出せる結晶を濾取洗浄, EtOAc から 3 回再結晶して mp 100°. 本品を *d*-limonene tetrabromide の標品 (市販オレンジ油を精留してつくる), mp 100.5° と混融降下せず.

チトラール A および B の分離 チトラール留分 (Table II の I₅ または II₅) 2.5 g に氷冷下攪拌しつつ 25% NaHSO₃ 水溶液 8 cc を 1 cc ずつ 7~8 min で加える. 生成した白色粥状物を吸引濾取, 5 cc ずつの Et₂O で 3 回洗浄. この白色付加物 (5.8~6.2 g) を Table III に示す水量と回数でそれぞれ洗浄 (洗液を (B) とする). ここに得た水に難溶性付加物 (A) に水 10 cc, Et₂O 50 cc を加え烈しく振り動かしながら 10% NaOH を少しずつ滴下し, 水層が澄明なアルカリ性となるまで加える. Et₂O 層を分取, 5 cc ずつの水で 3 回洗浄後, Na₂SO₄ で乾燥, Et₂O 留去. それぞれ Table III に表示された量の油分 (citral) を得. 先の水洗液 (B) にも Et₂O 50 cc を加えて同様の操作を行ない表示量の油分を得.

チトラールセミカルバゾン 前記油分 0.1 g を EtOH 1 cc に溶解し, これに塩酸セミカルバチッドおよび結晶 NaOAc 各 0.3 g ずつを水 1 cc に溶解したものを加え水浴上 30 min 加温. 冷後析出物を濾取し EtOH から 2~3 回再結晶してそれぞれ Table III に示した融点のものをその収量で得た. 分離前のチトラール留分について同様にを行ったときは mp 120~140° の結晶が得られ再結晶を繰返すも精製困難.

終りにアオモジ果実の採集に協力された当薬学部生薬教室員ならびに学生諸君および実験の一部を担当された甲斐盛央君 (日独薬品勤務) に感謝します.

長崎大学薬学部

UDC 547.854.4.07

尾崎義郎: 5,6-Diaminouracil の誘導体の製法について
(Xanthine および関係化合物の研究 第 4 報^{*1})

Yoshiro Ozaki: Studies on Xanthine and Related Compounds. IV.
Synthesis of 5,6-Diaminouracil Derivatives.

(Shizuoka Caffeine Co., Ltd.^{*2})

Reduction of 4-iminoviouric acid, and its 3-methyl and 1,3-dimethyl derivatives, with zinc dust was carried out in the presence of aqueous ammonia, ammonium carbonate, or ammonium chloride. The reduction with zinc dust and ammonium carbonate seemed to be especially adapted for 1,3-dimethyl derivative. Electrolytic reduction of 5-phenylazo-6-aminouracil in formic acid afforded 5-formamido-6-aminouracil.

(Received April 11, 1960)

xanthine 誘導体の合成において 5,6-diaminouracil または 5-formamido-6-aminouracil およびこれらの 1 および 3-メチル誘導体はその合成中間体として一般的なものであり, これらの合成法については種々の研究が

^{*1} 本研究は石館, 関屋: Xanthine および関係化合物の研究 (M. Ishidate, M. Sekiya: Studies on Xanthine and Related Compounds) の一部である. 第 3 報, 石館, 関屋, 尾崎, 原田: 本誌 76, 1107(1956).

^{*2} Suido-cho, Shizuoka.

なされているが、著者等は新規でかつ有用な方法を見出したのでここに報告する。

一つは亜鉛末-アンモニア還元法によつて 4-iminovioluric acid またはその 1 および 3-メチル誘導体 (I) より相当する 5,6-diaminouracil (III) を製造する方法であり、他の一つは電解還元法によつて 5-phenylazo-6-aminouracil (II) より 5-formamido-6-aminouracil (IV) を製造する方法である。

亜鉛末-アンモニア法による 4-Iminovioluric acid またはその N-メチル誘導体の還元 この還元法は塩化アンモニウム、アンモニアおよび炭酸アンモニウムを亜鉛末と共に用いて還元を行なう方法である。殊に炭酸アンモニウムおよびアンモニアを用いる方法は、反応に際して亜鉛が、不溶性の塩基性炭酸亜鉛または酸化亜鉛となるため反応液に溶解することがなく、還元生成物との分離が極めて容易であることが特長である。これらの方法は 4-iminovioluric acid またはその 1 および 3-メチル誘導体については全く新しい方法であるばかりでなく、炭酸アンモニウムおよびアンモニアを亜鉛末と共に用いる方法は、他の化合物についてもその例を見出すことができない。

