

## 118. Helmut Zinner, Heinz Brandner und Gerhard Rembarz: Derivate der Zucker-mercaptale, II. Mitteil.<sup>1)</sup>: Acyl- und Tritylverbindungen der D-Lyxose- und der D-Arabinose-mercaptale

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Rostock]

(Eingegangen am 14. November 1955)

Aus den Mercaptalen der D-Lyxose und der D-Arabinose werden die Tetraacetate, Tetrabenzoate und die Tetrakis-*p*-nitrobenzoate dargestellt. Aus den Tetrabenzoyl-mercaptalen gewinnt man durch Abspalten von Mercaptan die Tetrabenzoyl-*al*-D-lyxose und die Tetrabenzoyl-*al*-D-arabinose. Durch Tritylieren und anschließendes Acetylieren lassen sich die Mercaptale in die gut kristallisierten Trityl-triacetyl-pentose-mercaptale überführen; diese ergeben beim Entacetylieren mit Bariummethylat in Methanol die Trityl-pentose-mercaptale. Die daraus durch Benzoylieren gewonnenen Trityl-tribenzooyl-pentose-mercaptale lassen sich auch aus den Pentose-mercaptalen durch direktes Tritylieren und anschließendes Benzoylieren gewinnen. Durch Abspalten von Mercaptan erhält man aus den Trityl-triacetyl-arabinose-mercaptalen die Trityl-triacetyl-*al*-arabinose, aus den Trityl-lyxose-mercaptalen die Trityl-lyxose. Die Darstellung des Calcium-D-galaktونات wird verbessert.

Von den Mercaptalen der D-Lyxose<sup>2,3,3a)</sup> (I) und der D-Arabinose<sup>3a,4,5)</sup> (I) sind bisher nur einige Vertreter bekannt. Um festzustellen, welche Mercaptale sich zum Identifizieren und Isolieren der beiden Pentosen am besten eignen, und um dann weitere kristallisierte Zuckerderivate synthetisieren zu können, untersuchten wir zunächst die Darstellung der Mercaptale. Dabei zeigte es sich, daß das alte Verfahren von E. Fischer<sup>4)</sup>, wonach der Zucker mit einem Mercaptan und konz. Salzsäure geschüttelt wird, die besten Ergebnisse liefert. Die Dibutyl- und die Dibenzylmercaptale beider Pentosen sowie das Arabinose-di-*n*-propylmercaptal sind in Wasser schwer löslich; sie fallen nach der Reaktion beim Verdünnen mit Wasser als Sirupe aus, die zur Kristallisation gebracht werden können. Das Dimethyl-, Diäthyl-, Diisopropyl- und das Äthylmercaptal der Lyxose lösen sich in Wasser gut; sie werden am besten wie die entsprechenden Ribose-mercaptale<sup>6)</sup> isoliert, indem man das Reaktionsgemisch mit einem Anionenaustauscher (Wofatit L) entsäuert und das neutrale Filtrat eindampft. Das Dimethyl-, Diäthyl-, Diisopropyl- und das Äthylmercaptal der Arabinose sowie das Lyxose-di-*n*-propylmercaptal kristallisieren nach der Reaktion nur zum Teil aus; aus der Mutterlauge gewinnt man mühelos mit Hilfe eines Anionenaustauschers auch das restliche Mercaptal. Das Lyxose-diisopropylmercaptal, das wir für weitere Synthesen

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: H. Zinner u. K.-H. Falk, Chem. Ber. 88, 566 [1955].

<sup>2)</sup> M. L. Wolfrom u. F. B. Moody, J. Amer. chem. Soc. 62, 3465 [1940]; M. L. Wolfrom u. J. V. Karabinos, J. Amer. chem. Soc. 67, 500 [1945].

<sup>3)</sup> E. Hardegger, E. Schreier u. Z. El Heweih, Helv. chim. Acta 33, 1159 [1950].

<sup>3a)</sup> D. L. MacDonald u. C. A. Knight, J. biol. Chemistry 202, 45 [1953].

<sup>4)</sup> E. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 673 [1894].

<sup>5)</sup> S. B. Baker, J. Amer. chem. Soc. 74, 827 [1952].

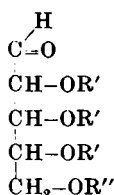
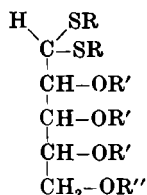
<sup>6)</sup> H. Zinner, Chem. Ber. 86, 495 [1953].

unbedingt benötigten, läßt sich nur durch Reinigen über das Tetraacetat als reine kristallisierte Substanz darstellen.

Die Mercaptalbildung beider Pentosen wird allgemein durch einen Zusatz von wasserfreiem Zinkchlorid erleichtert; die Reaktion verläuft damit schneller, und die Ausbeuten liegen um 5 bis 10% höher. Dieser Zusatz lohnt sich aber nur für größere Ansätze bei den in Wasser schwer löslichen Mercaptalen, da bei der Darstellung der löslichen Mercaptale das Zink nach der Reaktion aus der Lösung mit Hilfe eines Kationenaustauschers entfernt werden muß, der die geringe Mehrausbeute wieder adsorbiert.

Zur Identifizierung und Isolierung der D-Lyxose eignen sich das Di-*n*-propyl- oder das Dibenzylmercaptale am besten, für die D-Arabinose sind hierfür besonders die beiden Dibutylmercaptale zu empfehlen.

Um die Mercaptale weiter zu charakterisieren, acetylierten wir sie mit Acetanhydrid in Pyridin zu den Pentose-mercaptal-tetraacetaten (II), von denen in der Literatur schon einige beschrieben sind<sup>2,3,7</sup>). Nicht alle Mercaptale liefern ein kristallines Acetat. Von der D-Lyxose zeigen die Acetate des Dibenzyl- und des Dimethylmercaptals das beste Kristallisationsvermögen, von der D-Arabinose kristallisiert das Diäthylmercaptale am schnellsten. Diese Verbindungen benutzten wir daher auch bevorzugt zur Darstellung der Tetraacetyl-*al*-pentosen<sup>7</sup>).



- |   |  |
|---|--|
| I: R' = R'' = H   | IV: R' = R'' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO-                                       |
| II: R' = R'' = CH <sub>3</sub> CO-  | VI: R' = R'' = ( <i>p</i> )-O <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO-         |
| III: R' = R'' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO-   | VIII: R' = CH <sub>3</sub> CO-, R'' = (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> C- |
| V: R' = R'' = ( <i>p</i> )-O <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO-                     | XI: R' = H, R'' = (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> C-                     |
| VII: R' = CH <sub>3</sub> CO-, R'' = (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> C-             |  |
| IX: R' = H, R'' = (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> C-                                |  |
| X: R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO-, R'' = (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> C- |  |

Die Mercaptale lassen sich mit Benzoylchlorid in Pyridin bei tiefer Temperatur zu den Pentose-mercaptal-tetrabenzoaten (III) benzylieren. Während wir die Benzoate der Arabinose-mercaptale zum größten Teil in reiner, kristallisierter Form isolieren konnten, war es nicht möglich, auch nur eins der sirupösen Benzoyl-lyxose-mercaptale zum Kristallisieren zu bringen.

Durch Abspalten von Mercaptan versuchten wir, aus den Pentose-mercaptal-tetrabenzoaten die Tetrabenzoyl-*al*-pentosen (IV) zu gewinnen. Dabei stellten wir fest, daß in den Mercaptal-tetrabenzoaten die Mercaptanreste sehr fest gebunden sind, wesentlich fester als in den unsubstituierten Mercaptalen oder in den Mercaptal-tetraacetaten. Die Methode von P. Brigl und H. Mühlshlegel<sup>8</sup>), wonach das Mercaptan durch Destillieren mit hochprozentiger Ameisensäure abgespalten werden soll, versagt hier völlig; das Aus-

<sup>7</sup>) M. L. Wolfrom, D. I. Weisblat, W. H. Zophy u. S. W. Waisbrot, J. Amer. chem. Soc. **63**, 201 [1941].

