C 70.6, H 11.7, 分子量 272, 実験値 C 70.4, H 11.5, 分子量 273 (滴定).

Pentatriacontane 不鹼化物 0.7 g を 5 cc の 98% アルコールに温時可溶の部分と不溶の部分に分ける. 不溶の部分は酢酸エステルから再結晶し mp 73~74° の無色結晶性物質 0.08 g を得. $C_{35}H_{72}$ 計算値 C 85.37, H 14.63, 分子量 492, 実験値 C 85.19, H 14.44, 分子量 495 (Rast).

Hexadecane-1,16-diol 及びそのアセタート 前記アルコールに可溶部はアルコールを留去し, 残渣をベンゾールから再結晶を繰返し mp 87~88° の無色結晶 0.45 g を得. $C_{16}H_{34}O_2$ 計算値 C 74.41, H 13.17, 実験値 C 74.30, H 13.12. 本物質の 0.1 g を無水酢酸と無水酢酸ソーダでアセチル化し, アルコールから再結晶するに mp 46.5~47° の無色結晶 0.07 g を得. $C_{20}H_{38}O_4$ 計算値 C 70.2, H 11.1, 鹼化数 327, 実験値 C 70.1, H 11.2, 鹼化数 328.

Hexadecane-1,16-diol のクロム酸に依る酸化 hexadecane-1,16-diol 0.3 g を 10 cc の氷酢に溶解し, 0.5 g のクロム酸を 10 cc の氷酢に溶したものを加え, 60~70° の温度で 6 時間酸化を行い後, 之を冷水中に注加し, 析出する結晶を濾取, アルコールから再結晶し mp 124° の無色結晶を得. $C_{16}H_{30}O_4$ 計算値 C 67.13, H 10.48, 分子量 286, 実験値 C 66.89, H 10.32, 分子量 289 (滴定).

Juniperic acid から Hexadecane-1,16-diol の生成 juniperic acid 0.5 g をエーテルに溶解し, ジアツオメタンでメチル化後, 之にナトリウムとアルコールを加え水浴上で 6 時間加温して, アルコールを大部分留去し, 之を水中に注ぎ析出する固形物を濾取し, 之をエーテルに溶し水洗後エーテルを留去して残渣をベンゾールから再結晶し mp 86° の無色結晶 0.32 g を得. $C_{16}H_{34}O_2$ 計算値 C 74.41, H 13.17, 実験値 C 74.32, H 13.19. 常法に依りアセタートを作りアルコールから再結晶し mp 47°.

酸性 Estolide 本蠟 5 g をヒノキ葉蠟と同様にして中性物質と酸性物質に分つ. 酸性 Estolide 3.2 g を得.

京都大学医学部薬学科

藤沢薬品工業株式会社京都研究所

Summary

White wax of m.p. 78-79° was obtained in 0.5% yield from the leaves of *Biota orientalis*. The constants of the wax were: acid value, 17.8; saponification value, 225.7; ester value, 207.9. Saponification of the wax yielded 81% of acid component and 7% of non-saponifiable matter. The acid component was composed chiefly of juniperic acid with the presence of a small amount of sabinic acid, which were present as estolides. Pentatriacontane and a hexadecane-1,16-diol of m.p. 87-88° were obtained from the non-saponifiable matter.

(Received September 18, 1951)

6. 刈米達夫, 渡辺久礼, 門脇宏和: 植物蠟の研究 (第4報) サワラ葉蠟について

Tatsuo Kariyone, Hisanori Watanabe and Hirokazu Kadowaki: Studies on Plant Waxes. IV. Study of Sawara Leaf Wax.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto and Research Laboratory, Fujisawa Pharmaceutical Industries, Ltd.)

サワラ *Chamaecyparis pisifera* の葉を前報¹⁾と同様にしてトリクレンで抽出し枯葉に対し 1.2%の収量で白色蠟を得た. 恒数は mp 71~72°, 酸数 34.2, 鹼化数 165.2, エステル数 131, ヨード数 13 で, 之を前報¹⁾の如く鹼化処理して 73%の酸成分と 21%の不鹼化物を得る. 酸成分は主に juniperic acid, sabinic acid から成り, この他ノルマル脂肪酸と思われる部分があつたが, 少量なため確認できなかった. 本蠟をヒノキ葉蠟²⁾の場合と同様に酸性部分と中性部分に分け, 酸性部分の恒数を測定すると mp 75~76°, 酸数 55.25 (平均分子量 1018), 鹼化数 245.3 で本蠟もヒノキ葉蠟と同様 juniperic acid, sabinic acid が estolide として存在している.

1) 第1報: 本誌 72, 5 (1952).

2) 第2報: 本誌 72, 7 (1952).

