

**244. Hermann Leuchs und Alfred Dornow: Reduktion und Oxydation der Brucin-sulfonsäuren III und IV und der Strychnin-sulfonsäure III (Über Strychnos-Alkaloide, LXXV. Mitteil.).**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 18. Juli 1933.)

Nach den Isomeren I und II aus Brucin und Strychnin<sup>1)</sup> wurden auch die Sulfonsäuren III und vom Brucin das Derivat IV in ähnlicher Weise untersucht.

Die katalytische Hydrierung der letzteren Säure führte ziemlich leicht zur Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff. Man gewann ein Tetrahydroderivat mit  $\alpha = +77^{\circ}$  gegen  $-122^{\circ}$  des Ausgangsmaterials, während die Theorie nur Reduktion einer Lückenbindung erwarten ließ. Eine Erklärung wird später gegeben.

Die Oxydation der Säure IV mit Chromtrioxyd lieferte einen Körper  $C_{16}H_{20}O_7N_2S$  (40%), der sich durch Wasser-Gehalt und Drehung als identisch erwies mit dem Oxydationsprodukt der Amino-strychnin- und Brucin-sulfonsäure II. Dies wurde weiter dadurch bestätigt, daß er auch wie dieses 2 Mol. Wasserstoff aufnahm und das Tetrahydroderivat ebenfalls in allen Eigenschaften mit dem analogen Stoff übereinstimmte.

Durch den Abbau ist also die Ursache der Isomerie der offenbar näher verwandten Brucin-sulfonsäuren II und IV verschwunden. Da diese aber kaum in dem aboxydierten Benzolkern liegt, ist eher anzunehmen, daß durch die sauren Reagenzien und die alkalische Aufarbeitung Umlagerungen erfolgt sind, die die strukturelle oder räumliche Anordnung von Säure II in die von IV, oder umgekehrt, verwandelt haben. Solche Änderungen können sein: die sterische Umordnung an einem asymmetrischen C-Atom, das etwa die  $SO_3H$ -Gruppe trägt, die Verschiebung der C:C-Bindung: Übergang in die Neo-Form, Umlactamierung von  $(a):N.CO:HO_3S$  in  $\dot{N}.SO_2:HO_2C$  und rückläufige Reaktionen, Spaltung der Äthergruppe:  $N.CO.CH_2.CH.O.CH_2.CH:C:C_2$  zu  $N.CO.CH:CH:(HO).CH_2.CH:C:C_2$ , die zugleich als Erklärung der Tetrahydrierung von  $C_{16}H_{20}O_7N_2S$  dienen könnte, aber für die von  $C_{23}H_{26}O_7N_2$  (IV) nicht brauchbar ist, da sonst die Oxydation andere Stoffe hätte liefern müssen. Hier ist vielmehr, außer der Reduktion der ursprünglichen C:C-Bindung, eine besonders leicht erfolgende hydrierende Spaltung der Äthergruppe anzunehmen, etwa zu  $:N.CO.CH_2.CH(OH)CH_3.CH_2.CH:C_2$ .

Die angeregte Reduktion der Brucin-sulfonsäure III verlief ziemlich glatt. Man gewann das Dihydroderivat mit  $\alpha = +88.7^{\circ}$  gegen  $+157^{\circ}$  des Ausgangsstoffes. Die Oxydation mit Chromsäure hingegen lieferte keinen kristallisierten Körper trotz mehrfach geänderter Bedingungen hinsichtlich  $CrO_3$ -Menge, Temperatur und Art der Isolierung. Auch der Umweg über das aus der Säure III dargestellte Amino-hydrochinon-hydrat  $C_{21}H_{25}O_8N_3S$  brachte kein anderes Ergebnis.

