(b) **4,4'-Diaethoxy-thiobenzophenon** Phenetol, CSCl_2 , AlCl_3 末より得たる粗製 Thioketon を 95% 酒精より 3 回再結晶し CO_2 氣流中常溫乾燥す. Fp. 120-121°

H_2O_2 法による S の定量 ((a) と同一法)

物質 0.2282, 0.2282 g BaSO_4 0.2290 0.2284 g S% 10.99, 10.96 $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$ として計算數 11.20

X $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ の存在による Thioketon に H_2O_2 の作用 p -Anisyl-thioketon 0.1291 g に無水酒精 20 cc 0.1 N- $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ Alk.-Lös. 20 cc の混液に 1 M- H_2O_2 (Alk.-Lös.) 10 cc を加ふ (Temp. 20°) 即時脱水して淡黄色となり Na_2SO_4 の白色沈澱析出する. 濾液に 3 倍量の水を加へ析出結晶を採集する. 得量 0.09 g S を保有せず Fp. 144.5-145° 即ち p -Anisyl-keton である.

てうせんれんぎょうの成分に就て (第一報)

國 峰 專 吉

鈴 木 新 太 郎

(京城藥學專門學校)

(昭和 12 年 9 月 5 日受理)

Senkichi Kunimine u. Shintaro Suzuki: Über die Bestandteile
von *Forsythia koreana* Nakai.

てうせんれんぎょう (*Forsythia Koreana* Nakai) は木犀科に屬し朝鮮に廣く野生し又庭園に植えられ, その種子は漢藥連翹として朝鮮内にて販賣せらる. てうせんれんぎょうの葉に少量の炭酸カルシウムを加へ熱湯にて抽出し, 抽出液は減壓下に蒸溜濃縮しエキス状となし, 之をアルコールにて抽出しアルコール不溶物を除去し, アルコール溶液は減壓蒸溜してエキス状となす. 熱湯に溶解し, 熱時煖性マグネシアを混じ數日間放置し沈澱を集め之をアルコールで抽出し濃縮すれば殆ど白色の結晶析出す. 水より再結晶を繰返し Fp. 181° (unkorr) $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_{11}-1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. 殆ど無味なる銀光澤を有する微細葉狀結晶を得たり. 之を Forsythin と命名せんとす. Forsythin は苛性カリ溶液に不溶, 鹽化第二鐵溶液に呈色せずフェーリング氏液を還元せざれど鑛酸と煮沸する時は苛性カリ溶液に可溶, 鹽化第二鐵溶液に呈色する物質を生成し, 水溶液は著しくフェーリング氏液を還元し Forsythin の配糖體なるを知る. Forsythin を鑛酸にて加水分解するに一部樹脂化するを以て Emulsin により加水分解を試むるに容易にアグリコン Fp. 132.5° $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (Forsythigenol と命名せんとす) を得たり, Forsythigenol を除去せる水溶液よりは Phenylhydrazin を作用せしめ Glukosephenylosazon を得たるのみにて他の成分を發見せず糖成分は葡萄糖のみならん. Forsythin を加水分解し Emulsin により 65.3%, 3% 硫酸により 69.4% の Forsythigenol を得るを以て, Forsythin の加水分解式は次の如し.

且つ Forsythin のメトキシ基 17.16% なるを以て Forsythigenol は $3(\text{CH}_3\text{O})$ を有し Forsythin と異なり苛性アルカリに溶解し鹽化第二鐵溶液により褐色を呈し明にフェノール性水酸基を有す. Diazomethan 或は Dimethylsulfat にて Monomethyläther $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_5 \cdot \text{OCH}_3$ Fp. 129° を生成し, Diäthylsulfat にて Monoäthyläther $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_5 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ Fp. 124° を生成し, フェノール性水酸基 1 個を有するを知る.

Forsythigenol をアセトン溶液にて熱時過マンガン酸カリにより酸化し, Veratrumsäure 及び着色物質を得たり, Forsythigenoläthyläther を同様アセトン溶液にて過マンガン酸カリにより酸化し Veratrumsäure 及び Äthylvanilinsäure を得たり, Forsythigenol を過マンガン酸カリにて酸化して得たる着色物質は Forsythigenol-äthyläther 或は Forsythigenol-methyläther を酸化したる際は生成せず且つ Forsythigenol の酸化はその Methyläther 或は Äthyläther に比較し最初稍々速かなれど暫時にして Methyläther 或は Äthyläther と同速度となる事實より考へ着色物質は Forsythigenol の A 核の酸化により生成せるものならん, Forsythin (I), Forsythigenol (II) の部分構造は次の如し.