<sup>8</sup>) Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1551 [1930].

gangsmaterial wird unverändert zurückgewonnen. Besser eignet sich das Verfahren von M. L. Wolfrom<sup>7)</sup>, nach dem man das Mercaptan in einer Lösung von Aceton und Wasser mit Quecksilber(II)-chlorid in Gegenwart von Cadmiumcarbonat, also in neutralem Medium, entfernt. Auf diese Weise stellten wir die kristallisierte Tetrabenzoyl-*al*-*D*-arabinose dar. Die Verbindung reduziert Fehlingsche Lösung und gibt ein *p*-Nitrophenylhydrazon.

Wenn man bei der Mercaptanabspaltung mit Quecksilber(II)-chlorid das Cadmiumcarbonat wegläßt, wird die Lösung durch die während der Reaktion gebildete Chlorwasserstoffsäure sauer. In der sauren Lösung geht jetzt die Abspaltung des Mercaptans sehr schnell. Die sehr fest sitzenden Benzoylgruppen werden dabei nicht angegriffen. So erhielten wir die amorphe Tetrabenzoyl-*al*-*D*-lyxose als reine Substanz.

Da die Tetrabenzoate der Arabinose-mercaptale z. T. schlecht und die der Lyxose-mercaptale überhaupt nicht kristallisieren, untersuchten wir auch die *p*-Nitrobenzoate der Mercaptale (V). Wie vermutet werden die zunächst anfallenden sirupösen Rohprodukte sehr schnell fest und lassen sich nach der üblichen Vorreinigung leicht kristallisieren.

Die Darstellung der Tetrakis-*p*-nitrobenzoyl-*al*-pentosen (VI) aus den Tetrakis-*p*-nitrobenzoyl-pentose-mercaptalen (V) gelang uns bisher noch nicht, da hier die Mercaptanreste noch fester gebunden sind als in den Tetrabenzoyl-pentose-mercaptalen und sich nach den üblichen Methoden nicht ohne Zersetzung des ganzen Moleküls entfernen lassen.

Für die Synthese von Tetraacetaten und Tetrabenzoaten mit definierter Furanose- oder Pyranosestruktur interessierten uns die Tritylverbindungen der Lyxose- und Arabinose-mercaptale. Besonders gut kristallisieren von beiden Zuckern die 5-Trityl-2.3.4-triacetyl-mercaptale (VII). Zu ihrer Darstellung werden die Mercaptale in Pyridin mit Tritylchlorid zu den Tritylpentose-mercaptalen umgesetzt und diese, ohne vorher isoliert zu werden, mit Acetanhydrid zu den Trityl-triacetyl-pentose-mercaptalen acetyliert.

In diesen Verbindungen ist der Tritylrest besonders locker gebunden. Bei den Arabinosederivaten kann man das Mercaptan noch mit Quecksilber(II)-chlorid im neutralen Medium abspalten, ohne daß der Tritylrest angegriffen wird; die so gewonnene amorphe Trityl-triacetyl-*al*-*D*-arabinose (VIII) ist analysenrein. Aber bei den Trityl-triacetyl-lyxose-mercaptalen gelang uns die alleinige Abspaltung des Mercaptans bisher noch nicht.

Von den allgemein sehr schlecht kristallisierenden Trityl-pentose-mercaptalen (IX) wurde das Trityl-*D*-arabinose-diäthylmercaptal schon von N. W. Bristow und B. Lythgoe<sup>9)</sup> aus dem Arabinose-diäthylmercaptal durch direkte Tritylierung mit Tritylchlorid in Pyridin synthetisiert. Auf diesem Wege erhielten wir auch das Trityl-arabinose-äthylmercaptal sowie die Tritylderivate des Lyxose-dibenzyl- und des Lyxose-äthylmercaptals kristallin. Alle anderen Tritylverbindungen dieser Art fallen in sirupöser Form an und sind noch mit Triphenylcarbinol verunreinigt, das sich nicht abtrennen läßt.

<sup>9)</sup> J. chem. Soc. [London] 1949, 2306.

Wesentlich besser kann man die Trityl-pentose-mercaptale (IX) aus den Trityl-triacetyl-pentose-mercaptalen (VII) durch katalytisches Entacetylieren mit Bariummethylat in Methanol darstellen. So bekommt man auch das Trityl-lyxose-diisopropylmercaptal kristallin und einige andere sirupöse Trityl-pentose-mercaptale als analysenreine Substanzen.

Zur näheren Charakterisierung und für Synthesen von Pentose-benzoaten wurden die Trityl-pentose-mercaptale (IX) mit überschüssigem Benzoylchlorid in Pyridin zu den 5-Trityl-2.3.4-tribenzoyl-mercaptalen (X) benzoiliert. Auch die Trityl-mercaptale, die nicht analysenrein darstellbar sind, liefern in guter Ausbeute kristallisierte Tribenzoate. Die der Arabinose kann man sogar in einem Zuge aus den Arabinose-mercaptalen (I) durch Tritylieren und anschließendes Benzoylieren in Pyridin gewinnen.

N. W. Bristow und B. Lythgoe<sup>9)</sup> stellten die 5-Trityl-arabinose aus dem 5-Trityl-arabinose-diäthylmercaptal dar, indem sie dieses mit Quecksilber(II)-chlorid in Gegenwart von Quecksilberoxyd behandeln. Analog bekamen wir aus den 5-Trityl-lyxose-mercaptalen die analysenreine 5-Trityl-lyxose (XI) als farbloses, amorphes Pulver.

Die direkte Synthese der reinen Trityl-lyxose durch Tritylieren der freien Lyxose ist nicht möglich. Das Rohprodukt enthält als Verunreinigungen noch eine Ditrityl-lyxose und Triphenylcarbinol, von denen die Trityl-lyxose wegen ihres fehlenden Kristallisationsvermögens nicht befreit werden kann.

Wir hatten schon öfter erwähnt, daß die Festigkeit, mit der die Mercaptanreste am Zucker gebunden sind, durch die Substituenten an den anderen Kohlenstoffatomen des Zuckers stark beeinflußt wird. Die Festigkeit der Mercaptanreste ist aber auch von der Art des Mercaptans selbst abhängig. Nach unseren bisherigen Erfahrungen sind die voluminösen Isopropyl- und Isobutylmercaptangruppen verhältnismäßig locker gebunden, der zweiwertige Äthylenmercaptanrest sitzt dagegen besonders fest. Daher sind Derivate der Äthylenmercaptale allgemein nicht für die Darstellung von *al*-Pentosederivaten brauchbar. Auch die Darstellung der Trityl-lyxose aus dem Trityl-lyxose-äthylenmercaptal ist nicht möglich.

Die D-Lyxose und die D-Arabinose stellten wir aus Calciumgalaktonat bzw. aus Calciumgluconat nach dem Ruffschens Abbau dar. Wir arbeiteten nach der verbesserten Vorschrift von H. G. Fletcher, H. W. Diehl und C. S. Hudson<sup>10)</sup>, die aus dem Reaktionsgemisch die anorganischen Salze mit Hilfe der Ionenaustauscher „Amberlite IR“ und „Duolite A-4“ entfernten und die Pentosen durch Eindampfen des Filtrates erhielten. Wir benutzten die uns zur Verfügung stehenden Ionenaustauscher „Wofatit F“ und „Wofatit L“, die von der Farbenfabrik Wolfen geliefert werden, mit gleich gutem Erfolg. Die Ausbeuten an reinen Pentosen betragen 45–55% der Theorie.

