

**275. Yasuhiko Asahina und Heihatiro Takimoto:
Zur Chemie des Styracits (II. Mitteil.).**

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 3. Juni 1931.)

Vor mehreren Jahren hatte der eine von uns¹⁾ in der Fruchtschale von *Styrax Obassia*, einer in Japan einheimischen Stryracacee, einen krystallinischen Bestandteil, den Styracit, $C_{10}H_{12}O_6$, aufgefunden. Aus den damals erhaltenen experimentellen Ergebnissen ließ es sich vermuten, daß es der einzige in der Natur vorkommende Anhydro-hexit, möglicherweise Anhydro-sorbit, ist. Vor kurzem hat Zervas²⁾ durch katalytische Reduktion von Tetraacetyl-oxy-glucal den Styracit synthetisiert. Somit war die Bindungsweise des Äther-Sauerstoffs (1.5) im Styracit-Molekül festgestellt. Doch scheint es uns nicht überflüssig, die Kenntnis dieses Pflanzenstoffs durch die inzwischen von uns erhaltenen Tatsachen zu ergänzen.

Wie früher angegeben worden ist, kondensiert sich der Styracit mit Benzaldehyd in Gegenwart von 50-proz. Schwefelsäure nicht. Kocht man dagegen Styracit mit Benzaldehyd allein, so erhält man die Dibenzalverbindung, die in zwei Formen auftritt. Auch beim Erwärmen mit salzsäurehaltigen Aceton läßt sich Diaceton-styracit leicht darstellen.

Zur Methylierung behandelt man den Styracit oder dessen Acetylderivat wiederholt mit Dimethylsulfat und Alkali, bis sich das Reaktionsprodukt in Chloroform leicht löst. Um den ganz reinen Tetramethyläther darzustellen, muß man das Rohprodukt noch 2-mal mit überschüssigem Methyljodid und Silberoxyd erschöpfend methylieren. Da der Styracit (1.5) Anhydro-sorbit ist, so hätte man wohl bei der Oxydation des Tetramethyläthers die Bildung von Xylo-trimethoxy-glutarsäure erwarten sollen. Bei der Oxydation mittels Salpetersäure konnten wir jedoch nur die Bildung von Dimethoxy-bernsteinsäure feststellen.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Styracits.

Die luft-trocknen Fruchtschalen werden zunächst mit heißem Wasser extrahiert, und die wäßrige Lösung wird zum dicken Extrakt eingedampft. Nun wird ein inniges Gemisch von 1 Tl. dieses Extrakts, 1 Tl. entwässerten Natriumsulfats und $\frac{1}{2}$ Tl. gebrannter Magnesia 4–5-mal mit 95-proz. Alkohol bei Zimmer-Temperatur mehrere Stunden geschüttelt und dann filtriert. Die vereinigte alkohol. Lösung wird eingeeengt, von abgeschiedenen dunkelgrünen Körnchen abfiltriert, dann zur Trockne verdampft und unter Zusatz von wenig Eisessig im Eisschrank stehen gelassen. Die hierbei auskrystallisierende Substanz bildet beim Umkrystallisieren aus kochemdem Alkohol farblose Prismen vom Schmp. 155°.

Der mit kaltem 95-proz. Alkohol ausgezogene Rückstand wird endlich mit heißem 60-proz. Alkohol extrahiert und die alkohol. Lösung verdampft, wobei eine dunkelbraune, sirupöse Masse erhalten wird. Diese und der Verdampfungs-Rückstand der oben erhaltenen Styracit-Mutterlauge werden mit der gleichen Menge entwässerten Natriumacetats und der 10-fachen Menge

¹⁾ Asahina, Arch. Pharmaz. **245**, 326, **247**, 157; B. **45**, 2363 [1912].

²⁾ B. **63**, 1689 [1930].

Essigsäure-anhydrid vermischt und 5 Stdn. gekocht. Beim Destillieren des Produkts wird gegen 200° (7 mm) eine hellgelbe, dicke Flüssigkeit erhalten, die bald krystallinisch erstarrt. Dieser Tetraacetyl-styracit läßt sich ohne weiteres als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Tetramethyläthers verwenden.

