

HELMUT ZINNER, WILLY BOCK und HANS-PETER KLÖCKING

Derivate der Zucker-mercaptale, XV¹⁾**Die Oxydation von Monobenzoyl-aldose-mercaptalen mit Bleitetraacetat und von Monobenzoyl-aldosen mit Natriummetaperjodat**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 27. Januar 1959)

Bei der Oxydation von Monobenzoyl-aldose-mercaptalen mit Bleitetraacetat in Benzol tritt neben einer Glykolspaltung auch eine Oxydation an der Mercaptalgruppierung ein. Der Verbrauch an Bleitetraacetat gestattet daher keine einwandfreie Aussage über die Struktur der Monobenzoyl-aldose-mercaptale. Ihre Struktur wird durch Abspalten von Mercaptan und anschließende Oxydation der erhaltenen Monobenzoyl-aldosen mit Natriummetaperjodat in wäßr. Lösung bewiesen.

Aldose-mercaptale lassen sich bekanntlich²⁾ mit Benzoylchlorid in Pyridin bei tiefer Temperatur partiell zu Monobenzoyl-aldose-mercaptalen verestern. Es wurde angenommen, daß in diesen Monobenzoaten die Benzoylgruppe mit der endständigen, primären Hydroxylgruppe des Zuckers verestert ist, weil allgemein primäre alkoholische Gruppen viel schneller mit Säurechloriden reagieren als sekundäre. Ein exakter Strukturbeweis für die 5-Benzoyl-pentose- (Ia) und die 6-Benzoyl-hexose-mercaptale (Ib) stand jedoch noch aus.

Wir versuchten zunächst, die Struktur dieser Monobenzoylverbindungen durch Oxydation mit Bleitetraacetat nach R. CRIEGEE³⁾ zu beweisen. Nach dieser Methode werden allgemein Glykole oxydativ in der Kohlenstoffkette gespalten. Dabei bilden primäre alkoholische Gruppen Formaldehyd, sekundäre Hydroxylgruppen gehen zunächst in Ameisensäure über, die durch weiteres Tetraacetat zu Kohlendioxyd oxydiert wird. Die Oxydation verläuft in indifferenten Lösungsmitteln wie Benzol, Nitrobenzol oder Tetrachloräthan um ein Mehrtausendfaches schneller als in Eisessig⁴⁾.

Nach diesen aufgefundenen Regeln müßten für die Glykolspaltung der 5-Benzoyl-pentose-mercaptale (Ia) 3 Moll. Bleitetraacetat unter Bildung von je 1 Mol. Glyoxal-semimercaptal, Kohlendioxyd und Benzoyl-glykolaldehyd verbraucht werden; Formaldehyd darf dabei nicht auftreten. Die Glykolspaltung der 6-Benzoyl-hexose-mercaptale (Ib) erfordert 5 Moll. Tetraacetat, wobei die gleichen Oxydationsprodukte, Kohlendioxyd aber in einer Menge von 2 Moll. entstehen müßten.

Die Bleitetraacetatoxydation der Monobenzoyl-aldose-mercaptale (I) führten wir in Benzol bei 20° durch. Aus mehreren, mit unterschiedlichen Zeiten durchgeführten

