— 報 文 —

アララギ葉の成分研究 (第四報)

タキシニン (其二)

米澤高等工業學校 高 橋 西 藏

T. Takahashi: Chemische Untersuchung der japanischen
Eibenblätter. IV. [Taxinin. II.]

余はタキシニンの報告 (第四報) をなすに當りて 先づ最近 Callow, Gulland 及 Virden 氏 (J. Chem. Soc. **1931**, 2138) の發表せるタキシニンに關する研究の概要を述べて參考に供せんとす. 氏等はタキシニンを稀硫酸と共に煮沸して分解し樹脂狀の分解生成物より Fp. 155-65° を示す無晶形の中性物質 $C_{24}H_{32}(H_{34})O_7$ を分離しこれに Anhydroxatin なる名稱を與ふ. 同氏等は曩に Winterstein 及 Guyer 氏の提供せしタキシニンの構造式 $C_6H_5 \cdot CH(NMe_2) \cdot CH_2 \cdot COOC_{24}H_{34}O_6 \cdot OCO \cdot CH_3$ を襲用し Anhydroxatin はタキシニンの加水分解の場合不鹼化部分として殘留すべきアルコール體 $C_{24}H_{34}O_6(OH)_2$ の無水物ならんと見做し實際に分離せざる假想的の此の物質を Xatin と命名す. 而して Xatin は熱時に於て稀硫酸により脱水して Anhydroxatin を生ずるものなるべしと想像せり. 尙 Zerewitinoff 氏の微量測定法を使用してタキシニン分子中に OH 4 個存在することを證明す. また Anhydroxatin は苛性曹達の稀薄酒精溶液と共に温むる際一種の酸性物質生成する事實のみに據りタキシニン分子中に ラクトン原子團存在すべしと考へ. 且 Veratrin 及 Bufotexin は共にラクトン體にしてタキシニンと類似せる生理的作用を有することに着想しタキシニンに對し次の構造式を附與せり.

續て Gulland 及 Virden 兩氏 (J. Chem. Soc. **1931**, 2148) はタキシニンを抽出する目的にてアララギの乾燥葉に濕りたる消石灰を加へ ベンツォルを以て冷浸せ

しに偶然 Ephedrin を得たることを報告す。因にその含量は乾燥葉に對し 0.0017% なりと謂ふ。

次に本研究第三報(本誌 **591**, 401) 發表後のタキシニンに關する余の實驗結果を述べんとす。

(1) アセトンを溶劑となし白金黒を觸媒としてタキシニンの接觸還元を行ふ場合還元成績體として次の諸物質を得たること第三報に記載せり。

- a. $C_{30}H_{36}(H_{38})O_8$ (Fp. 233°)
- b. $C_{30}H_{40}(H_{42})O_7$ (Fp. 278°)
- c. $C_{30}H_{44}O_8$ (Fp. 197°)
- d. 融點低き無晶形物質

今回 c. 物質を無水醋酸より再結晶せしめしに融點下降して $195-4^\circ$ となり分析の結果その分子式は寧ろ $C_{30}H_{40}(H_{42})O_8$ に符合するを知る。

(2) 前報にタキシニンの分子式を $C_{30}H_{32}(H_{34})O_8$ と報告せしもその分析數及次に述べる Alk. KOH による加水分解の生成物より思考しその分子式は $C_{30}H_{34}O_8$ なるべし。從て前項 a. の Tetrahydrotaxinin の分子式 $C_{30}H_{36}(H_{38})O_8$ を $C_{30}H_{38}O_8$ と改む。次にタキシニンを氷醋酸溶液となし觸媒として白金黒を用ひて接觸還元を行へば Dihydrotaxinin $C_{30}H_{36}O_8$ に一致する分析數を有する稜柱狀結晶の還元成績體 (Fp. 245°) 生成す。

(3) タキシニンを約 25 倍量の $N/2$ alk. KOH と共に 15-20 分間煮沸するとき分解生成物として次の諸物質を得たることを既に發表せり。

(i) 酸性物質

- a. 揮發性酸(醋酸)
- b. 桂皮酸
- c. 無晶形酸 $C_{17}H_{20}(H_{22})O_6$ (?)
- d. 微量の結晶酸 $C_{13}H_{12}O_6$ (Fp. $> 300^\circ$)
- e. Fumarsäure ならんかと想像せし結晶酸 (Zp. $285-7^\circ$)

(ii) 中性物質

- (a) 無晶體 $C_{17}H_{24}O_5$ (Fp. ca. 100°)
- (b) 結晶體 $C_{17}H_{24}O_4$ (Fp. $213-4^\circ$)
- (c) 結晶體 $C_{15}H_{20}(H_{22})O_4$ (Fp. 295°)

今度これ等の分解生成物に就き尙一層詳しく研索を行ふ。

A) 上述 a. の揮發性酸はその銀鹽の元素分析及銀含量測定の結果醋酸のみなることを知る且一定量のタキシニンより生ずる醋酸を検せしに前者 1 分子は後者 2 分子を生成す。

B) 次に Fumarsäure ならんかと想像せし Zp. $285-7^\circ$ を示す結晶酸をアセトン

$$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 < \begin{array}{c} \text{COCH} \\ \text{COOH} \end{array} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{COO} \cdot \underset{\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}}{\text{CH}} \cdot \text{COOH} (?)$$

(4) $C_{17}H_{32}O_5$ は Alk. KOH を用ひ更に分解を續くる場合桂皮酸遊離す。尙このアルコール體は Oxim $C_{17}H_{24}O_4NOH$ (Fp. $120-5^\circ$) 及 Semicarbazon $C_{17}H_{24}O_4N \cdot NHCONH_2$ (Fp. $115-20^\circ$) を生成し、白金黒を觸媒として還元せば水素 1 分子附加して $C_{17}H_{26}O_5$ (Fp. $80-5^\circ$) に變化す。而してこの還元成績體も亦 Oxim $C_{17}H_{26}O_4NOH$ (Fp. ca. 130°) 及 Semicarbazon $C_{17}H_{26}O_4N \cdot NHCONH_2$ (Fp. $110-20^\circ$) を生ず。即ち $C_{17}H_{24}O_5$ は CO 1 個及二重結合 1 個を含有しこの二種の基は

