藥 學 雜 誌

第五百四十一號 昭和二年三月發行

〔 原 報 〕

Sinomenium 及 Cocculus 屬アルカロイド に関する研究 (第十二報)

藥學博士 近 藤 平 三 郎

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

ハスノハカヅラのアлкаロイドに就て (其二)

藥學博士 近 藤 平 三 郎

眞 田 徳 太 郎

H. Kondo u. T. Sanada: Ueber die Alkaloide von *Stephania japonica*, Miers. II.

余等は曩に藥學士窪美温氏の抽出に係る粗アルカロイドを同氏より譲受け研究に着手し、其第一報を藥學雜誌、514 號に發表せり。當時エーテルに可溶性の鹽基を分離精製して F. P. 229° (Metaphanin), F. P. 152° (Stephanin) 及 F. P. 232° (Phenol-base) の 3 種アルカロイドを得、就中メタフェニンにつき研究し得たる所を詳報せり。その後ハスノ葉カヅラを四國、九州に於て多量に採集し得たるを以て、其酒精エキスを原料となし新に鹽基の抽出に着手せり。故に第一報の原料はアルコールエキスより直接余等が取扱ひたる點に於て差異ありき。

然るに今回は第一報所記の 3 種のアлкаロイドの外更に 3 種の新アルカロイドを抽出し得、合計 6 種の鹽基を發見せり。新アルカロイドの鹽酸鹽は何れも水に易溶性にして水溶液より結晶を析出せしめ難く、之に反してメタフェニン及ステファニンの鹽酸鹽は何れも水に難溶性にしてその水溶液より暫時にして結晶を析

出す。即ち前報に於ける窪美氏の粗アルカロイドは主として後者に属するものの如く、従て F.P. 229° 及 F.P. 152° の物質を抽出し得たるのみ。今回は先づ第一報の如くエーテルに可溶性の總鹽基を抽出し、稀鹽酸にて處理して水に難溶性なる鹽酸鹽を悉く採取したる後、母液をブローム水素酸鹽に變ずる事により水に難溶性のブローム水素酸鹽を析出せしめ、之より遊離精製したる鹽基は F.P. 102-3° の針狀晶にして、最後にその母液より遊離せしめたる鹽基をメチルアルコールによりて精製し更に F.P. 75° 及び F.P. 198° の2種の稜柱狀結晶を得たり。猶前回の報告に比して著しき差を認むるはメタフェニンの得量僅少にして却て F.P. 75° 及 F.P. 198° の物質比較的多量に抽出せられたる點なりとす。

以上各成分の收得比を示せば次の如し。

アルコールエキス 1kg より。

	F.P.		得量	エキスに對する%
1)	232°	Phenolbase	3g	0.3
2)	229°	Me. aphanin	0.3''	0.03
3)	152°	Stephanin	0.3''	0.03
4)	102-3°		0.2''	0.02
5)	75°	Proto-stephanin	6.0''	0.6
6)	198°		5.5''	0.55

猶エーテルに難溶性の褐色無晶形鹽基を頗る多量に發見したる點は全く前報と同様なりとす。以上の成績に基き今回は主として融點 75° 及 198° の物質につき研究し得たる結果を報告し、メタフェニンに關する研究は試量の集積するを俟ちて更に續行せんとす。

熔融點 75° の物質 (Protostephanin)

メチルアルコールより再三結晶せしめたる F.P. 75° の鹽基（余等は之をプロトステファニンと命名す）は分析の結果 $(C_{13}H_{19}NO_{2.5})_n$ に一致し、そのアルコール溶液は比旋光度 $[\alpha]_D^{25} = +3.44^\circ$ を示す。又アセトンに溶解し沸點法により分子量の測定をなすに一定せる數値を得られざりしも、金鹽は $C_{39}H_{57}N_3O_8(HCl \cdot AuCl_3)_2$ Z.P. 155° 又白金鹽は $C_{39}H_{57}N_3O_8 \cdot H_2PtCl_6$ Z.P. 223°、鹽酸鹽は $C_{39}H_{57}N_3O_8 \cdot 2HCl$ F.P. 150° に一致し、従て遊離鹽基の分子量を $C_{39}H_{57}N_3O_8$ に決定す。即ちプロトステファニンの有する N 3 個の内 1 個の N は全然鹽基性を缺除す。即ちヨードメチルを作用せしむれば $C_{39}H_{57}N_3O_8(CH_3)_2$ F.P. 220-1° を化生す。又 Wijs 法により $I=3$ を證明する事を得たり。

