M. Terasaka: Untersuchung der Alkaloide der Wurzelrinde von *Orixa japonica*, Thunb. (III. Mitteil.)

[Aus der techn. Hochschule zu Tokushima]

(Eingegangen am 4. Sept. 1933)

Aus der Wurzelrinde von *Orixa japonica*, Thunb. hat Verf. laut einer früheren Mitteilung (Journ. of Pharm. Soc. Japan Nr. 595, 707) 2 neue Alkaloide, nämlich Orixin $C_{18}H_{23}NO_6$ bzw. $C_{18}H_{21}NO_6$ und Kokusagin $C_{13}H_9NO_4$, isoliert. Sie sind sehr schwache Basen, deren Lösungen stark fluorescieren. Sie sind leichter der Entmethylierung zugänglich und sind dadurch charakteristisch, dass sie sich leicht isomerisieren. Insbesondere gibt Kokusagin beim Erhitzen mit Jodmethyl im Einschlussrohr ein *N*-Methylderivat (Isokokusagin), wahrscheinlich in folgender Weise:

Aus Kokusagin entsteht durch Oxydation mit KMnO_4 Phenolkarbonsäure. Andere Rutaceenalkaloide, besonders Dictamnin bzw. Skimianin (Jour. of Pharm. Soc. Japan Nr. 586, 1117, 1133) zeigen auch solche Reaktionen. Bei der spektrographischen Prüfung des Kokusagin wurde vom Verf. die Absorptionskurve der beiden Substanzen d. h. Kokusagin, ferner Dictamnin bzw. Skimianin fast übereinstimmend befunden. Nur ist Kokusagin etwas bathochromischer als Dictamnin bzw. Skimianin. Da die teilweise abgelöste Konstitutionsformel des Kokusagin

ist, scheint dessen Konstitution folgendermassen beschaffen zu sein :

Diese Wurzelrinde enthält noch 2 neue Basen, die sich aus der dicken Flüssigkeit nach der Abscheidung der oben erwähnten Basen durch Erwärmen mit HCl auf dem Wasserbade isolieren lassen. Die eine, für welche Verf. den Namen Kokusaginin vorschlägt, bildet aus Alkohol farb- und geschmacklose Prismen vom Fp. 171° und entspricht der Zusammensetzung $C_{14}H_{13}NO_4$ oder $C_{14}H_{15}NO_6$. (Gef.: C 65,01 H 5,58 N 8,5. Ber.: C 64,86; 64,37 H 5,01; 5,75 N 5,4). Diese Base bildet Aurichloriddoppelsalz vom Zp. 162–163°, ferner ein Platinchloriddoppelsalz vom Fp. 290° und ein Pikrat vom Fp. 218°. Kokusaginin ist unlöslich in Petroläther und Wasser, allgemein löslich in organischen Solvenzien. Alle seine Lösungen zeigen eine violette Fluorescenz. Ferner löst es sich in der Hitze nicht in Wasser und Ätzalkalien. Weder mit konz. Schwefelsäure noch mit Salpetersäure gibt es eine Färbung. Es hat 3 Methoxylgruppen. Das vierte Sauerstoffatom sowie das Stickstoffatom verhalten sich indifferent. Durch verd. HCl lässt sich Kokusaginin nicht wie Orixin aufspalten, sondern es netsteht dabei ein Chlorhydrat vom Zp. 225°. Mithin kann Kokusaginin aufgefasst werden als

Nach spektrographischer Untersuchung, nach der die maximale Absorption bei der Frequenz von etwa 3200 und 4000, die minimale Adsorption bei der Frequenz von 3700 liegen, nähert sich Kokusaginin auch der Skimianinreihe und könnte mit Skimianin isomer sein.

Die andere Base, die Kokusagininol genannt werden möge, bildet fast farb- und geschmacklose Prismen vom Fp. 283° aus Alkohol. Diese Base

wurde vorher durch wiederholte Fällung mit HCl gereinigt. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{17}H_{13}NO_5 + 1\frac{1}{2} H_2O$. (Gef.: H_2O 8,08; C 66,18; H 4,47; N 4,47, 4,50. Ber.: H_2O 8,01; C 65,59; H 4,18; N 4,50). Kokusaginin ist unlöslich in Petroläther und Wasser, schwerlöslich in Alkohol.

