

Schwarzes Pulver mit metallischem Oberflächenglanz. In Alkali mit rotbrauner, in konzentrierten Säuren mit roter Farbe löslich. Ausbeute 3.8 g.

V. Disazobenzol-triarsinsäure (Formel V).

0.7 g *p*-Phenylendiamin-arsinsäure und 1.4 g *p*-Nitroso-phenylarsinsäure werden in 20 ccm Eisessig 1 Stunde gekocht. Die dunkelbraune Flüssigkeit gießt man in 250 ccm Äther, wobei der Azofarbstoff ausfällt. Schwarzes Pulver mit dunkelgrünem Oberflächenschimmer. In Alkali mit dunkelbrauner, in konzentrierter Säure mit purpurroter Farbe löslich. Ausbeute 1.5 g.

0.0998 g Sbst.: 0.1208 g CO₂, 0.0244 g H₂O.
 C₁₈H₁₇O₉N₄As₃ (658). Ber. C 32.82, H 2.58.
 Gef. » 33.00, » 2.71.

Zürich, Universitätslaboratorium.

293. Yasuhiko Asahina: Zur Chemie des Styracits. I.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. Juli 1912.)

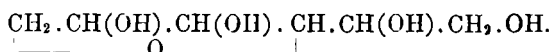
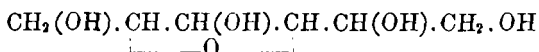
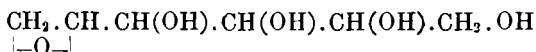
Im Jahre 1907 entdeckte ich¹⁾ in den Fruchtschalen von *Styrax Obassia* Sieb. et Zucc., einer in Japan einheimischen *Styracacee*, einen krystallinischen Bestandteil, den ich *Styracit* nannte. Er besitzt die Zusammensetzung C₆H₁₂O₅ und verhält sich den mehrwertigen Alkoholen, wie Mannit, Dulcit usw., sehr ähnlich. Er ist neutral, schmeckt anfangs süß, dann bitter und reduziert die Fehlingsche Lösung nicht. Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure wurde *sek.* Hexyljodid erhalten. Von den fünf Sauerstoffatomen sind nur vier als Hydroxyle vorhanden, während das fünfte, wahrscheinlich ätherartig gebunden, sich ganz indifferent verhält. Wenn man also den *Styracit* in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid behandelt, so erhält man das Tetrabenzooat. Ebenso liefert Salpeter-Schwefelsäure ein gut krystallisierendes Tetranitrat. Aus diesen Tatsachen habe ich damals den Schluß gezogen, daß der *Styracit* ein Anhydro-hexit sei.

Durch die interessante Arbeit von E. Fischer und K. Zach²⁾ haben wir vor kurzem einen neuen Zucker kennen gelernt, den die

¹⁾ Ar. 245, 326 [1907]; 247, 157 [1909].

²⁾ B. 45, 456 [1912].

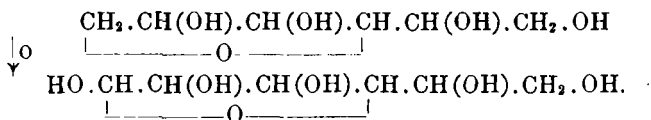
genannten Forscher vorläufig »Anhydro-glucose« nannten. Sie¹⁾ haben nun den Zucker zum entsprechenden Alkohol, »Anhydro-sorbit«, reduziert, und es hat sich dabei gezeigt, daß er vom Styracit ganz verschieden ist. Aus der Lactonbildung der Carbonsäure und der Osazonbildung der Anhydro-glucose schließen Fischer und Zach, daß für den Anhydro-sorbit nur folgende drei Formeln in Betracht kommen:



Es schien mir von Interesse festzustellen, in welcher Beziehung der Styracit zu der Verbindung von Fischer-Zach steht. Ich habe zuerst versucht, auf oxydativem Weg die Frage aufzuklären. Durch Oxydation mit Brom in sodaalkalischer Lösung nach E. Fischer liefert der Styracit eine die Fehlingsche Lösung reduzierende Substanz, wahrscheinlich ein Gemisch von Aldose und Ketose, welche sich in Form des Phenylsazons isolieren ließ. Dieses hat die gleiche Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_4$ wie das Anhydro-glucosazon von Fischer und Zach, ist aber nicht identisch mit ihm. Es scheint also, daß die zwei neben einander befindlichen, endständigen Kohlenstoffatome im Sinne der oben zitierten Formeln nicht an der Ätherbildung beteiligt sind.

Anders wirkt Wasserstoffsperoxyd, sowie Carosche Säure auf Styracit ein. Ich konnte aus den Oxydationsprodukten mit Hilfe von Phenylhydrazin *d*-Phenyl-glucosazon erhalten.

Da meine Bemühungen, Mannose in Form ihres charakteristischen Phenylhydrazons abzuschneiden, erfolglos waren, so bleibt nichts übrig, als die Muttersubstanz des Osazons entweder in der Glucose oder der Fructose zu suchen. Jedenfalls hatten die Reagenzien das eine der beiden Kohlenstoffatome, welche ätherartig gebunden sind, angegriffen. Den Übergang von Styracit zur Hexose kann man sich etwa nach folgendem Schema denken:



¹⁾ B. 45, 2068 [1912].

Ich habe noch einige Versuche über die Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf Styracit ausgeführt, in der Hoffnung, daß ich dadurch vielleicht zu einem Furanderivate gelangen könnte. Die Resultate waren bis jetzt negativ. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat oder Zinkchlorid erhielt ich lediglich das Tetraacetat in schön krystallisiertem Zustand. Bei der Destillation mit wasserfreier Oxalsäure ging Ameisensäure über, und es blieb ein dunkel gefärbter, dicker Sirup zurück. Außerordentlich glatt reagiert Thionylchlorid mit Styracit. Es bildet sich dabei unter Abspaltung von Chlorwasserstoff ein neutraler Doppelester der schwefligen Säure $C_6H_8O_7S_2$, welcher aus kochendem Wasser umkrystallisiert werden kann. Viel schwieriger wirkt Thionylchlorid auf Mannit und Dulcitol ein. Trotz eines Überschußes von Chlorid blieb immer ein Teil des Alkohols unangegriffen, und die Reaktionsprodukte waren amorph und zersetzlich.

Oxydation des Styracits mit Hypobromit.

5 g Styracit wurden mit 24 g krystallisierter Soda in 60 ccm Wasser gelöst und in die erkaltete Lösung 10 g Brom eingegossen. Dieses Gemisch wurde unter Kühlung mit Wasser solange geschüttelt, bis alles Brom in Lösung ging. Als nach zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur die Lösung entfärbt war, wurde sie mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die dabei eingetretene braune Färbung wurde durch vorsichtigen Zusatz von Natriumbisulfit beseitigt und auf dem Wasserbade die schweflige Säure verjagt. Nachdem die freien Mineralsäuren durch Natriumacetat abgestumpft waren, wurde die Lösung mit 5 g Phenylhydrazin, gelöst in 10 ccm Essigsäure (50%), versetzt und auf dem Wasserbade 15–20 Minuten erwärmt. Bald schieden sich orangerote Krystalle ab, welche noch warm abgesaugt und mit Wasser, dann mit Benzol gewaschen wurden. Dieses Produkt ist schön gelb gefärbt und schon ziemlich rein. Ausbeute 1.2 g. Zur weiteren Reinigung wurde es aus 40-proz. Alkohol umkrystallisiert. Das so gereinigte Präparat bildet lange, dünne Blättchen, schmilzt bei 185° und zersetzt sich gegen 200° . Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Chloroform oder Benzol änderte sich der Schmelzpunkt nicht.

