甘茶の甘味成分の構造研究

薬 學 士 上 野 周

M. Ueno: Über die Konstitution von Phyllodulcin.

第 一 章

甘茶の甘味成分研究史概論

甘茶の甘味成分研究は明治二十八年一月發行藥學雜誌第156號第127頁に於ける丹波博士の報告に始まり大正五年二月本誌(第406號, 126頁)に於て朝比奈博士及著者は丹波博士の同意を得て甘茶の甘味成分を研究し、その酒精抽出法に依る結晶を α -Phyllodulcin Fp. 120°C, $[\alpha]_D = +67.7-69.7^\circ$ と α -Isophyllodulcin Fp. 131°C, $[\alpha]_D = +20^\circ$ とよりなり共にアルカリに依りて α -Isophyllodulcin Fp. 131-132°C となる尙其分子式を $C_{16}H_{14}O_5$ にして2個の水酸基と1個のメトオキシル基及1個以上の不齊炭素とを有し且つナトリウムアマルガムにて還元することに依り酸を得たる事實より一種のラクトン體を豫想し亦其加里熔融よりプロトカテヒュ酸と3-オキシ-O-トルイール酸とを分離しメチール基を測定したる残渣が過クロール酸液にて綠色を呈することよりプロトカテヒュ酸核の水酸基の一つがメチール化され居ることを確め亦 α -Phyllodulcin がアルカリの作用に依りラセミ型のイソフキロヅルチンに變化するをラクトン環の轉位によることとしフキロヅルチン及イソフキロヅルチンに次ぎの構造式を與へたり。

或 は

然し乍ら何れの式が當時純粹と思違したるフキロヅルチン及イソフキロヅルチンに相當するかに就ては吾人研究を保留もり其後昭和四年二月本誌(第564號)に於て朝比奈博士及淺野學士は人工的に2,4'-デオキシベンチール酸を製しそのメチー

ル及アセチル誘導體を製し共に濃硫酸に溶解し極めて特異の濃紫色を呈するも甘茶の甘味成分及そのアセチル化合物は濃硫酸に無色に溶解するを以て之等をベンチール酸誘導體となす能はざる事實と天然の甘茶甘味成分をナトリウムアマルガムにて還元して得たるデスオキシ・フキロズルチン酸モノメチールエーテルをアルカリ性に於てカメレオン液を以て酸化し3,4-デメトオキシ・ヒドロ桂皮酸を生ずる新事實より従來の構造式を捨てフキロズルチンに次ぎの構造式を呈出されたり。

茲に於て著者は朝比奈博士の同意を得て甘茶甘味成分の化學的構造に關し精細なる研究をなし略完成せりと信ずるを以て之より項を分ちて報告せんとす。

第 二 章

甘茶の甘味成分 *dL*-Phylodulcin の化學的構造に就て

第 一 節

甘茶の甘味成分の抽出及其精製法

甘茶の甘味成分抽出法は従來丹波博士のアルカリ法、酒精法等を使用されしが何れも善良なる結果を得ずその最良法と稱せらるる酒精法すら尙多大の勞苦を要するにかかはらず僅に甘茶の乾葉に對して0.4%の結晶を得るに過ぎず（本誌第494號、間庭秀夫博士）。然るに著者の案出したるベンツオール押出法を頗る容易に甘茶中に含有せる甘味成分を始ど定量的に抽出することを得るものにして約1.2%以上の收得量あり。

斯くして得たる結晶は原料により一定せざれども多くはFp. 117-124°にして何れの場合にも強き旋光能を有す亦その稀酒精（1:1）溶液にフェノール、フタレイン液を1滴加へ $N/10$ KOH 液にて滴定するに微赤色を呈して反應の終末を示すにかかはらず數時間後或は一夜放置すればFp. 129°Cの白色針狀晶を析出す尙再三同一法を行ふときは終にFp. 133°となり、此結晶は更に精製を行ふもFp. を變更することなく全く純粹なり。次ぎに各母液は酒精を去り鹽酸々性となすときは結晶を析出す此物は始め冷飽和重曹水に溶解するも酒精より再結晶するときはFp. 129-132°となり再び同液に溶解せず。而して上記の純粹なるFp. 133°の結晶を全く旋光能を失ふ。吾人は微量のアルカリの接觸に依る化學的變化はPolymerisation, Kondensation 及ラセミ化を想像し得るも此結晶の元素分析、メトオキシル基分子量測定の結果は同じく $C_{16}H_{14}O_5$ なる分子式に一致する點よりラセ

ミ化と考ふるの外なかるべし。依て朝比奈博士の提案により強き旋光能を有する物質を α -Phyllodulcin となし Fp. 133° の結晶を dL -Phyllodulcin と改稱し従来の dL -Isophyllodulcin 及 dL -Isophyllodulcin なる名稱を廢止す。尙此 dL -Phyllodulcin は前報告の dL -Isophyllodulcin に外ならざることはその元素分析メトオキシル基、分子量測定及諸種の誘導體の全く一致することより確認することを得べし唯その Fp. の稍高きは全く純粹なるに依るべし。

第 二 節

フクロヅルチンのメトオキシル基の位置決定

Phyllodulcin には一個のメトオキシル基を有し然もプロトカテヒュ酸核のオルト位置にある二個の水酸基中の一個がメチール化されたるものなることは朝比奈博士及著者の既に報告せし所なるも其位置に關しては研究を保留せしが其後間庭博士は本誌(第 507 號)に於てフクロヅルチンのヂエチール誘導體を製し酒精製苛性加里液を以てラクトン環を開裂せしめ過量の硫酸マグネシウムを加へて中和しつつカメレオン溶液を以て酸化を行ひイソワニリン酸のエチールエーテルを得別に人工的に集成せしイソワニリン酸エチールエーテルと混合熔融し融點の降下せざることに依りて Phyllodulcin のメトオキシル基は不齋炭素に對してバラの位置にあることを主張されたり。著者は間庭博士と全く別個の方法に依りてメトオキシル基の位置を決定したり。即ち Phyllodulcin のアセチール誘導體を製し Tieman 及長井長義博士が嘗てアセチールオイゲノールをアルカリ性に於てカメレオン液を以て酸化し Acetylvanillinsäure を得られたる方法に依り (B. **10**, 202) アセチールフクロヅルチンを氷醋に溶解しカメレオン液を加へて酸化を行へり。此方法に依りても確に Fp. 250° の酸 (Isovanillinsäure の Fp. に一致す) を生成するを以てメトオキシル基の位置を決定し得るが如きも收得量非常に悪く多量の原料を使用するに非らざれば不可能なるを以て著者は之を改良して Acetylphyllodulcin を氷醋に溶解しカメレオン液を加ふると同時に氷醋を滴下して終始酸性に於て酸化を行ひ且つアセチール基の脱離に依りて遊離したる OH 基より酸化の進行を來し折角の生成物を破壊する恐れあるを以て數回に分ちて生成酸を捕捉することに依りて全く好結果を得たり。

