

## HELMUT ZINNER, WILHELM REHDER und HORST SCHMANDKE

Derivate der Zucker-mercaptale, XXIX<sup>1)</sup>**Benzylidenverbindungen der D-Lyxose-mercaptale**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 22. Januar 1962)

Durch Kondensation von D-Lyxose-mercaptalen mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Chlorwasserstoff oder Zinkchlorid werden 2.4;3.5-Dibenzyliden-D-Lyxose-mercaptale dargestellt. Ihre Struktur wird durch Synthese aus 5-Acyl-D-Lyxose-mercaptalen und Untersuchen von dabei auftretenden Zwischenverbindungen gesichert.

Dibenzylidenverbindungen der L-Arabinose-<sup>2)</sup>, D-Xylose-<sup>3,4)</sup> und der D-Ribose-mercaptale<sup>5,6)</sup> sind schon beschrieben worden. Dibenzyliden-D-Lyxose-mercaptale kennt man jedoch bisher nicht. Diese lassen sich gut herstellen, indem man ein D-Lyxose-mercaptal<sup>7)</sup> in der eben ausreichenden Menge Benzaldehyd löst und zur Kondensation Chlorwasserstoff einleitet. Dabei ist ein größerer Überschuß an Benzaldehyd zu vermeiden, weil die gebildeten 2.4;3.5-Dibenzyliden-D-Lyxose-mercaptale (II) in Benzaldehyd beträchtlich löslich sind und das Aufarbeiten erschwert würde. Die Ausbeuten sind auch abhängig von der Menge des eingeleiteten Chlorwasserstoffs. Wird zu viel eingeleitet, so sinkt die Ausbeute erheblich, die Abscheidung der Dibenzylidenverbindung kann sogar ganz ausbleiben. Beim Einhalten der im Versuchs- teil angegebenen Bedingungen erzielt man je nach Vertreter Ausbeuten zwischen 36 und 79% d. Th.

Für die Synthese der Mercaptale II eignet sich als Kondensationsmittel auch wasser- freies Zinkchlorid. Die Kondensation verläuft damit zwar langsamer als mit Chlor- wasserstoff, aber sicherer. Man erreicht gleichmäßigere Ausbeuten, die bei den ein- zelnen Vertretern zwischen 47 und 65% d. Th. liegen.

Aus den Mercaptalen II erhält man durch Abspalten von Mercaptan mit Queck- silber(II)-chlorid in wäbr. Aceton die 2.4;3.5-Dibenzyliden-*al*-D-Lyxose (III), die durch Lösen in Aceton und Zufügen von wenig Wasser in ein kristallisiertes Hydrat (IV) übergeführt werden kann. Da alle in Tab. 1 aufgeführten Dibenzyliden-D-Lyxose- mercaptale das gleiche Hydrat IV ergeben, müssen in ihnen die beiden Benzyliden- gruppen in der gleichen Stellung (2.4;3.5-Stellung, wie unten noch bewiesen wird)

1) XXVIII. Mitteil.: H. ZINNER, K.-H. STARK, E. MICHALZIK und H. KRISTEN, Chem. Ber. 95, 1391 [1962].

2) C. F. HUEBNER, R. A. PANKRATZ und K. P. LINK, J. Amer. chem. Soc. 72, 4811 [1950].

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

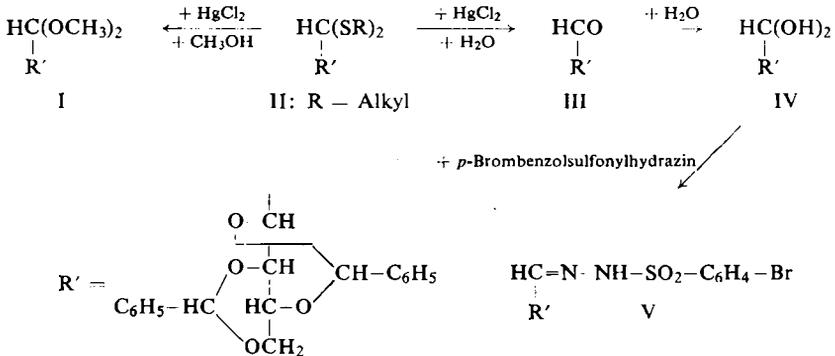
4) E. J. C. CURTIS und J. K. N. JONES, Canad. J. Chem. 38, 1305 [1960], zit. nach C. A. 55, 1456 [1961].

