白芷の成分研究 (其一) 繖形科植物の有効成分に関する研究 (第五報)

野 口 敬 身
河 南 實

富山藥學專門學校
(昭和 13 年 4 月 9 日受理)

Takami Noguchi und Minoru Kawanami: Über die Bestandteile der Wurzel
von *Angelica glabra* Makino (1). V. Mitteil. Zur Kenntniss der
Chemischen Bestandteile der Umbelliferen.

白芷は繖形科植物 (Umbelliferae) に屬するヨロヒグサ *Angelica glabra* Makino の根にして特異芳香性の氣味を有し舌上微に麻醉性を有す。古來感冒及び齒痛に效ありとして藥用に供せらる。

本生藥の成分に關しては古くは村山長之助氏¹⁾ アンゲリカ酸類似の酸の存在を報告せる他酒井和太郎氏²⁾ は本生藥のエーテルエキスを石油エーテルを加へ生ずる無晶形の物質に就て生理試験を施行せるに痙攣毒の作用を有するにより Angelicotoxin と命名せるも其の本態に就て何等化學的檢索を報告せざりき。

余等は市販大和産白芷のエーテル抽出液より實驗の部に記載の如き方法により 2 種の新物質を分離し夫々 Byak-Angelicol 及び Byak-Angelicin と命名せり。其中 Byak-Angelicin に就て化學的檢索を行ひたる結果其の構造を詳にし得たるを以て茲に報告せんとす。

Byak-Angelicin は Fp. 117-8° の微黃色針狀晶にして $[\alpha]_D^{20} = +24.62^\circ$ (ピリジン溶液), 元素分析竝に滴定法による分子量測定の結果分子式は $C_{17}H_{18}O_7 + H_2O$ に該當し無水物の融點 125-6° なり。

Byak-Angelicin は 1 個のメトキシル基竝に 2 個の水酸基を有す。常法によりアセチル化せば Fp. 118-9° 微黃色針狀晶なる Diacetat $C_{17}H_{16}O_7 (OC \cdot CH_3)_2$ を生ず。Byak-Angelicin はアルカリに冷時不溶。鹽化第二鐵反應陰性。ジアツォメタンを作用せしむるも原物質を回收するのみ依て 2 個の水酸基はアルコール性水酸基なることを確定し得たり。又 Fehling 溶液を還元せざるのみならず Oxim 又は Semicarbazon を生成せざるによりアルデヒド基又はカルボニール基を有せず。

Byak-Angelicin は炭酸ソーダ液竝に苛性アルカリ液には冷時不溶なるもアルコール性カリ

液に熱時可溶にして酸性にすれば再び原物質に復歸するを以てラクトン環を有す。

滴定により 1 個を證明せり。以上の事實により Byak-Angelicin の有する 7 個の酸素中 5 個の性狀を決定し得たり。殘餘の 2 個の酸素の性狀は恐らく橋狀酸素を形成すべきものと思ひし得らるが次の如き酸化竝に分解反應生成物より之を確定し得たり。

嘗て F. Wessely u. E. Nadler³⁾ は Bergapten, Xanthotoxin, Iso-pimpinellin 及び Iso-bergapten の如き天然 Cumarin を過酸化水素にて酸化し Furan-dicarbonsäure-(2,3) を捕捉し Furan 核を有することを確證せり。余等之の方法に倣ひ Byak-Angelicin をアルカリ性溶液にて 3% 過酸化水素水にて酸化せるに Fp. 221° の Furan-dicarbonsäure-(2,3) を得たり。該物質は朝比奈先生及び刈米博士⁴⁾ によりて既に合成せられた夫に一致し混融するも融點降下せざるを以て同一物なることを確定し得たり。其の Dimethylester は Fp. 36° にして文獻(前出)の記載に一致す。従て 1 個の酸素は Furan 核を構成し且つ 其の 2,3 の位置に於て他の炭素環と縮合せることを確定し得たり。