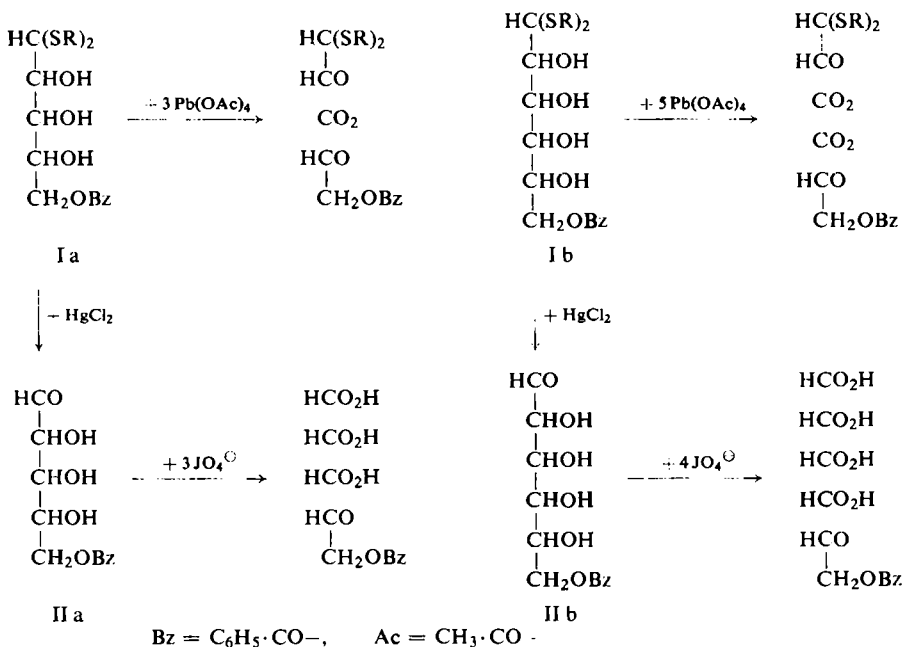
¹⁾ XIV. Mittel.: H. ZINNER und H. NIMZ, Chem. Ber. **91**, 1657 [1958].

²⁾ H. ZINNER, K. WESSELY, W. BOCK, K. RIECKHOFF, F. STRANDT und W. NIMMICH, Chem. Ber. **90**, 500 [1957].

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 260 [1931].

⁴⁾ R. CRIEGEE, L. KRAFT und B. RANK, Liebigs Ann. Chem. **507**, 159 [1933].

Oxydationen läßt sich der zeitliche Verbrauch an Tetraacetat feststellen, was in den Abbild. 1 und 2 graphisch dargestellt ist.



Aus der Abbild. 1 ist zu ersehen, daß die 6-Benzoyl-hexose-mercaptale zunächst sehr schnell (in etwa 60 Min.) 4 Moll. Tetraacetat verbrauchen. Der theoretisch geforderte Wert von 5 Moll. wird bei der Galaktoseverbindung erst nach 45 Stdn., bei der Glucoseverbindung nach etwa 80 Stdn. erreicht. Unter den Oxydationsprodukten kann Formaldehyd nicht nachgewiesen werden. Die Oxydation weiterer, in Abbild. 1 nicht aufgeführter Mercaptale der Galaktose- und Glucose-monobenzoate ergibt prinzipiell das gleiche Bild. Die Oxydation verläuft hier also fast wie erwartet, jedoch ist der langsame Verbrauch des fünften Mol. etwas überraschend.

Die Abbild. 2 zeigt, daß die 5-Benzoyl-pentose-mercaptale schneller oxydiert werden. Der theoretisch geforderte Verbrauch von 3 Moll. Tetraacetat wird schon nach 60 Min. erreicht; anschließend findet laufend noch eine starke Überoxydation statt. Nach 24 Stdn. werden etwa 4–5, nach 600 Stdn. etwa 6–8 Moll. Tetraacetat verbraucht. Formaldehyd wird nicht gebildet.

Die Überoxydation beruht darauf, daß neben der Glykolspaltung noch eine Oxydation an der Mercaptalgruppierung eintritt. In welchem Maße an Aldose-mercaptal-Derivaten neben einer Glykolspaltung eine Oxydation an der Mercaptalgruppierung stattfindet, läßt sich leider nicht voraussagen. Die Überoxydation ist einmal abhängig vom Lösungsmittel und dann auch in unübersehbarer Weise von der speziellen Struktur des Aldose-mercaptal-Derivates.