プロトステファニンの O_8 は全部 $(O-CH_3)_8$ なり。而して亞硝酸によりて反應なきが故に第三級アミンに屬する事明かなるも、 $N-CH_3$ の測定に於て發見數僅少にして 2 個の $N-CH_3$ の有無疑はしく考へらる。然も後に述ぶる所のホフマン氏脱窒法の結果より考ふれば $N-CH_3$ の存在毫も疑ふべからず。蓋し $O-CH_3$ の測定に

際し發見数が理論数より 3% 程過剰なる結果より考ふれば或は N-CH_3 が比較的低温にも不拘一部分離したるものにあらざるやを推せしむ。プロトステファニョードメチラトにホフマン氏分解を行へば 2 回のアルカリ性蒸溜によりてトリメチルアミンを分離し融點 72° の非鹽基性物質を得。分離したるトリメチルアミンの金鹽は理論数に一致し、且デメチルデメチンデメチルクロリドはその金及白金鹽の分析により $\text{C}_{37}\text{H}_{49}\text{O}_8\text{N}_3(\text{CH}_3)_6\text{Cl}_2$ なる事確實なり。非鹽基性物質は元素分析の結果 $\text{C}_{37}\text{H}_{47}\text{NO}_8$ に一致し、 O-CH_3 測定により $(\text{O-CH}_3)_8$ を發見せり。故に $\text{C}_{37}\text{H}_{47}\text{NO}_8 = \text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{N}(\text{OCH}_3)_8$ と書表すことを得。非鹽基性物質は猶 1 個の無力窒素を含有し、又ホフマン氏分解の際新生せる I^{a} と共に合計 I^{b} を有する筈なり。非鹽基性物質をアセトンに溶解しカメレオンによりて冷時酸化すれば $4\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_8$ を消費して止む。酸化成績體は之を更に 3 種の物質に分離し得たり。

a) エーテルに可溶性の物質より得たる F.P. 229° の中性針狀晶：本品をアルコール製カリを以て鹼化すれば F.P. 54°C の無晶形酸を得。窒素を含まず。故に 229° の物質は 1 種の 2 鹽基性酸無水物或はラクトン體なるが如し。

b) エーテルを分離したる水層を稀硫酸々性としれば F.P. 57° の無晶形酸を得。本品は 54° の酸と同一なるやも知れざれども未だ詳ならず。 57° の酸は硫酸・レゾルチンによりて螢石彩を生じ又フェノールフタレイン反應を呈す。故にオルトジカルボン酸を豫想せしむ。窒素を含まず。之を分析に附するに $\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{O}_{12}$ に一致せり。滴測法の結果を 2 鹽基性酸として計算すれば分子量 602 を得。また O-CH_3 を測定するに $(\text{O-CH}_3)_8$ を發見したり。故に本酸は $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_3(\text{O-CH}_3)_5(\text{CO}_2\text{H})_2$ と書表すことを得。

c) 次に 57° の酸を除去したる稀硫酸々性の溶液を中和・濃縮・乾涸してアルコールにて抽出し水に易溶性なる含窒素化合物を得たり。本品は 1 種のアミノ酸なるが如きも微量にして研索し難し。後報に譲る。

要するに非鹽基性物質の酸化は O_{12} を以て満足するが如く、即ち I^{a} を酸化したるものと解するを得。故にホフマン氏脱窒法によりて生じたる I^{a} の内 I^{b} は在來の I^{c} と共にベンゾール核の生成に費され新生のヴィニル基及在來の I^{c} が酸化を受けしものと認むることを得べし。

融點 198° の物質

F.P. 198° の物質は プロトステフェニンの再結晶に際し メチルアルコールに難溶性部分をエチルアルコールより再結晶せしめて得らる稜柱晶にして、分析の結果は $C_{19}H_{23}NO_3$ に一致す。クロロフォルム溶液は比旋光度 $[\alpha]_D^{15} = +195.8^{\circ}$ を示す。白金鹽は $(C_{19}H_{23}NO_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$ (Z.P. 296°) に一致す。又 $(O-CH_3)_2 \cdot NCH_3$ を發見す。故に $C_{18}H_{14}O(OCH_3)_2 \cdot (N \cdot CH_3)$ と書表すことを得。本品の研究は未だその緒につきたるのみ。詳細は後報に譲る。

