzoylierung der 2-Desoxy-D-ribose sind die Reaktionsbedingungen von größter Bedeutung. Wenn man nämlich den kristallisierten Zucker erst in Pyridin auflöst und zu der Lösung dann innerhalb von 10–15 Min. das Benzoylchlorid zugibt, bildet sich ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen der beiden Pyranose-tribenzoate, die sich wegen fast gleicher Löslichkeiten nur schwierig und verlustreich voneinander trennen lassen.

Tab. 1. Eigenschaften der Tribenzoyl-2-desoxy-D-ribosen

	Schmp. °C	spezif. Drehung in Chloroform
Tribenzoyl-2-desoxy- α -D-ribopyranose	149–150	$[\alpha]_D^{25} +48.5^\circ$ ($c = 1.55$)
Tribenzoyl-2-desoxy- β -D-ribopyranose	159–160	$[\alpha]_D^{25} -204.0^\circ$ ($c = 0.86$)
Tribenzoyl-2-desoxy- α -D-ribofuranose ¹⁾	111	$[\alpha]_D^{18} +78.0^\circ$ ($c = 1.52$)
Tribenzoyl-2-desoxy- α -D-ribose ⁶⁾	118–119	$[\alpha]_D^{18} -2.8^\circ$ ($c = 1.44$, in Pyridin)

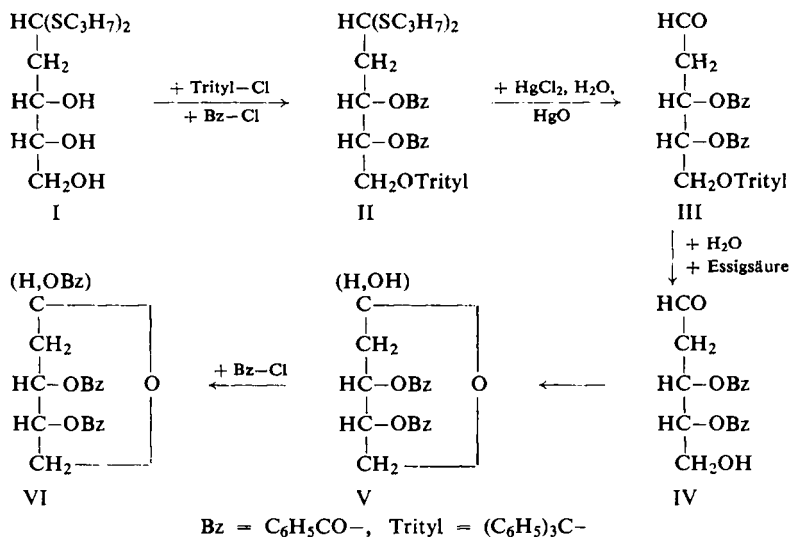
Aus den Benzoylierungsversuchen geht hervor, daß die 2-Desoxy-D-ribose in kristallisierter Form als β -Pyranose vorliegt, die beim Eintragen in Pyridin und Benzoylchlorid größtenteils als Tribenzoat abgefangen wird. Wie aus Tab. 2 zu ersehen ist, findet die Mutarotation und die damit verbundene Umlagerung der 2-Desoxy- β -D-ribopyranose in reinem Pyridin nur langsam statt. Es überrascht daher zunächst, daß bei der langsamen Benzoylierung der gelösten Desoxyribose 30–50 % als α -Pyranose-tribenzoat abgefangen werden. Die Umlagerung muß daher während der Benzoylierungsreaktion schneller verlaufen als in reinem Pyridin. Nähere Untersuchungen haben

⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 1951, 1480.

⁶⁾ H. ZINNER, H. NIMZ und H. VENNER, Chem. Ber. 91, 148 [1958].

ergeben, daß das bei der Benzoylierung entstehende Pyridin-hydrochlorid die Umlagerung katalytisch stark beschleunigt. Wenn man kristallisierte 2-Desoxy-D-ribose in Pyridin löst, das Pyridin-hydrochlorid enthält, wird der Endwert der spezif. Drehung schon nach 12 Min. erreicht.

