Summary

Determination of ascaridol in chenopodium oil was made by the infrared absorption spectrum. The wave-length of 10.69μ was chosen as the key band, and in the thickness of cell at 0.1 mm., and in concentrations below approximately 8% by weight, the Beer's law was found to be applicable. Quantitative analyses with various samples could be made rapidly within an approximate error of 1~2%. This method could be used as a means of examining the method of chemical determination.

(Received April 7, 1952)

265. 萩原治雄：デベンザルソルビットの構造研究

Haruo Hagiwara: Chemical Structure of Dibenzalsorbitol.

(Iatrochemical Institute of the Pharmacological Research Foundation, Tokyo*)

山本¹⁾はデベンザルソルビットのオルガノゲル生成につき研究したが著者はデベンザルソルビットがソルビットとベンズアルデヒドの縮合比 1:1, 1:2, 1:3, の三者の混合ならんと考えたのでその分離を試み且つ結合位置の決定を行つた。即ち該縮合物をベンゾールで加温溶解し溶解物と不溶解物とに分離した。ベンゾール不溶のものは分析値は di-化合物に一致し、可溶のものは分析値は tri-化合物に相当する (mono 化合物は得られなかつた)。di-化合物から tri-化合物を作る事は不可能であつたが di-化合物はアセトン体を形成し又デアセタートを形成する。2,4-モノベンザルソルビットは Vargha²⁾ が稀塩酸でベンズアルデヒドとソルビットを縮合せしめて結晶体として得、且つその構造を決定しており、ゲル生成能を有しない。此のモノ化合物に更に 1 mol のベンズアルデヒドを濃硫酸にて縮合せしめるとゲル生成能ある di-化合物が得られるから di-化合物の一分子のベンザル基は 2,4-結合である。又 di-化合物を四醋酸鉛で分解すると 1 mol の四醋酸鉛を消費するから他の一分子のベンザル基は 1,3-である。即ち di-化合物は 1,3:2,4-デベンザルソルビット (I) でトリ化合物は 1,3:2,4:5,6-トリベンザルソルビット (II) であると結論する。

御校閲を賜つた石館教授、櫻井博士に感謝する。分析をお願いした沢野嬢に謝意を表する。

実験の部

ベンズアルデヒドとソルビットの縮合 ベンズアルデヒド 20 g, 50%ソルビット水溶液 50 g, 濃硫酸 20 g を混合し攪拌すること 2~3 時間にて縮合物析出。汙過水洗ベンゾールで洗滌、乾燥、縮合物 20 g を得。mp 161~162°.

di-及び tri-化合物の分離 デベンザルソルビット：上記縮合物 20 g をベンゾール 100 cc で加温、不溶物を更に 50 cc ベンゾールで加温、不溶物を乾燥。mp 180~183°. $C_{20}H_{24}O_8$ 計算値 C 66.7, H 6.7, 実験値

* Nishigahara, Kita-ku, Tokyo.

1) 山本：工化 45, 695 (1942); 工化 46, 779 (1943).

2) Vargha: Ber. 68, 18, 1377 (1935).

C 66.49, H 5.94. トリベンザルソルビット：上記ベンゾール溶液からベンゾールを留去し乾燥。mp 191~193. $C_{27}H_{28}O_6$ 計算値 C 72.16, H 6.4, 実験値 C 72.21, H 6.00.

2,4-モノベンザルソルビット (Vargha法) ベンズアルデヒド 13.5 g, 50%ソルビット水溶液 50 g, 濃塩酸 2.5 cc を混合し攪拌すること 6~7 時間にて縮合物析出す。汙過, アルコールより再結晶, 針状結晶, mp 172~173°.