斯くして得たる酸(炭酸曹達液に冷時に發泡しつつ溶解す)はアセチールイソワニリン酸なるが如きも Fp. 一定し難きを以て之を酒精製苛性加里液にて鹼化するときは Fp. 250° の酸を得。尙此酸の分析メトオキシル基及分子量の測定は $(CH_3O)(OH)C_6H_3COOH$ に相當す又メトオキシル基を測定したる残渣は一夜放置するときは白色の結晶を析出す本結晶は酸の特性を有し 196° にて發泡しつつ熔融しプロトカテヒュ酸の反應あり即ちその水溶液は過クロール鐵液に依りて綠色を呈し炭酸曹達液にて中和するときは葡萄酒紅色となる。以上の結果を綜合するとき

は本酸はプロトカテヒュ酸と決定して可なるべし、従つて Acetylphyllodulcin の酸化に依つて得たる酸はプロトカテヒュ酸の二個の OH 基の内一つがメチル化されたるものなることを知る尙他の一個の OH 基を有することは此酸を醋化することに依りて得たる結晶は Fp. 207° にして分析の結果 $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}$ なることより知るを得べし故に本酸は Vanillinsäure 或は Isovanillinsäure ならざるべからず。即ち

斯の如くなるを以て本酸は Isovanillinsäure なることは Fp. の一致と其アセチル誘導體の Fp. が Acetylvanillinsäure に一致することに依りて確定することを得。即ち Phyllodulcin のメトオキシ基は 其不齊炭素に對して バラの位置にあることを決定することを得たり。

第 三 節

フェロズルチンのラクトン環の證明

次にフェロズルチンがラクトンなる事を朝比奈博士及著者の 信ずる 所なるも未だ適確なる證明あらず況んやラクトンが脂肪族又は放香族なるかに就ては全く不明なりと言ふ外なし著者は之等の點を明瞭にせんがため $(d+l)$ Phyllodulcin に發生機のアゾメタンを働かして Dimethylätherphyllodulcin Fp. 125° を作り無水醋酸と煮沸して他に OH 基のなきことを確め而して酒精製加里液を以てラクトン環を開裂せしめ之にデメチル硫酸を加へてメチル化せしに Fp. $100-101^{\circ}$ の Trimethylätherphyllodulcinsäuremethylester を得たり されば此メチル化に依りて更に 2 個のメチル基の入りたるを知る即ち此 2 個の OH 基がラクトン環を形成し居るものならざる可らず次に此 2 個の水酸基中 1 個は Carboxyl 基に屬するものなることは Dimethylätherphyllodulcin のアルカリ溶液より鹽酸類によりて析出し

たる結晶を冷飽和重曹液に發泡しつつ溶解することより知ることを得るも他の1個はアルコール基なるか否やは未だ判然せざるを以て此物を決定する必要あり。

著者は茲に於てか嘗て Bredt 及 May (C. 1910. I. 742) 氏が Oxyapocamphansäure よりカメレオン溶液を以て酸化して Ketopinsäure を製したる方法に依り Dimethylätherphyllodulcin を酒精製苛性加里液に依りてラクトン環を開裂せしめ酒精を完全に除去し炭酸瓦斯を通じつつ 0.5% のカメレオン液を加へて酸化するときは Fp. 144-145° の Dimethylätherdehydrophyllodulcinsäure を得たり亦 Bamberger 氏 (B. 19. 1430) 方法に従ひてオキシム Zp. 152-154° を製することに依りて Carbonyl 基の存在を證し且つ新製の ニトロプルシツドナトリウム液に依りて赤色を呈するも漸時に褪消す亦ネスレル氏試薬及アンモニアアルカリ性硝酸銀液を還元せざるにより Ketonsäure なることは明瞭なり即ち水酸基の一つはアルコール基にして而も第二アルコールの結合を持つものにして本酸の Carbonyl 基と共にラクトン環を形成するものなることを確定せり。

第 四 節

Dimethylätherdehydrophyllodulcinsäure の Carbonyl 基の位置決定

斯くしてフクロヅルチンの構造中には1個のラクトン環を有することは確め得たるも、その何れの位置に存在するかは未定なるを以て著者は先づデメチル、エーテル、デヒドロフクロヅルチン酸の Carbohyl 基換言すればアルコール基の位置を決定するためアルカリに依るケトン分解を行へり即ち Dimethylätherdehydrophyllodulcinsäure を 10% のアミール、アルコール製加里液と共に石綿板上に加熱分解し分解物を抽出分離するときは Veratrumsäure と Fp. 150° のラクトン體とを捕捉せしも他の豫想せし 3-メトオキシ-O-トルイール酸は不幸にして之を逸せり。然し乍ら Veratrumsäure のカルボオキシル基はフクロヅルチンのラクトン環を形成する故有のものに非らずしてデメチルエーテル・デヒドロ・フクロヅルチン酸の Carbonyl 基の分解に依りて生じたるものなることは嘗て朝比奈博士がデスオキシ・フクロヅルチン酸モノメチルエーテルをカメレオン液にて酸化して 3,4-デメトオキシ・ヒドロ桂皮酸を得られたる事實に徴して明瞭なり。

故にデメチル、エーテル、デヒドロ、フクロヅルチン酸のカルボニール基は上記の 3,4-デメトオキシヒドロ桂皮酸の β 位即ちフクロヅルチンのイソワニリン酸核のメトオキシに對してバラの位置に最初に結合するものなり。従てフクロヅルチンのアルコール基の位置も決定したる理由なり。

第 五 節

Dimethylätheranhydrophyllodulcinsäure の構造決定及

フキロヅルチンが芳香族のラクトンたる證明

フキロヅルチンの構造中に有する 1 個のラクトン環を形成する 一方の アルコ
 ル基の位置は前節に於て既に決定せしも 他方のカルボオキシル基は何れに存在す
 るや換言すれば此ラクトン體は脂肪族或は 芳香族の何れに屬するかは尙未定なる
 を以て著者は此點に關して 確實なる證明を得る ためにデメチールエーテルフキ
 ロヅルチンを 20% のアミールアルコール製苛性加里液を 過剰に加へてラクトン環
 を開裂せしめ石棉板上に加熱することによりて不飽和のデメチールエーテル, アン
 ヒドロフキロヅルチン酸 Fp. 168° を製せり尙本酸の二重結合を有することはプロ
 ームの醋酸溶液及稀薄カメレオン溶液を直ちに脱色する ことに依りて證し得べし
 且つ Wijs 氏の方法を用ゐてヨード數を測定し夫れより二重結合の數を計算する
 ときは正に 1 個を證明し滴定法に依るその分子量測定, メトオキシル基の定量,
 炭水素の分析は次ぎの分子式を與へ得べし.

