家兎を仰臥固定し頸部を切開して頸動脈を露出せしめ之にカニユーレを挿入して血壓計に連結し血壓の殆ど一定するを待ち更に氣管を切開して丁字形氣管カニユーレを挿入しタンプルに連結して血壓並に呼吸曲線をキモグラフィオン上に記載せしめ血壓並に呼吸の殆ど一定したる後耳殻靜脈内にアウクビン 0.9%食鹽水溶液を注射す。

No. I. 家兎 ♀ 1870g 血壓 72m. 呼吸毎分 58

アウクビン 5%溶液 0.5cc を注射するに徐々に呼吸深度の増加を認むれども僅微なり故に 10 分時の後更に 2cc を注射するに變化なし。

No. II. 家兎 ♀ 2030g 血壓 120m 呼吸毎分 66

アウクビン 1%溶液 0.4cc を注射するに變化なし、故に更に 5%溶液 5cc を注射するも變化なし。

以上二回の實驗結果によればアウクビンは家兎に對し其體重毎 1kg に對し 2-120mg の靜脈内注射に於ては呼吸並に血壓に變化を及ぼさず。

配糖體の接觸還元

藥學博士 刈 米 達 夫
近 藤 清 嗣

T. Kariyone u. K. Kondo: Katalytische Reduktion von Glucosiden

配糖體の接觸還元に就ては從來其例に乏し。配糖體の加水分解生成物たるアグリコンに就て接觸還元を試みたる例は多きも、配糖體自身に就て之を應用せる例極めて少し。余等はアウクビンの研究に際しアウクビンが接觸還元によりて容易に一分子の葡萄糖を分離し同時にアグリコンの還元生成物を生ずるの新事實を發見せるを以て、他の 1-2 配糖體に就き類似反應の有無を檢せん。

アウクビンの接觸還元に於ける反應式次の如し。

此例は加水分解の場合に於て上式中點線の左右に HO-H の附加する代りに接觸還元により H-H が附加する爲一分子の葡萄糖と共にアグリコンのデスオキシ化合物を生ずるものにして若し此反應が一般配糖體に應用し得べきものならば配糖體の研究上利便を得ること少なからざるべし。接觸還元によりエーテル型酸素と炭素間の結合の切斷する例に就ては別項アウクビンの研究報文を参照すべし。

先づサリチンを水溶液となし鹽化白金並に少量のナトロン鹼液を加へ僅にアルカリ性となしたるものを水素氣中に振盪するに1分子の水素を吸収して止み、白金を濾別し濾液を減壓下に濃縮するに白色結晶を析出す。之を醋酸エチルを用ひて再結晶するに融點 146° の針狀結晶を得。本物質は元素分析によりオルトクレゾールグリコシドなることを知る。即ち其反應次の如し。

クレゾールグリコシドは從來未知の新物質にして、比旋 $[\alpha]_D^{20} = -61.75$ 、酸又はエムルジンの作用によりオルトクレゾールを生ず。オルトクレゾールはジブロム化合物(融點 58°)となし合成品と混融し其同一物なるを略め得たり。即ちサリチンにありては接觸還元により遊離の水酸基還元さるるも糖を分離せざるを知る。

次にアルブチンを同様に接觸還元しに水素4分子を吸収しアウクビンの場合と同様に葡萄糖1分子を遊離せり。依て此反應は次の如く想像せらる。

還元終了後全液をエーテルにて振盪しエーテル層を分離しエーテルを餾去するに芳香を有する油状物質を得。少量にして精査するを得ざりしも微量沸點測定法により沸點を測定するに 159°にしてヘキサヒドロフェノール(沸點 160.5°)に一致す。別にヒドロヒノンと同様の條件の下に接觸還元に附するに 3.7 分子に相當する水素を吸収し、之よりエーテルに移行する物質は油状にしてアルブチンの還元生成物と同様の芳香を有し沸點も亦同じ。エーテル振盪母液より融點 100-102°のヘキサヒドロヒドロヒノンを得たり。

