as in our case, because activated Japanese acid clay resembles Floridin closely in every property, especially so in catalytic action.

The assumption that the antirachitic substance produced by Floridin activation is cholesterilene sulfonic acid, is deemed most untenable as already shown by Windaus⁴⁾ from an another stand-point.

**Über die Genalkaloide des Matrins und *d*-Lupanins.
(XXII. Mitteilung¹⁾ über die Konstitution des Matrins.)**

von

Eiji OCHIAI, Yoshiya ITO und Masatake MARUYAMA

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Kaiserl. Universität, Tokio.]

(Eingegangen am 6. November, 1939.)

Das natürliche Vorkommen des Genalkaloides²⁾ der Norlupinan-Basen wurde zuerst von Couch³⁾ geschrieben. Aus *Lupinus barbiger* und *L. latus* hat er ein neues Alkaloid Trilupin isoliert und festgestellt, dass es das Diamindioxyd des *d*-Lupanins ist. Sowohl das Norlupinan- wie das Laktim-Stickstoff in Lupanin kann also Oxyd bilden.

Kurz danach haben Ochiai und Ito⁴⁾ nachgewiesen, dass Oxymatrin, ein Nebenalcaloid in den Wurzeln von *Sophora flavescens*, ein Diaminmonooxyd des Matrins ist. Von den zwei möglichen Formeln I u. II des Oxymatrins ist I wahrscheinlicher, weil die Basizität des Norlupinan-Stickstoffes viel grösser als Laktim-Stickstoff ist.

Die Vermutung wurde durch die vorliegende Kontroll-Versuche bestätigt. Nämlich bei der Eirwirkung von 3 %igem Wasserstoffperoxyd auf N-Isoamylpiperidin (III),

4) Windaus: Ann. 532, 57 (1937).

1) XXI Mitteilung, diese Ztschr. 58, 174 (1938).

2) M. u. M. Polonovski, C. r. 181, 887 (1925).

3) J. Am. Chem. Soc. 59, 1469.

4) Ber. 71, 938 (1938).

N-Isoamylpiperidon (IV) und 2-Methylindolizidin (V) blieb IV unverändert; während III u. V. in die entsprechende Aminoxyde leicht veränderten.

d-Lupanin, welches beim Behandeln mit Calciumperoxyd in Diamindioxyd (Trilupin) übergeht gibt beim Erwärmen mit 3%igem Wasserstoffperoxyd nur ein Diaminmonoxyd, ganz analogerweise wie beim Matrin. Gegen Calciumperoxyd verhält sich aber Matrin bzw. Oxymatrin anders. Die beide Alkaloide bleiben dabei ganz unverändert.

Diese merkwürdige Differenz beider isomeren Alkaloiden in ihrer chemischen Eigenschaften wurde schon beim Verseifen bemerkt. Der Laktamring des *d*-Lupanins ist nicht verseifbar, während derselbe des Matrins durch alkoholische Kali-Lösung leicht verseifbar ist. Die analoge Differenz wurde nochmals bei der Reaktion mit Phosphorpentasulfid bemerkt.

Behandelt man nämlich *d*-Lupanin nach der Vorschrift von Kindler⁵⁾ mit Kaliumsulfid und Phosphorpentasulfid, so wird es in die entsprechende Thiocarbonyl-Derivat leicht übergeführt werden. Matrin bleibt dabei ganz unverändert.

Versuchs Teil.

N-Isoamylpiperidinoxyd. 6g N-Isoamylpiperidin, 10% Wasserstoffperoxyd und 24cc Wasser wurden mit wenige Aceton 10 Tage stehen gelassen. Die Lösung wurde dann mit Braunstein zersetzt, das Filtrat im Vacuum eingeeengt, mit Soda alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroformrückstand

⁵⁾ Ann. 431, 209.

wurde mit Aceton umkrystallisiert. Nadeln, Smp. 135°. Ausbeute 3.2 g.

$C_{10}H_{21}NO \cdot \frac{3}{4}H_2O$. Ber. C 61.1, H 10.7.
Gef. C 60.97, H 10.86.

Pikrat: Blättern, Smp. 117°.

$C_{10}H_{12}NO \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 47.98, H 6.04.
Gef. C 48.21, H 5.86.

N-Isoamylpiperidon. Kp.₁₂ 135°.

Platin-Doppelsalz. Smp. 138°.

