hergestellt wurde. Die Schmelzpunkte wurden bestimmt (S. Aoyama und I. Morita Journ. Pharmac. Soc. Japan Vol. 53, 229 (1933)) und die Resultate mit der Reinheit (berechnete Menge) des o-Anisidin verglichen d.h. einerseits mit dem o-Anisidin des Falles, wo im Destillationsrückstand Dichlorazoxybenzol ist, andererseits mit dem o-Anisidin, das den Destillationsrückstand aus Dimethoxyazoxybenzol bilden kann.

Nach diesem Ergebnis ist die vorige Vermutung unzutreffend und bei dieser Reaktion bildet sich, wenn die Methanolkonzentration hoch ist, hauptsächlich Dimethoxyazoxybenzol. Daher ist das rohe o-Nitroanisöl, ohne zu destillieren, sofort als solches als Material der nächsten Fabrikation des o-Anisidin zu verwenden.

K. Suzuki: Untersuchung über die Alkaloide der Stemona-Arten. (VI. Mitteil.)

Ueber ein Alkaloid "Tuberostemonin" aus den Wurzeln von *Stemona tuberosa* Loureiro (aus Formosa). I.

[Aus dem Laboratorium der Tokio Pharmaceutischen
Hochschule, Frauenabteilung]

(Eingegangen am 31. Mai 1934).

10 kg frische Wurzel des *Stemona tuberosa* Lour. wurden mit Alkohol digeriert und das Digerat ebenso wie beim Stemonidin und Stemonin behandelt. (Vergl. IV. Mitteil.). Das freie Alkaloid sowie dessen Chlorhydrat kristallisieren schwer in Acetonlösung, wodurch die Trennung und Reinigung sehr erschwert wurden. Daher wurde die freie Base in trockenem Aether gelöst und trockenen gasförmigen Chlorwasserstoff in diese Lösung eingeleitet und dadurch das weisse Chlorhydrat zur Abscheidung gebracht. Der Niederschlag wurde in Wasser gelöst und mit soviel KHCO_3 versetzt, dass letzteres nicht im Ueberschuss war, wodurch die Base als ein weisses Kristallpulver erhalten wurde.

Auch das durch Zusatz von japanischer Fullererde zum wässrigen Aufguss frischer Wurzeln unter Adsorption isolierte und extrahierte Alkaloid zeigt denselben Schmelzpunkt, nämlich Fp. 63° ; dasselbe wurde Tuberostemonin genannt.

Auf Grund der Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung wurde dem Tuberostemonin die Molekularformel $C_{19}H_{29}O_4N$ erteilt. Dasselbe enthält den Stickstoff als sekundäres Amid, eine Laktongruppe, 2 Hydroxylgruppen, aber keine Methoxyl- und Methylendioxygruppe. Es reduziert stark Kaliumpermanganat, ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung und zeigt Phenolcharakter. Die alkoholische Lösung fluoresziert blau. Das spezifische Drehungsvermögen beträgt (Aceton 20; 0,1181 g Substanz) $(\alpha)_D = -25,40^{\circ}$.

Vergleicht man die Kurven der Absorptionsspektren der vom Verf. bisher aus den Stemonaceen extrahierten 4 Alkaloide, so bemerkt man, dass Stemonin und Isostemonidin Substanzen sind, deren Konstitutionen von vollständig gleichem Typus sind. Die Absorption fängt — um genauer an — zugeben von der Frequenz 3030 und 3130 an, und das Charakteristikum der

Kurven macht sich bei der Maximalfrequenz 3550–3600 und 3780, ferner bei der Minimalfrequenz 3650 und 3810 bemerkbar, aber man kann sie als eine Kurve von vollkommen gleichem Typus betrachten. Wegen geringer Ausbeute konnte man Stemonin nur zweimal analysieren. Da die Analysenresultate ziemlich übereinstimmten, wurde die Formel desselben zu $C_{17}H_{23}O_4N$ festgesetzt. Was die Bindungsweise des Sauerstoffs anbetrifft, so wurden 1 Laktongruppe und 2 Hydroxylgruppen nachgewiesen, Da diesmal die Carbonylgruppe nicht festgestellt werden konnte, sind bei künftiger Untersuchung des Stemonin eventuell in dessen Molekularformel C_{17} in C_{16} , O_4 in O_3 zu ändern; auch möchte Verf. schon hier voraussagen, dass wahrscheinlich die Carbonylgruppe nachgewiesen werden wird.