5) H. ZINNER und E. WITTENBURG, Chem. Ber. 94, 1298 [1961].

6) H. ZINNER und H. SCHMANDKE, Chem. Ber. 94, 1304 [1961].

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

angeordnet sein. Das Hydrat bildet beim Erhitzen mit *p*-Brombenzolsulfonylhydrazin<sup>8)</sup> in Methanol das gut kristallisierte 2.4;3.5-Dibenzyliden-D-lyxose-*p*-brombenzolsulfonylhydrazon (V).



Wenn man die Mercaptanabspaltung nicht in wäßr. Aceton, sondern in absol. Methanol durchführt, so erhält man aus allen Dibenzyliden-D-lyxose-mercaptalen das kristallisierte 2.4;3.5-Dibenzyliden-D-lyxose-dimethylacetal (I).

Die von R. M. HANN und C. S. HUDSON für die Bildungstendenz von cyclischen Acetalen der Polyalkohole aufgestellten Regeln<sup>9,10)</sup> treffen nach dem bisher vorliegenden Versuchsmaterial<sup>2,4,5)</sup> auch für die Benzylidenverbindungen der Aldose-mercaptale zu. Danach müßten sich in den Mercaptalen II, wie im bisherigen Text schon angegeben, die beiden Benzylidengruppen in 2.4- ( $\beta$ T-Ring) und in 3.5-Stellung ( $\beta$ -Ring) befinden. In Übereinstimmung damit stehen die folgend beschriebenen Untersuchungen.

Beim Schütteln von 5-Acyl-D-lyxose-mercaptalen (VIa, b, c) mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Zinkchlorid entstehen 5-Acyl-2.4-benzyliden-D-lyxose-mercaptale. Auf diese Weise erhielten wir das 5-Benzoyl-2.4-benzyliden-D-lyxose-dimethylmercaptal (VIIa) und das -diisobutylmercaptal (VIIb) sowie das 5-*p*-Toluyl-2.4-benzyliden-D-lyxose-dibenzylmercaptal (VIIc). Die sirupösen Verbindungen kristallisieren leider nicht, sie sind aber nahezu analysenrein. In den Verbindungen VIIa, b, c muß die 2.4-Stellung der Benzylidengruppe noch bewiesen werden; denn die Benzylidengruppe könnte ja auch in 2.3- oder 3.4-Stellung angeordnet sein.

Daß die 2.3-Stellung nicht vorliegt, zeigt sich bei der Umsetzung der Verbindungen VIIa und VIIc mit Methanol und Quecksilber(II)-chlorid bei Gegenwart von Quecksilberoxyd nach J. W. GREEN und E. PACSU<sup>11)</sup>. Dabei bilden sich 5-Benzoyl- (VIIIa) bzw. 5-*p*-Toluyl-benzyliden-D-lyxose-dimethylacetal<sup>12)</sup> (VIIIc), nicht aber 5-Acyl-benzyliden-methyl-D-lyxofuranoside (XII). Die 4-Stellung muß also in VII durch

<sup>8)</sup> H. ZINNER, H. BRENNEN, W. BRAUN, I. FALK, E. FECHTNER und E. HÄHNER, Liebigs Ann. Chem. **622**, 133 [1959].

<sup>9)</sup> J. Amer. chem. Soc. **66**, 1909 [1944].

