T. Kariyone and T. Sato: *On the poisonous principle of Coriaria japonica, A. Gray. (II).*

The authors¹⁾ have isolated Coriamyrtin from the leaves, and a substance of the melting point 212–213° from the seeds of *Coriaria japonica, A. Gray*. The latter substance has much analogy with Tutin in their chemical and physiological properties, though melting 5° higher, which was isolated by Easterfield and Aston²⁾ from the Australian Coriariae, namely, *C. ruscifolia, C. thymifolia, C. angustifolia*.

K. Kinoshita³⁾ has also isolated the same substance (melting point 213°) from the seeds of *Coriaria japonica*. He considered it to be quite different from Tutin and named it Coriarin.

Now, the present authors have, by the direct comparison, proved the identity of their substance with Tutin, which is kindly given by Mr. Easterfield. The melting point of Tutin was described to be 207–208° by Easterfield and Aston, but on repeating the recrystallisation of the sample of Tutin with water, the melting point rose up to 211–212°, and mixed with our substance, showed no depression of the melting point. The crystal forms are also same.

The authors express their best thanks to Mr. Easterfield of the Cawthron Institute of New Zealand and to Mr. Robertson of the Victoria College, who has kindly forwarded author's letter to Mr. Easterfield.

1) Kariyone and Sato: this Jour. **50**, 106 (1930).

2) Easterfield and Aston: Jour. Chem. Soc. **79**, 120 (1901).

3) Kinoshita: Jour. Chem. Soc. Japan, **51**, 99 (1930).

1g を加へ鐵鋼上に熱するに液は一時赤褐色となるも再び無色となる、かくて約 10 時間後にはアンモニア瓦斯の發生完全に終るを以て 100cc の濃鹽酸を加へ強酸性となし析出せる硫黃を濾別しエーテルにて振盪し充分乾燥せしめたる後エーテルを溜去するに後に白色の結晶を得。

この結晶はベンツォールより再結晶なすに融點 $154^{\circ}-8^{\circ}\text{C}$ にして、水に溶解し放置するか、又は微熱を與ふる時は桃色に、これに苛性アルカリの痕跡を加へる時は赤紫色より暗紫色となる。

又棒狀苛性加里を用ひて研摩する時は先づ綠色を呈し最後に紫色となる。

以上の事實よりオキシ- β -オルチンなる事明かなるも更にこれを無水醋酸及び無水醋酸曹達により醋化せるに融點は $108^{\circ}-9^{\circ}$ となり、これをキシロヒノンより製したるオキシ- β -オルチンアセタート(融點 108°)と混融せるも全く融點降下を示さず、1g の β -オルチンより約 0.6g を得たり。

オキシヒドロヒノン

上記と全く同一の装置を用ひ苛性曹達 7.5g を水 50g に溶解しナトリウムヒドロスルフィット 20g とニトロゾレズルチン 0.9g とを用ひ 8 時間反應せしめ以下同様の操作をなすに苛性アルカリの添加により褐色を呈する結晶を得。

この結晶は極めて不安定にして再結晶困難なるにより無水醋酸及び無水醋酸曹達を用ひて醋化しこれを酒精より再結晶せるに融點 95° となる。

一ヒノンを同様醋化し作れオキシヒドロヒノントリアセタートと混融し全く同一物たる事を確めたり。

0.9g のニトロゾレズルチンよりオキシヒドロヒノントリアセタート 0.4g を得たり。

ドクウツギの有毒成分に就て (第2報)

藥學博士 刈 米 達 夫
佐 藤 輝 夫

K. Kariyone and T. Sato: On the poisonous principle of
Coriaria japonica, A. Gray (II)

著者等は前報⁽¹⁾に於てドクウツギ *Coriaria japonica* A. Gray の葉より Coriamyrtin, 種子より融點 $212-213^{\circ}$ の結晶性物質を検出せり。後者は嘗て Easterfield, Astoe 兩氏⁽²⁾が濠洲産 *Coriaria ruscifolia* L より分離し Tutin と命名せる物質(融點 $207-208^{\circ}$)より融點 5° 高きも、其他の點に於ては Tutin の記載によく符合し、

恐らく同一物ならんと想像せり。

余等と殆ど同時に木下廣野氏⁽³⁾ も亦ドクウツギの種子より余等と同一の物質を分離し同氏は融點が 5° 高き點及び分析數、呈色反應、結晶形等が Easterfield, Aston 兩氏の記載と一致せざる故を以て Tutin にあらずとし、Coriarin なる新稱を與へたり。

余等は余等及び木下氏の得たる融點 212-213° の物質を Tutin と直接に比較して問題を解決せんとし、Easterfield 氏に Tutin の分與を請ひたるに同氏は之を快諾して直に 0.5g を送附せられたり。其の融點を検するに 204-210° にして未だ純粹にあらずることを示したるを以て之を水より 3 回再結晶を反覆して融點 211-212° に達せり。而して之を余等の物質と混融せるに融點下降せず、而て其飽和に近き溫水溶液を放冷して極めて緩徐に結晶せしむるにドクウツギの物質と全く同一形状の特有なる三角形板狀結晶を析出し其稜角を測定するに同一の角度を有す。其他ヨード水素酸及び濃硫酸による呈色反應も全く同一なり。以上の事實によりドクウツギの種子より得られたる成分は Tutin なること明白となれり。ドクウツギの葉が歐洲産同屬植物 *C. Myrtifolia* L. の成分 Coriamyrtin を含有し、種子が濠洲産同屬植物の成分 Tutin を含有することは興味ある事實なり。而て Coriamyrtin と Tutin とは種々の化學的反應に於て類似の反應を呈し、動物に對する中毒症狀も亦類似するを以て化學的に親近の關係あるものなるべし。

此處に貴重なる標本を分與せられたる Easterfield 氏に深謝す。又同氏に宛てたる書信は同氏轉任の爲 Victoria College(New Zealand) 化學主任 Robertson 教授の好意により迅速に轉送せられたり、併せて同氏に對し謝意を表す。

- 1) 刈米達夫,佐藤輝夫:本誌 **50**, 106(1930)
- 2) Easterfield und Aston: Jour. Chem. Soc. **79**, 120(1901)
- 3) 木下廣野:日本化學會誌 **51**, 99(1930)

簡易メトキシル定量器に就て

藥學博士 朝比奈泰彦

藥學士 前田 賛郎

Y. Asahina u. Sanro Mayeda: Ein vereinfachter
apparat zur Methoxylbestimmung

朝比奈・松崎は先に簡易元素分析法を發表し、爾來多くの實驗の結果多數の共鳴者を得たり。(本誌 **489**, 1, 大正 11 年)其の趣旨とする所は Pregl の微量分析法は