

**275. L. v. Vargha: Über die Konstitution des Monobenzal-*d*-sorbits, II. Mitteil.<sup>1)</sup>: *p*-Toluolsulfonyl- und Anhydro-Derivate des *d*-Sorbits.**

[Aus d. I. Chem. Institut d. Kgl. Franz-Josef-Universität, Szeged.]

(Eingegangen am 19. Juni 1935.)

Die Annahme der 1.3-Stellung des Benzal-Radikals im Monobenzal-*d*-sorbit von J. Meunier<sup>2)</sup> wurde in der I. Mitteilung unter der Voraussetzung befürwortet, daß die eine primäre Hydroxyl-Gruppe des *d*-Sorbits — infolge ihrer größeren Reaktionsfähigkeit in Vergleich mit sekundären Hydroxylen — an der Bindung des Benzal-Restes teilnimmt. Diese Voraussetzung schien uns nach den neueren Erfahrungen über den Verlauf von Acylierungs-Versuchen an Zuckern und Zucker-alkoholen berechtigt. Unsere in der I. Mitteilung beschriebenen Versuche — u. a. besonders die Oxydation des Monobenzal-sorbits mit Bleitetraacetat nach Criegee, welche zur ausgiebigen Synthese der *l*-Xylose geführt hat — standen in guter Übereinstimmung mit der Annahme von Formel I für den Monobenzal-*d*-sorbit. In Fortsetzung unserer Untersuchungen beabsichtigten wir die Herstellung von 6-Acyl-Derivaten, deren glatte Bildung nach Formel I durch Acylierung mit 1 Mol. Säure-chlorid zu erwarten war. Solche in 6-Stellung acylierten Derivate des Monobenzal-*d*-sorbits hätten zur Synthese der *l*-Threose und gut definierter Anhydro-sorbit-Derivate dienen sollen.

Die ausgeführten Acylierungen mit 1 Mol. Benzoylchlorid bzw. *p*-Tosylchlorid<sup>3)</sup> in Pyridin-Lösung haben jedoch unsere Erwartungen nicht bestätigt, die Umsetzungen mit 1 Mol. Säure-chlorid führten immer zu Gemischen von mindestens drei Substanzen. Dagegen verlief die Reaktion bei Anwendung von 2 Mol. Säure-chlorid unter Bildung von Dibenzoyl- bzw. Di-*p*-tosyl-monobenzal-sorbit recht einheitlich. Diese neuen experimentellen Befunde, welche mit Formel I schwer zu erklären waren, veranlaßten uns, unsere Vorstellungen über die Konstitution des Monobenzal-sorbits nachzuprüfen. Aus dem Grunde wurde zuerst der erwähnte Dibenzoyl-monobenzal-sorbit untersucht. Die Benzal-Gruppe konnte durch Hydrolyse mit Essigsäure ohne Abspaltung der Benzoyl-Radikale entfernt werden. Der in guter Ausbeute isolierte Dibenzoyl-sorbit erwies sich mit der von A. Müller durch direkte Benzoylierung des *d*-Sorbits erhaltenen und aus guten Gründen als 1.6-Dibenzoyl-*d*-sorbit<sup>4)</sup> bezeichneten Substanz als identisch. Es folgt also, daß der Monobenzal-sorbit, im Gegensatz zu unserer bisherigen Annahme, 2 unbesetzte primäre Hydroxyle enthalten muß, falls während der Säure-Hydrolyse des Dibenzoyl-monobenzal-sorbits keine Acylwanderung stattgefunden hat. Die Möglichkeit einer Acylwanderung konnte nun experimentell sicher ausgeschaltet werden. Der 1.6-Dibenzoyl-sorbit und der aus dem Monobenzal-sorbit dargestellte Dibenzoyl-monobenzal-sorbit (III; Ac = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO—) lieferten nämlich mit Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid den gleichen 1.6-Dibenzoyl-dibenzal-sorbit (IV). Mit diesem Befund stehen die Ergebnisse

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: B. 68, 18 [1935].<sup>2)</sup> J. Meunier, Compt. rend. Acad. Sciences 110, 577 [1890].<sup>3)</sup> vergl. den Vorschlag von K. Hess, A. 507, 48 [1933], für *p*-Toluol-sulfonyl die Abkürzung Tosyl zu gebrauchen.<sup>4)</sup> A. Müller, B. 65, 1055 [1932], 67, 830 [1934].