Allgemein tritt eine Überoxydation in Eisessig als Lösungsmittel viel stärker auf als in Benzol. So reagiert Pentaacetyl-D-glucose-dibenzylmercaptal in Benzol/Eis-

essig (1:1) kaum mit Bleitetraacetat, spaltet aber in Eisessig oxydativ Dialkyldisulfid ab⁵⁾. Das 5-Benzoyl-2,3,4-triacetyl-D-xylose-diäthylmercaptal reagiert bei 20° in Benzol in 24 Stdn. nicht mit Tetraacetat, in 95-proz. Essigsäure jedoch mit 4.3 Moll.

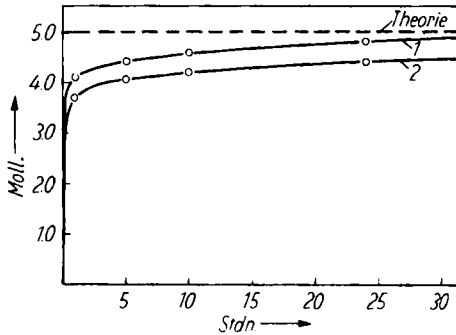


Abbildung 1
Oxydation von 6-Benzoyl-D-galaktose-diäthylmercaptal (1) und 6-Benzoyl-D-glucose-di-n-propylmercaptal (2) mit Bleitetraacetat in Benzol bei 20°

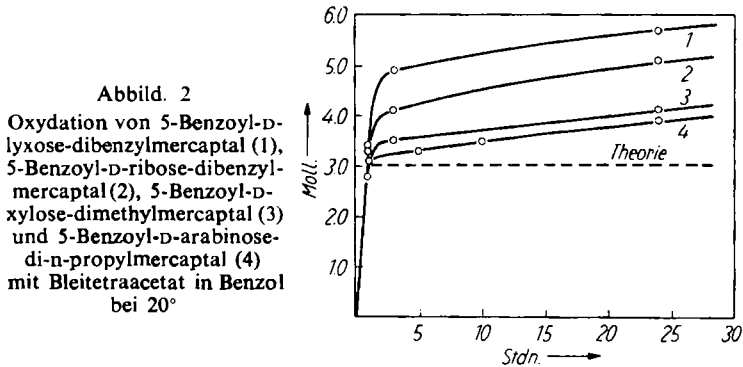


Abbildung 2
Oxydation von 5-Benzoyl-D-lyxose-dibenzylmercaptal (1), 5-Benzoyl-D-ribose-dibenzylmercaptal (2), 5-Benzoyl-D-xylose-dimethylmercaptal (3) und 5-Benzoyl-D-arabinose-di-n-propylmercaptal (4) mit Bleitetraacetat in Benzol bei 20°

Wie oben erwähnt, verbrauchen die 5-Benzoyl-pentose-mercaptale, in Benzol gelöst, in 1 Stde. etwa 3 Moll. Tetraacetat, in Eisessig aber etwa 5 Moll. Das 6-Benzoyl-galaktose-diäthylmercaptal setzt sich in Benzol in 24 Stdn. mit 4.8 Moll., in Eisessig mit 12.4 Moll. Bleitetraacetat um.

Daß die spezielle Struktur von Aldose-mercaptal-Derivaten großen Einfluß auf die Überoxydation hat, sei an den folgenden Beispielen gezeigt. 2,3-Äthyliden-D-xylose-mercaptale⁶⁾ sowie 2,3-Isopropyliden-D-arabinose-mercaptale⁷⁾ verbrauchen in Benzol bei 20° in 2 Stdn. etwa 1.1 bis 1.3 Moll. Tetraacetat. Da hier für die Glykolspaltung 1 Mol. benötigt wird, ist die Überoxydation also gering. Die 4,5-Isopropyliden-D-arabinose-mercaptale⁷⁾ und das 2,3-Diacetyl-D-arabinose-diäthylmercaptal⁷⁾ verbrauchen aber unter ähnlichen Bedingungen etwa 2 Moll. Tetraacetat, obwohl auch hier für die Glykolspaltung nur 1 Mol. benötigt wird.

