

(d + l)-**Mannit** wird aus inaktiver Mannose erhalten, ist in boraxhaltiger Lösung inaktiv und schmilzt bei 168°. Er ist identisch mit dem aus α -Acrose erhaltenen α -*Acrit*;

d- und l-**Idit** sind farblose Syrupe, erhalten aus d- und l-Idose.

d-**Sorbit** $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ findet sich in den Vogelbeeren, den Früchten von *Sorbus aucuparia* und entsteht durch Reduktion der d-Gulose sowie neben Mannit bei der Reduktion der d-Fruktose.

l-**Sorbit** wird durch Reduktion der l-Gulose erhalten.

Dulcit, Melampyrit, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$, krystallisiert in monoklinen Prismen, die bei 188° schmelzen. Er kommt vor in *Melampyrum*-, *Scrophularia*-, *Rhinanthus*-, *Evonymus*-Arten und besonders in der *Dulcitmanna*. Künstlich entsteht er bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Milchzucker und auf d-Galaktose.

d-**Talit** entsteht aus d-Talose. Auch [d+l]-**Talit** ist bekannt.

Rhamnohexit, $\text{CH}_2(\text{CHOH})_5\text{CH}_2\text{OH}$, schmilzt bei 173° und ist aus Rhamnohexose dargestellt.

Sieben- und mehrwertige Alkohole.

Perseit, d-Mannoheptit, $\text{C}_7\text{H}_9(\text{OH})_7$, kommt in *Laurus persea* vor. Er kann, ebenso wie l- und [d+l]-**Mannoheptit**, aus der entsprechenden Mannoheptose durch Reduktion erhalten werden.

α -**Glucoheptit**, Schmelzpunkt 128°, ist aus α -Glucoheptose; α -Galaheptit, Schmelzpunkt 183°, aus α -Galaheptose erhalten worden.

Volemit, $\text{C}_7\text{H}_9(\text{OH})_7$, findet sich in dem Hutzpilz *Lactarius volemus* und schmilzt bei 149—151°.

α -**Glucococit**, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_6\text{CH}_2\text{OH}$, schmilzt bei 141° und ist aus α -Glucococitose erhalten.

d-**Mannococit**, schmilzt bei 258°, entsteht aus Mannococitose und ist in Wasser schwer löslich.

Glucononit, $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_9$, aus Glucononose, schmilzt bei 194°.

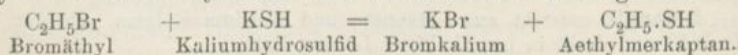
D. Merkaptane, Thioalkohole.

Ersetzt man in den Alkoholen den Sauerstoff der Hydroxylgruppe durch Schwefel, so gelangt man zu den Thioalkoholen oder Merkaptanen:

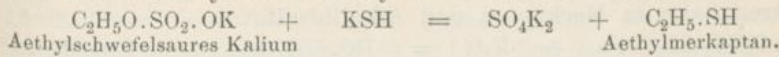
$\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$
Aethylalkohol

$\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SH}$
Aethylmerkaptan.

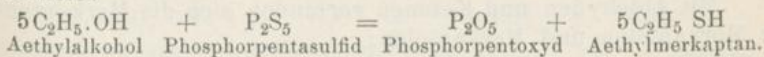
Merkaptane entstehen: 1. Durch Einwirkung der Halogenalkyle auf Kaliumhydrosulfid in alkoholischer Lösung:



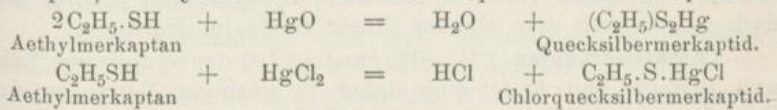
2. Durch Destillation konzentrierter wässriger Lösungen von Kaliumsulphydrat mit alkylschwefelsauren Salzen:



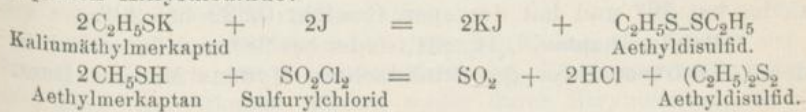
3. Durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf die Alkohole:



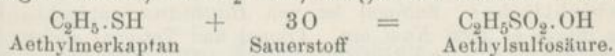
Die Merkaptane sind farblose, in Wasser meist unlösliche, höchst unangenehm knoblauchartig riechende, unzersetzt destillierbare Stoffe. Sie besitzen schwach sauren Charakter insofern das Wasserstoffatom der Hydrosulfonylgruppe leicht durch Metalle, besonders leicht durch Quecksilber, vertreten werden kann. Von dieser Eigenschaft haben die Merkaptane den Namen (mercurium captans) erhalten. Mit Quecksilberoxyd entsteht Quecksilbermerkaptid, mit Quecksilberchlorid Chlorquecksilbermerkaptid:



Durch Einwirkung von Jod, Sulfurylchlorid oder konzentrierter Schwefelsäure entstehen aus den Merkaptanen oder Merkaptiden Alkyldisulfide:



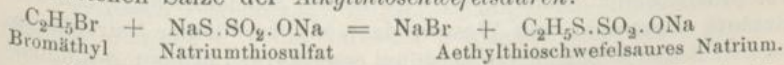
Durch Oxydation mit Salpetersäure liefern die Merkaptane *Alkylsulfosäuren*, die das Alkyl direkt an Schwefel gebunden enthalten und daher als Esterderivate der unsymmetrischen schwefligen Säure, $\text{H}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$, aufgefasst werden können:



Salze der Alkylsulfosäuren entstehen durch Einwirkung von Jodalkyl auf Alkalisulfid:



Lässt man das Halogenalkyl auf Alkalithiosulfat einwirken, so entstehen Salze der *Alkylthioschwefelsäuren*:

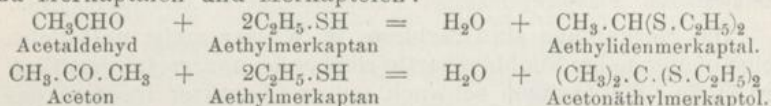


Das äthylthioschwefelsaure Natrium dient als *Buntesches Salz* zur Herstellung des Sulfonals. Man erhält das *Buntesche Salz*, wenn man 50 gr Natriumthiosulfat, 100 gr Wasser, 30 gr

Alkohol und 22 gr Bromäthyl in einer Druckflasche im Wasserbade erhitzt. Durch Mineralsäuren zerfallen die alkylthioschwefelsauren Salze in Merkaptan und Alkalibisulfat:



Mit Aldehyden und Ketonen verbinden sich die Merkaptane zu Merkaptalen und Merkaptolen:



Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gehen die Merkaptale und Merkaptole in Sulfone über, von denen Sulfonal, Trional und Tetronal unser Interesse beanspruchen.

Spuren von Merkaptanen entstehen beim Kochen von Gemüsen, wie Kohl, Teltower Rübchen, Spargel, mit Wasser und finden sich nach dem Genuss dieser Stoffe im Harn.

Methylmerkaptan, $\text{CH}_3\cdot\text{SH}$, entsteht bei der Fäulnis von Leim und Eiweiss und findet sich daher in geringer Menge in den Darmgasen und Exkrementen, nach Spargelgenuss auch im Harn. Es siedet bei $+6^\circ$.

Aethylmerkaptan, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SH}$, wurde 1834 von *Zeise* dargestellt, siedet bei 36° und hat das spez. Gewicht 0,829 bei 20° .

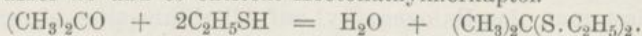
n-Butylmerkaptan, $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{SH}$, siedet bei 98° und findet sich in dem Analdrüsensekret des Stinkdachs, Mydäus Morchei Huet.

Sulfonal, Diäthylsulfondimethylmethan, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

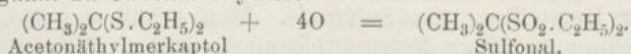
Molekulargewicht = 228,28.

