Über die Konstitution des kristallinen Bestandteils in Rinden und Blättern von *Abies mariesii*, Mast., (I. Mitteil.).

VON

Torizo TAKAHASHI

[Aus der technischen Fachschule zu Yonezawa.]

(Eingegangen am 15. October 1938.)

Durch Extraktion der Rinden und Blätter von *Abies mariesii*, Mast., das in Nordjapan einheimisch ist, mit warmem Essigester erhält man gleichförmige farblose Blättchen (Fp. 255°, $[\alpha]_D^{25} = -96.93^\circ$). In der Kälte sind sie in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln schwer, jedoch in Chloroform sehr leicht löslich und ihre Reinigung kann durch Umkristallisation aus Essigester oder Äther erfolgen. Diese Kristalle, deren Chloroformlösung eine deutliche Liebermannsche Farbenreaktion durch konz. H_2SO_4 und Essigsäureanhydrid gibt, haben die Bruttoformel $C_{30}H_{44}O_3$ mit einer Methoxylgruppe. Durch Einwirkung von Brom auf $C_{30}H_{44}O_3$ in Chloroformlösung entsteht ein hellgelbes, amorphes Tetrabromadditionsprodukt $C_{30}H_{44}O_3Br_4$, welches bei ca. 130° unter Aufschäumen schmilzt. Nimmt man die katalytische Hydrierung von $C_{30}H_{44}O_3$ in Essigesterlösung in Gegenwart von Platinschwarz vor, so erhält man ein prismatisches Dihydroderivat $C_{30}H_{46}O_3$ (Fp. 225°). Durch gleiche Reduktion von $C_{30}H_{44}O_3$ in Äther bekommt man eine Mischung zweier Reduktionsprodukte. Davon entspricht das eine dem Tetrahydroderivat $C_{30}H_{48}O_3$ (Prismen, Fp. 206–207°) und das andere dem Oktahydroderivat $C_{30}H_{52}O_3$ (Prismen, Fp. 191–193°). Beim Aufkochen von $C_{30}H_{44}O_3$ mit N/2 alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad erhält man eine in Wasser schwer lösliche Kaliseife $C_{30}H_{44}O_3 \cdot KOH$. Säuert man sie mit Mineralsäuren an, so entsteht die freie, weiße amorphe Oxysäure $C_{29}H_{44}O(OH)(COOH)$ (Fp. 85–90°, unter Aufschäumen), die 1 Mol. Kristallwasser enthält. Bei dieser Verseifung werden ausser dieser Oxysäure auch noch eine gelbe amorphe Säure (Fp. ca. 120°, unter Aufschäumen) und eine neutrale, in Pyramiden kristallisierende Substanz (Fp. 122–123°) in sehr geringer Menge abgespalten. Die soeben beschriebene Oxysäure geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in ein Anhydrid (Fp. 255°) über, das mit dem Kristall $C_{30}H_{44}O_3$ (Fp. 255°) zusammengeschmolzen, keine Depression gibt. Versetzt man Brom mit

der Eisessiglösung dieser Oxysäure, so bildet sich ein gelbes amorphes Tetrabromadditionsprodukt $C_{30}H_{46}O_4Br_4$ (Fp. ca. 125° , unter Aufschäumen).

Auf grund vorliegende Ergebnisse kommt die folgende Formel [I] in Betracht.

In Alkohollösung verbindet sich Hydroxylamin mit der oben erwähnten Oxysäure und dabei bildet sich ein prismatisches, stickstoffhaltiges Kondensationsprodukt $C_{30}H_{49}N_3O_4$ (Fp. 186°), das sich nicht in H_2SO_4 (20%) od. KOH (30%) in der Kälte auflöst. Die Kristalle $C_{30}H_{44}O_3$ (Fp. 255°) werden beim Kochen mit N/2 alkoh. od. N/20 methylalkoh. H_2SO_4 in eine isomere Form (prismen, Fp. 24°), ebenso werden sie durch siedende alkoh. HCl (2%) in eine andere isomere Form (feine prismen, Fp. 215°) umgelagert.

Oxydiert man $C_{30}H_{44}O_3$ (Fp. 255°) in Eisessiglösung ($55-60^\circ$) mit Chromsäure, deren Menge 3.8 Mol. des Sauerstoffs entspricht, so entstehen gelbe, neutrale Prismen $C_{28}H_{38}O_5$ (Fp. $218-221^\circ$) und eine weiße, amorphe Säure $C_{20}H_{32}O_3$ (Fp. ca. 130° , unter Aufschäumen). Dieser gelben Kristalle enthalten einen Lactonring und eine Methoxylgruppe. Durch Einwirkung des alkoh. Hydroxylamins in der Siedehitze wandelt er sich in ein gelbes amorphes Oxyaminodioxim $C_{28}H_{38}O_5(NO_2)_2 \cdot NH_2OH$ (Fp. ca. 130° , unter Aufschäumen) um. Daher hat das Molekül $C_{28}H_{38}O_5$ zwei $>CO$, die sich wahrscheinlich als Chromophor verhalten, ausserdem ist darin eine Doppelbindung in der α,β -Stellung für eine Carbonylgruppe.

Da die Kristalle $C_{28}H_{38}O_5$ in Chloroformlösung ein gelbes, amorphes Dibromadditionsprodukt $C_{28}H_{38}O_5Br_2$ (Fp. 145–150°, unter Aufschäumen) liefert, so kann man annehmen, dass darin eine Doppelbindung vorliegt. Auch sind zwei Doppelbindungen in der kristallisierten Substanz $C_{30}H_{44}O_3$ (Fp. 255°). Nach meiner Meinung enthält die letztere die Gruppe $=CH-CH_3$, weil sie bei der Oxydation Essigsäure abgibt.