本研究原料費は學士院研究補助金の一部を充當す。

實 験 の 部

鹽 基 の 分 離 精 製

エーテルに可溶性なる鹽基性物質を分離精製して6種のアлкаロイドを得。その各融點特性を表記すれば次の如し。

遊離鹽基の融點	結晶形	特 性
1). $232^{\circ}C$	針 狀	苛性アルカリに溶解す(フェノール鹽基)
2). $229^{\circ}C$	針 狀	鹽酸鹽は針狀晶にして、10 倍量の沸湯に溶解す。 (Metaphanin)
3). $152^{\circ}C$	板 狀	鹽酸鹽は針狀晶にして、10 倍量の沸湯に溶解せず。 (Stephanin)
4). $102-3^{\circ}C$	針 狀	エーテル溶液よりブroom水素酸鹽結晶沈澱す。
5). $75^{\circ}C$	稜柱狀	鹽酸鹽は水に易溶性なるも、殆ど蒸發乾涸すれば結晶す。又遊離鹽基は10 倍量の温メチルアルコールに易溶なり。(Protostephanin)
6). $198^{\circ}C$	稜柱狀	鹽酸鹽は水に易溶性にして、蒸發乾涸するも結晶せず、又遊離鹽基は10 倍量の温メチルアルコールに難溶なり。

以上の特性に基き各アルカロイドを抽出分離すること次の如し。

ハスノハカヅラのアアルコールエキスを稀鹽酸を以て扱ひ不溶解の物質を濾別し、濾液を炭酸カリにてアルカリ性となし、エーテルにて振盪す。此際エーテルに移行し難き褐色の物質を夥しく析出す。本品は之を乾燥し、エーテルを以て温浸すればエーテルに可溶性鹽基を完全に抽出することを得。そのエーテルエキスをメチルアルコールに温時溶解し放冷せしむる時は結晶粥に變じ主として融點 $198^{\circ}C$ の物質を取出すことを得。蓋し 198° の物質はアルカリ溶液中に於て塊状となり易く、從て之を冷時エーテルにて振盪する際一部エーテルに不溶解のまゝ褐色物質中に包含せらるるが故なり。猶エーテルにて温浸したる殘渣も亦明に鹽基性物質なるも未だ粗製無晶形にして研究に便ならず、後報に譲る。

エーテル層は次に苛性カリ液と和して振盪し、水層を分離し、之に炭酸ガスを通

じ爰にフェノール鹽基を析出せしむ。之を濾過、乾燥して無水アルコールより再結晶せしむれば融點 232° の物質を得、(1)之なり。フェノール鹽基を除去せるエーテル溶液は稀鹽酸を和して振盪し、靜置すれば水層は暫時にして結晶粥となる。エーテルを分ち、結晶を吸引濾過す。此結晶を 10 倍量の沸湯を以て扱へば之に易溶性のものゝ難溶性のものゝに分つ事を得。乃ちその濾紙上に集りたるもの及び濾液を各別に炭酸カリアルカリ性となし、エーテルにて抽出し、水洗、乾燥後、エーテルを溜去し得たる物質をアルコールより再結晶せしむれば其鹽酸鹽の水に易溶性なりしものよりは融點 229° の鹽基(メタフェニン)¹⁾ 又難溶性なりしものよりは融點 152° を示す鹽基(ステファニン)を得。(2)及(3)之なり。

結晶を濾別したる鹽酸鹽母液は更にアルカリ性となし、エーテルにて振盪し、水洗したる後、今度はブローム水素酸溶液を和して振盪靜置すれば水層は暫時にして結晶粥となる。エーテルを去り、結晶を吸引濾過す。此結晶ブローム水素酸鹽より遊離鹽基を析出精製して融點 $102-3^{\circ}$ の物質を得。(4)之なり。最後のブローム水素酸鹽母液は再びアルカリ性となし、エーテルにて抽出し、水洗、乾燥後、エーテルを溜去し得たる鹽基を熱時少量のメチルアルコールに溶解し放冷せしむれば暫時にして全容結晶す。必要に應じ少量のメチルアルコールを加へ吸引濾過し殆ど無色の結晶を得。更に之に 10 倍量のメチルアルコールを和し加熱すれば之に易溶性のものゝ難溶性のものゝに分つ事を得。熱時吸引濾過し、濾液を放冷し析出したる結晶を再三メチルアルコールより再結晶せしめ F.P. 75° のものを得、Protostephanin (5) 之なり。メチルアルコールに難溶性のものは再び之を 10 倍量のエチルアルコールより再結晶せしむれば融點 198° のものを得。(6)之なり。