故に不明なる部分は $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ なり. Forsythigenol-methyläther を無水醋酸と一度熔融せる醋酸ソーダにて或は Pyridin と無水醋酸にて熱時アセチル化するに反應せず, 原物質を回収す. Semicarbazid, Phenylhydrazin, Hydroxylamin 等を作用さすも反應せず. 5% アルコール性ナトロン滴液と 5 時間 100° に加熱するも變化なし, 故に残りの 2 個の酸素は橋狀酸素にはあらずや, Forsythigenol-methyläther はアルコール溶液にて金属ナトリウムにより還元されず酸化白金を觸媒となすも水素により還元されず, そのアセトン溶液は冷時過マンガン酸カリを還元せず. Forsythigenol-methyläther に似たる物質に Eudesmin,¹⁾ Pinioresinol-dimethyläther²⁾ あり. 1895 年 J. H. Maiden u. H. G. Smith は Eucalyptus 属の Kino より Eudesmin を抽出し R. Robinson 及び H. G. Smith³⁾ は之を研究して (III) 式を提出せり. 1894 年 M. Bamberger は d-Pinioresinol を發見し H. Erdtman⁴⁾ 之を研究し Eudesmin と Pinioresinol-dimethyläther とは Enantiostereoisomer なる事を證明し Pinioresinol は (IV) 或は (V) 式なりとし, その立體構造に就き論ぜり.

之等構造式提出の實驗的根據は次の如し。

- 1) CH_3O 基 4 個を有す。
- 2) 硝酸にてニトロ化し Dinitroeudesmin 或は Dinitropinoresinol-dimethyläther の傍ら 4-Nitroveratrol を得。且つ Dinitroeudesmin 或は Dinitropinoresinol-dimethyläther を硝酸と煮沸し 70% の 4,5-Dinitroveratrol を得たるが故に 3,4-Dimethoxyphenyl 基は 2 個存在せざるべからざる事及び 3,4-Dimethoxyphenyl 基の結合せる炭素には酸素の結合せる事を察知するを得べし。
- 3) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ には二重結合なし、且、二個の酸素はエーテル型なり。

Forsythigenol-methyläther のニトロ化に際し (第二報にて實驗の詳細を報告す) Nitrofor-sythigenol-methyläther の傍ら 4-Nitroveratrol を得たるを以て 3,4-Dimethoxyphenyl 基の附着せる炭素に酸素の結合せるを知る。故に Forsythigenolmonomethyläther と Eudesmin 或は Pinoresinol-dimethyläther とは Diastereoisomer ならん、此等の諸性質次の如し。

	Forsythigenol-monomethyläther	Eudesmin	Pinoresinol-dimethyläther
分子式	$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6$	$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6$	$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6$
Fp	129°	107°	107–108°
比旋光度	+116.8° (アセトン)	–62.9° (アセトン)	+63.6° (アセトン)
濃硫酸による呈色反應	褐色→赤紫→紫堇→藍青色		赤色→堇色
濃硫酸 1 cc による 無水醋酸 9 cc 呈色反應	褐色→褐緑→藍青色		褐色→緑→藍青色

融合せる Tetrahydrofuranring を有する物質には尙 Dimethoxyl-基の Methylendioxyd-基となる Asarinin 在り。最近加來博士⁵⁾及び Huang-Minlon⁶⁾ は *l*-Asarinin の Methylendioxyd を開裂しメチル化して Methoxy となし Fp. 99–100° (A), Fp. 133–134° (B) (加來氏); Fp. 99–102° (A), 132–134° (B) (Huang-Minlon 氏) の二種の物質を得たりと報告せり、Methylendioxyd 型の物質は Asarinin, Sesamin の如く $[\alpha]_D$ 約 120° 及び 60° 附近の物質天然に發見せられたるに拘はらず、Methoxy 型の物質に於ては Eudesmin, Pinoresinol の如く $[\alpha]_D=60^\circ$ の物質のみにして $[\alpha]_D=120^\circ$ の物質發見されざりき、然るに $[\alpha]_D^{25}=116.8^\circ$ の物質 (Forsythigenolmethyläther) を配糖體より發見す。Rignane に於て配糖體として發見されたるものに曩に Diarylbutyrolacton に屬する Arctin⁷⁾ あり。今融合せる Tetrahydrofuranring に屬す

