

unter Zusatz von Aktivkohle erhält man kleine, verfilzte, hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 183–183.5° (Lit.¹⁶⁾: 183.5°).

$C_{11}H_8O_3$ (188.2) Ber. C 70.21 H 4.29 OCH_3 16.49 Gef. C 70.02 H 4.28 OCH_3 15.02

Durch reduktive Acetylierung mit Zink/Acetanhydrid wurde das Diacetat dargestellt. Farblose Nadeln aus Methanol vom Schmp. 133.5–135° (Lit.¹⁶⁾: 129–130°).

$C_{15}H_{14}O_5$ (274.3) Ber. C 65.69 H 5.15 Gef. C 65.79 H 5.34

Die Umsetzung von *Naphthochinon*-(1.2) mit *Methanol* führt zu einem Substanzgemisch, das neben wenig *2-Methoxy-naphthochinon*-(1.4) eine farblose Substanz bis jetzt noch unbekannter Struktur (Schmp. 265–268°) als Hauptprodukt enthält.

2-Äthoxy-naphthochinon: 1.6 g (10 mMol) β -*Naphthohydrochinon* werden unter Zusatz von 3 Tropfen konz. Schwefelsäure in 5 ccm absol. Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 5 g (20 mMol) *Tetrachlor-o-chinon* in 15 ccm absol. Äthanol versetzt. Beim Zusammengeben der Lösungen fällt sofort ein Niederschlag aus, der nach wenigen Minuten unter Erwärmung wieder in Lösung geht. Nach 12stdg. Stehenlassen bei –20° haben sich 1.5 g (74% d. Th.) einer grüngelben Substanz vom Schmp. 90–115° abgeschieden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther (50–80°) (1:2) erhält man derbe, hellgelbe Kristalle vom Schmp. 120–121° (Lit.¹⁶⁾: 120°).

$C_{12}H_{10}O_3$ (202.2) Ber. C 71.28 H 4.99 Gef. C 71.15 H 5.12

¹⁶⁾ L. F. FIESER, J. Amer. chem. Soc. **48**, 2922 [1926].

HELMUT ZINNER und ECKARD WITTENBURG

Derivate der Zucker-mercaptale, XXIV¹⁾

2.4;3.5-Dibenzyliden-D-ribose-mercaptale

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 24. November 1960)

Bei der Kondensation von D-Ribose-mercaptalen mit Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid entstehen 2.4;3.5-Dibenzyliden-D-ribose-mercaptale, deren Struktur durch Synthese aus 5-Benzoyl-D-ribose-mercaptalen und Oxydation von Zwischenprodukten mit Bleitetraacetat oder Natriumperjodat bewiesen wird.

C. F. HUEBNER, R. A. PANKRATZ und K. P. LINK²⁾ synthetisierten das 2.3;4.5-Dibenzyliden-L-arabinose-diäthylmercaptal, indem sie L-Arabinose-diäthylmercaptal in Benzaldehyd suspendierten und zur Kondensation Chlorwasserstoff einleiteten. Bei der analogen Darstellung der 2.4;3.5-Dibenzyliden-D-xylose-mercaptale³⁾ wurden die

¹⁾ XXIII. Mittel.: H. ZINNER und W. THIELEBEULE, Chem. Ber. **93**, 2791 [1960].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **72**, 4811 [1950].

³⁾ H. ZINNER, G. REMBARZ, H.-W. LINKE und G. ULBRICHT, Chem. Ber. **90**, 1761 [1957]. In dieser Mitteilung³⁾ wurde für die Dibenzyliden-D-xylose-mercaptale eine 2.3;4.5-Stellung der beiden Benzylidengruppen angegeben. Auf Grund neuerer Untersuchungen muß aber diese Struktur zu Gunsten von 2.4;3.5-Benzyliden-D-xylose-mercaptalen revidiert werden.

