

桔梗根の化學的研究 (第10報)

Platycodigenin の構造研究 (其三)

Platycodigenin の二重結合及び酸素の性質

概 説

(1) 結晶水 稀薄酒精より再結したる Platycodigenin は $1\frac{1}{2}$ 分子の結晶水を含有し $C_{30}H_{48}O_7 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$ なる組成を有す。此中 1 分子の結晶水は容易に分離すれども殘餘の結晶水は稍々分離し難く P_2O_5 上、減壓にて $100^\circ \sim 110^\circ$ に加熱するを要す。

(2) 二重結合の數及び其の性質

イ. Platycodigenin は $KMnO_4$ の色を消し、 Br_2 及び I_2 を吸収し、Tetranitromethane によりて黄色を呈するが故に不飽和の性質を有し、少なくとも二重結合 1 個を有すべし。

ロ. 沃素價 Wijs 氏法により沃素價を測定せし結果は二重結合 1 個ありとしての計算數と略々一致す。

沃素價 (實驗數)	59.42%
〃 (計算數) $C_{30}H_{48}O_7$	48.82%

ハ. 臭素價 Platycodigenin に對する臭素の添加は異常現象を示し 2 原子に非ずして 1 原子添加したるが如き價を示す。

臭素價 (實驗數)	15.42%
〃 (計算數) $C_{30}H_{48}O_7 : Br_2$	30.74%
〃 (〃) $C_{30}H_{48}O_7 : Br$	15.37%

ニ. Brom-platycodigenin の Br 定量 氷醋酸溶液に於て Platycodigenin に Br を添加せしめて得たる臭化物につき臭素を定量せし結果も亦 mono-derivative に一致したり。

臭素含量 (實驗數)	11.99%
(a) 〃 (計算數) $C_{30}H_{48}O_7Br_2$ Dibrom-dihydroplatycodigenin	23.53%
(b) 〃 (〃) $C_{30}H_{46}O_7Br_2$ Dibrom-platycodigenin	23.54%
(c) 〃 (〃) $C_{30}H_{49}O_7Br$ Monobrom-dihydroplatycodigenin	13.31%
(d) 〃 (〃) $C_{30}H_{47}O_7Br$ Monobrom-platycodigenin	13.34%

即ち供試品が dibrom-derivative に非ざる事は明かなれども monobrom-derivative の中 (c) なりや (d) なりやは即斷すること能はず。これが決定は後報に譲る。

ホ. 水素添加試験 Platycodigenin を無水醋酸又は無水酒精に溶解し PtO_2 を觸媒として水素氣流中に振盪したるに水素の吸収殆ど認められず。之を要するに platycodigenin は二重結合 1 個を有すれども其性質甚だ不活潑なりと考へらる。二重結合の存在を肯定すべき多くの事實を有するに拘

らず臭素に對しては異常現象を示し且接觸還元成功せざる場合は他の物質に於ても往々見らるゝ所なり。酸性 sapogenin に於て其例多し。例へば hederagenin⁽¹⁾ oleanolsäure⁽²⁾ sojasapogenin-A⁽³⁾ 及び sanguisorbigenin⁽⁴⁾ 等の如し。

Platycodigenin の有する二重結合・—COOH 基及び OH 基の位置並にそれ等相互の關係につきては目下研究中なれば後日報告せんとす。

(3) 酸素の性質

Platycodigenin の有する7個の酸素原子中2個は—COOH 基の形にて存在する事は屢々述べたる所なり。残り5個の酸素原子が如何なる化合態をなすやを決定せざるべからず。

イ・Methoxyl 基の檢索 Zeisel 氏法により試験の結果CH₃O-基は存在せず。

ロ・Methylenoxide 基の檢索 Methylenoxide の酒精性没食子酸溶液に對する呈色反應⁽⁵⁾。Phloroglucin の H₂SO₄ 溶液 (又は HCl 溶液) に對する沈澱反應⁽⁶⁾。及び HI に對する反應⁽⁷⁾。等を試みしが何れも $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$ 基の存在を否定せらる。