る物質として Forsythin をてうせんれんぎようの葉より抽出し得たり。甚だ興味ある事實なり。

Forsythin に似たる配糖體を文獻に求むるに Phillyrin⁸⁾ (Phillyrosid) 及び Phillyrin と同一物質か或は近似せる物質なりと稱せらるる *Olea fragrans* Lour, *Forsythia suspensa* Vahl, より Eykman⁹⁾ により抽出せられたる配糖體あり。

Phillyrin は 1836 Carboneini により Phillyrea 屬より發見され C. Bertagnini, 及び S. de Luca, 最近 A. Kramer¹⁰⁾ により研究さる。A. Kramer 迄の研究を一括すれば Phillyrin は次表の如き性質を有し其の Aglykon はフェノール性水酸基 1 個, メトオキシ基 3 個を有す, 加里熔融により Protocatechusäure を得たりと。Phillygenin (Phillygenol) の誘導體としては

Phillygenin-acetat, Phillygenin-methyläther, Mononitro-phillygenin, Dinotro-phillygenin を得たりとするもその熔融點が (C. 1933, II 2686) に記載なし。

	Forsythin	Phillyrin	<i>Forsythia suspensa</i> より得たる配糖體	
研究者	著者等	A. Kramer	Finn Kolle u. Trygve Hjerlow	Eykman
分子式	$C_{27}H_{34}O_{11}$	$C_{27}H_{34}O_{11}$	$C_{39}H_{47}O_{16}$	$C_{26}H_{32}O_{11}$
Fp.	181°	162°	152°	184°
比旋光度	$[\alpha]_D^{27} = +46.4^\circ$ 93% Alkohol	$[\alpha]_D = +46.71^\circ$ 95% Alkohol	$[\alpha]_D^{19} = +49.11^\circ$ Alkohol	—
濃硫酸に對する呈色反應	赤褐→赤紫→褐紫色	赤紫色	—	Purpurviolett
糖成分	Glukose	Glukose	Glukose	Glukose
Aglykon の分子式	$C_{21}H_{24}O_6$	$C_{21}H_{24}O_6$	$C_{33}H_{37}O_{11}$	$C_{26}H_{28}O_6$
Aglykon の Fp.	132.5° (Krystall)	134.5° (Krystall)	131-131.5° (Krystall)	70° (Amorph)
Aglykon の比旋光度	$[\alpha]_D^{27} = +122.4^\circ$ 94% Alkohol	$[\alpha]_D = +121.7^\circ$ Alkohol	$[\alpha]_D^{19} = \text{ca. } +130^\circ$ Alkohol	—

今, Forsythin と Phillyrin とを比較するに驚くべき類似點を發見す。分子式, 比旋光度, 濃硫酸に對する呈色反應, 糖成分, Aglykon の諸性質等殆ど一致し, 唯 Forsythin の熔融點は Phillyrin の夫れより 19° 高し, Forsythigenol と Phillygenin とは, その熔融點 2° の差あれど Phillygenin の研究され居る範圍内に於て Forsythigenol と一致す。恐らく同一物質ならん。されど其の配糖體は諸性質相似たりとは云へ Fp. 2~3° ならば兎に角, 19° の差異ある兩物質を直に同一物質とは斷定し得ざるべく, 後日の研究に待つ。 *Forsythia suspensa* Vahl より抽出され Phillyrin と同一物質か或は近似せる物質なりと解せらるる Eykman の抽出せる配糖體は Forsythin と僅に 3° の差あるのみ, Aglykon の熔融點は著しく低けれど配糖體の分解

に鹽酸を使用し無晶形の Aglykon を得たるものなれば Aglykon の熔融點は信するに足らず.

之の配糖體は次で Finn Kolle u. Trygve Hjerlow¹¹⁾ により研究さる, 同氏等は Eykman より著しく低き配糖體を得たれどもその加水分解に Ferment を利用し結晶 Aglykon を得たり.

