Glucosyringasäure A) と全く同じく操作して得た Fp 208° (混融).
Syringasäure 同上: Fp 205° (混融).

京都薬科大学

Summary

In continuation of the previous work [This Journal, **72**, 67, 69 (1952)], components of *Fraxinus commemoralis* Koidz., was studied and syringin and mannitol were obtained from the plants growing in Yamaguchi Pref., and syringin from those growing in Gumma Pref. This plant belongs to Sect. *Fraxinaster*, and aqueous extract of the bark fails to show any fluorescence. Whereas the plants of Sect. *Ornus* invariably yielded aesculin and aesculetin [This Journal: **58**, 636 (1938); **60**, 508 (1940); et seq.], and the aqueous solution of their bark showed strong fluorescence, those of Sect. *Fraxinaster* fails to give fluorescence. It may be assumed, from these results, that the presence of fluorescence in the aqueous solution of its bark classifies the plant as belonging to Sect. *Ornus*, and its absence, as belonging to Sect. *Fraxinaster*.

(Received January 14, 1952)

146. 高橋酉蔵, 上田寛一: 含窒素環化合物の合成 (第 72 報*)

2-スチリルベンゾチアゾール類について

Torizo Takahashi and Kan-ichi Ueda: Syntheses of Heterocyclic Compounds of Nitrogen. LXXII. 2-Styrylbenzothiazoles.

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

1923 年以来 Browning 氏等は感光色素の抗菌性について研究結果を発表している。そして同氏等¹⁾はスチリル型色素の *Staphylococcus aureus* 及び *Escherichia coli* に対する抗菌性に関して基礎的研究を行つている。最近我国においても感光色素の抗菌試験が始められ、スチリル型色素は他の型よりも著しい抗菌性を現わすといわれる²⁻³⁾。

以上はアンモニウム塩型化合物についてであるが、更に Browning 氏等⁴⁾は 2-スチリルベンゾチアゾール誘導体の抗菌性について報告している。又 Schwabe 氏等⁵⁾は 2 位に不飽和の置換基を有し、4 位にアミノ基を含むヒノリン誘導体は抗菌性を現わすことを認めた。

今回著者等は抗菌試験に供する目的で 2-Methyl-6-chlorbenzthiazol⁶⁻⁷⁾ (I) 及び 2-Methyl-4,6-dichlorbenzthiazol⁸⁾ (II) から出発して 22 種の 2-スチリルベンゾチアゾール類を合成し得たのでそれらの結果を茲に報告する。

(I) 物質に夫々ベンツアルデヒド, *o*-クロルベンツアルデヒド, *m*-ニトロベンツアルデヒド, *p*-ニトロベンツアルデヒド, サリチルアルデヒド, *p*-オキシベンツアルデヒド, ワニリン及び *p*-デメチルアミノベンツアルデヒド

* 第 71 報: 本誌 **72**, 468 (1952)

** Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

1) Browning, Cohen, Ellingsworth, Gulbransen: Chem. Zentr. **1926**, II, 2183.

2) 村上, 長尾, 伴野: 感光色素 **8**, 33 (1951); **9**, 15 (1951).

3) 高橋, 村上, 伴野: 感光色素 **11**, 7 (1951).

4) Browning, Cohen, Ellingsworth, Gulbransen: Chem. Zentr. **1932**, I, 96.

5) Schwabe, Eisleb, Jensch: Chem. Zentr. **1927**, II, 637.

6) Köning: Ber. **61**, 2069 (1928).

7) 水野, 渡辺: 本誌 **70**, 542 (1950).

8) 高橋, 佐竹: 本誌 **71**, 910 (1951).

ヒドを縮合させて 2-Styryl-6-chlorbenzthiazol (III), 2-(*o*-Chlorstyryl)-6-chlorbenzthiazol (IV), 2-(*m*-Nitrostyryl)-6-chlorbenzthiazol (V), 2-(*p*-Nitrostyryl)-6-chlorbenzthiazol (VI), 2-(*o*-Oxystyryl)-6-chlorbenzthiazol (VII), 2-(*p*-Oxystyryl)-6-chlorbenzthiazol (VIII), 2-(*p*-Oxy-*m*-methoxystyryl)-6-chlorbenzthiazol (IX) 及び 2-(*p*-Dimethylaminostyryl)-6-chlorbenzthiazol (X) を得た。而してニトロ化合物 (V) 及び (VI) を還元して各々 2-(*m*-Aminostyryl)-6-chlorbenzthiazol (XI) 及び 2-(*p*-Aminostyryl)-6-chlorbenzthiazol (XII) に変え、次いでアミノ化合物 (XI) 及び (XII) を酢化して各々 2-(*m*-Acetaminostyryl)-6-chlorbenzthiazol (XIII) 及び 2-(*p*-Acetaminostyryl)-6-chlorbenzthiazol (XIV) に到らしめた。