In alkoholischer Lösung zeigt es blauviolette Fluoreszenz. Es löst sich in Alkalikarbonat und Ätzalkalien. Der Titration nach ist es nicht anders als eine Phenolbase, obgleich es durch Eisenchlorid keine Farbreaktion gibt. Mit konz. Schwefelsäure gibt es eine grüne, mit konz. Salpetersäure eine schwach orangerote Färbung. Es reduziert weder die Fehlingsche Lösung noch reduziert Permanganat in der Kälte. Es hat keine Karbonyl- oder Methylengruppe und keinen Laktonring, hat aber 3 Methoxylgruppen. Durch Essigsäureanhydrid entsteht die Acetylverbindung $C_{17}H_{12}NO_5 \cdot COCH_3$ vom Fp. $172,5^\circ$. Da die Liebermannsche Nitrosoreaktion negativ ist, ist es eine tertiäre Base. Spektrographisch scheint es zu derselben Reihe der übrigen Basen anzugehören. Es hat viel Ähnlichkeit mit der Phenolbase aus Orixin.

Verf. hat ferner aus derselben Rinde eine in Chloroform lösliche Substanz, die in farblosen Tafeln kristallisiert (Fp. $252,5^\circ$), vermutlich ein Lakton, extrahiert. Die Zusammensetzung ist $C_{16}H_{18}O_6$. Sie ist schwerlöslich in Alkohol, Eisessig, aber unlöslich in der Kälte in Alkali. Sie besitzt weder Methoxyl- noch Karbonylgruppen, gibt aber die Göbelsche Reaktion, gibt aber durch Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung vom Fp. 122° .

β -Aminopyridindiazonium 溶液 (A) を水素氣中攪拌しつつある Selenophenolat 溶液 (B) に滴下し冷時反應せしむ。圓滑に窒素を放出し粥狀の生成物を析出す。反應液を HCl 酸性となし一旦 Aether にて振盪し副生せる Bisphenyldiselenid を溶取し去る。水層を分取し Na-acetat を加へ無機酸を中和し更に NaHCO_3 にて微アルカリ性となし充分 Base を遊離せしむ。夫を Aether にて溶取し數回水洗後芒硝にて乾燥し, Rückstand を精溜に附す。Kp₁₅ 128°, 無臭黃色液體 1g を得たり。得量 8% (理論)。

水, 稀醋酸不溶, 礦酸, Aether, Chloroform 易溶, HCl 鹽潮解性。

0,2004 Sbst.: Se 0,0360-

Gef. Se 32,94%

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{SeN}$

Ber. Se 33,82%

コクサギ *Orixa Japonica*, Thunb. 根皮の アルカロイド研究 (第三報)

寺 阪 正 信

(徳島高等工業學校製藥化學教室)

(昭和 8 年 9 月 1 日受理)

M. Terasaka: Untersuchung der Alkaloide der
Wurzelrinde von *Orixa japonica*, Thunb.

前報告 (本誌 595, 707) に於て著者はコクサギ *Orixa japonica*, Thunb の根皮より 2 種のアルカロイドを抽出して Orixin 及 Kokusagin と命名し夫々集成を $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_6$ (或は $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_6$) 及 $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_4$ と定めその諸性質を研究せり。その際コクサギンの性狀が他の芸香料アルカロイドなる デクタムニン, スキミア

ニンと酷似するものあることを指摘せるが今回スペクトル吸収曲線を作成し之を比較するに及びその確信を深むるに至ると共に更に2種のアルカロイドを抽出し得たるを以て茲に報告せんとす。

嚮にオリキシンが稀鹽酸により脱メチル化さると共に Orixidin $C_{15}H_{13}NO_4$ 及一種のフェノール鹽基 $C_{15}H_{15}NO_5$ に分解し後者がジメチルエーテル $C_{15}H_{13}NO_3$ (OCH_3)₂ を與ふことを報告せるがオリキシンに乾燥鹽酸瓦斯を導入して得る所の Isoorixin も亦同一の分解を爲す性あるを知りたり、かく脱メチルの容易に行はること、コクサギンが常壓に於てヨードメチルと作用せずして閉管中凡そ 100° に於て始めて作用すると共に恐らく Methoxylchinolin 型より N-methyl-chinolon 型に異性化し。