Das Calciumgluconat ist im Handel erhältlich; das Calciumgalaktonat läßt sich nach den bisher bekannten Verfahren am besten nach H. Kiliiani<sup>11)</sup> durch Elektrolyse einer wäßrigen Lösung von Calciumbromid und Galaktose in Gegenwart von Calciumcarbonat gewinnen. Eine verbesserte Versuchsanordnung ist im Versuchsteil angegeben, bei der mühelos eine Ausbeute von 85% d. Th. an reinem Calciumgalaktonat-mono-hydrat erreicht wird.

<sup>10)</sup> J. Amer. chem. Soc. 72, 4546 [1950].

<sup>11)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 65, 1269 [1932].

## Beschreibung der Versuche

## Die D-Lyxose- und D-Arabinose-mercaptale (I)

$2/_{100}$  Mol (3.0 g) Pentose werden mit  $2/_{100}$  Mol eines Mercaptans<sup>12)</sup> und 3.0 ccm konz. Salzsäure (unter Zusatz<sup>13)</sup> von 0.5 g wasserfreiem Zinkchlorid) 10 Min. geschüttelt, 20 Min. bei Zimmertemp. aufbewahrt und anschließend mit 20 ccm Wasser versetzt. Man arbeitet dann die Ansätze folgendermaßen auf: a) Die in Wasser schwer löslichen und gut kristallisierenden Mercaptale (Lyxose-dibenzylmercaptal, Di-*n*-propyl-, Di-*n*-butyl-, Diisobutyl- und Dibenzylmercaptal der Arabinose) kristallisieren beim Verdünnen mit Wasser sofort aus, sie werden auf einer Glasfritte abgesaugt, mit Wasser gewaschen, i. Vak. über Kaliumhydroxyd möglichst schnell getrocknet und umkristallisiert. b) Bei den schwer löslichen aber schlecht kristallisierenden Mercaptalen (Di-*n*-butyl- und Diisobutylmercaptal der Lyxose) gießt man nach dem Verdünnen mit Wasser die überstehende salzsaure Lösung vom ausgefallenen sirupösen Mercaptal ab und wäscht dieses mit Wasser bis zur neutralen Reaktion; es wird im Vak.-Exsiccator über Kaliumhydroxyd aufbewahrt, bis es durchkristallisiert ist, und dann umkristallisiert. c) Die gut löslichen Mercaptale (Dimethyl-, Diäthyl- und Äthylenmercaptal der Lyxose) gehen beim Verdünnen mit Wasser ganz in Lösung. Daraus werden die Mercaptale durch Entsäuern und Eindampfen der Lösung, wie es schon in der Literatur beschrieben ist<sup>6)</sup>, gewonnen. d) Die mäßig löslichen Mercaptale (Lyxose-di-*n*-propylmercaptal und Dimethyl-, Diäthyl-, Diisopropyl- und Äthylenmercaptal der Arabinose) werden zunächst wie unter a) aufgearbeitet; durch Behandeln der salzsauren Mutterlauge wie unter c) wird die Ausbeute erhöht. e) Das Lyxose-diisopropylmercaptal liefert zunächst, wie unter c) beschrieben, einen Sirup. Daraus wird das reine kristallisierte Mercaptal über das Tetraacetat wie folgt gewonnen: 1.0 g Lyxose-diisopropylmercaptal-tetraacetat (siehe unten) wird in 10 ccm Methanol gelöst, mit 10 ccm  $n/_{100}$  Bariummethylat in Methanol versetzt und 5 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Dann gibt man 1.0 ccm  $n/_{10}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzu, schüttelt mit etwas Bariumcarbonat, filtriert und dampft i. Vak. zu einem dicken Sirup ein, der beim Abkühlen bald kristallisiert. Die über Diphosphorpentoxyd getrockneten Kristalle sind schon analysenrein; beim Umkristallisieren aus Benzol erhält man die Substanz in gut ausgebildeten Nadeln.

Die einzelnen Mercaptale sind in der Tafel I zusammengefaßt.

## Die D-Lyxose- und D-Arabinose-mercaptal-tetraacetate (II)

1.0 g Pentose-mercaptal wird in 3 ccm Pyridin gelöst, mit 4 ccm Acetanhydrid versetzt und 16 Stdn. bei etwa 20° aufbewahrt. Beim Eingießen in 20 ccm Eiswasser fallen einige Acetate gleich kristallin aus; sie werden abgesaugt und über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd getrocknet. Wenn das Acetat als Sirup ausfällt, gießt man die wäbr. Schicht ab und läßt den Sirup in 2-proz. Essigsäure stehen, bis er fest wird. Die Rohprodukte werden durch Umkristallisieren gereinigt.

Die Tetraacetate sind in Wasser und in Petroläther sehr schwer löslich, gut löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die einzelnen Vertreter sind in der Tafel 2 zusammengefaßt.

## Die D-Arabinose-mercaptal-tetrabenzoate (III)

1.0 g eines Mercaptals wird in 6 ccm Pyridin gelöst, auf -10° abgekühlt und unter weiterer Kühlung langsam mit einer Lösung von 3 ccm Benzoylchlorid in 6 ccm Pyridin versetzt, ohne daß die Innentemperatur 0° übersteigt. Dann läßt man noch 16 Stdn. bei 0° stehen und rührt anschließend in 800 ccm Wasser ein, wobei ein Sirup ausfällt. Man ersetzt das überstehende Wasser durch 1-proz. Essigsäure und verreibt nach einigen Tagen den Sirup mit 10 ccm Methanol. Die sich bald ausscheidenden Kristalle werden über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd getrocknet und aus Methanol umkristallisiert.

<sup>12)</sup> Nur bei der Darstellung der Äthylenmercaptale nimmt man  $1/_{100}$  Mol Dithioglykol.

<sup>13)</sup> Nur bei der Darstellung der weiter unten unter a) und b) aufgeführten Mercaptale.