亦メトオキシル測定に依り生じたる油狀殘渣は水洗して酒精に溶解し過クロール
 鐵液を加ふれば綠色を呈し稀薄炭酸ソーダ液を加ふる ときは葡萄酒紅色となる點
 より考ふれば元のフキロヅルチンと同じイソワニリン酸核を有する ことを知る次
 ぎに此酸に發生機のアゾメタンを作用せしむるときは Dimethylätheranhydrophy-
 llodulcinsäuremethylester Fp. 142° を形成す尙ほエステルクロロフォルム溶液にオ
 ズン化酸素を導入するときはオゾニッドを生ず, 之を加水分解するときは二種の酸
 を生じその分離に多大の困難を感じしも兎に角 Fp. 179° の酸と完全に脱水した
 るものは Fp. 141° なる酸とを得たり前者は Veratrumsäure の Fp. に一致し人工
 集成品との混合熔融も Fp. の降下を認めざるを以て Veratrumsäure と斷定して可
 なるべし.

次ぎに Fp. 141° の酸の少量を取り, レゾルチンと共に加熱しアルカリに溶解す
 れば美麗なる綠色の螢光を發しフタル酸の誘導體なるを示し, 且つ本酸の分子量
 及メトオキシル基の測定, 炭水素の分析は共に $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3\text{O})\text{COOH}.\text{COO}$
 $\text{CH}_3)$ に適し朝比奈博士のデメチールビドランゲア酸メチールエステルのオゾン酸
 化に依りて得られたる 3-メトオキシフタル酸モノメチールエステルに一致し亦

その人工集成品との混合熔融も Fp. の降下を認めざるを以て本酸を 3-メトオキシフタアル酸モノメチルエステルなることを知る 亦本エステルに發生機のアゾメタンを作用さすときはデメチルエステルを生じ熱湯及酒精より再結晶すれば共に Fp. 76° にして成書記載のものよりも 5° 高く全然朝比奈博士の訂正されたる 3-メトオキシフタアル酸デメチルエステルの Fp. に一致す以上諸種の事實より Dimethylätheranhydrophyllodulcinsäure の構造は (A) 式なるべし尙以上の事實を此式を以て説明すれば次の如し。

亦 Dimethylätheranhydrophyllodulcin より Dimethylätheranhydrophyllodulcinsäure を生ずる事實はデメチルエーテル、フェロズルチンのラクトン環がアルカリに依りて開裂して生ずるオキシ酸即ちデメチル、エーテル、フェロズルチン酸をアルカリと共に熱することに依りて脱水して不飽和酸を生じたるものにして Carboxyl 基はラクトン環を形成するものなることは論を待たず、故に 此酸根を保護するためエステル化せし Dimethylätheranhydrophyllodulcinsäuremethylester をオゾン酸化して生ずる 3-メトオキシフタアル酸モノメチルエステルのエステルを形成する Carboxyl 基は原質物たるフェロズルチンのラクトン環を形成するものなるを以て放香族のラクトンたることは確定し得たるなり、従てフェロズルチンのイソワニン酸核とクレソチン酸核との連結はデメチルエーテル、アンヒドロフェロズルチン酸の構造決定と同時に確定したる理由なり即ち Carboxyl 基に對してオルトの位置にある炭素に依りて連結することを知る。

第 六 節

デスオキシフェロズルチン酸の構造

前報に於て朝比奈博士及著者はフェロズルチンの酒精溶液を酸性或はアルカリ

性に於てナトリウムアマルガムを以て還元して $C_{16}H_{16}O_5$ なる分子式に相當する一種の酸を得てデスオキシフクロヅルチン酸と命名せり。然し乍ら本酸の構造に就ては未だ確實に決定し居らざるを以て著者は之を證明せんがためデスオキシフクロヅルチン酸に發生機のアゾメタンを働かしてデメチルエーテルデスオキシフクロヅルチン酸メチルエステル Fp. 83° を得たり、此エステルのメトオキシ基の測定及分析は $C_{14}H_{10}(CH_3O_3)COOCH_3$ に一致す。亦本エステルを5%の酒精製加里液を以て鹼化するときは Fp. 123° の酸を生ずそのメトオキシ基及分子量の測定はデメチルエーテルデスオキシフクロヅルチン酸 $C_{14}H_{10}(OCH_3)_3COOH$ に相當す。亦前述のデメチルエーテルアンヒドロフクロヅルチン酸の酒精溶液をナトリウムアマルガムを以て還元するときは Fp. 123° の酸となりデメチルエーテル、デスオキシフクロヅルチン酸の Fp. に一致し、此兩者の混合熔融も Fp. の降下を認めざるを以て全く同一物なり。

然るにデメチルエーテル、アンヒドロ、フクロヅルチン酸は次の構造式を有することは既に決定せしを以てデメチルエーテルデスオキシフクロヅルチン酸は(A)式ならざる可らず。従てデスオキシフクロヅルチン酸は(B)式なること確實なり。

第七節

dZ-Phyllodulcin の構造決定

著者は既にデスオキシフクロヅルチン酸の構造を決定せしを以て最後に甘茶の甘味成分 *dZ*-Phyllodulcin の構造に就て考ふるに、唯デスオキシフクロヅルチン酸に何れの炭素にアルコール基が置換してその Carboxyl 基と共にラク톤を形成するやを知れば萬事解決し得る理由なり而してフクロヅルチンのアルコール基の位置に關しては既に前述の第四節に決定し置きしが如くイソワニリン酸核のメ

トオキシル基に對してバラの位置即ち デスオキシフェノゾルチン酸の カルボオキシル基に對して δ 位の炭素に結合する水素二元子の中一元子と置換してラク톤を形成すべきなり故に *dL*-Phyllodulcin の構造は次ぎの如くなべし。

