

Waschwasser wiederum mit Petroläther extrahiert. Aus den vereinigten, mit Natriumsulfat getrockneten Petroläther-Auszügen konnten 85 g 1-Jod-pentin-(4) als blaßgelbe Flüssigkeit, die sich auch durch fraktionierte Destillation nicht völlig von noch vorhandenem 1-Chlor-pentin-(4) befreien ließ, gewonnen werden. Das Rohprodukt spaltet an der Luft langsam, in peroxydhaltigem Äther sofort Jod ab. Der Geruch der Verbindung ist ähnlich dem der entsprechenden Chlor-Verbindung.

1-Cyan-pentin-(4) (VI): Zu einer Lösung von 56.6 g (100% Überschuß) Kaliumcyanid in 224 ccm Wasser wurde innerhalb von 15 Min. eine Lösung von 85 g 1-Jod-pentin-(4) in 284 ccm Aceton gegeben und das Reaktionsgemisch unter kräftigem Rühren 11 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die obere Schicht des Reaktionsgemisches abgetrennt, von Aceton befreit, mit 10 ccm einer 10-proz. Natriumthiosulfat-Lösung versetzt und anschließend mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Äther ausgezogen und aus dem Rückstand der mit Natriumsulfat getrockneten Äther-Lösung i. Vak. das 1-Cyan-pentin-(4) als farblose Flüssigkeit mit einem an Bittermandeln erinnernden Geruch isoliert; Ausb. 24 g, Sdp.<sub>112</sub> 115–117°.

Hexin-(5)-säure (III): 23 g 1-Cyan-pentin-(4) wurden mit Kalilauge unter Stickstoff verseift. Die Verseifung war nach 4 Stdn. beendet. Nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure (1:10) schied sich die Säure ab; sie wurde in Äther aufgenommen, diese Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl i. Vak. fraktioniert destilliert. Ausb. 18 g (65% d.Th.) Hexin-(5)-säure, Sdp.<sub>14</sub> 107–112°, Verseifungsäquiv. ber. 112.1, gef. 113.6. Der Misch-Schmp. des *p*-Brom-phenacylestere dieser Säure mit dem der auf dem oben beschriebenen Weg gewonnenen Säure zeigte keine Erniedrigung (74°, unkor.).

Hexin-(5)-säure-methylester: Aus 11.2 g (0.1 Mol) Hexin-(5)-säure wurden mit 40 ccm (1 Mol) absol. Methanol, das 1 ccm konz. Schwefelsäure enthielt, nach 2 1/2 stdtg. Erhitzen unter Rückfluß 11 g (87.5% d.Th., bez. auf Hexin-(5)-säure) Methylester vom Sdp.<sub>148</sub> 113–114° erhalten. Der Methylester stellt eine klare, leicht bewegliche Flüssigkeit mit unangenehmem, an ranziges Öl erinnerndem Geruch dar.

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (126.2) Ber. C 66.64 H 7.99 O 25.37 Gef. C 66.64 H 8.08 O 25.2

## 128. Zaki el Heweihi: Notiz über die Identifizierung der Aldosen als deren β-Phenyl-äthyl-mercaptale

[Aus der Chemie-Abteilung der Fakultät der Wissenschaft der Universität Alexandriens, Ägypten]

(Eingegangen am 5. April 1953)

Es werden die bisher unbekanntenen β-Phenyl-äthyl-mercaptale der Aldosen und ihre Additionsverbindungen mit Quecksilber(II)-chlorid dargestellt.

Obschon längst bekannt ist, daß die Herstellung der Zucker-mercaptale leicht und in guten Ausbeuten verläuft<sup>1)</sup>, wurden zur Charakterisierung von Aldosen ihre entsprechenden Mercaptale erst in neuerer Zeit empfohlen<sup>2)</sup>. Daß dieses Verfahren erst in neuerer Zeit in Anwendung kam, ist anscheinend auf den äußerst üblen Geruch der meisten Mercaptane zurückzuführen.

Die Bedeutung der Zucker-mercaptale liegt vor allem auf analytischem Gebiet, weil sie in guten Ausbeuten herstellbar, beständig und gut kristallisierbar sind. Außerdem entsteht bei der Umwandlung von reduzierenden Zuckern in deren Mercaptale kein neues

<sup>1)</sup> E. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 673 [1894].

<sup>2)</sup> M. L. Wolfrom, J. Amer. chem. Soc. 53, 4349 [1931]; M. L. Wolfrom, ebenda 67, 500 [1945]; E. Hardegger, E. Schreier u. Z. el Heweihi, Helv. chim. Acta 33, 1159 [1950]; H. Zinner, Chem. Ber. 83, 275 [1950], 84, 780 [1951].

