るものは、黄赤色針晶にして、Fp 95° これを Temisin より得たる 1-Methyl-7-äthyl-naphtalin の Pikrat Fp 96° と混融するに Fp 95° なり。

元素分析

物質	0.0644g:	N-gas = 6,1cc (762.2mm, 20°)
實驗數		N = 10,81%
$C_{13}H_{14}C_6H_3O_7N_3$ とする理論數		„ 10,53%

地榆の成分に就きて (第二報)

Sanguisorbigenin の研究 (其一)

藤 井 勝 也

嶋 田 玄 彌

(京都藥學專門學校)

(昭和 9 年 6 月 25 日受理)

K. Fujii und H. Shimada: Über die Bestandteile der Wurzel

von Sanguisorba officinalis L. (II. Mittel.)

Sanguisorbigenin (I)

曩に著者等〔本誌第 53 卷 634 (昭和 8 年 6 月)〕は漢藥地榆より一新結晶性 Saponin を抽出し之をサングイソルビン Sanguisorbin と命名し之を加水分解して得たる Sapogenin をサングイソルビゲニン Sanguisorbigenin と稱し糖は Pentose にして Glukuronsäure に非ざることを報告せり又是の Sanguisorbigenin の集成を $C_{33}H_{52}O_3$ 或は $C_{32}H_{50}O_3$ とし其の 3 個の酸素中 2 箇はアルカリを消費する正常の $-COOH$ に屬し他の 1 個は $-OH$ の酸素原子なることを述べたり。著者等の研究後阿部, 小竹〔理研彙報第 12 輯 694 (昭和 8 年 8 月)〕の兩氏は同じく地榆より結晶性 Saponin を分離し其集成を $C_{28}H_{44}O_3$ 或は $C_{27}H_{42}O_3$ とし著者等の $C_{33}H_{52}O_3$, $C_{32}H_{50}O_3$ とは異なるも其の Saponin の Fp が一致する事より同一物と見做し著者等の名稱を襲用し其誘導體に就て研究し其分子式中の酸素は著者等と同じく 3 個とし其内 2 箇は $-COOH$ に 1 個は $-OH$ に屬すべしと考へられたり。

著者等は阿部, 小竹氏の報告により 分子式に改訂の要あるべきを感じ 此處に再び其研究を進むることとせり.

蓋し著者等の前報に於て定めたる分子式は Sanguisorbigenin を 140° に於て無水磷酸上減壓となし一晝夜以上乾燥せるものに就きての式なるを以て斯の高温度に於て長時間乾燥せることは恐らく小竹氏等の分子式と異なる分子式を與ふる原因ならむかと思惟し本報告に於ては念の爲め Toluol 蒸氣中減壓にて恒量を得るに到る迄乾燥せるものと, Xylol 蒸氣中減壓にて恒量を得るに到る迄乾燥せるものとの二様の物質に就き元素分析を行ひたるに其間に非常なる差異あることを知れり. 例へば 110° に乾燥せるものに於ては $C = 78.25\%$, $H = 9.96\%$ なるに 140° に乾燥せるものに於ては $C = 79.14\%$, $H = 9.99\%$ (以上何れも平均値)にして 110° に於けるものは小竹氏等と略々等しき分子式を與ふる事を知れり. 且本報告に於て 140° に乾燥せるものより計算すれば $C_{30}H_{46}O_3$ 或は $C_{29}H_{44}O_3$ なる分子式となり之を基として之より各誘導體を定むるに 110° に於て乾燥せるものを基として各誘導體を定むるにより反つてよく實驗數の一致するを覺ゆ, 従つて前報告の分子式を廢め新に $C_{30}H_{46}O_3$ 或は $C_{29}H_{44}O_3$ なる分子式を提出せむとす.

想ふに Sanguisorbigenin が乾燥の程度に依りて異なる分析の結果を與ふるは實驗の示すが如く本品が Fp 以上に熱せらるる時容易に CO_2 を脱離して Des-carboxy-genin となる性質に依り前報告の如く長時間高温度に乾燥すれば極めて微量のものが Des-carboxy-genin の形となり依つて分析の結果に變化を與ふるものならんかと想像せらる. 又本報告に於て 110° に恒量を得るに到る迄乾燥せるものと雖も尙一部堅固に附着せる微量の水分ある爲め斯く分析の結果に變化を與ふるものに非ざるかとも想像せらる此等に就ては寧ろ誘導體の正確なる分析と其構造を判明ならしむる事により逆に原體たる Sanguisorbigenin の分子式を明白となし得べしと考へらる.

