Gährungsrohrs bei 30°C die Kultivierung bis zum Aufhören des Gährungsvorgangs fortgesetzt und die vermehrten Hefen im Alundumtiegel zur Wägung gebracht und so die Beziehung mit der entwickelten Kohlensäure festgestellt. Sie halten es für zweckmässig, die Gährungsbeschleunigung der Untersuchungssubstanz bei ihrer optimalen Konzentration zu bestimmen und haben dabei festgestellt, dass Fleischmann Hefen für den Untersuchungszweck am geeignetsten ist.

T. K.

T. Kaku: *Ueber das aetherische Oel von Ninniku* (*Allium scorodoprasma* L. var. *viviparum* Regel).

Beim Destilliren der zerkleinerten Zwiebeln (cultivirt in Korea) erhielt der Verfasser ein aetherisches Oel (0.195%), welches braun-gelb gefärbt ist, und intensiv unangenehm-knoblauchartig riecht und brennend schmeckt. Es ist optisch inaktiv, d_{15} 1.041–1.0884, $n_D^{12.3}$ 1.5795. Durch Fraktioniren wurden erhalten: —

1.	$C_6H_{10}S$	K.P. ₇₆₀	133–140°C,	$n_D^{11.4}$	1.4980–1.4985	Ausbeute ca. 1%
2.	$C_6H_{12}S_2$	K.P. ₁₆	66–69°C, d_{15}	1.0232, $n_D^{12.6}$	1.5490–1.5495	Ausbeute 4.3–37%
3.	$C_6H_{10}S_2$	K.P. ₁₆	78–80°C, d_{15}	1.0246, $n_D^{12.6}$	1.5490	Ausbeute 23–39%
4.	$C_6H_{10}S_3$	K.P. ₁₆	112–122°C, d_{15}	1.0969, n_D^{13}	1.5770	Ausbeute 13–19.5%
5.	Säure	Smp. 77°.	Nadeln oder lange Blättchen.			

Durch Entschwefelung des $C_6H_{12}S_2$ und $C_6H_{10}S_2$ mit metallischem Kalium erhält man entsprechende Monosulfide:

$C_6H_{12}S$	d_{15}	0.89914,	$D_4^{26.3}$	0.8876	K.P. ₇₆₀	133–136°C,	$n_D^{11.4}$	1.4975
$C_6H_{10}S$	d_{15}	0.8990,	K.P. ₇₆₀	110–115°C,	n_D^{12}	1.500		

Autorref.

T. Ukai, T. Hasegawa, und M. Hashimoto: *Ueber die Acylderivate des Arsanilsäure.*

の性質を附記すべし。

$C_6H_{10}S_2$ 10g に適量の金属ナトリウムを加へ油浴中にて $100^\circ C$ 内外にて数時間加熱し、蒸溜せば 5.5g (70.5%) の無色の揮発油を得。 $d_{15}^{20} 0.89914$, $D_4^{20} 0.8876$, $K_{p700} 133-136^\circ C$ (山口氏法本誌大正7年 252) $n_D^{11.4} 1.4975$ 。之を $C_6H_{10}S$ (Beilstein: Handbuch d. org. Chemie 1. 441) と比較するに比重及屈折率はよく一致し沸点 (Beilstein $138.6^\circ C$) 少々低きも $C_6H_{10}S_2 \rightarrow C_6H_{10}S$ なること想像に難からず。同様に $C_6H_{12}S_2$ を脱硫して無色透明の悪臭ある動搖性の揮発油を得たり。 $K_{p700} 110-115^\circ C$, $d_{15}^{20} 0.8990$, $n_D^{13} 1.50$ 。本化合物は未だ文献に現れざるを以て比較對照し能はざるも $C_6H_{12}S$ なるべしと信ず。

褐色—暗褐色の第 5.6 溜液は室温に放置せるに長板狀—針狀結晶の少量を析出せり。アルカリに可溶にして酸に不溶なるを以てアルカリと共に褐色液を振盪しアルカリ液を分別し酸にて沈澱しこの操作を反復すれば遂に融點 $76.5-77^\circ C$ の無色の光輝ある針狀—長板狀結晶を得たり。滴定により酸度を測定し分子量を計算せるに 352.5 となれり。

$$\text{物質 } 0.0423g \quad N_{/10} \text{ NaOH } 1.20 \text{ cc} \quad M = 352.5 \quad \left(\begin{array}{l} M = \frac{20000 \cdot y}{Z} \quad y = \text{物質質量} \\ Z = N_{/20} \text{ アルカリ cc} \end{array} \right)$$