次に不鹼化物はベンゾール、アルコールから再結晶を繰返すと mp 81.5~82° の無色針状品を得、不鹼化物の殆んどを占めている。又我々はイブキ *Juniperus chinensis* 葉蠟の不鹼化物から mp 81~82° の物質を得た。先に我々がヒノキ葉蠟¹⁾ から得た mp 81~82° の物質とこれ等 3 者を混融するも融点降下なく、又アセタートの融点も同様 45° で混融するも降下しない。又酸化すると mp 74~75° のケトンを与え、そのオキシムの融点は 50~51° で 3 種のケトン、オキシムを夫々混融するも融点降下はない。故にヒノキ、サワラ、イブキ等から得た mp 81.5~82°, 81~82° の物質は同一なることは明かである。

故に我々はサワラ葉蠟からの mp 81.5~82° の物質の構造を明かにするため、之を CrO_3 で酸化して得たケトンのオキシムの Beckmann 転位を行い、これを鹼化して capric acid と arachidic acid を証明した。故に本物質は *n*-nonacosane-10-ol である。

而して *n*-nonacosane-10-ol は植物成分としてはリンゴの果皮³⁾, *Pinus carbaea*⁴⁾, 銀杏の果実⁵⁾, 葉⁶⁾ 等から得られたが、我々の研究に依り松柏蠟中に相当広く存在するものであると推定される。

終りに臨み本研究にあたり種々援助を賜つた藤沢薬品京都研究所長宮崎道治氏、原料採集に便宜を與えられた京大演習林長谷川勝好氏並びに分析を担当された岩田秀子氏に謝意を表する。

実 験 の 部

Juniperic acid 酸成分のナトリウム塩を 4% 食塩水で処理して、不溶の部分から得たベンゾール、エーテルから再結晶を繰返し mp 93~94° の白色結晶を得。ヒノキ葉蠟からの juniperic acid と混融するも融点降下なし。 $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_3$ 計算値 C 70.58, H 11.56, 分子量 272, 実験値 C 70.69, H 11.53, 分子量 273 (滴定)。

Sabinic acid 4% 食塩水で処理した母液から得た酸をベンゾールから再結晶を繰返し mp 83~84° の無色結晶を得。ヒノキ葉蠟から得た sabinic acid と混融するも融点の降下なし。 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3$ 計算値 C 66.66, H 11.11, 分子量 216, 実験値 C 66.68, H 10.98, 分子量 214 (滴定)。

***n*-Nonacosane-10-ol (サワラ葉蠟から)** 本蠟を鹼化後、酸成分と分離した不鹼化物はアルコールから冷時殆んど析出する。この結晶をベンゾール、アルコールから再結晶を繰返すと mp 81.5~82° の無色針状品を得。本物質は旋光性及び不飽和性なし。 $\text{C}_{29}\text{H}_{60}\text{O}$ 計算値 C 82.07, H 14.15, 実験値 C 82.05, H 13.95。常法に依りアセタートを作りアルコールから再結晶し mp 45° の結晶を得。

イブキ葉蠟からの *n*-Nonacosane-10-ol イブキ葉蠟から分離した不鹼化物をアルコール、ベンゾールから再結晶し mp 81~82° の無色結晶を得。 $\text{C}_{29}\text{H}_{60}\text{O}$ 計算値 C 82.07, H 14.15, 実験値 C 82.31, H 14.22。アセタート: mp 45°。

***n*-Nonacosane-10-one** 本物質 0.5 g を 15 cc の水酢酸に温時溶解し砂浴上で微に沸騰しつつ、重クロム酸カリ 1 g を 20 分間に加え、後水中に注ぎ析出する結晶を濾取し、エーテルに移行させ炭酸ソーダ水溶液で洗い副生する酸を除き水洗乾燥後エーテルを留去し、残渣をアルコールから再結晶し無色針状品 0.43 g を得。mp 74~75°。 $\text{C}_{29}\text{H}_{58}\text{O}$ 計算値 C 82.56, H 13.74, 実験値 C 82.41, H 13.64。同様にしてヒノキ葉蠟及びイブキ葉蠟から得た物質も酸化を行い mp 74~75° のケトンを得。

***n*-Nonacosane-10-one oxime** ケトン 0.35 g を 10 cc のアルコールに溶解し、5% アルコール性ソーダ 3.3 cc 及び塩酸ヒドロキシルアミン 0.25 g を加え、2 時間 70~80° の温度に保つ。ここに生成したオキシムをアルコールから再結晶し 0.3 g の無色針状品を得。mp 50~51°。 $\text{C}_{29}\text{H}_{59}\text{ON}$ 計算値 C 78.86, H 13.73, N 3.203, 実験値 C 79.70, H 13.81, N 3.65。同様イブキ、ヒノキ葉蠟からのケトンも同融点のオキシムを与える。

Oxime の Beckmann 転位 オキシム 0.7 g に濃硫酸 8 g を加え水浴上に 1 時間熱すると反応起り全液は褐色となる。之を水中に投ずると 0.63 g の結晶を析出する。アルコールから再結晶し mp 79~80°。本品は単なる結晶ではなく、酸アミドの混合物にしてこの融点は物質の純度を示さない。