アルブチンの接觸還元の際し上に掲げたる式に従ひ果して水素の附加により一分子の葡萄糖を遊離するや、或は白金鹽類の觸媒作用により室温に於て加水分解し一分子の葡萄糖とヒドロヒノンを生じ、後者は4分子の水素により還元せられてヘキサヒドロフェノールを生成するやを確かめんとしアルブチンの接觸還元の場合と全く同一條件の下に只水素瓦斯に代ふるに空氣を以てし還元の際と同一時間振盪し其前後に於て糖量を測定せるに毫も糖量の變化無し、故にアルブチンの接觸還元の際し生成する葡萄糖は上記の如く水素の附加により生成せるを知る。

部 験 實

オルトクレゾールグリコシド

サリチン 1 瓦を水 25cc に溶解し、別に鹽化バラヂウム 0.2 瓦を水 5cc に溶解して定規カリ濾液にて中和せるものを加へ室溫にて接觸還元を行ふ時は水素 1 分子を吸収して止む。觸媒を濾別し溶劑を減壓下に濃縮すれば白色の物質を残す。之を醋酸エチルにて再結晶すれば融點 164° の結晶を得。

分析

物質	0.0867g	炭酸	0.1827g	水	0.0533g	C%	57.47	H%	6.88
	0.0829		0.1752		0.0527		57.64		7.11
理論數	$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$						75.76		6.72

本物質の水溶液を稀鹽酸と共に沸騰水浴上にて加温する時はクレゾール様の臭氣を發す。之をエーテルにて振取りエーテルを溜去後クロロホルムに溶解して臭素を作用せしむる時は融點 58° の結晶を得、オルトクレゾールより合成したるデブロームオルトクレゾールと混融するも融點降下せず。

アルブチンの接觸還元

アルブチン 1g を水 25cc に溶解し、之にナトロソ鹼液を以て中和せる 5% 鹽化白金水溶液 5cc を加へ接觸還元を行ふ時は 390cc の水素(約 4 分子)を吸収して止み器を開くに特異の香氣を發す。之をエーテルにて振取すれば油狀の芳香物質を得。其多量を得ざりしを以て精査するを得ざりしも沸點(日本藥局方の微量測定法による) 159° にして恐らくヘキサヒドロフェノール(沸點 160.5°) に他ならざるべし。アルブチンの接觸還元による糖の分離が定量的に行はるるや否やを確めん爲め次の實驗を試みたり。アルブチン 1.5581g を鹽化白金水溶液(ナトロソ鹼液にて中和せるもの) 5cc 及水適量に溶解し精密に 100cc となし其 10cc をピペットにて測取しフエーリング氏液に對する還元力を測定し葡萄糖に換算するに原液 100cc 中糖量 130mg なり。之を接觸還元に附したる後糖量を測定するに原液中 1135mg にして其差 1005mg なり。1.5581g のアルブチンが 1 分子の葡萄糖を生成するものとせば 1104mg なるべきを以てアルブチンは殆ど定量的に糖を分離せるを知る。比較の爲めアルブチンを全く同様の條件の下に、只水素氣流を通して空氣中に前回と同時間振盪するに、前後の糖量毫も變化無きを認めたり。

フラン核の開裂に関する研究 (第三報)

藥學士 高 本 隆 二

R. Takamoto: Studien zur Aufspaltung des Furanrings.

恩師慶松教授指導の下に著者は〔本誌 544, 506 (1927); 554, 366 (1928)〕 曩に『フラン核の開裂に関する研究(第一報)』並に『同(第二報)』を報告し、是れに於てフラン核に鹽基性側鎖を有する物質、例之 Furfurylamin: $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ 及 Furyl- α thylamin: $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ が共に接觸還元法に依りて容易に核の開裂を爲して何れも第一級アルコール、即ち ϵ -Oxy-n-amylamin: $\text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH}_2$; 及び ζ -Oxy-