Isokokusagin の生成する事實は鹽基性の極めて微弱なるを示し溶液が著しく螢石彩を呈し且アセトン中過マンガン

ン酸カリの酸化に依り比較的容易にアルデヒドを経てフェノール酸に酸化せらるるが如き性状と相俟ちコクサギアルカロイドがアンゴスツラ鹽基よりも寧ろデクタムニン、スキミアニンと親近なる關係にあるべしと豫想せり、酒精溶液に於けるスペクトル吸収曲線を比較するに略同一の選擇的吸収を示しコクサギンの少しく bathochromisch なるを異にするのみ (Fig. 1). これ恐らく 助色團たる メチレンオキシド基の影響なるべしその骨核の同一たるべきは推察するに難からず、デクタムニン及スキミアンの構造は朝比奈教授及犬伏博士により次の如く定められたり、(本誌 567, 1117, 1133).

デクタムニン

スキミアニン

而してコクサギンの部分的構造は

を以て表示し得るが故にコクサギンに對して次の如き構造式を暫定的に提出せんとす。

オリキシン及びその分解成績體オリキシデン及びフェ
ノール鹽基の吸收曲線 (Fig. 2, 3) をコクサギンの夫
と比較するに何れも波數約 3000 及 4000 附近に吸收

の maximum あり凡そ 3700 附近に minimum あるはその骨核のコクサギンと異
る甚しからざるものあるを示すに似たり。

前報告に供用せるコクサギは徳島及廣島縣産なりしが今回御殿場に生育するも
のを得て抽出を試みたり。然るにそのアルカロイド含量極めて僅少にして分離前
者に於けるが如く容易ならざるものありしがオリキシン、コクサギンの母液を濃
鹽酸と共に水浴上久しく加温して得る所の鹽酸鹽より 2 新結晶性アルカロイドを
得たり。一は Fp. 171° にして之を Kokusaginin と爲すべく他は Fp. 283° のフェ
ノール鹽基にして之を Kokusaginolin と爲さんとす。

コクサギニンは無色無味の柱狀晶をなし一般アルカロイド試薬に沈澱を生じ濃
硫酸及濃硝酸と共に無色に溶解す。分析及分子量測定の結果その集成 $C_{14}H_{13}NO_4$
或は $C_{14}H_{15}NO_4$ 相當す。石油エーテルに不溶にしてエーテル、アルコール、クロ
ロフォルム等一般有機溶劑に可溶にして凡て溶液は紫色の螢石彩を呈す。水及苛
性アルカリには熱時と雖溶けず。Fehling 氏液を還元せずヒドロキシルアミン、
セミカルバチドと作用せず無水醋酸によるアセチル化合物を與えず Gábel
氏反應また陰性なり。Zeisel 氏のメトキシル基測定の結果その 3 個の存在を示
せり。即ち 1 個の酸素はフェノール或はアルコール性水酸基またはカルボニール
基を形成せざるべし。而してアセトン溶液中冷時過マンガン酸カリを脱色せざる
も沸騰時よく酸化せられて著しく Fehling 氏液を還元しアルカリに漸次溶解し
且過クロール鐵を弱橙色となす苦味性の結晶 (Fp. 238°) を得たれども物質少量
にして精査するに到らず。Liebermann 氏ニトロゾ反應陰性にして窒素は第 3 級
に屬すべきも常壓に於てヨードメチルと作用せず N-メチル基陰性なり。稀鹽酸
を以て煮沸するに脱メチル化を惹起せず反つて鹽酸鹽を與ふ。その Zp. 225° 尙
金鹽 Zp. 162-163°, 白金鹽 Fp. 290°, ピクラート Fp. 218° を得たり。以上の
諸性質よりコクサギニンの部分的構造は

