

Die Substanz gab bei der Mischprobe mit authentischem Periplogenin-acetat keine Schmelzpunktserniedrigung, Farbreaktionen mit konz. H_2SO_4 zeigten keine Unterschiede, die *Legal*-probe war positiv. Das Absorptionsspektrum ist im theoretischen Teil wiedergegeben.

Die Nachhydrierung und analoge Aufarbeitung des regenerierten, schwefelhaltigen Materials (436 mg) gab weitere 45 mg Periplogenin-acetat vom Smp. 229—234°. Es wurden somit total 212 mg Krystalle = 21,9% erhalten.

Aus den Mutterlaugen der mit Petroläther-Benzol (1:1) eluierten Fraktionen wurden ferner insgesamt 15 mg Nadeln vom Smp. 219—221° erhalten, die frei von Schwefel waren und eine positive *Legal*-Reaktion gaben. Wegen der geringen Menge konnten sie nicht weiter untersucht werden.

Zusammenfassung.

Die Überführung von Strophanthidinacetat in Periplogeninacetat wird hier beschrieben.

Die Analysen wurden im Mikrolaboratorium der Org.-chem. Anstalt, Basel (Leitung *E. Thommen*) ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

187. Über die Umsetzungsprodukte von Toluolsulfonsäureestern mit Lithiumaluminiumhydrid

von *H. Schmid* und *P. Karrer*.

(11. V. 49.)

Vor kurzer Zeit beschrieben *J. E. Johnsen*, *R. H. Blizzard* und *H. W. Carhart*¹⁾, sowie *R. F. Nystrom* und *W. G. Brown*²⁾ die Reduktion organischer Halogenverbindungen mittels Lithiumaluminiumhydrid. Im folgenden berichten wir über die Einwirkung dieses Reagens auf Ester der p-Toluolsulfonsäure. Wir konnten dabei feststellen, dass alle von uns geprüften Tosylester sich in siedendem Benzol-Äthergemisch mit diesem Reduktionsmittel umsetzten, wobei aber häufig weitgehende Reaktion erst nach stundenlangem Sieden erreicht werden konnte.

Es ist vornehmlich durch die Arbeiten *H. Gilman*'s³⁾ bekannt, dass Alkyltosylester $ROSO_2C_7H_7$ mit *Grignard*-Verbindungen $R'MgX$ neben der Halogenverbindung $R-X$ zur Hauptsache den Kohlenwasserstoff $R-R'$ geben. Auf Grund der verwandtschaftlichen Reak-

¹⁾ *Am. Soc.* **70**, 3664 (1948).

²⁾ *Am. Soc.* **70**, 3738 (1948).

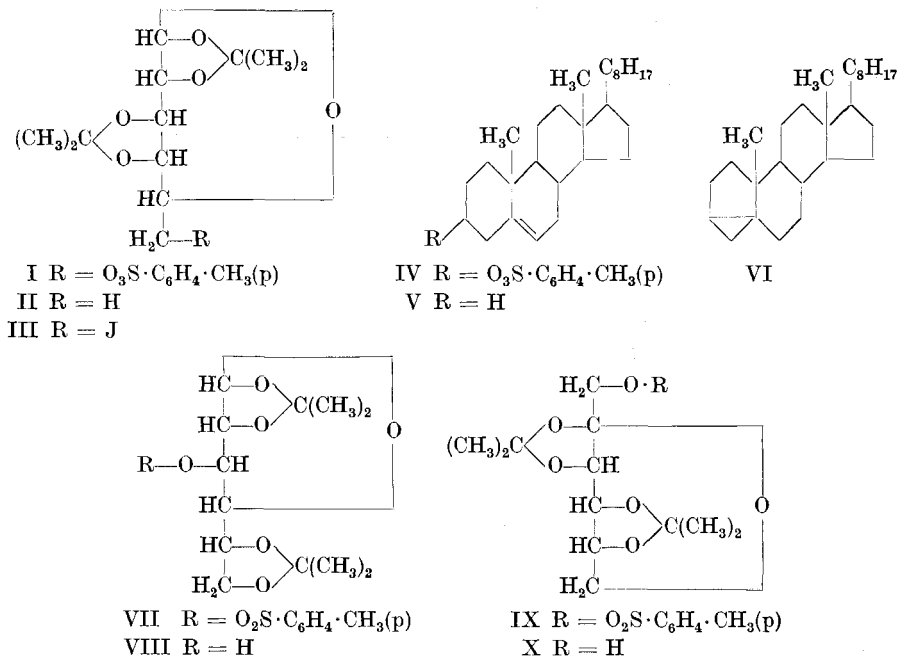
³⁾ *H. Gilman* und *N. J. Beaber*, *Am. Soc.* **45**, 839 (1923); **47**, 518 (1925), *H. Gilman* und *L. L. Heck*, *Am. Soc.* **50**, 2223 (1928).

tionsweise von *Grignard*-Reagens und Lithiumaluminiumhydrid war mit dem letzteren ein analoger Reaktionsverlauf zu erwarten.



