

ziemlich beständig, und das Dioxan läßt sich durch Umkristallisieren aus anderen Lösungsmitteln nur schwer entfernen.

4.481, 4.741 mg Sbst.: 8.390, 8.850 mg CO<sub>2</sub>, 1.700, 1.790 mg H<sub>2</sub>O. — 14.860, 14.990 mg Sbst.: 7.555, 7.680 mg AgJ.

C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>O<sub>8</sub>J<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub> (905.13). Ber. C 50.38, H 4.00, J 28.04.  
Gef., 51.06, 50.90, , 4.24, 4.22, , 27.48, 27.69.

$$[\alpha]_D^{20} = (+1.85^{\circ} \times 1.5024) : (1.0 \times 0.0590 \times 1.470) = +32.05^{\circ}, \text{Chloroform.}$$

Behandlung mit Silberfluorid: Es wurde versucht, sowohl bei dem reinen Dijodhydrin, als auch bei der Dioxan-Additionsverbindung Jodwasserstoff abzuspalten. Je 2.5 g werden in 15 ccm absol. Pyridin mit 5 g Silberfluorid (de Haën) 10—30 Stdn. bei Zimmer-Temperatur geschüttelt, dann trockner Äther zugesetzt, die ausgefallene Masse durchgeknetet und die erhaltene Lösung von den schwarzen Silberverbindungen und dem gelben Silberjodid abfiltriert, mit Kaliumbisulfat-Lösung und Wasser gewaschen und eingedampft. Es bleibt ein wenig gefärbtes Öl zurück (0.5—0.7 g), das eine verdünnte Bromlösung in Chloroform oder Eisessig nicht entfärbt, Fehlingsche Lösung nicht reduziert und halogenfrei ist. — Bei Verarbeitung der Dioxan-Additionsverbindung ist es gelungen, durch Lösen des Destillations-Rückstandes in wenig Methanol etwa 0.15 g einer krystallisierten Substanz zu erfassen. In Hinblick auf die kleine Menge konnte ihre Konstitution nicht festgestellt werden, doch ist sie gegen Brom ebenfalls gesättigt, reduziert Fehlingsche Lösung nicht und ist halogenfrei. Schmp. 147—148°.

4.428, 4.133 mg Sbst.: 11.360, 10.615 mg CO<sub>2</sub>, 2.120, 1.960 mg H<sub>2</sub>O. — Gef. C 69.97, 69.87, H 5.36, 5.31.

$$[\alpha]_D^{22} = (+1.04^{\circ} \times 0.7498) : (0.5 \times 0.0232 \times 1.468) = +45.79^{\circ}, \text{Chloroform.}$$

Die vorliegende Arbeit wurde mit der materiellen Unterstützung des Országos Természet-tudományi Tanács (Ungarischer Landes-Ausschuß für Naturwissenschaftliche Forschung) ausgeführt.

## 207. Alexander Müller: Untersuchungen an partiell acylierten Zucker-alkoholen, II. Mitteil.: Über den Dibenzoyl-mannit von Einhorn und Hollandt.

[Aus d. 2. Abteil. d. Ungar. Biolog. Forschungs-Instituts, Tihany.]

(Eingegangen am 23. Mai 1932.)

Zur Herstellung eines Mannit-halohydriins, in welchem das Halogen primäres Hydroxyl ersetzen sollte, kam, als einfachster Weg, die Umsetzung des toluolsulfonierte Dibenzoyl-mannits von Einhorn und Hollandt mit Jodnatrum in Betracht. Da aber die Erfassung einer jodhaltigen Verbindung in keinem Falle gelungen ist, wurden sowohl das Produkt der Toluolsulfonierung, als auch die Muttersubstanz näher untersucht.

Dem partiell benzoylierten Mannit von Einhorn und Hollandt<sup>1)</sup> teilten Ohle und Mitarbeiter die Struktur einer 2.3-Dibenzoyl-Verbindung zu<sup>2)</sup>, nachdem sie feststellten, daß die Substanz nur mit einem Mol. Aceton zu reagieren vermag und das Aceton-Produkt nach Verseifung den 1.2-Mono-aceton-Mannit von Irvine und Patterson<sup>3)</sup> ergibt, ferner daß durch

<sup>1)</sup> A. Einhorn, F. Hollandt, A. 801, 95 [1898].

<sup>2)</sup> H. Ohle, H. Erlbach, H. Hepp, G. Toussaint, B. 62, 2982 [1929].

<sup>3)</sup> J. C. Irvine, B. M. Patterson, Journ. chem. Soc. London 105, 989 [1914].