Sanguisorbigenin の Acetyl 化合物は前報告に Fp $272-275.8$ と報告したるが小竹氏等は Fp $313-316^{\circ}$ と報告せられたり依つて再び其の醋化を試みたるに同氏等と同じく Fp $314-317^{\circ}$ のものを得たり. 但一般に Sapogenin の Acetat は其 Fp 研究者によりて區々一定せず且稍々 Fp の鋭敏度を缺くを常とするが如し. 例へば著者等の場合に於て (A)₍₁₎ 物質, 無水醋酸, 醋酸曹達を水浴上に加熱したる場合は Fp $314-317^{\circ}$ のものを得 (A)₍₂₎ 全く同一條件に不拘 Fp 259.5°

のものを得る場合あり又 (B) ₍₁₎ パラフィン浴上に 10 時間加熱反應せしむれば Fp 260° 附近のものを得 (B) ₍₂₎ 同一條件にて 5 時間反應せしむれば Fp 299° のものを得, (C) 物質と無水醋酸とのみ反應せしむれば Fp 260° (D) 物質をピリデン中無水醋酸と作用せしむれば Fp 255° (E) (B) の (1) と全く同一條件で醋化し無水酒精に難溶性部分より 94.5-110° にて強く軟化し 212° にて全く熔融するものを, 易溶部より Fp 260° 附近のものを得たり.

之等の性狀を通觀するに **I** (A) ₍₁₎ より得る Fp 314-317° のもの **II** (B) ₍₁₎, (C), (D), (E), 等に於て得る Fp 260° 附近のもの **III** Fp 94.5-110-212° なる三群の存在する事を認め得べし. 之等は何れも原素分析及び其鹼化を行ひ CH₃CO-%を求めたるが **I**, **II** はその Fp に大差あるに拘らず醋化體として支障なき成績を與へたり. その内 Fp の高き **I** を正常の醋化體と信じ得べきも **II** を不純なる醋化體となすには餘りに合理的なる C%と CH₃CO-%を與ふ又は等 Acetat を鹼化し之より Sanguisorbigenin を回收するに何れも Fp 278-280° を示し原體の Fp 272-273° より稍々高し, 故に **I** と **II** とは原體の Sanguisorbigenin に α , β の如き 2 種ありて其 α なるか β なるかに依りて Acetat にも亦此の差異を示すものかとも想像せられども此を確證すべきものなく他の誘導體の Fp に二種ある如き例あるが故に是等は共に暫く疑問として保留さるべきものとす次に **III** は醋化體の結晶水を有するもの或は含水物と思惟さるべき成績を與へたり. 且本品はその乾燥の程度に略々比例して原素分析の結果に於て C%の上昇を認むる事實驗の部に記すが如し本品が 94.5-110° に於て強く軟化するは恐らく加熱に依り水分を放出する際の現象と見る可く終局の全熔融する溫度が他の醋化體に比し著しく低きは水分を放出する際に一部分の分解を伴ふに因るものと解釋して可ならむ物質僅少の爲め徹底的に闡明することを得ざりき而して此等 Acetat の内 Fp 260° 附近のもの及 Fp 94.5-110,212° のものをメチル化するに兩方共に同一の Acetyl-sanguisorbigenin-methylester Fp 243-244° を與ふ且之等は Sanguisorbigenin-methylester を醋化して得らるる Acetyl-sanguisorbigenin-methylester Fp 243-244° と全く一致す.

次に Sanguisorbigenin-methylester なるが小竹氏等は Fp 201-203° を與へ著者の得たるものは極めて鋭敏なる Fp を有し Fp 166.5° を示すものにして兩者の Fp に甚しき相違あり.

本品は Sanguisorbigenin 誘導體中の特色あるものにして他の多くが鍼狀晶なるに反し本品は鱗片狀或は厚みある板狀結晶なりとす但し小竹氏等のものは針狀とせらる。

Ursolsäure の Methylester を造る際に 2 種の Ester を生ずる事は桑田, 松川氏〔桑田, 松川 本誌第 53 卷 368-379 (昭和 8 年 4 月)〕の報告せる所なるが同氏等は Dimethylsulfat にてのメチル化にては Methylester (I) Fp 230° のもの 1 種のみを生じ, Diazomethan 或は JCH_3 , Ag_2O にてのメチル化にては Methylester (I) Fp 230° と同 (II) Fp 172° の 2 種混合物を生じ之を Aceton にて處理すれば兩者に分離し得べしと謂へり, 著者等は Dimethylsulfat 或は Diazomethan にてメチル化しメチル化物をエーテルに溶解し KOH にて振盪して是に移行する遊離 $-\text{COOH}$ を有する不變化の Genin を除去したるが兩方法共に Fp 166.5° のものを得たり又此より高き Fp を示すものの生成を懸念したるを以つて之を Aceton にて分割結晶に付したるも其各部分共に Fp 166.5° のもののみを得此より高き Fp を示すものを得ざりき。

