て加温分解せしむ。然る後全部を減壓にて蒸溜す。溜液は透明の水溶液にて酸性反應顯著なり。その少許をこりてフェニールヒドラチンを加ふるもヒドラツォーンを生ぜざるも、フェーリング溶液を還元し、アムモニア性銀液より銀鏡を生ぜしむ。依りて之をアルカリにて中和し、減壓にて蒸發乾涸す。溜液は無臭殆んど蒸溜水に近し。蒸發殘滓の少許をこりて稀酸を加ふるに強き醋酸臭あり。乃ち之に酒石酸を加へて遊離せしめ、更に水を加へて 110cc となし、デューロー氏法により蒸溜を試み、その溜液を正確に 10cc 毎に分別して 10 溜分を得たる後、各溜分を石灰水にて滴定し、中和に要する總容量を 100 となし各溜分に換算するに次の如し。

分溜液	10	20	30	40	50	60	70	80	90
消費せる石灰水の割合	6.0	12.9	20.2	28.0	36.3	45.5	55.6	67.2	81.1
純醋酸の水溶液の場合	7.4	15.2	23.4	32.0	40.9	50.5	60.9	71.9	84.4
純蟻酸の水溶液の場合	5.9	12.2	19.0	26.4	34.4	43.2	52.8	64.6	79.6

即ち蟻酸と醋酸との混合の如し。次に第 1 溜分より第 4 溜分迄及第 7 溜分より第 10 溜分迄につきデューロー氏法を施行せる結果次表を得たり。

分溜液	10	20	30	40	50	60	70	80	90
I—IV 溜分石灰水消費割合	7.4	15.2	23.3	31.6	40.5	49.8	59.8	71.0	83.8
VII—X 溜分石灰水消費割合	6.9	14.0	21.6	29.5	37.9	47.1	57.2	68.4	81.7
醋酸	7.4	15.2	23.4	32.0	40.9	50.5	60.9	71.9	84.4

即ち I—IV 溜分には醋酸を含有すること明なり。

尙不揮發性物質を反覆水にて抽出し、之をアムモニアにて中和し、鹽化石灰を加ふるも白沈を生ずることなきを以て蟻酸は存在せず。又水に不溶の物質には中性物質と共に酸性物質を含有すれども、精製困難にて判定するを得ざりき。

Sinomenium 及び Cocculus 屬アルカロイドの研究 (第十一報)

藥學博士 近 藤 平 三 郎

H. Kondo: XI Mitteilung ueber die Alkaloide von Sinomenium- und Cocculusarten.

シノメニンの構造研究 (其四)

藥學士 落 合 英 二

E. Ochiai: IV Mitteilung ueber die Konstitution von Sinomenin.

前回報告¹⁾に於て余はシノメニンの還元成績體の構造研究の結果シノメニン

¹⁾ 本誌、第538號。

が 5-メトキシテバイノンの光學的異性體なる可き事を推定し、シノメニンに次の構造を與へたり。

シノメニンの 4 個の酸素の位置に關しては 1 個の OCH_3 , フェノール性 OH , 及びカルボニール酸素の 3 個の酸素の位置は既にテバイノンの還元成績體との比較研究によりて證明せられ得たりと信ず。

第四の酸素即ち第二の OCH_3 の位置に關しては未だ之を積極的に證明する能はず。唯第二の OCH_3 が還元により比較的容易に消去せられ易き事實及びメチルシノメニンが $-\text{CO}-\text{CH}_2-$ なる基の存在に相當する呈色反應を示す事實より間接に推定し得たるのみ。

第二の OCH_3 が 5 に存在せず 7 に存在するとするも同様に還元によりて消去せられ易かる可きを以て¹⁾ 其位置の決定は尙多少の積極的證明を必要とす。

余は此處に Pschorr のフェナントレン合成法²⁾ に従ひ先に農學博士後藤格次氏がシノメニンの加里熔融によりて得たるシノメノールのデメチル誘導體を合成し、デメチルシノメノールが 3,4,5,6-Tetramethoxyphenanthren なるか、3,4,6,7-Tetramethoxyphenanthren なるかに従ひ第二の OCH_3 の位置を決定せむとせり。

m-Nitroveratrumaldehyd を Homoveratrumssäure と無水醋酸にて縮合すれば之に相當する桂皮酸誘導體を生ず。之をアモニアアルカリ性硫酸鐵にて還元しアミノ酸となし、ジアゾ化し、分子銅存在の下に縮合せしむれば主として白色針狀融點 210° の Tetramethoxyphenanthren-carbonsäure を生じ、少量の白色六角板晶融點 $232-4^\circ$ の Tetramethoxyphenanthren-carbonsäure を傍生す。前者はエーテルに比較的易け難し。(次頁 I 式参照)

此處に得らるる 2 種の異性體は其合成の階層より考へて 3,4,5,6-Tetramethoxyphenanthren-9-carbonsäure 及び 3,4,6,7-Tetramethoxyphenanthren-9-carbonsäure なる事明かなり。唯その何れが何れなるかは未だ之を斷定する能はず。

Pschorr は嘗て同様の十字街頭に立ち³⁾ Orthobromphenyllessigsäure 誘導體を用ひて極めて巧妙に解決するを得たり。余も又 Pschorr のなせる所にならひ

1) 本誌, 第 538 號参照. 2) Ber. **29**, 496; **33**, 162. 3) Ann. **391**, 40.

