

produkt abgesaugt. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuumexsikkator 2.45 g (90 % d. Th.).

Das Rohprodukt wurde in 40 ccm Alkohol warm gelöst. Nach dem Abdunsten des Alkohols bei Zimmertemperatur wurde aus absol. Äthanol unter Zugabe von Petroläther umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. mit 2.3.4.5.6-Pentabenzoyl-*al-D-glucose-äthylhalbmercaptal* 76–81°; Lit.<sup>10)</sup>: Schmp. 76–82°.

6. *Sichtbarmachung von Mercaptalen auf Papierchromatogrammen*: Sprühlösungen: Lösung A: 10 ccm Diäthylenglykolmonoäthyläther, 10 ccm Wasser, 5 ccm konz. Salzsäure, 0.03 ccm Brom. — Lösg. B: 0.1-proz. Lösg. von Methylorange in Wasser.

Das bei 100° getrocknete Chromatogramm wird mit Lösg. A und nach 1 Min. mit Lösg. B besprüht. Die Substanzflecken werden sofort sichtbar (rot auf weißem oder schwach rosa Grund). Chromatographiert wurde aufsteigend mit Pyridin/Butylacetat/Wasser (5:1:10 Vol.).  $R_F$ -Werte acylierter Aldosemercaptale auf partiell acetyliertem Papier (Schleicher & Schüll 2043 b, 22 % Acetyl): Tetraacetyl-D-arabinose-diäthylmercaptal 0.35; Pentaacetyl-D-glucose-diäthylmercaptal 0.43; Pentaacetyl-D-mannose-diäthylmercaptal 0.43; Pentaacetyl-D-galaktose-diäthylmercaptal 0.39; Tetraacetyl-D-glucoson-diäthylmercaptal 0.27; Pentabenzoyl-D-glucose-diäthylmercaptal 0.00.

<sup>10)</sup> P. BRIGL und H. MÜHLSCHLEGEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1551 [1930].

FRIEDRICH WEYGAND, HANS JÜRGEN BESTMANN,  
HEINZ ZIEMANN und ERICH KLIEGER

## Homologe $\alpha$ -Hydroxyaldehyde aus Carbonsäuren

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin,  
Berlin-Charlottenburg

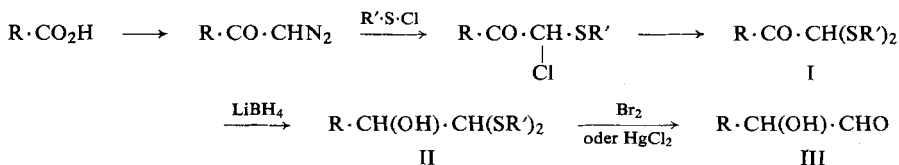
(Eingegangen am 20. Februar 1958)

Die aus Carbonsäuren über Diazoketone leicht zugänglichen  $\alpha$ -Ketoaldehydmercaptale lassen sich in wasserhaltigen Medien mit Lithiumborhydrid zu  $\alpha$ -Hydroxyaldehydmercaptalen reduzieren, aus denen mit Brom oder Quecksilbersalzen die freien  $\alpha$ -Hydroxyaldehyde erhältlich sind. In der Zuckerreihe können auf diese Weise aus acetylierten Aldonsäuren Aldosen aufgebaut werden.

Die vor einiger Zeit beschriebene Reaktion zwischen organischen Schwefelchloriden (Sulphenylchloriden) und Diazoketonen<sup>1)</sup> hat neue präparative Möglichkeiten zur Darstellung homologer Verbindungen aus Carbonsäuren eröffnet. Bisher wurde über die

<sup>1)</sup> F. WEYGAND und H. J. BESTMANN, Z. Naturforsch. **10b**, 296 [1955].

