

HELMUT ZINNER, KARL WESSELY, WILLY BOCK, KURT RIECKHOFF,
FRITZ STRANDT und WOLFGANG NIMMICH

Derivate der Zucker-mercaptale, VI¹⁾

BENZOATE UND *p*-NITROBENZOATE VON ALDOSEN UND ALDOSE-MERCAPTALEN

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 26. November 1956)

Die Aldose-mercaptale lassen sich allgemein mit Benzoyl- oder *p*-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin zu den Monoacyl-aldose-mercaptalen partiell acylieren. Mit einem Überschuß an Säurechloriden gewinnt man die voll acylierten Aldose-mercaptale. Nach verbesserten Verfahren werden durch Abspalten von Mercaptan mit Quecksilber(II)-chlorid aus den Monoacyl-aldose-mercaptalen die Monoacyl-aldosen und aus den voll benzoilierten Aldose-mercaptalen die Benzoyl-*al*-zucker gewonnen. Aus den Benzoyl-aldose-mercaptalen erhält man durch Behandeln mit Acetanhydrid und Schwefelsäure die 1.1-Diacetylbenzoyl-aldosen, die sich partiell zu den Benzoyl-*al*-zuckern verseifen lassen.

Die erste partielle Acylierung eines Aldose-mercaptals führten P. BRIGL und H. GRÜNER²⁾ durch; sie erhielten durch Behandeln von Glucose-diäthylmercaptopal mit Benzoylchlorid und Chinolin in Gegenwart von Borsäure 6-Benzoyl-glucose-diäthylmercaptopal. Später fanden P. BRIGL und K. ZERRWECK³⁾, daß auch ohne Zusatz von Borsäure die Benzoylierung bevorzugt an der endständigen Hydroxylgruppe des Mercaptals stattfindet. Der Grund dafür dürfte einmal darin zu suchen sein, daß die primäre Hydroxylgruppe allgemein wesentlich reaktionsfähiger ist als die übrigen, sekundären Hydroxylgruppen. Wahrscheinlich üben aber auch die Mercaptanreste am Kohlenstoffatom 1 eine dirigierende Wirkung bei der partiellen Acylierung aus, indem sie die benachbarten Hydroxylgruppen abschirmen, so daß auch deshalb die endständige Hydroxylgruppe am reaktionsfähigsten erscheint.

Außer dem schon erwähnten 6-Benzoyl-D-glucose-diäthylmercaptopal sind bisher nur die Monobenzoate des D-Galaktose³⁾, D-Arabinose⁴⁾ und des D-Ribose-diäthylmercaptals⁵⁾ bekannt. Wir untersuchten die partielle Benzoylierung an einer großen Anzahl von Aldose-mercaptalen und stellten fest, daß sie allgemein durchführbar ist. In allen Fällen erhält man beim Einwirken von 1 Mol. Benzoylchlorid auf 1 Mol. eines in Pyridin gelösten Aldose-mercaptals (I) als Hauptprodukt ein 5-Benzoyl-pentose- (II) bzw. ein 6-Benzoyl-hexose-mercaptopal (II). Als Nebenprodukte entstehen aber immer geringe Mengen an Di- und Tribenzoyl-aldose-mercaptalen, während eine entsprechende Menge Mercaptopal überhaupt nicht umgesetzt wird. Um die un-

1) IV. Mitteil.: H. ZINNER und K.-H. FALK, Chem. Ber. 89, 2451 [1956].

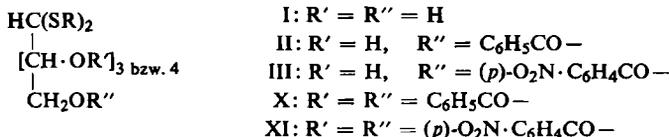
2) Liebigs Ann. Chem. 495, 82 [1932].

3) Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 229, 118 [1934].

4) TH. LIESER und R. SCHWEIZER, Liebigs Ann. Chem. 519, 271 [1935].

5) G. W. KENNER, H. J. RODDA und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] 1949, 1613.

erwünschte Bildung der Di- und Tribenzoate zurückzudrängen, arbeitet man in verdünnter Lösung und läßt das in Pyridin gelöste Benzoylchlorid langsam zu der Lösung des Mercaptals zutropfen, so daß ständig nur eine geringe Konzentration von Benzoylchlorid vorliegt. Sehr wesentlich ist es, daß man bei etwa -15° arbeitet und während der Reaktion rührt, wodurch die Reaktionswärme besser nach außen abgeleitet wird⁶⁾. Nach dem Eingießen in 10-proz. Essigsäure fallen die Rohprodukte zunächst in sirupöser Form aus. Die Darstellung der reinen Monobenzoate ist nur dann möglich, wenn die zunächst sirupösen Verbindungen zur Kristallisation gebracht werden können. Mehrfaches Umkristallisieren ist notwendig, um die in geringer Menge vorhandenen Nebenprodukte zu entfernen. Von den meisten Aldose-mercaptalen sind die reinen Monobenzoate darstellbar; in Tab. 1 sind von jeder Aldose jedoch nur diejenigen aufgenommen worden, die am besten kristallisieren und sich am leichtesten darstellen lassen.



I: $R' = R'' = \text{H}$

II: $R' = \text{H}, R'' = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$

III: $R' = \text{H}, R'' = (p)\text{-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-$

X: $R' = R'' = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$

XI: $R' = R'' = (p)\text{-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-$

Auch die partielle Acylierung der Aldose-mercaptale mit *p*-Nitrobenzoylchlorid ist generell möglich, wenn die zuvor angegebenen Versuchsbedingungen eingehalten werden. Die rohen 5-[*p*-Nitrobenzoyl]-pentose- (III) und die 6-[*p*-Nitrobenzoyl]-hexose-mercaptale (III) fallen meist als sehr feine Nadelchen oder als Kristallpulver an und lassen sich nur schwer von den mit entstandenen Nebenprodukten abtrennen; mehrmaliges Umkristallisieren ist zur Reinigung notwendig. Immerhin ist es gelungen, von den wichtigsten Pentose- und Hexose-mercaptalen analysenreine Monop-nitrobenzoate zu gewinnen, die Tab. 2 zeigt.

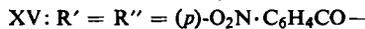
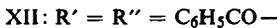
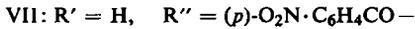
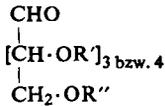
Die 5-Benzoyl-ribose⁵⁾, 5-Benzoyl-arabinose⁴⁾ und die 6-Benzoyl-glucose^{2,3)} sind als sirupöse, unreine Substanzen aus den entsprechenden Monobenzoyl-aldose-diäthylmercaptalen durch Abspalten von Mercaptan mit Quecksilber(II)-chlorid in Gegenwart von Cadmiumcarbonat dargestellt worden. Man erzielt bessere Ergebnisse, wenn man als säurebindendes Mittel gelbes Quecksilberoxyd an Stelle von Cadmiumcarbonat benutzt. Bisher bereitete beim Aufarbeiten die Abtrennung der Monobenzoyl-aldosen (IV) vom überschüssigen Quecksilberchlorid große Schwierigkeiten. Aus der wäßrigen Lösung wurde das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt, die neben dem Quecksilbersulfid gebildete Salzsäure anschließend mit Silberoxyd entfernt und das Monobenzoat durch Eindampfen des Filtrates erhalten⁵⁾. Durch die vorübergehend vorhandene Salzsäure werden die Monobenzoyl-aldosen schon zu einem erheblichen Teil zu den freien Aldosen hydrolysiert, mit denen dann die rohen Benzoate verunreinigt sind.

Die Hydrolyse der Monobenzoyl-aldosen kann weitgehend vermieden werden, wenn man die wäßrige Lösung, die Quecksilberchlorid und Monobenzoat enthält, kurze Zeit mit einem Anionenaustauscher (Wofatit L) behandelt. Dabei wird das

⁶⁾ Wenn man nur kühlt, ohne zu rühren, geht die Ausbeute an Monobenzoyl-aldose-mercaptal um etwa 20% zurück.

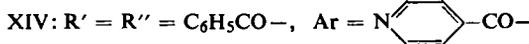
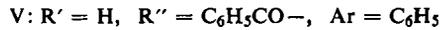
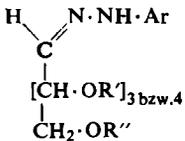
Chlor an den Austauschere gebunden und das Quecksilber als Quecksilberoxyd ausgefällt; die Lösung bleibt dabei neutral.

Bei Anwendung dieses Verfahrens gewinnt man nach Eindampfen und Animpfen der Lösung die 5-Benzoyl-D-lyxose, 5-Benzoyl-D-arabinose und die 5-Benzoyl-D-xylose als kristallisierte, reine Substanzen. Die 6-Benzoyl-D-galaktose kristallisiert zunächst als Monohydrat aus; durch Trocknen im Hochvakuum gewinnt man daraus die amorphe, aber analysenreine 6-Benzoyl-D-galaktose. Die Monobenzoate der übrigen Aldosen fallen jedoch nur als sirupöse Substanzen an, die noch nicht ganz rein sind.



Die Darstellung der reinen Monobenzoyl-aldosen gelingt, wenn man die sirupösen Rohprodukte zunächst durch Erhitzen mit Phenyl- oder *p*-Nitrophenylhydrazin in Methanol in die gut kristallisierten Phenylhydrazone (V) oder in die *p*-Nitrophenylhydrazone (VI) überführt und diese dann durch Kochen mit Wasser und Benzaldehyd zu den Monobenzoyl-aldosen spaltet. Durch Eindampfen der wäßrigen Lösung gewinnt man nun auch die 6-Benzoyl-glucose als kristallisierte Substanz. Die 5-Benzoyl-ribose und die 6-Benzoyl-mannose kristallisieren auch nach dieser Reinigung nicht, sie sind aber analysenrein.

Die Phenylhydrazone und *p*-Nitrophenylhydrazone der Monobenzoyl-aldosen kristallisieren allgemein recht gut, nur von der 5-Benzoyl-xylose ließ sich kein reines, kristallisiertes Derivat darstellen.



