頁	行	誤	正
"	30	(A)鹽基 B 鹽基	B 鹽基 A 鹽基
"	31	B 鹽基	A 鹽基
"	"	融點 116° に之を B 鹽基	融點 116° にして之を A 鹽基
"	34	B 鹽基 Stemonin	A 鹽基 Stemonidin
461	22	次に酸化物	次に鹼化物
"	25	アルコールを溶し	アルコールに溶し
"	25	0.002866	0.02866
"	26	0.002866	0.02866

山茶サポニンに就て(第三報)

ツバキサポゲニンに就て

青山新次郎

S. Aoyama: Über das Saponin der *Camellia japonica*. L

第一報及第二報〔本誌 **560**, 958 [1928]; **578**, 378 (1930)] に於て余は山茶の實中にツバキサポニン $C_{57}H_{90}O_{28} \cdot 2H_2O$ の存在を證明しこのものはツバキサポゲニン $C_{29}H_{44}O_5$ とアラビノーズ及グルコーゼとより成り而サポゲニンはデオキシオキソラクトン Dioxyoxolakton なることを報告せり。

然るに昭和4年(1929年)3月獨逸國ミュンデン・ハン高等林業學校教授 Dr. E. Wedekind 氏が余に注意せるところに據れば氏が石竹科植物 *Agrostemma Githago* の實中より得たるサポニン Githagin の非糖質 Githagenin は $C_{29}H_{44}O_4$ にしてオキシオキソラクトンなるが故に余のツバキサポゲニンは酸素1個の相違のみにして恐らくはツバキサポゲニンは W 氏の Githagenin 中の H 1 個を OH にて置換したるものならんとせり。

而氏は Githagenin をクロム酸にて酸化してヂクトランモノカルボン酸なる Githaginsäure $C_{29}H_{42}O_6$ を得たるが故にツバキサポゲニンはトリケトラクトンモノカルボン酸を生成すべしとし氏の處方によりてツバキサポゲニンを酸化し其成績を比較せんことを希望せり。

其後 Zeitschr. f. Physiol. Chem. **182**, 72-81 [1929] に Githagenin 及 Gitoaginsäure に就きて報告し且つツバキサポゲニン又キアラエンドサポゲニンと類似せること

を示し共に $C_{29}H_{50}$ なる飽和炭化水素の誘導體にして分子中に飽和核 5 個を有すべしとせり。

更に又氏は昨年 Githagenin を $KMnO_4$ にて酸化したるに C の 1 得少なき $C_{28}H_{44}O_5$ なる二鹽基性酸を得て Githagosäure と命名し残りの 1 個の酸素はエーテル型をなすべしとせり〔Zeitschr. Physiol. Chem. **190**, 1 (1930)〕。

當時余は多忙にして直にこの研究に著手することを得ざりしも最近相當量のサボゲニンを得たるを以てクロム酸によりて酸化して Githagenin と比較し他方にはセレンによる脱水素反應を行ひ已に余の報告したる バナックスサボゲニン〔本誌 **585**, 1163 (1930)〕及他の多くのサボゲニン類と如何なる關係を有するかを比較したり。

ツバキサボゲニンを W 氏の處方によりクロム酸を滴下するに常溫にては殆ど反應起らず $70-80^\circ$ に加熱する時初めてよく反應することを認めたり。而ここに得たる酸を W 氏の如くして精製したるも遂に結晶形とするを得ず、酸化法及精製方法を種々變更したるも其結果は同様なりき。

この酸は $C_{24}H_{36}O_7$ (Zp. 143°) に適し滴定の結果は冷時及熱時共にアルカリを消費し、又オキシム Zp. 191° を生成せり。オキシムは $C_{24}H_{37}O_7N$ に適しカルボニル基 1 個の存在を示す。即 $C_{24}H_{36}O_7$ なる酸はデオキシオキシラクトンモノカルボン酸なるべし。

已に第一報に於てツバキサボゲニンはアルカリ性 $KMnO_7$ によりて小分子量の物質に分解し不揮發性の酸として二鹽基性酸と認むべき $C_{20}H_{32}O_4$ を生成したることを報告せり。

クロム酸々化に於ても同様に分解を生起し小分子量の物質となり Githagenin とは其狀況を異にし、即兩者は多少其構造を異にすべし。

次にツバキサボゲニンをセレンと 350° に熱したるに盛にガスを發生しここに得たるエーテルエキ스는サボゲニンに對して 36% あり。このものを 12mm にて分餾したるに 100° 以下の餾分はサボゲニンに對して 3.4%, $100-150^\circ$ の餾分は 6%, $150-163^\circ$ の餾分は 7.2% あり。