此の Methylester を酯化すれば Acetyl-methylester を生ず本品は又 Acetyl-genin をメチル化する事に依りても生じ其 Fp 244°, 小竹氏等の Acetyl-methylester Fp 236-238° と Fp に若干の差あるも一致すと云ひ得べきが如し。此の Acetyl-methylester を鹼化すれば Fp 166.5° の Methylester に復歸す可きに拘らず無色鍼狀結晶 Fp 216° の Methylester を得たり。本品は小竹氏等の Methylester Fp 201-203° と稱するものと——其 Fp に可成り差あるは注目し値す——略々一致するものの如くにして著者等が初め酯化に用ひたる Fp 166.5° のものとは全然異なるものとす。斯の如き現象は他に Ursolsäure の時にも存し桑田, 松川氏は Methylester I Fp 230° 及び同 II Fp 172° の二種のものより唯一種の Acetyl-methylester を得然も之の酯化物を鹼化して元の 2 種の Methylester を得ず唯 1 種の Fp 172° 即 Methylester II のみを得られたり。是例は著者等の實驗と一致するものと謂ふ可し。

嘗て著者等は Genin を Diazomethan にこのメチル化にて Fp 166.5° なる Methylester 以外に鍼狀晶にして且メタノールに比較的易溶部より稍々輕き感ある Fp 188-190° (補正せず) を得たるが其時は Genin の不純なるものとして顧みざりしが上記の事實に鑑むれば之の Fp 188-190° なるものは精製に依り恐ら

く小竹氏等の Fp 201-203° の Methylester に到達するならむかと思考せらる。されば Ursolsäuremethylester (I) 及 (II) に倣ひ Sanguisorbigenin に於ても 2 種に分ち得べしとせば小竹氏等の得られし Fp 201-3° のものは Methylester (I), 著者等の得たる Fp 166.5° なるものは Methylester (II) と稱し得べし。

又 Ursolsäuremethylester (I) 及 (II) の CH_3O -定量に際し (I) は $1/2$ 個, (II) は約 1 個に該當する成績を得ると謂ふ, 小竹氏等は CH_3O - %を與へざりしが故にその個数を知る能はざるも著者等は著者等の得たる Methylester (II) Fp 166.5° より CH_3O - 約 1 個に該當する成績を得たり。

今 Methylester を表示すれば下の如し。

		Fp	CH_3O -	Aceton	醋化	Acetat の鹼化より
Ursolsäure- Methylester	I	230°	$1/2$ 個	S. 1. }	Acetat 1 種	1 種
	II	172°	約 1 個	1. 1. }	247°	172°
桑田, 松川						
Sanguisorbigenin- Methylester	I	201-203° (阿部, 小竹)	?	Methanol 1. 1. ? }	Acetat 1 種	201-203° ?
	II	166.5° (藤井, 島田)	約 1 個	S. 1. }	242-244°	216°

次に著者等は A. Winterstein (Z. f. Physiol. Chem. **199** (1931) 37.) の Hederabetulin に相當する Sanguisorbigenin の脱炭酸體竝に其醋化物の生成を試みたるが Genin を 270° 附近に熱すれば盛んに發泡して Des-carboxy-sanguisorbigenin $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$ となる之を KOH にて處理し不變化のものを除去し精製すれば Fp 205.5° を示す, 分析竝に Fp 共に小竹氏等のものと略々一致す, 又之の Acetat は Fp 185.5° にして結晶水を含まず, 小竹氏等は此の Acetyl-des- CO_2 -genin を分析して其結果より本品には Xylol 蒸氣中減壓 10mm にて乾燥せるも尙強固に結合せる結晶水を含有すと謂へるも著者等のものは此と異なる成績を示せり, 即ち (1) CaCl_2 上に一夜減壓乾燥せるもの (2) 100° に 1 時間減壓乾燥せるもの (3) Xylol 蒸氣中減壓 10mm に乾燥せるものを分析するに (1) の結果に少々水分を含有する如きも他の (2) (3) のものは同一の分析數を示し無水の Acetyl-des- CO_2 -genin の理論數と一致し小竹氏等の如く分析上の堅固に結合せる結晶水あるを認めざりき。

本品を鹼化して元の Des- CO_2 -genin を得るに其 Fp 寧ろ稍々高く 210.5° を示すと雖も亦同一物ならむ。

本品は其分子式 $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}$ より一見 Ergosterin, Cholesterin の如き Sterin 體或は其類似物質ならむかと疑はる, 多くの Sterin 體が Digitonin と結合して酒精

に不溶性の結合物を生ずるを以つて試みに本品の酒精溶液に Digitonin の酒精溶液を加へたるも何等不溶性物質の生成を認め得ず, 且時間を経過するも亦然り, 又 Cholesterin は CHCl_3 溶液に於て無水 醋酸及濃硫酸に依り 綠色を呈すれど本品は同様に取扱ふに微に紫色を帶ぶる紅色を呈し熱すれば黃色に變化す. 之等の事實に依り本品の本質が Sterin 體の夫れと可成りの懸隔あるものと信じて可ならむと思惟せらる.

次に著者等は Sanguisorbigenin の骨格を知らむと欲し之を Selen 乾餾に附したるに Ruzicka(Z. f. Physiol. Chem., 184(1929), 77)の Sapotalin(1,2,7-Trimethylnaphtalin)(Helv. Chem. Acta., 15 (1932), 147)を得たり, 之の事實は Sanguisorbigenin が Hederagenin, Oleanolsäure, Ursolsäure 等の如く他の多くの Sapogenin と同一或は少くとも相似たる骨格を有するものとの推定を爲さしむるものとす.