der Tritylierung des Monobenzal-sorbitis in bester Übereinstimmung. Der Monobenzal-sorbit reagiert nämlich bei milden Versuchs-Bedingungen mit 2 Mol. Tritylchlorid unter Bildung des 1.6-Ditryl-benzal-sorbitis (III; Ac =  $(C_6H_5)_3C-$ ). Auch diese Beobachtung spricht dafür, daß der Monobenzal-sorbit 2 freie primäre Hydroxyle besitzt. Einen weiteren Einblick in die Konstitution lieferte noch die Feststellung, daß weder der 1.6-Dibenzoyl-, noch der Di-*p*-tosyl-monobenzal-sorbit mit Bleitetraacetat oxydiert werden konnte. Es folgt also, daß die beiden Substanzen keine benachbarte Hydroxyl-Gruppen besitzen<sup>5)</sup> (III).

Aus diesen und in der I. Mitteilung beschriebenen experimentellen Tatsachen geht nun klar hervor, daß die Konstitution des Monobenzal-*d*-sorbitis nur durch Formel II dargestellt werden kann. Die Formel eines 2.3-Monobenzal-sorbitis, welche neben II rein spekulativ als möglich erscheint, kommt deshalb nicht in Frage, weil eine solche Verbindung kein Diaceton-Derivat bilden könnte und ihr 1.6-Diacyl-Derivat mit Bleitetraacetat unter Verbrauch von 1 Mol. Sauerstoff oxydiert werden müßte. Die 2.4-Lage des Benzal-Restes erklärt zwanglos die leichte Bildung von 1.6-Diacyl-Derivaten, die Oxydation mit Bleitetraacetat zu Benzal-*l*-xylose<sup>1)</sup> (VI), weiterhin auch die Bildung des Diaceton-Derivates<sup>1)</sup> (V). Die in der I. Mitteilung beschriebenen Substanzen sind dementsprechend umzubenennen (Tabelle 1). Es scheint also, daß die bei partieller Acylierung von mehrwertigen Alkoholen beobachtete Regelmäßigkeit, daß zuerst die primären Hydroxyle in Reaktion treten, sich auf die Bildung von cyclischen Acetalen nicht übertragen läßt. Es dürften hier die individuellen sterischen Verhältnisse der beiden reagierenden Komponenten ausschlaggebend sein.

Tabelle 1.

Die in der I. Mitteil. angenommene Konstitution:	Die richtige Konstitution:
1.3-Monobenzal- <i>d</i> -sorbit	2.4-Monobenzal- <i>d</i> -sorbit (II)
1.3-Monobenzal-2.4.5.6-tetraacetyl- <i>d</i> -sorbit <sup>6)</sup>	2.4-Monobenzal-1.3.5.6-tetraacetyl- <i>d</i> -sorbit
1.3-Monobenzal-5.6-monoaceton- <i>d</i> -sorbit <sup>7)</sup>	2.4-Monobenzal-5.6-monoaceton- <i>d</i> -sorbit
1.3-Monobenzal-2.4-dibenzoyl-5.6-monoaceton- <i>d</i> -sorbit <sup>6)</sup>	2.4-Monobenzal-1.3-dibenzoyl-5.6-monoaceton- <i>d</i> -sorbit
1.3-Monobenzal-2.4,5,6-diaceton- <i>d</i> -sorbit	2.4-Monobenzal-1.3,5,6-diaceton- <i>d</i> -sorbit (V)
3.5-Monobenzal- <i>l</i> -xylo-furanose	2.4-Monobenzal- <i>l</i> -xylo-pyranose (VI)
3.5-Monobenzal- <i>l</i> -xylose-Phenyl-hydrazon	2.4-Monobenzal- <i>l</i> -xylose-Phenyl-hydrazon
1.2-Diacetyl-3.5-monobenzal- <i>l</i> -xylo-furanose	1.3-Diacetyl-2.4-monobenzal- <i>l</i> -xylo-pyranose

Es wurde bereits erwähnt, daß die Veresterung des Monobenzal-sorbitis mit 2 Mol. *p*-Tosylchlorid zur Bildung eines Ditosyl-Derivates führt, welches aus Analogie-Gründen als 1.6-Di-*p*-tosyl-2.4-monobenzal-

<sup>5)</sup> R. Criegee, L. Kraft, B. Rank, A. 507, 159 [1933].