Die obige Oxydation lässt sich also durch folgendes Schema erklären :

Die bei dieser Oxydation erhaltene amorphe Säure $C_{20}H_{32}O_3$ gibt die Liebermannsche Farbenreaktion, deshalb enthält sie einen Rest $C_{19}H_{31}O$, in welchem sich ein hydraromatischer Ring befindet. Die Säure hat keine Methoxygruppe.

Infolgedessen kann die Formel $C_{28}H_{38}O_5$ in folgender Weise [IV] gedeutet werden :

Nach Untersuchungsergebnissen von [I], [II], [III] und [IV] kann man Konstitution vom Kristall $C_{30}H_{44}O_3$ (Fp. 255°) in folgender Weise [V] auffassen :

Oxydiert man $C_{30}H_{44}O_3$ (Fp. 255°) mit $KMnO_4$ d. h. mit einer Menge, die $3 O_2$ entspricht, so wird es zu einem weißen kristallinen und neutralen Produkt $C_{28}H_{42}O_4$ (Fp. $90-95^\circ$, unter Aufschäumen) abgebaut, in welchem ein Lactonring und eine Methoxylgruppe vorhanden sind. Bei dieser Oxydation entsteht auch etwas Oxalsäure. Das obige Oxydationsprodukt $C_{28}H_{42}O_4$ (1 Mol.) in Eisessig lässt sich durch Chromsäure (1.5 Mol.) in eine weiße, amorphe Säure $C_{20}H_{30}(H_{32})O_5$ (Fp. $135-140^\circ$, unter Aufschäumen) überführen. Löst man $C_{30}H_{44}O_3$ (Fp. 255°) in Eisessig und oxydiert man diese Lösung in der Wärme (ca. 70°) mit einer Kaliumpermanganatlösung, die $5.8 O_2$ entspricht, so geht die Substanz in eine Säure $C_{28}H_{42}O_5$ (Prismen, Fp. 215°) über, welche eine Methoxylgruppe enthält und sich durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid in Monoacetylderivat $C_{28}H_{41}O_5 \cdot COCH_3$ (?) (Prismen, Fp. $242-243^\circ$) verwandelt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. H. Kondo für seine Leitung und dem „Nippon-Gakujitsushinkokai“ für die Unterstützung dieser Arbeit meinen besten Dank aussprechen. (Autoref.)

**Ueber die Alkaloide von *Stephania cepharantha*, Hayata (VI),
Eine systematische Trennungsmethode von Alkaloiden
derselben (XLIX. Mitteilung über die Alkaloide von
Sinomenium- und Cocculus-arten von Heisaburo Kondo).**

von

Heisaburo KONDO, Masao TOMITA, Masakichi SATOMI u. Takato IKEDA

[Aus dem chemischen Laboratorium „Itsuu“, Tokio.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1938.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns (H. Kondo) mit I. Keimatsu aus den Wurzeln der „Tamasakitsuzurafuji“ (*Stephania cepharantha*, Hayata) zwei nicht-phenolische Alkaloide, nämlich Cepharanthin und Isotetrandrin isoliert und über die Konstitutionen derselben mitgeteilt (vgl. diese Zeitschrift, 54, 620 [1934]; 55, 121 [1935]; 55, 234 [1935]; 55, 894 [1935]).

アモリトドマツ油の結晶體に關する研究（第一報）

高 橋 西 藏

（米澤高等工業學校）

（昭和 13 年 10 月 15 日受理）

アモリトドマツは別名オホシラビンと呼び學名は *Abies mariesii*, Mast. と稱し本邦北部の山岳地方に自生する常緑針葉樹なり。而してその樹皮及び葉は油狀物質の外に一種の結晶體を含む、但し含量は乾燥原料に對し 0.3-0.4% なり。本研究には山形縣米澤地方に於て採集せるものを原料に供せり。先づ乾燥樹皮を醋酸エチルと熱時に處理して結晶體の抽出を施行せり。本結晶は同溶劑に溫時に溶解し冷時に溶解し難きため原料よりの分離比較的容易なり。粗製品を醋酸エチルまたはエーテルより再結晶すれば無色、扁平の稜柱晶を生じこれは $Fp. 255^\circ$, $[\alpha]_D^{25} = -96.93^\circ$ を有す。元素分析及び分子量測定の結果本結晶の分子式は $C_{30}H_{44}O_3$ なり。本品を Chloroform に溶解し Essigsäureanhydrid を添加したる後濃硫酸を滴下すれば最初赤紫色を呈し暫時にして螢光を發する綠色に變化す。この Liebermann 氏反應により $C_{30}H_{44}O_3$ 内にヒドロ芳香核存在すべきことを推定し得べし。次に本品に Chloroformlösung に於て臭素を附加せしむれば淡黃色、無晶形の Tetrabromadditionsprodukt $C_{30}H_{44}O_3Br_4$ ($Fp. ca. 130^\circ$, 發泡を伴ふ) を生成す。本結晶を醋酸エチルに溶解し白金黒を觸媒として接觸還元を附すればデヒドロ誘導體 $C_{30}H_{46}O_3$ (稜柱晶, $Fp. 225^\circ$) に還元さる。またエーテル溶液に於て同様に還元してテトラヒドロ誘導體 $C_{30}H_{48}O_3$ (稜柱晶, $Fp. 206-207^\circ$) 及びオクタヒドロ誘導體 $C_{30}H_{52}O_3$ (稜柱晶, $Fp. 191-193^\circ$) に相當する物質を得たり。上記臭素附加體及びテトラヒドロ誘導體を生ずることより推し本結晶は二重結合 2 個を含有すべく、またオクタヒドロ誘導體を生ずることより考へ本結晶は二重結合 4 個を含有するか或は還元的分解を受けたるべし。その間の消息闡明は後日の研究結果に期せんとす。尙 Zeisel 氏法を使用してメトキシル測定の結果 $C_{30}H_{44}O_3$ は CH_3O 1 個を含有すること明瞭なり。本結晶體は Essigsäureanhydrid 及び Hydroxylamin と作用せず。據てその分子内にはカルボニル及び水酸基存在せざるべし。