ハ・Carbonyl 基の檢索 Platycodigenin は Fehling 氏溶液を還元せず。phenylhydrazine により osazone を與へず。Hydroxylamine により oxime を生成せず。Semicarbazid により semicarbazone を生成せず。されば aldehyde 基及び keton 基は存在せざるべし。

ニ・Lactone 環の檢索 1/2N-酒精性 KOH を以て常溫に於て滴定せし價 (酸數) と5時間煮沸した後滴定したる價 (酸數+鹼化數) とは殆んど等しき (即ち鹼化數=0) が故に platycodigenin に lactone 環及び ester は存在せざるものと認む。

ホ・水酸基の檢索 Platycodigenin を無水醋酸曹達の存在にて無水醋酸と共に處理し無色板狀。mp 105°~110° の acetyl-derivative を得たり。CH₃CO-基定量並に元素分析の結果は tetraacetyl-platycodigenin に一致したり。

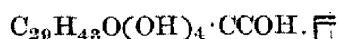
acetyl-價 (實驗數)	25.37%		
" (計算數) C ₃₀ H ₄₄ O ₇ (CH ₃ CO) ₄ として	25.00%		
		C%	H%
元素分析 (實驗數)	66.22		8.36
" (計算數) C ₃₀ H ₄₄ O ₇ (CH ₃ CO) ₄ として	66.28		8.14

又 platycodigenin を pyridine に溶解し C₆H₅COCl を作用せしめて benzoyl-derivative を得。其 benzoyl-價並に元素分析の結果も亦 tetrabenzoyl-platycodigenin に一致したり。

Benzoyl-價 (實驗數)	44.18%		
" (計算數) C ₃₀ H ₄₄ O ₇ (C ₆ H ₅ CO) ₄ として	44.87%		
		C%	H%
元素分析 (實驗數)	76.34		6.94
" (計算數) C ₃₀ H ₄₄ O ₇ (C ₆ H ₅ CO) ₄ として	74.36		6.84

即ち確實に證明せられたる OH 基の數は 4 個なりとす。

以上の事實により platycodigenin $C_{30}H_{48}O_7$ の有する 7 個の O 原子中 2 個は $-COOH$ 基に屬し、4 個は OH 基なる事明なれども殘餘の 1 個は未だ確定せず。或は OH 基 5 個存在すれども中 1 個は Acyl 化特に困難なるか、又は Acyl 化せらるゝも極めて鹼化し易きが故に精製中再び元の OH 基に復歸するやも計り難し。之を要するに今日迄闡明せられたる性質より platycodigenin は次式にて示さる。



而して platycodigenin は $FeCl_3$ による呈色反應陰性なるが故に之等の OH 基は phenol 性に非ずして、alcohol 性のものなるべし。

實驗の部

1. 結晶水測定

稀薄酒精より再結したる無色針狀結晶、mp. $241^\circ \sim 242^\circ$ の platycodigenin を硝子蒸發皿に廣げ、塵埃を避けつゝ天秤室内に 3 日間（冬期）風乾状態に保ちたる試料につき結晶水を定量したり。第一表に示す如く此ものは $1\frac{1}{2}$ 分子の結晶水を有し、中 1 分子の結晶水は單に $CaCl_2$ デシケートル内に放置するのみにて消失し、殘餘の結晶水は P_2O_5 上減壓 (10mm) にて $100^\circ \sim 120^\circ$ に熱して始めて消失せらる。

第 1 表

試料	53.1mg
常溫、常壓、 $CaCl_2$ 上にて消失する結晶水	3.39%
常溫、減壓、 $CaCl_2$ 上にて消失する結晶水	3.76%
100° 、減壓、 P_2O_5 上にて消失する結晶水	4.51%
120° 、減壓、 P_2O_5 上にて消失する結晶水	5.46%
計算數 $C_{30}H_{48}O_7 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$ より脱 H_2O として	3.29%
" $C_{29}H_{48}O_7 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$ より脱 $1\frac{1}{2} H_2O$ として	4.94%
" $C_{30}H_{48}O_7 \cdot 2H_2O$ より脱 $2H_2O$ として	6.48%

