

## Zusammenfassung.

Aus der Wurzelrinde von *Acokanthera friesiorum* Markgr. liessen sich 0,424% Acovenosid A isolieren. Nach den Farbreaktionen dürften noch andere Glykoside darin enthalten sein, doch konnte bisher kein weiteres kristallisiert abgetrennt werden.

Pharmazeutische Anstalt und  
Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

#### 4. Recherches dans la série des cyclitols XV.

##### Sur la configuration du québrachitol

par Théodore Posternak.

(8 XI 51)

Les deux inositols naturels optiquement actifs représentent deux antipodes qu'on rencontre presque toujours, dans le règne végétal, sous forme de leurs éthers monométhyliques. Ces derniers, contrairement aux inositols dont ils dérivent, ne sont pas énantiomorphes. Le dérivé du *d*-inositol se nomme *pinitol*; c'est une substance relativement rare. L'éther méthylique du *l*-inositol qu'on désigne sous le nom de *québrachitol* semble plus répandu; découvert dans l'écorce de québracho, il a été retrouvé dans un grand nombre d'autres plantes<sup>1</sup>).

Si la configuration du *l*-inositol I est connue depuis longtemps<sup>2</sup>), l'emplacement du groupe méthoxyle dans la molécule du québrachitol était encore indéterminé.

En traitant le québrachitol par l'acétone dans des conditions énergiques déjà employées dans d'autres cas<sup>3</sup>), nous avons obtenu un isopropylidène-québrachitol, dans lequel deux hydroxyles voisins *cis* se sont condensés avec une molécule d'acétone. Ce composé doit répondre à l'une des 4 formules suivantes: II, III, IV, V.

Les formules II et III sont exclues pour les raisons suivantes:

Tout récemment *A. B. Anderson, D. L. MacDonald & H. O. L. Fischer*<sup>4</sup>) ont pu condenser le pinitol avec deux molécules d'acétone.

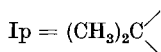
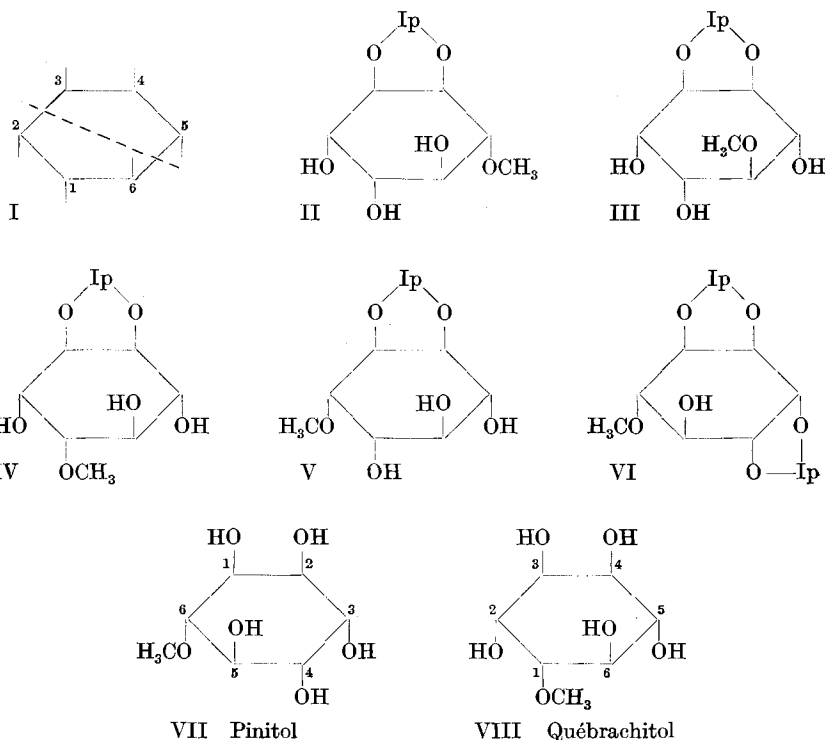
<sup>1</sup>) Pour plus de détails, voir par exemple *H. G. Fletcher jr.*, Adv. Carb. Chem. **3**, 56 (1948).

<sup>2</sup>) *Th. Posternak*, Helv. **19**, 1007 (1936).

<sup>3</sup>) *G. Dangschat*, Naturwiss. **30**, 146 (1942); *H. E. Stavely, O. Wintersteiner, J. Fried, H. L. White & M. Moore*, Am. Soc. **69**, 2746 (1947); *Th. Posternak*, Helv. **33**, 350 (1950).

<sup>4</sup>) Abstracts of papers XIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry 1951, 82.

Il en résulte sans autre pour le di-isopropylidène-pinitol ainsi obtenu la formule VI, et, pour le pinitol lui-même, la configuration VII<sup>1)</sup>. Or les formules II et III dérivent de l'antipode optique du pinitol; elles représentent, en effet, deux dérivés mono-acétonés de cet antipode. On doit les rejeter, puisque le pinitol et le québrachitol ne sont pas énantiomorphes.



Restent les formules IV et V. Nous avons constaté que notre isopropylidène-québrachitol consomme 1 mol. de periodate. Ceci n'est compatible qu'avec la formule IV qui ne contient que deux hydroxyles voisins libres. La substance V qui contient 3 hydroxyles vicinaux devrait consommer par contre 2 mol. de periodate. Il en résulte pour le québrachitol la configuration VIII.