Dibenzal-styracit.

10 g Styracit werden in 100 g Benzaldehyd eingetragen und unter Rückfluß 3—4 Stdn. gekocht, wobei eine Abscheidung von Wasser deutlich bemerkbar ist. Dann wird das Produkt unter vermindertem Druck mit Wasserdampf destilliert und der Rückstand nach dem Waschen mit verd. Alkalilauge und Trocknen auf Ton aus Methanol wiederholt fraktioniert umkrystallisiert. Die leichter lösliche Substanz bildet farblose, kurze Prismen vom Schmp. 163° bis 165° , während der schwerer lösliche Bestandteil lange Prismen oder Nadeln von Schmp. 192 — 193° darstellt. Die beiden Formen sind in Äther, Alkohol und Chloroform löslich.

0.1143 g Sbst. (Schmp. 163 — 165°), in Chloroform gelöst, auf 20 ccm aufgefüllt, $\alpha = -0.85^{\circ}$ im 1-dm-Rohr bei 25° . Mithin $[\alpha]_D^{25} = -148.73^{\circ}$.

0.1367 g Sbst. (Schmp. 192 — 193°), in Chloroform gelöst, auf 20 ccm aufgefüllt, $\alpha = -0.55^{\circ}$ im 1-dm-Rohr bei 25° . Mithin $[\alpha]_D^{25} = -80.47^{\circ}$.

0.0152 g Sbst. (Schmp. 163 — 165°): 0.1000 g Campher, $\Delta = 18^{\circ}$ (nach Rast).

0.0103 g Sbst. (Schmp. 192 — 193°): 0.1016 g Campher, $\Delta = 12^{\circ}$ (nach Rast).

$C_{20}H_{20}O_6$. Mol.-Gew. ber. 340.2; gef. 337.8, 345.8.

0.0817 g Sbst. (Schmp. 163 — 165°): 0.2098 g CO_2 , 0.0493 g H_2O . — 0.0624 g Sbst. (Schmp. 192 — 193°): 0.1604 g CO_2 , 0.0386 g H_2O .

$C_{20}H_{20}O_5$. Ber. C 70.59, H 5.92. Gef. C 70.06, 70.13, H 6.75, 6.90.

Diaceton-styracit.

3 g Styracit werden in 600 ccm Aceton, das etwa 1% Chlorwasserstoff enthält, eingetragen und unter Rückfluß 4 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Die klare, gelbe Lösung wird dann mit festem Kaliumcarbonat neutralisiert und verdampft. Der bald krystallinisch erstarrende, gelblich gefärbte Rückstand liefert beim Umkrystallisieren aus Ligroin farblose, seidenglänzende Nadeln von Schmp. 96 — 97° . Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in kaltem Ligroin schwer löslich, in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform leicht löslich.

0.0630, 0.0626 g Sbst.: 0.1360, 0.1351 g CO_2 , 0.0455, 0.0454 g H_2O .

$C_{12}H_{20}O_6$. Ber. C 58.97, H 8.25. Gef. C 58.89, 58.86, H 8.08, 8.11.

0.4111 g Sbst., in abs. Alkohol gelöst, auf 25 ccm aufgefüllt, $\alpha = -3.79^{\circ}$ im 2-dm-Rohr bei 17° . Mithin $[\alpha]_D^{17} = -115.24^{\circ}$.

Styracit-tetramethyläther.

40 g Styracit-tetraacetat werden in 200 ccm 80-proz. Methanol gelöst, dazu 120 ccm 50-proz. Kalilauge hinzugefügt und unter dem Druck von 4 cm Quecksilbersäule und heftigem Turbinieren bei 60° mit 100 g Dimethylsulfat innerhalb 4 Stdn. versetzt. Dann wurde das Produkt eingeeengt, vom abgeschiedenen Kaliumsulfat abfiltriert und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde wieder in 100 ccm 80-proz. Methanol aufgenommen und wie oben mit 100 ccm 50-proz. Kalilauge und 100 g Dimethylsulfat behandelt. Nach 5-maliger Wiederholung derselben Operation wurde

der Verdampfungs-Rückstand mit Chloroform extrahiert, die Lösung verdampft, wobei der rohe Styracit-tetramethyläther in Form einer hell bräunlichen, dicken Flüssigkeit erhalten wird. Ausbeute ca. 80 g aus 200 g Tetraacetat.

