と、読取りによる値との差は何れも絶対値で 0.05% 以下であつた。アゾトメーターの目盛りでは、測定により有効数字は 3 桁しか得られないのであるから、唯一回の測定に於いては N% も当然有効数字 3 桁以下しか出ない筈である。故に N% の計算にはこの表で充分である。

名古屋市立大学薬学部

Summary

Nomographs were made, one for obtaining the percentage of carbon and hydrogen in microanalyses from the amount of sample and the value of weight increase of absorption tubes, and the other for calculating the amount of nitrogen in the micro-Dumas method. Errors that might occur during these procedures were discussed briefly.

(Received December 12, 1953)

86. 川城 巖：N-Glycoside の過沃度酸々化に就いて (第 4 報)

Iwao Kawashiro: Studies on the Periodic Oxidation of N-Glycosides. IV.

(National Institute of Hygiene, Tokyo*)

著者は前報¹⁾に於いて芳香族第 1 級 amine の N-glucoside の過沃度酸々化につき、O-glycoside の場合と異なり、常に 5 mol 或いはそれ以上の過沃度酸を消費する事を述べ、かつその機構を明らかにした。

一方 1944 年 Todd 等は第 2 級 amine の N-glucoside たる theophylline 7-glucoside につき過沃度酸々化を試み、本物質が丁度 2 mol の酸化剤を消費し、1 mol の義酸を生成する事を認め、かつその酸化成績体に関しこれが theophylline 7-galactoside の酸化に依つても得られ、又酸分解により theophylline を復生し、かつ KHSO_3 2 mol が附加する事等より、この酸化反応を過沃度酸々化の特性に従い、普通の O-glycoside の場合と同様次の如く述べた。

而してここに得られた dialdehyde 体については、phenylhydrazine との反応及び dialdehyde 体を酸化して dicarbon 酸とする反応が何れも成功しなかつた事を述べている。

1952 年秋谷、奥井及び鈴木³⁾は methyl glucoside の過沃度酸々化に依つて得られた dialdehyde 体につき p-nitro-phenylhydrazine 誘導体を得て、これが右の構造を有する事を証明した。

依つて著者は本反応が N-glucoside にも適用し得るか否かを検討し、又これが成功すれば Todd 等の構造式を更に確認し得るものと考え実験を行つた。その結果 theophylline 7-

* Tamagawa-yoga-machi, Setagaya-ku. 1) 川城：本誌 73, 722, 892, 943 (1953); 74, 33 (1954).

2) B. Lythgoe, A. R. Todd: J. Chem. Soc. 1944, 592. 3) 秋谷、奥井、鈴木：本誌 72, 785 (1952).

glucoside の過沃度酸々化成績体についても methyl glucoside の場合と全く同様、次の化合物の得られる事が明らかとなつたのでここに報告する。

即ち Todd 等²⁾の方法に従つて theophylline 7-glucoside の酸化成績体を得。更にこれに秋谷等³⁾の処方により *p*-nitrophenylhydrazine の alcohol 溶液を加えて黄色の比較的安定なる粉末を得た。本物質は約 140. で湿潤赤変し 157~158° にて分解しつつ融ける。

次に本物質を同氏等³⁾の方法に依り酒石酸にて分解するに methyl glucoside の場合と同様、紅色の glyoxal *p*-nitrophenylosazone を得た。又硫酸々性にて蒸留するにやはり methylglyoxal が得られる。一方不安定なる glyoxal monophenylhydrazone もペーパークロマトグラフィに依り検出され、更に theophylline も先の酒石酸々性分解溶液より抽出検出し得た。以上 O-glucoside の場合と全く同一である事が判つた。

なお 1953 年 Hurd, Baker, Holysz 及び Saunders⁴⁾は前記 methyl glucoside の過沃度酸々化成績体たる dialdehyde 体に関し紫外部並びに赤外部スペクトル及びポーログラフィ等の物理的実験及び二、三の化学的実験の結果より環状構造の存在を提案し、従つて theophylline 7-glucoside より得られる dialdehyde 体について

等の環状構造の互変異性体の何れか数種の混合物として存在する事も当然考えられ、高真空 160° の乾燥に依つてもなおかつ残存する一分子の結晶水は、或いは後 2 者の如き構造の存在を裏書きするものとも思われるが、これらに関しては引続き検討し、次の機会に報告する予定である。

本研究に当り終始御指導を賜つた東大秋谷教授に謹謝し、又研究の便宜を与えられた所長刈米博士並びに試験部長田中博士に深謝する。又分析を担当された当所元素分析室の方々及び実験に終始協力を惜しまれなかつた田辺弘也、岡田太郎の両氏に併せて感謝する。尙本研究費の一部は昭和 28 年度文部省科学研究費で支弁した。記して謝意を表す。

実 験 の 部

Theophylline 7-glucoside の過沃度酸々化成績体の単離 theophylline 7-glucoside 1g を水 15 cc に

4) Hurd, Baker, Holysz, Saunders: J. Org. Chem. 18, 186 (1953).