Asymmetrie-Zentrum. Die Zucker-mercaptale, welche keine Mutarotation zeigen, sind demnach charakteristisch für einen einzigen Zucker und nicht für mehrere, wie es bei den Osazonen der Fall ist.

Die vorliegende Untersuchung bezweckte, die Darstellung der Zucker-mercaptale zu vereinfachen, die Ausbeuten zu erhöhen und darüber hinaus unsere Kenntnisse über Zucker-mercaptale zu ergänzen. In diesem Zusammenhange wurden erstmalig die  $\beta$ -Phenyl-äthyl-mercaptale einiger Pentosen und Hexosen hergestellt.

Die Einführung eines dritten Moleküls  $\beta$ -Phenyl-äthyl-mercaptan, unter Bildung eines Thioäthers des Zucker-mercaptals, konnte entweder durch längere Einwirkung von  $\beta$ -Phenyl-äthyl-mercaptan auf Zucker-mercaptale oder durch die Anwendung eines stärker wasserentbindenden Mittels, wie z. B. einer Lösung von Zinkchlorid in konz. Salzsäure, erreicht werden, wie am Beispiel des *d*-Xylose- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-mercaptals gezeigt wird.

Nach den Angaben von E. Fischer<sup>3)</sup> wird die Spaltung der Zucker-mercaptale in Aldose und Mercaptan durch Quecksilber(II)-chlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt. Eigene Untersuchungen<sup>4)</sup> haben jedoch gezeigt, daß die Zucker-mercaptale mit Quecksilber(II)-chlorid in alkoholischer Lösung gut kristallisierte, beständige Additions-Verbindungen von scharfem Schmelzpunkte liefern<sup>5)</sup>, die für analytische Zwecke gegenüber anderen analytisch verwendeten Derivaten der Zucker-mercaptale (z. B. Acetaten, Benzoaten oder Isopropyliden-Verbindungen) offenkundige Vorteile aufweisen, da sie in einer einzigen Operation und in quantitativen Ausbeuten kristallin erhalten werden können. Es können so auch diejenigen Zucker-mercaptale, welche eine geringe Neigung zur Kristallisation aufweisen, leicht und quantitativ als deren gut kristallisierenden Additions-Verbindungen mit Quecksilber(II)-chlorid isoliert werden, was an den Beispielen von *d*-Xylose- und *d*-Lyxose- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-mercaptal, welche nur in öligler Form existieren, gezeigt wurde.

*l*-Arabinose- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-mercaptal zeichnet sich durch seine merkwürdig hohe optische Drehung aus.

#### Beschreibung der Versuche<sup>6)</sup>

Darstellung von  $\beta$ -Phenyl-äthyl-mercaptan: 122 g (1 Mol)  $\beta$ -Phenyl-äthyl-alkohol wurden mit 65 ccm 46-proz. Bromwasserstoffsäure und 76 g (1 Mol) Thioharnstoff versetzt und die Mischung 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten erstarrte die Mischung zu einem fettigen Kristallbrei, welcher auf einer Glasfritte abgesaugt und abgepreßt wurde. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol + Äther, schmolzen die schneeweißen Nadeln konstant bei 186°. Ausb. an rohem  $[\beta$ -Phenyl-äthyl]-thiuronium-bromid 95% der Theorie. Zur Analyse wurde das Präparat 48 Stdn. bei 70°/0.05 Torr getrocknet.

$C_9H_{13}S_2Br$  (260.9) Ber. C 40.38 H 4.98 S 12.26 Gef. C 40.90 H 4.57 S 12.20

<sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 679 [1894].

<sup>4)</sup> E. Hardegger, E. Schreier u. Z. el Hewe ihi, *Helv. chim. Acta* 33, 1163 [1950]; Z. el Hewe ihi, Dissertat. Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich, 1950.

<sup>5)</sup> Vergl. A. Loir, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 36, 1095, der beobachtete, daß Alkyl-sulfide mit Quecksilber(II)-chlorid kristallisierte Additionsverbindungen bilden.

<sup>6)</sup> Alle Schmelzpunkte sind auf dem Kofler-Block bestimmt und korrigiert.

Zur Überführung in  $\beta$ -Phenyl-äthyl-mercaptan<sup>7)</sup> wurden 245 g rohes  $\beta$ -Phenylthiuronium-bromid mit 40 g Natronlauge und 300 ccm Wasser 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die abgekühlte Lösung wurde mit 50 ccm konz. Schwefelsäure in 300 ccm Wasser angesäuert und mit Äther dreimal ausgezogen. Die Äther-Auszüge wurden neutral gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet; der Äther wurde abdestilliert. Beim Fraktionieren des Rückstand-Öles bei gewöhnl. Druck destillierte das reine Mercaptan unzersetzt als farbloses, unangenehm riechendes Öl bei 217–218°. Ausb. an reinem Phenyl-äthyl-mercaptan (d 1.025) 73% d.Th. (ber. auf den eingesetzten  $\beta$ -Phenyl-äthyl-alkohol).