Geschichtliches. Sulfonal ist von *Baumann* entdeckt. In den Arzneischatz führte es 1888 *Kast* ein. Trional und Tetronal wirken ähnlich wie Sulfonal, während *Acetondimethylsulfon*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$, welches keine Aethylgruppe enthält, nicht mehr hypnotisch wirkt.

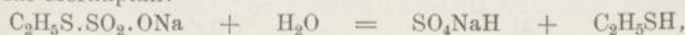
Darstellung. 1. 2 T. Aethylmerkaptan und 1 T. Aceton werden gemischt und mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Alsbald scheidet sich Wasser ab und es entsteht Acetonäthylmerkaptol.



Das Acetonäthylmerkaptol wird mittels Scheidetrichters von der Salzsäure abgetrennt, mit Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge gewaschen und schliesslich in verdünnt essigsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat zu Sulfonal oxydiert:

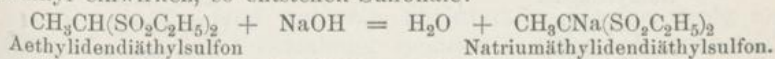


2. 26 T. äthylthioschwefelsaures Natrium, 5 T. Aceton und 50 T. alkoholischer Salzsäure lässt man in einem geschlossenen Gefäss bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme stehen, scheidet dann das Merkaptol mit Wasser ab und oxydiert es mit Permanganat zu Sulfonal. Durch Einwirkung der Säure auf das *Buntesche Salz* entsteht Merkaptan:



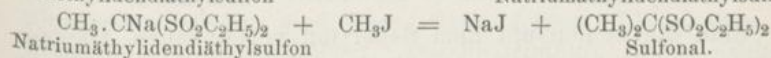
welches dann wie in 1. weiter reagiert.

3. Sulfonal entsteht ferner aus *Aethylidendiäthylsulfon*, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, welches durch Oxydation von Aethylidenmerkaptal erhalten wird. In den Sulfonen der Merkaptale ist der Wasserstoff der CH-Gruppe durch Alkalimetall ersetzbar. Lässt man auf diese Metallderivate Jodalkyl einwirken, so entstehen Sulfonale:



Aethylidendiäthylsulfon

Natriumäthylidendiäthylsulfon.



Natriumäthylidendiäthylsulfon

Sulfonal.

Sulfonal, Sulfonalum, bildet farb-, geruch- und geschmacklose prismatische Krystalle, welche bei 125–126° schmelzen. Sulfonal löst sich in 500 T. kaltem, in 15 T. siedendem Wasser, in 65 T. kaltem, in 2 T. siedendem Weingeist, sowie in 135 T. Aether. Die Lösungen reagieren neutral. Erhitzt man 0,1 gr Sulfonal mit gepulverter Holzkohle im Probierröhr, so tritt Reduktion ein und infolgedessen tritt der charakteristische Merkaptangeruch auf.

Beim Lösen von Sulfonal in siedendem Wasser (1 = 50) soll sich irgend ein Geruch nicht entwickeln (Merkaptol). Diese wässrige Lösung soll, nach dem Erkalten filtriert, weder durch Baryumnitrat-, noch durch Silbernitratlösung verändert werden, also weder Sulfate noch Chloride enthalten. 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung soll durch 10 cc dieser Lösung (1 = 50) nicht sofort entfärbt werden (Merkaptol). 0,1 gr Sulfonal soll nach dem Verbrennen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

Trional, Trionalum, Methylsulfonalum, $\text{CH}_3\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, wird aus Methyläthylketon wie Sulfonal dargestellt. Man erhält es in farblosen, glänzenden geruchlosen Krystalltafeln, die bei 76° schmelzen und sich in 320 T. kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Die wässrige Lösung schmeckt bitter und reagiert neutral.

Tetronal, Tetronalum, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, aus Diäthylketon wie Sulfonal dargestellt, bildet farblose, glänzende, geruchlose Krystalltafeln und Blätter, die bei 85° schmelzen und sich in 450 T. kaltem Wasser, leichter in heissem, leicht in Alkohol und ziemlich leicht in Aether lösen. Die wässrige Lösung ist geschmacklos und reagiert neutral.

Trional und Tetronal werden wie Sulfonal geprüft.