Nach (1) setzte sich *l*-Menthyltosylat hauptsächlich zum *p*-Menthan um. 6-Toluolsulfo-di-aceton-*D*-galactose<1,5> (I) gab Di-aceton-*D*-fucose<1,5> (II) mit der spezifischen Drehung $[\alpha]_{\text{D}} = -51,5^\circ$ (CHCl_3), die sich durch Verseifung in reine *D*-Fucose mit einem Enddrehwert $[\alpha]_{\text{D}} = +75,0^\circ$ (H_2O) überführen liess.

D-Fucose ist schon früher von *K. Freudenberg* und *K. Raschig*¹⁾ aus I über das Jodid III und dessen nachfolgende Reduktion und Verseifung gewonnen worden. Durch die Verwendung von Lithiumaluminiumhydrid wird daher die Stufe I \rightarrow III eingespart.



Auch der Tosylester des Cholesterins (IV) reagierte nach (1). Es entstand ein Gemisch zweier Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{27}\text{H}_{46}$, die sich durch Chromatographie an Aluminiumoxyd trennen liessen. Der erstere, besser haftende Stoff stellt auf Grund des Schmelzpunktes und der Drehung Cholesten (V) dar. Die andere Verbindung schmilzt bei $78-79^\circ$ und besitzt $[\alpha]_{\text{D}} = +80^\circ$ (CHCl_3); sie unterscheidet sich vom gleich schmelzenden Koprosten²⁾ (Δ^4 -Cholesten), um die etwa 15° höhere Rechtsdrehung. Die Farbreaktion nach *Liebermann-Burchard*

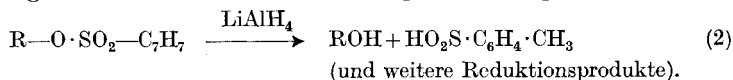
¹⁾ B. 60, 1633 (1927).

²⁾ Koprosten besitzt $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +64,9^\circ$ (CHCl_3): *J. Mauthner*, M. 28, 1113 (1907).

ist positiv, hingegen gibt Tetranitromethan in Chloroform nur eine schwache Gelbfärbung. Auf Grund dieser Beobachtungen und aus Analogie zu anderen Umsetzungen des Cholesterintosylates, bei welchen in Gegenwart eines basischen Mittels Abkömmlinge des *i*-Cholesterins entstehen¹⁾, dürfte der neuen Verbindung von Smp. 78—79° die Konstitution VI des *i*-Cholestens zukommen. Sie wird von uns noch näher untersucht.

Anders reagierte mit Lithiumaluminiumhydrid die Di-aceton-3-*p*-tosyl-*D*-glucose <1,4> (VII); in langsamer Reaktion (28-stündiges Kochen) bildet sich daraus Di-aceton-*D*-glucose <1,4> (VIII)²⁾.

Auch aus 1-Tosyl- β -diaceton-*D*-fructose <2,6> (IX) entstand trotz der primären Tosylestergruppe nicht der entsprechende Methylpentoseabkömmling, sondern β -Di-aceton-*D*-fructose <2,6>³⁾ (X). *Walden'sche* Umkehr trat hierbei natürlich in keinem Fall ein. Analog lieferte Phenyltosylat kein Benzol, sondern Phenol. Dies entspricht dem Verhalten von Aryltosylestern gegenüber *Grignard*-Verbindungen, wobei das Phenol und das Sulfon R'—SO₂—C₆H₄—CH₃ gebildet werden⁴⁾. In den drei letzten Fällen liess sich aus den Reduktionsansätzen unschwer *p*-Toluolsulfinsäure isolieren; beim Versuch mit dem Phenyltosylat ferner *p*, *p'*-Ditolyl-disulfoxyd. Neben diesen Stoffen entstanden noch andere Reduktionsprodukte der Toluolsulfonsäure wie das *p*, *p'*-Ditolyl-disulfid, auf deren genaue Untersuchung wir aber verzichtet haben. Somit gilt für die letzten Umsetzungen das folgende Schema:



Aus den wenigen untersuchten Beispielen kann man schliessen, dass Lithiumaluminiumhydrid auf Aryltosylester entsprechend (2), auf Alkyltosylester nach (1) oder (2) einwirkt. Die Beispiele I und IX zeigen, dass selbst primäre Tosylester-Gruppen verschiedenartig hydrogenolytisch gespalten werden können, so dass nicht einzig sterische Momente für das unterschiedliche Verhalten der Alkyltosylate massgebend sind.

Experimenteller Teil.

(Unter Mitarbeit von *P. Dinkel* und *H. Bickel*.)

p-Menthan aus *l*-Mentholtosylat.

6,85 g *l*-Mentholtosylester⁵⁾ (Smp. 93—96°), die vorher im Hochvakuum getrocknet worden waren, wurden aus einer Papierhülse mit 30 cm³ absolutem Äther, die 0,84 g

¹⁾ Vgl. *H. Gilman*, *Organic Chemistry*, Bd. II, Seite 1383, New York 1945.

²⁾ Die gleiche Reaktion tritt auch bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf VII ein; *K. Freudenberg* und *F. Brauns*, *B.* **55**, 3233 (1922).

³⁾ Der tosylierte Zucker setzte sich mit NaJ nicht um; *P. A. Levene* und *R. St. Tipson*, *J. biol. Chem.* **120**, 607 (1937); *H. Müller* und *T. Reichstein*, *Helv.* **21**, 263 (1938).

⁴⁾ *H. Gilman* und *N. J. Beaber*, *Am. Soc.* **47**, 518 (1925).

⁵⁾ *Th. P. Hilditch*, *Soc.* **99**, 224 (1911); *H. G. Rule* und *G. Smith*, *Soc.* **1931**, 1482.

Lithiumaluminiumhydrid enthielten, extrahiert. Nach 1½stündigem Sieden hatte sich im Kolben eine weisse Masse ausgeschieden. Man goss vorsichtig auf Eiswasser, setzte etwas Lauge zu und saugte von Unlöslichem über Hyflo-Supercel ab. Der Rückstand wurde wiederholt mit wenig Äther verrieben und diese Ätherlösung zum Ausschütteln der wässerigen Phase verwendet. Die vereinigten Ätherauszüge hat man nach dem Trocknen über eine Widmer-Kolonne abdestilliert, den Rückstand in wenig tiefsiedendem Petroläther gelöst und bei -10° zur Krystallisation gestellt. Nach mehreren Stunden saugte man von unverändertem *l*-Mentholtosylat ab (1,3 g vom Smp. 88—93°) und dampfte das Filtrat über eine Widmer-Kolonne ein.

Durch zweimalige Destillation, zuletzt über Natrium, erhielt man ein farbloses Öl vom Sdp. 165—167°/730 mm, das auf Grund der Analyse zur Hauptsache *p*-Menthan darstellte. Die Verbindung blieb in Aceton gegenüber Kaliumpermanganat längere Zeit stabil. Mit Tetranitromethan Gelbfärbung, was auf die Anwesenheit von etwas Menthen¹⁾ schliessen lässt.

$C_{10}H_{20}$ (140,16) Ber. C 85,62 H 14,38% Gef. C 85,86 H 14,28%

D-Fucose aus 6-Toluolsulfo-di-aceton-*D*-galactose <1,5>.

Die 6-Toluolsulfo-di-aceton-*D*-galactose haben wir nach den Angaben von *K. Freudenberg* und *R. M. Hixon*²⁾ bereitet. Sie schmolz nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther und Methanol bei 89—91°.

Zur Reduktion löste man 6,43 g Tosylat in trockenem Benzol, destillierte das Lösungsmittel bis auf 7 cm³ ab, setzte 14 cm³ absoluten Äther und 0,63 g Lithiumaluminiumhydrid zu und hielt etwa 30 Stunden am Sieden. Nach 12stündigem Kochen wurden nochmals 0,3 g Hydrid zugesetzt. Nachher zerstörten wir überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid unter Kühlung durch Zugabe von Essigester und gossen auf Eiswasser. Man filtrierte über Hyflo-Supercel, verrieb den Rückstand mit Soda und Äther und arbeitete anschliessend in der üblichen Weise auf. Nach dem Abdampfen des Äthers erhielt man ein farbloses Öl, das durch Destillation bei 130—135° (Luftbadtemperatur) unter 11 mm Druck 2,24 g bereits recht reine Di-aceton-*D*-fucose <1,5> von der spezifischen Drehung $[\alpha]_D^{14} = -47,1^{\circ}$ ($\pm 1^{\circ}$) ($c = 1,574$; Chloroform) gab. Zur Analyse wurde die Substanz nochmals bei 120° (Luftbadtemperatur) und 11 mm destilliert.