$C_6H_5\cdot CH=CH\cdot CO$ 内のものの如く想像せらる。

$C_{17}H_{24}O_5$ を硫酸酸性にて $2O_2$ に相當する $KMnO_4$ に依り酸化を行ひ Dicarbonsäure $C_{15}H_{18}O_3(COOH)_2$ (Fp. 85–90°) を得たり。故に $C_{17}H_{24}O_5$ 分子中には 2 個の CH_2OH 存在すべし。次にこのアルコール體を氷醋酸溶液中に於て $2O_2$ に相當する CrO_3 を使用して酸化し Monocarbonsäure $C_{13}H_{14}O_4$ (?) (Fp. 85–90°) を得たり。この二酸は共に無晶形にして後者のアルカリ鹽は $KMnO_4$ を以て酸化すれば醋酸及安息香酸を生ず。

次に $C_{17}H_{24}O_5$ を Alk. H_2SO_4 (3%) と共に煮沸して $C_{17}H_{21}(H_{23})O_5C_2H_5$ に相當する無晶形物質 (Fp. 90–100°) を得たり。本物質はその窒素含量各々 $C_{17}H_{21}(H_{23})O_4C_2H_5NOH$ 及 $C_{17}H_{21}(H_{23})O_4C_2H_5:N\cdot NH\cdot CONH_2$ としての理論數に合致する Oxim (Fp. 125–30°) 及 Semicarbazon (Fp. ca. 120°) を生じ, Acetylchlorid と共に反應せしめて生成せるアセチル誘導體 (Fp. ca. 80°) の酸化數は $C_{19}H_{23}(H_{25})O_5(COCH_3)_3$ のそれに一致す。因て $C_{17}H_{24}O_5$ は Alk. H_2SO_4 に作用され一種のエーテル $C_{17}H_{21}(H_{23})O_5C_2H_5$ (?) を生ずるものの如し。

以上の諸實驗の結果 $C_{17}H_{24}O_5$ は次の如き構造を有する如く推定せらる。

(5) 次に $C_{17}H_{22}O_4$ の酒精溶液に NH_2OH を反應せしめジオキシム $C_{17}H_{22}O_2(NO_2)_2$ (Zp. 267°) として針晶を得たり。即ち $C_{17}H_{22}O_4$ はその分子中に 2 個の CO を有するが如し。この中性物質は觸媒として白金黒を使用して還元せば水素 2 分子附加して $C_{17}H_{26}O_4$ に變化すること第三報に發表せり。而してこの還元成績體は NH_2OH により Fp. 115–20° を有するモノオキシム $C_{17}H_{26}O_6NOH$ のみを生じジオキシムを生成せず。また Essigsäureanhydrid と共に煮沸して得たるアセチル誘導體 (Fp. ca. 60°) はその醋化數を測定せしに 1 分子中略 3 個にして $C_{17}H_{23}O_4(COCH_3)_3$ に相當す。故に $C_{17}H_{22}O_4$ は還元の際水素 2 原子は二重結合に附加し他の 2 原子は 1 個の CO を $CHOH$ に變じたるものと考へらる。これ等の實驗の結果 $C_{17}H_{22}O_4$ に對し次の如き構造を推定せらる。

$C_{17}H_{22}O_4$ を Alk. H_2SO_4 (3%) に混じ水浴上に沸騰反應せしめたる後反應生成物を檢せしに元物質存在せずして分子式 $C_{17}H_{21}O_4C_2H_5$ に相當する中性物質 (Fp. 80–5°) のみ存在す。試にこの物質のオキシム (Fp. 95–7°) 及アセチル誘導體 (Fp. 65–75°) を製し窒素含量及醋化數を測定せしにそれぞれ $C_{17}H_{21}O_3C_2H_5NOH$ 及

$C_{19}H_{24}O_4$ ($COCH_3$)₂ としての理論数に一致す。

即ち $C_{17}H_{22}O_4$ は Alk. H_2SO_4 により一種のエチルエーテル $C_{17}H_{21}O_4C_2H_5$ を生成するものの如し。

上段に述べし如く $C_{17}H_{22}O_4$ はデオキシムを生成するに反しこのエーテルはモノオキシムを生じ、加之二アセチル誘導體を生成する故 Alk. H_2SO_4 によりエーテルに変化する場合 $C_{17}H_{22}O_4$ 分子中 2 個の CO の 1 個はエノル型に互變を行ふが如し。

上に記載せし如く $C_{17}H_{24}O_5$ は Alk. KOH により分解を受け先づ水 1 分子脱離して CO 2 個を含む $C_{17}H_{22}O_4$ に變化す。而して $C_{17}H_{24}O_5$ 分子内には CH_2OH 2 個存在すること明瞭なり。また同分子内には外に OH 2 個存在するものの如し。これ等の事實を合せ考ふるに $C_{17}H_{24}O_5$ より $C_{17}H_{22}O_4$ に變化する場合或はビナコリン様の轉換を行ふにあらざるやと思惟す。従て $C_{17}H_{24}O_5$ 分子内に第三級アルコールに屬する OH 2 個の存在を疑ふ。

(6) $C_{15}H_{20}O_4$ に就ての試験次の如し。

この物質は酒精溶液中に於て NH_2OH と反應しオキシム $C_{15}H_{20}O_3NOH$ (Zp. 308-10°) を生ず。即ちこの物質は CO 1 個を含有すべし。

本物質は Essigsäureanhydrid と共に作用せしむるときと同様 Acetylchlorid を以て醋化する場合 Fp. 70-80° を示す二アセチル誘導體 $C_{15}H_{18}O_4(COCH_3)_2$ を生ず。故に $C_{15}H_{20}O_4$ 分子内に OH 2 個存在すべし。