次に (II) 物質に夫々ベンツアルデヒド, *o*-クロルベンツアルデヒド, *m*-ニトロベンツアルデヒド, *p*-ニトロベンツアルデヒド, ワニリン及び *p*-デメチルアミノベンツアルデヒドを縮合させると 2-Styryl-4,6-dichlorbenzthiazol (XV), 2-(*o*-Chlorstyryl)-4,6-dichlorbenzthiazol (XVI), 2-(*m*-Nitrostyryl)-4,6-dichlorbenzthiazol (XVII) (この場合のみ中間体 2-[β -(*m*-Nitrophenyl)- β -oxyäthyl]-4,6-dichlorbenzthiazol (XVIII) の副生を見る), 2-(*p*-Nitrostyryl)-4,6-dichlorbenzthiazol (XIX), 2-(*p*-Oxy-*m*-methoxystyryl)-4,6-dichlorbenzthiazol (XX) 及び 2-(*p*-Dimethylaminostyryl)-4,6-dichlorbenzthiazol (XXI) を生ずる。而してニトロ化合物 (XVII) 及び (XIX) を還元して 2-(*m*-Aminostyryl)-4,6-dichlorbenzthiazol (XXII) 及び 2-(*p*-Aminostyryl)-4,6-dichlorbenzthiazol (XXIII) を作り、最後の二者を酢化して各々 2-(*m*-Acetaminostyryl)-4,6-dichlorbenzthiazol (XXIV) 及び 2-(*p*-Acetaminostyryl)-4,6-dichlorbenzthiazol (XXV) を得た。上述の縮合で *p*-デメチルアミノベンツアルデヒドの場合のみ縮合剤として濃塩酸を用いて常圧で加熱し、その他のアルデヒドの場合は縮合剤として無水塩化亜鉛を用い、封管内で加熱して反応を進めた。尚以上の縮合で *p*-ニトロベンツアルデヒド及び *p*-デメチルアミノベンツアルデヒドは最も容易に反応し、生成するスチリル化合物の得量も良好である。

本研究は文部省科学研究費を用いて実施したものである。茲に謹謝する。

実 験 の 部

2-Styryl-6-chlorbenzthiazol (III) (I) 0.6 g, ベンツアルデヒド 0.5 g 及び無水塩化亜鉛 1.2 g を封管内で 160~170° に 3.5 時間加熱する。冷後混合物を熱アルコールに溶解し、アルコールを留去し、残渣をクロロホルムで洗った後水洗する。不溶分をアルコールから再結晶。得量 0.45 g. Fp 129~130°, 無色粒晶。C₁₅H₁₀NCIS 計算値 N 5.16, 実験値 N 5.72。

2-(*o*-Chlorstyryl)-6-chlorbenzthiazol (IV) (I) 0.3 g, *o*-クロルベンツアルデヒド 0.23 g 及び無水塩化亜鉛 1 g を封管内で 160~170° に 4 時間加熱する。冷後混合物を水洗後アルコールで洗い、不溶分を酢酸エチルから再結晶。得量 0.27 g. Fp 163~164°, 無色針晶。C₁₅H₉NCI₂S 計算値 N 4.57, 実験値 N 4.72。

2-(*m*-Nitrostyryl)-6-chlorbenzthiazol (V) (I) 1 g, *m*-ニトロベンツアルデヒド 0.9 g 及び無水塩化亜鉛 1.5 g を封管内で 150~160° に 4 時間加熱する。冷後 (IV) と同様に処理する。酢酸エチルから再結晶。得量 0.7 g, Fp 183.5~184.5°, 淡黄色結晶。C₁₅H₉O₂N₂ClIS 計算値 N 8.84, 実験値 N 9.17。

2-(*p*-Nitrostyryl)-6-chlorbenzthiazol (VI) (I) 1.2 g, *p*-ニトロベンツアルデヒド 1 g 及び無水塩化亜鉛 2 g を封管内で 130~140° に 6 時間加熱する。冷後 (IV) と同様に処理する。酢酸エチルから再結晶。得量 1.3 g. Fp 229°, 黄色針晶。C₁₅H₉O₂N₂ClIS 計算値 N 8.84, 実験値 N 8.57。