次に Wijs 法による測定の結果 Byak-Angelicin は reactiv な二重結合 1 個を有しアルカリ性溶液にナトリウムアマルガムを以て還元すれば Fp. 141°, $C_{17}H_{22}O_8$ なる白色針狀晶を生成す。本品は炭酸ソーダ液に冷時可溶にしてアルコール溶液は過クロール鐵により淡綠青色を呈す。本酸は Byak-Angelicin に 1 Mol の水素及び 1 Mol の水が附加しラクトン環開裂により生成せる Dihydro-oxysäure にして恰も Cumarin の還元により Melilotsäure を生成する機構に一致せり。然れども未だ Dihydro-oxysäure のメチル化により Methyläther-methylester を結晶性物質として捕捉し得ざるも該 Oxysäure を高度眞空にて蒸溜し Fp. 120-2° 白色針狀晶なる對應ラクトン Dihydro-Byak-Angelicin $C_{17}H_{20}O_7$ を得たり。

Späth 及び協力者⁵⁾ が他の天然 Cumarin の構造研究に於て Cumarin 核決定に屢用ひたる方法と同様にして上記 Dihydrooxysäure を濃硝酸によりて酸化せるに生成物として Bernstein-säure を確認せり。Byak-Angelicin 其者を同様にして酸化するも Bernsteinsäure を捕捉し得ざるを以て Byak-Angelicin は Cumarin 核を有することを確定せり。

以上の事實により Byak-Angelicin は Furo-cumarin 核を有する一新天然 Cumarin なること明となれり。茲に於て殘るエーテル型と思考さる 1 個の酸素の性狀を決定せば同時に母核の構造も決定し得ると信ずる故 Späth 及び協力者⁶⁾ の方法に準じ Byak-Angelicin に少量の濃硫酸を添加せる氷醋酸を作用せしめたるに Fp. 212°, 綠黃色針狀晶を得たり。該物質は分析の結果 $C_{11}H_5O_4 (OCH_3)$ にして所期の如くエーテル型に結合せる側鎖の開裂により生成せるものにして 1 個のメトキシル基及び 1 個のフノール性水酸基を有し Monoacetat $C_{12}H_7O_5 (OC \cdot CH_3)$ は Fp. 180° の白色針狀晶なり。又デアツメタンにてメチル化せば Fp. 150° の微黃色針狀晶を生成す。該物質は分析竝に混融により Isopimpinellin $C_{11}H_4O_3 (OCH_3)_2$ なることを確定し得たり。

Isopimpinellin は Pimpinella Saxifraga の根に存在し Wessely 及び Kallal⁷⁾ の研究により其の構造を (I) と決定せられたり。

従つて上記 Fp. 212° の Phenol の構造は 5-Methoxy-8-oxy-2',3':7,6-furo-Cumarin (II) 又は 5-Oxy-8-Methoxy-2',3':7,6-furo-Cumarin (III) の何れにか他ならざるも未だ最後の決定の域に達せず。

Byak-Angelicin の基本骨格が (II) 又は (III) の何れにか該當するものなることを決定し得たるを以て残るはフェノール性水酸基とエーテル型に結合せる残基 $C_5H_{11}O_2$ の構造の闡明にあり。

嘗て Späth u. Klager⁸⁾ は繖形科に屬する Peucedanum officinale L. の根の成分として知られたる Oxypeucedanin 及び Oxypeucedanin-hydrat の構造を研究し前者の構造式を IV, 後者の夫を V と決定せり。

Byak-Angelicin の残基は Oxypeucedanin-hydrat の夫と組成を等しふするを以て其の配置も同一なりや否やを決定する爲に Späth u. Klager (前出)の方法に倣ひ無水クロム酸及び過マンガン酸カリ⁹⁾の酸化生成物を比較せり。前者の場合は生成物として Bergapten-chinon (Xanthotoxin-chinon) (VI)¹⁰⁾ Aceton 及び Byak-Angelicinsäure (VII a 又は VII b) と命名せる Byak-Angelicin より炭素 3 個減少せる酸を捕捉せり。又後者の場合は α -Oxy-i-buttersäure を得。更に Toluol 溶液中にて無水磷酸を作用せしめたるに水 1 分子消失せる Anhydro Byak-Angelicin, $C_{17}H_{16}O_6$ (VIII a 又は VIII b) を捕捉せり。該物質を過酸化水素水で酸化せば i-Buttersäure を生成す。上記の事實により Byak-Angelicin の残基の構造は Oxypeucedanin-hydrat の夫と全く同一の配置を有することを確定せり。従て Byak-Angelicin の構造は次の IX 又は X の何れにか該當す。之が最後の決定は今後の研究に俟つ。