これらの還元法は 1,3-dimethyl-4-iminovioluric acid を還元して 1,3-dimethyl-5,6-diaminouracil とする場合に最も適当な手段である。すなわちこの還元生成物は水に易溶で、適当な他の分離手段がなく、その生成物の単一溶液を得る様な還元方法が考えられなければならない。上記の炭酸アンモニウムまたはアンモニアを用いる方法はこの目的に好適であつて、亜鉛は不溶性の塩基性炭酸亜鉛または酸化亜鉛として除去され、母液からアンモニアを揮散させれば目的物の水溶液が得られ、必要に応じてその水溶液のままでつぎのホルミル化を行なうことができる。

一方 4-iminovioluric acid および 3-methyl-4-iminovioluric acid を還元してそれぞれ 5,6-diaminouracil および 1-methyl-5,6-diaminouracil とする場合でもその還元生成物は水に可溶性であるが、これらはその硫酸塩が水に不溶性であるため、分離は上記の場合程問題はない。

電解法による 5-Phenylazo-6-aminouracil の還元 すでに 5-phenylazo-6-aminouracil を 5,6-diaminouracil とする方法については Pd を触媒とする接触還元および亜鉛末または鉄粉と硫酸による還元について報告し、また一挙に 5-formamido-6-aminouracil とする方法として亜鉛末と義酸を使用する方法を報告したり。その後の研究によつてさらに義酸中で電解還元する方法が 5-formamido-6-aminouracil を直接に得る方法として適当なものであることを知つた。

陰極液として義酸を用い、これに比較的安定でありまた水素過電圧の高い鉛板を陰極として用いた。陰極液の濃度については種々の義酸濃度の場合について比較実験を行ない、70%が適当であることを知つた。希薄溶液では原料が懸濁状態であり、反応収率、電流効率が低下する。

実 験 の 部

5,6-Diaminouracil sulfate 4-iminovioluric acid 25 g を 5% NH_4OH 250 cc に懸濁し、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 20 g を加え、30~40° でかきまぜながら Zn 末 25 g を徐々に加える。反応終了後生じた塩基性炭酸亜鉛を濾別し、母液に H_2SO_4 を加えて酸性とし、析出した 5,6-diaminouracil sulfate を濾取する。収量 25 g (74.6%)。灰白色粉末。mp 330° 以上。ホルミル化し、 Me_2SO_4 によつてメチル化、さらに閉環しテオフィリンとし、標品と混融して融点降下せず。

1-Methyl-5,6-diaminouracil 3-methyl-4-iminovioluric acid 25 g を 5% NH_4OH 250 cc に懸濁し、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 20 g を加え、かきまぜながら Zn 末 25 g を徐々に加える。反応終了後生じた塩基性炭酸亜鉛を濾別し、母液より NH_3 を加熱により除くか、あるいは中和し、冷却して析出する 1-methyl-5,6-diaminouracil を濾取する。収量 19 g (82.6%) 白色粉末。mp 330° 以上。ホルミル化し、メチル化、さらに閉環しテオフィリンとし、標品と混融して融点降下せず。

1,3-Dimethyl-5,6-diaminouracil 1,3-dimethyl-4-iminovioluric acid 25 g を 20% NH_4OH に加え、30~40° でかきまぜながら Zn 末 25 g を徐々に加える。反応終了後加熱して NH_3 を除去、母液を冷却および減圧濃縮し、析出する結晶 1,3-dimethyl-5,6-diaminouracil を濾取する。収量 18 g (77.9%) mp 208°, 標品と混融して融点降下せず。

1,3-Dimethyl-5-formamido-6-aminouracil i) 1,3-dimethyl-4-iminovioluric acid 25 g を水 250 cc に懸濁し、 NH_4Cl 25 g を加え、30~40° でかきまぜながら Zn 末 25 g を約 1 hr を要して加える。反応終了後加熱して母液を濾過し、ZnO を除く。母液に HCOOH を加えて加熱し、冷却および濃縮して析出する 1,3-dimethyl-