尙茲に附言す, Sanguisorbigenin をエーテルに溶解しアルカリ性の水に移行せしむる際に酸性なる本品は一部分水に轉溶するものの如く大部分は石鹼體としてエーテルと水の兩層間に浮游析出, 試みに此の石鹼體浮游物のみを取り酸性に於て再びエーテルに轉溶せしめ之より Genin を再結晶するに此物は原體に比して Fp 稍々高く 275-276° を示す. 蓋し Sanguisorbigenin が尙稍々不純にして Fp 265° 前後なる時之を Fp 272-3° に精製上昇せしむる爲めには再三の再結晶を要するに斯くアルカリにて處理せば一頓にして Fp 275-276° に到らしむる事を得又前述の如く Acetyl-genin を鹼化して之より回収する Genin は熱時アルカリにて處理を受けたる爲めかその Fp は更に上昇して 278-280° を示す, 斯る事實に依り Ursolsäure (桑田, 松川, 本誌第 53 卷 1065 (昭和 8 年 10 月)) の場合の如く α 及び β -Sanguisorbigenin が生ずるものと思ふ可きや或は又著者等が再結晶のみを繰返すも尙除去し難き不純分を夾雜して Fp 272-3° 程度に止り之をアルカリにて殊に熱時處理して初めて純品の Fp 275-6° 或は更に 278-280° となるものなりや何れも疑問として保留さるべきものとす, 彼の Acetyl-sanguisorbigenin 及び Methylester に二種あるかの如きも是等の原料たる Genin を豫めアルカリにて處理するか或は全く處理せずして用ふる時, 或は既に製したる誘導體を精製する爲めにアルカリを使用する事に依り Isomer として二種の Acetat 及び Methylester を生ずるに非ざるか同じく疑問として保留さる可きものとす.

Sanguisorbigenin のアルカリに對する性質は極めて強く殆んど加里溶融に近き程度に於ても變化なきものの如し又 Benzaldehyd に極めてよく溶解し之と縮合物を作るが如き傾向あるも確實なる縮合成績體を得ず, 又 Na_2O_2 , H_2O_2 , CrO_3 にて酸化を試みつつあるも未だ確實なる成績體を捕捉するに到らず.

次に阿部, 小竹氏の結果と著者等の結果を比較表にして参考に供す.

	阿部, 小竹	藤井, 島田
Sanguisorbigenin	267-269°	272-273° 及 (278-280°)
Acetat	313-316°	314-317° 及 (260° 附近)
Methylester	201-203°	166.5° 及 (216°)
Acetyl-methylester	236-238°	242-244°
Des-CO ₂ -Genin	197-199°	205.5°
同上 Acetat	180-181°	185.5°
Sapotalin (Pikrat)		129°

本報告に於て著者等の實驗結果を綜合して圖示すれば下の如し(……………→阿部, 小竹氏の經路?)

終りに臨み本稿御校閲を賜りたる恩師朝比奈泰彦先生竝に實驗中終始懇篤なる指導を辱ふせし中尾萬三博士に厚く感謝の意を表す.

實 驗 の 部

I Sanguisorbigenin

原料地榆より得たる Sanguisorbin を酒精性 5% HCl にて 40 時間加水分解を行ひ, 酒精の大部分を餾去し殘液を多量の水中に攪拌して注入すれば, Sanguisorbigenin は白色結晶性に析出す, 之を加温して殘留せる酒精を蒸散せしめ物質を

濾集し充分水洗し乾燥後メタノールより數回再結晶を行ふに無水細鍼狀結晶 Fp 272-273°(Korr.) (以下特に記入せざるものは凡て補正せる Fp なり) Fp を測定する際熔融せる物質より CO₂ 氣泡を上昇す。

呈色反應 Liebermann 反應 強陽性 紅紫色

濃硫酸 黃色に溶解

濃硝酸 變化なし

原素分析 (Fp. 272-3° のもの 110° 減壓乾燥)

物質 (mg),	CO ₂ (mg),	H ₂ O(mg),	C (%),	H (%),
3.560	10.210	3.133	78.22	9.85
4.137	11.866	3.679	78.22	9.95
4.096	11.752	3.655	78.24	9.98
3.067	8.807	2.755	78.32	10.05
(Fp. 272-3° のもの Xylol 蒸氣中 10m.m. 減壓下に乾燥)				
3.347	9.713	2.965	79.14	9.91
3.912	11.350	3.517	79.13	10.06
計算數	C ₃₀ H ₄₆ O ₃ (454)		79.23	10.21
	C ₂₉ H ₄₄ O ₃ (440)		79.03	10.07

分子量測定 (ラスト氏法及滴定)

物質: 8.0mg	樟腦: 90.9mg	Δ 7.2°	M.G. 429
" : 10.7	" : 107.8	" 8.75°	" 454

物質 (I) 0.0976g ((II)0.0739g) を 25cc の無水酒精に溶解し之に Thymolblau を標示薬とし中和するに酒精性 N/10 KOH (F.=0.946) (I) 2.40cc ((II) 1.85cc) を消費せり(無水酒精の盲檢に依り補正す). M.G=(I)439, (II)447.