100° 以下の餾分はセミカルバツォン及ピクラートを生成せず。

$100-150^\circ$ の餾分よりは Fp. 127° のピクラートを得たり。分析及混融によるにサボタリンピクラートなり。而又 $150-163^\circ$ の餾分は Fp. 130° のピクラートを生成しこれはバナックスサボゲニンより得たるテトラメチルナフタリンピクラートと同一物なることを確定せり。而ピクラートの精製に 50% アルコールを用ひてよき結果を得たり。

初め余はツバキサボゲニンがオキシラクトンなることよりしてデギタリス配糖體の非糖質と親近なるべしとし従つてヒョレステリンに近き構造を有するものと

考へ居たりしが以上の結果によりこれも亦バナックスサポゲニン及デオキシオキソラクトンなる Cyclamiretin $C_{33}H_{56}O_8$ [Dafert, Ar. **264**, 430(1926); L. Ruzicka u. A. van Veen, Zeitschr. Physiol. Chem. **184**, 69 (1929)] 及其他の多くのサポゲニンの如くサボタリン系のものなる事を知れり。従つて又サザンクエンドサポゲニン及チャエンドサポゲニン[青山, 本誌 **579**, 454 (1930); **591**, (1931)] も亦同様にサボタリン系に屬すべし。

本研究に際し厚教を得たる西崎・村山兩博士及熱心に助力せられたる荒川勇雄君に對し厚き感謝の意を表す。

實 験 の 部

ツバキサポゲニンの酸化

サポゲニン 5g を氷醋酸 30cc にとかし攪拌しつつ常溫に於て無水クロム酸 12.5g を水 10cc 氷醋酸 90cc に溶解したるものを徐々に滴下したるに少しく綠變したるも極めて少量しか吸収せず、よりに殘餘の酸化液を注意しつつ徐々に滴下したり而其儘 1 夜放置したるも液色殆ど變化せず。次にこれを 70-80° に 30 分加熱したるに綠變したり。40° に冷却後アルコールを加へ更に充分に還元し次に多量の水を加へて析出分を水洗し次にエーテルにとかし炭酸ソーダ溶液を加へ酸性及中性の 2 部分に分けたり。

炭酸ソーダと振りてエーテル溶液に移行する 中性の溶液は黄色の飴狀物質にして其儘にては固形とならず。これに水を加へ析出せる油狀の物質は素焼板上に乾かすも粉末とならず極めて長時間後角質様となりたるも精査せず。

炭酸ソーダ溶液は鹽酸を加へてエーテルと振りたるにエーテルに移行せるものも亦黄色飴狀にしてこれをアルコールにとかし水を加へ析出物を更にアセトンにとかし水を加へ析出せしむること 2 回の後アセトンにとかし自然蒸發せしめたるも結晶を析出せざるによりてこれに水を加へ析出せる油狀の物質を素焼板上にて類黄色の粉末としたり。Zp. 123-143° (100°, 減壓乾燥) にして得量 0.5g なり。

分析 100° に減壓乾燥せり。以下同じ。

物質	0.0519	CO ₂	0.1253	H ₂ O	0.0383	C	65.84%	H	8.37%
	0.0530		0.1274		0.0390		65.56%		8.23%
平均							65.70%		8.30%
計算	C ₂₄ N ₃₆ O ₇						66.01%		8.32%

分子量・滴定法 アルコホル溶液にて行ひたり。

物質	0.1535	冷時	N/10-KOH	3.66cc	熱時	2.96cc	計	6.62cc
----	--------	----	----------	--------	----	--------	---	--------

ラクトンモノカルボン酸として分子量 463.8 計算量 $C_{24}H_{36}O_7$ として 436.3

もし W 氏の Githaginsäure の如くに酸化されるものとすればトリケトモノラクトンカルボク酸が生成する筈にして $C_{29}H_{40}O_7$ に相當すべく分子量 500.3. C 69.55

%, H 8.06% を示す筈なり。

酸 $C_{24}H_{36}O_7$ のオキシム

$C_{24}H_{36}O_7$ 1g 鹽酸ヒドロキシルアミン 1g 醋酸ソーダ 1g アルコール 20cc を 1 時間水浴上に熱し後 1 日間放置したる後、アルコールを去り水を加へ次に氷冷しつつ硫酸々性とし析出物を水洗後アセトンと水とより精製せり。淡褐色の粉末にして Zp. 168-191° なり。得量 0.6g.