ニン類に彷彿たるものがあるが故にスキミアニンの一
異性體なるやも未だ知るべからず。本物質の分析時に當り恩師朝比奈教授はスキ

ミアニン標品(Fp. 171°) と混融の勞をとられその Fp. 131° にして之と同一物にあらざるを早くも知り得たることを附記し茲に深甚の感謝の意を表す。

コクサギノリンは鹽酸鹽を炭酸ソーダに溶解し再び鹽酸々性となす時沈澱する部分よりアルコールにて再結晶して得る殆無色無味の柱狀晶にしてアルカロイド試薬に依り沈澱を生じ濃硫酸にて綠色、濃硝酸にて微に橙赤色に溶解す。分析及分子量測定の結果 $1\frac{1}{2}$ の結晶水を有し集成 $C_{17}H_{13}NO_5$ に一致す。石油エーテル及水に不溶、アルコールに難溶にしてアルコール溶液は藍紫色の螢石彩を呈す。過クロール鐵に不變なるも炭酸及苛性アルカリに溶解し滴定の結果フェノールの性あり。Fehling 氏液を還元せずヒドロキシルアミン、セミカルバチッドと作用せず Goebel 氏反應陰性なり、従て funktioniert のカルボニール基及メチレンオキシド基存在せず。Zeisel 氏法は2個のメトキシ基の存在を示し無水醋酸によるアセチル化の結果モノアセチル化合物 $C_{17}H_{12}NO_5 \cdot COCH_3$ Fp. 172.5° を得、濃アルカリと煮沸するも核の開裂を來さざるが故にラクトン環の存在を否定すべく又アセトン溶液中冷時過マンガン酸カリを脱色することなし、即ち5個の酸素原子中2個の性狀なほ不明なるも恐らく橋狀酸素を形成すべし。Liebermann 氏ニトロ

Fig. 1. Frequenz.

Fig.2. Frequenz.

Fig.3. Frequenz.

ゾ反応は陰性にして窒素は第3級に屬せん要するに本物質は次の如く表示し得べ

$$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2 \begin{cases} =(\text{OCH}_3)_2 \\ \text{---OH} \\ \text{N} \end{cases}$$
 くそのスペクトル吸収曲線 (Fig. 3) が他鹽基と同一型に屬すると共にオリキシンよりのフェノール鹽基に酷似するものあるは興味あり。

尙徳島産コクサギ根皮よりは少量の無窒素性物質を得たり・Fp. 252.5°の無色の板狀品にしてクロロフォルムに可溶、アルコール、氷醋酸に難溶なり。熱湯及冷アルカリに不溶なるが熱アルカリに溶解シラクトンの性あるが如し。集成 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6$ に當る。メトキシル基を有せざるも Goebel 氏反應陽性にしてメチレンオキシド基を有し又無水醋酸によりアセチル化合物 Zp 122° を作るが故に少くとも1個のアルコール性水酸基を有すべし。Fehling 氏液の還元、ヒドロキシルアミンの作用、冷時過マンガン酸カリの脱色等行はれず。

本研究は尙續行中なり。

實 験 の 部

イソオリキシンに對する稀鹽酸の作用

イソオリキシン 1g を 10%鹽酸 25cc を以て 150-160° に熱する時は無色針狀の結晶を析出す、Fp. 195° にしてオリキシンより得るオリキシデンと混融するも融點の降下を來さず又母液よりは Zp. 113° のフェノール酸基を得これ亦オリキシンより得るものと同一物なり。

アルカロイドの抽出及分離

原料植物は今回は静岡縣御殿場町附近より仰ぎたり。然るにそのアルカロイド含量甚僅少にして分離法從て少しく前報告と異なるものあり。細挫せる根皮をメタノールにて溫浸すること4回、溫時濾過し濾液よりメタノールを減壓にて溜去し得たる越幾斯を2%硫酸にて2-3回溫浸、冷後樹脂様物質を濾別し赤褐色透明なる濾液アムモニア・アルカリ性となしエーテルにて數回振盪しエーテル層を洗滌乾燥後蒸發その残渣を氷室中放置すれば夥しく針晶を析出すと雖前回に比し得量に乏しくクロロフォルムによる分割結晶法效を奏し難く壓濾の後氷醋・水・酒精等にて繰返し再結晶を経始めて純白柱狀濃硫酸に櫻實赤色を呈するオリキシン (Fp. 152.5°) を得。その母液よりは前回同様處理し絹絲狀に結晶するコクサギン (Fp. 201°) を得たり。

