N-*o*-ニトロベンツォイル四水素ノルハルマン

四水素ノルハルマン 1g をピリジン 10cc に溶解し(少しく温む)之に 1.3g の *o*-ニトロベンツォイルクロリドを滴下す。然る時は鹽酸ピリジンの結晶を夥しく析出す。全部を少しく温めて反應を完結せしめたる後 2% 稀鹽酸 200cc 中に攪拌しつゝ投じ析出せる黃色絮狀の沈澱を取り 稀鹽酸並に稀炭酸ソーダ液にて洗滌す(2.2g)。更に之を酒精より再結晶するに淡黃色柱狀晶となり 204° に融く。

物質 0.0494: CO₂ 0.1220, H₂O 0.0218, C% 67.43, H% 4.93
 0.0393: N-gas 4.5cc(764.8mm 17°) N% 13.14
 C₁₈H₁₇N₃O₃ C% 67.25, H% 4.70, N% 13.08

N-*o*-ニトロベンツォイル四水素ノルハルマンの還元

此還元はニトロ基をヒドロキシルアミノ基に變ずるを目的とせるを以て ニトロベンツォールをフェニールヒドロキシルアミンとなす方法に従ひ 物質 0.3g と鹽化アムモニウム 0.3g に水 5cc と酒精 20cc を加へ之に亞鉛末 0.2g を 2 回に分ち加へ室温にて約 2 時間振盪し吸濾し殘渣を酒精にて洗ひ洗液は濾液と合し蒸發して濃縮するに析出物あり。多量の樹脂性物質を含み之を酒精にて所理するに微量の黃色結晶體(融點 213° 附近)を生ずるも還元性なくヒドロキシルアミン體にあらず。此方法は更に 1 回繰返したるも好結果を得ず中止するの已を得ざるに至れり。

石蒜のアルカロイド研究(第一報)

セキサニンの研究(其一)

藥學博士 近藤平三郎

藥學士 富村邦好

H. Kondo und K. Tomimura: Untersuchungen
 ueber Lycoribasen. I. Ueber Sekisanin. I.

ヒガンバナ(石蒜) *Lycoris radiata* Herb. は石蒜科 *Amaryllidaceae* に屬しこの植物中に含有せらるゝアルカロイドとしてはリコリン Lycorin 及びセキサニン Sekisanin の二種ある事森島醫學博士¹⁾によりて發見せられたり。

文献によればセキサニンは含水酒精より結晶する無色長き稜柱狀の結晶にして無臭無味結晶水を含有せず、融點約 200°, 沸騰水には僅微に溶解しエーテル、クロホルム、ベンツォールに僅かに溶け酒精には稍容易に溶解す。未だ結晶性の鹽類

1) Arch. f. experim. Path. u. Pharmk. **40**, 221(1897).

を作らず, 一般アルカロイド試薬によりて沈澱を生ず. 白金複鹽の白金の含有量は18.00%にして無晶形のセキサニンよりのものは18.16%なり. その融點は194°を示す.

且セキサニン結晶の元素分析の結果より次の組成式を與へられたり.

余等の研究によればセキサニンはエーテルには可溶にしてクロロホルムには最もよく溶解しベンツォール, アセトン及び酒精には可溶, 石油エーテルには不溶なり.

然るに R. Wolfenstein 氏の „Die Alkaloide“ の記載によればセキサニンは酒精以外の有機溶剤には難溶性なりとあるも 森島博士の原著には明かに有機溶剤には可溶と記載しあり. 又余等の實驗に於ても可溶なるが故に茲にその抄録の誤謬を訂正す.

酒精より再結晶せるものは融點 207—209° の無色稜柱狀結晶なり. その鹽酸鹽は結晶し絹絲狀にして水に溶け易く分解點は 211° なり. 元素分析の結果は $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ にして分子量の實測の結果もまた本式に一致す. 窒素は第3級のアミンに屬しヨードメチル1個と結合して分解點 287° のヨードメチラート $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{I}$ を生じ, ヘルチツヒ, マイエル氏法によりて $\text{N}-\text{CH}_3$ を測定するに一個の $\text{N}-\text{CH}_3$ に相當する $-\text{CH}_3$ を検出するも目下研究中に屬するリコリンの構造よりすれば $\text{N}-\text{CH}_3$ は或はその存在疑はしく, Nの隣に位するメチレン基が高熱によりて分解するに非ざるやの疑あり. その存否は暫らく疑問として留保し後報にて報告すべし.

