

HELMUT ZINNER, REINHOLD KLEESCHÄTZKY und PETER NEELS

Derivate der Zucker-mercaptale, XXXVI¹⁾**Die Synthese von 1-Alkyl-zuckeralkoholen
und 1-Alkylmercapto-1-desoxy-zuckeralkoholen
aus Aldose-mercaptalen**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 26. November 1964)

Aus Aldose-mercaptal-acetaten werden durch Behandeln mit Brom 1-Brom-1-alkylmercapto-*al*-aldose-acetate dargestellt. Daraus entstehen bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid 1-Alkylmercapto-1-desoxy-zuckeralkohole, beim Behandeln mit Alkoholen und Silbercarbonat 1-Alkoxy-1-alkylmercapto-*al*-aldose-acetate. Letztere werden durch Kochen mit Raney-Nickel in Äther in 1-Alkyl-zuckeralkohol-acetate übergeführt.

Beim Behandeln von Aldose-mercaptal-acetaten (I) mit 1 Mol. Brom in absol. Äther wird eine Alkylmercapto-Gruppierung gegen Brom ausgetauscht, es entstehen 1-Brom-1-alkylmercapto-*al*-aldose-acetate (II)²⁾. Auf diese Weise erhielten F. WEYGAND und Mitarbb.³⁾ aus D-Galaktose-diäthylmercaptal-pentaacetat das 1-Brom-1-äthylmercapto-*al*-D-galaktose-pentaacetat. Nach dem Verfahren setzten wir die acetylierten Dimethylmercaptale der D-Galaktose, D-Glucose und D-Arabinose sowie das D-Galaktose-di-n-propylmercaptal-pentaacetat um und erhielten die entsprechenden 1-Brom-1-alkylmercapto-*al*-aldose-acetate (II). Die Verbindungen sind wenig beständig. Die Stabilität nimmt mit der Größe des Alkylmercapto-Restes ab. Das 1-Methylmercapto- und das 1-Äthylmercapto-1-brom-D-galaktose-pentaacetat³⁾ kann man analysenrein darstellen, jedoch nicht die entsprechende 1-Propylmercapto-Verbindung. Die 1-Brom-1-alkylmercapto-acetate der D-Glucose und D-Arabinose sind unreine Sirupe, die sich aber in kristallisierte, reine Derivate (s. unten) überführen lassen.

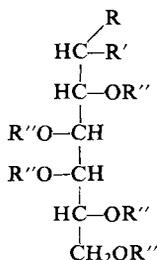
In den 1-Brom-1-alkylmercapto-*al*-aldose-acetaten (II) ist das Brom sehr reaktionsfähig. Beim Behandeln der Verbindungen mit Methanol, Äthanol, n-Propylalkohol oder Benzylalkohol bei Gegenwart von Silbercarbonat erhält man die entsprechenden 1-Alkoxy-1-alkylmercapto-*al*-aldose-acetate (III)²⁾ als gut kristallisierte, analysenreine Verbindungen. Über die Konfiguration am asymmetrischen C-Atom 1 kann noch keine Aussage gemacht werden.

Die 1-Alkoxy-1-alkylmercapto-*al*-aldose-acetate lassen sich mit Bariummethylat in Methanol zu den 1-Alkoxy-1-alkylmercapto-*al*-aldosen (IV)²⁾ entacetylieren. Die Verbindungen zeichnen sich durch gute Kristallisationsfähigkeit aus.

¹⁾ XXXV. Mitteil.: H. ZINNER, G. WULF und R. HEINATZ, Chem. Ber. 97, 3536 [1964].

²⁾ Im Formelschema werden nur die Verbindungen der D-Galaktose- bzw. Dulcitol-Reihe angegeben, in der D-Glucose- bzw. D-Sorbit- und D-Arabinose- bzw. D-Arabit-Reihe haben die Verbindungen entsprechenden Aufbau.

³⁾ F. WEYGAND, H. ZIEMANN und H. J. BESTMANN, Chem. Ber. 91, 2534 [1958].