Oxydation des Dibenzoyl-mannits Dibenzoyl-mesoweinsäure entsteht. Wird der Dibenzoyl-mannit mit einem Überschuß an *p*-Toluolsulfonylchlorid behandelt, so entsteht nach Ohle eine Di-*p*-toluolsulfo-Verbindung<sup>2)</sup>, in welcher die Haftstellen der Toluolsulfogruppen nicht festgelegt wurden. Es war anzunehmen, daß bei einer 2.3-Gruppierung der Benzoylreste zumindest die eine Toluolsulfogruppe an primäres Hydroxyl verestert ist und demzufolge gegen Jod leicht austauschbar sein wird.

Es wurde der Dibenzoyl-mannit 96 Stdn. (also etwas länger, als bei Ohle) der Einwirkung von überschüssigem *p*-Toluolsulfonylchlorid ausgesetzt und so ein Produkt erhalten, das statt zweier Toluolsulfogruppen deren drei enthält und trotz ähnlicher Konstanten mit dem von Ohle wahrscheinlich nicht identisch ist. Auffallend bei dieser Substanz ist nur, daß ihre Behandlung sowohl mit Essigsäure-anhydrid als mit Benzoylchlorid in beiden Fällen zu gleich zusammengesetzten Verbindungen führt, mithin also keine einfache Acylierung darstellt. Dieses Produkt spaltet, mit Jodnatrium in Aceton-Lösung erhitzt, unter 110° wenig, bei 175—180° reichlich Toluolsulfinsäure ab. Aus den Reaktionsgemischen ließ sich nur eine schwefelhaltige Substanz gewinnen, die kein Jod enthält, obwohl die Versuchs-Bedingungen stark variiert wurden. Die Analysen dieser Substanz lassen vorläufig keine eindeutige Erklärung für die Reaktion zu, weshalb diese weitere Untersuchung bedarf. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war nur, festzustellen, daß keine der Toluolsulfogruppen eines toluol-sulfonierten Dibenzoyl-mannits gegen Jod austauschbar ist. Oldham und Rutherford sehen in der schweren Abspaltbarkeit, und vor allem in dem Ausfall des Halogen-Eintritts, einen Beweis für die sekundäre Stellung der *p*-Toluolsulfogruppe<sup>4)</sup>.

Durch diese Feststellung wurde es sehr wahrscheinlich, daß die primären Hydroxyle bereits durch die Benzoylgruppen belegt wurden. Tritylierungs-Versuche zeigten, daß der Dibenzoyl-mannit von Einhorn und Hollandt nicht tritylierbar ist. Die inzwischen erschienene Arbeit von Brigl und Grüner gelangt nach Identifizierung der von Ohle durch Permanganat-Oxydation des Dibenzoyl-mannits gewonnenen „Dibenzoyl-mesoweinsäure“ mit Benzoyl-glykolsäure, ferner ebenfalls nach Tritylierungs-Versuchen zur gleichen Schlußfolgerung<sup>5)</sup>. Die Behandlung des partiell benzoylierten Sorbits mit Tritylchlorid, bei welcher ebenfalls keine Trityl-Aufnahme erfolgt, liefert dafür eine weitere Bestätigung.

Es war nunmehr von Interesse, den aus der Monoaceton-Verbindung des Dibenzoyl-mannits herstellbaren „1.2“-Monoaceton-mannit von Irvine und Patterson zu tritylieren. Diese letztere Verbindung wurde von den genannten Forschern durch partielle Hydrolyse des Triaceton-mannits<sup>3)</sup>, von Ohle und Mitarbeitern durch Acetonierung und nachherige Verseifung des Dibenzoyl-mannits<sup>2)</sup> gewonnen. Da die Benzoylgruppen in dieser Verbindung aller Wahrscheinlichkeit nach die 1.6-Hydroxyle besetzen (was sich allerdings erst durch Synthese aus 2.3.4.5-Tetraacetyl-mannit<sup>6)</sup> endgültig beweisen lassen wird), ferner da es nicht gelingt, den Mono-aceton-Abkömmling in ein Di-aceton-Produkt überzuführen, muß der „1.2“-Monoaceton-mannit von Irvine und Patterson, dessen Identität mit dem Mono-

<sup>4)</sup> J. W. H. Oldham, J. K. Rutherford, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 366 [1932].

<sup>5)</sup> P. Brigl, H. Grüner, B. **65**, 641 [1932].

