第 5 表

燃焼 温度 (c)	検体量 (g)	検体中の ヨード量 (g)	添加物 種 類	添加物中 ヨード量 (g)	燃焼後ヨ ード總量 (g)	検体中の ヨードの 揮散せる 量(g)	検体中の ヨードの 揮散せる 比率 (%)	添加物中の ヨードの揮 散せる量 (g)	添加物中の ヨードの揮 散せる比率 (%)
500°	1.0	0.19770	—	—	0.01688	0.18082	91.5	—	—
			NH ₄ J	0.15515	0.03216	0.18082	91.5	0.13987	90.1
			NaJ.	0.16140	0.15215	0.18082	91.5	0.02613	16.2
			KJ.	0.17192	0.13220	0.18082	91.5	0.06152	34.8
550°	1.0	0.19770	—	—	ナシ	0.19770	100.0	—	—
			NH ₄ J	0.14880	痕跡	0.19770	100.0	0.14880	100.0
			NaJ	0.17192	0.14105	0.19770	100.0	0.03087	18.0
			KJ	0.13420	0.04617	0.19770	100.0	0.08803	65.6

ザンガイゾルビゲニンに就ての知見

松 川 泰 三

(倉敷中央病院研究室化学部)

(昭和 9 年 9 月 20 日受理)

T. Matsukawa: Beiträge zur Kenntnis des Sanguisorbigenins.

曩に藤井、島田兩氏(本誌 516 號, 634, [1933]) 及小竹、阿部兩氏(理研 12, 8 號 695) は、夫々ワレモカウ *Sanguisorba officinalis* L. の根(地榆)のサポニンに就て報告せられたるが、兩者其のサポゲニンに就き組成式、融點等に相容れざるもの多し。著者は此の物質が *Oleanolsäure* に極めて近縁なるを認めたるが故に兩報告の再検討を行ひ、興味ある 2-3 の新知見を得たるを以て、前記諸氏の報告に追加せんとす。尙最近藤井、島田兩氏は更に研究を續行せられ第 1 報と異なる結果を得て前報を改められたり。(本誌 630, 735, [1934])

小竹、阿部兩氏の報告によれば *Sanguisorbigenin* は Fp. 267-269° の鱗片狀結晶にして 1 個の OH 及 1 個の COOH を有し、 $\text{C}_{27}\text{H}_{42} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ なる組成式を以て表す事を得、アセチル化により Monoacetat $\text{C}_{27}\text{H}_{42} \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{COCH}_3 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ Fp 313-316° の鱗片狀結晶を、又ヂアツオメタンによるメチル化により Monomethylester $\text{C}_{27}\text{H}_{42} \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{COCH}_3 \\ \text{COOCH}_3 \end{smallmatrix}$

$\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOCH}_3 \end{smallmatrix}$ Fp 201-203° の針状結晶を得、Monomethylester をアセチル化する事により Monoacetylmethylester $\begin{smallmatrix} \text{C}_{27}\text{H}_{42} \\ (26) (40) \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{O-COCH}_3 \\ \text{COOCH}_3 \end{smallmatrix}$ Fp 236-8° の針状品を得られたり。又焦性分解により $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}$ なる組成を有する Fp 197-199° の針状品を得、本品は加熱により脱炭酸反應を起して生じたるものにして無醋により Monoacetat $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{H}_2\text{O}$ Fp 180-181° を得と報告せられたり。

藤井、島田兩氏によれば、第 1 報に於ては Sanguisorbigenin は細鍼状絹絲様光澤を有する Fp 267-268° (korr.) の物質にして $\begin{smallmatrix} \text{C}_{30}\text{H}_{50} \\ (31) (45) \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ なる組成式を有し、醋化によりて Monoacetat Zp 272-275.8° (korr.) $\begin{smallmatrix} \text{C}_{30}\text{H}_{50} \\ (31) (45) \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{O-COCH}_3 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ を得られたれど第 2 報にては Sanguisorbigenin を $\begin{smallmatrix} \text{C}_{30}\text{H}_{46} \\ (29) (44) \end{smallmatrix} \text{O}_3$ に改められ、其の Fp. は 272-273° なるも之をアルカリにて處理すれば 275° に至り、又 Acetat を鹼化すれば Fp 276°, 271°, 276.5°, 278-280° を示し元の Genin よりも上昇す、此の事實より Genin をアルカリにて處理すれば異性化を起し α 型より β 型に變化するか、又はアルカリにて處理せざれば除去し得ざる不純物を夾雜せるためならんか、又其の醋化體は第 1 報と異り Fp 314-317°, Fp ca. 260°, Fp 94.5...110-212° 等種々のものを生成し前二者は分析の結果 $\begin{smallmatrix} \text{C}_{30}\text{H}_{45} \\ (29) (43) \end{smallmatrix} \text{O}_2\text{OCOCH}_3$ として説明し得べく、Fp 94.5...110-212° の物質は $\begin{smallmatrix} \text{C}_{30}\text{H}_{45} \\ (29) (43) \end{smallmatrix} \text{O}_2\text{OCOCH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ なりと説明せられたり。次に Fp ca. 260° 及 Fp 94.5...110-212° の Acetat をメチル化し Fp 243-244° の Acetylmethylester を得られ又 Genin をデアツオメタン又はデメチールスルファートにてメチル化して Fp 166.5° の鱗片状或は厚みのある板状品を得、之を醋化する事により前に得たる Acetylmethylester と同一物質を得られ、本品を鹼化して元の Methyleter を回收せず、Fp 216° の鍼状品を得られたり。此の事實に關しては桑田、及著者のウルソール酸 メチールエステル (本誌 614 號 368[1933]) に對すると同一見解を與へられたり。Genin の脱炭酸分解により $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}$ Fp 205.5° を得、本品は Digitonin と結合せず、故に Sterin 體とは可なりの隔を有し、醋化により Acetat Fp 185.5° $\text{C}_{29}\text{H}_{45}\text{O} \cdot \text{COCH}_3$ を得るも之を鹼化すれば Fp 216° を示し、原體の Fp 205.5° と少々異なるものとし、又 Selen 乾餾により Sapotalin を得、Pikrat として證明し、本品も亦他の多くのサボゲニンと同一か少くとも極めて近似の骨核を有するものならんと報告せられたり。

