$[\bar{\alpha}]_D^{20}$, Kp. 174–6° (6mm), $d_4^{20}=1.0836$, $n_D^{20}=1.56208$, $[\alpha]_D^{18}=+1.68^\circ$; $[C_{13}H_{20}N_2 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$: Zp. 214°; Pikrat: Zp. 184°; $[C_{13}H_{20}N_2 \cdot HCl] \cdot AuCl_3$: Fp. 106°; $[C_{13}H_{20}N_2 \cdot CH_3Cl]_2 \cdot PtCl_4$: Zp. 186°; das Hydrierungsproduct von β -Matrinidin durch HJ (d.=2.0) u. P (Dihydro- α -matrinidin): $C_{12}H_{22}N_2$, Kp. 128–31° (6mm), $d_4^{18}=1.017$, $n_D^{28}=1.51951$; Aurat: Zp. 202°; $C_{12}H_{17}N_2J$: Zp. 210–8°; $C_{12}H_{17}N_2Cl$: Zp. 263°; $[C_{12}H_{17}N_2Cl]_2 \cdot PtCl_4$: Zp. 210°; $[C_{12}H_{17}N_2Cl] \cdot AuCl_3$: Fp. 125–8°; $C_{12}H_{17}N_2Br$. Y. A.

J. Shinoda: Ueber die Konstitution des Gentisins.

Der Verfasser haben 2-Oxy-5-methoxybenzonitril (I) mit Phloroglucin nach der Hoeschschen Methode kondensirt und erhielt 1,3-Dioxy-7-methoxyxanthon (II). Das letztere gibt zwar beim Kochen mit HJ-säure Gentisein (III), aber sich als nicht identisch mit Gentisin erwies. Es bleibt also nur noch uebrig dem Gentisin die Struktur 3-Methoxy-1,7-dioxyxanthon (IV) zu erteilen:

2-Oxy-5-methoxybenzonitril wird dargestellt durch 3 stündigem Kochen von 2-Oxy-5-methoxybenzaldoxim mit Essigsäureanhydrid. Farblose Nadeln aus H₂O, F.P. 136°, gef. C% 64.5, H% 5.0, ber. C% 64.4, H% 4.7.

Als primäres Reaktionsprodukt bei der Hoeschschen Synthese erhält man das Ketiminhydrochlorid, orangerothe, krystallinische Substanz, ausserordentlich schwerlöslich in meisten Lösungsmitteln. Zur Analyse wurde es aus Eisessig umkrystallisirt: Gef. Cl% 12.1, ber. f. $C_{14}H_{12}O_4N \cdot Cl$ Cl% 12.4.

7-Methoxy-1,3-dioxyxanthon (Isogentisin).

Man erwärmt das Ketiminsalz mit Natronlauge so lange bis kein Ammoniak mehr entweicht. Beim Ansäuern wird eine gelbe Substanz gefällt, welche aus Alkohol umkrystallisirt wird. Das so erhaltene Isogentisin bildet gelbe Blättchen, F.P. 241° , es löst sich in conc. H_2SO_4 mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, löst sich in Alkali gelb, färbt sich in Alkohol durch $FeCl_3$ grünschwartz, blutrot durch Natriumamalgam. C% 64.8, H% 4.3, ber. f. $C_{14}H_{10}O_6$ C% 65.1, H% 3.9. Das Diacetat bildet farblose Prismen (aus Eisessig), F.P. $211-212^{\circ}$. Beim Kochen von Isogentisin mit HJ-säure wurde Gentisein (F.P. 318° ; Triacetat, weisse Nadeln, F.P. 226°) erhalten. Y. A.

S. Sugawara: Studien zur Synthese der Glutaminsäure. (III. Mitt.). Ueber optische Spaltung der *r*-Glutaminsäure.

Vor einiger Zeit habe ich die Synthese der *d, l*-Glutaminsäure aus Acrolein und Succinaldehydsäureester mitgeteilt¹⁾: hier möchte ich noch über die optische Spaltung derselben nachträglich berichten.

Bezüglich optischer Spaltung der *d, l*-Glutaminsäure ist bisher in der Literatur erschienen:

Menozzi und Appiani,²⁾ Schulze und Bosshard³⁾ und E. Fischer⁴⁾ etc.

¹⁾ J. Pharm. Soc. Japan, **531**, 369-372 (1926); *ibid.* **534**, 635-645 (1926).

