

HELMUT ZINNER, GERHARD REMBARZ, HEINZ-WERNER LINKE und  
GÜNTER ULBRICHT

Derivate der Zucker-mercaptale, VII<sup>1)</sup>

## BENZYLIDEN- UND ÄTHYLIDEN-D-XYLOSE-MERCAPTALE

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 22. Mai 1957)

Mercaptale der D-Xylose werden dargestellt und als Tetraacetate und Tetrakisphenylurethane charakterisiert. Beim Behandeln der Mercaptale mit Benzaldehyd und Chlorwasserstoff erhält man 2.3;4.5-Dibenzyliden-xylose-mercaptale, die partiell zu 2.3-Benzyliden-xylose-mercaptalen verseift werden können. Aus dem 5-Benzoyl-xylose-diäthylmercaptopal gewinnt man mit Acetaldehyd bei Gegenwart von Chlorwasserstoff über das 2.3-Äthyliden-mercaptopal das 2.3;4.5-Diäthyliden-diäthylmercaptopal, aus den Xylose-mercaptalen die 2.4;3.5-Diäthyliden-mercaptale.

Im Gegensatz zu den Mercaptalen der meisten Aldosen kristallisieren die der D-Xylose verhältnismäßig schlecht; bisher kennt man nur das Dimethyl<sup>2)</sup>-, Diäthyl<sup>2)</sup>- und das Dibenzylmercaptopal<sup>3)</sup> als reine, kristallisierte Verbindungen. Um eine günstigere Basis für Synthesen von Derivaten zu gewinnen, untersuchten wir zunächst die Darstellung weiterer reiner Xylose-mercaptale. Diese bilden sich auf die übliche Weise, fallen jedoch beim Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser nur als unreine Sirupe an. Zu reinen Verbindungen gelangt man, wenn das Reaktionsgemisch mit Methanol verdünnt und die Lösung durch eine Säule, die einen Anionenaustauscher enthält, filtriert wird. Der Austauscher hält die Salzsäure und Verunreinigungen zurück. Durch Einengen des Filtrates und Trocknen des zurückbleibenden Sirups lassen sich das bisher noch nicht beschriebene Di-n-propyl-, Di-n-butyl- und das Diisobutylmercaptopal rein darstellen. Das Xylose-diisopropylmercaptopal erhält man leicht kristallin, wenn man die zunächst sirupöse Substanz in das kristallisierte Tetraacetat überführt und dieses dann katalytisch mit Bariummethylat in Methanol entacetyliert.

Zur weiteren Charakterisierung besonders der sirupösen Xylose-mercaptale stellten wir die Tetraacetate dar, die zum Teil durch Kristallisation, zum Teil durch Destillation i. Hochvak. gut gereinigt werden können. Besser eignen sich zur Charakterisierung die Tetrakisphenylurethane, die man in guten Ausbeuten durch Erhitzen der Xylose-mercaptale mit Phenylisocyanat in Pyridin als mikrokristalline Pulver erhält.

Aus dem L-Arabinose-diäthylmercaptopal stellten C. F. HUEBNER, R. A. PANKRATZ und K. P. LINK<sup>4)</sup> das 2.3;4.5-Dibenzyliden-L-arabinose-diäthylmercaptopal dar. Von den D-Xylose-mercaptalen sind Dibenzyliden-Verbindungen bisher nicht bekannt. Diese

<sup>1)</sup> VI. Mitteil.: H. ZINNER und K. WESSELY, Chem. Ber. 90, 516 [1957].

<sup>2)</sup> H. ZINNER, Chem. Ber. 86, 495 [1953].

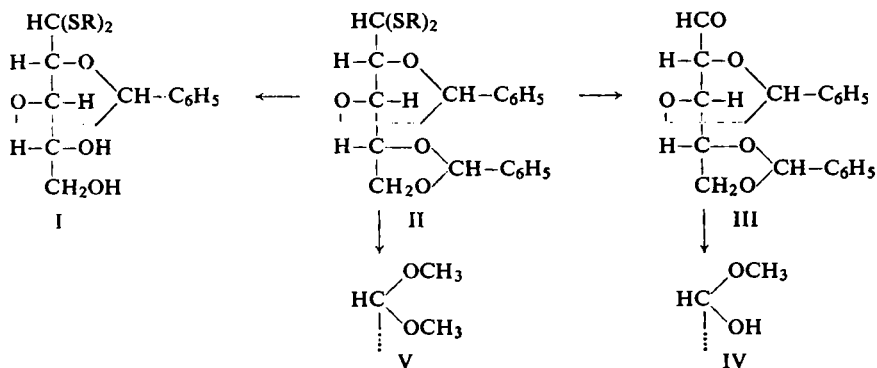
<sup>3)</sup> H. ZINNER und K.-H. FALK, Chem. Ber. 89, 2451 [1956].