著者は兩者と略同様の方法により粗末となせる地榆のメタノールエキスより粗サボニンを得、之を局方アルコールに溶解し、5% に相當する鹽酸を加へ、水浴上

に5時間煮沸せしめたる後水中に傾瀉し、析出せる粗 Sanguisorbigenin を當藥より Oleanolsäure を得ると同様の方法(本誌: 617, 680[1933])により相當純粹なるカリ鹽となせり。カリ鹽をエーテル中に懸垂し鹽酸にて酸を遊離せしめ、エーテルを溜去殘渣をメタノールより再三結晶せしめしものは, Fp 275-276° (korr) にして藤井, 島田兩氏及小竹, 阿部兩氏と略一致す。藤井, 島田兩氏は, カリ鹽を造り精製するが如き操作にても α 型より β 型に變化するが如く記載せられたれど, Ursolsäure, Oleanolsäure も亦斯る方法により精製せしも α -Ursolsäure は β -Ursolsäure とはならず Oleanolsäure も何等變化を受けず α -Acetylsursolsäure を鹼化する事により初めて異性化を起し β -Ursolsäure を得たるなり。故に斯る弱き反應により異性化を惹起すとなすは果して當を得たる見解なりや否や疑問なり。寧ろ再結晶のみにては除去し難き不純物の存在せるため融點に 3-4° の差を生ぜるものと考ふる方妥當ならん。

Sanguisorbigenin は長型の鱗片狀結晶にして, リーベルマン氏反應陽性, 又アルコール溶液中アルコール性加里にて滴定する事を得, 前記諸氏の報告の如く明にモノカルボン酸なり。分析の結果 $C_{30}H_{46}O_3$ 式が最も近似値にして藤井, 島田兩氏の報告とよく一致す。Wijs 氏法により二重結合の測定を行ふに Ursolsäure, Oleanolsäure, Hederagenin と同様二重結合1個を現す。之にブロームを氷醋酸溶液中作用せしむれば2原子のブロームを吸収するもラクトン化起らず, デブロミッドを得らるる如きも, 本物質は不安定にして, 種々の操作中ブロームを放出し, 純粹なるブロミッドを得る事能はず, 之を氷醋酸中亞鉛末にて處理すれば元の Sanguisorbigenin を同收す。然るに Sanguisorbigenin をカラー教授の方法(Helv 7 781.[1924])により, ラクトン化せしむれば, 容易に Acetylsanguisorbigeninlacton を得, 本品は Fp 323°(Korr) の鱗片狀結晶にして $C_{29}H_{45}$ $\begin{cases} \text{—O—} \\ | \\ \text{—CO—} \\ | \\ \text{—COCH}_3 \end{cases}$ なる組成式を有し, アルコール溶液中全くアルカリを消費せず。更に之をアルコール溶液中苛性加里にて2時間水浴上に鹼化を行ふに Fp 301°(korr) $C_{29}H_{45}$ $\begin{cases} \text{—O—} \\ | \\ \text{—CO—} \\ | \\ \text{—OH} \end{cases}$ に適合する Sanguisorbigeninlacten を得たるのみにして Sanguisorbigenin を同收する能はざりき。又後述せんとする Acetylsanguisorbigenin を酸化すれば容易にラクトン化を起し, β -od. δ -Oxyacetylsanguisorbigeninlacton を得。然して此等ラクトン體は Wijs 氏法により二重結合の存在を示さず。此等の事實より推せば二重結

合の位置は Oleanolsäure, Hederagenin と同様 β - γ 又は γ - δ に存在せりと考ふるに敢て疑義なかるべし. Bromlacton を得る能はざりしは附加せしブロームがブローム水素となりて脱離シラクトンを形成するに際し構造上何等かの妨害を受けるに非ざるか. 此の事實に關しては尙今後の研究に俟つ.