本結晶を $N/2$ Alkoh. KOH と共と約 2 時間煮沸して分解すれば水に殆ど溶解せざるカリ鹽 $C_{30}H_{44}O_3 \cdot KOH$ を生ず、このカリ鹽を除去せるアルカリ性溶液を稀硫酸にて酸性にしたる後エーテルと共に振盪すればこれに移行する物質は酸性物質として少量の醋酸及び微量の淡黃色、無晶形酸（分子量 313.2; $Fp. ca. 120^\circ$, 發泡す）、中性物質として僅微の錐晶 ($Fp. 122-123^\circ$) 及び稜柱晶なり。最後の物質は微量にして精製困難なるため融點測定を行ふ能はざりき。上記

のカリ鹽に稀硫酸或は稀鹽酸を加ふれば白色，無晶形の酸性物質 (Fp. 85-90°, 發泡す) に變化す。而してその分析數は $C_{30}H_{44}O_3 \cdot 2H_2O$ に一致し，またこれは CH_3O 1 個を含む，Eisessiglösung に於て臭素を作用せしむれば $C_{30}H_{44}O_3 \cdot H_2O \cdot Br_4$ なる分子式を有する淡黃色，無晶形の Tetrabromadditionsprodukt (Fp. ca. 125°, 發泡す) を形成す。この酸性物質を Essigsäureanhydrid と共に煮沸すれば Fp. 255° を示す稜柱晶に變化す，これは混融の結果明に元の結晶體と同一物なり。以上の諸事項を併せ考ふるに $C_{30}H_{44}O_3$ はラクトン體の一種にして苛性カリにより先づ開環して Oxyssäure のカリ鹽を生じ，これに無機酸を加ふる場合遊離する Oxyssäure は脱水，閉環して元のラクトン體に變化せず存在し，1 分子の結晶水を含有して上記の酸性物質として得らるべし。而してこれは Essigsäureanhydrid により脱水してラクトン環を有する元物質に變化するものなるべし。

從て $C_{30}H_{44}O_3$ に於ける酸素の連結狀態は次の如く表はすことを得べし。

上述の酸性物質 $C_{30}H_{44}O_3 \cdot 2H_2O$ は酒精溶液に於て Hydroxylamin と反應して Fp. 186° (發泡す) を有する無色，稜柱晶を生成す，これは冷時に於て苛性カリ (30%) 及び硫酸 (20%) に溶解せざるメトキシル 1 個を有する含窒素化合物にしてその分子式は $C_{30}H_{49}N_3O_4$ なり。即ちこの物質の分子式は外觀上，酸性物質のトリオキシムに相當す，但し酸性物質の結晶水 1 分子は説明を簡單にするため暫く考慮外に置いて論ぜんとす。

$C_{30}H_{46}O_4$ は Oxyssäure にしてその水酸基がエノルよりケトに移行するものとすれば次の如くなる。

この酸性物質には新に生じ得べき可能性ある上記のカルボニル 以外にオキシムを形成する部分を考へ得られず，從て上述のトリオキシムを生成する餘地なし。茲に於て $C_{30}H_{49}N_3O_4$ の生

成する機構を次の如く思惟した次第なり。酸性物質に反應する Hydroxylamin 3 分子の内 1 分子はオキシムの形成に參與し他の 2 分子は $>\text{CO}$ 及び $-\text{COOH}$ に對し α, β の位置に存在する二重結合に附加し、然る後 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{NHOH}$ より脱水して Isoxazonring を生じ尙 $-\text{NHOH}$ 及び $=\text{NOH}$ より脱水して Oxydiazinring を生じたとすれば次の如くなる。

勿論この反應機構は $\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_4$ の成立に對する一考察にして唯參考のため上第なり。然し酸性物質の $>\text{CO}$ 及び $-\text{COOH}$ と相接してそれぞれ二重結合存在定し得べし。

結晶體 $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_3$ (Fp. 255°) を N/10 Alkoh. H_2SO_4 と熱時に作用せしむれば無色の稜柱晶 (Fp. 224°) を生じ、N/20 Methylalkoh. H_2SO_4 と共に煮沸すれば無色の稜柱晶 (Fp. 224°) 及び無色、微細の稜柱晶 (Fp. 215°) を生成し、また Alkohol. HCl (2%) と共に煮沸すれば無色、微細の稜柱晶 (Fp. 215°) に變化す。以上 Fp. 224° 及び Fp. 215° の結晶體は元の結晶體 (Fp. 255°) と異性體にして分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_3$ を有し何れもメトキシル 1 個を含む。而して兩者共 Chloroformlösung に於て臭素を作用せしむれば淡黄色無晶形の Tetrabromaddition-sprodukt $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_3\text{Br}_4$ (Fp. ca. 130° , 發泡す) を生じ、Alkoh. KOH にて處理すればカリ鹽 $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_3\cdot\text{KOH}$ に分解す。Fp. 224° の結晶體より生ぜしカリ鹽に稀硫酸を加ふれば $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_3\cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ に相當する酸性物質 (Fp. $135-140^\circ$, 發泡す) となる、これに酒精溶液に於て Hydroxylamin を反應せしめて含窒素の稜柱晶 (Fp. 186° , 發泡す) を得たり。而してその分子式は $\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_4$ にしてメトキシル 1 個を含む、これは元の結晶體 $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_3$ より同徑路を経て得たる前述の含窒素化合物 $\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_4$ (Fp. 186° , 發泡す) と同一物なるべし。上述の異性體及び含窒素化合物の關係次の如し。

$>C=CH-CH_3$ が酸化に際し $>CO+CH_3COOH$ となりて生じたるものなるべく、また $C_{28}H_{38}O_5$ の Chromophor は 2 個の $>CO$ に基因すべし。以上の酸化結果より $C_{30}H_{44}O_3$ の構造は次の如く歸納さる。