Schwierigkeiten anderer Art traten bei der Strychnin-sulfonsäure III auf. Die katalytische Hydrierung führte zwar zur Aufnahme von ungefähr 1  $H_2$ -Molekül, aber man isolierte nur 50% Krystalle, von denen

<sup>1)</sup> B. 65, 1123 [1932], 66, 743 [1933].

die Hälfte  $+133^{\circ}$ , die andere  $+156^{\circ}$ , also ähnlich der des ursprünglichen Präparates ( $+163^{\circ}$ ) drehte, so daß dieses wohl selbst in der besseren Fraktion noch in erheblicher Menge vorhanden gewesen ist, zumal in Krystallform und Wasser-Gehalt keine Unterschiede bestanden. Durch die Analyse ist hier keine Entscheidung zu treffen. Die Säure III muß also z. T. mehr als  $H_2$  aufgenommen haben, und unten angeführte Ergebnisse von Oxydationen deuten darauf hin, daß es möglich sein muß, 2 Mol. Wasserstoff anzulagern.

Die direkte Oxydation mit Chromsäure gab nur so wenig Krystalle, daß sie noch nicht untersucht werden konnten.

Der sonst praktische Weg über das Nitro- und Amino-Derivat war hier verschlossen, da die bei den Isomeren I und II so leicht erfolgende Nitrierung bei der Strychnin-sulfonsäure III nicht eintrat. Sie zeigte gegen Salpetersäure vielmehr ein ganz eigenartiges Verhalten: Beim Eintragen in eiskalte  $14-n. HNO_3$ , die Harnstoff enthielt, erfolgte statt Nitrierung lebhaftere Oxydation. Nach Wegäthern der Salpetersäure isolierte man 60–66% farblose Krystalle (a) und aus dem Filtrat noch 25–30% eines zweiten, ebenfalls ungefärbten Stoffes (b).

Der erste entsprach, im Vakuum bei  $90^{\circ}$  getrocknet, den Formeln  $C_{21}H_{24}O_7N_2S$  (A) oder  $C_{21}H_{22}O_6N_2S + H_2O$  (B). Bei der zunächst gewonnenen tafelförmigen Form war bei  $125–140^{\circ}$  wegen Zersetzung das Wasser nicht sicher zu bestimmen; daher kann ebenso gut Formel (A) zutreffen, nach der 2 (OH) aufgenommen sind, wie (B), die sich durch Anlagerung von 1 O-Atom oder von 2 Hydroxylen unter Abspaltung von Wasser ergibt. In anderen Proben (Prismen), die u. a. nach Behandlung mit  $12-n. HCl$  erhalten waren, wurde bei  $125^{\circ}$  ohne Färbung etwa noch 1 Mol. Wasser abgegeben, und die getrocknete Probe entsprach dann annähernd der Formel  $C_{21}H_{22}O_6N_2S$ . Mit Wasser lieferte sie aber wieder den Stoff der ursprünglichen Zusammensetzung und Drehung: es liegt also entweder Krystallwasser vor oder eine Gruppe, die leicht Wasser verliert, etwa zu einem Amid oder Lacton, dieses aber wieder schnell aufnimmt.

Für die Formel (B) sprach ferner zunächst der Verlauf der katalytischen Reduktion, die 2 Atome Wasserstoff anlagerte und dann anscheinend beendet war. Die isolierten Krystalle hatten die (B) entsprechende Zusammensetzung  $C_{21}H_{24}O_6N_2S$ , und man konnte annehmen, daß einfach die Lückenbindung des Strychnins hydriert sei. Nun erwies sich das Reduktionsprodukt aber identisch mit dem bei der Einwirkung von Mangandioxyd und schwefliger Säure auf Strychnin in geringer Menge gewonnenen Strychnin-sulfonsäure-hydrat IV. Da bei dieser Reaktion die C:C-Bindung<sup>2)</sup> des Alkaloids sicher nicht hydriert wird, ist dies auch für die katalytische Hydrierung von  $C_{21}H_{24}O_7N_2S$  auszuschließen, und bei dem Fehlen einer zweiten C:C-Gruppe kommt wohl nur Reduktion von  $CH(OH)$  zu  $CH_2$  in Frage. Für das Hydrat IV ist durch diesen Übergang jedenfalls eine nahe Beziehung zur Strychnin-sulfonsäure III nachgewiesen: gleiche Haftstelle und sterische Anordnung der Sulfogruppe. Die Anlagerung von Wasser ist in Beziehung zu setzen zu der durch Salpetersäure oxydierbaren Gruppe in Säure III.