<sup>4)</sup> J. Amer. chem. Soc. 72, 4811 [1950].

bilden sich sehr glatt, wenn man ein Mercaptal in überschüssigem Benzaldehyd auflöst, die Lösung auf 0° abkühlt und Chlorwasserstoff einleitet. Es ist wichtig, nach beendeter Kondensation die gebildeten Dibenzyliden-Verbindungen sofort durch Zugabe von Äthanol auszufällen und abzusaugen, weil sich sonst rotviolette Zersetzungsprodukte bilden. Durch Umkristallisieren aus Äthanol gewinnt man reine Verbindungen in gut kristallisierten Nadeln mit Ausbeuten von 47–63% d. Th. (siehe Tab. 3).

In den Dibenzyliden-xylose-mercaptalen ist ein Benzylidenrest lockerer gebunden als der andere; er läßt sich durch Kochen mit Essigsäure in Äthanol abspalten. So erhielten wir die kristallinen Monobenzyliden-Derivate des Diäthyl- und des Dinpropyl-mercaptals. Die Ausbeuten sind allerdings gering, denn ein Teil des Ausgangsmaterials wird unverseift zurückgewonnen, während ein Teil völlig hydrolysiert wird. Die partielle Abspaltung von Benzaldehyd aus den übrigen, in Tab. 3 aufgeführten Dibenzyliden-mercaptalen gelang uns nicht.

Die Synthese des Monobenzyliden-xylose-diäthylmercaptals ist nicht nur von präparativem Interesse, sie dient gleichzeitig zum Strukturbeweis der Mono- und der Dibenzyliden-mercaptale. Bei der Oxydation mit Bleitetraacetat in Benzol verbraucht die Monobenzyliden-Verbindung etwa 1 Mol. Tetraacetat, es wird dabei Formaldehyd gebildet. Dieses Ergebnis schließt fünf von den sechs theoretisch möglichen Strukturen aus, denn ein 2.4-, ein 3.4- und ein 3.5-Benzyliden-xylose-mercaptal dürften vom Bleitetraacetat überhaupt nicht angegriffen werden, die 2.5- und die 4.5-Benzyliden-Verbindungen dürften bei der Oxydation keinen Formaldehyd bilden. Die fragliche Monobenzyliden-Verbindung kann daher nur das 2.3-Benzyliden-D-xylose-diäthylmercaptal (I) sein. Die Dibenzyliden-Verbindung, aus der I durch Abspalten von Benzaldehyd entstanden ist, muß dann das 2.3;4.5-Dibenzyliden-D-xylose-diäthylmercaptal (II) sein.



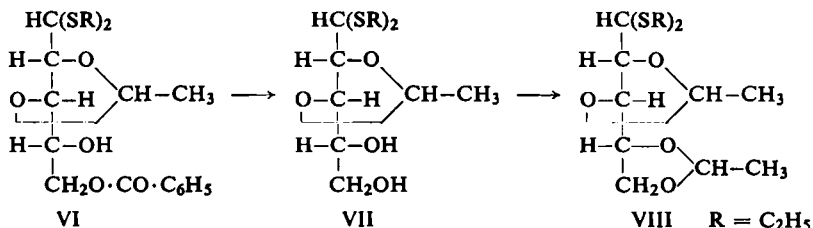
Sowohl aus der letztgenannten Verbindung als auch aus den übrigen, in Tab. 3 aufgeführten Dibenzyliden-mercaptalen erhält man durch Abspalten von Mercaptan mit Quecksilber(II)-chlorid die 2.3;4.5-Dibenzyliden-*al*-D-xylose<sup>5)</sup> (III) als feste, amorphe Substanz, die allerdings nicht ganz rein darstellbar ist; sie kann mit fast quantitativer Ausbeute durch Kochen mit Methanol in das reine, gut kristallisierte 2.3;4.5-Diben-

<sup>5)</sup> Damit ist bewiesen, daß auch die anderen Dibenzyliden-mercaptale die Benzylidenreste in 2.3;4.5-Stellung tragen.

zytiden-D-xylose-methylhalbacetal (IV) übergeführt werden. Die entsprechende Verbindung der L-Xylose, die aus dem 1.2;3.4-Dibenzyliden-D-sorbit durch Oxydation mit Bleitetraacetat und anschließende Behandlung mit Methanol dargestellt wurde<sup>6)</sup>, zeigt etwa den gleichen Schmp. und den gleichen absoluten Betrag der spezif. Drehung. III gibt auch ein gut kristallisiertes Isonicotinylhydrazon.