<sup>6)</sup> L. v. Vargha, Magyar Chemiai Folyóirat 40, 151 [1934].

<sup>7)</sup> Die Konstitution dieser Verbindung konnte nicht sicher entschieden werden, sie könnte auch 2.4-Monobenzal-1.3-monoaceton-*d*-sorbit sein. Sie reagiert mit 1 Mol. Tritylchlorid unter Bildung eines öligen Produktes, welches bisher nicht krystallin gewonnen werden konnte.

*d*-sorbit (III, Ac = CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SO<sub>2</sub>—) bezeichnet werden muß. Die beiden *p*-Tosyl-Gruppen lassen sich zwar mit alkohol. Natronlauge leicht entfernen, doch verläuft die Reaktion uneinheitlich. Es entstehen wahrscheinlich verschiedene Anhydro-Produkte, von denen der Äthyläther eines 2.4-Benzal-*x, x'*-anhydro-hexits in geringer Ausbeute isoliert werden konnte. Die Bildung dieses Äthyläthers deutet darauf hin, daß die Verseifung des 1.6-Di-*p*-tosyl-2.4-monobenzal-sorbits mit alkohol. Natronlauge über ein Äthylenoxyd-Zwischenprodukt verläuft, welches dann durch Addition von Äthylalkohol unter Öffnung des Anhydro-Ringes in den Äthyläther des 2.4-Benzal-anhydro-hexits übergeht. H. Ohle und L. v. Vargha<sup>8)</sup> konnten vor einigen Jahren zuerst zeigen, daß die milde Verseifungsmethode von G. Zemplén<sup>9)</sup> zur Herstellung von Äthylenoxyd-Derivaten aus *p*-Tosylestern besonders geeignet ist. Auch von anderer Seite gelang die Gewinnung von Anhydro-zucker-Derivaten mit Hilfe der gleichen Methode<sup>10) 11)</sup>. Die Anwendung der Zemplénschen Verseifungsmethode auf den 1.6-Di-*p*-tosyl-2.4-monobenzal-sorbit zeigte uns, daß eine der beiden *p*-Tosyl-Gruppen leicht abgespalten wird, während die andere der Einwirkung widersteht. Es bildet sich in guter Ausbeute der 1-*p*-Tosyl-2.4-monobenzal-5.6-anhydro-sorbit (VII), dessen Konstitution auf Grund seiner Synthese und wegen der leichten Aufspaltbarkeit des Anhydro-Ringes als gesichert gelten kann. Die Substanz addiert nämlich schon bei 15—20° 1 Mol. Natriummethylat. Da der isolierte Methyläther keine freie primäre Hydroxyl-Gruppe besitzt (Tritylierungs-Versuche verliefen negativ!), ist anzunehmen, daß die Öffnung des Äthylenoxyd-Ringes im Sinne von Formel VIII ohne Waldensche Umkehrung an Kohlenstoffatom 5 erfolgt. Die Substanz soll also als 1-*p*-Tosyl-2.4-monobenzal-6-methyl-*d*-sorbit (IX) bezeichnet werden.