材料少量なりし爲元素分析を行ふこと能はざりし事を遺憾す。

本研究は古城梅溪氏の奨學資金による。又研究の一部は東大農學部鈴木梅太郎先生の室にて行へるものにして兩氏に敬意を表し又片山崑氏、黒澤理學士には有益なる助言を賜りしことを謝す。

アルザニール酸のアチール 誘導體に就て (第二報)

T. Ukai, T. Hasegawa u. M. Hashimoto: Ueber die
Acylderivate der Arsanilsäure II.

藥學士 鵜飼 貞二
長谷川 辰藏
橋本 勝

著者等はアトキシールに熱時にアスピリンを作用せしめてアセチールサリチールアルザニール酸 Acetylsalicylarsanilsäure (I) を得むことしたるにアスピリンの分解によりその目的を達せざりし事を第一報に於て報告せり。¹⁾ その後アスピリンを五鹽化磷にて處理して得たるアセチールサリチール酸クロリッドを重碳酸曹達の

存在に於て冷時にアトキシールの水溶液に作用せしめたるに該化合物を製出する事を得たり。この物質はエーテルに多少溶解する點に於て是迄報告したる物質と異なる。

次にパラトリール酸クロリッドを同様の方法によりてアトキシールに作用せしめてパラトリールアルザニール酸 *p*-Tolylarsanilsäure (II) を得たり。此方法によりサリチール酸の誘導體をも得むべし然れどもサリチール酸クロリッドの製出には五鹽化磷又は三鹽化磷等の使用は不可にして *p*-Toluolsulfochlorid を必要とする²⁾ が故にその煩を避けてサリチール酸メチルエステルミアルザニール酸を熱時作用せしめしが所期の目的を達せず。

又琥珀酸エチルエステルミアルザニール酸を作用せしめて琥珀酸の誘導體 (III 又は IV) の生成を認めたるれども再結晶の失敗により分析檢體を失ひたるを以て確證を得ざりき。

以上は少數の實驗なれどもその結果より考ふる時は酸クロリッドを用ふる製法が得量も比較的よく操作も容易なれば他の方法より優れるものと認む。

實 驗 之 部

1) アセチールサリチールアルザニール酸 原料アセチールサリチール酸クロリッドは Anschütz³⁾ の方法に従てアセチールサリチール酸を石油エーテルに溶解して之に五鹽化磷を加へ反應せしめ 20-27mm の減壓下に蒸溜して 135°C の溜分を集めたるものなり。先づアトキシール 4g、重曹 6g を水 70cc に溶解せしめ 4g のサリチール酸クロリッドを少量宛加へ激しく振盪し 4-5 時間に全部を加へ終る。之に鹽酸を加へて酸性とする時は白色の沈澱を生ず。反應に與らざりしアルザニール酸を除去する目的にて更に過剰の鹽酸を加へて長時間振盪し次に沈澱を濾紙上に集めて Cl⁻ イオンの消失する迄水にて洗ひ乾燥したる後過剰の酸クロリッドの分解によりて生ずるアセチールサリチール酸を除く爲めソックスレット脂

肪抽出器を用ひてエーテルにて長時間之を抽出せり。

得量 2g なり。此物質は水、濃鹽酸、ベンツオールには溶解せずエーテルには多少溶解しナトロン鹼液、エチールアルコール及びメチールアルコールによく溶解す。又 250°C に至るも熔融せず。そのまゝにてはジアゾ化せざれどもアルカリにて加水分解したる後は之をジアゾ化する事を得又硫酸酸性にしてエーテルにて抽出すれば融點 152°C 附近の結晶を生ず。即加水分解に際して生ずべきアセチールサリチール酸は更に分解してサリチール酸となりし事は次の分析数がアセチールサリチール酸誘導體と一致するによりて知らる。メチールアルコールより再結晶したるものを分析に附す。