$((C_{10}H_{19}NO)_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Ber. C 44.15, H 7.23.
Gef. C 43.55, H 7.13.

2-Methylindolizidinoxid. Ölige Substanz.

Pikrat: Sandartige Krystalle, Smp. 164°.

$C_9H_{17}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 46.8, H 5.2.
Gef. C 46.79, H 5.35.

α -Lupaninmonoxid. Ölige Substanz.

Pikrat: Körnige Krystalle vom Zp. 189°.

$C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot 2(C_6H_3N_3O_7)$. Ber. C 44.9, H 4.22.
Gef. C 45.07, H 4.25.

Perchlorat: Rhombische Krystalle, Zp. 247°.

$C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HClO_4$. Ber. C 49.38, H 6.91.
Gef. C 49.03, H 6.97.

Aurat.: Nadeln, Zp. 216°.

$C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl_4Au$. Ber. C 29.8, H 4.14.
Gef. C 29.44, H 4.23.

Jodmethylat: Zp. 137°; färbt sich braun beim Umlösen.

$C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J$. Ber. C 47.24, H 6.65, J 31.25.
Gef. C 46.68, H 6.63, J 30.39.

α -Thiolupanin. 0.4 g α -Lupanin wurden in 20 cc. Xylol gelöst, 0.4 g Phosphor-pentasulfid und 1 g Kaliumsulfid hinzugefügt und 8 Std. im Sieden gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde vom Xylol durch Vacuumdestillation befreit, der Rückstand mit Benzol digeriert und die Benzol-Lösung mit 50 cc. 3 proz. Salzsäure durchgeschüttelt. Die Salzsäure-Lösung wurde mit Soda alkalisch gemacht, mit Chloroform durchgeschüttelt und der Chloroform-Rückstand aus Benzol-petroläther umkrystallisiert. Prismen vom Smp. 102°.

$C_{15}H_{24}N_2S$ Ber. C 68.3, H 9.1.
Gef. C 69.17, H 9.20.

Pikrat: Zp 225°.

$C_{25}H_{24}N_2S \cdot C_6H_5N_3O_7$.

Ber. C 51.1, H 5.48.

Gef. C 50.99, H 5.65.

On Pachymic acid, a new constituent of "Bukuryo" (*Poria cocos*, Wolf.) Part I.

by

Sokichi NAKANISHI, Mitiko YAMAMOTO and Hukuko IKEDA

[From the Teikoku Women's School of Medicine and Pharmacy.]

(Received, November 8th. 1939.)

On the chemical constituents of „Bukuryo“ (茯苓), sclerotium of *Poria cocos*, Wolf¹⁾ (*Pachyma Hoelen*, Rumph.), one of the most important Chino-Japanese drugs, many reports are published. Champion²⁾, Winterstein³⁾, Wan⁴⁾ and Takao⁵⁾ obtained independently some carbohydrate, and Takeda⁶⁾ obtained recently β -Pachyman, a polysaccharose, and investigated its chemical structure.

Authors prepare an ethereal extract from it, yielding 0.464 per cent. From this extract by methanol or amyl alcohol a crude crystalline substance is obtained, yielding 0.12–0.06 per cent of this drug, and a gelatinous amorphous mass remains.

After repeated recrystallization of the crystalline substance from methanol or acetone, colorless needles of m.p. 300° are obtained. With acetic anhydride and conc. sulfuric acid, it changes the color from red to orange (Liebermann's reaction), but not with tetra nitromethane.

1) Fred. A. Wolf: Journ. Elisha Mischell. Scie. Soc. (U.S.A.) 38, 127 (1922). I. Hino; Journ. Japan. Bot. 13, 572 (1937). A. Hasimoto; Journ. Japan. Bot. 13, 824 (1937).

2) Compt. Rend. Acad. 75, 1526 (1872).

3) Arch. Pharm. 233, 398 (1895).

4) this Journ. 327, 461.

5) Reports of Scientific Institute of "Taiwan" government Vol. 7, 147–152 (1917).

6) Memoir of the Tottori Agricultural college, Vol. 3, No. 1. 1–523 (1935).

d-デヒドロウスニン酸アミドを *d*-ウスニン酸アミドの場合と同様に 80% 醋酸と共に煮沸するに *l*-デヒドロウスニン酸に戻る.