0.1940 g Sbst. (im Vakuum bei 70° getr.): 0.4510 g CO_2 , 0.1032 g H_2O . —
 0.1482 g Sbst. (im Vakuum bei 70° getr.): 0.3432 g CO_2 , 0.0778 g H_2O . —
 0.1622 g Sbst.: 23.4 ccm N (21° , 755 mm).

$C_{18}H_{20}O_2N_4$. Ber. C 63.49, H 5.93, N 16.47.

Gef. » 63.13, 63.16, » 5.95, 5.87, » 16.39.

Drehungsvermögen: Eine Lösung von 0.05 g Osazon in 5 ccm Eisessig drehte das weiße Licht um 1.10° nach links. In der pyridin-alkoho-

lischen Lösung dreht die Substanz unmittelbar nach dem Lösen nach rechts, doch bald kehrt sich die Richtung um, und nach einiger Zeit dreht sie ziemlich stark nach links.

Das Osazon ist in Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigester leicht, in Äther, Benzol und Chloroform schwer löslich, in Petroläther und in kaltem Wasser fast unlöslich. Es läßt sich bequem aus heißem Chloroform oder Benzol umkrystallisieren und krystallisiert daraus beim Erkalten in charakteristischen Trapezen oder halbmondartigen Formen.

Durch die Güte der HHrn. E. Fischer und Zach konnte ich dieses Osazon mit einer Probe des Anhydro-glucosazons vergleichen. Obwohl der Schmelzpunktsunterschied nur 5° betrug, bin ich doch überzeugt, daß die beiden ganz verschieden sind. Anhydro-glucosazon ist viel leichter löslich in kaltem Chloroform.

Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd.

10 g Styracit wurden mit 2 g Ferrosulfat in 60 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit 80 ccm Wasserstoffsperoxyd-Lösung (3%) versetzt. Die braune Lösung erwärmte sich allmählich bis auf 40°. Die wieder erkaltete Lösung, welche sauer reagierte, und keine Reaktion von Wasserstoffsperoxyd mehr gab, wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht, Schwefelwasserstoff eingeleitet und das ausgeschiedene Schwefeleisen abgesaugt. Das fast farblose Filtrat wurde mit Essigsäure angesäuert, mit 5 g Phenylhydrazin, gelöst in 10 ccm Essigsäure (50%), versetzt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach einiger Zeit schied sich ein schmutzig-gelber, voluminöser Niederschlag aus, welcher abgesaugt und aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde. Die so gereinigte Substanz stellte gelbe Nadeln dar, sinterte beim Erhitzen gegen 160° und zersetzte sich gegen 180°. Es ist kaum denkbar, diesen Körper mit dem Mannose-phenylhydrazon zu identifizieren. Denn er ist sehr leicht löslich in Aceton und ist stark gelb gefärbt. Wegen Materialmangels bin ich leider nicht in der Lage, den Körper weiter zu untersuchen. Das von diesem Nebenprodukte befreite Hauptfiltrat wurde mit 10 g Natriumacetat versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach einer Stunde hatten sich feine, braunrote Krystallnadeln ausgeschieden, welche mit harziger Substanz durchsetzt waren; sie wurden abgesaugt und auf Ton getrocknet. Ausbeute 5 g. Dieses Rohprodukt wurde mit Äther digeriert, abgenutzt und wiederholt mit Äther gewaschen, bis der Waschäther nur noch hellbraun gefärbt war. Die ätherische Lösung war dunkelbraun gefärbt. Sie hinterließ beim Verdampfen einen harzigen Rückstand, welcher ein kompliziertes Gemisch darstellte. In Äther unlösliche, bräunliche Krystallnadeln (1.4 g) wurden mit heißem Aceton behandelt,

und die in Aceton unlösliche Substanz wurde aus 40-proz. Alkohol zweimal umkrystallisiert. Die so gereinigte Substanz bildete feine, rein gelbe Nadeln; in Capillarröhrchen parallel mit reinem *d*-Phenylglucosazon erhitzt, zersetzten sich beide gleichzeitig bei 213°.