Synthese homologer  $\alpha$ -Hydroxysäuren<sup>2)</sup> und homologer  $\alpha$ -Ketoaldehyde<sup>3)</sup> berichtet. Wir beschreiben nun die Darstellung von homologen  $\alpha$ -Hydroxyaldehyden:



Die Darstellung der  $\alpha$ -Ketoaldehyd-mercaptale (I) ist schon beschrieben worden<sup>3)</sup>. Versuche, nur die freie Ketogruppe mit Lithiumaluminiumhydrid zu reduzieren, mißlingen, da stets auch die benachbarte C—S-Bindung angegriffen wurde. Ebenso verliefen die Umsetzungen mit Lithiumborhydrid in wasserfreien Medien. Die Reduktion im gewünschten Sinne (I  $\rightarrow$  II) gelingt aber mit Lithiumborhydrid in wasserhaltigem Dioxan.

Für die Spaltung der so erhaltenen  $\alpha$ -Hydroxyaldehyd-mercaptale (II) in die freien  $\alpha$ -Hydroxyaldehyde (III) haben wir neben der Quecksilberchloridmethode<sup>4)</sup> die von uns bisher schon mit gutem Erfolg bei den  $\alpha$ -Ketoaldehyd-mercaptalen und Zuckermercaptalen benutzte Bromspaltung<sup>5)</sup> herangezogen. Hierbei konnten wir keine Umlagerung der  $\alpha$ -Hydroxyaldehyde in die Ketole feststellen, wie sie bei der sauren Hydrolyse der  $\alpha$ -Hydroxyaldehyd-acetale oft beobachtet worden ist<sup>6)</sup>.

Die gesamte Reaktionsfolge wurde an folgenden Beispielen erprobt: 1. Essigsäure  $\rightarrow$  Milchaldehyd, 2. Benzoesäure  $\rightarrow$  Mandelaldehyd, 3. Phenyllessigsäure  $\rightarrow$   $\beta$ -Phenylmilchaldehyd und 4. 2.3.4.5-Tetraacetyl-D-arabonsäure  $\rightarrow$  D-Glucose + D-Mannose.

Bei der Bromspaltung des *Milchaldehyd*-diäthylmercaptals wurden folgende Ausbeuten erzielt (Moll. Brom in Klammern): 57.2% (1); 84.7 (2); 79.3 (3); 79.0 (4); 68.9 (5) und 65.0 (6). Der Milchaldehyd wurde hierbei als Dinitrophenylhydrazon gefällt.

*Mandelaldehyd* läßt sich aus seinem Acetal nicht gewinnen, da bei der sauren Hydrolyse stets infolge Umlagerung das Benzoylcarbinol entsteht<sup>6a)</sup>. Bei der Bromspaltung des Diäthylmercaptals erhielten wir eine kristallisierte Verbindung, die mit Benzoylcarbinol nicht identisch ist, beim Kochen mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin in Eisessig + wenig konz. Salzsäure aber das Phenylglyoxal-2.4-dinitrophenylosazon liefert. Im IR-Spektrum der Verbindung fehlt die Carbonylbande bei  $6\mu$ , die OH-Bande bei  $3\mu$  ist vorhanden. Wir nehmen daher an, daß es sich um di- oder trimeren Mandelaldehyd handelt. Die gleiche Verbindung vom Schmp. 134–137° entsteht bei der Spaltung des Mercaptals mit Quecksilberchlorid + Cadmiumcarbonat. Hierbei fällt zunächst ein Öl an, das Fehlingsche Lösung in der Kälte reduziert und im IR-

2) F. WEYGAND und H. J. BESTMANN, Chem. Ber. **88**, 1988 [1955].

3) F. WEYGAND und H. J. BESTMANN, Chem. Ber. **90**, 1230 [1957].

4) E. FISCHER, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 673 [1894]; R. A. BAXTER, G. T. NEWBOLD und F. S. SPRING, J. chem. Soc. [London] **1947**, 370.

5) F. WEYGAND, H. J. BESTMANN und H. ZIEMANN, Chem. Ber. **91**, 1040 [1958], vorstehend.

6) a) W. L. EVANS und C. R. PARKINSON, J. Amer. chem. Soc. **35**, 1770 [1913]; b) J. U. NEF, Liebigs Ann. Chem. **335**, 247 [1904].