#### Darstellung der Zucker-mercaptale

*l*-Arabinose- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-mercaptal. a) Darstellung in Dioxan mit gasförmigem Chlorwasserstoff: 1 g *l*-Arabinose wurde in 20 ccm Dioxan suspendiert, mit 2 ccm  $\beta$ -Phenyl-äthyl-mercaptan versetzt und in die Suspension so lange Chlorwasserstoff eingeleitet, bis sie sich dunkelviolett färbte. Die Mischung wurde über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen und zur Trockne eingedampft. Der feste Rückstand wurde mit Petroläther mehrmals gewaschen, in Essigester gelöst, Petroläther bis zur Trübung zugefügt und die Lösung abgekühlt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden durch Waschen mit Äther gereinigt. Ausb. 1.4 g (35% d.Th., ber. auf die eingesetzte *l*-Arabinose). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester schmolz das Arabinose-mercaptal konstant bei 188°;  $[\alpha]_D^{25}$ : +253.1° ( $c=0.1$  in Pyridin).

Zur Analyse wurde 48 Stdn. bei 60°/0.05 Torr getrocknet.

$C_{21}H_{28}O_4S_2$  (408.1) Ber. C 61.76 H 6.86 Gef. C 61.26 H 7.28

b) Darstellung mit konz. Salzsäure: 3 g *l*-Arabinose wurden mit 8 ccm konz. Salzsäure und 5 ccm  $\beta$ -Phenyl-äthyl-mercaptan bei Zimmertemperatur in einem Schliffkölbchen geschüttelt. Unter schwacher Erwärmung entstand ein klarer, rosafarbener Sirup, welcher nach 1 stdg. Stehenlassen auf 50 ccm Eiswasser gegossen und nach 2 Stdn. mit Essigester ausgeschüttelt wurde. Der neutral gewaschene Auszug wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, die Lösung eingeengt, mit wenig Petroläther versetzt und bei 0° aufbewahrt. Dabei kristallisierte das *l*-Arabinose- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-mercaptal aus; Ausb. 10% d.Theorie.

Zur Darstellung der Additions-Verbindung mit Quecksilber(II)-chlorid wurde eine heiße Mischung von 0.2 g *l*-Arabinose- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-mercaptal in 10 ccm Äthanol und 0.2 g Quecksilberchlorid in 20 ccm Äthanol stehengelassen; es schieden sich weiße, glänzende Nadeln ab, welche mit heißem Äthanol nachgewaschen und aus Dioxan-Äthanol umkristallisiert wurden. Die Ausbeute war quantitativ. Das analysereine Präparat vom Schmp. 235° (Zers.) wurde 48 Stdn. bei 30°/0.05 Torr getrocknet.

$C_{21}H_{28}O_4S_2 \cdot HgCl_2$  (679.5) Ber. S 9.41 Gef. S 9.30

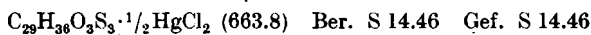
*d*-Xylose- und *d*-Lyxose- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-mercaptal: Da diese Mercaptale keine Neigung zur Kristallisation zeigten, wurden sie als Additions-Verbindungen mit Quecksilber(II)-chlorid isoliert und charakterisiert.

1.5 g (10 mMol) *d*-Xylose bzw. *d*-Lyxose wurden in einer Lösung von 1.5 g frisch geschmolzenem Zinkchlorid in 5 ccm konz. Salzsäure gelöst und mit 2.8 g (20 mMol)  $\beta$ -Phenyl-äthyl-mercaptan versetzt; die Reaktion verlief etwas träge. Das Reaktionsgemisch mußte etwa 10 Stdn. geschüttelt werden; es wurde nach dreitägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur auf 100 g Eiswasser gegossen und mit Essigester ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden neutral gewaschen und getrocknet; das Lösungsmittel wurde abdestilliert.

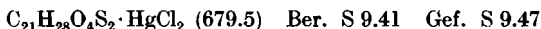
Das zurückbleibende Öl wurde, um Verunreinigungen zu entfernen, mit Äther ausgeschüttelt, in 20 ccm Äthanol gelöst und mit Norit entfärbt. Zum heißen Filtrat wurde eine heiße Lösung von 1 g Quecksilberchlorid in 50 ccm Äthanol gegeben. Nach dem Erkalten der Lösung wurde die in quantitativer Ausbeute gebildete, in glänzenden, farblosen Nadeln kristallisierte Additions-Verbindung abfiltriert, mit heißem Äthanol gewaschen und aus Äthylenglykol bzw. Dioxan-Äthanol umkristallisiert.

