て此反應を試みたるものも類似反應を呈せず、アセトン 1% を添加せるものによりては能く此法により檢出するを得たり。

本研究に於て衣笠博士竝に服部安藏氏の示教を得、又大倉菊枝氏の助力を得たるを謝す。

スチラチットに就きて (第二報)

朝 比 奈 泰 彦
瀧 本 平 八 郎

Y. Asahina u. H. Takimoto: Zur Chemie des Styraclits (II)

先きに著者の一人朝比奈は我國に特有なる齊墩果科植物ハクウンボク *Styrax Obassia*, Sieb. et Zuc. の果皮中に組成 $C_{10}H_{12}O_5$ なる結晶性成分を發見し *Styracit* と命名せり。〔Ar. 245, 325; 本誌 306 號 (明治 40 年) 859〕當時得たる研究業績より論ずれば本化合物は自然界に於て發見せられたる唯一の *Anhydrohexit* にして恐らく *Anhydro-sorbit* なるべしとの推論を得しもこれが確定は其の後の研究に俟つこととせり。〔Ar. 247, 157; B. 45 (1912) 2363 本誌 326 號 (明治 42 年) 332; 371 號 (大正 2 年) 1〕然るに頃日 Zervas は *Tetraacetyl-oxy-glucal* を接觸的に還元して本品を合成し以てエーテル型酸素が $<1.5>$ に於て結合することを確定せり。〔B. 63 (1930) 1689〕然れ共この際本化合物に就きて著者等が其の後に得たる知見を發表するも敢て徒爾ならずと思考せらるるを以てここに二三研究業績に就きて報告せんとす。

先づ 50% 硫酸の存在に於て本品のベンツアル誘導體を得んとする企圖の失敗せるは前回に於て報告せる處なるも今回單にベンツアルデヒドと煮沸することに依り初めて目的を達することを得たり。但しここに得たるデベンツアル誘導體は一は融點 165° 一は融點 193° のものの混合にしてメタノールより分劃結晶を行ひて分離せり。又鹽酸含有のアセトンと共に加温すれば容易にジアセトン化合物を生成す。本品は $96-97^\circ$ に於て熔融する美麗なる針狀結晶なり。

次にスチラチットの有する四ケの水酸基を總べてメチル化するのは容易ならず。先づスチラチット或は其のアセタートを加壓下に數回反覆してデメチル硫酸とアルカリにて處理してクロロフォルムに易容となれる粗成績體を得。次に之を更に二回過剰のヨードメチルと酸化銀にて強烈にメチル化し初めてテトラメチルエーテルを得たり。沸點 $143-144^\circ$ (16 mm)。

既にしてスチラチットが $<1.5>$ *Anhydro-sorbit* なる以上テトラメチルエーテ

ルの酸化に際しては Xylo-trimethoxy-glutarsäure を成生すべき筈なり。然るに著者等が其の硝酸酸化に於て得たるものは Dimethoxybernsteinsäure のみにして Xylo-trimethoxy-glutarsäure は遂に證明すること能はざりき、

本研究は島野、赤須兩君の助力を得たり。ここに感謝の意を表す。

實 驗 之 部

Styracit の 製 造

先づ風乾せる果皮を熱湯にて浸出し浸液を蒸發して粘稠なる残渣を得たり。次にこの 1 分と芒硝 1 分假製マグネシア $\frac{1}{2}$ 分とを密に混攪せる後室温にて 4-5 回 5% 酒精と共に數時間振盪し濾過す。濾液は適宜濃縮して析出せる暗綠色の小粒を濾別し去り次に完全に蒸發乾涸し少量の氷醋酸を加へて氷室中に放置す。ここに析出せる結晶は熱酒精より再結晶すれば 155° に於て熔融する 無色稜柱狀の結晶として得らる。

