

# 桔梗根の化學的研究 (第九報)

## Platycodigenin の構造研究 (其二)

### Platycodigenin の分子量

#### 概 説

(1) Platycodigenin も亦 Platycodin<sup>(1)</sup> と同様に樟腦に溶解せざるが故に Rast 氏法による分子量の測定は不可能なり。樟腦類似物質につきても實驗せしが何れも Platycodigenin を溶解せざるが故に測定不可能なりき。次に氷醋酸を溶媒として氷點法及び沸點法を試み、又 Phenol 溶媒として氷點法を試みたるも満足なる結果を得ずして常に過小なる値を示したり。

(2) 前報<sup>(2)</sup>に於て述べたる如く Platycodigenin は酸性性質を有するが故に今假りに遊離-COOH 基1個を有するものとして規定アルカリを以て滴定し其當量より分子量を測定すれば 516~532 を示したり。

(3) Platycodigenin を K-鹽に變じ其加里定量結果より計算したる値は略々540に相當したり。

(4) Barger 氏變法により測定したる結果は大約520を示したり。

以上3方法の結果より Platycodigenin の分子量は略々 520~540 の間に在るを知る。

(5) 元素分析の結果も亦  $C_{30}H_{48}O_7 = 520$  に一致したり。

依て著者は Platycodigenin に對し後日 H-原子數に多少の増減は保證し難けれども茲に  $C_{30}H_{48}O_7$  なる分子式を與へ分子量を 520 と暫定せんとす。

#### 實 験 の 部

##### I. 滴定法により分子量の測定。

110°C. 減壓にて乾燥したる試料を小形コルペンに取り 1/10 N 酒精性 KOH (F=1.02) 4.0 cc に溶かし Phenolphthalein を指示薬とし、1/10 N 酒精性-HCl (F=1.00) 4.00 cc 加へ過剰の酸を上 KOH にて Titrate back したり。測定結果は第一表の如し。

第 一 表

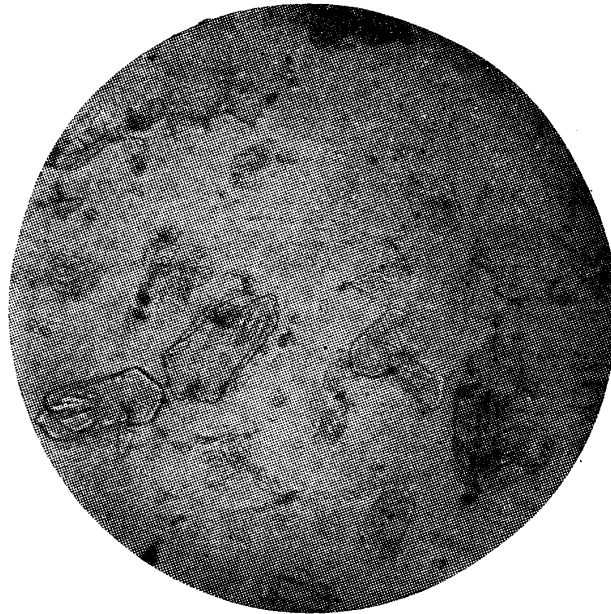
No.	物 質 (mg)	1/10 N KOH 消費量 (cc) (換算) F=1.02	酸 當 量 (分子量)
1	12.272	0.214	516
2	12.800	0.245	522
平 均	(實 驗 數)		516
計 算 數	$C_{30}H_{48}O_7$		520

更に Pregl 氏マイクロ滴定法<sup>(3)</sup>により測定したり。即ち石英小形コルペンに乾燥試料を取り此上

に豫め注意して製したる Phenolphthalein を含み、CO<sub>2</sub> を含まざる嚴密に中性の 50% 酒精 4cc を加へて溶かし、1/100N NaOH を淡桃色となる迄加へ、直に 1/100N-HCl 0.1 cc を加へて 1/4 分間煮沸し CO<sub>2</sub> を追ひ出し、直に 1/100 N NaOH を以て滴定し、再び淡桃色の消へざる迄加ふ。測定結果は第二表の如し。

第 二 表

	物 質 (mg)	1/100N KOH 消費量 (cc) (換算) F=1.02	酸 當 量 (分子量)
實 驗 數	5.172	0.966	532
計 算 數	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>7</sub>		521