- I: R = R' = S-Alkyl, R'' = COCH₃
 II: R = S-Alkyl, R' = Br, R'' = COCH₃
 III: R = S-Alkyl, R' = O-Alkyl, R'' = COCH₃
 IV: R = S-Alkyl, R' = O-Alkyl, R'' = H
 V: R = H, R' = O-Alkyl, R'' = COCH₃
 VI: R = R'' = H, R' = O-Alkyl
 VII: R = R'' = H, R' = S-Alkyl
 VIII: R = H, R' = S-Alkyl, R'' = COCH₃

Beim Erwärmen der 1-Alkoxy-1-alkylmercapto-*al*-aldose-acetate (III) mit Raney-Nickel in einem Lösungsmittel wird die Alkylmercapto-Gruppe durch Wasserstoff ersetzt (MOZINGO-Reaktion); es entstehen acetylierte Monoalkyläther der Zuckeralkohole, 1-Alkyl-zuckeralkohol-acetate (V)²⁾. In Analogie zur Darstellung von 1-Desoxy-zuckeralkohol-acetaten aus Aldose-mercaptal-acetaten⁴⁾ erhitzen wir zunächst die Verbindungen der Galaktose-Reihe 5 Stdn. mit Raney-Nickel in 70-proz. Äthanol. Die Ausbeuten an acetylierten Monoäthern V betragen jedoch nur 15–20%. Nach dem Einengen der Mutterlaugen und Aufacetylieren der Rückstände konnte als Nebenprodukt Zuckeralkohol-acetat (Dulcit-hexaacetat) isoliert werden. Diese Verbindung könnte entstanden sein, indem die Verbindung III zunächst durch den wäßrigen Alkohol zu *al*-Aldose-pentaacetat hydrolysiert wird, das dann durch Reduktion mit Raney-Nickel und anschließende Aufacetylierung das Hexit-hexaacetat liefert. Um die genannte Nebenreaktion zu verhindern, führten wir die MOZINGO-Reaktion in wasserfreien Lösungsmitteln, von denen sich Äther als besonders geeignet erwies, durch. Dabei konnten die Ausbeuten an acetylierten Monoäthern V in den meisten Fällen auf etwa 50% gesteigert werden.

Durch Entacetylieren der 1-Alkyl-zuckeralkohol-acetate gewinnt man die freien 1-Alkyl-zuckeralkohole (VI)²⁾. Ihre Struktur wird durch Oxydation mit Natriummetaperjodat in Wasser bei 20° gestützt. Die 1-Alkyl-hexite müßten theoretisch 4 Moll. Perjodat unter Bildung von 3 Moll. Ameisensäure verbrauchen. In Übereinstimmung damit wurden bei der üblichen Durchführung der Oxydation ein Verbrauch von 4.03–4.08 Moläquiv. Perjodat und die Bildung von 2.65–2.80 Moläquiv. Ameisensäure ermittelt. Die 1-Alkyl-D-arabite fordern einen Verbrauch von 3 Moll. Perjodat unter Bildung von 2 Moll. Ameisensäure. Gefunden wurden ein Verbrauch von 3.02–3.07 Moläquiv. Perjodat und die Bildung von 1.85–1.95 Moläquiv. Ameisensäure.

Durch Behandeln von Aldose-mercaptalen mit gealtertem Raney-Nickel wurden 1-Alkylmercapto-1-desoxy-zuckeralkohole (VII) dargestellt^{5,6)}. Verbindungen des Typs erhält man auch aus 1-Brom-1-alkylmercapto-*al*-aldose-acetaten (II) durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther. Dabei findet neben dem Austausch von Brom gegen Wasserstoff gleichzeitig eine hydrierende Abspaltung der Acetylgruppen statt. Die gebildeten 1-Alkylmercapto-1-desoxy-zuckeralkohole (VII) sind in Wasser löslich, werden beim Aufarbeiten vollständig an den feuchten Hydroxyd-

4) M. L. WOLFROM und J. V. KARABINOS, J. Amer. chem. Soc. 66, 909 [1944].

5) J. K. N. JONES und D. L. MITCHELL, Canad. J. Chem. 36, 206 [1958].

