藥 學 雜 誌

第五百四十八號 昭和二年十月發行

〔 報 文 〕

Sinomenium 及 Cocculus 屬アルカロイド に関する研究 (第十五報)

藥學博士 近 藤 平 三 郎

H. Kondo: XV. Mitteilung über die Alkaloide von
Sinomenium- und Cocculus-arten.

ミヤコジマツヅラフヂの アルカロイドに就て (其一)

藥學博士 近 藤 平 三 郎

藥 學 士 矢 野 潔

H. Kondo u. K. Yano: Ueber die Alkaloide von
Cissampelos insularis, Makino. (I.)

ミヤコジマツヅラフヂ *Cissampelos insularis*, Makino. は別名サキシマツバラとも稱す。防己科 Menispermaceae に屬し我國内に發見せられたる唯一の *Cissampelos* 屬植物にして、其形狀かの Bebeerin, Chondrodendrin 等のアルカロイドを含有する同屬植物 *Cissampelos pareira*, L. に類似するも常に心臟形の葉を有する事、

雌花の花瓣が萼に互生すること, 小苞を有する事, 子房が無毛なること等を異にすと云ふ。¹⁾ 藥學士藤田直市氏の研究によれば²⁾ 生藥(地下莖)は比較的多量の脂肪油と砂狀晶を含むを特長とするが如し。

本植物の分布は比較的狭く始め八重山列島の宮古島に發見せられ(1887 年, Y. Tashiro), 次で薩摩(1909 年, B. Fukazawa; 1910 年, Zentaro Tashiro; 1910 年, Y. Nakano), 壹岐(1910 年, K. Chiba) 等に發見せられたるが如し。³⁾

余等は鹿児島市外龍水及薩摩西南方村に於て採集せる本植物の地下莖より常法により 2 種の鹽基

A.) Smp. = 160° 無水エーテルに易溶; B.) Smp. = 240° 無水エーテルに難溶を抽出し, 内 A. を Insularin と名附け主としてこのものに就き研究せる結果をこゝに報告せんとす。

Insularin は微黃色無晶形にして, 石油エーテル以外の一般有機性溶媒に容易く溶解しその何れよりも未だ結晶として得られず。またハロゲン水素酸鹽, 硫酸鹽, ピクラート, 金, 白金鹽等何れも結晶せず。元素分析の結果 $C_{19}H_{21}NO_3$ なる組成を有す。そのヨードメチラートは水及含水メチルアルコールより美しき鱗片狀に結晶し共に分解點 300° を示し元素分析及ヨード定量の結果 $C_{19}H_{21}NO_3 \cdot CH_3I \cdot H_2O$ に一致するを知る。そのクロールメチラートの金, 白金鹽は何れも美しき結晶にして, 前者は微黃色分解點 215° を示し金定量の結果 $C_{19}H_{21}NO_3 \cdot ClCH_3 \cdot AuCl_3$ なるを知り, 後者は淡黃色針狀の結晶にして分解點 297° を示し白金定量の結果 $[C_{19}H_{21}NO_3 \cdot ClCH_3]_2 \cdot PtCl_4$ に相當するを知る。本鹽基の旋光度はアルコール溶液にて $[\alpha]_D^{25} = +27.95^\circ$ なり。本鹽基はリーベルマン氏ニトロゾ反應を呈せず, 第三級アミンに屬しツェイゼル, マイエル氏法により 1 個の $=N-CH_3$ 基及 2 個の $-OCH_3$ 基を確證す。残り 1 個の酸素の性質は物質が苛性アルカリに不溶及過クロール鐵により呈色せざるを以てフェノール性水酸基にあらず。無水醋酸によるアセチル化, ベンツォイルクロリド或は無水安息香酸によるベンツォイル化, デアツォメタンによるメチル化等何れも成功せず。Zerewitinoff 氏法により全く水酸基の存在せざることを知る。セミカルバチット及ヒドロキシールアミンを種々の條件に於て作用せしめたるも何れも陰性なり。即ちカルボニル基及アルデヒド基の存在を示さず。また $N/2$ -アルコール性加里にて鹼化を行ひたるも元の鹽基を回收せるのみ。フロ、グルチン硫酸によるゲーベル氏の反應亦陰性なり。即ち 1 個の酸素は橋狀酸素ならざるべからず。

Wijs 氏法により 1 組の二重結合の存在を示すも白金黒-水素及パラジウムコロイド-水素によりては還元を受けず。

1) T. Makino: 植物學雜誌, 285, 228 2) 本誌, 第 537 號, 970 3) T. Makino: 植物學雜誌, 285, 228

本鹽基に五鹽化磷を作用せしむるに冷時には變化なく熱時長時間作用せしめたる後始めて 150° にて濕潤する黃色、無晶形の物質 $C_{19}H_{22}NO_3 \cdot Cl$ を得。沸騰アルコール及ナトリウムにより始めてそのクロール原子を水素に置換したる物質を得たり。分析の結果 $C_{19}H_{23}NO_3$, Smp. = 135° にして旋光度はクロ、フォルム溶液にて $(\alpha)_D^{20} = + 3.47^\circ$, 即ち殆んど旋光性を有せず。また Zerewitinoff 氏法により水酸基の存在を示さず、尙苛性アルカリに溶けず。即ち還元に對し抵抗強かりし 1 組の二重結合は長時間中に五鹽化磷より分解生成したる HCl によりて附加成績體を生じたるものと考へざるべからず。(附表 A. 第 819 頁—第 820 頁)

次に無水安息香酸と閉管中長時間 160° に熱するに恰も 1 個の橋狀酸素の開裂により 2 個のベンツォイル基を附加したるが如き然も鹽基性を有せざる化合物 $(C_6H_5CO_2)_2 \cdot C_{19}H_{20}O_4 \cdot N \cdot COC_6H_5$, Smp. = 165° を生ず。其反應附表 B. (第 820 頁) の如し。

更に Chlorkohlensäureäthylester と共に炭酸アルカリ濃溶液の存在の下に振盪しつつ、反應せしむるに前同様エーテルに不溶、クロールなく、鹽基性を有せざる無晶形物質を得たり, Smp. = 185° , 元素分析の結果 $(C_2H_5CO_2)_2 \cdot C_{19}H_{20}O_4 \cdot N \cdot CO_2C_2H_5$ なるを知る。 $(\alpha)_D^{18} = + 58.55^\circ$ (クロ、フォルム溶液)。(附表 C. 第 820 頁)

