wenig heissem Wasser gelöst und diese Lösung mit 2 ccm n/10-Essigsäure, ferner mit 20 ccm n/10-Oxalsäure und 1,7 ccm n/10-Kaliumpermanganat versetzt und das Gesamtvolumen mit destilliertem Wasser auf 60 ccm gebracht. Diese Lösung wurde 15 Minuten auf einem Wasserbade von 85°C. stehen gelassen und das abgeschiedene Kalomel in üblicher Weise jodometrisch bestimmt.

Heisaburo Kondo und Ichiro Keimatsu: Über die Alkaloide von *Stephania cepharantha*, Hayata (II). [XXXVIII Mitteil.) über die Alkaloide von *Sinomenium* und *Cocculus*-arten von H. Kondo].

[Aus dem pharm. Inst. d. Univ. Tokyo]

(Eingegangen am 10. Januar 1935)

Verff. haben mit Yamashita in der ersten Mitteilung (Journ. of Pharm. Sec. of Japan, vol. 54, 108 (1934)) dem Cepharanthin, das Hauptalkaloid von *Stephania cepharantha*, Hayata, die folgende Konstitution gegeben:

Dabei haben die Verff. die Vermutung geäußert, dass das Cepharanthin auch nichts anders als eine Tetrahydroisochinolin-base sei, da es durch Hofmann'schen Abbau leicht Methinbasen, und durch Essigsäureanhydrid ein neutrales Acetylderivat gibt. Und zwar sei es in aller Hinsicht sehr nah mit Oxyacanthin, Tetrandrin und Trilobin konstruiert und besonders gegen Phäanthin ein Isomeres bildend.

Beim Hofmann'schen Abbau des Cepharanthinjodmethyldates wurden 3 Arten Methinbasen erhalten (vgl. vorige Mitteilung). Ein in Äther lösliches α' -Methin, bildete farblose Prismen oder kleine Tafeln vom Fp. 170–171°, war optisch inaktiv. Sein Hydrochlorid war seidige Nadeln, schwer löslich in Wasser, Fp. 220–225° (bei 206–209° sintern).

Diese Eigenschaften des α -Methins standen in guter Übereinstimmung mit der Beschreibung des Phäanthin-A-Methins von Santos (Rev. Filipina Medica y Farmacia, 22, 11; B. 65, 474).

Die Mischprobe beider Präparate, das letztere freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. A. C. Santos zur Verfügung gestellt wurde, zeigte keine Schmelzpunktdepression, wofür die Verff. ihm verbindlichen Dank verpflichtet sind.

Ob Cepharanthin und Phäanthin wohl in seiner Methinbase miteinander zusammengetroffen sind, sind doch die beide nicht identisch. Cepharanthin stellt sich ein blassgelbes, amorphes Pulver vom Fp. ca. 140–145°, $[\alpha]_D^{21} = +204^\circ$ (CH_3Cl) vor, während Phäanthin farblose Prismen vom Fp. 210° und $[\alpha]_D^{20} = -278$ (CH_3Cl) bildet; d. h. diese Basen selbst müssen gegeneinander eine Antipod-isomere sein.

Santos hat durch die Oxydation des Phäanthin-methylmethins mit Kameleon 6-Methoxy-diphenyläther-3,4'-dicarbonsäure nachgewiesen und dem Phäanthin die folgende Formel zuertheilt.

Aber er hat zu dem A-Teil, welcher Isochinolinkerne enthält, keinen experimentalen Anhaltspunkt gezeigt.

Durch Ozon-Oxydation des α -Cepharanthinmethylmethins haben Verff. folgende 3 Spaltungsprodukt gewonnen: ein Methoxy-diphenylätherdialdehyd (A) vom F. 72–75°, eine Aldehydsäure (B) vom Fp. 200–280° und ein in Wasser lösliches Amin (C).

Das Aldehyd (A) war 6-Methoxy-diphenyläther-3,4'-dialdehyd, das speciale Spaltprodukt von Trilobin und Tetrondrin (Ann. 497, 90, 104 (1932) ...in demselben Abbau, welches durch den Mischschmelzpunktversuch nachgewiesen wurde. Ausserdem haben Verff. davon prismatisch krystallisiertes

Disemicarbazon $C_{17}H_{18}N_2O_4$ vom F. 227–230° (unter Zersetzen) dargestellt.

Die Aldehydsäure (B) vom Fp. 200–280° war ein Krystallgemisch und wurde durch Oxydation mit Kameleon in die 6-Methoxy-diphenyläther-3,4'-dicarbonsäure vom Fp. 310° quantitativ übergeführt.