溶解し、これに NaIO_4 の 0.27 mol 溶液 23 cc を加え室温で 60 時間放置後析出せる沈澱を水より再結. mp 207~208° (decomp.).

***p*-Nitrophenylhydrazine の捕捉** dialdehyde 体 1 g を 50% alcohol 30 cc に加温溶解し、これに *p*-nitrophenylhydrazine 0.5 g の 50% alcohol 溶液 (30 cc) を一時に加え漸時加温. ここに得た帯赤色混濁を少量の活性炭で処理し、これを水中に注いで得た粗 hydrazone を濾取、少量の水で洗滌. 次にこれを 50% alcohol に溶解し、水を加え沈澱せしめて精製する操作を 3 回繰返した後真空乾燥. mp 157~158° (decomp.). $[\alpha]_D^{25}$: -95.2 ($\alpha = -0.85$, $l = 2$, $c = 0.446$). $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 計算値 C 46.65, H 4.56, N 21.15, 実験値 C 47.07, H 4.12, N 21.06.

酸性分解反応 i) glyoxal *p*-nitrophenylosazone: hydrazone 0.1 g を水 20 cc と混じ、これに少量の酒石酸を加え 1 時間還流せしめると多量の赤色沈澱が得. これを pyridine より再結. 紅色細針晶, mp 314° (decomp.). 純 glyoxal *p*-nitrophenylosazone と混融するも融点降下を認めず.

ii) glyceraldehyde の証明: hydrazone 0.2 g に水 10 cc, 濃硫酸 2 g を加えて蒸留し、時々水を補充し留液 15 cc を採取. この留液 1 cc に 20% salicylaldehyde alcohol 溶液 1 cc 及び 40% NaOH 溶液 1 cc を加え、沸騰水浴上で 20 分間煮沸すると橙赤色を呈する. 又留液 14 cc に *p*-nitrophenylhydrazine 0.2 g の 3% HCl 溶液 (30 cc) を加えると直ちに赤色の沈澱が析出. 2 時間放置後沈澱を nitrobenzene-toluene (1:1) より 2 回再結. mp 304°. 純品と混融して融点降下を認めず.

iii) 遊離 glyoxal の証明: 上記 i) の反応液から赤色沈澱 (glyoxal *p*-nitrophenylosazone) を濾去した濾液に更に *p*-nitrophenylhydrazine 0.1 g の 3% HCl 溶液 (10 cc) を加え、水浴上に加温すると再び赤色沈澱を生ずる. 2 時間加温し放冷後ここに得た沈澱を nitrobenzene-toluene 混液で処理し可溶成分を抽出後残渣を ether で洗滌, pyridine より再結. mp 314°. 純品と混融するも融点降下を認めず.

iv) theophylline の証明: hydrazone 0.1 g を水 20 cc と混じ、之に酒石酸を加え 1 時間還流、析出せる沈澱を濾去し更に活性炭で処理して得た微黄色溶液を減圧濃縮し、これより chloroform 抽出を行い抽出液の蒸発残渣に HCl 1 cc, KClO_3 0.1 g を加え水浴上に蒸発乾固したものをアンモニア水の上にかざすと紫紅色を呈し、この色は苛性アルカリ溶液にて消滅する (Murexide 反応).

v) 加水分解産物のペーパークロマトグラフィー: hydrazone の酒石酸々性加水分解に依り生成せる沈澱を濾取水洗し、これより alcohol 抽出により不溶物たる glyoxal *p*-nitrophenylosazone を除き、ここに得た黄色 alcohol 溶液に就き acetone-水 (2:1) の溶媒でペーパークロマトグラフィーを行い、黄色の spot として glyoxal mono-*p*-nitrophenylhydrazine (Rf: 0.83) を検出し得た.

国立衛生試験所

Summary

Mono-*p*-nitrophenylhydrazine, m. p. 157~158° (decomp.), was obtained from the periodate oxidation product of theophylline 7-glucoside. The hydrazone was found to decompose into glyoxal *p*-nitrophenylosazone, free glyoxal, glyceraldehyde, and theophylline in acid solution, as in the case of the derivative obtained from methyl glucoside.

(Received January 28, 1954)