

## 148. Kristallisierte Mercaptale von D-Ribose, von D-Lyxose und Derivate des Galactose- und Glucose-dibenzyl-mercaptals

von E. Hardegger, E. Schreier und Z. El Hewehi.

(10. V. 50.)

Zur Identifizierung der Aldosen wurde schon mehrmals ihre Umwandlung in die gut kristallisierten Mercaptale vorgeschlagen, welche als Derivate der Carbonylform nicht die Isomerieerscheinungen<sup>1)</sup> anderer Zucker-Derivate zeigen. Für analytische Zwecke weisen die einheitlichen und stabilen Mercaptale der Aldosen demzufolge offenkundige Vorteile auf.

Wenn sich die Charakterisierung und Identifizierung der Aldosen als Mercaptale bisher nicht durchsetzen konnte, so scheint der Grund hierzu hauptsächlich in der etwas umständlichen Herstellungs- bzw. Isolierungsweise der Mercaptale zu liegen; die letzte, von *Wolfrom*<sup>2)</sup> für analytische Bestimmungen gegebene Vorschrift erfordert bis zu den reinen Mercaptalen etwa 5—7 verschiedene Operationen.

Unsere vor mehreren Jahren begonnenen Untersuchungen führten bald zu einer ebenso einfachen wie sauberen Herstellungsweise für Aldose-mercaptale<sup>3)</sup>. Danach wird die Suspension der fein pulverisierten Aldose in einer Lösung von Chlorwasserstoff in Dioxan<sup>4)</sup> und überschüssigem Mercaptan bis zur vollständigen Auflösung geschüttelt<sup>5)</sup>. Nach Abdampfen der flüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches finden sich die Mercaptale meist in kristallisierter, schon recht reiner Form als Rückstand. Die in der Pentose- und Hexose-Reihe erprobte Methodik wird im experimentellen Teil dieser Arbeit für die Bereitung der bis anhin noch unbekannt, kristallisierten Methyl-, Benzyl- und Äthyl-mercaptale der D-Ribose (I, Ia, Ib) und der D-Lyxose (II, IIa, IIb) beschrieben<sup>6)</sup>. Die auf üblichem Wege mit

<sup>1)</sup> Zum Beispiel  $\alpha,\beta$ -, Pyranose- und Furanose-Formen der Acetate, Stellungs-isomere der Isopropylidenverbindungen, Mutarotation der Hydrazone etc.

<sup>2)</sup> *M. L. Wolfrom, M. R. Newlin & E. E. Stahly*, Am. Soc. **53**, 4379 (1931); *M. L. Wolfrom & J. V. Karabinos*, Am. Soc. **67**, 500 (1945).

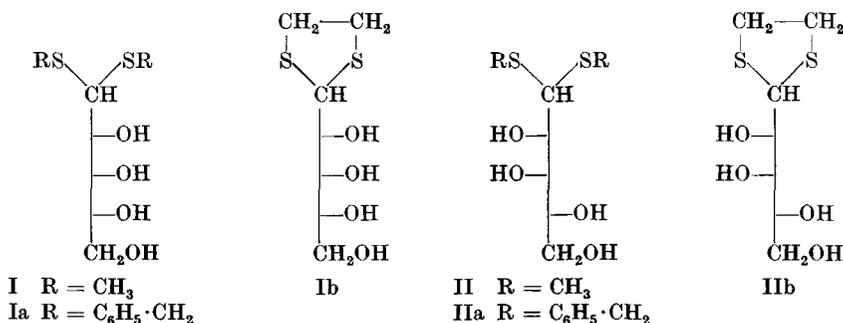
<sup>3)</sup> Vgl. dazu die Mercaptanalyse des Streptomycins, *F. A. Kühn, E. H. Flynn, N. G. Brink & K. Folkers*, Am. Soc. **68**, 2096 (1946); *J. R. Hooper, L. H. Klemm, W. J. Polglase & M. L. Wolfrom*, Am. Soc. **68**, 2120 (1946); Am. Soc. **69**, 1052 (1947); *R. U. Lemieux, W. J. Polglase, C. W. de Walt & M. L. Wolfrom*, Am. Soc. **68**, 2747 (1946).

<sup>4)</sup> Für optimale Ausbeuten an Mercaptal ist je nach Aldose und Mercaptan eine 6—15-proz. Lösung erforderlich. — Mit HCl gesättigtes Dioxan zeigte im Verlauf von 30 Tagen bei 20° kaum eine Veränderung des Titers.