$C_{12}H_{20}O_5$ (244,16) Ber. C 58,98 H 8,26% Gef. C 58,73 H 8,15%

$[\alpha]_D^{14,5} = -51,5^{\circ}$ ($c = 1,613$; Chloroform)

K. Freudenberg und *K. Raschig*³⁾ finden für Di-aceton-*D*-fucose <1,5> $[\alpha]_D = -52,4^{\circ}$. Die Verseifung der Di-acetonverbindung zur *D*-Fucose haben wir nach den Angaben von *K. Freudenberg* und *K. Raschig*³⁾ durch 4stündiges Kochen mit 1-proz. Schwefelsäure ausgeführt. Nach dem Entfernen der Schwefelsäure mittels Bariumhydroxyd wurde die klare Lösung eingedampft. Nach 4maligem Nachdampfen mit absolutem Alkohol kristallisierte die *D*-Fucose. Ausbeute etwa 85%. Zur Reinigung wurde sie mehrmals aus absolutem Alkohol umgelöst. Smp. 139—142°.

$C_6H_{12}O_5$ (164,1) Ber. C 43,88 H 7,37% Gef. C 44,20 H 7,13%

Zeit in Min. nach erfolgter Lösung	14'	18'	29'	50'	84'	114'	130' Enddrehung
$[\alpha]_D^{13,5}$ ($c = 1,560$; Wasser)	+89,1	+88,4	+84,0	+80,1	+76,3	+75,0	+75,0 ($\pm 0,7^{\circ}$)

K. Freudenberg und *K. Raschig*³⁾ finden für *D*-Fucose $[\alpha]_D = +75,7^{\circ}$ (Wasser, Enddrehung).

1) Mentholtosylester gibt mit *Grignard-Reagens* nach *J. Ferns* und *A. Lapworth*, Soc. 101, 273 (1912), zur Hauptsache Menthen.

2) B. 56, 2119 (1923).

3) B. 60, 1633 (1927).

Cholesten und *i*-Cholesten aus Cholesterintosylester.

6,54 g Cholesterintosylester¹⁾ (Smp. 131—132°) hat man in absolutem Benzol gelöst, das Lösungsmittel bis auf 20 cm³ abdestilliert und hierauf mit 40 cm³ absolutem Äther und 0,46 g Lithiumaluminiumhydrid versetzt. Man hielt unter Feuchtigkeitsausschluss 20 Stunden im Sieden. Unter Kühlung wurde überschüssiges Hydrid mit Essigester zerstört, die Reaktionsmasse auf Eiswasser gegossen und in üblicher Weise mit Hyflo-Supercel aufgearbeitet. Die über Soda getrocknete Ätherlösung hinterliess nach dem Abdampfen ein Öl, das alsbald vollständig krystallisierte (4,59 g). Nach dem Umlösen aus Äther-Alkohol erhielt man 4,15 g Krystalle vom Smp. 62—64°. Diese 4,15 g wurden nach dem Trocknen an aktivem Aluminiumoxyd (36,5 × 4,5 cm) in Petrolätherlösung chromatographiert. Zum Nachwaschen diente dasselbe Lösungsmittel.

A.

Fr. 1	50 cm ³	0,555 g	76—78°	→ Nach dem Umlösen aus Äther-Alkohol Smp. 75—76°
Fr. 2	50 cm ³	1,874 g	64—68°	
Fr. 3	50 cm ³	1,211 g	60—65°	→ Nach dem Umlösen aus Äther-Alkohol Smp. 84—86°
Fr. 4	50 cm ³	0,237 g	84—86°	
Fr. 5	50 cm ³	wenig	75—82°	[α] _D ¹⁶ = +71° (c = 1,00; CHCl ₃)
Fr. 6	250 cm ³	Spuren	65—69°	
				[α] _D = -37° (c = 0,94; CHCl ₃)

Die Fraktionen A 2 und A 3 wurden vereinigt (3,085 g) in 50 cm³ Petroläther (Sdp. 30—45°) gelöst und an Aluminiumoxyd 50 × 4,5 cm adsorbiert.

