

oft noch zu erkennen ist, quillt der feste Rückstand bei Anwesenheit von Wasserdampf bis zum doppelten Volumen auf und wird porös. Da Urotropin etwas hygroskopisch und in Wasser leicht löslich ist, muß bereits eine Veränderung des unzersetzten Kristalls durch adsorbiertes Wasser angenommen werden.

Ebenso wie im Reaktionssystem „ungesättigter Dampf“ haben die Veränderungen der Reaktionscharakteristik bei Vorlage von Wasserdampf und bei Vorlage großer Glasoberflächen die gleiche Tendenz: die ursprüngliche Charakteristik tritt zugunsten einer Reaktion mit schnellerem Start und allmählichem Abklingen zurück. Wie schon erwähnt, ergibt sich für die Reaktionen an großen Glasoberflächen ein merklicher Anteil Dampfzersetzung an der Gefäßwand, dem sich dann jedoch bei 195°C eine stark verlangsamte Bodenkörperreaktion anschließt. Bei der Zersetzung von ungesättigtem Dampf wäre außerdem bei Anwesenheit von Wasserdampf eine Induktionsperiode von mindestens 50 Stunden zu erwarten, während der eine Einwirkung des Wassers auf die Glaswand im Sinne einer Vergrößerung der primären Zersetzungscentren anzunehmen ist (vgl. III. Mitteil.<sup>3)</sup>). Die vorliegenden Kurven zeigen jedoch keine Induktionsperiode und keine Verlangsamung der Reaktion nach dem schnellen Start, so daß hier nicht ohne weiteres auf einen vergrößerten Dampfanteil an der Zersetzung geschlossen werden kann.

## HELMUT ZINNER und WINFRIED THIELEBEULE

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

### Acyl- und Benzylidenverbindungen der D-Galakturonsäure-mercaptale

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 20. Juni 1960)

*Herrn Professor Dr. Richard Kuhn zum 60. Geburtstage gewidmet*

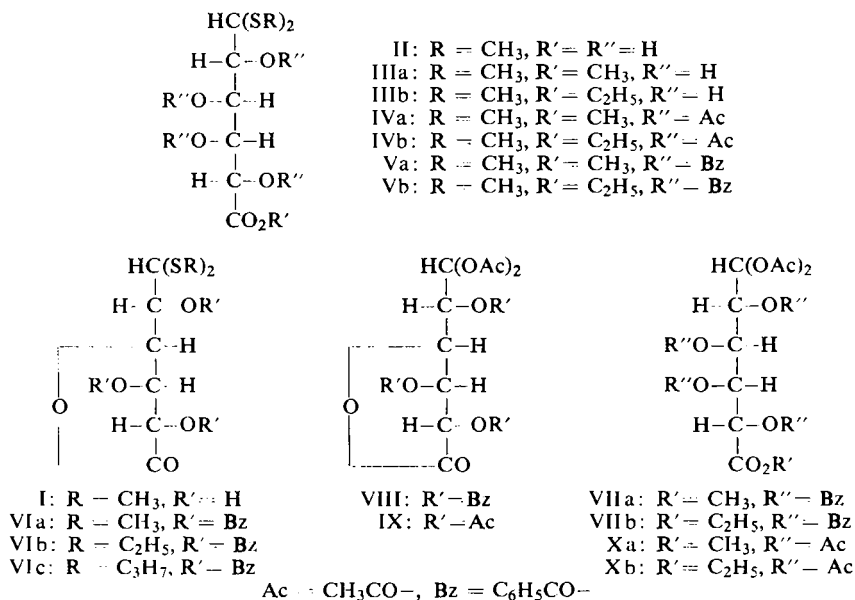
Aus dem D-Galakturonsäure-dimethylmercaptopal lassen sich gut kristallisierende Methyl- bzw. Äthylester und deren acetylierte bzw. benzylierte Derivate gewinnen. Die aus den Estern darstellbaren Dibenzylidenverbindungen werden ausführlich hinsichtlich des Auftretens von Isomeren untersucht; ferner werden die aus ihnen erhältlichen Umwandlungsprodukte und deren Derivate beschrieben, die entweder durch Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  und anschließende Abspaltung von Mercaptan oder umgekehrt durch Abspaltung von Mercaptan und anschließende Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  entstehen. Endprodukte sind schließlich Dulcit-Derivate, die mit bekannten Stoffen verglichen werden.

Beim Schütteln von D-Galakturonsäure oder 1,2;3,4-Diisopropyliden-D-galakturonsäure mit einem Mercaptan und konz. Salzsäure erhält man bekanntlich ein Gemisch

<sup>1)</sup> XXII. Mitteil.: H. ZINNER, A. KOINE und H. NIMZ, Chem. Ber. 93, 2705 [1960].

von D-Galakturonsäure- und D-Galakturon-mercaptopal<sup>2)</sup>. Das Galakturon-dimethyl-mercaptopal wurde aus dem Gemisch durch Kristallisation gewonnen. Die damals beschriebene Verbindung<sup>2)</sup> ist nicht rein. Durch weiteres Umkristallisieren aus Chloroform erhält man das D-Galakturon-dimethylmercaptopal (I) vom Schmp. 102° und der spezif. Drehung  $\pm 46.2^\circ$  in Methanol.

Das bisher noch nicht beschriebene D-Galakturonsäure-dimethylmercaptopal (II) läßt sich aus seinem Natriumsalz<sup>2)</sup> durch Behandeln mit halbkonz. Salzsäure gewinnen. II bildet einen sehr gut kristallisierten Methyl- (IIIa) und Äthylester (IIIb)<sup>3)</sup>. Durch



Acylieren der Ester mit Acetanhydrid oder Benzoylchlorid in Pyridin gelangt man zu 2.3.4.5-Tetraacetyl- (IVa, b) bzw. zu 2.3.4.5-Tetrabenzoyl-D-galakturonsäureester-dimethylmercaptopalen (Va, b).

Die Galakturon-mercaptopale hatten wir früher als Triacetate charakterisiert<sup>2)</sup>. Gut kristallisieren auch die entsprechend aufgebauten 2.4.5-Tribenzoyl-D-galakturon-mercaptopale (VIa, b, c), die man aus den Galakturon-mercaptopalen mit Benzoylchlorid in Pyridin erhält.

Wir versuchten, aus den Mercaptopalen IV und V bzw. VI durch Abspalten von Mercaptan mit Quecksilber(II)-chlorid oder mit Brom<sup>5)</sup> 2.3.4.5-Tetraacetyl- und 2.3.4.5-Tetrabenzoyl-*al*-D-galakturonsäureester bzw. 2.4.5-Tribenzoyl-*al*-D-galakturon darzustellen. Diese *al*-Verbindungen zeigten aber keine Neigung zur Kristallisation und konnten nur als nicht analysen-

<sup>2)</sup> H. ZINNER, W. THIELEBEULE und G. REMBARZ, Chem. Ber. **91**, 1006 [1958].

<sup>3)</sup> Die Darstellung erfolgt durch Erwärmen mit dem entspr. Alkohol und Chlorwasserstoff nach H. A. CAMPBELL und K. P. LINK<sup>4)</sup>.

<sup>4)</sup> J. biol. Chemistry **120**, 471 [1937].

<sup>5)</sup> F. WEYGAND und H. J. BESTMANN, Chem. Ber. **90**, 1230 [1957].

reine Rohprodukte isoliert werden, die leider auch keine kristallisierten Phenylhydrazone bildeten.