<sup>5)</sup> Schütteln in inerte Atmosphäre (N<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub>) bot keine Vorteile.

<sup>6)</sup> Als einziges kristallisiertes Mercaptal der D-Ribose wurde inzwischen D-Ribose-diäthyl-mercaptal von *G. W. Kenner, H. J. Rodda & A. R. Todd*, Soc. **1949**, 1616, beschrieben. Von D-Lyxose ist ebenfalls nur das kristallisierte Diäthyl-mercaptal bekannt; vgl. *M. L. Wolfrom & F. B. Moody*, Am. Soc. **62**, 3465 (1940).

Acetanhydrid und Pyridin hergestellten Acetyl-Derivate von Ia, II, IIa, IIb konnten ebenfalls in kristallisierter Form gewonnen werden.



Besonderen Hinweis verdient in diesem Zusammenhang die Verschiebung der optischen Drehung bei der Acetylierung der Dibenzyl-mercaptale um ca. 100° nach den negativen Werten bei D-Ribose und um ca. 200° nach den positiven Werten bei D-Lyxose. In Übereinstimmung mit diesen aussergewöhnlich grossen Differenzen stehen Messungen am Dibenzyl-mercaptal der Glucose<sup>1)</sup> mit  $[\alpha]_D = -98^\circ$  (in Pyridin) und dessen Pentaacetat<sup>2)</sup> ( $[\alpha]_D = +32^\circ$  in Feinsprit).

Mehrere der hier beschriebenen Präparate enthielten Kristallmethanol, von dem sie am einfachsten durch Schmelzen oder Destillieren im Hochvakuum befreit werden konnten. Wie wir fanden, gelingt auch die Destillation bzw. Sublimation der freien Mercaptale, sogar in der Hexose-Reihe, im Hochvakuum zwischen 130° und 220°<sup>3)</sup> ohne Zersetzung<sup>4)</sup>.

Nach *E. Fischer*<sup>5)</sup> werden die Mercaptale der Aldosen von Quecksilber(II)-chlorid oder von Silbernitrat schon bei 20° in Mercaptane und Aldosen gespalten; präparativ wird die Spaltung in Aceton-Wasser in Gegenwart von Cadmiumcarbonat durchgeführt<sup>6)</sup>. Die Fähigkeit der Aldose-mercaptale, sich mit Quecksilber(II)-chlorid und anderen Schwermetallsalzen zu relativ stabilen Additionsverbindungen zu vereinigen, deren Herstellung am Beispiel von HgCl<sub>2</sub>-Galactose-dibenzyl-mercaptal beschrieben wird, erschien daher höchst überraschend.

Den orientierungshalber hergestellten Penta-p-nitrobenzoaten des Galactose- und des Glucose-dibenzyl-mercaptals sowie dem Ga-

<sup>1)</sup> *E. Pacsu*, B. **57**, 851 (1924).

<sup>2)</sup> *W. Schneider, J. Sepp & O. Stiehler*, B. **51**, 229 (1918).

<sup>3)</sup> Temperatur des Luftbades.

<sup>4)</sup> Im allgemeinen können Verbindungen der Zucker-Reihe, die mehr als 3 freie Oxygruppen enthalten, kaum mehr ohne Zersetzung destilliert werden.

<sup>5)</sup> B. **27**, 676 (1894).

<sup>6)</sup> *Z. B. P. A. Levene & G. M. Meyer*, J. Biol. Chem. **69**, 175 (1926); *M. L. Wolfrom*, Am. Soc. **51**, 2188 (1929).

lactose-dibenzyl-mercaptopentaphenylurethan dürfte kaum analytische Bedeutung zukommen.

Wir danken der *Rockefeller Foundation* in New York für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

