Verf. wird binnen kurzem in den Mitteilungen der Medizinischen Gesellschaft zu Tokio Genaueres über die oben angegebenen Punkte 4, 5, 6 und publizieren.

H. Kondo u. K. Oshima: *Über die Alkaloide von Uncaria kawakamii Hayata (H. Kondo: II. Mitteil. über die Alkaloide von Uncaria-arten).*

Uncaria kawakamii Hayata, Rubiaceae, ist eine in Formosa wildwachsende Pflanze, die im Japan als "Taiwankagikadura" oder "Hanadamanoki" genannt ist. Die Verfasser haben aus den Blättern, Stengeln und Haken dieser Pflanze ein neues, Rhynchophyllin¹⁾ ähnliches Alkaloid isoliert, das sie "Hanadamin" nennen.

Die freie Base bildet farblose Krystalle vom Fp. 187°; $[\alpha]_D^{18} = -123.7^\circ$ (in alkoholischer Lösung). Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Äther, gar nicht in Petroläther. Die Zusammensetzung derselben entspricht $C_{21}H_{24}N_2O_4$. Es enthält nach Zeisel'scher Methode ein Methoxyl, aber nach Herzig-Meyer'scher Methode kein N-Methyl.

Das Chloraurat ist ein gelbes, krystallinisches Pulver vom Zp. ca. 156° und hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{24}N_2O_4 \cdot HAuCl_4$. Das Chloroplatinat ist ein bei 228–9° zersetzendes, hellgelbes, amorphes Pulver. Das Perchlorat bildet aus Chloroform Nadeln vom Zp. ca. 220°.

Durch Verseifung mit alkoholischem Kali entsteht eine amorphe Aminosäure vom Zp. ca. 180°, welche nicht mehr Methoxylgruppe enthält.

Durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid liefert ein Monoacetylderivat vom Fp. 97–105°; Chloraurat Zp. 162°.

Das Hanadamin ist unlöslich in Ätzkali, färbt sich nicht durch Eisenchlorid. Die Gaebel'sche Methylendioxyreaktion, die Thalleiochinreaktion für Chininbase, die Liebermann'sche Nitrosoreaktion und die β -Naphtholreaktion für primäres Amin sind alle negativ. Es reduziert weder die Fehling'sche Lösung noch ammoniakalische Silberlösung.

Die Farbenreaktionen von Hanadamin sind ungefähr analog mit denen des

¹⁾ Diese Zeitschr. 554, 321.

Rhynchophyllins, aber fehlt es dem vordern nur die Reaktion von Wismuthsubnitrat-Schwefelsäure. Unter vielen wären die folgende charakteristisch: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ rot — grün — gelb, Chlorkalk + H_2SO_4 rosarot, Molybdän-Schwefelsäure farblos — blau, Formalin-Schwefelsäure farblos — rot, Schwefelsäure farblos.

Die durch Verseifung entstandene Aminosäure zeigt auch die ähnlichen Farbenreaktionen wie beim Hanadamin, färbt sie sich aber nicht durch Molybdän- H_2SO_4 .

Nach obigen Reaktionen könnte man dem Hanadamin die folgende Formel erteilen.

Unter den 4 Sauerstoffatomen in Hanadamin sind vielleicht 2 O in $-\text{COOCH}_3$, der dritte im alkoholischen Hydroxyl gebunden.

Die Stickstoffatome des Hanadamins sind wahrscheinlich beide tertiär, an welchen kein Methyl gebunden ist.

S. Keimatsu, K. Yokota und J. Satoda: *Ueber Organo-Selenverbindungen. (IV. Mitteil.)*

Wir haben bisher hauptsächlich über Synthesen von Selenphenolverbindungen der Konstitution wie

mitgeteilt. (vergl. Journ. of Pharm. Soc. Japan Nr. 580, 531; Nr. 594, 605; Nr. 598, 1007). Theoretisch sind noch viele neue Verbindungen zu erwarten je nach Art der Atomgruppen und Stellung derselben gegenüber Selen im Kern. Im folgenden seien einige neue Resultate unserer Untersuchung mitgeteilt.

(I) *Synthese des o-Oxydiphenylselenid*

カギカヅラのアлкаロイド研究(第二報)

近 藤 平 三 郎

大 島 一 郎

(東京帝國大學醫學部藥化學教室)

(昭和七年五月廿日受理)

H. Kondo u. K. Oshima

Über die Alkaloide von *Uncaria Kawakamii* Hayata (I);(H. Kondo: II Mitteilung über die Alkaloide von *Uncaria* arten).

著者の一人近藤は福田・富田二氏と共に内地産カギカヅラ *Uncaria Rhynchophylla* Miq. より一種のアлкаロイドを抽出し *Rhynchophyllin* と命名したり(本誌 554 321). 吾々は臺灣産カギカヅラにも同様の鹽基の存在を豫想して本研究に着手したり.