Sanguisorbigenin を脱水エーテル中デアツオメタンにて或はアルカリ性メタノール溶液中デメチルスルファートにてメチル化し Fp 207-209° (korr) のメチル化體 $C_{31}H_{48}O_3$ を得たり. 本品は針狀結晶にしてアルコール溶液中アルカリを消費せず, 又 CH_3O -測定の結果 1 個其の存在を認め, 明にモノメチルエステルなり. アルコール溶液中アルカリにて鹼化を行ふにメチル基は離れず, 元の Methylester を回収す. こは Ursolsäure, Oleanolsäure, Hederagenin と同様第三級炭酸基特有の性質なり.

Sanguisorbigenin を無水醋酸のみにて, 又はピリジンと無醋にて醋化すれば共に Fp 324° (korr) $C_{29}H_{48}O_4$ の Monoacetat のみを得, 藤井, 島田兩氏の如く異種の醋化體を得ざりき. 本品は稍々扁平なる針狀結晶にして元の Genin 同様アルコール溶液中アルカリを消費し酸性にして, 明に水酸基の醋化によりて生じたる Acetat なり.

Acetylsanguisorbigenin を脱水エーテル中デアツオメタンによりてメチル化を行ひ Methylester を得たるが, 本品は Sanguisorbigeninmethylester を無水醋酸にて醋化を行ひて生成する物質と同一にして Fp 243-245° (korr) $C_{33}H_{50}O_4$, アルコール溶液中全く中性を示す.

Sanguisorbigenin を白金黒を觸媒とし氷醋酸中 50 時間水素氣流中に還元を行ふに水素を吸収せず. 二重結合 1 個を有するも還元を受けざるは, Ursolsäure Oleanolsäure 等の場合も同様にして, この性質はこれ等オキントリテルペン酸の通性なるが如し.

Sanguisorbigenin に熱分解を行ひ 小竹, 阿部, 兩氏及藤井, 島田兩氏と同様一種のアルコール體を得たり. Fp 206° (korr) の針狀結晶にして, $C_{29}H_{46}O$ なる組成式を有す. 著者は本品を Sanguisorbigenol と命名す. Sanguisorbigenol はアルコール性水酸基 1 個を有し無醋にて酸化すれば Monoacetat $C_{31}H_{48}O_2$ Fp 185-186° (korr) を生成す. 小竹, 阿部兩氏は本品をキシロール浴中 10mm の減壓下に乾燥し分析せられたるに尙 1 分子の結晶水を有せりと報告せられたるも, 著者は 130-

140° の油浴中減壓にて5時間乾燥, 分析に供するにその成績は $C_{31}H_{48}O_2$ として充く説明し得べく, 藤井, 島田兩氏の報告と一致す. Sanguisorbigenol を Oleanol ($C_{29}H_{48}O$ Fp 216-221°(korr)と混融を行ふに明に Fp の降下を示す.

Oleanolsäure の熱分解に際し Oleanol (アルコール) の他に Kohlenwasserstoff なる Oleanylen I, Oleanylen II(未發表)を得たるが, こは脱炭酸反應が起ると同時に, 一方脱水反應を惹起したるためなり, 即ち水酸基は水となりて離れ易き位置に存在すればなり. 然るに Sanguisorbigenin に於ては熱分解に際し炭酸基は容易に脱離するも水酸基の脱離は困難にして殆どトリテルペンアルコールのみを得. 此の事實より見れば水酸基は (I)式又は (II)式の如き位置に存在せず, (III)式の如き位置に存在せるものならん.

Sanguisorbigenin を氷醋酸中1モルの酸素に相當するクローム酸にて酸化すれば針狀の結晶を得. 本品は二重融點を有し最初 159° (korr) にて一度熔融せる後再び固結し, 更に 229°(korr)に至り熔融す. 又 $C_{30}H_{44}O_3$ なる組成式を有し, 鹽酸ヒドロキシルアミンと醋酸ソーダとにより Monoxim Zp 281°(korr) $C_{29}H_{44}O_2C:NOH$ を生成す. 即ち $>CHOH \rightarrow >CO$ なる反應にて生じたるケトン體にして, ゲニン中の水酸基は Ursolsäure, Oleanolsäure に於けると同様第二級のアルコールなり.

Sanguisorbigeninmethylester を前者同様クローム酸にて酸化すれば Fp 216° (korr) $C_{31}H_{46}O_3$ なる板狀結晶を得, 鹽酸ヒドロキシルアミンと醋酸ソーダとにより Zp 243°(korr) $C_{30}H_{46}O_2C:NOH$ なる Monoxim を得たり. 故に本酸化體を Sanguisorbigenin と命名す. 従つて後者は Sanguisorbigeninmethylester なり.