Tafel I. Mercaptale der D-Lyxose und der D-Arabinose

Mercaptal	umkrist. aus	Kristallform	Ausbeute in % d. Th.	Schmp.	spezif. Drehung in Methanol	Formel, Mol.-Gew.	Ber.		(ref.)	
							C	H	C	H
D-Lyxose-dimethylmercaptal	Isobutyl- alkohol	Nadeln	83	103,5°	$[\alpha]_D^{25} : + 4,0^\circ (c = 3,64)$	3)				
D-Lyxose-diäthylmercaptal	Isobutyl- alkohol	Schuppen	90	104°	$[\alpha]_D^{25} : + 20,3^\circ (c = 2,28)$	2)				
D-Lyxose-di-n-propylmercaptal	Benzol und Petroläther	Blättchen	70	101,5°	$[\alpha]_D^{25} : + 19,8^\circ (c = 3,01)$	3a)				
D-Lyxose-diisopropylmercaptal	Benzol	Nadeln	60	79°	$[\alpha]_D^{25} : + 46,9^\circ (c = 3,92)$	$C_{11}H_{24}O_4S_2$ (284,4)	48,45	8,51	48,65	8,27
D-Lyxose-di-n-butylmercaptal	Benzol und Petroläther	Blättchen	82	75,5°	$[\alpha]_D^{25} : + 16,1^\circ (c = 3,30)$	$C_{13}H_{28}O_4S_2$ (312,5)	49,97	9,03	50,19	8,86
D-Lyxose-diisobutylmercaptal	Benzol und Petroläther	Nädelchen	81	72°	$[\alpha]_D^{25} : + 17,6^\circ (c = 3,27)$	$C_{13}H_{28}O_4S_2$ (312,5)	49,97	9,03	50,29	8,99
D-Lyxose-dibenzylmercaptal	Isopropyl- alkohol	Nädelchen	88	104°	$[\alpha]_D^{25} : + 4,8^\circ (c = 3,81)$	3)				
D-Lyxose-äthylmercaptal	Isopropyl- alkohol	Blättchen	80	142°	$[\alpha]_D^{25} : + 17,5^\circ (c = 1,82)$	3)				
D-Arabinose-dimethylmercaptal	Isobutyl- alkohol	Blättchen	73	122,5°	$[\alpha]_D^{25} : - 2,7^\circ (c = 3,29)$	$C_7H_{16}O_4S_2$ (228,3)	36,82	7,06	36,71	7,12
D-Arabinose-diäthylmercaptal	Isobutyl- alkohol	Nadeln	78	126°	$[\alpha]_D^{25} : - 11,0^\circ (c = 3,69)$	4)				
D-Arabinose-di-n-propylmercaptal	Isobutyl- alkohol	Nadeln	81	130°	$[\alpha]_D^{25} : - 10,6^\circ (c = 3,12)$	3a)				
D-Arabinose-diisopropylmercaptal	Isobutyl- alkohol	Nadeln	62	134,5°	$[\alpha]_D^{25} : - 24,4^\circ (c = 2,96)$	$C_{11}H_{24}O_4S_2$ (284,4)	46,45	8,51	46,12	8,70
D-Arabinose-di-n-butylmercaptal	Isobutyl- alkohol	Nadeln	86	113,5°	$[\alpha]_D^{25} : - 11,5^\circ (c = 2,78)$	$C_{13}H_{28}O_4S_2$ (312,5)	49,97	9,03	50,26	9,10
D-Arabinose-diisobutylmercaptal	Isobutyl- alkohol	Nadeln	66	126,5°	$[\alpha]_D^{25} : - 14,8^\circ (c \sim 3,68)$	$C_{13}H_{28}O_4S_2$ (312,5)	49,97	9,03	50,06	9,25
D-Arabinose-dibenzylmercaptal	Methanol	Nadeln	71	149°	$[\alpha]_D^{25} : + 18,6^\circ (c = 3,98 \text{ i. Pyridin})$	5)				
D-Arabinose-äthylmercaptal	Methanol	Prismen	62	154,5°	$[\alpha]_D^{25} : + 11,4^\circ (c = 3,72 \text{ i. Pyridin})$	$C_7H_{16}O_4S_2$ (226,4)	37,15	6,26	37,01	6,26

Tafel 2. D-Lyxose- und D-Arabinose-mercaptal-tetraacetate

Tetraacetat des	umkrist. aus	Kristallform	Ausb. in % d. Th.	Schmp.	spezif. Drehung in Methanol	Formel, Mol.-Gew.	Ber.		
							C	H	O
D-Lyxose- dimethylmercaptals	Methanol u. Wasser	Prismen	94	99°	$[\alpha]_D^{21} + 36.1^\circ$ ( $c = 2.63$ )	3)			
D-Lyxose- diäthylmercaptals	Methanol u. Wasser	Prismen	67	38.5°	$[\alpha]_D^{20} + 50.3^\circ$ ( $c = 3.10$ )	2)			
D-Lyxose- diisopropylmercaptals	Methanol u. Wasser	Nadeln	81	61°	$[\alpha]_D^{22} + 66.5^\circ$ ( $c = 2.38$ )	$C_{19}H_{32}O_8S_2$ (452.6)	50.42	7.13	50.15
D-Lyxose- dibenzylmercaptals	Methanol	Nadeln	94	103.5°	$[\alpha]_D^{22} + 198.0^\circ$ ( $c = 1.80$ )	3)			
D-Arabinose- dimethylmercaptals	Methanol u. Wasser	Nadeln	92	84°	$[\alpha]_D^{23} + 34.1^\circ$ ( $c = 3.27$ )	$C_{19}H_{32}O_8S_2$ (396.5)	45.41	6.10	45.77
D-Arabinose- diäthylmercaptals	Methanol u. Wasser	Nadeln	92	80°	$[\alpha]_D^{20} + 34.9^\circ$ ( $c = 3.49$ )	7)			
D-Arabinose- diisopropylmercaptals	Methanol u. Wasser	Blättchen	91	82°	$[\alpha]_D^{21} + 51.9^\circ$ ( $c = 3.36$ )	$C_{19}H_{32}O_8S_2$ (452.6)	50.42	7.13	50.32
D-Arabinose- äthylmercaptals	Methanol u. Wasser	Prismen	86	100°	$[\alpha]_D^{21} + 35.9^\circ$ ( $c = 3.12$ )	$C_{19}H_{32}O_8S_2$ (394.4)	45.67	5.62	45.32

Tafel 3. D-Arabinose-mercaptal-tetrabenzoate

Tetrabenzoat des	umkrist. aus	Kristallform	Ausb. in % d. Th.	Schmp.	spezif. Drehung in Chloroform	Formel, Mol.-Gew.	Ber.		
							C	H	O
D-Arabinose- diäthylmercaptals	Methanol	Prismen	86	69.5°	$[\alpha]_D^{21} + 54.5^\circ$ ( $c = 4.28$ )	$C_{37}H_{38}O_8S_2$ (673.3)	66.07	5.39	66.22
D-Arabinose- di-n-propylmercaptals	Methanol	Prismen	85	75°	$[\alpha]_D^{21} + 55.0^\circ$ ( $c = 4.67$ )	$C_{39}H_{40}O_8S_2$ (701.3)	66.86	5.75	66.86
D-Arabinose- diisopropylmercaptals	Methanol	Prismen	87	77°	$[\alpha]_D^{21} + 64.5^\circ$ ( $c = 4.27$ )	$C_{39}H_{40}O_8S_2$ (701.3)	66.86	5.75	66.55
D-Arabinose- di-n-butylmercaptals	Methanol	Prismen	81	75°	$[\alpha]_D^{23} + 51.6^\circ$ ( $c = 4.67$ )	$C_{41}H_{44}O_8S_2$ (729.4)	67.58	6.08	67.60
D-Arabinose- diisobutylmercaptals	Methanol	Prismen	85	108°	$[\alpha]_D^{23} + 54.7^\circ$ ( $c = 3.88$ )	$C_{41}H_{44}O_8S_2$ (729.4)	67.58	6.08	67.42
D-Arabinose- äthylmercaptals	Methanol	Prismen	78	109°	$[\alpha]_D^{21} + 55.0^\circ$ ( $c = 4.64$ )	$C_{39}H_{40}O_8S_2$ (643.4)	65.43	4.69	65.27

Die Tetrabenzoate sind unlöslich in Wasser und Benzin, schwer löslich in Alkoholen, gut löslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Die Eigenschaften der einzelnen Vertreter sind in der Tafel 3 zusammengestellt.

#### Die *al*-D-Arabinose- und *al*-D-Lyxose-tetrabenzoate (IV)

a) 3.6 g Arabinose-diisobutylmercaptal-tetrabenzoat, 20 ccm Aceton, 1 ccm Wasser, 5.0 g Quecksilber(II)-chlorid und 5.0 g Cadmiumcarbonat werden bei etwa 20° 6 Tage geschüttelt und anschließend 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann filtriert man von den festen Bestandteilen ab und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand wird dreimal mit je 30 ccm Chloroform extrahiert, die Extrakte mit wäbr. *n* KJ und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der zurückbleibende Sirup wird in einem Gemisch von Äther, Aceton und Petroläther (1:2:3) aufgenommen. Nach mehreren Tagen kristallisieren 0.9 g (32% d. Th.) Substanz in Prismen aus. Schmp. 133–135°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +42.8° (*c* = 3.96, in Chlf.).