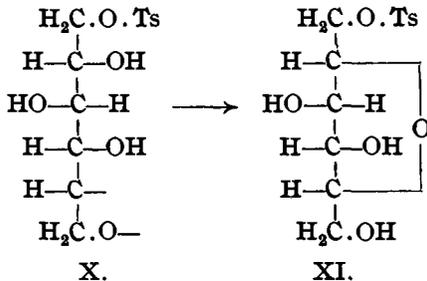
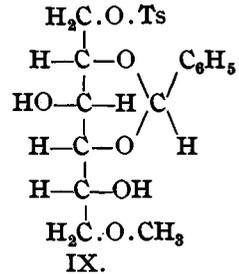
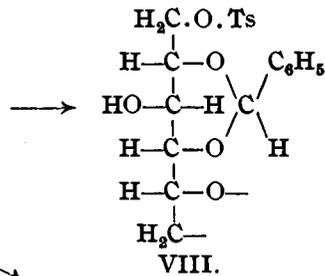
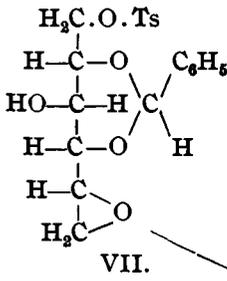
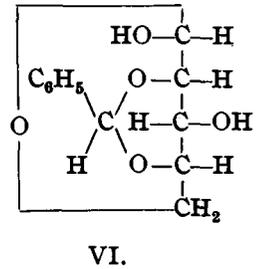
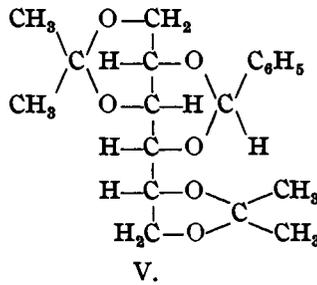
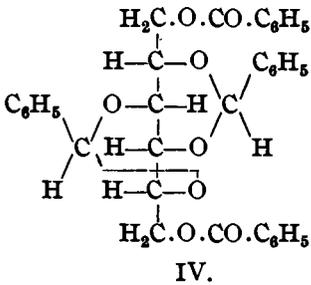
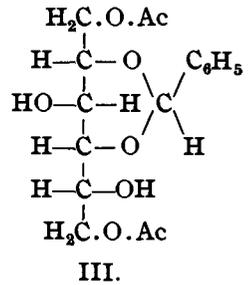
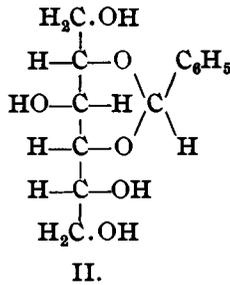
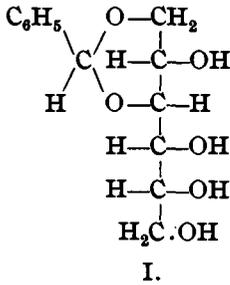
Die saure Hydrolyse führt unter Abspaltung des Benzal-Restes unerwarteterweise zu einem 1-*p*-Tosyl-anhydro-hexit, welcher aber ein anderes Ringsystem haben muß als das Ausgangsmaterial. Der neue Anhydro-Ring ist charakterisiert durch seine viel größere Beständigkeit, er ließ sich nicht einmal durch Kochen mit verd. Schwefelsäure aufspalten. Über die Konstitution dieses Körpers lieferten die Tritylierung und die Oxydation mit Bleitetraacetat Anhaltspunkte. Die Substanz reagiert nämlich mit 1 Mol. Tritylchlorid, sie enthält also eine primäre Hydroxyl-Gruppe und verbraucht bei der Oxydation 1 Mol. Bleitetraacetat. Der verhältnismäßig langsame Verlauf dieser Oxydation (etwa 9 Stdn. bei 18—19°) spricht dafür, daß die Substanz zwei benachbarte Hydroxyle in *trans*-Stellung besitzt<sup>5)</sup>. Es ist also anzunehmen, daß bei der Säure-Hydrolyse der Äthylenoxyd-Ring teilweise zwischen Kohlenstoffatom 5 und dem Sauerstoffatom aufbricht (Formel X). Die Stabilisierung erfolgt dann unter Ausbildung eines 2.5-Anhydro-Ringes (die Annahme des 2.5-Anhydro-Ringes steht in Einklang mit den obigen Versuchs-Ergebnissen) durch Verschiebung eines Wasserstoffatoms vom Sauerstoffatom 2 nach 6. Weil in diesem Falle die Möglichkeit einer Waldenschen Umkehrung am Kohlenstoffatom 5 besteht, wollen wir die Substanz vorläufig als 1-*p*-Tosyl-2.5-anhydro-hexit (*-d*-sorbit oder *-l*-idit) bezeichnen (Formel XI).

<sup>8)</sup> H. Ohle, L. v. Vargha, B. **62**, 2435 [1929]. <sup>9)</sup> G. Zemplén, B. **59**, 1254 [1926].

<sup>10)</sup> B. Helferich, A. Müller, B. **63**, 2142 [1930]; A. Müller, B. **67**, 421 [1934].

<sup>11)</sup> P. A. Levene, A. L. Raymond, Journ. biol. Chem. **102**, 321 [1933].