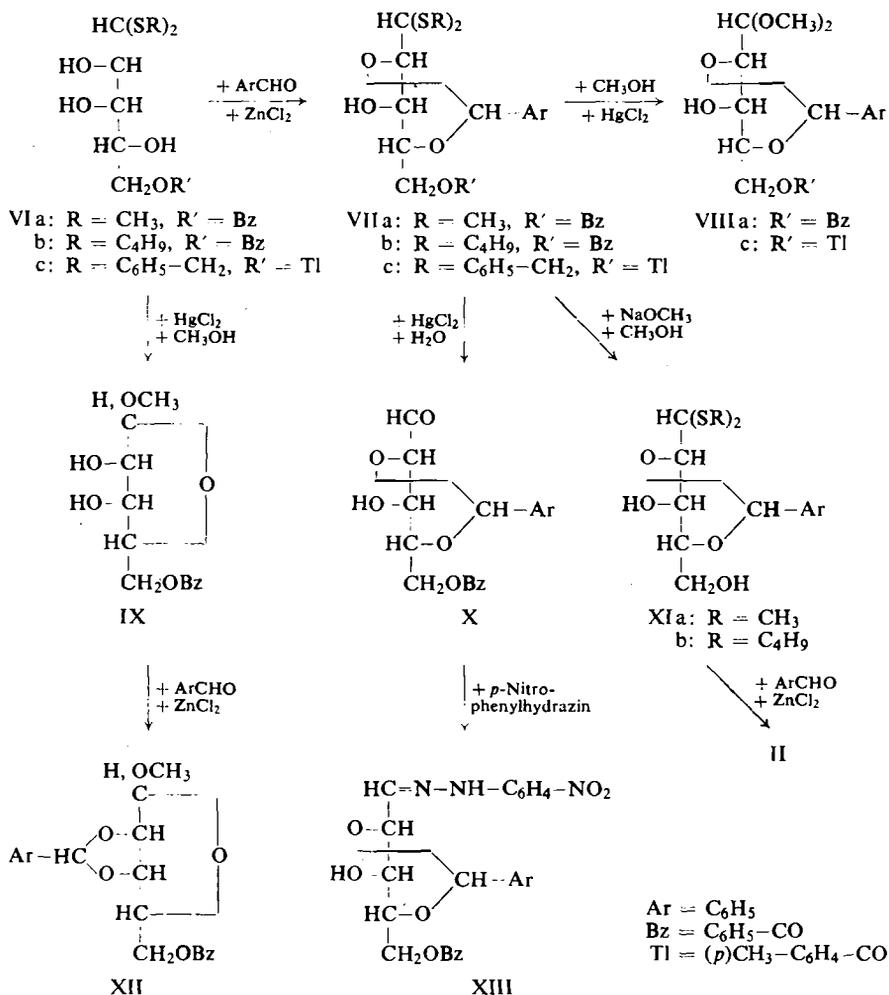
<sup>10)</sup> S. A. BARKER und E. J. BOURNE, Advances Carbohydrate Chem. **7**, 137 [1952].

<sup>11)</sup> J. Amer. chem. Soc. **60**, 2056 [1938].

<sup>12)</sup> Analog entsteht aus 5-Benzoyl-2.4-benzyliden-D-ribose-mercaptalen das 5-Benzoyl-2.4-benzyliden-D-ribose-dimethylacetal<sup>6)</sup>.

einen Benzylidenrest besetzt sein. Die beiden 5-Acyl-2.4-benzyliden-D-lyxose-dimethylacetale haben eine freie Hydroxylgruppe, die sich nach ZEREWITINOFF nachweisen läßt. Ein 5-Acyl-2.3-benzyliden-methyl-D-lyxofuranosid (XII) dürfte keine freie Hydroxylgruppe besitzen.

Zum Zwecke des Vergleichens führten wir die Synthese des 5-Benzoyl-2.3-benzyliden-methyl- $\alpha,\beta$ -D-lyxofuranosids (XII) durch. Dabei wird zunächst aus dem 5-Benzoyl-D-lyxose-diisobutylmercaptal (VI b) nach J. W. GREEN und E. PACSU<sup>11)</sup> das 5-Benzoyl-methyl- $\alpha,\beta$ -D-lyxofuranosid (IX) dargestellt, das beim Schütteln mit Benzaldehyd und Zinkchlorid XII ergibt. Dieses zeigt ganz andere Eigenschaften als das Vollacetal VIII a.