Stemonidin gibt fast die gleiche Absorptionskurve wie Stemonin und Isostemonidin, aber darin zeigt es einen bedeutenden Unterschied, dass die Absorption bei der Frequenz 3720 anfängt. Dass es im Vergleich zum Stemonin und Isostemonidin bedeutend hypsochromer ist, wird hauptsächlich darauf zurückgeführt, dass es keine Carbonylgruppe enthält.

Da die gebrauchte Lösung des Tuberosstemonin anscheinend wegen geringer Verunreinigung blau fluoreszierte, verhielt es sich im Vergleich zu den drei anderen Basen im ganzen stark bathochrom und zeigt bis zur Frequenz von etwa 2500 eine Absorptionskurve, die mit der des Stemonin und Isostemonidin fast parallel läuft, sodass es bei einer weiteren Reinigung vermutlich eine dem Stemonin näher liegende Absorptionskurve liefern wird.

Vor kurzem haben E. Lobstein und J. Grumbach aus den Wurzeln der *Stemona tuberosa* Loureiro (aus einer chinesischen Droge) ein Alkaloid extrahiert und demselben den Namen "Stemonin" beigelegt. (Vergl. C. 1934 I, 1507). Diese Bezeichnung Stemonin hat jedoch Verf. (Suzuki) vor einigen Jahren einem aus den Wurzeln der *Stemona japonica* Miq. (die Bezeichnung ist später in *Stemona ovata* Nakai geändert worden) extrahierten Alkaloid gegeben. (Vergl. C. 1929 II 1013; C. 1931; C. 1931 II 2163). Daher hat Verf. zur Vermeidung von Verwirrung im Literaturverzeichnis

bei den oben erwähnten Autoren beantragt, diese Bezeichnung zu ändern. Letztere teilen mit, dass das von ihnen extrahierte Alkaloid vom F.P. 160° und $(\alpha)_D^{20} = +76,5^{\circ}$ nach der Mikroanalyse die molekulare Zusammensetzung $C_{22}H_{23}O_4N$ hat, keinen Phenolcharakter und keine Keton- sowie Aldehydgruppe, keine Methoxy- noch Äthoxygruppe besitzt, aber Pyrrolkern hat und in alkoholischer Lösung eine blaue Fluoreszenz zeigt. Ob dieses Alkaloid mit dem von mir extrahierten Tuberostemonin identisch ist oder nicht, kann hier nicht sofort beurteilt werden und muss einer künftigen vergleichenden Untersuchung überlassen werden.

Die Untersuchung zur IV., V. und VI. Mitteilung dieser Arbeit geschah stets unter der gütigen Leitung des hochverehrten Herrn Prof. H. Kondo, dem ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank ausspreche. Ferner bin ich meinem Assistenten Herrn T. Koyano für dessen eifrige Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Zum Schluss weise ich auf die folgende Tabelle hin, die die Konstitutionsformel, einige Konstanten und Angaben über Eigenschaften etc der von K. Suzuki extrahierten und studierten Stemonabase enthält:

Originalpflanze	Alkaloid (Suzuki)	Konstitutionsformel & spez. Drehungsvermögen	Phenol- charakter	Reduktions- vermögen
"Tobyakubu" Stemona ovata Nakai, (Aus China)	Stemonidin F.P. 116°	$C_{17}H_{25}(NH)(OH)_2(OCH_3)\left(\begin{smallmatrix} C=O \\ >O \end{smallmatrix}\right)$ $(\alpha)_D = -7,65^{\circ}$	negativ	negativ
	Stemonin F.P. 151°	$C_{16}H_{20}(NH)(OH)_2\left(\begin{smallmatrix} C=O \\ >O \end{smallmatrix}\right)$ $(\alpha)_D = -113,84^{\circ}$	negativ	negativ
	Isostemonidin F.P. 137°	$C_{17}H_{25}(NH)(OH)_2\left(\begin{smallmatrix} C=O \\ >O \end{smallmatrix}\right)(CO)$ $(\alpha)_D = -84,905^{\circ}$	positiv	negativ
"Tamabyakubu" Stemona tuberosa Loureiro (aus Formosa)	Tuberostemonin F.P. 63°	$C_{18}H_{26}(NH)(OH)_2\left(\begin{smallmatrix} C=O \\ >O \end{smallmatrix}\right)$ $(\alpha)_D = -25,40^{\circ}$	positiv	positiv

を示す. 又オルトニトロクロルベンゾールは 40 g を使用せり.