Xylose-mercaptale in einer größeren Menge Benzaldehyd gelöst, wobei bessere Ausbeuten erreicht werden konnten. Die bisher noch nicht beschriebenen 2.4;3.5-Dibenzyliden-D-ribose-mercaptale sind in Benzaldehyd relativ gut löslich; man stellt sie daher am besten dar, indem man ein D-Ribose-mercaptal⁴⁾ in der eben ausreichenden Menge Benzaldehyd löst und bei 0° Chlorwasserstoff einleitet. Nach dem üblichen Aufarbeiten³⁾ werden die 2.4;3.5-Dibenzyliden-D-ribose-mercaptale mit Ausbeuten von 40 bis 79% d. Th. als gut kristallisierte, reine Verbindungen gewonnen.

Von R. M. HANN und C. S. HUDSON⁵⁾ wurden Regeln aufgestellt, die Aussagen über die Bildungstendenz und Stabilität von cyclischen Acetalen der Polyalkohole gestatten. Je nach Ringweite und sterischer Anordnung der acetalbildenden Hydroxylgruppen werden die Acetalringe als β C-, β -, α -, α T-, β T- oder γ T-Ringe bezeichnet⁶⁾ Innerhalb dieser Reihe nehmen bei Benzyliden- und Äthylidenverbindungen Bildungstendenz und Stabilität der Acetalringe von links nach rechts ab. Wie unten noch gezeigt werden wird, haben die Hann-Hudson-Regeln auch für die Benzyliden-aldose-mercaptale Gültigkeit. Danach müßten in den Dibenzyliden-D-ribose-mercaptalen die beiden Benzylidengruppen in 2.4- (β C-Ring) und in 3.5-Stellung (β -Ring) sitzen.

Um dies experimentell zu beweisen, versuchten wir zunächst, die 2.4;3.5-Dibenzyliden-D-ribose-mercaptale (IV) durch Kochen mit Essigsäure partiell zu Monobenzyliden-D-ribose-mercaptalen (III) zu verseifen und deren Struktur zu ermitteln. Da ein β C-Ring stabiler ist als ein β -Ring, müßten die nach der partiellen Hydrolyse erhaltenen Verbindungen 2.4-Benzyliden-D-ribose-mercaptale (III) sein. Wir führten die partielle Hydrolyse mit allen in der Tabelle aufgeführten Dibenzylidenverbindungen durch, konnten aber nur aus dem Äthylmercaptal ein reines, kristallisiertes Monobenzyliden-D-ribose-mercaptal gewinnen. Bei der Oxydation dieser Verbindung mit Bleitetraacetat in Benzol wird in 3 Stdn. etwa 1 Mol. Tetraacetat verbraucht. Der Verbrauch sagt aber nichts über das Vorliegen zweier benachbarter Hydroxylgruppen aus, da allgemein auch die Mercaptalgruppierung durch Bleitetraacetat oxydiert wird⁷⁾. Formaldehyd läßt sich nach der Oxydation nicht nachweisen⁸⁾. Die 2.3-Stellung der Benzylidengruppe im Benzyliden-D-ribose-äthylmercaptal ist damit ausgeschlossen. Es bleibt also, wenn man von vornherein von jeglicher Voraussetzung, z. B. der Hann-Hudson-Regel, absieht, noch eine 2.4-, 2.5-, 3.5-, 3.4- oder 4.5-Stellung der Benzylidengruppe übrig.

4) H. ZINNER, Chem. Ber. 83, 275 [1950]; 86, 495 [1953].

