

starke Unterkühlung zur Krystallisation gebracht und dann vorsichtig geschmolzen wurde, so daß noch einige Impf-Krystalle zurückblieben.

Die Tabelle gibt die Mittelwerte von je mindestens 3 Bestimmungen wieder. Die Temperaturen sind korrigiert. Die Verbindung  $2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$  entspricht 58.42% Mono- und 40.58% Dinitrobenzol.

% <i>m</i> -Dinitro-benzol	t °	% <i>m</i> -Dinitro-benzol	t °
0	5.7	49.75	28.0
9.85	—0.1	59.70	45.6
14.50	2.0	67.30	56.1
19.80	9.5	70.65	59.7
23.79	14.1	74.80	65.0
29.98	19.8	78.70	69.6
34.95	22.3	85.83	77.3
40.54	23.3	90.66	81.9
41.93	18.0	93.74	85.1
42.25	13.9	96.65	87.3
44.96	21.75	100	90.15

### 232. Junzo Shinoda, Sokichi Sato und Daisuke Sato: Über einen Bestandteil der *Polygara tenuifolia*.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Techn. Hochschule Tokushima, Japan.]

(Eingegangen am 28. Mai 1932.)

S. Sato hatte aus dem methylalkohol. Extrakt von *Polygara tenuifolia*, einer altchinesischen Droge, die in Japan, ähnlich wie *Polygara senega*, als Hustenmittel gebraucht wurde, farblose Krystalle erhalten, die von J. Shinoda und D. Sato chemisch untersucht wurden. Aus Alkohol oder Methanol umgelöst, zeigt die Substanz den Schmp. 142—143°; sie schmeckt erst süß, dann schwach bitter, reduziert weder Fehlingsche, noch Höllestein-Lösung und zeigt auch nach dem Behandeln mit Säuren kein Reduktionsvermögen. Die Analysendaten stimmen auf die Formel  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ .  $[\alpha]_D^{16} = +47.81^\circ$ .

M. Chodat<sup>1)</sup> hat in *Polygara amara* L. eine Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$  vom Schmp. 141—142° und  $[\alpha] = +41.6^\circ$  aufgefunden, die in Wasser leicht löslich ist und kein Reduktionsvermögen besitzt. Er gab ihr, da durch Acetylierung 3 Hydroxylgruppen festgestellt wurden, nebenstehende Formel und nannte sie Polygarit. Später isolierte P. Piccard<sup>2)</sup> aus *Polygara vulgaris* eine mit Polygarit identische Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$

$$\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}\cdot[\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}\cdot\text{OH}]_2\cdot\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}_2}}$$

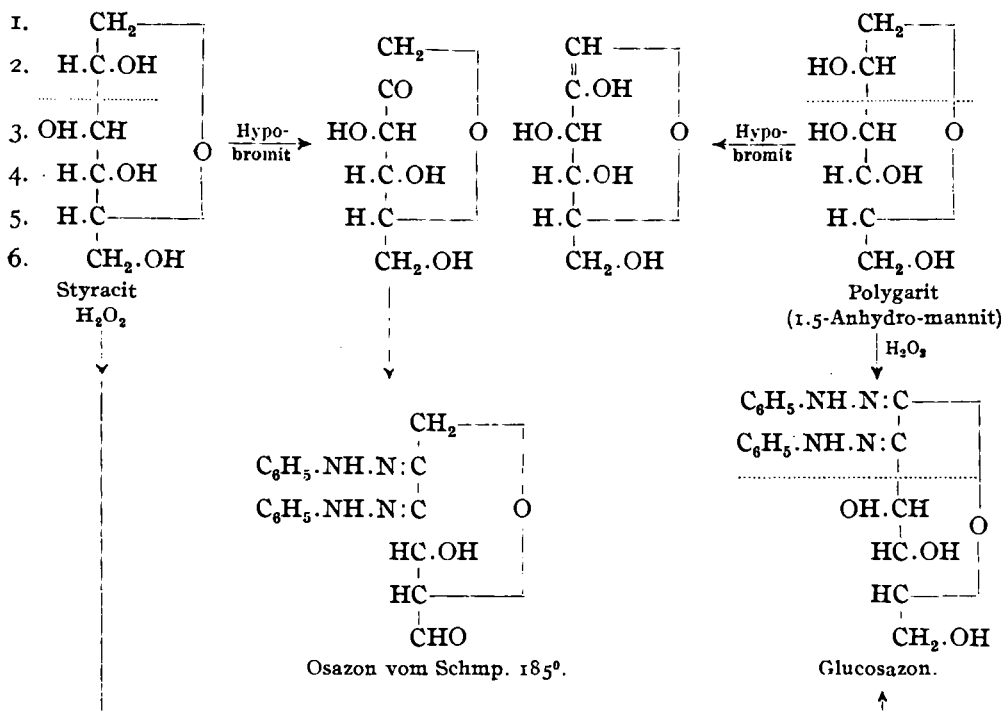
vom Schmp. 142.5° und  $[\alpha] = +41.1^\circ$ .