Es gibt nun auch Beispiele, wo Mercaptale in 24 Stdn. mit weniger Tetraacetat reagieren, als für die Spaltung theoretisch gefordert wird. Das ist der Fall beim D-Xylose-

⁵⁾ E. J. BOURNE, W. M. CORBETT, M. STACEY und R. STEPHENS, Chem. and Ind. 1954, 106.

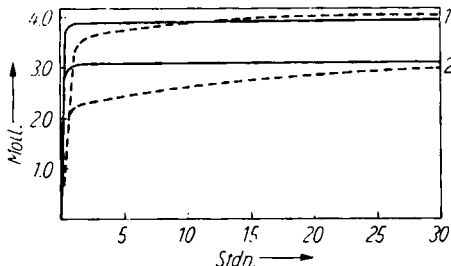
⁶⁾ H. ZINNER, G. REMBARZ, H.-W. LINKE und G. ULBRICHT, Chem. Ber. 90, 1761 [1957].

⁷⁾ H. ZINNER, G. REMBARZ und H.-P. KLÖCKING, Chem. Ber. 90, 2688 [1957].

diäthylmercaptal, das in 24 Stdn. von den theoretisch geforderten 5 Moll. nur 3.6 Moll. Tetraacetat verbraucht.

Aus den angeführten Beispielen geht hervor, daß bei der Oxydation von Aldose-mercaptal-Derivaten mit Bleitetraacetat aus dem Verbrauch an Oxydationsmittel keine sicheren Angaben über die Struktur gemacht werden können. Nur eine auftretende oder ausbleibende Bildung von Formaldehyd kann ohne Bedenken zur Strukturaufklärung eines Mercaptalderivates herangezogen werden.

Die Struktur der Monobenzoyl-aldose-mercaptale (I) läßt sich exakt beweisen, indem man die Mercaptale zunächst durch Abspalten von Mercaptan in Monobenzoyl-aldosen (IIa—b) überführt und diese nach M. L. MALAPRADE⁸⁾ mit Natriummeta-perjodat oxydiert⁹⁾. Die 5-Benzoyl-pentosen (IIa) müßten dabei mit 3 Moll. Perjodat unter Bildung von 3 Moll. Ameisensäure, die 6-Benzoyl-hexosen (IIb) mit 4 Moll. unter Bildung von 4 Moll. Ameisensäure reagieren. Formaldehyd darf nicht auftreten. Den zeitlichen Verlauf der Oxydation der 6-Benzoyl-D-galaktose und der 5-Benzoyl-D-arabinose in wäßriger Lösung bei 20° zeigt Abbild. 3. Aus der Kurve ist zu entnehmen, daß die 5-Benzoyl-arabinose die theoretisch geforderte Menge von 3 Moll. Perjodat schon nach 30 Min. verbraucht und daß dann kaum noch ein Verbrauch an Oxydationsmittel eintritt. Die 6-Benzoyl-galaktose reagiert in dieser Zeit in Übereinstimmung mit der Theorie mit etwa 4 Moll. Perjodat. Die Bildung der Ameisensäure bleibt zunächst hinter dem Verbrauch an Perjodat zurück; die theoretisch geforderte Menge von 3 bzw. 4 Moll. Ameisensäure wird erst nach vielen Stunden erreicht. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich in der Bildung eines Formylesters als Zwischenprodukt zu suchen, wie es auch bei der Oxydation des D-Ribose-5-phosphates¹⁰⁾ der Fall ist. Erwartungsgemäß wird Formaldehyd bei der Oxydation der Monobenzoyl-aldosen nicht gebildet.



Abbild. 3.
Oxydation von 6-Benzoyl-D-galaktose (1) und 5-Benzoyl-D-arabinose (2) mit Natriummeta-perjodat in Wasser bei 20°;
— Verbrauch an NaJO₄,
- - - Bildung von HCO₂H

Wenn man die Oxydation der Monobenzoate von Glucose, Mannose, Ribose, Xylose und Lyxose mit Perjodat zeitlich verfolgt, so erhält man fast die gleichen Kurven wie für die 6-Benzoyl-galaktose bzw. für die 5-Benzoyl-arabinose; daher ist in Abbild. 3 auf die Einzeichnung sämtlicher Oxydationskurven, die sich weitgehend überlagern würden, verzichtet worden.