In einer früheren Mitteilung<sup>6)</sup> wurde gezeigt, daß man Benzoyl-aldose-mercaptale durch Behandeln mit Acetanhydrid und Schwefelsäure in 1.1-Diacetyl-benzoyl-aldosen und diese durch partielle Hydrolyse in Benzoyl-*al*-aldosen überführen kann. Nach diesem Verfahren versuchten wir, aus den benzylierten Mercaptalen Va, b 1.1-Diacetyl-2.3.4.5-tetrabenzoyl-D-galakturonsäureester (VIIa, b) und aus VI a 1.1-Diacetyl-2.4.5-tribenzoyl-D-galakturon (VIII) darzustellen und diese partiell zu den entsprechenden Benzoyl-*al*-Verbindungen zu hydrolysieren. Die Diacetate VII und VIII werden als gut kristallisierte, reine Verbindungen gewonnen; ihre Hydrolyse liefert aber nur ölige *al*-Verbindungen, die auch wie die nach den beiden oben genannten Methoden dargestellten nicht ganz rein sind.

Es sei noch erwähnt, daß aus 2.4.5-Triacetyl-D-galakturon-dimethylmercaptal mit Acetanhydrid und Schwefelsäure das gut kristallisierte 1.1.2.4.5-Pentaacetyl-D-galakturon (IX), aus den 2.3.4.5-Tetraacetyl-D-galakturonsäureester-dimethylmercaptalen (IVa, b) die ebenfalls gut kristallisierten 1.1.2.3.4.5-Hexaacetyl-D-galakturonsäureester (Xa, b) gewonnen werden.

Mit Benzaldehyd bildet D-Galakturonsäure-methylester-dimethylmercaptal (IIIa) bei Gegenwart eines Katalysators 2.3;4.5-Dibenzyliden-D-galakturonsäure-methylester-dimethylmercaptal (XIa)<sup>7)</sup>. Verwendet man als Katalysator Chlorwasserstoff, so erhält man in 21–23-proz. Ausbeute eine Dibenzylidenverbindung (XIa; A) vom Schmp. 98° und der spezif. Drehung  $-22.8^\circ$  in Chloroform. Beim weiteren Umkristallisieren ändern sich die Eigenschaften nicht mehr. Unter Verwendung von Zinkchlorid als Katalysator gewinnt man in 61–64-proz. Ausbeute ein Rohprodukt XIa, aus dem man durch fraktionierte Kristallisation zwei isomere 2.3;4.5-Dibenzylidenverbindungen (A und B) isolieren kann. A (43% des eingesetzten Rohproduktes) zeigt ähnliche Eigenschaften wie die mit Chlorwasserstoff dargestellte Verbindung A<sup>8)</sup>. B (4% des Rohproduktes) hat den Schmp. 108° und die spezif. Drehung  $-30.1^\circ$  in Chloroform. Wie unten noch näher ausgeführt wird, sind A und B Diastereomere, die dadurch möglich sind, daß in jedem Benzylidenrest ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (im Formelschema mit \* markiert) vorhanden ist. Da B nur schwierig und in geringer Menge gewonnen werden kann, werden zunächst alle weiteren Untersuchungen nur mit der in besserer Ausbeute erhältlichen Verbindung A durchgeführt.

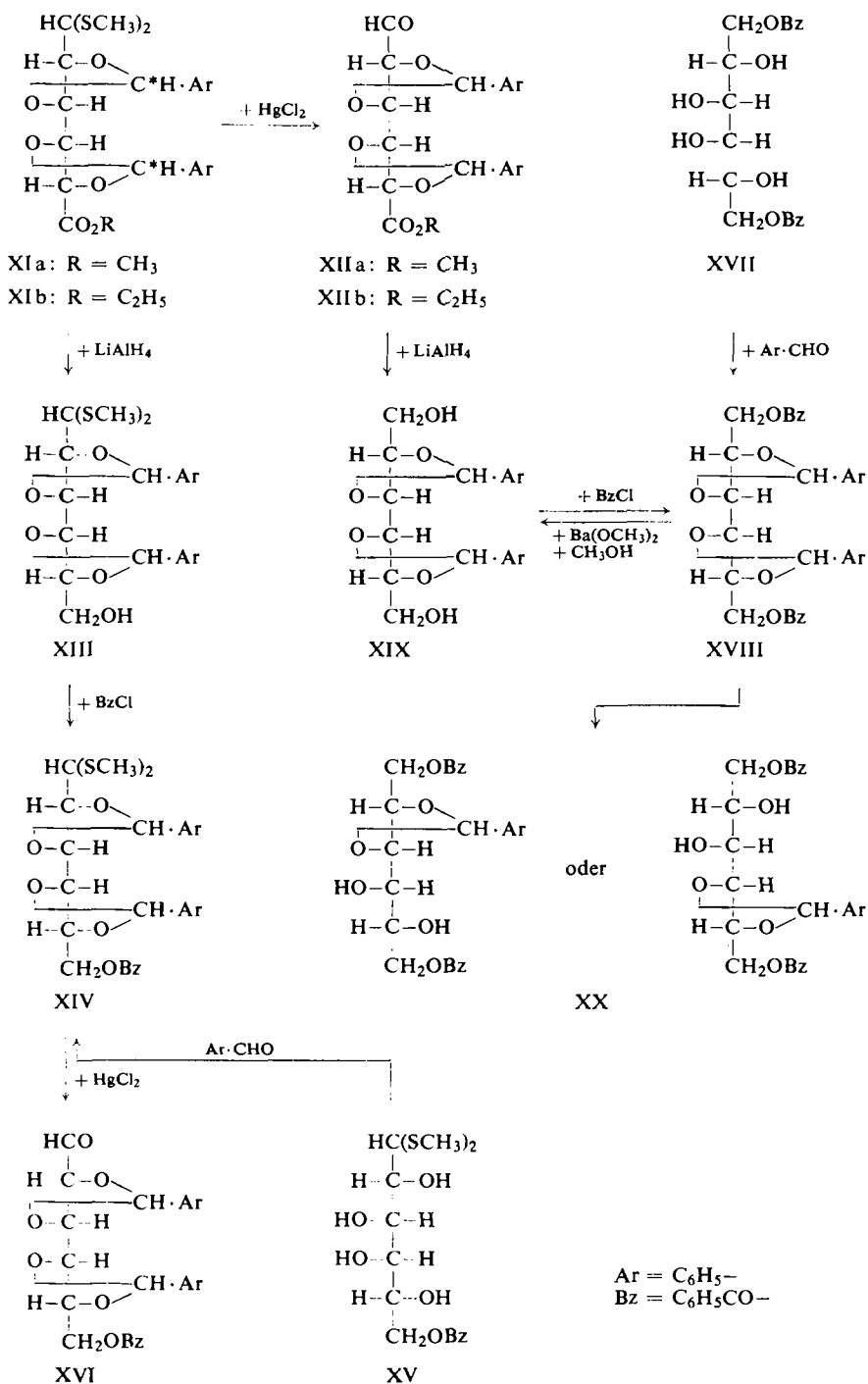
Aus den Dibenzylidenverbindungen XIa und XIb entstehen durch Abspalten von Mercaptan 2.3;4.5-Dibenzyliden-*al*-D-galakturonsäure-methylester (XIIa) bzw. der entsprechende Äthylester (XIIb). Die beiden Verbindungen erhält man als analysenreine Sirupe, die als gut kristallisierte *p*-Nitro-phenylhydrazone charakterisiert werden.