兩鹽基の母液は濃縮の後通常の溶劑を以て處理するも結晶析出せず。然るに稠

厚なるエキスを濃鹽酸と共に水浴上長時間加温せしに冷後針狀晶の泥土狀塊中に析出するを見たり。即之を壓濾し陶土上に乾燥の後炭酸ナトリウムにて處理して之に不溶の部を水に浮遊せしめアムモニア・アルカリ性となしエーテルにて再三振盪しエーテルを洗滌乾燥の後蒸發すれば濃縮に従ひ結晶を析出し更し全くエーテル驅逐の後獸炭を加へ温酒精より再結晶せしむれば砂狀の簇晶をなし更に2回酒精より再結晶すれば無色の柱狀晶をなすに至れり。Fp. 171° Lassaigue の反應陽性。これを Kokusaginin とす。炭酸ソーダに可溶の部は鹽酸々性となせば沈澱を生じ溶解・沈澱を繰返したる後沈澱を水にて洗滌、酒精より再結晶すれば殆ど無色の柱狀晶を得。Fp 283° を示す。Lassaigue 反應陽性。これを Kokusaginolin とす。

コクサギニンの性狀及分析

コクサギニンは無色無味の柱狀結晶をなし Fp. 171° 結晶水を有せず石油エーテルに不溶なるもエーテル、クロロフォルム、アルコール等の有機溶剤に可溶にして溶液は紫色の螢石彩を呈す。水、苛性アルカリには熱時と雖溶解せず。

呈色反應

濃 硫 酸 無色(濃硝酸を加ふれば橙黃色)
發烟硝酸 無色

元素分析

物質	0.1120g	CO ₂	0.2679g	H ₂ O	0.0585g	C%	65.23	H%	5.85
„	0.1098g	„	0.2608g	„	0.0554g	„	64.78	„	5.65
„	0.1120g	„	0.2668g	„	0.0581g	„	64.97	„	5.80
„	0.1092g	„	0.2604g	„	0.0547g	„	65.04	„	5.61
„	0.1221g	6.0ccN(30°, 766mm)						N%	5.5
„	0.1224g	6.0ccN(31°, 766mm)						„	5.5
C ₁₄ H ₁₃ NO ₄ としての理論數				C%	64.86	H%	5.01	N%	5.4
C ₁₄ H ₁₅ NO ₄ „				C%	64.37	H%	5.75	N%	5.4

分子量測定(Rast 法)

物質	0.0146g	樟腦	0.1699g	$\Delta 15^{\circ}$	分子量	229
	C ₁₄ H ₁₃ NO ₄ としての理論數				„	259
	C ₁₄ H ₁₅ NO ₄ „				„	261

メトキシル基定量 (Zeisel 法)

物質	0.0355g	AgJ	0.0952g	CH ₃ O%	35.36
C ₁₁ H ₄ NO(OCH ₃) ₃ としての理論數				„	35.91
C ₁₁ H ₆ NO(OCH ₃) ₃ „				„	35.63

N-メチル基の測定 (Herzig-Meyer 法)

陰性なり

定性的諸反應

過マンガン酸加里(アセトン溶液)	還元せず
Fehling 氏液	„
Goebel 氏反應	陰 性
Liebermann 氏ニトロゾ反應	„

コクサギニン鹽酸鹽

コクサギニンを稀鹽酸にて煮沸すれば冷後直ちに固結す。壓濾の後沸騰酒精より2回再結晶すれば輕き小柱狀晶として析出 215° にて縮少 225° にて分解す。水にて煮沸すれば直ちにコクサギニンに復歸す。

結晶水を有し無水物は吸濕性なり。

分析

物質	0.0691g	AgCl	0.0317g	Cl%	11.40
		$C_{14}H_{13}NO_4 \cdot HCl$ としての理論數		„	12.35
		$C_{14}H_{15}NO_4 \cdot HCl$ „		„	11.93