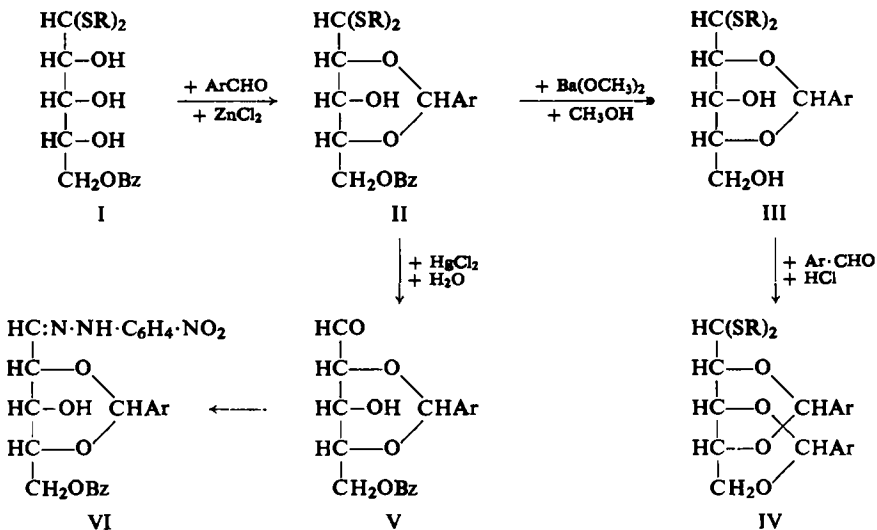
5) J. Amer. chem. Soc. 66, 1909 [1944].

6) S. A. BARKER und E. J. BOURNE, Advances Carbohydrate Chem. 7, 137 [1952].

7) H. ZINNER, W. BOCK und H.-P. KLÖCKING, Chem. Ber. 92, 1307 [1959].

8) Beim üblichen Prüfen auf Formaldehyd mit Dimedon erhielten wir etwas Benzaldimedon (Schmp. 193–194°), das zufälligerweise fast den gleichen Schmelzpunkt besitzt wie das Formaldimedon (Schmp. 189–190°) und daher leicht Anlaß zu Irrtümern geben kann. Bei der Prüfung auf Formaldehyd mit Dimedon ist es notwendig, nicht nur den Schmp. der Dimedonverbindung, sondern auch einen Mischschmp. mit authentischem Formaldimedon festzustellen. Die Dimedonverbindungen von Formaldehyd und Benzaldehyd geben eine Schmelzpunktsdepression von 25°. Der Benzaldehyd wird in sehr geringer Menge während der Oxydation, der größere auftretende Anteil jedoch nach der Oxydation beim üblichen Abdestillieren des Lösungsmittels abgespalten und dann im Destillat gefunden, wo man auf Formaldehyd prüft.

Eine experimentelle Entscheidung über diese fünf Möglichkeiten zu Gunsten der 2.4-Stellung ist durch eine Synthese der 2.4-Benzyliden-D-ribose-mercaptale aus den 5-Benzoyl-D-ribose-mercaptalen (I) möglich. Durch Kondensation der 5-Benzoate des Diäthyl- und des Di-n-propylmercaptals mit Benzaldehyd bei Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid⁹⁾ als Katalysator erhält man in sehr guter Ausbeute sirupöse, aber analysenreine 5-Benzoyl-2.4-benzyliden-D-ribose-mercaptale (II). Diese lassen sich mit Bariummethylat in Methanol zu kristallisierten 2.4-Benzyliden-D-ribose-mercaptalen (III) entbenzoylieren. Ihre Struktur wird durch eine Reihe von Versuchen bewiesen.



Zunächst oxydierten wir die Mercaptale III mit Bleitetraacetat. Eine 2.4- oder 3.4-Benzylidenverbindung dürfte kein Tetraacetat verbrauchen (für Glykolspaltung), eine 2.3-Verbindung 1 Mol.¹⁰⁾ Je nach Reaktionsdauer werden aber 1.3 bis 2.0 Moll. Tetraacetat verbraucht; das beruht auch hier wieder auf einer Überoxydation an der Mercaptalgruppierung⁷⁾. Der Verbrauch ist daher für die Strukturermittlung ohne Wert. Nur bei der 2.3-Verbindung dürfte Formaldehyd als Oxydationsprodukt auftreten. Dieser wird aber nicht in der erforderlichen Menge gefunden. Die Benzylidengruppe sitzt daher entweder in 2.4- oder 3.4-Stellung.