Wird aus den Dibenzyliden-mercaptalen (II) das Mercaptan nicht in einer Lösung von wäßr. Aceton, sondern in absol. Methanol mit Quecksilber(II)-chlorid abgespalten, so gewinnt man das sehr gut kristallisierte 2.3;4.5-Dibenzyliden-D-xylose-dimethylacetal (V). Dieses ist identisch mit dem von L. J. BREDDY und J. K. N. JONES<sup>7)</sup> aus D-Xylose, Benzaldehyd, Methanol und Chlorwasserstoff erhaltenen Dibenzyliden-D-xylose-dimethylacetal. Die Struktur dieser Verbindung war bisher nicht bekannt, sie ist nunmehr durch die Synthese aus II aufgeklärt worden.

Mit Acetaldehyd bilden die Xylose-mercaptale bei Gegenwart von Chlorwasserstoff allgemein Äthyliden-Derivate. Das für die Strukturaufklärung der unten beschriebenen Diäthyliden-xylose-mercaptale benötigte 2.3-Äthyliden-5-benzoyl-D-xylose-diäthylmercaptal (VI) entsteht auf diese Weise aus dem 5-Benzoyl-D-xylose-diäthylmercaptal<sup>8)</sup>; es ist ein Öl, das i. Hochvak. bei 260° Badtemp. destilliert werden kann. Bei dieser hohen Temp. tritt allerdings eine geringe Zersetzung ein, so daß die Verbindung nicht ganz rein gewonnen wird. Sie läßt sich durch Behandeln mit Barium-methylat in Methanol zum 2.3-Äthyliden-D-xylose-diäthylmercaptal (VII) entbenzoylieren, dessen Struktur durch Oxydation mit Bleitetraacetat (Verbrauch etwa 1 Mol., Bildung von Formaldehyd) bewiesen wird. Aus VII läßt sich durch Umsetzung mit Acetaldehyd und Chlorwasserstoff das 2.3;4.5-Diäthyliden-D-xylose-diäthylmercaptal (VIII) darstellen, das eine spezif. Drehung von  $-48.5^\circ$  in Methanol zeigt.



Die nicht substituierten Xylose-mercaptale reagieren sehr heftig mit Acetaldehyd bei Gegenwart von Chlorwasserstoff; dabei muß gekühlt werden, um das Verdampfen des niedrig siedenden Acetaldehydes und eine Dunkelfärbung des Reaktionsgemisches zu vermeiden. Die gebildeten Diäthyliden-mercaptale sind im überschüssigen Acetaldehyd gut löslich und fallen nach beendeter Reaktion nicht aus wie die oben beschriebenen Dibenzyliden-Derivate. Sie werden isoliert, indem man das Reaktionsgemisch mit Methanol verdünnt, mit dem Anionenaustauscher „Wofatit L“ entsäuert, die Lösung eindampft und den sirupösen Rückstand i. Hochvak. destilliert. Das Diäthyliden-D-xylose-diäthylmercaptal (IX) wird dabei kristallin erhalten; die Diäthyliden-

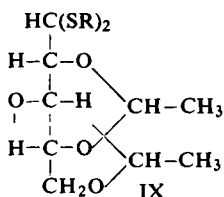
<sup>6)</sup> J. K. WOLFE, R. M. HANN und C. S. HUDSON, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1493 [1942].

<sup>7)</sup> J. chem. Soc. [London] **1945**, 738.

<sup>8)</sup> H. ZINNER, K. WESSELY, W. BOCK, K. RIECKHOFF, F. STRANDT und W. NIMMICH, Chem. Ber. **90**, 500 [1957].

den-Verbindungen der übrigen Xylose-mercaptale gewinnt man als analysenreine Sirupe; sie sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Das kristallisierte Diäthyliden-D-xylose-diäthylmercaptall IX zeigt eine spezif. Drehung von  $+9.4^\circ$  in Methanol, es ist nicht identisch mit dem 2,3;4,5-Diäthyliden-xylose-diäthylmercaptall (VIII). Die beiden Äthylidengruppen können in IX dann nur in 2,4;3,5- oder in 2,5;3,4-Stellung stehen. In der letztgenannten Anordnung müßte ein 7-Ring vorliegen. Da 7-Ringe aber allgemein nur sehr schwer gebildet werden und Äthylidenzucker mit dieser Ringweite unseres Wissens auch noch nie aufgefunden worden sind, kann angenommen werden, daß IX das 2,4;3,5-Diäthyliden-D-xylose-diäthylmercaptall ist.