Aus den Mono-*[p*-nitrobenzoyl]-aldose-mercaptalen (III) lassen sich ganz analog durch Abspalten von Mercaptan die Mono-*[p*-nitrobenzoyl]-aldosen (VII) darstellen. Die Mono-*[p*-nitrobenzoyl]-D-galaktose kristallisiert mit 1 Mol. Methanol, das nicht ohne Zersetzung der Verbindung abgespalten werden kann, die Mono-*[p*-nitrobenzoyl]-D-mannose mit 1 Mol. Wasser. Das Monohydrat läßt sich jedoch im Hochvakuum über Diphosphorpentoxyd entwässern. Die Mono-*[p*-nitrobenzoyl]-D-glucose kristallisiert ohne Kristallmedium. Die drei genannten *p*-Nitrobenzoate lassen sich schon durch Umkristallisieren rein darstellen, sie brauchen deshalb nicht unbedingt über die Phenylhydrazone (VIII) oder die *p*-Nitrophenylhydrazone (IX) gereinigt zu werden. Die Mono-*[p*-nitrobenzoyl]-pentosen kristallisieren im Gegensatz zu den entsprechenden Hexose-Verbindungen sehr schlecht, sie lassen sich daher nicht in tragbaren Ausbeuten als reine Verbindungen gewinnen.

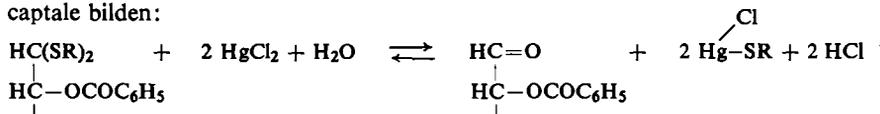
Aus der Mutarotation der Monobenzoyl- und Mono-*[p*-nitrobenzoyl]-aldosen ist zu schließen, daß in Lösungen α - und β -Formen nebeneinander vorliegen. Bei den

Monoacyl-pentosen sind wahrscheinlich auch erhebliche Anteile in der Aldehydform im Gleichgewicht vorhanden.

Durch Behandeln der Aldose-mercaptale mit überschüssigem Benzoylchlorid in Pyridin bilden sich die Tetrabenzoyl-pentose- (X) und die Pentabenzoyl-hexose-mercaptale (X), von denen das Pentabenzoyl-D-glucose-diäthylmercaptal⁷⁾ und das Tetrabenzoyl-D-ribose-diisobutylmercaptal⁸⁾ sowie einige D-Arabinose-mercaptal-tetrabenzoate⁹⁾ schon bekannt sind. Es empfiehlt sich, die Benzoylierung der Aldose-mercaptale zunächst bei -10° zu beginnen und sie dann bei Zimmertemp. zu Ende zu führen, um die Bildung von dunklen Nebenprodukten zu vermeiden. Die zunächst sirupös anfallenden Rohprodukte kristallisieren meist beim Anreiben mit Methanol und lassen sich durch Umkristallisieren aus Methanol oder Äthanol gut reinigen. In Tab. 3 ist eine Auswahl der Verbindungen angegeben, die sich am besten darstellen lassen.

Durch Umsetzungen von Aldose-mercaptalen mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin sind schon einige Tetrakis-*[p*-nitrobenzoyl]-pentose-⁹⁾ (XI) und Pentakis-*[p*-nitrobenzoyl]-hexose-mercaptale¹⁰⁾ (XI) dargestellt worden. Die Acylierung mit *p*-Nitrobenzoylchlorid verläuft wesentlich träger als die mit Benzoylchlorid. Die vollständige Nitrobenzoylierung gelingt bei den Pentose-mercaptalen meist noch bei Zimmertemperatur, bei den Hexose-mercaptalen ist hierfür kurzes Erhitzen auf 100° notwendig, nachdem man die Reaktion wegen der sonst sich bildenden dunklen Zersetzungsprodukte bei tiefer Temperatur begonnen hat. Es ist zweckmäßig, nur einen geringen Überschuß an Nitrobenzoylchlorid zu verwenden, da es sich nur schwierig von den gebildeten Nitrobenzoaten durch Umkristallisieren abtrennen läßt. Ein kleiner Überschuß ist jedoch notwendig, um eine vollständige Nitrobenzoylierung zu erreichen. Tab. 4 zeigt die am besten darstellbaren Nitrobenzoate.

Kürzlich berichteten wir⁹⁾, daß in den voll benzoylierten Aldose-mercaptalen die Mercaptanreste sehr fest gebunden sind. Die Abspaltung des Mercaptans mit Quecksilber(II)-chlorid ist in neutraler Lösung erst nach etwa 6 Tagen beendet. In saurem Medium verläuft die Abspaltung zwar schon innerhalb einiger Stunden, aber die gebildeten rohen Benzoyl-*al*-aldosen (XII) sind noch mit Mercaptal verunreinigt, von dem sie nur durch mehrmaliges Umkristallisieren bzw. Umfällen befreit werden können. In saurer Lösung kann die Abspaltung nicht quantitativ verlaufen, weil die entstandenen Benzoyl-*al*-aldosen mit dem aus Salzsäure und Quecksilber-chloro-mercaptid gebildeten Mercaptan rückläufig wieder zum Teil Benzoyl-aldose-mercaptale bilden:



Mit geringem Zeitaufwand und in guter Ausbeute können reine Benzoyl-*al*-aldosen gewonnen werden, wenn man die Spaltung zunächst wie üblich in saurem Medium

⁷⁾ P. BRIGL und H. MÜHLSCHLEGEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1551 [1930].

⁸⁾ R. K. NESS, H. W. DIEHL und H. G. FLETCHER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 763 [1954].

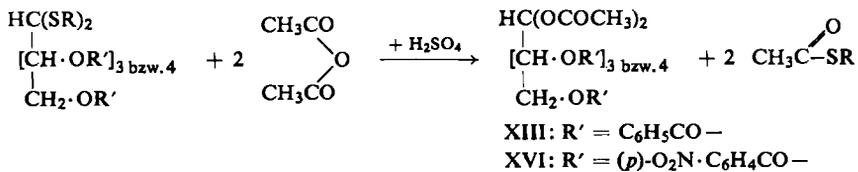
⁹⁾ H. ZINNER, H. BRANDNER und G. REMBARZ, Chem. Ber. **89**, 800 [1956].

¹⁰⁾ E. HARDEGGER, E. SCHREIER und Z. EL HEWEIHI, Helv. chim. Acta **33**, 1159 [1950]; Z. EL HEWEIHI, Chem. Ber. **86**, 781, 862 [1953].

durch 5 stdg. Rühren bei 60° bis zur Gleichgewichtseinstellung durchführt, das Quecksilbermercaptid abfiltriert und dann die Reaktion in neutraler Lösung (Zugabe von Quecksilberoxyd) bis zur quantitativen Spaltung weiterführt.

Die Benzoyl-*al*-aldosen können auch sehr gut auf einem anderen, bisher unbekanntem Wege aus den Benzoyl-aldose-mercaptalen dargestellt werden, indem man letztere zunächst mit Acetanhydrid und Schwefelsäure in die 1.1-Diacetyl-2.3.4.5-tetrabenzoyl-pentosen (XIII) bzw. in die 1.1-Diacetyl-2.3.4.5.6-pentabenzoyl-hexosen (XIII) überführt und diese dann partiell zu den Tetrabenzoyl-*al*-pentosen bzw. Pentabenzoyl-*al*-hexosen verseift.

Durch Behandeln von Pentaacetyl-hexose-mercaptalen mit Acetanhydrid und Schwefelsäure bei 37° hatte schon N. W. PIRIE¹¹⁾ die beiden Mercaptangruppen gegen zwei Acetatreste ausgetauscht. Diese Austauschreaktion läßt sich auch auf die benzoylierten Aldose-mercaptale übertragen:



Hier muß man jedoch bei tieferer Temperatur (0–20°) arbeiten, weil sonst nicht nur die Mercaptangruppen durch Acetyl ersetzt werden, sondern z. T. auch die Benzoylgruppen. An Stelle der Schwefelsäure kann auch der Kationenaustauscher „Wofatit X“ als Katalysator eingesetzt werden, wobei man die Reaktionstemperatur bis auf 40° steigern kann. Die besten Ergebnisse liefern allgemein die Umsetzungen der Methyl- und Äthylmercaptale.

Es konnten die reinen, kristallisierten Diacetyl-benzoylderivate (XIII) der D-Galaktose, D-Mannose, D-Arabinose und der L-Rhamnose in Ausbeuten von 40–60% d. Th. gewonnen werden; die der D-Glucose, D-Xylose, D-Lyxose und der D-Ribose zeigten leider keine Neigung zur Kristallisation, wir erhielten sie nur amorph und nicht ganz rein.

Die 1.1-Diacetyl-benzoyl-aldosen leiten sich von den Aldehydhydraten der Benzoyl-*al*-zucker ab, die beiden Hydroxylgruppen am Kohlenstoffatom 1 sind mit Essigsäure verestert. Die Acetylgruppen sind sehr locker gebunden, wesentlich lockerer als die Benzoylgruppen. Es ist daher möglich, die 1.1-Diacetyl-2.3.4.5-tetrabenzoyl-pentosen und die 1.1-Diacetyl-2.3.4.5.6-pentabenzoyl-hexosen zu den Tetrabenzoyl-*al*-pentosen bzw. zu den Pentabenzoyl-*al*-hexosen partiell zu verseifen, indem man sie 2 Stdn. in Dioxan mit 15-proz. Perchlorsäure auf 100° erhitzt. Beim Eingießen in Wasser fallen die Benzoyl-*al*-aldosen rein und fast quantitativ aus. Sie zeigen die gleichen Eigenschaften wie die Benzoyl-*al*-aldosen, die aus den Benzoyl-aldose-mercaptalen durch Abspalten von Mercaptan mit Quecksilberchlorid erhalten wurden.

Zur Charakterisierung der Benzoyl-*al*-zucker sind die Isonicotinylhydrazone (XIV) sehr zu empfehlen, die durch Kochen der Benzoyl-*al*-zucker mit Isonicotinsäurehydra-

¹¹⁾ J. biol. Chemistry 30, 1 [1936].

zid in Alkohol als gut kristallisierte Verbindungen erhalten werden. Die Phenyl- und die *p*-Nitrophenylhydrazone, die sonst zur Charakterisierung von Zuckerderivaten geeignet sind, fallen hier meist nur amorph an und lassen sich nur sehr schwer und unter großen Verlusten reinigen.