物質	0.2600g	N 8.4cc (30°C 761.8mm)	N% 3.51
$C_{15}H_{14}O_6NaS$ として理論數			N% 3.61
$C_{13}H_{12}(O)_5NaS$ として理論數			N% 4.02

2) *p*-トリールアルザニール酸。原料として用ひたる *p*-トリール酸クロリッドは A. Cahours⁴⁾ の方法により *p*-トリール酸に五鹽化磷を作用せしめて後蒸溜し 200-223°C の溜液を集めたるものなり。而して *p*-トリール酸は *p*-トルイヂンをジアゾ化し之にチアン銅を作用せしめて *p*-トルニトリルを作り⁵⁾ 之を硫酸にて分解して製したり。

アトキシール 5g、重曹 4g を 60cc の水に溶解し 4.5g の *p*-トリール酸クロリッドを徐々に加へて振盪する事 (1) の如くす。たゞ此の場合には酸クロリッドが液體なるを以て分液漏斗より滴下せり。全部加へ終りたる後鹽酸を加へ析出する物質をエーテルにて處理してトリール酸を除去したり。得量 2.5g。この物質はエーテルには溶解せざれども其他の溶媒に對してはアセチールサリチールアルザニール酸と同様なり。又 250°C に至るも熔融せず。アルカリにて加水分解すればトリール酸を得らる。之をメチールアルコールより再結晶後分析を行ふ。

物質	0.2055g	N 7.8cc (31°C 758mm)	N% 4.06
$C_{14}H_{14}O_4NaS$ として理論數			N% 4.18

3) 琥珀酸エチールエステルとアルザニール酸との反應。琥珀酸エチールエステル 10g にアルザニール酸 3g を加へ約 10 時間煮沸す。次に反應に與らざりし琥珀酸エチールエステルを傾瀉し殘渣を粉末となし 5% の鹽酸と共に振盪し更に水及びエーテルにて處理して夫々可溶の部分を去り殘渣 1.5g を得たり。此物質は水、エーテル及び鹽酸に溶解せずしてエチールアルコール、メチールアルコール及びナトロン鹼液には溶解す。アルカリにて加水分解したるものを酸性にしてエーテルにて抽出すれば融點 180°C 附近の物質を得らる。又其儘にてはジアゾ化反應を呈せざれどもアルカリと煮沸したる後は此反應を呈す。これ等點によりアルザニール酸の琥珀酸誘導體なる事は明かなれどもメチールアルコールより再結

晶する場合の失敗により元素分析試量を失ひたり。

(大正 15 年 9 月 13 日 熊本薬學専門學校に於て)

引用文獻

- 1) 本誌 **534**, 664.
- 2) Lassarohn: Arbeits-Methoden, II, 301.
- 3) Anschütz: A. **367**, 172.
- 4) A. Ca'ours: A. **108**, 316.
- 5) B. **17**, 2650; Gattermann: Die Praxis d. org. Chemikers, 19. Auflage 262.

間庭秀夫・榮龍榮之・觀一郎：白南天實アルカロイド

の研究(第一報)追加文 (第 835 頁参照)

以上の諸結果及其後の研究により或は Dicentrin の *epi* 型にあらずやと推し、先づ其合成を企圖し、Perkin 教授¹⁾ Dicentrin 合成法に據り着手中、會々北里善次郎氏は南天の根皮中より Nandinin の外 2 種のアルカロイドの存在を證し、其一に Domesticin (C₁₉H₁₉NO₄) なる名稱を附し、其メチルエーテルは融點 139°C、旋光性を有し $[\alpha]_D^{20} + 101.7^\circ$ にして、其物質は著者の Domestin に酷似せり。氏も Perkin 教授の法により *epi*-Dicentrin の合成を行ひ、全く其物質は同一なることを證せり。²⁾

依て同氏の合成せる *epi*-Dicentrin と本物質と混融したるに其融點を少しも變ぜず、全く同一物質なることを證し得たり。即ち

Dicentrin

Domesticinmethylether
(=*epi*-Dicentrin) Domestin

余等は茲に本化合物の構造を確定し得たると共に貴重なる合成化合物を分譲せられたる同氏の好意を深謝す。

¹⁾ W. H. Perkin: J. Chem. Soc. **127**, 2018 (1925). ²⁾ 本誌, 第 534 號, 653 (大正 15 年 8 月).