Homoveratrumsäure に代ふるに 6-Brom-3,4-dimethoxyphenylessigsäure を以てし、此處に得らるる 3,4,5,6-Tetramethoxy-8-bromphenanthren-9-carbonsäure を銅化、亞鉛末及び酒精製ナトロソミ共に熱しブロームを脱し 3,4,5,6-Tetramethoxyphenanthren-9-carbonsäure を得たり。本物質はエーテルより白色六角板晶に析出し、融點 234° を示す。

此結晶を先に得たる融點 210° の酸と混融すれば融點 $195-200^{\circ}$ に降下し、又融點 $232-234^{\circ}$ の酸と混融すれば同様 $232-234^{\circ}$ に熔融す。

即ち前者は 3,4,6,7-Tetramethoxyphenanthren-9-carbonsäure にして、後者は 3,4,5,6-Tetramethoxyphenanthren-9-carbonsäure なり。

3,4,6,7-Tetramethoxyphenanthren-9-carbonsäure を 20 倍の水と $250-60^{\circ}$ に約 20 時間熱すれば炭酸を失ひて 3,4,6,7-Tetramethoxyphenanthren を生ず。本物質は無色柱狀 $124-125^{\circ}$ に熔融する結晶にして、赤褐色針狀 $123-125^{\circ}$ に熔融するピクラートを生ず。

後藤博士の所報に従ひ¹⁾ シノメニンより製造せる Dimethylsinomenol を充分再結晶せるものは融點 $124-125^{\circ}$ を示し、赤褐色針狀 $123-125^{\circ}$ に熔融するピクラートを生ず。

今之を 3,4,6,7-Tetramethoxyphenanthren と混融するに全く融點に變化を示さず。兩者のピクラート又然り。

故に Dimethylsinomenol は 3,4,6,7-Tetramethoxyphenanthren にして、シノメニールは 3,7-Dimethoxy-4,6-dioxyphenanthren なり。

Dimethylsinomenol

Sinomenol

即ち第二の OCH_3 は 7 に位せざるべからず。従てシノメニンは 7-Methoxy-thebainon の光學的異性體なり。此處にシノメニンの構造を訂正する事下の如し。

メチルシノメニンが $-\text{CO}-\text{CH}_2-$ 基の存在を示す呈色反應を有する事實はナトリ

¹⁾ 農化雑誌, 2 (2), 17.

ウム作用の下に 5 の側鎖の開裂を來せるに因すべきか或は Robinson 一派¹⁾の主張するが如く含窒の核が 5 に連結せず 13 に結合しをれるものなりや、今日の所之を斷すべき材料を有せず。一切を今後の研究に保留せむとす。

終りに臨み恩師近藤教授の懇篤なる御指導に謹謝す。

本研究費用の一部は大正 15 年度に供せられたる帝國學士院研究補助金の一部を以て之に充てたり。

(大正 15 年 12 月 14 日認む)

實 驗 之 部

原 料 の 製 造

A.) *o*-(*o*)-Nitroveratrumaldehyd:

J. Pisovschi の所報に従ふ。²⁾

B.) 6-Brom-3,4-dimethoxyphenylessigsäure:

R. Pschorr の所報に従ふ。³⁾

C.) Homoveratrumsäure:

A. Pictet 及び M. Finkelstein の所報に従ふ。⁴⁾

α -3,4-Dimethoxyphenyl-2-nitro-3',4'-dimethoxyzimmtsäure.

100° に減壓下充分乾燥せる Homoveratrumsäuresnatrium 9g を 9g の Nitro-veratrumaldehyd とよく混和し、50g の無水醋酸を 110-20° に 50 時間熱す。

反應液に水 100cc を加へ、煮沸せる後、減壓下に蒸溜し、残留物にエーテル及びアムモニア水を加へ、析出し來る黄色の結晶を吸引濾過し、之を水に浮遊せしめ、稀鹽酸を加へ暖む。此處に得らるる黄色無晶形粉末をメチルアルコールより再結晶す。

黄色粒狀の結晶：融點 191-192°。

物 質： 0.1743g CO₂: 0.3756g H₂O: 0.0772g

C: 57.95% H: 4.89%

C₁₉H₁₉NO₈ として理論數

C: 58.59% H: 4.92%

α -3,4-Dimethoxyphenyl-2-amino-3',4'-dimethoxyzimmtsäure.