²⁾ Gazz. chim. Ital. **24**, I, 378 (1894).

³⁾ H. **10**, 143 (1886).

⁴⁾ Ber. **32**, 2451 (1899).

即ち CN 基を結合せず。先に 沃度の作用によりて得たりし Ammoniumjodid の Cl 置換體の性質に全く一致するを見る。念のため白金鹽を分析す。

白金鹽 分解點 210°C

物質	0.0560g	Pt: 0.0139g	Pt: 24.82%
物質	0.1518g	Pt: 0.0373g	Pt: 24.57%
物質	0.1343g	CO ₂ : 0.1785g H ₂ O: 0.0555g	C: 36.27% H: 4.62%
[C ₁₂ H ₁₇ N ₂ Cl] ₂ PtCl ₄ として			
	理論數	C: 36.65% H: 4.36% Pt: 24.82%	
	實驗數	C: 36.27% H: 4.62% Pt: 24.69%	
C ₁₂ H ₁₇ N ₂ Cl として			
	理論數	Cl: 15.79%	
	實驗數	Cl: 16.32%	

金鹽 F.P. 125-128°C.

物質	0.0970g	Au: 0.0358g	Au: 36.91%
[C ₁₂ H ₁₇ N ₂ Cl] AuCl ₃ として			
	理論數	Au: 37.4 %	

水に溶解せざる部分は Halogen を含有しクロ、フォルムによく溶解する赤褐色の樹脂様物質にして未だ之を都合よき形にする事を得ず。

(大正十五年九月八日 認む)

ゲンチジンの構造に就て

附 イソゲンチジンの合成

Über die Konstitution des Gentisins
Synthese des Isogentisins

藥學士 篠 田 淳 三

Gentiana lutea は山間に生長する植物にて就中瑞西國に多く産す(日本藥報第 3 號植物園参照)。其主成分は苦味質なり。之れに含有せらるる黄色々素を Gentisin と云ふ。其含有量僅少にて 0.04% に相當す(Baumert: Ann. **62**, 101)。本品を初めて抽出せし人を Henry u. Carenton (J. d. Pharm. 1821, 178) とす。Baumert (Ann. **62**, 106) は之れに C₁₄H₁₀O₅ なる分子式を與へたり。其後 Hlasiwetz u. Habermann (Ann. **175**, 63; **180**, 343) は Baumert の分子式を承認して二つの遊離 OH を有する事を確め、アルカリ熔融に依つてフロ、グルチンと Gentisin-säure (2:5-Dioxybenzoesäure) とに分解する事を明かにし尙 HCl の作用に依つて CH₃Cl を生ずる事に依り一つの CH₃O を含有する事を明かにせり。此 Gentisin

より 1 つの CH_3 を脱せるものを Gentisein と稱す (Kostanecki: M. **12**, 205). Gentisein にメチル化を行ふ時は Gentisin 及 Methylgentisin を生ず (Kostanecki u. Tambor: M. **15**, 1). 此等の研究に依つて Gentisin が Gentisein の Monomethyl-aether なる事明かなり. 然して Gentisein が 1:3:7-Trioxyxanthon なる事は Kostanecki u. Tambor (M. **15**, 1) に依つてフロログルチンと Gentisinsäure と無水醋酸との蒸溜に依つて得られたる 1:3:7 Trioxyxanthon が Gentisein と同一物質なる事明らかにせられたればなり.

随つて Gentisin は Gentisein の 1,3 或は 7 OH の Methylaether ならざるべからず. 然るに一般に γ -Pyrone の $-\text{CO}-$ に隣る OH 即ち 1 の OH はアルキル化困難なり (Drehner u. Kostanecki: B. **26**, 71). 故に Gentisin の構造は次の如く A 或は B ならざるべからず.

茲に於て此の内 何れかを合成して天然物と比較して其構造を決定せんとして Kostanecki u. Tambor (M. **16**, 920) は 5-Methoxy-2-oxybenzoesäure とフロ、グルチンと無水醋酸とを蒸溜して B を得んせしに其豫想は全く裏切られ蒸溜中に Demethylation が起り同時に Demethylation により出来た CH_3OH に依つて Methylation が起り蒸溜成績物の主なるものは Gentisein-dimethylaether と Trioxyxanthon と少量の Gentisin との三種なり. 此の事實は Gentisin の構造を確定する事を得ず. 同氏等も依然として Gentisin の CH_3O の位置を明言し得ず結びたり. 然れども同氏等は Gentisin の構造は多分 A なるべしと推定し若し A が Gentisin なれば之れに對稱して B を Iso-gentisin と呼ばんせり. 余は之れを採用して余の得たる 7-Methoxy-1:3-dioxyxanthon を Iso-gentisin と呼ばんす.