この $(C_2H_5CO_2)_2 \cdot C_{19}H_{20}O_4 \cdot N \cdot CO_2C_2H_5$ を酒精性加里にて鹼化するに 2 分子の炭酸加里を生じ鹽基性なく且つ過クロール鐵にて呈色せざる Smp. = 115° の物質を生ぜり。即ち $-N \begin{smallmatrix} \diagup CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \diagdown CH_3 \end{smallmatrix}$ の外に尙 2 個の Carboxyl 基を有すること明かにして鹼化後新生せる水酸基はフェノール性に非ざることを知る。

最後にインズラリンにブローム水素酸の濃溶液を作用せしめたるに豫期の如く橋狀酸素は開裂し而もブロームを有せざる Smp. = $200-226^\circ$ のフェノール性鹽基を得たり。元素分析, メトオキシル基, Zerewitinoff 氏法による水酸基の測定及分子量測定の結果 $(C_{18}H_{20}NO_3)_2 \cdot O$ に相當するを知る。即ちブローム水素酸により 2 個の (OCH_3) 基の内 1 個は (CH_3) 基を失ひてフェノール性 (OH) となり同時に橋狀酸素は開裂して新に 2 個の水酸基を生ずるもブローム水素酸により脱水作用を受けて 2 分子の鹽基より 1 分子の水を脱離したるものと考へらる。(附表 D. 第 821 頁)

之を要するに以上の諸反應により インズラリンは 1 個の橋狀酸素を有すること明瞭なり。

次に Insularin に Hofmann 氏分解を試むるに第一次分解に於てエーテルに可溶の α -Methin, Smp. = 115° 及不溶性の β -Methin, Smp. = 185° を得。各々ヨードメチラート及メチルヒドラートを經て第二次の分解をなすに Trimethylamin 及双方より同一の無窒素性物質 $C_{18}H_{16}O_3$ を得たり。このものはエーテルより美しき針狀に結晶し, Smp. = 208° , アセトン溶液にて $(\alpha)_D^{20} = + 73.37^\circ$ を示す。これをアセトンに溶かし過マンガン酸加里によりて酸化するに 2 種の Säure (A), (B) 及 2 種の中性物質 (A'), (B') を得たり。中性物質 (A') を更に同様カメレオン

にて酸化するときは酸 (A), (B), (B') よりは同じく Säure (C) を得たり. その關係次の如し.

Säure (A) は $C_{17}H_{16}O_7$ なる組成を有し旋光度はアセトン溶液にて $(\alpha)_D^{25} = -0.94^\circ$ にして殆んど旋光性を失ふ. $(-OCH_3)$ 基 2 個を有する事前同様なり. 即ちホフマン氏分解によりて化生したる $CH_2 = CH$ -基は此際酸化されて $-CO_2H$ となり同時に 1 個の $>C = C<$ は酸化によりてグリコル型水酸基を生じたるものと考えざるを得べし. 之に於て之に Chlorkohlensäureäthylester を作用せしむるに橋狀酸素は開くと同時にグリコルは脱水的作用を受け同時に 1 分子の HCl を失ひクロ、フォルムに易溶にしてエーテルに不溶なる酸 $C_2H_5CO_2-C_{16}H_{12}O_4-CO_2H$, Smp. = 180° u. z. を得. 又無水醋酸によりエーテルに不溶, クロ、フォルムに易溶にして酸性を有せざる, Smp. = 70° u. z. の物質を生じたり. 之を苛性アルカリと共に温むるに全く溶解し酸性となすに及んで再び析出し冷時炭酸アルカリに易溶となれるを知る. 即ち無水醋酸によりてラクトン化せるものと考えらる.

以上の實驗の外 Säure (A) を硫黄と共に徐々に熱して 240° 附近に至らしむるに盛んに硫化水素を發生するを以て尙 hydrierte Kern を有することを想像し得べし.

又 Säure (A) を醋酸、クロム酸により更に酸化するにエーテルに可溶性にして 80° にて濕潤する酸の少量を得たるのみにて未だ精査し得ず.

Säure (B) は元素分析の結果 $C_{17}H_{16}O_6$ に相當し Fehling 溶液を還元せず. 恐らくは橋狀酸素が酸化と同時に Hydratation を受けたるものと考えらるゝも物質少量にして精査し得ざるを遺憾とす. (附表 E. 第 821 頁)

次に Säure (C) は分析の結果 $C_{16}H_{14}O_8$ なる組成を有し過クロール鐵により褐色の鐵鹽を生ず. メチルアルコールに難溶なるもエーテル, アルコールに易溶なり. 未だ精査を経ず. 詳細は後日の研究に俟たんとす.

以上の研究成績に基き Insularin の構造は次の如くに表示するを得べし.

2) $>\text{N}-\text{CH}_3$ の窒素は容易に酸基によりて鹽基性なきアチル化物となると同時に核の開環を來すが如く, また滑かにホフマン氏の脱窒的分解を受くるが故に四水素加イソヒノリンのそれなるものゝ如し.

3) 橋狀酸素はモルフィン屬のそれに反しあらゆる還元に抵抗を有すれども, HBr に對してはスコボリンの場合¹⁾よりも遙かに容易に開橋するのみならず $\text{Cl}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ によりては水溶液中にて既に, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$ によりては 160° に於て同様開橋するを知る. 彼のスコボリンが $\text{Cl}-\text{SO}_3\text{H}$ によりて開橋²⁾するが如き, アルデヒド, ケトン 及橋狀酸素が酸アンヒドリドによりて開鎖してアチル誘導體を化生するが如き³⁾此の例證とするに足る.

4) 橋狀酸素の橋脚及其の隣りに位する炭素4個の内少くも一側の2個の炭素は二重結合をなし ($>\text{C}=\text{C}<$), 他側の一組は單純結合 ($\text{>C}-\text{C}<$) をなすが如し. 即ち前者は PCl_5 によりて HCl を附加し還元によりて飽和結合に化するのみならず, 酸化によりてグリコル型となり, $\text{Cl}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ によりて新たにエーテル型となる. また後者 ($>\text{CH}-\text{CH}<$) は $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_7$ (酸, A) の $\text{Cl}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ との反應によりて1分子の水を脱離して二重結合に變ずるを認む. また前者の酸化によりて變生したるグリコルの (OH) の少くも1個は分子内に新生したる ($-\text{CO}_2\text{H}$) 基と γ od. δ 位に存在することそのラクトン生成によりて推定せらるゝ所なり.

本研究費の一部として學士院研究補助金の一部を充當せり. 終に臨み原料採集上多大の援助を與へられたる 京都帝大田代善太郎氏及鹿兒島縣川邊郡西南方村, 坊泊小學校長園中岩七氏に謝意を表す.