この酸化にて得たる前述の白色、粉末狀の酸は元素分析及び銀鹽の銀含量測定の結果、分子式 $C_{20}H_{32}O_3$ を有し Liebermann 氏反應陽性なり、據て本酸はヒドロ芳香核を含むべし。本品はメトキシル測定の結果 $CH_3O\%$ 2.91 ($C_{20}H_{32}O_3$ 内に CH_3O 1 個存在すれば理論上の $CH_3O\%$ 9.42) を現はすもこれは本來の CH_3O によるにあらずして沃度水素酸が他の原子團に作用したる結果なるべし、而してこの酸は上述の黄色、結晶體 $C_{28}H_{38}O_5$ が尙一層深く酸化され上記 [II] に於ける $C_{24}H_{35}$ の部分より分離せしものと思惟す。

従て $C_{28}H_{38}O_5$ は次の構造を有すべし。

上述 [I], [II], [III] 及び [IV] の結果を總括すれば結晶體 $C_{30}H_{44}O_3$ の構造は次の如し。

また若し上記の含窒素化合物 $C_{30}H_{49}N_3O_4$ は前述の如く酸性物質 ($C_{30}H_{46}O_4 = C_{28}H_{45}O \left\{ \begin{array}{l} >CO \\ -COOH \end{array} \right.$) に於ける $>CO$ 及び $-COOH$ に對し α, β の位置に存在する二重結合にそれぞれ Hydroxylamin が附加し且つ $>CO$ の個所に於てオキシムを形成する結果生ずること真ならば

$C_{30}H_{44}O_3$ は $\begin{array}{c} -C=C< \\ >C-C-O-CO-C=C< \end{array}$ なる原子團を含有すべく、從て $C_{30}H_{44}O_3$ は次の如く表はさるべし。

次に $C_{30}H_{44}O_3$ (Fp. 255°) を Acetonlösung に於て 3 Mol の酸素に相當する $KMnO_4$ を以て溫時 (ca. 30°) に酸化を行ふ。酸化終了後褐石を濾別し稀硫酸を注加したる後 Perhydrol を加へて褐石を分解する場合、白色結晶性の中性物質を沈澱せり。これは Aceton に溶け易く Fp. 90-95° (發泡を伴ふ) を示しその分子式は $C_{28}H_{42}O_4$ にしてメトキシル 1 個を含む。本品は Phenolphthalein を指示薬として N/10 Alkoh. KOH にて滴定すれば 1 個のラクトン環を開くに必要なるアルカリを消費し Hydroxylamin と作用なし。本物質を除きたる硫酸々性の水溶液をエーテルにて抽出し少量の醋酸及び蓚酸を得たり。この酸化の場合、褐石を除きたる Aceton に溶解して存在する物質は少量にして前述の $C_{28}H_{42}O_4$ と同一物なり。以上の實驗結果 $C_{28}H_{42}O_4$ は次の如く書き表はし得べし。

$C_{28}H_{42}O_4$ を Eisessiglösung に於て 1.5 Mol の酸素に相當するクロム酸を用ひ冷時に酸化すれば白色、結晶性の酸 $C_{20}H_{30}(H_{32})O_5$ (Fp. 135-140°, 發泡す) を生成す。本品は明に Liebermann 氏の呈色反應を現はす、據てその分子内にはヒドロ芳香核を含むべし。

最後に $C_{30}H_{44}O_3$ (Fp. 255°) を Eisessig に溶解し 5.8 Mol の酸素に相當する $KMnO_4$ を以て溫時 (ca. 70°) に酸化して無色、稜柱晶の酸 $C_{28}H_{42}O_5$ (Fp. 215°) を得たり。これにはラクトン環なく CH_3O 1 個存在す。これを Essigsäureanhydrid と共に煮沸すれば $C_{28}H_{41}O_5 \cdot COCH_3$ (?) (Fp. 242-243°) に一致する無色、稜柱晶のアセチル誘導體に變化す、即ちこの酸は水酸基 1 個を含有すべし。

終りに本研究に對し懇篤なる御指示を賜はりし近藤平三郎先生及び原料に供せし植物の學名鑑定を御依頼致したる東京帝大理學部助教授本田正次氏に謹謝し 尙研究費を補助されし日本學術振興會竝に研究上多大の便宜を與へられし米澤高等工業學校當局に深謝す。

實 驗 の 部

1. 結晶體 $C_{30}H_{44}O_3$

乾燥せる樹皮及び葉を醋酸エチルにて溫浸して得たる粗製の結晶體を同溶劑より數回再結晶せしめて精製を行ふ。本品は $Fp. 255^\circ$ を有する無色の稜柱晶にして溫時に醋酸エチル、エーテル、酒精、ベンツォール及びアセトンに溶解し冷時にこれ等の溶劑に溶解し難し、然し Chloroform には冷時に於ても易溶性なり。但し本品は中性物質に屬す。

分 析

Sbst. g	CO ₂ g	H ₂ O g	C%	H%
0.0801	0.2348	0.0701	79.95	9.79
0.1018	0.2968	0.0923	79.51	10.14
			平均 79.73	9.97
$C_{30}H_{44}O_3$ としての理論數			79.58	9.80

分子量測定 (Ebullioskopie)

Sbst. g	Erhöhung (Sdp.) t°	CHCl ₃ g	K.	M. G.
0.4477	0.14	25.69	35.9	446.9
$C_{30}H_{44}O_3$ としての理論數				452.4

即ち本結晶體の分子式は $C_{30}H_{44}O_3$ なるべし。

メトキシル測定

Sbst. g	0.0850	AgJ g	0.0390	CH ₃ O%	6.06
$C_{29}H_{41}O_2OCH_3$ としての理論數				„	6.86

