J. Shinoda, S. Sato u. D. Sato: *Über einen Bestandteil der Polygala tenuifolia.* [Ber. 65, 1219. (1932)]

J. Shinoda u. D. Sato: *Über Kristallwasser von Iridin.*

Verff. haben gefunden, dass Iridin Kristallwasser hat, welches im Toluolbad von Abderhalden nicht, sondern erst durch Erhitzen auf 150° im Vakuum enweicht und der Schmelzpunkt bei 216–217° liegt. (Genau wie das wasserfreie Produkt). Diese Tatsache haben Autoren wie *Laire, Tiemann* (Ber. 26, 2011); *W. Baker* (Soc. 1928, 1022) in ihren Mitteilungen nicht angegeben. Die obigen Verff. möchten dies als einen Fall erwähnen, wo die Trennung vom Kristallwasser sehr schwierig gelingt.

M. Asano u. T. Kanematsu: *Über die Konstitution der Protolichesterinsäure und Lichesterinsäure. (Über den Bestandteil von isländischem Moos IV. Mitteil.)* [B. 65, 1175–1178 (1932)]

H. Kondo: XXXIV. Mitteil. über die Alkaloide von *Sinomenium-* u. *Cocculus-*arten. **K. Yano:** *Über die Alkaloide von Stephania tetrandra, S. Moore (IV).* [Ann. 497, 90 (1932)]

H. Kondo: XXXV. Mitteil. über die Alkaloide von *Sinomenium-* u. *Cocculus-*arten. **M. Tomita:** *Über die Konstitutionen des Trilobins und Isotrilobins (VI).* [Ann. 497, 104 (1932)]

Masao Tomita: *Über die Konstitutionen des Trilobins und Isotrilobins (VII); Über Diphenylendioxyd-dicarbonsäure-Synthese. (Heisaburo Kondo: XXXVI. Mitteil. über die Alkaloide von Sinomenium- u. Cocculus-arten).*

In der vorigen Mitteilung [Am. 497, 104 (1932)] hat der Verfasser gezeigt,

vii) Trimethoxydiphenylæther-divinyldialdehyd.

アルコールより紡錘狀に結晶し Fp: 138-140° を示す. Tetrandrin より得たるものと混融するに降下を見ず.

原素分析. (110-130 にて乾燥)

物質: 0.1144g CO₂: 0.2874g H₂O: 0.0594g C: 68.25% H: 5.81%

(CH₃O)₃C₁₂H₃O(C₂H₃)₂(C₂H₂O₂) C: 68.45% H: 5.48%

(昭和7年6月. 乙卯研究所)

Sinomenium 及 Cocculus 屬アルカロイド

に関する研究 (第三十五報)

近 藤 平 三 郎

Trilobin 及 Isotrilobin の構造研究 (其六)

富 田 真 雄

(乙卯研究所)

(昭和7年9月5日受理)

H. Kondo: XXXV. Mitteilung über die Alkaloide von Sinomenium-und Cocculus-arten. M. Tomita: Ueber die Konstitutionen des Trilobins und Isotrilobins (VI).

前報(本誌: Vol. 50, No. 585, 1035 昭和5年)に於て余は Trilobin 及 Homotrilobin の Hofmann 分解或ひは酸化成績體の研究の結果兩者の構造に對して次の 2 式を推定せり.

然れども Trilobin 及 Homotrilobin の酸化に於て 4-Methoxy-3,4'-diphenylæther-1,1'-dicarbonsäure のみを得て

Isochondodendrin 等の酸化の場合に得らるる Diphenyläthertricarbonsäure (Faltis: B. **63**, 806, [1930])

CH₃-Isochondodendrin

の捕捉せられざりしはあたかも過マンガン酸加里の酸化に依りて Methoxy-diphenyläther-dicarbonsäure のみを得らるる Oxyacanthinmethylether (E. Späth: B. **62**, 2250; F. v. Bruchhausen: Arch. **267**, 617) 或ひは Berbaminmethylether (A. C. Santos: Dissertat. westfäl. Univ. Münster 1929, 5-36) の如く Trilobin 及 Homotrilobin も Bi-mol. にあらずやとの疑問をいだかしめたり。然るに Kryoskopisch 或ひは Ebullioskopisch の方法により分子量を測定するにその分子量 300 前後、Rast 法に依れば 300 或ひは 600 位の數値を驗出することありしも恐くは Trilobin 及 Homotrilobin も同じく防已科に屬する Paleira 根のアルカロイドたる Bebeerin, Chondodendrin 等の系統に屬するものならんとの推定の下にこの場合過マンガン酸加里の酸化によりては Tricarbonsäure の内 1 個の Carboxyl 基は炭酸 CO₂ として脱離し易く Methoxy-diphenyläther-dicarbonsäure を得たるものとの説明を與へたり。

又 Trilobin にクロール炭酸エチルエステルを作用せしめたる場合或ひはその Hofmann 分解の場合に於けるが如くその反應の説明困難なる個所も存在せしが一切を其後の研究に保留し置きたり。

然るに F. v. Bruchhausen u. P. H. Gericke (Arch. **269**, 115 [1931]) は Oxyacanthin の研究に於て Methoxyacanthin-methylmethin をオゾン酸化の結果 E. Späth u. J. Pikl (B. **62**, 2251 [1929]) の提出せる Oxyacanthin の構造式に對して有力なる裏書を與へたり。

即ち Methoxyoxyacanthin-methylmethin をオゾン酸化すれば Methoxy-diphenylæther-dialdehyd 及び Trimethoxy-diphenyl-æther-aminoaldehyd とに分離し後者は Jod-methylat となしアルカリにて處理すれば Trimethoxy-diphenylæther-vinyl-aldehyd となり更にその Vinyl 基を還元して Aethylaldehyd となしたり。

即ち次圖の如し。

偶 Bruchhausen の此の報告を入手せし時余は Trilobin の Des-N-Subst. のオゾ

ン酸化を行ひつつありて全く別個に Bruchhausen の Oxyacanthin より得たる Methoxy-diphenylæther-dialdehyd を Trilobin より捕捉しその Deta 全く報告と一致せるを認めたるを以て更に Trilobinmethylmethin 及び Homotrilobinmethylmethin をオゾン酸化の結果 Oxyacanthin と近似せる分解を起すを知り Trilobin 及び Homotrilobin も Bi-mol. の式を採用すべきことの正しきを認め、同時に Homotrilobin も Homo にはあらずして Trilobin の異性體なることを確定し更に兩者の分解を Bruchhausen より一歩進めて行ひたる結果 Trilobin 及び Homotrilobin の分子式は $C_{36}H_{36}N_2O_5$ 最も合理的にして兩者の構造もほぼ判明したるを以て今回報告する次第なり。

Trilobin (1) は後述の如く最も合理的なる分子式は $C_{36}H_{36}N_2O_5$ なるにより Trilobinmethylmethin (2) F. P. 106° , Prinsen も $C_{38}H_{40}N_2O_5$ に相當す。Trilobinmethylmethin の醋酸鹽水溶液をオゾン酸化すれば Fp. $72-5^\circ$ の Dialdehyd, (3) Fp. $230-280^\circ$ の Aldehydsäure 及び Fp. 124° の Aminoaldehyd (4) の三種に分離し得。

Fp. $72-5^\circ$ の Dialdehyd は無色柱狀或ひは針狀に結晶し分析の結果 $C_{15}H_{12}O_4$ にして OCH_3 基 1 個を有す。本物質は Aldehyd の性質を有し Fp. $229-230^\circ$ (u. Zers.) の針狀に結晶する Semiearbazon を作り $C_{17}H_{18}N_2O_4$ Disemicarbazon に一致す。本物質は Bruchhausen の Methoxyacanthinmethylmethin のオゾン酸化により得たる Methoxy-diphenylæther-dialdehyd に全く同じくこの物質をクロム酸にて酸化すれば定量的に Fp. 305° の Dicarbonsäure を得て之を Trilobin の過マンガン酸加里の酸化に依りて得らるる 4-Methoxy-3,4'-diphenylæther-1,1'-dicarbonsäure (5) と混融するにその融點降下せず。

又 Fp. $230-280^\circ$ Aldehydsäure は Kristallgemisch にして之を過マンガン酸加里にて酸化すれば約 1 原子の酸素に對應する量を消費すれば定量的に 4-Methoxy-3,4'-diphenylæther-1,1'-dicarbonsäure Fp. $309-310^\circ$ を得。

又 Fp. 124° Aminoaldehyd は水に易溶にして精製困難なるため直ちに Jodmethylat となす。メチルアルコールより淡黄色長柱狀結晶として得られ Fp. 230° (u. Zers.)。本物質は 1 分子の結晶水を含み $C_{25}H_{34}N_2O_5 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ に一致し 1 個の OCH_3 基を證明す。次にこの Jodmethylat を 5% 苛性加里溶液となし水浴上に加温すれば Trimethylamin (Chloraurat Fp. 245° u. Zers. の結晶として證明す) を分離し Des-N.-Subst. (o-Vinylaldehyd) を得。o-Vinyl-aldehyd (6) はクロロホルムよりよく結晶しその融點測定の際の加熱の遲速により Fp. $>300^\circ$ 或ひは Fp. 195° を示す。このものの氷醋酸溶液に濃硫酸を滴下すれば青色を呈し遂に紫色となる。(o-Vinylaldehyd の反應)。分析の結果 $C_{10}H_{14}O_5 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ にして 1 個の OCH_3 基を證明、Wijs 法に依り二重結合 2 個を證明す。o-Vinylaldehyd は Hydroxylamin を作用せしむ

る時は Oxim を作り Fp. 206° (u. Zers). 無色柱状結晶にして $C_{19}H_{16}N_2O_5 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, Dioxim に一致す. *o*-Vinylaldehyd 及びその Dioxim 共に 110° にて恒量となすも脱離し難き $\frac{1}{2}H_2O$ の結晶水を附加せるものの如し.