Zum Schluß möchte ich noch auf die praktischen Vorteile der Zemplén'schen Verseifungsmethode zur Herstellung von Anhydro-Verbindungen aus *p*-Tosyl-estern hinweisen. Die Abspaltung von *p*-Tosyl-Gruppen unter Bildung von Äthylenoxyd-Derivaten scheint immer glatt vor sich zu gehen,



Ts = *p*-CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>2</sub>-.

wenn in benachbarter Stelle eine freie Hydroxyl-Gruppe vorliegt<sup>12)</sup> (z. B. 6-*p*-Tosyl-monoaceton-glucose<sup>8)</sup>, Triacetyl-4-*p*-tosyl- $\beta$ -methyl-glucosid<sup>10)</sup>, 1,6-Di-*p*-tosyl-2,4-monobenzal-*d*-sorbit) oder die sterischen Verhältnisse zur Entstehung von anderen Ringsystemen günstig sind (z. B. 5,6-Di-*p*-tosyl-monoaceton-glucose<sup>8)</sup>, 5-*p*-Tosyl-monoaceton-*d*-xylose<sup>11)</sup>). Demgegenüber werden solche *p*-Tosyl-ester, welche keine freie Hydroxyl-Gruppe enthalten, oder in denen die räumlichen Verhältnisse zur Ausbildung von Anhydro-Ringen ungünstig sind, nicht angegriffen (z. B. 3-*p*-Tosyl-diaceton-glucose<sup>8)</sup>, 6-*p*-Tosyl-isodiaceton-glucose<sup>8)</sup>, Tri-*p*-tosyl-monoaceton-glucose<sup>8)</sup>, 5-*p*-Tosyl-monoaceton-3,6-anhydro-glucose<sup>8)</sup>, 1,6-Di-*p*-tosyl-2,4-benzal-sorbit).

Die Untersuchung der *p*-Tosyl- und Anhydro-Derivate des *d*-Sorbits wird fortgesetzt.

Der „Rockefeller Foundation“ danke ich für die gewährte materielle Unterstützung verbindlichst.

### Beschreibung der Versuche.

1,6-Dibenzoyl-2,4-monobenzal-*d*-sorbit (III; Ac = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO—).

5,4 g 2,4-Monobenzal-*d*-sorbit werden in 20 ccm warmem Pyridin gelöst. Zur abgekühlten Lösung gibt man tropfenweise unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser 5,6 g (2 Mol.) Benzoylchlorid. Nach 2-stdg. Stehen bei 15—20° wird das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen und der krystallin gewordene Niederschlag abfiltriert. Die getrocknete Substanz krystallisiert man aus heißem Alkohol um. Farblose, äußerst feine Nadelchen. Schmp. 172°, Ausbeute 65% d. Th. Die Substanz wird von Bleitetraacetat in Benzol-Lösung nicht oxydiert.

$[\alpha]_D^{20} = -10.8^\circ$  (Pyridin,  $c = 2.50$ ).

4.375 mg Sbst.: 10.850 mg CO<sub>2</sub>, 2.170 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub> (478.2). Ber. C 67.63, H 5.48. Gef. C 67.63, H 5.55.

### 1,6-Dibenzoyl-*d*-sorbit.

2 g 1,6-Dibenzoyl-2,4-monobenzal-sorbit werden in 40 ccm 50-proz. Essigsäure suspendiert und am Rückfluß-Kühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die Substanz geht allmählich in Lösung. Nach 2 Stdn. wird das Erhitzen unterbrochen und die Lösung im Vakuum eingedampft. Nachdem man den Destillations-Rückstand durch mehrmaliges Eindampfen mit Wasser, hierauf mit Alkohol von der Essigsäure bzw. vom Wasser befreit hat, löst man den zurückgebliebenen Sirup in wenig warmem Aceton. Durch allmähliche Zugabe von Petroläther gewinnt man das Produkt in krystallisierter Form. Zur Reinigung wird es aus Aceton-Petroläther nochmals umgelöst. Ausbeute 1,2 g Schmp. 141°. Die Substanz zeigt sämtliche Eigenschaften des 1,6-Dibenzoyl-*d*-sorbits von A. Müller<sup>4)</sup>. Misch-Schmp. unverändert.

$[\alpha]_D^{20} = +1.54^\circ$  (Pyridin,  $c = 2.60$ ).

4.380 mg Sbst.: 9.865 mg CO<sub>2</sub>, 2.235 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub> (390.2). Ber. C 61.51, H 5.68. Gef. C 61.43, H 5.71.

<sup>12)</sup> Acetate und Benzoate verhalten sich in dieser Beziehung wie freie Hydroxyle, denn sie werden von alkalischen Mitteln leicht verseift.