今回新たに發見したる F.P. 75° 、F.P. 198° 及 F.P. $102-3^{\circ}$ の呈色反應を表記すれば次の如し。

熔融點	H ₂ SO ₄	HNO ₃	CH ₂ O + H ₂ SO ₄	HNO ₃ + H ₂ SO ₄
75°	鮮黃	橙黃	赤褐	黃赤
198°	淡橙黃	淡綠	淡青	淡青—橙黃—褐
102°	淡黃赤	汚紫	淡黃紅	褐

プロトステファニン C₃₉H₅₇N₃O₈

メチルアルコールより再結晶せしめたるものは白色稜柱狀の結晶にして、 75°C に熔融し、一見無窒素物質の如き感あり。常溫にて恒量を得せしめ分析に附す。

試量	炭酸	水	炭素%	水素%
1). 0.1777g	0.4400g	0.1310g	67.53	8.19
2). 0.1705g	0.4226"	0.1302"	67.60	8.49
		平均	67.56	8.30
C ₃₉ H ₅₇ N ₃ O ₈ としての理論數			67.33	8.20

1) 本誌, 第 514 號, 1035.

試量	N ₂ 容積	温度	氣壓	窒素%
1). 0.2010g	10.6cc	20°C	762.1mm	6.02
2). 0.1056"	5.8"	17°C	761.4"	6.35
		平均		6.18
C ₃₉ H ₅₇ O ₈ N ₃ としての理論數				6.04

分子量測定 アセトンを溶媒とし沸點法により分子量の測定をなせるも實驗數甚しく不均一にして據るべきものなし。

比旋光度 無水アルコールを溶媒とす。

試量	温度	管長	容積	α_D	$[\alpha]_D^{25}$
0.2900g	25°C	1dm	10cc	+0.1°	+3.44°

プロトステファニン鹽酸鹽

プロトステファニンに計算量の稀鹽酸を加へ殆ど蒸發乾涸して得る水に 易溶性の微細なる針狀晶にして、乾燥したるものは引濕性ならず。熔融點 150°C.

クロル定量 本品の水溶液に硝酸銀液を加へ析出せるクロル銀を秤量す。

試 量 0.2014g	クロル銀 0.0733g	クロル%	9.01
C ₃₇ H ₅₇ N ₃ O ₈ ·2HCl	としての理論數	„	9.24

金及白金復鹽

金鹽は熱すれば赤褐色の油滴となりて再結晶し難し。故に鹽化金を加へ析出したる無晶形黃褐色の沈澱を濾過、水洗、乾燥し恒量を得せしめて分析に附す。155°にて發泡分解す。

試 量 0.1488g	金 0.0428g	金%	28.76
C ₃₉ H ₅₇ N ₃ O ₈ (HCl·AuCl ₃) ₂	としての理論數	„	28.65

白金鹽は熱すれば水に難溶性なる稜柱晶に變ず。223°Cにて發泡分解す。

試 量 0.1675g	白 金 0.0294g	白金%	17.55
C ₃₉ H ₅₇ N ₃ O ₈ ·H ₂ PtCl ₆	としての理論數	„	17.79

∴ N 3 個の内 1 個は鹽基性を缺除す。

プロトステファニンヨードメチラート

物質を同量のヨードメチルミ冷時攪拌すれば易く溶解す。次に水浴上に過剰のヨードメチルを溜去し、残留せる物質をガラス棒にて磨擦すれば全容結晶す。更にメチルアルコールより再結晶せしめて無色のヨードメチラートを得べし。長き稜柱晶、温湯に易溶なり。熔融點 220-1°C.

試 量 0.1513g	ヨード銀 0.0716g	沃度%	25.57
C ₃₉ H ₅₇ N ₃ O ₈ (CH ₃ I) ₂	としての理論數	„	25.93

Wijs 法 二重結合の測定

1cc がヨード 0.0126g に對應する N/10 Na₂S₂O₃ 液を以て新らしく調製したる Wijs 氏液 15cc を滴測するに 26.5cc を要す。次にクロロフォルム 10cc に Wijs 氏液 15

ccを加へ、48時間放置し、 $N/10Na_2S_2O_3$ を以て滴測するに同様 26.5cc を要せり。

最後にクロロフォルム 10cc, Wijs 氏液 15cc 及物質 0.1737g を加へ 48時間放置して滴測するに 11.5cc を要せり。故に物質は $N/10Na_2S_2O_3$ 液 15cc に對應する Wijs 氏液を吸収せる筈なり。

$$\text{ヨード數} = \frac{15\text{cc} \times 0.0123 \times 100}{0.1737} = 108.8$$

$$\therefore \quad \text{I} = \frac{108.8 \times 695}{126.9 \times 2 \times 100} = 2.98$$