附 表

1) Arch. **243**, 559; Ber. **49**, 164 2) Arch. **259**, 110 3) Ann. **402**, 134

實驗之部

1. Insularin の製造並に其の精製

ミヤコジマツツラフデの温浸酒精製エキス(原料に對し約 25%) を 2% HCl にて浸出し濾過して Harz 狀物質を除きたる後苛性ソーダにてアルカリ性となしエーテルにて振盪し水層を分ちたる後再び鹽酸に轉溶せしめての操作を反覆するときはエーテル溶液は漸次黄色の度を減じ殆んど無色となる。これを無水炭酸カリにて脱水せる後エーテルを蒸溜し去り減壓にて膨起せしめ粉末となしたる後無水エーテルにて温浸し不溶性の鹽基 (B) と分つ。エーテル溶液は長時間放置する時は少量の沈澱析出す。このものは鹽基 (B) と同一の融點 240° を有す。即ち幾分無水エーテル中に溶解せるものにして鹽基 (A) と完全に分離することは甚だ困難なり。故に無水エーテルにて浸出する操作を反覆し精製せるものを分析に使用する。融點 160° 附近, 收得量は原料生藥に對し約 1.5%, エキスに對し約 6.0% に相當す。鹽基 (B) は鹽基 (A) の約 $\frac{1}{20}$ なり。生藥は 2 回に亘り鹿児島縣下にて採集發送に係るものにして合計 3 貫目強を算す。

2. Insularin

斯くして得たるものは微黄色, 無晶形の粉末にして石油エーテルを除く他の有機性溶媒(ベンツォール, アセトン, アルコホル, メチルアルコホル, クロ、フォルム, 醋酸エステル)には容易く溶解しその何れよりも結晶せず。 160° 附近にて熔融し 290° 附近にて泡起して分解す。長時熱を加ふるか或は日光中に曝露する時は黄色となる。又甚だしき苦味を有す。

このものゝ一般性狀次の如し。

イ 溶解度

アムモニア水, 苛性アルカリ溶液には冷温共に溶解せず。

ロ 呈色反應

	冷時	温時
濃硫酸	紫紅色	紅 色
硝 酸	褐 色	黃 色
Frödesche Reag.	紫 色	紅 色
Marquis'sche Reag.	不 變	微紅色
次硝酸蒼鉛, 硫酸	不 變	黃 色
過クロール鐵	不 變	不 變

ハ 鹽 類 何れも無晶形なり。

ビクラート	黃 色	分解點	195°
金 鹽	黃 色	”	287°
白金鹽	微黃色	”	288°
鹽酸鹽	灰白色	”	280°

ブroom水素酸鹽 白 色 分解點 300°

ニ 諸定性的反應

アムモニア性銀液を還元して銀鏡を生ずるもフェーリング氏液を還元せず。

リーベルマン氏ニトロゾ反應を呈せず。

フロ、グルチン、硫酸により沈澱を生ぜず。

(a) Insularin の元素分析 真空乾燥器中にて恒量を得せしめ分析に附す。

物 質 0.1662g CO₂: 0.4442g H₂O: 0.1064g C: 72.91% H: 7.16%

C₁₉H₂₁NO₃ としての理論數 C: 73.24% H: 6.80%

物 質 0.1596 g N₂: 7.2cc (746.2mm, 6°) N: 5.4 %

C₁₉H₂₁NO₃ としての理論數 N: 4.5 %

(b) Insularinchloroaurat

Insularin の鹽酸溶液に鹽化金を加へ生じたる沈澱を稀鹽酸にて再三洗滌せる後乾燥せるものは黃色、無晶形の粉末にして、分解點 287°. 60° にて恒量を得たるものにつき金定量をなす。

物 質 0.1300 g Au: 0.0396 g Au: 39.43%

C₁₉H₂₁NO₃·HCl·AuCl₃ としての理論數 Au: 30.28%

(c) 分子量の測定 ランズベルガー、池田氏の裝置を用ひアセトン(恒數 19.0)を溶媒となす。

物 質 0.4244g 液の容積: 27.5cc 上昇温度: 0.085° 分子量: 345.0

” 0.2265g ” 26.0cc ” 0.055° ” 300.9

” 0.4516g ” 32.0cc ” 0.095° ” 288.5

平均數 ” 311.2

C₁₉H₂₁NO₃ としての理論數 ” 311.2

(d) (-OCH₃) 基及 (>N-CH₃) 基の測定 ツァイゼル、マイエル氏法による。

物 質 0.2544 g AgJ: 0.3048 g -OCH₃: 15.82%

C₁₇H₁₅NO [OCH₃]₂ としての理論數 ” 19.94%

物 質 0.2572 g AgJ: 0.1160 g -CH₃: 2.88%

C₁₈H₁₈O₃-NCH₃ としての理論數 ” 4.83%

(e) 比旋光度

物 質 0.5582 g をアルコールに溶解して 20cc とす。

管 長 1 dm. α_D²⁰ = + 0.78°.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{0.78 \times 100}{0.5582 \times 5} = + 27.95^\circ$$

(f) Wijs 氏法による不飽和二重結合の測定

物質 0.1999 g をクロ、フォルム 10cc に溶解し Wijs 氏液 20cc を加へ時々振盪しつつ暗處に 48 時間放置したる後 10% ヨード加里液 10cc を加へ N/10 Na₂S₂O₃ 溶液 (F. = log-1 1.98326) にて滴定す。別に全く同様の條件にて盲驗をなす。

盲験の結果 $N/10$ $Na_2S_2O_3$ 溶液の消費量 42.00cc

物質を加へたる液の同様消費量 30.15cc

$$\text{ヨード数} = \frac{0.012692 \times (42.00 - 30.15) \times F. \times 100}{0.1999} = 72.39$$

$$\text{I} \text{としての理論ヨード数} = \frac{J_2 \times 100}{C_{19}H_{21}NO_3} = 81.55$$

$$\text{二重結合の数} = \frac{72.39}{81.55} = 0.8876 \text{ 個}$$

3. 接觸還元

(a) 白金黒: 鹽基 0.5 g を氷醋酸 15cc に溶解し白金黒を觸媒として水素中にて振盪すること 40 時間を経過するも僅かに 75cc を吸収せるに過ぎず. 液を炭酸アルカリ性となしエーテルに移行せしめたる後鹽基を抽出するに融點 166° にして元の鹽基と混融するも變化なし.

(b) パラジウムコロイド: 同様醋酸中にて行ふに水素を吸収せず.

4. 無水醋酸との作用

鹽基 0.5 g を無水醋酸 5 g に溶解し $80-90^\circ$ にて 30 分同時に振盪しつつ反應せしめたるに液は少々褐色を呈し來る. これを水にて稀釋し炭酸アルカリ性にてエーテルにて抽出, エーテルを溜去, 乾燥せるものは元の鹽基と混融するも變化なし.