In den Tetrakis-[*p*-nitrobenzoyl]-pentose-mercaptalen sind bekanntlich⁹⁾ die Mercaptanreste so fest am Zucker gebunden, daß sie sich nach den bisher üblichen Methoden mit Quecksilber(II)-chlorid nicht ohne Zersetzung des ganzen Moleküls abspalten lassen. Wir versuchten daher, die Tetrakis-[*p*-nitrobenzoyl]-*al*-pentosen (XV) und die Pentakis-[*p*-nitrobenzoyl]-*al*-hexosen (XV) nach dem neuen Verfahren aus den *p*-Nitrobenzoyl-aldose-mercaptalen über die 1.1-Diacetate (XVI) zu gewinnen, wie es oben für die entsprechenden Benzoylverbindungen beschrieben wurde.

Die Darstellung der 1.1-Diacetyl-2.3.4.5-tetrakis-[*p*-nitrobenzoyl]-pentosen (XVI) und der entsprechenden Hexosederivate (XVI) aus den nitrobenzoylierten Mercaptalen mit Acetanhydrid und Schwefelsäure muß hier jedoch bei höherer Temperatur (40°) durchgeführt werden, weil die Mercaptal-nitrobenzoate in Acetanhydrid schwerer löslich sind als die Mercaptal-benzoate. Wir konnten die 1.1-Diacetyl-tetrakis-[*p*-nitrobenzoyl]- bzw. die 1.1-Diacetyl-pentakis-[*p*-nitrobenzoyl]-Verbindungen der *D*-Glucose, *D*-Galaktose, *D*-Mannose, *D*-Arabinose, *D*-Ribose, *D*-Lyxose und der *L*-Rhamnose in Ausbeuten zwischen 40 und 80% d. Th. in Nadeln oder Prismen gewinnen. Das *D*-Xylose-Derivat kristallisierte nicht und war nicht rein darstellbar.

Die partielle Verseifung der Diacetyl-aldose-nitrobenzoate zu den Tetrakis-[*p*-nitrobenzoyl]-*al*-pentosen bzw. zu den Pentakis-[*p*-nitrobenzoyl]-*al*-hexosen gelingt unter den gleichen Bedingungen wie die Darstellung der benzoylierten Aldehydzucker. Die Nitrobenzoyl-*al*-zucker sind jedoch sehr unbeständig; in Lösungen werden sie besonders beim Erwärmen und unter dem Einfluß von Licht rasch unter Braunfärbung zersetzt. Die erhaltenen gelben, amorphen Rohprodukte sind daher nicht rein, sie lassen sich auch nicht durch Umfällen reinigen und kristallisieren. Selbst die Darstellung kristallisierter Derivate (Hydrazonderivate) gelingt nicht. Nur die Pentakis-[*p*-nitrobenzoyl]-*al*-*D*-mannose konnten wir amorph aber analysenrein gewinnen. Die große Zersetzlichkeit der nitrobenzoylierten Aldehydzucker macht es verständlich, daß sie nach der weniger milden Methode mit Quecksilberchlorid nicht erhalten werden können.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der

5-Benzoyl-pentose- (II) und der 6-Benzoyl-hexose-mercaptale (II)

Eine Lösung von 1/100 Mol eines *Aldose-mercaptals* in 25 ccm Pyridin wird bei -15° unter Rühren im Laufe von 30 Min. mit einer Lösung von 1/100 Mol *Benzoylchlorid* in 5 ccm Pyridin versetzt. Man rührt 8 Stdn. bei -10°, läßt etwa 16 Stdn. bei 0°, 3 Stdn. bei 20° stehen und gießt anschließend in 200 ccm 10-proz. Essigsäure, wobei ein Sirup ausfällt. Nach einigen Stdn. wird die wäbr. Phase abgegossen und durch 100 ccm 5-proz. Essigsäure ersetzt. Die beim Stehenlassen aus dem Sirup entstandene Kristallmasse wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. über Natriumhydroxyd und Schwefelsäure getrocknet. Durch mehrmaliges Umkristallisieren gewinnt man reine Substanzen in Form feiner Nadeln. Wenn das

rohe, sirupöse Monobenzoat nicht kristallisiert, wird es in Chloroform aufgenommen, mit einer Lösung von Kaliumhydrogensulfat, Natriumhydrogencarbonat und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Den zurückbleibenden Sirup nimmt man dann in dem Lösungsmittel auf, das in Tab. I für die Kristallisation der betreffenden Verbindung angegeben ist. Nach dem Abkühlen und Stehenlassen der Lösung tritt bald Kristallisation ein.

Die Monobenzoate sind mehr oder weniger gut löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Benzin. Eigenschaften und Analysen der einzelnen Verbindungen zeigt Tab. I.

Tab. 1. 5-Benzoyl-pentose- und 6-Benzoyl-hexose-mercaptale

Benzoat des	umkrist. aus	Ausb. i. %	Schmp.	$[\alpha]_D^{20}$	Formel Mol.-Gew.	Analyse C	H
D-Glucose-di-n-propylmercaptals	Aceton und Wasser	47	101–103°	– 1.9°, c = 3.61 in Pyridin	C ₁₉ H ₃₀ O ₆ S ₂ (418.5)	Ber. 54.54 Gef. 54.49	7.22 6.93
D-Glucose-diisobutylmercaptals	Aceton und Wasser	46	123–124°	+ 0.5°, c = 8.41 in Pyridin	C ₂₁ H ₃₄ O ₆ S ₂ (446.6)	Ber. 56.47 Gef. 56.31	7.67 7.53
D-Galaktose-di-n-butylmercaptals	Aceton und Wasser	65	109–111°	+ 6.2°, c = 3.47 in Pyridin	C ₂₁ H ₃₄ O ₆ S ₂ (446.6)	Ber. 56.47 Gef. 56.28	7.67 7.49
D-Galaktose-diisobutylmercaptals	Äthanol	60	113–114°	+ 7.5°, c = 4.63 in Pyridin	C ₂₁ H ₃₄ O ₆ S ₂ (446.6)	Ber. 56.47 Gef. 56.22	7.67 7.54
D-Mannose-dimethylmercaptals	Äthanol und Wasser	42	121–122°	– 9.5°, c = 5.21 in Pyridin	C ₁₃ H ₂₂ O ₆ S ₂ (362.4)	Ber. 49.76 Gef. 49.94	6.12 5.98
D-Mannose-diäthylmercaptals	Äthanol und Wasser	36	112–114°	+ 14.4°, c = 5.02 in Pyridin	C ₁₇ H ₂₆ O ₆ S ₂ (390.5)	Ber. 52.28 Gef. 52.14	6.71 6.83
D-Ribose-dimethylmercaptals	Aceton und Benzin	48	91–92°	+ 2.5°, c = 3.45 in Methanol	C ₁₄ H ₂₀ O ₆ S ₂ (332.4)	Ber. 50.58 Gef. 50.29	6.06 6.16
D-Ribose-di-n-propylmercaptals	Aceton und Benzin	56	80–81°	– 13.3°, c = 3.12 in Methanol	C ₁₈ H ₂₈ O ₆ S ₂ (388.5)	Ber. 55.65 Gef. 55.50	7.27 7.30
D-Ribose-dibenzylmercaptals	Aceton und Benzin	45	117–119°	– 21.2°, c = 3.11 in Methanol	C ₂₆ H ₂₈ O ₆ S ₂ (484.6)	Ber. 64.43 Gef. 64.52	5.82 6.08
D-Arabinose-di-n-propylmercaptals	Benzol und Benzin	68	113–114°	+ 5.9°, c = 3.80 in Methanol	C ₁₉ H ₂₈ O ₆ S ₂ (388.5)	Ber. 55.65 Gef. 55.73	7.27 7.40
D-Arabinose-diisopropylmercaptals	Chloroform und Benzin	69	130–131°	+ 3.1°, c = 4.08 in Methanol	C ₁₈ H ₂₈ O ₆ S ₂ (388.5)	Ber. 55.65 Gef. 55.57	7.27 7.19
D-Arabinose-diisobutylmercaptals	Chloroform und Benzin	54	122–123°	+ 5.8°, c = 4.10 in Methanol	C ₂₀ H ₃₂ O ₆ S ₂ (416.5)	Ber. 57.67 Gef. 57.44	7.74 7.78
D-Lyxose-dimethylmercaptals	Benzol und Benzin	59	81–83°	+ 0.3°, c = 2.56 in Methanol	C ₁₄ H ₂₀ O ₆ S ₂ (332.4)	Ber. 50.58 Gef. 50.35	6.06 6.12
D-Lyxose-diisobutylmercaptals	Benzol und Benzin	72	81–83°	+ 1.5°, c = 4.91 in Methanol	C ₂₀ H ₃₂ O ₆ S ₂ (416.5)	Ber. 57.67 Gef. 57.92	7.74 7.57
D-Lyxose-dibenzylmercaptals	Benzol und Benzin	62	103–104°	– 10.4°, c = 2.43 in Methanol	C ₂₆ H ₂₈ O ₆ S ₂ (484.6)	Ber. 64.43 Gef. 64.34	5.82 5.82
D-Xylose-dimethylmercaptals	Benzol und Benzin	59	74–75°	+ 12.5°, c = 3.52 in Methanol	C ₁₄ H ₂₀ O ₆ S ₂ (332.4)	Ber. 50.58 Gef. 50.37	6.06 6.10
D-Xylose-diäthylmercaptals	Benzol und Benzin	51	65–66°	+ 6.19°, c = 3.66 in Methanol	C ₁₆ H ₂₄ O ₆ S ₂ (360.5)	Ber. 53.31 Gef. 53.14	6.71 7.05

Darstellung der

5-[p-Nitrobenzoyl]-pentose- (III) und der 6-[p-Nitrobenzoyl]-hexose-mercaptale (III)

Eine Lösung von 1/100 Mol eines *Aldose-mercaptals* in 40 ccm Pyridin wird bei – 15° unter Rühren in 3 Anteilen im Laufe von 45 Min. mit 1/100 Mol (1.86 g) *p-Nitrobenzoylchlorid* versetzt, 5 Stdn. bei – 10°, 3 Stdn. bei 0° gerührt, über Nacht bei 0° stehengelassen und dann in 300 ccm 10-proz. Essigsäure gegossen. Dabei fallen die Rohprodukte entweder flockig oder sirupös aus; sie werden aber nach dem Erneuern der überstehenden Essigsäure beim Stehenlassen fest. Die Rohprodukte werden abgesaugt, mit 5-proz. Essigsäure gewaschen und i. Vak. über Natriumhydroxyd und Schwefelsäure getrocknet. Nach mehrmaligem Umkristallisieren gewinnt man die reinen Verbindungen als Nadelchen.