從て $C_{30}H_{44}O_3$ 分子内にはメトキシル 1 個存在すべし。

旋光度測定

物質 1.1220 g を Chloroform 100 cc に溶解し 1.894 dm の管にて測定し $\alpha_D^{12} = -2.07^\circ$ を得たり。

$$\therefore [\alpha]_D^{12} = \frac{-2.07^\circ \times 100}{1.894 \times 1.122} = -96.93^\circ$$

2. 臭素附加體

物質 0.3 g を Chloroform 20 cc に溶解しこれに臭素を添加して約 12 時間冷暗所に放置せり。然る後眞空に於て溫時に Chloroform 及び過剰の臭素を除去し、殘渣を少量の氷醋に溶解しこれに水を注加して臭素附加體を析出せしむ。これは淡黃色、無晶形物質にして $Fp. ca. 130^\circ$ (發泡を伴ふ) を示す。

臭素含量

Sbst. g	0.0909	AgBr g	0.0900	Br%	42.13
$C_{30}H_{44}O_3Br_4$ としての理論數				„	41.41

據て $C_{30}H_{44}O_3$ は臭素を附加する二重結合 2 個を含むべし。

3. 接觸還元

a. 醋酸エチル溶液に於ける還元

物質 0.5 g を醋酸エチル 200 cc に溶解しこれに白金黒 ca. 0.3 g を添加して 10 時間水素と共に振盪を行ふ。還元終了後溶劑を溜去し殘留物を Methanol より再結晶して稜柱晶 ($Fp. 225^\circ$) を得たり。

分 析

Sbst. g	CO ₂ g	H ₂ O g	C%	H%
0.1067	0.3080	0.0974	78.73	10.21
$C_{30}H_{46}O_3$ としての理論數			79.23	10.21

即ちこの還元成績體はデヒドロ誘導體なるべし。

b. エーテル溶液に於ける還元

物質 0.2 g をエーテル 200 cc に溶解し白金黒 ca. 0.4 g を加へ 10 時間水素と共に振盪したる後エーテルを蒸溜し去り、この場合残留せる結晶塊を溫醋酸エチルにて處理しこれに溶解せる部分を同溶劑より再結晶せしむれば Fp. 191-193° を示す稜狀晶を生成す。

分 析

Sbst. g	CO ₂ g	H ₂ O g	C%	H%
0.0490	0.1415	0.0513	78.76	11.71
C ₃₀ H ₅₂ O ₃ としての理論數			78.19	11.39

溫醋酸エチルに溶解せざる部分を Methanol より再結晶して稜柱晶 (Fp. 206-207°) を得たり。

分 析

Sbst. g	CO ₂ g	H ₂ O g	C%	H%
0.0867	0.2525	0.0823	79.43	10.62
C ₃₀ H ₄₈ O ₃ としての理論數			78.88	10.60

上記 Fp. 206-207° の物質はテトラヒドロ誘導體にして Fp. 191-193° の物質はオクタヒドロ誘導體なるかまたはテトラヒドロ誘導體がラク톤の個所に於て還元的分解を受けたる結果生成せるものなるべし。

4. Hydroxylamin 及び Essigsäureanhydrid に對する作用

酒精溶液に於て本結晶 C₃₀H₄₄O₃ に Hydroxylaminhydrochlorid 及び後者に對する計算量の苛性カリを加へて 1 日間冷時に放置する場合、または本結晶を酒精に溶解しこれに Hydroxylaminhydrochlorid 及び炭酸バリウムを添加して煮沸反應せしむる際本結晶は何等の變化なし。尙本結晶は Essigsäureanhydrid と共に數時間煮沸するも元のままにて反應なし。因て C₃₀H₄₄O₃ は >CO 及び -OH を含まざるべし。

5. N/2 Alkoh. KOH による分解

C₃₀H₄₄O₃ 1 g を N/2 Alkoh KOH 100 cc と共に約 2 時間水浴上に煮沸したる後酒精を蒸溜し去り、残留物に水を加ふれば白色、無晶形物質を沈澱す。これは一種のカリ鹽にして Fp. ca. 230° なり。

カリウム含量

Sbst. g	0.1757	K ₂ SO ₄	0.0261	K%	6.90
C ₃₀ H ₄₄ O ₃ ·KOH (C ₃₀ H ₄₄ O ₃ ·KOH·H ₂ O) としての理論數			„	7.69	(7.43)

このカリ鹽を除去せるアルカリ性溶液を稀硫酸にて酸性にすれば白濁を生ず。これをエーテルと共に振盪し燒芒硝にて脱水後エーテルを蒸溜し去り少量の淡黃色、舍利別狀物質を得たり。これは大部分、醋酸臭を有する酸性物質より成りその中に錐晶 (Fp. 122-123°, エーテルに難溶) 及び稜柱晶 (エーテルに易溶) を含む。而してこの兩結晶は共に中性物質にしてその量僅微なり。この粗製の酸性物質を稀薄炭酸ソーダ溶液にて處理し不溶分を濾別し濾液に稀硫酸を注加すれば淡黃色の無晶形酸を析出す。

而してこれは Fp. ca. 120° (發泡を伴ふ) を有し無晶形の銀鹽を生ず。

銀含量

Sbst. g	0.0507	AgCl	0.0173	Ag%	25.68
---------	--------	------	--------	-----	-------

即ち一鹽基性酸としての遊離酸の分子量は 313.2 となる。この無晶形酸は生成量少く且つ精製困難なるため元素分析を行はずして止む。上記のカリ鹽に稀鹽酸又は稀硫酸を加ふれば Fp. 85-90° (發泡す) を有する白色粉末狀の酸性物質に變化す。

分 析

Sbst. g	CO ₂ g	H ₂ O g	C%	H%
0.1041	0.2786	0.0885	72.99	9.51
C ₃₀ H ₄₄ O ₃ ·2H ₂ O としての理論數			73.71	9.90