Das Amin (C) gab ein Jodmethylat, $C_{26}H_{38}N_2O_6J_2 \cdot H_2O$ vom Fp. 217°, gelbe Nadeln, aus diesem durch Hofmann'schen Abbau eine neutrale Desbase, $C_{20}H_{18}O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ vom Fp. 165–167°, als farblose gruppierte Nadeln erfasst wurde. Diese Substanz war ein Vinylaldehyd, gab ein Dioxim, $C_{20}H_{20}N_2O_6$ vom Fp. u. Zp. 181–182°, und zeigte mit Essig-schwefelsäure die blaue Farbenreaktion für *o*-Vinylaldehyd.

Wie Tomita [Journ. of pharm. Soc. of Japan, Vol. 52, 146 (1932)] in seiner Arbeit über Trilobin und Isotrilobin aufmerksam gemacht hat, färben sich Cepharanthin, ebenso auch das Vinylaldehyd aus ihm durch Salpeterschwefelsäure nicht blau, sondern vielmehr braun; d. h. das Cepharanthin solle wenigstens nicht nach dem Diphenylen-*o*-Dioxyd-Typus konstituiert sein.

Ozon-Abbau des Cepharanthinmethylmethins sei etwa in folgender Tabelle schematisch aufgestellt:

Ferner haben Verff. bei dem zweiten Hofmann'schen Abbau von α -Cepharanthinmethylmethinmethosulfat 3 Arten Des-N-Cepharanthin gewonnen, näm-

lich: eine Sub. vom Fp. $>300^\circ$, farblose Mikrokrystalle aus Benzol-Methanol (1): ein in Äther lösliches, gelbes amorphes Pulver vom Fp. $150-160^\circ$ (bei $100-110^\circ$ erweichen) (2), und in Äther unlösliches braunes amorphes Pulver vom Zp. $150-160^\circ$ (unscharf) (3).

(1) α -Des-N-Cepharanthin genannt, möge es vielleicht normale Des-N-Subst. sein. Aber es war zu wenig, weiter zu erforschen.

(2) β -Des-N-Cepharanthin genannt, besitzt eine Zusammensetzung $C_{35}H_{30}O_7$, es enthält 1 Mol. H_2O mehr als die normale Grösse der Des-Base. Es enthält 3 (OCH_3) und drei Doppelbindungen nach Wijs.

(3) γ -Des-N-Cepharanthin genannt, besitzt eine Zusammensetzung $C_{35}H_{32}O_8$, also zwei Mol. H_2O mehr als die normale Grösse der Des-Base und hat 3 (OCH_3) -Gruppen, und zwei Doppelbindungen nach Wijs.

Alle diese Bemerkung findet man ebenso auch in Tomita's Mitteilung (ebenda) über Trilobin und Isotrilobin.

Bei demselben Abbau von α -Cepharanthinmethinjodmethyلاتes dagegen wurde nur ein Des-N-Cepharanthin erhalten; es bildete Mikronadeln, schmolz nicht bis 270° (bei 220° erweichen), besitzt eine Zusammensetzung $C_{32}H_{30}O_7$, findet man also 1 Mol. H_2O mehr als die normale Grösse der Des-N-Subst. Es enthält 3 (OCH_3) -Gruppen und 3 Doppelbindungen nach Wijs.

$C_{35}H_{30}O_7$
 Fp. 150-160° (bei 100-110° erweichen)
 und Fp. > 270° (bei 220° erweichen)

Die Entstehung der so vielen Des-Basen mag doch möglich sein, wenn man nach oben stehender Schema ersieht.

Tomita hat 4 Arten Des-N-Isotrilobin gewonnen und gefunden, β- und γ-Des-N-Substanzen durch Essigsäure anhydrid oder Eisessig zu α-Des-N-Substanz verwandelt werden können. (Ann. 497, 104 (1932))

Verff. haben auf β-, β'- und γ-Des-N-Cepharanthin Essigsäureanhydrid einwirken lassen, aber das war nicht der Fall.

Die Kurven des Adsorptionspektrums des Cepharanthins

und Phäanthins sind oben ersichtlich, und stimmen mit der des Oxyacanthins im ganzen überein. (Autoref.)

Sinomenium 及 Cocclus 屬アルカロイド に關する研究 (第三十八報)

近 藤 平 三 郎

Heisaburo Kondo: XXXVIII Mitteilung über die Alkaloide von
Sinomenium- und Cocculus-arten.