2-(*o*-Oxystyryl)-6-chlorbenzthiazol (VII) (I) 0.6 g, サリチルアルデヒド 0.6 g 及び無水塩化亜鉛 1.2 g を封管内で約 150° に 9 時間加熱する。冷後混合物を熱アルコールに溶解し、アルコールを留去し、残渣をクロロホルムで洗い、不溶分を酢酸エチルから再結晶。得量 0.4 g. Fp 255° 以上。黄緑色針晶。C₁₅H₁₀ONCIS 計算値 N 4.87, 実験値 N 4.82。

2-(*p*-Oxystyryl)-6-chlorbenzthiazol (VIII) (I) 0.75 g, *p*-オキシベンツアルデヒド 0.5 g 及び無水塩化亜鉛 1 g を封管内で 140~150° に 8 時間加熱する。冷後 (IV) と同様に処理する。アルコールから再結晶。得量 0.4 g. Fp 234°, 黄色針晶。C₁₅H₁₀ONCIS 計算値 N 4.87, 実験値 N 4.98。

2-(*p*-Oxy-*m*-methoxystyryl)-6-chlorbenzthiazol (IX) (I) 0.6 g, ワニリン 0.5 g 及び無水塩化亜鉛 0.5 g を封管内で 120° に 1 時間, 140~150° に 8 時間加熱する。冷後混合物を熱アルコールに溶解し、アルコールを蒸留し去り、残渣を酢酸エチルから一旦再結晶し、更にアルコールから再結晶。得量 0.55 g. Fp 196°。黄色針晶。C₁₆H₁₂O₂NCIS 計算値 N 4.41, 実験値 N 4.49。

2-(*p*-Dimethylaminostyryl)-6-chlorbenzthiazol (X) (I) 0.3 g 及び *p*-デメチルアミノベンツアルデヒド 0.25 g に 37% 塩酸 0.09 cc を混じ、油浴 (約 110°) 内で 8 時間加熱する。冷後混合物に炭酸ソーダ水溶液を加え、その場合の沈澱を吸濾、水洗更にアルコールで洗い、乾燥後酢酸エチルから再結晶。得量 0.4 g。

Fp 215°, 橙黄色鱗片品。C₁₇H₁₅N₂ClS 計算値 N 8.90, 実験値 N 9.27.

2-(*m*-Aminostyryl)-6-chlorbenzthiazol (XI) (V) 0.6 g を 37%塩酸 38 cc に混じ, これに塩化第一錫結晶 1.3 g を添加し, 攪拌しながら水浴 (100°) 上に 3 時間加温する. 冷却析出する黄色の沈澱を濾しとり, これを炭酸ソーダ水溶液と共に振り, その不溶分を吸濾, 水洗, 乾燥後稀アルコールから再結晶. 得量 0.32 g. Fp 148~151°, 黄色針品. C₁₅H₁₁N₂ClS 計算値 C 62.82, H 3.87, N 9.77, 実験値 C 63.10, H 3.97, N 9.72.

2-(*p*-Aminostyryl)-6-chlorbenzthiazol (XII) (VI) 1 g を 37%塩酸 50 cc に混じ, これに塩化第一錫結晶 2.1 g を加え, (XI) と同様にして還元を行う. アルコールから再結晶. 得量 0.7 g. Fp 184°, 橙黄色針品. C₁₅H₁₁N₂ClS 計算値 C 62.82, H 3.87, N 8.77, 実験値 C 62.99, H 3.95, N 9.78.

2-(*m*-Acetaminostyryl)-6-chlorbenzthiazol (XIII) (XI) 0.05 g に無水酢酸 0.1 g を加え, 油浴内で 3 時間煮沸する. 冷却後過剰の無水酢酸を留去し, 残渣をアルコールから再結晶. 得量 0.05 g. Fp 152~154°, 無色鱗片品. C₁₇H₁₅ON₂ClS 計算値 N 8.52, 実験値 N 9.24.

2-(*p*-Acetaminostyryl)-6-chlorbenzthiazol (XIV) (XII) 0.2 g に無水酢酸 0.2 g を加え, (XIII) と同様処理する. アルコールから再結晶. 得量 0.2 g. Fp 193°, 無色針品. C₁₇H₁₅ON₂ClS 計算値 N 8.52, 実験値 N 8.10.