Nachdem durch diese Versuche eine 2.3-Stellung der Benzylidengruppen in den Verbindungen VIII und damit auch in VII ausgeschlossen ist, muß nun noch gezeigt

werden, daß auch eine 3.4-Stellung der Benzylidengruppe nicht vorliegt. Dazu wird zunächst aus den 5-Benzoyl-2.4-benzyliden-D-lyxose-mercaptalen (VIIa, b) Mercaptan abgespalten. Man erhält dabei die sirupöse 5-Benzoyl-2.4-benzyliden-*al*-D-lyxose (X), die nach papierchromatographischen Untersuchungen etwas 5-Benzoyl-D-lyxose<sup>13)</sup> als Verunreinigung enthält. Die *al*-Verbindung X bildet ein kristallisiertes, reines *p*-Nitrophenylhydrazon (XIII). Wenn in X die Benzylidengruppe, wie angenommen wird, in 2.4-Stellung steht, dürfte bei der Oxydation mit Bleitetraacetat kein Oxydationsmittel verbraucht werden. Eine Verbindung mit 3.4-Stellung der Benzylidengruppe würde einen Verbrauch von 1 Mol. Tetraacetat erfordern. Bei der durchgeführten Oxydation wurde nach 16 Stdn. ein Verbrauch von 0.5 Mol. festgestellt. Damit ist die 3.4-Stellung ausgeschlossen. Der Verbrauch von 0.5 Mol. beruht darauf, daß Verbindung X als Verunreinigung noch 5-Benzoyl-D-lyxose enthält.

Nach der Strukturermittlung der 5-Benzoyl-2.4-benzyliden-D-lyxose-mercaptale (VIIa, b) kann nun auch bewiesen werden, daß sich in den Dibenzyliden-D-lyxose-mercaptalen (II) die eine Benzylidengruppe in 2.4-Stellung, die andere damit in 3.5-Stellung befindet. Dazu werden die Verbindungen VIIa und VIIb zu den 2.4-Benzyliden-D-lyxose-mercaptalen (XIa und XIb) entbenzoyliert, die beim Schütteln mit Benzaldehyd und Zinkchlorid 2.4;3.5-Dibenzyliden-D-lyxose-mercaptale (II) ergeben. Diese sind identisch mit den Dibenzyliden-D-lyxose-mercaptalen, die man direkt aus den D-Lyxose-mercaptalen und Benzaldehyd erhält.

Die oben genannten 5-*p*-Toluyld-lyxose-mercaptale lassen sich nach bekanntem Verfahren<sup>14)</sup> aus D-Lyxose-mercaptalen durch partielle Umsetzung mit *p*-Toluylsäurechlorid in Pyridin bei  $-15^{\circ}$  darstellen. Die 5-*p*-Toluate sind stabiler als die 5-Benzoate der D-Lyxose und zeichnen sich durch besseres Kristallisationsvermögen aus.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Darstellung der 2.4;3.5-Dibenzyliden-D-lyxose-mercaptale (II):* a) 0.01 Mol eines *D-Lyxose-mercaptals*<sup>7)</sup> wird in der Wärme in 20 ccm (das Äthylenmercaptal in 60 ccm) frisch destilliertem Benzaldehyd gelöst und die Lösung auf  $0^{\circ}$  abgekühlt. Dann leitet man unter weiterer Kühlung einen langsamen Strom von trockenem Chlorwasserstoff ein, bis die erste gelbbraune Verfärbung eintritt (etwa 3 Min.). Man schüttelt nun noch 5 Min. im Eisbad, wobei die Lösung meist dickflüssig wird, fügt 60 ccm (beim Äthylenmercaptal 20 ccm) Methanol hinzu, läßt 3 Stdn. bei  $0^{\circ}$  stehen, saugt das auskristallisierte Rohprodukt ab und wäscht mit Methanol und Äther. Die vereinigten Filtrate werden mit einem aktivierten Anionenaustauscher (Wofatit L) etwa 10 Min. gerührt, bis die Lösung neutral reagiert, filtriert und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird erst für sich, dann zusammen mit dem oben erhaltenen Rohprodukt umkristallisiert und i. Vak. getrocknet. Die erzielten Ausbeuten sind in Tab. 1 unter a) angegeben.

b) 0.01 Mol eines *D-Lyxose-mercaptals* wird in 15 ccm (das Äthylenmercaptal in 25 ccm) Benzaldehyd durch leichtes Erwärmen weitgehend gelöst. Dann kühlt man auf  $20^{\circ}$  ab, fügt 2 g wasserfreies, gepulvertes Zinkchlorid hinzu und schüttelt 3 Stdn., wobei zunächst Lösung eintritt, aus der dann das Rohprodukt teilweise auskristallisiert. Man fügt 10 ccm Methanol

<sup>13)</sup> H. ZINNER, K. WESSELY, W. BOCK, K. RIECKHOFF, F. STRANDT und W. NIMMICH, Chem. Ber. 90, 500 [1957].