Die Konstitution der beiden Pyranose-tribenzoate kann durch eine übersichtliche Synthese bewiesen werden: Das 2-Desoxy-D-ribose-diisopropylmercaptal⁷⁾ (I) wird in einer Lösung von Pyridin mit Tritylchlorid und anschließend mit Benzoylchlorid zum kristallinen 5-Trityl-3,4-dibenzoyl-2-desoxy-D-ribose-diisopropylmercaptal (II) umgesetzt. Daraus gewinnt man durch Abspalten von Mercaptan die sirupöse 5-Trityl-3,4-dibenzoyl-2-desoxy-*al*-D-ribose (III), die als kristallisiertes *p*-Nitro-phenylhydrazon charakterisiert wird. Aus der Verbindung III läßt sich der Tritylrest durch



Kochen mit 80-proz. Essigsäure abspalten. Die dabei primär entstandene 3,4-Dibenzoyl-2-desoxy-*al*-D-ribose (IV) geht in die cyclische Halbacetal-Form (V) über. Da nur in 5-Stellung des Zuckers eine freie Hydroxylgruppe vorhanden ist, muß das Halbacetal V in Pyranose-Form vorliegen, wobei α - und β -Verbindung nebeneinander anzunehmen sind. Die 3,4-Dibenzoyl-2-desoxy- α,β -D-ribopyranose (V) wird schließlich zur Tribenzoyl-2-desoxy- α,β -D-ribopyranose (VI) benzoyliert. Durch fraktionierte Kristallisation erhält man daraus die reine β -Verbindung, welche die in Tab. 1 angegebenen Eigenschaften zeigt und mit dem durch Benzoylieren der kristallisierten Desoxyribose erhaltenen Tribenzoat identisch ist. In sehr geringer Menge läßt sich auch die α -Verbindung isolieren, die den gleichen Schmelzpunkt wie das durch Benzoylieren der sirupösen Desoxyribose erhaltene Tribenzoat hat.

Die Tetrabenzoyl-D-ribofuranose ist durch Behandeln mit Acetanhydrid bei Gegenwart von Zinkchlorid⁸⁾ oder Bortrifluorid⁹⁾ in die 1-Acetyl-tribenzoyl-ribofuranose

⁷⁾ H. ZINNER, H. NIMZ und H. VENNER, Chem. Ber. **90**, 2696 [1957].

⁸⁾ R. K. NESS und H. G. FLETCHER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1663 [1954].

⁹⁾ R. K. NESS und H. G. FLETCHER, J. org. Chemistry **22**, 1465 [1957].

übergeführt worden. Nach diesem Verfahren setzten wir die beiden anomeren Tribenzoyl-2-desoxy-D-ribopyranosen um. Sowohl aus der α - als auch aus der β -Verbindung wird mit einer Ausbeute von 21–25% d. Th. reine, kristallisierte 1-Acetyl-3.4-dibenzoyl-2-desoxy- β -D-ribopyranose erhalten, die eine spezif. Drehung von -203.5° in Chloroform zeigt. Aus der Mutterlauge kann die sirupöse, optisch aber nicht ganz einheitliche 1-Acetyl-3.4-dibenzoyl-2-desoxy- α -D-ribopyranose mit einer Drehung von -51.4° in Chloroform isoliert werden. Bei der Acetolyse tritt offenbar am C-Atom 1 des Zuckers zum Teil Racemisierung ein. Die Bildung der gleichen 1-Acetylverbindungen aus dem α - und dem β -Desoxyribose-tribenzoat ist ein weiterer Hinweis dafür, daß in den beiden Tribenzoaten die Desoxyribose in gleicher Ringweite vorliegt.

Durch Umsetzung von kristallisierter 2-Desoxy-D-ribose mit *p*-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin läßt sich die gut kristallisierte Tris-[*p*-nitro-benzoyl]-2-desoxy- β -D-ribopyranose darstellen. Diese Konstitution nehmen wir an, weil die Verbindung unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie das entsprechende Tribenzoat gewonnen wird und eine spezif. Drehung von -190.0° in Pyridin zeigt. Aus der Mutterlauge kann eine amorphe, feste Tris-[*p*-nitro-benzoyl]-2-desoxy- α -D-ribopyranose isoliert werden, die nach dem Umfällen aus Dimethylformamid und Äthanol eine spezif. Drehung von -51.1° in Pyridin zeigt, ab 170° sintert und dann bei $187-190^\circ$ schmilzt. Dieses Derivat der α -Pyranose ist sehr wahrscheinlich noch durch β -Verbindung verunreinigt.