Bei einigen Oxydationsansätzen wurde etwas Formaldimedon isoliert, aber immer nur in einer Menge, die weniger als 4% d. Th. entspricht. Umfangreiche Versuche von H. KRISTEN¹¹⁾ haben gezeigt, daß nach der Oxydation von Verbindungen, wo Formaldehyd als Oxydationsprodukt gefordert wird, der Formaldehyd als reine

⁹⁾ Chlorwasserstoff ist weniger zu empfehlen, da hierbei eine teilweise Abspaltung der Benzoylgruppe auftritt.

¹⁰⁾ Eine 2.5-, 3.5- oder 4.5-Benzylidenverbindung kann III nicht sein, da die 5-Stellung zuvor durch einen Benzoylrest besetzt war.

¹¹⁾ Noch nicht veröffentlicht.

Dimedonverbindung in einer Ausbeute von 40 bis 45% d. Th. isoliert wird. Die oben genannte, geringe Menge von 4% kommt wahrscheinlich so zustande, daß während der Oxydation gleichzeitig eine geringe Hydrolyse des Benzylidenrestes stattfindet und das so entstandene freie D-Ribose-mercaptal eine kleine Menge Formaldehyd liefert. In vielen Fällen wurde auch etwas Benzaldimedon isoliert, auf dessen Entstehung oben schon eingegangen wurde.

Um eine Entscheidung zwischen der noch möglichen 2.4- oder 3.4-Stellung der Benzylidengruppe fällen zu können, stellten wir aus den 5-Benzoyl-2.4-benzyliden-D-ribose-mercaptalen (II) durch Abspalten von Mercaptan mit Quecksilber(II)-chlorid in neutraler Lösung die amorphe 5-Benzoyl-2.4-benzyliden-*al*-D-ribose (V) dar¹²⁾, die als kristallisiertes *p*-Nitrophenylhydrazon (VI) charakterisiert wurde. Die *al*-Verbindung V wurde nun mit Natriumperjodat in wäßr. Dioxan oxydiert. Bei einer 2.4-Stellung der Benzylidengruppe dürfte kein, bei einer 3.4-Stellung (α -Hydroxyaldehyd) müßte 1 Mol. Perjodat verbraucht werden. Da fast kein Verbrauch eintritt, müssen die fraglichen Verbindungen also 2.4-Benzylidenverbindungen sein.

Die 2.4-Benzyliden-D-ribose-mercaptale (III) wurden mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Chlorwasserstoff zu 2.4;3.5-Dibenzyliden-D-ribose-mercaptalen (IV) kondensiert. Diese sind identisch mit den Dibenzylidenverbindungen, die man durch direkte Umsetzung der D-Ribose-mercaptale mit Benzaldehyd und Chlorwasserstoff erhält. Die Struktur der Dibenzyliden-D-ribose-mercaptale ist damit ebenfalls bewiesen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2.4;3.5-Dibenzyliden-D-ribose-mercaptale (IV)

a) 0.01 Mol eines *D*-Ribose-mercaptals⁴⁾ wird unter Erwärmen in *Benzaldehyd* gelöst (Dimethyl-, Diäthyl- und Diisopropylmercaptal in 10 ccm, die übrigen Mercaptale in 15 ccm). Dann kühlt man auf 0° ab, leitet etwa 3 Min. *Chlorwasserstoff* ein (etwa 6 Blasen pro Sek.), gibt nun sofort 40 ccm Methanol hinzu (beim Diäthyl- und Diisopropylmercaptal nimmt man 40 ccm Äthanol), kühlt mit einer Eis/Kochsalz-Mischung, filtriert das auskristallisierte Rohprodukt ab und kristallisiert um (Dimethyl- aus Äthanol, Diisopropyl-, Di-n-propyl- und Diisobutyl- aus Methanol, Diäthyl- aus Methanol/Wasser, Dibenzyl- aus Aceton/Methanol (2:1) und Äthylenmercaptal aus Aceton). Man erhält Nadeln. Die Ausbeuten sind in der Tabelle (S. 1302) unter a) angegeben.