5. 無水安息香酸と常壓水浴上に於ける作用

鹽基 1 g を無水安息香酸 5 g と共によく振盪しつつ $80-90^\circ$ にて 3 時間反應せしめたるに褐色, 飴狀となる. これを 5% 鹽酸とエーテルの混合液にて振り無水安息香酸を除きたる後鹽酸溶液を炭酸アルカリ性となしエーテルにて振盪しエーテルを蒸溜, 乾燥したるものは微黄色の粉末にして元の鹽基其儘なり.

6. Diazomethan との作用

鹽基 1 g を 100cc の無水エーテルに溶解せしめ Diazomethan の 1% 無水エーテル溶液 60cc を加ふるも發熱及瓦斯の發生等なし. そのまゝ放置すること 2 週間の後エーテルを蒸溜し乾燥せるものは融點 $130-160^\circ$ にして 105° にて恒量を得たるものにつき $(OCH_3)_2$ 基を測定せるに元の鹽基と同様 $(OCH_3)_2$ を得たり.

物質	0.1670 g	AgI: 0.1934 g	$-OCH_3$: 15.29%
$C_{17}H_{15}NO(OCH_3)_2$ としての理論數			19.94%

7. ベンツォイルクロリドとの作用

鹽基 0.5 g をベンツォイルクロリド 5 g と共に $80-90^\circ$ にて 1 時間反應せしめたる後これを温水にて處理し生じたる安息香酸を除き鹽酸酸性溶液を炭酸アルカリ性となしエーテルを以て前同様處理するに全く變化を認めず.

8. セミカルバチッドとの作用

鹽基 2g を 15g の純アルコールに溶解しこれにセミカルバチッド鹽酸鹽の濃水溶液を加へ次に醋酸ソーダの濃溶液を加へ水浴上にて熱すること 3 時間の後多量の水を加へ放置するに何等變化なく結晶等を認めず。よつて水浴上に空氣を通じてアルコールを除きたる後炭酸アルカリ性となしエーテルにて抽出せるものは元の鹽基と變化なし。

9. ヒドロキシルアミンとの作用

前同様の條件の下に水浴上にて 5 時間反應せしめたるも元の鹽基に變化を認めず。又アルコールを用ひず 10% の鹽酸に溶解し過剰の醋酸ソーダを加へ 2 ヶ月餘放置す。又アルコール溶液にて苛性加里の存在の下に反應せしめたるも何れも元の鹽基を回収せるのみ。

10. 水酸基の測定 (Tschugajeff-Zerewitinoff 氏法)

溶媒として Pyridin の酸化バリウム上にて乾燥せるものを用ふ。

盲驗 Pyridin 15cc; メチルマグネシウムヨヂドのアミルエーテル溶液 5cc;

CH₄-Gas 11.00cc; T = 8°; Atm. D. = 762.6mm

物質 0.1088g CH₄-Gas 11.00cc

故に物質は全く CH₄-Gas を發生せず。

11. ヨードメチルとの作用

鹽基 5g を過剰のヨードメチルと共に還流冷却器を附し水浴上にて直接反應せしめたる後ヨードメチルを溜去し殘留物を含水メチルアルコールより再結晶せしむるときは美しき鱗片狀の結晶となりて析出す。分解點 300°。

(a) 元素分析 眞空乾燥器中にて恒量を得せしむ。

物質 0.1629g CO₂: 0.5039g H₂O: 0.0896g C: 50.90% H: 5.54%

C₁₉H₂₁NO₃·CH₃J·H₂O としての理論數 C: 50.94% H: 5.57%

物質 0.1636g N₂: 4.8cc (761.5mm, 25°) N: 3.28%

C₁₉H₂₁NO₃·CH₃J·H₂O としての理論數 N: 2.97%

物質 0.2384g AgJ: 0.1182g (カリウス法) J: 26.80%

C₁₉H₂₁NO₃·CH₃J·H₂O としての理論數 J: 26.94%

(b) 比旋光度

物質 0.2475g をアルコールに溶かして 80cc となし 2 dm の管にて測定す。α_D²⁰ = + 0.19° を得たり。

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{0.19 \times 100 \times 8}{2 \times 0.2475 \times 10} = + 30.70^\circ$$

(c) 温度によるヨード含量の變化

上記ヨードメチラートの結晶水を直接測定せんと欲し熱を加へ眞空にて乾燥しヨードの定量を行ふに高温にて乾燥せるもの程ヨードの含量不足せるを知る。即ちヨードは素素に對し結合力弱く熱のために水を失ふと同時にヨードメチルと

して失はれたるものと考えざるべからず。

乾燥温度(真空)	物質	AgJ	J% (カリウス法)
常 温	0.2384	0.1182	26.80
110°	0.1557	0.0745	25.86
110°	0.1637	0.0809	25.73
135-145°	0.1579	0.0697	23.86
160°	0.1814	0.0667	19.14

12. クロルメチラートの金鹽及白金鹽

(a) 金鹽: 上記ヨードメチラートを少量の水に溶解し新鮮なる鹽化銀の過剰を加へてよく振盪し充分ヨード銀を析出せしめ濾過したる後鹽酸酸性となし鹽化金を加へ生じたる沈澱を再結晶せしめ, 110° にて乾燥, 恒量を得たるものは黄色, 結晶性の粉末にて分解點 215° を示す。金定量の結果次の如し。

物 質 0.1257g	Au: 0.0366g	Au: 29.72%
$C_{19}H_{21}NO_3 \cdot ClCH_3 \cdot AuCl_3$ としての理論數		Au: 29.65%

(b) 白金鹽: 前記金鹽と全く同様にして作り熱湯より再結晶せるものは黄白色, 針狀の結晶にして分解點 297°, 110° にて恒量を得たるものにつき白金定量の結果次の如し。

物 質 0.1543g	Pt: 0.0275g	Pt: 17.82%
物 質 0.1703g	Pt: 0.0307g	Pt: 18.03%
	平均數	Pt: 17.93%
$[C_{19}H_{21}NO_3 \cdot ClCH_3]_2 \cdot PtCl_4$ としての理論數		Pt: 18.42%

13. $N/2$ 酒精性加里による鹼化

鹽基 0.5g を $N/2$ 酒精性加里液 25cc と共に水浴上にて熱すること 2 時間の後減壓にてアルコールを除き炭酸を通じて後エーテルにて振盪す。エーテル層より得たる物質は白色無晶形の粉末にして融點 160° 附近を示す。110° にて乾燥後分析し且 $[\alpha]_D$ の測定をなすに元の鹽基と變化なし。