<sup>2)</sup> Wenig wahrscheinlich ist die bisher unbekannte Verunreinigung des Strychnins durch ein hydriertes Nebenalkaloid.

Man wird diese durch Isomerisierung von  $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{|}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2$  zu  $\text{CO} \cdot \overset{|}{\text{C}}\text{H} : \overset{|}{\text{C}}\text{H} : \text{HO} \cdot \text{CH}_2$  entstanden zu denken haben. Das Hydrat IV muß dann die Anordnung  $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{|}{\text{C}}\text{H}(\text{OH}) (\text{HO})\text{CH}_2$  enthalten, die andererseits aus der oxydierten Säure III durch die Reduktion von  $\text{CO} \cdot \overset{|}{\text{C}}\text{H}(\text{OH}) \cdot \overset{|}{\text{C}}\text{H}(\text{OH}) (\text{HO})\text{CH}_2$  (A) oder  $\text{CO} \cdot \overset{|}{\text{C}}\text{H} - \underset{\text{O}}{\overset{|}{\text{C}}}\text{H} (\text{HO})\text{CH}_2$  (B) gebildet sein wird.

Die Empfindlichkeit der Säure III gegen Salpetersäure beruht also auf der Gruppe (a)  $\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \overset{|}{\text{C}}\text{H} : \overset{|}{\text{C}}\text{H}$  (oder auf einer Neigung zu einer solchen Isomerisierung), und die Reaktion besteht in der Aufnahme von 2 Hydroxylen oder 1 O-Atom an dieser Stelle. Die Hydroxyle ermöglichen Wasser-Abspaltung in verschiedener Weise:  $\text{CH} : \overset{|}{\text{C}}(\text{OH})$  bildet sich wohl nicht, da kein Keton vorliegt oder entsteht; in Frage kommen Lactonierung, Verätherung nach dem Schema:  $\text{CH}(\text{OH}) \cdot \overset{|}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2$ , auch nach  $\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \overset{|}{\text{C}}\text{H}$  unter der Bedingung leicht erfolgender Umkehr mit Wasser.

Für die Möglichkeit der Lactonierung durch Bindung der Sulfonsäuregruppe sprach der Versuch, bei dem man 12-n. Salzsäure auf den Stoff  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}$  einwirken ließ. Dabei entstand ein salzsaures Salz, das aber bis 125° im Vakuum den Chlorwasserstoff verlor und dann fast ganz der Formel  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$  entsprach. Dieses Anhydrid gab aber mit > 2-n.  $\text{HClO}_4$  kein Salz und erwies sich, nach der Drehung in 1 Mol. Lauge und aus Wasser umkrystallisiert, als identisch mit der wasser-ärmeren Prismen-Form des Stoffes a, die auch bisweilen bei der ersten Isolierung, ferner bei der negativen Semicarbazon-Probe auftrat.

Es ist weiter zu erwähnen, daß nach der Oxydation der Säure III die Nitrierung mit 5-n.  $\text{HNO}_3$  glatt verlief. Man gewann ein gut krystallisiertes Dinitroderivat  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{11}\text{N}_4\text{S}$  ebenso wie aus dem reduzierten Stoff  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$  den Körper  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_{11}\text{N}_4\text{S}$ . Dieser hat sich unter Wasser-Aufnahme gebildet, die bei jenem nur erfolgt sein kann, wenn Formel (B) zutreffend ist.