即ち 3 個の I を含む。

プロトステファニンの (O-CH₃) 及 (N-CH₃) 測定

a) (O-CH₃) はツァイゼン氏法によりて行ふ。

試 量 0.2114g	沃度銀 0.6124g	(O-CH ₃)% 33.23
$C_{31}H_{33}N_3(O-CH_3)_8$	さしての理論數	35.68

b) (N-CH₃) はヘルツホヒ及ハンス・マイエル氏法による。

試 量 0.2114g	沃度銀 0.0232g	CH ₃ % 0.7
$C_{37}H_{51}N_3O_8(CH_3)_2$	さしての理論數	4.31

プロトステファニンの Hoffman 氏分解

(第一段) プロトステファニンヨードメチラートを水に溶解し、之に新製水酸化銀を作用し得たるメチルアムモニウムヒドロキシドの水溶液を 20% の苛性カリ液と共に加熱すれば液は漸次混濁し遂に夥しく油滴を析出す。冷後油滴をエーテルに抽出し、水洗乾燥後エーテルを溜去すれば無色透明なる物質を残留す。第一メチン鹽基之なり。本品は水に不溶、エーテルに可溶なり。結晶し難し。

(第二段) 第一メチン鹽基に同量のヨードメチルを加へ、冷時攪拌すれば熱を發して直に反應し甚だ水に易溶性なるヨードメチラートを化生す。本品も結晶し難し、乾燥器中に於て真空にすれば泡起して無晶形粉末となすことを得。メチンデメチルヨーヂット之なり。本品を水に溶解しクロール銀を作用すればメチンデメチルクロリッドを得べし。その金、白金鹽は何れも熱すれば油滴狀となり、再結晶不能なり。故に沈澱を水洗乾燥して分析に附す。

〔金鹽〕 分解點 102°C

試 量 0.1819g	金 0.0498g	金% 27.32
$C_{37}H_{49}O_8N_3(CH_3)_6Cl_2 \cdot (AuCl_3)_2$	さしての理論數	27.53

〔白金鹽〕 分解點 214°C

試 量 0.1297g	白金 0.0213g	白金% 16.42
$C_{37}H_{49}O_8N_3(CH_3)_6Cl_2 \cdot PtCl_4$	さしての理論數	16.94

次にメチンデメチルヨーヂットを水酸化銀にて扱ひアムモニウムヒドロキシードとなし、之を 20% 苛性カリ液と共に熱すれば第一段の如く油滴を析出す。一

方其際分離發生するトリメチルアミンを稀鹽酸液に捕捉す。反應完了後、アルカリ液の上層に析出したる油滴をエーテルにて抽出し、之に稀鹽酸を和して振盪し鹽基性物質を除去し、エーテルを溜去して得たる物質をアルコールにて精製すれば F.P. 72°C の白色針狀晶を得。非鹽基性物質之なり。

非鹽基性物質は猶 1 個の無力窒素を有するを以て、N の呈性反應陽性なり。酸類に溶解せず。本品を常温にて恒量を得せしめ分析に附す。

試量	炭酸	水	炭素	水素
0.0677g	0.1750g	0.0446g	70.50%	7.32%
$\text{C}_{37}\text{H}_{47}\text{NO}_8$	さしての理論數		70.14 „	7.42 „
O-CH ₃ 測定	ツァイゼル氏法によりて行ふ。			
試 量	0.0320g	沃度銀	0.1782g	(OCH ₃)% 37.04
$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}(\text{OCH}_3)_8$	さしての理論數		„	39.17

エーテル層を鹽酸にて振盪して得たる鹽基性物質は甚だ微量にして無視し得る程度に過ぎず。

猶前記アルカリの蒸溜によりて分離發生したるトリメチルアミンは鹽酸鹽として捕捉したるを以て、之を濃縮し鹽化金液を加へ金鹽を作り、分析に附す。

鹽酸トリメチルアミン金鹽。 分解點 245°C.