B.

Fr. 1-2	140 cm ³	Spuren	—	→ [α] _D ¹⁶ = +75,8° (c = 0,95; CHCl ₃)
Fr. 3	30 cm ³	0,18 g	76—78°	
Fr. 4	30 cm ³	1,08 g	70—75°	
Fr. 5	30 cm ³		71—74°	
Fr. 6	30 cm ³	0,392 g	68—72°	
Fr. 7	30 cm ³	—	65—67°	
Fr. 8	30 cm ³	—	—	
Fr. 9	30 cm ³	—	—	
Fr. 10	30 cm ³	—	80—82°	
Fr. 11-12	90 cm ³	0,47 g	86—88°	
Fr. 13	50 cm ³	0,13 g	88—91°	
Fr. 14-15	100 cm ³	0,13 g	88—90°	
Fr. 16-18	200 cm ³	—	wenig	

Die Fraktionen B 11—B 15 wurden vereinigt (0,73 g) und aus Äther-Alkohol und aus Aceton umkrystallisiert. Smp. 91—92°; [α]_D¹⁶ = -52,9° (\pm 2°) c = 1,40; CHCl₃.

Zur Analyse wurde die Substanz im Hochvakuum geschmolzen.

C₂₇H₄₆ (370,37) Ber. C 87,48 H 12,52% Gef. C 87,46 H 12,62%

Dieselbe Verbindung liess sich auch aus der Fraktion A 4 gewinnen. Es handelt sich um Cholesten. Für diese Verbindung gibt *J. Mauthner*²⁾ den Smp. 89—90° und [α]_D = -56,3° (CHCl₃) an. Mischschmelzpunkt 89,5—90,5°.

¹⁾ *K. Freudenberg* und *H. Hess*, A. **448**, 121 (1926); *W. Stoll*, Z. physiol. Ch. **207**, 147 (1932).

²⁾ *J. Mauthner* und *W. Suida*, M. **15**, 85 (1894).

Die Fraktionen B 4 bis B 6 wurden vereinigt (1,472 g) und in Petrolätherlösung an Aluminiumoxyd $46 \times 4,5 \text{ cm}^3$ nach der Durchlaufmethode chromatographiert.

C.

Fr. 0	240 cm^3	Spuren	—
Fr. 1	30 cm^3	0,6 g	75—77°
Fr. 2	35 cm^3		74—76°
Fr. 3	30 cm^3	—	71—73°
Fr. 4	30 cm^3	—	65—67°
Fr. 5	30 cm^3	—	50—55°

Die folgenden Fraktionen enthielten nur wenig Substanz vom ungefähren Smp. 57 bis 61°.

Man vereinigte die Fraktionen B 3, C 1 und C 2 (0,78 g) und krystallisierte aus Äther-Alkohol und Aceton um. Das *i*-Cholesten schmolz dann bei 78—79°.

$$[\alpha]_D^{16} = +80^\circ (\pm 2^\circ) \quad (c = 1,500; \text{CHCl}_3).$$

Farbreaktionen nach *Liebermann-Burchard*: rot \rightarrow violett \rightarrow blau \rightarrow grün. Mit Termitromethan in Chloroform konnte nur eine schwache Gelbfärbung beobachtet werden. *i*-Cholesten konnte auch aus der Fraktion A 1 gewonnen werden.

Zur Analyse wurde die Substanz im Hochvakuum geschmolzen.

$$\text{C}_{27}\text{H}_{46} \quad (370,37) \quad \text{Ber. C } 87,48 \quad \text{H } 12,52\% \quad \text{Gef. C } 87,56 \quad \text{H } 12,76\%$$

Reduktive Spaltung von Di-aceton-3-p-tosyl-D-glucose <1,4> zur Di-aceton-D-glucose <1,4>.