之れ即ち朝比奈博士が甘茶の甘味成分に對して呈出されたる次ぎの二式の内第一式に外ならず。

尙此式を使用して前諸節の事實を説明すれば次ぎの如し。

實驗の部

甘味成分の化學的構造研究の部

甘味成分の抽出及其の精製

市販の甘茶乾葉(*Hydrangea Thumbergia*)10 斤をとりて粉末となし工業用ベンツール(所謂 100%) 40 封度を加へ一夜间放置して充分に浸透せしめ水浴上に温

浸すること 3 日間にして濾過し残滓を壓搾して終に残滓の甘味を有せざるに至りて止む尙浸液を全部合し重溫煎上にベンツォールを餾取するときは暗緑色の粘稠物を残留し冷却するに従つて巨大なる結晶を生じて塊状となる故に之をソクシレット氏の脂肪浸出装置に入れてエーテルを以て浸出し始め頃の濃緑色の浸液は除去し淡き暗緑色のもとなれば常法の如く浸出を續行するときは遂に淡緑色の顆粒狀結晶を析出す。或は單に前記の暗緑色の結晶塊を冷エーテルを以て洗滌して葉綠素の大部分を除去すれば帶綠白色の結晶塊を得べし。以上二法によつて得たる粗製の結晶は再びベンツォールに溶解して獸炭を以て脱色し再結晶を數回行ふときは純白なる針狀結晶を得。その Fp. は原料により異なるも常に 117° – 124° の間を上下す亦其收得量 80g 強にして原料たる甘茶乾葉に對して 1.2% 以上に相當す。尙本結晶のアセトン溶液は強く偏光線を右旋す。

甘味成分中より *dL*-Phyllo dulcin の分離及其精製

Fp. 127° – 128° の右旋性の甘味成分を稀酒精(1:1)に温めて溶解し尙完全に室溫に冷却せざる中に $N/10$ KOH 液を以てフェノールフタレインを指示薬として中和し一夜間放置するときは白色針狀結晶を析出す之を濾取し稀酒精にて洗滌後乾燥すれば Fp. 129° となる尙本法を再三繰り返すときは Fp. 133° となり更に同一方法を行ふも Fp. に變化を認めず尙母體は酒精を去り鹽酸々性となす時は結晶析出す。此物を冷飽和重曹水に冷時或は少しく温むる時は完全に發泡しつつ溶解す。亦本結晶を水洗後酒精より再結晶するときは Fp. 129° – 132° となり最早冷飽和重曹水に溶解せず。

元素分析(Fp. 133°)

物質	3.59mg	CO ₂	8.92mg	H ₂ O	1.74mg	C%	67.76	H%	4.58
C ₁₆ H ₁₄ O ₅ として理論數						„	67.13	„	4.89

メトキシシル基測定

物質	0.05g	AgJ	0.0414g	CH ₃ O%	10.92
C ₁₆ H ₁₄ O ₅ として理論數					10.83

分子量測定(Beckmann の結氷點降下法に依る)

Fp. 133° の物質少量をとりて化學的純粹なるベンツォール(Kahlbaum 製分子量測定用)に溶解しベンツォールを揮散せしめたる殘滓を乾燥せしむるときは Fp. 132.5° にして變化したる徴なし。

物質	0.1462g	Benzol	22.909g	△	0.12	MG.	265.9
„	0.1942g	„	21.8127g	„	0.16	„	278.2
C ₁₆ H ₁₄ O ₅ として理論數							

比旋光度測定

物質 0.3g をアセトンに溶解し 25cc となし管長 1dm にて檢するに $\alpha_D = \pm 0$

(d+l)Phyllodulcin と無水醋酸との作用

Fp. 133° (d+l)Phyllodulcin 1g と無水醋酸曹達 1g と無水醋酸 5cc とを加へ油浴中にて 150-160° に加熱する事 3 時間にして冷却し水中に投じ僅に温めて過剰の無水醋酸を分解するときは油状物を残留し冷却するに従ひて結晶塊となる。之を無水酒精より再結晶する時は美麗なる針狀晶となりその酒精溶液は過クロール鐵液によりて呈色せず。收得量 0.8g Fp. 148-149°

元素分析

物質 4.05mg. CO₂ 9.56mg H₂O 1.56mg C% 64.38 H% 4.39

C₂₀H₁₈O₇ (C₁₅H₉O₂(OCH₃)₂)₂ として理論數 64.63 „ 4.83

比旋光度測定

物質 0.4g をアセトンに溶解して精密に 25cc となし管長 1dm にて檢するに $\alpha_D = \pm 0$

(d+l)Phyllodulcin とベンツォイルクロリッドとの作用

Fp. 133° の物質 1g をピリジン 10cc に溶解し氷を以て強く冷却しつつ 3.8cc のベンツォイルクロリッドを滴下し 1 夜間放置しエーテル中に投じてピリジンを除去し更に稀鹽酸水にて洗滌し乾燥後クロロフォルムに溶解し無水メチールアルコールを注加する時は白色細針狀の結晶となりその酒精溶液は過クロール鐵液によりて呈色せず。Fp. 183-183.5° 收得量 0.76g.

元素分析

物質 3.90mg CO₂ 10.39mg H₂O 1.41mg C% 72.66 H% 4.05

C₃₀H₂₂O₇ (C₁₆H₁₂O₅)(COC₆H₅)₂ として理論數 „ 72.87 „ 4.45

比旋光度測定

物質 0.4g をクロロフォルムに溶解して正確に 25cc となし管長 1dm にて檢するに $\alpha_D = +0$

(d+l) Phyllodulcin と發生機のヂアツオメタンとの作用

Fp. 133° の物質 3g をメチールアルコール 60cc に温めて溶解し冷後ニトロゾメチールウレタン 15cc を加へ氷にて冷却しつつ 5% のメチールアルコール製苛性加里溶液 180cc を滴下し 1 液放置したる後減壓にてメチールアルコールを餾取し水を加へて溶解せしめ少量の不溶物をエーテルにて抽出し鹽酸々性となし再びエーテルを以て振取しクロールカルチウムを加へて乾燥しエーテルを餾取する時は微黄褐色の粘潤物を残留す。この物は冷飽和重曹水に冷時に或は少しく加温する時は發泡しつつ容易に溶解して酸の性質を表す。又この物は無水酒精にて再結晶する時は始め Fp. 114° なるも數回再結晶を行ふときは 117° となり更に再結晶するときは終に Fp. 125°C の無色透明なる針狀晶となる其の時の母液を蒸發するに殆んど一物をも止めず。尙 Fp. 125° の結晶は冷飽和重曹水を加へて加温

るすも毫も溶解せず即ち酸の性状を失ふ。その酒精溶液は過クロール鐵液によりて呈色す。收得量 2.9g.