Spektrum eine Carbonyl- und Hydroxylbande zeigt. Die Verbindung wandelt sich aber schnell in die krist. Form um.

Analoge Verhältnisse werden bei der Spaltung des  $\beta$ -Phenylmilchaldehyd-diäthylmercaptals angetroffen. Der erhaltene Phenylmilchaldehyd ist ebenfalls polymer, zeigt im IR-Spektrum keine Carbonylbande und gibt ein Osazon. Auch in der Literatur sind viele  $\alpha$ -Hydroxyaldehyde als nur in polymerer Form existierend beschrieben<sup>7)</sup>.

Die Anwendung des Syntheseganges auf acetylierte Aldonsäuren führt zu einer neuen Aufbaumöglichkeit für *Aldosen*. Reduziert man 3.4.5.6-Tetraacetyl-D-glucoson-diäthylmercaptal<sup>8)</sup>, das aus Tetraacetyl-D-arabonsäure dargestellt wurde, mit Lithiumborhydrid, so entsteht ein Gemisch von 3.4.5.6-Tetraacetyl-D-glucose-diäthylmercaptal und 3.4.5.6-Tetraacetyl-D-mannose-diäthylmercaptal. Die direkte Trennung der beiden Zuckerderivate gelang uns bisher nicht. Für die Gewinnung der freien Zucker bestehen zwei Möglichkeiten. Entweder werden (a) die Acetatgruppen zuerst verseift und anschließend werden die Mercaptalgruppen gespalten oder zuerst werden (b) die Mercaptalgruppen gespalten und sodann wird entacetyliert. Nach (a) erhält man zunächst ein krist. Gemisch von D-Glucose-diäthylmercaptal und D-Mannose-diäthylmercaptal, das nach der optischen Drehung zu 58 % aus der D-Glucoseverbindung und zu 42 % aus der D-Mannoseverbindung besteht. Die Spaltung der Mercaptale wurde mit 2 Moll. Brom in wäßriger Essigsäure vorgenommen, worauf nach Abtrennung der gebildeten Bromwasserstoffsäure mit einem Ionenaustauscher die Mannose als Phenylhydrazon<sup>9)</sup> abgetrennt wurde. Dieses ist z. B. mit Benzaldehyd<sup>10)</sup> oder mit Brenztraubensäure<sup>11)</sup> zur Mannose spaltbar. Die Glucose wurde als *p*-Nitranilin-D-glucosid<sup>12)</sup> isoliert, welches mit verd. Essigsäure spaltbar ist<sup>12)</sup>. Schneller führt die Aufarbeitung nach (b) zum Ziel. Die Mercaptalspaltung wird so durchgeführt wie für die acetylierten Zuckermercaptale beschrieben<sup>5)</sup>. Sodann erfolgt Entacetylierung nach ZEMPLÉN und die Trennung von Glucose und Mannose wie bei (a).

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Milchaldehyd-diäthylmercaptal*: Der Lösung von 10 g *Methylglyoxal-diäthylmercaptal*<sup>11)</sup> (Sdp.<sub>0,15</sub> 58–60°, hergestellt nach der Mercaptidmethode, vgl. I. c.<sup>3)</sup>) in 50 ccm Äthanol und 5 ccm Wasser wurde bei 0–5° die Lösung von 0.33 g *Lithiumborhydrid* in 30 ccm Alkohol und 4 ccm Wasser zugefügt. (Das Lösen des Lithiumborhydrids hat unter guter Kühlung und kräftigem Rühren zu erfolgen.) Nach 12stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde der ausgefallene gallertige Niederschlag abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. verdampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und erneut filtriert. Nach Destillation i. Vak. farblose Flüssigkeit, Sdp.<sub>14</sub> 117–119°, Sdp.<sub>0,6</sub> 79°, Ausb. 8.1 g (80 % d. Th.).