次に本品を中性溶液にて $2O_2$ に相當する $KMnO_4$ を以て冷時に酸化を行ひしに酸化成績體として醋酸、融點低き無晶形酸及微量の針狀結晶の酸 (Fp. 280°) を得たり。その中無晶形酸は分析の結果分子式 $C_{15}H_{16}(H_{18})O_6$ を有する Dicarbonsäure たり。即ち分子中の OH 2 個は第一級アルコールに屬すべし。尙この酸化の場合 $KMnO_4$ を $4O_2$ に相當する量に増加し温時 (ca. 70°) に酸化を行へば酸化生成物として殆ど醋酸及安息香酸のみ生成す。また本品を硫酸酸性溶液にて $2O_2$ に相當する $KMnO_4$ を以て酸化して醋酸、無晶形酸及針狀結晶の酸 (Fp. 288°) を得たり。最後の酸は前記の結晶酸 (Fp. 280°) と同一物ならん。遊離酸の分析を行ひ且この銀鹽を製して銀含量を定量せる結果この結晶酸は分子式 $C_{14}H_{12}O_2$ を有す。尙この酸は熱時に於て $KMnO_4$ により酸化され醋酸及安息香酸を生ず。

以上の成績により $C_{15}H_{20}O_4$ は次の構造を有する如く想像せらる。

茲に奇なる一事あり即ち $C_{17}H_{24}O_5$ 及 $C_{17}H_{22}O_4$ は共に原子團 $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot CO$ を有し容易に二重結合に對する反應を現す。これに反し $C_{15}H_{20}O_4$ は白金黒を

觸媒として接觸還元を行ふ場合殆んど水素を吸収せず。然れども $C_{17}H_{24}O_5$ 及 $C_{17}H_{22}O_4$ 兩者共 Alk. KOH と共に煮沸の際 Fp. 295° を示す所の微細結晶の中性物質を生成す、分析を行はざりしも混融の結果よりこの物質は $C_{15}H_{20}O_4$ なること明なり。Alk. KOH によるこの反應の場合 $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot CO$ の二重結合の個所に於て何等かの變化惹起せざる限り $C_{15}H_{20}O_4$ も亦二重結合を有すべき筈なり。

前述の如く $KMnO_4$ による酸化に於て $C_{15}H_{20}O_4$ より $C_{14}H_{12}O_2$ ($C_6H_5C_7H_6COOH$) を生成せり。この分子中に存在する原子團 C_7H_6 はその水素原子の數より考へ不飽和炭素連鎖を有すべきなり。然るにこの酸のアルカリ鹽は冷時に於て容易に $KMnO_4$ の紅色を脱せざる故にこの原子團は開鎖狀の炭素連結にて存在せざるべし。

また上述の酸化の場合 $C_{14}H_{12}O_2$ なる酸生するとすれば次の式成立せざるべからず。

然れども $C_{15}H_{20}O_4$ はモノオキシムを生ずる故その分子内に 1 個の CO 存在せざるべからず、從て $C_{15}H_{16}O_6$ も亦 1 個の CO を有すべき筈なり。然るにこの CO がこの酸化の場合脱水に參與すること容易に承認なし得ず、因てその間の消息闡明を後日の研究に期せん。

以上の諸成績を綜合したる結果 タキシンの構造式として第三報に發表せる (I) 式の代に (II) 式を提共す。

本研究に對し懇篤なる御指導を賜りし恩師近藤教授竝にアララギ葉酒精エキス製造に就き多大の御配慮を煩せし鹽野義商店に謹謝す。

實 験 の 部

(I) Taxinin の接觸還元。

アセト溶液中にて觸媒として白金黒を使用し Taxinin の接觸還元を行ふ場合還元成績體として既に Fp. 233° , Fp. 278° 及 Gp. 197° の三種の結晶體を得たり、而して最後の物質は Essigsäureanhydrid より再結晶せしめて精製するとき Fp.

194-5° を示しその分析の結果は次の如し.

分析

Sbst. 0.0505g	CO ₂ 0.1261g	H ₂ O 0.0348g	C% 68.10	H% 7.71
C ₃₀ H ₄₀ (H ₄₂)O ₈ としての理論数			68.14(67.88)	7.63(7.98)

故に前報に於てこの物質に與へし式 C₃₀H₄₄O₈ を訂正して C₃₀H₄₀(H₄₂)O₈ と
なす.

次に Taxinin 0.5g を Eisessig 70cc に溶解しこれに白金黒 0.7g を加へ水素を
通じ振盪しつつ還元を行ふ この場合吸収されたる水素の容積は ca. 40cc なり, 然
る後白金黒を除き Eisessig を蒸餾して残留せる結晶塊を酒精に溶解して再結晶を
行ひ Fp. 245° を有する稜柱狀結晶を得たり.

分析

Sbst. 0.1114g	CO ₂ 0.2792g	H ₂ O 0.0691g	C% 68.35	H% 6.94
C ₃₀ H ₃₆ O ₈ としての理論数			68.66	6.92

またこの結晶體に混融の結果前記の還元成績體 C₃₀H₃₅O₈ と別物質なり. 即ち
この還元成績體は Dihydratixinin C₃₀H₃₆O₈ なるべし.

(II) N₂/2 alk. KOH による分解に於て Taxinin より生成する諸物質.

これ等の分解生成物に關する前報に於る成績の要點は本報理論の部に記述せる
如し. これ等諸物質に就き尙試験を續行せり.

(1) 揮發性酸.

Taxinin を約 25 倍量の N₂/2 alk. KOH を以て分解しこの場合生成する固形の
中性及酸性物質を除去せる硫酸酸性の水溶液を砂浴上加熱し水と共に蒸餾する揮
發性酸を稀薄アムモニア水中に集む, 然る後過剰のアムモニアを蒸發して得たるア
ムモニウム鹽の水溶液に硝酸銀溶液を加れば針狀の銀鹽析出す これを濾過し數回
水洗後乾燥して分析に附す.