結晶水の測定

物質	0.1851g	H ₂ O	0.0155g	H ₂ O%	8.37
		$C_{14}H_{13}NO_4 \cdot HCl \cdot 11/2 H_2O$ としての理論數		„	8.37
		$C_{14}H_{15}NO_4 \cdot HCl \cdot 11/2 H_2O$ „		„	8.32

コクサギニン金鹽

鹽酸鹽を熱湯に溶解し 10% $AuCl_3$ を滴下して生成せしむ。淡黃褐色の極めて細微なる柱狀晶をなす。Zp. 162-163°

分析

物質	0.0647g	Au	0.0209g	Au%	32.30
		$C_{14}H_{13}NO_4 \cdot H \cdot AuCl_4$ としての理論數		„	32.89
		$C_{14}H_{15}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ „		„	32.78

コクサギニン白金鹽

金鹽と同様に處理して得らる。細微の淡黃白色粉末狀結晶。Fp 290° 以上。

コクサギニンのビクラー特

鹽酸鹽より生成。氷醋酸及水より再結晶すれば黄色の小柱狀晶にして Fp. 212-213°

コクサギニンに対するヒドロキシルアミンの作用

コクキギニン 0.2g を鹽酸ヒドロキシルアミン 0.15g, 醋酸ナトリウム 0.3g と共に 10cc の酒精溶液となし水浴上數時間作用せしめ冷後多量の水を加へて析出する結晶を壓濾し酒精及水より再結す。Fp. 170° 原鹽基と混融するも融點降下なし。

尚全く同様に處理してセミカルバチッドを作用せしめしが原鹽基の復歸を見たり。

コクサギニンのアセチル化の試み

コクサギニン 0.5g に對し 0.2g の無水醋酸ソーダ及之を被ふに足る無水醋酸を加へ銅鋼上輕く煮沸すること 3 時間にして冷後多量の水を加へ析出する物質を壓濾し酒精より再結晶せしめしものは Fp. 170° にしてコクサギニンに他ならず。

コクサギノリンの性状及分析

コクサギノリンは殆無色無味の細微の柱狀晶をなし Fp 283° 結晶水を有す(石油エーテル, エーテル及水に不溶にして酒精に難溶苛性アルカリ及炭酸ソーダに可溶なり。酒精溶液は藍紫色の螢石彩を呈す。

呈色反應

濃硫酸	綠色
發烟硝酸	弱橙赤色

元素分析

物質	0.1143g	CO ₂	0.2778g	H ₂ O	0.0465g	C%	66.28	H%	4.55
„	0.1172g	„	0.2853g	„	0.0469g	„	66.39	„	4.48
„	0.1132g	„	0.2735g	„	0.0443g	„	65.89	„	4.38
物質	0.1091g	4.2ccN(19°, 768.5mm)						N%	4.5
C ₁₇ H ₁₃ NO ₅ としての理論數				C%	65.59	H%	4.18	N%	4.50

結晶水の定量

物質	0.1240g	H ₂ O	0.0097g	H ₂ O%	7.82
„	0.1276g	„	0.0104g	„	8.15
C ₁₇ H ₁₃ NO ₅ ·1½H ₂ O としての理論數				„	7.98

分子量測定(Rast 法)

物質	0.0123g	樟腦	0.1358g	Δ	11.5°	分子量	315
C ₁₇ H ₁₃ NO ₅ ·1½H ₂ O としての理論數				„		„	338

メトキシル基定量

物質	0.0343g	AgJ	0.0555g	CH ₃ O %	21.36
	C ₁₅ H ₇ NO ₅ (OCH ₃) ₃ としの理論数			„	19.94

定性的諸反應

過マンガン酸加里(アセトン溶液)	還元せず
Fehling 氏液	„
Goebel 氏反應	陰性
Liebermann 氏反應	„

コクサギノリンのアセチル化

コクサギノリン 0.5g に醋酸ソーダ 0.15g を加へ 無水醋酸 5cc と銅網上 弱く煮沸すること 2 時間の後冷水を加ふれば直ちに結晶性析出物を生成す、壓濾し十分水洗の後陶土上に乾燥し酒精より再結晶せしむれば無色の綿の如き針晶を得。Fp172.5° 結晶水を有せず、冷時アルカリに溶けず酒精に難溶なり、