**D-Ribose-dimethyl-mercaptopentaphenylurethan (I) und D-Lyxose-dimethyl-mercaptopentaphenylurethan (II).**

1,5 g (= 10 Millimol) D-Ribose, bzw. D-Lyxose wurden in einer Lösung von 1 g HCl-Gas in 10 cm<sup>3</sup> absolutem Dioxan suspendiert. Die farblose Mischung wurde nach Zugabe von 1,2 g (= 25 Millimol) Methylmercaptopentaphenylurethan im geschlossenen Gefäß bei 20° geschüttelt. Nach 30 Minuten war die Pentose aufgelöst; die klare Lösung hatte eine gelbliche bis weinrote Farbe angenommen. Nach einstündigem Schütteln wurden die flüchtigen Anteile im Vakuum abgedampft. Der gelbliche, ölige Rückstand wurde mit wenig Methanol angespritzt, worauf das Mercaptopentaphenylurethan I, bzw. II kristallisierte. Für das Umkristallisieren der Mercaptopentaphenylurethane eignen sich Mischungen von Methanol-Benzol, Methanol-Äther, Chloroform-Äther, Chloroform-Benzol. Die reinen Präparate wogen 1,4–1,5 g, d. h. 60–66% der Theorie. Die Mercaptopentaphenylurethane I und II sind leicht löslich in Wasser, Alkohol, Dioxan, Pyridin.

D-Ribose-dimethyl-mercaptopentaphenylurethan (I) schmolz bei 78°. Das 48 Stunden bei 20° im Hochvakuum getrocknete Analysenpräparat enthielt ½ Mol Kristall-Methanol.

3,971; 3,771; 4,635 mg Subst. verbrauchten 3,250; 3,066; 3,782 cm<sup>3</sup> 0,02-n. KJ<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> ½ CH<sub>3</sub>OH Ber. S 26,24% Gef. S 26,3; 26,07; 26,16%

Für die CH-Bestimmung wurde das Analysenpräparat im Hochvakuum geschmolzen.

3,675 mg Subst. gaben 4,950 mg CO<sub>2</sub> und 2,260 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> Ber. C 36,82 H 7,06% Gef. C 36,75 H 6,88%

[α]<sub>D</sub> = –21° (c = 1,3 in Wasser)

= –9,5° (c = 1,4 in Feinsprit)

D-Lyxose-dimethyl-mercaptopentaphenylurethan (II) wurde aus Methanol-Benzol umkristallisiert. Das bei 102–103° schmelzende Analysenpräparat wurde 48 Stunden bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

3,840 mg Subst. gaben 5,160 mg CO<sub>2</sub> und 2,474 mg H<sub>2</sub>O

4,790 mg Subst. verbrauchten 4,197 cm<sup>3</sup> 0,02-n. KJ<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> Ber. C 36,82 H 7,06 S 28,09%

Gef. „ 36,67 „ 7,21 „ 28,09%

[α]<sub>D</sub> = +6° (c = 2 in Feinsprit)

Tetraacetat: 1 g Mercaptopentaphenylurethan II wurde in 10 cm<sup>3</sup> Pyridin gelöst und nach Zugabe von 10 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 24 Stunden bei 20° gehalten. Die Mischung wurde auf 50 g Eis gegossen und nach 1 Stunde mit Äther ausgeschüttelt. Das neutral gewaschene Tetraacetat schmolz nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther bei 98–99°. Das Analysenpräparat wurde 48 Stunden bei 40° getrocknet.

3,768 mg Subst. gaben 6,288 mg CO<sub>2</sub> und 2,108 mg H<sub>2</sub>O

4,030 mg Subst. verbrauchten 2,005 cm<sup>3</sup> 0,02-n. KJ<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> Ber. C 45,44 H 6,26 S 16,18%

Gef. „ 45,54 „ 6,26 „ 15,95%

[α]<sub>D</sub> = +37,5° (c = 1 in Feinsprit)

**D-Ribose-dibenzyl-mercaptopentaphenylurethan (Ia) und D-Lyxose-dibenzyl-mercaptopentaphenylurethan (IIa).**

Die Herstellung und Aufarbeitung der Dibenzyl-mercaptopentaphenylurethane Ia und IIa erfolgte wie jene der Dimethyl-mercaptopentaphenylurethane I und II. Die Ansätze wurden mit je 3,1 g Benzyl-mercaptopentaphenylurethan 20–24 Stunden bei 20° geschüttelt. Die Kristallisation der Mercaptopentaphenylurethane gelang aus einer Mischung von Äther-Petroläther. Die aus Benzol oder Benzol-Petroläther umkristallisierten Präparate wogen 2,8–3,1 g (75–82% der Theorie).

<sup>1)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

D-Ribose-dibenzyl-mercaptopal (Ia) schmolz bei 80° und wurde zur Analyse 48 Stunden bei 60° im Hochvakuum getrocknet.