$C_{33}H_{26}O_9$  (566.5) Ber. C 69.96 H 4.63 Gef. C 69.68 H 4.63

*p*-Nitrophenylhydrazon: 0.28 g *al*-D-Arabinose-tetrabenzoat werden mit 0.08 g *p*-Nitrophenylhydrazin in 5 ccm Methanol 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das durch Eingießen in 50 ccm Wasser ausgefallene Rohprodukt wird abgesaugt, getrocknet und aus Benzol und Petroläther (1:3) umkristallisiert. Gelbes Kristallpulver, Schmp. 170° (Zers.),  $[\alpha]_D^{25}$ : +47.6° (*c* = 1.28, in Chlf.).

$C_{39}H_{31}O_{10}N_3$  (701.7) Ber. C 66.75 H 4.45 N 5.99 Gef. C 66.41 H 4.67 N 5.78

b) 3.0 g Lyxose-diisobutylmercaptal werden zunächst, wie oben beschrieben, benzyliert. Das rohe, sirupöse Lyxose-mercaptal-tetrabenzoat wird in 50 ccm Chloroform aufgenommen, die Lösung mit 2*n*H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2*n*NaOH und schließlich mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zum Sirup eingengt. Dieser wird mit 150 ccm Aceton, 20 ccm Wasser und 20 g Quecksilber(II)-chlorid 5 Stdn. unter Rühren und Rückfluß gekocht. Den Ansatz arbeitet man dann, wie unter a) beschrieben, auf und reinigt das sirupöse Rohprodukt, indem man es in 25 ccm Äther löst, die Lösung mit Petroläther (Sdp. 30–40°) versetzt, bis eine Trübung entsteht, mit 2 g Aktivkohle schüttelt, filtriert und aus dem Filtrat die Substanz mit Petroläther als Sirup ausfällt. Diese Reinigung wird zweimal wiederholt. Die sirupöse Substanz geht beim Erhitzen auf 50° bei 3 Torr in ein farbloses, amorphes Pulver über. Ausb. 1.4 g (26% d. Th.),  $[\alpha]_D^{25}$ : +10.4° (*c* = 2.82, in Chlf.).

$C_{33}H_{26}O_9$  (566.5) Ber. C 69.96 H 4.63 Gef. C 69.68 H 4.99

#### Die D-Lyxose- und D-Arabinose-mercaptal-tetrakis-*p*-nitrobenzoate (V)

Man löst  $\frac{1}{100}$  Mol eines Pentose-mercaptals in 25 ccm Pyridin, fügt unter Rühren  $\frac{3}{100}$  Mol (= 9.3 g) *p*-Nitrobenzoylchlorid hinzu, läßt 16 Stdn. bei etwa 20° stehen und gießt in 500 ccm Wasser, wobei ein Sirup ausfällt, der bald fest wird. Das Rohprodukt wird abfiltriert, mit Wasser, Methanol und Äther gewaschen und umkristallisiert.

Die Tetrakis-*p*-nitrobenzoate sind alle gut löslich in Aceton, Chloroform, Pyridin, Essigester, löslich in Benzol, schwer löslich in Methanol, Äthanol, Äther und Benzin, unlöslich in Wasser. Die einzelnen Verbindungen sind in Tafel 4 zusammengestellt.

#### Die 5-Trietyl-2.3.4-triacetyl-mercaptale der D-Lyxose und der D-Arabinose (VII)

Man löst  $\frac{1}{300}$  Mol eines Pentose-mercaptals und  $\frac{1}{300}$  Mol (0.93 g) Triethylchlorid in 4.0 ccm Pyridin, läßt 16 Stdn. bei 40° stehen, fügt dann 0.3 g gepulvertes, wasserfreies Natriumacetat hinzu und läßt nochmals 5 Stdn. bei 40° stehen. Nach Zugabe von 3.0 ccm Acetanhydrid wird der Ansatz 16 Stdn. bei ca. 20° aufbewahrt und anschließend in 50 ccm Wasser gegossen. Es fällt ein dicker Sirup aus. Die überstehende wäbr. Schicht wird öfters abgegossen und durch frisches Wasser ersetzt, bis dem Sirup der größte Teil des anhaftenden Pyridins entzogen ist. Der Sirup kristallisiert dann in den meisten Fällen. Die Kristallmasse wird mit wenig Methanol verrieben, abfiltriert, über Schwefel-



Tafel 4. D-Lyxose- und D-Arabinose-mercaptal-tetrakis-p-nitrobenzoate

Tetrakis-nitrobenzoat des	umkrist. aus	Kristallform	Ausb. in % d. Th.	Schmp.	spezif. Drehung in Chloroform	Formel, Mol.-Gew.	Per.			Zief.		
							C	H	N	C	H	N
D-Lyxose-dimethylmercaptals	Benzol	Nadeln	83	169°	$[\alpha]_D^{25} + 6.0^\circ (c = 2.51)$	$C_{38}H_{42}O_{10}N_4S_2$ (824.7)	50.97	3.42	6.79	51.13	3.77	7.00
D-Lyxose-dialthylmercaptals	Benzol	Nadeln	76	131°	$[\alpha]_D^{25} + 11.3^\circ (c = 3.59)$	$C_{37}H_{42}O_{10}N_4S_2$ (852.8)	52.11	3.78	6.57	52.41	4.08	6.65
D-Lyxose-di-n-propylmercaptals	Essigester u. Benzol	Kristallpulver	81	129°	$[\alpha]_D^{25} + 15.2^\circ (c = 3.92)$	$C_{38}H_{48}O_{10}N_4S_2$ (880.8)	53.18	4.12	6.36	52.99	4.31	6.05
D-Lyxose-diisopropylmercaptals	Benzol	Kristallpulver	68	137°	$[\alpha]_D^{25} + 9.2^\circ (c = 2.61)$	$C_{38}H_{48}O_{10}N_4S_2$ (880.8)	53.18	4.12	6.36	53.17	4.31	6.50
D-Lyxose-di-n-butylmercaptals	Essigester u. Benzol	Kristallpulver	90	126°	$[\alpha]_D^{25} + 14.1^\circ (c = 3.62)$	$C_{41}H_{50}O_{10}N_4S_2$ (908.9)	54.18	4.43	6.17	54.20	4.46	6.09
D-Lyxose-diisobutylmercaptals	Essigester u. Benzol	Kristallpulver	76	136°	$[\alpha]_D^{25} + 15.9^\circ (c = 3.78)$	$C_{41}H_{50}O_{10}N_4S_2$ (908.9)	54.18	4.43	6.17	51.26	1.45	6.10
D-Lyxose-dibenzylmercaptals	Essigester u. Benzol	Kristallpulver	78	136°	$[\alpha]_D^{25} + 102.0^\circ (c = 1.75)$	$C_{47}H_{58}O_{10}N_4S_2$ (976.9)	57.78	3.72	5.74	57.69	3.84	6.01
D-Lyxose-diäthylameraptals	Benzol	Prismen	53	213°	$[\alpha]_D^{22} + 21.8^\circ (c = 1.03)$	$C_{38}H_{48}O_{10}N_4S_2$ (822.7)	51.10	3.19	6.81	51.01	3.36	6.54
D-Arabinose-dimethylmercaptals	Fisssig	Kristallpulver	78	189°	$[\alpha]_D^{17} + 39.5^\circ (c = 2.86)$	$C_{35}H_{40}O_{10}N_4S_2$ (824.7)	50.97	3.42	6.79	50.86	3.44	6.86
D-Arabinose-di-n-propylmercaptals	Essigester u. Benzol	Kristallpulver	84	166°	$[\alpha]_D^{17} + 24.5^\circ (c = 1.28)$	$C_{39}H_{48}O_{10}N_4S_2$ (860.8)	53.18	4.12	6.36	53.24	4.15	6.83
D-Arabinose-diisopropylmercaptals	Essigester u. Benzol	Kristallpulver	87	160°	$[\alpha]_D^{20} + 65.5^\circ (c = 3.92)$	$C_{39}H_{48}O_{10}N_4S_2$ (860.8)	53.18	4.12	6.36	53.16	4.16	6.51
D-Arabinose-di-n-butylmercaptals	Essigester u. Benzol	Kristallpulver	75	151°	$[\alpha]_D^{20} + 41.8^\circ (c = 4.56)$	$C_{41}H_{50}O_{10}N_4S_2$ (908.9)	54.18	4.43	6.17	54.04	4.46	6.19
D-Arabinose-diisobutylmercaptals	Essigester u. Benzol	Kristallpulver	79	167°	$[\alpha]_D^{20} + 43.5^\circ (c = 4.08)$	$C_{41}H_{50}O_{10}N_4S_2$ (908.9)	54.18	4.43	6.17	54.02	4.56	5.99
D-Arabinose-dibenzylmercaptals	Fisssig	Kristallpulver	81	105°	$[\alpha]_D^{18} + 37.1^\circ (c = 3.54)$	$C_{47}H_{58}O_{10}N_4S_2$ (976.9)	57.78	3.72	5.74	57.30	4.01	5.68