Die Verbindungen sind allgemein sehr gut bis gut löslich in Pyridin, Methanol, Äthanol, Essigester, Aceton und Chloroform, löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Benzin. Die Eigenschaften und Analysen der Substanzen zeigt Tab. 2.

Tab. 2. 5-[*p*-Nitrobenzoyl]-pentose- und 6-[*p*-Nitrobenzoyl]-hexose-mercaptale

<i>p</i> -Nitrobenzoat des	umkrist. aus	Ausb. i. %	Schmp.	$[\alpha]_D^{20}$	Formel Mol.-Gew.	Analyse C	H	N
D-Glucose-diisobutylmercaptals	Butylalkohol und Benzin	40	107–109°	+ 3,6°, <i>c</i> = 4,44 in Pyridin	C ₂₁ H ₃₃ O ₈ NS ₂ (491.6)	Ber. 51.31 Gef. 51.62	6.77 6.98	2.85 3.05
D-Galaktose-diäthylmercaptals	Butylalkohol	60	157–158°	+ 6,9°, <i>c</i> = 2,95 in Pyridin	C ₁₇ H ₂₅ O ₈ NS ₂ (435.5)	Ber. 46.89 Gef. 47.07	5.78 5.76	3.22 3.38
D-Galaktose-diisobutylmercaptals	Butylalkohol	61	134–137°	+ 9,2°, <i>c</i> = 3,69 in Pyridin	C ₂₁ H ₃₃ O ₈ NS ₂ (491.6)	Ber. 51.31 Gef. 51.52	6.77 6.72	2.85 2.86
D-Mannose-diäthylmercaptals	Butylalkohol	60	142–145°	+ 9,2°, <i>c</i> = 2,61 in Pyridin	C ₁₇ H ₂₅ O ₈ NS ₂ (435.5)	Ber. 46.89 Gef. 46.91	5.78 6.05	3.22 3,44
D-Ribose-äthylmercaptals	Aceton und Benzin	35	132–134°	– 6,3°, <i>c</i> = 1,92 in Pyridin	C ₁₄ H ₁₇ O ₇ NS ₂ (375.4)	Ber. 44.80 Gef. 44.89	4.55 4.70	3,73 3,80
D-Lyxose-dimethylmercaptals	Benzol	60	110–112°	+ 2,1°, <i>c</i> = 2,31 in Methanol	C ₁₄ H ₁₉ O ₇ NS ₂ (377.4)	Ber. 44.55 Gef. 44.30	5,07 4,99	3,71 3,99
D-Lyxose-dibenzylmercaptals	Benzol	55	94–96°	± 0,0°, <i>c</i> = 1,40 in Methanol	C ₂₆ H ₂₇ O ₇ NS ₂ (529.6)	Ber. 58.96 Gef. 59.21	5,14 5,35	2,65 2,61
D-Arabinose-diäthylmercaptals	Benzol und Benzin	67	125–127°	–49,9°, <i>c</i> = 2,04 in Chloroform	C ₁₆ H ₂₃ O ₇ NS ₂ (405.5)	Ber. 47.39 Gef. 47.15	5,72 5,70	3,46 3,62
D-Arabinose-di-n-butylmercaptals	Benzol und Benzin	67	98–100°	–50,0°, <i>c</i> = 2,22 in Chloroform	C ₂₀ H ₃₁ O ₇ NS ₂ (461.6)	Ber. 52.04 Gef. 51.87	6,77 6,97	3,04 3,14

Die 5-Benzoyl-pentosen (IV) und die 6-Benzoyl-hexosen (IV)

1. *6-Benzoyl-D-galaktose-monohydrat*: 4,46 g *6-Benzoyl-D-galaktose-di-n-butylmercaptal* (oder 1/100 Mol eines anderen *6-Benzoyl-D-galaktose-mercaptals*) werden in einem Zweihalskolben, der mit Rührer und Rückflußkühler versehen ist, mit 40 ccm Aceton, 6 ccm Wasser, 6,0 g gelbem Quecksilberoxyd und mit einer Lösung von 6,0 g *Quecksilber(II)-chlorid* in 20 ccm Aceton versetzt. Man rührt zunächst 3 Stdn. bei Zimmertemp., 2 Stdn. bei 40° und schließlich 2 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten filtriert man die unlöslichen Bestandteile ab, wäscht den Rückstand zweimal mit Aceton nach und dampft die vereinigten Filtrate bei Gegenwart von 1,0 g Quecksilberoxyd i. Vak. ein. Der Rückstand wird dreimal mit je 50 ccm heißem Wasser extrahiert. Die vereinigten, filtrierten Extrakte rührt man mit einer Aufschlammung von 20 g „Wofatit L“¹²⁾ in 150 ccm Wasser etwa 10 Min., bis in einer Probe der wäbr. Lösung mit Silbernitrat keine Chlorionen mehr nachgewiesen werden können. Man filtriert und engt das klare Filtrat i. Vak. bei einer Badtemp. von 40° ein, wobei das Rohprodukt auskristallisiert. Es wird abgesaugt und aus Wasser oder aus Wasser und Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1,55 g (51% d. Th.), Nadeln vom Schmp. 140–141°, $[\alpha]_D^{20}$: + 104,4° (nach 10 Min.) → + 62,5° (nach 24 Stdn., *c* = 3,38, in Pyridin).

C₁₃H₁₆O₇·H₂O (302,3) Ber. C 51,65 H 6,00 Gef. C 51,53 H 5,98

2. *6-Benzoyl-D-galaktose*: Das *6-Benzoyl-D-galaktose-monohydrat* wird 10 Stdn. bei 64° /1 Torr in der Trockenpistole über P₂O₅ getrocknet. Man erhält ein lockeres, amorphes Pulver, $[\alpha]_D^{20}$: + 116,0° (nach 10 Min.) → + 84,3° (nach 24 Stdn., *c* = 0,91, in Pyridin).

C₁₃H₁₆O₇ (284,3) Ber. C 54,92 H 5,67 Gef. C 54,78 H 5,88

Phenylhydrazon: Eine Lösung von 1,0 g *6-Benzoyl-D-galaktose-monohydrat* in 20 ccm Äthanol wird mit 4 Tropfen Eisessig, 0,1 g Natriumacetat und 0,50 ccm *Phenylhydrazin* ver-

¹²⁾ Die Korngröße des Wofatits beträgt 0,2–0,4 mm; der Austauscher wird vor dem Gebrauch durch Behandeln mit 10-proz. Natronlauge aktiviert, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und an der Luft getrocknet.

setzt. Man läßt zunächst 16 Stdn. bei 20° und dann im Eisschrank stehen, wobei sich das Hydrazon abscheidet. Nach Umkristallisieren aus Äthanol erhält man 0.90 g (73% d. Th.) gelbliche, glänzende Blättchen vom Schmp. 191°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: + 31.5° ($c = 1.48$, in Pyridin).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ (374.4) Ber. C 60.95 H 5.92 N 7.48 Gef. C 60.70 H 6.21 N 7.50

p-Nitrophenylhydrazon: 1.0 g 6-Benzoyl-*D*-galaktose-monohydrat wird in 10 ccm Äthanol 30 Min. mit 0.50 g *p*-Nitrophenylhydrazin unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Rohprodukt abfiltriert und aus einem Gemisch von Äthanol und Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.1 g (74% d. Th.), feine, gelbe Nadelchen, Schmp. 203–204° (Zers.), $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: + 48.8° ($c = 1.03$, in Pyridin).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_8\text{N}_3$ (419.4) Ber. C 54.41 H 5.05 N 10.02 Gef. C 54.83 H 5.08 N 10.17

3. 6-Benzoyl-*D*-glucose: 4.18 g 6-Benzoyl-*D*-glucose-*di-n*-propylmercaptal (oder 1/100 Mol eines anderen 6-Benzoyl-*D*-glucose-mercaptals) werden, wie unter 1. beschrieben, behandelt. Nach dem Entfernen des Quecksilber(II)-chlorids mit Wofatit erhält man durch Eindampfen der Lösung 1.7 g (60% d. Th.) rohes, sirupöses Monobenzoat, das man, wie unten beschrieben, in das Phenylhydrazon (1.3 g) überführt. Dieses wird dann mit 2.5 g frisch destilliertem Benzaldehyd und 50 ccm Wasser 90 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, das Filtrat dreimal mit je 50 ccm Äther extrahiert, die wäßr. Schicht mit Aktivkohle geklärt und anschließend i. Vak. zu einem farblosen, dicken Sirup eingengt. Dieser erstarrt nach dem Trocknen in der Trockenpistole bei 64°/1 Torr beim Aufbewahren zu einer Kristallmasse, die bei 120–123° schmilzt und sich nicht weiter umkristallisieren läßt. Ausb. 0.85 g (30% d. Th.), $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: + 51.2° (nach 7 Min.) → + 47.4° (nach 24 Stdn., $c = 3.13$, in Methanol).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_7$ (284.3) Ber. C 54.92 H 5.67 Gef. C 54.90 H 5.78

Phenylhydrazon: Eine Lösung von 1.0 g roher, sirupöser 6-Benzoyl-*D*-glucose in 10 ccm Methanol wird umgesetzt, wie unter 2. beschrieben. Das sich nach Zugabe von Wasser aus der Lösung abscheidende Rohprodukt wird aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.75 g (57% d. Th.), gelbes Kristallpulver, Schmp. 134–135°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: + 26.1° ($c = 1.76$, in Pyridin).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ (374.4) Ber. C 60.95 H 5.92 N 7.48 Gef. C 61.05 H 5.89 N 7.19

Tetrakis-phenylurethan: 0.5 g rohe 6-Benzoyl-*D*-glucose werden in 15 ccm Pyridin mit 0.95 ccm Phenylisocyanat 20 Min. auf 100° erhitzt. Dann wird das Pyridin i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mehrmals aus einer Lösung in Methanol durch Ausfällen mit Wasser gereinigt. Ausb. 1.0 g (74% d. Th.), amorphes Pulver, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: + 52.8° ($c = 0.79$, in Pyridin).