b) 0.001 Mol eines 2.4-Benzyliden-D-ribose-mercaptals (III) (siehe unten) wird in 1.0 ccm *Benzaldehyd* gelöst. Man kühlt in einem Eisbad und leitet 30 Sek. einen kräftigen Strom von *Chlorwasserstoff* durch, verdünnt danach sofort mit 6 ccm Methanol, läßt in einer Kältemischung stehen, saugt das Rohprodukt ab und kristallisiert um. Die Ausbeuten sind in der Tabelle unter b) angegeben.

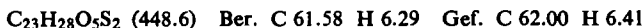
5-Benzoyl-2.4-benzyliden-D-ribose-mercaptale (II)

1. 5-Benzoyl-2.4-benzyliden-D-ribose-diäthylmercaptal: 3.60 g (0.01 Mol) 5-Benzoyl-D-ribose-diäthylmercaptal¹³⁾ werden in 18 ccm *Benzaldehyd* gelöst, mit 1.5 g frisch geschmolzenem *Zinkchlorid* versetzt und 90 Min. bei Raumtemp. geschüttelt. Dann versetzt man die Lösung

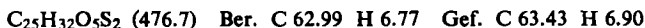
¹²⁾ Alle 5-Benzoyl-benzyliden-D-ribose-mercaptale liefern die gleiche *al*-Verbindung V; die Benzylidengruppe muß sich daher in allen Mercaptalen in der gleichen Stellung befinden.

¹³⁾ G. W. KENNER, H. J. RODDA und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] 1949, 1613.

mit 300 ccm Äther, schüttelt zweimal mit je 150 ccm Wasser und dampft die äther. Schicht zu einem Sirup ein. Zum Entfernen des überschüssigen Benzaldehyds fügt man 90 ccm Wasser hinzu und destilliert das Wasser i. Vak. bei 40° Badtemp. ab. Diese Operation wird noch zweimal wiederholt. Der zurückbleibende, zähe Sirup wird in Äther aufgenommen, die Lösung mit Natriumsulfat und Aktivkohle geschüttelt, filtriert und zum Sirup eingedampft, dieser über Diphosphorpentoxyd bei 0.1 Torr und 35° getrocknet. Ausb. 3.90 g (87% d. Th.), $[\alpha]_D^{20}$: -26.5° ($c = 1.35$, in Chlf.).



2. *5-Benzoyl-2.4-benzyliden-D-ribose-di-n-propylmercaptal* wird aus 3.89 g (0.01 Mol) *5-Benzoyl-D-ribose-di-n-propylmercaptal*¹⁴⁾ dargestellt, wie unter 1. beschrieben. Ausb. 4.69 g (98% d. Th.), Sirup, $[\alpha]_D^{25}$: -27.4° ($c = 1.47$, in Chlf.).

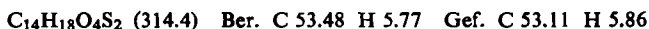


2.4;3.5-Dibenzyliden-D-ribose-mercaptale (IV)

