

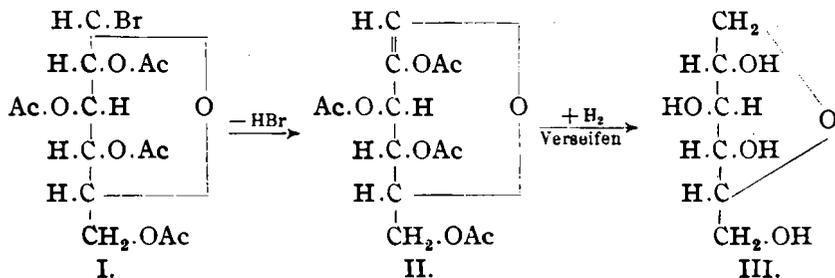
252. Leonidas Zervas: *Synthese des Styrcacits.*

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung in Dresden.]

(Eingegangen am 24. Mai 1930.)

Y. Asahina¹⁾ fand vor längerer Zeit in der Fruchtschale von *Styrax Obassia*, einer in Japan einheimischen Pflanze, einen krystallisierten Stoff von der elementaren Zusammensetzung $C_6H_{12}O_5$, den Styrcacit. Styrcacit enthält nach Asahinas Feststellungen vier Hydroxylgruppen, liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor *n*- β -Hexyljodid und bei der Oxydation Glucose. Asahina spricht ihn darum als einen Anhydro-sorbit an. Über die Spannweite der anhydrischen Sauerstoff-Brücke ist nichts bekannt. Ebenso steht die Synthese des Styrcacits bisher aus. Ein Versuch Emil Fischers, diesen interessanten Stoff aus Aceto-bromglucose (I) durch Reduktion mit Zinkstaub zu synthetisieren, führte bekanntlich zur Entdeckung des Glucals, nicht aber zum Styrcacit.

Ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Synthese des Styrcacits fand ich im Tetracetyl-oxy-glucal (II), das K. Maurer und H. Mahn²⁾ aus Aceto-bromglucose durch Abspaltung vom Bromwasserstoff erhalten hatten. Tetracetyl-oxy-glucal nimmt in Gegenwart von Palladiummohr genau wie Glucal³⁾ leicht 1 Mol. Wasserstoff auf und bei nachfolgender Abspaltung der Acetyle erhielt ich ohne weiteres Styrcacit (III), dessen Schmelzpunkt und Drehung mit dem Originalpräparat Asahinas übereinstimmten. Ich fand die spezif. Drehung in wäßriger Lösung zu -49.4° , während Asahina in seiner erstgenannten Arbeit -72° , in der zweiten -56.47° angibt. Durch das freundliche Entgegenkommen des Hrn. Priv.-Doz. Dr. Herm. O. L. Fischer in Berlin stand mir aber ein Originalpräparat Asahinas aus der Sammlung Emil Fischers zur Verfügung, welches nach der Umkrystallisation $[\alpha]_D^{17} = -49.9^\circ$ zeigte. Damit ist die Übereinstimmung meines synthetischen Präparates mit dem Asahinas gesichert.



Durch meine Synthese des Styrcacits ist die Frage nach der Spannweite seiner Sauerstoff-Brücke beantwortet. Styrcacit ist ein 1.5-Anhydro-*d*-sorbit.

Es scheint, daß bei der Hydrierung des Acetyl-oxy-glucals nicht allein Acetyl-styrcacit entsteht. Mit der Isolierung des außerdem zu erwartenden Acetyl-anhydro-mannits habe ich mich noch nicht beschäftigt.

Hrn. Prof. Bergmann danke ich bestens für das Interesse, welches er meiner vorliegenden Arbeit entgegengebracht hat.

¹⁾ Arch. Pharmaz. **245**, 325 [1907], **247**, 157 [1909]; B. **45**, 2363 [1912].