3,666 mg Subst. gaben 8,017 mg CO<sub>2</sub> und 2,135 mg H<sub>2</sub>O

4,170 mg Subst. verbrauchten 2,157 cm<sup>3</sup> 0,02-n. KJO<sub>3</sub>

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> Ber. C 59,97 H 6,36 S 16,85%

Gef. ,, 59,67 ,, 6,52 ,, 16,58%

[α]<sub>D</sub> = -19° (c = 1,7 in Feinsprit)

= -20° (c = 2,3 in Methanol)

Tetraacetat: Das mit Pyridin-Acetanhydrid acetylierte Mercaptopal Ia schmolz nach dem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser bei 75°. Das 48 Stunden bei 20° im Hochvakuum getrocknete Acetat enthielt ½ Mol. Kristall-Methanol.

3,676 mg Subst. gaben 7,885 mg CO<sub>2</sub> und 2,047 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>, ½ CH<sub>3</sub>OH Ber. C 58,48 H 6,07% Gef. C 58,54 H 6,23%

Das im Hochvakuum geschmolzene, auf 95° erhitzte Präparat wurde nochmals analysiert.

3,718 mg Subst. gaben 8,043 mg CO<sub>2</sub> und 1,986 mg H<sub>2</sub>O

5,110 mg Subst. verbrauchten 1,870 cm<sup>3</sup> 0,02-n. KJO<sub>3</sub>

C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> Ber. C 59,10 H 5,87 S 11,69%

Gef. ,, 59,04 ,, 5,98 ,, 11,73%

[α]<sub>D</sub> = -115° (c = 1,5 in Feinsprit)

= -97° (c = 1,9 in Chloroform)

D-Lyxose-dibenzyl-mercaptopal (IIa) schmolz bei 105°. Das Analysenpräparat wurde 48 Stunden bei 90° im Hochvakuum getrocknet.

3,776; 3,830 mg Subst. gaben 8,288; 8,400 mg CO<sub>2</sub> und 2,178; 2,156 mg H<sub>2</sub>O

5,330 mg Subst. verbrauchten 2,788 cm<sup>3</sup> 0,02-n. KJO<sub>3</sub>

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> Ber. C 59,97 H 6,36 S 16,85%

Gef. ,, 59,90; 59,85 ,, 6,46; 6,30 ,, 16,77%

[α]<sub>D</sub> = -1,5° (c = 1 in Feinsprit)

= -26° (c = 2 in Pyridin)

Tetraacetat: Das aus IIa mit Acetanhydrid-Pyridin hergestellte, aus Methanol umkristallisierte Präparat schmolz bei 104°. Zur Analyse wurde das Tetraacetat 24 Stunden bei 50° im Hochvakuum getrocknet.

3,720 mg Subst. gaben 7,938 mg CO<sub>2</sub> und 1,933 mg H<sub>2</sub>O

3,674; 7,367 mg Subst. verbrauchten 1,301; 2,579 cm<sup>3</sup> 0,02-n. KJO<sub>3</sub>

C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>, ½ CH<sub>3</sub>OH Ber. C 58,48 H 6,03 S 11,36%

Gef. ,, 58,23 ,, 5,81 ,, 11,35; 11,23%

Für die folgende CH- und S-Bestimmung wurde das Tetraacetat bei 150° im Hochvakuum sublimiert.

3,770 mg Subst. gaben 8,154 mg CO<sub>2</sub> und 1,994 mg H<sub>2</sub>O

5,150 mg Subst. verbrauchten 1,870 cm<sup>3</sup> 0,02-n. KJO<sub>3</sub>

C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> Ber. C 59,10 H 5,87 S 11,69%

Gef. ,, 59,02 ,, 5,92 ,, 11,64%

[α]<sub>D</sub> = +174° (c = 2,1 in Chloroform)

= +203° (c = 1,0 in Feinsprit)

D-Ribose-äthylen-mercaptopal (Ib) und D-Lyxose-äthylen-mercaptopal (IIb).

Zur Herstellung der Äthylen-mercaptale Ib und IIb wurden je 1,5 g D-Ribose, bzw. D-Lyxose mit 10 cm<sup>3</sup> einer 6-proz. Lösung von Chlorwasserstoff in Dioxan und 1,25 cm<sup>3</sup> 1,2-Äthan-dithiol 20—24 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die Aufarbeitung erfolgte wie jene der Dimethyl-mercaptale I und II. Die Ausbeuten an Ib und IIb betragen 1,7—1,9 g (75—85% der Theorie).