Dibenzyliden- verbindung des	Ausb. in %	Schmp. °C	$[\alpha]_D^{25}$ in Chlf.	Formel Mol.-Gew.	Analyse C H
Dimethyl- mercaptals	a) 39	104–105	-49.6° ($c = 1.76$)	$C_{21}H_{24}O_4S_2$ (404.6)	Ber. 62.35 5.98 Gef. 62.59 5.65
Diäthyl- mercaptals	a) 44	122–123	-64.2° ($c = 2.87$)	$C_{23}H_{28}O_4S_2$ (432.6)	Ber. 63.86 6.52 Gef. 64.05 6.43
Diisopropyl- mercaptals	a) 66	143–144	-83.3° ($c = 1.98$)	$C_{25}H_{32}O_4S_2$ (460.7)	Ber. 65.18 7.00 Gef. 65.06 6.75
Di-n-propyl- mercaptals	a) 41 b) 62	109–110	-63.5° ($c = 2.52$)	$C_{25}H_{32}O_4S_2$ (460.7)	Ber. 65.18 7.00 Gef. 64.99 6.77
Diisobutyl- mercaptals	a) 44	87–88	-63.0° ($c = 3.76$)	$C_{27}H_{36}O_4S_2$ (488.7)	Ber. 66.35 7.43 Gef. 66.67 7.30
Dibenzyl- mercaptals	a) 50	163.5–164	-199.0° ($c = 2.70$)	$C_{33}H_{32}O_4S_2$ (556.7)	Ber. 71.19 5.79 Gef. 71.01 6.19
Äthylen- mercaptals	a) 79 b) 70	193–194	-96.6° ($c = 2.48$)	$C_{21}H_{22}O_4S_2$ (402.5)	Ber. 62.66 5.51 Gef. 62.37 5.31

2.4-Benzyliden-D-ribose-mercaptale (III)

1. *2.4-Benzyliden-D-ribose-äthylenmercaptal*: 1.21 g (0.003 Mol) *2.4;3.5-Dibenzyliden-D-ribose-äthylenmercaptal* werden in 35 ccm Äthanol, 35 ccm Aceton, 10 ccm Dioxan und 70 ccm 80-proz. *Essigsäure* 100 Min. im siedenden Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Dann engt man die Lösung i. Vak. bei 40° Badtemp. zur Trockne ein und extrahiert den Rückstand dreimal in der Siedehitze mit je 60 ccm Wasser. Die nicht hydrolysierte Dibenzylidenverbindung (0.2 g) bleibt ungelöst zurück. Die vereinigten, filtrierten Extrakte engt man i. Vak. bei 40° Badtemp. auf etwa 50 ccm ein, kühlt ab und kristallisiert das ausgefallene Rohprodukt mehrmals aus Äther/Petroläther um. Ausb. 0.20 g (21% d. Th.), Nadeln, Schmp. 107–108°, $[\alpha]_D^{25}$: -46.7° ($c = 0.97$, in Chlf.).



2. *2.4-Benzyliden-D-ribose-diäthylmercaptal*: Man versetzt eine Lösung von 2.25 g (0.005 Mol) *5-Benzoyl-2.4-benzyliden-D-ribose-diäthylmercaptal* in 30 ccm Methanol mit 50 ccm einer 0.01 n *Bariummethylatlösung* in Methanol und läßt 8 Stdn. bei 25° stehen. Dann wird mit 0.1 n H_2SO_4 neutralisiert, mit Bariumcarbonat und mit Aktivkohle geschüttelt, durch ein Kieselgurfilter filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Durch Umkristallisieren des Rück-

¹⁴⁾ H. ZINNER, K. WESSELY, W. BOCK, K. RIECKHOFF, F. STRANDT und W. NIMMICH, Chem. Ber. 90, 500 [1957].

standes aus Äther/Petroläther (1:2) erhält man lange Nadeln. Ausb. 0.92 g (53% d. Th.), Schmp. 119–120°, $[\alpha]_D^{20}$: -22.4° ($c = 0.90$, in Chlf.).

$C_{16}H_{24}O_4S_2$ (344.5) Ber. C 55.78 H 7.02 Gef. C 55.91 H 7.24

3. 2.4-Benzyliden-D-ribose-di-n-propylmercaptal wird aus 2.38 g (0.005 Mol) 5-Benzoyl-2.4-benzyliden-D-ribose-di-n-propylmercaptal gewonnen, wie unter 2. angegeben. Das Rohprodukt kristallisiert man erst aus Äther/Petroläther, dann aus Methanol/Wasser um. Ausb. 1.11 g (60% d. Th.), lange Nadeln, Schmp. 101–102°, $[\alpha]_D^{20}$: -19.6° ($c = 0.94$, in Chlf.).