メトキシル測定

Sbst. g	0.1673	AgJ g	0.0712	CH ₃ O%	5.62
C ₂₉ H ₄₁ O ₂ ·OCH ₃ ·2H ₂ O としての理論數				„	6.35

以上の結果この酸性物質は分子式 C₃₀H₄₄O₃·2H₂O を有すべし。

次に本物質に就き次の試験を施行せり。

a. 臭素附加體

酸性物質 0.3 g を氷醋 15 cc に溶解し臭素を加へ約 12 時間冷暗所に放置後水を加へて臭素附加體を析出せしむ。これは淡黄色、無晶形物質にして Fp. ca. 125° (發泡す) なり。

臭素含量

Sbst. g	0.1087	AgBr g	0.1033	Br%	40.44
„	0.1062	„	0.1018	„	40.79
				平均	40.62
C ₃₀ H ₄₄ O ₃ ·H ₂ O·Br ₄ としての理論數				„	40.47

b. Essigsäureanhydrid に對する作用

酸性物質 0.5 g を Essigsäureanhydrid 10 cc と共に 2.5 時間煮沸して冷却後析出せる結晶を分離し、これをエーテルより再結晶せしめて Fp. 255° を有する稜柱晶を得たり。これと元の結晶體 C₃₀H₄₄O₃ (Fp. 255°) との混融を試みしに Depression なし。因て C₃₀H₄₄O₃·2H₂O は Essigsäureanhydrid により脱水して元の結晶に變化せしこと明瞭なり。

c. Hydroxylamin に對する作用

酸性物質 0.5 g を酒精 30 cc に溶解しこれに NH₂OH·HCl 1.16 g 及び KOH 0.93 g の稀薄酒精溶液を加へて 2 日間放置する場合無色微細結晶を析出す。これを酒精より再結晶して精製せる稜柱晶 (Fp. 186°, 發泡を伴ふ) を分析に附せり。

分析

i. Sbst. g	CO ₂ g	H ₂ O g	C%	H%
0.0832	0.2130	0.0696	69.82	9.36
C ₃₀ H ₄₉ N ₃ O ₄ としての理論數			69.84	9.08
ii. Sbst. g	N cc	氣壓 mm	溫度 t°	N%
0.1398	10	745.7	18	8.10
C ₃₀ H ₄₉ N ₃ O ₄ としての理論數				8.16

メトキシル測定

Sbst. g	0.1248	AgJ g	0.0530	CH ₃ O%	5.66
C ₂₉ H ₄₆ N ₃ O ₃ ·OCH ₃ としての理論數				„	6.02

6 Alkoh. 及び Methylalkoh. H₂SO₄ 並に Alkoh. HCl に對する作用a. N/10 Alkoh. H₂SO₄ の作用

C₃₀H₄₄O₃ (Fp. 255°) 0.6 g に N/10 Alkoh. H₂SO₄ 60 cc を加へて 2.5 時間水浴上に煮沸したる後酒精を眞空に於て溜去し、残渣を醋酸エーテルより再結晶して Fp. 224° を有する稜柱晶を得たり。これはオキシム及びアセチル誘導體を形成せざる物質なり。

分析

Sbst. g	CO ₂ g	H ₂ O g	C%	H%
0.1017	0.2956	0.0891	79.30	9.80
C ₃₀ H ₄₄ O ₃ としての理論數			79.58	9.80

分子量測定 (Ebullioskopie)

Sbst. g	Erhöhung (Sdp.) t°	CHCl ₃ g	K.	M. G.
0.3771	0.115	25.69	35.9	458.2
C ₃₀ H ₄₄ O ₃ としての理論數				452.4

メトキシル測定

Sbst. g	0.0825	AgJ g	0.0399	CH ₃ O%	6.38
C ₂₀ H ₄₁ O ₂ ·OCH ₃ としての理論數				„	6.86

以上の結果本物質は元の結晶體 C₃₀H₄₄O₃ (Fp. 255°) と異性體なるべし。尙本品に就き次の試験を施行せり。

臭素附加體

物質 0.15 g を Chloroform 15. cc に溶解しこれに臭素を加へて約 12 時間放置したる後 Chloroform を眞空に於て蒸溜し去り、その場合殘留せし物質を少量の醋酸に溶解しこれに水を注加して臭素附加體を析出せしむ。これは淡黄色の粉末にして Fp. ca. 130° (發泡す) なり。

臭素含量

Sbst. g	0.0774	AgBr g	0.0768	Br%	42.23
C ₃₀ H ₄₄ O ₃ Br ₄ としての理數				„	41.41

Alkoh. KOH による分解

物質 1.5 g を N/4 Alkoh. KOH 200 cc と共に 2 時間水浴上に煮沸を行ひたる後眞空に於て酒精を溜去し、殘留物に水を加ふれば白色膠狀のカリ鹽を析出す。

カリウム含量

Sbst. g	0.1202	K ₂ SO ₄ g	0.0197	K%	7.36
C ₃₀ H ₄₄ O ₃ ·KOH (C ₃₀ H ₄₄ O ₃ ·KOH·H ₂ O) としての理論數				„	7.69 (7.43)

このカリ鹽に稀硫酸を加ふれば白色、無晶形の酸性物質 (Fp. 135-140°, 發泡す) に變化す。而してその分析及びメトキシル測定結果次の如し。

分 折

Sbst. g	CO ₂ g	H ₂ O g	C%	H%	
0.1209	0.3320	0.1073	74.89	9.93	
0.1077	0.2973	0.0962	75.28	10.00	
			平均	75.09	9.97
C ₃₀ H ₄₄ O ₃ ·1½H ₂ O としての理論數				75.10	9.88

メトキシル測定

Sbst. g	0.1787	AgJ g	0.0934	CH ₃ O%	6.90
C ₃₀ H ₄₁ O ₂ ·OCH ₃ ·1½H ₂ O としての理論數				„	6.47