$\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{O}_{11}\text{N}_4$ (760.7) Ber. C 64.73 H 4.77 N 7.37 Gef. C 64.58 H 4.73 N 7.43

4. 6-Benzoyl-*D*-mannose: 3.62 g 6-Benzoyl-*D*-mannose-dimethylmercaptal (oder 1/100 Mol eines anderen 6-Benzoyl-*D*-mannose-mercaptals) werden wie unter 3. behandelt. Man erhält so 1.6 g (56% d. Th.) rohe 6-Benzoyl-*D*-mannose, die man in das *p*-Nitrophenylhydrazon (siehe unten) überführt. Daraus erhält man durch Spalten mit Benzaldehyd, wie unter 3. beschrieben, 1.0 g (35% d. Th.) 6-Benzoyl-*D*-mannose als zähen Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: + 21.1° (nach 7 Min.) → + 24.3° (nach 24 Stdn., $c = 3.58$, in Methanol).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_7$ (284.3) Ber. C 54.92 H 5.67 Gef. C 54.65 H 5.85

Phenylhydrazon: Aus 1.0 g roher 6-Benzoyl-*D*-mannose gewinnt man, wie oben beschrieben, 0.8 g (61% d. Th.) gelbliche Blättchen vom Schmp. 182–184°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: + 17.7° ($c = 1.26$, in Pyridin).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ (374.4) Ber. C 60.95 H 5.92 N 7.48 Gef. C 61.22 H 6.02 N 7.59

p-Nitrophenylhydrazon: Aus 1.0 g roher 6-Benzoyl-D-mannose erhält man, wie unter 2. beschrieben, 1.1 g (74% d. Th.) gelbe Nadelchen vom Schmp. 199–201°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: + 66.2° ($c = 2.10$, in Pyridin).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_8\text{N}_3$ (419.4) Ber. C 54.41 H 5.05 N 10.02 Gef. C 54.77 H 5.28 N 10.37

5. 5-Benzoyl-D-lyxose: 4.16 g 5-Benzoyl-D-lyxose-diisobutylmercaptal (oder 1/100 Mol eines anderen 5-Benzoyl-D-lyxose-mercaptals) werden wie unter 3. behandelt. Nach dem Abtrennen des Quecksilberchlorides mit Wofatit und Eindampfen der Lösung gewinnt man zunächst einen Sirup. Dieser wird in 4 ccm heißem Wasser aufgenommen, die Lösung mit krist. 5-Benzoyl-lyxose angeimpft¹³). Nach kurzer Zeit scheidet sich die Substanz in feinen Nadelchen aus. Ausb. 1.71 g (67% d. Th.), die Verbindung schmilzt unscharf jedoch konstant bei 115–125°; $[\alpha]_{\text{D}}^{18}$: + 47.5° (nach 5 Min.) → + 72.7° (nach 6 Stdn., $c = 0.43$, in Pyridin).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (254.2) Ber. C 56.69 H 5.55 Gef. C 56.75 H 5.52

p-Nitrophenylhydrazon: 1.0 g rohe, sirupöse 5-Benzoyl-D-lyxose und 0.62 g *p*-Nitrophenylhydrazin werden in 8 ccm Äthanol 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, wobei die Substanz in gelben Blättchen auskristallisiert. Man läßt über Nacht bei 0° stehen, saugt die Kristalle ab und wäscht sie mehrmals mit Essigester. Die Substanz ist bereits analysenrein. Ausb. 1.1 g (73% d. Th.), Schmp. 183–185°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: + 81.0° ($c = 2.09$, in Pyridin).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}_3$ (389.4) Ber. C 55.52 H 4.92 N 10.79 Gef. C 55.26 H 5.04 N 10.82

6. 5-Benzoyl-D-arabinose: Aus 3.88 g 5-Benzoyl-D-arabinose-di-*n*-propylmercaptal (oder 1/100 Mol eines anderen 5-Benzoyl-D-arabinose-mercaptals) werden zunächst durch die übliche Abspaltung von Mercaptan mit Quecksilber(II)-chlorid 2.13 g rohe, sirupöse 5-Benzoyl-D-arabinose gewonnen, die man in 3 ccm heißem Wasser löst. Nach dem Animpfen¹⁴) und Stehenlassen der Lösung kristallisiert die Substanz in feinen Nadeln aus, die man noch einmal aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.56 g (61% d. Th.), Schmp. 96–97°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: + 20.9° (nach 5 Min.) → + 33.5° (nach 5 Stdn., $c = 2.99$, in Pyridin).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (254.2) Ber. C 56.69 H 5.55 Gef. C 56.61 H 5.66

p-Nitrophenylhydrazon: 1.0 g rohe 5-Benzoyl-D-arabinose wird wie unter 5. behandelt, das Rohprodukt aus Äthanol und Essigester (3 : 1) umkristallisiert. Ausb. 1.18 g (75% d. Th.), gelbe Blättchen vom Schmp. 190–192°, $[\alpha]_{\text{D}}^{19}$: – 14.8° ($c = 0.57$, in Pyridin).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}_3$ (389.4) Ber. C 55.52 H 4.92 N 10.79 Gef. C 55.81 H 5.31 N 10.83

7. 5-Benzoyl-D-ribose: 3.88 g 5-Benzoyl-D-ribose-di-*n*-propylmercaptal (oder 1/100 Mol eines anderen 5-Benzoyl-ribose-mercaptals) werden wie unter 3. behandelt. Das Rohprodukt wird auch über das Phenylhydrazon gereinigt. Die reine, sirupöse 5-Benzoyl-D-ribose ist nicht zur Kristallisation zu bringen. Ausb. 0.85 g (32% d. Th.), $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: – 2.4° (nach 10 Min.) → + 3.5° (nach 24 Stdn., $c = 6.19$, in Methanol).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (254.2) Ber. C 56.69 H 5.55 Gef. C 56.68 H 5.81

Phenylhydrazon: 1.0 g rohe 5-Benzoyl-D-ribose wird in einer Lösung von 10 ccm Methanol und 4 ccm Wasser, wie unter 2. beschrieben, behandelt. Ausb. 1.06 g (79% d. Th.), gelbe, glänzende Blättchen aus einem Gemisch von Äthanol und Wasser, Schmp. 159–160°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: – 10.8° ($c = 2.94$, in Pyridin).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$ (344.4) Ber. C 62.78 H 5.85 N 8.14 Gef. C 63.34 H 5.94 N 8.02

¹³) Die Impfkristalle kann man leicht gewinnen, indem man die rohe, sirupöse 5-Benzoyl-lyxose in das *p*-Nitrophenylhydrazon überführt und dieses wie üblich mit Benzaldehyd und Wasser spaltet; nach dem Eindampfen der Lösung kristallisiert die 5-Benzoyl-lyxose sofort aus.

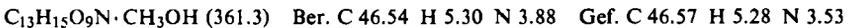
¹⁴) Die Impfkristalle werden gewonnen, indem man die rohe 5-Benzoyl-D-arabinose zunächst über das *p*-Nitrophenylhydrazon reinigt und die gereinigte, zunächst noch sirupöse Substanz mit Äther verreibt.

8. *5-Benzoyl-D-xylose*: Aus 3.62 g (1/100 Mol) *5-Benzoyl-D-xylose-diäthylmercaptal* erhält man zunächst wie üblich 1.25g rohe, sirupöse *5-Benzoyl-D-xylose*, die man in 3ccm Wasser auflöst. Beim Anreiben und Stehenlassen der Lösung kristallisiert die Substanz aus; sie wird noch einmal aus einem Gemisch von Methanol und Benzol umkristallisiert. Ausb. 1.17 g (46% d. Th.) feine Nadeln, Schmp. 149–150°, $[\alpha]_D^{20}$: + 5.4° (nach 5 Min.) → + 11.1° (nach 72 Stdn., $c = 2.88$, in Pyridin), die Substanz ist hygroskopisch.

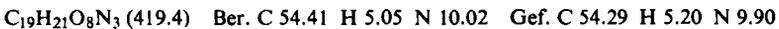


Darstellung der 6-[*p*-Nitrobenzoyl]-hexosen (VII)

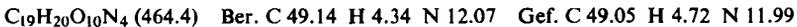
1. *6-[p-Nitrobenzoyl]-D-galaktose*: 4.36 g (1/100 Mol) *6-[p-Nitrobenzoyl]-D-galaktose-diäthylmercaptal* werden in der gleichen Weise behandelt, wie es für die Darstellung des 6-Benzoyl-D-galaktose-monohydrates beschrieben ist. Der durch Eindampfen der wäbr. Lösung erhaltene Sirup wird dann in heißem Methanol gelöst. Beim Erkalten kristallisiert die Substanz mit 1 Mol. Methanol aus. Das Rohprodukt wird mehrmals aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.5 g (45% d. Th.), Nadelchen, $[\alpha]_D^{19}$: + 89.2° (nach 5 Min.) → + 67.9° (nach 18 Stdn., $c = 2.89$, in Pyridin). Die Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen auf 80°, ohne richtig zu schmelzen.



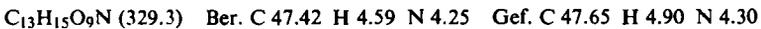
Phenylhydrazon wird, wie oben für die 6-Benzoyl-hexose-hydrazone beschrieben, erhalten. Nadelchen, 78% d. Th., Schmp. 157–158° (unter Zers.), $[\alpha]_D^{19}$: + 30.0° ($c = 2.04$, in Pyridin).



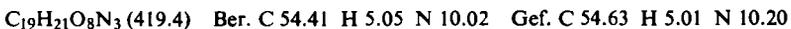
p-Nitrophenylhydrazon: Gelbe Nadelchen aus Gemisch von Pyridin und Wasser, Ausb. 60% d. Th., Schmp. 203–204° (unter Zers.), $[\alpha]_D^{19}$: + 57.2° ($c = 1.00$, in Pyridin).



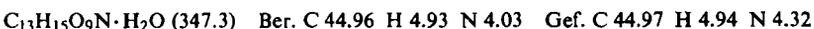
2. *6-[p-Nitrobenzoyl]-D-glucose*: 4.92 g (1/100 Mol) *6-[p-Nitrobenzoyl]-D-glucose-diisobutylmercaptal* werden behandelt, wie oben angegeben. Der nach dem Eindampfen der wäbr. Lösung gewonnene Sirup erstarrt nach längerem Stehenlassen zu einer Kristallmasse, die mehrmals aus einem Gemisch von *n*-Butylalkohol und wenig Benzin umkristallisiert wird. Ausb. 1.9 g (59% d. Th.), Drusen, Schmp. 169–171°, $[\alpha]_D^{20}$: + 41.3° (nach 5 Min.) → + 43.8° (nach 18 Stdn., $c = 3.12$, in Pyridin).