Da die von Chodat, Piccard und uns isolierten Substanzen dieselbe Zusammensetzung und denselben Schmp. haben, so ist — obwohl der von uns erhaltene Wert für  $[\alpha]$  etwas größer ist — anzunehmen, daß alle drei identisch sind, zumal sie derselben Gattung *Polygara* entstammen. Wir wollen deshalb auch der von uns aufgefundenen Substanz denselben Namen geben. Der

<sup>1)</sup> Arch. Sciences phys. nat. [3] 20, 593 [1888].

<sup>2)</sup> C. 1927, II 1354.

Polygarit ist ein Isomeres des von Y. Asahina<sup>3)</sup> in den Fruchtschalen von *Styrax obassia* aufgefundenen Styrcacits ( $C_6H_{12}O_6$ ), dem er im übrigen sehr ähnlich ist. Bei energischer Reduktion des Polygarits mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht ein Hexyljodid vom Sdp. 167°, so daß anzunehmen ist, daß die 6 Kohlenstoffatome im Polygarit eine gerade Kette bilden. Durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und nachfolgende Behandlung mit Phenyl-hydrazin entsteht Glucosazon vom Schmp. 208°. Nach Oxydation mit Natriumhypobromit-Lösung konnte aus der Flüssigkeit ein Osazon vom Schmp. 184° isoliert werden. Es ist identisch mit dem von Y. Asahina<sup>4)</sup> aus Styrcacit durch Oxydation mit Natriumhypobromit und Behandeln mit Phenyl-hydrazin erhaltenen Osazon vom Schmp. 185°, sowie mit dem von Bergmann und Zervas<sup>5)</sup> aus Oxy-glucal erhaltenen Osazon. Hr. Prof. Asahina sandte uns sein wertvolles Präparat zum Vergleich. Die Mischprobe ergab keine Depression. Chodat gibt an, durch Acetylierung in der Verbindung 3 Hydroxylgruppen festgestellt zu haben. Da uns die Original-Literatur leider nicht zugänglich war, konnten wir diesen Punkt nicht aufklären. Wir haben durch Acetylierung ein Tetraacetat vom Schmp. 73–75° erhalten. Aus unseren Versuchs-Ergebnissen geht klar hervor, daß Styrcacit und Polygarit jenseits des dritten Kohlenstoffatoms dasselbe Kohlenstoff-Gerüst aufweisen. Da sich der Brücken-Sauerstoff offenbar zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 5 befindet, kann der Unterschied



<sup>3)</sup> Arch. Pharmaz./Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **245**, 326 [1907].

<sup>4)</sup> B. **45**, 2365 [1912].