從てこの酸性物質 C₃₀H₄₆O₄ は ½ 分子の結晶水を含むべし。

尙本物質の Hydroxylamin と反應する狀態次の如し。

物質 0.5 g を酒精 50 cc に溶解しこれに NH₂OH·HCl 0.58 g 及び KOH 0.64 g の稀薄酒精溶液を加へ 1 日間放置したる後、析出せる結晶を濾別し酒精より再結晶して稜柱晶 (Fp. 186°, 發泡す) を得たり。

分 析

i. Sbst. g	CO ₂ g	H ₂ O g	C%	H%
0.1102	0.2835	0.0972	70.16	9.87
C ₃₀ H ₄₉ N ₃ O ₄ としての理論數			69.84	9.58

ii. Sbst. g	N cc	氣壓 mm	溫度 t°	N%
0.0945	7.10	746.2	19	8.47
$C_{30}H_{49}N_3O_4$ としての理論數				8.16

メトキシル測定

Sbst. g	0.1157	AgJ g	0.0516	$CH_3O\%$	5.89
$C_{29}H_{46}N_3O_3 \cdot OCH_3$ としての理論數				„	6.02

従てこの含窒素化合物は前述 5 の c に於けるものと同一物なるべし。

b. N/20 Methylalkoh. H_2SO_4 の作用

$C_{30}H_{44}O_3$ (Fp. 255°) 0.7 g を N/10 Methylalkoh. H_2SO_4 200 cc と共に 2 時間水浴上に煮沸したる後 Methylalkohol を溜去したる場合残留せる結晶塊を醋酸エチルより再結晶して次の 2 種の結晶體を得たり。その一は醋酸エチル溶液を濃縮する際最初に析出する稜柱晶にして Fp. 224° を示し得量 ca. 0.6 g なり。而してこれは前項の a の Fp. 224° の物質と混融の結果 Depression なく、従て同一物質なることを知る。試みにメトキシルを測定すれば次の如し。

メトキシル測定

Sbst. g	0.0934	AgJ g	0.0439	$CH_3O\%$	6.20
$C_{29}H_{41}O_2 \cdot OCH_3$ としての理論數				„	6.86

次に上記 Fp. 224° の結晶を除去せる母液より醋酸エチルを溜去し、残留物を數回 Methanol より再結晶すれば微細、稜柱晶 (Fp. 215°) に到達す。その分析、分子量測定、メトキシル測定及び臭素附加體の臭素含量次の如し。

分 析

Sbst. g	CO_2 g	H_2O g	C%	H%
0.0632	0.1839	0.0561	79.36	9.93
$C_{30}H_{44}O_3$ としての理論數			79.58	9.80

分子量測定 (Ebullioskopie)

Sbst. g	Erhöhung (Sdp.) t°	$CHCl_3$ g	K.	M. G.
0.3125	0.09	27.16	35.9	459.0
$C_{30}H_{44}O_3$ としての理論數				452.4

メトキシル測定

Sbst. g	0.0649	AgJ g	0.0341	$CH_3O\%$	6.94
$C_{29}H_{41}O_2 \cdot OCH_3$ としての理論數				„	6.84

臭素附加體

物質 0.15 g を Chloroform 10 cc に溶解しこれに臭素を加へて 1 日間放置後眞空に於て Chloroform を溜去し、残渣を少量の醋酸に溶解して過剰の水を加ふ。この場合沈澱せる臭素附加體は淡黄色の粉末にして Fp. ca. 130° (發泡す) なり。

臭素含量

Sbst. g	0.0561	AgBr g	0.0557	Br%	42.25
$C_{30}H_{44}O_3 \cdot Br_4$ としての理論數				„	41.41

以上の諸結果より判じ Fp. 215° の物質は Fp. 224° のものと同様元の結晶體 $C_{30}H_{44}O_3$ (Fp. 255°) と異性體なるべし。

c. Alkoh. HCl (2%) の作用

$C_{30}H_{44}O_3$ (Fp. 255°) 0.5 g を Alkoh. HCl (2%) 200 cc と共に 2 時間水浴上に煮沸を行ひたる後酒精

を蒸溜し去り、残留せる部分を酒精より再結晶せしむれば微細、稜柱晶（Fp. 215°）を生成す。本品は前項 b の Fp. 215° の物質と混融の際 Depression なし、因て兩物質は同一物なるべし。本品を N/2 Alkoh. KOH と共に煮沸すれば元の結晶體（Fp. 255°）及びその異性體（Fp. 224°, 前項 b に記述）と同様カリ鹽に加水分解さる。

カリウム含量

Sbst. g	0.1299	K ₂ SO ₄ g	0.0232	K%	8.01
C ₃₀ H ₄₄ O ₃ ・KOH とするの理論數				„	7.69

7. クロム酸による酸化

C₃₀H₄₄O₃ (Fp. 255°) 2 g を Eisessig 300 cc に溶解しこれに CrO₃ 2.2 g (3.8 Mol の酸素に相當す) を加へ温時 (55-60°) に於て酸化を行ふ。約 5 時間後氷醋酸溶液綠色を呈するに至り真空に於て Eisessig を蒸溜し去り、残渣に稀硫酸を注加してエーテルと共に振盪す。燒芒硝にて脱水後エーテルを溜去し残留物を Methanol より再結晶して精製すれば黃色、稜柱晶 (Fp. 218-221°) を生成す。

分 析

Sbst. g	CO ₂ g	H ₂ O g	C%	H%
0.0876	0.2376	0.0663	74.01	8.47
C ₂₈ H ₃₈ O ₅ とするの理論數			73.96	8.43