分析

Sbst. 0.0912g	CO ₂ 0.0450g	H ₂ O 0.0157g	C% 13.46	H% 1.93
CH ₃ COOAg としての理論数			14.38	1.83

銀含量

Sbst. 0.1056g	AgCl 0.0898g	Ag% 64.50
CH ₃ COOAg としての理論数		64.64

以上の結果によりこの揮發性酸は醋酸なること明瞭なり 尙次の實驗によりその
生成量を測定せり.

Taxinin 0.5493g に N₂/2 alk. KOH 20cc を注加し 25 分間水浴上に加熱沸騰せし
め冷却後稀硫酸を加へて酸性となし砂浴上に加熱して蒸餾を行ふ, この場合の餾液
ca. 70cc を N₂/10 NaOH (f=0.9865) 50cc 入れたる 受器中に捕集す 次に受器内の

過剰の $N/_{10}$ NaOH を指示薬として Phenolphthalein を使用し $N/_{10}$ HCl ($f=1.0781$) にて滴定を行ひ中和のためその 23.5cc を消費せり、故に物質 0.5493g より生ずる醋酸を中和するに必要な $N/_{10}$ NaOH の容積は $50 \times f - 23.5 \times f = 23.98\text{cc}$ なり。然るに鹼化の際 Taxinin $C_{30}H_{34}O_8$ 1 分子より醋酸 2 分子生成するとせば今の場合要すべき理論上の $N/_{10}$ NaOH の容積は 21.12cc なる故その 23.98cc は醋酸 2.27 分子に相當す。

(2) Zp. 285-7° の酸。

本品は前報に於て微量のため分析不能にして唯融點より推し Fumarsäure ならんかと報告せる物質なり。今回本品を再三アセトンより再結晶せしめて融點を閲せしに 274-5° に下降して不變となる。この物質は微細針狀の結晶にしてエーテル及アセトンに溶解易すからず而してそのアルカリ鹽の水溶液は冷時に於て $KMnO_4$ の紅色を脱せず銀鹽は白色結晶性にしてこれを焼くとき桂皮酸を昇華す。

分析(銀鹽)

Sbst. 0.0513g	CO_2 0.0785g	H_2O 0.0148g	C% 41.73	H% 3.23
$(C_6H_5)_2C_4H_4(COOH)_2$ としての理論數			42.36	2.77

銀含量

Sbst. 0.0650g	Agel 0.0366g	Ag% 42.38
$(C_6H_5)_2C_4H_4(COOH)_2$ としての理論數		42.32

融點及分析數より推察し本物質は恐くは α -Truxillsäure $(C_6H_5)_2C_4H_4(COOH)_2$ (Fp. 274°) なるべし。

(3) $C_{17}H_{24}O_5$ (Fp. ca. 100° 中性無晶形物質) に就ての諸實驗。

a. アセチル誘導體。

$C_{17}H_{24}O_5$ に Essigsäureanhydrid を作用せしめ二アセチル誘導體 $C_{17}H_{22}O_5(COCH_3)_2$ を得たること前報に記載せり。今回 Acetylchlorid による醋酸化を企圖し次の結果を得たり。

物質 0.5g に CH_3COCl 3g を加へ 3 時間水浴上に加熱沸騰せしめたる後 CH_3COCl を蒸餾し残留物に少量の水を加へ油狀に析出せるアセチル誘導體をエーテルにて抽出す。燒芒硝にて乾燥後エーテルを蒸餾し去り殘渣に少量の水を注加して攪拌すれば生成せるアセチル誘導體は淡褐色、結晶性粉末 (Fp. ca. 100° 發泡を伴ふ) に變化す。分析及アセチル數測定の結果次の如し。

分析

Sbst. 0.1036g	CO_2 0.2501g	H_2O 0.0630g	C% 62.81	H% 6.49
$C_{17}H_{21}O_5(COCH_3)_2$ としての理論數			63.56	6.96

アセチル數

物質に $N/_{10}$ alk. KOH を注加し 1 時間水浴上に煮沸せしめ冷却後 Phenolphthalein

を指示薬として $N/10$ HCl を以て逆測を行ふ。

Sbst. 0.0992g	$N/10$ alk. KOH (f.=0.9093)	$20 \times f = 18.19\text{cc}$
	$N/10$ HCl (f.=1.2124)	$9.1 \times f = 11.03\text{cc}$

即ち鹼化に於て消費されたる $N/10$ KOH は 7.16cc なり。然るに $C_{17}H_{21}O_5$ (COCH_3)₃ 0.0992 g 内のアセチル基の鹼化を完了せしむるに對しては理論上 $N/10$ KOH 6.85cc を必要とす故にその 7.16cc はアセチル基 3.1 個に相當す從て $C_{17}H_{24}O_5$ は CH_3COCl と作用し三アセチル誘導體を生成すべし。

因て $C_{17}H_{24}O_5$ 分子中には少くとも OH 3 個存在し内 1 個の OH のみは獨り CH_3COCl に依て初めて醋化せらるるを知る。

b. オキシム。

物質 0.2g を酒精に溶解しこれに HONH_2HCl 0.2g 及 KOH 0.19g の水溶液を加へ 1 日間常溫にて放置す 然る後酒精を蒸發し去り淡黃色、無晶形、粉末狀のオキシムを得たり、この物質は $120-5^\circ$ にて發泡を伴ひて熔融す。

分析

Sbst. 0.0599g	Ncc 2.5	氣壓 mm 751	溫度 t° 15	N% 4.70	} 平均 4.87
„ 0.1700g	„ 7.3	„ 755	„ 13	„ 5.03	
$C_{17}H_{24}O_4\text{NOH}$ としての理論數					4.34