6) B. LINDBERG und L. NORDEN, Acta chem. scand. 15, 958 [1961].

niederschlag adsorbiert und sind nur schwer isolierbar. Daher acetylierten wir die an das Hydroxyd adsorbierten Verbindungen VII mit Acetanhydrid und Natriumacetat zu den 1-Alkylmercapto-1-desoxy-zuckeralkohol-acetaten (VIII), welche durch Extraktion mit Chloroform, Einengen des Extraktes und Umkristallisieren mit Ausbeuten von 40–50% als reine Verbindungen gewonnen werden. Die Acetate VIII lassen sich mit Bariummethylat in Methanol zu den 1-Alkylmercapto-1-desoxy-zuckeralkoholen entacetylieren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

D-Galaktose-mercaptal-pentaacetate (I): 10 mMol eines *D-Galaktose-mercaptals*⁷⁻⁹⁾ werden in 8–16 ccm Pyridin gelöst und mit 10 ccm *Acetanhydrid* acetyliert, wie früher beschrieben¹⁰⁾. Die Rohprodukte werden aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Einzelne Vertreter zeigt Tab. I.

Tab. I. *D-Galaktose-mercaptal-pentaacetate (I)*

Pentaacetat des	% Ausb.	Schmp.	[α] _D ²⁰ in Chlf.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
					C	H
Dimethylmercaptals	90	111–112°	+13.6° (c = 3.22)	C ₁₈ H ₂₈ O ₁₀ S ₂ (468.6)	Ber. 46.14 Gef. 46.06	6.02 6.08
Di-n-propylmercaptals	87	60–62°	+4.2° (c = 2.96)	C ₂₂ H ₃₆ O ₁₀ S ₂ (524.7)	Ber. 50.36 Gef. 50.11	6.92 6.99
Di-n-butylmercaptals	82	43–45°	+5.7° (c = 1.64)	C ₂₄ H ₄₀ O ₁₀ S ₂ (552.7)	Ber. 52.15 Gef. 52.20	7.29 7.59
Diisobutylmercaptals	82	50–52°	-2.7° (c = 4.56)	C ₂₄ H ₄₀ O ₁₀ S ₂ (552.7)	Ber. 52.15 Gef. 52.42	7.29 7.44

1-Brom-1-alkylmercapto-al-aldose-acetate (II)

1-Brom-1-methylmercapto-al-D-galaktose-pentaacetat: Man löst 4.69 g (10 mMol) *D-Galaktose-dimethylmercaptal-pentaacetat* in 120 ccm Äther, gibt tropfenweise unter Rühren eine Lösung von 0.55 ccm (11 mMol) *Brom* in 10 ccm Äther hinzu, rührt 30 Min., entfärbt die Lösung durch Zugabe von Cyclohexen, fügt 40 ccm Petroläther hinzu, läßt 30 Min. in Eis/Kochsalz stehen, saugt das Rohprodukt ab und kristallisiert aus Äther/Petroläther um. Ausb. 4.20 g (84%), Prismen, Schmp. 127–128°, [α]_D²⁰: -10.5°¹¹⁾ (c = 2.28, in Chlf.).

C₁₇H₂₅BrO₁₀S (501.4) Ber. C 40.73 H 5.03 Gef. C 40.69 H 5.12

1-Brom-1-n-propylmercapto-al-D-galaktose-pentaacetat: Man löst 5.25 g (10 mMol) *D-Galaktose-di-n-propylmercaptal-pentaacetat* in 10 ccm Äther und 15 ccm Petroläther und verfährt weiter, wie zuvor angegeben. Ausb. 3.60 g (68%), Nadeln, Schmp. 69–71°, [α]_D²⁰: -20.1°¹¹⁾ (c = 2.41, in Chlf.). Die Verbindung ist nicht analysenrein.

1-Brom-1-methylmercapto-al-D-glucose-pentaacetat: Eine Lösung von 4.69 g (10 mMol) *D-Glucose-dimethylmercaptal-pentaacetat*¹²⁾ in 50 ccm Äther wird behandelt, wie oben angegeben. Nach dem Entfärben mit Cyclohexen dampft man die Lösung i. Vak. zu einem unreinen, zersetzlichen Sirup ein.

⁷⁾ H. ZINNER, Chem. Ber. **84**, 780 [1951].

⁸⁾ Y. MAEDA und Y. UYEDA, Bull. chem. Soc. Japan **1**, 181 [1926].

⁹⁾ Y. UYEDA und J. KAMON, Bull. chem. Soc. Japan **1**, 179 [1926].