Man löste 4,09 g Diaceton-3-p-tosyl-D-glucose <1,4>¹⁾ (Smp. 121—122°) in 20 cm^3 trockenem Benzol, destillierte davon 5 cm^3 ab und setzte 20 cm^3 absoluten Äther und 0,58 g Lithiumaluminiumhydrid zu. Unter Wasserausschluss hielt man 28 Stunden im Sieden. Man arbeitete hierauf in üblicher Weise auf. Aus dem Ätherauszug erhielt man 2,4 g Substanz vom Smp. 95—100°. Nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther nahm man die Krystalle in 35 cm^3 Wasser auf, verrührte gut und saugte nach längerem Stehen ab. Man erhielt etwa 0,1 g unveränderte Diaceton-3-p-tosyl-D-glucose. Schmelz- und Mischschmelzpunkt nach dem Umlösen aus Methanol-Wasser 120—122°.

Aus der wässrigen, mit Kaliumchlorid gesättigten Lösung gewannen wir durch Ausschütteln mit Äther die reine Di-aceton-D-glucose <1,4> vom Smp. 110—111°.

$$[\alpha]_D^{15} = -18,4^\circ \quad (c = 1,20; \text{Wasser})^2)$$

Das ursprüngliche alkalische Filtrat wurde mit dem entsprechenden, über Hyfloc filtrierten Rückstand vereinigt, mit Salzsäure auf kongosaure Reaktion gebracht und ausgeäthert. Der Ätherrückstand gab nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther p-Toluolsulfinsäure vom Schmelz- und Mischschmelzpunkt 87—88°.

β -Diaceton-1-p-tosyl-D-fructose <2,6>³⁾.

Zu einer Lösung von 5,1 g β -Diaceton-D-fructose <2,6> (Smp. 95—97°) in 10,2 cm^3 trockenem Pyridin gab man unter Eiskühlung allmählich 5,6 g frisch im Vakuum destilliertes p-Tosylchlorid zu. Nach 16 Stunden goss man auf Eiswasser und saugte nach längerem Stehen und Reiben die krystalline Fällung ab. Die β -Diaceton-1-p-tosyl-D-fructose <2,6> schmolz nach dem Umlösen aus Methanol-Wasser (Norit!) und aus Äther-Petroläther bei 83—84°.

¹⁾ *K. Freudenberg* und *O. Ivers*, B. **55**, 929 (1922).

²⁾ *E. Fischer*, B. **28**, 1145 (1895); *H. O. L. Fischer* und *C. Taube*, B. **60**, 485 (1927). Dort wird ein $[\alpha]_D = -18,5^\circ$ (Wasser) angegeben.

³⁾ *H. Ohle* und *I. Koller*, B. **57**, 1566 (1924).

Reduktive Spaltung von β -Diaceton-1-p-tosyl-D-fructose<2,6>.

Eine Lösung von 7,55 g des im Titel aufgeführten Tosylesters in 30 cm³ absolutem Äther wurde mit 0,70 g Lithiumaluminiumhydrid 48 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung hinterliess der Ätherauszug der alkalischen Lösung 5,7 g Rückstand, der zum grossen Teil aus β -Diaceton-D-fructose <2,6> bestand. Schmelzpunkt nach zweimaligem Umlösen aus Äther-Petroläther 90–92° (3,5 g). Zur Abtrennung von unverändertem Tosylat nahm man in etwa 40 cm³ Wasser auf, filtrierte vom unlöslichen Tosylat ab (0,59 g), salzte im Filtrat mit Kaliumchlorid aus und nahm die β -Diaceton-D-fructose<2,6> in Äther auf. Schmelzpunkt nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther 95–96°. Mischschmelzpunkt mit authentischem Material: 95–96°.

$[\alpha]_D^{13,5} = -33,2^{\circ}$ ($c = 2,50$; Wasser). Angabe der Literatur¹⁾ $-32,9^{\circ}$ (Wasser)

Aus dem ursprünglichen alkalischen Filtrat liess sich unschwer die p-Toluolsulfinsäure isolieren (Schmelz- und Mischschmelzpunkt).

Aus der Äther-Petroläther-Mutterlauge der β -Diaceton-D-fructose <2,6> liess sich durch Destillation bei 90–100°/11 mm ferner p,p'-Ditolyldisulfid isolieren. Es schmolz nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol-Wasser und nach neuerlicher Destillation bei 44–45°. Literaturwert 46°²⁾. Konzentrierte Schwefelsäure färbt allmählich blau.

$C_{14}H_{14}S_2$ (246,23) Ber. C 68,23 H 5,73% Gef. C 68,14 H 5,78%

Reduktive Spaltung von Phenoltosylester.