<sup>6)</sup> F. Micheel, B. **65**, 262 [1932].

aceton-mannit aus Dibenzoyl-mannit wohl als gesichert gelten kann, eine 3.4-Isopropyliden-Verbindung sein. Die Substanz nimmt bei der Tritylierung jedenfalls zwei Tritylgruppen auf; folglich sind ihre beiden primären Hydroxyle frei. Die Bezeichnung des „1.2“-Monoaceton-mannits wie auch die seiner Abkömmlinge, des „3.4.5.6“-Tetramethyl-mannit-Mono-acetons<sup>3)</sup> und des „3.4.5.6“-Tetramethyl-mannits<sup>3)</sup> ist demnach umzuändern.

Die Untersuchung der Toluolsulfo-Verbindungen des Dibenzoyl-mannits wird fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

Der Dibenzoyl-mannit von Einhorn und Hollandt.

Die Verbindung wurde sowohl nach Ohle und Mitarbeitern, wie nach Brigl und Grüner hergestellt. Schmp. 181—183°.  $[\alpha]_D^{18} = +16.32^\circ$  in Pyridin.

**Behandlung mit Tritylchlorid:** 9 g der Verbindung wurden mit 2 Mol. Tritylchlorid (13 g) in 80 ccm trockenem Pyridin gelöst, nach 48 Stdn. in Wasser gegossen und das ausgefallene Rohprodukt nach Trocknen an der Luft aus 200 ccm Alkohol umkrystallisiert. Es wurden 6 g lange, seidige Nadeln erhalten, die nach mehreren Umkrystallisationen bei 175° schmolzen, und mit konz. Schwefelsäure keine Halochromie zeigten, zum Zeichen, daß sie kein Trityl aufgenommen haben. Das Produkt ist chloroform-unlöslich und gibt trotz des niedrigen Schmelzpunktes mit dem Ausgangsprodukt keine Schmelzpunkts-Depression.

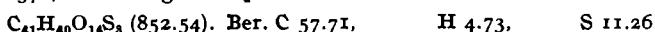
Mit Essigsäure-anhydrid und wasser-freiem Natriumacetat entsteht aus diesem Produkt ein Tetraacetyl-dibenzoyl-mannit vom Schmp. 125—126° und Drehwert  $[\alpha]_D^{17} = +41.64^\circ$  (Chloroform). Misch-Schmp. mit dem Acetat des Dibenzoyl-mannits, für welchen Ohle und Mitarbeiter den Schmp. 126° und den Drehwert  $[\alpha]_D^{20} = +41.35^\circ$  (Chloroform) angeben: 124—125°.

Es konnte demnach mit Tritylchlorid keine Umsetzung erzielt werden.

### Tri-p-toluolsulfonyl-1.6-dibenzoyl-d-mannit.

20 g Dibenzoyl-mannit vom Schmp. 181—182° wurden mit 56 g p-Toluol-sulfochlorid (4 Mol. + 40% Überschuß) in 450 ccm Pyridin gelöst und 96 Stdn. bei 35—40° aufbewahrt; nachdem das Pyridin bei 60° Badtemperatur abdestilliert war, wurde der Rückstand in 100 ccm heißem Alkohol gelöst. Das im Laufe von mehreren Tagen auskristallisierte Rohprodukt wird in 20 ccm heißem Essigester gelöst, filtriert und mit 80 ccm Alkohol versetzt. Lange, farblose Nadeln. Ausbeute 13.5 g. Der Schmelzpunkt von 133—134° ändert sich nach weiteren Umkrystallisationen nicht. Der Drehwert bleibt ebenfalls konstant.

4.555, 4.291 mg Sbst.: 9.710, 9.140 mg CO<sub>2</sub>, 1.980, 1.830 mg H<sub>2</sub>O. — 14.620, 14.610 mg Sbst.: 12.370, 12.180 mg BaSO<sub>4</sub>.



Gef. ., 58.13, 58.08, ., 4.86, 4.77, ., 11.61, 11.45.

1. Umkrystallisation:  $[\alpha]_D^{16} = (+1.86^\circ \times 1.5508) : (0.5 \times 0.0888 \times 1.470) = +44.20^\circ$ , Chloroform. 3. Umkrystallisation:  $[\alpha]_D^{17.5} = +43.56^\circ$ , Chloroform.

**Behandlung mit Essigsäure-anhydrid:** 4 g des Tri-p-toluol-sulfonyl-1.6-dibenzoyl-mannits werden mit 15 ccm Essigsäure-anhydrid und 1.5 g wasser-freiem Natriumacetat 30 Min. auf dem Wasserbade

erwärmst, dann mit Wasser gefällt und das krystalline Rohprodukt aus Essigester-Alkohol 2-mal umgelöst. Schmp. 135°. Ausbeute 3.6 g.