又 *o*-Vinylaldehyd に無水醋酸を作用せしむるも原物質を同收し, 又ジアツオメタンを作用せしむるも OCH_3 基を増加せる物質を得られず. 又 *o*-Vinylaldehyd をクローム酸或ひは過マンガン酸加里にて酸化するも極めて少量の酸及び多量の蔞酸を得るのみにて好結果を得られず. 又接觸還元に附するに加水素されたる物質は結晶し難く精製困難にして精査せず.

次に *o*-Vinylaldehyd を更にクロロホルム溶液となしオゾン酸化を行ひ生ずる Ozonid を分解すれば Fp. $90-1^{\circ}$ の黄色結晶性粉末を得 (*o*-Dialdehyd) (7). 本物質は氷醋酸溶液となし濃硫酸を滴下するに orangerot を呈す. 又本物質は苛性加里に易溶にして炭酸アルカリには少しく加温すれば溶解し明かに酸の性質を具へ, アムモニアにて処理すれば黑色を呈して不安定なること *o*-Dialdehyd の性状を具ふ. 過クロール鐵にて呈色せず.

o-Dialdehyd を除ける母液は Formaldehyd 臭強くこの液の一部に Phenylhydrazin 鹽酸鹽を加へ更に過クロール鐵一滴を加へ硫酸々性となす時は Kirschrot を呈す. 又 Phloroglucin, NaOH により rot, Resorcin, NaOH により熱時 rot を呈す.

o-Dialdehyd Fp. $90-1^{\circ}$ は分析の結果 $C_{17}H_{12}O_8$ に相當し OCH_3 基 1 個を證明す. 又 $N/_{10}$ KOH にて Carboxylzahl を測定すれば CO_2H 基 1 個を證明す. 本物質は 110° にて乾燥すれば 1 分子の H_2O に相當する量の減量を來し $C_{17}H_{10}O_7$ に一致す. 本物質は氷醋酸以外の有機溶媒に難溶なる Fp. $>300^{\circ}$ の Semicarbazon を作り $C_{19}H_{18}N_6O_8$ Disemicarbazon に一致す. 又 *o*-Phenylendiamin を作用せしむるに Azin を作り之は黄色結晶性粉末にして Fp. $<300^{\circ}$, $C_{23}H_{16}N_2O_6$ 即ち Monoazin に相當す. 次に本物質に無水醋酸を作用せしむれば Fp. $165-8^{\circ}$ (u. Zers.) の板状に結晶する Acetyl 誘導體を作り Acetylzahl 測定の結果 Monoacetyl 誘導體に一致す.

Fp. $90-1^{\circ}$ *o*-Dialdehyd はアルカリ性にてデメチル硫酸を以てメチル化すれば Fp. 251° の結晶を得て OCH_3 基測定の結果 1 個即 $C_{16}H_9O_7(OCH_3)$ にしてその Carboxylzahl を測定するに Dicarbonsäure なり. ここに於て *o*-Dialdehyd を 10% 苛性加里溶液となし數時間振盪するか又はその 10% 苛性加里溶液を少しく加温すれば Fp. 286° の無色微細なる結晶性粉末を得. 苛性アルカリ, 炭酸アルカリに易溶にして本物質は之を熱湯より再結晶すれば Fp. 251° の結晶を得て上記デメチル硫酸を作用せしめたる時得たる物質と同一なり. Fp. 286° 物質はその組成 $C_{17}H_{12}O_8$ (8) に相當し Carboxylzahl 測定の結果 Dicarbonsäure に一致す.

次に Fp. $90-1^{\circ}$ *o*-Dialdehyd 或ひは Fp. 286° Dicarbonsäure を苛性加里にて中和して加里鹽となしその水溶液を過マンガン酸加里を以て酸化すればエーテル或

ひはメチルアルコールより Fp. 192-7° (u. Zers). 無色砂狀結晶を得 本物質は苛性アルカリ、炭酸アルカリに可溶にして過クロール鐵によりて黄色沈澱を生ず。Resorcin と Fluorescein を作る。分析の結果 $C_{17}H_{10}O_{11}$ (9) にして 1 個の OCH_3 基を有し Carboxylzahl 測定の結果 4 個を證明す。又その銀鹽は少しく還元性ありて分析するに Tetracarbonsäure の銀鹽に一致す。この Tetracarbonsäure にジメチル硫酸を作用するも原物質を回收し、ジアツオメタンにてメチル化すれば Fp. 85° の結晶を得て OCH_3 基を測定するに 5 個を證明し Tetracarbonsäuretetramethylester なること明かなり。

Fp. 192-7° Tetracarbonsäure を加里熔融すれば 200° 位にて反應せしめたるものは原物質を回收す。250° 以上にて反應せしむれば水に溶け易き結晶少量(10)を得。Fp. 194° にして過クロール鐵により grün を呈しアルカリ性となせば violett を呈す。本物質を Protocatechusäure Fp. 196° と混融するにその融點降下せず。Fp. 194° の酸を除ける母液は微量の褐色の結晶塊にしてその水溶液に過クロール鐵を加ふれば最初縁より blau を呈し漸次 grün となり少しく放置すれば黑色沈澱を析出す。更にアルカリの一滴を加ふれば violett を呈し遂に rot となる。物質極めて少量にして精製する能はず。

然れども Tetracarbonsäure の組成、性質及びその加里熔融について考ふるに Protocatechusäure 以外に過クロール鐵により blau 乃至 schwarz に呈色する物質の混在は Gallussäure 即ち互に隣接せる 3 個の水酸基を推定することを得。

然れども Flavon 系に於ける Delphinidin なる Antocyanidin の如き(近藤・藤本誌 No. 590, 260) は加里熔融の結果 Phloroglucin 及び Gallussäure を捕捉し、

又 Xanthotoxin も同様加里熔融に於て Trioxy-benzol-carbonsäure を得たり (H. Thoms: B. 44, 3329)

かくの如く加里熔融に於て Pyron 核の開裂は比較的低温に於て行はれ容易にその分解成績體中に Gallussäure 系統の物質を捕捉し得れども Dimethoxy-diphenylætherdicarbonsäure 或ひは Tricarbonsäure に於てはその加里熔融の結果何れも Tri-oxylbenzol-carbonsäure の核は捕捉し得ずわづかにその呈色反應によりてその少量の混在をうかがひ知るのみなること Faltis の確證する所なり. (Faltis: B. **61**, 345; B. **62**, 1038; B. **63**, 813).

即ち Diphenylæther の開裂は緩慢なる加里熔融に於てはその反應進行せず非常なる高温を要しその開裂と同時に比較的アルカリに對して抵抗弱き Trioxylbenzol-carbonsäure は殆んど破壊せらるるものと考へらる. 従つて Trilobin よりの Tetracarbonsäure の加里熔融に於ても Trioxylbenzol-carbonsäure は捕捉に困難なるものと認む.

即ち Fp. 192-7° の Tetracarbonsäure はその組成 C₁₇H₁₀O₁₁ にして OCH₃ 基 1 個, CO₂H 基 4 個にて本物質はジアツオメタン, デメチル硫酸等にてメチルエーテルを作らず遊離水酸基は存在せざるものの如く從て残る 2 個の酸素はエーテル型をなすものと思推せらる. 而して加里熔融に於て 2 個のエーテル型酸素の開裂及び 1 個の OCH₃ 基の酸化に依り Protocatechusäure 及び Gallussäure の核を構成する水酸基を生成せるものなること明瞭なり. 又 Tetracarbonsäure 又はその Tetramethylester の OCH₃ 基を測定せる残渣よりフェノール性物質を分離しそれに就て考ふるに即ち 1 個の OCH₃ 基の脱離して生ずる水酸基は本フェノール性物質が過クロール鐵に依り violett を呈することによりその 1 個の OCH₃ 基は Carboxyl 基に對して Ortho の位置に存在すること確實にして然も尙 Protocatechusäure の捕捉せらるる以上 2 個のエーテル型酸素は互に Ortho の位置を以て連結さるるものと考ふるを至當とす.

以上の事實に依りて Fp. 192-7° Tetracarbonsäure の構造は Methoxy-diphenylen-dioxyd-tetracarbonsäure の一種にして次式の内何れかに屬すべきものと考へらる.

然れども上記 3 式の内一方の Benzoldicarbonsäure が (I) の如く Metahemipinsäure の形をとるか或ひは (II) (III) の如く Hemipinsäure の形をとるかは加里熔融に依り Portocatechusäure を捕捉せるのみにて Normetahemipinsäure 或ひは Norhemipinsäure を捕捉し得ざる以上合成に依らざれば確定し得ざれども Isochinolin Alkaloid の Isochinolin 核を構成する Benzol 核上の側鎖に 2 個の水酸基を有する時は Meta の形をとるを通例とし、或ひは Trilobin に非常に近似せる Oxyacanthinmethylether の異性體なる Tetrandrin の分解成績體の次の如き構造を推定し得る

Tetracarbonsäure の一方の Benzoldicarbonsäure が Meta-hemipinsäure の形をとる事實を以てしても Fp. 192-7° Tetracarbonsäure に對して (I) Meta-Form を推定し得る所以なり。

又 F. Ullmann u. A. Stein (B. **39**, 624) は *o*-Dimethoxy-diphenyläther にブローム水素酸を作用せしめ、或ひは *o*-Dioxydiphenyläther にブローム水素酸又はオキシクロール磷を作用せしめて Diphenylendioxyd を得たり。

この事実を見るも Fp. 192-7° Tetracarbonsäure が Diphenylen-dioxyd の誘導體なることは肯定し得べきことにして Oxyacanthin 或ひは Tetrandrin 等のエーテル型酸素 2 個を有する Oxyacanthin 系アルカロイドより植物生体内に於てエーテル型 3 個を有する Trilobin 系アルカロイドに移行することも豫想に難からざることにして植物生理學上アルカロイド生成に關して極めて興味ある事實なりとす。