余等の白芷のエーテル抽出物より分離せる Byak-Angelicol と命名せる物質の構造は Byak-

Angelicin と近似の関係にあることは推定するに難からず、本研究は目下進行中にして近く報告する機会あらん。

VI

IX

X

本研究に際し高教を賜り且つ混融の勞をとられたる 恩師朝比奈先生竝に貴重なる Präparat を分與されたる F. Wessely 氏及び研究上便宜を與へられたる校長高橋博士に深甚なる謝意を表す。本研究費の一部は日本學術振興會援助金に仰げり、茲に謹んで謝意を表す。微量分析の一部を施行せる吉倉正之輔君に謝意を表す。

實 験 の 部

Byak-Angelicin 竝に Byak-Angelicol の抽出及性状

市販大和産白芷を細末となし 3 倍量のエーテルを加へ 5 日間冷浸後更に 2 日間温浸し前後に得たる抽出液を合併しエーテルを溜去すれば暗褐色特異の臭氣を有する粘稠性油狀物質を残留す。該物質に略同量のエーテルを加へ氷室中に放置すれば結晶性物質を析出す。之を吸濾し最初エーテル次に醋酸エステルにて洗滌し樹脂狀物質を除去したる後不溶性物をアルコールより再三再結晶すれば淡黄色鱗片狀結晶又は板狀結晶の Byak-Angelicol が得らる。收得量は原料生藥の約 0.2% に相當す。

Byak-Angelicol は Fp. 106° にしてエーテル、石油エーテルに不溶、ベンツオール、醋酸エステル及熱湯に難溶、氷醋、アセトン及熱アルコールに比較的易溶、クロロフォルム及ピリジンに冷時可溶なり。本品のアルコール溶液は鹽化第二鐵溶液により呈色せず、比旋光度は次の如し。本品 0.0978 g をピリジンに溶解して 5 cc となし 1/2 dm の管にて測定するに $\alpha = +0.34^\circ$, $[\alpha]_D^{25} = +34.77^\circ$ 。

Byak-Angelicol を吸濾せる最初のエーテル母液よりエーテルを溜去すれば暗褐色特異の臭氣を有する粘

稠性油を残留す。該物質を 2 日間水蒸氣蒸溜に附し揮發性物質を溜去したる後残留物を數回熱湯にて抽出し抽出液を合併し放置すれば淡黃色針狀結晶を析出す。該物質を最初エーテル、次に醋酸エステルにて冷時處理し樹脂狀物質を除去したる後不溶性物質を熱湯又は稀薄アルコールより數回再結晶を行へば微黃色針狀晶を得。得量は原料生薬に對し 0.2% なり。本品を Byak-Angelicin と命名す。

Byak-Angelicin は Fp. 117-118° にして水、エーテル、石油エーテルに不溶、醋酸エステル、ベンツオールに難溶、多量の熱湯並に熱アルコールに熱時易溶、氷醋、アセトン、クロロフォルム及ピリジンに冷時可溶なり。本品のアルコール溶液は鹽化第二鐵溶液により呈色せず。炭酸ソーダ並に苛性アルカリ溶液に冷時不溶。苛性アルカリ又はアルコール性カリ液と加熱せば溶解し之を酸性にすれば原物質に復歸す。Byak-Angelicol と混融するに Fp. 92° に降下す。Byak-Angelicin は 1 Mol. の結晶水を含有し 110° にて 7 時間減壓乾燥に附すれば結晶水を失ひ Fp. 125-6° となる。

結晶水の定量. 0.0932 g, 0.1077 g Subst.: 減量 0.0044 g, 0.0057 g. $C_{17}H_{18}O_7 \cdot H_2O$ Ber. H_2O . 5.11. Gef. H_2O . 4.72, 5.29.