Die Monobenzoyl-aldosen sind chromatographisch einheitlich. Die Chromatographie führten wir im aufsteigenden Verfahren mit dem Lösungsmittelgemisch

⁸⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 43, 683 [1928].

⁹⁾ Als Oxydationsmittel ist hier Perjodat in wäßr. Lösung gut geeignet, weil die Monobenzoyl-aldosen in Wasser gut löslich sind.

¹⁰⁾ G. V. MARINETTI und G. ROUSER, J. Amer. chem. Soc. 77, 5345 [1955].

n-Butanol/Äthanol/Wasser (5:1:4) durch. Die Monobenzoyl-aldosen zeigen wesentlich größere Wanderungsgeschwindigkeiten als die zugehörigen freien Aldosen. Für einige Monobenzoyl-aldosen bestimmten wir den R_{TG} -Wert¹¹⁾; dieser beträgt für die 6-Benzoyl-D-glucose 0.82, für die 6-Benzoyl-D-galaktose 0.80 und für die 5-Benzoyl-D-arabinose 1.00.

Die Monobenzoyl-aldose-mercaptale stellten wir zunächst nach dem früher angegebenen Verfahren²⁾ mit Benzoylchlorid in Pyridin bei -15° dar. Präparativ einfacher gestaltet sich die Darstellung, wenn man an Stelle von Benzoylchlorid Benzoesäureanhydrid benutzt. Dieses reagiert wesentlich langsamer als das Säurechlorid, so daß man bei Raumtemperatur arbeiten kann. Die Ausbeuten an reinen Verbindungen sind dabei etwa die gleichen wie bei Verwendung von Benzoylchlorid.

Zur näheren Charakterisierung sowie für weitere Umsetzungen führten wir die Monobenzoyl-aldose-mercaptale durch Acetylieren in die allgemein gut kristallisierenden 5-Benzoyl-2.3.4-triacetyl-pentose- bzw. in die 6-Benzoyl-2.3.4.5-tetraacetyl-hexose-mercaptale über.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

D-Xylose-äthylenmercaptal: 3.0 g *D-Xylose*, 1.5 ccm *Dithioglykol* und 3 ccm konz. Salzsäure werden 10 Min. geschüttelt und 20 Min. stehengelassen. Man arbeitet auf, wie für die Darstellung des *D-Xylose-dibenzylmercaptals*⁶⁾ beschrieben. Ausb. 3.45 g (76% d. Th.), Blättchen aus Essigester, Schmp. $76-77^\circ$, $[\alpha]_D^{19}$: -5.9° ($c = 2.2$, in Methanol).

$C_7H_{14}O_4S_2$ (226.3) Ber. C 37.15 H 6.24 Gef. C 36.87 H 6.50

6-Benzoyl-hexose- und 5-Benzoyl-pentose-mercaptale: a) Die Verbindungen können nach dem früher beschriebenen Verfahren²⁾ mit Benzoylchlorid dargestellt werden. Bisher noch nicht bekannte Vertreter zeigt Tab. 1.