「タマサキツツラフデ」のアルカロイドに就て (其二)

近 藤 平 三 郎

慶 松 一 郎

(東京帝國大學醫學部藥化學教室及三樂病院藥局)

(昭和 10 年 1 月 10 日受理)

Heisaburo Kondo und Ichiro Keimatsu: Ueber die Alkaloide von
Stephania cepharantha, Hayata (II)

前報 (本誌 629, 401) に於て, 著者等は山下と共に「タマサキツツラフデ」の主
アルカロイド Cepharanthin に對し,

なる組成を與へ, Hofmann 分解によりて容易に Methin 鹽基を得る事及び無水
醋酸に對する反應より四水素イソヒノリン核の存在を推定し, 且本鹽基の組成が
Oxyachnthin, Tetrandrin 或は Trilobin 等に近似なる事及び Phäanthin に一致
する事を記したり。

其後著者等は上記事實を更に確め, 且 Cepharanthin の構造をほぼ明かにする
を得たるを以て茲に報告せんとす。

Cepharanthinjodmethylat の Hofmann 分解に於ては三種の Methin 鹽基が得
らるるが (前報参照), その中の α' -Methin は Fp. 170-171° の無色小針狀或は小
盤狀結晶にして $[\alpha]_D = \pm 0$, その鹽酸鹽は水に難溶なる Fp. 約 220-225° (206-

209 收縮) の白色絹絲狀結晶なり, 然るこの α' -Methin の性狀は Santos 氏が Phäanthin-A-methin に就てなせる記載 (Rev. Filipina medica y Farmacia **22**, 11; B. **65**, 474) に殆んど一致す. よりて著者等は Santos 氏より Phäanthin-A-methin の分與を受け α' -Cepharanthinmethylnethin と混融せるに Depression なく, 兩者同一物なるを認めたり.

然るに Cepharanthin と Phäanthin とは同一物ならず, 即ち Cepharanthin は Fp. 約 $140-145^\circ$ の淡黄色無晶形粉末にして $[\alpha]_D^{25} = +204^\circ$ (CH_3Cl) なるに, Phäanthin は Fp. 210° の無色柱狀晶にして $[\alpha]_D^{20} = -278^\circ$ (CH_3Cl) なり, 即ち上の事實より見るに之等兩鹽基は Antipode-Isomer なるべし.

Santos 氏は Phäanthin-methin 鹽基を過マンガン酸カリにて酸化して 6-Methoxy-diphenyläther3,4'-dicarbonsäure を得て Phäanthin に對し次の構造式を提出せり.

然れども Isochinolin 核を含む A の部分に就ては全く想像に止まり, 何等實驗的根據を與へ居らず.

よりて著者等は α -Cepharanthinmethylnethin (淡黄色無晶形粉末 Fp. 約 143°) に就て Ozon 酸化を試みたるに, 次の如くに分解して, Santos 氏が Phäanthin の構造に對してなしたる想像に對して有力なる根據を與ふると同時に Cepharanthin の構造をほぼ明かにするを得たり.

即ち α -Cepharanthinmethylnethin を Ozon 酸化に附する時は, Fp. $72-75^\circ$ の Methoxy-diphenylätherdialdehyd (A), Fp. $200-280^\circ$ の Aldehydsäure (B) 及び水に可溶性の Amin (C) の三種に分離し得.

Fp. $72-75^\circ$ の Methoxy-diphenylätherdialdehyd (A) は富田博士が Trilobin-methin の Ozon 酸化によりて得たるものに一致し, Fp. $227-230^\circ$ (且分解) の針狀に結晶する Disemicarbozon $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ を與ふる事も同様なり.

又 Fp. $200-280^\circ$ の Aldehydsäure (B) は Krystallgemisch にして之を過マンガ

ン酸カリにて酸化すれば定量的に 6-Methoxy-diphenylaether-3,4'-dicarbonsäure Fp. 310°を得.

Amin (C) は Fp. 217° の黄色針状晶の Jodmethylat $C_{26}H_{38}N_2O_6J_2 \cdot H_2O$ を經て更に Hofmann 分解により Trimethylamin を放出してクロロホルムより無色槍狀簇晶に析出する Fp. 165-167° の無窒素物 $C_{20}H_{18}O_6 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ を生ず, Dialdehyd にして $C_{20}H_{20}N_2O_6$ に相當する Fp. u. Zp. 181-182° の Dioxim を作る, 本 Aldehyd の氷醋酸溶液に一滴の濃硫酸を滴下する時は美麗なる青色を呈し, ortho-Vinylaldehyd の反應顯著なり.

