元素分析竝にメトキシ基測定

物質 8.470mg CO₂ 20.860mg H₂O 4.095mg C% 67.01 H% 5.41

,, 11.700 ,, AgCJ 4.580 ,, Cl% 9.68

,, 3.184 ,, AgJ 2.035 ,, OCH₃%8.45理論數 C₂₀H₁₆OCl₂H₂O C% 66.93 H% 95.34 Cl% 9.89 OCH₃% 8.65

2': 4'-Dimethoxy-2-phenyl-β-naphtho-pyryliumchlorid(IV)

β-Naphtolaldehyd 0.57g 及び Resacetophenon-dimethyläther 0.60g を醋酸エーテル 20cc 中に溶解し之に烈しく乾燥鹽酸瓦斯を導入す。斯くして 2.5 時間後容器を取り出し密栓して氷室内に放置す。次に結晶を濾別し硫酸乾燥器内に貯ふ。收得量理論量に近し。

本物質は深赤色の針狀結晶にして融點 174° 水、酒精には溶解して赤色を呈す。其酒精溶液は螢光を放ち苛性加里に依て淡黃褐色となる。又水溶液に炭酸曹達を加ふれば黃赤色の沈澱を生ず、

ピクリン酸と結合して難溶性のピクラートを形成す。

元素分析竝にメトキシ基測定

物質 9.090mg CO₂ 21.540mg H₂O 4.245mg C% 64.63 H% 5.23

,, 7.675 ,, AgCl 2.910 ,, Cl% 9.38

,, 4.325 ,, AgJ 5.180 ,, OCH₃%15.82理論數 C₁₂H₁₇O₃Cl·2H₂O C% 64.84 H% 5.45 Cl% 9.12 OCH₃% 15.97

終に臨み上記の新化合物の命名に當り御指導を仰ぎたる 朝比奈先生に對し謹んで感謝の意を表す。

京城ウスバ細辛の揮發油成分に就て(第二報)

加 來 天 民

張 智 世

折 田 武 雄

(京城帝大杉原藥理學教室)

T. Kaku, Ch. Cho und T. Orita: Über die Bestandteile des
ätherischen Öls in *Asarum Sieboldi* var. *Seoulensis*,
Nakai. (II. Mitteilung.)

著者等の一人加來は第1報(本誌 Vol. 51. No. 1)に於て京城ウスバ細辛中にメントン臭を有する一種のケトンを證明し該ケントの Semicarbazon は C₁₁H₁₇ON₃

に相當しその融點竝に遊離ケトンの性質は甚だ Eucarvon ($C_{16}H_{14}O$) に近似する事を述べたるも未だ全く之を確證せずして中止せり。即ち前回に於ては Semicarbazone の分解に濃鹽酸を用ひて失敗せるに鑑み本回は Semicarbazone を 30% 稀硫酸と水浴中にて 30 分乃至 1 時間加熱分解したるに容易に多量のケントを遊離せるを以て之をエーテルに轉溶しエーテルは脱水後蒸餾除去し蒸餾殘渣を減壓蒸餾せるに Semicarbazone 60g より Kp_s 83-85° の微黃色メントン臭を有するケトン 29g を得たり。

該ケトンの性状竝に其の誘導體は下表によりて明なるが如く文獻記載の Eucarvon のそれに殆んど相一致するを以て未だ合成 Eucarvon 誘導體と混融の機を有せざるもの京城ウスバ細辛中 Eucarvon の存在は最早疑ふ餘地無き事と信じ之を報告して第 2 報とす。然して天然植物界中 Eucarvon の確證は未だ之を聞かず。本報告を以て嚆矢とするは著者等の欣快とする所なり。

擧筆に際して恩師慶松教授の御校閲を深謝し併せて興味ある本植物を紹介されたる教室員石戸谷學兄に鳴謝す。

ケトン及誘導體の比較

Wallach.	Kp_{12} 85-87,	d_4^{20} 0.943,	n_D^{21} 1.5048-1.5092,	$\alpha_D \pm 0$
著者等.	Kp_s 83-85°,	D_4^{20} 0.9488,	n_D^{21} 1.5060,	$\alpha_D \pm 0$.
	Semicarbazone,	Oxim,	Benzaldehyd 縮合物 I. (Benzylideneucarvon) II.	
Wallach.	183-185°,	106°,	112-113°,	193-194°
著者等	185-186°,	106°,	112-113°,	194-195°
	Dihydroeucarvylamin,	Benzoylverb.	Phenylsulfonarnstoff	
Wallach.	Kp_{49} 116-117°,	155-156°,	144-145°	
著者等	Kp_4 112-116°,	155-156°,	145-146°	

實驗の部

Eucarvon.

本誌第 1 報に従ひ製したる Semicarbazone 60g を 30% 硫酸 300g と混じ冷却器を附し水浴上にて約 1 時間加熱す。冷後遊離ケトンをエーテルに轉溶しエーテルを脱水後蒸餾除去し後減壓蒸餾して下の餾分を得たり。

Nr.	Kp_s	得量(g),	d_4^{20} ,	n_D^{21} ,	α_D
1	83-85°	27.0	0.9483	1.5060	± 0
2	85-100°	3.5			
3	100-110°	3.0			

Eucarvon は長時煮沸すれば Carvacrol を生じ沸點上昇す(Baeyer: B. 27, 812)故に Nr. 2 及 3 は混じて稀アルカリ溶液と振盪し後減壓蒸餾せるに更に Kp_s 83-85° の餾分約 2g を得。故に合計 29g のケトンを得たり。