タイワンカギカヅラ *Uncaria kawakamii* Hayata は一名ハナダマノキと稱し茜草科 *Rubiaceae* かざかづら属の植物にして臺灣の山野に生ず. 内地産のものに比し花果實大にして葉竝に花梗に毛を有す.

吾々は *Rhynchophyllin* の抽出と全く同様の方法によりタイワンカギカヅラの葉・曲鉤及其附著せる莖部より一新結晶性鹽基を抽出し *Haradamin* と命名したり. 本鹽基はエーテルより白色の結晶として得られ Fp. 187° エーテルに難溶し石油エーテルに不溶のアルコール, アセトン, クロロホルムに易溶なり. *Rhynchophyllin* と殆ど同じ呈色反應を現し, 元素分析の結果は $C_{21}H_{24}N_2O_4$ に相當し *Rhynchophyllin* に比し CH_4 を異にす. 分子量は Rast 氏法により $C_{21}H_{24}N_2O_4$ に相當し, 金鹽は $C_{21}H_{24}N_2O_4 \cdot HAuCl_4$ に相當す. 比旋光度はアルコール溶液にて $[\alpha]_D^{25} = -128.7$. ツァイゼル法により $[OCH_3]$ 1 箇を認む. ヘルチツヒマイエル法により $[NCH_3]$ を測定せんとするに微量の黑色を帶べる. AgJ の沈澱を生じたるに過す. タンイオヒン反應を呈せざること *Rhynchophyllin* と同様なるも, リーベルマン反應陰性なること後者と相異す. 苛性アルカリに不溶, 過クロル鐵により呈色せず. ゲーベル氏 *Methylendioxoy* 反應陰性にして, フェーリング液, アムモニア性銀液を脱色せず. 第一級アミンに對するベタナフトールの反應陰性なり. ブロム水を直ちに脱色す. 無水醋酸によりてモノアセチル誘導體を生ずるを以て 4 箇の酸素の中 1 箇は水酸基として存在するものの如し. 酒精性カリによりて鹼化せられ 1 種のアミノ酸を生じ同時に $[OCH_3]$ を失ふを以て $[OCH_3]$ は酸エステルとして存在すること明なり.

以上の實驗に徴し Hanadamin を次の如く表示することを得べし。

Hanadamin と Rhynchophyllin の諸性質を比較すれば次の如し。

	Hanadamin	Rhynchophyllin
組成	$C_{21}H_{24}N_2O_4$	$C_{22}H_{28}N_2O_4$
$[\alpha]_D$	-123.7°	-14.7°
融點	187°	216°
金鹽	ca. 156°(分解)	134°(溶融)155°(分解)
白金鹽	228-9°(分解)	238°(分解)
フォルマリン硫酸	無色→赤	黄→紫赤→無色
次硝酸蒼鉛硫酸	呈色せず	黄→櫻實赤色
モリブデン硫酸	無色→青	無色→青
濃硫酸 + $K_2Cr_2O_7$	赤→紋→黄	櫻實赤色→緑→黄
濃硫酸 + クロル石灰	桃色	橙赤色
濃硝酸, 濃硫酸	無色	無色

實 験 の 部

1) 製造 Rhynchophyllin と全く同様にタイワンカギカヅラの葉鈎及其附着せる莖部の酒精エキスを 2% 鹽酸にて浸出し不溶物を濾過して除去し、濾液を減壓にて濃縮し(40°以下)炭酸カリにてアルカリ性としエーテルにて振盪しエーテルを溜去し、残渣を鹽酸に溶解し不溶物を濾別し尙エーテルと振盪してエーテルに可溶のものを除去し、アルカリ性とし析出する鹽基をエーテルにとり濃縮すれば白色の結晶を析出す。之をエーテルより再結晶して精製す。

2) 性狀 エーテルより白色葉狀の結晶として得られ F_p 187° クロロホルム-アセトンアルコール等の有機溶媒に易溶なるもエーテルに難溶、(不純の間は易溶なるも精製すれば難溶となる)石油エーテルに不溶、炭酸アルカリ、苛性アルカリに不溶なり。鹽類は一般に結晶し難きも過クロル酸鹽はクロロホルムより結晶す。針狀 Zp ca 220°. 金鹽は黃色結晶性粉末にして 148-156° にて發泡分解す。白金鹽は無晶形淡黃色の粉末にして分解點 228-9° なり。

過クロル鐵にて呈色せず。リーベルマンの反應, Gaebel 氏反應, Thalleiochin 反應何れも陰性にして Fehling 液, アムモニア銀液を還元せず。ブロム水を脱色す。

呈色反應

フォルマリン硫酸	無色→赤(温)	次硝酸砒鉛+硫酸	無色(温)(冷)
モリブデン硫酸	無色→青(温)	濃硫酸+ $K_2Cr_2O_7$	赤→緑→黄(冷)
濃硫酸+クロル石灰	桃色(冷)	濃硫酸・濃硝酸	無色