Aus IX bildet sich durch Abspalten von Mercaptan mit Quecksilber(II)-chlorid die sirupöse 2,4;3,5-Diäthyliden-*al*-D-xylose, die auch nach einer Destillation i. Hochvak. nicht rein gewonnen wird. Die gleiche *al*-Verbindung (gleiche spezif. Drehung) wird auch aus den übrigen in Tab. 4 aufgeführten Diäthyliden-mercaptallen erhalten; diese müssen daher ebenfalls 2,4;3,5-Diäthyliden-xylose-mercaptale sein.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### Darstellung der D-Xylose-mercaptale

0.03 Mol (4.5 g) *D*-Xylose werden mit 0.03 Mol eines Mercaptans und 4.5 ccm 38-proz. Salzsäure 10 Min. geschüttelt und 20 Min. stehengelassen. Man arbeitet dann die Ansätze folgendermaßen auf: a) Beim Dimethyl- und Diäthylmercaptall verdünnt man mit 50 ccm Wasser und filtriert, wie früher beschrieben<sup>2)</sup>, durch eine Säule mit „Wofatit L“, dampft das Filtrat i. Vak. zu einem Sirup ein, der beim Durchschütteln mit 10 ccm Äther kristallisiert. Die Rohprodukte werden aus *n*-Butylalkohol umkristallisiert. b) Beim Dibenzylmercaptall

Tab. 1. Mercaptale der *D*-Xylose

Mercaptal	Ausb. in %	Schmp. ° C	$[\alpha]_D^{20}$	Formel Mol.-Gew.	Analyse C H	
D-Xylose-di-methylmercaptall	81	70–71	$-1.7^\circ$ , $c = 3.96$ in Methanol	2)		
D-Xylose-di-äthylmercaptall	79	63–64	$-30.4^\circ$ , $c = 3.58$ in Wasser	2)		
D-Xylose-di- <i>n</i> -propylmercaptall	87	Sirup	$+9.0^\circ$ , $c = 3.93$ in Methanol	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_2$ (284.4)	Ber. 46.45	8.51 Gef. 46.42 8.37
D-Xylose-diiso-propylmercaptall	61	54–55	$+10.8^\circ$ , $c = 3.78$ in Methanol	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_2$ (284.4)	Ber. 46.45	8.51 Gef. 46.32 8.46
D-Xylose-di- <i>n</i> -butylmercaptall	85	Sirup	$+13.8^\circ$ , $c = 3.75$ in Methanol	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}_2$ (312.5)	Ber. 49.97	9.03 Gef. 50.23 9.06
D-Xylose-diiso-butylmercaptall	87	Sirup	$+14.7^\circ$ , $c = 3.34$ in Methanol	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}_2$ (312.5)	Ber. 49.97	9.03 Gef. 49.59 9.10
D-Xylose-di-benzylmercaptall	81	77–78	$-129.5^\circ$ , $c = 1.82$ in Methanol	9)		

9) TH. LIESER und E. LECKZYCK, Liebigs Ann. Chem. 511, 137 [1934].

verdünnt man das Reaktionsgemisch mit 50 ccm Methanol, filtriert die Lösung durch eine Säule mit „Wofatit L“, die man nach dem üblichen Aktivieren unter Methanol gesetzt hat, wäscht mit etwa 200 ccm Methanol nach und dampft die vereinigten Filtrate i. Vak. zu einem Sirup ein, der beim Verreiben mit Äther schnell kristallisiert. Das Rohprodukt wird aus Essigester umkristallisiert. c) Die Ansätze des Di-n-propyl-, Diisobutyl- und des Di-n-butylmercaptals werden zunächst wie unter b) behandelt, die sirupösen Verbindungen sind nach dem Trocknen i. Hochvak. über  $P_2O_5$  rein. d) Das Diisopropylmercaptale fällt zunächst, wie unter b) beschrieben, als Sirup an; es wird in das Tetraacetat (siehe unten) übergeführt und dieses wie üblich<sup>10)</sup> wieder katalytisch entacetyliert; der zunächst erhaltene Sirup kristallisiert nach dem Trocknen bei 0.01 Torr über  $P_2O_5$  vollständig durch; die Verbindung ist rein, ohne weiter umkristallisiert zu werden.

Die Eigenschaften und Analysen der einzelnen Mercaptale zeigt Tab. I.