***d*-ウスニン酸ビスフェニルヒドラゾン無水物** *d*-ウスニン酸 0.5 g, フェニルヒドラチン 0.5 g を 5 cc のアルコールに加えて湯浴上にて 8 時間煮沸せしむ. ここに得る透明赤褐色の反応液を放冷すれば結晶析出す. 之をアルコール-ベンゾールの混合液より再結晶するに Fp 195° の微黄色柱状結晶を得. 本結晶はベンゾール, クロロホルムには易溶なるもアルコール, リグロイン等には難溶性なり. 本結晶は稀アルカリにも稀鹽酸にも溶解せず.

試料 3.780 mg: CO₂ 9.590 mg, H₂O 1.065 mg. — 試料 5.267 mg: N₂ 0.284 cc (10°, 743 mm)

C₂₄H₂₀O₅N₂ 計算値 C 69.23, H 4.81, N 6.73

實驗値 C 69.19, H 4.75, N 6.36

本物質をアルコールと共に閉管中にて 150° に 5 時間熱するも變化せず.

***d*-ウスニン酸ビスフェニルヒドラゾン無水物:** 上記フェニルヒドラゾン無水物 (Fp 195°) を更に過剰のフェニルヒドラチンを加えてアルコール溶液中にて熱すれば容易に Widman の得たるビスフェニルヒドラゾン無水物に變ず. 本物質は黄色板状結晶にして, 作り初めは 150° 附近の不鋭敏なる融點を有するも之をアルコールと熱すれば Fp 233° の物質となる.

本物質 (Fp 150° 附近) 0.0435 g をクロロホルムに溶解して 10 cc となし 1 dm-管, 12° に於ては
α: +2.14° ∴ [α]_D¹²: +491.9°

Fp 233° の物質 0.056 g をクロロホルムに溶解して 10 cc となし 1 dm-管, 12° に於ては
α: +2.92° ∴ [α]_D¹²: +498.3°

Matrin 及び *d*-Lupanin の Genalkaloid に就いて (マトリン構造研究 第廿六報¹⁾)

落合英二 伊藤義彌 丸山正武

(東京帝國大學醫學部藥學部藥化學教室)

(昭和 14 年 11 月 6 日受理)

Genalkaloid とは Aminoxyd 型窒素を有するアルカロイドに Max 及び Michel Polonovski²⁾ が與へた名稱で對應する第三級窒素のアルカロイドに比べて毒性弱まり且つ同様の藥理作用を呈すると云ふ.

最近著者等³⁾ は苦參中 Matrin の副鹽基として發見さるる Oxymatrin C₁₆H₂₄N₂O₂ が Matrin の Monoaminoxid なる事を明かにせり.

1) 本誌 58, 174 [1938]. 2) C. r. 181, 887 [1925]. 3) B 71, 938 [1938].

之より先 J. F. Couch⁴⁾ は *Lupinus barbiger*, *Lupinus laxus* より一新アルカロイド Trilupin を捕捉し, それが *d*-Lupanin の Diaminoxyd なる事を明かにせり. 即ち *d*-Lupanin は其の Norlupinan 窒素も Aminoxyd を形成し得る事を示す. 従つて Oxymatrin の構造に對しては例へば I 及び II 可能となる.

I

II

然れ共 Matrin の Norlupinan 窒素は Laktim 窒素に較べて鹽基性著大なるを以て Oxymatrin の Oxyd 基は Norlupinan 窒素なる事即ち I 式なる事疑なく, 余等は次の對照試験によりて確證し得たりと信ず.

余等は N-Isoamylpiperidin (III), N-Isoamyl- α -piperidon (IV) 及び 2-Methylindolizidin (V) に過酸化水素を作用するに鹽基性大なる (III) 及び (V) は容易に Oxyd を形成するに反し鹽基性小なる Lactim 窒素を有する (IV) は常に原料を回収する事を確め得たり. 従つて同様の條件下に Matrin より生成する Oxymatrin は (I) なる事を斷定する事を得.