Sanguisorbigenin のアルカリに對する態度

A: Genin Fp 265° 程度のものをエーテルに溶解し之に 10% KOH を加へ振盪すれば石鹼體はエーテルと滴液の兩層間に析出浮游す, 此石鹼體のみを分取し鹽酸酸性の水に浮游せしめ再びエーテルに轉溶せしめエーテルを餾去し残渣をメタノールより再結晶す, 細鍼狀晶 Fp 272°

B: Genin Fp 270.5° のものを 5%酒精性 KOH にて 3 時間沸騰加熱し大部分の酒精を餾去し鹽酸酸性とし多量の水中に注入し析出せしめたるものを濾集し以下 A 同様にエーテル及 KOH にて取扱ひメタノールより 2 回, 無水酒精より 1 回再結晶す, 細鍼狀晶 Fp 273.5° 充分に乾燥せるものは Fp 275°

C: Genin の少量を試験管にとり固形 KOH を入れ少量の水を加へ加熱沸騰せ

しむるに Genin は粘稠なる石鹼體となり浮游す, 之の石鹼體のみを取り A 同様にエーテル及び KOH にて取扱ふ, メタノールより 1 回再結晶す, 細鍼狀晶 Fp 275°

II Acetylsanguisorbigenin

A (1) Sanguisorbigenin 2g, 無水醋酸 20g に無水の醋酸曹達 1g を加へ水浴上に 5 時間加温し, 冷後反應物を水に攪拌して注入し析出する物質を濾集, 水洗し素焼板上に乾燥し, 初めアセトンに溶解し早期に析出する結晶のみを分取し多量のメタノールに分散, 溶解せしめ尙不溶の結晶を少量のアセトンを加へて全く溶解せしめ再び濃縮するに無色鱗片狀結晶を析出す, Fp 314-317° 本品はアセトンに極めてよく溶解, 無水酒精に易溶, 局方酒精, メタノールに少々難溶.

呈色反應 Liebermann 反應 強陽性紅紫色

濃硫酸 橙黄に色著し黄色に溶解

濃硝酸 變化なし

元素分析 (Fp. 314-317° のもの 100°, 1.5 時間 10mm 減壓乾燥, 總説の部 I に當る).

物質 (mg),	CO ₂ (mg),	H ₂ O(mg),	C(%),	H(%),	CH ₃ CO-(%),
3.414	9.665	2.887	77.21	9.46	
3.034	8.586	2.561	77.18	9.44	
計算數	C ₃₀ H ₄₅ O ₂ .OCOCH ₃		77.36	9.74	8.67
	C ₂₉ H ₄₃ O ₂ .OCOCH ₃		77.12	9.61	8.92

鹼化, 滴定 (他の Acetat の鹼化, 滴定及び Genin の回収は全く本項と同様に操作に依れり依つて以下簡潔に記載す)

物質 0.1179g を酒精性 $N/_{10}$ KOH (F=0.9088) 20cc に溶解しナトロソナル管を接続せる冷却器を附し 3 時間水浴上に加熱, 鹼化を行ひたる後 $N/_{10}$ HCl (F=1.0406) にて還測するに其 12.5cc を消費せり, 同一條件にて盲檢を行ひ補正するに $N/_{10}$ KOH (F=1.) 4.6829 c.c. を消費せしこととなる従つて 2 鹽基性として計算すれば

$$M.G. = 503.6 \quad CH_3CO-\% \quad 8.43$$

滴定後大部分の酒精を餾去し鹽酸々性の水を加へ Genin を析出せしめ吸濾洗滌後一先づ乾燥し之をエーテルに溶解し 10% KOH を加へて振盪しエーテルと滴液の兩層間に析出浮游する石鹼體のみを分取し鹽酸々性の水に懸垂せしめ再びエーテルに轉溶せしめエーテルを餾去し殘渣をメタノールより再結晶せしむ. 細鍼狀晶 Fp 278-280°

A(2) Genin 1.2g, 無水醋酸 12g に無水の醋酸曹達 0.6g を加へ5時間水浴上に加温, A₍₁₎ と全く同様に操作しメタノールより數回再結晶を行ふ Fp 259.5° 結晶形及び呈色反應 A₍₁₎ にて得たる Fp 314-317° のものと全く同じ.

元素分析(Fp259.5° の物質 110° 1.5 時間減壓乾燥 總説の部 II に當る)

物質(mg),	CO ₂ (mg),	H ₂ O(mg),	C(%),	H(%),
3.533	9.996	2.985	77.17	9.45
3.008	8.540	2.602	77.43	9.68

鹼化, 滴定

物質0.1373	N/10KOH消費量	5.6715	M.G. = 484.2
CH ₃ CO-%	9.10	同收せる Genin Fp.27°	

B₍₁₎ Genin 1.7g, 無水醋酸 30cc に毛水の醋酸曹達 2g を加へパラフィン浴上に 10 時間緩徐に沸騰せしめ冷後反應物を氷水中に注入析出せしめ以下 A₍₁₎ と全く同一に操作するに Fp 260° 附近のものを得.