因に石炭酸を原料としてオルトニトロアニゾールを経て製造せるオルトアニシデンの純度は 99.35 % (融點 5.9°) なり.

實 番	驗 號	オルトニトロアニゾール				オルトアニシデン		理 論 純 度	
		メタノール 濃 度	得量	純度	残留	融點	純度	I	II
33		95%	36.2g	96.8%	0.31g	4.3°	97.93%	95.79%	96.8%
43		70%	35.0g	88.2%	0.91g	0.75°	89.25%	85.5%	88.49%
44		80%	34.95g	96.9%	0.92g	4.45°	96.45%	93.93%	97%
45		90%	36.6g	97.4%	0.45g	5.20°	98.03%	95.98%	97.42%
46		99.79%	34.2g	97.8%	2.15g	4.80°	97.25%	91.07%	98.04%

(昭和 9 年 5 月 東京衛生試験所製薬部に於て)

百 部 鹽 基 の 研 究 (第四報)

Stemonidin 及び其誘導體に就て(其三)

鈴 木 衡 平

(東京藥學專門學校女子部研究室報告)

(昭和 9 年 5 月 31 日)

K. Suzuki; Studien über die Alkaloide von Stemona-arten

(IV. Mitteilung)

Über Stemonidin und seiner Derivat (3)

(Laboratorium der Tokyo Pharmazeutischen
Hochschule, Frauenabteilung)

著者は百部 *Stemona japonica* Miq. 根中に含有する兩種の鹽基 Stemonidin 及び Stemonin を簡単に分離する方法を考案し既に第二報及び第三報 (昭和六年五月本誌 561 號) に述べたるが今回は兩鹽基の抽出精製法を改良し. 又 De-di-hydro-stemonidinsäure を製し其分析結果より Stemonidin の分子式を訂正することとなしたり, 此等の諸點に就き茲に報告せんとす.

1. 總鹽基抽出精製法の改良

従來の百部鹽基抽出法は風乾せる根を酒精にて溫浸し、浸液を蒸發してアルコール分を去りたる後水に溶し K_2CO_3 にてアルカリ性となしベンゾールと振盪し、ベンゾールに移行したる部分を更に 2% 稀鹽酸に移溶せしめ（之を數回反覆し）此鹽酸酸性溶液を蒸發濃縮して眞空エキスカートル中に放置して乾涸せしめ之に無水酒精を加へ放置するときは結晶として析出したる鹽基の鹽酸鹽は不溶分として残留するが故に之を分ち動物炭にて脱色し初め $KHCO_3$ 次に K_2CO_3 を加へて Stemonidin と Stemonin を分離せしめたり。

然るに此方法は鹽酸鹽の結晶を析出分離せしむる際手數と時間を要する事多くして收得量比較的少き恨ありたり。故に今回は種々考究の結果兩鹽基の鹽酸鹽は無定形の時アセトンに溶解易きも一度結晶形となるときは不溶性に變ずることを認めたるを以て、前法のベンゾール層より稀鹽酸に移溶せしめたる酸性水溶液を蒸發濃縮し之に K_2CO_3 を多量に加へて生ずる汚褐色樹脂狀の沈澱を濾別し、なるべく少量のベンゾールに溶し、之に乾燥鹽酸瓦斯を通じて生ずる淡褐色飴狀の軟塊を分ち、之を少量のアセトンに溶し、放置するときは數時間又は數日の後殆ど無色の結晶を析出す。此結晶は第三報の如く $KHCO_3$ 及び K_2CO_3 にて處理し Stemonidin 及び Stemonin に分離す。（鈴木；一本誌 591 號 426 頁参照）

2. Dedihydrostemonidin äure の製造

Stemonidin の醋酸酸性水溶液に醋酸第二水銀を作用せしむるときは醋酸第一水銀を析出す。其量を秤るに Stemonidin 1 分子より 2 原子の水素を脱離せしめたるものに略一致す。而して其反應液に NaOH を加へて生ずる沈澱を除きたる後クロロホルムと振盪するも移行するものを認めず、鹽酸にて酸性となし蒸發濃縮したる後 K_2CO_3 を加へ酸性を減ぜしめたるに絮狀の沈澱を生じたり。此沈澱はアルコールにて再結晶を施すときは白色絹絲狀結晶 F. P. 176° を得たり。此物質は元素分析の結果竝に製造過程（例へばアルカリ性に於てクロロホルムに移行せず弱酸性液より結晶析出する）等の諸點より考るに Dehydrostemonidin が加水分解して Lacton 開環をなしたる Dedihydrostemonidinsäure に相當すべき物質なりと認む。