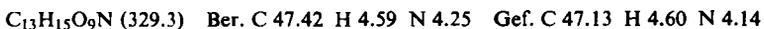
Phenylhydrazon: Orangerote Nadelchen aus Äthanol, Ausb. 57% d. Th., Schmp. 153–154°, $[\alpha]_D^{19}$: + 41.5° ($c = 2.43$, in Pyridin).



3. *6-[p-Nitrobenzoyl]-D-mannose-monohydrat*: 4.36 g (1/100 Mol) *6-[p-Nitrobenzoyl]-D-mannose-diäthylmercaptal* werden wie üblich behandelt. Beim Einengen der wäbr. Lösung kristallisiert die Substanz schon aus, sie wird abfiltriert und mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 2.4 g (73% d. Th.), Schmp. 101–104°, $[\alpha]_D^{20}$: + 51.2° (nach 6 Min.) → + 49.0° (nach 24 Stdn., $c = 3.46$, in Pyridin).



4. *6-[p-Nitrobenzoyl]-D-mannose*: Durch 24-stdg. Trocknen des Monohydrates i. Hochvak. bei 64° über P_2O_5 gewinnt man die Verbindung als Kristallmasse; sie beginnt bei 65° zu sintern, sie zersetzt sich bei etwa 75–85°, ohne richtig zu schmelzen, $[\alpha]_D^{20}$: + 44.9° (nach 3 Min.) → + 51.4° (nach 24 Stdn., $c = 3.56$, in Pyridin).



Phenylhydrazon: Nadelchen aus Äthanol, Ausb. 85% d. Th., Schmp. 160–161° (unter Zers.), $[\alpha]_D^{19}$: + 16.0° ($c = 2.29$, in Pyridin).

$C_{19}H_{21}O_8N_3$ (419.4) Ber. C 54.41 H 5.05 N 10.02 Gef. C 54.35 H 5.08 N 10.23

p-Nitrophenylhydrazon: Gelbe Blättchen aus Isopropylalkohol, Ausb. 75% d. Th., Schmp. 174–175° (unter Zers.), $[\alpha]_D^{19}$: + 59.8° ($c = 2.58$, in Pyridin).

$C_{19}H_{20}O_{10}N_4$ (464.4) Ber. C 49.14 H 4.34 N 12.07 Gef. C 49.16 H 4.50 N 12.06

Darstellung der

Tetrabenzoyl-pentose- (X) und der Pentabenzoyl-hexose-mercaptale (X)

Eine Lösung von 1/200 Mol eines *Aldose-mercaptals* in 15 ccm Pyridin wird auf –10° abgekühlt. Unter Rühren läßt man im Laufe von 10 Min. eine Lösung von 4.5 g *Benzoylchlorid* in 10 ccm Pyridin zutropfen. Dann läßt man 6 Stdn. bei 0° und 16 Stdn. bei etwa 20° stehen, gießt anschließend unter Rühren in 1 l Wasser und arbeitet den ausgefallenen Sirup wie üblich⁹⁾ auf. Die Benzoeate kristallisieren in Nadeln oder Prismen, sie sind alle gut löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Alkoholen, unlöslich in Wasser und Benzin. Die Eigenschaften und Analysen der einzelnen Vertreter zeigt Tab. 3.

Tab. 3. Tetrabenzoyl-pentose- und Pentabenzoyl-hexose-mercaptale

Benzoat des	umkrist. aus	Ausb. i. %	Schmp.	$[\alpha]_D^{19}$	Formel Mol.-Gew.	Analyse C H	
D-Glucose-diisopropylmercaptals	Äthanol	76	92–93°	+ 42.8°, $c = 3.62$ in Pyridin	$C_{47}H_{46}O_{10}S_2$ (834.9)	Ber. 67.60 Gef. 67.72	5.54 5.40
D-Glucose-din-propylmercaptals	Äthanol	80	109–110°	+ 24.9°, $c = 0.94$ in Pyridin	$C_{47}H_{46}O_{10}S_2$ (834.9)	Ber. 67.60 Gef. 67.51	5.54 5.70
D-Galaktose-di-äthylmercaptals	Methanol	80	100–101°	– 12.3°, $c = 0.75$ in Pyridin	$C_{45}H_{42}O_{10}S_2$ (806.9)	Ber. 66.97 Gef. 66.72	5.24 5.02
D-Galaktose-din-propylmercaptals	Äthanol	52	71–72°	– 17.2°, $c = 1.04$ in Pyridin	$C_{47}H_{46}O_{10}S_2$ (834.9)	Ber. 67.60 Gef. 67.71	5.54 5.73
D-Mannose-di-äthylmercaptals	Methanol	70	97–98°	+ 17.1°, $c = 0.71$ in Pyridin	$C_{45}H_{42}O_{10}S_2$ (806.9)	Ber. 66.97 Gef. 66.75	5.24 5.18
D-Mannose-din-butylmercaptals	Äthanol	84	87–88°	+ 28.4°, $c = 0.86$ in Pyridin	$C_{49}H_{50}O_{10}S_2$ (863.0)	Ber. 68.19 Gef. 68.18	5.84 5.66
D-Ribose-dimethylmercaptals	Methanol	89	105–106°	+ 34.4°, $c = 2.34$ in Chloroform	$C_{35}H_{32}O_8S_2$ (644.7)	Ber. 65.20 Gef. 65.07	5.00 5.06
D-Ribose-diisobutylmercaptals	Methanol	88	105–106°	+ 8.9°, $c = 2.43$ in Chloroform)		
D-Arabinose-din-propylmercaptals	Methanol	85	74–75°	+ 56.1°, $c = 2.89$ in Chloroform)		
D-Arabinose-di-äthylmercaptals	Methanol	86	69–70°	+ 54.9°, $c = 3.11$ in Chloroform)		
L-Rhamnose-di-äthylmercaptals	Methanol	87	108–109°	– 2.8°, $c = 3.35$ in Chloroform	$C_{39}H_{38}O_8S_2$ (686.8)	Ber. 66.45 Gef. 66.38	5.58 5.61

Darstellung der Tetrakis-[p-nitrobenzoyl]-pentose- (XI) und der Pentakis-[p-nitrobenzoyl]-hexose-mercaptale (XI)

1/200 Mol eines *Hexose-mercaptals* wird in 40 ccm Pyridin gelöst, auf 0° abgekühlt und unter Rühren mit 5.6 g *p-Nitrobenzoylchlorid* versetzt. Die *Pentose-mercaptale* werden jedoch nur mit 4.6 g *p-Nitrobenzoylchlorid* umgesetzt. Man rührt 4 Stdn. bei 0°, 4 Stdn. bei 20° und 30 Min. bei 100°. Beim Eingießen in 400 ccm Wasser fällt das Rohprodukt in Flocken oder als Sirup aus, der bald fest wird. Man saugt ab, wäscht mit Wasser, Methanol und mit Äther und erhält durch Umkristallisieren feine Nadelchen.

Das Tetrakis-[*p*-nitrobenzoyl]-D-ribose-diäthylmercaptal muß durch längeres Erhitzen in der Trockenpistole bei 56°/1 Torr über Paraffin und P₂O₅ vom anhaftenden Trichloräthylen und Methanol befreit werden.

Die Nitrobenzoate sind allgemein löslich in Chloroform, Aceton, Pyridin, Essigester und Dioxan, schwer löslich in Alkoholen und Äther, unlöslich in Wasser und Benzin. Die Eigenschaften und Analysen der einzelnen Vertreter sind aus Tab. 4 zu ersehen.

Tab. 4. Tetrakis-[*p*-nitrobenzoyl]-pentose- und Pentakis-[*p*-nitrobenzoyl]-hexose-mercaptale

<i>p</i> -Nitrobenzoat des	umkrist. aus	Ausb. i. %	Schmp.	$[\alpha]_D^{20}$	Formel Mol.-Gew.	C	Analyse H N
D-Glucose-di- äthylmercaptals	Essigester	81	123– 126°	+26.6°, <i>c</i> = 2.80 in Pyridin	C ₄₅ H ₃₇ O ₂₀ N ₅ S ₂ (1031.9)	Ber. 52.38 Gef. 52.28	3.60 6.79 3.60 7.03
D-Glucose-diiso- propylmercaptals	Chloroform und Äthanol	89	186– 188°	+38.4°, <i>c</i> = 3.15 in Pyridin	C ₄₇ H ₄₁ O ₂₀ N ₅ S ₂ (1060.0)	Ber. 53.26 Gef. 53.09	3.87 6.61 3.88 6.74
D-Galaktose-di- äthylmercaptals	Dioxan und Äthanol	92	188– 190°	–14.1°, <i>c</i> = 2.27 in Pyridin	C ₄₃ H ₃₃ O ₂₀ N ₅ S ₂ (1003.9)	Ber. 51.45 Gef. 51.64	3.29 6.98 3.48 6.69
D-Galaktose-di- äthylmercaptals	Aceton und Äthanol	89	197– 199°	–14.2°, <i>c</i> = 1.48 in Pyridin	C ₄₅ H ₃₇ O ₂₀ N ₅ S ₂ (1031.9)	Ber. 52.38 Gef. 52.63	3.60 6.79 3.62 6.93
D-Mannose-di- äthylmercaptals	Dioxan und Äthanol	90	214– 215°	+37.0°, <i>c</i> = 0.40 in Pyridin	C ₄₅ H ₃₇ O ₂₀ N ₅ S ₂ (1031.9)	Ber. 52.38 Gef. 52.57	3.60 6.79 3.92 6.65
D-Mannose-diiso- butylmercaptals	Dioxan und Äthanol	73	210– 212°	+39.1°, <i>c</i> = 2.89 in Pyridin	C ₄₉ H ₄₅ O ₂₀ N ₅ S ₂ (1088.0)	Ber. 54.09 Gef. 54.28	4.14 6.44 4.32 6.51
D-Ribose-di- methylmercaptals	Aceton und Benzin	73	112– 114°	+46.7°, <i>c</i> = 1.20 in Pyridin	C ₃₅ H ₂₈ O ₁₆ N ₄ S ₂ (824.7)	Ber. 50.97 Gef. 51.29	3.41 6.80 3.56 6.95
D-Ribose-di- äthylmercaptals	Trichloräthylen und Methanol	37	84– 86°	+42.3°, <i>c</i> = 5.26 in Pyridin	C ₃₇ H ₃₂ O ₁₆ N ₄ S ₂ (852.8)	Ber. 52.11 Gef. 52.13	3.78 6.57 4.07 6.70
D-Ribose-diiso- butylmercaptals	Aceton und Benzin	85	121– 122°	+24.5°, <i>c</i> = 1.92 in Pyridin	C ₄₁ H ₄₀ O ₁₆ N ₄ S ₂ (908.9)	Ber. 54.19 Gef. 54.17	4.41 6.17 4.63 6.49
D-Arabinose-di- äthylmercaptals	Aceton und Methanol	88	153– 154°	–42.2°, <i>c</i> = 2.77 in Pyridin	C ₃₇ H ₃₂ O ₁₆ N ₄ S ₂ (852.8)	Ber. 52.11 Gef. 51.92	3.78 6.57 3.88 6.83
D-Arabinose-diiso- propylmercaptals	Essigester und Benzin	87	158– 160°	+65.9°, <i>c</i> = 3.00 in Chloroform	9)		
D-Lyxose-di- äthylmercaptals	Benzol	76	130– 131°	+12.3°, <i>c</i> = 2.50 in Chloroform	9)		
D-Lyxose-di- <i>n</i> - butylmercaptals	Essigester und Benzin	90	124– 126°	+18.9°, <i>c</i> = 3.44 in Chloroform	9)		
D-Xylose-di- methylmercaptals	Butylalkohol	76	104– 105°	–8.4°, <i>c</i> = 1.30 in Chloroform	C ₃₅ H ₂₈ O ₁₆ N ₄ S ₂ (824.7)	Ber. 50.97 Gef. 51.17	3.41 6.80 3.35 7.00
D-Xylose-di- äthylmercaptals	Butylalkohol	71	89– 90°	+4.12°, <i>c</i> = 1.66 in Chloroform	C ₃₇ H ₃₂ O ₁₆ N ₄ S ₂ (852.8)	Ber. 52.11 Gef. 52.40	3.78 6.57 3.97 6.56
L-Rhamnose-di- äthylmercaptals	Diäthylketon	91	224– 225°	± 0.0°, <i>c</i> = 0.60 in Pyridin	C ₃₈ H ₃₄ O ₁₆ N ₄ S ₂ (866.8)	Ber. 52.65 Gef. 53.06	3.95 6.46 4.01 6.29