$-\text{OCH}_3$ は存在せず. 鹽基を酒精に溶解しブローム水を滴下するに黄色の沈澱を生じ, ブロム附加體を生ず. 又其硫酸鹽水溶液は容易にカメレオン溶液を脱色するが故に二重結合の存在は確實なり. 白金鹽の分解點は記載の如く 194° にして金鹽は直に還元せられて作らず. ビクラートの分解點は 212° なり. 苛性アルカリに溶解せず. 且つ鹽化鐵によりて呈色反應を起さず. 故にフェノール性の水酸基なし.

ゲーベル氏反應によりフロログルチン及び50%の硫酸と共に熱する時は赤色の沈澱を生ずるが故にメチレンヂオキシ基 $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ の存在確實なり. 又本鹽基に酒精性 N/5-苛性加里液を加へ水浴上にて 2.5 時間煮沸するも結晶は依然として 207—209° の融點を示し加水分解を受けず何等の變化を認めず.

本鹽基の比旋光度は $[\alpha]_D^{16} = +114.6^\circ$ にして鹽酸鹽は $[\alpha]_D^{21} = +106.4^\circ$ なり. セキサニンを無水醋酸と共に水浴上に 30 分間熱する時は融點 72° のジアセチルセキサニン $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_4(\text{CH}_3\text{CO})_2$ を生ずるが故に 2 個の OH はアルコールの水酸基なり.

石蒜の主アルカロイドたるリコリンの分子式は $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ なり. セキサニンの

分子式 $C_{16}H_{19}NO_4$ と比較するに 2H の差のみなり、Gorter¹⁾ 氏はリコリンの鹽酸鹽水溶液中にて鹽化パラジウム及び水素によりて水素添加を行ひ $C_{16}H_{19}NO_4$ なるデヒドロリコリンを作れり。この鹽基は分解點 247°, 鹽酸鹽の分解點 254°, 硝酸鹽の分解點 243° とせり。

余等はリコリン鹽酸鹽の水溶液に白金黒を加へ水素氣流中にて還元を行ひ同様に於てデヒドロリコリンを得分解點を検するに酒精により再結晶せざるものは上記の分解點を示すも一回酒精より再結晶するときは分解點上昇して鹽基の分解點は 255°, 鹽酸鹽の分解點は 261°, 硝酸鹽の分解點は 250° にして比旋光度を測定したるに $[\alpha]_D^{18} = -57.14^\circ$ 鹽酸鹽は $[\alpha]_D^{16} = -16.4^\circ$ にしてセキサニンとデヒドロリコリンとは同一物に非ずして互に異性體と認む。

セキサニンは上記の成績より次の如く表はす事を得。

實 驗 之 部

鹽基の製造及び其精製

石蒜球根の酒精エキスを弱酸性を呈す之を水に溶解し濾過して不溶解物を除去し濾液に次醋酸鉛液を加へて生ずる沈澱を濾過し濾液に稀硫酸を加へて過剰の鉛を硫酸鉛として析出せしめ濾別し濾液に炭酸加里を加へて弱アルカリ性を呈せしめエーテルにて數回振盪す。此際リコリンの大部分はエーテルには不溶解にして白色の結晶となりて析出す。エーテル液は之を分取して鹽酸酸性の水にて振盪し鹽基を移行せしむ。この鹽酸酸性水溶液にアモニア水を加へてアルカリ性となしエーテルにて振盪しエーテル溶液を鹽化カルシウムにて乾燥後濾過蒸溜し蒸溜残渣にベンツォールを加へて溶解せしめ放置するときは結晶を生ず。この結晶を吸濾し酒精より再結晶せしむれば融點 207—209° のセキサニンを得。

セキサニン $C_{16}H_{19}NO_4$

元素分析

セキサニンは結晶水を含有せず真空中 100° にて乾燥し恒量を得しめて分析に附す。

試量g	CO ₂ g	H ₂ Og	C%	H%
0.1064	0.2602	0.0640	66.70	6.68
0.1034	0.2516	0.0630	66.36	6.77
			平均 66.53	6.73

1) Gorter: C. 1920, III, 842.