茲に附記すべきは本分解に於て結晶性 Aminjodmethylat の得量極めて悪しく, 而も一方非結晶性 Jodmethylat が多量に得らるる事なり, この點富田博士の Trilobin のオゾン分解に於けると異り, この點も兩者の構造の相違を暗示するものと認めらる.

上記以上の檢索は材料を消費し盡せるが故に中止するの止むなきに至れり. 然れども, 以上によりて Cepharanthin の構造が, Santos 氏が Phäanthin に對して想像せるものに相當することは充分に知るを得べし.

富田博士は Trilobin 或は Iotrilobin の構造中に ortho-Diaether を形成せる Diphenylendioxyd 核の存在を推定し, この核に特異なる反應として硫酸によりて青色を呈する事を指示し, 更に同氏は種々の Diphenylendioxyd 誘導體を合成して本説を裏書したり. 更に同氏は, Phäanthin の構造中に 2 個の Isochinolin 核を形成せる Benzol 核上に 2 個のエーテルが推定せらるるを以て Phäanthin の硫酸に對する反應を試み, 微に紫色を帯びたる褐色を呈するのみなる點より Phäanthin に於ける 2 個のエーテルは Diphenylendioxyd 核即ち ortho-Diaether を形成せざるものと認めたり. (本誌 608, 894-896; 632, 885-896)

而して Cepharanthin の硫酸に對する反應は Phäanthin と全く同様なり, 即ち Cepharanthin 自身は硫酸にて微に紫色を帯べる褐色を呈するのみなり. 更に Cepharanthinmethin の Ozon 酸化にて生ぜる Aminoaldehyd を Hofmann 分解に附して得らるる Divinyldialdehyd に於ても硫酸のみにては青色を呈するが之に硝酸或は硝石を加ふる時は褐色となる.

即ち Cepharanthin の Isochinolin 核を形成せる Benzol 核上の 2 個のエーテル型酸素は ortho-Diaether に非ざるを想像せしむ.

Cepharanthinmethylemethin の Ozon 酸化の反応を圖示すれば次の如し。

次に α-Cepharanthinmethylemethinmethosulfat を第二次 Hofmann 分解に附したるに 3 種の Des-N-Cepharanthin を得たり。即ち Benzol-Methanol より無色の MikrokrySTALL として析出する Fp 300° 以上の物質 (1), Aether に可溶なる Fp 150-160° (100-110° にて油滴となる) の淡黄色無晶形粉末 (2) 及び Aether に不溶なる Zp 150-160° (unscharf) の淡褐色無晶形粉末 (3) 以上なり。

(1) は α-Des-N-cepharanthin と命名せらる、微量にして検索する能はざりしかども、恐らく normal Des-N-subst. なるべし。(2) は β-Des-N-cepharanthin と命名せらる、C₃₅H₃₀O₇ に一致し、normal Des-N-subst. に比して 1 分子の H₂O だけ多く、OCH₃ 基 3 個を有し、二重結合 3 個(實驗數=2.67)の存在を示す。(3) は γ-Des-N-cepharanthin と命名せらる、C₃₅H₃₂O₈ に一致し、normal Des-N-subst. に比して 2 分子の H₂O だけ多く、OCH₃ 基 3 個を有し、二重結合 2 個(實驗數=2.40)の存在を示す。

更に α -Cepharanthinmethylmethinjodmethylat を第二次 Hofmann 分解に附する時は唯一種の Des-N-cepharanthin を與ふ、本物質は微小なる針狀晶にして 220° にて油滴となりその儘 270° に至るも變化せず、 $C_{35}H_{30}O_7$ に一致し、normal Des-N-subst. に比して 1 分子の H_2O だけ多く、 OCH_3 基 3 個を有し、二重結合 3 個(實驗數=2.67) の存在を示す、 β' -Des-N-cepharanthin と命名せんとす。

斯の如く多種の Des-N-subst. を得る事は、Hofmann 分解に於ける Wasserspaltung に階程ある事を推定せしむるものにして、上記分解は次の如くに説明するを得べし。

富田博士は Isotrilobin の Des-N-subst. 4 種(中一様は未解決)を得て、その β -及び γ -Subst. は無水醋酸或は水醋によりて α -Des-N-subst. に變化するを認めたり(本誌 608, 872)。よりて著者等は β -, β' - 及び γ -Des-N-cepharanthin に夫々無水醋酸を作用せしめたるに原物質を回收せるのみにして α -Des-N-subst.