以上の Trilobin のオゾン酸化に依る分解成績體として Methoxy-diphenylätherdicarbonsäure 及び Methoxy-diphenylendioxyd-tetracarbonsäure を得たる以上 Trilobin も Oxyacanthin にその母核近似せる アルカロイドなること疑ひなく Trilobin が N-CH₃-Tetrahydroisochinolin 核 2 個を有すること明瞭なるを以て容易にその母核は 2 個の Benzyl-4H-isochinolin が 3 個のエーテル型酸素を以て次圖の如く連結されたるものなることは推定することを得。

次に Trilobinmethylemethin のオゾン酸化の反應を圖示すれば次の如く説明せらる。

次に起る問題は OCH_3 基 1 個を有し 2 個のエーテル型酸素を以て連結されたる 2 個の 4H-Isochinolin の OCH_3 基及び 2 個のエーテル型酸素が Trilobin に於て如何に配置されたるかの點なり。前述の如く Methoxy-diphenylen-dioxyd-tetracarbonsäure に於てその OCH_3 基を含まざる方の 2 個のエーテル型酸素を vicinal に有する Benzol-dicarbonsäure の核の 2 個の側鎖は前者に對し夫々 Meta の位置ならんと想像せらるると同時に他方の更に OCH_3 基 1 個を餘分に有する方の核に於てその OCH_3 基は Phtalsäure を形成する 2 個の Carboxyl 基の内何れかに對して Ortho の位置を占むることは確實にして、又一般 Isochinolin Alkaloid に於て Isochinolin 核を構成する Benzol 核上に 3 個の Oxy-rest の存在する場合

(A)の如き Konfiguration を示すを普通とするを以て[E. Späth: M. **42**, 314(1921)] Trilobin の場合に於ても恐らく 2 個のエーテル型酸素と 1 個の OCH_3 基の Konfiguration は(B)の如きものなり考へらる。

然るに Freund(B. **36**, 1521)は Cotarnin に Anilin を作用せしめ Anil となしこの Cotarninanil を究極的メチル化反應に附すれば Norcotarnon となることを認めたり。

此の Anil の分解に際して CH_3O 基の鹼化さるるは *o*-Methoxy-benzaldehyd に固有の反應にして従つて Cotarnin が一種の *o*-Methoxy-benzaldehyd 誘導體なることを證明しかくて Cotarnin の OCH_3 基の位置を決定せり。

ここに於て *o*-Vinylaldehyd F. p. > 300° od. F. p. 195° を Anil とすに F. p. 169° の菊花狀針狀結晶を得。之を更に Jodmethylat とし稀鹽酸と共に加熱せしむれば不變の *o*-Vinylaldehyd を回收すると同時に少量の苛性アルカリに易溶、炭酸アルカリに不溶のフェノール性物質を得。原料少量にして精査すること能はざりしも明かにフェノール性物質を得て即ち Trilobin より得たる *o*-Vinylaldehyd に於ける 1 個の OCH_3 基は Aldehyd 基に對してその Ortho に位すること殆んど明瞭となれり。

以上の事實を以てすれば Trilobin に對して次の (I) (II) 2 式を想像することを得。

然るに Homotrilobin より得らるる Homotrilobinmethylnethin F. P. 115° を Trilobinmethylnethin の場合と同様にオゾン酸化を試むるに全く同様の分解を営みしかも兩者の Methin は全く相異なる物質なるにかかわらず分解成績體は次表の如く Trilobin の場合に於ける分解成績體と全く一致するを認めたり。

Trilobin	Isotrilobin	混 融
Trilobin F.P. 235°, $[\alpha]_D^{25} = +302.8^\circ$	Isotrilobin F.P. 215°, $[\alpha]_D^{25} = +314.8^\circ$	F.P. 200-5°
Trilobinmethylnethin F.P. 106°	Isotrilobinmethylnethin F.P. 115°	F.P. 92-3°
Methoxy-diphenylæther-dialdehyd F.P. 72-5°	” F.P. 72-5°	F.P. 72-4°
Aminoaldehydjodmethylat $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5\text{J}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ F.P. 230°	$\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5\text{J}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ F.P. 230°	F.P. 230°
<i>O</i> -Vinylaldehyd $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ F.P. 195° od. F.P. > 300°	” $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ F.P. 195° od. F.P. > 300°	F.P. 195° od. F.P. > 300°
<i>O</i> -Vinylaldehyd-dioxim F.P. 206°	” F.P. 206°	F.P. 206°

即ち Trilobin と Homotrilobin の關係は Homolog にはあらずして異性體なること明瞭となれり。ここに於て余は Homotrilobin なる名稱を消滅せしめ從來 Homotrilobin と稱へし木防己竝に鐵牛入石の第二鹽基たる F.P. 215° の鹽基に對して Isotrilobin と命名することとせり。

かくて Trilobin と Isotrilobin とのその側鎖の配列の差異はその OCH_3 基の位置の前述 (I) (II) 式に於けるが如く異なるものなること想像せらる。

次に次式 $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_5$ を以て Trilobrin 及 Isotrilobin の現今に至るまでの反應に就て吟味するに次に述ぶるが如く、何等矛盾するところなきを認めたり。

Trilobin F.P. 235° (本誌: No. 542, 270) は $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_5$ に相當し OCH_3 基 2 個、 $\text{N}-\text{CH}_3$ 基 2 個を證明す。

Acetyltrilobin (本誌: No. 542, 274) F.P. 254-7° はその組成 $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_7$ に一致し鹽基性を欠き鹼化するも Acetyl 基を脫離せず。 $[\alpha]_D^{20} = +393.8^\circ$ 即ち Trilobin の 2 個の 4-H-Isosochinolin 核の窒素を含む核の開裂を來し窒素に Acetyl 基を附加すると同時にその隣接項の炭素に附加せる $\text{O}.\text{COCH}_3$ は醋酸として脫離し 2 個の二重結合を新生せるものと考へらる。

而して前報に於て Z.P. 192-215° の β 物質と稱せしものは無晶形にしてその得量 F.P. 254-7° の結晶に比し僅少にして尙不純物質なりしが如し。

Carboethoxyltrilobin (本誌: No. 557, 663) F.P. 150° は $[\alpha]_D^{21} = +50.9^\circ$ 鹽基性を欠きクロールを含み常溫にて乾燥器中に恆量とせるものは $\text{C}_{42}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_9\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に一致し 110° にて結晶水 2 分子を失ひ $\text{C}_{42}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_9\text{Cl}$ となる。又本物質は Na-Amalgam にて還元すればクロールを失ひ $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_9$ に相當する物質を得。

Des-methyl-trilobinol F.P. 290° (本誌: No. 557, 664) は前報に於てはエーテル型酸素の開裂を來したるものと解釋を下し尙之をメチル化して Methinbase とせる Methyltrilobinolmethylnethin が Trilobinmethylnethosulfate より得たる Trilobinmethylnethin と一致する事實よりして Hofmann 分解に於てもそのエーテル型酸素の開橋を來せるものならんとし精細は其後の研究に保留し置きたりしが今回 Hofmann 分解に於てはエーテル型酸素の開橋を來さざること明瞭となり又ブローム水素酸を作用せしめて得たる Des-methyl-trilobinol もエーテル型酸素には何等の影響なく單に OCH_3 基のみ鹼化されしものなること明かとなれり。

即ち Des-methyl-trilobin は 110° にて恒量とせるものは一分子の結晶水を含み $C_{34}H_{32}N_2O_5 \cdot H_2O$ に相當し 130° にて恒量とせば $C_{34}H_{32}N_2O_5$ に一致す。又そのブローム水素酸鹽も一分子の水を含みて結晶し $C_{34}H_{32}N_2O_5 \cdot H_2O \cdot 2BrH$ に相當す。Des-methyl-trilobinol を軽くアセチル化すれば F.P. 210° の鹽基性弱き結晶を得て同様一分子の結晶水を含み $C_{38}H_{36}N_2O_7 \cdot H_2O$ 即ち Diacetyl 誘導體に一致す。又前報に於ては Des-methyl-trilobinol にジアツオメタンを作用せしめたる場合 F.P. 150° の物質を得たることを報告せしが精査の結果前回に於ては物質尙不純なりしものの如く今回反應成績體をよく精製しアセトンより數回再結晶を繰返せば F.P. $230-5^\circ$ 長柱狀結晶を得て Trilobin と混融するもその融點降下せず。即ちこの事實は Des-methyl-trilobinol にジメチル硫酸を作用せしめ更にアルカリを作用せしめて得たる Methyltrilobinolmethylmethin が Trilobinmethylmethin に他ならざる事實と相俟つて Des-methyl-trilobinol のエーテル型酸素には何等影響なく 2 個の OCH_3 基のみ繰化せられしものなるを確證するものなり。即ち從來の Des-methyl-trilobinol なる名稱は之を消滅せしめ單に Desmethyltrilobin と稱へることとせり。

Trilobinmethylmethosulfat の Hofmann 分解(本誌: No. **585**, 1044; 1047). Trilobinmethylmethin F.P. 106° (2) は $C_{38}H_{40}N_2O_5$ に一致し optisch inaktiv なり。之を Jodmethylat となし更に苛性アルカリを作用せしむる時は Des-N-trilobin F.P. $>300^\circ$ (11) $C_{34}H_{26}O_5$, optisch inaktiv 及び Des-N-trilobin F.P. 192° $C_{34}H_{30}O_7 \cdot 2H_2O$ (12) を得。後者は 130° にて恒量となし分析するに $C_{34}H_{30}O_7$ にして Jodmethylat アルカリに依る分解に際して Wasserspaltung の未だ行はれざるものと考へらる。

Trilobinmethylemethine
F.P. 106°. $C_{38}H_{40}N_2O_5$

Des-N-trilobin F.P. >300° を Pd-Kolloid にて熱時接觸還元 に附する時は水素を吸収して F.P. 167-8° 結晶を得. optisch inaktiv 分析の結果 $C_{34}H_{34}O_5$ に一致し Oktahydro 誘導體なること明かなり.