Acetylsanguisorbigenin を氷醋酸中過剰のクローム酸を用ひ常溫にて酸化し Zp 268°(korr)を示す針狀中性の酸化成績體を得たり. 本品には分析の結果 $C_{31}H_{48}O_5$ を宛て得べし. 本物質は最初 Acetyloleanolsäure を氷醋酸中過剰のクローム酸にて酸化して得たる Ketoacetyloleanolsäurelacton に相當せるものならんと

考へたり、(本誌 627, 473〔1934〕参照)然るに本物質に純アルコール中 Hydroxylamin 又は HCl-Hydroxylamin と醋酸ソーダ、或は HCl-Semicarbazid と醋酸ソーダ、若くは Phenylhydrazin を作用せしむるに 各々其の 附加成績體を得ず。ケトン基の存在を證明する能はざりき。

今 Acetyloleanolsäure にクロム酸酸化を行ふ際の反應機構を考ふるに、先づ (I) より Hydratation により (II) となり、次に脱水反應を起し (III) に變ず残れる第二級アルコールは直に酸化を受けケトン體を生成するものなるべし、若し此の場合左圖の様になり第三級アルコールを生じたりとすれば、反應はそれ以上進行せず。依りて Acetylsanguisorbigenin の酸化體につき -OH 基の存在を検せんとし、無水醋酸によりアセチル化を試みたりしに Fp 287°(korr) 針狀の醋化體 $C_{34}H_{50}O_6$ を得たり。故に β 或は δ の位置にメチル基の如きものの存在を豫想す。著者は本酸化體に β - δ -Oxyacetylsanguisorbigeninlacton の名を冠せり。この反應機構を圖示すれば次の如し。

Acetylsanguisorbigenin をクロム酸にて酸化せし時少量の酸性物質を得たるも僅少にして精査するを得ず、後日の研究に譲る。以上概説せし Sanguisorbigenin の誘導體に就き、之を Oleanolsäure 及び Ursolsäure の Fp と比較し、且つ誘導體相互の關係を一括して變化表に示せば次表の如し。

本研究に當り種々御指導を賜りたる 桑田智先生、竝に種々便宜を與へられたる 田久保藥局長に感謝の意を表す。

Sanguisorbigenin $C_{30}H_{46}O_3$ Fp 275-6°	Oleanolsäure $C_{30}H_{48}O_3$ Fp 310°	Ursolsäure $C_{30}H_{48}O_3$ Fp 284-5°(α) Fp 290-291°(β)
Acetylsanguisorbigenin $C_{32}H_{48}O_4$ Fp 324°	Acetyloleanolsäure $C_{32}H_{50}O_4$ Fp 263-265°	Acetylursolsäure $C_{32}H_{50}O_4$ Fp 295-6°
Sanguisorbigenin-methylester $C_{31}H_{48}O_3$ Fp 207-209°	Oleanolsäuremethylester $C_{31}H_{50}O_3$ Fp 203°	Ursolsäuremethylester Fp 230°(α) $C_{31}H_{50}O_3$ Fp 172°(β)
Acetylsanguisorbigenin-methylester $C_{33}H_{50}O_4$ Fp 243-5°	Acetyloleanolsäure-methylester $C_{33}H_{52}O_4$ Fp 223°	Acetylursolsäure-methylester $C_{33}H_{52}O_4$ Fp 246-7°
Sanguisorbigenon $C_{30}H_{44}O_3$ Fp 159°-229°	Oleanonsäure $C_{30}H_{46}O_3$ Zp 230°	Ursonsäure $C_{30}H_{46}O_3$ Fp 284-5°
Sanguisorbigenonmethylester $C_{31}H_{46}O_3$ Fp 216°	Oleanonsäure-methylester $C_{31}H_{48}O_3$ Fp 180°	Ursonsäure-methylester $C_{31}H_{48}O_3$ Fp 193-5°
Acetylsanguisorbigenin-lacton $C_{32}H_{48}O_4$ Zp 323°	Acetyloleanolsäurelacton $C_{32}H_{50}O_4$ Zp 354°	Acetylursolsäurelacton Fp über 360°
Sanguisorbigenin-lacton $C_{30}H_{46}O_3$ Fp 301°	Oleanonsäurelacton $C_{30}H_{48}O_3$ Fp 338-342°	—
β -od.- δ -Oxyacetylsanguisorbigeninlacton $C_{32}H_{48}O_5$ Zp 268°	δ -Ketoacetyloleanolsäurelacton $C_{32}H_{48}O_5$ Zp 294°	Ketoacetylhydro-ursolsäure $C_{32}H_{48}O_5$ Zp 305°
Sanguisorbigenol $C_{29}H_{46}O$ Fp 206°	Oleanol $C_{29}H_{48}O$ Fp 216-221°	Ursol $C_{29}H_{48}O$ Fp 230-232°