に變化せしむる事能はざりき。

次に富田博士の協力を得て作成せる Cepharantin 及び Phäanthin の吸収スペ

クトル曲線を示せば圖の如し、即ち Oxyacanthin のそれに殆んど一致し、之等鹽基の構造に對し有力なる見解を得たり。尙 Phäanthin は富田博士が Santos 氏より分與を受けたるものを借用せり。

最後に前報告に於て Cepharanthin の金及白金複鹽が普通の組成とは異と思推せらるる事を記したるが、今回は之を確むるを得たり。

即ち Cepharanthin 白金複鹽は Zp. 約 260° の淡黄色無晶形粉末

にして結晶水を含まず、 $8(C_{37}H_{38}N_2O_6) \cdot 7H_2PtCl_6$ なる組成を有す、本組成は著者等の分析(炭、水素及び白金)にも、亦山下の行へる白金定量の發見値にも一致す、而してその分解點も山下の製造せるものも著者等の製造せるものも同一なり。尙金複鹽は還元性なれば分析せず。

Santos 氏は最初 Phäanthin に對し $C_{34}H_{38}N_2O_6$ なる組成を與へ、その金及び白金複鹽に對し夫々 $2(C_{34}H_{38}N_2O_6) \cdot 3HAuCl_4$ 及び $4(C_{34}H_{38}N_2O_6) \cdot 3H_2PtCl_6$ なる組成を與へたり (Rev. Filipina Medica y Farmacia 22. 11, 1931). 然れども其後同氏は Phäanthin の組成を $C_{37}H_{38}N_2O_6$ と變更したり (B. 65, 474), 然らばその金及び白金複鹽の組成も變更せらるべきに非ざるか。

終りに鑑み、本研究に際し、慶松は自身の實驗室未完成なりし爲、東京同愛記念病院藥品試驗室、東大醫學部附屬醫院藥局研究室等を借用せり、其際示されし鈴木藥局長、伊藤學士、杉井博士、神藤氏等の好意に對し深謝す。

尙オゾン酸化、吸収スペクトル撮影等に就きて援助を與へ、更に微量分析を施行せられたる富田博士に對し衷心より謝意を表す。又貴重なる標本を分與せられし Santos 教授に謹謝す。

実験の部

1) α' -Cepharanthinmethylnethin と Phäanthin-A-methin との混融

Santos 氏より分與せられたる Phäanthin-A-methin は微量にして、且永く貯藏せられたるもの故少しく色つけり、この點は同氏よりの書簡にも斷りありたり。記載によれば、本 Methin は Fp. 173° との事なれども、標品は Fp. 168° (166° より濕潤) なりき、 α' -Cepharanthinmethylnethin は Fp. $170-171^{\circ}$ (168° より濕潤) なり、兩者の混融は Fp. 168° (166° より濕潤) なり、即ち同一物と認めて可なり。

2) α -Cepharanthinmethylnethin のオゾン酸化

α -Cepharanthinmethylnethin 5.5g を 10% 醋酸 11cc に溶解せしめ、之に水 110cc を加へ、氷にて冷却し、攪拌しつつオゾン化酸素を通ずる時は分解成績體たる Dialdehyd は漸次析出し來る、液をアンモニアアルカリ性となし未反應の Methinbase が析出して濁濁せざるを終末點とす(一方生ずる Aldehydamin は水に易溶なる故析出せず)、析出物はエーテルを以て抽出す。

エーテル溶液は炭酸ソーダ溶液にて洗滌後芒硝にて脱水、蒸發すれば結晶性物質が得らる [A, Dialdehyd]

炭酸ソーダ溶液は硫酸々性となしエーテルを以て抽出し、エーテルを蒸發濃縮すれば Fp. $200-280^{\circ}$ の無色結晶 [B, Aldehydsäure] を析出す。

A, B 兩物質を除ける母液は直ちに白金黒を加へ殘存せるオゾン及び過酸化水素を分解す、白金黒を濾別し更に之に Pd-Kohle を加へ溫時接觸還元を行ひ副生せる Aminoxyd を Amin に復活せしむ、次に濾過後 $50-60^{\circ}$ にて蒸發し、50% 苛性カリ液約 30cc を加へ、析出物をクロロホルムにて抽出、クロロホルム液を炭酸カリにて乾燥後蒸發す、殘渣は飴狀にして結晶せず、よりてヨードメチルを加へ水浴上に溫め、次に過剰のヨードメチルを蒸發後メタノールより結晶せしむ、[C, Aminoaldehydjodmethylat] 淡黃色針狀晶にして Fp. 217° 。Methin 5.5g より [A.] Dialdehyd 約 0.5g, [C] Aminojodmethylat 僅かに約 0.4g を得たるのみなり。而してこの他に非結晶性 Jodmethylat を多量に得たり。この點矢野氏の Tetrandrin に於ける、富田氏の Trilobin, Isotrilobin に於けると異る。

3) [A] Dialdehyd.