冷酒精 (95%) にて浸出せる残渣は終りに 60% の熱酒精を用ひて浸出し浸液を蒸發すれば暗褐色舍利別様の物質を得。これと上記 Styracit 再結晶の母液の蒸發残渣とを合し同量の無水醋酸ソーダと 10 倍量の無水醋酸とを混合し 5 時間煮沸す。反應後成績體を蒸溜すれば 200° (7 mm) 附近にて黃色澄明の粘稠液體を得るもこれは直ちに凝固して結晶性に變ず。テトラメチルエーテル製造の原料としてはこの Tetraacetyl-styracit をそのまま使用せり。

Dibenzal-styracit

Styracit 10 g をベンツアルデヒド 100 g と混じ還流冷却器を附して 3-4 時間煮沸するに著しく水の析出するを認む。反應成績體は減壓にて水蒸氣蒸溜に附し残渣を稀釋アルカリにて洗滌し素焼板上に乾燥せる後數回メタノールより分割再結晶を行ふ。易溶部分は無色の短かき稜柱狀結晶にして融點 $163-165^{\circ}$ (A) 難溶部分は長き稜柱狀又は針狀結晶にして融點 $192-193^{\circ}$ (B) なり。共にエーテル、アルコール、クロロフォルムに溶解す。

比旋光度

(A) 0.1143 g をクロロフォルムに溶解して 20 cc となし 25° に於て 1 dm の管を用ひて測定するに $\alpha = -0.85^{\circ}$ 従つて $[\alpha]_D^{25} = -148.73^{\circ}$

(B) 0.1367 g をクロロフォルムに溶解して 20 cc となし 25° に於て 1 dm の管を用ひて測定するに $\alpha = -0.55^{\circ}$ 従つて $[\alpha]_D^{25} = -80.47^{\circ}$

分子量

(A) 0.0152 g Campher 0.1000 g $\Delta = 18^{\circ}$ (Rast 法)

(B) 0.0103 g Campher 0.1016 g $\Delta = 12^{\circ}$ (Rast 法)

$C_{20}H_{26}O_5$ として M. G. ber. 340.2

gef. 337.8, 345.8

分析

(A)	0.0817 g	CO ₂	0.2998 g	H ₂ O	0.0493 g
(B)	0.0624 g	CO ₂	0.1604 g	H ₂ O	0.0386 g
C ₂₆ H ₂₀ O ₅ として		ber. C	70.59	H	5.92
		gef. C	70.06	H	6.75
			70.13		6.90

Diaceton-styrcit

Styrcit 3g. を約 1% の鹽化水素を含めるアセトン 600 cc と混じ還流冷却器を附して 4 時間重湯煎上に加温す。次に黄色澄明の反應液に固形炭酸加里を加へて中和し蒸發すれば残渣は直ちに凝固して黄色の結晶性物質に變ず。これをリグロインより再結晶すれば無色絹絲狀光澤を有する針狀結晶を得。融點 96-97° 本品は水に不溶、冷リグロインには難溶なるもアルコール、エーテル、ベンツオール及びクロロホルムには易溶なり。

分析

物質	0.0630 g	CO ₂	0.1360 g	H ₂ O	0.0455 g
„	0.0626 g	„	0.1351 g	„	0.0454 g
C ₂ H ₂ O ₅ として		ber. C	58.97	H	8.25
		gef. C	58.89	H	8.03
			58.86		8.11

比旋光度

本品 0.4111g を無水酒精に溶解して 25 cc となし 17° に於て 2 dm の管を用ひて測定するに $\alpha = -3.79'$ 従つて $[\alpha]_D^{20} = -115.24'$

Styrcit-tetramethyläther

Styrcit-tetraacetat 40 g を 80% メタノール 200 cc に溶解し之に 50% 苛性加里液 120 cc を加へ水銀柱 4 cm の壓力の下に激しく攪拌しつつ 60° に於てデメチル硫酸 100 g を 4 時間内に滴下す。反應終らば内容を濃縮して析出せる硫酸加里を濾別し濾液を蒸發乾固す。残渣は 80% メタノール 100 cc にて浸出し再び上記の如くして 50% 苛性加里液 100 cc 及びデメチル硫酸 100 g にて處理す。この操作を繰返すこと 5 回の後蒸發残渣をクロロフォルムにて浸出し浸液を蒸溜すれば粗製の Styrcit-tetramethyläther は澄明なる褐色粘稠の液體として得らる。Tetraacetat 200 g より約 80 g の得量あり。