実験の部

I. Sanguisorbigenin

粗末となせる地榆をメタノールにて再三温浸し、浸出液を合しエキス状となる迄濃縮す。之を多量の水中に傾瀉し、鹽酸にて弱酸性とすれば多量の沈澱を析出す。暫時放置すれば析出物は沈降するを以て上澄液（赤褐色多量のタンニンを含む）を傾瀉し更に水を多量加へ放置して上澄液を除去す。斯の如くして得たる粗サボニンの沈澱を乾燥後適當量のアルコールに溶解し、5% に相當する鹽酸を加へ水浴上に還流却冷器を付し約 10 時間沸騰を保たしむ、冷後之を多量の水中に注入し析出物を集め水洗乾燥後ソクスレット浸出器に納めエーテルにて浸出す、エーテル浸出液は更に多量のエーテルを追加し之を Kalilauge と共に振盪すれば Sanguisorbigenin はカリウム鹽となりてエーテルと Kalilauge との中間層に析出す。本品を集め水洗しエーテル中に懸垂、鹽酸にて酸性とすれば遊離せし酸はエーテルに溶解す。エーテル溶液を水洗、脱水、エーテルを溜去、残渣をメタノールに溶解、獸炭末にて脱色、濃縮放置すれば長型の鱗片狀結晶を析出す。メタノールより再結晶行ひしものは F_p 275-276°(korr)なり。

リーペルマン氏反應：初め濃紫色を呈し、暫時にして青色となり永く其の色調を保つ。

滴定

物質 101.0mg を純アルコール 15cc に溶解しブロームチモールブラウを指示薬とし $N/_{10}$ KOH ($F=0.890$) にて滴定を行ふに、カリ液 2.40cc を消費せり。故に一鹽基性酸とすれば $M.G=472.9$

二重結合の測定(Wijs 氏法)

物質 102.2mg をクロロホルム 10cc に溶解し Wijs 氏液 10cc を加へ 48 時間常溫に放置の後 $N/_{10}$ Na₂S₂O₃ ($F=1000$) にて滴定するに 12.7cc を要せり。但し盲檢に 17.00cc を要したるを以て、 $JZ=53.4$ を得 $C_{20}H_{46}O_3$ とすれば $F=0.96$

分子量の測定(ラスト氏法)

物質 7.3mg, 樟腦 70.9mg, d 8.8° $\therefore$ $MG=468.0$

分析

(I) 物質：4.79mg, CO₂：13.86mg, H₂O：4.41mg, C% 78.91, H% 10.30

(II) 物質: 5.09mg, CO_2 : 14.78mg, H_2O : 4.65mg, C% 79.17, H% 10.22
 (III) „ : 5.24mg, „ : 15.18mg, „ : 4.84mg „ 79.01. „ 10.33
 $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$ とすれば M.G: 454.4, J.Z: 55.8 C% 79.22, H% 10.12

II. Sanguisorbigeninmethylester

a) Sanguisorbigenin 2g を無水エーテル 20cc 中に懸垂し置き、之に Nitroso-methylurethan 3cc より發生するデアツオメタンのエーテル溶液を加へ一夜放置す。後之に氷醋酸を滴下し過剰のデアツオメタンを分解し、更にエーテル多量を加へ Kalilauge と共に振盪してアルカリ層を除き、充分水洗脱水して蒸溜す。残渣をメタノールに溶解放置し析出せる結晶をクロロホルムメタノールより再結晶を行ひ Fp 207-209°(korr)の針狀結晶を得。

リーベルマン氏反應：初め濃紫色を呈し暫時にして青色に變じ永く其の色調を保つ。

b) Sanguisorbigenin 2g を 5% のメタノール性苛性加里溶液 20cc に溶解し之を氷水中にて冷却しつつジメチルスルファート 10cc を滴下し、室温に一夜放置後水浴上に約 10 分間煮沸せしめ、冷却するを待ちて苛性ソーダ溶液にて中和し更に鹽酸を加へて弱酸性となし、之に多量の水を加へ析出せる不溶分を濾取してエーテルに溶し Kalilauge にて反覆洗滌し、カリ鹽となりて析出せる物質を除き(此の際多量の鹽を形成しジメチルスルファートにてメチル化困難なるを知る)エーテル層を充分水洗後脱水、エーテルを溜去し残渣をメタノールより a) 同様に精製す。本品は Fp 207°(korr)にして a) に得たる物質と混融するも Fp の降下を認めず。

分析

物質: 5.02mg, CO_2 : 14.65mg, H_2O : 4.69, C% 79.59, H% 10.45

CH_3O -の定量

物質: 5.50mg,

AgJ: 2.69mg,

CH_3O -% 6.34

$\text{C}_{29}\text{H}_{44}$ $\begin{cases} \text{OH} \\ \text{COOCH}_3 \end{cases}$ とすれば C%: 79.42, H%: 10.33, CH_3O -%: 6.62

III Acetylsanguisorbigenin

a) Sanguisorbigenin 1g をピリジン 10cc に溶解し之に無水醋酸 5cc を加へ、アスベスト銅網上徐々に 15 分間沸騰を保たしめ 1 時間放置の後水中に投入析出せる物質を集め充分水洗乾燥後メタノールに溶解、脱色、濃縮、放置すれば、結晶析出するを以てクロロホルムメタノールより再結晶を行ふ Fp 324°(korr) の扁平なる針狀晶なり。

b) Sanguisorbigenin 1g を 5cc の無水醋酸に溶解しアスベスト銅網上に 1 時間徐々に沸騰を保たしめ、冷後之に水を加へ一夜放置の後析出物を集めメタノールより結晶せしむ。a) より得たる物質と混融するに Fp の降下を認めず。