試 量	0.0821g	金	0.0406g	金%	49.45
$\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$	さしての理論數		„	49.37	

非鹽基性物質 $\text{C}_{37}\text{H}_{47}\text{NO}_8$ の酸化

非鹽基性物質を精製アセトンに濃厚に溶解し、之に過マンガン酸カリの約 10% アセトン溶液を加へ終に脱色せざるに至る。物質 1.5g に KMnO_4 約 8g にて満足するが如し。反應終らば數滴のアルコールを加へてカメレオンを脱色し、析出したる褐石を濾過し、濾液を蒸發して得たる物質に水を加へ、エーテルにて振盪すれば之に移行するものも橙黃色なる水層との 2 部分に分つこを得。先づエーテル層を水洗乾燥し、溜去して得たる物質を無水アルコールに溶解し、放置すれば融點 229° の針狀晶を得。本品は偶然メタフェニンの融點と一致するも、酸類に不溶、窒素反應陰性なる中性物質なり。本品を $\frac{1}{2}$ 苛性カリアルコール溶液と共に 8 時間水浴上に加熱しアルコールを溜去し、殘渣を水に溶解し、稀硫酸を加へ析出する水に不溶なる酸性物質を再三酸及アルカリにて精製し帶褐色無晶形にして融點 54°C なる酸を得。

次に橙黃色を呈する水層は之に稀硫酸を加ふれば夥しく沈澱を生ず。エーテルにて抽出し、精製して微黃色無晶形 F.P. 57°C なる酸を得。本品の得量は比較的多く、非鹽基性物質 $\text{C}_{37}\text{H}_{47}\text{NO}_8$ の酸化による主たる成績體と認むるこを得。本

品も亦窒素反應陰性なり。本品を硫酸乾燥器中に恒量を得せしめ分析に附す。

試量	炭酸	水	炭素	水素
0.0957g	0.2163g	0.0567g	61.67%	6.58%
$C_{31}H_{38}O_{12}$	としての理論數		61.79 „	6.31 „

滴測法 $N/20$ 苛性カリ液の過剰に物質を溶解し、フェノールフタレインを標示薬
とし $N/20$ 鹽酸を以て還測す。

試量 0.1171g	$N/20$ KOH 15cc	$N/20$ HCl 7.8cc
------------	-----------------	------------------

故に物質 0.1171g は $15 - 7.8 = 7.2cc$ の $N/20$ KOH 液を中和せり。今 2 鹽基性
酸として計算すれば次の如し。

$$M = \frac{0.1171 \times 56 \times 2}{\frac{56}{20000} \times 7.2cc} = 650.5$$

$C_{31}H_{38}O_{12}$ としての理論數 602

(O-CH₃) 測定 ツァイゼル氏法によりて行ふ。

試量 0.0870g	沃度銀 0.1603g	(OCH ₃)% 24.15
$C_{26}H_{23}O_7(OCH_3)_5$	としての理論數	25.74

最後にエーテルにて 57°C の酸を抽出したる残留液即ち稀硫酸酸性の溶液を中
和し、減壓下に蒸發乾涸し、殘渣を無水アルコールにて可溶性の部分を出し、ア
ルコホルを溜去して得たる物質を再三アルコールにて精製し褐色結晶性の物質を
得。本品は窒素反應陽性にして、水に易溶性なり。又酸及アルカリにも溶解す。
本品は 54°C の酸と同じく收得微量にして未だ詳報し得ず。後報に譲る。

熔融點 198° の物質 $C_{19}H_{23}NO_3$

融點 198°C の物質は粗製プロトステファニンをメチルアルコールにて扱ふ際之
に難溶性の物質を無水酒精より再結晶せしめて得る白色稜柱狀の結晶なり。本品
の鹽酸鹽は水に易溶性にして結晶せず。

試量	炭酸	水	炭素%	水素%
0.1626g	0.4336g	0.1045g	72.73	7.14
$C_{19}H_{23}NO_3$	としての理論數		72.84	7.34
試量	N ₂ 容積	温度	氣壓	窒素%
0.1263g	4.9cc	7°C	756mm	4.66
$C_{19}H_{23}NO_3$	としての理論數			4.47

白金鹽分析 鹽化白金を加へて生ずる沈澱は水に甚だ難溶性にして、長く加
熱すれば漸次重き結晶となりて沈澱す。分解點 296°C。

試量 0.1832g	白金 0.0347g	白金 %18.94
$(C_{19}H_{23}NO_3)_2H_2PtCl_6$	としての理論數	18.97

(O-CH₃) 測定 ツァイゼル氏法によりて行ふ。

試 量	0.2100g	沃度銀	0.3100g	(O-CH ₃)%	19.47
C ₁₇ H ₁₇ NO(O-CH ₃) ₂		さしての理論數		„	19.81
(N-CH ₃) 測定 ヘルチヒ, ハンスマイエル氏法によりて行ふ.					
試 量	0.2100g	沃度銀	0.1612g	CH ₃ %	4.90
C ₁₈ H ₂₀ O ₃ .NCH ₃		さしての理論數		„	4.79
比旋光度 クロロフォルムを溶媒とす.					
試量	温度	管長	容積	α _D	[α] _D ¹⁵
0.5172g	15°C	1dm	10cc	+ 10.13°	+ 195.8°
(昭和2年1月21日 乙卯研究所にて認む)					

福木の染料成分の研究 (第二報)

一新染料物質ガルチニン Garcinin の構造に就て

薬 學 士 篠 田 淳 三

J. Shinodu: On the colouring matters of "Fukugi." II.

On a new colouring matter "Garcinine."