今此の配糖體と Forsythin とを比較するに兩者は共に Forsythia 屬より抽出せるものにして前者は *Forsythia suspensa* Vahl. より後者は *Forsythia koreana* Nakai より抽出し, 且つ配糖體の熔融點, Aglykon の熔融點, 旋光度等より考察し分析數値等異なる點あれど恐らく同一物質ならんと考へらる.

之を要するに.

1. Forsythin $C_{27}H_{34}O_{11}$ は加水分解により等分子の Forsythigenol $C_{21}H_{24}O_6$ と葡萄糖とに分解す.
2. Forsythigenol-methyläther は Eudesmin 或は Pinoresinol と Diastereoisomer ならん.
3. Forsythin と *Forsythia suspensa* Vahl., *Olea fragrans* Lour. より抽出せられたる配糖體とは同一物質ならん.
4. Forsythin と Phillyrin とは各 Aglykon は同一物質なりと考へらるるもその配糖體の異同に就ては今後の研究に待つ.

引用文獻

- 1), 2), 3) Annual reports on the progress of Chemistry 1936, 276.
- 4) A. 516, 162, (1935). Annual reports on the progress of Chemistry 1936, 276.
- 5) 昭和十二年四月日本藥學會總會講演.
- 6) Huang-Minlon; B. 70, 958.
- 7) 篠田, 川越; 本誌 49, 歐, 94, 183. 大嶺; 本誌 55, 559.
- 8) Carboncini; A. 24, 242: 92, 109; Bertagnini A. 118, 124.
- 9) Eykman. Beilstein III, 600 (3 Aufl.)
- 10) A. Kramer; C. 1933, I, 3205; II, 2686.
- 11) Finn Kolle u. Trygve Hjerlow; C. 1931, I, 287.

實驗之部

Forsythin の抽出 生葉を熱湯中に投じ少量の炭酸カルチウムを加へ2時間煮沸し熱時濾過す. 4 回抽出を繰返し濾液を減壓蒸溜してエキス狀となす (得量 17%) 之を2回熱アルコールにて浸出し多量のアルコール不溶性物質を除去し浸液を合して減壓蒸溜し. アルコールを充分除去す. 次で熱湯に溶解し溫時般性マグネシアを混し數日間放置す. 上澄液をサイフォンにて除き底部の固形物を濾過し之をアルコールにて抽出しアルコール溶液を減壓蒸溜濃縮すれば微に着色せる結晶析出す. 得量エキスの 0.8% 生葉の 0.136%.

上記アルコールエキスを熱湯に溶解する前に, 朝比奈式エーテル浸出器にてエーテル可溶物を充分浸出し, エーテル溶液及びその底部に析出せる油分を共に 5% 苛性ソーダ溶液と振盪し苛性ソーダ溶液はエー

テルにて2回洗滌後濾過し醋酸酸性となし析出せる物質を Dimethylsulfat にてメチル化し、エーテル溶液として苛性ソーダ溶液にて洗滌し、アルカリ可溶物を除去す。エーテルを蒸溜後氷醋より再結晶すれば Fp. 129° の結晶 Forsythigenol-methyläther を得たり、葉よりの抽出に際し恐らく Forsythin の一部分解せるならん、得量 0.02%。

粗 Forsythin は數回水にて再結晶すれば純白銀光澤を有する微細葉狀結晶 Fp. 181° (Unkorr) (Fp. は無水物にて測定す) を得。熱湯、熱アルコールに易溶。アルコール、アセトンに可溶。冷水に難溶。エーテル、ベンゾールに不溶。濃硫酸により赤褐色→赤紫色→褐紫色を呈し之に無水醋酸を加へ熱すれば紫色となる。鹽化第二鐵溶液により呈色せず。

比旋光度 物質 (無水物) 0.2502 g を 93% アルコール 20 cc に溶解。1 dm 管で觀測, $\alpha_D^{27} = +0.58^\circ$ $[\alpha]_D^{27} = +46.4^\circ$ 。

物質 (無水物) 0.6884 g を Pyridin 13 cc に溶解, 1 dm 管で觀測, $\alpha_D^{24} = +3.20^\circ$ $[\alpha]_D^{24} = +60.4^\circ$ 。