### *Darstellung der D-Xylose-mercaptale-tetraacetate*

1. *2.3.4.5-Tetraacetyl-D-xylose-dimethylmercaptale*: 2.28 g (0.01 Mol) *D-Xylose-dimethylmercaptale* werden mit 12 ccm *Acetanhydrid* und 10 ccm Pyridin wie üblich<sup>10)</sup> acetyliert. Ausb. 2.65 g (67% d. Th.), Nadelchen aus Gemisch von Methanol und Wasser, Schmp. 71–72°,  $[\alpha]_D^{19}$ : +16.0° ( $c = 3.18$ , in Methanol).

$C_{15}H_{32}O_8S_2$  (396.5) Ber. C 45.44 H 6.10 Gef. C 45.32 H 6.13

2. *2.3.4.5-Tetraacetyl-D-xylose-diisopropylmercaptale*: Aus 2.84 g (0.01 Mol) *D-Xylose-diisopropylmercaptale* gewinnt man wie zuvor 3.90 g (86% d. Th.) Prismen aus Methanol, Schmp. 96°,  $[\alpha]_D^{19}$ : –14.0° ( $c = 3.85$ , in Methanol).

$C_{19}H_{32}O_8S_2$  (452.6) Ber. C 50.42 H 7.13 Gef. C 50.67 H 7.10

3. *2.3.4.5-Tetraacetyl-D-xylose-di-n-propylmercaptale*: 2.84 g *D-Xylose-di-n-propylmercaptale* werden zunächst wie unter 1. acetyliert. Der beim Eingießen in Eiswasser ausfallende Sirup wird über Kaliumhydroxyd und  $P_2O_5$  getrocknet und bei  $9 \cdot 10^{-3}$  Torr und 140° (Badtemp.) destilliert. Ausb. 3.00 g (67% d. Th.), Sirup,  $[\alpha]_D^{17}$ : +15.9° ( $c = 3.51$ , in Methanol).

$C_{19}H_{32}O_8S_2$  (452.6) Ber. C 50.42 H 7.13 Gef. C 50.60 H 7.07

4. *2.3.4.5-Tetraacetyl-D-xylose-di-n-butylmercaptale*: Der wie zuvor aus 3.12 g (0.01 Mol) *D-Xylose-di-n-butylmercaptale* gewonnene Sirup wird bei  $1.5 \cdot 10^{-2}$  Torr und 155–160° (Badtemp.) destilliert. Ausb. 3.11 g (64% d. Th.), Sirup,  $[\alpha]_D^{17}$ : +11.0° ( $c = 2.87$ , in Methanol).

$C_{21}H_{36}O_8S_2$  (480.6) Ber. C 52.48 H 7.55 Gef. C 52.92 H 7.62

### *Darstellung der D-Xylose-mercaptale-tetrakis-phenylurethane*

0.002 Mol eines *D-Xylose-mercaptals* werden in 10 ccm Pyridin mit 0.95 g *Phenylisocyanat* 6 Stdn. auf 100° erwärmt. Dann dampft man i. Vak. auf das halbe Vol. ein, verdünnt mit 15 ccm Methanol und rührt in 60 ccm Wasser ein. Es entstehen Emulsionen, aus denen nach 16 Stdn. die Rohprodukte als Pulver auskristallisieren. Sie werden viermal durch Lösen in Pyridin und Methanol und durch Eingießen in Wasser gereinigt und dann über  $P_2O_5$  getrocknet. Die Verbindungen sind gut löslich in Pyridin und Dioxan, schwer löslich in allen anderen üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Weitere Eigenschaften und die Analysen der einzelnen Vertreter zeigt Tab. 2.

<sup>10)</sup> H. ZINNER, H. BRANDNER und G. REMBARZ, Chem. Ber. 89, 800 [1956].

Tab. 2. D-Xylose-mercaptop-tetrakis-phenylurethane

Phenylurethan des	Ausb. in %	Schmp. °C	$[\alpha]_D^{25}$ in Pyridin	Formel Mol.-Gew.	Analyse C H N		
D-Xylose-di- methylmercaptals	77	221–223	+25.0° ( $c = 1.35$ )	C <sub>35</sub> H <sub>36</sub> O <sub>8</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (704.8)	Ber. 59.64 Gef. 59.74	5.15 5.46	7.95 7.59
D-Xylose-di- äthylmercaptals	83	176–177	+32.6° ( $c = 2.63$ )	C <sub>37</sub> H <sub>40</sub> O <sub>8</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (732.9)	Ber. 60.63 Gef. 60.39	5.50 5.74	7.65 7.66
D-Xylose-di-n- propylmercaptals	80	190–191	+24.4° ( $c = 1.89$ )	C <sub>39</sub> H <sub>44</sub> O <sub>8</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (760.9)	Ber. 61.56 Gef. 61.54	5.83 5.83	7.36 7.49
D-Xylose-diiso- propylmercaptals	86	178–179	+45.6° ( $c = 2.37$ )	C <sub>39</sub> H <sub>44</sub> O <sub>8</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (760.9)	Ber. 61.56 Gef. 61.54	5.83 5.72	7.36 7.12
D-Xylose-di-n- butylmercaptals	82	181–182	+25.7° ( $c = 3.22$ )	C <sub>41</sub> H <sub>48</sub> O <sub>8</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (788.9)	Ber. 62.41 Gef. 62.17	6.13 6.09	7.10 6.94
D-Xylose-diiso- butylmercaptals	76	148–150	+28.3° ( $c = 2.72$ )	C <sub>41</sub> H <sub>48</sub> O <sub>8</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (788.9)	Ber. 62.41 Gef. 62.70	6.13 6.35	7.10 6.95