2-Styryl-4,6-dichlorbenzthiazol (XV) (II) 0.4 g, ベンツアルデヒド 0.2 g 及び無水塩化亜鉛 0.5 g を封管内で 140~150° に 4 時間加熱する. 冷却後 (IV) と同様処理する. 酢酸エチルから再結晶. 得量 0.35 g. Fp 155°, 無色結晶. C₁₅H₉NCl₂S 計算値 N 4.57, 実験値 N 4.60.

2-(*o*-Chlorostyryl)-4,6-dichlorbenzthiazol (XVI) (II) 0.25 g, *o*-クロロベンツアルデヒド 0.16 g 及び無水塩化亜鉛 0.2 g を封管内で 150~160° に 4 時間加熱. 冷却後 (IV) と同様処理. 酢酸エチルから再結晶. 得量 0.13 g. Fp 187°, 無色結晶. C₁₅H₈NCl₂S 計算値 N 4.11, 実験値 N 4.05.

2-(*m*-Nitrostyryl)-4,6-dichlorbenzthiazol (XVII) (II) 0.6 g, *m*-ニトロベンツアルデヒド 0.45 g 及び無水塩化亜鉛 1 g を封管内で約 130° に 4 時間加熱, 冷却混合物を水洗し, 不溶分を熱アルコールで処理し, その不溶分を酢酸エチル又は水酢から再結晶. 得量 0.5 g. Fp 240°, 淡黄色結晶. C₁₅H₈O₂N₂Cl₂S 計算値 N 7.98, 実験値 N 8.14.

2-[β -(*m*-Nitrophenyl)- β -oxyäthyl]-4,6-dichlorbenzthiazol (XVIII) (XVII) における熱アルコール可溶分をアルコールから再結晶し Fp 151°, 無色粒晶 0.13 g を得. C₁₅H₁₀O₂N₂Cl₂S 計算値 C 48.93, H 2.68 実験値 C 48.98, H 2.65. 本品 0.15 g 及び無水塩化亜鉛 0.4 g を封管内で約 170° に 2 時間加熱すると (XVII) 0.1 g を得.

2-(*p*-Nitrostyryl)-4,6-dichlorbenzthiazol (XIX) (II) 1 g, *p*-ニトロベンツアルデヒド 0.7 g 及び無水塩化亜鉛 1 g を封管内で 120~130° に 6 時間加熱, 冷却後 (IV) と同様処理. 水酢から再結晶. 得量 1.3 g Fp 208°. 黄色針品. C₁₅H₈O₂N₂Cl₂S 計算値 N 7.98, 実験値 N 7.86.

2-(*p*-Oxy-*m*-methoxystyryl)-4,6-dichlorbenzthiazol (XX) (II) 0.3 g, ワニリン 0.21 g 及び無水塩化亜鉛 0.5 g を封管内で 130~150° に 10 時間加熱. 冷却混合物を水洗し, 不溶分を酢酸エチルで温浸して抽出物をアルコールから再結晶. 得量 0.2 g. Fp 217°, 黄色針品. C₁₆H₁₁O₂NCl₂S 計算値 N 3.98, 実験値 N 3.74.

2-(*p*-Dimethylaminostyryl)-4,6-dichlorbenzthiazol (XXI) (II) 1 g 及び *p*-ジメチルアミノベンツアルデヒド 0.7 g に 37%塩酸 0.3 cc を加え, 水浴 (100°) 上に 16 時間加熱. 冷却 (X) と同様処理. 酢酸エチルから再結晶. 得量 1.2 g, Fp 207°, 橙赤色針品. C₁₇H₁₄N₂Cl₂S 計算値 N 8.02, 実験値 N 8.47.

2-(*m*-Aminostyryl)-4,6-dichlorbenzthiazol (XXII) (XVII) 0.9 g を 37%塩酸 18 cc に加え, これに塩化第一錫結晶 1.8 g を混じ, 攪拌しながら, 水浴 (100°) 上に 3 時間加温する. 冷却後析出する黄色沈澱を吸濾し, これにナトロソ液を加えて振り, この際の不溶物質を濾別, 水洗, 乾燥後ピリジンから再結晶. 得量 0.45 g, Fp 179~181°. C₁₅H₁₀N₂Cl₂S 計算値 C 56.08, H 2.51, 実験値 C 55.67, H 2.56.