Mit Lithiumaluminiumhydrid wird die Form A des 2.3;4.5-Dibenzyliden-D-galakturonsäure-methylester-dimethylmercaptals (XIa) zum 2.3;4.5-Dibenzyliden-D-ga-

<sup>6)</sup> H. ZINNER, W. BOCK, K. WESSELY, K. RIECKHOFF, F. STRANDT und W. NIMMICH, Chem. Ber. 90, 500 [1957].

<sup>7)</sup> Analog läßt sich das 2.3;4.5-Dibenzyliden-galakturonsäure-äthylester-dimethylmercaptal (XI b) darstellen.

<sup>8)</sup> Wie unten gezeigt wird, scheint die Verbindung noch nicht ganz isomerenrein zu sein.



laktose-dimethylmercaptal (XIII) reduziert, das mit Benzoylchlorid in Pyridin 2.3;4.5-Dibenzyliden-6-benzoyl-D-galaktose-dimethylmercaptal (XIV A) ergibt. Die so erhaltene Verbindung schmilzt bei 103° und zeigt die spezif. Drehung  $-23.3^\circ$  in Chloroform. XIV läßt sich auch aus 6-Benzoyl-D-galaktose-dimethylmercaptal (XV) durch Schütteln mit Benzaldehyd und Zinkchlorid darstellen. Dabei entsteht jetzt wieder ein Gemisch aus zwei isomeren Verbindungen, die durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden. Die eine Verbindung (XIV A) zeigt etwa die oben angegebenen Eigenschaften, die andere (XIV B) schmilzt höher (Schmp. 113°) und hat die spezif. Drehung  $-30.8^\circ$  in Chloroform. Die beiden Verbindungen XIV A und XIV B entstehen etwa im gleichen Verhältnis (7:1) wie die oben genannten isomeren Verbindungen XI A und XI B.

Aus XIV A gewinnt man durch Abspalten von Mercaptan mit Quecksilber(II)-chlorid die amorphe, aber analysenreine 2.3;4.5-Dibenzyliden-6-benzoyl-*al*-D-galaktose (XVI), die als kristallisiertes *p*-Nitro-phenylhydrazon charakterisiert wird.

C. S. HUDSON und Mitarbeiter<sup>9)</sup> erhielten beim Behandeln von 1.6-Dibenzoyldulcit (XVII) mit Benzaldehyd und Zinkchlorid zwei gut voneinander trennbare, isomere 1.6-Dibenzoyl-2.3.4.5-dibenzyliden-dulcitate (XVIII A und XVIII B). Verbindung A schmilzt bei 119–120°, B bei 147–148°. Bei Verwendung von Chlorwasserstoff als Katalysator erhielten sie nur A. Das Dibenzoat XVIII A lieferte nach katalytischer Entbenzoylierung einen 2.3.4.5-Dibenzyliden-dulcit (XIX A) vom Schmp. 149–150°, XVIII B eine isomere Verbindung (XIX B) vom Schmp. 173 bis 174°. Über die Isomerie der Verbindungen werden von C. S. HUDSON und Mitarbeitern<sup>9)</sup> keine genauen Angaben gemacht.

Beim Behandeln des 2.3;4.5-Dibenzyliden-*al*-D-galakturonsäure-methylesters (XII a) mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther werden sowohl die Aldehydgruppe als auch die Methylestergruppierung unter Bildung von 2.3;4.5-Dibenzyliden-dulcit (XIX) reduziert. Das Rohprodukt schmilzt unscharf bei 153–155° und besteht aus einem Gemisch der oben genannten isomeren XIX A und XIX B, die sich nur sehr schwer voneinander trennen lassen. Daß hier zwei Isomere entstanden sind, ist überraschend, denn sie wurden über XII a aus der Form A von XIa gewonnen, die ihren Schmp. beim weiteren Umkristallisieren nicht mehr änderte und die wir deswegen bisher als einheitliche Verbindung angesehen hatten. Das Auftreten der Isomeren XIX A und XIX B könnte darauf beruhen, daß die als Ausgangsmaterial eingesetzte Verbindung XIa; A doch nicht einheitlich war oder daß während der Reduktion von XII a teilweise eine Umlagerung stattfindet. Letzteres ist weniger wahrscheinlich, da es nur gelungen ist, die höher schmelzende Verbindung durch Erhitzen mit Benzaldehyd und Zinkchlorid in die tiefer schmelzende umzuwandeln<sup>9)</sup>, nicht aber umgekehrt.

Weil sich das Gemisch von XIX A und XIX B schlecht trennen ließ, führten wir es durch Benzoylieren in ein Gemisch der oben genannten, gut trennbaren 1.6-Dibenzoyl-2.3;4.5-dibenzyliden-dulcitate (XVIII A und XVIII B) über. Die Ausbeute an A beträgt 74%, an B 5% d. Th.

<sup>9)</sup> W. T. HASKINS, R. M. HANN und C. S. HUDSON, J. Amer. chem. Soc. **64**, 136 [1942]; **64**, 137 [1942].

Durch katalytische Entbenzoylierung von XVIII A und XVIII B entstehen die schon von C. S. HUDSON und Mitarbeitern<sup>9)</sup> erhaltenen reinen 2.3;4.5-Dibenzyliden-dulcitol (XIX A und XIX B).

In den oben aufgeführten Dibenzylidenverbindungen ist noch die Stellung der Benzylidengruppen zu beweisen und das Auftreten von jeweils zwei Isomeren (A und B) zu erklären. Die Strukturaufklärung führten wir an den beiden isomeren 1.6-Dibenzoyl-2.3;4.5-dibenzyliden-dulcitolen (XVIII A und XVIII B) durch, da diese verhältnismäßig einfach aus dem 1.6-Dibenzoyl-dulcitol (XVII) darstellbar sind, nachdem wir für XVII eine einfache Darstellungsmethode (s. Versuchsteil) gefunden haben. Da alle im Reaktionsschema aufgeführten Dibenzylidenverbindungen durch Reaktionsfolgen miteinander verknüpft sind, wäre mit der Struktur von XVIII A und XVIII B auch die Struktur der anderen Dibenzylidenverbindungen ermittelt.

In XVIII könnten die beiden Benzylidengruppen in 2.3;4.5-, 2.4;3.5- oder 2.5;3.4-Stellung angeordnet sein. Eine Aussage über die Bildungstendenz und Stabilität von Acetalringen ist mit der HANN-HUDSON-Regel<sup>10)</sup> möglich. Danach müßten in XVIII die Benzylidengruppen in 2.3;4.5-Stellung sitzen. In Übereinstimmung damit steht das Ergebnis der chemischen Strukturaufklärung. Nach der partiellen Hydrolyse von XVIII mit Essigsäure erhält man 1.6-Dibenzoyl-monobenzyliden-dulcitol (XX). Dabei ist bemerkenswert, daß sowohl die tieferschmelzende Dibenzylidenverbindung XVIII A als auch die höherschmelzende XVIII B die gleiche Monobenzylidenverbindung ergeben. Diese verbraucht bei der Oxydation mit Bleitetraacetat in Eisessig 1 Mol. des Oxydationsmittels. Der Benzylidenrest ist daher in XX in 2.3- oder 4.5-Stellung angeordnet<sup>11, 12)</sup>, in XVIII A und XVIII B in 2.3;4.5-Stellung.

In allen oben aufgeführten 2.3;4.5-Dibenzylidenverbindungen ist mit jedem der beiden Benzylidenreste ein zusätzliches asymmetrisches C-Atom eingeführt worden. Es sind daher vier Stereoisomere zu erwarten. Wir nehmen an, daß die von den Dibenzylidenverbindungen isolierten beiden Isomeren A und B solche stereoisomeren Verbindungen sind. Diese Isomerie ist von H. OHLE und K. SPRENGER<sup>13)</sup> als spezielle „*cis-trans*-Isomerie“ bezeichnet und von I. S. BRIMACOMBE, A. B. FOSTER und M. STACEY<sup>14)</sup> am Beispiel des *cis-trans*-1.3-Benzyliden-glycerins näher untersucht worden.

