Golddoppelsalz: $C_7H_7(C_7H_7)N_4O_8, HCl + AuCl_3$. Gelbe, seidenglänzende, bei 104^0 schmelzende, in Wasser schwer lösliche Krystallnadeln, welche sich nur aus verdünntem Alkohol, bei Gegenwart von etwas Goldchlorid, umkrystallisieren lassen.

0,2637 g enthielten 0,0852 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_7(C_7H_7)N_4O_8, HCl + AuCl_3$:
Au 32,30	32,26.

Platindoppelsalz: $[C_7H_7(C_7H_7)N_4O_8, HCl]_2PtCl_4$. Das Platindoppelsalz des Benzyl Theophyllins ist in Wasser leichter löslich als das entsprechende Golddoppelsalz. Es scheidet sich beim Verdunsten seiner wässerigen, Platinchlorid im Ueberschuß enthaltenden Lösung in krystallwasserfreien, rotgelben, kompakten Nadeln aus.

0,3663 g enthielten 0,0754 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $[C_7H_7(C_7H_7)N_4O_8, HCl]_2PtCl_4$:
Pt 20,59	20,69.

Untersuchung der Frucht von *Styrax Obassia* Siebold et Zuccarini.

Von Y. Asahina,

Assistent an dem pharmazeutischen Institut der medizinischen Fakultät
der Kaiserlichen Universität Tokyo (Japan).

(Eingegangen den 18. VI. 1907.)

Es gibt in Japan zwei *Styrax*arten, nämlich *Styrax japonica* Siebold et Zuccarini und *Styrax Obassia* Siebold et Zuccarini. Die Fruchtschalen der ersteren benutzt man in Japan als Fischfangmittel, indem man sie mit Sand zerstößt und in den Fluß oder in den Teich hineinwirft.

S. Keimatsu¹⁾ hat die Bestandteile der Fruchtschalen von *S. japonica* untersucht und darin ein krystallisiertes, auf Fische giftig wirkendes Saponin (Styrasaponin genannt) von der Zusammensetzung $C_{88}H_{66}O_{18}$, gefunden.

Da man bisher nichts Bemerkenswerthes über die physiologische Wirkung der Frucht von *Styrax Obassia* kennt, so schien es mir

¹⁾ S. Keimatsu. Journal of the Tokyo chemical society, Bd. 25, No. 11 (japanisch).

interessant, dieselbe einer chemischen Studie zu unterziehen und die Bestandteile beider Pflanzen zu vergleichen.

Die im August gesammelten reifen Früchte von *S. Obassia* wurden einige Tage an der Sonne getrocknet. Die von Kelchen und Samen getrennten Fruchtschalen wurden mit 60%igem Weingeist ausgekocht, der Auszug wurde hierauf durch Destillation von Alkohol befreit und der Rückstand schließlich auf dem Wasserbade zur Sirupkonsistenz eingedampft. Das Extrakt wurde alsdann mit *Magnesia usta* gemischt und eingetrocknet. Die so erhaltene hygroskopische Masse wurde mit 80%igem Alkohol ausgezogen. Beim Einengen der alkoholischen Lösung bis zum $\frac{1}{2}$ Volum, trat eine reichliche Krystallabscheidung ein. Auch aus der Mutterlauge wurden durch Verdampfen bis zur Sirupkonsistenz und Behandeln des Rückstandes mit starkem Alkohol noch reichliche Mengen derselben Krystalle erhalten. 2 kg lufttrockener Fruchtschalen ergaben etwa 200 g Rohkrystalle: Ausbeute 10 %. Die Rohkrystalle waren schon ziemlich weiß, nur beim Auflösen in Wasser trat Trübung ein. Zur Reinigung wurden die Krystalle in Wasser gelöst, das klare Filtrat zum Sirup verdampft und der Rückstand aus 95%igem Alkohol umkrystallisiert.

Die reinen Krystalle stellen schneeweiße Prismen vom Schmp. 155° dar. Sie schmecken anfangs süßlich, dann bitterlich und sind ziemlich hygroskopisch. Diese Krystalle sind sehr leicht löslich in Wasser; die Lösung reagiert neutral. In kaltem starkem Alkohol ist diese Verbindung schwer löslich, in Aether, Benzol und Aceton fast unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte ohne Färbung, beim Erwärmen wird die Lösung braun gefärbt. Konzentrierte Salpetersäure nimmt diese Krystalle leicht auf; Wasserzusatz ruft in der Lösung keine Fällung hervor. Die Krystalle enthalten keinen Stickstoff. Die wässrige Lösung derselben reduziert die Fehling'sche Lösung, selbst nach dem Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren, nicht. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Wärme reduziert unter Spiegelbildung. Die Krystalle verbinden sich in wässriger Lösung nicht mit Phenylhydrazinacetat. Auch die Molisch'sche Zuckerreaktion ergab nur ein negatives Resultat. Durch Oxydation mit unterbromigsaurem Natrium oder mit Salpetersäure wird jedoch eine, die Fehling'sche Lösung reduzierende Flüssigkeit erhalten. Die wässrige Lösung der Krystalle wird weder durch Kupfersulfatlösung, welche möglichst wenig Ammoniak enthält, noch durch Bleizucker oder Bleiessig gefällt, wohl aber durch Bleiessig und Ammoniak. Die wässrige Lösung ist linksdrehend, und zwar $[\alpha]_D^{20} = -71,72^{\circ}$. Die wässrige Lösung der Krystalle wird durch *Saccharomyces Pasteurianus*, nicht dagegen durch Champagnerhefe und *Saccharomyces anomalus* in Gärung versetzt.