C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>OS<sub>2</sub> (180.3) Ber. C 46.82 H 8.95 S 35.56 Gef. C 46.58 H 8.93 S 35.10

7) A. WOHL, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 3599 [1908]; P. FRÉON, Ann. Chimie [11] **11**, 453 [1939]; B. D. TIFFANY, J. B. WRIGHT, R. B. MOFFET, B. D. ASPERGREN, E. H. LINCOLN und J. L. WHITE, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1682 [1957]; R. B. MOFFET, B. D. TIFFANY, B. D. ASPERGREN und R. V. HEINZELMAN, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1687 [1957]. Diese Autoren stellten u. a. auch den polymeren *p*-Dimethylamino-mandelaldehyd dar.

8) F. WEYGAND, E. KIEGER und H. J. BESTMANN, Chem. Ber. **90**, 645 [1957].

9) C. L. BUTLER und L. H. CRETCHER, J. Amer. chem. Soc. **53**, 4358 [1931].

10) A. HERZFELD, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 440 [1895].

2. *O-Benzoyl-milchaldehyd-diäthylmercaptopal*: Aus der vorstehenden Verbindung mit Benzoylchlorid in Pyridin, Sdp.<sub>0,001</sub> 111°.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (284.4) Ber. C 59.12 H 7.09 S 22.54 Gef. C 59.09 H 7.13 S 22.53

3. *Milchaldehyd-2.4-dinitrophenylhydrason*: Je 0.5 g *Milchaldehyd-diäthylmercaptopal* wurden in 5 ccm Eisessig und 2.5 ccm Wasser gelöst. Man ließ 1–6 Moll. Brom, in je 2 ccm Eisessig gelöst, unter Rühren zutropfen. Nach 1 Stde. wurde mit Wasser verdünnt, mit Natriumacetat auf *p*<sub>H</sub> 5 abgepuffert, mit Tierkohle behandelt und filtriert. Zur klaren Lösung gab man unter Rühren eine Lösung von 1.1 Moll. *2.4-Dinitrophenylhydrazin* in Eisessig und 1 Tropfen konz. Salzsäure. Nach 2–3 Stdn. wurde der gelbe Niederschlag abgesaugt. Aus verd. Alkohol gelbe Nadeln, Schmp. 147–148°<sup>13)</sup>. Ausb. s. allgemeiner Teil.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (254.2) Ber. C 42.52 H 3.97 N 22.04 Gef. C 42.58 H 4.16 N 22.07

4. *Mandelaldehyd-diäthylmercaptopal*: Der Lösung von 18 g *Phenylglyoxal-diäthylmercaptopal*<sup>8,14)</sup> in 60 ccm Alkohol und 6 ccm Wasser wurde die Lösung von 0.70 g *Lithiumborhydrid* in 50 ccm 90-proz. Alkohol bei 0–5° tropfenweise zugefügt. Nach 5 Stdn. wurde filtriert, das Filtrat i. Vak. eingeeengt, der Rückstand mit Äther versetzt und erneut filtriert. Sdp.<sub>0,001</sub> 117–118°, Ausb. 14 g (78 % d. Th.), farblose Flüssigkeit.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (242.4) Ber. C 59.46 H 7.48 S 26.45 Gef. C 59.03 H 7.23 S 26.07

5. a) *Mandelaldehyd durch Bromspaltung des Diäthylmercaptopals*: Zur Lösung von 10 g Mandelaldehyd-diäthylmercaptopal in 50 ccm Eisessig, 10 ccm Wasser und 1 ccm konz. Salzsäure gab man unter Rühren tropfenweise 4.2 ccm Brom. Nach Verdünnen mit Wasser wurde zunächst mit Petroläther und sodann mit Äther ausgeschüttelt. Die äther. Phase wurde nach dem Waschen mit Natriumhydrogencarbonatlösung kurz über Calciumchlorid oder Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieb ein öliges Rückstand, der beim Stehenlassen oder auf Zugabe von wenig Äther teilweise kristallisierte. Nach 24stdg. Aufbewahren im Eisschrank wurde Äther zugefügt und die Abscheidung des polymeren Mandelaldehyds durch Zugabe von Petroläther vervollständigt. Der Niederschlag wurde abgesaugt. Nach Einengen des Filtrates begann nach einiger Zeit erneute Kristallisation des Öles. Man gab erneut Äther und Petroläther hinzu und verfuhr auf die angegebene Weise noch 2–3 Mal. Aus heißem absol. Tetrahydrofuran + Petroläther umkrist., Schmp. 134–137° (nach vorherigem Erweichen), Ausb. 3.4 g (60 % d. Th.). Die Verbindung zeigt im IR-Spektrum keine Bande im Bereich von 6 μ.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (136.1) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.52 H 5.84

Mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin in Eisessig + wenig konz. Salzsäure erhitzt, entstand das Phenylglyoxal-bis-2.4-dinitrophenylhydrason, Schmp. 284°<sup>3)</sup>.

b) *Mandelaldehyd durch Spaltung des Diäthylmercaptopals mit Quecksilberchlorid + Cadmiumcarbonat*: Die Lösung von 10 g Mandelaldehyd-diäthylmercaptopal in 120 ccm Aceton + 15 ccm Wasser wurde mit 50 g Cadmiumcarbonat und 45 g Quecksilberchlorid in 50 ccm Aceton + 10 ccm Wasser versetzt. Nach zweitägigem Rühren bei Zimmertemperatur wurde filtriert, das Filtrat mit 10 g Quecksilberchlorid und 10 g Cadmiumcarbonat versetzt und 1/2 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Die Salze wurden abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Das Filtrat

<sup>11)</sup> L. BRÜLL, Ann. Chim. applicata **26**, 415 [1936]; C. **1937** I, 1437.

<sup>12)</sup> F. WEYGAND, W. PERKOW und P. KUHNER, Chem. Ber. **84**, 594 [1951].

<sup>13)</sup> V. FRANZEN, Chem. Ber. **89**, 2154 [1956], hat bereits festgestellt, daß unter diesen Bedingungen keine Osazonbildung erfolgt.

<sup>14)</sup> Die Verbindung kann unter teilweiser Zersetzung i. Hochvak. destilliert werden, Sdp.<sub>0,001</sub> 125–130°.

wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit Chloroform ausgezogen, die Lösung mit Kaliumjodidlösung ausgeschüttelt und mit Wasser halogenfrei gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat wurde das Chloroform i. Vak. verdampft. Es hinterblieb ein Öl, das Fehlingsche Lösung in der Kälte reduziert und im IR-Spektrum eine Carbonyl- und Hydroxylbande zeigt. Schon nach kurzer Zeit begann die Abscheidung von Kristallen, die, wie unter a) beschrieben, isoliert wurden und mit dem nach a) erhaltenen Produkt identisch sind. Ausb. 2.5 g (44.5 % d. Th.), Schmp. 134–137° (nach vorherigem Erweichen).

6.  *$\beta$ -Phenylmilchaldehyd-diäthylmercaptopal*: Zur Lösung von 12 g *Benzylglyoxal-diäthylmercaptopal*<sup>3)</sup> in 50 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser gab man bei 0–5° die Lösung von 0.275 g *Lithiumborhydrid* in 30 ccm 90-proz. Alkohol. Nach 5stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen. Nach Filtration und Einengen des Filtrates i. Vak. wurde i. Hochvak. destilliert, Sdp.<sub>0.001</sub> 115°, Ausb. 10 g (83 % d. Th.).