1.6-Dibenzoyl-2.4, 3.5-dibenzal-*d*-sorbit (IV).

Ein Gemisch von 1 g 1.6-Dibenzoyl-sorbit, 1 g wasser-freiem Zinkchlorid und 4 ccm Benzaldehyd wird 5 Stdn. geschüttelt. Dann gibt man 10 ccm Wasser und so viel Alkohol hinzu, daß das Benzaldehyd sich löst. Die schwer lösliche, krystalline Substanz wird abfiltriert, getrocknet und aus heißem Benzol umgelöst. Sie ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser. Ausbeute fast quantitativ. Schmp. 208°. Dieselbe Substanz kann aus dem 1.6-Dibenzoyl-2.4-monobenzal-sorbit unter denselben Versuchs-Bedingungen mit der gleichen Ausbeute dargestellt werden.

$$[\alpha]_D^{20} = -1.9^\circ \text{ (Chloroform, } c = 2.64\text{)}.$$

4.990 mg Stbst.: 13.190 mg CO<sub>2</sub>, 2.475 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub> (566.24). Ber. C 72.05, H 5.34. Gef. C 72.09, H 5.55.

1.6-Ditrityl-2.4-monobenzal-3.5-diacetyl-*d*-sorbit.

1.35 g 2.4-Monobenzal-sorbit werden in 8 ccm heißem Pyridin gelöst und mit 2.8 g Tritylchlorid (2 Mol.) versetzt; die Lösung wird 2 Tage bei 15—20° aufbewahrt. Hierauf gießt man das Produkt in das 5-fache Volumen Eiswasser, läßt einige Stunden stehen und nimmt die ausgefallene ölige Masse in Chloroform auf. Die Chloroform-Lösung wird mit Wasser ausgeschüttelt, mit wasser-freiem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Weil der erhaltene sirupöse Rückstand schwer zu reinigen ist, wird er in 10 ccm Pyridin mit 2.5 ccm Essigsäure-anhydrid acetyliert. Die Isolierung des Acetats kann ebenso geschehen, wie die des Tritylierungsproduktes. Den erhaltenen dicken Sirup löst man in heißem Alkohol und filtriert. Beim Abkühlen fällt die Substanz amorph aus; sie wird abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Der 1.6-Ditrityl-2.4-benzal-3.5-diacetyl-*d*-sorbit stellt ein weißes, amorphes Pulver dar; er ist leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Mitteln, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Schmp. unscharf bei 112°.

$$[\alpha]_D^{20} = +21.3^\circ \text{ (Chloroform, } c = 2.59\text{)}.$$

4.710 mg Stbst.: 13.745 mg CO<sub>2</sub>, 2.480 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>66</sub>H<sub>60</sub>O<sub>8</sub> (838.4). Ber. C 79.20, H 6.01. Gef. C 79.59, H 5.90.

1.6-Di-*p*-tosyl-2.4-monobenzal-*d*-sorbit (III; Ac = CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SO<sub>2</sub>—).

27 g Monobenzal-sorbit werden in 100 ccm heißem Pyridin gelöst; die abgekühlte Lösung wird unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser im Laufe von 30 Min. mit 38 g (2 Mol.) *p*-Tosylchlorid versetzt. Nach 2-stdg. Stehen bei 15—20° gießt man das Reaktionsprodukt in das 5-fache Volumen Eiswasser. Die beim Stehen im Eisschrank krystallin gewordene Substanz wird abfiltriert, getrocknet und aus 900 ccm Alkohol umgelöst. Ausbeute an reinem Produkt 34 g = 60% d. Th. Der 1.6-Di-*p*-tosyl-2.4-benzal-*d*-sorbit ist ziemlich schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, am leichtesten in Pyridin. Schmp. 148°. Von Bleitetraacetat in Benzol-Lösung wird er nicht angegriffen.

$$[\alpha]_D^{20} = +17.8^\circ \text{ (Pyridin, } c = 2.25\text{)}.$$

4.715 mg Stbst.: 9.670 mg CO<sub>2</sub>, 2.175 mg H<sub>2</sub>O. — 5.564 mg Stbst.: 3.89 ccm *n*<sub>100</sub>-NaOH.  
C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub> (578.36). Ber. C 56.02, H 5.23, S 11.09. Gef. C 55.93, H 5.16, S 11.20.