5.567 mg Subst.: 11.780 mg CO_2 , 2.93 mg H_2O .—1.823 mg Subst.: 1.309 mg AgJ.—0.0858 g Subst.: N_{10} KOH. 2.47 cc. $C_{17}H_{18}O_7 + H_2O$. Ber. C 57.93, H 5.72, CH_3O 8.81, Mol-Gew. 352.2. Gef. C 57.71, H 5.89, CH_3O 9.49, Mol-Gew. 347.3. 3.203 mg Subst. (bei 110° i. Vak. Getr.): 7.152 mg CO_2 1.635 mg H_2O .—2.135 mg Subst. (bei 110° i. Vak. Getr.): 1.473 mg AgJ. $C_{17}H_{18}O_7$. Ber. C 61.06, H 5.43, CH_3O 9.26. Gef. C 60.90, H 5.86, CH_3O 9.12.

旋光度測定. 0.1624 g Subst.: 5 cc Pyridin, $l = \frac{1}{2}$ dm. $\alpha_D = +0.40^\circ$: $[\alpha]_D^{25} = +24.62^\circ$

二重結合測定 (Wijs 法) 0.0907 g, 0.1090 g Subst. (bei 110° i. Vak. getr.): N_{10} $Na_2S_2O_3$, 5.10 cc, 7.23 cc. J. Z. 71.28, 84.25. $F = 0.99$, $F = 1.11$

Byak-Angelicindiacetat.

Byak-Angelicin を無水醋酸及無水醋酸ソーダと共にアスベスト銅網上に 1 時間加熱したる後常法により處理しアルコールより再結晶するに淡黃色四角板狀晶を得。Fp. 118-9° Byak-Angelicin と混融するに Fp. 95° に降下す。本品は Byak-Angelicin を無水醋酸のみと 1 時間加熱しても得らる。

3.587 mg Subst.: 7.896 mg CO_2 , 1.763 mg H_2O .—0.0700 g Subst.: N_{10} KOH. 5.12 cc. $C_{21}H_{22}O_9$. Ber. C 60.26, H 5.30, Mol-Gew. 418.2. Gef. C 60.05, H 5.49, Mol-Gew. 409.6.

アセチル基測定 (プレーグル法) 3.787 mg Subst.: N_{100} KOH. 1.83 cc. $C_{17}H_{16}O_7 (OC.CH_3)_2$. Ber. CH_3CO . 20.57. Gef. CH_3CO . 20.79.

本品を 10 % アルコール性カリ液と加熱したる後鹽酸にて酸性となし析出する結晶を熱湯より再結晶するに Fp. 117° の微黃色針狀晶を得。Byak-Angelicin と混融するに融點降下せず。

Byak-Angelicin のナトリウムアマルガムによる還元

2 g の Byak-Angelicin を 5% 苛性ソーダ溶液に加温溶解し次に稀鹽酸を加へ弱アルカリ性となしたる後 3% のナトリウムアマルガム 150 g 加へ時々攪拌しつつ 3 日間室温に放置し最後に 1 時間水浴上に加熱す。然る後淡紫色を呈する反應液より水銀を分離し濾液を酸性となし醋酸エステルにて振盪し水洗、脱水後溶媒を溜去するに油狀物質を残留し冷却すれば固化す。該物質を醋酸エステル-石油エーテル混液より再結晶するに無色針狀晶を得。Fp. 141° 本品は炭酸ソーダ溶液に可溶、アルコール溶液は鹽化第二鐵溶液により淡緑青色を呈す。

3.078 mg Subst.: 6.525 mg CO_2 , 1.865 mg H_2O . $C_{17}H_{22}O_8$. Ber. C 57.59, H 6.26. Gef. C 57.82, H 6.78.