元素分析

物質	4.09mg	CO ₂	10.37mg	H ₂ O	1.95mg	C%	69.15	H%	5.31
	C ₁₈ H ₁₈ O ₅ (C ₁₅ H ₉ O ₂ (CH ₃ O) ₃)として理論數					"	68.79	"	5.73

メトキシ基測定

物質	0.10g	AgJ	0.221g	CH ₃ O%	29.17
	C ₁₈ H ₁₈ O ₅ (C ₁₅ H ₉ O ₂ (CH ₃ O) ₃)として理論數			"	29.61

(α + β) Dimethylätherphyllodulcin の滴定

Fp. 125° の物質 0.05g を稀酒精(無水酒精と蒸餾水との同容量を加へたるもの) 10cc に溶解し $\frac{N}{10}$ KOH 液を以てフェノールフタレイン液の一滴を加へて標示薬とするに滴定すること能はす。

(α + β) Dimethylätherphyllodulcin と無水醋酸との作用

Fp. 117° の Dimethylätherphyllodulcin 0.1g と無水醋酸曹達 0.1g と無水醋酸 1.5cc とを混じて油浴中に 140-150° に加熱すること 2 時間にして水中に投じ析出したる結晶を集め乾燥後メチル酒精より再結晶を行ふときは Fp. 125° にして原物質の精製品 Fp. 125° のものと混合熔融を行ふも同じく Fp. 125° にして醋化されたる微なし。

α -Diacetylphyllodulcin の酸化

Fp. 125° の不純なる α -Phyllodulcin を無水醋酸曹達と無水醋酸とを加へて常法の如く處理して製したる Fp. 143° の醋化物 15g を秤取し氷醋酸 20g に溶解し一方より氷醋酸を他方より過マンガン酸加里の水溶液(1:20)を滴下しつつ重湯煎上に 70-80° に加熱しつつ酸化を行ひ過マンガン酸加里の量 10g に至れば一時酸化を中止し析出したる褐石を濾別し濾液を冷後結晶炭酸曹達の粉末を以て中和し尙少しく多量に加へて弱アルカリ性となし水を加へて加温し不溶の結晶を濾別す(此の結晶を再び酸化に使用す)濾液は鹽酸々性となす時は小葉狀の結晶を析出す。上記の不溶の結晶物は更に氷醋に溶解し上法に依りカメレオン液(1:20)を加へて酸化す。以上の行程を 5 回繰返す時は過マンガン酸加里の總量 50g を要し全く酸化を完了す。酸化生成物なる小葉狀結晶は濾別し濾液をエーテルにて振取りエーテル蒸發殘渣を合して酒精より再結晶する時は白色の結晶となるも Fp. は一定せざるを以て更に酒精製加里液を以て鹼化し酒精より再結晶を行ふ時は美麗なる光輝ある針狀晶となる。

Fp. 250° その收得量 1.5g 尙母液は酒精を去る時は少量の粘稠物を殘留し著しく過クロール鐵液によりて紫色を呈す。

元素分析

物質	9.39mg	CO ₂	19.72mg	H ₂ O	4.23mg	C%	57.27	H%	5.03
----	--------	-----------------	---------	------------------	--------	----	-------	----	------

$C_6H_5(OH)(CH_3O)COOH$ として理論数	18.45
--------------------------------	-------

M=168.06

Fp 125° の Dimethylätherphyllodulcin 1.5g を日本薬局方の酒精 50cc に苛性加里 1.5g を溶解したるもの溶解し重湯煎上に 30 分時間加熱し一部をとりて酒精を蒸發し水を加ふるに透明に溶解するに至れば中止し冷後攪拌しつつデメチル硫酸 15g を滴下し終了後尙 30 分時間攪拌を繼續し之に 30% の苛性加里液 27g を滴下し更に 5g のデメチル硫酸を滴下し次で 30 分時間 50-60° に温めつつ攪拌し一夜放置し少量の苛性アルカリを加へて強アルカリ性となし酒精分を減壓にて餾取し水を加へて析出したる沈澱をエーテルにて振取しクロールカルチウムにて乾燥後エーテルを餾取すれば微黃褐色の粘稠物を殘留す。之を除濕器に放置し充分に乾燥後無水酒精にて處理する時は白色細針狀の結晶となる。之を無水酒より再結晶すれば Fp. 100-101° 收得量 0.4g.

尙上記のアルカリ性溶液は鹽酸々性となす時は原物質を回収することを得。又本品の酒精溶液に稀薄カメレオン液を加ふるも直ちに脱色せず。

元素分析

物質	3.04mg	CO ₂	7.41mg	H ₂ O	1.82mg	C%	67.14	H%	6.76
C ₂₀ H ₂₄ O ₆ (C ₁₅ H ₉ O(OCH ₃) ₅) として理論數						„	„	6.66	

メトキシ基測定

物質	0.05g	AgJ	0.162g	CH ₃ O%	42.15
C ₂₀ H ₂₄ O ₆ (C ₁₅ H ₉ O(OCH ₃) ₅) として理論數				„	43.05

Trimethylätherphyllodulcinsäuremethylester に對する無水醋酸の作用

Fp. 100–101° の Trimethylätherphyllodulcinsäuremethylester 0.15g をとりて無水醋酸曹達 0.5g と無水醋酸 5cc との混合物を直立管を附して油浴中に 150–160° に熱すること 3 時間にして冷後水中に投じて作用せざる 無水醋酸を分解し析出したる油狀物が結晶塊となる を待ちて濾取し 無水酒精より 再結晶すれば Fp. 100–101° にして原物質と變化なく尙その混合熔融を行ふも Fp. の降下を認めず。

Dimethylätherphyllodulcinsäure のアルコール基の酸化

(Dimethyläther-dehydrophyllodulcinsäure の生成)