Der Stoff (b) aus Strychnin-sulfonsäure III wurde nicht immer ganz rein erhalten, ihm waren wohl meist einige Prozent von (a) beigemischt. Sie ließen sich dann nicht entfernen, denn (b) wird durch heißes Wasser völlig verharzt. Immerhin stellt die Analyse des Rohproduktes die Formel  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{N}_3\text{S}$  sicher, die durch Anlagerung von 1 Mol.  $\text{HNO}_2$  an die Ausgangssäure zustande kommt. Demnach wird es sich um eine folgender Reaktionen handeln:  $\text{CH}(\text{OH}) \cdot \overset{|}{\text{C}} : \overset{|}{\text{N}}(\text{OH}) \leftarrow \overset{|}{\text{C}}\text{H} : \overset{|}{\text{C}}\text{H} \rightarrow \text{CH}_2 \cdot \text{HC}(\text{O} \cdot \text{NO})$ . Eine experimentelle Prüfung ließ sich nicht durchführen, da bei allen Umwandlungen keine definierten Stoffe entstanden, nur allenfalls wenig Substanz (a) und Produkte daraus isoliert wurden. Bei der katalytischen Hydrierung wurden 6 H-Atome verbraucht, und im Einklang mit obigem Schema ließ sich dann durch heiße Lauge Ammoniak entwickeln.

Als gesichertes Ergebnis der Reaktion von Strychnin-sulfonsäure III mit Salpetersäure bleibt, daß dieses Derivat auf Grund eines ganz anderen Verhaltens als die Isomeren I und II eine abweichende Struktur haben muß, und daß auf dem Wege über die Oxydation von Säure III ein genetischer Zusammenhang mit dem Strychnin-sulfonsäure-hydrat IV hergestellt ist.

### Beschreibung der Versuche.

#### Hydrierung und Oxydation der Brucin-sulfonsäure IV.

0.57 g wasser-freie Säure nahmen, in 60 ccm Wasser aufgeschlämmt, mit 64 mg Platinoxid bei 20° in 5 Stdn. 57 ccm (statt 58 für H<sub>4</sub>) Wasserstoff auf. Man gewann 0.37 g Nadeln.

Verlust 100° (u. 120°), 15 mm: 8.3, 7.5 %.

C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>S (478). Ber. C 57.74, H 6.28. Gef. C 57.51, H 6.26.

$[\alpha]_D^{20} = +0.36^0 \times 100/0.466 \times d = +77.3^0/d$  I.) (Wasser) +71°/d II.).

1.19 g Säure wurden mit 33 ccm 3.6-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 11.7 ccm 6-n. CrO<sub>3</sub> bis zum Verbrauch auf 60–90° erhitzt, und nach Zugabe von weiteren 2.5 ccm noch 4 Stdn. Wie sonst arbeitete man mit Ammoniak und Baryt auf und gewann 0.38 g farblose Tafeln<sup>3)</sup>.

Verlust 100°, 15 mm: 15.5 %.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>S (384). Ber. C 50.0, H 5.2, S 8.33. Gef. C 50.27, H 5.4, S 8.28 (M).

$[\alpha]_D^{20} = -1.17^0 \times 200/1.21 \times d = -193.2^0/d$  (Wasser), —238.6°/d (in 2 Mol. NaOH; c = Säure).

0.303 g C<sub>16</sub>-Säure in 40 ccm Wasser nahmen mit 58 mg Platinoxid in 3 Stdn. etwa 4 Äquiv. Wasserstoff auf. Man isolierte 0.16 g Prismen, löslich in 70 Tln. Wasser von 100°.

Verlust 100°, 15 mm: 4.7, ber. für 1 H<sub>2</sub>O: 4.4 %.

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>S (388). Ber. C 49.48, H 6.19. Gef. C 49.21, H 6.31.

$[\alpha]_D^{20} = 0.19^0 \times 200/0.673 \times d = -56.8^0/d$  (Wasser).

Der analoge Stoff<sup>3)</sup> aus Brucin-sulfonsäure II drehte —58.4°/d.

