DC.,²⁾ 南天 *Nandina domestica* THUMB.⁵⁾ その他イカリソウ *Epimedium* 属に magnoflorine の含有されることが確認されているが、今回更にホソバヒイラギナンテン *Mahonia Fortunei* FEDDE にも同一の第四級塩基の含有されることが明らかとなった。

本研究に使用した原料植物の分与を受けた阪大薬学部木村康一教授並びに赤外吸収スペクトルを測定された塩野義製薬研究所成定昌幸氏に謝意を表する。

実 験 の 部⁶⁾

Magnoflorine の分離及び精製 原料生薬 860 g の茎部よりのメタノールエキスを常法により処理し、総三級塩基を分離除去したアンモニアアルカリ性母液は弱酢酸酸性となし、KI を加え berberine 型第四級塩基を iodide として沈澱せしめる。この沈澱を濾取した母液に、NH₄ reineckate 飽和水溶液を加え沈澱する reineckate を濾取し、更に reineckate として再沈澱を繰返す。次いでこれを硫酸銀で分解し、chloride として結晶化を試みたが容易に結晶化せず。故にこれを最少量の水に溶解し、Na styphnate の濃厚水溶液を加え styphnate として沈澱せしめる。ここに生成した沈澱をアセトンより再結晶。styphnate : mp 225~226° (decomp). 収量 3 mg. 本物質の化学的性状は magnoflorine styphnate と全く一致。またこれと magnoflorine styphnate との赤外吸収スペクトルを比較するときは全く一致し同一物質なることを確認した。

一方総三級塩基を常法により分離した水性母液より iodide として沈澱せしめて分離した第四級塩基は、亜鉛末及び希硫酸で還元し tetrahydro 誘導体としてエーテルで jatrorrhizine, berberine, 及び palmatine を抽出分離する。その水性母液について検索したが第四級塩基の存在を認めなかった。

京都大学医学部薬学科

5) 富田, 久郷: 本誌 76, 751(1956).

6) 融点はすべて未補正.

U. D. C. 547.457.1'552.1

秋谷七郎*, 手島節三**: N-*p*-Tolyl-D-isoglucosamine 及び Ammonium D-Arabanate の合成

Shichiro Akiya* and Setsuzo Tejima**: A New Synthetic Method for N-*p*-Tolyl-D-isoglucosamine and Ammonium D-Arabanate.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Tokyo*;
Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Hokkaido**)

When D-glucose and *p*-toluidine are dissolved in 50% acetic acid and allowed to stand, N-*p*-tolyl-D-isoglucosamine is obtained in a good yield. Oxidation of this with 34% hydrogen peroxide in ammonia alkalinity afforded ammonium D-arabanate in a good yield.

(Received January 7, 1957)

N-*p*-tolyl-D-isoglucosamine は Amadori¹⁾ により始めて合成され、その後その生成、構造、性質等については Kuhn²⁾, Weygand³⁾, 井上等⁴⁾ が報告している。本化合物は従来 D-glucose と *p*-toluidine を熔融縮合^{1-3,5)} するか、若しくは *p*-toluidine D-glycoside を加熱⁶⁾ して合成された。著者等は先に 50% 酢酸中で D-glucose に 1-methyl-1-phenylhydrazine を作用すると、予想される D-glucose methylphenylhydrazone の生成は起らず、Amadori 転位が起り D-glucosone methylphenylhydrazone が生成する事を報じ⁷⁾、更に hydrazine

* Motofuji-cho, Bunkyo-ku, Tokyo.

** Kita-12 Nishi-15, Sapporo-shi.

1) M. Amadori: Chem. Zentr. 1931, I, 3109.

2) R. Kuhn, A. Dansi: Ber. 69, 1745(1936); R. Kuhn, F. Weygand: Ibid. 70, 769(1937).

3) F. Weygand: Ber. 73, 1259, 1278, 1283(1940); F. Weygand, A. Bergmann: Ibid. 80, 255, 261(1947).

4) 井上, 小野寺: 化学 7, 30(1953).

5) 井上, 小野寺: 農化 25, 75(1951).

6) 井上, 小野寺: 農化 22, 120(1948).

7) 秋谷, 手島: 本誌 72, 1580(1952).

が D-glucose の 1 位の炭素に結合している事を報告した⁸⁾. この反応を N-*p*-tolyl-D-isoglucosamine の生成に利用し収量良く目的物を得た. 即ち 50%酢酸溶液中でアミンと糖を混合し放置すると容易に Amadori 転位が行われる. また Weygand⁹⁾ は N-*p*-tolyl-D-isoglucosamine を白金黒を用いて酸素で接触酸化し ammonium D-arabinonate を得ている. 著者等はアンモニアアルカリ性で 34%過酸化水素水で酸化し極めて短時間に収量良く ammonium D-arabinonate を得た. 以上の結果は D-glucose から簡単に且つ収量良く炭素数が 1 個少ない D-arabinose 誘導体を合成する方法と思われる.

実 験 の 部

N-*p*-Tolyl-D-isoglucosamine D-glucose 4 g を 50%酢酸 10 cc に加温溶解し室温に冷却後 *p*-toluidine 3.2 g を加え静置. 48 時間後には内容物は結晶で固化. エーテル 30 cc を加え攪拌静置後吸沬, エーテルで洗浄後メタノールで再結. 収量 4 g. mp 152°. $C_{18}H_{19}O_5N$ (N-*p*-tolyl-D-isoglucosamine) 計算値 C 57.99, H 7.06, N 5.20, 実験値 C 57.80, H 7.32, N 5.37.

Ammonium D-arabinonate N-*p*-tolyl-D-isoglucosamine 3 g を希アンモニア水 32 cc (28%アンモニア 8 cc 水 24 cc) 中に浮遊させ 50° に加温し同温度で激しく攪拌しながら 34%過酸化水素水 10 cc を 30 分間に滴加. 加え終つて更に 30 分間攪拌. エーテル 10 cc を加え吸沬して少量の不溶物を除き, エーテル層を分取した後水層は更に 2 回エーテルで抽出. エーテル溶液は無水芒硝で脱水後エーテルを留去し残渣を 10%塩酸で抽出, 抽出液をアルカリ性になると *p*-toluidine が析出. 先の水層はシロップ状迄減圧濃縮し 5 倍量のエタノールを加え攪拌すると白色の沈澱が生ずる. 吸沬風乾後 10 倍量の希エタノール (エタノール 2, 水 1.) より再結. 収量 1.5 g, mp 170°. $C_5H_{13}O_6N$ (ammonium D-arabinonate) 計算値 C 32.87, H 7.15, N 7.65, 実験値 C 32.70, H 7.25, N 7.80. $[\alpha]_D^{18}$: +7.5→+40.0 ($c=3.12$, 10% HCl).

D-Arabinonic acid phenylhydrazide Weygand⁹⁾ の方法による mp 213°.

東京大学医学部薬学科, 北海道大学医学部薬学科

8) 秋谷, 手島, 鈴木: 日本薬学会例会で発表 (1953 年 11 月).

9) F. Weygand, A. Bergmann: Ber. 80, 261 (1947).