Fp. 123–125° の Dimethylätherphyllodulcin 2g を酒精 20cc に溶解し之に苛性加里 2g を少量の水に溶解したるものを加へ重湯煎上に冷却器を附して大約 2 時間加熱し其の一部をとりて酒精を蒸發し其殘渣に 水を加ふるに透明に溶解するに至れば全部を蒸發皿に移し重湯煎上に酒精臭のなくなる迄蒸發濃縮し之に冷水 20cc を加へて溶解濾過し内容 500cc の三口コルベンに移し炭酸瓦斯を通じつ一方より 0.5% のカメレオン溶液 200cc を數回に分ちて加ふ。但し初めに加へたるカメレオン液が完全に脱色するに至りて次回を加へ。斯くして全部を加へ終れば充分に炭酸瓦斯を通じて酸化を完成せしめ一夜間放置し析出したる二酸化マンガンを濾別し濾液は重湯煎上に可及的低溫度に濃縮し濾過し冷後注意して稀硫酸 (1:9) を加へ析出したる粘着物を濾別し水洗し濾液は更に エーテルを以て振取しエーテルの蒸發殘渣を前者と合して 重炭酸曹達の冷飽和溶液を加ふれば盛に發泡しつつ溶解す。尙一夜間放置すれば 不變の原料は沈定する を以て濾過す。之を數回繰返して精製す。然る時は粗製酸の收得量 1.5g 尙粗製品を無水酒精より再結晶を行ふ時は不變の Dimethylätherphyllodulcin は再び結晶し來るを以て之を除去し母液をとりて蒸發し充分に乾燥し(蒸氣乾燥器上)冷重曹飽和液に溶解し稀硫酸にて酸性となし析出したる沈澱をエーテルに溶解し不溶物(樹脂狀物)を除き水洗後無水芒硝を加へて脱水し濾過して エーテルを除湿器内に自然蒸發を行ふときは美麗なる放射線狀に集合する針狀結晶を得。之を更にエーテルより再結晶を行ふ時は白色美麗なる 針狀結晶となる Fp. 144–145° 本品の純粹なるものは

エーテルに難溶なり。又本品の少量を苛性加里液に溶解し新製のニトロプルシッドナトリウム液を加ふれば美麗なる赤色となり時を経て褪色す。即ち脂肪族の炭素に結合したるカルボニール基の存在を示す。本品にネスレル氏試薬を加ふるに變化なくアムモニアアルカリ性硝酸銀液を加へ重湯煎中に温むるも認むべき變化なきを以てアルデヒドに非ざるを示す。依つて本ケトン酸を Dimethylätherdehydrophyllodulcinsäure と命名す。

原素分析

物質 2.94mg CO₂ 7.08mg H₂O 1.40mg C% 65.58 H% 5.67
 $C_{18}H_{18}O_6(C_{13}H_8(OC_2H_5)COOH)$ として理論數 „ 65.45 „ 5.45

メトキシル基測定

物質 0.03g AgJ 0.062g CH₃O% 27.28
 $C_{18}H_{18}O_6(C_{13}H_8(OC_2H_5)_3CO_2COOH)$ として理論數 „ 28.18

分子量測定

物質 0.05g を稀酒精（無水酒精と蒸餾水と同容量を合せたるもの）10cc に溶解しフェノールフタレイン液一滴を加へ $N/10$ KCH 液を以て滴定するに 1.47cc を要す。

$$\frac{5.61}{1000} \times 1.47 = 0.008247g$$

$$0.008247 : 0.05 = 56.1 : M$$

$$M = 340.1$$

$$C_{18}H_{18}O_6 \text{ として理論數}$$

$$„ = 330$$

Dimethylätherdehydrophyllodulcinsäure のオキシム

精製したる微黄色の Dimethylätherdehydrophyllodulcinsäure 0.2g を 10% の苛性加里液 2cc に溶解し之に 鹽酸ヒドロキシルアミン 0.15g を加ふるに漸次に白濁を生ずるを以て更に加里液を加へて完全に溶解せしめ暗所に一晝夜間放置すれば白色針狀品を沈降するも更に重湯煎上に漸次加温すれば冷後多量の針狀品を析出す。之を尚放置すること二晝夜の後結晶の増加せざるに至り之を濾別し蒸餾水の少量に少しく加温して溶解し冷後注意して鹽酸を滴下し鹽酸々性とする時は始め白色粘稠の沈澱を生ずるも暫時にして固結し結晶塊となる。之を濾別水洗し少量の無水酒或より再結晶する時は白色の細針狀品を生ず。

Zp. 152–154°

原素分析

物質 0.01218g N₂ 0.5488cc(757mm, 26.5°) N% 5.11
 $C_{18}H_{18}O_5NOH$ として理論數 „ 4.07
 $C_{18}H_{17}O_5N(\text{Oximanhydrid})$ として理論數 „ 4.28

Dimethylätherdehydrophyllodulcinsäure のアルコホル製苛性加里液による分解

精製したる微黄色の Dimethylätherdehydrophyllodulcinsäure の結晶 1.5g を 10

%のアミールアルコール製苛性加里液 35g に溶解し還流冷却器を附して石棉板上に加熱すること 2 時間にしてその一部を取りて水にて振盪しその水溶液が新製ニトロプルシッドナリウム液に依りて着色せざるに至りて止め冷後蒸餾水を加へて振盪する時は水溶性の物質は移入するを以て放置して二液層に完全に分離するを待ちて水液層を分取し鹽酸々性とする時は白色細針狀の結晶を析出す。之を濾別し濾液を更にエーテルにて振取し前の結晶とこの蒸發殘渣を合して更に重碳酸曹達液(冷飽和)を加へて少しく加温し酸性の物質(A)を轉溶せしむる時は少量の不溶結晶を残留す(B)

上記の冷飽和重曹液に溶解したるものは更に鹽酸々性となし放置する時は白色細針狀の結晶を生ず。之を濾別し冷水にて洗滌し乾燥せしものは Fp. 173° にしてその收得量 0.15g なり。亦母液はエーテルにて振取せしも損失に依り全部流出せしを以て追究するを得ず。

Fp. 173° の結晶は無水酒精より再結晶する時は無色細針狀となる Fp. 179° にして Veratrumsäure の Fp. に一致し Göltz より購入したる Veratrumsäure (Fp. 179°) と混合熔融を行ふに Fp. 177-180° にして降下を認めず。

元素分析

物質	2.86mg	CO ₂	6.29mg	OH ₂	1.47mg	C%	59.98	H%	5.75
(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ COOH とし理論數						„	59.34	„	5.40

メトキシル基測定

物質	3.508mg	AgJ	8.995mg	CH ₃ O%	33.84
(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ COOH とし理論數				„	34.08

分子量測定

Fp. 179° の酸 0.05g を稀酒精 (1:1) 10cc に加温して溶解せしめ N/KOH 液を以てフェノールフタレイン液の一滴を標示薬として滴定するに 2.75cc を要す (Factor=1).