<sup>5)</sup> B. **64**, 2032 [1931].

zwischen Styracit und Polygarit nur in der Stellung einer Hydroxylgruppe bestehen. Da durch Oxydation von Polygarit ein Osazon vom Schmp. 185° und bekannter Struktur erhalten wird, kann dies nur die Hydroxylgruppe in Stellung 2 sein, die sich sterisch von der des Styracits unterscheidet. Styracit<sup>6)</sup> scheint 1,5-Anhydro-sorbit zu sein, während Polygarit nichts anderes als 1,5-Anhydro-mannit ist, so daß die von Chodat angegebene Konstitutionsformel einer Korrektur bedarf. Die Synthese wird fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

#### Herstellung und Eigenschaften des Polygarits.

Fein pulverisierte *Polygara tenuifolia* wurde wiederholt mit Methanol extrahiert und der Extrakt nach Zusatz von Wasser und Magnesia usta getrocknet; der Rückstand wurde mit absol. Alkohol ausgelaugt, der Extrakt eingengt, durch Zusatz von Äther Saponine entfernt und filtriert. Läßt man das Filtrat längere Zeit stehen, so scheiden sich allmählich Krystalle aus, die aus Alkohol oder Methanol in farblosen Platten vom Schmp. 142–143° erhalten werden, zunächst süß, dann schwach bitter schmecken. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser. Sie reagiert nicht mit Phenyl-hydrazin. Durch Kaliumpermanganat und Brom wird sie nicht verändert, und selbst die auf dem Wasserbade mit verd. Schwefelsäure erwärmte Lösung reduziert Fehlingsche Lösung nicht und bildet keine Osazon.

0.1012 g Sbst.: 0.1638 g CO<sub>2</sub>, 0.0679 g H<sub>2</sub>O. — 0.1041 g Sbst.: 0.1694 g CO<sub>2</sub>, 0.0718 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 43.9, H 7.3. Gef. C 44.1, 44.4, H 7.5, 7.7.

$[\alpha]_D^{15} = (100 \times 2.180) / (0.947 \times 2.4066 \times 2) = + 47.81^\circ$  (in Wasser).

Polygarit-tetraacetat: 3 g Polygarit wurden mit 2 g 2-mal geschmolzenem Natriumacetat und 12 ccm Essigsäure-anhydrid 2½ Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, dann in Eiswasser gegossen; die zunächst ölig ausgeschiedene Substanz wurde im Eisschrank allmählich fest. Sie ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Benzol, Essigester und schmeckt bitter. Beim Verdunsten der Benzol-Lösung bilden sich farblose, durchsichtige, viereckige Platten. Durch Zusatz von Petroläther zur Benzol-Lösung erhält man lange Krystallnadeln. Der Schmp. lag zuerst bei 60°, doch wurden zuletzt 73–75° erreicht.

Analyse (Uyeda).

0.1254 g Sbst.: 0.2341 g CO<sub>2</sub>, 0.0680 g H<sub>2</sub>O. — 0.0076 g Sbst. in 0.0694 g Campher:  $\Delta = 13.1^\circ$ . — 0.0070 g Sbst. in 0.0694 g Campher:  $\Delta = 11.9^\circ$ .

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>.CO)<sub>4</sub>. Ber. C 50.6, H 6.0, Mol.-Gew. 332.0.

Gef. „ 50.9, „ 6.0, „ 334.4, 339.0.

Reduktion des Polygarits: Analog der von Asahina (l. c.) beim Styracit angewandten Methode wurden 5 g Polygarit mit 50 g Jodwasserstoffsäure ( $d = 1.7$ ) und 2 g rotem Phosphor unter Rückflußkühlung im Ölbad auf 150–160° erhitzt, wobei sich allmählich ein farbloses Öl ausschied. Nach 3 Stdn. wurde in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre destilliert, wobei ein durch Jodwasserstoffsäure etwas braun gefärbtes Öl und ebenfalls etwas bräunlich gefärbte Jodwasserstoffsäure übergingen. Sobald die Jodwasserstoffsäure etwa halb überdestilliert war, wurde sie in den Destillierkolben zurück-

<sup>6)</sup> Zervas, B. 63, 1689 [1930].