このオキシム及次のセミカルバツォンの結果より推し $C_{17}H_{24}O_5$ は分子内に CO 1 個を含有すべし。

c. セミカルバツォン。

物質 0.3g の酒精溶液に $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2\text{HCl}$ 0.5g 及 KOH 0.25g の稀薄酒精溶液を注加し 2 日間放置後酒精を蒸發して Fp. $115-20^\circ$ (發泡を伴ふ) を示す淡黃色、無晶形のセミカルバツォンを得たり。

分析

Sbst. 0.1214g	Ncc 11	氣壓 mm 754	溫度 t° 11	N% 11.18
$C_{17}H_{24}O_4N \cdot NH \cdot CONH_2$ としての理論數				11.51

d. 接觸還元。

物質 1g をアセトン 50cc に溶解し白金黒 0.6g を添加し水素を通じ 7 時間振盪しながら還元を行ふ、この場合水素 75cc を吸収す但し $C_{17}H_{24}O_5$ に對し水素 1 分子附加すとせば物質 1g は理論上水素 75cc を吸収すべきなり。還元反應終了後白金黒を除きアセトンを蒸餾して殘留せし還元成績體は白色、無晶形の物質にして $80-5^\circ$ に於て發泡しつつ熔融す。

分析

Sbst. 0.1091g	CO ₂ 0.2634g	H ₂ O 0.0841g	C% 65.85	H% 8.63
C ₁₇ H ₂₆ O ₅ としての理論數			65.76	8.45

この結果により C₁₇H₂₄O₅ は水素 1 分子附加せらるる二重結合 1 個を有す.

この還元成績體はオキシム及セミカルバツォンを生成す.

オキシム.

物質 0.2g の酒精溶液に HONH₂·HCl 0.5g 及 KOH 0.49g の水溶液を注加し 2 日間放置後酒精を蒸發する場合淡黄色、無晶形のオキシムを生ず、この物質は 130° 附近にて發泡して熔融す.

分析

Sbst. 0.0658g	Ncc 2.7	氣壓 mm 750	溫度 t° 9	N% 4.85
C ₁₇ H ₂₆ O ₄ NOH としての理論數				4.31

セミカルバツォン.

物質 0.3g を酒精に溶しこれに H₂N·CO·NH·NH₂·HCl 0.5g 及 KOH 0.25g の水溶液を添加し 2 日間放置して反應せしむ. 生成せる セミカルバツォンは微黄色の粉末にして Fp. 110-20° (發泡を伴ふ) を有す.

分析

Sbst. 0.1393g	Ncc 13	氣壓 mm 753	溫度 t° 13	N% 10.91
C ₁₇ H ₂₆ O ₄ N·NH·CONH ₂ としての理論數				11.44

即ち C₁₇H₂₆O₅ は尙其儘 CO 1 個を含有すべし.

e. 酸化.

(i) 硫酸酸性にて KMnO₄ による酸化.

C₁₇H₂₄O₅ 0.5g の細末を ca. 5% H₂SO₄ 100cc 中に浮遊せしめ攪拌しつつこれに 2O₂ に相當する KmnO₄ 0.41g の稀薄水溶液を滴下して冷時に酸化を行ふ. 酸化終了後少量の沈澱物を濾過し去り濾液を水浴上に濃縮してエーテルと共に振盪す. 然る後エーテルを蒸餾し去り淡黄褐色の無晶形物質 ca. 0.4g を得たり. 次にこの物質を稀薄炭酸曹達溶液に混じエーテルと共に振盪して炭酸曹達到溶解せざる部分を同溶劑中に移行せしむ. 然る後弱アルカリ性の水層を分離しこれに稀硫酸を加へて弱酸性となし析出せる酸性物質をエーテルを以て抽出す. 燒芒硝にて脱水後エーテルを蒸餾すれば最後に淡黄褐色、無晶形の酸性物質 (Fp. 85-90°) を残す. これをアムモニウム鹽に變じ次に硝酸銀により銀鹽を製して分析に供す.

分析

Sbst. 0.1174g	CO ₂ 0.1598g	H ₂ O 0.0400g	C% 37.12	H% 3.81
C ₁₇ H ₁₈ O ₇ Ag ₂ としての理論數			37.01	3.30

銀含量

Sbst. 0.0740g	AgCl 0.0380g	Ag%	38.65
$C_{17}H_{18}O_7 \cdot Ag_2$ としての理論數		„	39.24

尙遊離酸の分析次の如し。

分析

Sbst 0.0627g	CO ₂ 0.1404g	H ₂ O 0.0368g	C% 61.07	H% 6.57
$C_{17}H_{20}O_7$ としての理論數			„ 60.68	„ 6.00

以上の結果によりこの酸性物質は Dicarbonsäure にして示性式 $C_{15}H_{18}O_3(COOH)_2$ を有すべし。而して $C_{17}H_{24}O_5$ は次式に従て酸化されこの酸を生成するものならん。

因て $C_{17}H_{24}O_5$ 分子内に CH_2OH 2 個存在することを推定し得べし。

(ii) CrO_3 による酸化。

物質 0.5g を Eisessig 15cc に溶解しこれに SO_2 に相當する CrO_3 0.44g の氷醋酸溶液 20cc を加へ温時 (ca. 40°) に於て酸化を行ふ。酸化終了後減壓にて Eisessig を蒸留し殘渣に 10% H_2SO_4 10cc を注加して酸化生成物をエーテルにて抽出す。燒芒硝を加へて脱水後エーテルを蒸留して殘れる部分に石油エーテルを加へて温浸を行ふ。次に石油エーテルに不溶分を稀薄炭酸曹達溶液に混じ溶解せざる部分を濾過し去り濾液に稀硫酸を滴下して酸性物質を遊離せしむ。この物質に淡黄色、無晶形にして 85-90° に於て發泡しつつ熔融し銀鹽を生成す。

分析(遊離酸)

Sbst. 0.0712g	CO ₂ 0.1611g	H ₂ O 0.0431g	C% 61.71	H% 6.77
$C_{13}H_{16}O_5$ ($C_{13}H_{14}O_4 \cdot H_2O$) としての理論數			„ 61.87	„ 6.40