0.1608 g Sbst. (im Vakuum bei 70° getr.): 0.3550 g CO₂, 0.0892 g H₂O. — 0.1374 g Sbst.: 26.2 ccm N (18°, 762 mm).

C₁₈H₂₂O₄N₄. Ber. C 60.30, H 6.19, N 15.64.

Gef. » 60.21, » 6.20, » 15.39.

Drehungsvermögen: Eine Lösung von 0.05 g Substanz, in einem Gemisch von 1 ccm Pyridin und 1.5 ccm absolutem Alkohol, drehte das weiße Licht um 1.16° nach links. Für reines *d*-Phenylglucosazon¹⁾ fand ich unter gleichen Bedingungen den Wert — 1.19°.

Oxydation mit dem Caroschen Reagens.

3 g Styracit wurden in 30 ccm Wasser gelöst, die eiskalte Lösung mit 42 ccm Caroschem Reagens (dargestellt aus Ammoniumpersulfat nach Willstätter und Hauenstein²⁾): 1 ccm enthielt 0.0086 g aktiven Sauerstoff) versetzt. Da nach dreistündigem Stehen bei Zimmertemperatur keine Reaktion eingetreten war, wurde das Gemisch mit 0.8 g Ferrosulfat, in möglichst wenig Wasser gelöst, versetzt und bei 30° stehen gelassen. Nach einer halben Stunde war die Carosche Säure verschwunden, und die Flüssigkeit reduzierte die Fehlingsche Lösung ziemlich stark. Sie wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht und durch Schwefelwasserstoff das Eisen ausgefällt. Die Lösung wurde dann in ähnlicher Weise weiter behandelt, wie es oben angegeben ist. Ich erhielt 0.45 g mit Äther gewaschenes Rohprodukt, das nach dem Umkrystallisieren aus 40-proz. Weingeist alle Eigenschaften des *d*-Phenylglucosazons zeigte.

Styracit-tetraacetat.

10 g Styracit wurden mit 10 g wasserfreiem Natriumacetat und 100 g Essigsäureanhydrid im Ölbad eine Stunde lang bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Produkt mit 50 ccm Wasser versetzt und das Ganze mit Chloroform wiederholt ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformlösungen wurden mit Chlorcalcium entwässert und im Vakuum von den Lösungsmitteln befreit. Der fast farblose, sirupöse Rückstand verwandelte sich beim Berühren mit

¹⁾ Die Angabe Neubergs (B. 32, 3386 [1899]), daß das Glucosazon in dem Pyridin-Alkohol von oben erwähnten Mengenverhältnissen in der Kälte leicht löslich ist, ist nicht zutreffend. Das reine Osazon löst sich darin erst beim Erwärmen auf etwa 80°, dann bleibt die Lösung ziemlich lange klar.

²⁾ B. 42, 1839 [1909].

Wasser langsam in derbe, tafelförmige Prismen. Ausbeute 7 g. Die aus Wasser umkrystallisierten prismatischen Krystalle schmelzen bei 66—67°. Aus organischen Lösungsmitteln scheidet sich die Substanz zuerst sirupös aus und erstarrt zu strahlig gruppierten Nadeln, welche, auf Ton scharf getrocknet, bei 58° schmolzen. Die beiden Formen lassen sich durch Impfen ineinander überführen. Die Anwesenheit von Wasser begünstigt die Bildung der höher schmelzenden prismatischen Form.

0.2140 g Subst. (im Vakuum über H_2SO_4 getr.): 0.3971 g CO_2 , 0.1154 g H_2O .

$C_{14}H_{20}O_9$. Ber. C 50.58, H 6.06.

Gef. » 50.51, » 6.03.

Drehungsvermögen: 0.2250 g Subst., Gesamtgewicht der Lösung (Alkohol) 2.1850 g, $d_{22} = 0.8146^\circ$, Drehung bei 22° und Natriumlicht — 1.75° (1-dm-Rohr) = — 20.86°.