¹⁰⁾ H. ZINNER, H. BRANDNER und G. REMBARZ, Chem. Ber. **89**, 800 [1956].

¹¹⁾ Es tritt eine Drehungsänderung ein, die wahrscheinlich auf einer Zersetzung der gelösten Verbindung beruht.

¹²⁾ W. SCHNEIDER, J. SEPP und O. STIEHLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **51**, 220 [1918].

1-Brom-1-äthylmercapto-al-D-glucose-pentaacetat wird aus *D-Glucose-diäthylmercaptal-pentaacetat*¹³⁾ wie zuvor dargestellt. Zersetzlicher, unreiner Sirup.

1-Brom-1-methylmercapto-al-D-arabinose-tetraacetat: Eine Lösung von 3.96 g (10 mMol) *D-Arabinose-dimethylmercaptal-tetraacetat*¹⁰⁾ in 80 ccm Äther wird wie zuvor behandelt. Unreiner, zersetzlicher Sirup.

1-Alkoxy-1-alkylmercapto-al-aldose-acetate (III): Unter Rühren trägt man 10 mMol *III*¹⁴⁾ in eine Mischung von 80 ccm eines wasserfreien *Alkohols* und 8 g *Silbercarbonat* ein, rührt 16 Std. bei etwa 20°, filtriert die Silbersalze ab, versetzt das Filtrat bis zur Trübung mit Wasser, läßt einige Std. im Eisschrank stehen und kristallisiert das ausgefallene Rohprodukt aus Methanol oder Methanol/Wasser um. Zur Darstellung des *1-Benzoyloxy-1-methylmercapto-al-D-galaktose-pentaacetats* dampft man das Filtrat bei 1 Torr zu einem Sirup ein, der bald kristallisiert. Einzelne Vertreter zeigt Tab. 2.

Tab. 2. *1-Alkoxy-1-alkylmercapto-al-aldose-acetate (III)*

<i>-al-D-galaktose-pentaacetat</i>	% Ausb.	Schmp.	$[\alpha]_D^{25}$ in Chlf.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H
<i>1-Methoxy-1-methylmercapto-</i>	69	128–129°	+46.2° (c = 2.48)	C ₁₈ H ₂₈ O ₁₁ S (452.5)	Ber. 47.78 6.24 Gef. 47.98 6.31
<i>1-Äthoxy-1-methylmercapto-</i>	45	106–107°	+26.6° (c = 1.55)	C ₁₉ H ₃₀ O ₁₁ S (466.5)	Ber. 48.92 6.48 Gef. 48.80 6.81
<i>1-Propyloxy-1-methylmercapto-</i>	54	95–96°	+71.7° (c = 2.28)	C ₂₀ H ₃₂ O ₁₁ S (480.5)	Ber. 49.99 6.71 Gef. 49.99 7.00
<i>1-Benzoyloxy-1-methylmercapto-</i>	51	107–109°	+88.9° (c = 0.96)	C ₂₄ H ₃₂ O ₁₁ S (528.6)	Ber. 54.53 6.10 Gef. 54.34 6.17
<i>1-Methoxy-1-propylmercapto-</i>	48	79–81°	+35.3° (c = 2.06)	C ₂₀ H ₃₂ O ₁₁ S (480.5)	Ber. 49.99 6.71 Gef. 50.24 6.99
<i>-al-D-glucose-pentaacetat</i>					
<i>1-Methoxy-1-methylmercapto-</i>	47	84–85°	+42.3° (c = 3.62)	C ₁₈ H ₂₈ O ₁₁ S (452.5)	Ber. 47.78 6.24 Gef. 47.97 6.23
<i>1-Äthoxy-1-methylmercapto-</i>	36	85–87°	+47.8° (c = 2.04)	C ₁₉ H ₃₀ O ₁₁ S (466.5)	Ber. 48.92 6.48 Gef. 48.81 6.22
<i>1-Methoxy-1-äthylmercapto-</i>	38	71–73°	+27.7° (c = 2.85)	15)	
<i>-al-D-arabinose-tetraacetat</i>					
<i>1-Methoxy-1-methylmercapto-</i>	53	121–122°	–17.3° (c = 3.02)	C ₁₅ H ₂₄ O ₉ S (380.4)	Ber. 47.36 6.36 Gef. 47.35 6.45
<i>1-Äthoxy-1-methylmercapto-</i>	49	63–64°	–30.9° (c = 2.80)	C ₁₆ H ₂₆ O ₉ S (394.5)	Ber. 48.72 6.64 Gef. 48.54 6.52