エーテルより Fp. $72-75^{\circ}$ の針狀晶として析出す、6-Methoxy-diphenylaether-3,4'-dialdehyd と混融するに Depression なし。

Dialdehyd の Semicarbazon

物質 0.3g をアルコール溶液となしこれに Semicarbazid HCl 0.4g, 醋酸ソーダ 0.6g を夫々 50%アルコールに溶解せるものを加へ水浴上 2 時間加温後アルコールを蒸溜し去り, 残渣に水を加へ, ここに析出する沈澱を多量の熱アルコールより再結晶すれば Fp. 227-230°(u. Zer.) の小針状結晶を得.

窒素の分析:

物質	0.0507g	N ₂	9.4cc (22°, 766mm)	N%	21.26
		C ₁₇ H ₄₈ N ₆ O ₄ としての理論数		„	22.71

4) [B] Aldehydsäure Fp. 200-280° の過マンガン酸カリによる酸化.

N/10 KOH にて中和し, 氷にて冷却しつつ 1%過マンガン酸カリ水溶液を褪色せざるまで滴下し, 褐石を濾別後濾液を濃縮して硫酸々性となせば結晶析出, この結晶をアルコールより再結晶すれば Fp. 310° にして 6-Methoxy-diphenylacether-3,4'-dicarbonsäure と混融するに融點降下なし.

5) [C] Aminoaldehydjodmethylat

メタノールより淡黄色針状結晶として析出す, Fp. 217°. 水に易溶, メタノールに難溶なり. 常温にて真空乾燥器中に恒量を得しめたるものは 1 分子の結晶水を含む.

分 析:

物質	4.682mg	CO ₂	7.212mg	H ₂ O	2.061mg
物質	0.0802g	AgJ.	0.0490g		
發見値		C%	42.01	H%	4.93
				J%	33.05
理論値	C ₂₆ H ₃₇ N ₂ O ₆ J ₂ ·H ₂ O	„	41.83	„	5.36
				„	34.03

6) Aminoaldehydjodmethylat の苛性カリによる分解

(o-Vinylaldehyd の生成)

Jodmethylat 0.2g を少量のメタノールに溶解せしめ之に水約 30cc を加へ次に 5%になる様に苛性カリを加へ水浴上約 30 分間加温す. Trimthylamin の臭氣發生し反應成績物は白色に析出す. 減壓にてメタノールを除き, クロロホルムにて抽出し, クロロホルムを乾燥後蒸溜し, クロロホルムより再結晶す, 無色棒状結晶にして Fp. 165-167°, 得量 0.06g, クロロホルム, 氷醋以外の有機溶媒に難溶なり. 本物質はその氷醋溶液に濃硫酸を滴下すれば美麗なる青色を呈す (o-Vinylaldehyd の反應).

分析(常溫恒量):

物質	3.219mg	CO ₂	7.822mg	H ₂ O	1.413mg	C%	66.27	H%	4.91
	C ₂₀ H ₁₈ O ₆ ·1/2 H ₂ O としての理論數					„	66.12	„	5.23

OCH₃ 基測定:

物質	3.073mg	AgJ	2.878mg	OCH ₃ %	12.37
	C ₁₈ H ₁₂ O ₄ (OCH ₃) ₂ ·1/2 H ₂ O としての理論數			„	17.08
	C ₁₈ H ₁₃ O ₅ (OCH ₃)			„	9.12

OCH₃ 基の發見値が理論値に比して過少なる事疑問なるも確定は次報に譲る.

o-Vinylaldehyd-dioxim

物質 0.02g を氷醋酸溶液となし Hydroxylamin HCl 0.04g, 醋酸ソーダ 0.04g を醋酸に溶解せるものを加へ水浴上 2 時間加温すれば全液少しく綠色を帯び来る, 減壓にて醋酸を去り, 炭酸ソーダにて中和し, 析出物をエーテルにて抽出す. エーテル液は芒硝にて乾燥後蒸溜するに 結晶を析出す, メタノールより再結晶すれば Fp. u. Zp. 181-182° の無色針狀結晶を得.