Byak-Angelicin の接觸還元

2 g の Byak-Angelicin を 30 cc の精製氷醋に溶解し 0.5 g の白金黒を加へ水素添加するに約 5 時間にして 1 Mol. の水素を吸収す。白金黒を濾別し氷醋を減壓にて溜去後残渣を醋酸エステルに溶解し 5% 炭酸ソーダ溶液にて振盪し之に可溶性の酸性部を鹽酸にて酸性となし再び醋酸エステルにて振盪後水洗、脱水し溶媒を溜去すれば樹脂狀物質を残留す。該物質を醋酸エステル-石油エーテルの混液より再結晶するに Fp. 141° の無色針狀晶を得。該 Dihydro-oxysäure を上記 Oxysäure と混融するも融點降下せず。

Dihydro-Byak-Angelicin. 上記 Dihydro-oxysäure を 1 mm の減壓下に蒸溜に附せば粘稠性の溜分を得。之をエーテル-石油エーテル混液より再結晶するに Fp. 120-2° の白色針狀晶を得。本品は苛性カリ液に冷時不溶、熱時可溶にしてアルコール溶液は鹽化第二鐵溶液により呈色せず。

4.146 mg Subst.: 9.196 mg CO₂, 2.173 mg H₂O. C₁₇H₂₀O₇. Ber. C 60.68, H 6.03. Gef. C 60.49, H 5.86.

Dihydro-oxysäure の硝酸による酸化

0.1 g の Dihydro-oxysäure に 4 cc の濃硝酸 (D=1.4) を加へ 1 日間室温に放置後蒸發乾涸し残渣を少量の水に溶解し之にアムモニア水を加へて弱アルカリ性となし次に鹽化カルチウム溶液を加へ析出する蓆酸カルチウムの沈澱を濾過し濾液を鹽酸にてコンゴー酸性となしエーテルにて抽出し溶媒を溜去するに残渣は結晶を混在する油狀物質なるを以て素焼板上にて乾燥後無水エーテルにて處理し不溶物を水より骨炭を加へて再結晶するに Fp. 184-5° の無色鱗片狀晶を得。Fp. 184-5° の Bernsteinsäure と混融するも融點降下せず。同様にして Byak-Angelicin を硝酸にて酸化するも Bernsteinsäure は得られず。

Byak-Angelicin の過酸化水素による酸化

3 g の Byak-Angelicin を 100 cc の 3% 苛性カリ液に加熱溶解し冷後 50 cc の 3% 過酸化水素水を滴加するに稍暗褐色の溶液となる。暫時放置後水浴上にて加温し時々同濃度の過酸化水素水を補足し(全量 30 cc) 4-5 時間經過すれば溶液は淡黄色を呈す。該反應液を冷却し酸性となし常法により蓆酸を除去し飽和食鹽水を加へたる後數回醋酸エステルにて振盪し脱水後溶媒を溜去するに暗褐色を呈する結晶塊を残留す。該物質を氷醋より再結晶するに Fp. 221° の無色鱗片狀晶を得。Furan-dicarbonssäure-(2.3) の夫に一致す。念の爲に朝比奈先生並に刈米博士の合成されたる Fp. 220° の Furan-dicarbonssäure-(2.3) と混融するも融點降下せず。兩者全く同一物質なり。

5.663 mg Subst.: 9.662 mg CO₂, 1.306 mg H₂O. C₈H₄O₅. Ber. C 46.15, H 2.60. Gef. C 46.53, H 2.58,

Dimethylester. 上記酸のエーテル溶液にエーテル製デアツオメタン溶液を作用せしめて製す。Fp. 36. 文獻記載に一致す。

Byak-Angelicin の氷醋及硫酸による分解: 5-Oxy-8-methoxy-2',3':7,6-furo-cumarin

又は 5-Methoxy-8-oxy-2',3':7,6-furo-cumarin の生成

2 g の Byak-Angelicin を 40 cc の氷醋に溶解し 40 滴の濃硫酸を加へ 40 分間加熱し微に沸騰せしめたる後反應物質を多量の水中に注加し醋酸エステルにて振盪し水洗、脱水後溶媒を溜去すれば粉末性物質 (1.5g) を残留す。該物質を稀薄アルコールより再結晶するに Fp. 212° の淡黄綠色針狀晶を得。本品はアルコールに可溶にしてアルコール溶液は鹽化第二鐵溶液により呈色せず。

4.013 mg Subst.: 9.088 mg CO₂, 1.143 mg H₂O.—2.638 mg Subst.: 2.364 mg AgJ. C₁₁H₈O₄(OCH₃) Ber. C 62.07, H 3.47, CH₃O 13.37. Gef. C 61.76, H 3.19. CH₃O 13.19.