80 g Rohprodukt wurden dann in 500 g Methyljodid gelöst, mit 100 g trockenem Silberoxyd versetzt und unter Rückfluß auf dem Wasserbade 5 Stdn. erwärmt. Beim Verjagen des Methyljodids bleibt eine gelbliche, dicke Flüssigkeit, die zwischen 160° und 170° (36 mm) siedet. Ausbeute 78 g. Bei 1-maligem Wiederholen derselben Operation wurde der reine Tetramethyläther erhalten, der eine farblose, dicke Flüssigkeit vom Sdp. 149° bis 151° (24 mm) oder 143–144° (16 mm) bildet.

$d_4^{20} = 1.1092$, $n_D^{20} = 1.45162$, $[\alpha]_D^{20} = -35.63^\circ$ ($\alpha = -19.76^\circ$ im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr).

0.0939, 0.1092 g Subst.: 0.1866, 0.2168 g CO₂, 0.0741, 0.0891 g H₂O.

C₁₀H₂₀O₅. Ber. C 54.55, H 9.09. Gef. C 54.25, 54.15, H 8.83, 9.13.

0.1859, 0.1607 g Subst.: 0.7892, 0.7045 g AgJ.

C₆H₅O(OCH₃)₄. Ber. CH₃O 56.36. Gef. CH₃O 56.08, 57.91.

Oxydation des Styracit-tetramethyläthers

(Bildung von *d*-Dimethoxy-bernsteinsäure).

15 g Tetramethyläther werden in 100 ccm Salpetersäure ($d = 1.42$) eingetragen und auf dem Wasserbade 5 Stdn. digeriert. Dann fügt man 200 ccm Wasser zu und engt unter vermindertem Druck ein. Der Wasserzusatz und das Eindampfen werden mehrmals wiederholt, bis die Salpetersäure größtenteils beseitigt ist. Aus der stark eingeengten Lösung scheidet sich eine kleine Menge farbloser Krystalle ab, die durch ihren Schmp. 95–99° und durch die Unlöslichkeit ihres Calciumsalzes in Essigsäure als Oxalsäure charakterisiert wurden. Das Filtrat davon wird mit Ammoniak neutralisiert und mit Silbernitrat-Lösung versetzt, wobei sich ein farbloses, amorphes Silbersalz ausscheidet, das beim Trocknen durchschnittlich 2.8 g beträgt. Dieses Silbersalz wird nun in 20 g Methyljodid suspendiert, 20 Min. auf dem Wasserbade digeriert, filtriert und verdampft. Der Rückstand bildet farblose Blättchen von Schmp. 53–54°, und eine Mischprobe mit dem aus *d*-Weinsäure dargestellten *d*-Dimethoxy-bernsteinsäure-dimethylester zeigte keine Depression des Schmelzpunkts.

Löst man 0.85 g des Dimethylesters in 5 ccm Methanol, sättigt die Lösung mit Ammoniakgas und läßt 24 Stdn. stehen, so erhält man farblose Krystalle, die gegen 270° unt. Zers. schmelzen.

Eine 0.34-proz. wäßrige Lösung dreht das polarisierte Licht im 1-dm-Rohr um 0.33° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +97.06^\circ$. Nach Hirst³⁾: *d*-Dimethoxy-bernsteinsäure-diamid $[\alpha]_D = +95^\circ$.

0.0350 g Subst.: 0.0565 g CO₂, 0.0234 g H₂O. — 0.0429 g Subst.: 6 ccm N (17°, 756 mm).

C₈H₁₂O₄N₂. Ber. C 40.91, H 6.82, N 15.91. Gef. C 40.55, H 6.89, N 16.12.

0.0234 g Subst.: 0.0602 g AgJ. — C₆H₅O₂N₂(OCH₃)₂. Ber. CH₃O 35.23. Gef. CH₃O 33.98.

³⁾ Journ. chem. Soc. London **128**, 353 [1926].