

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° . Bald kamen gelbe, quadratische Blättchen, die man bei 0° 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° , 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° . 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.¹⁾: 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 Hollandt²⁾ wurde in der II. Mitteilung u. a. dadurch unterstützt, daß in der toluol-sulfoinierten 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 Mitarbeitern³⁾ angegeben ist, und für welches, auf Grund zahlreicher Analysen, die Formel eines Tri-*p*-toluolsulfonyl-1.6-dibenzoyl-*d*-mannits (I) vorgeschlagen wurde¹⁾. Die Acylierungsversuche, wie auch das Verhalten gegen Jodnatrium in Aceton-Lösung, wo sich ein Produkt abtrennen ließ, das ein toluol-sulfoiniertes 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 Umlörens 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

¹⁾ II. Mitteil.: B. **65**, 1055 [1932].

²⁾ 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].

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

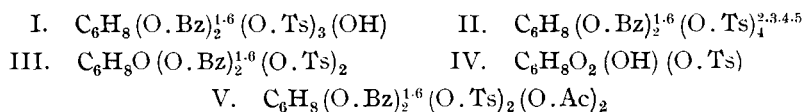
identisch ist mit der Substanz, welche nach der Einwirkung von Jodnatrium auf das Toluol-sulfonierungs-Produkt isoliert wurde. Dieser überraschende Befund läßt sich vielleicht mit der bereits bekannten Neigung des Mannits zur Wasser-Abspaltung⁴⁾ in Zusammenhang bringen. Das Verhältnis der beiden Substanzen ist unter gleichen Versuchs-Bedingungen ziemlich konstant, und die Löslichkeits-Verhältnisse unterscheiden sich nur wenig. Wenn also das Gemisch nicht fraktioniert krystallisiert wird, so täuscht es in der Zusammensetzung einen Tritoluolsulfonyl-dibenzoyl-mannit vor.

Die Gewinnung des Anhydro-mannit-Derivats durch Krystallisation erwies sich als ziemlich verlustreich, und man kann daher die Jodnatrium-Behandlung mit Vorteil anwenden, wobei die Tetratoluolsulfonyl-Verbindung vollständig zerstört wird und der Anhydro-mannit unangegriffen bleibt.

Diese Substanz scheint keine Doppelbindung zu enthalten, und ihre verhältnismäßige Beständigkeit spricht dafür, daß die Wasser-Abspaltung zwischen zwei entfernteren Hydroxylen erfolgt. Verseifungsversuche mit methanolischem Ammoniak führten einstweilen zu keinen krystallisierten Verbindungen. Bei Verwendung von 2 Mol. Alkali entsteht aber eine Substanz, deren Zusammensetzung einem Mono-*p*-toluolsulfonyl-dianhydro-*d*-mannit (IV) entspricht. Diese leichte Abspaltung einer Toluolsulfo-Gruppe unter dem Einfluß von Alkali, unter Bildung eines neuen Anhydro-Ringes, erinnert an die Entstehung des α -4-Anhydro- β -methyl-glucosids aus 2,3,6-Triacetyl-4-toluolsulfonyl- β -methyl-glucosid⁵⁾ und der 3,6-Anhydrozucker aus den entsprechenden acetylierten 6-Toluolsulfoverbindungen⁶⁾. Das neue Produkt scheint ebenfalls keine Doppelbindung zu tragen.

Es soll hier noch Erwähnung finden, daß II unter den gleichen Bedingungen unverändert bleibt. Steigerung der Alkali-Konzentration führt zu vollständiger Verseifung. Die Substanz läßt sich durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid und wasser-freiem Natriumacetat in einen 1,6-Dibenzoyl-diacetyl-di-*p*-toluolsulfonyl-*d*-mannit (V) umestern. Hier reagieren wahrscheinlich jene Hydroxyle, welche bei III an der Wasser-Abspaltung teilnehmen.

Diese Ergebnisse werden hier zur Berichtigung der früheren Angaben mitgeteilt. Versuche zur Aufklärung der Struktur der neuen Produkte sind im Gange.



Beschreibung der Versuche.

20 g 1,6-Dibenzoyl-mannit wurden in der beschriebenen Weise toluol-sulfoniert¹⁾. Das erhaltene Rohprodukt (18 g) wurde in 80 ccm heißem Essigester gelöst und mit 40 ccm ebenfalls heißem Alkohol versetzt.

⁴⁾ A. Fauconnier, Compt. rend. Acad. Sciences **100**, 914 [1885]; A. Windaus, A. Tomich, Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen **1917**, 462; C. **1918**, II 109; P. van Romburgh, J. H. N. van der Burg, Versl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Wis. en natuurkd. Afd. **31**, 426 [1923]; J. C. Irvine, H. S. Gilchrist, Journ. chem. Soc. London **1924**, 10.