#### Hydrierung und Oxydation der Brucin-sulfonsäure III.

1 MM. Säure in 180 ccm Wasser nahm in je 12 Stdn. bei 20° und 50–60° 32 ccm statt 24 ccm Wasserstoff auf. Neuer Platinoxid-Katalysator (je 50 mg) wurde 4-mal zugefügt. Man gewann 0.38 g sechsseitige Prismen, die so auch aus 70 Tln. heißem Wasser kamen.

Verlust 100°, 15 mm: 13 %.

C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>S (476). Ber. C 57.98, H 5.88. Gef. C 58.11, 58.28, H 5.77, 6.14 (M).

$[\alpha]_D^{20} = +0.96^0 \times 200/2.17 \times d = +88.5^0/d$  (in 2 Mol. n<sub>10</sub>-NaOH).

<sup>1</sup>/<sub>400</sub> Mol. Säure behandelte man in 35 ccm 3.6-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 36, 32 oder 25.6 Äquiv. 6-n. CrO<sub>3</sub> bei 40° oder bei 40–90°; die Isolierung mit Baryt oder mit Ammoniak und Baryt gab nichts Krystallisierbares.

#### Amino-hydrochinon-hydrat aus Brucin-sulfonsäure III.

Das Nitro-Derivat<sup>4)</sup> gewann man durch <sup>1</sup>/<sub>2</sub>-stdg. Erhitzen der Säure III mit 5 R.-Tln. 5-n. HNO<sub>3</sub> im Wasserbade in einer Menge von 45 %. Man behandelte 1.7 g in 40 R.-Tln. 12-n. HCl bei 0° mit Zinn bis zur Entfärbung. Das wie sonst zinn-frei gemachte, krystallisierte Hydrochlorid war ziemlich leicht löslich; man schied deshalb das Perchlorat ab: 1.65 g farblose, rechtwinklige Tafeln. Man löste sie aus warmem Wasser um.

<sup>3)</sup> B. 66, 748, 749 [1933].

<sup>4)</sup> B. 56, 506 [1923].

$[\alpha]_D^{20} = +3.0^0/d$  (1% in  $H_2O$ ).

Verlust bei 15 mm, 95°: 9.44%.

$C_{21}H_{25}O_8N_3S, HClO_4 + H_2O$  (597.5). Ber. C 42.20, H 4.69,  $H_2O$  3.  
Gef. „ 42.28, 42.4, „ 4.68, 4.71, „ 3. \*)

\*) Bei 125°, 15 mm, bei 150° kein weiterer Verlust. 2 Oxydationsversuche, wobei das Salz mit 20 bzw. 19 Äquiv. 6-n. Chromsäure in 1.8- bzw. 3.6-n. Schwefelsäure behandelt wurde, lieferten keine kristallisierten Stoffe.

### Strychnin-sulfonsäure III und Salpetersäure.

2 g auf Reinheit geprüfte Säure III trug man nach und nach in 20 ccm eisgekühlte 14-n.  $HNO_3$ , die 1.2 g Harnstoff enthielten, ein. Unter Erwärmung und Gasentwicklung entstand eine gelbliche Lösung. Nach 10 Min. zog man einige Male mit viel Äther aus, nahm das Ungelöste in 20 ccm Wasser (i. g.) auf, filtrierte bald und wusch mit 10 ccm nach. Die Menge der Krystalle war bei guter Kühlung 1.2—1.3 g: Stoff (a).

Das Filtrat schied auf Reiben noch kurze Prismen ab, die man nach 1 Stde. absaugte und gründlich mit Eiswasser auslaugte: 0.5—0.7 g von Stoff (b). Der Äther gab noch bis 4 cg von Stoff (a).

Stoff (b): Analyse des Rohproduktes.

Verlust bei 15 mm, 15° oder 55°: 17.3—18.3%.

$C_{21}H_{23}O_7N_3S$  (461). Ber. C 54.67, H 4.99, N 9.11.  
Gef. „ 54.79, 54.25, „ 5.1, 5.1, „ 8.7, 8.9.