1-Alkoxy-1-alkylmercapto-al-aldosen (IV): 5 mMol *III* werden in 90 ccm *Methanol* gelöst und mit 10.0 ccm *n/10 Ba(OCH₃)₂* in *Methanol* versetzt. Dann läßt man etwa 16 Std. bei 20° stehen, neutralisiert mit *n/10 H₂SO₄*, schüttelt mit *Bariumcarbonat* und *Aktivkohle*, filtriert, dampft i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus *Methanol* um. Einzelne Vertreter zeigt Tab. 3.

¹³⁾ M. L. WOLFROM, J. Amer. chem. Soc. 51, 2188 [1929].

¹⁴⁾ Bei den sirupösen Verbindungen wird der Rohsirup eingesetzt, den man aus 10 mMol *D-Glucose-* oder *D-Arabinose-mercaptal-acetat* durch Umsetzung mit *Brom* erhält.

¹⁵⁾ M. L. WOLFROM und D. J. WEISBLAT, J. Amer. chem. Soc. 62, 3246 [1940].

Tab. 3. 1-Alkoxy-1-alkylmercapto-*al*-aldosen (IV)

<i>al</i> -D-galaktose	% Ausb.	Schmp.	$[\alpha]_D^{20}$ in Wasser	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H
1-Methoxy-1-methylmercapto-	91	154–155°	+76.4° ($c = 1.49$)	C ₈ H ₁₈ O ₆ S (242.3)	Ber. 39.66 7.49 Gef. 39.67 7.42
1-Äthoxy-1-methylmercapto-	77	146–147°	+78.1° ($c = 1.67$)	C ₉ H ₂₀ O ₆ S (256.3)	Ber. 42.17 7.87 Gef. 41.86 8.09
1-Propyloxy-1-methylmercapto-	81	158–160°	+71.6° ($c = 1.62$)	C ₁₀ H ₂₂ O ₆ S (270.4)	Ber. 44.43 8.20 Gef. 44.49 8.42
1-Benzyl-oxy-1-methylmercapto-	87	156–157°	+124.6° ($c = 0.99$) ¹⁶⁾	C ₁₄ H ₂₂ O ₆ S (318.4)	Ber. 52.81 6.97 Gef. 52.99 7.14
1-Methoxy-1-propylmercapto-	74	130–131°	+44.1° ($c = 1.36$)	C ₁₀ H ₂₂ O ₆ S (270.4)	Ber. 44.43 8.20 Gef. 44.40 8.31
<i>al</i> -D-glucose					
1-Methoxy-1-methylmercapto-	83	125–127°	+67.1° ($c = 2.32$)	C ₈ H ₁₈ O ₆ S (242.3)	Ber. 39.66 7.49 Gef. 39.68 7.39
1-Äthoxy-1-methylmercapto-	86	112–113°	+63.6° ($c = 2.52$)	C ₉ H ₂₀ O ₆ S (256.3)	Ber. 42.17 7.87 Gef. 42.18 7.87
<i>al</i> -D-arabinose					
1-Methoxy-1-methylmercapto-	74	139–141°	-90.1° ($c = 2.91$)	C ₇ H ₁₆ O ₅ S (212.3)	Ber. 39.61 7.60 Gef. 39.74 7.84
1-Äthoxy-1-methylmercapto-	81	129–131°	-97.7° ($c = 2.34$)	C ₈ H ₁₈ O ₅ S (226.3)	Ber. 42.46 8.02 Gef. 42.67 8.23