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

Benzoat des	umkrist. aus	Ausb. in %	Schmp. °C	$[\alpha]_D^{19}$	Formel Mol.-Gew.	Analyse C H
D-Glucose-di-n-butylmercaptals	Aceton und Wasser	40	110	$+0.3^\circ$, $c = 2.30$, in Pyridin	$C_{21}H_{34}O_6S_2$ (446.6)	Ber. 56.47 7.67 Gef. 56.13 7.60
D-Galaktose-dimethylmercaptals	Äthanol	41	191	-4.1° , $c = 0.51$, in Pyridin	$C_{15}H_{22}O_6S_2$ (362.4)	Ber. 49.76 6.12 Gef. 49.99 6.22
D-Arabinose-dimethylmercaptals	Methanol und Wasser	45	127	-62.4° , $c = 0.83$, in Chloroform	$C_{14}H_{20}O_5S_2$ (332.4)	Ber. 50.58 6.06 Gef. 50.76 6.15
D-Arabinose-di-n-butylmercaptals	Benzol und Benzin	42	109	$+8.5^\circ$, $c = 1.90$, in Methanol	$C_{20}H_{32}O_5S_2$ (416.5)	Ber. 57.67 7.74 Gef. 57.44 7.78
D-Xylose-äthylenmercaptals	Essigester	32	147	$+19.6^\circ$, $c = 0.76$, in Methanol	$C_{14}H_{18}O_5S_2$ (330.4)	Ber. 50.89 5.49 Gef. 50.77 5.79
D-Lyxose-äthylenmercaptals	Essigester und Benzol	50	152	$+21.7^\circ$, $c = 0.98$, in Methanol	$C_{14}H_{18}O_5S_2$ (330.4)	Ber. 50.89 5.49 Gef. 51.12 5.48
D-Lyxose-dimethylmercaptals	Benzol und Benzin	51	66	-5.9° , $c = 2.57$, in Chloroform	$C_{16}H_{24}O_5S_2$ (360.5)	Ber. 53.31 6.71 Gef. 53.59 6.83

b) Eine Lösung von 0.01 Mol eines *Aldose-mercaptals* und 2.3 g (0.01 Mol) *Benzoessäureanhydrid* in 25 ccm Pyridin wird 48 Stdn. bei $20-25^\circ$ aufbewahrt und dann in 200 ccm Wasser gegossen. Die ausgefallenen Sirupe werden bald fest. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und

¹¹⁾ E. L. HIRST und J. K. N. JONES, Discuss. Faraday Soc. 7, 268 [1949].

kristallisiert um. Die Ausbeuten sind etwa die gleichen wie bei der Darstellungsweise a). Einzelne Vertreter zeigt Tab. 1.

6-Benzoyl-2.3.4.5-tetraacetyl-hexose- und 5-Benzoyl-2.3.4-triacetyl-pentose-mercaptale: 0.01 Mol eines *Monobenzoyl-aldose-mercaptals* wird mit 10 ccm *Acetanhydrid* und 15 ccm *Pyridin* 16 Stdn. bei 20° acetyliert. Dann gießt man in 200 ccm *Wasser*, wobei ein *Sirup* ausfällt. Das überstehende *Wasser* wird mehrfach erneuert, dabei tritt meist *Kristallisation* der *Sirupe* ein. Andernfalls wird der *Sirup* durch *Verreiben* mit *Methanol* oder durch *Auflösen* in *Petroläther* und *Stehenlassen* der *Lösung* im *Eisschrank* zur *Kristallisation* gebracht. Dann *kristallisiert* man *zweimal* um und *trocknet* i. *Hochvakuum*. Die *Verbindungen* *kristallisieren* in *Prismen* oder *Nadeln*. Das *sirupöse Ribosederivat* wird nach dem *Trocknen* durch *Destillation* bei 10⁻⁴ Torr und 170–175° *Badtemp.* gereinigt. Die *einzelnen Vertreter* zeigt *Tab. 2*.