C ₁₆ H ₁₉ NO ₄ として理論數		66.40	6.62	
試量g	N ₂ cc	氣壓mm	溫度C	N%
0.1144	5.1	757	21°	5.06
C ₁₆ H ₁₉ NO ₄ として理論數				4.84

分子量測定

アセトンを溶媒とし沸点法による。但盲驗の結果アセトンの恒数 = 19.79 を使用する。

試量 g	容積 cc	上昇温度 C	分子量 M
0.1090	14.8	0.05	291.6
0.2184	19.0	0.08	284.4
			平均 288.0
$C_{16}H_{19}NO_4$ として理論数			289.15

比旋光度

セキサニン 0.0348g を局方酒精 20cc に溶解す。此重量は 16.4950g にして 0.211% に相當す。又 16°C に於ける本溶液の比重は 0.8271 なり。然して旋光度は $\alpha_D^{16} = +0.40^\circ$ 管長 2dm.

$$[\alpha]_D^{16} = + \frac{100 \times 0.40}{2 \times 0.211 \times 0.8271} = + 114.6^\circ$$

(N-CH)₃ 測定(ヘルチヒ, マイエル氏法)

試量	0.0924g	AgJ	0.0622g	CH ₃ %	4.30
$C_{15}H_{16}O_4N-CH_3$ として理論 % 数					5.19

鹽酸セキサニン $C_{16}H_{19}NO_4 \cdot HCl$

セキサニンの結晶を鹽酸に溶解し結晶せしむ。絹絲狀の光澤ある結晶なり分解點 211°.

比旋光度

試量 0.2660g を水 15cc に溶解せしむ。重量は 15.3800g にして 1.729% に相當し比重は 1.0026 なり。 $\alpha_D^{21} = +3.69^\circ$, 管長 2dm.

$$[\alpha]_D^{21} = + \frac{100 \times 3.69}{2 \times 1.729 \times 1.0026} = + 106.4^\circ$$

ジアセチールセキサニン $C_{16}H_{17}NO_4(CH_3CO)_2$

セキサニン 1g をとり 10 倍量の無水醋酸と共に 30 分間水浴上に熱し冷後水を加へて無水醋酸を分解せしめ炭酸ソーダにてアルカリ性となし析出せる沈澱を洗滌濾過しエーテルに溶解し脱水し蒸發殘渣を分析に附す。本品はアセトン, クロホルム, ベンツォール, エーテルに可溶にして結晶しやすからず。融點は 72° なり。鹽酸鹽は針狀に結晶す。

元素分析

試量 0.0904g CO₂ 0.2124g H₂O 0.0504g C% 64.08 H% 6.20
 C₁₆H₁₇NO₄(CH₃CO)₂ として理論数 64.31 6.21

セキサニンヨードメチラート C₁₆H₁₉NO₄·CH₃J

常温に於て CH₃J を作用せしむるに容易に結合す。熱湯より再結晶せしむるに針狀の美しき結晶なり。分解點 287°。

試量 0.1342g AgJ 0.0728g J% 29.31
 C₁₆H₁₉NO₄·CH₃J として理論数 29.44

デヒドロリコリン C₁₆H₁₉NO₄

鹽酸リコリン 5g をとり水 100cc に溶解し白金及水素によりて還元す。還元成績體はカメレオンを脱色せず。又ブロームを吸取せず實驗に吸取せる水素の容量は 370cc にして計算容量は 327cc なり。分解點 255°。鹽酸鹽は 261° に於て又硝酸鹽は 250° に於て分解す。

比旋光度

試量 0.0706g をメチールアルコール 15cc に溶解す。

12.8882g あり。0.5478% に相當し液の比重は 0.7992 なり。

$\alpha_D^{13} = -0.50^\circ$ 管長 2dm.

$$[\alpha]_D^{13} = -\frac{100 \times 0.50}{2 \times 0.5478 \times 0.7992} = -57.14^\circ$$

鹽酸デヒドロリコリン C₁₆H₁₉NO₄·HCl

デヒドロリコリンを鹽酸に溶解し結晶せしめ酒精より再結晶せしむ。分解點 261°。

試量 0.3306g 水 10cc に溶解す。9.9604g なり。3.1184% に相當し比重は 1.0072g あり。 $\alpha_D^{16} = -0.515$, 管長 1dm.

$$[\alpha]_D^{16} = -\frac{100 \times 0.515}{1 \times 3.1184 \times 1.0072} = -16.40^\circ \text{ なり}$$

(昭和二年五月二十一日 東京帝國大學藥化學教室にて認む)

樟腦類の研究(第六報)

エピ樟腦の新製法

藥學博士 村山 義温

田中 振爾

Y. Murayama and S. Tanaka: Studies on Camphor group. (VI)

On the New Method of preparing Epicamphor

N-*o*-Nitrobenzoyltetrahydronorharman wurde gebildet durch Einwirkung von *o*-Nitrobenzoylchlorid auf Tetrahydronorharman in Pyridinlösung. Hellgelbe Prismen, Fp. 204.° Gef. C% 64.4, H% 4.9, N% 13.14, ber. f. $C_{11}H_{11}N_2 \cdot CO \cdot C_6H_4(NO_2)$ C% 67.25, H% 4.7, N% 13.8.