(a) 元素分析

質 物 0.1644g	CO_2 : 0.4400g	H_2O : 0.0962g	C: 73.03%	H: 6.55%
$C_{19}H_{21}NO_3$ としての理論數			C: 73.24%	H: 6.80%

(b) 比旋光度

物 質 0.1628g をエチルアルコールに溶かして 10cc となす。

管 長 1dm, $\alpha_D^{25} = + 0.5^\circ$ 。

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{0.5 \times 100}{1.628} = + 30.72^\circ$$

14. 五鹽化磷との作用

鹽基 2g をクロ、フォルム 6g に溶解せしめこれを五鹽化磷 8g をクロ、フォル

ム 8g に混和せるものによく振盪しつゝ徐々に加へ水浴上にて熱すること 6 時間の後多量の水にて処理し得たる鹽酸鹽の溶液を炭酸アルカリ性にてエーテルに轉溶せしめ乾燥後溶媒を去り減壓にて粉末となせるものは微に黄色を呈し融點 150-160° を示す。減壓下 78° にて恒量を得たるものにつきクロールの定量をなす。(カリウス法)

物質	0.1301g	AgCl:	0.0533g	Cl:	10.14%
$C_{19}H_{23}NO_3 \cdot Cl$ としての理論數				Cl:	10.20%

15. $C_{19}H_{23}NO_3 \cdot Cl$ の還元

$C_{19}H_{23}NO_3 \cdot Cl$ は錫及濃鹽酸, Clemmensen 氏法, 及ナトリウムアマルガムによりて還元を受けず。依つて物質 1g を 10g のアルコールに溶解し加熱して沸騰せしめ之にナトリウムを投加して還元す。反應物は鹽酸にて中和しアルコールを溜去せる後炭酸アルカリ性となしエーテルを加へて抽出するにフェノール性を有せざる無晶形物質を得たり。融點 135°。ベンツォールには Insularin よりも溶解し難きもその他の溶媒には容易く溶解す。

(a) 元素分析 110° にて恒量を得たるものを使用す。

物質	0.1343g	CO_2 :	0.3587g	H_2O :	0.0885g	C:	72.86%	H:	7.37%
$C_{19}H_{23}NO_3$ としての理論數						C:	72.80%	H:	7.40%
物質	0.1495g	N_2 :	6.1cc (759.0mm, 17°)			N:	4.72%		
$C_{19}H_{23}NO_3$ としての理論數						N:	4.47%		

これヒドロインズラリン Hydroinsularin に外ならず。

(b) ヒドロインズラリンヨードメチラート

これは Insularinjodmethyлат に比しメチルアルコール, エチルアルコールに溶解し易く結晶として得られず, 辛じて白色粉末として得たるのみ。分解點 245-255° を示す。真空乾燥器中にて恒量を得たるものにつきヨードの定量をなす。(カリウス法)

物質	0.1622g	AgJ:	0.0843g	J:	28.09%
$C_{19}H_{23}NO_3 \cdot CH_3J$ としての理論數				J:	27.89%

(c) 水酸基の測定 (F.-Zerewitinoff 氏法)

溶媒として Xylol を用ふ。

盲驗 Xylol 15cc, Grignard 試薬 5cc, CH_4 -Gas 0cc

物質 0.0637g を加へ同一條件にて試験をなすにメタン瓦斯の生成なし。

即ち本物質は水酸基を有せず。

(d) 比旋光度

物質 0.1152g をクロ、フォルムに溶解して 10cc とす。

管長 1dm, $\alpha_D^{10} = + 0.04^\circ$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{0.94 \times 100}{1.152} = +3.47^\circ$$

16. 無水安息香酸と閉管中に於ける作用

鹽基 1g を無水安息香酸 5g と共に閉管中にて 160-170° に 6 時間作用せしめたるに黒褐色の反應成績體を得。これをクロ、フォルムに溶解し不溶性の黑色物質を除きたる後 5% 硫酸にて振り次に炭酸加里の稀溶液にて洗滌し鹽化カルチウムにて乾燥後大部分のクロ、フォルムを溜去しエーテルを加へて析出する沈澱を再びクロ、フォルムに溶解しエーテルを加へて沈澱せしむ。この操作を反覆精製せるものは微に褐色を呈する無晶形の粉末にして融點 165°, 分解點 304° を示し鹽基性を有せず。エーテル, 石油エーテル, メチルアルコール, アルコールに難溶にしてアセトン, ベンツォールに易溶なり。眞空乾燥器中にて恒量を得せしめ分析に附す。

物質 0.1731g CO₂: 0.4706g H₂O: 0.0841g C: 75.08% H: 4.90%
(C₆H₅CO₂)₂·C₁₉H₂₀O₄·N·COC₆H₅ としての理論數 C: 74.85% H: 5.50%

17. クロール炭酸エチルエステルとの作用

鹽基 1.5g を 100cc のエーテルに溶解しクロール炭酸エチルエステル 5g を加へ炭酸加里の濃溶液と共に振盪すること 1 時間の後再びクロール炭酸エチルエステル 5g を加へ振盪すること 2 時間にしてエーテルに不溶鹽基性を有せざる物質及エーテルに易溶にして鹽基性を有せざる銹狀物質の 2 種を生ず。前者を少量のクロ、フォルムに溶解し石油エーテルを加へて生ずる沈澱を再三同様に處理して精製せる後最後に無水エーテルにて温浸精製し白色、無晶形、融點 185° の物質に到達せり。

(a) 元素分析 110° にて乾燥恒量を得せしむ。

物質 0.1573g CO₂: 0.3528g H₂O: 0.0955g C: 61.74% H: 6.19%
(C₂H₅CO₂)₂·C₁₉H₂₀O₄·N·CO₂C₂H₅ としての理論數 C: 61.95% H: 6.12%
物質 0.1117g N₂: 3.7cc (758.7mm, 28.5°) N: 3.63%
(C₂H₅CO₂)₂·C₁₉H₂₀O₄·N·CO₂C₂H₅ としての理論數 N: 2.58%

(b) 不飽和二重結合の測定 (Wijs 氏法)

物質 0.1178g を 25cc のクロ、フォルムに溶かし Wijs 氏液 10cc を加へ 48 時間後ヨード加里を加へて N/10 Na₂S₂O₃ 溶液にて滴定す。

盲驗の結果消費したる N/10 Na₂S₂O₃ 溶液 (F=log⁻¹ 1.98326) 21.70cc

物質を加へたる液の同様消費量 14.90cc

$$\text{ヨード數} = \frac{1.2692 \times (21.70 - 14.90) \times F}{0.1178} = 72.12$$

$$\text{I} \text{ としての理論ヨード數} = \frac{J_2 \times 100}{C_{28}H_{36}NO_{10}} = 46.55$$

$$\therefore \text{二重結合の數} = \frac{72.12}{46.55} = 1.55 \text{ 個}$$

(c) 比旋光度

物質 0.0603g をクロロフォルムに溶解して 10cc となし 1dm の管にて測定し
 $\alpha_D^{18} = +0.353^\circ$ を得たり。