Das Präparat verlor bei 75° 20%, war dann aber stark gefärbt und gab mit Wasser amorphe Körner. Aus Wasser von 50—70° ließ es sich nur in kleinen Mengen zu kurzen, auch domatischen Prismen umlösen. Es gibt die Reaktion von Otto, löst sich in Laugen gelb, bläut beim Erwärmen in Wasser Jodkalium-Stärke-Papier,  $FeCl_3$  färbt nicht.

Bei einem Versuch, aus warmer schwefliger Säure umzulösen, erhielt man nur 10% Blättchen von Stoff (a): Verlust 11.5% und  $[\alpha]_D^{20} = -32.6^0/d$  (in 1 Mol.  $n/_{10}$ -NaOH). Behandlung mit Ammoniak (4-n.) gab nur wenig uneinheitliche Krystalle. Bei der Hydrierung wurden 4 H-Atome schnell, 2 weitere langsam verbraucht. Sie schien dann beendet. Einige Prozent schwer lösliche Krystalle waren offenbar das Reduktionsprodukt von Stoff (a).

Stoff (a): Man löste ihn aus 45 Tln. Wasser von 100° zu meist farblosen, derben, 4- und 6-seitigen Tafeln um. Bisweilen kamen auch lange, flache Prismen und bei 0° leichte Nadeln.

Verlust bei 15 mm, 90°: 12.3—12.4% u. 7.1%\*.

Ber. für  $3\frac{1}{2} H_2O$ : 12.3%, für  $2 H_2O$  7.44%.

$C_{21}H_{24}O_7N_2S$  (448):

Ber. C 56.25, H 5.36, N 6.25.

Gef. „ 56.1, 56.45, 56.2, 55.9\*, „ 5.34, 5.5, 5.43, 5.3\*, „ 6.4, 6.35, 6.20.

Bei 110—140° ließen sich noch 5.8% (> 1  $H_2O$ ) austreiben, ohne Konstanz, aber die rötlich gewordene Probe löste sich nicht mehr ganz in Wasser, und man gewann daraus nur wenig feine Nadeln. Der Stoff (a) wird von 260—290° braun, ohne zu schmelzen. Er reagiert lackmus-sauer, mit wenig Alkali jedoch sofort alkalisch; er löst sich darin zuerst farblos, aber schnell

erfolgt Gelbfärbung. Er zeigt die Otto-Reaktion, hat aber keine Wirkung auf Jodkalium-Stärke-Papier. In Wasser löst er sich nur zu etwa 0.15 %.

In  $n_{10}$ -NaOH (1 Mol.) war:

$$[\alpha]_D^{20} = -0.71^{\circ} \times 200/4.2 \times d = -33.8^{\circ}/d \quad (c = \text{Säure}).$$

Beim Versuch, ein Semicarbazon zu erhalten, dampfte man mit 100% oder 50% Semicarbazid-Salz ein. Man gewann  $\frac{2}{3}$  Prismen und Tafeln mit 12.3%, bzw. 9.6% Wasser (15 mm, 95°) und 6.4 bzw. 6.2% N.

Verhalten gegen Salzsäure: 0.5 g Stoff (a) lösten sich in 5–10 ccm 12-n. HCl in der Kälte klar. Ohne Rücksicht auf bald erfolgende Abscheidung von Nadeln und Prismen erhitzte man 15 Min. auf 60°. Schwefelsäure war nicht abgespalten. Man goß die eiskalte Lösung auf die Tonplatte oder das Glasfilter und wusch mit 5-n. HCl nach: 0.45 g.

Das Salz verlor bei 15 mm von 15–85° wenig (4%), bis 105° 15.4%, wovon viel HCl war; ein anderes Präparat bis 105° 16.4%, bis 125° 16.7% und enthielt dann nur noch Spuren von HCl.