Y. A.

H. Kondo und K. Tomimura: *Untersuchungen über Lycoris-basen. I. Ueber Sekisanin. I.*

Prof. Morishima hat in den Zwiebeln der *Lycoris radiata* Herb. (Amaryllidaceae) zwei Basen, nämlich Lycorin $C_{32}H_{32}N_2O_8$ und Sekisanin $C_{34}H_{34}N_2O_9$ entdeckt. Später hat jedoch Asahina die Formel des Lycorins zu $C_{16}H_{17}NO_4$ bestimmt¹⁾ und die Identität desselben mit dem Narcissin von Ewins²⁾ festgestellt. Gorter hat schliesslich³⁾ für Lycorin eine Konstitutionsformel vorgeschlagen.

Beim Umkrystallisieren der aetherlöslichen Anteile der basischen Bestandteile der Lycoriszwiebeln aus Alkohol erhielten die Verfasser ein dem Sekisanin von Morishima entsprechendes Alkaloid mit den folgenden Eigenschaften.

Farblose Prismen vom Schmp. 207—209°, die leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Aceton, unlöslich in Petrol-aether sind. Das Molekulargewicht stimmt auf $C_{16}H_{19}NO_4$.

Das salzsaure Salz bildet seidenglänzende Krystalle vom Z. P. 211° und ist ein tertiäres Amin. Nach der Methode von Herzig und Meyer lässt sich die einem N-Methyl entsprechende Menge Jodmethyl abspalten, doch können die Verfasser das Vorliegen von N-Methyl noch nicht endgültig aussprechen, da noch einige zweifelhafte Punkte

1) Arch. d. Pharm. **251**, 357 (1913).

2) Soc. (1910), 2406.

3) Chem. Z. (1920), III, 842.

aufzuklären sind. Schmp. des Jodmethylats 287° . Die Entfärbung von Brom in schwefelsaurer Lösung weist auf die ungesättigte Natur der Base hin. Platindoppelsalz F. P. 194° . Golddoppelsalz zersetzt sich sofort beim Entstehen. Durch Eisenchlorid entsteht keine Färbung. Die Gaebelsche Reaktion ist rot. (Methylendioxygruppe). Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird die Substanz nicht verändert.

$(\alpha)_D$ der freien Base $+114.6^{\circ}$; $(\alpha)_D$ des HCl-Salzes $+106.4^{\circ}$.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht das Diacetylprodukt $C_{16}H_{17}(CH_3CO)_2NO_4$ (F.P. 72°). Gorter (l.c.) hat Lycorin durch Verwendung von Palladium als Katalysator reduziert und ein Dihydroderivat erhalten.

F.P. des Dihydrolycorins 247° ; F.P. des salzsauren Salzes 254° ; F.P. des salpetersauren Salzes 243° .

Die Verfasser haben bei der Reduktion mit Wasserstoff und Platinschwarz als Katalysator ein Dihydroderivat vom F. P. 250° erhalten. $(\alpha)_D^{16} -57.14^{\circ}$.

F.P. des salzsauren Salzes 261° , $(\alpha)_D^{16} -16.4^{\circ}$; F.P. des salpetersauren Salzes 250° .

Sekisanin hat demnach dieselbe Zusammensetzung wie Dihydrolycorin, ist aber damit nicht identisch. T. K.

Y. Murayama and S. Tanaka: *Studies on Camphor Group.*
(VI.) *On the New Method of Preparing Epicamphor.*

Murayama and Arihara¹⁾ could not prepare epiborneol and epicamphor from *p*-chloroepicamphor by the reduction by means of sodium and alcohol, while Bredt and Pinten²⁾ obtained them by the same process:

1) This Journ. No. 528, 58 (february, 1926).

2) Journ. pr. Chem. [2] **115**, 45—56.