*Darstellung der 2,3;4,5-Dibenzyliden-D-xylose-mercaptale (II)*

0.01 Mol eines D-Xylose-mercaptals wird durch gelindes Erwärmen in 30 ccm frisch dest. Benzaldehyd gelöst. In die auf 0° abgekühlte Lösung leitet man unter weiterer Kühlung einen starken Strom von trockenem Chlorwasserstoff ein. Nach etwa 5 Min. erstarrt das Gemisch zu einer halbfesten Masse. Man gibt sofort 50 ccm Äthanol hinzu, saugt die Kristalle ab und wäscht mit Petroläther nach. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol gewinnt man farblose Nadelchen, die gut löslich sind in Aceton, Äther, Benzol, Chloroform, Essigester und Pyridin, löslich in n-Butylalkohol und Eisessig, schwer löslich in Methanol und Äthanol, sehr schwer löslich in Benzin, unlöslich in Wasser. Die einzelnen Vertreter zeigt Tab. 3.

Tab. 3. 2,3;4,5-Dibenzyliden-D-xylose-mercaptale

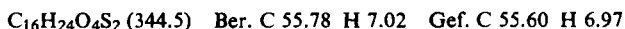
Dibenzyliden- Verbindung des	Ausb. in %	Schmp. °C	$[\alpha]_D^{25}$ in Chloroform	Formel Mol.-Gew.	Analyse C H	
D-Xylose-di- methylmercaptals	48	182–183	–61.3° ( $c = 1.46$ )	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (404.5)	Ber. 62.35 Gef. 62.54	5.98 6.06
D-Xylose-di- äthylmercaptals	49	181–182	–36.7° ( $c = 2.53$ )	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (432.6)	Ber. 63.86 Gef. 63.86	6.52 6.44
D-Xylose-di-n- propylmercaptals	63	164–165	–29.2° ( $c = 1.89$ )	C <sub>25</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (460.6)	Ber. 65.18 Gef. 64.85	7.00 6.95
D-Xylose-diiso- propylmercaptals	52	166–167	–11.2° ( $c = 1.52$ )	C <sub>25</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (460.6)	Ber. 65.18 Gef. 65.06	7.00 7.05
D-Xylose-di-n- butylmercaptals	47	166–167	–19.5° ( $c = 2.14$ )	C <sub>27</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (488.7)	Ber. 66.36 Gef. 66.15	7.43 7.46
D-Xylose-diiso- butylmercaptals	50	158–159	–23.4° ( $c = 1.54$ )	C <sub>27</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (488.7)	Ber. 66.36 Gef. 66.48	7.43 7.49
D-Xylose-di- benzylmercaptals	52	186–187	+135.1° ( $c = 1.30$ )	C <sub>33</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (556.7)	Ber. 71.19 Gef. 71.34	5.79 5.95

*Darstellung der 2,3-Benzyliden-D-xylose-mercaptale (I)*

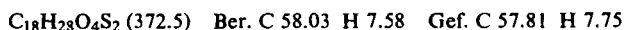
1. 2,3-Benzyliden-D-xylose-diäthylmercaptal: 2.16 g (0.005 Mol) 2,3;4,5-Dibenzyliden-D-xylose-diäthylmercaptal werden mit 60 ccm Äthanol und 80 ccm wäBr. 80-proz. Essigsäure 60 Min. unter Rückfluß erhitzt. Dann dampft man i. Vak. bei 40° Badtemp. zur Trockne

ein und extrahiert den festen Rückstand dreimal mit je 200 ccm siedendem Wasser. Das nach dem Abkühlen der filtrierten Extrakte auskristallisierte Rohprodukt wird noch einmal aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.49 g (28% d. Th.), lange, seidenglänzende Nadeln, Schmp. 147°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-23.3^\circ$  ( $c = 2.76$ , in Methanol).