Wir hatten die Absicht, aus dem D-Galakturonsäure-dimethylmercaptal (II) durch Schütteln mit Benzaldehyd und Zinkchlorid ein Benzylidenderivat darzustellen. Nach 5 Stdn. entsteht ein brauner Sirup, aus dem sich durch Extraktion mit Wasser in einer Ausbeute von 7% d. Th. ein Monobenzyliden-D-galakturon-dimethylmercaptal vom

<sup>10)</sup> R. M. HANN und C. S. HUDSON, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1909 [1944]; S. A. BARKER und E. J. BOURNE, J. chem. Soc. [London] **1952**, 905; S. A. BARKER, E. J. BOURNE und D. H. WHIFFEN, ebenda **1952**, 3865; S. A. BARKER und E. J. BOURNE, Advances Carbohydrate Chem. **7**, 137 [1952]; J. A. MILLS, ebenda **10**, 1 [1955].

<sup>11)</sup> Ob die Benzylidengruppe in 2.3- oder in 4.5-Stellung angeordnet ist, konnten wir nicht ermitteln; für die Oxydation mit Bleitetraacetat und damit für die Strukturaufklärung ist das aber ohne Belang.

<sup>12)</sup> Auch 1.6-Dibenzoyl-2.5-monobenzyliden-dulcitol würde 1 Mol. Bleitetraacetat verbrauchen, aber der 2.5-Ring ist so wenig begünstigt<sup>10)</sup>, daß er mit großer Sicherheit nicht vorliegt.

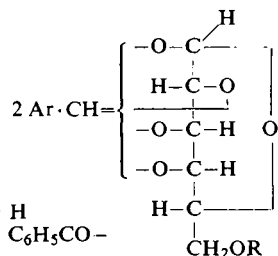
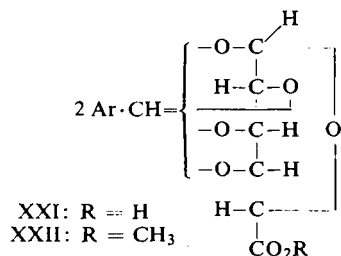
<sup>13)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2387 [1928].

<sup>14)</sup> Chem. and Ind. **1958**, 1228.

Schmp. 149° isolieren läßt<sup>15)</sup>. Die Hauptmenge des braunen Sirups besteht aus Dibenzyliden-D-galakturonsäure-dimethylmercaptal, das aber nicht rein dargestellt werden kann.

Wird II nicht 5, sondern 15 Stdn. mit Benzaldehyd und Zinkchlorid geschüttelt, so gewinnt man überraschenderweise 1.2.3.4-Dibenzyliden-D-galakturonsäure (XXI). Eine analog verlaufende Reaktion stellten M. L. WOLFROM und L. J. TANGHE<sup>16)</sup> am 6-Benzoyl-D-glucose-diäthylmercaptal fest. Dieses reagiert zunächst mit Benzaldehyd und Zinkchlorid unter Bildung von Dibenzyliden-D-glucose-diäthylmercaptal-6-benzoat, daraus wird unter dem Einfluß von Zinkchlorid Mercaptan abgespalten. Das dabei gebildete Dibenzyliden-*al*-D-glucose-6-benzoat lagert sich schließlich in das stabilere, nicht reduzierende Dibenzyliden-D-glucopyranose-6-benzoat um<sup>16)</sup>.

Zu der Verbindung XXI gelangt man einfacher, wenn Galakturonsäure mit Benzaldehyd und Zinkchlorid 5 Stdn. behandelt wird. XXI reduziert Fehlingsche Lösung nicht, reagiert in wäßr. alkoholischer Lösung schwach sauer und bildet mit Diazomethan in Äther den Methylester XXII.



Die 1.2.3.4-Dibenzyliden-D-galakturonsäure und auch ihr Methylester lassen sich mit Lithiumaluminiumhydrid zur kristallisierten 1.2.3.4-Dibenzyliden-D-galaktose (XXIII) reduzieren, aus der man durch Benzoyleieren 1.2.3.4-Dibenzyliden-6-benzoyl-D-galaktose (XXIV) erhält. Diese Verbindung gewinnt man auch aus 6-Benzoyl-D-galaktose oder aus 6-Benzoyl-D-galaktose-diäthylmercaptal<sup>17)</sup> durch Behandeln mit Benzaldehyd und Zinkchlorid. Aus dem Äthylmercaptal entsteht XXIV auf dem von M. L. WOLFROM und L. J. TANGHE<sup>16)</sup> angegebenen Wege.

Bei der 1.2.3.4-Dibenzyliden-D-galakturonsäure und ihrem Methylester sowie bei der 1.2.3.4-Dibenzyliden-D-galaktose und ihrem 6-Benzoat konnten wir keine Isomeren isolieren wie bei den 2.3;4.5-Dibenzylidenverbindungen. Zur Strukturaufklärung sollten die 1.2.3.4-Dibenzylidenverbindungen wieder partiell zu Monobenzylidenverbindungen verseift und diese mit Bleitetraacetat oxydiert werden. Leider gelang uns hier die partielle Hydrolyse nicht. Das Vorliegen eines Pyranringes in XXI bis XXIV und damit die Anordnung der beiden Benzylidengruppen in 1.2.3.4-Stellung dürfte sicher sein; die Stellung innerhalb dieser Positionen ist aber ungewiß. Die HANN-HUDSON-Regel gestattet wegen der cyclischen Form der Zucker keine Aussage.

<sup>15)</sup> Wegen der geringen Ausbeute konnten wir die Struktur der Verbindung nicht untersuchen.

<sup>16)</sup> J. Amer. chem. Soc. 59, 1597 [1937].

<sup>17)</sup> K. H. STARK, Diplomarb. Univ. Rostock 1959.

# BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*D-Galakturon-dimethylmercaptopal (I)*: 2.74 g Diisopropyliden-*D*-galakturonsäure werden zunächst behandelt, wie früher beschrieben<sup>2)</sup>. Aus dem Rohprodukt (Schmp. 88°) erhält man durch sechsmaliges Umkristallisieren aus Chloroform 0.7 g (27% d. Th.) Nadeln, Schmp. 102°,  $[\alpha]_D^{18}$ : +46.2° ( $c = 1.29$ , in Methanol).

*D-Galakturonsäure-dimethylmercaptopal (II)*: 2.94 g (0.01 Mol) fein gepulvertes *Natrium-D-galakturonat-dimethylmercaptopal*<sup>2)</sup> werden bei 0° in 40 ccm halbkonz. Salzsäure eingetragen. Man rührt 2 Min., saugt das Rohprodukt ab, wäscht mit Eiswasser, kristallisiert aus Wasser um und trocknet i. Vak. bei 20°. Ausb. 2.1 g (77% d. Th.), feine Nadeln, Schmp. 166°,  $[\alpha]_D^{24}$ : +11.2° ( $c = 1.30$ , in Methanol).

$C_8H_{16}O_6S_2$  (272.3) Ber. C 35.28 H 5.92 Gef. C 35.51 H 6.16

*D-Galakturonsäure-methylester-dimethylmercaptopal (IIIa)*: 2.72 g (0.01 Mol) II werden 5 Min. mit 15 ccm einer 5-proz. Lösung von Chlorwasserstoff in absol. Methanol auf 50° erwärmt. Das beim Abkühlen auf 0° auskristallisierende Rohprodukt wird abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 2.2 g (76% d. Th.), Nadeln, Schmp. 163°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +6.9° ( $c = 1.48$ , in Methanol).