<sup>14)</sup> H. ZINNER und M. PFEIFER, Chem. Ber. 94, 2792 [1961].

hinzu, läßt 1 Stde. bei 0° stehen, saugt das Rohprodukt ab, wäscht mit Methanol, mehrmals mit Wasser, wiederum mit Methanol und mit Äther, kristallisiert um und trocknet i. Vak. Ausbeuten s. Tab. 1 unter b).

Tab. 1. 2,4;3,5-Dibenzyliden-D-lyxose-mercaptale (II)

Dibenzyliden- verbindung des	umkristallisiert aus	Ausb. in %	Schmp. °C	$[\alpha]_D^{25}$ in Chloroform	Formel Mol.-Gew.	Analyse C H
Dimethyl- mercaptals	Aceton und Methanol	a) 71 b) 66	225	+5.9° ( $c = 0.39$ )	$C_{21}H_{24}O_4S_2$ (404.6)	Ber. 62.35 5.98 Gef. 62.64 5.99
Diäthyl- mercaptals	Aceton und Methanol	a) 46 b) 49	191	+12.1° ( $c = 2.99$ )	$C_{23}H_{28}O_4S_2$ (432.6)	Ber. 63.86 6.52 Gef. 63.63 6.45
Di-n-propyl- mercaptals	Aceton und Methanol	a) 77 b) 47	178	+16.3° ( $c = 4.01$ )	$C_{25}H_{32}O_4S_2$ (460.7)	Ber. 65.18 7.00 Gef. 64.92 7.06
Diisopropyl- mercaptals	Äthanol	a) 43 b) 56	180	+8.1° ( $c = 2.63$ )	$C_{25}H_{32}O_4S_2$ (460.7)	Ber. 65.18 7.00 Gef. 65.19 7.05
Di-n-butyl- mercaptals	Aceton und Methanol	a) 48 b) 64	174	+17.4° ( $c = 3.77$ )	$C_{27}H_{36}O_4S_2$ (488.7)	Ber. 66.35 7.43 Gef. 66.37 7.63
Diisobutyl- mercaptals	Äthanol	a) 50 b) 63	178	+19.2° ( $c = 3.96$ )	$C_{27}H_{36}O_4S_2$ (488.7)	Ber. 66.35 7.43 Gef. 66.27 7.40
Dibenzyl- mercaptals	Aceton und Äthanol	a) 36 b) 61	202	+10.2° ( $c = 1.55$ )	$C_{33}H_{32}O_4S_2$ (556.7)	Ber. 71.19 5.79 Gef. 71.28 5.98
Äthylen- mercaptals	Aceton und Äthanol	a) 79 b) 64	209	-11.5° ( $c = 3.47$ )	$C_{21}H_{22}O_4S_2$ (402.5)	Ber. 62.66 5.51 Gef. 62.81 5.84

2,4;3,5-Dibenzyliden-*al*-D-lyxose-hydrat (IV): 0.01 Mol eines 2,4;3,5-Dibenzyliden-D-lyxose-mercaptals wird behandelt, wie für die Darstellung der 5-Benzoyl-2,4-benzyliden-*al*-D-ribose angegeben<sup>5)</sup>. Das erhaltene glasige Rohprodukt (III) löst man in wenig warmem Aceton, gibt bis zur Trübung Wasser hinzu, saugt die beim Stehenlassen ausgefallenen Kristalle ab und läßt aus der Mutterlauge nach weiterer Zugabe von Wasser das restliche Rohprodukt auskristallisieren. Man kristallisiert noch einmal aus Aceton/Wasser unter Verwendung von Aktivkohle um. Ausb. 2.25 g (65% d. Th.), Nadelchen, Schmp. 127° nach Sintern ab 122°,  $[\alpha]_D^{25}$ : -25.8° ( $c = 1.82$ , in Methanol).