リーベルマン氏反應：最初赤紫色を呈し暫時にして汚紫色に變じ、後褐色となり永く其の色調を保つ。

分析

物質：4.48mg, CO_2 ：12.71mg, H_2O ：3.94mg, C% 77.38, H% 9.85
 $\text{C}_{29}\text{H}_{44}$ $\begin{cases} \text{OCOCH}_3 \\ \text{COOH} \end{cases}$ とすれば C%：77.36, H% 9.75

IV Acetylsanguisorbigeninmethylester

a) Acetylsanguisorbigenin 0.5g を無水エーテル 20cc に溶解し Nitrosomethylurethan 2cc より發生するヂアツオメタンのエーテル溶液を加へ、一夜放置の後氷醋を少量加へ過剰のヂアツオメタンを分解し、更にエーテルを加へ Kalilauge にて振盪、エーテル層を水洗脱後、エーテルを溜去、残渣をメタノールより結晶せしめ、更に同一溶媒にて再結晶を行ふ。Fp 243-245° (korr) の針狀結晶なり。

b) Sanguisorbigeninmethylester 0.5g をビリヂン 5cc に溶解し 2.5cc の無水醋酸を加へ、アスベスト銅網上に 15 分間徐々に煮沸し、暫時放置の後之を水中に傾瀉し、析出せる物質を集め充分水洗乾燥後メタノールより結晶せしむ。更に同一溶媒より再結晶を行ひ Fp 243-245° (korr.) の針狀晶を得たり、(a) にて得たる物質と混融するに Fp の降下を示さず。

リーベルマン氏反應：初め赤紫色を呈し暫時にして淡青色に變じ永く其の色調を保つ。

分析

物質：5.26mg, CO_2 ：15.00mg, H_2O ：4.52mg, C% 77.77, H% 9.62

CH_3O -の定量

物質：4.91mg, AgJ：2.21mg, CH_3O -% 5.94
 $\text{C}_{29}\text{H}_{44}$ $\begin{cases} \text{O}\cdot\text{COCH}_3 \\ \text{COOCH}_3 \end{cases}$ とすれば C% 77.57, H% 9.89, CH_3O -% 6.07

V Sanguisorbigenon

Sanguisorbigenin 1g を氷醋酸 100cc に溶解し、水浴上 60° 附近に加温しつつ、クローム酸 0.15g の氷醋溶液を portionwise に加へ絶えず振盪を持續す。クローム酸を全く加へ終り青色の液となれば、之を約 5 倍量の冷水中に注入して暫く放置し、析出し来る物質を濾取、水洗、乾燥し、メタノールに溶解、脱色、精製濃縮して

放置すれば結晶析出す，メタノールより再結晶すれば美麗なる針狀結晶となり，明に二重融點を有す．即ち最初 $159^{\circ}(\text{korr.})$ にて熔融するも再び固結し， 299°korr に至り全融す．アルコール溶液中アルカリを消費し従つて酸性なるを知る．

リーベルマン氏反應：瞬時赤色を呈し直に汚赤色，褐色となり次で黄色に變じ後褪色す．

分析

物質：430mg, CO_2 : 12.52mg, H_2O : 3.85mg, C% 79.41, H% 10.02
 $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_3$ とすれば C% 79.57, H% 9.81
 Sanguisorbigenonmonoxim

Sanguisorbigenon 0.5g を純アルコール 20cc に溶解し之に鹽酸ヒドロキシルアミン，醋酸ソーダ各 1g を加へ，1時間水浴上に加温したる後冷水中に注入，析出せる物質を集めよく水洗乾燥し，メタノールより結晶せしむ．Zp $281^{\circ}(\text{korr.})$ の針狀結晶なり．

分析

物質：4.99mg, N_2 : 0.132cc 31° : 766mm $\therefore$ N% 2.99
 $\text{C}_{28}\text{H}_{43}$ $\begin{cases} \text{CNOH} \\ \text{COOH} \end{cases}$ とすれば N% 3.00
 VI Sanguisorbigenonmethylester

Sanguisorbigeninmethylester 1g を氷醋酸 100cc に溶解し，水浴上に約 60° を保ちつつ，クロム酸 0.15g の氷醋酸溶液を滴下す，液を絶えず振盪し全く青色となるに至り，之を冷水中に注入し析出物質を濾取し，エーテルに溶解 Kalilauge にて十分に洗滌，後水洗，脱水，エーテルを溜去す．残渣を醋酸エーテルに溶解して放置すれば板狀結晶析出す．同溶媒にて再結晶を行ふ．Fp $216^{\circ}(\text{korr.})$ なり．