結晶水測定 物質 (空氣中 20 日放置) 0.3509 g を眞空にて無水磷酸上 105°, 4 時間乾燥す。減量 16.9 mg $C_{27}H_{34}O_{11} \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ として Ber. 4.81% Gef. 4.82%。

分析 (結晶水測定と同一物質) 物質 58.7 mg CO_2 124.8 mg H_2O 33.9 mg $C_{27}H_{34}O_{11} \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ Ber. C: 57.72% H: 6.64% Gef. C: 57.83% H: 6.42%。

メトキシ基定量 (無水物) 物質 60.9 mg AgJ 79.1 mg: 3 (CH_3O) として Ber. 17.42% Gef. 17.16%。

Forsythin の加水分解 Emulsin による加水分解。Forsythin 2 g に Thymol の水溶液 150 cc Emulsin 0.7 g を加へ 36~37° にて2週間放置し、全部分解せる時は遠心分離器にて沈澱を集め水洗後エーテルに溶解し不溶物を除去しエーテルを濃縮すれば結晶析出す。之をエーテル、次で稀アルコールにて再結晶し銀光澤を有する微細板狀結晶 Fp. 132.5° を得たり。

鑛酸による加水分解。Forsythin 2 g を 3% 硫酸 60 cc と 100° に熱する時は透明に溶解し、2 分後混濁し來たり次第に底部に油狀物質析出し 25~30 分にて完了す。冷後固化せる油狀物質はエーテルに溶解しエーテルを蒸溜して得たる殘渣は水次で稀アルコールより再結晶精製す。冷水に殆ど不溶。エーテル、熱湯、アルコール、アセトンに可溶。2% 苛性ソーダ溶液に可溶。鹽化第二鐵液により褐色を呈し、濃硫酸により赤褐色→赤紫色→紫色 無水醋酸+硫酸により褐色→綠色となる。

比旋光度 物質 0.2507 g を 94% Alkohol 13 cc に溶解し、1 dm 管で觀測, $\alpha_D^{27} = +2.36^\circ$ $[\alpha]_D^{27} = +122.4^\circ$ 。

分析 物質 (110° 減壓乾燥) 53.5 mg CO_2 132.3 mg H_2O 31.3 mg $C_{21}H_{24}O_6$ として Ber. C 67.71% H 6.50% Gef. C 67.44% H. 6.55%。

メトキシ基測定 物質 52.4 mg AgJ 98.0 mg Ber. 25.01% Gef. 24.71%。

葡萄糖の證明 Forsythin を稀硫酸で加水分解せる水溶液は炭酸バリウムで中和し濾過す。濾液を蒸發濃縮し、更に濾過し。シロップ狀となす。之のシロップ 0.6 g に醋酸ソーダ 1.8 g, 鹽酸フェニールヒドラチン 1.2 g, 水 12 cc を加へ 1.5 時間水浴上に加熱析出せる結晶をアセトンにて洗滌するに可溶物なし、不溶物はアルコールより再結晶し Fp. 204° の黃色針狀結晶を得。之を E. Merck 製葡萄糖より製せる Glukose-phenylosazon と混融するに變化なし、Emulsin により分解したる水溶液も Glukose-phenylosazon を證明し得たるのみ。

Forsythigenol の定量 無水 Forsythin 1.000 g に水 80 cc, Emulsin 0.5 g を加へ 36~37° にて分解せしめエーテルにて抽出しエーテルを蒸溜し殘留物を乾燥秤量するに 0.653 g を得。故に Forsythigenol の%は Gef. 65.3%, $C_{21}H_{23}O_5-O-C_6H_{11}O_5$ として Ber. 67.78%。無水 Forsythin 3.6 g に 3% 硫酸 100 cc 加へ水浴上 3 時間加熱し充分冷却後濾過し五酸化磷上減壓乾燥恒量となす 2.5 g Gef. 69.4% $C_{21}H_{23}O_5-O-C_6H_{11}O_5$ として Ber. 67.78%。