Nitro 化合物 3g を稀アムモニア 35cc に溶かす(熱時)。硫酸鐵 14g を水 35cc に溶かし、之に強アムモニア水 40cc を加へ、水浴上に熱したるものに先のアムモニア溶液を攪拌下に滴加す。滴加毎にはけしく反應す。滴加後尙 30 分加熱して濾過す。濾液を冷却後、微酸性を呈する迄鹽酸を加へ、析出する黄色物質をメチルアルコールより再結晶すれば黄色粒狀融點 146° の結晶を得。

物 質： 0.1154g CO₂: 0.2710g H₂O: 0.0618g C: 64.06% H: 6.0%

1) T. (1923), 999. 2) Ber. **43**, 2139 参照. 3) A. **391**, 33 参照. 4) Ber. **42**, 1983 参照.

物質 : 0.1913g	N ₂ : 6.1cc	(15°C, 763.3mm)	N : 3.75%
C ₁₉ H ₂₁ NO ₆ として理論數	C : 63.5 %	H : 5.9%	N : 3.9 %
實驗數	C : 64.06%	H : 6.0%	N : 3.75%

Tetramethoxyphenanthrencarbonsäure.

アミノ化合物 3g を 60cc の 25% 硫酸及び 10cc の メチルアルコールに 加す。氷と食鹽にて 0° に冷却し、亞硝酸加里の定規液 14cc を攪拌下滴加す。液は赤色となる。30 分間放置の後、分子銅末を加へ、常温にてはけしく攪拌すれば赤色消失と同時に盛に窒素を發生しつつ灰白色の沈澱を析出す。約 1 時間の後發泡全く終り、液は微青色を呈す。

沈澱を濾別し、之をアムモニアにて浸出銅粉を除去し、アムモニア溶液を微酸性とすれば灰白色の沈澱を析出す。之をアセトンより再結晶すれば白色のプリズムを得。融點 210°。

物質 0.1042g	CO ₂ : 0.2540g	H ₂ O : 0.0519g
	C : 66.51%	H : 5.56%
C ₁₉ H ₁₈ O ₆ として理論數	C : 66.65%	H : 5.30%

融點 210° の針晶を得たる母液を濃縮すれば同様の針晶の外に六角板晶を認む。液を充分蒸發し、少量のエーテルにて浸出すれば針晶は殆ど之に溶解せず。エーテル溶液よりは主として板晶を析出せしむるを得たり。之を更にエーテルにて浸出し溶解せざる針晶を除去し、エーテル溶液を放置すれば融點 232-4° の無色六角の板晶を得。

Tetramethoxyphenanthren.

Tetramethoxyphenanthrencarbonsäure (F. P. 210°) 0.6g を 12g の氷醋酸共に約 20 時間 250-60° に熱す。反應液を多量のエーテルに溶かし、充分水、稀アムモニア水にて洗ひ、乾燥(炭酸加里)の後濃縮すればこまかきプリズムを得。之を再びエーテルに溶かし、獸炭にて脱色し、エーテル液を濃縮すれば白色柱晶融點 124-125° のものを得。之を少量のアルコールに溶かし、ピクリン酸の濃酒精溶液を加へ、析出する赤褐色の針晶をアルコールにて再結晶す。融點 123-5°。

Dimethylsinomenol と合成 Tetramethoxyphenanthren との比較.

シノメノールを苛性アルカリ性となしメチル硫酸にてメチル化し精製せるものを約 18 ヶ月放置の後(多少赤變す)アセトンより 2 回再結晶すれば融點 124-125° を示し、そのアルコール溶液にピクリン酸の濃アルコール溶液を滴加し、析出する赤褐色のビクラートをアルコールより 2 回再結晶すれば融點 123-125° を示す。

融點 124-125° の Dimethylsinomenol を合成 Tetramethoxyphenanthren と混融すれば全く融點に變化なし。ビクラート又然り。

α -3',4'-Dimethoxy-6'-bromphenyl-2-nitro-3,4-dimethoxyzimmtsäure.

減壓下 100° に乾燥せる 6-Bromhomoveratrumsauresnatrium 40g, Nitroveratrum-aldehyd 40g をよく混和し, 無水醋酸 200g を加へ 110-100° に 48 時間加熱す.

反應後 300cc の水を加へ煮沸し, 苛性アルカリ性となし, エーテルにて振盪し, エーテルに來らざる部分を稀鹽酸酸性となす. 沈澱し來る黃色物質をエーテルにこり, 乾燥, エーテル液を濃縮し, 析出し來る結晶を吸引濾過し, 少量のエーテルにて洗ふ.