Die Elementaranalysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

1. 0,3890 g lieferten 0,2600 g H₂O und 0,6240 g CO₂.
2. 0,2755 " " 0,1850 " " " 0,4406 " "
3. 0,2144 " " 0,1487 " " " 0,3438 " "

Berechnet für

C₆H₁₂O₅:

C 48,90

H 7,31

Gefunden:

1. 2. 3.

43,77 43,59 43,73

7,49 7,51 7,79.

Unter den Verbindungen, welche die Zusammensetzung C₆H₁₂O₅ besitzen, steht der Schmelzpunkt des β-Methylglykosids dem der untersuchten Krystalle sehr nahe. Da aber meine Krystalle kein Glykosid sind, so ist die Identität beider Substanzen ausgeschlossen. Ich schlage vor, die Krystalle *Styracit* zu nennen.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf *Styracit*.

5 g *Styracit* wurden mit 5 g entwässertem Natriumacetat und 30 ccm Essigsäureanhydrid in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen versetzt und in einem Paraffinbade 2 Stunden in gelindem Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt, wobei kein Niederschlag entstand. Die Lösung wurde alsdann auf dem Wasserbade verdampft, um den Ueberschuß an Essigsäure zu verjagen. Der sirupartige Rückstand wurde hierauf mit Aether geschüttelt. Beim Verdampfen des Aethers blieb jedoch nichts zurück.

Der Acetylierungsversuch wurde unter Zusatz von Zinkchlorid erneuert, doch konnte ich außer Huminsubstanz nichts Faßbares erhalten.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf *Styracit*.

5 g *Styracit* wurden in 10%iger Natronlauge gelöst und mit 10 g Benzoylchlorid stark geschüttelt. Hierbei wurde eine weiße, klebrige Substanz niedergeschlagen. Dieselbe ist in Aether unlöslich; wegen der klebrigen Beschaffenheit konnte ich jedoch diese Substanz nicht analysenrein erhalten.

Die Benzoylierung in Pyridinlösung ergab ebenfalls nur eine sirupartige, in Wasser unlösliche Substanz.

Einwirkung von Benzaldehyd auf *Styracit*.

Zur Prüfung, ob *Styracit* eine Benzalverbindung wie Mannit, Dulcit u. a. liefert, wurde er mit 50%iger Schwefelsäure und Benzaldehyd geschüttelt. Selbst nach wochenlangem Stehen konnte jedoch kein Kondensationsprodukt nachgewiesen werden.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Styracit.

Erlenmeyer und Wanklyn¹⁾ haben, durch Destillation von Mannit und Dulcit mit Jodwasserstoffsäure, β -Hexyljodür $C_6H_{13}J$ (Sdp. 167°) dargestellt. Wenn Styracit durch die gleiche Behandlung β -Hexyljodür lieferte, so könnte man schließen, daß er auch 6 Atome Kohlenstoff in einer Kette enthält.

15 g Styracit wurden mit 150 g Jodwasserstoffsäure (57%), unter Zusatz von gelbem Phosphor und unter Durchleiten eines Kohlensäurestromes, destilliert. Sobald im Destillierkolben violetter Joddampf bemerkbar wurde, so wurde die Destillation unterbrochen. Nach dem Erkalten wurden wieder 10 g Styracit eingetragen, die überdestillierte Jodwasserstoffsäure zurückgegossen und abermals destilliert. Das schwere, dunkelgefärbte, ölige Destillat wurde getrennt, durch Schütteln mit Natronlauge entfärbt, durch Calciumchlorid getrocknet und rektifiziert. Es ging bei 165—170° ein nach Jodamyl riechendes, sich rasch brännendes Oel über. Die Menge des Oels betrug etwa 8 g.

0,1468 g frisch destilliertes Oel wurden zur Jodbestimmung in 20 g Alkohol gelöst mit 1 g Natrium eine Stunde auf dem Wasserbade mit Rückflußkühler gekocht. Die Lösung wurde in eine Schale gebracht und auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit. Der Rückstand wurde mit Wasser verdünnt und durch Silbernitrat gefällt. Es resultierten 0,1641 g AgJ.

Berechnet für $C_6H_{13}J$:

J 59,90

Gefunden:

60,47 %.

Aus dem ermittelten Prozentgehalt an Jod und dem Siedepunkt des Oels läßt sich erkennen, daß nichts anderes als β -Hexyljodür vorlag.

Weitere Untersuchungen des Styracits, insbesondere des Oxydationsproduktes, sind noch im Gange, und sollen die Resultate später in dieser Zeitschrift mitgeteilt werden.

Die Samenkerne lieferten bei der Extraktion durch Aether 18,2% fettes Oel.

Die Konstanten des durch Pressen erhaltenen Oeles sind: Spez. Gew. 0,974 (15°), S.-Z. 9,00, V.-Z. 180,00, Hübl'sche J.-Z. 127,00, Hehner'sche Zahl 91,00.

Tokyo, den 16. Mai 1907.

¹⁾ Liebig's Annalen 135, 129.