(III)

(IV)

(V)

N-Isoamylpiperidinoxyd は Fp 135° の針晶にして Fp 117° 板狀の Pikrat を形成し, 又 2-Methylindolizidinoxyd は油狀にして Fp 165° 砂狀結晶性 Pikrat を形成す.

d-Lupanin を同一條件下に 3% 過酸化水素と放置すれば原料を回収するも加温すれば Monoxyd を生成す. *d*-Lupaninmonoxyd は *d*-Lupanin に比してエーテルに難溶の油狀物質にして結晶せざるも骰子狀 Zp 189° の Pikrat,⁵⁾ Zp 247° 斜方晶 Perchlorat,⁶⁾ Zp 216° 針狀の金鹽 ($C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot H\text{AuCl}_4$) 及び Zp 137° の Monojodmethylat⁷⁾ を形成す. Jodmethylat

4) J. Am. chem. Soc. 59, 1469 [1937]. 5) 二酸性, $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot 2(C_6H_3O_7N_3)$. 6) 一酸性, $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HClO_4$.

7) Couch の記載する Trilupinjojodmethylat $C_{15}H_{24}O_2N_2 \cdot CH_3J$ は Fp 127° にして性質本物質に近似す.

の再結晶はヨードを析出し困難なり。A. Beckel は *d*-Lupanin に 3% 過酸化水素を硫酸鐵を觸媒として作用せしめ、 $C_{15}H_{24}N_2O_2$ に對應する金鹽を捕捉せる事を記載するも其 Fp 188~189° にして、本物質の金鹽と一致せず⁸⁾ 寧ろ Couch の記載する Trilupin の金鹽 ($C_{15}H_{24}N_2O_3 \cdot 2HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ Fp 188~189°) に一致するも異同不明なり。即ち *d*-Lupanin も 3% 過酸化水素の作用によつては Matrín と同様 Monoxyd を生成する事明かにして其 Oxyd 基は Matrín と同様 Norlupinan 窒素なる事を推定するを得。

茲に余等は Couch の實驗を追試する必要を感じ *d*-Lupanin と過酸化カルシウムを反應せしめ Diaminodioxyd を得て其所報を確認せり。余等は更に *d*-Lupanin より Trilupin を得たると全く同一條件下に Matrín と過酸化カルシウム及び Oxymatrín と過酸化カルシウムとの反應を吟味するに定量的に Matrín, Oxymatrín を回收せり。

即ち Matrín と Lupanin とは其 Laktim 環開裂の難易に著明な差異を呈するのみならず Oxyd 形成に當りても趣を異にする事明かとなれり。然るに *d*-Lupanin の Laktim を還元せるものに相當せる Spartein は二つの第三級アミン窒素を有するにも拘らず Mono-N-oxyd のみを生ずる事を記載せらる。

余等は Matrín の Laktim を還元して Spartein に對應する Matridin を合成する爲昔澤の方法に従ひ其 Carbonyl を Thiocarbonyl を經て CH_2 に還元する爲 Kindler⁹⁾ の方法を用ひ、即ち Matrín に五硫化磷、多硫化カリを種々の條件にて作用するも所期の目的を達する能はず。之に反し對照として行へる *d*-Lupanin よりは Fp 102° 柱狀晶を得。Pikrat は Zp 225° の砂狀なる硫黄化合物に誘導するを得たり。

最近 M. Polonovski¹⁰⁾ は、Sparteин が Mono-N-oxyd のみを生じ Dimethylpiperazin が Di-N-oxyd を生ずる點よりして分子形狀の對稱度と N-oxyd 形成の難易を吟味する爲に Tetramethyldiaminoäthan, Tetramethyldiaminopropan の N-oxyd 形成を吟味せる結果 Monoxyd のみを得たる事を報じ分子の對稱性に無關係なる事を明かにせり。

8) Arch. d. pharm. 250, 695~97 [1912].

9) Ann. 431, 209. [1923].

10) Z. angew. Chem.

51, 751 [1938].

之を要するに N-oxyd の形成の難易に關しては尙未知の因子多く上記 Matrin 及び *d*-Lupanin の性質の相違は尙幾多の問題を残すに止まれり。

實 驗 之 部

***d*-Lupanin $C_{15}H_{24}N_2O$.** *d*-Lupanin-bitartarat 6.5 g を温水に溶し、之に KOH を加へアルカリ性となしエーテルにて取り、エーテル溶液を Na_2SO_4 にて乾燥しエーテルを溜去するに澄明なる油狀物を得。暫時の後黄色を帯び全量、約 4 g なり。これを高度眞空蒸溜に施すに $Kp_{0.005}$ 165° にて 3.5 g を得。ビクラートとなして *d*-Lupanin なる事を證明せり。