銀含量

Sbst. 0.0823g	AgCl 0.0346g	Ag%	31.64
$C_{13}H_{13}O_4 \cdot Ag$ としての理論數			31.64

この無晶形酸 $C_{13}H_{14}O_4$ (?) を炭酸曹達到溶解し $KMnO_4$ にて酸化する場合安息香酸及醋酸を生ず。

f. Alk. H_2SO_4 の作用。

物質 0.5g に Alk. H_2SO_4 (3%) 40cc を加へ 2 時間水浴上に沸騰せしめたる後酒精を蒸留し去り殘渣に水を加へてエーテルと共に振盪す。然る後エーテルを蒸留し殘留せる粘稠液を真空内に放置せしに漸次固化して淡黄色、無晶形の物質に變化す。この物質は中性にして Fp. 90-100° (發泡す) を示す。

分析

Sbst. 0.1038g	CO ₂ 0.2592g	H ₂ O 0.0760g	C% 68.10	H% 8.19
---------------	-------------------------	--------------------------	----------	---------

$C_{19}H_{26}(H_{28})O_5 \cdots C_{17}H_{21}(H_{23})O_5C_2H_5$ としての理論数 68.26(67.81) 7.78(8.40)
 $C_{19}H_{26}(H_{28})O_5$ に関する実験次の如し.

(i) アセチル誘導體.

物質 0.2g に CH_3COCl 3cc 注加し 2 時間水浴上に煮沸後 CH_3COCl を蒸餾し残留物に少量の水を加ヘエーテルにてアセチル誘導體を抽出す.

このアセチル誘導體は ca. 80° にて發泡しつつ熔融する淡黄色、無晶形の物質なり.

醋化数

物質を $N/10$ alk. KOH に溶解し 40 分間水浴上に煮沸して鹼化を行ふ 然る後 Phenolphthalein を指示薬となし $N/10$ HCl にて未反應の KOH を中和す.

Sbst. 0.1865g	$N/10$ alk. KOH (f.=0.9(93))	$25 \times f = 22.73cc$
	$N/10$ HCl (f.=1.2124)	$9.5 \times f = 11.52cc$

即ち鹼化のため消費されし $N/10$ KOH は 11.21cc なり 然るに $C_{19}H_{26}(H_{28})O_5(COCH_3)_3$ 0.1865g 中の CH_3CO を鹼化するに必要な $N/10$ KOH の理論上の容積は 12.13cc なる故その 11.21cc は CH_3CO 2.8 個に當る.

即ち $C_{19}H_{26}(H_{28})O_5$ 分子中には OH 3 個存在するものの如し.

(ii) オキシム

物質 0.1g の酒精溶液に $HONH_2 \cdot HCl$ 0.5g 及 KOH 0.49g の水溶液を注加し 1 日間放置後酒精を蒸發し去り残留物に少量の水を加へて攪拌し淡黄色、無晶形の物質(Fp. $125-30^\circ$) を得たり.

分析

Sbst. 0.0469g	Ncc 1.8	氣壓 mm 751	溫度 t° 3	N% 4.66
$C_{19}H_{26}(H_{28})O_4 \cdot NOH$ としての理論數				(4.01)3.99

(iii) セミカルバツオン.

物質 0.4g を酒精に溶解しこれに $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl$ 0.5g 及 KOH 0.25g の稀薄酒精溶液を加へ 2 日間放置後酒精を蒸發し去り淡黄色、無晶形のセミカルバツオン (Fp. ca. 120° 發泡を伴ふ) を得たり.

分析

Sbst. 0.1095g	Ncc 9.5	氣壓 mm 755	溫度 t° 13	N% 10.17
$C_{19}H_{26}(H_{28})O_4 \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ としての理論數				10.74(10.69)

前項のオキシム及このセミカルバツオンの窒素含量より推考し $C_{19}H_{26}(H_{28})O_5$ も亦 1 個の CO を含有すべし.

(4) Fp. $213-4^\circ$ の中性結晶體に就ての諸實驗.

曩に(本誌 591, 409)本品の分子式を $C_{17}H_{24}O_4$ と報告せしも その分析數は寧

ろ $C_{17}H_{22}O_4$ に近似す。

實驗數 (本誌 591, 409)	C% 70.03	H% 7.93
$C_{17}H_{22}O_4$ としての理論數	„ 70.03	„ 7.64
$C_{17}H_{24}O_4$ „	„ 69.82	„ 8.28

因て本物質の分子式として $C_{17}H_{22}O_4$ は眞に近かるべし。

この結晶體に關する試験次の如し。

a. オキシム。

物質 0.2g を酒精に溶しこれに $HONH_2HCl$ 0.2g 及 KOH 0.19g の水溶液を加へ 1 日間放置す、生成せるオキシムは針狀結晶にして $Zp. 267^\circ$ を示せり。

分析

Sbst. 0.0698g	Ncc 5	氣壓 mm 745.5	溫度 $^{\circ}$ 14.5	N% 8.21
$C_{17}H_{22}O_2(NO_2H)_2$	%としての理論數			8.75

この結果より推し $C_{17}H_{22}O_4$ 分子内には CO 2 個存在すべし。

b. 還元成績體 $C_{17}H_{26}O_4$

$C_{17}H_{22}O_4$ は觸媒として白金黑を使用し接觸還元を行へば還元成績體として $C_{17}H_{26}O_4$ に相當する物質を得たること前報に報告せり。この還元成績體は次のオキシム及アセチル誘導體を生ず。

オキシム。

物質 0.2g の酒精溶液に $HONH_2HCl$ 0.25g 及 KOH 0.21g の水溶液を加へ 2 日間放置してオキシムを製す、これは白色結晶性の粉末にして $115-20^\circ$ にて發泡しつつ熔融す。

分析

Sbst. 0.0979g	Ncc 3.9	氣壓 mm 746.5	溫度 $^{\circ}$ 12	N% 4.64
$C_{17}H_{26}O_3NOH$	としての理論數			4.52