次に 80 g の粗製品をヨードメチル 500 g に溶解し乾燥せる酸化銀 100 g を混じ還流冷却器を附して重湯煎上に加温すること 5 時間の後過剰のヨードメチルを去れば黄色粘稠の液體殘留す。本品は 36 mm の減壓に於て 160° より 170° の間に溜出す。得量 78 g。同様なる操作を更に一回繰返し初めて純粹の Tetramethyläther を得たり。無色粘稠の液體にして沸點 143-144° (16 mm) なり。

$$d_4^{18} = 1.1092$$

$$n_D^{14} = 1.45162$$

$$[\alpha]_D^{14} = -35.63^\circ$$

分析

物質	0.0939 g, 0.1092 g	CO ₂	0.1866 g, 0.2168 g	H ₂ O	0.0741 g, 0.0891 g
	C ₁₀ H ₂₀ O ₅ として		ber. C	54.55	H 9.09
			gef. C	54.25	H 8.83
				54.15	9.13

メトオキシ定量

物質	0.1859 g, 0.1607 g	AgJ.	0.7892 g, 0.7045 g
	C ₆ H ₇ O (OCH ₃) ₄ として		ber. CH ₃ O 56.36
			gef. CH ₃ O 53.08, 57.91

Styracit-tetramethyläther の酸化

(d-Dimethoxybernsteinsäure の成生)

Tetramethyläther 15 g を $d = 1.42$ の硝酸 100 cc 中に加へ重盪煎上にて加熱すること 5 時間の後 200 cc の水を加へて減壓下に濃縮す。残渣より硝酸の大部分が消失するに至るまでこの操作を繰返し次いで溶液を極度に濃縮すれば少量の無色の結晶析出す。融點 $95-99^\circ$ にして其のカルシウム鹽が醋酸に不溶なることより蓆酸と決定せり。次に蓆酸を濾別せる濾液はアムモニアにて中和し硝酸銀液溶を加ふれば無色無晶形の銀鹽析出し來る。得量 2.8 g. 良く乾燥したる後之をヨードメチル 20 g 中に浮游せしめ 20 分間重盪煎上に加熱したる後濾過し濾液を蒸溜すれば残渣は直ちに固化して融點 $53-54^\circ$ の無色板狀晶を析出す。之を d-酒石酸より出發して合成せる d-Dimethoxybernsteinsäuredimethylester と混融するも融點の降下なし。

次にデメチルエステル 0.85 g をメタノール 5 cc に溶解し乾燥アムモニア瓦斯を飽和せる後 24 時間放置すれば 270° 附近にて熔融すると同時に分解する無色の結晶を得。本品の 0.34% 水溶液を 1 dm の管を用ひて 24° に於て測定するに $\alpha = +0.33^\circ$ なり。従つて $[\alpha]_D^{24} = +97.06^\circ$ 因みに Hirst 依れば [Soc. 128, (1926) 353] d-Dimethoxybernsteinsäurediamid の $[\alpha]_D = +95^\circ$ なり。

分析

物質	0.0350 g	CO ₂	0.0565 g	H ₂ O	0.0234 g
"	0.0429 g			N	6 cc (17°, 756 mm)
	C ₁₀ H ₁₂ O ₄ N ₂ として		ber. C	40.91	H 6.82 N 15.91
			gef. C	40.55	H 6.89 N 16.12

メトオキシ定量

物質	0.0234 g	AgJ	0.0602 g
	C ₄ H ₆ O ₂ N ₂ (OCH ₃) ₂ として		ber. CH ₃ O 35.23
			gef. CH ₃ O 33.98