1-Alkyl-zuckeralkohol-acetate (V): Man löst 3.0 g eines 1-Alkoxy-1-alkylmercapto-*al*-aldose-acetates (III) in 150–250 ccm absol. Äther (je nach Löslichkeit), fügt 30 g mit Äther gewaschenes Raney-Nickel¹⁷⁾ hinzu und kocht so lange unter Rückfluß, bis der Schwefelnachweis einer filtrierten Probe der Reaktionslösung negativ ausfällt. Die Reaktionszeit ist vom Alter des Raney-Nickels abhängig, sie beträgt in der Regel 5–8 Stdn. Dann filtriert man das Nickel ab, wäscht mit Äther nach und dampft das Filtrat ein. Der Rückstand wird durch Umkristallisieren gereinigt. Die rohen Acetate des 1-Methyl-D-sorbitis und 1-Methyl-D-arabits werden durch Aufnehmen in Äther, Versetzen mit Petroläther und Stehenlassen im Eisschrank zur Kristallisation gebracht. Das 1-Äthyl-D-sorbit-pentaacetat kristallisiert erst nach Destillation bei 10⁻³ Torr/105–115° (Badtemp.) und 14tägigem Stehenlassen, das 1-Äthyl-D-arabit-tetraacetat nach Destillation bei 10⁻³ Torr/85–90° (Badtemp.). Einzelne Vertreter zeigt Tab. 4.

Tab. 4. 1-Alkyl-zuckeralkohol-acetate (V)

Pentaacetat bzw. Tetraacetat des	% Ausb.	umkristallisiert aus	Schmp.	$[\alpha]_D^{20}$ in Chlf.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H
1-Methyl-D-dulcits	56	Methanol	122–124°	+8.8° ($c = 0.94$)	C ₁₇ H ₃₀ O ₁₁ (406.4)	Ber. 50.24 6.45 Gef. 50.10 6.50
1-Äthyl-D-dulcits	52	Methanol	142–144°	+13.0° ($c = 1.68$)	C ₁₈ H ₂₈ O ₁₁ (420.4)	Ber. 51.43 6.71 Gef. 51.56 6.72
1-Propyl-D-dulcits	51	Methanol	143–144°	+11.6° ($c = 3.30$)	C ₁₉ H ₃₀ O ₁₁ (434.4)	Ber. 52.53 6.96 Gef. 52.71 6.69
1-Benzyl-D-dulcits	49	Methanol	107–109°	+20.3° ($c = 3.74$)	C ₂₃ H ₃₀ O ₁₁ (482.5)	Ber. 57.25 6.27 Gef. 57.24 6.49
1-Methyl-D-sorbitis	51	Äthanol/ Petroläther	65–67°	+26.1° ($c = 2.45$)	C ₁₇ H ₂₆ O ₁₁ (406.4)	Ber. 50.24 6.45 Gef. 50.38 6.43
1-Äthyl-D-sorbitis	30	Äthanol/ Petroläther	61–63°	+30.7° ($c = 3.79$)	C ₁₈ H ₂₈ O ₁₁ (420.4)	Ber. 51.43 6.71 Gef. 51.26 6.92
1-Methyl-D-arabits	32	Äthanol/ Petroläther	60–61°	+36.2° ($c = 3.01$)	C ₁₄ H ₂₂ O ₉ (334.3)	Ber. 50.30 6.63 Gef. 50.11 6.85
1-Äthyl-D-arabits	31	Äthanol/ Petroläther	55–56°	+33.1° ($c = 3.37$)	C ₁₅ H ₂₄ O ₉ (348.4)	Ber. 51.72 6.94 Gef. 51.80 6.76

¹⁶⁾ Die Drehung wurde in Pyridin gemessen.

¹⁷⁾ Hergestellt nach R. MOZINGO, D. E. WOLF, S. A. HARRIS und K. FOLKERS, J. Amer. chem. Soc. 65, 1013 [1943].

1-Alkyl-zuckeralkohole (VI): 5 mMol V werden entacetyliert, wie zur Darstellung von IV angegeben. Einzelne Vertreter zeigt Tab. 5.