Das Tetraacetat schmeckt sehr bitter und läßt sich unter 100 mm Druck bei 300° Badtemperatur ohne Zersetzung destillieren. In Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform ist es leicht löslich, in Petroläther auch in der Wärme recht schwer löslich. In warmem Wasser schmilzt es und löst sich darin in beträchtlicher Menge, woraus beim Erkalten langsam schöne Prismen auskrystallisieren.

Styracit-disulfit.

3 g Styracit wurden mit 12 g Thionylchlorid in einem Kölbchen unter Rückfluß auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr erfolgte und eine klare Lösung entstanden war. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt mit Eisstückchen versetzt, wobei sich zunächst ein öliges Produkt ausscheidet, das bald nach dem Zersetzen des Thionylchlorids krystallinisch erstarrte. Die Krystallmasse wurde abgesaugt, mit Wasser mehrmals gewaschen und auf Ton getrocknet. Rohausbeute 2.2 g. Beim Umkrystallisieren aus kochendem Wasser wurde die Substanz in schönen, glänzenden Prismen erhalten. Sie ist chlorfrei und bildet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure schweflige Säure. Von Alkalien wurde sie in der Kälte nicht sofort aufgenommen, bei gelindem Erwärmen aber rasch hydrolysiert. Die alkalische Lösung ergab beim Behandeln mit Benzoylchlorid das Styracit-tetrabenzoat vom Schmp. 142°. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid verändert es sich nicht. In Essigäther ist es leicht löslich, in Alkohol, Chloroform, Benzol schwer, in Petroläther fast unlöslich.

Zur Analyse wurde das aus Wasser umkrystallisierte Präparat im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2671 g Sbst.: 0.2774 g CO₂, 0.0734 g H₂O. — 0.3522 g Sbst.: 0.6340 g BaSO₄.

C₆H₈O₇S₂. Ber. C 28.10, H 3.14, S 25.00.
Gef. » 28.32, » 3.07, » 24.73.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Hrn. Prof. E. Fischer, dem ich für diese Arbeit viele wertvolle Ratschläge verdanke, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

294. O. Stark: Zur Synthese metabicyclischer Systeme. Synthese eines entmethylierten Pinons.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

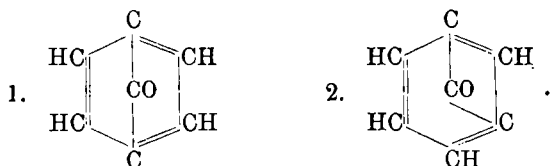
(Eingegangen am 12. Juli 1912.)

Die Synthese bicyclischer Systeme hat von jeher Interesse beansprucht. So leicht es im allgemeinen gelingt, an den Sechsring einen Sechs-, Fünf-, Vier- oder Dreiring in *ortho*-Stellung anzugliedern, so schwer ist eine solche Angliederung in *meta*- oder *para*-Stellung zu verwirklichen.

Die Angliederung eines Fünfrings an den Benzolring in *para*-Stellung ist kürzlich J. v. Braun¹⁾ in der Synthese des Dihydro-*p*-indols geglückt.

Vorliegende Arbeit ging von dem Gedanken aus, daß die Destillation der Calciumsalze zweibasischer Säuren die Synthese von Ringketonen mit selbst hoher Spannung im Ring ermöglicht.

Die Destillation von terephthalsäurem und isophthalsäurem Calcium sollte zur Bildung von ringförmigen Ketonen der Formeln 1 und 2 führen können:



Versuche in dieser Richtung müssen indessen als äußerst wenig aussichtsreich angesehen werden, da einerlei, ob man den Phthalsäuren die Kekulé'sche oder die Baeyer'sche Formel zugrunde legt, der Benzolring als ein äußerst abgesteiftes Gebilde, einer Verknüpfung der nach außen gerichteten Valenzen zu einem zweiten Ringe, einen

¹⁾ B. 45, 1274 [1912].