<sup>7)</sup> Vergl. J. von Braun, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 1564 [1912].

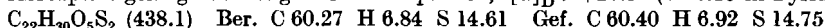
Die Additions-Verbindung des *d*-Xylose-[ $\beta$ -phenyl-äthyl]-mercaptal-thio-[ $\beta$ -phenyl-äthyl]-äthers mit Quecksilber(II)-chlorid schmolz bei 235° (Zers.).



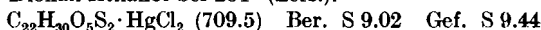
Additionsverbindung des *d*-Lyxose-[ $\beta$ -phenyl-äthyl]-mercaptals: Ein bei 233° (Zers.) schmelzendes Präparat wurde zur Analyse 48 Stdn. bei 40°/0.05 Torr getrocknet.



*d*-Glucose-[ $\beta$ -phenyl-äthyl]-mercaptal: Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgte wie die des *l*-Arabinose-[ $\beta$ -phenyl-äthyl]-mercaptals. 1.8 g *d*-Glucose und 3 ccm  $\beta$ -Phenyl-äthyl-mercaptan wurden 2 Stdn. bei 28° geschüttelt. Die Kristallisation des Mercaptals gelang aus Essigester. Schmp. 148°;  $[\alpha]_D^{25}$ : +27.1° ( $c=0.15$  in Pyridin).

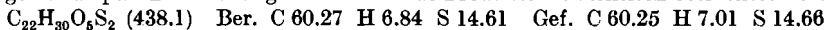


Die Additionsverbindung mit Quecksilber(II)-chlorid schmolz nach dem Umkristallisieren aus Dioxan-Äthanol bei 234° (Zers.).

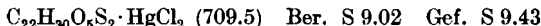


*d*-Mannose-[ $\beta$ -phenyl-äthyl]-mercaptal wurde genau wie die vorstehend beschriebene Verbindung hergestellt; Ausb. 20% d.Theorie. Schmp. nach dem Umkristallisieren aus absol. Äthanol 188°;  $[\alpha]_D^{25}$ : -11.9° ( $c=0.67$  in Pyridin).

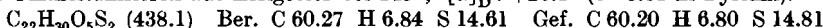
*d*-Mannose-[ $\beta$ -phenyl-äthyl]-mercaptal scheint in dimorphen Formen vom Schmp. 139° (aus Essigester) und 188° (aus Äthanol) aufzutreten. Die höher schmelzende Form ist wenig löslich in heißem Essigester und in kaltem Pyridin. Auf Grund der C,H,S-Bestimmungen und optischen Drehungen können beide Produkte als identisch betrachtet werden.



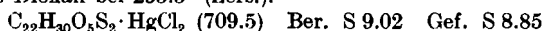
Die Additionsverbindung mit Quecksilber(II)-chlorid schmolz nach dem Umkristallisieren aus Dioxan-Äthanol bei 222°; zur Analyse wurde 48 Stdn. bei 30°/0.05 Torr getrocknet.



*d*-Galaktose-[ $\beta$ -phenyl-äthyl]-mercaptal: Die Herstellung und Aufarbeitung erfolgte wie die des *l*-Arabinose-[ $\beta$ -phenyl-äthyl]-mercaptals. Das Mercaptal schmolz nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 145°;  $[\alpha]_D^{25}$ : +26.1° ( $c=0.61$  in Pyridin).



Die Additionsverbindung mit Quecksilber(II)-chlorid schmolz nach dem Umkristallisieren aus Dioxan bei 235.5° (Zers.).



Zur Überführung in das *d*-Galaktose-[ $\beta$ -phenyl-äthyl]-mercaptal-penta-*p*-nitro-benzoat wurden zu einer auf 0° gekühlten Lösung von 0.1 g *d*-Galaktose-[ $\beta$ -phenyl-äthyl]-mercaptal in 2 ccm Pyridin 0.5 g *p*-Nitro-benzoylchlorid gegeben, über Nacht bei Zimmertemperatur stengelassen, dann auf 100° erwärmt und nach dem Erkalten in 50 ccm Eiswasser gegossen. Der gelbliche Niederschlag wurde abfiltriert, in Chloroform aufgenommen und mit verd. Salzsäure, Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Der Chloroform-Rückstand wurde aus Chloroform + Methanol umkristallisiert. Schmp. 170°; Ausb. 70% d.Theorie.