$C_{13}H_{20}OS_2$  (256.4) Ber. C 60.89 H 7.86 S 25.01 Gef. C 61.07 H 7.92 S 24.94

7.  *$\beta$ -Phenylmilchaldehyd*: 5.2 g der vorstehenden Verbindung wurden in 30 ccm Eisessig und 5 ccm Wasser gelöst. Unter Rühren wurde tropfenweise die Lösung von 2.1 ccm *Brom* in 5 ccm Eisessig zugefügt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonat der  $p_{H-}$ -Wert auf 6–7 gebracht und sogleich mit viel Äther ausgeschüttelt. Nach kurzem Trocknen über Calciumchlorid wurde der Äther i. Vak. verdampft. Das zurückbleibende Öl begann, besonders beim Reiben mit Äther, bald zu kristallisieren. Nach 24stdg. Aufbewahren im Eisschrank wurde mit wenig Äther und mit Petroläther versetzt und abgesaugt. Das eingedampfte Filtrat lieferte bei gleichartiger Behandlung weitere Fraktionen des *polymeren  $\beta$ -Phenylmilchaldehyds*. Ausb. 2.1 g (69 % d. Th.), farbl. Kristalle, aus wenig Alkohol umkristallisierbar, wobei nicht zu lange erwärmt werden darf, Schmp. 137 bis 139° (unter vorherigem Erweichen).

$C_9H_{10}O_2$  (150.2) Ber. C 71.97 H 6.71 Gef. C 72.02 H 6.45

Die Verbindung zeigt bei 3  $\mu$  eine Absorptionsbande, hingegen keine im 6  $\mu$ -Bereich.

Beim kurzen Aufkochen mit einer Lösung von 2.4-Dinitrophenylhydrazin in Eisessig + wenig konz. Salzsäure entsteht das Benzylglyoxal-bis-2.4-dinitrophenylhydrazon, Schmp. und Misch-Schmp. 231°<sup>3)</sup>.

8. *3.4.5.6-Tetraacetyl-D-glucose-diäthylmercaptopal + 3.4.5.6-Tetraacetyl-D-mannose-diäthylmercaptopal*: 22.1 g *Tetraacetyl-D-glucoson-diäthylmercaptopal*<sup>8)</sup> wurden in 125 ccm 80-proz. wäßrigem Dioxan gelöst und unter Rühren mit der Lösung der doppelten berechneten Menge *Lithiumborhydrid* (0.55 g) in 40 ccm 80-proz. Dioxan versetzt. Nach 2stdg. Rühren wurde abgesaugt, das Filtrat mit der 5fachen Menge Wasser verdünnt und mehrere Stdn. stehengelassen. Falls sich dabei noch unumgesetztes Ausgangsmaterial abschied, wurde es abgetrennt. Sodann wurde die Lösung mehrfach mit Äther ausgeschüttelt, die äther. Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Die letzten Reste Lösungsmittel wurden im Ölpumpenvakuum entfernt. Es hinterblieb ein dickflüssiges Öl. Ausb. 19.5 g (87 % d. Th.).

Zur Analyse wurde eine Probe i. Hochvak. in einer Kurzwegdestillationsapparatur bei einer Badtemperatur von 190–200° destilliert.

$C_{18}H_{30}O_9S_2$  (454.5) Ber. C 47.56 H 6.65 S 14.11  $CH_3CO$  37.88  
Gef. C 47.29 H 6.67 S 14.32  $CH_3CO$  35.75

$R_F$ -Werte 0.48 und 0.58 auf Papier Schleicher & Schüll 2043 b (ca. 22 % Acetylgehalt). Lösungsmittel: Pyridin/Butylacetat/Wasser (5:1:10 Vol.)<sup>5)</sup>.

9. 2.3.4.5.6-Pentaacetyl-D-glucose-diäthylmercaptopal + 2.3.4.5.6-Pentaacetyl-D-mannose-diäthylmercaptopal: 0.7 g des rohen Mercaptalgemisches nach 8. wurden in 10 ccm Pyridin mit 1 ccm Acetanhydrid acetyliert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde i. Hochvak. im Kugelrohr bei einer Badtemperatur von 180° destilliert.  $R_F$  0.39, chromatographiert wie unter 8. angegeben.