Einwirkung von Jodnatrium: 7 g des mit Essigsäure-anhydrid behandelten Tri-*p*-toluolsulfo-1.6-dibenzoyl-mannits werden in 80 ccm trocknem Aceton gelöst und mit 10 g frisch entwässertem Jodnatrium im Bombenrohr in einem Ölbad erhitzt. Bis 100° bleibt die Lösung klar, bei 175—180° erfolgt reichliche Abscheidung von toluol-sulfonsaurem Natrium aus der dunkelbraunen, durchsichtigen Lösung. Nach Öffnen des Rohres nach 5 Stdn. werden 3.35 g Toluol-sulfonat gewonnen. Das Filtrat wird unter Minderdruck eingedampft, der Rückstand mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und nachher aus Essigester-Alkohol 3-mal umkrystallisiert. Ausbeute 2.1 g. Die gewonnene Verbindung schmilzt bei 140—142°, mit der Ausgangs-Verbindung vermischt bei 136—138°; sie ist schwefelhaltig, enthält aber kein Jod.

4.517, 4.500 mg Sbst.: 10.000, 9.970 mg CO<sub>2</sub>, 1.950, 1.990 mg H<sub>2</sub>O. — 12.170, 11.770 mg Sbst.: 8.470, 8.330 mg BaSO<sub>4</sub>. — Gef. C 60.37, 60.42, H 4.83, 4.95, S. 9.55, 9.72.

$$[\alpha]_D^{25} = (+1.92^\circ \times 1.4974) : (1.0 \times 0.0360 \times 1.468) = +54.39^\circ, \text{ Chloroform.}$$

### 1.6-Ditriyl-2.5-diacetyl-3.4-isopropyliden-*d*-mannit.

32 g Dibenzoyl-mannit vom Schmp. 176—178° werden in 300 ccm Aceton unter Eiswasser-Kühlung und starkem Rühren mit 6 ccm konz. Schwefelsäure tropfenweise versetzt. Nach 1 Stde. wird die entstandene gelbbraune Lösung mit fein gepulvertem Kaliumcarbonat neutralisiert, dann filtriert, eingeengt, und der Rückstand mit Benzin verrieben. Ausbeute an 1.6-Dibenzoyl-3.4-isopropyliden-mannit 16 g. Schmp. 94—95°.

5 g dieser Verbindung werden mit 100 ccm methanol. Ammoniak 24 Stdn. aufbewahrt. Der gewonnene 3.4-Isopropyliden-mannit schmilzt bei 84°.

Der Drehwert wurde in Wasser bestimmt:

$$[\alpha]_D^{25} = (+0.96^\circ \times 0.9808) : (0.5 \times 0.0694 \times 0.981) = +27.66^\circ.$$

Irvine und Patterson geben für ihr Produkt  $[\alpha]_D^{20} = +26.4^\circ$  (Wasser) an. Ausbeute 2.1 g.

2.0 g dieser Substanz werden in 20 ccm Pyridin mit 5.0 g Tritylchlorid versetzt, nach 24 Stdn. 8 ccm Essigsäure-anhydrid zugesetzt und nach weiteren 18 Stdn. in Wasser gegossen. Das ausfallende Öl wird in 100 ccm Alkohol gelöst, aus welchem es nach längerem Stehen in Drusen krystallisiert. Ausbeute nach 3-maliger Umlösung aus Alkohol 2.8 g. Schmp. 143°.

4.331, 4.311 mg Sbst.: 12.290, 12.240 mg CO<sub>2</sub>, 2.590, 2.580 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1008 g Sbst.: 0.0662 g (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C.OH.

$$\text{C}_{51}\text{H}_{48}\text{O}_8 \text{ (790.4). Ber. C } 77.43, \text{ H } 6.37, \text{ O.C(C}_6\text{H}_5)_3 \text{ 65.56.} \\ \text{Gef. ,, 77.38, 77.43, ,, 6.69, 6.70, ,, 65.42.}$$

Die Verbindung ist optisch inaktiv.

### Partielle Benzoylierung des *d*-Sorbits.

15 g scharf getrockneter *d*-Sorbit („aus Vogelbeeren“, Merck) werden in 300 ccm heißem Pyridin gelöst, abgekühlt und unbekümmert um die krystalline Ausscheidung unter Turbinieren im Laufe 1 Stde. 18 ccm Benzoylchlorid (2 Mol.) zugetropft. Nach weiteren 2.5 Stdn. ist alles gelöst. Die Lösung wird bei 50° Badtemperatur eingeengt und in 500 ccm Wasser gegossen, wo das ausfallende, farblose Öl bald krystallisiert. Das Rohprodukt

wird an der Luft getrocknet und aus 60 ccm Alkohol umgelöst. Ausbeute 10.5 g. Schmp. 140°.