$$\frac{0.561}{1000} \times 2.75 : 0.05 = 56.1 : M \quad M = 181.8$$

$$(CH_3O)_2C_6H_3COOH \text{ とし理論數} \quad M = 182.08$$

(B) 酸性の物質を冷飽和重曹水にて處理したる殘渣は無水酒精より再結晶を行ふときは鱗片狀の光輝ある結晶となる Fp. 150° にして冷飽和重曹水を加へ少しく加温するも溶解せず即ち「ラクトン」の性狀を有するが如きも物質少量にして追究する能はず。

Dimethylätherphyllodulcin とアミールアルコール製苛性加里液 (20%)

との作用 (Dimethylätheranhydrophyllodulcinsäure の生成)

Fp. 123-125° の Dimethylätherphyllodulcin 1g をとりて 20% のアミールアルコール製苛性加里液 20g に重湯煎上に温めて溶解せしめ更に石棉板上にて 1 時間

煮沸し冷後水を加へて振盪して水溶性物質を轉溶せしめ之を分取し尙少量に遊離するアミールアルコールをエーテルにて振取して除去し次に水溶液中に溶存するエーテルを重湯煎上に温めて充分放出し残液に鹽酸を加へて鹽酸々性とし一夜間放置する時は油狀物を析出す之を今一度冷飽和重曹液を加へ少しく加温して溶解せしめ冷後濾過し濾液に鹽酸を加へて酸性となし析出物を取りて無水酒精より再三再結晶する時は無色針狀の光輝ある美麗なる結晶となる。その $Fp. 168^{\circ}$ にして收得量 0.5g 強なり。

本物質は冷時に於て發泡しつつ冷飽和重曹水に溶解し又其酒精溶液は微弱なるアリカリ性に於て稀薄なるカメレオン水溶液を直ちに脱色す。尙本物質を氷醋酸に溶解しブロームの氷醋酸溶液を添加する時は直ちに脱色して二重結合の存在を明示す。

元素分析

物質 2.525mg CO_2 6.36mg H_2O 1.26mg $C\%$ 68.70 $H\%$ 5.58

$C_{18}H_{18}O_5$ として理論數 „ 68.78 „ 5.73

メトキシ基測定

物質 0.05g AgJ 0.1102g $CH_3O\%$ 9.57

0.02g AgJ 0.0448g „ 29.57

$C_{18}H_{18}O_5(C_{15}H_6(CH_3O)_3O_2)$ として理論數 „ 29.61

右操作後分解瓶中に析出したる暗褐色の油狀物を取り水洗し少量の酒精に溶解し過クロール鐵液を加ふるに帶綠色を呈し更に曹達液を注意して加ふるときは葡萄酒紅色を呈す。

二重結合測定(Wijs 法)

物質 0.1g をクロロフォルム 5cc に溶解しクロールヨード溶液 5cc を加へ著しく褐色を呈せしにより 12 時間放置し 10% ヨードカリ液 4cc と蒸餾水 20 cc を加へ次亞硫酸曹達液(該液の 1cc はヨードの 0.01235g に相當す)を以て澱粉糊液を標示藥として滴定するに 3.26cc を要し又クロールヨード液の盲驗をなすに次亞硫酸曹達液の 9.13cc を消費す。故に

$$\text{ヨード數} = \frac{0.01235 \times (9.13 - 3.26) \times 100}{0.1} = 72.5$$

$$\text{理論ヨード數} = \frac{J_2 \times 100}{C_{18}H_{18}O_5} = 78.1$$

$$\text{二重結合の數} = \frac{72.5}{78.1} = 0.925$$

分子量の測定

物質 0.05g を無水酒精と蒸餾水との同容量混液 10cc に溶解し $N/10$ KOH 液を以てフェノールフタレイン液の一滴を標示藥として滴定するに 1.6cc を消費せり($N/10$ Faktor $\frac{96}{100}$)

$$\frac{5.61}{1000} \times 1.6 \times 0.96 = 0.0086196$$

$$0.0086196 : 0.05 = 56.1 : M$$

$$M = 325$$

$C_{18}H_{18}O_5$ として理論数

$$M = 314$$

Dimethylätheranhydrophyllodulcinsäure のエステル化

Fp. 166–168° の Dimethylätheranhydrophyllodulcinsäure 1g をメチルアルコールのに溶解しニトロゾメチルウレタン 3cc を附加して冷却しながら 5% のメチルアルコール製加里液 60g を漸次に注加して發生機のジアゾメタンを作用せしめ水を加へて一晝夜間放置したる後析出したる結晶を濾取し水洗し乾燥後其の一部をとりて冷飽和重曹液を加へ少しく加温するに溶解せず。即ち酸の特性を失ふ。次に乾燥結晶の全部をとりてクロロフォルムに溶解せしめ無水酒精を注加する時は漸次に白色板狀晶を析出す。之を再三繰返すときは Fp. 142° の美麗なる無色板狀晶を生ず。その收得量 0.92g.

メトキシ基測定

物質	0.05g	AgJ	0.1434g	$CH_3O\%$	37.86
$C_{19}H_{20}O_5$ ($C_{14}H_8(OCH_3)_3CO_2CH_3$) として理論数					37.80

Dimethylätheranhydrophyllodulcinsäuremethylester の鹼化

Fp. 142° の Dimethylätheranhydrophyllodulcinsäuremethylester 0.4g を秤取して 20cc の 5% 酒精製加里液に溶解し石棉板上に加熱すると 3 時間の後酒精を蒸發し水を加へて完全に溶解せしめ濾過したる液に鹽酸を加へて酸性となし析出したる結晶を集め水洗し乾燥後無水酒精より再結晶を行ふに析出したる結晶は Fp. 168–169° にして Dimethylätheranhydrophyllodulcinsäure に一致し、又兩者の混合熔融も 168–169° にして融點の降下を認めず。收得量 0.25g.

Dimethylätheranhydrophyllodulcinsäure の Natriumamalgam に依る還元

Fp. 166–168° の Dimethylätheranhydrophyllodulcinsäure 0.25g を 90% の酒精 30cc に溶解し石棉板狀に加熱しつつ 5% のナトリウムアマルガムを少量宛加へ總量 21g に至りて止む。之を濾取して酒精を蒸發し水に溶解し再び濾過し鹽酸を以て酸性となし析出したる結晶を集め母液はエーテルを以て振盪する時は大部分之に移行するを以てエーテルを揮散せしめ殘渣と前記の結晶とを一所に集め無水酒精より再結晶する時は白色細微の結晶となりその Fp. 121.5–123° にして Dimethylätherdesoxyphyllodulcinsäure の Fp. に一致す。又兩者の混合融點も Fp. 122–123° にして降下を認めず。收得量 0.21g.