2.4-Monobenzal-*x*, *x'*-anhydro-äthyl-hexit.

2.1 g 1.6-Di-*p*-tosyl-2.4-benzal-sorbit werden in 20 ccm Alkohol mit 5 ccm 2-*n*. Natronlauge 2 Stdn. rückfließend gekocht. Hierauf neutralisiert man die schwach braun gefärbte Lösung mit verd. Salzsäure und dampft im Vakuum ein. Der Rückstand wird 3-mal mit je 15 ccm Äther extrahiert, die Äther-Lösung eingedampft und der sirupöse Rückstand 3-mal mit je 10 ccm heißem Benzin ausgezogen. Aus der auf die Hälfte eingeeengten Benzin-Lösung krystallisiert die Substanz in farblosen Nadelchen aus. Zur Reinigung werden sie aus Benzin nochmals umgelöst. Ausbeute 0.3 g, Schmp. 75°. Die Substanz ist löslich in Wasser, Äther und Benzol, schwer löslich in Petroläther.

4.150 mg Sbst.: 9.760 mg CO<sub>2</sub>, 2.660 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (280.16). Ber. C 64.24, H 7.18. Gef. C 64.14, H 7.17.

1-*p*-Tosyl-2.4-monobenzal-5.6-anhydro-sorbit (VII).

23 g 1.6-Di-*p*-tosyl-2.4-monobenzal-sorbit werden in 100 ccm wasser-freiem Chloroform suspendiert; zur Suspension gibt man bei 18—20° rasch unter kräftigem Schütteln die Lösung von 1 g Natrium in 50 ccm absol. Methanol. Es scheidet sich bald eine gallert-artige Masse aus, welche nach 5—10 Min. durch Zugabe von 100 ccm eiskaltem Wasser unter intensivem Schütteln verflüssigt wird. Hierauf wird die Chloroform-Schicht im Scheidetrichter abgetrennt, mit wasser-freiem Natriumsulfat getrocknet und nach 2—3 Stdn. im Vakuum eingedampft. Den bereits krystallisierten Rückstand löst man aus heißem Benzol um. Ausbeute 80—85% d. Th. Die Substanz krystallisiert in feinen Nadelchen; sie ist gut löslich in den meisten gebräuchlichen Mitteln, merklich löslich auch in heißem Wasser, sehr schwer löslich in Benzin und Petroläther. Schmp. 137°.

$[\alpha]_D^{20} = +4.0^\circ$  (Pyridin,  $c = 2.240$ ).

3.677 mg Sbst.: 7.970 mg CO<sub>2</sub>, 1.825 mg H<sub>2</sub>O. — 5.522 mg Sbst.: 2.77 ccm  $n_{100}^{\text{NaOH}}$ .  
C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>S (406.23). Ber. C 59.11, H 5.46, S 7.90. Gef. C 59.12, H 5.55, S 8.05.

1-*p*-Tosyl-2.4-monobenzal-6-methyl-*d*-sorbit (IX).

Man löst 0.1 g Natrium in 10 ccm absol. Methanol; zur Lösung gibt man 1 g 1-*p*-Tosyl-2.4-benzal-5.6-anhydro-sorbit und läßt die Suspension 24 Stdn. bei 15—20° stehen. Hierauf rührt man das krystallin ausgeschiedene Produkt mit 2 ccm Wasser an und filtriert. Das getrocknete Rohprodukt wird aus Benzol umkrystallisiert. Farblose Nadelchen, leicht löslich in Pyridin, Aceton, schwerer in Chloroform, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. Schmp. 128°. Die Substanz reagiert mit Tritylchlorid-Pyridin nicht.

$[\alpha]_D^{20} = -1.2^\circ$  (Pyridin,  $c = 2.51$ ).

4.793 mg Sbst.: 10.135 mg CO<sub>2</sub>, 2.570 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>S (440.27). Ber. C 57.78, H 5.95. Gef. C 57.67, H 6.00.

1-*p*-Tosyl-2.5-anhydro-hexit (XI).