Nr. 1 は微黄色の液體にしてメントン臭を有し、味は特有なり。

沸點、比重、屈折率、光學的無力總て文獻記載の合成 Eucarvon に一致す。又 Baeyer (B. 27, 812) の唱ふる Eucarvon の特有反應を呈す。即ち本ケトン少量を試験管に取り純メタノールの飽和苛性加里溶液約 2cc を加へベンゼン焔上にて加熱すれば最初アヅキ色を呈し後紫色に變じ遂には持續せる深藍色を呈し水の添加によりて直ちに消失す。

分析

KP₈ 83-85° 0.0574g, CO₂ 0.1678g, H₂O 0.048g, C% 79.73, H% 9.44

KP₈ 83-85° 0.1062g, CO₂ 0.3086g, H₂O 0.0928g, „ 79.25, „ 9.78

平均 „ 79.49, „ 9.61

C₁₀ H₁₄ O „ 79.94, „ 9.40

Eucarvon と Benzaldehyd との縮合

Wallach (A. 305, 242) の處方に従ひ KP₈ 83-85° の Keton 5g を共口エルレンマイエルコルベンに採り之に Benzaldehyd 3.5g を 13g の無水アルコールに溶解せる溶液を加へコルベンを水冷しつつ Na 1g を 25cc の無水アルコールに溶解せる溶液を加ふれば溶液は暗褐色となる。之を 4 日放置すれば白色の結晶を析出するを以て濾別し濾液に注意して少量の水を加ふれば更に白色の結晶を析出す。前後の結晶を合して少量のアルコールにて洗滌し後少量のクロロフォルムに溶解し之にアルコールを加へて放置すれば美麗なる白色針狀結晶 0.6g を得たり。融點 194-195° にして Wallach の記載より 1° 高し。本化合物は水に不溶、アルコールに難溶にしてクロロフォルムに易溶なり。

白色結晶を除去せる濾液に更に多量の水を加ふれば微黄色の結晶を析出す。稀アルコールより數回再結晶すれば微黄色の Prism 晶となる。融點 112-113° にして Wallach 記載に一致す。Wallach は微黄色結晶は普通の縮合體にして Eucarvon 及 Benzaldehyd 各 1 分子の縮合にして白色結晶は Eucarvon 1 分子に 2 分子の Benzaldehyd の縮合せるものなりと唱せり。分析の結果は之を肯定せり。

分析

Fp. 194-195° 0.0560g CO₂ 0.1716g, H₂O 0.0360g, C% 83.57, H% 7.19

C₂₄ H₂₄ O₂ として „ 83.72, „ 6.98

Fp. 112°-113° 0.0604g, CO₂ 0.1898g, H₂O 0.0426g, „ 85.70, „ 7.88

C₁₇ H₁₈ O として „ 85.70, „ 7.58

Eucarvoxim.

KP₈ 83-85° の Eucarvon 5g を 90%アルコール 75cc に溶解し鹽酸ヒドロオキ

シアミン 5g, 苛性曹達 5g を 10cc の水に溶解せる溶液を加へ水浴上にて微に沸騰せしむる事 40 分—1 時間に及び冷後之を醋酸酸性の氷水中に投ず 1 日放置すれば Oxim は半固体として析出するを以て之を粘土板に乾し後數回メタノールより再結晶すれば白色鱗片狀の美麗なる結晶となる, 得量約 2g. 融點 106° にして Wallach の記載に一致す. (A. **305**, 239).

分析.

Oxim	0.100g	N/11 H ₂ SO ₄	5.9cc	N%	8.26
Oxim	0.100g	N/10 H ₂ SO ₄	5.7cc	„ %	7.98
平 均				„ %	81.2
C ₁₀ H ₁₄ NOH	として			„ %	8.48

Dihydroeucarvylamin

Oxim 30g を無水アルコール 300g, Na 60g にて水浴上にて温めて還元す. 遊離アミンはエーテルに轉溶しエーテルを脱水後蒸餾除去し粗アミン約 18g を得之を減壓蒸餾せり.

Nr.	得量(g)	比重
1 Kp ₄₉ 112-116°	12.0	d ₄ ²⁵ 0.8839

Nr. 1 は微黄色の特有なるアミン臭を有し空中より好んで CO₂ を吸収す. 沸點は Wallach 記載より僅に低し.

Benzoyldihydroeucarvylamin.

アミン 2g に 0.7g の苛性曹達を約 10 % 水溶液として加へ Benzoylchlorid 2.5cc にてベンツオイル化す. 得量 0.4g 石油エーテルより再結晶精製せる物は融點 $155-156^{\circ}$ にして Wallach の記載 (A. **305**, 240) に一致す.

分析.

物質	0.100g	N/10 H ₂ SO ₄	4.3cc	N%	6.02
C ₁₇ H ₂₃ NO	として			„	5.45

Phenylsulfoharustoff.

アミン 2g を少量のメタノールに溶解し Phenylsenfoel 2g を加へ密栓して放置するも結晶析出せず. 故に水浴上にて暫く温め後密栓して 2-3 日放置すれば結晶析出して粥狀となる故に集めて粘土板上に乾す. 得量 1.5g. メタノールより再結晶せる物は白色板狀又 Prism 狀にして融點は $145-146^{\circ}$ にして Wallach の記載 (A. **305**, 241) より 1° 高し.

分析.

物 質	0.100g	BaSO ₄	0.082g	S%	11.26
CS < $\begin{smallmatrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_{10}\text{H}_{17} \end{smallmatrix}$	として			„	11.14