100.3 mg Substanz, in 25 ccm Benzol gelöst, verbrauchen nach 5 Stdn. 146.9 mg (1.14 Moll.) Bleitetraacetat. Nach dem Abdestillieren wird Formaldehyd mit Dimedon nachgewiesen.



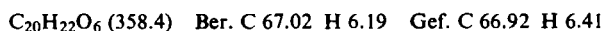
2. 2,3-Benzyliden-D-xylose-di-n-propylmercaptal wird aus 2.30 g (0.005 Mol) der entsprechenden Dibenzyliden-Verbindung wie zuvor gewonnen. Ausb. 0.20 g (11% d. Th.), lange, seidenglänzende Nadeln, Schmp. 105°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-24.9^\circ$  ( $c = 2.58$ , in Methanol).



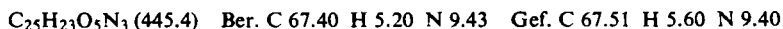
### Darstellung der 2,3;4,5-Dibenzyliden-al-D-xylose (III) und ihrer Derivate

1. 2,3;4,5-Dibenzyliden-al-D-xylose (III): 4.32 g 2,3;4,5-Dibenzyliden-D-xylose-diäthylmercaptal (oder 0.01 Mol eines anderen Dibenzyliden-mercaptals) werden mit 7 g gelbem Quecksilberoxyd, 7 g Quecksilber(II)-chlorid, 140 ccm Aceton und 5 ccm Wasser 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wird filtriert, mit warmem Aceton nachgewaschen und i. Vak. bei Gegenwart von Quecksilberoxyd zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird viermal mit je 150 ccm warmem Chloroform extrahiert, die Extrakte mit  $n$  KJ und mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat i. Vak. zur Trockne eingedampft. Das als Rückstand verbleibende Rohprodukt wird durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Petroläther gereinigt, Analysenreinheit wird allerdings nicht erreicht.

Methylhalbacetal (IV): Die zuvor gewonnene Dibenzyliden-al-D-xylose wird mit 350 ccm Methanol 60 Min. unter Rückfluß gekocht. Das nach dem Einengen der Lösung auskristallisierende Rohprodukt wird zweimal aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 3.14 g (88% d. Th.), Nadeln, Schmp. 188—189°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-38.6^\circ$  ( $c = 0.68$ , in Pyridin).



Isonicotinylhydrazon: 0.65 g (0.002 Mol) amorphe 2,3;4,5-Dibenzyliden-al-D-xylose werden in 120 ccm Dioxan 30 Min. mit 0.28 g (0.002 Mol) Isonicotinsäurehydrazid gekocht. Dann engt man die Lösung ein und kristallisiert das ausgefallene Rohprodukt dreimal aus Dioxan um. Ausb. 0.69 g (78% d. Th.), Kristallpulver; die Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen auf 202°, ohne zu schmelzen,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+44.7^\circ$  ( $c = 0.90$ , in Dimethylformamid).



2. 2,3;4,5-Dibenzyliden-D-xylose-dimethylacetal (V): 0.01 Mol eines Dibenzyliden-mercaptals wird in 160 ccm Methanol gelöst, mit 7 g Quecksilberoxyd und 7 g Quecksilber(II)-chlorid versetzt und, wie unter 1. beschrieben, behandelt. Das feste, farblose Rohprodukt kristallisiert man aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther um. Ausb. 3.29 g (88% d. Th.), farblose Nadeln, Schmp. 211°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-8.1^\circ$  ( $c = 2.21$ , in Chloroform).

Lit. 7): Schmp. 211°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-9^\circ$  ( $c = 1.2$ , in Chloroform).

### Darstellung des 2,3;4,5-Diäthyliden-D-xylose-diäthylmercaptals (VIII)

a) 2,3-Äthyliden-D-xylose-diäthylmercaptal (VII): In eine Lösung von 3.60 g (0.01 Mol) 5-Benzoyl-D-xylose-diäthylmercaptal<sup>8)</sup> in 10 ccm Acetaldehyd leitet man unter Eiskühlung 2 Min. lang einen Strom von trockenem Chlorwasserstoff ein. Die gelbliche Lösung wird dann mit