$C_{19}H_{20}O_6$  (344.4) Ber. C 66.26 H 5.85 Gef. C 66.09 H 6.15

2,4;3,5-Dibenzyliden-D-lyxose-*p*-brombenzolsulfonylhydrazon (V): 0.33 g III werden mit 5 ccm Methanol und 0.25 g *p*-Brombenzolsulfonylhydrazin<sup>8)</sup> 5 Min. auf 50° erwärmt. Man läßt 8 Stdn. bei 20° stehen, saugt die ausgefallenen Kristalle ab, fällt aus der Mutterlauge mit 20 ccm Wasser die restliche Substanz aus und kristallisiert aus Aceton/Wasser (2:1) um. Ausb. 0.32 g (57% d. Th.), Nadelchen, Schmp. 195° (Zers.),  $[\alpha]_D^{25}$ : +51.9° ( $c = 2.54$ , in Pyridin).

$C_{25}H_{23}BrN_2O_6S$  (559.5) Ber. C 53.67 H 4.14 N 5.01 Gef. C 54.06 H 4.38 N 5.27

2,4;3,5-Dibenzyliden-D-lyxose-dimethylacetal (I): 0.01 Mol eines Dibenzyliden-D-lyxose-mercaptals wird in 150 ccm absol. Methanol behandelt, wie zur Darstellung von 5-Benzoyl-2,4-benzyliden-*al*-D-ribose angegeben<sup>5)</sup>. Das zunächst sirupöse Rohprodukt kristallisiert beim Stehenlassen, es wird aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 2.75 g (74% d. Th.), Prismen, Schmp. 129°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +42.6° ( $c = 4.68$ , in Chloroform).

$C_{21}H_{24}O_6$  (372.4) Ber. C 67.73 H 6.50 Gef. C 67.72 H 6.55

Darstellung der 5-Acyl-2,4-benzyliden-D-lyxose-mercaptale (VII): Man schüttelt 0.01 Mol eines 5-Benzoyl-<sup>13)</sup> oder eines 5-*p*-Toluy-D-lyxose-mercaptals (siehe unten) 2 Stdn. mit 16 ccm frisch destilliertem Benzaldehyd und 1.6 g wasserfreiem Zinkchlorid, fügt 200 ccm Äther hinzu, wäscht die äther. Phase zweimal mit je 150 ccm Wasser, destilliert den Äther ab, entfernt den Benzaldehyd durch Wasserdampfdestillation i. Vak. bei 40°, nimmt den Rückstand in 150 ccm

Äther auf, wäscht die Lösung mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat, dampft zum Sirup ein und trocknet diesen i. Vak. Beim Lösen des Sirups in 40 ccm absol. Methanol und Stehenlassen der Lösung kristallisiert etwas 2.4;3.5-Dibenzyliden-D-lyxose-mercaptal, das als Nebenprodukt entstanden ist, aus. Man filtriert es ab und dampft das Filtrat i. Vak. zum Sirup ein.

*5-Benzoyl-2.4-benzyliden-D-lyxose-dimethylmercaptal (VIIa)*: Ausb. 3.24 g (77% d. Th.), Sirup,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+4.6^\circ$  ( $c = 1.93$ , in Methanol).

$C_{21}H_{24}O_5S_2$  (420.6) Ber. C 59.97 H 5.76 Gef. C 59.94 H 5.29

*5-Benzoyl-2.4-benzyliden-D-lyxose-diisobutylmercaptal (VIIb)*: Ausb. 4.29 g (85% d. Th.), Sirup,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-4.0^\circ$  ( $c = 2.26$ , in Methanol).

$C_{27}H_{36}O_5S_2$  (504.7) Ber. C 64.25 H 7.19 Gef. C 64.34 H 6.96

*5-p-Toluyll-2.4-benzyliden-D-lyxose-dibenzylmercaptal (VIIc)*: Ausb. 4.33 g (73% d. Th.), Sirup,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+29.8^\circ$  ( $c = 2.32$ , in Methanol).

$C_{34}H_{34}O_5S_2$  (586.8) Ber. C 69.59 H 5.84 Gef. C 69.30 H 5.60

*Darstellung der 5-Acyl-2.4-benzyliden-D-lyxose-dimethylacetale (VIII)*: 0.01 Mol VII wird behandelt, wie für die Darstellung des 2.4;3.5-Dibenzyliden-D-ribose-dimethylacetals angegeben<sup>6</sup>. Der erhaltene Sirup wird i. Hochvak. getrocknet.