Trilobinjodmethyleat の Hofmann 分解(本誌: No. **585**, 1049).

Trilobinmethylemethine F.P. 191°, $[\alpha]_D^{25} = +47.8^\circ$, $C_{38}H_{44}N_2O_7$. この Jodmethyleat を苛性アルカリと共に處理せる Des-N-Subst. は Z.P. 214° にして 2 分子の結晶水を含み $C_{34}H_{34}O_9 \cdot 2H_2O$ に一致し 130-140° にて乾燥すれば $C_{34}H_{34}O_9$ となる.

Trilobin の Emde 分解 (本誌: No **585**, 1052). Emde 分解に於て Methine は F.P. 98°, $[\alpha]_D^{20} = +195.7^\circ$, $C_{38}H_{44}N_2O_5 \cdot \frac{1}{2} H_2O$. Des-N-Subst. は F.P. 226°, $[\alpha]_D^{25} = +$

126.8°, 130–140° に恒量となせば 2 分子の結晶水を失ひ $C_{34}H_{34}O_7 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ に一致す。Methin, Des-N-Subst. 共に $\frac{1}{2} H_2O$ を失ひ難き結晶水として含有するもの如し。

Isotrilobin F.P. 215° (本誌: No. **557**, 671). Isotrilobin (舊 Homo-trilobin と稱へしもの)は $C_{36}H_{36}N_2O_5$ にして OCH_3 基 2 個, NCH_3 基 2 個を證明す。

Isotrilobin の Hofmann 分解(本誌: No. **585**, 1054).

前報に於て De-N-Isotrilobin (Des-N-homotrilobin) に氷醋酸或ひは無水醋酸を作
用せしむる時は次の如き反應の行はるるを認めたり。

然るに今回この關係を精査せんとし Isotrilobinmethylnmethin F.P. 115°, $C_{38}H_{44}N_2O_5$ optisch inaktiv を Jodmethylat となし分解するに前報に於て報告せる物質 F.P. 185–8°, optisch inak. は極めて微量に得. 本物質は $C_{34}H_{28}O_6$ に一致し Normal-Des-N-subst. に比し 1 分子の H_2O だけ多し. (β -Des-N-isotrilobin と命名). 而してその傍ら多量に 100° にて一度發泡分解し更に溫度を上昇せしむる時は再び固化し 185–8° に熔融する物質 (γ -Des-N-isotrilobin), 竝に F.P. > 300° の物質 (α -Des-N-isotrilobin) を得たり. α, β 共に optisch inak. なり. α 物質は分析の結果 $C_{34}H_{26}O_5$ なる Normal-Des-N-subst. に一致し, γ 物質は $C_{34}H_{30}O_7$ に相當す。

而して前報に於て β -Des-N-isotrilobin (F. P. 185-8°) に無水醋酸を作用せしめて得たる F.P. >300° 物質は α -Des-N-isotrilobin に他ならざるを知れり。又 γ -Des-N-isotrilobin に無水醋酸或ひは氷醋酸を作用せしむる時は何れも α -Des-N-isotrilobin に移行すること明かとなれり。然れども前報の F.P. 240-1° 物質に就ては今回 β -Des-N-isotrilobin の得量微量なりしため精査することを得ず精細は後報に保留す。即ち Isotrilobin の上記分解は次の如く説明するを得べし。

以上の如く $C_{36}H_{36}N_2O_5$ を以て Trilobin 及 Isotrilobin の反應の經過をよく説明することを得。

前述の如く Trilobin 並にその異性體なる Isotrilobin は次の (I) (II) 2 式を以て表示し得べくこの式を以て Trilobin 並に Isotrilobin の總べての反應を吟味するに

何等矛盾するところなきを認めたり。

最後に残る問題は 2 個の Isochinolin 核を連結するエーテル型酸素の橋脚の位置竝に 1 個の OCH_3 基の位置の確定及び (I) (II) 兩式に於て何れが Trilobin にして何れが Isotrilobin に該当するやの問題なり。然れどもこれ等の問題は合成に依らざれば確定すること困難にして現今 2 個のエーテル型酸素の位置竝に OCH_3 基の位置を確定せんがためにその部分的合成に着手しこれ等の問題の解決に當りつつあるを以て一切を擧げて今後の研究に保留す。

尙終りに臨み本研究は恩師近藤教授の終始懇篤なる御指導に依るものにして茲に謹謝の意を表す。

實 験 の 部

[I] TrilobinmethyImethin のオゾン

酸化竝にその誘導體

(1). TrilobinmethyImethin.

前法(本誌: No. 585, 1046) 改良法に依る。即ち Trilobin 10 g を稀ナトロン濾液に浮遊せしめ置きデメチル硫酸 10 g を加へ振盪すれば發熱して反應し液を弱アルカリ性に保ちつつ反應せしむれば約 10 分にして全液透明となる。次に過剰のデメチル硫酸を除くためエーテルにて振盪し水溶液は 300 cc となし次に固形苛性加里 50 g を加へ水浴上 30 分加温すれば油狀物質を析出す。冷後反應成績體はクロロホルムにて抽出、溶媒を蒸發後殘渣を醋酸に溶解せしめアムモニアアルカリ性となし多量のエーテルを以て抽出す。エーテル抽出液は無水炭酸加里にて乾燥後蒸發濃縮すれば TrilobinmethyImethin は無色長柱狀結晶として析出す。F.P 106° 得量 6-7 g.

元素分析 (K.G. 100°): —

物質: 0.1291g CO₂: 0.3558g H₂O: 0.0804g C: 75.16% H: 6.97%
C₃₈H₄₀N₂O₃ として理論數 C: 75.43% H: 6.67%

(2). Trilobinmethylnmethin のオゾン酸化.

Methin 10g を氷醋酸 2cc に溶解せしめ水を加へて 250cc とす. 氷にて冷却しつつオゾン化酸素を通ずること約 2-3 時間にして淡黄色飴狀物質を析出し來る. 次にこの飴狀物質はエーテルを以て抽出し母液は更にオゾン化酸素を通じ既に析出物を見ざるに至りて中止す.

エーテル溶液は炭酸曹達液にて洗滌後芒硝にて脱水. 蒸發濃縮すれば無色柱狀結晶 F.P. 72-5° [A. Dialdehyd] を得.

炭酸曹達溶液は硫酸タ性となしエーテルを以て抽出しエーテルを蒸溜濃縮すれば F.P. 230-280° 結晶 [B. Aldehydsäure] を析出す.

一方オゾン酸化に於て A. B. 兩物質をエーテルにて抽出せる母液は直ちに白金黒を加へ生成せる過酸化水素を分解せしむ. 數時間放置の後少量に生成せる Aminoxyd を還元するため Palladium-Kohle を加へ溫時接觸還元に附す. 次に濾過後減壓の下に蒸發して約 1/6 量となし 50% 苛性加里液約 100cc を加へここに析出せる物質をクロロホルムにて抽出す. クロロホルム溶液は芒硝にて脱水後蒸發して殘渣に少量の水を加へ之を溶解せしめ放置すれば淡黄色結晶 F.P. 124° [C. Aminoaldehyd] を析出す. 本物質は水に易溶にして精製困難なるためメチルアルコール溶液となし沃度メチルの過剰を加へて水浴上少しく加溫すれば Jod-methylat の淡黄色長柱狀結晶を得. F.P. 230° (u. Zers.) [C. Amino-aldehydjodmethylat].

10g Methin より A. Dialdehyd 2g. C. Aminoaldehydj d-methylat 8g を得たり.

(3). F.P. 72-5° (A.) Dialdehyd.

一般有機溶媒に比較的易溶にしてエーテルより F.P. 72-5° の無色柱狀或ひは針狀結晶として得らる. 眞空乾燥器中恒量を得せしむ.

元素分析: —

物質: 0.0944g CO₂: 0.2417g H₂O: 0.0457g C: 69.83% H: 5.42%
C₁₅H₁₂O₄ として理論數 C: 70.3 % H: 4.7 %

OCH₃ 基測定 (Zeisel): —

物質: 0.0321g AgJ: 0.0305g OCH₃: 12.55%
C₁₄H₉O₃ OCH₃ として理論數 OCH₃: 12.12%

F.P. 72-5° (A.) Dialdehyd-disemicarbazon.

物質 0.2g をアルコール溶液となしおき Semicarbazid 鹽酸鹽 0.4g 醋酸曹達 0.6g を 50% アルコホルに溶解せるものを加へ水浴上 2 時間加溫後反應成績體はアルコールを蒸溜し去り殘渣に水を加へここに析出する沈澱をメチルアルコールより

再結晶すれば F.P. 229-230° (u. Zers.) 針狀結晶を得.

窒素分析 (K.G. 110°): —

物質: 0.0800g	N: 14.1 cc (753.3 mm, 12°C)	N: 20.69%
$C_{17}H_{18}N_6O_4$ として理論數		N: 22.7 %

(4). F.P. 72-5° (A). Dialdehyd の無水クロム酸に依る酸化.

物質 0.3g. を氷醋酸溶液となし 1% 無水クロム酸氷醋酸溶液を滴下す. 冷時には變色し難き故に 50-60° の水浴上加温して反應せしむ, 1% 溶液 15 cc を要す. 反應成績體は醋酸を減壓にて蒸溜しアモニアアルカリ性となして加温し水酸化クロムを分離の後濾液は硫酸々性となしエーテルにて抽出. エーテルを蒸溜し去れば F.P. 305° の結晶を得. 4-Methoxy-3,4'-diphenylæther-11'-dicarbonsäure と混融するにその融點降下せず.

(5) (B.) Aldehydsäure F.P. 230-230° の過マンガン酸加里に依る酸化.