<sup>1)</sup> Dans les *d*- et *l*-inositols, les hydroxyles 1, 2 et 6 sont équivalents resp. aux hydroxyles 4, 3 et 5. En effet, on peut les faire coïncider par une rotation de 180° de la molécule autour d'un axe contenu dans le plan du cycle et passant à mi-distance des carbones 2 et 3 d'une part et des carbones 5 et 6 d'autre part. Cet axe est représenté en pointillé dans la formule I. C'est ainsi que le méthyl-6-*d*-inositol VII est identique au méthyl-5-*d*-inositol. Le méthyl-1-*l*-inositol VIII est identique au méthyl-4-*l*-inositol.

## Partie expérimentale.

*Isopropylidène-québrachitol.* Le québrachitol employé avait été préparé autrefois à partir du latex de *Hevea brasiliensis*<sup>1)</sup>. 0,75 g de substance finement pulvérisée sont chauffés 5 h. à l'ébullition à reflux avec un mélange contenant 90 cm<sup>3</sup> d'acétone anhydre, 12 g de chlorure de zinc fraîchement fondu et 12 cm<sup>3</sup> d'acide acétique anhydre. Le québrachitol passe assez rapidement en solution. On laisse reposer la nuit et ajoute 45 cm<sup>3</sup> de pyridine anhydre. Au bout de quelques heures, on essore le sel double de zinc et de pyridine qu'on lave à l'acétone, puis on chasse, dans le vide, à température ordinaire, l'excès d'acétone des liqueurs réunies. Ces opérations se font à l'abri de l'humidité de l'air. On ajoute ensuite un mélange de 15 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique et de 7,5 cm<sup>3</sup> de pyridine anhydre et laisse reposer la nuit. Le liquide est dilué alors par addition de 200 cm<sup>3</sup> de chloroforme. On agite d'abord avec de l'eau glacée, puis avec une solution d'hydrogencarbonate de sodium jusqu'à cessation du dégagement d'anhydride carbonique. Après de nouveaux lavages à l'eau, la solution chloroformique est séchée sur du sulfate de sodium anhydre. Elle est ensuite évaporée à sec, dans le vide, à température ordinaire. Le résidu est maintenu quelques heures dans le vide poussé, afin d'éliminer les dernières traces de chloroforme et de pyridine. On obtient ainsi un sirop incristallisable contenant, entre autres, le dérivé acétylé du mono-isopropylidène-québrachitol.

La substance est ensuite désacétylée: le sirop est repris par 10 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique; on ajoute 18 cm<sup>3</sup> d'une solution méthylalcoolique 1, 1-n. d'hydroxyde de baryum. Après 3 min. d'ébullition à reflux, on ajoute 40 cm<sup>3</sup> d'eau et chasse, par distillation, la majeure partie de l'alcool méthylique. Après refroidissement dans l'eau glacée, on précipite quantitativement les ions Ba<sup>++</sup> en ajoutant goutte à goutte, en agitant, la quantité équivalente d'acide sulfurique 1-n. Le filtrat du sulfate de baryum est évaporée à sec dans le vide (température du bain: 30°). Le résidu cristallin (750 mg) est encore desséché quelques heures dans le vide poussé, à température ordinaire. On le lave avec un peu d'éther anhydre pour éliminer des impuretés résineuses, puis on l'extrait au soxhlet, durant 3 h., à l'éther anhydre. Le résidu non dissous consiste essentiellement en québrachitol et en impuretés minérales. L'extrait éthéré, dans lequel il s'est produit une abondante cristallisation, est évaporé à sec. Le résidu est recristallisé 3 fois dans 9 parties d'ester acétique pur. Le F. atteint alors 135—137° et reste ensuite constant; rendement en produit purifié: 0,5—0,6 g.

$$c = 2,17 \text{ (dans l'eau); } l = 1 \text{ dm; } \alpha_D^{23} = -1,92^\circ \pm 0,02^\circ; [\alpha]_D^{23} = -88,5^\circ \pm 0,9^\circ.$$

4,005 mg subst. ont donné 7,530 mg CO<sub>2</sub> et 2,75 mg H<sub>2</sub>O

4,240 mg subst. ont donné 4,220 mg AgI

C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>	Calculé	C 51,27	H 7,74	OCH <sub>3</sub> 13,25%
	Trouvé	„ 51,31	„ 7,68	„ 13,15%

*Titrage au periodate.* Des prises d'isopropylidène-québrachitol de l'ordre de 15 mg sont dissoutes dans 3 cm<sup>3</sup> de NaHCO<sub>3</sub> 0,03-m. On introduit 1 cm<sup>3</sup> de NaIO<sub>4</sub> 0,3-m. Après un temps déterminé, on ajoute 2 cm<sup>3</sup> de NaHCO<sub>3</sub> 1-m. et un peu de KI solide et on titre par l'arsénite de sodium 0,05-n. Température 22—24°. Periodate consommé en mol. par mol. de substance: 1,05 (après 45 min.); 1,03 (après 90 min.).

## RÉSUMÉ.

Le québrachitol se condense avec une molécule d'acétone. Le produit formé consomme 1 mol. d'acide periodique. Il en résulte pour le québrachitol la formule de configuration VIII.

Bâle, Institut de Pharmacie de l'Université.

<sup>1)</sup> Th. Posternak, Helv. **19**, 1008 (1936).