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{0.353 \times 100}{0.0603} = +58.55^\circ$$

(d) 鹼化による $(-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ 基の測定

第一回：物質 0.0344g を $\text{N}/5$ アルコホル性加里 ($F=0.8656$) 20cc と共に水浴上にて熱すること 2 時間の後水にて冷却し純クロール加里を加へフェノールフタレインを指示薬として $\text{N}/5$ 鹽酸 ($F=1.1645$) にて化生せる炭酸を滴定するに 14.00cc を要したり。

第二回：全く同様にして行ふ。物質 0.0869g を $\text{N}/5$ アルコホル性加里 ($F=0.9928$) 20cc にて鹼化後 $\text{N}/10$ HCl ($F=1.002$) にて滴定するに 36.45cc を要したり。よつて $(-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ の % は次の式にて與へらる。

$$\text{第一回： } -\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \% = \frac{73.04 \times (20 \times 0.8656 - 14.00 \times 1.1645) \times 2 \times 100}{0.0344 \times 100.00} = 26.99$$

$$\text{第二回： } -\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \% = \frac{73.04 \times (20 \times 0.9928 - 36.45 \times 1.002) \times 100}{0.0869 \times 100.00} = 26.90$$

$$\text{理論數} = \frac{2 \times \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \times 100}{(\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)} = 26.79$$

上記鹼化せるものに多量の水を加へ生ずる沈澱をエーテルに取り抽出、乾燥せるものは白色、無晶形の物質にして融點 $110-115^\circ$ を示し鹽酸に溶解せず又苛性アルカリに不溶にして過クロール鐵によりても亦呈色せず。

18. ブローム水素酸との作用

鹽基 2g をブローム水素酸(比重 1.78) 8g と共によく振盪しつゝ 80° にて 15 分間温めたる後水にて稀釋し苛性加里にて微アルカリ性となしエーテルにて未反應の Insulurin を抽出したる後水層に炭酸ガスを通じ析出せるフェノール鹽基をエーテルに取る。脱水、蒸溜、乾燥せるものは $\text{Smp.}=200-226^\circ$ を示し過クロール鐵により暫時放置の後綠色を呈す。

(a) 元素分析

物質 0.1691g CO_2 : 0.4420g H_2O : 0.1096g C: 71.32% H: 7.25%

物質 0.1773g CO_2 : 0.4586g H_2O : 0.1112g C: 71.24% H: 7.18%

平均數 C: 71.28% H: 7.22%

$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_7$ としての理論數 C: 70.55% H: 6.59%

(b) 分子量測定(沸點上昇法による)

溶媒としてアセトン ($K=22.65$) を用ふ。

物質 0.1635g 液の容積 31.5cc 上昇温度 0.02° 分子量 653

$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_7$ としての理論數 „ 612

(c) $(-\text{OCH}_3)$ 基の測定(ツァイゼル、マイエル氏法)

物質	0.2085g	AgJ: 0.1356g	-OCH ₃ : 8.58%
物質	0.1299g (Phenol 2cc を附加)	AgJ: 0.0944g	„ 9.60%
		平均数	-OCH ₃ : 9.09%
			„ 10.13%

$[(CH_3O)_2C_3H_3N_2O_5]$ としての理論数

(d) 水酸基の測定 (Tschugajeff-Zerewitinoff 氏法)

溶媒として Pyridin の酸化バリウム上にて乾燥せるものを用ふ。

盲 験 Pyridin 15cc; メチルマグネシウムヨダドのアミルエーテル溶液 5cc;

CH₄-Gas 46.60cc; T=29°; Barometer=753mm.

物質 0.0755g CH₄-Gas 65.00cc

物質附加により生じたる CH₄-Gas V.(29°, 753mm)= 18.40cc

∴ V.(0°, 760mm)= 16.47cc

$$\therefore OH: \frac{0.0764 (Konst.) \times 16.47}{0.0755} = 16.67\%$$

C₃₆H₃₆N₂O₃(OH)₄ としての理論数 11.11%

19. Insularin のホフマン氏分解

Insularinjodmethylat を 50 % のメチルアルコールに混攪しこれに水酸化銀を加へよく振盪して漸次水に可溶性のメチルヒドラーに變じヨード銀を濾別し濾液を水浴上にて蒸發濃縮しメチルアルコールを去り約 25 % の苛性加里液を加へて熱するに白色の濁濁を生じ上部に浮びて固結す。この物質を更に鹽酸に溶かし炭酸アルカリ性となしエーテルにて振盪し可溶性の α -Insularimethin 及不溶性の β -Insularimethin の 2 種に分つ。

20. α -Insularimethin

エーテル液を乾燥後溶媒を溜去せるものは無晶形にして融點 115°, クロ、フォルム、ベンツ、ール、アルコールに易溶にして石油エーテルに難溶なり。鹽基性を保有し鹽酸に溶解して鹽類を形成す。

(a) 元素分析 真空乾燥器中にて恒量を得せしむ。

物質 0.1553g CO₂: 0.4195g H₂O: 0.0980g C: 73.70% H: 7.06%

C₁₆H₂₀NO₃CH₃ としての理論数 C: 73.79% H: 7.12%

(b) 比旋光度

物質 0.0986g をクロ、フォルムに溶かし 10cc とす。管長 1dm. $\alpha_D^{15} = +1.09^\circ$.

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{1.09 \times 100}{0.986} = +110.6^\circ$$

(c) 不飽和二重結合の測定 (Wijs 氏法)

物質 0.1582g, クロ、フォルム 15cc, Wijs 氏液 15cc, 放置時間 48時間, 10% ヨード加里 10cc 附加。

盲験の結果消費したる N/10 Na₂S₂O₃ 溶液 (F.=0.98912) 32.25cc

物質を有する液の同様消費量 22.05cc

$$\text{ヨード数} = \frac{0.012692 \times (32.25 \times 22.05) \times F \times 100}{0.1582} = 80.94$$

$$\overline{\Gamma} \text{としての理論ヨード数} = \frac{J_2 \times 100}{C_{19}H_{29}NO_3 \cdot CH_3} = 74.01$$

$$\text{二重結合の数} = \frac{80.94}{74.01} = 1.094 \text{ 個}$$

(d) α -Insularimethinjodmethylat

α -Methin に過剰のヨードメチルを加へ還流冷却器を附して水浴上に熱すること 2 時間の後ヨードメチルを蒸溜し去り最後に減壓にて乾燥後無水エーテルを加へて温浸し未反応の Methin-base を除きたる後減壓乾燥せるものは白色、無晶形の粉末にして分解點 199-200° を示す。