$C_9H_{18}O_6S_2$  (286.4) Ber. C 37.74 H 6.33 Gef. C 37.53 H 6.37

*D-Galakturonsäure-äthylester-dimethylmercaptopal (IIIb)* wird mit absol. Äthanol wie zuvor gewonnen. Ausb. 2.3 g (76% d. Th.), Nadeln aus absol. Äthanol, Schmp. 143°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +5.6° ( $c = 1.00$ , in Methanol).

$C_{10}H_{20}O_6S_2$  (300.4) Ber. C 39.98 H 6.71 Gef. C 40.06 H 6.41

*2.3.4.5-Tetraacetyl-D-galakturonsäure-methylester-dimethylmercaptopal (IVa)*: 2.86 g (0.01 Mol) IIIa werden in 20 ccm Pyridin mit 5 ccm Acetanhydrid 20 Stdn. bei 0° acetyliert. Dann gießt man in 400 ccm Wasser, filtriert das auskristallisierende Rohprodukt ab, trocknet und kristallisiert aus Petroläther um. Ausb. 4.0 g (88% d. Th.), Nadeln, Schmp. 133°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +21.3° ( $c = 0.86$ , in Chlf.).

$C_{17}H_{26}O_{10}S_2$  (454.5) Ber. C 44.92 H 5.76 Gef. C 44.67 H 5.90

*2.3.4.5-Tetraacetyl-D-galakturonsäure-äthylester-dimethylmercaptopal (IVb)* wird aus 3.00 g (0.01 Mol) IIIb wie zuvor gewonnen. Ausb. 3.6 g (77% d. Th.), Nadeln, Schmp. 145°,  $[\alpha]_D^{21}$ : +9.5° ( $c = 2.08$ , in Chlf.).

$C_{18}H_{28}O_{10}S_2$  (468.5) Ber. C 46.14 H 6.02 Gef. C 46.00 H 6.00

*2.3.4.5-Tetrabenzoyl-D-galakturonsäure-methylester-dimethylmercaptopal (Va)*: Eine Lösung von 2.86 g (0.01 Mol) IIIa in 20 ccm Pyridin wird bei -10° tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 6 ccm Benzoylchlorid in 10 ccm Pyridin versetzt. Dann läßt man einige Stdn. bei 0° stehen, gießt in 400 ccm Eiswasser, läßt stehen, bis der ausgefallene Sirup erstarrt, saugt ab und kristallisiert aus Isobutylalkohol um. Ausb. 6.1 g (86% d. Th.), Schmp. 175°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +8.8° ( $c = 1.12$ , in Chlf.).

$C_{37}H_{34}O_{10}S_2$  (702.8) Ber. C 63.23 H 4.88 Gef. C 62.93 H 5.08

*2.3.4.5-Tetrabenzoyl-D-galakturonsäure-äthylester-dimethylmercaptopal (Vb)* wird aus IIIb wie zuvor dargestellt. Ausb. 5.4 g (75% d. Th.), Blättchen, Schmp. 152°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +6.1° ( $c = 2.05$ , in Chlf.).

$C_{38}H_{36}O_{10}S_2$  (716.8) Ber. C 63.67 H 5.08 Gef. C 63.96 H 5.30

*2.4.5-Tribenzoyl-D-galakturon-dimethylmercaptopal (VIa)*: 2.54 g (0.01 Mol) I werden benzoyliert, wie oben für die Darstellung von Va angegeben. Der beim Eingießen in Eiswasser aus-



fallende Sirup wird beim Verreiben mit frischem Wasser fest. Das Rohprodukt wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 4.4 g (77 % d. Th.), Blättchen, Schmp. 104°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-21.0^\circ$  ( $c = 2.01$ , in Chlf.).

$C_{29}H_{26}O_8S_2$  (566.6) Ber. C 61.47 H 4.62 Gef. C 61.34 H 4.82

**2.4.5-Tribenzoyl-D-galakturon-diäthylmercaptal (VIb)** wird aus 2.82 g (0.01 Mol) *D-Galakturon-diäthylmercaptal*<sup>2)</sup> dargestellt, wie zuvor angegeben. Man gießt die Pyridinlösung jedoch in 400 ccm einer 5-proz. Kaliumhydrogensulfatlösung, nimmt den sich abscheidenden Sirup in 100 ccm Äther auf, wäscht die äther. Lösung nochmals mit einer Lösung von Kaliumhydrogensulfat sowie mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und engt i. Vak. zu einem Sirup ein, der nach kurzer Zeit kristallisiert. Das Rohprodukt wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 3.7 g (62 % d. Th.), Nadeln, Schmp. 93°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-15.8^\circ$  ( $c = 1.53$ , in Chlf.).

$C_{31}H_{30}O_8S_2$  (594.7) Ber. C 62.60 H 5.08 Gef. C 62.86 H 5.11

**2.4.5-Tribenzoyl-D-galakturon-diisopropylmercaptal (VIc)** wird wie das entsprechende Dimethylmercaptal aus 3.1 g (0.01 Mol) *D-Galakturon-diisopropylmercaptal*<sup>2)</sup> gewonnen. Ausb. 4.1 g (66 % d. Th.), Blättchen aus Äthanol, Schmp. 122°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-61.5^\circ$  ( $c = 2.04$ , in Chlf.).

$C_{33}H_{34}O_8S_2$  (622.7) Ber. C 63.65 H 5.50 Gef. C 63.89 H 5.50

**1.1-Diacetyl-2.3.4.5-tetrabenzoyl-D-galakturonsäure-methylester (VIIa)**: Eine Mischung von 50 ccm *Acetanhydrid* und 2 ccm konz. *Schwefelsäure* wird auf  $-10^\circ$  abgekühlt und mit 7.02 g (0.01 Mol) *Va* versetzt. Man läßt eine Stde. bei  $-10^\circ$ , 24 Stdn. bei  $+20^\circ$  stehen, gießt in 700 ccm Eiswasser, das 40 g krist. Natriumacetat gelöst enthält, läßt den zunächst ausfallenden Sirup kristallisieren, saugt das Rohprodukt ab und kristallisiert aus Methanol um. Ausb. 6.2 g (85 % d. Th.), Nadeln, Schmp. 120°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+5.0^\circ$  ( $c = 1.82$ , in Chlf.).

$C_{39}H_{34}O_{14}$  (726.7) Ber. C 64.46 H 4.72 Gef. C 64.45 H 4.30

**1.1-Diacetyl-2.3.4.5-tetrabenzoyl-D-galakturonsäure-äthylester (VIIb)** wird aus 7.17 g (0.01 Mol) *Vb* wie zuvor gewonnen. Ausb. 6.0 g (81 % d. Th.), Rhomben, Schmp. 121°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+10.6^\circ$  ( $c = 1.41$ , in Chlf.).

$C_{40}H_{36}O_{14}$  (740.7) Ber. C 64.86 H 4.90 Gef. C 64.87 H 4.82

**1.1-Diacetyl-2.4.5-tribenzoyl-D-galakturon (VIII)** wird aus 5.67 g (0.01 Mol) *VIa* erhalten, wie zuvor angegeben. Ausb. 4.6 g (78 % d. Th.), Kristallpulver aus Methanol/Wasser (2:1), Schmp. 81°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-4.5^\circ$  ( $c = 1.29$ , in Chlf.).