***d*-Lupanin と過酸化水素との反應.** 3% 過酸化水素溶液の場合 Oxy-matrin を Matrin より得たると全く同様の条件下に行ふ。即ち *d*-Lupanin を 3% 過酸化水素液の過剰と共に單に放置する時は原料の回收と共に多量の N-oxyd を得。前記の如き 3% 過酸化水素液を過剰に加へたる溶液を水浴上に 5 時間加熱す。後 Na_2CO_3 にて濃厚にアルカリ性となすと同時に更に大過剰の Na_2CO_3 にて鹽析しクロロホルムにて溶取す。溶液は芒硝にて乾燥しクロロホルムを溜去し殘渣を得。之をエーテルにて浸出し、エーテル可溶性なる原料を回收す。エーテル不溶性部分は目的の粗製 N-oxyd なる事後述のビクラートを作りて證明せり。

10% 過酸化水素溶液の場合. 3% に比較し更に好收量に N-oxyd を得。

***d*-Lupanin-mono-N-oxyd $C_{15}H_{24}N_2O_2$.** 前記の如くして得たる *d*-Lupanin-mono-N-oxyd は帶褐色油狀物にして、エーテルに殆ど不溶、クロロホルム、水、アルコール、アセトンに可溶なり。ビクラート、Perchlorat、金鹽、Jodmethylat 等を結晶性に得。

ビクラート. $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot 2(C_6H_5O_7N_3)$. Zp 189°. N-oxyd を稀鹽酸に溶かしビクリン酸ソーダの溫飽和溶液を滴下する時は始め油狀なるも暫くの後結晶性粉末となる。之をアセトンに溶かし獸炭にて一度處理して再びアセトンより再結晶するに Zp 189° の格子狀結晶となる。

試料 3.470 mg: CO_2 5.735 mg, H_2O 1.320 mg.

$C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot 2(C_6H_5O_7N_3)$ 計算値 C 44.9, H 4.22 實驗値 C 45.07, H 4.25

Perchlorat $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HClO_4$. Zp 247°. N-oxyd を少量の水に溶しこれに 5% 過クロール酸溶液を滴下するに直ちに斜方系の結晶となる。之をアセトン、醋酸エステル、メタノールの混合より再結晶を行ふ。

試料 3.120 mg: CO_2 5.610 mg, H_2O 1.945 mg.

$C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HClO_4$ 計算値 C 49.38, H 6.91. 實驗値 C 49.03, H 6.97

金鹽 $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Zp 216°. 上記に得たる Perchlorat を温水に溶しこれに KCl を加へ一度鹽酸鹽となし鹽化金溶液にて金鹽となす。メタノールより再結晶して Zp 216° の針狀晶を得。

試料 4.090 mg: CO_2 4.415 mg, H_2O 1.550 mg.

$C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ 計算値 C 29.8, H 4.14 實驗値 C 29.44, H 4.23

Jodmethylat $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J$. Zp 137°. Mono-N-oxyd 0.12 g を無水醋酸エステル 1.5 cc に溶解せしめ、之にヨードメチル 1 cc を加へ防濕、室溫に放置する時は約 1 時間乃至 1 時間半にて結晶性物質の析出を見る。更に一夜放置後母液と分け結晶をエーテル、醋酸エステル、及びアセトンにて洗ひ、常溫に乾燥す。 Zp 137° にして溶媒と共に微溫を與ふるに褐變してヨードの析出を見る。

試料 3.265 mg: CO_2 5.590 mg, H_2O 1.935 mg; 一試料 9.605 mg: $n_{100}^{20} AgNO_3$ 溶液 2.30 cc.

$C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J$ 計算値 C 47.24, H 6.65, J 31.25

實驗値 C 46.68, H 6.63, J 30.39

Trilupin $C_{15}H_{24}N_2O_3$ (*d*-Lupanin-di-N-oxyd). *d*-Lupanin と過酸化カルシウムとの作用. J. F. Couch を追試す. 即ち *d*-Lupanin 1.2 g を取り, 之に 9% 鹽酸を 5 cc 加へ, 鹽酸鹽水溶液となす. 之に新に製せる CaO_2 を *d*-Lupanin 1 mol に對し 4 mol となして少量宛加ふ, 約 30 分にて全部加へ終る. 内容は過酸化水素の分解の微泡にて濁る, 良く振盪して室温放置する事 1 時間の後更に 9% 鹽酸を滴下して一度酸性となし, このまま 30 分間放置す. 更に CaO_2 0.2 g を加へて微アルカリ性となし水浴上に 3 時間加熱し反應を終る. 液は微かに褐色を呈す. 放冷後クロロホルムにて溶取し Na_2SO_4 にて乾燥し溜去し油狀物質を得. 之を醋酸エステルが多量にて温浸し醋酸エステルを溜去後原料 *d*-Lupanin を取る爲エーテルにて浸出し残渣をアセトン, 醋酸エステル少量加へて冷却するに次第に結晶化す. 本品は $Fp\ 126^\circ$ にして, 更に醋酸エステルより再結晶するに, $Fp\ 127^\circ$ の針狀晶となる.