Für  $3\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$  sind 17.4, für HCl 7% berechnet.

$$\begin{array}{l} \text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2\text{S} \text{ (430)}. \quad \text{Ber. C } 58.60, \quad \text{H } 5.12, \quad \text{N } 6.51. \\ \text{Gef. } ,, \text{ } 57.8, \text{ } 57.9, \quad ,, \text{ } 5.35, \text{ } 5.26, \quad ,, \text{ } 6.21. \end{array}$$

Die HCl-Säure ließ sich auch durch kaltes Wasser entfernen: mit 100 Tln. schien nur ganz vorübergehend Lösung zu erfolgen. Aus 0.5 g gewann man 0.42 g Krystalle und ein Filtrat, das etwa 1 Mol. HCl enthielt. Man löste aus 100 Tln. Wasser von 100° zu Prismen und flachen, glänzenden Nadeln um. In ähnlicher Weise schied sich die bei 125° zerlegte Probe des Salzes ab.

Verlust 95°–125°, 15 mm: 10.1, 10.2, 10.9%.

$$\begin{array}{l} \text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2\text{S} \text{ (430)}. \quad \text{Ber. C } 58.6, \quad \text{H } 5.1. \\ \text{Gef. } ,, \text{ } 58.15, \text{ } 58.7, \quad ,, \text{ } 5.4, \text{ } 5.3. \end{array}$$

In 1 Mol.  $n_{10}$ -NaOH drehte das Präparat wie Stoff (a):  $[\alpha]_D^{20} = -33.2^{\circ}/d$  I),  $-34^{\circ}/d$  II).

Aus > 20-proz.  $\text{HClO}_4$  kam es in 3-kantigen Säulen und 6-seitigen, in der Mitte verdickten Tafeln, die frei von  $\text{HClO}_4$  waren, aus  $n$ - $\text{HClO}_4$  fielen wieder Nadeln. Semicarbazidsalz reagierte nicht. Man isolierte Nadeln mit  $\alpha = -34^{\circ}/d$  (in 1 Mol. Lauge). Die Hydrierung und die Nitrierung gaben die gleichen Produkte wie bei Stoff (a).

Hydrierung: 0.25 g Stoff (a) nahmen in 125 ccm Wasser mit 36 + 50 mg Platinoyd bei 50–60° 12 + 3 ccm Wasserstoff auf. Zuerst fielen beim Abkühlen noch Nadeln, später nicht mehr. Man dampfte im Vakuum-Kolben ein und krystallisierte das in Wasser sehr schwer lösliche Produkt aus 120 Tln. heißem zu derben, glänzenden Rhomboedern um: 0.18 g.

Verlust 105°, 15 mm: 7.7%; ber. für  $2\text{H}_2\text{O}$  7.7%.

$$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2\text{S} \text{ (432)}. \quad \text{Ber. C } 58.32, \text{ H } 5.56. \quad \text{Gef. C } 58.25, \text{ H } 5.76.$$

$$[\alpha]_D^{20} = 0.16^{\circ} \times 200/2.0 \times d = +16^{\circ}/d \quad (\text{in } 2 \text{ Mol. } n_{10}\text{-NaOH}).$$

Für das Strychnin-sulfonsäure-hydrat IV ist  $+18.3^{\circ}$  angegeben<sup>5)</sup>. Es krystallisiert gleichfalls in Rhomboedern, verliert 7.6% Krystallwasser und schmilzt nach Bräunung von 260° an bei 275°: Ebenso verhielt sich die reduzierte Säure und ein Gemisch beider Präparate. Der Stoff gibt kein HCl- oder  $\text{HClO}_4$ -Salz.

<sup>5)</sup> B. 45, 3690 [1912].

Nitrierung der Säure  $C_{21}H_{24}O_6N_2S$ : 0.05 g lösten sich leicht in 1 ccm 5-n.  $HNO_3$ . Man filtrierte und erhitzte 10 Min. auf  $100^{\circ}$ . Bald kamen gelbe, quadratische Blättchen, die man bei  $0^{\circ}$  absaugte: 3 cg. Man kann sie durch Aufnahmen in  $n$ - $KHCO_3$  und Zufügen zu heißer  $n$ - $HNO_3$  umlösen. Alkohol. Kalilauge färbt sie violett.