$C_{31}H_{26}O_{12}$  (590.5) Ber. C 63.05 H 4.43 Gef. C 62.81 H 4.41

**1.1.2.4.5-Pentaacetyl-D-galakturon (IX)**: 3.8 g (0.01 Mol) **2.4.5-Triacetyl-D-galakturon-dimethylmercaptal**<sup>2)</sup> werden mit einem Gemisch von 50 ccm *Acetanhydrid* und 2 ccm konz. *Schwefelsäure* vermischt, 1 Stde. bei  $+20^\circ$  und 20 Stdn. bei  $+30^\circ$  stehengelassen. Dann arbeitet man wie üblich auf. Ausb. 1.9 g (47 % d. Th.), lange Nadeln aus Chloroform/Petroläther, Schmp. 143°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+40.0^\circ$  ( $c = 1.31$ , in Chlf.).

$C_{16}H_{20}O_{12}$  (404.3) Ber. C 47.53 H 4.99 Gef. C 47.57 H 4.79

**1.1.2.3.4.5-Hexaacetyl-D-galakturonsäure-methylester (Xa)** gewinnt man aus 4.54 g (0.01 Mol) *IVa*, wie zuvor angegeben. Ausb. 3.4 g (71 % d. Th.), Blättchen aus Chloroform/Petroläther, Schmp. 126°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+4.9^\circ$  ( $c = 3.00$ , in Chlf.).

$C_{19}H_{26}O_{14}$  (478.4) Ber. C 47.70 H 5.48 Gef. C 47.88 H 5.70

**1.1.2.3.4.5-Hexaacetyl-D-galakturonsäure-äthylester (Xb)** wird aus 4.68 g (0.01 Mol) *IVb* gewonnen, wie zur Darstellung von IX angegeben. Ausb. 3.3 g (67 % d. Th.), Blättchen aus Chloroform/Petroläther, Schmp. 146°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-2.5^\circ$  ( $c = 1.88$ , in Chlf.).

$C_{20}H_{28}O_{14}$  (492.4) Ber. C 48.78 H 5.73 Gef. C 48.55 H 5.38

2.3; 4.5-Dibenzyliden-D-galakturonsäure-methylester-dimethylmercaptopal (XIa)

a) In ein Gemisch von 2.86 g (0.01 Mol) *IIIa* und 15 ccm *Benzaldehyd* leitet man bei 0° einen starken Strom von *Chlorwasserstoff* ein, bis das Mercaptopal in Lösung gegangen ist. Dann verdünnt man mit 25 ccm Methanol, läßt 16 Stdn. bei -15° stehen, saugt das Rohprodukt ab, wäscht mit viel Petroläther und kristallisiert dreimal aus wenig Methanol um. Ausb. 1.0 g (21% d. Th.), Nadeln; Schmp. 98°,  $[\alpha]_D^{25}$ : -22.8° ( $c = 1.93$ , in Chlf.).

$C_{23}H_{26}O_6S_2$  (462.6) Ber. C 59.71 H 5.66 Gef. C 60.08 H 5.63

b) Man schüttelt 2.86 g *IIIa*, 15 ccm *Benzaldehyd* und 2.0 g frisch geschmolzenes *Zinkchlorid* 5 Stdn. bei 20°, versetzt die entstandene klare Lösung mit 25 ccm Äther, wäscht die Lösung dreimal mit je 25 ccm Wasser, destilliert den Äther ab, treibt den Benzaldehyd mit Wasserdampf i. Vak. über, löst den zurückbleibenden Sirup in wenig Methanol und kühlt auf 0° ab, wobei Kristallisation eintritt. Das Rohprodukt wird abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und einmal aus Methanol umkristallisiert. Man gewinnt so 3.0 g (64% d. Th.) Nadeln, Schmp. 96–97°,  $[\alpha]_D^{25}$ : -25.1° ( $c = 1.40$ , in Chlf.). Aus dieser Substanz erhält man durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol zwei Isomere:

(A) 1.3 g Nadeln, Schmp. 97°,  $[\alpha]_D^{25}$ : -24.2° ( $c = 2.19$ , in Chlf.).

$C_{23}H_{26}O_6S_2$  (462.6) Ber. C 59.71 H 5.66 Gef. C 59.60 H 5.59

(B) 0.14 g Nadeln, Schmp. 108°,  $[\alpha]_D^{25}$ : -30.0° ( $c = 1.67$ , in Chlf.).

$C_{23}H_{26}O_6S_2$  (462.6) Ber. C 59.71 H 5.66 Gef. C 59.93 H 5.93

2.3; 4.5-Dibenzyliden-D-galakturonsäure-äthylester-dimethylmercaptopal (XIb)

a) 3.00 g (0.01 Mol) *IIIb* werden behandelt, wie zuvor unter a) beschrieben. Ausb. 1.1 g (23% d. Th.), Nadeln, Schmp. 92°,  $[\alpha]_D^{25}$ : -25.2° ( $c = 1.64$ , in Chlf.).

$C_{24}H_{28}O_6S_2$  (476.6) Ber. C 60.48 H 5.92 Gef. C 60.48 H 6.21

b) Aus 3.00 g *IIIb* erhält man, wie zuvor unter b) beschrieben, zunächst 2.9 g (61% d. Th.) Rohprodukt, Schmp. 88°,  $[\alpha]_D^{25}$ : -26.9° ( $c = 1.26$ , in Chlf.). Daraus gewinnt man durch fraktionierte Kristallisation zwei Isomere:

(A) 1.0 g Nadeln, Schmp. 91°,  $[\alpha]_D^{25}$ : -26.0° ( $c = 1.51$ , in Chlf.).

$C_{24}H_{28}O_6S_2$  (476.6) Ber. C 60.48 H 5.92 Gef. C 60.65 H 5.84

(B) 0.15 g Nadeln, Schmp. 98°,  $[\alpha]_D^{25}$ : -31.5° ( $c = 2.06$ , in Chlf.).

$C_{24}H_{28}O_6S_2$  (476.6) Ber. C 60.48 H 5.92 Gef. C 60.25 H 6.12

2.3; 4.5-Dibenzyliden-al-D-galakturonsäure-methylester (*XIIa*): 4.63 g (0.01 Mol) *XIa* (Schmp. 97°) werden mit 70 ccm Aceton, 8 g gelbem *Quecksilberoxyd*, 8 g *Quecksilber(II)-chlorid* und 8 ccm *Wasser* 5 Stdn. bei 65° gerührt. Man erhält nach dem üblichen Aufarbeiten<sup>18)</sup> einen Sirup, der durch Auflösen in Äther, Klären mit Aktivkohle, Filtrieren und Eindampfen der Lösung gereinigt wird. Ausb. 3.1 g (81% d. Th.),  $[\alpha]_D^{25}$ : +31.3° ( $c = 1.37$ , in Chlf.).

$C_{21}H_{20}O_7$  (384.4) Ber. C 65.61 H 5.25 Gef. C 65.78 H 5.55

*p*-Nitro-phenylhydrazon: 0.38 g (0.001 Mol) *XIIa*, 0.15 g *p*-Nitro-phenylhydrazin und 12 ccm Methanol werden 30 Min. gekocht. Ausb. 0.32 g (61% d. Th.), gelbe Nadeln aus Dioxan/Wasser (1:1), Schmp. 178–179°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +6.1° ( $c = 1.42$ , in Pyridin).