即ちこは Monooxim にして $C_{17}H_{26}O_4$ は 1 個の CO に相當する Oxim を生ず。

アセチル誘導體。

物質 0.8g を Essigsäureanhydrid 2g と共に 2 時間砂浴上に加熱沸騰せしめて一種のアセチル誘導體を得たり。この物質は淡黃色無晶形の粉末にして $ca. 60^\circ$ にて熔融す。

醋化數。

物質を $N/_{10}$ alk. KOH に混じ 1 時間水浴上に煮沸し冷却後 Phenolphthalein を指示藥として $N/_{10}$ HCl にて逆測す。

Sbst. 0.1184g	$N/_{10}$ alk. KOH ($f=0.9093$)	$25 \times f = 22.73cc$
	$N/_{10}$ HCl ($f=1.2124$)	$11.4 \times f = 13.82cc$

即ち煮沸時に中和されたる $N/_{10}$ KOH は 8.91cc なり、然るに $C_{17}H_{23}O_4(COCH_3)_3$ 0.1184g 中のアセチル基を鹼化するに要するに理論上の $N/_{10}$ KOH 容積は 8.45cc なる故その 8.91cc はアセチル基 3.2 個に相當す。

即ちこの醋化の反應式は次の如くなるべし。

従て $C_{17}H_{26}O_4$ は分子内に OH 3 個を有すと考ふ。

c. Alk. H_2SO_4 の作用。

物質 0.5g を Alk. H_2SO_4 (3%) 40cc に溶解し 2 時間水浴上に煮沸したる後酒精を蒸餾し残留物に稀薄炭酸曹達溶液を加へて弱アルカリ性となしエーテルと共に振盪す次で焼芒硝にて脱水後エーテルを蒸餾して残留せる淡黄色、無晶形の物質は中性にして Fp. 80-5° (發泡を伴ふ) を有す。アルカリ性の水層は硫酸を注加して酸性となす場合沈澱物を析出せず、この中性物質の分析次の如し。

分析

Sbst. 0.1116g	CO_2 0.2395g	H_2O 0.0821g	C% 70.75	H% 8.13
$C_{17}H_{21}O_4C_2H_5$	$C_{16}H_{26}O_4$	としての理論數	71.65	8.24

この中性物質は次のオキシム及アセチル誘導體を生成す。

オキシム。

$C_{19}H_{26}O_4$ は酒精溶液中に於て $HONH_2HCl$ 及 KOH により 淡黄色、無晶形のオキシム (Fp. 95-7°) を生ず。

分析

Sbst. 0.0802g	Ncc 3.2	氣壓 mm 745	溫度 t° 10	N% 4.67
$C_{15}H_{16}O_3 \cdot NOH$	としての理論數			4.20

即ち $C_{19}H_{20}O_4$ は CO 1 個を有すべし。

アセチル誘導體。

$C_{19}H_{26}O_4$ 0.2g を Essigsäureanhydrid 2g に溶解し 2 時間砂浴上に煮沸して醋化を行ふ。冷却後水を加へて溫め未反應の Essigsäureanhydrid を分解し生成せる反應成績體をエーテルを以て抽出す、この物質は淡黄色、無晶形にして Fp. 65-75° を有す。

醋化數

物質を $N/_{10}$ alk. KOH に溶解し 1 時間水浴上に沸騰せしめ冷却後 Phenolphthalein を指示薬として $N/_{10}$ HCl にて残留せる苛性加里を滴定す。

Sbst. 0.1021g	$N/_{10}$ alk. KOH (f. = 0.9093)	$20 \times f = 18.19cc$
	$N/_{10}$ HCl (f. = 1.2124)	$10.1 \times f = 12.25cc$

即ちこの鹼化の際消費されたる $N/_{10}$ KOH は 5.94cc なり、然るに $C_{19}H_{24}O_4(COCH_3)_2$ 0.1021g の $COCH_3$ を鹼化するに必要な $N/_{10}$ KOH の理論上の容積

は 5.15cc なる故その 5.94cc は COCH_3 2.3 個に相當す。

因て $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_4$ は Essigsäureanhydrid による醋化の場合二アセチル誘導體を生ずべし。

これ等の實驗成績により $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_4$ は次の如く書き表すことを得べし。

従て $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_4$ は Alk. H_2SO_4 により 2 個の CO の中 1 個エノル型に移行し次にエチルエーテル $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{C}_2\text{H}_5$ を生ぜしものならん。

(5) Fp. 295° の中性針晶に就ての諸實驗。

前報(本誌 591, 408)に於てこの結晶體に分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}(\text{H}_{22})\text{O}_4$ を賦與せり。今回尙次の諸研索を行ふ。

a. 精製。

純酒精より再結晶せしめて得たる本物質を分析に附す。

分析

Sbst. 0.0796g	CO_2 0.1974g	H_2O 0.0540g	C% 67.64	H% 7.59
$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$ としての理論數			68.14	7.63

故に本結晶體の分子式を $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$ に決定す。

b. オキシム。

物質 0.1g の酒精溶液に HONH_2HCl 0.2g 及 KOH 0.19g の水溶液を混じ 1 日間放置してオキシムを製す。これは微細の結晶體にして 308-10° にて分解しつつ熔融點す。

分析

Sbst. 0.0769g	Ncc 5.05	氣壓 mm 748	溫度 t° 16	N% 5.05
$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3\cdot\text{NOH}$ としの理論數				5.02

即ち $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$ は分子中に CO 1 個を含有すべし。

c. アセチル誘導體。

物質 0.3g に Acetylchlorid 3g を注加し 2 時間水浴上に煮沸して醋化を行はしめたる後過剰の Acetylchlorid を蒸餾し残留物に少量の水を加へて析出せるアセチル誘導體をエーテルを用ひて精製す。この物質は白色無晶形にして Fp. 70-80° を有す。而して醋化數測定の結果本品は Essigsäureanhydrid を以て醋化して生ぜし前報に於るアセチル誘導體(本誌 591, 411)と同一物なることを知る。