4.394, 4.478 mg Sbst.: 9.860, 10.040 mg CO<sub>2</sub>, 2.180, 2.220 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>40</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub> (390.2). Ber. C 61.51, H 5.68. Gef. C 61.19, 61.13, H 5.55, 5.57.

[α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = (+0.16° × 1.0434) : (1.0 × 0.0940 × 0.949) = +1.85°, Pyridin.

[α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = (+0.55° × 0.6910) : (1.0 × 0.2070 × 1.083) = +1.69°, Pyridin.

Die Verbindung ist in Chloroform, Benzol, Wasser unlöslich, wird dagegen von Pyridin gut gelöst. Tritylierungsversuche verliefen negativ.

Für die materielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit sei dem Országos Természet-tudományi Tanács (Ungarischer Landes-Ausschuß für Naturwissenschaftliche Forschung) ergebenst gedankt.

## 208. A. Hantzsch und A. Burawoy: Über Valenz-Isomerie von Salzen des Pyridins und verwandter Verbindungen.

(Eingegangen am 24. Mai 1932.)

In zahlreichen Arbeiten hat der eine von uns<sup>1)</sup> mit seinen Mitarbeitern gezeigt, daß anorganische, aber auch organische Salze in zwei Formen auftreten können, nämlich als echte Salze und als ester-artige Pseudo-salze. Besonders deutlich ist dies bei den Triaryl-methyl-Salzen nachgewiesen worden<sup>2)</sup>. Ganz entsprechend bestehen auch von anderen organischen Salzen<sup>3)</sup>, und zwar speziell von Haloidsalzen 2 Valenz-Isomere:

1. Echte Haloidsalze: mit ionogener Bindung der Halogene als Anionen an die komplexen Kationen der organischen Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonium- und Oxonium-Salze (I), optisch identisch mit ihren Ionen.
2. Pseudo-Haloidsalze: mit nicht ionogener, direkter Bindung der Halogene an die mehrwertigen Zentral-Atome derselben Kationen, also mit echtem fünfwertigem Stickstoff und Phosphor, bzw. echtem vierwertigem Schwefel und Sauerstoff (II); optisch verschieden von ihren Ionen, und zwar stärker absorbierend und daher oft gelb. Diese Formen treten am häufigsten bei den Jodiden, seltener bei den Bromiden und kaum bei den Chloriden auf; sehr deutlich aber bei Salzen von organischen Kationen, deren Zentral-Atome wie bei den Pyridinium- und Pyroxonium-Ionen einem ungesättigten benzolähnlichen Ring eingefügt sind, insbesondere in nicht-ionisierenden Medien wie Chloroform, Acetylen-tetrachlorid u. a.

I. Echte Salze: (R<sub>4</sub>N)X; (R<sub>4</sub>P)X; (R<sub>3</sub>O)X; (R<sub>3</sub>S)X.

II. Pseudosalze: R<sub>4</sub>N—X; R<sub>4</sub>P—X; R<sub>3</sub>O—X; R<sub>3</sub>S—X.

Im Gegensatz zu dieser inzwischen auch von B. Emmert<sup>4)</sup> und E. Weitz<sup>5)</sup> angenommenen Auffassung glaubt J. Meisenheimer<sup>6)</sup> das

<sup>1)</sup> A. Hantzsch, Ztschr. Elektrochem. **29**, 232 [1923]; Ztschr. anorgan. Chem. **160**, 5 [1927]; Ztschr. physikal. Chem. **184**, 406, 413 [1928].

<sup>2)</sup> A. Hantzsch, B. **54**, 2573 [1921]; s. auch A. Hantzsch u. A. Burawoy, B. **68**, 1181 [1930], **64**, 1622 [1931]. <sup>3)</sup> A. Hantzsch, B. **52**, 1544 [1919].

<sup>4)</sup> B. Emmert u. J. Stawitz, B. **56**, 83 [1923].

<sup>5)</sup> E. Weitz, Th. König, L. v. Wüstinghausen, B. **57**, 162 [1924]; E. Weitz u. E. Meitzner, B. **64**, 2909 [1931].

<sup>6)</sup> J. Meisenheimer, Ztschr. physikal. Chem. **97**, 304 [1921].