*5-Benzoyl-2.4-benzyliden-D-lyxose-dimethylacetal (VIIIa)*: Ausb. 2.42 g (62% d. Th.),  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+17.2^\circ$  ( $c = 1.12$ , in Methanol).

$C_{21}H_{24}O_7$  (388.4) Ber. C 64.94 H 6.23 Gef. C 64.93 H 5.97

*5-p-Toluyll-2.4-benzyliden-D-lyxose-dimethylacetal (VIIIc)*: Ausb. 3.02 g (75% d. Th.),  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+16.5^\circ$  ( $c = 1.10$ , in Methanol).

$C_{22}H_{26}O_7$  (402.4) Ber. C 65.66 H 6.51 Gef. C 65.19 H 6.73

*5-Benzoyl-methyl- $\alpha,\beta$ -D-lyxofuranosid (IX)*: 4.16 g (0.01 Mol) *5-Benzoyl-D-lyxose-diisobutylmercaptal* werden behandelt, wie für die Darstellung des 2.4;3.5-Dibenzyliden-D-ribose-dimethylacetals angegeben<sup>6</sup>. Ausb. 2.04 g (76% d. Th.), Sirup,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+26.2^\circ$  ( $c = 2.79$ , in Methanol).

$C_{13}H_{16}O_6$  (268.3) Ber. C 58.19 H 6.02 Gef. C 57.91 H 6.15

*5-Benzoyl-2.3-benzyliden-methyl- $\alpha,\beta$ -D-lyxofuranosid (XII)*: 0.54 g (0.002 Mol) IX werden mit 5.0 ccm Benzaldehyd und 0.3 g Zinkchlorid 1 Stde. geschüttelt. Nach dem Aufarbeiten, wie zur Darstellung von VII angegeben, erhält man einen Sirup, der beim Stehenlassen kristallisiert. Die Kristallmasse läßt sich jedoch nicht umkristallisieren. Ausb. 0.49 g (69% d. Th.),  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+7.2^\circ$  ( $c = 2.66$ , in Methanol).

$C_{20}H_{20}O_6$  (356.4) Ber. C 67.39 H 5.66 Gef. C 67.31 H 5.80

*5-Benzoyl-2.4-benzyliden- $\alpha$ -D-lyxose (X)*: 0.01 Mol VIIa oder VIIb werden behandelt, wie für die Darstellung der 5-Benzoyl-2.4-benzyliden- $\alpha$ -D-ribose<sup>5</sup> beschrieben. Ausb. 2.26 g (66% d. Th.), Sirup,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-11.9^\circ$  ( $c = 0.83$ , in Methanol). Die Verbindung ist nicht rein, chromatographisch läßt sich in ihr als Verunreinigung 5-Benzoyl-D-lyxose<sup>13</sup>) nachweisen.

Die Chromatographie wurde radial (Ringchromatogramm) mit dem Papier „Schleicher & Schüll 2043 b acetyliert“ bei  $20^\circ$  mit dem Lösungsmittelgemisch Butylacetat/Pyridin/Wasser (1:5:26) durchgeführt. Die Zucker wurden mit Anilinphthalat sichtbar gemacht. Bei der Oxydation mit Bleitetraacetat in Benzol bei  $20^\circ$  verbrauchte die unreine Verbindung X in 16 Stdn. 0.5 Mol. des Oxydationsmittels.

*5-Benzoyl-2.4-benzyliden- $\alpha$ -D-lyxose-p-nitrophenylhydrazon (XIII)*: 1.72 g (0.005 Mol) X werden mit 0.76 g *p-Nitrophenylhydrazin* in 25 ccm Methanol 30 Min. gekocht. Nach dem

Abkühlen filtriert man und fällt mit Wasser das Rohprodukt aus. Es wird aus Äthanol/Wasser umgefällt. Ausb. 1.44 g (65% d. Th.), Pulver, Schmp. 67–71°,  $[\alpha]_D^{21}$ :  $-36.3^\circ$  ( $c = 0.78$ , in Methanol).