D-Ribose-äthylen-mercaptopal (Ib) schmolz nach dem Umkristallisieren aus Methanol-Benzol bei 108°. Die 48 Stunden bei 18° im Hochvakuum getrocknete Substanz enthielt ½ Mol Kristall-Methanol.

3,435 mg Subst. verbrauchten 2,807 cm<sup>3</sup> 0,02-n. KJO<sub>3</sub>  
 C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, ½ CH<sub>3</sub>OH Ber. S 26,39% Gef. S 26,20%

Für die weiteren CH- und S-Bestimmungen wurde das Analysenpräparat bei 120° im Hochvakuum destilliert.

3,704; 3,978 mg Subst. gaben 5,021; 5,434 mg CO<sub>2</sub> und 2,022; 2,236 mg H<sub>2</sub>O  
 4,190 mg Subst. verbrauchten 3,715 cm<sup>3</sup> 0,02-n. KJO<sub>3</sub>

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> Ber. C 37,15 H 6,23 S 28,33%  
 Gef. „ 37,00; 37,27 „ 6,11; 6,29 „ 28,43%

[α]<sub>D</sub> = -21° (c = 1,8 in Pyridin)  
 = -25° (c = 2,7 in Methanol)  
 = -29° (c = 1,2 in Feinsprit)

D-Lyxose-äthylen-mercaptopal (IIb) schmolz nach dem Umkristallisieren aus Methanol-Benzol bei 141°. Das Analysenpräparat wurde 48 Stunden bei 90° im Hochvakuum getrocknet.

3,870 mg Subst. gaben 5,248 mg CO<sub>2</sub> und 2,107 mg H<sub>2</sub>O  
 4,580 mg Subst. verbrauchten 4,011 cm<sup>3</sup> 0,02-n. KJO<sub>3</sub>

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> Ber. C 37,15 H 6,23 S 28,33%  
 Gef. „ 37,01 „ 6,09 „ 28,08%

[α]<sub>D</sub> = +12,5° (c = 0,8 in Feinsprit)

Tetraacetat: Das aus Benzol-Äther umkristallisierte, bei 83° schmelzende Analysenpräparat wurde bei 140° im Hochvakuum destilliert.

3,763 mg Subst. gaben 6,303 mg CO<sub>2</sub> und 1,850 mg H<sub>2</sub>O  
 4,804; 4,672 mg Subst. verbrauchten 2,440; 2,366 cm<sup>3</sup> 0,02-n. KJO<sub>3</sub>

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> Ber. C 45,67 H 5,62 S 16,26%  
 Gef. „ 45,71 „ 5,50 „ 16,28; 16,24%

[α]<sub>D</sub> = +39° (c = 0,8 in Feinsprit)

#### Additionsverbindung des Galactose-dibenzyl-mercaptopals mit Quecksilber(II)-chlorid<sup>1)</sup>.

Eine Lösung von 0,4 g Galactose-dibenzyl-mercaptopal in 15 cm<sup>3</sup> heissem Alkohol wurde zu einer heissen Lösung von 0,3 g HgCl<sub>2</sub> in 20 cm<sup>3</sup> Alkohol gegeben. Nach dem Erkalten der Mischung wurde die in quantitativer Ausbeute gebildete, in Nadeln kristallisierte Additionsverbindung abfiltriert. Das analysenreine Präparat vom Smp. 180—181° (u. Zers.)<sup>2)</sup> wurde 48 Stunden bei 20° im Hochvakuum getrocknet. Die Additionsverbindung kann ohne Zersetzung aus Dioxan umkristallisiert werden; man erhält sie daraus in würfelförmigen Kristallen.

5,540; 4,638 mg Subst. verbrauchten 1,606; 1,371 cm<sup>3</sup> 0,02-n. KJO<sub>3</sub>  
 C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub> Ber. S 9,40% Gef. S 9,29; 9,48%

<sup>1)</sup> Aus D-Ribose-dibenzyl-mercaptopal und HgCl<sub>2</sub> wurde eine bei 183° (u. Zers.) schmelzende, aus D-Lyxose-dibenzyl-mercaptopal und HgCl<sub>2</sub> eine Additionsverbindung vom Smp. 173—175° (u. Zers.) erhalten.

PdCl<sub>2</sub> gibt mit Aldose-mercaptopalen ebenfalls kristallisierte, etwas schwerer lösliche, orange gefärbte Additionsverbindungen, die aus Aceton-Petroläther umkristallisiert werden können. AuCl<sub>3</sub> führt zu gelb bis orange gefärbten, leichter zersetzlichen, in organischen Lösungsmitteln im allgemeinen unlöslichen Additionsverbindungen.