醋化數

物質を $\text{N}/_{10}$ alk. KOH に溶解し 1 時間水浴上に沸騰せしめ冷却後 Phenolphthalein を指示藥として $\text{N}/_{10}$ HCl にて過剰の KOH を中和す。

Sbst. 0.1211g	N/10 alk. KOH (f. = 0.6812)	20 × f = 13.62cc
	N/10 HCl (f. = 0.8307)	8.3 × f = 6.90cc

即ち鹼化の場合消費されし N/10 KOH は 6.72cc なり、然るに理論上 $C_{15}H_{18}O_4$ ($COCH_3$)₂ 0.1211g の $COCH_3$ の鹼化には N/10 KOH 6.96cc を要す、故にその 6.72cc は $COCH_3$ 1.93 個に相當す。従てこのアセチル誘導體の示性式は $C_{15}H_{18}O_4$ ($COCH_3$)₂ にして $C_{15}H_{20}O_4$ は分子内に OH 2個を有すべし。

d. $KMnO_4$ による酸化。

(i) 中性溶液に於る場合。

(α) 細末の物質 0.3g を少量の水中に浮遊せしめ攪拌しつつこれに $2O_2$ 相當する $KMnO_4$ 0.48g の稀薄水溶液を少量宛注加して冷時に酸化を行ふ。この場合微に Benzaldehyd の臭を發す酸化終了後褐色を濾し除き濾液を水浴上にて濃縮しこれに稀硫酸を加へて弱酸性となしエーテルにて反應生成物を抽出す、燒芒硝を使用して脱水後エーテルを蒸餾し酸化成績體として醋酸、融點低き淡黄色の無晶形酸及エーテルに溶解難き微細の結晶酸 (Fp. 280°) を得たり。この無晶形酸の銀鹽の分析及銀含量次の如し。

分析

Sbst. 0.0500g	CO_2 0.0640g	H_2O 0.0180g	C% 34.91	H% 4.03
$C_{15}H_{14}(H_{16})O_6Ag_2$ としての理論數			35.58(35.44)	2.79(3.18)

銀含量

Sbst. 0.0531g	Agel 0.0305g	Ag% 43.22
$C_{15}H_{14}(H_{16})O_6Ag_2$ としての理論數		42.49(42.66)

即ちこの酸は Dicarbonsäure にして従て $C_{15}H_{20}O_4$ は 2 個の CH_2OH を有すべし。

若し然りとせば $C_{15}H_{20}O_4$ は酸化を受ける場合理論上次の方程式により Dicarbonsäure $C_{15}H_{16}O_6$ を生成すべきなり。

然るに上記の分析數は $C_{15}H_{16}O_6$ としてより寧ろ $C_{15}H_{18}O_6$ としての理論數に一致するは恐らく分析に供せる試料不純なるため生ぜし誤差なるべし。

また上述 Fp. 280° の結晶酸は次の (ii) の酸化の際生成する Fp. 288° の酸と同一物ならん。

(β) 物質 0.65g を水 20cc 中に浮遊せしめこれを水浴上に溫め振盪しつつこれに $4O_2$ に相當する $KMnO_4$ 2.08g の稀薄水溶液を滴下して溫時 (ca. 70°) に酸化を行ふ。この際盛に Benzaldehyd の臭を發生す反應終了後 (α) の場合と同様に處理し酸化成績體として醋酸及 Fp. $122-3^\circ$ の酸 (ca. 0.15g) を生じ殆んど他の生

成物を認めず而して次の試験により Fp. 122-3° の酸は安息香酸なること明なり。

分析

Sbst. 0.0564g	CO ₂ 0.1438g	H ₂ O 0.0250g	C% 69.54	H% 4.96
O ₆ H ₅ COOH	としての理論数		68.82	4.96

この酸を酒精に溶解し指示薬として Phenolphthalein を使用し N/10 KOH にて滴定を行ふ。

Sbst. 0.0519g	N/10 KOH (f. = 0.6812)	5.9 × f = 4.02cc
Monocarbonsäure	としての M.-G.	129.1
C ₆ H ₅ ·COOH	としての理論数	122.1

この (i) の酸化に於て C₁₅H₂₀O₄ は次の道程を経過するものならん。

(ii) 硫酸酸性溶液に於る場合。

物質 0.4g に少量の水及 10% H₂SO₄ 5cc を加へこれを水浴上に 50-60° に温め攪拌しながらこれに 2O₂ に相當する KMnO₄ 0.38g の稀薄水溶液を滴下して酸化を行ふ。酸化終了後沈澱物を濾過し濾液を水浴上にて濃縮しエーテルと共に振盪す酸化成績體として醋酸、無晶形酸及 Fp. 282° の結晶酸を得たり、最後の酸は水より再結晶せしむれば Fp. 288° を示し結晶狀の銀鹽を生ず。

分析(遊離酸)

Sbst. 0.0440g	CO ₂ 0.0956g	H ₂ O 0.0250g	C% 79.01	H% 6.36
C ₁₄ H ₁₂ O ₂	としての理論数		79.21	5.71

銀含量

Sbst. 0.0546g	Agel 0.0247g	Ag 34.04
C ₁₄ H ₁₁ O ₂ Ag	としての理論数	33.82

即ちこの酸は Monocarbonsäure にして式 C₁₃H₁₁COOH を有すべし。

c. 接觸還元。

物質 0.15g を酒精 200cc に溶解しこれに白金黒 0.5g を添加し水素を通じつつ 5 時間振盪せしも殆んど水素を吸収せず、白金黒を除きたる後酒精を蒸餾し残留せる結晶の融點を検せしに 295° を示す、この物質は變化せざる試料なるべし。即ち本品は開鎖狀炭素連結内に存在する二重結合を有せざるが如し。

(於米澤高等工業學校)