メトキシル測定

Sbst. g	0.0977	AgJ g	0.0455	CH ₃ O%	6.15
C ₂₇ H ₃₅ O ₄ ・OCH ₃ とするの理論數				„	6.83

即ち本品の分子式は C₂₈H₃₈O₅ なるべし。本物質は中性物質にしてこれに就ての諸試験次の如し。

a. 臭素附加體

C₂₈H₃₈O₅ 0.2 g を Chloroform 10 cc に溶解しこれに臭素を添加して約 12 時間放置したる後 Chloroform を蒸溜し去り、残留物を少量の酒精に溶解しこれに過剰の水を加ふれば臭素附加體の沈澱を生ず。これは淡黃色の粉末にして Fp. 145-150° (發泡す) なり。

臭素含量

Sbst. g	0.0931	AgBr g	0.0582	Br%	26.60
C ₂₈ H ₃₈ O ₅ Br ₂ とするの理論數				„	26.03

即ち C₂₈H₃₈O₅ は臭素を附加する二重結合 1 個を含有すべし。

b. オキシム

C₂₈H₃₈O₅ 0.3 g を酒精 100 cc に溶解しこれに NH₂OH・HCl 0.7 g の濃水溶液及び BaCO₃ 3 g を加へて 5 時間水浴上に煮沸を行ふ。冷却後過剰の BaCO₃ 及び BaCl₂ の沈澱を濾別し濾液より酒精を蒸溜し去り残留部分に水を注加して粗オキシムを析出せしむ。これを濾過乾燥後 Methanol にて處理すればその大部分は容易に溶解し不溶に残る少量の黃色結晶 (Fp. 218-220°) は未反應の C₂₈H₃₈O₅ なるべし、これを除去せる Methanollösung に水を加ふる場合麻色粉末狀物質 (Fp. ca. 150°, 發泡す) を沈澱せり。

分 析

Sbst. g	N cc	氣壓 mm	溫度 t°	N%
0.1050	7.60	743.4	23	7.93
C ₂₈ H ₃₈ O ₃ (NOH) ₂ ・NH ₂ OH とするの理論數				8.12

従て本品は Oxyaminodioxim なるべし。

c. Alkoh. KOH に對する作用

C₂₈H₃₈O₅ 0.0782 g を N/10 Alkoh. KOH (f=0.8622) 及び酒精 30 cc と共に加温して溶解したる後指示

分 析

Sbst. g	CO ₂ g	H ₂ O g	C%	H%
0.0880	0.2203	0.0665	68.28	8.46
C ₂₀ H ₃₀ (H ₃₂)O ₅ としての理論數			68.67 (68.13)	8.65 (9.16)

滴定 酒精溶液に於て指示薬として Phenolphthalein を用ふ.

Sbst. g	0.0598	N/10 KOH (f = 0.6879) cc	2.5
∴ 一鹽基性酸としての分子量			347.7
C ₁₉ H ₂₉ (H ₃₁)O ₃ COOH としての理論數分子量			350.2 (352.3)

b. Eisessiglösung に於ける場合

C₃₀H₄₄O₃ (Fp. 255°) 1 g を Eisessig 230 cc に加へこれを沸騰せる水浴上に加熱して物質の大部分を溶解せしむ. この溶液 (ca. 70°) に KMnO₄ 1.6 g (5.8 Mol の酸素に相當す) の濃水溶液を注加し自然に冷却して (約 10 時間放置) 酸化を完了せしめたり. 然る後眞空に於て Eisessig を蒸溜し去り残留物に稀硫酸を加へてエーテルを以て抽出を行ふ, 燒芒硝にて乾燥後エーテルを溜去し舍利別狀の残留物に少量の水を加へて數日間冷所に放置せり. この場合析出せる結晶を Methanol より再結晶して稜柱晶 (Fp. 215°) を得たり. これは一種の酸にしてそのアルカリ鹽及び銀鹽は水に溶け難し.

分析 (遊離酸)

Sbst. g	CO ₂ g	H ₂ O g	C%	H%
0.1067	0.2877	0.0910	73.54	9.54
C ₂₈ H ₄₂ O ₅ としての理論數			73.31	9.24

滴定 酒精溶液に於て指示薬として Phenolphthalein を用ふ.

Sbst. g	0.2281	N/10 KOH (f = 0.8361) cc	6.10
∴ 一鹽基性酸としての分子量			447.2
C ₂₇ H ₄₁ O ₃ COOH としての理論數分子量			458.3

銀含量

Sbst.	0.0487	AgCl g	0.0125	Ag%	19.32
C ₂₈ H ₄₁ O ₅ Ag としての理論數				„	19.09

メトキシル測定 (遊離酸)

Sbst. g	0.0870	AgJ g	0.0467	CH ₃ O%	7.09
C ₂₇ H ₃₉ O ₄ OCH ₃ としての理論數				„	6.82

以上の結果この酸の分子式は C₂₈H₄₂O₅ なるべく, 而してその内に CH₃O 1 個を含むべし. 尙本品は次に記述のアセチル誘導體を生成す.

アセチル誘導體

物質 0.2 g を Essigsäureanhydrid 3 cc と共に 2 時間煮沸して醋化を行ふ. 冷却後水を加へて醋化體を沈澱せしめこれを濾過, 乾燥したる後 Methanol より再結晶して精製せり. 本品は無色の稜柱晶にして Fp. 242-243° なり.

アセチル數測定 物質を N/10 Alkoh. KOH と共に 45 分間煮沸して鹼化したる後 Phenolphthalein を指示薬として N/10 HCl にて過剰のアルカリを逆測せり.

Sbst. g	0.0412	N/10 KOH (f = 0.6879) cc	15, N/10 HCl (f = 0.8289) cc	10.40
∴ 物質のため消費されたる			N/10 KOH cc = 15 × f - 10.4 × f = 1.70	
C ₂₇ H ₄₀ O ₂ { -OCOCH ₃ -COOH	0.0412 g	により消費さるべき理論數	„	1.61

據て本品はモノアセチル誘導體 (?) にして従て C₂₈H₄₂O₅ は水酸基 1 個を有すべし.

(於米澤高等工業學校)