⁵⁾ B. Helferich, A. Müller, B. **63**, 2142 [1930].

⁶⁾ vergl. H. Ohle, Die Chemie der Monosaccharide und der Glykolyse [München, 1931], S. 93—99; ferner H. Ohle, H. Thiel, B. **66**, 525 [1933].

Es schieden sich bald dicke Nadeln von 1.6-Dibenzoyl-2.3.4.5-tetratoluolsulfonyl-*d*-mannit aus, die nach dem Erkalten der Flüssigkeit, sobald die viel feineren Nadelchen des zweiten Produktes erschienen, schnell abgesaugt und mit heißem Alkohol nachgewaschen wurden. Nach dem Umlösen aus Essigester war die Substanz analysenrein. Ausbeute etwa 10 g. Schmp. 159°; $[\alpha]_D^{18} + 42.02^0$ (Chloroform, $c = 3.117$). Die Verbindung ist löslich in Chloroform, Benzol, mäßiger in Essigester, sehr schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Benzin und Wasser.

4.685 mg Sbst.: 9.863 mg CO₂, 2.020 mg H₂O. — 2.856 mg Sbst.: 2.589 mg BaSO₄.
C₄₈H₄₆O₁₆S₄ (1006.65). Ber. C 57.21, H 4.61, S 12.73. Gef. C 57.42, H 4.83, S 12.45.

Das Filtrat von dieser Substanz wurde mit 100 ccm Alkohol versetzt und beim Stehen im Eisschrank krystallisierte der 1.6-Dibenzoyl-*x.x*-di-*p*-toluolsulfonyl-*x.x*-anhydro-*d*-mannit in langen, dünnen Nadeln aus, die aus Essigester-Alkohol noch 2-mal umgelöst wurden. Ausbeute 3–4 g. Schmp. 142°. Die Substanz ist in den angegebenen Mitteln etwas leichter löslich als die vorangehende Verbindung. $[\alpha]_D^{18} + 56.1^0$ (Chloroform, $c = 3.104$).

3.826 mg Sbst.: 8.440 mg CO₂, 1.725 mg H₂O. — 12.170 mg Sbst.: 8.470 mg BaSO₄.
C₃₄H₃₂O₁₁S₂ (680.38). Ber. C 59.96, H 4.74, S 9.42. Gef. C 60.17, H 5.04, S 9.55.

Die Gewinnung dieser Substanz durch Behandlung des rohen Toluol-sulfonierungs-Gemisches mit Jodnatrium in Aceton ist in der II. Mitteilung beschrieben; vergl. die Analysen.

x-Monotoluolsulfonyl-dianhydro-*d*-mannit.

4 g 1.6-Dibenzoyl-*x.x*-ditoluolsulfonyl-*x.x*-anhydro-mannit wurden in 240 ccm heißem Alkohol gelöst, mit 6 ccm 2-*n*. Natronlauge (2 Mol.) 10 Min. rückfließend gekocht und dann unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wurde mit Äther und Wasser aufgenommen, die Äther-Schicht getrocknet und eingengt. Der zurückgebliebene Sirup krystallisierte aus heißem Benzol nach allmählicher Zugabe von Petroläther. Ausbeute 1 g. Schmp. 98–99°. Die Verbindung ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Petroläther und Wasser.

5.008, 4.960 mg Sbst.: 9.550, 9.460 mg CO₂, 2.420, 2.360 mg H₂O. — 10.775, 11.615 mg Sbst.: 8.290, 8.940 mg BaSO₄.

C₁₃H₁₆O₆S (300.20). Ber. C 51.97, H 5.37, S 10.68.
Gef. „ 51.98, 52.04, „ 5.40, 5.32, „ 10.57, 10.56.

$[\alpha]_D^{20} = (-1.72^0 \times 1.5126) : (1 \times 0.0302 \times 1.507) = -57.17^0$ (Chloroform).

1.6-Dibenzoyl-2.3.4.5-tetratoluolsulfonyl-mannit bleibt unter gleichen Versuchs-Bedingungen selbst nach 5-stdg. Kochen unverändert.

1.6-Dibenzoyl-*x.x*-diacetyl-*x.x*-di-*p*-toluolsulfonyl-*d*-mannit.