2-(*p*-Aminostyryl)-4,6-dichlorbenzthiazol (XXIII) (XIX) 0.7 g を 37%塩酸 14 cc に加え, これに塩化第一錫結晶 1.4 g を混じ, (XXII) と同様にして還元する. ピリジンから再結晶. 得量 0.32 g, Fp 248°, 橙黄色針品. C₁₅H₁₀N₂Cl₂S 計算値 N 8.72, 実験値 N 9.33.

2-(*m*-Acetaminostyryl)-4,6-dichlorbenzthiazol (XXIV) (XXII) 0.1 g に無水酢酸 0.2 g を加え, (XIII) と同様にして酢化する. アルコールから再結晶, 得量 0.1 g. Fp 198~200°, 無色結晶. C₁₇H₁₂ON₂Cl₂S 計算値 N 7.71, 実験値 N 7.92.

2-(*p*-Acetaminostyryl)-4,6-dichlorbenzthiazol (XXV) (XXIII) 0.1 g に無水酢酸 0.2 g を加え, (XIII) と同様処理. ピリジンから再結晶. 得量 0.1 g. Fp 257°, 淡黄色粒晶. C₁₇H₁₂ON₂Cl₂S 計算値 N 7.71 実験値 N 8.12.

Summary

Twenty-two kinds of 2-styrylbenzothiazoles were prepared by the condensation of aromatic aldehydes with 6-chloro- and 4,6-dichloro-benzothiazoles, using anhydrous zinc chloride or conc-hydrochloric acid as a condensing agent.

(Received January 16, 1952)

147. 那波速男：万年青の成分（第5報¹⁾） 新配糖体 Rhodexin C に就いて

Hayao Nawa: Studies on the Components of *Rhodea japonica* Roth. V.
A New Cardiac Glycoside, Rhodexin C.

(Research Laboratory, Takeda Pharmaceutical Industries, Ltd.)*

著者は第1報²⁾で万年青から得られる配糖体の paper partition chromatography を行い、粗配糖体中には既に報告した rhodexin A, B の他なお2つの配糖体の存在を推定した。その後アルミナによる吸着クロマトグラフィーを用い上記未知配糖体の1つを単一の結晶として分離し、その構造を推定し得たのでここに報告する。

第1報で述べたように粗配糖体のクロロホルム・アルコールエキスをアルミナによる吸着クロマトグラフィーにかけ、90%アルコールで展開し rhodexin A の流出分を分離後クロマトグラムを引続き 85%アルコールで展開すると再び Legal 反応陽性の流出部が得られる。これを蒸発乾固し残留物を含水アルコールから再結晶すると鱗片状品が得られる。十分に精製した本品の paper partition chromatogram は第1報で報告した Rf 0.09 の螢光像を与えるのみで本品が単一の物質であることを示す。アルミナに対する吸着度及び paper partition chromatogram 上の位置から本品は多くの極性基を有し且つ水溶性の大きいことが予想され、従つて糖が2つ或いはそれ以上結合したものではないかと思われる。又 Keller-Kiliani 反応に際し硫酸層は鮮紅色 (gitoxigenin の存在が推定される) を呈するが氷酢酸層は無色であるため 2-desoxysugar を含まず加水分解困難なことが想像される。そこで約 3.3%の塩酸を含む 50%アルコールで熱時加水分解を試み、反応後得られるゲニン部をメタノールから再結晶したところ針状に析出し、本品の融点、分析値、比旋光度、吸収スペクトルはいずれも dianhydrogitoxigenin によく一致する。又加水分解によつて得られる糖部を試料とし rhodexin A, B の糖部の場合^{3,4)}と全く同様な方法で paper partition chromatography を行い Table I に示すように試料がラムノーゼとグルコースを含むことを推定した。

Table I

展開溶剤	試料	Rhamnose	Glucose	Rhodexin C 糖部
Butanol-Pyridine-Water (4 : 3 : 7)		0.60	0.45	0.60, 0.45
Butanol-Acetic acid-Water (4 : 1 : 5)		0.34	0.13	0.34, 0.13
顯色試薬	色調			
Benzidine		brown	brown	brown, brown
Aniline hydrogen oxalate		brown	brown	brown, brown
Phloroglucinol		—	—	—, —

* Juso-nishino-cho, Higashiyodogawa-ku, Osaka. 1) 第4報, 那波: 本誌 72, 407 (1952).

2) 第1報, 那波: 本誌 72, 409 (1952).

3) 第2報, 那波: 本誌 72, 419 (1952).

4) 第3報, 那波: 本誌 72, 410 (1952).