21. β -Insularimethin

エーテルに不溶の β -Methin はこれをクロ、フォルムに溶かし無水炭酸加里にて乾燥後溶媒を溜去し減壓下に膨起せしめたるものは微に褐色を帯びたる無晶形の粉末にして鹽基性を有し分解點 185° を示す。

 β -Insularimethinjodmethylat

β -Methin を過剰のヨードメチルと直接水浴上にて反應せしめたるものは微褐色の粉末にして融點 112° (同時に分解す)。

22. 第二次ホフマン氏分解

(a) α -Methinjodmethylat を少量の水を加へて粥狀となし水の約 2 倍量のエチルアルコールを加へ水酸化銀と共に振盪しヨード銀を濾過し濾液を蒸發してアルコールを除き約 20 % の苛性加里液を加へたる後、10 % の鹽酸を加へたる吸收裝置を附し直火にて熱するに盛んにアミン臭を有する瓦斯を發生し同時に液は白色の濁濁を生じ上部に浮びて固結す。アミンの發生終るに至り固形物質をエーテルに取り乾燥後溶媒を溜去し、濃縮、放冷するに美しき針狀の結晶析出す、窒素を含まず、融點 208°。結晶を別ちたる最後の濾液を減壓にて膨起せしむるに無晶形、白色の物質を得、同様窒素を有せず融點 145-150°。分析の結果兩者共 $C_{18}H_{16}O_3$ に一致せり。共に石油エーテル以外の一般有機性溶媒に易溶なり。一方 10 % 鹽酸に吸收せしめたるアミンは鹽酸を濃縮後鹽化金を加へて生じたる沈澱を再結晶せしむるに分解點 245° の黄色の結晶を生ず。金定量の結果トリメチールアミンの金鹽なることを知る。

(b) β -Methinjodmethylat を全く同様にメチルヒドレートとなし苛性加里液を加へて分解するにエーテルに可溶性の無窒素性物質を得たり。物質少量にして結晶せず。減壓にて膨起せしめたるものは微黄色の粉末にして、融點 145° を示し α -Methin より來れる無晶形無窒素性物質と混融するも變化なし。

(c) 無窒素性結晶 (Smp.=208°) の原素分析

物質 0.1537g CO₂: 0.4330g H₂O: 0.0766g C: 76.86% H: 5.58%
 C₁₈H₁₆O₃ としての理論数 C: 77.11% H: 5.76%

(d) 同無晶形物質(Smp.=145-150°)の元素分析

物質 0.1691g CO₂: 0.4749g H₂O: 0.0914g C: 76.62% H: 6.05%
 C₁₈H₁₆O₃ としての理論数 C: 77.11% H: 5.76%

(e) トリメチルアミン金鹽(Zp.=245°)の金の定量

物質 0.1708g Au: 0.0837g Au: 49.01%
 (CH₃)₃N·HCl·AuCl₃ としての理論数 Au: 49.41%

(f) C₁₈H₁₆O₃ 中の (-OCH₃) 基測定 (ツァイゼル、マイエル法)

物質 0.1323g AgJ: 0.1566g -OCH₃: 15.62%
 C₁₆H₁₀O(-OCH₃)₂ としての理論数 -OCH₃: 22.16%

(g) C₁₈H₁₆O₃ の比旋光度

物質 0.1295g をアセトンに溶解して 1cc とす。管長 1dm, $\alpha_D^{25} = +0.95^\circ$.

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{0.95 \times 100}{1.295} = +73.37^\circ$$

23. C₁₈H₁₆O₃ の過マンガノ酸加里による酸化

無窒素性物質 1g をアセトン 50cc に溶かし酸素 2 分子に相當する 2% 過マンガノ酸加里のアセトン溶液を加ふるに冷時完全に脱色す。アセトンを蒸溜し去り残滓を氷及稀炭酸加里液にて温浸し、浸液を氷浴上に濃縮し硫酸酸性となし再びエーテルを加へて振盪し之に易溶の酸(A)と不溶の酸(B)とに分つ。氷及アルカリにて抽出せる残滓をアルコールにて温浸し蒸發、乾燥、細末となし更にエーテルにて温浸し可溶性の中性物質(A')及不溶性の中性物質(B')とに分つ。

24. 酸(A). C₁₇H₁₆O₇

上記エーテル液を芒硝にて乾燥後、溶媒を溜去し白色、無晶形、115° 附近にて熔融しつゝ泡起する物質を得たり。冷時瞬時にはカメレオンを脱色せず。ベンツォール、石油エーテル、クロロフォルムに難溶にしてアルコール、アセトン、醋酸エチルエステルに易溶なり。過クロール鐵にて呈色せず。

(a) 元素分析 眞空、常温にて乾燥恒量となす。

物質 0.1157g CO₂: 0.2628g H₂O: 0.0491g C: 61.97% H: 4.75%

物質 0.1338g CO₂: 0.3000g H₂O: 0.0662g C: 61.17% H: 5.54%

平均数 C: 61.57% H: 5.14%

C₁₆H₁₅O₈·COOH としての理論数 C: 61.44% H: 4.86%

(b) 比旋光度

物質 0.1060g をアセトンに溶かし 10cc とす。管長 1dm, $\alpha_D^{25} = -0.01^\circ$.

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{0.01 \times 100}{1.060} = -0.94^\circ$$

(c) $(-\text{OCH}_3)$ 基の測定(ツァイゼル、マイエル法)

物質	0.1109g	AgJ: 0.1102g	$-\text{OCH}_3$: 14.19%
$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_3 \cdot (\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$ としての理論數			$-\text{OCH}_3$: 18.68%

(d) クロール炭酸エチルエステルとの作用

酸 (A) 0.3g を 40 cc のクロ、フォルムに溶かしクロール炭酸エチル 1g を加へ水浴上にて熱すること 4 時間の後減壓下にてクロ、フォルム及クロール炭酸エチルを除き稀炭酸加里液に溶解し濾過し濾液を硫酸酸性となしエーテルにて振盪し未反應の酸 (A) を除き不溶性の物質をクロ、フォルムに採る。クロ、フォルム液を乾燥後濃縮し、石油エーテルを加へて析出する沈澱を捕集し乾燥したるものは無晶形にして融點 180° 、クロールを含有せず、炭酸アルカリに易溶性なり。

原素分析

物質	0.0764g	CO_2 : 0.1757g	H_2O : 0.0392g	C: 62.73%	H: 5.74%
$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_8$ としての理論數				C: 62.16%	H: 4.70%