gegossen und die Destillation fortgesetzt. War die überdestillierende Jodwasserstoffsäure zu stark gefärbt, so wurde etwas roter Phosphor zugesetzt, wodurch sie wieder farblos wurde. Dies wurde etwa 10-mal wiederholt, worauf nur noch sehr wenig Öl überging. Das Öl wurde von der Jodwasserstoffsäure abgehoben, mit Wasser versetzt und ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumbisulfatlösung, dann mit Natriumbicarbonatlösung, zuletzt mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der Flüssigkeit mit wasser-freiem Chlorcalcium wurde nochmals destilliert. Aus 10 g Material erhielten wir 6 g Öl, das im Kohlensäure-Strom folgende Fraktionen lieferte:

1) unterhalb 165°: Meistens Äther; 2) 165—166°: Es ging Destillat konstant über; 3) 166—170°: Die Temperatur stieg langsam. Ist wohl mit Fraktion 2 identisch; 4) 170—180°: Stark gefärbt. Geringe Mengen. 5) Zurückblieben kleine Mengen eines stark rotbraun gefärbten Öles. Die Fraktionen 2 und 3 hatten einen angenehmen Geruch; sie färbten sich mit der Zeit stärker. Zur Analyse wurde Fraktion 2 verwandt.

0.1418 g Sbst.: 0.1564 g AgJ (nach Carius). — 0.1452 g Sbst.: 0.1613 g AgJ (Na-Alkoholat-Methode).

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_3$  (Sdp. 167°). Ber. J 59.90. Gef. J 59.63, 60.06.

Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd: Zu einer Lösung von 5 g Polygarit, 1 g Ferrosulfat und 30 ccm Wasser wurden 40 ccm einer 3-proz. Wasserstoffsuperoxyd-Lösung in kleinen Portionen zugesetzt, wobei die Temperatur auf 37° stieg. Dann wurde die Lösung etwa 1 Stde. sich selbst überlassen und abgekühlt. Hierauf war nur noch eine schwache Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion zu bemerken. Nach 1 Stde. wurde mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, mit Schwefelwasserstoff das Eisen gefällt und das Filtrat mit Essigsäure schwach angesäuert. Die von Schwefelsäure mittels Baryts befreite Lösung wurde unter vermindertem Druck zum Sirup eingengt. Dieser reduzierte Fehlingsche Lösung und ging beim Behandeln mit absol. Alkohol in Lösung. Diese Lösung wurde mit etwas Wasser verdünnt und nach Zusatz einer 5 ccm Phenyl-hydrazin enthaltenden 50-proz. Essigsäure 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich allmählich ein braunes Harz ausschied. Durch Behandeln desselben mit 50-proz. Alkohol erhielt man kleine Mengen einer krystallinen Substanz, die schwer von etwas Harz zu trennen war und deshalb aus starkem Alkohol umgelöst wurde. Nach dem Erkalten schieden sich gelbe Krystallnadeln aus; Schmp. 208—209° (unt. Zers.). Bei der Mischprobe mit Glucosazon war keine Depression zu bemerken. Ausbeute schlecht.

Oxydation mit Hypobromit: 5 g Polygarit wurden in einer Lösung von 24 g kryst. Natriumcarbonat in 60 ccm Wasser aufgenommen und in der Kälte mit 10 g Brom in kleinen Anteilen versetzt, wobei die Farbe des Broms allmählich verschwand. Nach 2-stdg. Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur wurde die Flüssigkeit mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wodurch sich Brom ausschied und die Flüssigkeit braun wurde. Das freie Brom wurde mit Natriumbisulfat entfernt und die Lösung dann mit Natriumacetat essigsauer gemacht. Nach dem Verjagen des freien Schwefeldioxyds durch Erwärmen auf dem Wasserbade wurde eine Lösung von 5 g Phenyl-hydrazin in verd. Essigsäure zugesetzt und zum Sieden erhitzt, wobei sich die Flüssigkeit gelb färbte und einen braunen Teer abschied. Derselbe wurde aus 50-proz. Alkohol und nach dem Trocknen nochmals aus Benzol umgelöst. Hierbei kam

die Substanz in Platten oder halbmond-artigen Scheiben bzw. in Nadeln vom Schmp. 184° (Zers. um ca. 200°) heraus. Die Mischprobe mit dem von Y. Asahina (l. c.) aus Styrcit erhaltenen Osazon vom Schmp. 185° ergab keine Depression. Ausbeute 1.5 g.