試料 3.075 mg: CO_2 6.365 mg, H_2O 2.540 mg.

$C_{15}H_{24}N_2O_3 \cdot 2H_2O$ 計算値 C 56.93, H 8.92 實驗値 C 56.45, H 9.24

尙結晶水を取らんとして $1/1000\ mm\ 130\sim140^\circ$ に乾燥するに冷部に溜散す. 又 $Fp\ 127^\circ$ を更に加熱するに再び固化し 252° にて褐變し熔融す.

Matrin と過酸化カルシウムとの作用. 單に Matrin を回收するのみ, 即ち Matrin 1 g を鹽酸溶液となし CaO_2 を 1 g 少量宛加へ, *d*-Lupanin より Trilupin への方法と全く同様に反應せしめ得たるクロロホルム溶液より原料回收の目的の爲エーテルにて浸出するに全部エーテル可溶性の原料にして石油エーテルより再結晶し Matrin と混融し同一物なる事を證せり.

Oxymatrin と過酸カルシウムとの作用. 前記と同様に反應を行ふ. 即ち Oxymatrin 1 g と CaO_2 1 g を用ふ. 振盪し乍ら 1 時間で CaO_2 を加へ終りアルカリ性となし放置後再び鹽酸々性となし 1 時間放置後更に少量の CaO_2 を加へ 3 時間水浴上に加熱し處理す. クロロホルムに取りたる残渣はエーテルにて温浸す. エーテル不溶にて残渣をアセトンより再結晶し原料 Oxymatrin なる事を遊離鹽基及びビクラートより證す.

***d*-Lupanin の S 化.** *d*-Lupanin 0.4 g を 20 cc のキシロールに溶解し, これに五硫化磷 0.4 g 及び多硫化カリ 1 g を粉末となし混合せるものを加ふ. 油浴中にキシロールの沸點にて 8 時間加熱す. キシロールを減壓にて溜去し, 残渣をベンゾールにて温浸し 3% 鹽酸 50 cc にて鹽基を集め, Na_2CO_3 にてアルカリ性となしクロロホルムにて溶取し得たる残渣をベンゾール, 石油エーテルより再結晶し $Fp\ 102^\circ$ の柱狀晶を得.

試料 3.160 mg: CO_2 8.015 mg, H_2O 2.600 mg.

$C_{15}H_{24}N_2S$ 計算値 C 68.3, H 9.1. 實驗値 C 69.17, H 9.20

***d*-Thiolupaninpikrat.** $C_{15}H_{24}N_2S \cdot C_6H_5O_7N_3$. 物質のアルコール溶液にピクリン酸エーテル液を加へ沈澱を得, メタノールより再結晶す. $Zp\ 225^\circ$ なり.

試料 3.185 mg: CO_2 5.955 mg, H_2O 1.610 mg.

$C_{15}H_{24}N_2S \cdot C_6H_5O_7N_3$ 計算値 C 51.1, H 5.48. 實驗値 C 50.99, H 5.65

Matrin の S 化. 反應條件(溶媒, 温度, 時間, 五硫化磷, 多硫化カリの混合割合等)を色々變へて行ふも常に Matrin を回收せり.

Isoamylbromid $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$. "Organic Synthesis" 27 頁の方法により理論數の約 80% を得たり.

Pyridin-N-isoamylbromid $C_{10}H_{16}NBr$. Isoamylbromid 2 分と Pyridin の 1 分とを閉管中に $150\sim160^\circ$ に 5 時間熱す. 得量 80%, 夾雜する Pyridin の除去困難なる故 Isoamylbromid を多量に用ひ, 又其水溶液を減壓にて水浴上に蒸溜するに Pyridin を水と共に溜去し得.