窒素の分析(常溫恒量):—

物質	3.631mg	N ₂	0.231cc(17°, 768. 9mm)	N%	7.43
	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₆ としての理論數			„	7.29

o-Vinylaldehyd の硫酸に對する呈色反應

本物質は硫酸には青色を呈して溶解するも之に一滴の硝酸或は一片の硝石を加ふる時は直ちに褐色となる.

7) Cepharanthin の第二次 Hofmann 分解

a) α-Cepharanthinmethylethylmethosulfat の苛性カリによる分解

α-Cepharanthinmethylethylmethin 3g. を少量のメタノールに溶解せしめ, 之に Dimethylsulfat 3g を加へ, 暫時放置後メタノール及び過剰の Dimethylsulfat を蒸發せしめ残渣の一部を取り, 水にて取扱ふに之に溶解す, 即ち Methosulfat の生成せる事は確なり, よりて全部を少量の水に溶解せしめ之に苛性カリ 25g を水 50cc に溶解せしめたるものを加へ, 水浴上に 3 時間加温する時は, 反應成績物は析出し来る, 一方この際發生する Amin は 10%鹽酸に吸収せしむ.

析出せる成績物は クロロホルムにて抽出する時は全部之に溶解す, クロロホルム液は之を稀鹽酸にて振り, 脱水後クロロホルムを蒸溜す, 残渣は種々の溶媒にて處理するも結晶し難し, よりて再びクロロホルムに溶解せしめ, クロロホルムを減

壓にて蒸溜し, 次に残渣を泡起せしめて粉末化せしむ。

次に茲に得し淡褐色無晶形粉末を先づエーテルにて浸出す (エーテルに色着かざるまで), エーテル浸出液はエーテルを溜去し, 残渣を減壓にて泡起せしめて粉末化せしむ, 淡黄色無晶形粉末にして Fp. 150-160° (100-110° にて油滴となる), 得量約 0.4g, β -Des-N-cepharanthin とす。

次にエーテルに不溶なる部分は, 之をベンゼール・メタノールにて処理するに全部溶解するも, 暫時にして結晶析出し来る, 即ち之を取出す, 微量なり, 無色の MikrokrySTALL にして Fp. >300° (225° 収縮), α -Des-N-cepharanthin とす。

次に結晶を除けるベンゼール・メタノール液を減壓にて蒸溜し, 残渣を泡起せしむ, 淡褐色無晶形粉末にして Zp. 約 150-160° (unscharf.), 約得約 0.6g, γ -Des-N-cepharanthin とす。

一方 Amin を吸収せる鹽酸は水浴上に蒸發濃縮し, 鹽化金溶液を加ふるに金鹽沈澱す, 之を水より再結晶せしめたるものは黄色針狀晶にして Fp. u. Zp. 242°, Trimethylamin の金鹽なる事明かなり。

α -Des-N-cepharanthin Fp. >300° (225° にて収縮) 微金にして精査する能はず, 恐らくは normal Des-N-subst. なるべし。

β -Des-N-cepharanthin, Fp. 150-160° (100-110° にて油滴となる)

分析(常溫眞空乾燥):—

物質	0.0567g	CO ₂	0.1562g	H ₂ O	0.0315g	C%	75.13	H%	6.22
	C ₃₅ H ₃₀ O ₇ としての理論數						74.73		5.34

OCH₃ 基測定 (Phenol 1g, Essigsäureanhydrid 2cc を加ふ):—

物質	0.025g	AgJ	0.0284g	OCH ₃ %	16.66
	C ₃₉ H ₂₁ O ₄ (OCH ₃) ₃ としての理論數				16.55

不飽和二重結合の測定 (Wijs):—

盲驗に消費せる N/10 Na ₂ S ₂ O ₃ (補正)	16.59 cc
物質 0.0329g を加へたる液の N/10 Na ₂ S ₂ O ₃ 消費量(補正)	8.7 cc
∴ 消費せられたる Jod は (N/10 として)	7.89 cc
ヨード數 = 120.8	
C ₃₅ H ₃₀ O ₇ としてのヨード數 = 45.17	
∴ 個數 = 2.674 個	

γ -Des-N-cepharanthin, Zp. 約 150-160°

分析(常溫眞空乾燥):—

物質	0.0558g	CO ₂	0.1467g	H ₂ O	0.0273g	C%	71.71	H%	5.48
	C ₃₅ H ₃₀ O ₈ としての理論數					„	72.41	„	5.52

OCH₃ 基測定 (Phenol, Essigsäureanhydrid を可なり加へて):