Monoacetat. 0.2 g の上記 Phenol を 10 cc の無水醋酸に溶解し 1 滴の濃硫酸を加へ暫時放置後水中

へ注加し析出する結晶を吸濾後アルコールより再結晶するに Fp. 180° の白色針狀晶を得. 分析の結果 Monoacetat に一致す。

2.455 mg Subst.: 5.471 mg CO₂, 0.811 mg H₂O. C₁₄H₁₀O₆. Ber. C 61.29, H 3.68 Gef. C 60.78, H 3.79. アセチル基測定. 4.576 mg Subst.: N/100 KOH. 1.61 cc. C₁₂H₇O₅ (OC·CH₃) Ber. CH₃CO 15.69. Gef. CH₃CO 15.14

Isopimpinellin.

0.6 g の上記 Phenol を 5 cc のメタノールに懸垂せしめジアツオメタンのエーテル溶液を加へ全く溶解せしめたる後 30 分間放置し溶媒を溜去し残渣をアルコールより再結晶するに Fp. 147° の淡黄色針狀晶を得. 本品を更に Hochvakuum にて蒸溜するに Fp. 150° となる. Fritz Wessely 氏より送附されたる Isopimpinellin の Präparat と混融するに融點の降下なく兩者全く同一物質なり.

2.220 mg Subst.: 5.185 mg CO₂, 0.822 mg H₂O—2.192 mg Subst.: 4.124 mg AgJ. C₁₁H₄O₃ (OCH₃)₂. Ber. C 63.39, H 4.10, CH₃O 25.21. Gef. C 63.70, H 4.14, CH₃O 24.86.

本品はアルカリに冷時不溶, 熱時可溶にして之を酸性にすれば原物質に復歸す.

Anhydro-Byak-Angelicin.

1 g の Byak-Angelicin を 50 cc の無水トルオールに加熱溶解し沸騰下に 4 g の無水燐酸を少量づつ加へ, 尚約 10 分間煮沸を繼續し冷後多量のエーテルを注加し次に水を加へて無水燐酸を分解しエーテル, トルオール混液は 1% 苛性カリ液にて振盪後水洗. 脱水しエーテルを溜去したる後トルオールを減壓にて溜去するに橙黄色樹脂狀残渣 (0.3 g) を得. 本品を稀薄アルコールより再結晶するに Fp. 107° の淡黄色針狀晶を得.

2.365 mg Subst.: 5.572 mg CO₂, 1.003 mg H₂O. C₁₇H₁₆O₆. Ber. C 64.53, H 5.10 Gef. C 64.26, H 4.75.

Oxim. 0.2 g の Hydroxylaminhydrochlorid と同量の無水醋酸ソーダとの混和物に 20 cc の無水アルコールを加へ暫時煮沸し生成する食鹽の沈澱を濾過し濾液に 0.2 g の Anhydro-Byak-Angelicin を加へ 2 時間煮沸したる後濃縮し水を加へ析出する結晶を 3 回稀薄アルコールより再結晶するに Fp. 183-6° の淡黄色針狀晶を得.

1.451 mg Subst.: 0.0597 cc. N₂ (20°, 754 mm) C₁₇H₁₇O₆N. Ber. N 4.23. Gef. N 4.76

Semicarbazon. 0.1 g の Anhydro-Byak-Angelicin のアルコール溶液に 0.1 g の鹽酸セミカルバチッド及 0.2 g の醋酸ソーダの水溶液を加へ水浴上に 30 分間加温したる後 反應物を水中へ注加し析出する結晶を稀薄アルコールより再結晶するに Fp. 182° の淡黄色針狀晶を得.

1.590 mg Subst.: 0.1548 cc. N₂ (21.7°, 762 mm) C₁₈H₁₉O₆N₃. Ber. N 11.26. Gef. N 11.31.