著者は既に第一報りに於て福木樹皮中にフクゲチンの外にフクゲチンが木精に難溶なるに反して木精・酒精及び氷醋に極めて可溶性の一新染料物質を發見せし事を報告せり。當時材料に乏しく之が研究を發表するに至らざりしも、漸く少量の材料を得て其構造を研究する事を得たる故、第二報として其構造に就て發表せん。便宜上著者は本品をガルチニン Garcinin と呼ばん。本品の製造方法に就ては實驗の部に詳記する事とせん。本品の含量は極めて僅にて 20 貫の樹皮中 17-18g の精製品を含むに過ぎず。稀木精より徐々に結晶するものは顆粒状をなしたる放射針狀晶 F.P. 254°(Zers.)にして、稀木精液を加熱する際析出するものは結晶性粉末品を呈す。濃硫酸に一片を投ずれば初めに黄色を呈し間もなく堇赤色を呈する事フクゲチンに似たり。苛性カリ液には黄色を呈して溶解し、其色フクゲチンよりも濃厚なり。其酒精溶液は過クロール鐵に依て綠褐色を呈す。フクゲチンは綠黑色を呈す。其酒精溶液を水銀の存在にて HCl 及び Mg にて還元すれば美なる赤色を呈する事フクゲチンに同じ。絹布にアルミニウム、クローム、鐵にて媒染したるものについて染色力を比較するに其染色力極めて強力にて遙にフクゲチンに優る。氷醋の熱飽和液に濃硫酸を加ふるに冷後其硫酸鹽析出す。²⁾ Zeiselの方法にてメトキシを検するに陰性なり。アルカリ熔融によつてフロログルチ

1) 本誌, 535號, 736. 2) J. c. Soc. (1898), 73, 219.

YAKUGAKUZASSHI

Journal of the Pharmaceutical Society of Japan

Editor : Y. Asahina

Subeditor : K. Hattori

H. Kondo und **T. Sanada**: *Ueber die Alkaloide von Stephania japonica, Miers. II. (XII. Mitteilung über die Alkaloide von Sinomenium- und Cocculusarten.)*

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben die Verfasser berichtet, dass drei Arten von mehr oder weniger gut charakterisierten Basen aus dem alkoholischen Extrakt der Stengel der *Stephania japonica* isoliert werden konnten. Neuerdings wurde das Studium an der Hand eines frisch dargestellten Extraktes fortgesetzt und dabei folgende 6 Substanzen isoliert.

F. P.		Ausbeute in bezug auf Extrakt.
A. 232°	eine Phenolbase	0.30 %
B. 229°	Metaphanin	0.03 %
C. 152°	Stephanin	0.03 %
D. 102-103°	eine Base	0.02 %
E. 75°	Protostephanin	0.60 %
F. 198°	eine Base	0.55 %

Hierunter sind die Substanzen A-C in der früheren Mitteilung bereits beschrieben (loc. cit.); ihre salzsauren Salze sind schwer löslich. Was D-E anbetrifft, so sind ihre salzsauren Salze leicht löslich; sie wurden diesmal auf Grund der Löslichkeit ihrer bromwasserstoffsäuren Salze isoliert. In der vorliegenden Mitteilung wird

¹⁾ Diese Zeitschrift, Nr. 514, Dec. (1924).

hauptsächlich das Resultat der Untersuchung des Protostephanins behandelt.

Protostephanin. (E).

Diese Base krystallisiert beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol in farblosen Säulen (F.P. 75°). $(\alpha)_{\text{D}}^{25} = +3.44^{\circ}$. Ihre Zusammensetzung ist: $\text{C}_{39}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_8$ (Analyse: Gef. C% 67.5 H% 8.3 N% 6.2, Ber. C% 67.3 H% 8.2 N% 6.0.)