本物質は Kristallgemisch にして之を 1g を $N/_{10}$ KOH にて中和し氷にて冷却しつつ 1% 過マンガン酸加里水溶液を滴下す. 約 50cc を要す (約 1 原子の酸素に相當す). 反應成績體は褐石を濾別後濾液を濃縮して硫酸々性となせば多量の結晶を析出す. この結晶を乾燥後メチルアルコールより再結晶すれば F.P. 309-310° にして 4-Methoxy-3,4'-diphenylæther-1,1'-dicarbonsäure と混融するにその融點降下せず. 得量 1g.

(6) F.P. 230° (u. Zers.) (C.) Aminoaldehydjodmethylyat.

メチルアルコールより淡黃色長柱狀結晶として得られ F.P. 230° (u. Zers.) 水に易溶. メチルアルコール, アルコール等に難溶なり. 常温にて真空乾燥器中に恒量を得せしむ.

元素分析: —

物質: 0.1076g	CO ₂ : 0.1644g	H ₂ O: 0.0525g	C: 41.67%	H: 5.46%
C ₂₅ H ₃₄ N ₂ O ₅ J ₂ ・H ₂ O として理論數			C: 42.1 %	H: 5.1 %
物質: 0.1163g	AgJ: 0.0757g		J: 35.18%	
C ₂₅ H ₃₄ N ₂ O ₅ J ₂ ・H ₂ O として理論數			J: 35.54%	

OCH₃ 基測定 (Zeisel): —

物質: 0.0355g	AgJ: 0.0126g	OCH ₃ : 4.69%
$(OCH_3) \cdot C_{24}H_{31}N_2O_4J_2 \cdot H_2O$ として理論數		OCH ₃ : 4.35%

結晶水定量 (K. G. 110°): —

物質: 0.1174g	H ₂ O: 0.0030g	H ₂ O: 2.56%
$C_{25}H_{34}N_2O_5J_2 \cdot H_2O$ として理論數		H ₂ O: 2.52%

(7) Aminoaldehydjodmethylyat の苛性加里に依る分解 (o-Vinylaldehyd の生成).

Jodmethylyat 7g を水 300cc に溶解せしめ 10% 苛性加里 300cc を加へ水浴上加

温すればアミンを發生して分解し同時に黄色沈澱を析出す. 約 30 分にしてアミンの發生終るを以て反應成績體は冷後クロロホルムにて抽出す. クロロホルム溶液は鹽化カルシウムにて脱水後蒸發するに残渣は黄色結晶塊となる. 之をクロロホルム, アルコホル混液或ひはアセトンより再結晶すれば淡黄色の結晶を得て測定時の加熱の遲速に依り F. P. 195° 或ひは F. P. $> 300^{\circ}$ を示す. クロロホルム, 氷醋酸以外の有機溶媒に難溶なり. 本物質はその氷醋酸溶液に濃硫酸を滴下すれば青色を呈し遂に紫色となる (*o*-Vinylaldehyd 反應). 得量 3g.

一方發生するアミンは鹽酸に捕集し金鹽となすに F. P. 245° (u. Ze s.) の單斜晶にして Trimethylamin の金鹽なること明かなり.

元素分析 (K. G. 110°):—

物質: 0.1024g CO_2 : 0.2583g H_2O : 0.0481g C: 68.79% H: 5.26%

物質: 0.1019g CO_2 : 0.2600g H_2O : 0.0455g C: 69.59% H: 5.00%

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_5 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ として理論數 C: 68.86% H: 4.57%

OCH_3 基測定 (Zeisel):—

物質: 0.0330g AzJ: 0.0200g OCH_3 : 8.01%

$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_4(\text{OCH}_3) \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ として理論數 OCH_3 : 9.37%

二重結合測定 (Wijs):—

盲驗に要する $\text{N}/_{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (F = 0.9870) = 18.9 cc

物質 0.0305g に附加せる液の同様消費量 = 11.0 cc

物質の吸收せる Jod の量 = 0.0991g

J. Z.: 163.8

F_1 として J. Z.: 78.8

$\therefore \text{F} = 2.078$

o-Vinylaldehyd-dioxim.

物質 0.4g を氷醋酸溶液となし Hydroxylamin 鹽酸鹽 0.6g, 醋酸曹達 0.6g を醋酸に溶解せるものを加へ水浴上 2 時間加温すれば全液少しく grün を帶び來る. 反應成績體は減壓にて醋酸を去り, 炭酸曹達にて中和しエーテルを以て抽出す. エーテル溶液は芒硝にて脱水後蒸溜するに結晶を析出す. アルコホルより再結晶すれば F. P. 206 (u. Zers.) の無色柱狀結晶を得. 窒素を含む.

元素分析 (K. G. 110°):—

物質: 0.0994g CO_2 : 0.2310g H_2O : 0.0464g C: 63.38% H: 5.22%

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ として理論數 C: 63.12% H: 4.75%

物質: 0.0683g N: 4.5cc (754.8mm 19°C) N: 7.52%

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ として理論數 N: 7.76%

(8) *o*-Vinylaldehyd に無水醋酸の作用.

物質 0.1g 無水醋酸 2g を水浴上 2 時間加温すれば全液透明に溶解す. 反應成績體は水を加へ過剰の無水醋酸を分解後炭酸加里にて中和, クロロホルムにて抽

出す。クロロホルム溶液は溶媒を去れば殘渣は F.P. 300° 以上の淡黃色結晶にして原物質に異ならざるを知る。

(9) *o*-Vinylaldehyd にジアツオメタンの作用。

物質 0.15g をメチルアルコール、クロロホルム混液に溶解せしめジアツオメタンエーテル溶液を加へて一夜放置す。反應成績體は樹脂化して結晶し難く黃色無晶形粉末にして OCH_3 基を測定するにその増加せる物質を得られず。

OCH_3 基測定 (Zeisel): —

物質: 0.0308g

AgJ: 0.0190g

OCH_3 : 8.15%

(10) *o*-Vinylaldehyd の接觸還元。

物質 0.2g を氷醋 20cc に溶解せしめ Palladium-kohle を加へ熱時振盪しつゝ水素を吸収せしむ。1.5 時間に約 70cc を吸収せり。反應成績體は濾過後減壓にて醋酸を蒸溜し去り殘渣は Sirup にして結晶せず。精製困難なるため精査せず。

(11) *o*-Vinylaldehyd の無水クローム酸に依る酸化。

物質 0.3g を氷醋溶液となし 1% 無水クローム酸氷醋溶液を滴下するに的 40cc を要せり。反應成績體は氷醋を減壓の下に蒸溜し去り殘渣に水を加へ更にアムモニアルカリ性となし少しく加温してこゝに析出する水酸化クロームの沈澱を濾別し母液は濃縮後硫酸々性となしてエーテルにて抽出、エーテルを蒸發するに極めて微量の結晶性酸を得たるのみなり。

(12) *q*-Vinylaldehyd の過マンガ酸加里に依る酸化。

物質 0.5g をアセトン溶液となし 1% 過マンガ酸加里アセトン溶液を常溫にて滴下す。すでに脱色せざるに至り褐石を濾別後アセトン溶液並に褐石を炭酸曹達液にて洗滌せる液を共に蒸發濃縮し硫酸々性となせば黃色沈澱を析出す。本物質はあらゆる溶媒に難溶にして無晶形粉末となすに F.P. 300° 以上なり。炭酸アルカリ、苛性アルカリに可溶なり。試みに Carboxylzahl を測定するに Dicarbonsäure に一致す。

Carboxylzahl 測定: —

物質 0.0685g を中和するに要する $\text{N}/_{10}$ KOH = 3.08cc.

$\therefore \text{CO}_2\text{H}: 20.25\%$

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_{11} = \text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7(\text{CO}_2\text{H})_2$ として理論數 $\text{CO}_2\text{H}: 21.33\%$

上記の酸は更に 1% 苛性加里溶液となし常溫にて 1% 過マンガ酸加里水溶液を滴下しすでに脱色せざるに至り一夜放置の後反應成績體は褐石を濾別し濾液を濃縮し硫酸々性となしエーテルを以て抽出す。エーテルを蒸溜すれば F.P. 100° の結晶を得。このカルシウム鹽は醋酸に不溶、鹽酸に可溶にして蓚酸に他ならざるを知れり。

(13) *o*-Vinylaldehyd のオゾン酸化 (*o*-Dialdehyd の生成)。

物質 1g を少量のクロロホルムに溶解し氷にて冷却しつゝオゾン化酸素を通ずる時は黄色 Ozonid を析出す。o-Vinylaldehyd 反應を呈せざるに至り中止す。反應時間約 30 分。次に反應成績體は常溫にて減壓の下クロロホルムを蒸溜し去り残渣に水を加へて水浴上に加熱して Ozonid を分解すれば黄色飴狀物質となり冷却すれば淡黄色結晶塊となる。このものは氷醋酸以外の有機溶媒に難溶にして F.P. 90-1° (u. Zers.) なり。氷醋酸溶液となし濃硫酸を滴下すれば orangerot を呈す。苛性アルカリに易溶、炭酸アルカリには少しく加温すれば溶解し又アムモニアを加ふれば黒灰色となる。過クロール鐵によりて呈色せず。

一方 F.P. 90-1° Dialdehyd を分離せる母液は Formaldehyd 臭強く此液の一部に Phenylhydrazin 鹽酸鹽少量を加へ更に過クロール鐵數滴を加へ硫酸々性となれば Kirochrot を呈す。又 Phloroglucin, NaOH に依り rot, Resorcin, NaOH により熱時 rot を呈す。

又この母液は過クロール鐵によりて grün を呈するを以て Formaldehyd を蒸發濃縮後ナトロンアルカリ性となしヂメチル硫酸を加へて振盪、次に硫酸々性となしエーテルにて抽出しエーテルを芒硝にて乾燥蒸發すれば微量の結晶を得。メチルアルコールより再結晶すれば F.P. 193°. 過クロール鐵に依りて呈色せず。物質少量のため精査せず。

Fp. 90-1° Dialdehyd.