Tab. 2. 6-Benzoyl-2.3.4.5-tetraacetyl-hexose- und 5-Benzoyl-2.3.4-triacetyl-pentose-mercaptale

Derivat des	umkrist. aus	Ausb. in %	Schmp. °C	$[\alpha]_D^{20}$ in Chloroform	Formel Mol.-Gew.	Analyse C H
D-Glucose-di-n-propylmercaptals	Methanol und Wasser	68	66–67	+4.6° c = 3.45	C ₂₇ H ₃₈ O ₁₀ S ₂ (586.7)	Ber. 55.27 6.53 Gef. 55.48 6.59
D-Glucose-diisobutylmercaptals	Methanol und Wasser	67	87–88	+5.1° c = 3.20	C ₂₀ H ₄₂ O ₁₀ S ₂ (614.8)	Ber. 56.66 6.89 Gef. 56.82 6.83
D-Galaktose-di-äthylmercaptals	Methanol und Wasser	87	77.5	+6.4° c = 1.69	C ₂₅ H ₃₄ O ₁₀ S ₂ (558.7)	Ber. 53.75 6.13 Gef. 53.66 6.31
D-Galaktose-di-n-butylmercaptals	Methanol und Petroläther	65	71	+1.0° c = 2.21	C ₂₀ H ₄₂ O ₁₀ S ₂ (614.8)	Ber. 56.66 6.89 Gef. 56.83 7.04
D-Mannose-di-äthylmercaptals	Petroläther	55	65–67	+32.8° c = 2.35	C ₂₅ H ₃₄ O ₁₀ S ₂ (558.7)	Ber. 53.75 6.13 Gef. 54.06 6.17
D-Arabinose-di-n-propylmercaptals	Äthanol und Wasser	81	51–53	+30.4° c = 2.74	C ₂₄ H ₃₄ O ₈ S ₂ (514.7)	Ber. 56.01 6.65 Gef. 56.10 6.72
D-Xylose-di-äthylmercaptals	Petroläther	70	63	+4.7° c = 3.33	C ₂₂ H ₃₀ O ₈ S ₂ (486.6)	Ber. 54.30 6.21 Gef. 54.20 6.22
D-Xylose-äthylenmercaptals	Petroläther	86	83–84	+23.6° c = 2.05	C ₂₀ H ₂₄ O ₈ S ₂ (456.5)	Ber. 52.62 5.30 Gef. 52.57 5.07
D-Lyxose-di-benzylmercaptals	Petroläther	62	68–70	+161.8° c = 0.46	C ₃₂ H ₃₄ O ₈ S ₂ (610.7)	Ber. 62.93 5.61 Gef. 62.56 5.96
D-Ribose-di-methylmercaptals	--	74	Sirup	+14.3° c = 2.68	C ₂₀ H ₂₆ O ₈ S ₂ (458.6)	Ber. 52.39 5.72 Gef. 52.68 5.85

Durchführung der Oxydation mit Bleitetraacetat: Eine eingewogene Menge (etwa 100 mg) der zu oxydierenden Verbindung wird mit 25 ccm *Benzol* und mit einer überschüssigen, eingewogenen Menge *Bleitetraacetat* versetzt. Man läßt unter anfänglichem Umschütteln bei 20° stehen und gibt nach einer bestimmten Zeit, in der der Verbrauch an *Tetraacetat* ermittelt werden soll, eine *Lösung* von 0.5 g *Kaliumjodid*, 5 g *Natriumacetat* und 10 ccm *Eisessig* in 120 ccm *Wasser* hinzu. Das ausgeschiedene *Jod*, das dem nichtverbrauchten *Tetraacetat* äquivalent ist, wird mit 0.1 n *Na₂S₂O₃* unter Umschütteln bis zur Entfärbung der *Benzolschicht* titriert. Die *Reagenzien* werden vor dem Versuch in einer *Blindprobe* auf ihren Verbrauch an *Thiosulfat* geprüft.

Auf *Formaldehyd* wird wie üblich geprüft, indem man die Hälfte der austitrierten *Lösung* abdestilliert, das *Benzol* abtrennt, die wäßr. *Schicht* auf *pH 5* einstellt und mit einer *Lösung* von 150 mg *Dimedon* in 80 ccm *Wasser* versetzt. Bei Anwesenheit von *Formaldehyd* *kristallisiert* beim *Stehenlassen* das *Formaldimedon* vom *Schmp.* 189–190° aus.