Das HCl-Salz: $\text{C}_{39}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{HCl}$ (F.P. 150°), das Au-Doppelsalz: $\text{C}_{39}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_8(\text{HAuCl}_4)_2$ (Z.P. 155°), das Pt-Doppelsalz: $\text{C}_{39}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_8 \cdot (\text{H}_2\text{PtCl}_6)$ (Z.P. 223°) etc. geben miteinander stimmende Zahlen. Die Zusammensetzung der obigen Salze wie des Jodmethylats $\text{C}_{39}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_8(\text{CH}_3\text{J})_2$ (F.P. $220\text{--}221^{\circ}$) weist darauf hin, dass 1 N-Atom unter den 3 N-Atomen des Protostephanins vollständig nichtbasischen Charakters ist und dass die übrigen beiden N-Atome in tertiärer Form vorliegen und sehr wahrscheinlich N-Methyl-gruppe besitzen. Die 8 O-Atome sind alle als Methoxyl vorhanden. Nach der Wijs'schen Methode konnten 3 Doppelbindungen nachgewiesen werden. Beim 2 mal wiederholten Hofmann'schen Abbau des Protostephanins bildeten sich Trimethylamin und die Substanz $\text{C}_{37}\text{H}_{47}\text{N O}_8$ (F.P. 72° , Analyse: Gef. C% 70.5 H% 7.3, Ber. C% 70.1 H% 7.4.).

Die Lassaigne'sche N-Probe war stark positiv. Die Substanz hat 8 Methoxylgruppen. (Gef. $\text{CH}_3\text{O}\%$ 37.9, Ber. $\text{CH}_3\text{O}\%$ 39.17.)

Trotzdem die Substanz Stickstoff enthält, hat sie keinen basischen Charakter. Wird dieselbe in acetonischer Lösung mit Permanganat oxydiert, so resultieren die drei folgenden Substanzen:

- a) Neutrale Nadeln (F.P. 229°): N-frei, löslich in Aether. Bei der Verseifung mit KOH entsteht eine amorphe Säure (F.P. 54°).
- b) Eine amorphe Dicarbonsäure (F.P. 57°): in Wasser löslich, fluoresciert beim Erhitzen mit Schwefelsäure-Resorcin. Ihre Zusammensetzung ist $\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{O}_{12}$ und sie enthält 5 Methoxyle.

- c) Eine aminosäureähnliche Substanz, die noch nicht näher untersucht ist.

Base (F).

Dieselbe wird erhalten, wenn man die beim Umkrystallisieren des Protostephanins aus Methylalkohol erhältliche schwerlösliche Substanz aus Aethylalkohol umkrystallisiert. Ihre Zusammensetzung ist $C_{19}H_{23}NO_3$. $(\alpha)_D^{15} = +195.8^\circ$ ($CHCl_3$ -Lösung). Platindoppelsalz (Z. P. 296°): $(C_{19}H_{23}NO_3)_2H_2PtCl_6$. Sie enthält 2 Methoxyl- und 1 N-Methylgruppen.
T. K.

J. Shinoda: *On the Colouring Matters of "Fukugi." II.*
On a New Colouring Matter "Garcinine."

Besides fukugetine the author found a new colouring matter garcinine (m.p. 254°) in the fukugi bark. It crystallises out from dilute methylalcoholic solution slowly in fine needles or in crystalline powder. Its alkaline solution is coloured yellow and a conc. sulfuric acid solution reddish violet with fluorescence. With ferric chloride it gives a greenish-brown coloration. By alkali fusion it gives phloroglucinol and protocatechuic acid and an alcoholic solution of it yields on reduction with Mg and HCl in the presence of Hg a beautiful reddish violet colouring matter as in the case of fukugetin.

It's tinctorial power on silk is markedly stronger than that of Fukugetin.

Mordant :	Cr.	Al.	Fe.
Colour :	dull orange yellow.	Bright yellow.	brown-black.
Analysis :	C 64.1, 64.2, 64.2,	H 4.2, 4.2, 3.6;	$C_{16}H_{12}O_6$
	requires C 64.0, H 4.0;	$C_{16}H_{10}O_6$	requires C 64.5, H 3.4.
	Water loss 10.5%, 10.3%,	$C_{16}H_{10}O_6 \cdot 2H_2O$	requires 10.8%.

Tetraacetyl compound: $C_{16}H_6O_6(CH_3CO_2)_4$, F.P. 153° from alcohol, analysis C 61.9%, H 3.8% and M.W. 473 (by Rast).

The methyl-ether of garcinin was not isolated in crys. form, but