元素分析

物質	0.1163g	CO ₂	0.2766g	H ₂ O	0.0422g	C%	64.86	H%	4.06
	C ₁₇ H ₁₂ NO ₅ ・COCH ₃ としの理論数			„	64.59	„	4.26		

コクサギノリンに對する濃厚カリ滷液の作用

コクサギノリン 0.2g を濃厚カリ滷液 10cc を以て軽く煮沸せしむること 2 時間、水にて稀薄濾過し鹽酸々性となす時は直ちに針狀晶を析出す、酒精及水より再結晶せしめしものは Fp282° にして原鹽基に他ならず、ラクトン環は恐らく存在せざらん。

コクサギノリンに對するヒドロキシルアミンの作用

コクサギノリン 0.5g を鹽酸ヒドロキシルアミン 0.3g、醋酸ソーダ 0.6g と共に酒精25cc に溶解せしめ水浴上數時間加温の後水にて稀薄すれば細微の柱狀晶を析出す、酒精及水より再結晶したるものは Fp.280° にして原鹽基と混融するも融點降下を來さず。

Fp 252.5° の無窒素性物質

徳島産コクサギ根皮のオリキシン、コクサギン母液を硫酸々性となし尙殘存すべき鹽基抽出の目的にてアムモニア・アルカリ性となしクロロフォルムにて振盪せしに該溶媒中に少量の結晶の析出を見たり、酒精より再結晶の後獸炭添加の下に更に氷醋、酒精より結晶せしめしものは少しく灰色を帶べる無色の板狀晶にし

て Fp.251.5° 結晶水を含有し Lassaigne の反應なし、クロロフォルムに可溶なれど酒精、氷醋酸に難溶にして水には熱時と雖溶けず冷アルカリに不溶なれど熱アルカリに溶解す、又濃硫酸に無色に溶解す、冷時過マンガン酸加里を脱色せず Fehling 氏液を還元せず Gaebel 氏反應陽性なり。

元素分析

物質	0.1029g	CO ₂	0.2359g	H ₂ O	0.0502g	C%	62.52	H%	5.46	
„	0.1043g	„	0.2398g	„	0.0540g	„	62.70	„	5.79	
C ₁₆ H ₁₈ O ₆ としての理論數							„	62.75	„	5.26

結晶水の定量

物質	0.1088g	H ₂ O	0.0059g	H ₂ O%	5.42
„	0.1044g	„	0.0059g	„	5.66
C ₁₆ H ₁₈ O ₆ としての理論數				„	5.56

分子量測定(Rast 法)

物質	0.0102g	樟腦	0.1140g	Δ	10.5°	分子量	341
C ₁₆ H ₁₈ O ₆ としての理論數						„	324

本物質 0.03g を鹽酸ヒドロキシルアミン 0.2g, 醋酸ソーダ 0.1g と共に酒精 10cc に溶解せしめ水溶上 4 時間加温の後生成せる物質は Fp252° にして原物質と異なるなし。

又本物質 0.1g を少量の無水醋酸ソーダ及無水醋酸を以て直火上 1.5 時間弱く煮沸し冷後多量の水を加ふる時生成する白色絮狀の物質を酒精及水より再結晶せしめしものは無色の針晶にして Zp122° なり、結晶水を含有し酒精に易溶、冷炭酸ソーダ及苛性アルカリに不溶なるも熱時苛性アルカリに溶解す、アセチル化合物に他ならざるべきも物質少量にして未だ分析するに至らず。

本稿を終るに當り研究上多大の便宜を與え賜える松本校長に謹謝し絶えず高教を與え賜える恩師朝比奈教授、篠田博士に謹みて感謝す。又上枝誠一君に分析の一部、根來四郎君にスペクトル吸收測定の協力を仰ぎたり併せて感謝の意を表す。

昭和 8 年 4 月總會發表