著者は 7-Methoxy-1:3-dioxyxanthon を合成して之れを Gentisin と比較して Gentisin の構造を決定せんせり. 文献を按ずるに Karrer (Helv. Chim. Acta. **4**, 992 (1921)) は Salicylnitril と Phloroglucin とを Hoesch の反應を用ひて縮合せしめたるに 2:2':4:6'-Tetraoxybenzophenon を得たりとす. 然るに R. Robinson u. H. Nishikawa (J. Chem. Soc. 1922, 840) は同一反應を行ひて 1:3-Dioxyxanthon

を得たりとなし Xanthon の出来る事を明かにせり。余は此法を用ひて 5-Methoxy-2-oxybenzonitril ミフログルチンミを反應せしめて遂に 7-Methoxy-1:3-dioxy-xanthon の Ketimin-base の HCl 化合物を得たり。本品は總ての溶剤に不溶にて水にも殆ど不溶解なり。Pyridin, 氷醋酸、木精には僅に溶解す。濃硫酸にてフルオレセンスをなして溶解す。分析の結果は明かに Xanthon の Ketemin の HCl 鹽に相當して Benzophenon の Ketimin 鹽に一致せず。即ち Ketimin 鹽は既に Xanthon-form をなす事明かなり。然るに R. Robinson u. H. Nishikawa の得たる Salicylnitril ミフロ、グルチンの Ketimin 體は Xanthon-form よりも Benzophenon-form に一致せり。故に同紙上に (J. Chem. Soc. 1922. 840) Ketimin に對して三つの式が提出せられたり。

著者の得たる Ketimin が Xanthonform なる事實は之れを全く同一反應にて生じたる R. Robinson u. H. Nishikawa の得たる Ketimin も亦 I, II, にあらずして III が正しきものと如く考へしむ。殊に Ketimin の反應兩者相似たり。

著者の得たる Ketimin は HCl 及硫酸にて鹼化する事不能にて稀アルカリにて數時間煮沸して初めて鹼化する事を得たり。

鹼化して得られたる 7-Methoxy-1:3-dioxyxanthon は F. P. 241° にて konz. H₂SO₄ に黄色をなして溶解して綠色螢石彩をなしナトリウムアマルガムに依つて黄色より血赤色に変化して酸に依つて深赤色沈澱を生ず。其反應 Gentisein に似たれども Gentisin (F. P. 267°) とは F. P. も著しく相違して其ナトリウムアマル

ガム反應も Gentisin の如く綠色を呈せず。兩者の相違する事明かなり。即ち 7-Methoxy-1:3-dioxy-xanthon は Iso-genti in なり。7-Methoxy-1:3-dioxyxanthon が Gentisein の Mono-methylaether なる事を確證するべく之を JH にて Demethylation を行ふに 318° の黃色結晶を得。本品は Gentisein の反應を有し Gentisein の 315° (Kostanecki) に相近し。即ち Gentisein を得たるが如し。一層此の關係を明瞭ならしむるべく Kostanecki u. Tambor (M. 15, 1) の方法にて Gentisein を得たるに不純にて 310° 近くにて熔融せしかば進んで其 Triacetat を作りしに 226° (Kostanecki の報告も 226°) のものを得たり。又著者の得たる Gentisein 318° を酯化して得たる Acetat も亦 226° にて其等兩者を混融するも何等の變化なし。即ち著者の得たる 7-Methoxy-1:3-dioxy-xanthon は Gentisein の Monomethylaether に相違なく且つ Gentisin に非らざれば Gentisin の構造は 3-Methoxy-1:7-dioxy-xanthon と斷ぜんす。最後に本法は Xanthon 合成法として Kostanecki の Xanthon 合成法に遙に優る方法にて其得量も亦良好なり。