Anhydro-Byak-Angelicin の過酸化水素による酸化

1 g の Anhydro-Byak-Angelicin を 30 cc の 5% 苛性ソーダ液に加熱溶解し冷後 140 cc の 3% 過酸化水素水を加へ室温にて 5 日間放置したる後稀硫酸にてコンゴ—酸性となし水蒸氣蒸溜に附し溜分を鹽析し Perforator を用ひエーテルにて抽出し抽出液は脱水後溶媒を溜去せば油狀物質を殘留す. 該物質に 0.3 g の Phenylhydrazin を加へ閉管中にて 130° に 3 時間加熱したる後内容物を取り出し骨炭を用ひ熱湯より再結晶するに Fp. 140° の白色鱗片狀晶を得. 合成せる Isobuttersäure-phenyl-hydrazid と混融するも融點降下せず.

2.202 mg Subst.: 0.2969 cc. N₂ (22°, 769 mm) C₁₀H₁₄ON₂. Ber. N 15.72. Gef. N 15.79.

Byak-Angelicin の無水クローム酸による酸化

1 g の Byak-Angelicin を 20 cc の精製水酳に溶解し之に 0.5 g の無色クローム酸を 20 cc の稀醋酸 (1:1) に溶解せる溶液を滴加し 2 日間室温にて放置し析出する赤褐色の結晶を吸濾しアルコールより再結晶するに橙赤色扁平なる針狀晶を得. Zp. 250° 得量 0.1 g 本品は H. Thoms u. E. Baetcke (前出) の得たる Bergapten-chinon 又は Xanthoxin-chinon に一致す.

4.442 mg, 4.300 mg Subst.: 9.958 mg. 9.600 mg CO₂, 0.892 mg, 0.670 mg H₂O. C₁₁H₄O₅. Ber. C 61.11, H 1.86. Gef. C 61.14, 60.89, H 2.25, 1.74.

Bergapten-hydrochinon. Thoms の方法に準據し製す. 淡綠色長針狀晶. Fp. 275° 文獻記載に一致す. 本品は 2 Mol. の結晶水を含有し 120° にて 7 時間減壓乾燥すれば消失す.

結晶水定量 44.815 mg Subst.: 減量 5.922 mg. C₁₁H₆O₅ + 2H₂O. Ber. 2H₂O. 14.18. Gef. 2H₂O 13.22. 3.956 mg Subst. (bei 110° i. Vak. getr.): 8.837 mg CO₂, 1.141 mg H₂O. C₁₁H₆O₅. Ber. C 60.55, H 2.75 Gef. C 60.92, H 3.23.

Diacetyl-bergapten-hydrochinon. 0.1 g の上記 Bergapten-hydrochinon を 10 cc の無水醋酸に溶解し 2 滴の濃硫酸を加へ暫時放置後 10 倍量の水を注加し析出する結晶を吸濾, アルコールより再結晶するに無色菱形板狀晶を得. Fp. 210°. 文獻の記載に一致す.

4.605 mg Subst.: 9.985 mg CO₂, 1.488 mg H₂O. C₁₅H₁₀O₇ Ber. C 59.58, H 3.33. Gef. C 59.12, H 3.62.

Aceton の證明. 上記酸化の際 Bergapten-chinon を吸濾せる醋酸母液は氷冷下に 50% 苛性カリ液にて中和したる後蒸溜に附し溜液 10 cc をとり其の一部に p-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid の醋酸溶液を加へ生成する結晶をアルコールより再結晶するに Fp. 148° の黃金色針狀晶を得, 同融點の Aceton-p-nitrophenylhydrazon と混融するも融點降下せず.

1.430 mg. 1.798 mg Subst.: 0.2744 cc. N₂ (20°, 757 mm) 0.34 00cc. N₂ (19°, 763 mm) C₉H₁₁O₂N₃. Ber, N 21.75. Gef. N 22.26, 22.19.