12 g 1-*p*-Tosyl-2.4-monobenzal-5.6-anhydro-*d*-sorbit werden in 120 ccm 50-proz. Essigsäure am Rückfluß-Kühler auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf werden das Lösungsmittel und der gebildete Benzaldehyd gleich im Vakuum abdestilliert, der Rückstand durch 4-maliges Eindampfen

mit wenig Wasser von der Essigsäure befreit und aus 25 ccm heißem Wasser umgelöst. Beim Abkühlen krystallisiert die Substanz in farblosen Blättchen aus. Sie werden aus Wasser mit Tierkohle nochmals umgelöst. Ausbeute 4 g = 42% d. Th. Die Mutterlauge, welche noch etwa die Hälfte des angewendeten Ausgangsmaterials enthält, wird im Vakuum eingedampft und scharf getrocknet. Man erhält einen stark hygroskopischen Sirup, aus dem bisher keine einheitliche Substanz isoliert werden konnte. Der 1-*p*-Tosyl-2,5-anhydro-hexit ist leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer löslich in Äther, Benzol und Benzin. Schmp. 146°. Die Substanz läßt sich aus dem 5,6-Anhydro-Derivat auch durch Erhitzen mit *n*-Schwefelsäure darstellen. Sie ist sehr beständig gegen Säuren, nach 2-stdg. Kochen in *n*-Schwefelsäure konnte man sie fast quantitativ unverändert zurückgewinnen. Bei der Oxydation mit Bleitetraacetat in Eisessig (bei 15—20°) verbraucht sie in etwa 9 Stdn. 1 Mol. Sauerstoff, dann hört die Oxydation auf. Die alkalische Abspaltung der *p*-Tosyl-Gruppe führte bisher zu keinem einheitlichen Produkt.

$$[\alpha]_D^{20} = +3.8^{\circ} \text{ (Pyridin, } c = 2.63 \text{)}.$$

4.445 mg Subst. : 8.015 mg CO<sub>2</sub>, 2.205 mg H<sub>2</sub>O. — 5.432 mg Subst. : 3.41 ccm *n*/<sub>100</sub>-NaOH. C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>S (318.2). Ber. C 49.02, H 5.70, S 10.07. Gef. C 49.18, H 5.55, S 10.10.

Tritylierung: 0.5 g 1-*p*-Tosyl-2,5-anhydro-hexit werden in 3 ccm Pyridin mit 0.4 g Tritylchlorid 48 Stdn. bei 15—20° aufbewahrt. Dann gießt man das Produkt in Wasser und nimmt das ausgefallene Öl in Chloroform auf. Die Chloroform-Lösung schüttelt man mit Wasser aus, trocknet mit Natriumsulfat und dampft im Vakuum ein. Man erhält einen zähen Sirup, der auch nach längerem Stehen nicht krystallisiert gewonnen werden konnte.

$$[\alpha]_D^{20} = +16.3^{\circ} \text{ (Pyridin, } c = 3.37 \text{)}.$$

## 276. Ernst Späth, Friedrich Kuffner und Norbert Platzer: Über die Spaltung des Peganins (Vasicins) in seine optisch aktiven Formen.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]  
(Eingegangen am 22. Juni 1935.)

Alkaloide kommen, falls sie asymmetrische C-Atome aufweisen, in der Regel nur in einer optisch aktiven Form in der Natur vor, doch sind auch Ausnahmen bekannt geworden. So tritt z. B. das Spartein in Spartium- und Lupinus-Arten<sup>1)</sup>, sowie in Chelidonium majus<sup>2)</sup> in der *l*-Form auf, während es in Sophora- und Thermopsis-Arten rechtsdrehend (= *d*-Pachycarpin)<sup>3)</sup> aufgefunden wurde. Der Antipode des im Tubo-curare enthaltenen *l* Curins<sup>4)</sup> ist das *d*-Bebeerin<sup>5)</sup> der Pareira-Wurzel. Tetrahydro-palmatin kommt in Corydalis cava in der *d*- und *d*, *l*-Form vor, in Corydalis aurea ist die *l*-Base

<sup>1)</sup> J. Stenhouse, A. 78, 20 [1851]; R. Willstätter u. W. Marx, B. 37, 2351 [1904].

<sup>2)</sup> E. Späth u. F. Kuffner, B. 64, 1127 [1931].

<sup>3)</sup> A. Orechoff u. Mitarb., B. 66, 621, 625 [1933].

<sup>4)</sup> R. Boehm, Arch. Pharmaz. 235, 660 [1897].

<sup>5)</sup> E. Späth, W. Leithe u. F. Ladeck, B. 61, 1698 [1928].