實 驗 之 部

I. 2-Oxy-5-methoxybenzaloxim. Tiemann の Aldehydsynthese にて Hydrochinon の Monomethylaether より Chloroform と NaOH にて合成したる 5-Methoxysäicylaldehyd 5gr を 5cc の酒精に溶解して之れに 4gr 鹽酸ヒドロキシールアミンを出来る丈少量の水に溶かしたるものを加へて之れに NaOH の 2.3gr の飽和液を加ふる時は數分間の後に gelb の結晶の析出するを認む。之れを二時間放置したる後吸引ポンプにて濾過して再三之れを蒸留水にて洗滌して熱湯より再結晶する時は F. P. 118° の無色光輝あるプリズム形の針狀晶を得。母液に水を加ふる時は少量の Oxim を得。得量計算量なり。

分析

Sub. 0.1318g CO_2 0.2774g H_2O 0.0604g $\text{C} = 57.4\%$ $\text{H} = 5.8\%$

$\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{CH} : \text{NOH}$ $\text{C} = 57.4$ $\text{H} = 5.4$ に一致す。

II. 2-Oxy-5-methoxybenzonitril. 上記の Aldoxim を無水醋酸の 5 倍量と 3 時間煮沸して氷水中に注ぐ時は無色針狀の 2-Acetoxy-5-methoxy-benzonitril を得。本品は FeCl_3 にて着色反應なし。之れを直ちに 10% 苛性ソーダ液にて振盪する時は全部溶解す。之れを稀硫酸にて酸性にする時は白色針狀の結晶を析出す。本品は FeCl_3 にて着色し熱湯より再結晶する事を得。F. P. 136°。

分析

第一回 Sub. 0.1348g: $\text{CO}_2 = 0.3160\text{g}$ $\text{H}_2\text{O} = 0.0574\text{g}$ $\text{C} = 64.0\%$ $\text{H} = 4.7\%$

第二回 Sub. 0.1033g: $\text{CO}_2 = 0.2458\text{g}$ $\text{H}_2\text{O} = 0.047\text{g}$ $\text{C} = 64.5\%$ $\text{H} = 5.0\%$

$\text{C}_6\text{H}_3\text{OH} \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{CN}$ $\text{C} = 64.4\%$, $\text{H} = 4.7\%$ に一致す。

III. 1: 3-Dioxy-7-methoxy-xanthon の Ketimin 鹽. 5gr の 5-Methoxysalicylnitril と無水のフロ、グルチン 4gr を無水エーテル 30cc に溶解して之れに再融したる ZnCl_2 5gr を加へて乾燥 HCl 瓦斯を通する時は暗褐色の液は透明橙黄色を呈す。尚 HCl 瓦斯を通する時は液は二層に分れ之れを烈しく振盪しつゝ盛に HCl 瓦斯を通する時は二層の液は遂に均一粘稠の液となり遂に黄色の結晶塊に變ず。之れを密栓して放置する事二、三日後には黄色の結晶は溶解して再び粘稠なる橙赤色液體に變ず。此の状態を二、三日經過すれば再び大なる橙赤色結晶を析出す。之れに水を加ふる時は大部分のものは不溶解なり。之れを濾過して濾液にエーテルを加へて數回浸出して不變化の物質を除き水溶液を水浴上にて二、三時間熱して冷却する時は橙黄赤色の結晶性物質を得。本品は再び熱湯にて溶解せんとするも不溶解にて鹽酸及び硫酸水にも溶解せず。酒精、木精にも難溶なり。氷醋酸にて再結晶したるものは窒素及クロールの反應を有し、Ketimin の鹽酸鹽なり。最初の水に不溶解物質も本品と同一物質にて何れも其性質同一にて苛性ソーダにて加水分解すれば 7-Methoxy-1: 3-dioxyxanthon に變化す。思ふに一部 Xanthon 縮合をせざりし Diphenylketon の Ketimin が鹽酸に溶解して其れが加熱せられる中に Diphenylketonform より Xanthonform に變化して溶解性の Diphenylketon の Ketimin より不溶解の Xanthon-Ketiminform に變化したるものなるべし。本品は konz. H_2SO_4 に黄色にて微に綠色螢光彩を放つ。苛性ソーダにて加熱すれば Xanthon に變ず。氷醋酸にて再結晶したるものは橙黄赤色にて針狀結晶形をなし 300° 以上にても熔融せず。

分析

Sub. 0.0556g	AgCl 0.0266g	HCl 12.1%
$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{Cl}$	12.4%	に一致す