リーベルマン氏反應：最初紫色を呈し直に汚紫色に變じ褐灰色を経て褪色す．

分析

物質：4.12mg, CO_2 : 12.31mg, H_2O : 3.67mg, C% 79.63, H% 10.00
 CH_3O -の定量
 物質：4.27mg, AgJ 2.05mg, CH_3O -% 6.35
 $\text{C}_{28}\text{H}_{43}$ $\begin{cases} \text{CO} \\ \text{-COOCH}_3 \end{cases}$ とすれば C% 79.70, H% 9.95, CH_3O -% 6.65
 Sanguisorbigenonmethylestermonoxim

Sanguisorbigenonmethylester 0.5g を純アルコール 20cc に溶解し，鹽酸ヒドロキシルアミン，醋酸ソーダ各 1g を加へ，1時間水浴上に煮沸せしめ，冷後之を

冷水中に注入析出し来る物質を集めて水洗、乾燥し、メタノールより結晶せしむ。

Zp 243-244°(korr.)の針状結晶なり。

分析

物質：4.45mg. N₂：0.130cc, 31°：766mm ∴ N% 3.31

C₂₈H₄₃ $\begin{cases} \text{CNOH} \\ \text{COOCH}_3 \end{cases}$ とすれば N%2.91

VII β-od-δ-Oxyacetylsanguisorbigeninlacton

Acetylsanguisorbigenin 2g を氷醋酸 100cc に溶解し、絶えず攪拌、振盪しつつ之にクロム酸 3g の氷醋酸溶液を tropfenweise に加へ3時間室温に放置の後、水中に傾瀉し析出せる物質を集め、エーテルに溶解、エーテル溶液を Kalilauge と共に振盪す。此の際 Kalisalz を形成し中間層に析出せるもの僅少なり。エーテル層を充く水洗、脱水後、エーテルを溜去し残渣を少量のメタノールに溶解して放置するに結晶性物質析出す。之を集めクロロホルムメタノールより再結晶を行ひ Zp 268(korr.) の針状結晶を得たり。本品はアルコール溶液中アルカリを消費せず全く中性なり。

リーベルマン氏反応：最初黄色を呈し直に淡黄色となり次第にその色調薄らぎ遂に消褪す。

二重結合の測定

物質のクロロホルム溶液に Wijs 氏液を加へ 48 時間放置の後検せるにヨードの吸収を見ず ∴ F=0.

分析

物質：4.70mg, CO₂：12.84mg, H₂O：3.98mg C% 74.51, H% 9.47

C₂₈H₄₄ $\begin{cases} \text{>C-OH} \\ \text{O} \\ \text{CO} \\ \text{OCOCH}_3 \end{cases}$ とすれば C% 74.94, H% 9.45

VIII Acetyl-β-od.δ-Oxyacetylsanguisorbigeninlacton

β-od δ-Oxyacetylsanguisorbigeninlacton 0.1g を無水醋酸 5cc に溶解し、アスベスト銅網上に2時間沸騰を保たしめ、冷後之に少量のメタノールを加へて一夜放置すれば結晶を析出す。クロロホルムメタノールより再結晶して Fp 287°(korr.) の板状結晶を得たり。

リーベルマン氏反応：初め黄色を呈し、暫時にして、淡黄色となり、次第に褪色す。

分析

物質：5.36mg, CO₂: 14.49mg, H₂O: 4.53mg, C% 73.90, H% 9.36

IX Acetylsanguisorbigeninlacton

Sanguisorbigenin 1g を 15cc の氷醋酸に加熱溶解し還流冷却器を付し、アスベスト銅網上に煮沸しつつ濃鹽酸 10cc を portionwise に加ふれば、約 10-15 分の後鱗片狀結晶を多量に析出す。更に 1 時間煮沸を続け、冷後結晶を濾取し、クロホルムメタノールより再結晶を行ふ。Zp 323° (korr.) の鱗片狀結晶なり。本品のアルコール溶液はアルカリを消費せず。

リーベルマン氏反應：初め淡紅紫色を呈し次第に桃色となり暫時にして褪色す。二重結合の測定

Wijs 氏法を行ふに Jod の吸収を見ず $\text{F} = 0$

分析

物質：4.90mg, CO₂: 13.86mg, H₂O: 4.26mg, C% 77.14, H% 9.73

X Sanguisorbigeninlacton

Acetylsanguisorbigeninlacton 0.5g を純アルコール 10cc に溶解し、之に 0.2g の KOH を含むアルコール 10cc を加へ、水浴上に 2 時間沸騰を保たしめ、冷後鹽酸にて酸性となし水中に注入す析出せる物質を濾取、水洗し、エーテルに溶し Kalilauge と共に振盪するも殆ど析出物を認めず。エーテル溶液を水洗、脱水、エーテルを溜去し、残渣を少量のメタノールに溶解し石油エーテルを加へて放置すれば結晶を析出す。同方法によりて再結晶を行ひ Fp 301° (korr.) の針狀結晶を得たり。本品はアルコール溶液中アルカリを消費せず。