元素分析(90°減壓にて乾燥)

Sub.	0.0979g	CO ₂	0.2456g	H ₂ O	0.0592g		
Sub.	0.1152g	N ₂	8.0cc	762.6mm	16°		
gef.		C	68.42%	H	6.77%	N	8.12%
Ber.	$C_{12}H_{24}N_2O_4$	C	68.44%	H	6.57%	N	7.61%

金鹽定量 (70°減壓にて乾燥)

Sub.	0.0719g	Au	0.0195g	Au	27.12
	$C_{21}H_{21}N_2O_2 \cdot H \cdot AuCl_4$	として	Au%		27.85

[OCH₃] 測定 (Zeisel) Sub. 0.1024g AgJ 0.0680g CH₃O% 8.77 $C_{20}H_{21}N_2O_2(OCN_3)$ として CH₃O% 8.43

比旋光度 Sub. 0.1739g アルコールに溶解して 10cc となす.

管長 1dm 温度 18° $\alpha_D^{18} = -2.15^\circ$ $[\alpha]_D^{18} = -1237^\circ$

分子量測定(Rast+) Sub. 0.0079g Campher 0.0992g

融點降下 8°C M = 398.1 $C_{21}H_{24}N_2O_4 = 368.2$

3) 酒精製カリによる鹼化

本鹽基 0.2027g $N/2$ KOH (F 0.810) 5cc と 1 時間水浴上に熱し $N/10$ HCl (F 1.054) にてフェノルフタレインを標示薬として還測するに 14.8cc を要したり. 然るに $N/2$ KOH (F 0.810) 5cc は $N/10$ HCl (F 1.044) 19.2cc に對應する故に 從て鹼化に用られたるアルカリは $(19.2-14.8) \times 1.054 = 4.64$ cc ($N/10$ KOH として) なり. 今假りに $C_{10}H_{21}N_2O_2(-COOCH_3)$ 0.2027g の鹼化に要する $N/10$ KOH は 5.5cc にして大體に實驗値と相一致するを知る. 尙反應液を鹽酸にて酸性となし減壓にて蒸發乾涸し無水アルコールに溶解して不溶の鹽化加里と別ち蒸發乾涸し醋酸ソーダ液溶を加へて醋酸酸性となし生ずる白色の物質を吸濾すれば約 0.1g 無晶形粉末にして 60-70° にて乾燥(減壓)したるものは 160-80° にて分解す. 苛性アルカリ及鹽酸に溶解す. アルコール、エーテルにも易溶にして ($H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$) 或は ($H_2SO_4 +$ クロル石灰) により Hanadamin と同様な呈色をなすも モリブデン硫酸により呈色せず. 0.0108g の試量を用ひ [CH₃O] を測定せんとするに AgJ の沈澱を生ぜず. 從て [CH₃O] は存在せざるべし.

4) アセチル化

Hanadamin 0.25g を無水醋酸 2g と共に 30 分間熱し水を加へ温めて無水醋酸を分解しアルカリ性としてエーテルを振盪しエーテルを溜去後稀鹽酸に溶解し炭

酸アルカリ性となし析出する結晶性粉末を吸濾す。F 97-105° (約 70° にて減壓乾燥)

分析	Sub. 0.0932g	H ₂ O 0.0508g	CO ₂ 0.2300g
	gef.	C. % 67.30	H % 6.10
	Ber C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₅	67.28	6.39

(昭和七年四月二十日)

ゼレン有機化合物の合成的研究(第四報)

慶松 勝左衛門

横田 嘉右衛門

里田 勳

(東京帝國大學藥學科藥品製造學教室)

(昭和七年五月廿五日受理)

S. Keimatsu, K. Yokota und I. Satoda: Über Organo-Selen-Verbindungen(IV Mitteilung)

余等は是迄主として $\langle \text{I} \rangle$ -Se- $\langle \text{II} \rangle$ 及び $\langle \text{II} \rangle$ -Se-Se- $\langle \text{II} \rangle$ の如き Formel を礎基とせる Selen-Phenol 化合物の合成に就き報告せり。(本誌 580, 531頁; 591, 605 頁; 598, 1007 頁). 斯の如き Formel に於て Selen に對し Kern に結合すべき原子團の位置及び種類の異るに依り理論上更に多くの新化合物を生成すべし. 本報告には前報より引き続き試みたる二三の業績に就き述ぶべし.

Formel(I) に一箇の Oxy 基を挿入すれば理論上次の三つの Isomer 存在すべし.

實際夫等の内 *p*-Oxy 化合物は既に第一報(loc. cit.)に於て報告せる如く *p*-Aminophenolacetat-diazo-Saiz と Selenophenolat との縮合に依りて得たる *p*-Acetoxydip-