元素分析 (K.G. 70°):—

物質: 0.1038g CO_2 : 0.2237g H_2O : 0.0398g C: 58.78% H: 4.29%

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_8$ として理論數 C: 59.3 % H: 3.5 %

OCH_3 基測定 (Zeisel):—

物質: 0.0362g AgJ: 0.0267g OCH_3 : 9.75%

$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_7\cdot\text{OCH}_3$ として理論數 OCH_3 : 9.02%

結晶水測定 (K.G. 80° im Vak.):—

物質: 0.0730g H_2O : 0.0030g H_2O : 4.11%

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ として理論數 H_2O : 5.24%

Carboxylzahl 測定:—

F.P. 90-1° 物質 0.1045g を $\text{N}/_{10}$ KOH にて滴定するに $\text{N}/_{10}$ KOH: 3.39cc (補正) を消費せり。 CO_2H : 14.59%

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_8$ Monocarbonsäure として理論數 CO_2H : 13.08%

o-Dialdehyd-disemicarbazon.

物質 0.3g を氷醋酸溶液となし置き Semicarbazid 鹽酸鹽 0.5g, 醋酸曹達 0.6g の氷醋酸溶液を加へ水浴上 2 時間加温す。反應成績體は醋酸を減壓の下に蒸溜し去り水を加へここに析出する物質を濾過、水にてよく洗滌す。黄色無晶形粉末にし

て窒素を含み F.P. 300° 以上なり。氷醋以外の有機溶媒に難溶なり。

元素分析 (K. G. 110°): —

物質: 0.1026g	N: 17.2cc (758.9mm, 26°C)	N: 18.60%
$C_{19}H_{18}N_6O_8$ として理論數		N: 18.34%

(14) *o*-Dialdehyd に *o*-Phenylendiamin の作用。

物質 0.3g をアルコール 200cc に溶解せしめ *o*-Phenylendiamin 0.12g アルコール溶液を加へ水浴上加熱すれば液は黄色となり遂に黄色沈澱を析出す。2 時間加熱の後冷後濾別す。黄色結晶性粉末にして一般有機溶媒に難溶なり。窒素を含み F.P. 300° 以上なり。

元素分析 (K.G. 110°): —

物質: 0.0742g	N: 5.0cc (762.4mm, 23.5°C)	N: 7.61%
$C_{28}H_{16}N_2O_6$ として理論數		N: 6.73%

o-Dialdehydmonoazin に Hydroxylamin の作用。

物質 0.2g, Hydroxylamin 鹽酸鹽 0.3g, 醋酸曹達 0.4g を氷醋溶液となし水浴上 3 時間加温す。冷後多量の水を加へここに析出する物質は黄色結晶性粉末にして F.p. 300° 以上なり。窒素を分析するに原物質に他ならざるを知る。

元素分析 (K. G. 110°): —

物質: 0.1263g	N: 8.7cc (757.8mm, 26°C)	N: 7.63%
-------------	--------------------------	----------

(15) *o*-Dialdehyd の Acetyl 化。

物質 0.5g を無水醋酸 10cc, 醋酸曹達少量と共に水浴上加温すれば透明に溶解す。反應時間 2 時間。冷後水を加へて過剰の無水醋酸を分解し次に減壓にて蒸溜。残渣に水を加へ炭酸加里にて中和後クロロホルムにて抽出す。クロロホルム溶液は鹽化カルシウムにて脱水の後蒸溜し残渣を少量のアセトンに溶解せしめ放置する時は淡黄色の板狀結晶を析出す。本物質は苛性アルカリ、炭酸アルカリに可溶なり。又一般有機溶媒に易溶なり。F.P. 185-8° (u. Zers.)

Acetylzahl 測定 (K. G. 110°): —

物質: 0.1116g. $N_{/10}$ 酒精製加里 15cc と共に 2 時間加熱す。

消費せられたる $N_{/10}$ KOH = 7.89cc (補正)。

醋酸を中和するに要する $N_{/10}$ KOH = 2.63cc (補正)。

∴ CH_3CO_2 : 10.14%

$C_{19}H_{14}O_9 = CH_3CO_2O.C_{17}H_{11}O_7$ として理論數 CH_3CO_2 : 10.88%

(16) *o*-Dialdehyd のジメチル硫酸に依るメチル化。

物質 1g を稀苛性曹達溶液となしジメチル硫酸を加へ振盪す。反應成績體は硫酸々性となしここに析出する沈澱を多量の熱湯より再結晶すれば無色微細なる結晶を得。F.P. 251° (u. Zers.) 苛性アルカリ、炭酸アルカリに可溶なり。OCH₃ 基

を測定するにその増加せる物質を得られず。

OCH_3 基測定 (Zeisel): —

物質: 0.0314g	AgJ: 0.0223g.	OCH_3 : 9.38%
$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_7\cdot\text{OCH}_3$ として理論數		OCH_3 : 9.02%

(17) *o*-Dialdehyd に苛性アルカリの作用。

物質 1g を 10% 苛性加里 20cc と共に 1 時間振盪するか或ひは水浴上加温したる後硫酸々性となしここに析出する少量の樹脂狀物質を除去後放置すれば酸性液中より無色微細なる結晶を析出す。之を濾過後よく水にて洗滌し乾燥すればその F.P. 286° にして苛性アルカリ、炭酸アルカリに可溶なり。

元素分析 (K. G. 110°): —

物質: 0.1049g	CO_2 : 0.2280g	H_2O : 0.0351g	C: 59.27%	H: 3.74%
$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_8$ として理論數			C: 59.3 %	H: 3.5 %

C. rboxylzahl 測定: —

物質: 0.0882g		
消費せる $\text{N}/_{10}$ KOH = 4.89cc (補正)	CO_2H : 24.95%	
$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_8$ Dicarbonsäure として理論數	CO_2H : 26.32%	

又上の反應に於て F.P. 286° の物質を得ずして F.P. 251° 物質を得ることあり。又 F.P. 286° 物質を多量の熱湯より再結晶すれば F.P. 251° 物質を得。此等は共に *o*-Dialdehyd にヂメチル硫酸を作用せしめたる時得たる物質に同じ。

(18) *o*-Dialdehyd の過マンガ酸加里に依る酸化。

物質 1g を $\text{N}/_{10}$ 苛性加里約 40cc に溶解せしめ過剰のアルカリは硫酸を以て中和したる後氷にて冷却しよく攪拌しつつ 1% 過マンガ酸加里水溶液を滴下す。約 110cc (酸素 4 原子に相當) を滴下すれば脱色せざるに至る。反應時間 4 時間。反應成績體は褐石を濾別し褐石は 1% 苛性加里液にて數回溫浸、濾過す。濾液は合併し蒸發濃縮し硫酸々性となし食鹽を加へて鹽析しつつエーテルを以て數回抽出す。エーテル溶液は之を濃縮すれば漸次砂狀結晶を析出す。之を更にエーテル或ひはメチルアルコールより再結晶すれば F.p. $192-7^\circ$ (u. Zers.) 無色砂狀結晶を得。苛性アルカリ、炭酸アルカリに可溶、過クロール鐵にて黃色沈澱を生ず。Resorcin と Fluoresceïn 體をつくる。

元素分析 (K. G. 110°): —

物質: 0.1013g	CO_2 : 0.1928g	H_2O : 0.0318g	C: 51.91%	H: 3.51%
$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_{11}$ として理論數			C: 52.3 %	H: 2.6 %

OCH_3 基測定 (Zeisel): —

物質: 0.0260g	AgJ: 0.0163g	OCH_3 : 8.28%
$\text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_{10}(\text{OCH}_3)$ として理論數		OCH_3 : 7.95%

Carboxylzahl 測定：—

物質：0.0666g 中和に要する $N/10$ KOH：6.52cc (補正) CO_2H ：44.07%
 $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}_3(\text{CO}_2\text{H})_4$ として理論數 CO_2H ：46.16%

銀鹽。

物質をアムモニア水に溶解し加温して過剰のアムモニアを去りアムモニウム鹽水溶液に硝酸銀液を加ふれば無色無晶形銀鹽を沈澱す。水にてよく洗ひ 100° にて乾燥すれば黒變す。

銀定量：—

物質：0.0985g Ag：0.0490g Ag：49.75%
 $\text{C}_{17}\text{H}_6\text{O}_{11}\text{Ag}_4$ として理論數 Ag：52.78%

(19) F.P. $192-7^\circ$ Tetracarbonsäure にデメチル硫酸の作用。

物質 0.1g を稀苛性曹達溶液となしデメチル硫酸を加へよく振盪す。次にアルカリ性反應成績體は硫酸々性となしエーテルにて抽出す。エーテル溶液は蒸發すれば F.P. $173-180^\circ$ 砂狀結晶を得。原物質 F.p. $192-7^\circ$ と混融すれば F.P. $184-8^\circ$ にして降下を認めず。試に OCH_3 基を測定するにその増加せる物質を得られず。

OCH_3 基測定 (Zeisel)：—

物質：0.0244g AgJ：0.0183g OCH_3 ：9.91%
 $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_{10}(\text{OCH}_3)_3$ として理論數 OCH_3 ：7.95%
 $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_9(\text{OCH}_3)_2$ ” OCH_3 ：15.28%

(20) Tetracarbonsäure にジアツオメタンの作用。

Tetracarbonsäure 0.5g を少量のメチルアルコール溶液となし置き氷にて冷却しつつジアツオメタンエーテル溶液を加ふ。烈しく反應して最初は忽ちジアツオメタンの黄色を消す。過剰を加へて一晝夜放置。反應成績體は過剰のジアツオメタン及び溶媒を蒸溜し去り殘渣をクロロホルムに溶解せしめ炭酸アルカリにて洗滌後脱水しクロロホルムを蒸溜し殘渣をアセトンに溶解せしめ放置すれば先づ微量の苛性アルカリ、炭酸アルカリに不溶なる F.P. 269° の長柱狀結晶を析出す。得量 0.03g。この母液は溶媒を蒸溜し去れば Sirup にして結晶し難き故に石油エーテルを加へ放置すれば固化して微細なる結晶塊となる。F.p. 85° (Sint. 60°)。本物質は苛性アルカリ、炭酸アルカリに不溶なり。得量 0.35g。