物質 0.0450	CO ₂ 0.1068	H ₂ O 0.0324	C 63.45%	H 7.90%
0.0509	0.1194	0.0379	63.98%	8.33%
平均			63.72%	8.12%
物質 0.1183		N 3.8cc, 14, 761.4mm.		N 3.77%
實驗		C 63.72%	H 8.12%	N 3.77%
計算		63.82%	8.27%	3.10%

無水クロム酸の量及反應時間を種々變更し、又生成したる粗製の酸を種々精製したるも結晶となし得ず且又同様の物質を得たり。

セレンによる脱水素反應

サボゲニン 25g に 27.5g のセレンを混じ金屬浴中に熱したるに 300° 邊より反應し始めたるも 340-350° にて最も盛にセレン水素を發生したり。約 35 時間にして反應休止せり。エーテルにて溫浸したるに綠色の螢石彩ある帶黃褐色の液を得たり。この狀況はバナックスサボゲニンに類似せり。エーテルに移行するエキ스는 9g (36%) にして少量の析出物あり。12mm にて分餾したるに次の餾分を得たり。

- I. 70-100° 0.86g (サボゲニンに對して 3.4)
- II. 100-150° (主として 134-147°) 1.5g („6%)
- III. 150-163° (主として 154-163°) 1.8g („7.2%)

I 餾分を再餾し餾液 0.71g に鹽酸セミカルバチッド及醋酸ソーダを作用せしめたるもセミカルバツォンの生成を認めず。又別にサボゲニン 25g より同様にして得たる I の餾分をナトリウムに再餾したるものにピクリン酸とアルコールを加へて熱するに液は黃色にして且氷冷するも析出物なし。

II 餾分はナトリウム上に再餾し 1.28g の油を得たり。これにピクリン酸 0.44g アルコール 25cc を加へて 30 分水浴上にて煮沸したるに橙赤色となり冷後針晶を析出せり。Fp. 98-118° にして得量 0.12g あり。これを更に 2 回メタノールより再結晶したるに Fp. 120-124° の橙色の針晶 0.01g を得たり。これをバナックスサボゲニンより得たるサボタリンピクラート Fp. 127° と混融したる融融點降下せず。

又別の檢體より得たる II 餾分 1.59g に同様にしてピクリン酸を作用せしめ次にアルコールを溜去し水を加へて析出せしめ更によく水洗したる後 50% アルコー

ルより2回再結晶したるに Fp. 125-127° の橙赤色の針晶 0.05g を得たり。これをサボタリンピクラーと混融するに融點降下せず。

分析

物質	0.0353	CO ₂	0.0740	H ₂ O	0.0143	C	57.17%	H	4.63%
計算	C ₁₀ H ₁₇ O ₇ N ₃						57.13%		4.29%

II の餾分はナトリウム上に再餾して 1.25g を得たり。これより得たるピクラーは 1.5g あり。Fp. 82-128° にして1回メタノールより再結晶したるに Fp. 111-131° となりバナックスサボゲニンより得たる Fp. 130° のピクラーと混融するも融點降下せず。橙赤色の針晶なり。得量 0.025g。次に又別の檢體より得たる III 餾分のピクラーを 50% アルコールにて精製したるに赤色の針晶 0.17g を得たり。Fp. 125-130° このものも亦混融によるに同一物なり。

分析

物質	0.0509	CO ₂	0.1031	H ₂ O	0.0225	C	57.92%	H	4.95%
計算	C ₂₀ H ₁₉ O ³ N ₃						53.09%		4.63%

(昭和6年4月 東京衛生試験所製薬部にて)

— 學 事 彙 報 —

I. 無機化學 有機化學

エフェドリン近似化合物體に就て E. Cherbuliez, Fr. Neumeier & H. Lozeron : Helv. **14**, 186-200(1931) 合成エフェドリンの製造は現在相當手数を要するを以て著者等はエフェドリンと近以の構造を有し而も同様の生理作用を有する化合物を得んとせり。著者等は先づ2種の化合物體を合成せり。

(I) $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OR}$ $\text{R}=\text{H}$, アルキル基

(II) $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OCH}_3)\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$

而して藥理作用の研究結果より觀ればエフェドリンの γ の位置に第一級の OH を挿入すれば其生理作用著しく降下し次に該 OH をメチル化すれば其作用若干舊に復す、又 γ 位置に第一級 OH を挿入し更に元の OH をメチル化すれば其作用逆轉す。

エフェドリンの異性體 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ は恐らくエフェドリンの作用を有せざる可し。又 $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, C_3H_7 , C_4H_9 竝に C_3H_5 なる (I) 化合物は其作用 $\text{R}=\text{CH}_3$ なる場合よりも弱し。而して全部の化合物體にはエフェドリンの場合と同様2種のラセミ體あり。又合成法としては Tiffeneau の法を採用せり。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{R}$ なる化合物體を合成し之に JOH 竝に JOCH₃ を附加せしめて $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CHJ}\cdot\text{R}$ 竝に $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OCH}_3)\cdot\text{CHJ}\cdot\text{R}$ となし其 J を $\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ にて置換して製す。