Journal of the Pharmaceutical Society of Japan

Editor: A. OGATA

YAKUGAKUZASSHI

Subeditor: S. TAKAGI

K. Miyake und M. Watanabe: Über 6-Oxocampher.

[Proc. Imp. Acad. Tokyo, Vol. XI, 322 (1935)]

Eiji Ochiai, Kyosuke Tsuda und Susumu Ikuma: Synthese von C-substituierten Pyridyl-pyrrol-Derivaten.

[B. 68, 1551-1555 (1935)]

Eiji Ochiai, Kyosuke Tsuda und Susumu Ikuma: Synthese von C-substituierten Pyripyl-pyrrol-Derivaten. (II. Mitteil.)

[B. 68, 1710-1716 (1935)]

T. Munesada: Über die pharmakognostischen Untersuchung der Kräutern aus einiger Cyclophorus-arten.

[Aus der pharmazeutischen Fachschule zu Kumamoto]

(Eingegangen am 4. Okt. 1935)

Die Droge "Seki-i" (石葦 chinesisch "Shih-Wei") soll aus Cyclophorus-arten stammen. In Japan hat man seit langer die einheimische *Cyclophorus Lingua* Desv. angewandt.

Die Droge besteht aus Blättern mit kriechender Wurzelstöcke. Die Blätter sind länglich lanzettenförmig, fast ganzrandig und beiderseits behaart. Behaarung besteht aus zahlreichen Sternhaaren, mitunter auch aus Kopfhaaren. Spaltöffnungen finden sich reichlich nur auf der Unterseite. Unter der Oberepidermis

藥 學 雜 誌

第五十五卷 第十一號 (累號六百四十五) 昭和十年十一月發行

＝ 報 文 ＝

6. オキシ・カムフルに就きて

三 宅 馨

渡 邊 正 年

(株式會社武田長兵衛商店研究部)

(昭和 10 年 11 月 5 日受理)

K. Miyake und M. Watanabe: Über 6-Oxo-campher.¹⁾

曩に予等の一人 (三宅)²⁾ は樟腦の直接酸化によりて 6-オキシカムフアーを其デオキシムの形に於て分離したるも此オキシムよりヒドロキシルアミンを放たんとするときは直に開環して一種のケトン酸 $C_{10}H_{16}O_3$ (即ち 2.3.3. トリメチルシクロペンタノン (1) 醋酸) に變ずるを見たり今回予等は此ケトン酸を $280-300^\circ$ の間に熱したるに一分子の水を分解し一種中性の物質 $C_{10}H_{14}O_2$ を得其のデオキシムの融點 $241-242^\circ$ にして樟腦の直接酸化物のデオキシムのそれに一致し且混融により降下せざるを以て同一なること疑を納れず. 尙此の物質のヂセミカルバツォーンを Wolff の法により還元しカムフェンを得たるを以て前記 $C_{10}H_{14}O_2$ は 6-オキソ・カンフルなること明なり.

¹⁾ Proc. Imp. Acad. Tokyo XI, No. 10 (1935).

²⁾ 本誌 644, 1004 (1935).

實 驗 之 部

(1) Ketosäure $C_{10}H_{16}O_3$ の脱水反應 (6-Oxocampher の生成)

rac. Ketosäure 10 g を枝付コルベンに取り金網上にて軽く沸騰せしむ, 此際液の溫度 280–300° なり. 漸時水を分離し來るを以て溫度を調節しつつ物質の蒸溜せざる様水分のみを溜出せしむれば約 2 時間にして全く水分は殘溜せざるに到る. 次いで物質を徐々に蒸溜するに 260–275° にして大部分溜出し側管中に既に結晶す. 溜出物をエーテルに溶解し, 溶液を重曹液にて洗滌し酸性物質を除去し, 乾燥後エーテルを溜去すれば中性結晶 6.5 g を得. 之を石油エーテル (30–50°) にて再結晶すれば純白色結晶 4 g を得. Fp. 194–195°. 多くの有機溶剤には極めて易溶なれども石油エーテルには稍難溶なり, 水には稍溶解す. 結晶形は樹枝狀にして乾燥せるものと雖も極めて粘性あり.