Potassium-Platycobigenin  
(Platycodigenin の K-salt)

I. 加里鹽の加里定量による分子量測定。

Platycodigenin 0.5g を小三角嚢に取り 1% CH<sub>3</sub>OH 性-KOH 10 cc を加へ、湯浴上に熱する時は最初溶解し、後 K-鹽析出するが故に冷却して後濾過洗滌す。1回 CH<sub>3</sub>OH より再結して純品を得たり。本品は無色板狀の結晶にして絹絲光澤を有す。毛細管内に 300°C 以上に熱するも熔融せず、之を H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と共に燒きて K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に變じ、K% より分子量を計算し第三表の如き結果を得たり。

第 三 表

No.	物 質 (mg)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mg)	K %	酸當量(分子量)
1	11.436	1.721	6.75	539
2	10.914	1.634	6.71	541
平 均	(實 驗 數)		6.73	540
計 算 數	C <sub>30</sub> H <sub>47</sub> O <sub>7</sub> K		6.95	520

## Ⅱ. Barger 氏變法による分子量の測定。

Platycodin の場合と同一方法<sup>(4)</sup>により測定し第四表の如き結果を得たり<sup>(5)</sup>。

第 四 表

No.	mol	0 時 (mm)	3 時間後 (mm)	6 時間後 (mm)	増 減	M.G.
1	0.30	9.4	8.6	8.2	—	364
2	0.27	10.3	9.5	8.9	—	404
3	0.23	9.4	9.2	9.0	—	474
4	0.20	10.3	10.5	10.6	+	546
5	0.18	11.4	11.9	12.1	+	606
6	0.16	11.1	11.9	12.2	+	692

摘要： 溶媒は無水酒精とアセトンとの等容混合物。温度は 22°C。Platycodigenin 1.0920g を 10 cc に溶かしたり。即ち 1 立中に 109.20g を含む

$$\therefore \text{M.G.} = \frac{109.2 \text{ in L}}{\text{mol}}$$

即ち Platycodigenin の分子量は 474 と 546 との間にして 520 附近なりとす。

以上諸種の方法によりて求めたる分子量の實驗値を平均すれば第五表の如く 527 となる。

第 五 表

	滴 定 法 (常法)	滴 定 法 (Pregl 氏)	K-鹽 法	Barger 氏法	平 均
分 子 量	516	532	540	520	527

## Ⅲ. Platycodigenin の元素分析

第六表の如き結果を得たり。

第 六 表

No.	物質(mg)	CO <sub>2</sub> (mg)	H <sub>2</sub> O (mg)	C %	H%	O %
1	4.070	10.355	3.330	69.39	9.15	差により
2	3.445	8.780	2.830	69.51	9.19	
平 均	(實 驗 數)			69.45	9.17	21.39
計 算 數	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>7</sub>			69.23	9.23	21.54

分析結果より Platycodigenin の分子式を求めんが爲めに

$$\text{C} \quad 69.45 \div 12 = 5.79 \div 1.34 = 4.32$$

$$\text{H} \quad 9.17 \div 1 = 9.17 \div 1.34 = 6.84$$

$$\text{O} \quad 21.38 \div 16 = 1.34 \div 1.34 = 1.00$$

されば其分子式は (C<sub>4.32</sub>H<sub>6.84</sub>O) *n* ならざるべからず。

$$1 \quad (\text{C}_{4.32}\text{H}_{6.84}\text{O}) \times 6 \div \text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_6 = 450$$

$$2 \quad (\text{C}_{4.82}\text{H}_{6.84}\text{O}) \times 7 \doteq \text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_7 = 520$$

$$3 \quad (\text{C}_{4.82}\text{H}_{6.84}\text{O}) \times 8 \doteq \text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{O}_8 = 602$$

此中分子量の實驗値 527 に最も近きは 2 の式なり。されば Platycodigenin に對し余は  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_7$  なる式を與へ。其分子量を 520 なりと暫定せんとす。

#### 文 獻 及 び 参 考 書

- (1), (4) 辻本・松本: 15, 178 (1932).
- (2) 辻本・千手: 日本農化. 15, 179 (1939).
- (3) F. Pregl: Die Quantitative Org. Mikroanalyse, Vierter Auflage., S. 183.
- (5) 辻本: 日本農化. 西日本支部第九回集會口演要旨.