$C_{20}H_{32}O_{10}S_2$  (496.6) Ber. C 48.37 H 6.50 S 12.92 Gef. C 49.37 H 6.65 S 12.69

10. 2-Benzoyl-3.4.5.6-tetraacetyl-D-glucose-diäthylmercaptopal + 2-Benzoyl-3.4.5.6-tetraacetyl-D-mannose-diäthylmercaptopal: 1.2 g des Rohproduktes nach 8. in 15 ccm Pyridin wurden mit 0.45 g Benzoylchlorid versetzt. Zeigte das Papierchromatogramm noch unverändertes Ausgangsmaterial an, so wurde nochmals benzoiliert. Nach Kurzwegdestillation unter 0.04 Torr bei 190° Badtemperatur zäher gelblicher Sirup.  $R_F$  0.3 und 0.21, chromatographiert wie unter 8. angegeben.

$C_{25}H_{34}O_{10}S_2$  (558.6) Ber. C 53.75 H 6.19 S 11.47 Gef. C 53.98 H 6.40 S 11.21

11. D-Glucose-diäthylmercaptopal + D-Mannose-diäthylmercaptopal: 4.5 g des nach 8. gewonnenen Hydrierungsproduktes wurden zur Entacetylierung in 70 ccm absol. Methanol gelöst und, mit 10 ccm 0.2n Bariummethylat versetzt, 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nun wurde mit 20 ccm 0.1n  $H_2SO_4$  versetzt und mit Bariumcarbonat und etwas Tierkohle 2 Stdn. geschüttelt. Nach Abtrennung des Niederschlags wurde i. Vak. eingedampft. Es hinterblieb ein krist. Rückstand, Ausb. 2.3 g (80% d. Th.). Schmp. nach Umkrist. aus Alkohol gegen 117°.

$C_{10}H_{22}O_5S_2$  (286.4) Ber. S 22.39 Gef. S 22.12

Aus der Messung der optischen Drehung des Gemisches  $\alpha = -0.38^\circ$  ( $l = 1$  dm und  $c = 4.54$  in  $H_2O$  bei 22.5°) und der Drehung von D-Glucose-diäthylmercaptopal,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-36.8^\circ$  ( $c = 3.41$  in  $H_2O$ ), und D-Mannose-diäthylmercaptopal,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+30.8^\circ$  ( $c = 5.45$  in  $H_2O$ ), ergab sich, daß das Mercaptalgemisch zu 58% aus der Glucose- und zu 42% aus der Mannoseverbindung bestand.

12. D-Glucose + D-Mannose: Zur Lösung von 2.86 g des nach 11. erhaltenen Mercaptalgemisches in 20 ccm Eisessig und 40 ccm Wasser ließ man 3.19 g Brom, gelöst in 10 ccm Eisessig innerhalb 5 Min. zutropfen. Sodann wurde i. Vak. bis zur beginnenden Rosafärbung eingengt, mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit einem Überschuß an Ionenaustauscher Amberlite IR 4B ( $OH^\ominus$ -Form) 1 Stde. geschüttelt. Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt. Es hinterblieb ein zäher Sirup (79% d. Th.), der aus Glucose und Mannose bestand.

Zur Trennung von Glucose und Mannose wurde in 30 ccm Alkohol unter Zugabe von 1.2 ccm Phenylhydrazin durch Kochen unter Rückfluß gelöst. Dabei begann die Abscheidung des Mannose-phenylhydrazons. Nach Verdünnen mit 20 ccm Wasser und Aufbewahren im Eisschrank wurde es abgesaugt und mit kaltem Alkohol und Äther gewaschen. Ausb. 0.765 g, Schmp. 193° (85% d. Th. des auf Grund der opt. Drehung berechneten D-Mannosegehaltes).

Zur Spaltung wurden 5.27 g D-Mannosephenylhydrazon in 300 ccm Wasser suspendiert und mit 2.7 g Brenztraubensäure  $\frac{1}{2}$  Stde. im  $CO_2$ -Strom unter Rückfluß erhitzt. Nach 6stdg. Aufbewahren im Eisschrank wurde etwas Kohle zugesetzt und das Brenztraubensäurephenylhydrazon samt der Kohle abfiltriert. Das Filtrat wurde zur Entfernung überschüssiger Brenztraubensäure ausgeäthert, i. Vak. auf 100 ccm eingengt, nochmals mit Tierkohle behandelt und zur Trockne eingedampft. Die Mannose wurde aus Eisessig umkristallisiert<sup>15)</sup>, Schmp. und Misch-Schmp. 132°.