5-formamido-6-aminouracil を汙取する。収量 21 g (78%). mp 252°, 標品と混融して融点降下せず。

ii) 1,3-dimethyl-4-iminovioluric acid 25 g を 5% NH_4OH 250 cc に懸濁し, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 20 g を加え, 30~40° でかきまぜながら Zn 末 25 g を約 1 hr を要して加える。反応終了後加熱して NH_3 および CO_2 を追い出し, 汙過, 汙液に HCOOH を加えて加熱し, 冷却および濃縮して析出する 1,3-dimethyl-5-formamido-6-aminouracil を汉取する。収量 23 g (85.5%). mp 252°, 標品と混融して融点降下せず。

5-Formamido-6-aminouracil 5-phenylazo-6-aminouracil 5 g を 70% HCOOH 130 cc に溶解し, これを陰極液とし, 陰極 Pb 板, 陽極 C 板, 陰極の電流密度 3.5~5.0 A/dm², 電流濃度 8~16 A/dm³, 電解電圧 15 V, 陰極液の温度 20~25° で 3 hr 電流を通ずる。反応後析出した沈殿を汉取し, 汉液を減圧濃縮し, 冷後析出した沈殿を汉取, 先の反応液の沈殿と合して 3.25 g を得る。4% NaOH で冷浸し, 不溶物を汉別, その汉液を AcOH 酸性とし, 析出する黄色沈殿を汉取, 水洗する。収量 2.6 g (71%). 灰白色粉末。mp 330° 以上。5-formamido-6-aminouracil である。常法により, Me_2SO_4 でメチル化し, 1,3-dimethyl-5-formamido-6-aminouracil とし, 標品と混融して融点降下せず。

本研究に当たり御鞭撻を賜わった東京大学 石館守三教授ならびに終始御指導を賜わった静岡薬科大学 関屋 実教授に深く感謝致します。また実験に協力された当社栗田一郎氏に深謝します。

静岡カフェイン工業所

UDC 547.587.51 : 582.893

秦 清之, 新田あや, 小木曾郁子: ハマウド果実の成分

(セリ科植物の生薬学的研究 第 15 報^{*1})

Kiyoshi Hata, Aya Nitta, and Ikuko Ogiso: Pharmacognostical Studies on Umbelliferous Plants. XV. On the Constituents of the Fruits of *Angelica japonica* A. GRAY.

(Faculty of Pharmacy, Kyoto University^{*2})

Isoimperatorin (I) was isolated as white needles, m.p. 110~111°, and 5-methoxy-8-hydroxypsoralen (II) as yellow crystalline powder, m.p. 210~212°, from the fruits of *Angelica japonica* A. GRAY (Umbelliferae), and umbelliferone was detected by microchemical method. (I) had been isolated first from the root of *Peucedanum ostruthium* Koch and it is identical with auraptin, obtained from sweet orange oil, but this is the first example of its isolation from the plants of *Angelica* genus. (II) is formed on decomposition of byak-angelicin with glacial acetic acid added with conc. sulfuric acid and was first isolated from the tree bark of *Phebalium nudum* Hook. (Rutaceae), but this is the first time that it was found in Umbelliferae plant.

(Received April 13, 1960)

前報¹⁾においてハマウドの根から 5 種のクマリン誘導体すなわち isobyakangelicolic acid, byak-angelicin, psoralen, isopimpinellin, osthol を得, 他に酸成分として lignoceric acid ならびに新クロモン誘導体を単離し, さらに微量化学的方法により scopoletin ならびに umbelliferone を検出した。上記の新クロモン誘導体の構造については目下研究中であるが, 同時に本植物の果実の成分を検索した結果, 下記の通り興味ある知見を得た。

成熟果実のエーテルエキスを実験の部 Chart 1 に記載する方法にしたがつて処理し, mp 110~111° の無色針状結晶 (I) および mp 210~212° の黄色結晶性粉末 (II) を得た。

^{*1} 木村康一: セリ科植物の生薬学的研究 (K. Kimura: Pharmacognostical Studies on Umbelliferous Plants) の一部である。第 14 報: 生薬 14, 24(1960)。

^{*2} Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

1) 秦, 新田: 本誌 80, 742(1960)。