酸アミドの分解 上記アミド 0.6 g にブロム水素酸 (48%) 10 cc を加え、之を硝子管中に封入し、160~170° の温度に 8 時間保つた後、水を加えて稀釈し、水蒸気蒸留する。留出液は冷却すると白色の結晶を析出し之を濾取、アルコールから再結晶し mp 31° の結晶 0.15 g を得。滴定並びに分析は本品が capric acid なることを示す。 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ 計算値 C 69.76, H 11.65, 分子量 172, 実験値 C 69.65, H 11.72, 分子量 170 (滴定)。蒸留残渣はエーテルにて振盪し、エーテルは 1 度アルカリで洗い酸と未反応の物質を分離し、水溶液は酸性となしエーテルで振盪し水洗後エーテルを蒸発し、残渣は石油ベンゼンから再結晶し mp 75° の無色針状品 0.2 g を得。滴定並びに分析の結果本品は arachidic acid なること明かである。 $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$ 計算値 C 76.86, H 12.82, 分子量 312, 実験値 C 76.81, H 12.89, 分子量 314 (滴定)。エーテルで振盪した酸性水溶液はアルカリ性となし、

3) Chibnall: Biochem. J. **25**, 2095 (1931).

4) Hall: J. Biol. Chem. **113**, 487 (1936).

5) Kawamura: Japan. J. Chem. **3**, 101 (1928).

6) Hurukawa: Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) **19**, 29 (1932).

水蒸気蒸留を行うとアミン臭ある物質を得たが, 少量なため確認することが出来なかつた。

京都大学医学部薬学科

藤沢薬品工業株式会社京都研究所

Summary

White wax of m.p. 71-72° was obtained in 1.2% yield from the withered leaves of *Chamaecyparis pisifera*. The constants of the wax were: acid value, 34.2; saponification value, 165.2; ester value, 131; iodine no. 13. Saponification of the wax yielded 73% of acid component and 21% of non-saponifiable matter. The acid portion was composed chiefly of juniperic and sabinic acids which were present as their estolides. The non-saponifiable matter was composed chiefly of *n*-nonacosane-10-ol which is also contained in *Juniperus chinensis* and *Chamaecyparis obtusa*.

(Received September 18, 1951)

7. 刈米達夫, 高橋三雄, 高石清和: 配糖体合成の研究 (第1報)

Tatsuo Kariyone, Mitsuo Takahashi and Kiyokazu Takaishi:

Syntheses of Glucosides. I.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto*.)

F. M. Berger, W. Bradley¹⁾ は多数のグリセリンエーテル類を合成し, その中 3-(2'-methylphenoxy)-propane-1,2-diol は Myanesin なる名で, 筋肉麻痺弛緩薬として用いられている。

我々はグリセリンエーテルに代えるに配糖体を以てし, 生理作用を比較する目的で, 多数の芳香族配糖体を合成した。合成には Helferich 法を改良した穴戸博士法²⁾ に依り, 塩化亜鉛を触媒として用い α 配糖体を, *p*-toluene-sulfonic acid を用いて β 配糖糖体を合計 38 種合成した。その中 15 種は新化合物である。

生理作用の詳細に就いて本学山田教授及び協力者に依つて別に報告されるが, 表に見られる通り大体に於て, 我々の合成した配糖体の中, 山田教授及び協力者に依つて動物試験の試みられた 24 種に就いては, 配糖体は之に対応するグリセリンエーテルよりも作用時間長く Myanesin 類の欠点を補っている。 α 配糖体と β 配糖体の生理作用の差は少い。

実 験 の 部

動物試験 実験動物には 15 g 内外の成熟マウスを用いた。易水溶性の化合物は生理食塩水溶液として腹腔内に, 難溶性の酢化配糖体は経口投与し, 主に四肢筋肉に惹起される運動麻痺の発現状態を検索した。強度の記載には強い物から ++ までとした。数字は LD₅₀ 及び PD₅₀ を何れも mg (薬量) 対体重 10 g で表した。LD₅₀/PD₅₀ の値が大きくなればなる程麻痺を目的とする薬物としての価値が大きい事を示す。表の成績を通覧するにグリセリンエーテルの場合と同じく *o*-tolyl 化合物が著しく優れている。

動 物 試 験

Glucoside	PD ₅₀ mg/10 g	LD ₅₀ mg/10 g	LD/PD	弛緩作用	平均持 続時間	投与法
<i>o</i> -tolyl- α -myanesin	3.1	11.2	3.6	++	42分	腹腔 内射
<i>o</i> -tolyl- β - "	2.2	8.5	3.9	++	48	

* Yoshida-konoecho, Sakyo-ku, Kyoto.

1) Brit. J. Pharmacol. **1**, 265 (1946); J. Pharmacol.

Exptl. Therap. **93**, 470 (1948); ibid **96**, 269 (1949).

2) 穴戸: 工化 **39**, 459 (1936).