Wie einleitend erwähnt, versuchten wir, die Tribenzoyl-2-desoxy-D-ribofuranose durch Benzoylieren der 2-Desoxyribose in der Hitze zu gewinnen. Um einen Hinweis für das Vorliegen eines Furanose-Anteiles in der gelösten Desoxyribose zu erlangen, befaßten wir uns mit der Mutarotation des Zuckers. Der in Tab. 2 angegebene zeitliche Verlauf der Mutarotation¹⁰⁾ in Pyridin zeigt kein Maximum oder Minimum, woraus auf das Vorliegen von 2-Desoxy-D-ribofuranose im Gleichgewicht geschlossen werden könnte. Bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten¹¹⁾ nach der Formel

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}$$

ergeben sich für $k_1 + k_2$ jedoch völlig inkonstante Werte, wie aus Tab. 2 hervorgeht. Der komplexe Verlauf der Mutarotation beweist, daß mehr als zwei Verbindungen die Gleichgewichtseinstellung bestimmen. Da das Vorliegen der 2-Desoxy-*al*-D-ribose im Gleichgewicht sehr unwahrscheinlich ist, muß neben den beiden Pyranose-Formen auch Furanose vorliegen.

Tab. 2. Mutarotation der 2-Desoxy-D-ribose¹⁰⁾ in Pyridin bei 20°

<i>t</i> (Min.)	0	4	13	71	141	242	1130	1380
$[\alpha]_D^{20}$	-106°	-104°	-102°	-93°	-83°	-76°	-47°	-45°
$(k_1 + k_2) \cdot 10^5$		339	212	137	134	111	92	88

¹⁰⁾ R. E. DERIAZ, W. G. OVEREND, M. STACEY, E. G. TEECE und L. F. WIGGINS, J. chem. Soc. [London] **1949**, 1879.

¹¹⁾ Vgl. die analogen Verhältnisse der D-Ribose. H. BREDERECK, M. KÖTHNIG und E. BERGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 956 [1940].

Bei der 2-Desoxy-D-ribose ändert sich der Endwert der spezif. Drehung in Pyridin und in Wasser stark mit der Temperatur, was aus Tab. 3 zu ersehen ist. Ein Temperaturanstieg um 10° erhöht den Endwert um durchschnittlich 5° . Durch Temperaturerhöhung muß also das Gleichgewicht stark zu Gunsten der nach rechts drehenden Anteile, der α -Pyranose und der α -Furanose, verschoben werden. Aus energetischen Überlegungen ist außerdem zu schließen, daß bei hoher Temperatur besonders die energiereichere Fünfring-Form begünstigt sein muß.

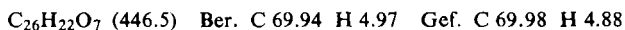
Tab. 3. Endwerte der spezif. Drehung von 2-Desoxy-D-ribose bei verschiedenen Temperaturen

Temp. $^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$[\alpha]_D$ in Wasser $c = 1.38$	-66.3°	-61.6°	-56.7°	-51.5°	-46.4°	-41.7°	-36.3°	-31.2°	-26.5°	-21.8°
$[\alpha]_D$ in Pyridin $c = 1.35$	-44.7°	-41.0°	-35.5°	-30.7°	-26.6°	-22.2°	-18.5°	-15.1°		