F.P. 269° 物質 OCH_3 基測定 (Zeisel)：—

物質：0.0223g AgJ：0.0368g OCH_3 ：22.30%
 物質：0.0313g AgJ：0.0541g OCH_3 ：22.84%
 $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_{13} = (\text{OCH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_5$ として理論數 OCH_3 ：23.27%

F.P. 269° 物質鹼化：—

物質 0.0315g を N_{10} 酒精製加里 10cc と共に水浴上 1 時間煮沸せしむ。

消費せられたる N_{10} KOH = 3.06cc (補正)

CO_2H : 43.72%

F.P. 85° 物質 OCH_3 基測定 (Zeisel): —

物質: 0.0201g

AgJ; 0.0475g

OCH_3 : 31.22%

$C_{21}H_{18}O_{11} = C_{12}H_3O_2(OCH_3)(CO_2CH_3)_4$ として理論數 OCH_3 : 34.72%

Tetracarbonsäure 或ひはその Tetramethylester の OCH_3 基を測定せる残渣は冷後結晶性物質を析出するを以てアスベストにて濾過よく水洗してヨードの反應陰性に至らしめ過クロール鐵の反應を試むるにその水溶液或ひはアルコール溶液共に最初 violett となり同時に黄色沈澱を析出す。

(21) Tetracarbonsäure の加里熔融。

物質を少量の水を加へたる苛性加里と共に數分間 250° にて熔融し冷後 Masse を水に溶かし硫酸々性となしエーテルを以て抽出す。エーテル溶液は脱水後蒸溜すれば残渣は褐色の結晶塊となる。之を動物炭にて脱色し濾液を濃縮すれば結晶を析出す。F.P. 195° にして過クロール鐵によりて grün 更にアルカリを加ふる時は violett を呈す。Protocatechusäure F.P. 196° と混融するにその融點降下せず。F.p. 195° の物質の母液は蒸發すれば少量の褐色を帶べる結晶性物質を残し水に溶解し易し。この水溶液に過クロール鐵一滴を加ふれば最初縁より blau を呈し grün となる。放置すれば黑色沈澱を析出す。更にアルカリを加ふれば violett 遂に rot となる。

(22) *O*-Vinylaldehyd-anil-jodmethylat の分解

Trilobinmethin をオゾンにて酸化し更にアルカリを作用せしめて得たる *O*-Vinylaldehyd F.P. >300° (od. F.P. 195°) を熱時アルコールに溶解せしめ Anilin を加へて水浴上 1 時間加熱す。冷後 Anil は F.P. 169° の菊花狀針狀結晶として析出す。次に Anil を過剰の Jodmethyl に溶解し加温すれば針狀結晶を析出す。本物質はヨード並に窒素の反應陽性にして Aniljodmethylat なること明かなり。次に Aniljodmethylat を 10% 鹽酸と共に水浴上 2 時間加熱せしめ冷後反應成績體を苛性アルカリ性となしクロロホルムにて抽出す。苛性アルカリ液は硫酸々性となしエーテルにて抽出し溶媒を溜去すれば残渣少量あり。本物質は少しく褐色にして炭酸アルカリに不溶、苛性アルカリに可溶にして過クロール鐵液にて極めて痕跡の紫色を呈す。即本物質はフェノールなること明かなり。クロロホルム溶液よりは少量の *O*-Vinylaldehyd を回收す。物質少量にして精査し得ざりしがフェノール性物質を本反應にて生ずることは疑ひなき事實なりとす。

〔II〕 Isotrilobinmethilmethin のオゾン酸化。

(1) Isotrilobinmethilmethin.

前報告(本誌 No. 585, 1054)に於ては Jodmethyla より製造したれど Methosulfat

よりするも前述 Trilobinmethylethine の製造の場合と全く同様な操作により F.P. 115° 無色長柱狀結晶として得らる。

元素分析(K.G. 110°):—

物質: 0.1300g CO₂: 0.3580g H₂O: 0.0830g C: 75.11% H: 7.15%
C₂₈H₄₀N₂O₆ として理論數 C: 75.46% H: 6.67%

(2) Isotrilobinmethylethine のオゾン酸化.

前述 Trilobin の場合と同様な操作の下に行ふ. 非鹽基性物質としては A' Dialdehyd F.P. 72-5° 無色長柱狀結晶を得. Trilobin より得たる A. Dialdehyd. F.P. 72-5° と混融するにその融點降下せず兩者同一物質なるを知る. 又 F.P. 230-280° B'. Aldehydsäure を得. 鹽基性物質としては Jodmethylethine となすに F.P. 230° C'. Aminoaldehyd-jodmethylethine 無色長柱狀結晶を得て Trilobin よりの C. Aminoaldehydjodmethylethine F.P. 230° と混融するにその融點降下せず.

F.P. 230° Aminoaldehydjodmethylethine のヨード定量:—

常溫にて真空乾燥器中に恒量となす.

物質: 0.1205g AgJ: 0.0792g J: 35.53%
C₂₅H₃₄N₂O₅J₂ · H₂O として理論數 J: 35.54%

(3) C'. Aminoaldehydjodmethylethine の苛性加里に依る分解.

Trilobin の場合と全く同じ F.P. >300° 或ひは F.P. 195° の O-Vinylaldehyd を得たり.

元素分析(K.G. 110°):—

物質: 0.1086g CO₂: 0.2720g H₂O: 0.0505g C: 68.31% H: 5.20%
C₁₉H₁₄O₅ · 1/2 H₂O として理論數 C: 68.86% H: 4.57%

O-Vinylaldehyd-dioxim.

Trilobin よりの O-Vinylaldehyd-dioxim と同じ操作により無色柱狀結晶 F.P. 206° (u. Zers.) を得. Trilobin より得たる Dioxim F.P. 206° (u. Zers.) と混融するもその融點降下せず同一物質なるを知る.

〔III〕補遺 (其一).

前報告中その補遺として今回實驗せるもの次の如し.

(1) Carboethoxyltrilobin (本誌: No. 557, 663).

元素分析(K.G. 110°):—

物質: 0.1028g CO₂: 0.2519g H₂O: 0.0595g C: 66.83% H: 6.43%
物質: 0.1015g CO₂: 0.2480g H₂O: 0.0589g C: 66.64% H: 6.45%
C₄₂H₄₅N₂O₉Cl として理論數 C: 66.60% H: 5.99%

(2) Des-methyl-trilobin (舊の Desmethyl-trilobinol)(本誌: No. 557, 664)

Des-methyl-trilobin F.P. 290° を 110° にて K.G. となし更に永く乾燥器中に放

置恒量とせるものを分析に附す.

物質: 0.1126g CO_2 : 0.3000g H_2O : 0.0686g C: 72.66% H: 6.82%

$\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ として理論數 C: 72.1% H: 6.0%

(3) Acetyl-des-methyl-trilobin (本誌: No. 557, 666).

Acetylzahl 測定.

物質 0.1057g を $\text{N}/_{10}$ 酒精製加里と共に水浴上 1 時間加熱す.

$\text{N}/_{10}$ HCl (F = 1.018) にて還測す. (標示藥 Phenolphthalein).

消費せられし $\text{N}/_{10}$ KOH = 4.38cc (補正) CH_3CO : 17.83%

然るに上の中和せる液を少しく放置すれば又赤色を呈するにより更に $\text{N}/_{10}$ HCl を以て中和す. 更に $\text{N}/_{10}$ HCl (F = 1.018) 1.4 cc を要せり. 之を數日放置するも赤色を呈せず.

即ち醋酸を中和するに要する $\text{N}/_{10}$ KOH = 2.96cc (補正) CH_3CO : 12.05%

$\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Diacetyl 誘導體) として理論數 CH_3CO : 13.23%

(4) Des-methyl-trilobin にデアツオメタンの作用 (本誌: No. 585, 1043).

物質 1g をクロロホルムに浮遊せしめ置き Nitrosomethylurethan 5g より製造せるデアツオメタンエーテル溶液を加ふるに窒素を放出して反應す. 一夜放置の後反應成績體は溶媒を溜去し残渣を稀硫酸に溶解せしめ苛性加里にてアルカリ性となしここに析出する鹽基をクロロホルムにて抽出す. クロロホルム溶液は炭酸加里にて脱水後溶媒を蒸溜し去り残渣に少量のアセトンを加へて摩擦すれば全液固化す. F.P. 150–160°. 之を熱アセトンより數回再結晶すれば F.P. 231–5° 無色長柱狀結晶を得. Trilobin F.P. 235° と混融するにその融點降下せず.

(5) Trilobinmethylnmethin F.P. 106° (本誌: No. 585, 1044; 1047).

元素分析(K.G. 100°): —

物質: 0.1291g CO_2 : 0.3558g H_2O : 0.0804g C: 75.16% H: 6.97%

$\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_5$ として理論數 C: 75.46% H: 6.67%

(6) Des-N-trilobin F.P. >300° (本誌: No. 585, 1045).

元素分析(K.G. 110°): —

物質: 0.1274g CO_2 : 0.3680g H_2O : 0.0636g C: 79.34% H: 5.63%

$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_5$ として理論數 C: 79.36% H: 5.10%

(7) Der-N-trilobin F.p. >800° の接觸還元.

物質 0.3g をアセトン溶液となし PdCl_2 4% 溶液 3 cc 及びアラビアゴム少量にて製せる Palladinmkolloid を加へ溫時水素を吸収せしむるに約 90cc を吸収せり. 反應成績體は濾過し濾液を蒸發し残渣をクロロホルムにて抽出す. クロロホルム溶液は鹽化カルシウムにて脱水後蒸發し残渣に少量のアセトンを加へて放置すれば無色板狀結晶を析出す. F.P. 167–8° (Oktahydro-des-N-trilobin).