Perjodatoxydation der Monobenzoyl-aldosen: Eingewogene Mengen einer *Monobenzoyl-aldose* (etwa 100 mg) und *Natriummetaperjodat* (etwa 600 mg) werden in einem *Meßkolben* von 100 ccm *Volumen* in 90 ccm *Wasser* unter *Schütteln* gelöst. Dann füllt man mit *Wasser* bis zur *Eichmarke* auf und läßt bei 20° stehen. Nach bestimmten *Zeiten*, in denen der *Ver-*

brauch an Perjodat ermittelt werden soll, entnimmt man 10 ccm der Lösung und gibt diese in eine Mischung von 10 ccm einer 20-proz. Kaliumjodidlösung und 10 ccm einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung. Nach 10 Min. wird das ausgeschiedene Jod, das der nicht verbrauchten Menge an Perjodat äquivalent ist, mit 0.1 *n* Natriumarsenit unter Zusatz von Stärke als Indikator titriert. Vor dem Versuch wird der praktische Gehalt des Natriumperjodates durch Titration mit Natriumarsenit ermittelt.

Zur Bestimmung der gebildeten Ameisensäure werden 10 ccm der Reaktionslösung zu 20 ccm destilliertem Wasser und 2 ccm reinstem Äthylenglykol gegeben und nach 20 Min. mit 0.1 *n* NaOH gegen eine Mischung von Methylrot und Methylenblau (Umschlag von Rotviolett nach Grün) als Indikator titriert.

Chromatographie der Monobenzoyl-aldosen: Die Chromatographie wird nach einer früher angegebenen Arbeitstechnik¹²⁾ mit Papier von Schleicher & Schüll 2043 b bei 20° mit dem Lösungsmittelgemisch *n*-Butanol/Äthanol/Wasser (5:1:4) im aufsteigenden Verfahren durchgeführt. Die Zucker werden auf dem Papier mit Anilinphthalat sichtbar gemacht. Die *R_{TC}*-Werte einiger Monobenzoyl-aldosen sind im allgemeinen Teil angegeben.

¹²⁾ R. NÜSKE, G. HÖSEL, H. VENNEN und H. ZINNER, *Biochem. Z.* **329**, 346 [1957].

HELMUT ZINNER, WILLY BOCK und HANS-PETER KLÖCKING

Derivate der Zucker-mercaptale, XVI¹⁾

Methylphenylhydrazone und Phenyllosazone der Monobenzoyl-aldosen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 20. Februar 1959)

Die Methylphenylhydrazone der Monobenzoyl-aldosen liegen im kristallisierten und gelösten Zustand nur als Schiff'sche Basen vor, sie zeigen keine Mutarotation und lassen sich zu 5-Benzoyl-2.3.4-triacetyl-pentose- bzw. 6-Benzoyl-2.3.4.5-tetraacetyl-hexose-methylphenylhydrazonen acetylieren, deren Struktur durch Synthese bewiesen wird. Die aus Monobenzoyl-aldose-phenylhydrazonen mit Phenylhydrazin darstellbaren Monobenzoyl-aldose-phenyllosazone werden sehr leicht zu Aldose-phenyllosazonen und Benzoesäure hydrolysiert.

5-Benzoyl-pentosen und 6-Benzoyl-hexosen (I) lassen sich aus Monobenzoyl-aldose-mercaptalen durch Abspalten von Mercaptan oft nur als unreine Rohprodukte gewinnen, die dann über Phenylhydrazone oder *p*-Nitro-phenylhydrazone gereinigt werden²⁾. In diesem Zusammenhang untersuchten wir weitere Hydrazone der Mono-

¹⁾ XV. Mittel.: H. ZINNER, W. BOCK und H.-P. KLÖCKING, *Chem. Ber.* **92**, 1307 [1959], vorstehend.

²⁾ H. ZINNER, K. WESSELY, W. BOCK, K. RIECKHOFF, F. STRANDT und W. NIMMICH, *Chem. Ber.* **90**, 500 [1957].