本物質の 5% 純酒精溶液は全く旋光性を示さず.

分析:	物質	4.500 mg	CO ₂	11.900 mg	H ₂ O	3.489 mg
	„	4.300 „	„	11.422 „	„	3.355 „
	$C_{10}H_{14}O_2$ としての理論數		C%	72.24	H%	8.50
			實驗數	„	„	8.68
			„	„	„	8.73

(2) 6-Oxo-campher の加水分解

(1) に於て得たる 6-Oxo-campher 0.2 g を水溶液として炭酸ソーダにてアルカリ性となし 2 時間水浴上に加温し, 冷後エーテルに取るに中性物質は得ず. 母液を酸性としてエーテルにて振盪し油狀酸性物質 0.2 g を得たり. 之より直ちに鹽酸セミカルバチドに依りて Semicarbazon を作るに Zp. 240° (酒精より再結晶) にして, 元の rac. Ketosäure の Semicarbazon と混溶するも分解點降下せず.

(3) 6-Oxo-campher-dioxim.

(1) に於て得たる 6-Oxo-campher 0.8 g, 鹽酸ヒドロキシラミン 0.8 g, 結晶醋酸ソーダ 0.8 g を稀酒精溶液となし 1 時間水浴中に加熱す. 加熱 30 分間にして既に多量の結晶析出したり, 收量 0.8 g. 酒精より再結晶すれば Zp. 241–242° なり. 之を樟腦の直接酸化成績體より得たる 6-Oxo-campher-dioxim と混融するも分解點降下を認めず.

分析:	物質	4.445 mg	CO ₂	10.000 mg	H ₂ O	3.256 mg
	„	4.767 „	N ₂ Vol.	0.604 cc (25°C 761 mm)		

$C_{10}H_{16}O_2N_2$ としての理論數	C%	61.18	H%	8.22	N%	14.28
實驗數	„	61.36	„	8.20	„	14.24

(4) 6-Oxo-campher-disemicarbazon.

6-Oxo-campher 0.5 g, 鹽酸セミカルバチド 1.0 g, 結晶醋酸ソーダ 1.5 g を稀酒精に溶し, 1 時間水浴中に加熱す, 加熱 30 分にして既に多量の結晶析出す, 收量 0.8 g, Zp. 280° . 之を 80% の醋酸より再結晶せば Zp. 288° となる. 酒精には極めて難溶にして水には稍易溶なり.

6-Oxocampher より Camphan の生成

Wolff の方法に従ひ 6-Oxocampher-disemicarbazon 4 g を Natrium-äthylat (Na 4 g, 無水酒精 40 cc. にて造る) と融閉管に封じ 200° に於て 12 時間加熱す. 管の内容物を水にて洗ひ出し水蒸氣蒸溜するに極めて揮發性強き白色結晶 1.5 g を得たり Fp. 153.5° , 95% 酒精より再結晶すれば Fp. 155° となる. 之れを Pinenhydrochlorid を Na と Alkohol とにて還元して得たる Camphan と混融するも融點の降下を認めず.

分析:	物質	CO_2	H_2O	C%	H%
	3.934 mg.,	12.545 mg.,	4.622 mg.,	86.97.	13.14
	$C_{10}H_{18}$ として		Per.	86.87,	13.13
分析:	物質	3.845 mg	CO_2	7.270 mg	H_2O 2.456 mg
	„	2.889 „	N_2 Vol.	0.77 cc (25.5° , 762 mm)	
	$C_{12}H_{20}O_2N_6$ としての理論數	C%	51.39	H%	7.19
	實驗數	„	51.57	„	7.15
				N%	30.00
				„	29.95