		C%	H%	分子量
實驗數	三同平均	61.59	8.94	

理論數	(1) $C_{34}H_{50}O_9N_2 + 2H_2O$	61.22	8.16	666
	(2) $C_{18}H_{25}O_5N + H_2O$	61.19	7.71	343
	(3) $C_{19}H_{29}O_5N + H_2O$	61.74	8.46	369
	(4) $C_{19}H_{27}O_5N + H_2O$	62.08	7.97	367

(1)(3)(4) 式の何れかに屬すべき物質と認めらる。

尙本物質の分子量を測定したるに Rast 法にて 333.6 を得たり。

3. Stemonidin の分子式訂正

上記 Dedihyrostemonidinsäure の分析結果より Stemonidin の分子式に疑義を抱くに至り今回更に四回の嚴密なる元素分析を行ひたる結果第一報記載の Stemonidin の分子式 $C_{17}H_{37}O_5N$ を改めて $C_{34}H_{54}O_9N$, (2) $C_{19}H_{31}O_5N$, (4) $C_{19}H_{29}O_5N$ (5) の何れかに屬すべきものと認む。但し尙多くの誘導體を得て確定すべきものなるが故に之が決定を留保するものなり。

Stemonidin の分析結果

		C%	H%	分子量
實驗數	朝比奈式四回平均	64.47	8.45	
理論數	(1) $C_{17}H_{37}O_5N$	62.77	8.27	325
	(2) $C_{34}H_{54}O_9N$	64.29	8.58	634
	(3) $C_{18}H_{27}O_5N$	64.09	8.07	337
	(4) $C_{19}H_{31}O_5N$	64.59	8.84	353
	(5) $C_{19}H_{29}O_5N$	64.91	8.31	351

尙参考として測定したる分子量は Beckman 法にて 342.9 Rast 法にて 335.0 を得たり。

4. Stemonin の脱水素化合物

Stemonin を Stemonidin と同様に醋酸第二水銀と處理したるに冬期 60 日間にて 1 分子の Stemonin より 2 原子の水素離脱反應に相當する醋酸第一水銀を析出し且帶淡褐色の結晶 Z. P. 273-275° を得たり。此物質は少量にして未だ精査を施さず他日の研究を留保するものなり。

本研究に多大の便宜を與へられたる故池口校長、竝に上野校長及び終始懇篤なる御指導を賜りたる恩師近藤平三郎先生に深厚なる感謝の意を表し又助手として熱心實驗に従事せられたる東京藥學士小谷野徳太郎君に謝意を表する次第なり。

又本研究費の一部は文部省自然科學研究獎勵金の交附に據るものなり附記して

感謝の意を表す。

實 驗 之 部

1. 鹽基抽出改良法

市販百部根 10Kg を細切しアルコール 30Kg を加へて水浴上にて約 10 時間溫浸し、殘滓には更にアルコールを加へて溫浸し之を 5 回繰返し浸液を集めて蒸發しアルコール分を除去し殘液に少量の水を加へて不溶分を除き此微酸性液に K_2CO_3 を充分アルカリ性を呈する迄加へたる後同量以上のベンゾールと振盪し、ベンゾール層を分ち水溶液には新にベンゾールを加へて振盪し、斯の如く 5 回繰返しベンゾールの全量を 2% 稀鹽酸と振盪し、稀鹽酸を蒸發して濃縮し之に K_2CO_3 を加ふる時は汚褐色絮狀の沈澱を生ず、更に K_2CO_3 を加へて沈澱を生ぜざることを認めたる後沈澱を濾別し、濾液にベンゾールを加へて振盪しベンゾール層を分ち之に前に生じたる汚褐色沈澱を加へ水浴上に溫めたる後ベンゾール層を分ち無水硫酸ソーダを加へて脱水したる後、ベンゾール溶液に乾燥鹽酸瓦斯を通ずるときは淡褐色飴狀の軟塊を生ず。依てベンゾールを去り飴狀の軟塊に空氣を送つて餘分の HCl を除き、之に乾燥アセトンなるべく少量加へて全部溶解せしめたる後、密栓放置するとき多くは 5-6 時間の後結晶を析出し初め 50-100 時間の後完了するに至る。依て結晶を吸引濾過し粘土板上に乾したる後少量の水に溶し動物炭にて脱色し前報（本誌 561 號 426 頁）の方法により $KHCO_3$ 及び K_2CO_3 にて Stemonidin 及び Stemonin に分離す。