リーベルマン氏反應：初め淡紅紫色を呈し、後汚黄色に變じ暫時にして褪色す。

分析

物質：4.15mg, CO₂: 12.01mg, H₂O: 3.77mg, C% 78.93, H% 10.16

XI Sanguisorbigenol

Sanguisorbigenin 5g を硬質小型コルベンに納め、漏斗にて昇華を防ぎつつ、金

屬浴中に 300° 附近を保たしむ。物質は熔融し盛に炭酸瓦斯の氣泡を放つ。約 20 分の後(氣泡の發生徐々となる)之を放冷すれば物質は固結するを以て、エーテルに溶解せしめ Kalilauge と共に振盪す。此の際可なりの析出物(不分解物)を生ずるが故に之を除去し、エーテル溶液を水洗、脱水、エーテルを溜去し、殘渣をメタノールに溶解放置すれば結晶析出す。メタノールより再結晶を行ひ Fp. 206° (Korr.) の針狀結晶を得、更に母液より結晶を析出せしめたるに、同一物質のみを得たり。本品のアルコール溶液はアルカリを消費せず。

リーベルマン氏反應：瞬時石竹紅色を呈し暫時にして汚赤色となり褐色を経て綠色に變じ永く其の色調を保つ。

分析

物質：4.75mg, CO₂: 14.73mg, H₂O: 4.87mg, C% 84.57, H% 11.47

C₂₉H₄₅OH とすれば C% 84.80, H% 11.31

XII Acetylsanguisorbigenol

Sanguisorbigenol 0.5g を常法により無水醋酸 5cc と 1 時間アスベスト銅網上に沸騰せしめたる後一夜放置すれば結晶析出す。この結晶を濾取し、クロロホルム-メタノールより再結晶を行ひ Fp. 185-186° (Korr.) の針狀結晶を得たり。

リーベルマン氏反應：瞬時石竹紅色を呈し、後汚赤色に變じ暫時にして帶綠紅色となり褪色す。

分析

物質：4.93mg, CO₂: 15.00mg, H₂O: 4.68gm, C% 82.15, H% 10.51

C₂₉H₄₅OCOCH₃ とすれば C% 82.23, H% 10.70

XIII Sanguisorbigenin の接觸還元

Sanguisorbigenin 1g を氷醋酸 30cc に溶解し白金黒を觸媒とし、水素氣流中に 50 時間振盪を續けたるも殆んど水素の吸収を認めず。氷醋酸溶液より得たるものは Fp. 275-6° (Kors.) の結晶にして元の Sanguisorbigenin と混融するに Fp. の降下を認めず。

XIV Sanguisorbigenin にブロームの作用

Sanguisorbigenin 2g を 10cc のクロロホルムに溶解し之に 0.8g のブロームを氷醋酸溶液となして tropfenweise に加ふれば、暫時にして液は淡黃色となりブロームの吸収されたるを知る。之に多量のエーテルを加へエーテル溶液を初め水にて

數回洗滌し醋酸の大部分を除き、後次亞硫酸ソーダ溶液にて過剰のブロームを除
去し、次に Kalilauge にて振盪すれば多量の析出物を生ず。この析出物を除きエ
ーテル溶液を充分水洗、脱水後、エーテルを溜去すれば、褐色の物質僅少を残すに
過ぎず。しかもこれを結晶に導く能はず。Kalilauge にて析出せる物質を集めて
酸性となし、エーテルに移行せしめ次亞硫酸ソーダ液にて洗滌後、水洗、脱水、エ
ーテルを溜去す。残渣は濃縮するに従ひて褐色を帶び、乾固すればブローム臭を發
す。恐らく不安定なるデブロミツドを造れるならん。之を結晶に導かんと種々な
る溶媒を以て試みたれども結晶を得る能はず、種々の操作によりて、ブロームを遊
離し溶液は赤褐色に變ず。依りて溶媒を除き残渣を氷醋酸に溶解し亞鉛末少量を
加へ水浴上に約1時間加溫し、冷後冷水中に傾瀉析出せる物質をメタノールより
結晶せしめたるに稍々扁平なる針狀晶を得たり。本品は $Fp. 275-276^{\circ}$ (Korr.) に
して元の Sanguisorbigenin と混融するも Fp の降下を示さず。

(昭和9年9月3日於倉敷中央病院藥局)

會 務 報 告

○藥劑部長會在京委員會

昭和九年九月二十一日本會事務所に於て藥劑部長會在京委員會を開く左記諸氏出席左記項
事に就て協議せられたり

協議事項

- 一、藥劑部長會年報の原稿を送る様督促すること督促先きは本年四月總合の際講演者有賀
孝治、草味正夫、森益藏、酒井隆吉、田村昇、五十嵐友三、松本孝一の八氏宛發送する
こと
- 一、立入委員及板倉博士の原稿轉載に付本人の承認を得ること
- 一、來年の部長會總會開催に付大阪に於て開催に付打合せの件
- 一、病院に於ける藥品濃度に關する規定の打合せの件之は互に研究すること
- 一、明治製菓習志野工場及本所工場見學の件

當日の出席者下記の如し

委員長 杉 井 善 雄

委 員 細 井 美 水 今 野 運 次 鈴 木 秀 幹

畑 忠 三 清 水 藤 太 郎 田 村 昇