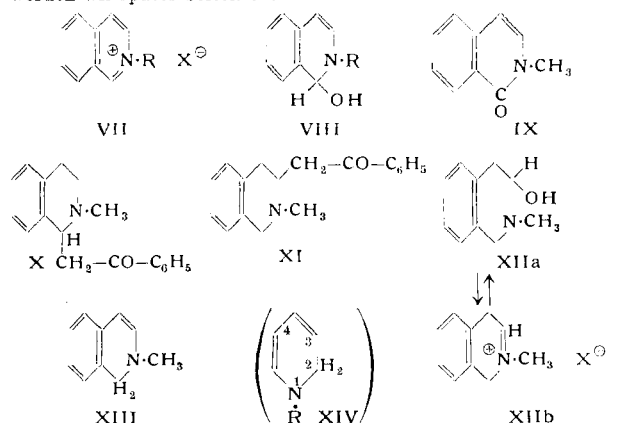


XIII<sup>8)</sup>, die bei der weiteren Verarbeitung der Lösung in das Gleichgewicht zwischen XIIa- und XIIb übergeht. Über den Übergang von XII in den Substanzen VI analoge dimere Verbindungen werden wir später berichten.



Für den Mechanismus der Hydrierung quartärer Pyridiniumsalze in alkalischer Lösung folgt entsprechend, daß zunächst auch hier die durch die Nachbarschaft des Stickstoffs und der Doppelbindungen gelockerte Hydroxy-Gruppe in III durch Wasserstoff ersetzt wird unter Bildung des unter unseren Bedingungen nicht faßbaren Zwischenprodukts XIV, das dann an der 3,4-ständigen Doppelbindung weiter hydriert wird zu der Anhydrobase IV, die schließlich in Ia bzw. Ib bzw. in VI übergeht.

Das neue Verfahren ermöglicht es, in denkbar einfacher Weise Lösungen von äußerst reaktionsfähigen Verbindungen des Typs Ia bzw. XIIa darzustellen, die sich unter mildesten Bedingungen mit beliebigen Substanzen mit genügend reaktionsfähigen Wasserstoff-Atomen kondensieren lassen. Wir sind damit beschäftigt, das Gebiet nach verschiedenen Richtungen weiter auszubauen. Das Verfahren ist u. a. auch von J. Thesing bei einer neuen Synthese der Verbindung XV verwandt worden<sup>9)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Vereinigung von Freunden der T. H. Darmstadt danken wir für die Unterstützung der vorstehenden Arbeit.

Eingegangen am 25. April 1957 [Z 462]

<sup>8)</sup> Sie läßt sich in diesem Falle als i.V. destillierbares Öl isolieren und ist identisch mit der von H. Schmid u. P. Karrer, Helv. chim. Acta 32, 960 [1949] aus N-Methyl-isocholinoliniumjodid mit LiAlH<sub>4</sub> dargestellten Verbindung.

<sup>9)</sup> J. Thesing, H. Ramloch, C. H. Wittersinn u. F. H. Funk, diese Ztschr. 68, 387 [1956].

## Ein zweiter Schwefel-haltiger Stoff aus dem Milchsaff von Calotropis procera

Von Prof. Dr. G. HESSE und  
Dipl. Chem. G. LETTENBAUER

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Unter den Giftstoffen des Ushari, des zu Pfeilgiften benutzten Milchsaffes von *Calotropis procera*, ist das Usharin ohne Zweifel der interessanteste. Es gehört zu den wenigen Steroiden, die Stickstoff enthalten, und es hat überdies Schwefel in organischer Bindung. Mit großer Wahrscheinlichkeit sind beide Heteroatome in einem Thiazolin- $\Delta^3$ -System der glykosidischen Komponente angegliedert<sup>1)</sup>.

Usharin ist mit 0,8 % auch mengenmäßig der wichtigste Giftstoff im Milchsaff, aus dem insgesamt 2,4 % Herzgifte kristallisiert werden können. Durch Papierchromatographie konnte nun im Roh-Usharin ein Begleiter gefunden werden, dessen Menge im Milchsaff auf 14 % des Usharins geschätzt wird (K. Mix). Zur Anreicherung eignet sich die Chromatographie an saurem Aluminiumoxyd, Akt. IV (M. Woelm, Eschwege). Da er hier, wie auf dem Papierstreifen, stets vor dem Usharin erscheint, nennen wir ihn vorläufig „Vorusharin“. Zur Reindarstellung ist diese Methode aber wenig geeignet. Eine gute Reinigung gelang erst durch Anwendung von Girard-Reagenz, das von T. Reichstein in die Isolierung der Herzgifte eingeführt wurde.

Sowohl Usharin wie Vorusharin reagieren mit Girard-Reagens T. Ersteres wird dabei jedoch gespalten, während Vorusharin aus dem löslichen Hydrazon unverändert regeneriert werden kann. Nachdem aus einem solchen Ansatz die ersten Kristalle der neuen Substanz isoliert worden waren, gelang es in der Folge immer, sie direkt durch Animpfen der geeigneten Fraktionen aus der Tonerdssäule, die im Papierchromatogramm erkannt wurden, zu erhalten.