$C_{27}H_{25}N_3O_8$  (519.5) Ber. C 62.42 H 4.86 N 8.09 Gef. C 62.31 H 4.97 N 8.36

<sup>18)</sup> Siehe Darstellung der 5-Trityl-D-lyxose, H. ZINNER, H. BRANDNER und G. REMBARZ, Chem. Ber. 89, 811 [1956].

2.3;4.5-Dibenzyliden-*al-D-galakturonsäure-äthylester* (XIIb) wird aus 4.77 g (0.01 Mol) XIb wie zuvor dargestellt. Ausb. 3.2 g Sirup (80% d. Th.),  $[\alpha]_D^{20}$ : +21.7° ( $c = 1.97$ , in Chlf.).

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub> (398.4) Ber. C 66.33 H 5.57 Gef. C 66.57 H 5.88

Das *p*-Nitro-phenylhydrazon wird mit 0.40 g (0.001 Mol) XIIb wie zuvor dargestellt. Ausb. 0.36 g (67% d. Th.), gelbe Nadeln aus Dioxan/Wasser (1:1), Schmp. 176°,  $[\alpha]_D^{20}$ : -3.9° ( $c = 0.84$ , in Pyridin).

C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (533.5) Ber. C 63.03 H 5.10 N 7.87 Gef. C 62.74 H 5.15 N 7.83

2.3;4.5-Dibenzyliden-*D-galaktose-dimethylmercaptal* (XIII): Zu einer Lösung von 4.62 g (0.01 Mol) XIa (Schmp. 97°) in 250 ccm Äther gibt man unter Rühren tropfenweise eine Lösung von 1.0 g LiAlH<sub>4</sub> in 50 ccm Äther, erwärmt 5 Stdn. unter Rückfluß, kühlt auf 0° ab, versetzt mit 5 ccm Wasser, neutralisiert mit 5 *n* HCl, wäscht die Ätherschicht mit Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und dampft zu einem Sirup ein, der bald kristallisiert. Das Rohprodukt wird aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 2.6 g (60% d. Th.), Nadeln, Schmp. 89°,  $[\alpha]_D^{20}$ : -65.0° ( $c = 1.83$ , in Chlf.).

C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (434.6) Ber. C 60.80 H 6.03 Gef. C 61.03 H 6.14

2.3;4.5-Dibenzyliden-6-benzoyl-*D-galaktose-dimethylmercaptal* (XIV)

a) Eine Lösung von 4.35 g (0.01 Mol) XIII in 50 ccm Pyridin wird bei 0° tropfenweise mit einer Lösung von 1.5 ccm Benzoylchlorid in 5 ccm Pyridin versetzt. Dann läßt man 5 Stdn. bei Raumtemp. stehen, gießt in 400 ccm Eiswasser, läßt den ausfallenden Sirup kristallisieren und kristallisiert aus Methanol um. Ausb. 3.5 g (65% d. Th.), Nadeln, Schmp. 103°,  $[\alpha]_D^{20}$ : -23.3° ( $c = 1.14$ , in Chlf.).

C<sub>29</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (538.7) Ber. C 64.66 H 5.61 Gef. C 64.67 H 5.42

b) Man behandelt 3.62 g (0.01 Mol) 6-Benzoyl-*D-galaktose-dimethylmercaptal*<sup>19)</sup> mit 24 ccm Benzaldehyd und 3 g Zinkchlorid und arbeitet auf, wie für die Darstellung von XIa beschrieben. Man erhält zunächst 3.8 g (70% d. Th.) Rohprodukt, Schmp. 102°,  $[\alpha]_D^{20}$ : -25.8° ( $c = 1.31$ , in Chlf.). Daraus werden durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol zwei Isomere isoliert:

(A) 1.6 g Nadeln, Schmp. 103°,  $[\alpha]_D^{20}$ : -25.0° ( $c = 1.70$ , in Chlf.).

C<sub>29</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (538.7) Ber. C 64.66 H 5.61 Gef. C 64.75 H 5.42

(B) 0.2 g Nadeln, Schmp. 113°,  $[\alpha]_D^{20}$ : -30.8° ( $c = 1.76$ , in Chlf.).

C<sub>29</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (538.7) Ber. C 64.66 H 5.61 Gef. C 64.72 H 5.75

2.3;4.5-Dibenzyliden-6-benzoyl-*al-D-galaktose* (XVI): 5.39 g (0.01 Mol) XIV (Schmp. 103°) werden behandelt, wie für die Darstellung von XIIa angegeben. Das glasige Rohprodukt löst man in Äther, schüttelt mit Aktivkohle, filtriert, dampft i. Vak. ein und trocknet das so erhaltene amorphe Pulver über Diphosphorpentoxyd. Ausb. 4.0 g (87% d. Th.),  $[\alpha]_D^{20}$ : -4.5° ( $c = 1.68$ , in Pyridin).

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub> (460.5) Ber. C 70.41 H 5.26 Gef. C 70.42 H 5.39

Das *p*-Nitro-phenylhydrazon wird aus 0.46 g XVI dargestellt, wie oben angegeben. Ausb. 0.54 g (90% d. Th.), gelbe Nadeln aus Äthanol, Schmp. 183–184°,  $[\alpha]_D^{20}$ : -19.1° ( $c = 1.21$ , in Pyridin).

C<sub>33</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (595.6) Ber. C 66.55 H 4.90 N 7.05 Gef. C 66.57 H 4.93 N 7.28

<sup>19)</sup> H. ZINNER, W. BOCK und H.-P. KLÖCKING, Chem. Ber. **92**, 1307 [1959].

*1.6-Dibenzoyl-dulcit (XVII)*: Man löst unter Erwärmen 1.82 g (0.01 Mol) *Dulcit* in 300 ccm Pyridin, kühlt schnell auf  $-10^{\circ}$  ab, gibt bei dieser Temp. unter Rühren eine Lösung von 2.5 ccm *Benzoylchlorid* in 20 ccm Pyridin hinzu, läßt 16 Stdn. bei  $0^{\circ}$  stehen, gießt in 1.2 l Wasser, saugt das Rohprodukt ab und kristallisiert aus Eisessig um. Ausb. 2.4 g (61% d. Th.), Schmp.  $208^{\circ}$  (Lit.<sup>20)</sup>; Schmp.  $209^{\circ}$ ).

*1.6-Dibenzoyl-2.3;4.5-dibenzyliden-dulcit (XVIII)*

a) 3.90 g (0.01 Mol) *XVII* werden mit 20 ccm *Benzaldehyd* und 4 g *Zinkchlorid* 15 Stdn. geschüttelt. Dann saugt man den Kristallbrei ab, wäscht je zweimal mit 20 ccm Wasser, 20 ccm Äthanol und 20 ccm Petroläther, vereinigt die Waschflüssigkeiten mit dem Filtrat, wobei ein Sirup ausfällt, der nach 16 Stdn. kristallisiert. Aus diesem Kristallisat erhält man nach dem Umkristallisieren aus Äthanol/Dioxan (3:1) Verbindung A: 1.9 g (33% d. Th.) Nadeln, Schmp.  $120^{\circ}$  (Lit.<sup>9)</sup>; Schmp.  $119-120^{\circ}$ . Die zuerst abgesaugten Kristalle ergeben nach dem Umkristallisieren aus Äthanol/Dioxan (3:1) die isomere Verbindung B: 3.4 g (60% d. Th.) Nadeln, Schmp.  $145^{\circ}$  (Lit.<sup>9)</sup>; Schmp.  $147-148^{\circ}$ .

b) 1.79 g (0.005 Mol) *2.3;4.5-Dibenzyliden-dulcit (XIX A, B)* vom Schmp.  $153-155^{\circ}$  (s. unten) werden, in 40 ccm Pyridin gelöst, bei  $0^{\circ}$  mit 3 ccm *Benzoylchlorid* in 15 ccm Pyridin benzoiliert. Dann gießt man in 500 ccm Eiswasser, läßt den ausgefallenen Sirup kristallisieren, saugt ab, löst die Kristalle in 200 ccm Äthanol/Dioxan (3:1), kühlt auf  $0^{\circ}$ , saugt die ausgefallenen Nadeln ab, die nach dem Umkristallisieren wie unter a) 0.15 g (5% d. Th.) Verbindung B vom Schmp.  $145^{\circ}$  liefern. Aus dem Filtrat erhält man durch Ausfällen mit 20 ccm Wasser und Umkristallisieren 2.1 g (74% d. Th.) Verbindung A vom Schmp.  $120^{\circ}$ .