收量 30g. 之をアセトンより再結晶す.

黃色板晶, 融點 216° を示す.

物質 0.1341g CO₂: 0.2431g H₂O: 0.0502g C: 49.45% H: 4.19%

物質 0.2386g AgBr: 0.0931g Br: 16.61%

C₁₉H₁₈BrNO₈ として理論數 C: 48.72% H: 3.87% Br: 17.07%

實驗數 C: 49.45% H: 4.19% Br: 16.61%

α -3',4'-Dimethoxy-6'-bromphenyl-2-amino-3,4-dimethoxyzimmtsäure.

ニトロ化合物 10g を稀アムモニア 75cc にこかし, 加熱し, 之を硫酸鐵 60g, 水 150g, 強アムモニア水 180cc の水浴上に熱したるものに攪拌しつつ滴加す. 滴加し終りたる後尚 1 時間加熱し, 濾過す. 濾液を微鹽酸酸性となし, 析出し來る黃色沈澱を濾別す. (約 8g.) 之をメチルアルコールより再結晶す.

黃色粒狀, 融點 187°.

物質 0.1382g CO₂: 0.2668g H₂O: 0.0580g C: 52.66% H: 4.7%

物質 0.1534g AgBr: 0.0678g Br: 18.8%

C₁₉H₂₀BrNO₈ として理論數 C: 52.06% H: 4.6% Br: 18.24%

實驗數 C: 52.66% H: 4.7% Br: 18.8%

8-Brom-3,4,5,6-tetramethoxyphenanthren-9-carbonsäure.

アミノ化合物 3g を 18cc のメチルアルコール及び 50% の硫酸 10cc に溶かし, 氷にて冷しつつ亞硝酸加里定規液 15cc を攪拌下に滴加す. (液は赤橙色に變ず.) 30 分放置の後, 液を約 30° に温め, 攪拌下に銅粉を加ふれば盛に發泡しつつ赤色の消失と同時に灰色の沈澱を生ず. 之を濾別し, 乾燥後, エーテルにて浸出す. エーテル溶液に少量の獸炭を加へ, 硫酸曹達にて乾燥後, 濃縮すれば白色の結晶を生ず. 之をエーテルにて再結晶す.

ブリズム, 融點 187-8' (發泡しつつ).

物質 0.1077g CO₂: 0.2122g H₂O: 0.0386g C: 53.76% H: 4.01%

C₁₉H₁₇BrO₆ として理論數 C: 54.18% H: 4.07%

3,4,5,6-Tetramethoxyphenanthren-9-carbonsäure.

Bromphenanthrencarbonsäure 2g を 60cc の苛性ソーダ定規液及び 20cc のアル

コホルにさかし、之に 8g の銅化亜鉛¹⁾を加へ、油浴上に煮沸せしむるこゝ 27 時間、液を濾過し、苛性アルカリにて充分亜鉛を温浸し、濾液を水浴上に蒸發し、アルコールを充分さばす。冷却後、鹽酸酸性となし、析出し來る沈澱をエーテルにて浸出す。エーテルを乾燥後、濃縮すれば無色粒狀の結晶を得。Brom²⁾を含有せず。融點 234°。

先に合成したる融點 210° の Tetramethoxyphenanthrencarbonsäure と混融すれば 195–200° に下降熔融す。又融點 232–234° の六角板晶と混融すれば 232–234° に熔融し、下降せず。

物質: 0.1151g CO₂: 0.2792g H₂O: 0.0548g C: 66.18% H: 5.33%

C₁₉H₁₈O₆ として理論數

C: 66.65% H: 5.30%

分子量測定. Landsberger 氏沸點上昇法による。

溶媒アセトン。

物質 0.1155g

沸點上昇 0.06°

容積 11.5cc

分子量: 379.8

C₁₉H₁₈O₆ として

分子量: 342.

樟腦類の研究 (第四報)

p-ケトボルネオールの製法に就て

藥學博士 村 山 義 温

大 塚 喜 太 郎

Y. Murayama and K. Otsuka: Studies on Camphor Group. IV.

On the Preparation of *p*-Ketoborneol.

Bredt 等²⁾は嘗て Schroetter 氏³⁾がボルニールアセタート(I)を醋酸溶液に於てクロム酸を以て酸化して得たる一種のオキシイソ樟腦をバラクトボルネオール(II)なりとして記せり。

¹⁾ A. Wohl の記載に従ひて作る。D.R.P.Nr. 84891 参照。

²⁾ G. Bredt & A. Goeb: Journ. f. Prakt. Ch. [2] **101**, 273 (1921); G. Bredt: Journ. f. Prakt. Ch. **106**, 336–47 (1923). ³⁾ M. **2**, 226.