$C_{25}H_{23}N_3O_7$  (477.5) Ber. C 62.88 H 4.86 N 8.80 Gef. C 62.87 H 5.13 N 8.93

*Darstellung von 2.4; 3.5-Dibenzyliden-D-lyxose-mercaptalen (II) aus 5-Benzoyl-2.4-benzyliden-D-lyxose-mercaptalen*

*Dimethylmercaptal*: 2.10 g (0.005 Mol) 5-Benzoyl-2.4-benzyliden-D-lyxose-dimethylmercaptal werden in 50 ccm Methanol gelöst und mit 20 ccm *n* NaOCH<sub>3</sub> in Methanol versetzt. Dann läßt man 14 Tage bei 20° stehen, neutralisiert mit Eisessig, dampft i. Vak. ein, extrahiert den Rückstand mit 150 ccm Chloroform, trocknet über Natriumsulfat und dampft zu einem Sirup (1.00 g) ein, der aus nicht ganz reinem 2.4-Benzyliden-D-lyxose-dimethylmercaptal (XIa) mit  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+1.4^\circ$  ( $c = 3.74$ , in Methanol) besteht. Den Sirup schüttelt man 15 Min. mit 4 ccm Benzaldehyd und 0.6 g Zinkchlorid, fügt 25 ccm Methanol hinzu, saugt das Rohprodukt ab und kristallisiert um. Ausb. 0.89 g (71% d. Th.). Die Verbindung zeigt die in Tab. 1 angegebenen Eigenschaften.

*Diisobutylmercaptal*: 2.52 g (0.005 Mol) 5-Benzoyl-2.4-benzyliden-D-lyxose-diisobutylmercaptal werden behandelt, wie zuvor angegeben. Ausb. 1.80 g (73% d. Th.). Die Verbindung zeigt die in Tab. 1 angegebenen Eigenschaften.

*Darstellung der 5-p-Toluyl-D-lyxose-mercaptale*: 0.01 Mol eines D-Lyxose-mercaptals<sup>7)</sup> wird behandelt, wie für die Darstellung der 5-p-Toluyl-D-ribose-mercaptale angegeben<sup>14)</sup>. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in 300 ccm eiskalte 10-proz. Essigsäure fällt das Rohprodukt meist kristallin aus. Bei einigen Vertretern erhält man zunächst einen Sirup. Diesen nimmt man in 80 ccm Chloroform auf, schüttelt die Lösung mit Kaliumhydrogensulfat- und mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und dampft zum Sirup ein, der bald kristallisiert. Die Rohprodukte werden aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Einzelne Vertreter zeigt Tab. 2.

Tab. 2. 5-p-Toluyl-D-lyxose-mercaptale

5-p-Toluat des	Ausb. in %	Schmp. °C	$[\alpha]_D^{21}$ in Methanol	Formel Mol.-Gew.	Analyse C H
Dimethylmercaptals	47	121.5	+3.4° ( $c = 1.35$ )	$C_{15}H_{22}O_5S_2$ (346.5)	Ber. 52.00 6.40 Gef. 51.98 6.31
Diäthylmercaptals	81	106.5	+5.8° ( $c = 2.14$ )	$C_{17}H_{26}O_5S_2$ (374.5)	Ber. 54.52 7.00 Gef. 55.01 7.14
Di-n-propylmercaptals	58	88–89	+4.9° ( $c = 2.09$ )	$C_{19}H_{30}O_5S_2$ (402.6)	Ber. 56.68 7.51 Gef. 56.69 7.30
Di-n-butylmercaptals	62	94–96	+3.3° ( $c = 2.71$ )	$C_{21}H_{34}O_5S_2$ (430.6)	Ber. 58.57 7.96 Gef. 58.23 7.94
Diisobutylmercaptals	35	99–101	-5.8° ( $c = 0.86$ )	$C_{21}H_{34}O_5S_2$ (430.6)	Ber. 58.57 7.96 Gef. 58.52 8.25
Dibenzylmercaptals	85	120–123	-13.4° ( $c = 1.02$ )	$C_{27}H_{30}O_5S_2$ (498.7)	Ber. 65.02 6.06 Gef. 64.78 6.36