Verlust  $115^{\circ}$ , 15 mm: 2, 2 %.

$C_{21}H_{24}O_{11}N_4S$  (540). Ber. C 46.67, H 4.44.  
Gef. „ 47.03, 47.10, „ 4.78 (M), 4.69 (M).

Nitrierung von Stoff (a): 0.2 g hielt man mit 4 ccm 5-n.  $HNO_3$  10 Min. auf  $100^{\circ}$ . Die Lösung wurde dabei gelb und schied ohne Gasentwicklung gelbe, weißförmige Prismen ab: 0.15 g. Man löste sie wie zuvor um. Mit alkohol. Lauge wurden sie violett.

Verlust bei 15 mm,  $95-115^{\circ}$ : 5.8, 4.8 %.

$C_{21}H_{22}O_{11}N_4S$  (538). Ber. C 46.84, H 4.10, N 10.40.  
Gef. „ 46.43, „ 4.41, „ 10.42.

#### 245. Alexander Müller und L. v. Vargha: Untersuchungen an partiell acylierten Zucker-Alkoholen, III. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über die Toluol-sulfonierungs-Produkte des 1.6-Dibenzoyl-mannits.

[Aus d. 2. Abteil. d. Ungar. Biolog. Forschungs-Instituts, Tihany.]  
(Eingegangen am 12. Juli 1933.)

Die Annahme der 1.6-Stellung der Säuregruppen in dem Dibenzoyl-mannit von Einhorn und Hollandt<sup>2)</sup> wurde in der II. Mitteilung u. a. dadurch unterstützt, daß in der toluol-sulfo nierten Verbindung die Toluol-sulforeste nicht gegen Jod austauschbar sind. Es wurde mit überschüssigem Säurechlorid ein Produkt erhalten, das erheblich höheren Schwefelgehalt aufwies, als von Ohle und Mitarbeitern<sup>3)</sup> angegeben ist, und für welches, auf Grund zahlreicher Analysen, die Formel eines Tri-*p*-toluolsulfonyl-1.6-dibenzoyl-*d*-mannits (I) vorgeschlagen wurde<sup>1)</sup>. Die Acylierungsversuche, wie auch das Verhalten gegen Jodnatrium in Aceton-Lösung, wo sich ein Produkt abtrennen ließ, das ein toluol-sulfo niertes Dibenzoyl-anhydro-mannit sein könnte, ließen immerhin erkennen, daß diese Annahme nicht vollkommen gesichert ist, schon deshalb, weil es unerklärlich blieb, warum die Toluol-sulfonierung bei Aufnahme von nur drei Säureresten stehen bleiben soll.

Die nun weitergeführten Versuche zeigten, daß das genannte Produkt, trotz mehrfachen UmlöSENS und anscheinender Reinheit, ein Gemisch zweier Substanzen ist, die sich durch geeignete fraktionierte Krystallisation trennen lassen. Sie besitzen keine freien Hydroxyle, stellen also die Endprodukte der Toluol-sulfonierung dar. Das Hauptprodukt ist Tetra-*p*-toluolsulfonyl-1.6-dibenzoyl-*d*-mannit (II). Als Nebenprodukt wurde ein Di-*p*-toluolsulfonyl-anhydro-*d*-mannit (III) gefaßt, der

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: B. **65**, 1055 [1932].

<sup>2)</sup> A. Einhorn, F. Hollandt, A. **301**, 95 [1898]; P. Brigl, H. Grüner, B. **65**, 641 [1932], **66**, 931 [1933]; F. Micheel, A. **496**, 77 [1932].

<sup>3)</sup> H. Ohle, H. Erlbach, H. Hepp, G. Toussaint, B. **62**, 2982 [1929].