Das Filtrat der Mannosephenylhydrazonfällung wurde mit Wasser auf 80 ccm verdünnt und mit 1 ccm Benzaldehyd 20 Min. unter Rückfluß erhitzt. Man ließ 2–3 Stdn. stehen,

trennte das Benzaldehyd-phenylhydrazon ab, behandelte die Lösung mit Tierkohle und entfernte mit Äther den restlichen Benzaldehyd. Die wäßrige Lösung wurde i. Vak. eingeeengt und der zurückbleibende D-Glucosesirup mit 20 ccm Methanol, 0.9 g *p*-Nitroanilin und 0.02 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbad erhitzt, bis klare Lösung eintrat. Beim Abkühlen kristallisierte das *p*-Nitroanilin-D-glucosid<sup>12)</sup> in grüngelben Nadeln, Schmp. 183°, Ausb. 1.0 g (77 % d. Th. des auf Grund der Drehung berechneten D-Glucosegehaltes).

Die Spaltung zur freien D-Glucose erfolgt nach WEYGAND, PERKOW und KUHNER<sup>12)</sup>.

13. *3.4.5.6-Tetraacetyl-D-glucose + 3.4.5.6-Tetraacetyl-D-mannose*: 17 g des nach 8. erhaltenen Gemisches wurden in 60 ccm Eisessig + 40 ccm Wasser gelöst, und unter kräftigem Rühren wurde innerhalb von 6–8 Min. die Lösung von 12 g Brom in 25 ccm Eisessig tropfenweise zugegeben. Daraufhin versetzte man sofort mit 20 g krist. Natriumacetat und verdünnte mit Wasser auf 150 ccm. Schwefelhaltige Produkte wurden mit Petroläther entfernt. Die wäßrige Schicht wurde mit festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, worauf 3 mal mit Chloroform extrahiert wurde. Die vereinigten Chloroformextrakte wurden mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdampfen des Chloroforms hinterblieb ein gelblicher Sirup, der ohne Reinigung weiter verarbeitet wurde (9 g, 70 % d. Th.).

14. *D-Mannose und D-Glucose*: Zur Entacetylierung wurden 7 g des nach 13. erhaltenen Gemisches in 50 ccm absol. Methanol gelöst und mit 10 ccm 0.1 *n* Bariummethylat versetzt. Nach 3 Std. wurde mit 10 ccm 0.1 *n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt, mit Bariumcarbonat geschüttelt, filtriert, mit etwas Tierkohle behandelt und eingeeengt. Die Trennung von Mannose und Glucose erfolgte wie unter 12. angegeben. Die Ausbeuten waren gleich.

<sup>15)</sup> C. S. HUDSON und E. L. JACKSON, J. Amer. chem. Soc. 56, 958 [1934].

## FRIEDRICH CRAMER, KLAUS PAWELZIK und HANS J. BALDAUF

### Imidoester, I

## Darstellung von Trichloracetimidsäureestern

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 24. Februar 1958)

Trichloracetonitril lagert leicht Alkohole unter Bildung von Trichloracetimid-säureestern an; die Reaktion wird durch Alkali (Alkoholat, Salze der Alkoxy-säuren, Carbonat) katalysiert. Die leichte Anlagerung der Alkohole kann mit dem induktiven Effekt der Cl-Atome erklärt werden.

Die Imidoester zeigen als fixierte Enolderivate der Säureamide einige bemerkenswerte Reaktionen, die sich im wesentlichen mit der großen Reaktionsbereitschaft der Ester-alkylgruppen gegenüber nucleophilen Substitutionen erklären lassen. In den folgenden Mitteilungen werden einige dieser Reaktionen näher untersucht werden.