物質	0.0219g	AgJ	0.0236g	OCH ₃ %	14.22
	C ₃₂ H ₂₃ O ₅ (OCH ₃) ₃ としての理論數			„	16.03

不飽和二重結合の測定 (Wijs):—

盲驗に消費せる N/10 Na ₂ S ₂ O ₃ (補正)	16.59cc
物質 0.0937g を加へたる液の N/10 Na ₂ S ₂ O ₃ 消費量 (補正)	8.84cc
∴ 消費せられたる Jod は (N/10 として)	7.75cc

ヨード數 = 105.0

C₃₅H₃₀O₈ $\overline{F}_1$ としてのヨード數 = 43.77

∴ $\overline{F} = 2399$ 個

Trimethylamin 金複鹽, Fp. u. Zp. 242°

金の定量:—

物質	0.1028g	Au	0.0505g	Au	49.13
	(CH ₃) ₃ N-HCl Au Cl ₃ としての理論數			„	49.41

b) α -Cepharanthinmethylinjodmethylat の苛性カリによる分解

α -Cepharanthinmethylinjodmethylat 1.5g をメタノール約 200cc に溶解せしめ之に苛性カリ約 30g を加へ、水浴上約 4 時間加温す。然る時は Trimethylamin を發生しつつ分解行はる。次に減壓にてメタノールを除き、残渣に水を加へ、クロロホルムにて反應成績物を振盪抽出す(全部可溶)、クロロホルム液は 5% 鹽酸にて振盪し、次に脱水、減壓にて蒸溜す、残渣をメタノールより再結晶せしむ、無色微小針狀結晶にして Fp. > 270° (220° にて油滴となる)、 β' -Des-N-cepharanthin とす。

分析(常溫恒量):—

物質	0.0535g	CO ₂	0.1471g	H ₂ O	0.0282g	C%	74.94	H%	5.90
	C ₃₅ H ₃₀ O ₇ としての理論數					„	74.73	„	5.34

OCH₃ 基測定:—

物質	0.0245g	AgJ	0.0227g	OCH ₃ %	12.23
	C ₃₂ H ₂₃ O ₅ (OCH ₃) ₃ としての理論數			„	16.55

兩數値の差大なるも (OCH₃) 基 3 個の存在は推定し得。

不飽和二重結合の測定 (Wijs):—

盲驗に消費せる N/10 Na ₂ S ₂ O ₃ (補正)	7.9cc
---	-------

物質	0.0485g を加へたる液の $N/_{10}$ $Na_2S_2O_3$ 消費量 (補正)	3.3cc
	$\therefore$ 消費せられたる Jod は ($N/_{10}$) として	4.6cc
	ヨード数 = 120.6	
	$C_{35}H_{50}O_7$ F_1 としてのヨード数 = 45.17	
	$\therefore F = 2.670$ 個	

8) β -, γ - 及び β' -Des-N-cepharanthin に對する無水醋酸の作用

上記の Des-N-subst. の各々に對し無水醋酸を富田博士の Isotrilobin に於ける記載 (本誌 585, 1054; 608, 885) に従ひて作用せしめたるも單に原物質を回收せるのみにして α -Des-N-subst. への移行を認むる能はざりき。

9) Cepharanthin 金複鹽及び白金複鹽

Cepharanthin の鹽酸溶液に鹽化金溶液を加ふる時は金複鹽は淡褐色無晶形粉末として析出するも之を取出して放置するに金を還元す。

Cepharanthin 白金複鹽：淡黄色無晶形粉末 Zp. 260° (240° 收縮變色) (山下及び慶松各々獨立して)

分析 (110° 恒量)：—

物質	0.0684g	CO ₂	0.1144g	H ₂ O	0.0241g	C%	45.62	H%	3.94
8 (C ₃₇ H ₃₈ N ₂ O ₆) 7H ₂ PtCl ₆ としての理論數						„	46.02	„	4.12
物質	0.1033g	Pt	0.0187g			Pt%	18.10		
„	0.1115g	„	0.0194g			„	17.40		
(以上 慶松)									
物質	0.1080g	Pt	0.0192g			Pt%	17.78		
„	0.1674g	„	0.0295g			„	17.62		
(以上 山下)									
8 (C ₃₇ H ₃₈ N ₂ O ₆) 7H ₂ PtCl ₆ としての理論數						18.10			

芫 花 の 成 分 (第三報)

ゲンクワニン (Genkwanin) の合成

曾 廣 方

(上海自然科學研究所)

(昭和10年1月19日受理)

漢藥芫花 *Daphne Genkwa*, Sieb. et Zucc. (フジモドキ, チヤウジサクラ) の成