IV. Iso-gentisin (7-Methoxy-1: 3-dioxyxanthon) 上記の Ketimin は鹽酸及び硫酸にては Verseifen する事不能なり。之れを稀アルカリ液にて溶解するに深橙赤色をなして溶解す。之れを砂浴上にて加熱する時はアムモニア瓦斯を發生す。遂にアンモニア瓦斯の發生せざるに到れる後之れに H_2SO_4 を加へて微酸性にする時は絮狀の黄色物を析出す。之れを加熱する時は結晶質に變化す。之れを濾過して酒精に溶解せしむる時は不變化の物質は不溶解性物質として残存す。此酒精に加水して稀釋する時は短冊形薄板の結晶析出す。F. P. 241° . konz. H_2SO_4 に黄色を呈し綠色螢光彩を呈す。アルカリにも黄色にて酒精溶液は FeCl_3 によつて綠黑色を呈し、 AgNO_3 溶液は還元せられず、ナトリウムアマルガムに依つて黄色より血赤色を呈し振盪すれば其色一層赤く Gentisein の反應に相似たり。之れに酸を加ふる時は無晶形の深紅赤色沈澱物を生ず。唯 Gentisein の場合はナトリウムアマルガムにて血赤化したる液に酸を加ふる時は沈澱したる後の液も紅赤色を呈

するに反して Iso-gentisin の場合には殆ど透明なる。尙本品は 200° 近くにて昇華す。

分析

Sub. 0.1164g $\text{CO}_2 = 0.2604\text{g}$ $\text{H}_2\text{O} = 0.0426\text{g}$ $\text{C} = 65.5\%$ $\text{H} = 4.3\%$

Sub. 0.0878g $\text{CO}_2 = 0.2076\text{g}$ $\text{H}_2\text{O} = 0.0356\text{g}$ $\text{C} = 64.8\%$ $\text{H} = 4.3\%$

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5$ $\text{C} = 65.1$ $\text{H} = 3.9$ に相當す。

V. Gentisein (1:3:7-Trioxanthon). 上の方法にて得たる Iso-gentisin を比重 1.7 の沃度水素酸にて常法の如く 30 分間煮沸して冷後之れに水を加へて稀釋したる後 HNaSO_3 を加へて沃度水素酸を分解して之れを濾過したる後木精或は酒精より再結晶を行ふ時は橙黄色針狀の結晶を得。本品はナトリウムアマルガムに依つて黄色より血赤色を呈し振盪する時は靜置の際よりも其色着し。之れに HCl を加ふれば深紅赤色の沈澱を生ず。濃硫酸は黄色を呈して溶解し綠色の螢石彩を呈す。其酒精液は FeCl_3 に依つて黒綠色を呈す。又酒精液は水銀の存在に於てマグネシウム及鹽酸に依つて堇赤色を呈す。此等の反應は Kostanecki の方法にて Gentisinsäure ミフロ、グルチンミ無水硫酸ミの蒸溜に依つて得たる Gentisein (310°) ミ全く同一なり。 310° 近くにて一部變色して 318° にて熔融す。混融には醋化物を用ひたり。

VI. Gentiseintriacetat. V の Gentisein を無水醋酸に少しく加熱して溶解せしめ冷後之れに痕跡の濃硫酸を加ふるに濁液は一時直ちに清澄となりて忽ち白色絹絲狀の結晶を析出す。之れを 30 分間放置後水を加へて過剰の無水醋酸を分解して濾過す。之れを氷醋酸より再結晶をすれば白色絹絲狀の結晶を得。極めて徐々に加熱すれば F. P. 226° , 急に熱すれば $227-229^{\circ}$. Kostanecki の方法にて昇華を行ひて得たる 310° の Gentisein を同様に醋化したるものは F. P. 226° (Kostanecki: M. 12, 205 にも 226° ミ記す) にて兩者を混融するも變化なし。

VII. Iso-gentisindiaceat. Iso-gentisin を Gentisein 同様無水醋酸ミ硫酸ミにて醋化を行ひたるものは氷醋酸より再結晶を行ひて F. P. $211-212^{\circ}$ の無色プリズム結晶なり。物質少量にて分析を行はす。

本研究中 5-Methoxysalicylaldehyd 及び Kostanecki の方法に依る Gentisein の製造は湯本博君を煩せしものにて其勞を謝す。終に終始研究に便宜を與へられたる小溝校長に謝意を表し、朝比奈先生の激勵を得たるに對して深甚の敬意を表す。

本研究に使用せし費用の一部は大正十四、十五年度に涉つて下附せられたる文部省科學獎勵費の一部を之れに充てたり。

(29. 9. 1926. 徳島高等工業學校製藥教室にて認む)