4 g 1.6-Dibenzoyl-2.3.4.5-tetratoluolsulfonyl-mannit wurden mit 20 ccm Essigsäure-anhydrid und 4 g wasser-freiem Natrium-acetat 5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht (Ausscheidung von *p*-toluol-sulfonsaurem Natrium); dann wurde in Eiswasser gegossen und das ausgefallene Öl mit Chloroform aufgenommen. Die Chloroform-Lösung wurde mit Wasser und Natriumbicarbonat gewaschen, getrocknet und eingedampft.

Der Rückstand krystallisierte (Tierkohle) aus heißem Alkohol. Farblose Plättchen vom Schmp. 108–109⁰. Ausbeute 1.5 g.

3.616 mg Sbst.: 7.765 mg CO₂, 1.612 mg H₂O. — 2.138 mg Sbst.: 1.270 mg BaSO₄.
C₃₈H₃₈O₁₄S₂ (782.4). Ber. C 58.28, H 4.89, S 8.19. Gef. C 58.57, H 4.99, S 8.16.

$[\alpha]_D^{20} = (+3.060 \times 1.5106) : (1 \times 0.0410 \times 1.5175) = +74.3^0$ (Chloroform).

Der 1.6-Dibenzoyl-ditoluolsulfonyl-anhydro-mannit blieb unter den gleichen Versuchs-Bedingungen unangegriffen. Das Tetratoluolsulfoprodukt wurde ebenfalls nicht verändert, wenn die Behandlung nur bei Wasserbad-Temperatur erfolgte.

246. E. Gottesmann: Über ein neues Kondensationsmittel zur Darstellung von Benzo- γ -pyronen und ihren Derivaten, sowie über die Wirkungsweise der Sulfo-essigsäure bei Acetylierungen.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 13. Juli 1933.)

Die Kondensationen: Aryl-salicylsäuren \rightarrow Dibenzo- γ -pyrone, β -Aryloxy-acrylsäuren \rightarrow Benzo- γ -pyrone, β -Aryloxy-propionsäuren \rightarrow Benzo- γ -pyranone wurden bisher mit den verschiedensten wasserentziehenden Mitteln durchgeführt, so mit P₂O₅¹⁾, PCl₅²⁾, PCl₅ + AlCl₃³⁾, H₂SO₄⁴⁾, ZnCl₂⁵⁾ usw. In der vorliegenden Untersuchung wird ein neues Kondensationsmittel beschrieben, das alle oben erwähnten Reaktionen bewerkstelligt, und dessen Anwendung in jeder Hinsicht vorteilhafter ist als das Arbeiten nach den bisher gebräuchlichen Verfahren. Der Ausgangspunkt für diese Arbeit war die vor etwa zwei Jahren gemachte Entdeckung von H. Liebermann⁶⁾, der bei den Kondensationen von *p*-Diaryloxy-dioxy-terephthalsäuren mittels Benzoylchlorids Schwefelsäure als Katalysator erfolgreich angewendet hatte. Ich bin von dieser Entdeckung ausgegangen und habe als das geeignetste Mittel zur Ausführung aller oben erwähnten Reaktionen ein Gemisch festgestellt, das aus Acetylchlorid + $\frac{1}{40}$ seines Gewichtes an konz. Schwefelsäure besteht.

Statt H₂SO₄ kann man als ein mindestens gleichwertiges Mittel Überchlorsäure dem Acetylchlorid zusetzen⁷⁾. An Stelle von Acetylchlorid lassen sich auch andere organische Säurehalogenide bzw. -anhydride anwenden. Es wurden einige Versuche mit Substanzen wie Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid und Benzoylchlorid angestellt, die sowohl in Gegenwart von H₂SO₄ als auch von HClO₄ als äußerst wirksame Kondensationsmittel erkannt wurden. Das Acetylchlorid ist ihnen nur seines niedrigen Siedepunktes wegen vorzuziehen.

Das neue Mittel liefert sehr gute Ergebnisse auch in den Fällen, in denen die meisten anderen wasser-bspaltenden Mittel wegen der geringen Widerstandsfähigkeit der zu kondensierenden Substanzen nicht angewendet werden können. Man erhält nach der neuen Arbeitsweise sehr reine Endprodukte in fast immer quantitativer Ausbeute. Ein weiterer wichtiger

¹⁾ Tschitschibabin, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **43**, 1185 [1911].

²⁾ Ruhemann, B. **46**, 3384 [1913]. ³⁾ Ullmann, B. **38**, 2111 [1905].

⁴⁾ Graebe, B. **21**, 501 [1888]. ⁵⁾ Pfeiffer, Oberlin, B. **57**, 208 [1924].

⁶⁾ Noch nicht veröffentlicht.

⁷⁾ vergl. Smith, Orton, Journ. chem. Soc. London **95**, 1060 [1909].