Forsythigenol-methyläther Forsythigenol 2.0 g を無水メタノール 10 cc に可及的溶解し之に Dime-

thylsulfat を加へ強く振盪しつつ 40% 苛性ソーダ溶液を滴下す。メチル化完了後アルカリを追加し強アルカリ性としてエーテルにて振盪溶解し、エーテル溶液は水洗、芒硝にて脱水、蒸溜濃縮析出せる結晶をアルコールより再結晶す。非常に不純なる Forsythigenol を使用せる時はエーテル蒸溜殘渣を氷醋酸にて再結晶後メタノールより精製す。得量 92% Fp. 129°

Forsythigenol 1 g を無水メタノールに溶解し之に Nitrosomethylurethan 3 g より發生せしめたる Diazomethan のエーテル溶液を加へ一夜放置しエーテルを蒸溜濃縮し析出せる結晶をメタノールより再結晶す。Forsythigenol はエーテルに難溶なるためエーテルに浮遊せしめて Diazomethan にてメチル化するに完全にメチル化されず、且つ樹脂化する傾向あり。Fp. 129°。

クロロホルム、エーテル、アルコール、メタノール、アセトン、氷醋酸に可溶。熱湯、苛性アルカリに不溶。濃硫酸により褐色 → 赤紫色 → 紫堇色を呈し、之を永く放置すれば藍青色となる。濃硫酸 1 cc に無水醋酸 9 cc の混液に少量の Methyläther を加ふれば褐色 → 褐綠色 → 藍青色となり又無水醋酸に溶解し極く少量の濃硫酸を加ふれば綠色となる。

比旋光度 物質 0.7258 g をアセトン 13 cc に溶解 1 dm 管で觀測、 $\alpha_D^{24} = +6.49^\circ$ $[\alpha]_D^{24} = +116.8^\circ$
分析 (110° 減壓乾燥) 物質 62.1, 66.9 mg CO_2 155.5, 167.3 mg H_2O 37.6, 40.6 mg. $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6$ として Ber. C 68.36% H 6.78% Gef. C 68.29, C 68.27% H 6.78, 6.79%。

メトオキシ基定量 物質 45.3 mg AgJ 109.7 mg; $4(\text{CH}_3\text{O})$ として Ber. 32.21% Gef. 31.99%。

分子量測定(ラスト法)物質 7.4 mg 樟腦 97.5 mg ΔT 8.0° $M = 379$ 。

沸點上昇法(櫻井, Landsberger の裝置に依る)物質 0.3351g アセトン 21 cc $\Delta T = 0.09^\circ$ $M = 383$ 。

Forsythigenol-äthyläther Forsythigenol 1 g を無水アルコール 5 cc に溶解 Diaethylsulfat を加へ、振盪しつつ 40% 苛性ソーダ溶液を徐々に滴下しエーテル化し、Forsythigenolmethyläther と同様に處理して精製し白色板狀結晶 Fp. 124° を得。メタノール、アセトン、醋酸、エーテルに可溶。水及苛性アルカリに不溶、濃硫酸に赤褐色 → 赤紫色 → 紫色。

物質 51.7 mg CO_2 130.7 mg H_2O 32.7 mg $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_6$ として Ber. C 68.97% H 7.05% Gef. C 68.94% H 7.03%。

Forsythigenol の過マンガン酸カリ酸化 Forsythigenol 2.1 g をアセトン 150 cc に溶解し三頸コルベンに入れ攪拌しつつよく粉末とせる過マンガン酸カリ 37 g を 14 時間かかりて加ふ。最初冷時加ふるに盛に消費するも暫時にして反應鈍るを以て水浴上に熱しつつ反應させ必要なる時はアセトンを追加す。過マンガン酸カリ消費せられた後尙少しく殘留せる過マンガン酸カリは冷時過酸化水素にて分解し褐石を吸引濾過し褐石に冷水を加へ過マンガン酸カリの殘留せざる事を確認し熱湯にて 3 回抽出しアセトン溶液と合して濃縮し一度濾過後鹽酸にて酸性となす、析出せる褐色物質は其の儘エーテルで振盪しエーテル不溶物質とエーテル可溶物質とに分離し、エーテル可溶物はエーテル、蒸留水、稀アルコールより再結晶し Fp. 179° の針狀結晶を得。179° の Veratrumsäure と混融するに Depression なし、エーテル不溶性褐色物質は Forsythigenol の酸化に於て必ず生成し、Forsythigenol-methyläther 或は Forsythigenol-äthyläther を酸化せる際は生成せず且つ Forsythigenol はその Methyläther 或は Äthyläther と異なり酸化され易き事實より恐らく Phenol 性水酸基を有する核の酸化により生成せるものならん。