Unter Berücksichtigung der aus der Mutarotation gewonnenen Erkenntnisse gelang uns die direkte Darstellung der Tribenzoyl-2-desoxy- α -D-ribofuranose aus dem freien Zucker durch Benzoylieren mit Benzoylchlorid in Pyridin bei 110 bis 117° . Nach dem üblichen Aufarbeiten wird ein brauner Sirup gewonnen, den man in Äthanol löst. Innerhalb einiger Tage kristallisiert zunächst eine erste Fraktion aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren reine Tribenzoyl-2-desoxy- α -D-ribopyranose (2.1 % d. Th.) liefert. Beim weiteren Stehenlassen kristallisiert eine zweite Fraktion. Daraus gewinnt man durch zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol und Wasser reine Tribenzoyl-2-desoxy- α -D-ribofuranose mit einer Ausbeute von 12 % d. Th. Diese ist identisch mit der bekannten Tribenzoyl-desoxy- α -D-ribofuranose, die aus den 2-Desoxy-D-ribose-mercaptalen synthetisiert wurde¹⁾. Die Eigenschaften des Furanose-tribenzoates sind in Tab. 1 angegeben.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Tribenzoyl-2-desoxy- α -D-ribopyranose: Man löst 1.34 g (0.01 Mol) *sirupöse*, frisch aus dem Anilid¹²⁾ dargestellte 2-Desoxy-D-ribose in 12 ccm Pyridin, läßt bei -10° unter Rühren eine Lösung von 7.0 ccm Benzoylchlorid in 12 ccm Pyridin zutropfen, rührt noch 1 Stde. bei -10° , läßt 16 Stdn. bei -4° stehen, gießt in 300 ccm Eiswasser und saugt das ausgefallene, bald kristallisierte Rohprodukt ab. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol erhält man 2.2 g (49 % d. Th.) eines Gemisches aus α - und β -Desoxy-ribose-tribenzoat, das etwa die von R. ALLERTON und W. G. OVEREND⁵⁾ angegebenen Eigenschaften zeigt. Aus dem Gemisch werden durch weiteres Umkristallisieren aus Äthanol unter Verwendung von Aktivkohle 0.93 g (21 % d. Th.) reine α -Verbindung als farblose Nadeln gewonnen. Die Eigenschaften zeigt Tab. 1.



Tribenzoyl-2-desoxy- β -D-ribopyranose: Unter Rühren trägt man in mehreren Anteilen 1.34 g (0.01 Mol) kristallisierte 2-Desoxy-D-ribose in ein auf -10° abgekühltes Gemisch von

¹²⁾ J. C. SOWDEN, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3541 [1954].

24 ccm Pyridin und 7.0 ccm *Benzoylchlorid* ein und verfährt weiter, wie zuvor angegeben. Nach dreimaligem Umkristallisieren des Rohproduktes aus Äthanol gewinnt man 1.82 g (41 % d. Th.) feine Nadelchen mit den in Tab. 1 angegebenen Eigenschaften.

$C_{26}H_{22}O_7$ (446.5) Ber. C 69.94 H 4.97 Gef. C 70.06 H 5.10

1-Acetyl-3,4-dibenzoyl-2-desoxy-β-D-ribosepyranose

a) Zu einer Lösung von 0.45 g (0.001 Mol) α - oder β -Desoxyribosepyranose-tribenzoat in 4 ccm Acetanhydrid gibt man bei 20° eine Lösung von 0.2 g Zinkchlorid in 1 ccm Acetanhydrid, läßt 2 Stdn. stehen, gießt die rotviolette Lösung in 70 ccm Eiswasser, das Natriumhydrogencarbonat enthält, läßt unter gelegentlichem Umrühren mehrere Stdn. stehen, extrahiert dreimal mit je 20 ccm Chloroform, schüttelt die vereinigten Extrakte mit einer Lösung von Natriumhydrogencarbonat sowie mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und engt i. Vak. zu einem Sirup ein. Dieser wird in 10 ccm Äther gelöst, die Lösung mit Aktivkohle geschüttelt, filtriert und wieder i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in 1 ccm Methanol gelöst, mit 0.8 ccm Petroläther (Sdp. 30–50°) versetzt und 2 Tage bei –4° aufbewahrt, wobei Kristalle ausfallen, die man abfiltriert, mit wenig eiskaltem Methanol/Petroläther (1:1) wäscht und noch einmal umkristallisiert. Ausb. 0.08 g (21 % d. Th.), Prismen, Schmp. 102 bis 103°, $[\alpha]_D^{20}$: –203.5° ($c = 0.92$, in Chlf.).

b) 2.23 g (0.005 Mol) α - oder β -Desoxyribosepyranose-tribenzoat werden in 10 ccm Acetanhydrid aufgeschlämmt und mit 1.0 ccm Bortrifluorid-äthylätherat versetzt. Dabei tritt sofortige Auflösung und eine starke Verfärbung ein. Man läßt 5 Min. stehen und arbeitet dann auf, wie unter a) angegeben. Ausb. 0.48 g (25 % d. Th.).