Verbesserte Darstellung der Pentabenzoyl-*al*-hexosen (XII)

1. *Pentabenzoyl-*al*-D-glucose*: 8.1 g (1/100 Mol) *Pentabenzoyl-D-glucose-diäthylmercaptal*⁷⁾ werden in 50 ccm Aceton mit 10 g Quecksilber(II)-chlorid und 8 ccm Wasser 1 Stde. bei 60° und 6 Stdn. bei 40° gerührt. Dann filtriert man das ausgeschiedene Quecksilbermercaptid ab und wäscht mit Aceton nach. Das Filtrat wird nun mit 8 g gelbem Quecksilberoxyd versetzt und 6 Stdn. bei 40° und 1 Stde. unter Rückfluß gerührt. Man saugt die festen Bestandteile ab, wäscht mit Aceton nach und engt das Filtrat i. Vak. ein. Der feste Rückstand wird in 50 ccm Chloroform aufgenommen, mit *n* KJ und dann mit Wasser ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Eindampfen der Lösung und Trocknen des Rückstandes bei 65°/1 Torr über P₂O₅ erhält man 5.0 g (71% d. Th.) reine Substanz als farbloses, amorphes Pulver, $[\alpha]_D^{24}$: +22.6° (*c* = 3.47, in Chloroform).

Isonicotinylhydrazon: 0.7 g *Pentabenzoyl-*al*-D-glucose* und 0.14 g *Isonicotinsäurehydrazid* werden in 5 ccm absol. Äthanol 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Das beim Abkühlen und

Stehenlassen auskristallisierende Rohprodukt wird aus absol. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.4 g (49% d. Th.), farblose Nadelchen, Schmp. 122°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: + 17.7° ($c = 3.44$, in Chloroform).

$\text{C}_{47}\text{H}_{37}\text{O}_{11}\text{N}_3$ (819.8) Ber. C 68.86 H 4.55 N 5.13 Gef. C 69.00 H 4.76 N 4.93

2. *Pentabenzoyl-al-D-galaktose*: Aus 8.1 g *Pentabenzoyl-D-galaktose-diäthylmercaptal* gewinnt man, wie zuvor beschrieben, 5.0 g (71% d. Th.) reine Substanz als farbloses, amorphes Pulver, $[\alpha]_{\text{D}}^{19}$: + 6.4° ($c = 5.14$, in Chloroform).

$\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{O}_{11}$ (700.7) Ber. C 70.28 H 4.60 Gef. C 70.18 H 4.91

Isonicotinylhydraton: Aus 0.7 g *Pentabenzoyl-al-D-galaktose* erhält man wie unter 1. 0.6 g (73% d. Th.) farblose Nadelchen aus Isopropylalkohol, Schmp. 121–122°, $[\alpha]_{\text{D}}^{23}$: – 14.9° ($c = 1.96$, in Chloroform).

$\text{C}_{47}\text{H}_{37}\text{O}_{11}\text{N}_3$ (819.8) Ber. C 68.86 H 4.55 N 5.13 Gef. C 68.91 H 4.79 N 5.01

3. *Pentabenzoyl-al-D-mannose-monohydrat*: 8.1 g *Pentabenzoyl-D-mannose-diäthylmercaptal* werden wie unter 1. behandelt. Die Substanz enthält 1 Mol. Kristallwasser, das sehr fest gebunden ist und sich auch beim Erhitzen auf 78° i. Vak. nicht entfernen läßt. Ausb. 4.4 g (61% d. Th.), farbloses, amorphes Pulver, $[\alpha]_{\text{D}}^{18}$: + 28.5° ($c = 4.78$, in Chloroform).

$\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (718.7) Ber. C 68.52 H 4.77 Gef. C 68.56 H 4.80

Semicarbazon: 0.7 g (1/1000 Mol) *Pentabenzoyl-al-D-mannose-monohydrat* werden mit 25 ccm Methanol, das 1/1000 Mol freies *Semicarbazid* enthält, mehrere Tage bei Zimmer-temp. stengelassen. Das dabei sich abscheidende Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.4 g (53% d. Th.), Prismen, Schmp. 120–123°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: + 38.1° ($c = 1.70$, in Chloroform).

$\text{C}_{42}\text{H}_{35}\text{O}_{11}\text{N}_3$ (757.7) Ber. C 66.57 H 4.66 N 5.55 Gef. C 66.46 H 4.92 N 5.64

4. *Tetrabenzoyl-al-L-rhamnose*: 6.9 g *Tetrabenzoyl-L-rhamnose-diäthylmercaptal* werden wie unter 1. behandelt. Ausb. 4.0 g (69% d. Th.), farbloses, amorphes Pulver, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: ± 0.0° ($c = 5.69$, in Chloroform).

$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{O}_9$ (580.6) Ber. C 70.33 H 4.86 Gef. C 69.70 H 5.02

Isonicotinylhydraton: Aus 0.6 g *Tetrabenzoyl-al-L-rhamnose* werden, wie unter 1. beschrieben, 0.2 g (29% d. Th.) Nadelchen erhalten, Schmp. 174° (unter Zers.), $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: – 69.2° ($c = 1.15$, in Chloroform).

$\text{C}_{40}\text{H}_{33}\text{O}_9\text{N}_3$ (699.7) Ber. C 68.66 H 4.75 N 6.01 Gef. C 68.80 H 4.76 N 6.33

Die 1.1-Diacetyl-2.3.4.5-tetrabenzoyl-pentosen (XIII) und die

1.1-Diacetyl-2.3.4.5.6-pentabenzoyl-hexosen (XIII)

1. *1.1-Diacetyl-2.3.4.5.6-pentabenzoyl-D-galaktose*: 2.02 g (1/400 Mol) *Pentabenzoyl-D-galaktose-diäthylmercaptal* werden in eine auf – 10° abgekühlte Mischung von 20 ccm *Acetanhydrid* und 1 ccm konz. Schwefelsäure (oder 1 g mit Säure aktiviertem „Wofatit X“) eingetragen. Man schüttelt unter Kühlung einige Minuten, wobei vollständige Lösung eintritt, und läßt dann 24 Stdn. bei etwa 20° stehen. Bei Anwendung von „Wofatit X“ muß 24 Stdn. auf 40° erwärmt werden. Die entstandene, braune Lösung wird dann in 100 ccm 10-proz. Natriumacetatlösung eingerührt. Das zunächst ausgefallene Öl erstarrt beim Stehenlassen und gelegentlichen Umrühren zu einer Kristallmasse, die von der überstehenden Lösung abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und zweimal aus Methanol umkristallisiert wird. Ausb. 1.17 g (58% d. Th.), Nadelchen, Schmp. 118°, $[\alpha]_{\text{D}}^{23}$: – 6.3° ($c = 2.13$, in Chloroform).

Die Verbindung ist, wie auch die folgend beschriebenen 1.1-Diacetyl-benzoyl-aldosen, gut löslich in Chloroform, Aceton, Pyridin, Äther, Dioxan, Essigester und Benzol, schwer löslich in Methanol und Äthanol, unlöslich in Wasser und Benzin.

$C_{45}H_{38}O_{14}$ (802.8) Ber. C 67.33 H 4.77 Gef. C 67.39 H 4.62

2. 1.1-Diacetyl-2.3.4.5.6-pentabenzoyl-D-mannose: Aus 2.02 g Pentabenzoyl-D-mannose-diäthylmercaptopal gewinnt man, wie zuvor beschrieben, 1.2 g (60% d. Th.) reine Substanz, Blättchen aus Methanol, Schmp. 133–134°, $[\alpha]_D^{24}$: + 31.9° ($c = 2.49$, in Chloroform).

$C_{45}H_{38}O_{14}$ (802.8) Ber. C 67.33 H 4.77 Gef. C 67.15 H 4.99

3. 1.1-Diacetyl-2.3.4.5-tetrabenzoyl-D-arabinose: 1.75 g (1/400 Mol) Tetrabenzoyl-D-arabinose-di-n-propylmercaptopal werden wie unter 1. behandelt. Ausb. 0.82 g (49% d. Th.), Prismen aus Methanol, Schmp. 130°, $[\alpha]_D^{25}$: + 46.5° ($c = 2.60$, in Chloroform).