Forsythigenol-äthyläther の過マンガン酸カリ酸化 Forsythigenol-äthyläther 2 g をアセトン 150 cc に溶解し三頸コルベンに入れ水浴上にて加熱し、強く攪拌しつつよく粉末とせる過マンガン酸カリ 2 g を少量づつ加ふ。アセトンは必要あらば追加し、過マンガン酸カリは 2 日にて全く消費さる少しく尙着色殘留せる過マンガン酸カリは冷時過酸化水素水にて分解し、褐石を吸引濾過し、冷水中に投じ、過マンガン酸カリの殘留により水の着色せざるを確めたる後熱湯にて 3 回抽出す。抽出液は蒸溜濃縮し、アセトン溶液を濃縮して得たる物質を必要あらば濾過し(水に不溶物殆ど無し)之に鹽酸を加ふれば最初炭酸ガスを發生し

後結晶析出す。結晶を吸引濾過し濾液はエーテルで振盪す (A) 結晶は少量の熱湯で処理し不溶部 (B) と可溶部に別ち可溶部は之をエーテルで振盪し, (A) と合し, エーテル蒸溜後水より精製し Fp. 177° の結晶を得。Veratrumsäure と混融するに Depression なし, (B) は一度水より再結晶後, 氷醋より再結晶し。尙一度水より再結晶するに Fp. 190° の結晶を得。Äthylvanilinsäure の標品 (190°) と混融するに Depression なし, Forsythigenol-äthyläther の酸化に於ては Forsythigenin の如き着色せる Äther 不溶性物質生成せず, Veratrumsäure と Äthylvanilinsäure を得たり。

Forsythigenol-methyläther の過マンガン酸カリ酸化 Forsythigenol-methyläther 1 g にアセトン 80 cc を加へ, 熱時過マンガン酸カリ 11 g を以て Forsythigenol-äthyläther と同様に酸化し, アセトン溶液及び褐石の水浸液を合し蒸發濃縮濾過し (不溶物殆どなし) 鹽酸にて酸性とし, エーテルにて振盪, エーテルを蒸溜し, 残留物を稀アルコールより再結晶すれば Fp. 179° Veratrumsäure と混融するに Depression なし。

チアツオール環側鎖メチル基の活性に就て

近 藤 平 三 郎

長 澤 不 二 男

(東京帝國大學醫學部藥學教室)

(昭和 12 年 9 月 24 日)

Heisaburo Kondo und Fujio Nagasawa: Über die Aktivität der Methylseitenketten im Thiazol-Ring.

最近近藤, 梁井は (本誌 57, 747) は 2,4,6-Trimethylprimidin と Benzaldehyd との縮合反應を吟味し Mono-, Di-, Tri-benzal 化合物を生成する事を確め 3 個の窒素に α 位のメチル側鎖が悉く活性を呈する事及び各メチル基の活性に強弱の差ある事を明にせり。

本研究は同様の反應をチアツオール環のメチル側鎖に就きて比較遂行せるものなり。

余等は比較的合成容易なる 2,4-Dimethylthiazol (Hantsch: A. 250, 262) を原料として之を 2 Mol, 1.3 Mol の Benzaldehyd と鹽化亜鉛存在の下に於て夫々 180° に加熱するに常に Monobenzal 誘導體を生成するのみにして Dibenzal 誘導體を生成せず。此 Monobenzal 誘導體を更に 1.2 Mol の Benzaldehyd と鹽化亜鉛存在下に 180° に加熱するも縮合體を形成せず即ち 2,4-Dimethylthiazol の 2 個のメチル基中 1 個のみ活性を呈して Benzal 化合物を形成するも他は全く反應せざる事を確むるを得たり。

斯くして得らるる Methylstyrylthiazol は Kp. $_{1/150}$ 117~20° Fp. 69.5° 針狀の結晶にして Fp. 181° 針狀の Pikrat, Fp. 198~200° 稜柱狀の Perchlorat を形成す。本化合物の