B₍₂₎ Genin 2.2g 無水醋酸 36cc に無水醋酸曹達 2.4g をパラフィン浴上に5時間緩徐に沸騰せしめ以降 A₍₁₎ と全く同一に操作するに Fp 299° の硝子様光澤を有し素焼板上に粉末となす際に硬き感を有し酒精蒸氣中減壓に乾燥する時光澤を失ふ鍼狀結晶を得.

鹼化, 滴定

物質 0.1080	N/10KOH 消費量 4.3707	∴ M.G. = 494.2	CH ₃ CO-% = 8.75
之より同收せる Genin Fp.276.3°			

C. Genin 1g を氷醋 15cc のみと 10 時間緩徐に沸騰せしめ冷後氷水中に注入析出せしめ, 析出物を酒精より分割結晶するに早期に析出する部分も後に析出する部分も同じく細鍼狀晶にして Fp 260° 附近なり.

又 Genin 3g を無水醋酸 25cc のみと 3 時間緩徐に沸騰せしめ半量を少し温き内に氷水中に注入し半量は一夜放冷後氷水中に注入析出せしむ. 兩者を各々局方酒精より再結晶するに共に細鍼狀晶, 兩者共に Fp 260° 附近なり.

D. Genin 1g を ピリヂン 10cc 無水醋酸 5cc と共に 30 分間沸騰せしめ室温に冷後氷水中に注入析出せしめ. 析出物を酒精より再結晶を行ふ, 細鍼狀晶 Fp 255° 附近.

E. B₍₁₎ と全く同一條件に操作し Acetat を無水酒精より再結晶せしめるに無色の硬き感ある鍼狀晶を得. 本品は他の Acetat より酒精に稍々難溶性 95-

110° に強く収縮し 212° に全熔す, 酒精に易溶部より Fp. 260° 附近のものを得たり.

原素分析(数十日 CaCl_2 上に乾燥せる Fp95-110°……212°のものを I, II, III. は CaCl_2 上一夜減壓乾燥, IV は尙一夜 CaCl_2 及 KOH 上に乾燥せる總説の部 III に當る)

物質(mg),	CO ₂ (mg),	H ₂ O(mg),	C(%).	H(%), CH ₃ CO-(%).	
I 3.258	8.784	2.934	73.53	10.01	
II 3.238	8.783	2.896	78.98	10.00	
III 3.570	9.726	3.145	74.30	9.86	
IV 2.963	8.135	2.602	74.88	9.83	
計算數	C ₃₂ H ₄₈ O ₄ ·H ₂ O(514.4)		74.65	9.79	8.36
	C ₃₁ H ₄₆ O ₄ ·H ₂ O(500.4)		74.32	9.67	8.60

鹼化滴定(Fp95-110°……212°のもの)

物質 0.0995 $\text{N}/_{10}\text{KOH}$ 消費量 3.448 $\therefore$ M.G=577.1 6.55

之より回収せる Genin Fp.275.7°

III. Sanguisorbigenin-Methylester

A. デアツォメタンに依るメチル化

Sanguisorbigenin 3g を無水エーテル 150cc に溶解し氷冷しつつ 6cc のニトロゾメチルウレタンより發生せしめたるデアツォメタンのエール溶液を滴下し, 一夜放置, 過剰のデアツォメタン及びエーテルを飛ばし結晶を析出せしめ此をメタノールより再結晶せしむるに器底に厚みある板狀の重き感ある結晶を又液中には鍼狀結晶を析出す, 之の板狀晶は Fp 159° 鍼狀晶は Fp 188-190° (總説の部に阿部, 小竹氏の Methylester Fp. 101-203° に到達するものに非ずやと記せるものはなり), 板狀晶のみを集めエーテルに溶解し 10% KOH にてエーテル溶液を洗滌し酸性物質を除き次で水にて充分にアルカリを洗滌除去しエーテルを留去し析出する結晶をメタノールより結晶せしむ.

本品をアセトンにて取扱ひ比較的難溶の部分と易溶の部分に分ち各々より得る結晶をメタノールより再結晶を行ふに何れの部分よりも Fp 166.5° の無色特異の厚みある板狀及は集合せる鱗片狀結晶を得たり.

呈色反應 Liebermann 反應 強陽性 鮮紫色

濃硫酸 橙黃色乃至黃色

濃硝酸不溶, 不變 少し温むるに不變尙加熱すれば結晶のまま黃色となる.