N-Isoamylpiperidin. バラジウム炭にて接觸還元は有効ならざる爲白金觸媒にて還元す。數回水蒸氣にて精製せる Pyridin-N-isoamylbromid を水中にて AgCl と振盪しブロームをクロールで置換せしめ活性炭にてコロイド銀を除去せる水溶液を白金接觸還元す。濾液を KOH にてアルカリ性となし析出せる油をエーテルに取り、エーテルを溜去す夾雜せる Piperidin を除去する爲鹽酸々性となし NaNO_2 で處理す。N-Isoamylpiperidin を $186\sim 192^\circ$ の溜分として取る得量 60%, ブロム水素酸鹽 Fp 255 , ピクラー ト Fp 134° 共に文獻に一致す。

N-Isoamylpyridon. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 200 g, KOH 100 g を 700 cc の水に攪拌しつつ之に 45 g の Pyridin-N-isoamylbromid の濃厚水溶液を 5 時間滴下し反應を $20\sim 30^\circ$ にて行ふ。完了後 KOH にてアルカリ性となし析出せる液をエーテルにて取り KOH にて乾燥後エーテルを溜去す。Pyridon の鹽化銀反應を呈し。Kp₂ 140° 前後にて出る微黃色粘稠性液體にして無臭なり。得量 18 g.

N-Isoamylpiperidon. N-Isoamylpyridon 10 g を 25 cc の氷醋中に白金接觸還元を行ふ。KOH にて析出せる油をエーテルにて取り KOH にて乾燥後溜去し得たる油を蒸溜す。Kp₂ 135° の無色液體なり。得量 9.05 g. 白金鹽 Fp 138° メタノール、醋酸エステルより再結晶す。

$[(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO})_2\text{HCl}] \text{PtCl}_4$ 計算値 C 44.15, H 7.23. 實驗値 C 43.55, H 7.13.

N-Isoamylpiperidin と過酸化水素水との作用. N-Isoamylpiperidin 6g を 10% 過酸化水素水 24 cc 及びアセトン少量と共に 10 日間放置す。過剰の過酸化水素を褐石にて處理せる後母液を減壓にて溜去す。 Na_2CO_3 を加へ析出せる油をクロロホルムに取り残渣の黃色を呈する固塊を得。アセトンにて再結晶するに白色針狀結晶 3.2 g を得。回收せる Piperidin 2.4 g なり。Fp 135° .

試料 3.015 mg, 3.160 mg: CO_2 6.830 mg, 7.065 mg, H_2O 2.935 mg, 3.070 mg.

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}\cdot\frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}_2$ 計算値 C 61.1, H 10.7.
實驗値 C 61.77, 60.97, H 11.08, 10.86.

ピクラー ト Fp 117° , 黃色板狀結晶.

試料 3.100 mg, 3.115 mg: CO_2 5.480 mg, 5.445 mg, H_2O 1.625 mg, 1.595 mg.

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ 計算値 C 47.98, H 6.04.
實驗値 C 48.21, 47.67, H 5.86, 5.73

N-Isoamylpiperidon と過酸化水素水との作用. N-Isoamylpiperidon 6.9 g, 10% 過酸化水素水 27 cc 及び少量のアセトンを混じ 1 ヶ月放置す。之を前記 Piperidin と同様處理しクロロホルムに取り K_2CO_3 にて乾燥後溜去す。更にこれを蒸溜するに、金屬浴溫度 160° , Kp₈ $120\sim 130^\circ$ の溜分を 5.8 g 得たり。この白金鹽 Fp 139° にして N-Isoamylpiperidon の白金鹽と混融を行ふに Fp 139° を呈し原料の回收にとどまれり。

2-Methylindolizidin-N-oxyd. 2-Methylindolizidin 1 g に 5% 過酸化水素を 30 cc 加へ水浴上に 3 時間加熱す。反應中良く振盪する時は次第に油狀物は消失し均一相となる。反應後水浴上に減壓濃縮しソーダアルカリ性となしクロロホルムに取る。クロロホルム溶液を芒硝にて乾燥後蒸散せしめ油狀の透明残渣を得。遊離 N-oxyd は油狀なるも Pikrat となし N-oxyd なる事を證す。Pikrat は砂狀結晶 Fp 164° なり。

試料 3.185 mg: CO_2 5.465 mg, H_2O 1.525 mg.

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ 計算値 C 46.8 H 5.21 實驗値 C 46.79 H 5.35.