²⁾ B. **60**, 1316 [1927]. ³⁾ vergl. hierzu auch K. Maurer, B. **62**, 332 [1929].

Beschreibung der Versuche.

6.6 g Tetracetyl-oxy-glucal wurden in 50 ccm reinem Eisessig gelöst und in Gegenwart von 1 g Palladiummohr⁴⁾ hydriert. Innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. wurden 530 ccm Wasserstoff (20°, 745 mm) aufgenommen. Die vom Katalysator filtrierte Lösung wurde unter geringem Druck verdampft, der sirupöse Rückstand in Alkohol gelöst und mit einer Aufschlammung von 16 g reinem krystall. Baryt in 200 ccm Wasser 7 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Die vom Barium durch quantitative Fällung mit Schwefelsäure befreite Lösung hinterließ beim Verdampfen unter stark vermindertem Druck einen farblosen Sirup, der beim Verreiben mit absol. Alkohol krystallinisch erstarrte. Ausbeute an Rohprodukt 2 g. Sie wurden durch 1–2-maliges Umkrystallisieren aus gewöhnlichem Methylalkohol gereinigt, wobei die Menge des Styrcits etwa auf die Hälfte zurückging.

Das bei 78°, 0.2 mm über P₂O₅ getrocknete Präparat schmolz genau wie Asahinas Styrcit aus Styrax Obassia scharf bei 155° (korr. 157°). Ein Gemisch beider Präparate schmolz ebenfalls scharf bei der gleichen Temperatur.

5.455 mg Subst.: 8.783 mg CO₂, 3.542 mg H₂O.

C₆H₁₂O₆ (164.1). Ber. C 43.87, H 7.37. Gef. C 43.91, H 7.27.

$[\alpha]_D^{17} = -1.06^\circ \times 4.1655/1 \times 1.002 \times 0.0891 = -49.4^\circ$ (in Wasser).

Ein Originalpräparat des Styrcits von Styrax Obassia aus der Sammlung Emil Fischers, hergestellt von Y. Asahina, 2-mal aus Methanol krystallisiert, zeigte:

$[\alpha]_D^{17} = -1.06^\circ \times 3.4444/1 \times 1.002 \times 0.0730 = -49.9^\circ$ (in Wasser)

und nach noch 2-maliger Krystallisation aus Methanol $[\alpha]_D^{18} = -50.0^\circ$.

253. Edward de Barry Barnett, Norman Frederick Goodway und John Laurence Wiltshire: Beiträge zur Kenntnis der Anthracen-Derivate (I. Mittel.).

[Aus d. Sir John Cass Technical Institute, London.]

(Eingegangen am 19. Mai 1930.)

In früheren Mitteilungen¹⁾ haben wir die Vermutung ausgesprochen, daß durch das Vorhandensein koordinierter Bindungen zwischen Methylenwasserstoff und in *peri*-Stellung dazu befindlichen Chloratomen beträchtliche Veränderungen der Eigenschaften eines Anthrons hervorgerufen werden können. In der Absicht, uns weiter über den Einfluß solcher Bindungen zu informieren, begannen wir eine systematische Untersuchung von Anthron-Derivaten.

I. 1.8-Dichlor- und 4.5-Dichlor-10-alkoxy-anthrone (VIII und IX, X = O.R) werden leicht aus den entsprechenden Brom-anthronen durch Kochen mit einem Alkohol in Gegenwart von Calciumcarbonat erhalten. Beide geben sofort eine rote Färbung mit kaltem Alkohol. Alkali, und beide sind leicht durch Erhitzen auf dem Wasserbade mit Pyridin und Acetanhydrid in die Anthranylacetate überzuführen, wenn auch die Acetylierung der 1.8-Dichlor-Verbindung schneller verläuft als

⁴⁾ Nach Wieland-Tausz-Putnoky.

¹⁾ Barnett u. Mitarbeiter, B. 62, 3063 [1929], 63, 472, 1114 [1930].