<sup>2)</sup> Die Zersetzung erfolgt ohne Verfärbung und ohne Gasentwicklung. Als im Hochvakuum flüchtiges Zersetzungsprodukt wurde Dibenzylsulfid identifiziert; der nicht flüchtige Anteil wurde noch nicht untersucht.

## Galactose-dibenzyl-mercaptopenta-p-nitrobenzoat.

Zu einer auf 0° gekühlten Lösung von 1 g Galactose-dibenzyl-mercaptopenta-p-nitrobenzoat in 12 cm<sup>3</sup> Pyridin wurden 2,5 g p-Nitrobenzoylchlorid gegeben. Die Mischung wurde 6 Stunden bei 20° gehalten, dann 10 Minuten auf 100° erwärmt und nach dem Erkalten in 500 cm<sup>3</sup> Eiswasser gegossen. Der weisse Niederschlag wurde abfiltriert, in Chloroform aufgenommen und mit verdünnter HCl, gesättigter KHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand durch Waschen mit Aceton von gelblichen Nebenprodukten befreit. Das aus Chloroform umkristallisierte Penta-p-nitrobenzoat (2,1 g) schmolz bei 209°. Das Analysenpräparat wurde 24 Stunden bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

4,146 mg Subst. gaben 8,704 mg CO<sub>2</sub> und 1,284 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>55</sub>H<sub>41</sub>O<sub>20</sub>S<sub>2</sub>N<sub>5</sub> Ber. C 57,12 H 3,57% Gef. C 57,29 H 3,47%

Das Präparat ist unlöslich in Äther, schwer löslich in Methanol, Alkohol, Tetra-chlorkohlenstoff und Aceton; aus heissem Methylcellosolve lässt es sich gut kristallisieren.

## D-Galactose-dibenzylmercaptopenta-phenylurethan.

1 g Galactose-dibenzyl-mercaptopenta-phenylurethan wurde in 10 cm<sup>3</sup> Dioxan gelöst und zur Lösung bei 10° 1,5 g Phenylisocyanat und ein kleines Stück Natrium gegeben. Die Mischung wurde 1 Stunde am Rückfluss gekocht, im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Pyridin-Methanol umkristallisiert. Das bei 255° (u. Zers.) schmelzende Analysenpräparat wurde 36 Stunden bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

3,842 mg Subst. gaben 9,221 mg CO<sub>2</sub> und 1,788 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>55</sub>H<sub>51</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub>N<sub>5</sub> Ber. C 65,65 H 5,11% Gef. C 65,50 H 5,21%

## Glucose-dibenzylmercaptopenta-p-nitrobenzoat.

Das wie Galactose-dibenzylmercaptopenta-p-nitrobenzoat hergestellte Präparat (1,4 g) wurde aus Essigester bzw. Methanol umkristallisiert. Das bei 134° schmelzende Analysenpräparat wurde 24 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,882 mg Subst. gaben 8,136 mg CO<sub>2</sub> und 1,290 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>55</sub>H<sub>41</sub>O<sub>20</sub>S<sub>2</sub>N<sub>5</sub> Ber. C 57,14 H 3,57% Gef. C 57,21 H 3,72%

Die Mikroanalysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

## Zusammenfassung.

Die noch unbekanntesten Methyl-, Benzyl- und Äthylenmercaptale der D-Ribose und der D-Lyxose wurden durch starke Vereinfachung der bisherigen Herstellungsweise in kristallisierter Form bereitet und zum Teil in kristallisierte Acetyl-Derivate umgewandelt. Auf die Destillier- bzw. Sublimierbarkeit der Aldose-mercaptale im Hochvakuum und auf Besonderheiten der optischen Drehung der Dibenzylmercaptale und ihrer Acetate wird erstmals hingewiesen. Aus Galactose-dibenzyl-mercaptopenta-p-nitrobenzoat wird eine relativ beständige, gut kristallisierte Additionsverbindung mit Quecksilber(II)-chlorid hergestellt und gezeigt, dass analoge Verbindungen auch aus anderen Aldose-mercaptalen mit Schwermetallsalzen gewonnen werden können. Von Galactose- und Glucose-dibenzyl-mercaptopenta-p-nitrobenzoat werden ein Pentaphenylurethan und 2 Penta-p-nitrobenzoate beschrieben.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.