*2.3;4.5-Dibenzyliden-dulcit (XIX A, B)*: Man reduziert eine Lösung von 3.84 g (0.01 Mol) *XIIa* in 250 ccm Äther mit einer Lösung von 1.0 g  $\text{LiAlH}_4$  in 50 ccm Äther und arbeitet auf, wie für die Darstellung von XIII angegeben. Das Rohprodukt wird erst aus Chloroform, dann aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2.3 g (64% d. Th.). Schmp.  $153-155^{\circ}$ , die Verbindung besteht aus einem Gemisch von zwei Isomeren.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$  (358.4) Ber. C 67.02 H 6.19 Gef. C 66.74 H 6.47

*1.6-Dibenzoyl-monobenzyliden-dulcit (XX)*: 2.83 g (0.005 Mol) *XVIII A* oder *XVIII B* werden 4 Stdn. mit 80 ccm Äthanol und 100 ccm 80-proz. *Essigsäure* unter Rückfluß erwärmt. Dann dampft man i. Vak. bei  $40^{\circ}$  Badtemp. ein, extrahiert dreimal mit je 40 ccm warmem Essigester, kühlt die vereinigten Extrakte auf  $0^{\circ}$ , filtriert den ausgefallenen 1.6-Dibenzoyl-dulcit ab, dampft wieder ein, löst den Rückstand in 40 ccm 80-proz. Äthanol, filtriert, kühlt das Filtrat auf  $0^{\circ}$ , saugt das ausgefallene Rohprodukt ab und kristallisiert dreimal aus Äthanol um. Ausb. 0.42 g (17% d. Th.), Nadeln, Schmp.  $138-140^{\circ}$ .

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_8$  (478.5) Ber. C 67.77 H 5.48 Gef. C 67.81 H 5.51

*1.2.3.4-Dibenzyliden-D-galakturonsäure (XXI)*

a) Man schüttelt 1.94 g (0.01 Mol) *D-Galakturonsäure* mit 15 ccm *Benzaldehyd* und 2 g *Zinkchlorid* 5 Stdn. bei  $20^{\circ}$ , fügt dann 25 ccm Äther hinzu, wäscht die Lösung dreimal mit je 30 ccm Wasser, destilliert den Äther ab, treibt anschließend den Benzaldehyd i. Vak. mit Wasserdampf über, nimmt den zurückbleibenden Sirup in Chloroform auf, trocknet mit Natriumsulfat, filtriert und fügt Petroläther hinzu, wobei das Rohprodukt auskristallisiert. Es wird noch einmal aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 1.9 g (51% d. Th.), Stäbchen, Schmp.  $212^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-109.0^{\circ}$  ( $c = 0.92$ , in Chlf.).

b) 2.54 g (0.01 Mol) *II* werden behandelt, wie unter a) beschrieben, man schüttelt jedoch 15 Stdn. Ausb. 0.7 g (19% d. Th.), Schmp.  $212^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-107.9^{\circ}$  ( $c = 1.50$ , in Chlf.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7$  (370.3) Ber. C 64.87 H 4.90 Gef. C 65.07 H 5.04

<sup>20)</sup> R. M. HANN, W. D. MACLAY und C. S. HUDSON, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2432 [1939].

*1.2.3.4-Dibenzyliden-D-galakturonsäure-methylester (XXII)*: Man löst 3.70 g (0.01 Mol) *XXI* in 1.2 l Äther, gibt 150 ccm einer 4-proz. Lösung von *Diazomethan* in Äther hinzu, läßt 24 Stdn. stehen, destilliert den Äther ab, löst den Rückstand in wenig heißem Methanol, läßt abkühlen und kristallisiert das abgeschiedene Rohprodukt aus Methanol um. Ausb. 3.1 g (81 % d. Th.), Prismen, Schmp. 165°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-168.0^\circ$  ( $c = 1.84$ , in Chlf.).

$C_{21}H_{20}O_7$  (384.4) Ber. C 65.61 H 5.25 Gef. C 65.90 H 5.50

*1.2.3.4-Dibenzyliden-D-galaktose (XXIII)*: Eine Lösung von 3.84 g *XXII* oder 3.70 g *XXI* (0.01 Mol) in 1 l Äther wird mit 1.0 g  $LiAlH_4$  reduziert, wie zur Darstellung von *XIII* beschrieben. Ausb. 2.9 g (81 % d. Th.), Nadeln aus Chloroform/Petroläther, Schmp. 174°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-63.1^\circ$  ( $c = 1.20$ , in Chlf.).

$C_{20}H_{20}O_6$  (356.4) Ber. C 67.39 H 5.66 Gef. C 67.13 H 6.00

*1.2.3.4-Dibenzyliden-6-benzoyl-D-galaktose (XXIV)*

a) 3.56 g (0.01 Mol) *XXIII* werden in 100 ccm Pyridin gelöst und benzyliert, wie zur Darstellung von *XIV* unter a) beschrieben. Ausb. 3.5 g (76 % d. Th.), Stäbchen aus Methanol, Schmp. 145°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-114.8^\circ$  ( $c = 0.84$ , in Chlf.).

b) 2.84 g (0.01 Mol) *6-Benzoyl-D-galaktose*<sup>6)</sup> werden behandelt, wie zur Darstellung von *XI* unter b) beschrieben. Ausb. 4.3 g (93 % d. Th.), Schmp. 145°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-115.2^\circ$  ( $c = 1.47$ , in Chlf.).

$C_{27}H_{24}O_7$  (460.5) Ber. C 70.42 H 5.25 Gef. C 70.71 H 5.22

*Monobenzyliden-D-galakturon-dimethylmercaptal*: 2.54 g (0.01 Mol) *I* werden behandelt, wie zur Darstellung von *XI* unter b) beschrieben. Der nach der Wasserdampfdestillation zurückbleibende Sirup wird zweimal mit heißem Wasser extrahiert. Das in der Kälte ausfallende Rohprodukt wird nochmals aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.24 g (7 % d. Th.), Nadeln, Schmp. 149°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-43.1^\circ$  ( $c = 0.56$ , in Pyridin).

$C_{15}H_{18}O_5S_2$  (342.4) Ber. C 52.62 H 5.30 Gef. C 52.89 H 5.27

*Monobenzyliden-D-galakturon-diisopropylmercaptal*: 3.10 g (0.01 Mol) *D-Galakturon-diisopropylmercaptal*<sup>2)</sup> werden behandelt, wie zuvor beschrieben. Ausb. 0.27 g (7 % d. Th.), Nadeln aus Wasser, Schmp. 160°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-22.0^\circ$  ( $c = 1.06$ , in Pyridin).

$C_{19}H_{26}O_5S_2$  (398.5) Ber. C 57.26 H 6.57 Gef. C 56.91 H 6.34