B. デメチル硫酸に依るメチル化

Sanguisorbigenin 2g をメタノール性苛性加里液に溶解し之にデメチル硫酸 3g を加へ静かに沸騰を保たしめ之にアルカリ性反應を呈する迄メタノール性苛性加里液を徐々に加へ尙 20 分間加温す, 冷後既に鱗片狀に析出せる結晶あり之を多量の水中に注入し稀鹽酸を加へて弱酸性とし析出する物質を濾集, 水洗, 素焼板上に乾燥す. 之をエーテルに溶解し 10% KOH 次で水にて洗滌しエーテルを溜去し結晶性殘渣をメタノールより再結晶するに Fp 166.5° の無色厚みある四角板狀晶を得, 之を A より得たる Fp 166.5° の結晶と混融するに Fp 降下を認めず.

元素分析(110° 2 時間 10mm 減壓下に乾燥)

物質(mg),	CO ₂ (mg),	H ₂ O(mg),	C(%),	H(%),	CH ₃ O-(%)
3.463	10.043	3.123	79.09	10.90	
3.624	10.511	3.307	79.10	10.45	
計算數	C ₃₀ H ₄₅ O ₂ .OCH ₃		79.42	10.33	6.62
	C ₂₉ H ₄₃ O ₂ .OCH ₃		79.23	10.21	6.81

CH₃O-定量(ツァイゼル氏法)

物質	62.0mg	AgI	34.4mg	7.31
----	--------	-----	--------	------

メトオキシ定量後の沃度水素酸液を水にて稀釋しエーテルにて振盪分取しエーテル液を酸性亞硫酸曹達溶液次で水にて充分に洗滌, エーテルを揮散せしむるに集合狀態の淡黄色を帶ぶる鍼狀結晶を得, 本品を素焼板上にて極めて少量のエーテルを滴下して洗滌するに全く無色となる, Fp 306° Lieberman 反應を呈せず, 本品は小竹氏(Proc. Imp. Acad. Vol. VIII No. 1, 12[1932])の Hederagenin 乾溜より得られし C₂₅H₁₈ Fp 306-8° の物質に非ざるか, 物質僅少のため精査せず.

IV. Acetylsanguisorbigenin-methylester

A. Sanguisorbigeninmethylester の醋化

Sanguisorbigeninmethylester Fp 166.5° のもの 1.5g, 無水醋酸 15g に無水の醋酸曹達 1.5g を加へパラフィン浴上に静かに沸騰せしむる事 3 時間, 冷後多量の水中に投じ析出する物質を集めエーテルに溶解し苛性曹達溶液次で水にて充分に洗滌しエーテルを溜去し殘渣をメタノールより再三結晶析出せしめたるものは無色細鍼狀晶 Fp 243-244° 本品はメタノールに稍々難溶, エーテルに易溶

B. Acetyl-sanguisorbigenin のメチル化

Acetylsanguisorbigenin Fp(95-110°……212°) もの 0.5g をエーテル 25cc に溶解し氷冷しつつ之に 2cc のニトロソメチールウレタンより 発生せしめたるデアツォメタンのエーテル溶液を滴下せしむ徐々に氣泡を發生し反應の進行を認む、一夜放置し過剰のデアツォメタン及びエーテルを溜去するに油狀物質を殘留す、之に少量のメタノールを滴下するに直ちに 白色結晶性となる、之をメタノールより再結晶するに無色、集合せる 細鍼狀結晶を析出す、Fp 243-244° 之を A にて得たるものと混融するに Fp の降下を認めず。

Fp 254-6° の Acetat を用ひ上記の方法と全く 同一にメチル化して得たるものも亦 Fp 243-244° を示す。

呈色反應 Liebermann 反應 強陽性 鮮紅紫色
濃硫酸 鮮黃色後に橙黃色
濃硝酸 變化なし

元素分析(I,II は 100°, I時間 II,III は 110° に2 時間減壓乾燥)

物質(mg),	CO ₂ (mg),	H ₂ O(mg),	C(%)	H(%)			
I 3,297	9,316	2,790	77.06	9.47			
II 3,860	10,925	3,349	77.19	9.71			
III 3,226	9,169	2,737	77.52	9.49			
IV 3,154	8,981	2,729	77.66	9.68	CH ₃ CO-(%)	CH ₃ O-(%)	
計算數	C ₃₀ H ₄₄ ·OCOCH ₃ ·OCH ₃ (510.4)		77.58	9.86	8.43	6.08	
	C ₂₉ H ₄₂ ·OCOCH ₃ ·OCH ₃ (496.4)		77.36	9.75	8.67	6.25	

CH₃O-定量(ツアイゼル氏法)

物質 56,8mg	AgJ 23.9mg	5.55
-----------	------------	------

鹼化, 滴定

物質 0.1099g	N/10 KOH 消費量 2.2894cc	∴ M.G. = 480.0	8.96
------------	-----------------------	----------------	------

滴定後之より回收せる Methylester Fp 216°(總説の部 Methylester I, 阿部, 小竹氏の Fp. 201-203° と同一に非ずやとせるものはなり)

V Des-carboxy-sanguisorbigenin; Sanguisorbigenin の焦性分解

Sanguisorbigenin 1g 宛を太短き硬質試験管にとり 硝子管を附し先づ試みにパラフィン浴に於て 140° 附近に熱するに 瓦斯の 發生を認めず次に メタル 浴にて 270° 附近に熱するに物質は熔融し次で盛んに發泡す、約 40 分間加熱し冷後角質狀に固結せる内容物を多量のエーテルに溶解しエーテル溶液を 10% KOH にて洗滌し未變化の Genin を除去し次で水にて充分に洗滌し エーテルを溜去し殘渣

をメタノールより3回次で局方酒精より一回再結晶せしむるに無色長鍼狀晶 Fp. 205.5° を得.