$C_{37}H_{32}O_{12}$ (668.6) Ber. C 66.46 H 4.82 Gef. C 66.60 H 4.63

4. 1.1-Diacetyl-2.3.4.5-tetrabenzoyl-L-rhamnose: Aus 1.72 g (1/400 Mol) Tetrabenzoyl-L-rhamnose-diäthylmercaptopal erhält man, wie unter 1. beschrieben, 0.71 g (41% d. Th.) Prismen, Schmp. 145–146°, $[\alpha]_D^{23}$: – 25.9° ($c = 2.78$, in Chloroform).

$C_{38}H_{34}O_{12}$ (682.7) Ber. C 66.85 H 5.02 Gef. C 66.92 H 5.31

Die partielle Verseifung der 1.1-Diacetyl-benzoyl-aldosen (XIII) zu den Tetrabenzoyl-al-pentosen (XII) bzw. zu den Pentabenzoyl-al-hexosen (XII)

1. Pentabenzoyl-al-D-galaktose: 0.8 g (1/1000 Mol) 1.1-Diacetyl-2.3.4.5.6-pentabenzoyl-D-galaktose werden in 20 ccm Dioxan mit 5 ccm 15-proz. Perchlorsäure 2 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Dann gießt man in 50 ccm Eiswasser, wobei ein farbloses, amorphes Pulver ausfällt, das abgesaugt, mit Wasser mehrmals gewaschen und i. Vak. bei 78° getrocknet wird. Ausb. 0.70 g (100% d. Th.). Das Präparat zeigt die gleichen Eigenschaften wie die nach der Quecksilberchlorid-Methode dargestellte Pentabenzoyl-al-D-galaktose.

2. Pentabenzoyl-al-D-mannose-monohydrat: Aus 0.8 g 1.1-Diacetyl-2.3.4.5.6-pentabenzoyl-D-mannose gewinnt man, wie zuvor beschrieben, 0.72 g (100% d. Th.) Substanz, die mit dem nach der Quecksilberchlorid-Methode gewonnenen Pentabenzoyl-al-D-mannose-hydrat identisch ist.

3. Tetrabenzoyl-al-D-arabinose⁹⁾: Aus 0.67 g 1.1-Diacetyl-2.3.4.5-tetrabenzoyl-D-arabinose gewinnt man 0.56 g (100% d. Th.) farblose, amorphe Substanz, $[\alpha]_D^{16}$: + 40.8° ($c = 2.45$, in Chloroform).

Isonicotinylhydraton: 0.57 g Tetrabenzoyl-al-D-arabinose und 0.14 g Isonicotinsäurehydratzid werden 20 Min. in 5 ccm Methanol gekocht. Die beim langsamen Eindunsten der Lösung auskristallisierende Substanz wird aus wenig Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.37 g (53% d. Th.), Nadeln, Schmp. 87–90°, $[\alpha]_D^{22}$: + 48.5° ($c = 3.02$, in Chloroform).

$C_{39}H_{31}O_9N_3$ (685.7) Ber. C 68.31 H 4.56 N 6.13 Gef. C 67.90 H 4.92 N 6.28

4. Tetrabenzoyl-al-L-rhamnose: Aus 0.68 g 1.1-Diacetyl-2.3.4.5-tetrabenzoyl-L-rhamnose erhält man wie üblich 0.51 g (88% d. Th.) amorphe Substanz, die die gleichen Eigenschaften besitzt, wie oben für die Tetrabenzoyl-al-L-rhamnose angegeben.

Die 1.1-Diacetyl-2.3.4.5-tetrakis-[p-nitrobenzoyl]-pentosen (XVI) und die 1.1-Diacetyl-2.3.4.5.6-pentakis-[p-nitrobenzoyl]-hexosen (XVI)

1. 1.1-Diacetyl-2.3.4.5.6-pentakis-[p-nitrobenzoyl]-D-glucose: 2.1 g (1/500 Mol) Pentakis-[p-nitrobenzoyl]-D-glucose-diäthylmercaptopal werden in eine auf –10° abgekühlte Mischung von 20 ccm Acetanhydrid und 1 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen. Man läßt dann 12 Stdn. bei Zimmertemp. und anschließend 6 Stdn. bei 40° stehen. Das beim Einrühren in 100 ccm

10-proz. Natriumacetatlösung ausfallende Öl wird bald kristallin. Das Rohprodukt wird abgesaugt, mehrmals mit Wasser und mit Methanol gewaschen und aus einem Gemisch von Aceton und Methanol (1:1) umkristallisiert. Ausb. 1.1 g (53% d. Th.), Nadeln, Schmp. 136°, $[\alpha]_D^{20}$: + 17.7° ($c = 2.04$, in Pyridin). Die Substanz ist, wie auch die folgend beschriebenen Diacetyl-nitrobenzoyl-aldosen, gut löslich in Chloroform, Aceton, Pyridin, Dioxan, Essigester, schwer löslich in Methanol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Benzin.

$C_{45}H_{33}O_{24}N_5$ (1027.7) Ber. C 52.59 H 3.24 N 6.81 Gef. C 52.61 H 3.52 N 6.60

2. *1.1-Diacetyl-2.3.4.5.6-pentakis-[p-nitrobenzoyl]-D-galaktose*: Aus 2.1 g *Pentakis-[p-nitrobenzoyl]-D-galaktose-diäthylmercaptal* gewinnt man, wie zuvor beschrieben, 1.54 g (74% d. Th.) farblose Nadelchen vom Schmp. 187°, $[\alpha]_D^{20}$: - 10.5° ($c = 2.34$, in Pyridin).

$C_{45}H_{33}O_{24}N_5$ (1027.7) Ber. C 52.59 H 3.24 N 6.81 Gef. C 52.45 H 3.18 N 6.92

3. *1.1-Diacetyl-2.3.4.5.6-pentakis-[p-nitrobenzoyl]-D-mannose*: Aus 2.1 g *Pentakis-[p-nitrobenzoyl]-D-mannose-diäthylmercaptal* erhält man 1.5 g (73% d. Th.) farblose Nadelchen vom Schmp. 208–209°, $[\alpha]_D^{20}$: + 27.6° ($c = 1.14$, in Pyridin).

$C_{45}H_{33}O_{24}N_5$ (1027.7) Ber. C 52.59 H 3.24 N 6.81 Gef. C 52.29 H 3.27 N 6.81

4. *1.1-Diacetyl-2.3.4.5-tetrakis-[p-nitrobenzoyl]-D-arabinose*: 1.7 g (1/500 Mol) *Tetrakis-[p-nitrobenzoyl]-D-arabinose-diäthylmercaptal* werden wie unter 1. behandelt. Das 6-stdg. Erwärmen auf 40° wird jedoch weggelassen. Ausb. 0.8 g (47% d. Th.), Kristallpulver, Schmp. 150°, $[\alpha]_D^{20}$: - 29.2° ($c = 2.85$, in Pyridin).

$C_{37}H_{28}O_{20}N_4$ (848.6) Ber. C 52.36 H 3.33 N 6.60 Gef. C 52.55 H 3.33 N 6.72

5. *1.1-Diacetyl-2.3.4.5-tetrakis-[p-nitrobenzoyl]-D-ribose*: 1.7 g *Tetrakis-[p-nitrobenzoyl]-D-ribose-diäthylmercaptal* werden wie unter 4. behandelt. Ausb. 1.0 g (58% d. Th.), farblose Nadelchen aus Gemisch von Trichloräthylen und Methanol, Schmp. 116–118°, $[\alpha]_D^{20}$: - 74.6° ($c = 2.40$, in Pyridin).

$C_{37}H_{28}O_{20}N_4$ (848.6) Ber. C 52.36 H 3.33 N 6.60 Gef. C 52.34 H 3.20 N 6.74

6. *1.1-Diacetyl-2.3.4.5-tetrakis-[p-nitrobenzoyl]-D-lyxose* wird aus 1.7 g *Tetrakis-[p-nitrobenzoyl]-D-lyxose-diäthylmercaptal* wie unter 1. mit einer Ausb. von 60% d. Th. erhalten, Nadeln, Schmp. 211–212°, $[\alpha]_D^{20}$: ± 0.0° ($c = 2.60$, in Pyridin).

$C_{37}H_{28}O_{20}N_4$ (848.6) Ber. C 52.36 H 3.33 N 6.60 Gef. C 52.48 H 3.28 N 6.81

7. *1.1-Diacetyl-2.3.4.5-tetrakis-[p-nitrobenzoyl]-L-rhamnose*: 1.73 g (1/500 Mol) *Tetrakis-[p-nitrobenzoyl]-L-rhamnose-diäthylmercaptal* werden wie unter 1. behandelt. Ausb. 0.8 g (46% d. Th.), Prismen, Schmp. 197°, $[\alpha]_D^{20}$: - 16.0° ($c = 2.76$, in Pyridin).

$C_{38}H_{30}O_{20}N_4$ (862.6) Ber. C 52.90 H 3.51 N 6.50 Gef. C 52.80 H 3.82 N 6.44

Partielle Verseifung der 1.1-Diacetyl-2.3.4.5.6-pentakis-[p-nitrobenzoyl]-D-mannose zur Pentakis-[p-nitrobenzoyl]-al-D-mannose: 1.0 g (1/1000 Mol) *1.1-Diacetyl-2.3.4.5.6-pentakis-[p-nitrobenzoyl]-D-mannose* wird in 50 ccm Dioxan gelöst und mit 12 ccm 15-proz. Perchlorsäure 2 Std. im siedenden Wasserbad erhitzt. Beim Eingießen in 250 ccm Wasser fällt das Rohprodukt in gelblichen Flocken aus. Es wird abgesaugt und mehrmals mit Wasser und Methanol gewaschen. Die getrocknete Substanz wird in 10 ccm Methylenchlorid gelöst, bis zur Trübung mit Petroläther versetzt, mit Aktivkohle geschüttelt, filtriert und wiederum bis zur Trübung mit Methanol versetzt. Beim Abkühlen auf -20° fällt die amorphe, aber analysenreine Substanz aus; sie reduziert Fehlingsche Lösung. Ausb. 0.2 g (22% d. Th.); wegen der großen Zersetzlichkeit der gelösten Substanz ist eine exakte Bestimmung der spezif. Drehung nicht möglich.

$C_{41}H_{27}O_{21}N_5$ (925.7) Ber. C 53.20 H 2.94 N 7.57 Gef. C 53.06 H 3.00 N 7.47