Das Vorusharin bildet farblose Kristallnadeln, Fp 165 °C,  $[\alpha]_D^{20}$  in Äthanol  $-80,6 \pm 3,5^\circ$ . Die Analyse paßt gut auf die Zusammensetzung C<sub>33</sub>H<sub>47</sub>O<sub>3</sub>NS, die wir noch mit Vorbehalt angeben. Der Schwefel ist in ihm wesentlich fester gebunden als im Usharin; Plumbit-Lösung scheidet auch beim Kochen keine Spur von Bleisulfid ab. Das UV-Spektrum läßt neben dem Butenolid-Maximum (218 m $\mu$ , log  $\epsilon = 4,2$ ) noch ein zweites schwächeres Maximum bei 305 m $\mu$  (log  $\epsilon = 2,7$ ) erkennen, das in der Lage einer Aldehyd-Gruppe an C<sub>10</sub> entspricht. (Strophanthidin 305 m $\mu$ , log  $\epsilon = 1,4$ ). Die Höhe der Extinktion verlangt aber jedenfalls noch weitere Gruppen, die in diesem Bereich absorbieren. Auch die Bildung eines Oxims ist gesichert.

Eingegangen am 25. April 1957 [Z 463]

<sup>1)</sup> G. Hesse u. H. W. Gampg, Chem. Ber. 85, 933 [1952]; F. Asinger, M. Thiel u. E. Pallas, Liebigs Ann. Chem. 602, 37 [1957].

## Versammlungsberichte

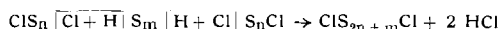
### Tagung der Nordwestdeutschen Chemiedozenten in Münster/Westf.

vom 1. bis 3. April 1957

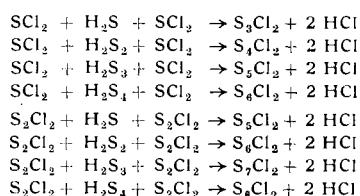
am 1. April

F. FEHÉR, Köln: Über die homologe Reihe der Chlorsulfane (gemeinsam mit Lisellore Meyer, K. Naused, S. Ristić und Helmut Weber).

Höhere Schwefel-Homologen des SCl<sub>2</sub> und S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> entstehen durch eine unter HCl-Abspaltung verlaufende Kondensation zwischen Sulfanen H<sub>2</sub>S<sub>m</sub> und Chlorsulfanen S<sub>n</sub>Cl<sub>2</sub>. Diese Reaktion, die im allgemeinen zu Homologen-Gemischen führt, läßt sich durch Anwendung eines großen Überschusses an Chlorsulfan so leiten, daß direkt nahezu formelreine höhere Chlorsulfane nach



entstehen. Die Verunreinigung des Produktes ClS<sub>2n+m</sub>Cl durch Weiterreaktion ist vernachlässigbar, da im wesentlichen die im großen Überschuß vorliegende Ausgangskomponente S<sub>n</sub>Cl<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>S<sub>m</sub> reagiert. Unter Verwendung der flüchtigen und deshalb leicht entfernbaren Komponenten SCl<sub>2</sub> und S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden nach:



die Chlorsulfane S<sub>n</sub>Cl<sub>2</sub> mit n = 3–8 in guter Reinheit und Ausbeute synthetisiert.

Die Ramanspektren und die physikalisch-chemischen Konstanten der Produkte beweisen eindeutig ihre Individualität und zeigen, daß es sich um konstitutionell gleichartige Glieder einer homologen Reihe kettenförmiger Verbindungen handelt.

Die Stoffe wurden auch durch chemische Umsetzungen charakterisiert. Mit p-Tolylsulfonaten entstanden bekannte, bereits anderweitig dargestellte höhere Sulfide. Umsetzungen mit Hg(SCN)<sub>2</sub> ergaben höhere Homologe in der Reihe der Cyansulfane. Aus S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH wurde Diäthylpentasulfid erhalten. Interessant ist die Synthese höherer Polythionsäuren, die durch Papierchromatographie charakterisiert werden konnten. U. a. konnte dabei die Identität des Weitzschen Hexathionats mit der von Stamm und Goehring dargestellten, von Weitz als „Pseudo-hexathionat“ bezeichneten Verbindung bewiesen werden. Weiter läßt sich das Reaktionsprinzip für die Darstellung definierter Bromsulfane S<sub>n</sub>Br<sub>2</sub> sowie höherer Sulfane H<sub>2</sub>S<sub>n</sub> anwenden.

Sicher sind die höheren Chlorsulfane wegen ihrer leichten Zugänglichkeit und Handhabung präparativ gut verwendbar.

A. DORNOW, Hannover: Eine hydrierende Spaltung von C–C-Bindungen.

Einheitlich verlaufende hydrierende Spaltungen von C–C-Bindungen wurden bei mehreren Vertretern einer Körperklasse bisher nicht beobachtet. Solche Spaltungen gelingen mit Hilfe von Lithium-aluminiumhydrid.