0.1300 g Sbst.: 0.3037 g CO<sub>2</sub>, 0.0741 g H<sub>2</sub>O. — 0.1225 g Sbst.: 17.6 ccm N (21°, 767.6 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 63.5, H 5.9, N 16.5. Gef. C 63.7, H 6.3, N 16.9.

Hrn. Prof. Dr. Y. Asahina, der uns für diese Untersuchung sein wertvolles Material zur Verfügung stellte und uns auch verschiedene gute Ratschläge erteilte, möchten wir auch an dieser Stelle unseren wärmsten Dank aussprechen. Ebenso sei Hrn. Direktor Matsumoto, der uns Erleichterungen bei dieser Untersuchung gewährte, bestens gedankt.

### 233. Heinrich Rheinboldt und Fritz Mott: Über Thionitrate, I. (vorläufige) Mitteil.: *tert.*-Butyl-thionitrat, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C.SNO<sub>2</sub>.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn, Anorgan. Abteilg.]

(Eingegangen am 10. Juni 1932.)

Die den Salpetersäure-estern formal entsprechenden Thionitrate der Formel R.SNO<sub>2</sub> sind unbekannt. Zu ihrer Darstellung sind mehrere Wege denkbar, z. B. die Umsetzung von Mercaptanen oder Mercaptiden mit Nitrylchlorid (NO<sub>2</sub>Cl), entsprechend der Umsetzung dieser Verbindungen mit Nitrosylchlorid, die nach unseren Untersuchungen zu den Thionitriten führt<sup>1)</sup>, oder die Oxydation von Thionitriten. Der letzte Weg schien nach einem Befunde Lechers<sup>2)</sup> kaum gangbar zu sein wegen der enormen Empfindlichkeit der Thionitrite gegen Oxydationsmittel, deren Angriff die Trennung des Stickstoffs vom Schwefel bewirkt. Nachdem wir aber die bevorzugte Oxydations-Beständigkeit der Thionitrite tertiärer Radikale erkannt hatten<sup>3)</sup>, beschritten wir den Weg der direkten Oxydation von Thionitriten und berichten zunächst über die Darstellung von *tert.* Butyl-thionitrat.

*tert.*-Butyl-thionitrit läßt sich in Eisessig-Lösung durch rauchende Salpetersäure unschwer zu dem Thionitrat oxydieren. Dieses ist eine farblose, äußerst stechend riechende Flüssigkeit und im Verhältnis zu dem Thionitrit recht beständig.

Die Untersuchung der Thionitrate wird weiter fortgesetzt.

#### Beschreibung der Versuche.

Zu einer Lösung von 3.5 g *tert.*-Butyl-thionitrit in 12 ccm Eisessig gibt man 15 Tropfen rauchender Salpetersäure und erwärmt kurz auf dem siedenden Wasserbade, bis unter Dunkelfärbung der Lösung und Gasentwicklung eine ziemlich heftige Reaktion einsetzt. Nach ihrem Abklingen fügt man nochmals 10 Tropfen rauchender Salpetersäure hinzu und erwärmt die Lösung abermals kurze Zeit. Nun verschwindet die rotgrüne Farbe des Thionitrits sehr schnell, und es tritt ein charakteristischer, stechender Geruch

<sup>1)</sup> H. Rheinboldt u. Mitarb., B. 59, 1311 [1926]; Journ. prakt. Chem. [2] 130, 133 [1931].    <sup>2)</sup> H. Lecher u. W. Siefken, B. 59, 1316, 1320 [1926].

<sup>3)</sup> H. Rheinboldt u. Fr. Mott, Journ. prakt. Chem. [2] 133, 330 [1932].