$C_{18}H_{28}O_4S_2$ (372.6) Ber. C 58.02 H 7.58 Gef. C 58.24 H 7.31

5-Benzoyl-2.4-benzyliden-al-D-ribose (V): 0.01 Mol eines 5-Benzoyl-2.4-benzyliden-D-ribose-mercaptals wird in 100 ccm Aceton gelöst und mit 5 ccm Wasser, 7 g Quecksilber(II)-chlorid und 7 g Quecksilberoxyd 5 Stdn. unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Dann filtriert man, wäscht den Rückstand mit heißem Aceton nach, dampft die vereinigten Filtrate bei Gegenwart von Quecksilberoxyd ein und extrahiert den Rückstand viermal mit je 30 ccm Chloroform. Die vereinigten Extrakte wäscht man mit n KJ und dann mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat, dampft i. Vak. ein, fällt den glasigen Rückstand mehrmals aus Aceton und Wasser unter Verwendung von Aktivkohle um und trocknet i. Vak. über Diphosphorpentoxyd. Ausb. 2.15 g (63% d. Th.), farbloses Pulver, Schmp. 110–114°, $[\alpha]_D^{20}$: $+19.8^\circ$ ($c = 1.24$, in Chlf.).

$C_{19}H_{18}O_6$ (342.4) Ber. C 66.65 H 5.30 Gef. C 66.39 H 5.12

p-Nitrophenylhydrazon (VI): 0.114 g V werden mit 0.053 g *p*-Nitrophenylhydrazin in 7.5 ccm Methanol 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Das nach dem Abkühlen abgeschiedene Rohprodukt wird aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.085 g (53% d. Th.), gelbe Nadeln, Schmp. 169–170°, $[\alpha]_D^{20}$: $+162.0^\circ$ ($c = 0.45$, in Chlf.).

$C_{25}H_{23}N_3O_7$ (477.5) Ber. C 62.88 H 4.86 N 8.80 Gef. C 62.74 H 4.89 N 8.51

Oxydation der 2.4-Benzyliden-D-ribose-mercaptale (III) mit Bleitetraacetat: Eine eingewogene Menge von 100–120 mg III wird in 25 ccm Benzol gelöst, mit einer eingewogenen, überschüssigen Menge (350–400 mg) Bleitetraacetat versetzt, 1 Stde. geschüttelt und 2 Stdn. stehengelassen. Dann wird wie üblich das überschüssige Tetraacetat nach Zugabe von 0.5 g Kaliumjodid, 5 g Natriumacetat und 10 ccm Eisessig in 100 ccm Wasser mit 0.1 n $Na_2S_2O_3$ zurücktitriert. Der Wirkungswert des Tetraacetates wird in einer Blindprobe ermittelt.

Zur Prüfung auf Formaldehyd destilliert man $\frac{2}{3}$ der ausitierten Lösung ab, trennt die Benzolschicht ab, puffert die wäßr. Phase mit Natriumacetat auf p_H 5 und fügt eine heiße Lösung von 0.15 g Dimedon in 80 ccm Wasser hinzu. Die Ergebnisse wurden schon im allgemeinen Teil angegeben.

Oxydation der 5-Benzoyl-2.4-benzyliden-al-D-ribose (V) mit Natriumperjodat: 0.077g V werden in einem Meßkolben von 100 ccm in 40 ccm Dioxan gelöst, mit 2 ccm gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und 20 ccm einer frisch bereiteten Natriumperjodatlösung (0.191 g in 100 ccm Wasser) versetzt. Nachdem man mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt hat, läßt man im Dunkeln stehen und titriert einzelne Proben wie üblich mit 0.1 n Na_3AsO_3 . Nach 20 Stdn. werden 0.14 Mol Perjodat verbraucht.