(e) 無水醋酸との作用

酸 (A) 0.2g を無水醋酸 2g と共に水浴上に温むること 2 時間の後多量の水を加へ無水醋酸を分解したる後クロ、フォルムにて振盪しクロ、フォルム層に炭酸加里液を加へて酸性物質を分離し、クロ、フォルム液を乾燥、溜去し之に石油エーテルを加へて析出せる沈澱を濾別、乾燥せるものは 70° にて熔融と同時に泡起す。酸性を有せざるも苛性加里液と共に熱するときは全く溶解しこれを硫酸酸性となし再び析出する酸は炭酸アルカリに易溶性なり。以上の如く無水醋酸によりてラクトン化せるものは酸 (A) と異なりエーテルに不溶にしてクロ、フォルムに易溶なり。また酸 (A) を試験管中に 120° に熱し泡起せしめたる後約 30 分加熱したるものは依然として冷時炭酸アルカリに易溶なり。即ち熱によりては容易くラクトン化せざることを知る。

(f) 硫黄との作用

酸 (A) 0.3g を昇華硫黄 0.07g と共によく研磨混合し 240° に熱するに盛んに硫化水素を發生す。反應約 1 時間にて放冷し、炭酸加里液を以て温浸し Harz 狀物質を分ちたる後、硫酸酸性となしエーテルに取り再び炭酸アルカリに轉溶する操作を反覆して精製し終りに石油エーテルを加へて沈澱せしめたるものは微黄色の粉末にして融點 $110-115^\circ$ 、物質少量にして精査し得ざるを遺憾とす。

(g) 無水クローム酸による酸化

酸 (A) 0.5g を 80 % の醋酸 10 cc に溶かし、無水クローム酸 0.8g を水 2 cc に溶かし 18 cc の氷醋酸を加へたる溶液を附加し水浴上に熱すること 20 分にして全く青色となる。之を減壓下に蒸溜して醋酸を除きアムモニア水を和して濾過し濾液を硫酸酸性となしエーテルを以て振盪す。エーテル層は水洗、乾燥後溶媒を溜去、乾

燥し無晶形にして 80° にて濕潤する微褐色の粉末となす。その稀アルコール溶液に過クロール鐵を加ふるときは黃褐色の沈澱を生じ液は紫色を呈す。之れ酸(A)と異なる所なり。

25. 酸(B) $C_{17}H_{16}O_6$

エーテルに不溶の酸(B)はこれをアモニア水に溶かして不溶物を除き稀硫酸を加へ酸性となしクロ、フォルムにて振盪し可溶性の物質を除き斯くして精製せる酸(B)を得たり。本物質はアセトン、アルコールに易溶にして、エーテル、クロ、フォルムに不溶なり。Smp.= 240° (同時に分解)。冷時に於て瞬時にカメレオンを脱色しフェーリング氏液を還元せず。炭酸アルカリに溶解す。

原素分析

物質	0.1453g	CO_2 : 0.3428g	H_2O : 0.0687g	C: 63.92%	H: 5.26%
$C_{16}H_{15}O_4 \cdot COOH$ としての理論數				C: 64.54%	H: 5.10%

26. 中性物質(A)

エーテルに可溶の中性物質(A)は微黄色の粉末にして融點 $130-1^{\circ}$ 、冷時瞬時にカメレオンを脱色せず。これをアセトンに溶かし過マンガン酸加里にて温時酸化を試むるに酸(A)、及酸(B)を得たり。

27. 中性物質(B)

エーテルに不溶性の中性物質(B)は無晶形、微黄色の粉末にして融點 115° 附近、冷時カメレオンを瞬時に脱色せず。アセトン溶液にて温時カメレオンの酸化を試むるにエーテルに可溶の酸(C)を得たり。白色、無晶形にして分解點 $290-300^{\circ}$ を有し、炭酸アルカリに溶解す。エーテル、アルコール、アセトンに可溶にしてクロ、フォルム、メチルアルコールに難溶、過クロール鐵により褐色の鐵鹽を生ず。

原素分析

物質	0.1571g	CO_2 : 0.3333g	H_2O : 0.0604g	C: 57.88%	H: 4.30%
$C_{16}H_{14}O_8$ としての理論數				C: 57.48%	H: 4.22%

(昭和2年8月30日 乙卯研究所にて認む)

ヘッシュ氏反應の二三の應用に就て

藥學博士 篠 田 淳 三

J. Shinoda: Zur Kenntnis der Hoeschschen Reaktion.

Sonn¹⁾ はヘッシュ氏反應²⁾を應用して、フロ、グルチンとマロンニトリール

1) Ber. **50**, 1295. 2) Ber. **48**, 1122.

YAKUGAKUZASSHI

Journal of the Pharmaceutical Society of Japan

Editor: Y. Asahina

Subeditor: K. Hattori

H. Kondo und K. Yano: *Ueber die Alkaloide von Cissampelos insularis, Makino. I. (XV. Mitteilung über die Alkaloide von Sinomenium- und Cocculusarten von H. Kondo.)*

Cissampelos insularis ist eine im südlichen Japan wildwachsenden *Cissampelos pareira* verwandte Pflanze. Verf. hat aus den Wurzeln dieser Pflanze zwei Arten von Alkaloiden, nämlich

A. vom Schmp. 160° (leicht löslich in wasserfreiem Aether)

B. „ „ 240° (schwer „ „ „ „)

isoliert und die Substanz A Insularin genannt.

Insularin, $C_{19}H_{21}NO_3$, stellt hellgelbe nicht krystallinische Substanz dar und gibt keine krystallisierte Salze mit Halogenwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Pikrinsäure, mit Gold- und Platinsalzen. Das Jodmethylat $C_{19}H_{21}NO_3 \cdot CH_3J \cdot H_2O$ stellt Schuppen vom Z. P. 300° dar.

$[\alpha]_D^{27} = + 27.95^\circ$.

An dem Stickstoff vom tertiärem Charakter sitzt eine Methylgruppe. Von den 3 Sauerstoffatomen sind 2 als Methoxylgruppen vorhanden, während der eine aetherartig gebunden ist. Die Acylierungs-, Methylierungsversuche und Zerewitinoff'sche Hydroxylbestimmung waren alle negativ und Oxim und Semicarbazon wurden nicht gebildet, auch fehlt die Methylendioxygruppe. Nach der Wijs'schen Methode konnte

eine Doppelbindung festgestellt werden, doch leistet sie der katalytischen Reduktion gegenüber grossen Widerstand.

Phosphorpentachlorid, Benzoesäureanhydrid, Chlorkohlensäureester, Bromwasserstoffsäure wirken auf Insularin im folgenden Sinne:

Erschöpfende Methylierung von Insularin.