säure getrocknet und umkristallisiert. Wenn der Sirup nicht kristallisiert (beim Arabinose-diisobutylmercaptal und bei den Lyxose-propylmercaptalen), so nimmt man ihn in 30 ccm Chloroform auf, wäscht mit einer Lösung von Kaliumhydrogensulfat, Natriumhydrogencarbonat und schließlich mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und dampft zu einem dicken Sirup ein, der beim Verreiben mit Methanol bald kristallisiert.

Die Trityl-triacetyl-pentose-mercaptale sind allgemein sehr gut löslich in Pyridin, Chloroform, Aceton, Äther, Benzol, Essigester, löslich in Methanol, Äthanol, schwer löslich in Benzin, unlöslich in Wasser. Das Trityl-triacetyl-lyxose-diisopropylmercaptal kristallisiert in einer labilen Modifikation, die bei 96° schmilzt, und in einer stabilen Modifikation vom Schmp. 131°. Die einzelnen Vertreter sind in der Tafel 5 zusammengefaßt.

#### 5-Trityl-2.3.4-triacetyl-*al*-D-arabinose (VIII)

3.0 g 5-Trityl-2.3.4-triacetyl-arabinose-diisopropylmercaptal, 50 ccm Aceton, 2.5 ccm Wasser, 5.0 g Quecksilber(II)-chlorid und 5.0 g gelbes Quecksilberoxyd werden 5 Stdn. bei 45° gerührt. Die festen Bestandteile werden dann abfiltriert und zweimal mit Aceton nachgewaschen. In die Saugflasche, in der man das Filtrat auffängt, gibt man etwas Quecksilberoxyd. Man dampft die vereinigten Filtrate wieder in Gegenwart von Quecksilberoxyd i. Vak. ein, extrahiert den Rückstand viermal mit je 15 ccm Chloroform, schüttelt die vereinigten Extrakte mit wäßr. *n* KJ und dann mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und dampft i. Vak. zu einem dicken Sirup ein. Dieser wird in 60 ccm Äther gelöst, die Lösung in eine flache Schale gegossen und allmählich mit 60 ccm Petroläther versetzt, dabei scheidet sich die Substanz in fester Form ab. Durch zweimaliges Umfällen aus Benzol und Benzin erhält man die Substanz als farbloses, amorphes Pulver analysenrein. Ausb. 1.5 g (61.5% d. Th.),  $[\alpha]_D^{25}$ : +19.0° (*c* = 3.42 in Chlf.).

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung, ist gut löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Benzin und Wasser.

$C_{30}H_{30}O_8$  (518.3) Ber. C 69.48 H 5.83 Gef. C 69.16 H 6.09

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: 0.4 g Trityl-triacetyl-*al*-D-arabinose und 0.2 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin werden in 10 ccm Methanol 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das beim Eingießen in 60 ccm Wasser ausgefallte Hydrazon wird abfiltriert, getrocknet und dreimal aus Benzol und Benzin umgefällt, wobei jedesmal die erste Fraktion verworfen wird. Ausb. 0.2 g (23% d. Th.), gelbes, amorphes Pulver,  $[\alpha]_D^{25}$ : -57.7° (*c* = 2.20 in Chlf.).

$(C_{36}H_{34}O_{11}N_4$  (698.7) Ber. C 61.88 H 4.91 N 8.02 Gef. C 61.71 H 5.14 N 7.90

#### Die 5-Trityl-D-lyxose- und 5-Trityl-D-arabinose-mercaptale (IX)

a)  $\frac{1}{100}$  Mol eines Pentose-mercaptals und  $\frac{1}{100}$  Mol Tritylchlorid werden in 30 ccm Pyridin gelöst und 24 Stdn. bei 35–40° aufbewahrt. Dann gießt man unter Rühren in 400 ccm Wasser, wobei sich die Substanz als Sirup abscheidet. Dieser wird mehrmals mit frischem Wasser gewaschen und schließlich mit Methanol verrieben. Nach einigen Tagen erstarrt der Sirup zu einer Kristallmasse, die solange im Vak.-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wird, bis sie nicht mehr nach Pyridin riecht. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert.

b) 2.0 g eines Trityl-triacetyl-pentose-mercaptals werden in 35 ccm heißem Methanol gelöst und mit 20 ccm  $n/100$ -Bariummethylat in Methanol versetzt. Man läßt die Lösung 3 Stdn. bei etwa 20° stehen, neutralisiert mit 2.0 ccm wäßr.  $n/10$   $H_2SO_4$ , schüttelt mit etwas Bariumcarbonat und Aktivkohle, filtriert und dampft i. Vak. ein. Der zurückbleibende, farblose Sirup wird 24 Stdn. i. Vak. bei 65° über Diphosphor-pent-oxd getrocknet. Das Trityl-lyxose-dimethylmercaptal wird durch Lösen in 20 ccm heißem Methanol und Einrühren in Wasser in amorpher, fester Form, das Trityl-lyxose-diisopropylmercaptal durch Umkristallisieren aus Benzin (Sdp. 100–110°) kristallin gewonnen.