7,84 g Phenyltosylat (Smp. 93–94,5°) wurden mit 45 cm³ absolutem Äther und 1,19 g Lithiumaluminiumhydrid aus einer Filterhülse extrahiert. Man hielt 2½ Tage im Sieden, wobei allfällig verdampfender Äther wieder ersetzt wurde. Man arbeitete hierauf in der schon beschriebenen Weise mit Hyflo-Supercel auf. Die Ätherauszüge der alkalischen Lösung lieferten zur Hauptsache unveränderten Phenoltosylester; Smp. nach dem Umlösen aus Alkohol 93–95°. Benzol liess sich in diesem Auszug nicht nachweisen.

Das alkalische Filtrat wurde nach dem Ansäuern mit Äther extrahiert, die Ätherlösung vorsichtig eingedampft und der Rückstand bei Gegenwart von überschüssiger Natriumhydrogencarbonat-Lösung neuerdings mit Äther extrahiert. Nach dem sorgfältigen Eindampfen des Äthers nahm man in Wasser auf und filtrierte von Unlöslichem ab. Im Filtrat fällte man das Phenol als Tribromphenolbrom. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser 94–95°.

Der wasserunlösliche Rückstand erstarrte nach einiger Zeit und wurde dann mehrmals aus absolutem Alkohol umgelöst. Smp. 77–78°. Es handelt sich um das p,p'-Ditolyl-disulfoxyd.

$C_{14}H_{14}O_2S_2$ (278,23) Ber. C 60,38 H 5,07% Gef. C 60,23 H 4,95%

Der angesäuerten wässrigen Phase liess sich durch Äther p-Toluolsulfinsäure entziehen.

Zusammenfassung.

Die Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid auf Toluolsulfonsäureester verschiedener Alkohole und des Phenols wurde untersucht. Dabei zeigte sich, dass solche Ester auf zwei verschiedene Arten reduziert werden können: entweder wird der $-\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -Rest durch H ersetzt oder der Tosylester wird reaktiv zum Alkohol aufgespalten. Nach dem ersten Reaktionstypus reagierten die Tosylester

¹⁾ H. Ohle und I. Koller, B. **57**, 1566 (1924).

²⁾ R. Leuckart, J. pr. [2] **41**, 179 (1890).

des *l*-Menthols, der Diaceton-D-galactose<1,5> und des Cholesterins, nach dem zweiten Typus die Tosylester der Diaceton-D-glucose <1,4>, β -Diaceton-D-fructose<2,6> und des Phenols. Aus *l*-Menthol-tosylester entstand *p*-Menthan, aus 6-Toluolsulfo-diaceton-D-galactose D-Fucose und aus Cholesterin-tosylat Cholesten und *i*-Cholesten.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

188. Réaction du carbone avec les nitrures de calcium, de baryum et de magnésium, et ses relations avec l'équilibre cyanure-cyanamide

par A. Perret et J. Riethmann.

(18 V 49)

Dans une communication parue dans ce recueil¹⁾, nous avons montré expérimentalement combien le magnésium diffère des éléments alcalino-terreux proprement dits, dans son affinité pour le carbone. Nos résultats ont trouvé une confirmation dans la publication d'un intéressant travail de *F. Irmann* et *W. D. Treadwell*²⁾.

En outre, la métastabilité du carbure de magnésium dans tout le domaine des températures admettant l'expérimentation dans des appareils d'acier, a trouvé dans le travail très récent de *F. Irmann*³⁾ une justification thermodynamique importante. Ce travail présente en particulier l'intérêt de fournir des valeurs pour la chaleur de formation des carbures MgC_2 et Mg_2C_3 . Malgré l'erreur les affectant, celles-ci mettent en évidence le caractère endothermique de ces composés et rendent compte ainsi de la tendance à la décomposition en carbone et magnésium, dans le domaine des températures à considérer comme relativement basses, pour ces systèmes chimiques où le carbone est un des constituants efficaces.

Par voie de conséquence, cette métastabilité du carbure de magnésium fait pressentir que les combinaisons de ce métal avec les éléments carbone et azote présenteront des conditions de formation et un domaine d'existence, en fonction de la température, très différents de ceux du calcium.

Nous nous proposons ici de faire part de résultats obtenus dans l'étude de l'évolution des systèmes formés par les nitrures de calcium, de baryum, de magnésium et le carbone, sous forme de graphite de Ceylan.

¹⁾ Helv. **30**, 218 (1947).

²⁾ Helv. **30**, 775 (1947).

³⁾ Helv. **31**, 1584 (1948).