50 ccm Methanol verdünnt und 10 Min. mit 10 g „Wofatit L“ gerührt, der zuvor mit Natronlauge aktiviert, mit Wasser neutral gewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Man filtriert den Wofatit ab, dampft das Filtrat i. Vak. ein und destilliert den zurückbleibenden Sirup bei einer Badtemp. von 250–260° und  $9 \cdot 10^{-3}$  Torr. Das destillierte 2,3-Äthyliden-5-benzoyl-D-xylose-diäthylmercaptopal (VI) (2.7 g,  $[\alpha]_D^{17}$ :  $-14.8^\circ$ ;  $c = 4.66$ , in Methanol) wird in 40 ccm absol. Methanol gelöst, mit 40 ccm  $n/100$  Bariummetholat in Methanol versetzt und 5 Stdn. bei 25° stehengelassen. Dann wird mit 4.00 ccm  $n/10$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisiert, mit etwas Bariumcarbonat und Aktivkohle durchgeschüttelt, durch ein Kieselgurfilter filtriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der zurückbleibende Sirup 120 Stdn. in der Trockenpistole bei 64° und 0.1 Torr über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Paraffin getrocknet. Ausb. 1.26 g (45% d. Th.),  $[\alpha]_D^{17}$ :  $-17.6^\circ$  ( $c = 2.44$ , in Methanol).

259.3 mg Substanz, in 25 ccm Benzol gelöst, verbrauchen 511.7 mg (1.25 Moll.) Bleitetraacetat. Nach dem Abdestillieren wird Formaldehyd mit Dimedon nachgewiesen.

C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (282.4) Ber. C 46.78 H 7.85 Gef. C 46.35 H 8.33

b) 2,3;4,5-Diäthyliden-D-xylose-diäthylmercaptopal (VIII): Eine Lösung von 1.41 g (0.005 Mol) vorstehender Verbindung in 10 ccm Acetaldehyd wird zunächst wie unter a) behandelt. Der nach dem Eindampfen der methanol. Lösung erhaltene Sirup wird bei einer Badtemp. von 110–115° und  $4.5 \cdot 10^{-2}$  Torr destilliert. Ausb. 0.91 g (59% d. Th.), dünnflüssiger Sirup,  $[\alpha]_D^{18}$ :  $-48.5^\circ$  ( $c = 4.02$ , in Methanol).

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (308.4) Ber. C 50.62 H 7.84 Gef. C 51.23 H 7.78

#### Darstellung der 2,4;3,5-Diäthyliden-D-xylose-mercaptopale (IX)

0.01 Mol eines D-Xylose-mercaptopals wird in 10 ccm Acetaldehyd gelöst und behandelt, wie zuvor beschrieben. Nach der Destillation i. Hochvak. kristallisiert das Diäthylmercaptopal-Derivat, das, aus Äther umkristallisiert, einen Schmp. von 106° zeigt. Die übrigen Verbindungen kristallisieren nicht; Tab. 4 zeigt die einzelnen Vertreter. Sie sind sehr gut löslich in Pyridin, Benzol, Chloroform, gut löslich in Methanol, Äthanol, Petroläther, Äther, Essigester und Aceton, unlöslich in Wasser.

Tab. 4. 2,4;3,5-Diäthyliden-D-xylose-mercaptopale

Diäthyliden- Verbindung des	Ausb. in %	destilliert bei Badtemp.	$[\alpha]_D^{18}$ in Methanol	Formel Mol.-Gew.	Analyse C H
D-Xylose-di- äthylmercaptopals	43	105–110° $3 \cdot 10^{-2}$ Torr	+ 9.4° ( $c = 2.66$ )	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (308.4)	Ber. 50.62 7.84 Gef. 50.87 7.89
D-Xylose-di-n- propylmercaptopals	79	130° $2.5 \cdot 10^{-2}$ Torr	$-12.4^\circ$ ( $c = 5.14$ )	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (336.5)	Ber. 53.54 8.39 Gef. 53.17 8.25
D-Xylose-diiso- propylmercaptopals	80	110° $2.5 \cdot 10^{-2}$ Torr	+ 2.5° ( $c = 5.29$ )	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (336.5)	Ber. 53.54 8.39 Gef. 53.69 8.50
D-Xylose-di-n- butylmercaptopals	72	140° $2.3 \cdot 10^{-2}$ Torr	$-10.1^\circ$ ( $c = 3.96$ )	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (364.5)	Ber. 56.01 8.85 Gef. 56.10 8.70
D-Xylose-diiso- butylmercaptopals	75	180° $3 \cdot 10^{-2}$ Torr	$-6.1^\circ$ ( $c = 5.32$ )	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (364.5)	Ber. 56.01 8.85 Gef. 55.99 8.75
D-Xylose-di- benzylmercaptopals	58	220° $1.5 \cdot 10^{-2}$ Torr	$-3.3^\circ$ ( $c = 4.73$ )	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (432.6)	Ber. 63.86 6.53 Gef. 63.69 6.94