風乾原料（市販品）10Kg より製し得たる Stemonidin は約 2g Stemonin 0.3g なり。

2. Dedihydrostemonidinsäure の製造

Stemonidin 5g を醋酸酸性の水に溶し、之に 18.5g の醋酸第二水銀の醋酸酸性水溶液を混じ、時々振盪し 12 月 19 日より翌年 2 月 16 日迄 60 日間室溫に放置し、析出したる白色鱗片狀結晶の醋酸第一水銀を集め乾して秤量するに 7.91g ありたり。

		$Hg(C_2H_3O_2)_2$	$Hg(C_2H_3O_2)$	離脱せる H%
實驗數	Sub. 5.000	18.5g	7.910	6.
理論數	$C_{17}H_{29}O_5N-H_2$		7.970	6.18
$C_{17}H_{29}O_5N + 2Hg(C_2H_3O_2)_2 = C_{17}H_{27}O_5N + 2Hg(C_2H_3O_2) + 2C_2H_4O_2$				

此醋酸第一水銀を除きたる濾液に NaOH 液を加へ充分アルカリ性とするときは

淡灰色の沈澱を生ず、此沈澱は濾別してアルコールにて處理するも可溶性物質を認めず。

灰色沈澱を分ちたる濾液をクロロホルムと振盪するにクロロホルムに移行する物質を認めず、依てアルカリ性液を鹽酸にて中和し弱酸性となすときは白色沈澱を生じたり。之を濾別し(濾液A)沈澱は水に撒布して H_2S を通じ生ずる黑色沈澱を濾別す(濾液B)。

濾液(A)は眞空蒸發を行ひて醋酸を驅除したる後 H_2S を通じて生じたる黑色沈澱 HgS を濾別し、之を(B)濾液と合して蒸發濃縮し K_2CO_3 を加へて酸性を減少せしむるときは冷時白色絮狀の沈澱を生ず。此沈澱を濾別しアルコールに溶し再結晶せしむるときは白色絹絲狀の結晶 F. P. 176° を得、又此沈澱を濾別したる液を蒸發するときには同一なる結晶の少量を析出す。

元素分析(朝比奈式)

Sub.	CO_2	H_2O	C%	H%
I. 0.0303	0.0685	0.0242	61.65	9.03
II. 0.0334	0.0749	0.0258	61.15	8.64
III. 0.0368	0.0824	0.0301	61.59	9.15
平均			61.46	8.94

分子量測定法(Rast 法)

Sub. 0.0122	Campher. 0.1219	At 12°	$M = 333.6$
$\frac{400 \times 12.2 \times 100}{121.9 \times 12} = 333.6$			

3. Stemonidin の元素分析再検討

朝比奈式

Sub.	CO_2	H_2O	C%	H%
I. 0.0554	0.132	0.0421	64.97	8.44
II. 0.0552	0.131	0.0422	64.71	8.47
III. 0.0497	0.116	0.0371	63.70	8.37
IV. 0.0388	0.0918	0.0293	64.50	8.45
平均			64.47	8.45
Sub.	T	P	V	N%
I. 0.0503	29	758.4	1.95	4.12
II. 0.0702	27.5	762.2	2.90	4.60
平均				4.36

分子量測定

Beckman 氷點法

	Sub.	Benzol	Δt	M.
I.	0.0947	16.0118	0.09°	341.5
II.	0.10055	10.122	0.15°	344.3
	平 均			342.9

Rast 法

	Sub.	Campfer	Δt	M.
I.	0.0116	0.1217	11°	338.4
II.	0.01275	0.1398	11°	331.6
	平 均			335.0

4. Stemonin の Dehydroverbindungen

Stemonin 2g を醋酸々性の水に溶し之に 8.4g の醋酸第二水銀を醋酸々性の水に溶したるものと混じ、12 月より翌年 2 月に至る 60 日間、時々振盪したるに醋酸第一水銀の鱗片狀沈澱 3.1582g を生じたり。

	Stemonin	$\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	$\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$
實驗數	2.000	8.400	3.1582
理論數	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}-\text{H}_2$		2.9500

尙反應を De-di-hydrostemonidinsäure の場合と同様に處理したるに Z. P. 273-275° の帶淡褐色結晶を得たり。本品は更に精査を要すべきものなり。

附記 本報は昭和 6 年 4 月日本藥學會第 52 回總會に於て其概要を講演したるものなり。