Tab. 5. 1-Alkyl-zuckeralkohole (VI)

Verbindung	% Ausb.	Schmp.	$[\alpha]_D^{20}$ in Wasser	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H
1-Methyl-D-dulcitol	92	133–134°	+1.5° (c = 3.68)	C ₇ H ₁₆ O ₆ (196.2)	Ber. 42.85 8.22 Gef. 42.55 8.24
1-Äthyl-D-dulcitol	90	149–151°	-7.7° (c = 4.02)	C ₈ H ₁₈ O ₆ (210.2)	Ber. 45.71 8.63 Gef. 45.51 8.50
1-Propyl-D-dulcitol	90	149–150°	-3.9° (c = 4.60)	C ₉ H ₂₀ O ₆ (224.3)	Ber. 48.20 8.99 Gef. 47.93 9.22
1-Benzyl-D-dulcitol	81	153–155°	±0.0° (c = 2.76) ¹⁶⁾	C ₁₃ H ₂₀ O ₆ (272.3)	Ber. 57.34 7.40 Gef. 57.36 7.21
1-Methyl-D-sorbit	87	105–107°	-9.4° (c = 3.19)	C ₇ H ₁₆ O ₆ (196.2)	Ber. 42.85 8.22 Gef. 42.75 8.20
1-Äthyl-D-sorbit	86	107–109°	-9.2° (c = 3.79)	C ₈ H ₁₈ O ₆ (210.2)	Ber. 45.71 8.63 Gef. 45.68 8.74
1-Methyl-D-arabitol	84	116–117°	+7.8° (c = 3.53)	C ₆ H ₁₄ O ₅ (166.2)	Ber. 43.37 8.49 Gef. 43.40 8.69
1-Äthyl-D-arabitol	81	111–113°	+7.9° (c = 3.16)	C ₇ H ₁₆ O ₅ (180.2)	Ber. 46.66 8.95 Gef. 46.93 8.73

1-Alkylmercapto-1-desoxy-zuckeralkohol-acetate (VIII): Man versetzt eine Mischung von 3.42 g (90 mMol) LiAlH₄ in 350 ccm Äther mit 10 mMol II, rührt 3 Stdn. bei 0°, zersetzt mit 10 ccm Wasser und trennt den Äther (der verworfen wird) von den Hydroxyden ab. Diese werden i. Vak. über P₂O₅ getrocknet und mit 100 ccm Acetanhydrid und 2.0 g wasserfreiem Natriumacetat 3 Stdn. bei 80° gerührt. Dann gießt man in 500 ccm Wasser, läßt 2 Stdn. stehen, saugt den Niederschlag ab, extrahiert Niederschlag und Filtrat mehrfach mit insgesamt 250 ccm Chloroform, wäscht die vereinigten Extrakte mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie mit Wasser, trocknet über Calciumchlorid, dampft (zuletzt i. Vak.) ein und kristallisiert den Rückstand aus Methanol um. Tab. 6. zeigt einige Vertreter.

Tab. 6. 1-Alkylmercapto-1-desoxy-zuckeralkohol-acetate (VIII)

-D-dulcitol-pentaacetat	% Ausb.	Schmp.	$[\alpha]_D^{20}$ in Chlf.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H
1-Methylmercapto-1-desoxy-	43	141–142°	+2.3° (c = 4.53)	C ₁₇ H ₂₆ O ₁₀ S (422.5)	Ber. 48.33 6.20 Gef. 48.21 6.23
1-Äthylmercapto-1-desoxy-	50	147–149°	+9.7° (c = 3.71)	5)	
1-Propylmercapto-1-desoxy-	49	130–132°	+6.5° (c = 3.05)	C ₁₉ H ₃₀ O ₁₀ S (450.5)	Ber. 50.66 6.71 Gef. 50.83 6.83

1-Alkylmercapto-1-desoxy-zuckeralkohole (VII): 5 mMol VII werden entacetyliert, wie zur Darstellung von IV angegeben. Tab. 7 zeigt einige Vertreter.

Tab. 7. 1-Alkylmercapto-1-desoxy-zuckeralkohole (VII)

-D-dulcitol	% Ausb.	Schmp.	$[\alpha]_D^{20}$ in Wasser	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H
1-Methylmercapto-1-desoxy-	87	148–150°	-8.3° (c = 3.66)	C ₇ H ₁₆ O ₅ S (212.3)	Ber. 39.61 7.60 Gef. 39.66 7.66
1-Äthylmercapto-1-desoxy-	87	149–150°	-9.9° (c = 2.84)	5,6)	
1-Propylmercapto-1-desoxy-	83	149–151°	-9.8° (c = 1.23)	C ₉ H ₂₀ O ₅ S (240.3)	Ber. 44.98 8.39 Gef. 45.15 8.35