元素分析 (K.G. 110°): —

物質: 0.1050g CO₂: 0.2981g H₂O: 0.0601g C: 77.43% H: 6.41%
 $C_{34}H_{34}O_6$ として理論數 C: 78.11% H: 6.56%

OCH₃ 基測定: —

物質: 0.0323g AgJ: 0.0274g OCH₃: 11.21%
 $C_{32}H_{28}O_3(OCH_3)_2$ として理論數 OCH₃: 11.88%

比旋光度: —

物質: 0.0897g 管長: 1dm 溶液: クロロホルム 10cc 溫度: 13°C
 $\alpha_D = \pm 0^\circ$

(8) Isotrilobinmethylemethin の Hofmann 分解(本誌: No. 585, 1053).

F.P. 115° Methin-base を Jodmethylat となし前報同様の方法に依り苛性加里液と加熱す. 得たる粗 Des-N-subst. にアセトンを加へて放置すれば F.P.>300° の長柱狀結晶 (α -Des-N-isotrilobin) を析出す. この母液を少しく濃縮して放置すれば F.P. 185–8° 結晶 (β -Des-N-isotrilobin) 極めて少量を得. 更にその母液より 110° にて一度熔融し更に溫度を上昇せしむれば固化し 185–8° にて再び熔融する結晶 (γ -Des-N-isotrilobin) を得たり. 三者共に optisch inaktiv なり.

α -Des-N-isotrilobin F.P.>300°

元素分析(K.G. 110°): —

物質: 0.1309g CO₂: 0.3788g H₂O: 0.0634g C: 79.22% H: 5.70%
 $C_{34}H_{26}O_6$ として理論數 C: 79.35% H: 5.10%

β -Des-N-isotrilobin. F.P. 185–8°

元素分析(K.G. 80°): —

物質: 0.1044g CO₂: 0.2940g H₂O: 0.0543g C: 76.80% H: 5.82%
 $C_{34}H_{28}O_6$ として理論數 C: 76.7% H: 5.2%

γ -Des-N-isotrilobin F. P. 100° u. 185–8°

元素分析(K.G. 80°): —

物質: 0.1121g CO₂: 0.3070g H₂O: 0.0609g C: 74.69% H: 6.08%
 $C_{34}H_{30}O_7$ として理論數 C: 74.1 % H: 5.5 %

而して前報に於て β -Des-N-isotrilobin F.P. 185–8° に無水醋酸を作用せしめて得たる F.P.>300° 物質は今回得たる α -Des-N-isotrilobin F.P.>300° に全く一致するを知れり.

又 γ -Des-N-isotrilobin F.P. 100° u. 185–8° を無水醋酸と少しく煮沸し水を加へ冷後析出する F.P.>300° の長柱狀結晶, 又 γ -物質を氷醋より再結晶するも F.P.>300° の長柱狀結晶を得て共に α -Des-N-isotrilobin に他ならざること明かとなれり.

然れども β -Des-N-isotrilobin に氷醋を作用せしめて得らるる前報に於ける F.P.

240-1° 物質につきては今回は β -Des-N-isotrilobin の得量微量にして精査するを得ざりき。

[IV] 補遺 (其二) [分析※印は Kontrol せるものなり]

Trilobin F.P. 235° (本誌: No. **542**, 270).

元素分析: —

Gef. C: 74.55 H: 6.46 N: 4.79

Gef. C: 74.49 H: 6.76

Ber. C: 74.96 H: 6.30 N: 4.86 $C_{33}H_{33}N_2O_5$

OCH₃ 基測定: —

Gef. OCH₃: 10.49

Ber. OCH₃: 10.77 $C_{34}H_{30}N_2O_3(OCH_3)_2$

NCH₃ 基測定: —

Gef. CH₃: 4.05

Ber. CH₃: 5.21 $C_{34}H_{30}O_5(NCH_3)_2$

Acetyltrilobin F.P. 254-7° (本誌: No. **542**, 274).

元素分析: —

Gef. C: 72.49 H: 6.58 N: 4.33

Gef. C: 72.37 H: 6.86

Ber. C: 72.70 H: 6.11 N: 4.24 $C_{49}H_{40}N_2O_7$

Carboethoxyltrilobin (本誌: No. **557**, 663).

元素分析(K.G. im Exiccator): —

Gef. C: 63.29 H: 5.89 N: 3.26 Cl: 5.09

Gef. C: 63.95 H: 6.19 Cl: 4.45

Ber. C: 63.56 H: 6.23 N: 3.53 Cl: 4.47 $C_{42}H_{45}N_2O_9Cl \cdot 2H_2O$

元素分析(K.G. 110°): —

Gef. C: 66.64 H: 6.45

Gef. C: 66.83 H: 6.43

Ber. C: 66.60 H: 5.99 $C_{42}H_{45}N_2O_9Cl$

同上還元物質

元素分析: —

Gef. C: 68.62 H: 6.98

Ber. C: 69.57 H: 6.70 $C_{42}H_{48}N_2O_9$

Des-methyl-trilobin F.P. 290° (本誌: No. **557**, 664).

元素分析(K.G. 110°): —

Gef. C: 72.66* H: 6.82* N: 3.86

Ber. C: 72.1 H: 6.0 N: 4.9 $C_{34}H_{32}N_2O_5 \cdot H_2O$

元素分析(K.G. 130°): —

Gef.	C: 73.51	H: 6.37	
Ber.	C: 74.4	H: 5.9	$C_{34}H_{32}N_2O_5$

Des-methyl-trilobin-hydrobromid

元素分析: —

Gef.	C: 55.78	H: 5.25	Br: 20.74	
Gef.	C: 56.13	H: 5.55		
Ber.	C: 56.04	H: 4.98	Br: 21.95	$C_{34}H_{32}N_2O_5 \cdot 2BrH \cdot H_2O$

Acetyl-des-methyl-trilobin F.P. 210°

元素分析: —

Gef.	C: 69.38	H: 5.77	N: 3.85	CH_3CO : 12.05*	
Ber.	C: 70.2	H: 5.8	N: 4.3	CH_3CO : 13.23	$C_{38}H_{36}N_2O_7 \cdot H_2O$

TrilobinmethyImethin F.P. 106° (本誌: No. 585, 1044; 1047).

元素分析: —

Gef.	C: 75.16*	H: 6.97*	
Ber.	C: 75.46	H: 6.67	$C_{38}H_{40}N_2O_5$

Des-N-trilobin F.P. >300° (本誌: No. 585, 1046)

元素分析: —

Gef.	C: 79.34*	H: 5.63*	
Ber.	C: 79.36	H: 5.10	$C_{34}H_{26}O_5$

Des-N-trilobin F.P. 192° (本誌: No. 585, 1048)

元素分析(K.G. 80°): —

Gef.	C: 68.49	H: 5.53	
Ber.	C: 69.59	H: 5.85	$C_{34}H_{30}O_7 \cdot 2H_2O$

元素分析(K.G. 130°): —

Gef.	C: 73.29	H: 6.10	
Ber.	C: 74.1	H: 5.5	$C_{34}H_{30}O_7$

TrilobinmethyImethin (akt.) F.P. 191° (本誌: No. 585, 1049).

元素分析(K.G. 110°)

Gef.	C: 70.16	H: 7.06	
Ber.	C: 71.20	H: 6.93	$C_{38}H_{44}N_2O_7$

Des-N-trilobin Z.P. 214° (本誌: No. 585, 1050).

元素分析(K.G. 100°): —

Gef.	C: 65.31	H: 5.94	H_2O : 5.56	
Gef.	C: 65.65	H: 6.35		
Ber.	C: 65.56	H: 6.16	H_2O : 5.79	$C_{34}H_{34}O_9 \cdot 2H_2O$

Hydrotrilobinmethylethine F.P. 98° (本誌: No. 585, 1052).

元素分析(K.G. 110°): —

Gef. C: 73.68 H: 7.48

Ber. C: 73.86 H: 7.35 $C_{38}H_{44}N_2O_5 \cdot \frac{1}{2}H_2O$

Hydro-des-N-trilobin F.P. 226°

元素分析(K.G. 110°): —

Gef. C: 67.93 H: 6.90 $H_2O: 5.05$

Ber. C: 68.08 H: 6.56 $H_2O: 6.01$ $C_{34}H_{34}O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O \cdot 2H_2O$

Isotrilobin F.P. 215° (本誌: No. 557, 671)

元素分析: —

Gef. C: 74.25 H: 6.40

Ber. C: 74.96 H: 6.30 $C_{36}H_{36}N_2O_5$

OCH_3 基測定: —

Gef. OCH_3 : 10.27

Ber. OCH_3 : 10.77 $C_{34}H_{30}N_2O_3(OCH_3)_2$

NCH_3 基測定: —

Gef. CH_3 : 4.22

Ber. CH_3 : 5.21 $C_{34}H_{30}O_5(NCH_3)_2$

α -Des-N-isotrilobin F.P. >300°

元素分析(K.G. 110°): —

Gef. C: 79.22* H: 5.70*

Ber. C: 79.35 H: 5.10 $C_{34}H_{26}O_5$

β -Des-N isotrilobin F.P. 185–8° (本誌: No. 557, 673).

元素分析(K.G. 110°): —

Gef. C: 77.33 H: 5.64

Gef. C: 76.80* H: 5.82*

Ber. C: 76.7 H: 5.2 $C_{34}H_{28}O_6$

γ -Des-N-isotrilobin F.P. 100° u. 185–8°

元素分析(K.G. 80°): —

Gef. C: 74.69* H: 6.08*

Ber. C: 74.1 H: 5.5 $C_{34}H_{30}O_7$

(昭和7年3月)