呈色反應 Liebermann 反應 強陽性 紫紅色

濃硫酸 橙黃色

濃硝酸 變化なし

本品の極少量を CHCl_3 に溶解し之に CHCl_3 の約半量の無水醋酸を加へ更に濃硫酸を滴下するに極めて微に紫色を帶ぶる紅色を呈し加温すれば黃色となり之を冷却するも變化なく再び加熱沸騰せしむるに微に褐色を帶ぶる黃色となり冷却するも變化なし.

沈澱反應 本品の 95%酒精性 1%溶液を加温し之に 95%酒精性 1% Digitonin 溶液を加ふるに不溶性物質を析出せず時間を経過するも依然として析出物を認めず.

原素分析 (110° 減壓下恒量を得る迄乾燥)

物質(mg)	$\text{CO}_2(\text{mg})$,	$\text{H}_2\text{O}(\text{mg})$,	C (%)	H (%)
3,600	11,177	3,561	84.68	11.07
3,048	9,477	3,044	84.80	11.17
3,101	9,660	3,037	84.96	10.96
計算數	$\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}$		84.80	11.03
	$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}$		84.78	11.19

VI Acetyl-des-carboxy-sanguisorbigenin

Des- CO_2 -Genin Fp 205-6° のもの 2g, 無水醋酸 20g に無水の醋酸曹達 0.5g を加へ1時間アスベスト板上に靜かに沸騰せしめ 冷後氷水中に注入し一夜放置, 析出する物質を濾集し水洗, 素焼板上に乾燥せしめ メタノールより五回再結晶を行ふ, 無色細鍼狀晶 Fp. 188.5°

呈色反應 Liebermann 反應 強陽性 帶紫紅色

濃硫酸 橙黃色乃至黃色

濃硝酸 變化なし

原素分析 (I は CaCl_2 上減壓, II は 100° 1 時間減壓, III, IV は 140° 10mm 減壓乾燥せるもの)

物質(mg)	$\text{CO}_2(\text{mg})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{mg})$	C (%)	H (%)
I 3,313	9,909	3,075	81.58	10.38
II 3,254	9,801	2,979	82.15	10.24

III	3.313	9.976	3.095	82.12	10.45	
IV	3.190	9.610	2.960	82.16	10.38	CH ₃ CO-(%)
計算数	C ₂₉ H ₄₅ •OCOCH ₃ (452.4)			82.23	10.69	9.51
	C ₂₈ H ₄₃ •OCOCH ₃ (438.4)			82.12	10.58	9.81

鹼化滴定 物質 0.1404 N/10 KOH 消費量 3.3141 ∴ M,G,=423.6 10.16

滴定後之より回収せる Des-CO₂-genin Fp 216° 原料品 Fp. 205-6° に比し 10° の差あり.

VII Sanguisorbigenin のゼレン脱水素分解

(Sapotalin 即ち 1,2,7-Trimethylnaphtalin の生成)

Genin 5g とゼレン 7.3g を乳鉢中にてよく研和し枝付コルベンに入れ乾燥 CO₂ 瓦斯を導入しつつメタル浴上に約 300° にて 50 時間加熱す, 溜液中に少量の微黄色油状物質を浮遊す, コルベンの内容物を エーテルにて浸出し エーテルを揮散せしむるに黄緑褐色の螢光を發しテルペン様香氣を有する 粘稠性油分を残渣す, 之を減壓 13mm 130-145° に溜出する微に黄色を呈する油分を分溜捕集す, 本品は エーテルに易溶, 酒精に難溶, 水に不溶にして特異のテルペン様香氣を有す, エーテルに溶解し之にピクリン酸の酒精飽和溶液を加ふるに 直ちに橙黄色, 鍼狀の Pikrat を結晶析出す, 直ちに吸引濾過し少量のピクリン酸酒精飽和溶液にて洗滌し素焼板上に乾燥しメタノールより再三再結晶を行ひたるものは鮮橙色, 細鍼狀晶にして Fp 129° なり, 溜液に浮遊せる油状物質も亦 Sapotalin にして分溜を行はず其のままエーテルに溶解し上記同様にして Fp. 129° の Pikrat を得たり.

原素分析

物質(mg),	CO ₂ (mg),	H ₂ O(mg),	C (%),	H (%),
3.815	7.982	1.530	57.06	4.49
3.610	7.554	1.405	57.04	4.35
計算数	C ₁₉ H ₁₇ O ₇ N ₃		57.14	4.20