Tafel 5. 5-Trityl-D-lyxose- und 5-Trityl-D-arabinose-2.3.4-triacetyl-mercaptale

5-Trityl-2.3.4-triacetat des	umkryst. aus	Kristallform	Ausb. in % d. Th	Schmp.	spezif. Drehung in Chloroform	Formel, Mol.-Gew.	Ber.			Gef.		
							C	H	O	C	H	O
D-Lyxose-dimethylmercaptals	Methanol	Prismen	75	136,5°	$[\alpha]_D^{25} : + 2,5^\circ (c = 5,24)$	$C_{32}H_{40}O_7S_2$ (596,7)	64,40	6,08	64,52	6,13	64,52	
D-Lyxose-dialkylmercaptals	Chloroform u. Methanol	Prismen	77	158°	$[\alpha]_D^{25} : + 10,6^\circ (c = 4,73)$	$C_{31}H_{40}O_7S_2$ (624,8)	65,36	6,45	65,58	6,75	65,58	
D-Lyxose-di-n-propylmercaptals	Methanol	Prismen	62	72°	$[\alpha]_D^{25} : + 8,4^\circ (c = 4,67)$	$C_{30}H_{44}O_7S_2$ (652,9)	66,23	6,79	65,89	6,59	65,89	
D-Lyxose-disopropylmercaptals	Methanol	Prismen u. Nadeln	71	96° u. 131°	$[\alpha]_D^{25} : + 18,1^\circ (c = 4,52)$	$C_{30}H_{44}O_7S_2$ (652,8)	66,23	6,79	66,15	6,79	66,15	
D-Lyxose-dibenzylmercaptals	Chloroform u. Methanol	Blättchen	78	124,5°	$[\alpha]_D^{25} : + 85,3^\circ (c = 3,21)$	$C_{34}H_{44}O_7S_2$ (748,9)	70,58	5,92	70,45	6,15	70,45	
D-Lyxose-äthylmercaptals	Methanol	Prismen	76	133,5°	$[\alpha]_D^{25} : + 0,8^\circ (c = 3,40)$	$C_{32}H_{40}O_7S_2$ (596,7)	64,02	5,76	64,92	5,88	64,92	
D-Arabinose-dimethylmercaptals	Methanol	Prismen	79	112°	$[\alpha]_D^{25} : + 30,2^\circ (c = 4,31)$	$C_{32}H_{40}O_7S_2$ (596,7)	64,40	6,08	64,54	6,14	64,54	
D-Arabinose-dialkylmercaptals	Methanol	Prismen	79	100°	$[\alpha]_D^{25} : + 27,4^\circ (c = 3,92)$	$C_{31}H_{40}O_7S_2$ (624,8)	65,36	6,45	65,63	6,35	65,63	
D-Arabinose-di-n-propylmercaptals	Methanol	Prismen	85	83°	$[\alpha]_D^{25} : + 25,7^\circ (c = 3,87)$	$C_{30}H_{44}O_7S_2$ (652,9)	66,23	6,78	66,49	6,89	66,49	
D-Arabinose-disopropylmercaptals	Methanol	Prismen	81	102°	$[\alpha]_D^{25} : + 35,9^\circ (c = 4,40)$	$C_{30}H_{44}O_7S_2$ (652,8)	66,23	6,79	66,35	6,98	66,35	
D-Arabinose-disobutylmercaptals	Methanol	Prismen	71	82°	$[\alpha]_D^{24} : + 20,6^\circ (c = 6,57)$	$C_{30}H_{44}O_7S_2$ (652,8)	67,37	7,00	67,37	6,87	67,37	
D-Arabinose-äthylmercaptals	Chloroform u. Methanol	Prismen	86	176°	$[\alpha]_D^{25} : + 32,2^\circ (c = 4,63)$	$C_{32}H_{40}O_7S_2$ (591,7)	64,62	5,76	64,78	5,73	64,78	

Tafel 6. 5-Trityl-D-lyxose- und 5-Trityl-D-arabinose-mercaptale

5-Trityl-Verb. der	umkrist. aus	Kristallform	Ausb. in % d. Th.	Schmp.	spezif. Drehung	Formel, Mol.-Gew.	Ber.			Get.
							G	H	C	
D-Lyxose-dimethylmercaptals	—	amorph. Pulver	91	—	$[\alpha]_D^{25} : -3.4^\circ (c = 3.42 \text{ i. Meth.})$	$C_{44}H_{90}O_5S_2 (470.6)$	68.36	6.43	66.21	6.50
D-Lyxose-diisopropylmercaptals	Benzin	Nadeln	96	97°	$[\alpha]_D^{25} : +12.1^\circ (c = 4.67 \text{ i. Meth.})$	$C_{50}H_{98}O_5S_2 (526.7)$	68.40	7.27	68.70	7.10
D-Lyxose-dibenzylmercaptals	Methanol	Nadeln	81	128°	$[\alpha]_D^{25} : -0.1^\circ (c = 2.51 \text{ i. Meth.})$	$C_{38}H_{68}O_5S_2 (622.8)$	73.28	6.15	73.53	6.26
D-Lyxose-äthylmercaptals	Isopropylalkohol	Prismen	84	139°	$[\alpha]_D^{25} : +11.2^\circ (c = 2.28 \text{ i. Meth.})$	$C_{34}H_{66}O_5S_2 (468.6)$	66.64	6.02	66.73	6.08
D-Arabinose-dimethylmercaptals	—	Sirup	93	—	$[\alpha]_D^{25} : -33.6^\circ (c = 2.32 \text{ i. Chlf.})$	$C_{44}H_{90}O_5S_2 (470.6)$	66.36	6.43	66.63	6.45
D-Arabinose-diisopropylmercaptals	—	Sirup	95	—	$[\alpha]_D^{25} : -22.6^\circ (c = 4.78 \text{ i. Chlf.})$	$C_{50}H_{98}O_5S_2 (526.7)$	68.40	7.27	68.25	7.39
D-Arabinose-di- $\alpha$ -propylmercaptals	—	Sirup	97	—	$[\alpha]_D^{25} : -44.0^\circ (c = 5.20 \text{ i. Chlf.})$	$C_{50}H_{98}O_5S_2 (526.7)$	68.40	7.27	68.12	7.22
D-Arabinose-äthylmercaptals	Methanol	Nadeln	84	130°	$[\alpha]_D^{25} : +25.5^\circ (c = 7.21 \text{ i. Pyridin})$	$C_{34}H_{66}O_5S_2 \cdot CH_2OH (500.6)$	64.54	6.14	64.84	6.03

Die Verbindungen sind allgemein schwer löslich in Benzin, unlöslich in Wasser, gut löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die einzelnen Vertreter sind in der Tafel 6 zusammengestellt.

Die 5-Trityl-2.3.4-tribenzoylmercaptale der D-Lyxose und der D-Arabinose (X)<sup>14)</sup>

a) 1.0 g eines Trityl-pentose-mercaptals wird in 5 ccm Pyridin gelöst, bei einer Temp. von  $-15^\circ$  langsam mit einer Mischung von 1 ccm Benzoylchlorid und 6 ccm Pyridin versetzt und 16 Stdn. bei  $0^\circ$  aufbewahrt. Dann gießt man in 20 ccm Eiswasser und erneuert das überstehende Wasser, bis kein Geruch nach Pyridin mehr wahrnehmbar ist, nimmt den ausgefallenen Sirup in Methanol auf und läßt das Lösungsmittel bei Zimmertemp. langsam verdunsten, wobei sich das Rohprodukt kristallin abscheidet. Durch Umkristallisieren erhält man analysenreine Substanzen.

b)  $\frac{1}{200}$  Mol eines Pentose-mercaptals und  $\frac{1}{200}$  Mol Tritylchlorid werden in 10 ccm Pyridin gelöst und 20 Stdn. auf etwa  $35^\circ$  gehalten. Dann gibt man 0.5 g wasserfreies Natriumacetat hinzu, läßt 4 Stdn. bei  $35^\circ$  stehen, kühlt auf  $-15^\circ$  ab, tropft langsam ein abgekühltes Gemisch von 3.0 ccm Benzoylchlorid und 6 ccm Pyridin hinzu, läßt 20 Stdn. bei  $0^\circ$  stehen, rührt das Reaktionsgemisch in Wasser ein und arbeitet wie unter a) auf.

Die Verbindungen sind unlöslich in Wasser und Benzin, schwer löslich in Alkoholen, gut löslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Die einzelnen Vertreter sind in der Tafel 7 zusammengestellt.

5-Trityl-D-lyxose (XI)

4.0g 5-Trityl-D-lyxose-dibenzylmercaptal, 6.0 g gelbes Quecksilberoxyd, 6.0 g Quecksilber(II)-chlorid, 60 ccm Aceton und 3.5 ccm Wasser werden 3 Stdn. bei  $30^\circ$  und 2 Stdn. bei  $40^\circ$  gerührt. Dann filtriert man, wäscht mit Aceton nach und engt die Filtrate in Gegenwart von Quecksilberoxyd ein. Den zurückbleibenden Sirup extrahiert

<sup>14)</sup> Die 5-Trityl-2.3.4-tribenzoyl-D-arabinose-mercaptale wurden von Hrn. Karl Wessely bearbeitet.