Dimethylätheranhydrophyllodulcinsäuremethylester のオゾン酸化

Fp. 142° の Dimethylätheranhydrophyllodulcinsäuremethylester 0.7g を精製クロロフォルム 25cc に溶解し電壓 8000volt 電流密度 0.05 Ampere にて造れるオゾン化酸素を通入するときは約 4 時間にして溷濁し始め器壁に白色結晶性のオゾニッ

トを附着す尙時間の経過に従ひ漸次増加するを以て充分にオゾニットを製するため 21 時間オゾン化酸素を通入し水を加へ水浴上に冷却器を附し 2 時間加温してオゾニットを分解し之を分液漏斗に入れ水層(A)とクロロフォルム層(B)とを分離しクロロフォルム層(B)はクロロフォルムを餾取するときは白色の結晶塊を得之を冷飽和重炭酸ナトリウム溶液に溶解するときは油状物を残留す。本品はメチールワニリン様の放香あり且つ銀のアムモニアアルカリ性溶液を還元す又前記のアルカリ性溶液は鹽酸々性となすときは漸次にして結晶を析出す之を濾過して水より再結晶を行ひ再び稀薄苛性加里液に溶解し鹽酸々性となし早く析出する部分を取りて水より再結晶するときは Fp. 145° の無色針狀晶となる之を充分に乾燥後少量の水より難溶性の部分と分離し更に熱湯より再結晶するときは無色針狀晶となり乾燥後は Fp. 179° にしてヴェラトルム酸の Fp. に一致し又純粹なる獨逸製 Veratrumsäure と混合熔融するときは 178° にして異物質に依る降下を認むる能はず。

水溶液の部分(A)はエーテルを以て充分に振取しエーテルを餾取し水より再結晶するときは無色稜柱狀の結晶を生ず之を減壓にて 60° に充分乾燥すれば Fp. $140-141^{\circ}$ にして 3 メトオキシフタル酸モノメチールエステルの Fp. に一致し又朝比奈教授贈與の人工集成品の 3 メトオキシフタル酸モノメチールエステルと混合熔融を行ふに 137° にて一部熔融し始め 141° にて全溶す又本酸の少量を試験管に取りレゾルチンを加へ加熱熔融し冷後 10% のナトロン鹵液に溶解し少しく温むるときは美麗なる綠色の螢色彩を放ちフタル酸の誘導體たることを表示す。

元素分析

物質 3.94mg	CO ₂ 8.18mg	H ₂ O 1.59mg	C% 56.62	H% 4.52
C ₁₀ H ₁₀ O ₅ として理論數			„ 57.14	„ 4.76

メトオキシ基測定

物質 3.131mg	AgJ 6.388mg	CH ₃ O% 26.96
C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₃ COOH·COOCH ₃ として理論數		„ 29.52

分子量測定

Fp. $140-141^{\circ}$ の物質 6.87mg を水に溶解しフェノールフタレイン溶液の一滴を加へ $N/20$ KOH 液 (Faktor 0.963) にて滴定するに 0.755cc を要す。

$$\frac{5.61 \times 0.715 \times 0.963}{2000} : 0.00687 = 56.1 : M$$

$$M = 199.55$$

C₁₀H₁₀O₅ として理論數

$$M = 210$$

3-メトオキシフタル酸モノメチルエステル

と發生機のデアツオメタンの作用

粗製の 3-メトオキシフタル酸モノメチルエステル 0.16g を取り適量のメチールアルコールに溶解しニトロゾメチールウレタン 1cc を加へ 5% のメチール酒精製苛性加里液 3-4 滴を加へ反應せしめ、水を加へ直ちに減壓にてメチールアルコールを餾取するときは油状の物質を浮遊するを以てエーテルにて振取しエーテルを揮散せしめ残渣を熱湯より再結晶するときは美麗なる無色針狀晶を析出す尙その氣中乾燥したるものは Fp. 76° 又無水酒精より再結晶するときは同じく Fp. 76° なり。

Desoxyphyllodulcinsäure と發生機のデアツオメタンとの作用

Fp. 158° のデスオキシフタロズルチン酸の 2g をメチール酒精 20cc に溶解しニトロゾメチールウレタン 12cc を加へよく混和し冷却しながら注意して 5% のメチール酒精製加里液 120cc を滴下し一夜放置後メチール酒精を餾取し水を加へて析出する油狀物をエーテルにて抽出しクロールカルチウムにてよく乾燥後エーテルを餾取する時は微黄色の粘潤物を残留す。之を無水酒精より再結晶する時は光輝ある美麗なる小葉狀結晶を析出す Fp. 83°。收得量 1.7g。尙其の酒精溶液は過クロール鐵液によりて呈色せず。

元素分析

物質 3.54mg	CO ₂ 8.95mg	H ₂ O 2.05mg	C % 68.95	H % 6.48
C ₁₉ H ₂₂ O ₅ (C ₁₄ H ₁₀ (OCH ₃) ₃ CO ₂ CH ₃) として理論數			„ 69.09	„ 6.66

メトオキシ基測定

物質 0.05g	AgJ 0.144g	CH ₃ O % 36.96
C ₁₉ H ₂₂ O ₅ (C ₁₄ H ₁₀ (OCH ₃) ₃ CO ₂ CH ₃) として理論數		„ 37.57

Dimethylaetherdesoxyphyllodulcinsäuremethylester の鹼化

Fp. 83° の Dimethylaetherdesoxyphyllodulcinsäuremethylester 3.3g をとりて 5% 酒精製加里液 100 cc に溶解し石棉板上に加熱すること 13 時間の後其の一部をとりて酒精を蒸發し水を加ふるに透明に溶解するに至りて加熱を止め酒精分を餾取し水を加へ濾過して不溶物を除去し鹽酸酸性となし析出する結晶を分離し溶液をエーテルにて抽出し鹽化カルチウムにて乾燥後エーテルを餾取し残渣と結晶とを合して無水酒精より再結晶する時は純白色細針狀結晶となる。Fp. 123°。その收得量 2.7g。又本酸をニトロゾメチールウレタンとメチール酒精製加里とを以てエステル化する時は再び Fp. 83° の元の小葉狀結晶となる。

メトオキシ基測定

物質 0.1g	AgJ 0.219g	CH ₃ O % 28.91
C ₁₈ H ₂₀ O ₅ (C ₁₄ H ₁₀ (CH ₃ O) ₃ CO ₂ H) として理論數		„ 29.42