2,4-モノベンザルソルビットより 1,3:2,4-ジベンザルソルビットの合成 2,4-モノベンザルソルビット 10 g を 50 cc の水に懸垂してベンズアルデヒド 10 g, 濃硫酸 10 g を加え攪拌すること, 2~3 時間にて縮合物 13 g を得。此の物はゲル生成能あり, 前述の如くベンゾールにて処理しジ化合物とトリ化合物に分離し得。

1,3:2,4-ジベンザル-5,6-アセトンソルビット 1,3:2,4-ジベンザルソルビット 5 g を無水アセトン 100 cc に溶解し無水硫酸銅 10 g を加え 1 夜放置す。汉過, アセトンを留去しアセトンより再結晶。針状結晶, mp 141. $C_{28}H_{28}O_6$ 計算値 C 69.0, H 7.0, 実験値 C 69.16, H 6.45.

1,3:2,4-ジベンザル-5,6-ジアセチルソルビット ジベンザルソルビット 0.5 g, 無水醋酸 5 g, 醋酸ソーダ 1 g を混合し 3 時間煮沸, 冷後水にて分解すればアセタート沈澱す。汉取しアルコールより再結晶, 針状結晶。mp 185°. $C_{24}H_{24}O_8$ 計算値 C 64.8, H 6.3, 実験値 C 65.0, H 6.13.

四醋酸鉛による酸化分解 ジベンザルソルビット 0.36 g (0.001 mol) を氷醋 50 cc に溶解し之に N/10 四醋酸鉛の水醋溶液 30 cc を加う (0.0015 mol). 室温に 20 時間放置。ヨードカリ液 (KJ 20 g と醋酸ソーダ 500 g を溶解し 1 L としたもの) 20 cc を加えて析出するヨードを N/10 ナオ硫酸ソーダで還測するに 9.5 cc を要す。四醋酸鉛 0.0005 mol に対応す。従つて glykol 分解に消費せられた四醋酸鉛は 0.001 mol に相当する。

財団法人薬理研究会研究所

Summary

Dibenzalsorbitol which forms an organic gel is a mixture of di- and tri-compounds. Dibenzalsorbitol is obtained by the condensation of 2,4-monobenzalsorbitol and benzaldehyde, gives an acetone adduct and a diacetate, and is oxidized by lead tetraacetate. It is concluded that the di-compound is 1,3:2,4-dibenzal compound, while the tri-compound is the 1,3:2,4:5,6-tribenzal compound. (Received April 17, 1952)

266. 岡田正志, 山田 厚, 米谷晃一: ジギタリス葉強心配糖体及び

アグリコンのペーパークロマトグラフィー

Masashi Okada, Atsushi Yamada and Koichi Kometani: Paper
Chromatography of Cardiac Glycosides and
Aglycones of Digitalis Leaves.

(Iatrochemical Institute of the Pharmacological Research Foundation, Tokyo* and
Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Tokyo**)

強心配糖体及び aglycone のペーパークロマトグラフィーに関しては 1950 年来数報見られるが¹⁾, 我々はその中の A. B. Svendsen 等の方法をジギタリス葉強心配糖体及び aglycone に利用した。

展開溶媒としてはクロロホルム・メタノール・水 (10:2:5) を使用し検出法としてはトリクロル醋酸の 25% クロロホルム溶液を用い, 其の呈色 (digitoxose を有するもの, 一般に 2-desoxyhexose を有するものは青緑色を呈す***)、紫外線下の螢光 (gitoxigenin 系列では強い青色, digitoxigenin 系では少々赤味を帯びた黄青色, di-

* Nishigahara, Kita-ku, Tokyo.

** motofuji-cho, Bunkyo-ku, Tokyo.

1) A. B. Svendsen, K. B. Jensen: Pharm. Acta. Helv. 25, 241 (1950); P. Mesnard, J. Devezé: Bull. trav. soc. pharm. Bordeaux 88, 109, 114 (1950); C. A. 45, 7300; F. Jaminet: J. Pharm. Belg. 50, 297 (1950); C. A. 45, 4404; O. Schindler, T. Reichstein: Helv. Chim. Acta 34, 108 (1951); W. Lang: Dtsch. Apoth. Ztg. 91, 125 (1951); C. H. Hassall, S. L. Marsin: J. Chem. Soc. 1951, 2766.

*** トリクロル醋酸に限らず一般に酸により本呈色を示す。塩酸による呈色; H. Kiliani: Ber. 48, 344 (1915).