$C_{21}H_{20}O_7$ (384.4) Ber. C 65.61 H 5.25 Gef. C 65.59 H 5.08

Tris-[p-nitro-benzoyl]-2-desoxy-β-D-ribosepyranose: Zu einer Aufschlämmung von 8.5 g *p*-Nitro-benzoylchlorid in 100 ccm Pyridin gibt man unter Rühren bei –10° in mehreren Anteilen 1.34 g kristallisierte 2-Desoxyribose, rührt noch 2 Stdn. bei –10°, läßt 2 Tage bei 0° und 4 Stdn. bei 20° stehen, gibt unter Umschütteln eine gesättigte Lösung von Natriumhydrogencarbonat in Wasser hinzu, bis kein Kohlendioxyd mehr entwickelt wird, und gießt anschließend in 800 ccm Eiswasser. Nach einigen Stdn. wird der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit 70 ccm Äthanol ausgekocht und wiederum filtriert. Das Filtrat wird verworfen, der Rückstand zweimal unter Verwendung von Aktivkohle aus Dimethylformamid umkristallisiert. Ausb. 2.2 g (38 % d. Th.), gelbe Stäbchen, Schmp. 217–218° (Zers.), $[\alpha]_D^{25}$: –190.0° ($c = 0.43$, in Pyridin).

$C_{26}H_{19}N_3O_{13}$ (581.4) Ber. C 53.70 H 3.29 N 7.23 Gef. C 53.74 H 3.28 N 7.15

Strukturbeweis der Tribenzoyl-2-desoxy-D-ribosepyranosen

5-Trityl-3,4-dibenzoyl-2-desoxy-D-ribose-diisopropylmercaptal: Man löst 1.34 g (0.005 Mol) 2-Desoxy-D-ribose-diisopropylmercaptal⁷¹⁾ in 8 ccm Pyridin, gibt 1.39 g (0.005 Mol) Tritylchlorid hinzu, bewahrt 24 Stdn. bei 40° auf, kühlt auf –15° ab, gibt tropfenweise 1.75 ccm (0.015 Mol) Benzoylchlorid hinzu, läßt 24 Stdn. bei 0° stehen und gießt in 600 ccm Eiswasser. Nach einigen Stdn. trennt man die überstehende wäßr. Phase vom ausgefallenen Sirup ab, nimmt diesen in 50 ccm Chloroform auf, wäscht die Lösung mit Kaliumhydrogensulfat- und Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat, dampft i. Vak. zu einem Sirup ein, löst diesen in *n*-Propanol und gibt bis zur beginnenden Trübung Wasser hinzu. Beim Stehenlassen kristallisiert das Rohprodukt aus. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus *n*-Propanol und Wasser erhält man 1.91 g (53 % d. Th.) Nadeln. Schmp. 104°, $[\alpha]_D^{25}$: –37.6° ($c = 3.15$, in Chlf.).

$C_{44}H_{46}O_5S_2$ (719.0) Ber. C 73.50 H 6.45 Gef. C 73.79 H 6.73

5-Trityl-3,4-dibenzoyl-2-desoxy- α -D-ribose: 3.6 g (0.005 Mol) *5-Trityl-3,4-dibenzoyl-2-desoxy-D-ribose-diisopropylmercaptopal* werden mit 5 g *Quecksilber(II)-chlorid*, 5 g gelbem Quecksilberoxyd und 1.5 ccm *Wasser* in 30 ccm *Aceton* 6 Stdn. bei 20° gerührt. Man arbeitet auf, wie für die Darstellung der *5-Trityl-D-lyxose* beschrieben¹³⁾. Das Rohprodukt wird zum Verreiben des letzten Chloroforms in Äther gelöst, die Lösung eingedampft und der zurückbleibende Sirup i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 2.85 g (97% d. Th.), farbloser Sirup, $[\alpha]_D^{25}$: -69.5° ($c = 3.77$, in Chlf.).