Tafel 7. 5-Trityl-D-lyxose- und 5-Trityl-D-arabinose-2.3.4-tribenzoyl-mercaptale

5-Trityl-2.3.4-tribenzoyl-mercaptale	umkrist. aus	Kristallform	Ausb. in % d. Th.	Schmp.	spezif. Drehung in Chloroform	Formel, Mol.-Gew.	Ber.			Gef.		
							C	H	C	C	H	C
D-Lyxose- -dimethylmercaptals	Methanol	Nadeln	81	77°	$[\alpha]_D^{25} : - 5.0^\circ (c = 3.13)$	$C_{47}H_{48}O_7S_2$ (782.9)	72.10	5.41	72.44	5.61	72.44	5.61
D-Lyxose- -diäthylmercaptals	Äthanol	Prismen	80	100°	$[\alpha]_D^{25} : + 4.5^\circ (c = 3.45)$	$C_{49}H_{50}O_7S_2$ (811.0)	72.57	5.72	72.58	5.67	72.58	5.67
D-Lyxose- -di-n-propylmercaptals	Methanol	Nadeln	78	103°	$[\alpha]_D^{25} : - 3.9^\circ (c = 2.39)$	$C_{51}H_{52}O_7S_2$ (839.0)	73.01	6.01	73.12	6.00	73.12	6.00
D-Lyxose- -diisopropylmercaptals	Methanol	Prismen	77	123°	$[\alpha]_D^{25} : + 3.5^\circ (c = 2.38)$	$C_{51}H_{50}O_7S_2$ (839.0)	73.01	6.01	73.06	6.00	73.06	6.00
D-Lyxose- -äthylmercaptals	Aceton u. Methanol	Nadeln	81	144°	$[\alpha]_D^{25} : + 15.5^\circ (c = 4.40)$	$C_{47}H_{46}O_7S_2$ (780.9)	72.28	5.16	72.66	5.38	72.66	5.38
D-Arabinose- -diäthylmercaptals	Chloroform u. Äthanol	Nadelchen	66	115°	$[\alpha]_D^{25} : + 34.6^\circ (c = 2.43)$	$C_{49}H_{48}O_7S_2$ (811.0)	72.57	5.72	72.21	5.61	72.21	5.61
D-Arabinose- -di-n-propylmercaptals	Chloroform u. Methanol	Prismen	69	103.5°	$[\alpha]_D^{25} : + 27.1^\circ (c = 5.21)$	$C_{51}H_{50}O_7S_2$ (839.0)	73.01	6.01	72.72	5.95	72.72	5.95
D-Arabinose- -diisopropylmercaptals	Chloroform u. Methanol	Kristallpulv.	57	136°	$[\alpha]_D^{25} : + 31.9^\circ (c = 3.62)$	$C_{51}H_{48}O_7S_2$ (839.0)	73.01	6.01	73.29	6.29	73.29	6.29
D-Arabinose- -diisobutylmercaptals	Chloroform u. Methanol	Prismen	58	103°	$[\alpha]_D^{25} : + 29.3^\circ (c = 3.46)$	$C_{53}H_{50}O_7S_2$ (867.1)	73.40	6.13	73.27	5.99	73.27	5.99
D-Arabinose- -äthylmercaptals	Benzol u. Benzin	Prismen	66	169°	$[\alpha]_D^{25} : + 42.9^\circ (c = 1.93)$	$C_{49}H_{46}O_7S_2$ (780.9)	72.28	5.16	72.33	5.34	72.33	5.34

man dreimal mit je 30 ccm Chloroform, wäscht die Extrakte mit *n* KJ und mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und destilliert i. Vak. das Chloroform ab. Das dabei als amorphes Pulver anfallende Rohprodukt wird durch Umfällen aus Äther und Petroläther gereinigt, wie es bei der Reinigung des *al*-Lyxose-tetrabenzoates beschrieben ist. Amorphes Pulver, Ausb. 1.3 g (51% d. Th.),  $[\alpha]_D^{25}$ : +10.1° (nach 5 Min.) → +7.9° (nach 120 Min.) (*c* = 3.10 in Chf.). Die Verbindung reduziert Fehlingsche Lösung, ist sehr gut löslich in Methanol, Äthanol, Aceton, Essigester, Chloroform und Pyridin, gut löslich in Äther, Benzol und Propanol, unlöslich in Wasser und Petroläther.

$C_{24}H_{24}O_5$  (392.4) Ber. C 73.45 H 6.17 Gef. C 73.52 H 6.51

#### Eine verbesserte Darstellung des Calcium-D-galaktوناتes

In einem hohen, engen 2-l-Becherglas werden 45 g fein gepulvertes Calciumcarbonat in 1.5 l Wasser aufgeschlämmt und mit etwa 8 g Calciumbromid<sup>15</sup>) und 90 g Galaktose versetzt. Dann führt man zwei Graphitelektroden (Durchmesser 2.0 cm) bis zum Boden des Gefäßes ein und beginnt unter Rühren die Elektrolyse mit einer Stromstärke von 1.0 Ampère. Der Elektrodenabstand wird so eingestellt (etwa 0.3 cm), daß eine Klemmspannung von 10 Volt entsteht. Während der Elektrolyse erwärmt sich die Lösung etwas, und ferner nimmt das entstehende Calciumgalaktonat etwas am Stromtransport teil. Dadurch fällt die Spannung bis zum Ende der Elektrolyse auf etwa 7 Volt ab. Es empfiehlt sich, die Elektroden öfters umzupolen, weil sonst die Kathode infolge einer Abscheidung von Calciumcarbonat stark verkrustet. Bei einer aufgenommenen Strommenge von 26.5 Ampère·Std. ist die Oxydation beendet; es tritt der Geruch von freiem Brom auf, mit Fehlingscher Lösung läßt sich keine Galaktose mehr nachweisen. Der Inhalt des Elektrolytgefäßes wird auf einem siedenden Wasserbad kurz auf etwa 70° erwärmt, um schon auskristallisiertes Galaktonat wieder in Lösung zu bringen. Dann fügt man etwas Aktivkohle hinzu, filtriert und engt das Filtrat i. Vak. auf 400 ccm ein, wobei der größte Teil des Galaktonates auskristallisiert. Die abfiltrierten, mit wenig Wasser und Alkohol gewaschenen Kristalle sind so rein, daß ein weiteres Umkristallisieren allgemein nicht nötig ist. Die Mutterlauge wird i. Vak. auf 100 ccm eingeeengt. Die beim Stehenlassen in der Kälte begonnene Kristallisation wird durch Zugabe des doppelten Volumens an Alkohol vervollständigt. Die Kristalle werden abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, bis sich im Filtrat kein Bromid mehr nachweisen läßt. Dieses aus der Mutterlauge gewonnene Rohprodukt muß noch einmal aus Wasser umkristallisiert werden. Das so gewonnene Calciumgalaktonat enthält 5 Moll. Kristallwasser; beim Erhitzen im Trockenschrank auf 80–85° geht es in das Calciumgalaktonat-monohydrat über. Die Gesamtausb. beträgt 95 g (85% d. Th.).

<sup>15</sup>) Das Calciumbromid stellt man am besten gleich in der Aufschlammung aus dem Calciumcarbonat dar, indem man soviel einer wäßr. Bromwasserstoffsäure-Lösung hinzufügt, wie zur Bildung von etwa 8 g Calciumbromid nötig ist.