Byak-Angelicansäure. 3 g の Byak-Angelicin を 45 cc の水酳に溶解し之に 1.2 g の無水クローム酸を 30 cc の稀醋酸 (1:1) に溶解せる溶液を滴加し 1 日間室温に放置し生成する Bergapten chinon を吸濾し濾液に稀硫酸と水を加へ數回エーテルにて振盪しエーテル液は 1 回水洗後 5% 炭酸ソーダ液にて振り酸性部と中性部に分つ. 前者を酸性となしエーテルにて振り溶媒を溜去すれば黃褐色の物質を残留す. 該物質をメタノールより再結晶するに Fp. 227° の淡黃色長針狀晶を得.

3.530 mg Subst.: 7.484 mg CO₂, 1.262 mg H₂O.— 0.984 mg Subst.: 0.802 mg AgJ. C₁₄H₁₀O₇. Ber. C 57.91, H 3.47, CH₃O 10.70. Gef. C 57.82, H 4.00, CH₃O 10.77.

Methylester. 上記酸化に過剰の Diazomethan のエーテル溶液を作用せしめて製す. Fp. 167° の淡黃色針狀晶.

4.133 mg Subst.: 8.987 mg CO₂, 1.577 mg H₂O.— 0.989 mg Subst.: 1.545 mg AgJ. C₁₃H₆O₅(OCH₃)₂. Ber. C 59.19, H 3.98, CH₃O 20.40. Gef. C 59.30, H 4.27, CH₃O 20.64.

Byak-Angelicin の過マンガン酸カリによる酸化

3 g の Byak-Angelicin を 180 cc の 5% 苛性カリに加熱溶解し 200 cc の 1% 過マンガン酸カリ液を滴加し一夜放置後過剰の KMnO₄ 及 MnO₂ を亜硫酸水を加へて溶消せしめ減壓にて約 300 cc に濃縮したる後 10% 鹽酸を加へコンゴウ酸性となし次にアモニア水を加へ弱アルカリ性となし鹽化カルチウム溶液を加へ析出する舊酸カルチウムの沈澱を濾過し濾液を再び酸性となしエーテルにて 3 日間抽出す. エーテル抽出液は脱水後溶媒を溜去するに粘稠物質を残留す. Hochvakunm にて蒸溜するに結晶性物質を溜出す. 石油エーテルより再結晶するに Fp. 78° の無色針狀晶を得. Acetonchloroform に 15% 苛性ソーダ液

を加へ閉管中にて 120° に 1 時間加熱し合成せる, Fp. 79° の α -Oxy-i-buttersäure と混融するも Fp. 降下せず.

3.511 mg Subst.: 5.962 mg CO₂, 2.413 mg H₂O C₄H₈O₃. Ber. C 46.20, H. 7.70. Gef. C 46.31, H7.69.

引用文献

- (1) 村山長之助, 本誌 14. 951 (1893) (2) 酒井和太郎, 東京醫學會誌, 31. 224 (1917). (3) F. Wessely u. E. Nadler. M. 60. 141 (1932). (4) 朝比奈, 刈米, 本誌, 38. 1 (1918). (5) E. Späth u. K. Klager. B. 66. 916 (1933). E. Späth u. H. Holzen B. 66. 1137 (1933). E. Späth u. A. v. Christiani. B. 66. 1150 (1933) E. Späth u. O. Pesta. B. 66. 754 (1933). E. Späth u. L. Kohovec. B. 66. 1146 (1933). E. Späth u. O. Pesta. B. 67. 853 (1934) E. Späth u. Klager. B. 67. 859 (1934). (6) E. Späth u. K. Klager. B. 66. 914 (1933). E. Späth u. H. Holzen. B. 66. 1137 (1933). E. Späth u. L. Kohovec. B. 66. 1146 (1933). (7) F. Wessely u. F. Kallab. M. 59. 163 (1933). (8) E. Späth u. Klager. B. 66. 914 (1933) (9) E. Späth u. A. v. Christiani. B. 66. 1150 (1933) (10) H. Thoms u. E. Baetcke. B. 45. 3705 (1912).

特許 石川式攪拌機

混合
攪拌
同時になす

機

の

機

場工川石

號二地番二町國四田三區芝市京東
番八四四三田三話電