$C_{38}H_{32}O_6$ (584.7) Ber. C 78.05 H 5.51 Gef. C 77.84 H 5.76

p-Nitro-phenylhydrazon: 0.58 g vorstehender Verbindung werden mit 0.16 g *p-Nitro-phenylhydrazin* in 15 ccm *Methanol* 60 Min. unter Rückfluß erhitzt. Das beim Abkühlen auskristallisierende Rohprodukt wird dreimal aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.36 g (50% d. Th.), schwach gelbe Nadeln, Schmp. 155–158°, $[\alpha]_D^{25}$: -5.7° ($c = 1.06$, in Chlf.).

$C_{44}H_{37}N_3O_7$ (719.8) Ber. C 73.41 H 5.18 Gef. C 73.26 H 5.05

Tribenzoyl-2-desoxy-D-ribofuranose: 1.17 g (0.002 Mol) *5-Trityl-3,4-dibenzoyl-2-desoxy- α -D-ribose* werden mit 25 ccm 80-proz. *Essigsäure* 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man 15 ccm *Wasser* hinzu und filtriert das ausgeschiedene Triphenylcarbinol (0.45 g, 86% d. Th.) ab. Beim Eindampfen des Filtrats i. Vak. erhält man 0.65 g sirupöse *3,4-Dibenzoyl-2-desoxy-D-ribose*. Man löst diese in 8 ccm *Pyridin*, gibt bei -15° 1.15 ccm *Benzoylchlorid* hinzu, läßt 16 Stdn. bei 0° stehen und arbeitet in der üblichen Weise auf. So erhält man 0.85 g eines gelben Sirups. Dieser wird in 20 ccm Äthanol gelöst und die Lösung mit 5 ccm *Wasser* versetzt. Nach dem Anreiben tritt Kristallisation ein. Die erste Fraktion (0.39 g) liefert nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol und *Wasser* 0.17 g (19% d. Th.) reine *Tribenzoyl-2-desoxy- β -D-ribofuranose* mit den in Tab. 1 angegebenen Eigenschaften. Die zweite Kristallfraktion (0.11 g) besteht aus einem Gemisch von α - und β -Pyranose-tribenzoat, aus dem durch vielfaches Umkristallisieren aus Äthanol und *Wasser* eine geringe Menge der α -Verbindung erhalten werden kann.

Darstellung der Tribenzoyl-2-desoxy- α -D-ribofuranose

2.68 g (0.02 Mol) *2-Desoxy-D-ribose* werden in 25 ccm *Pyridin* gelöst, die Lösung möglichst schnell auf 110° erwärmt und innerhalb von 30–60 Sek. in mehreren Anteilen mit 9.2 ccm *Benzoylchlorid* versetzt. Dann läßt man 3 Min. stehen, kühlt schnell auf 20° ab, gießt in 200 ccm *Wasser*, trennt die wäßr. Phase vom ausgefallenen Sirup ab, nimmt diesen in 45 ccm *Chloroform* auf, wäscht die Lösung mit *Kaliumhydrogensulfat*- und mit *Natriumhydrogencarbonat*-Lösung sowie mit *Wasser*, trocknet über *Natriumsulfat* und dampft i. Vak. ein. Der erhaltene, braune Sirup (8.1 g) wird in 40 ccm Äthanol gelöst, die Lösung mit Aktivkohle behandelt, filtriert und mit 5 ccm *Wasser* versetzt. Aus der Lösung kristallisieren nach dem Anreiben in 1 bis 2 Tagen als erste Fraktion 0.3 g (3.4% d. Th.) rohe *Tribenzoyl- α -pyranose* aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol und *Wasser* 0.19 g (2.1% d. Th.) reine Verbindung mit den in Tab. 1 angegebenen Eigenschaften ergeben. Aus der Mutterlauge der ersten Kristallfraktion kristallisieren in einigen Tagen 1.2 bis 1.3 g rohe *Tribenzoyl-2-desoxy- α -D-ribofuranose* aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol und *Wasser* 1.1 g (12% d. Th.) reine Verbindung mit den in Tab. 1 angegebenen Eigenschaften liefern.

¹³⁾ H. ZINNER, H. BRANDNER und G. REMBARZ, Chem. Ber. 89, 800 [1956].