II. 二重結合の數及び其の性質

(1) 臭素・沃素及び $KMnO_4$ の脱色

Platycodigenin の氷醋酸溶液に Br 及び I の氷醋酸溶液を滴下すれば直ちに脱色せらる。又 platycodigenin を alkali 性-acetone に溶解し、 $KMnO_4$ の粉末若くは溶液を加ふれば直に脱色せらる。

(2) Tetranitromethane に對する呈色反應

Platycodigenin を氷醋酸又は無水酒精に溶解し tetranitromethane の稍々多量を加ふれば黄金色を呈したり。

(1) 及び (2) の定性反應により platycodigenin は不飽和の性質を有し、少くとも二重結合 1 個を有すべし。

(3) 沃素價測定

Wijs's method により platycodigenin の沃素價を測定したり。實驗結果は第 2 表の如く二重結合 1 個に相當する價を示したり。

第 2 表

No.	物質 g	Wij.氏 溶液 cc	左欄に相 當する Na ₂ S ₂ O ₃ cc	沃素添加後 Na ₂ S ₂ O ₃ 消 費量 cc	吸収されたる 沃素*に相當 する Na ₂ S ₂ O ₃ 量 cc	吸収されたる 沃素量 cc	沃素價 %	
1	0.1413	7.00	14.56	8.55	6.01	0.0715	50.61	
2	0.1481	10.00	19.10	12.85	6.25	0.0744	50.22	
平均	(實驗數)							50.42
計算數	C ₃₀ H ₄₈ O ₇ F ₁ として							48.82

* 1cc Na₂S₂O₃=0.0119g Iodine

(4) 臭素價測定

化學上臭素價なる語はあまり用ひられざる様なれども茲に臭素價とは沃素價と同様に供試品に對する吸収せられたる臭素の百分率を云ふ。測定法は platycodigenin 0.1g を共栓三角罎に採り、氷醋酸（豫め CrO₃ と共に蒸溜したるもの）10 cc に溶解し、1/10 N 臭素氷醋酸溶液 5 cc を加へ、時々振盪しつゝ、一夜放置して後殘餘の Br を 1/10 N Na₂S₂O₃ にて滴定したり。測定結果は第3表の如く platycodigenin 1 分子に對し臭素 1 原子の割合にて吸収せらる。

第 3 表

No.	物質 g	臭素溶液 cc	左欄に相當す る N ₂ S ₂ O ₃ cc	臭素添加後 Na ₂ S ₂ O ₃ 消 失量 cc	吸収されたる 臭素に相當す る Na ₂ S ₂ O ₃ 量 * cc	吸収されたる 臭素量 g	臭素價 %	
1	0.1000	5.00	5.00	3.00	2.00	0.01598	15.98	
2	0.1000	5.00	5.00	3.05	1.95	0.01558	15.58	
平均	實驗數				3.05	1.98	0.01578	15.78
計算數	C ₃₀ H ₄₈ O ₇ (=520) : Br ₂ として							30.74
	C ₂₀ H ₄₈ O ₇ (=520) : Br として							15.37

* 1cc N₂S₂O₃=0.007992g Br

(5) 臭化物の生成並に其臭素定量

2gの platycodigenin を 250 cc 氷醋酸及び 20 cc 水の混液に溶解せしめ氷にて冷却し、1:5 の臭素氷醋酸溶液 5.5g を徐々に滴加し、3時間室温に放置して後 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を加へて臭素の過剰を去り、多量の水中に注加し、析出する沈澱を集め、methanol より精製す。此ものは微に黄色を帯びたる白色粉末にして未だ結晶状に得られず。毛細管内に熱すれば 165° にて熔融して管壁に懸垂し、 $170^\circ\sim 175^\circ$ にて分解發泡す。Methanol、Ethanol に易溶、エーテルに難溶、水に不溶なり。Micro-Carius 氏法により臭素を定量せし結果は mono-brom 誘導體に略々一致す。

第 4 表

No.	物 質 mg	AgBr mg	Br 量 mg	Br %
1	3.400	0.975	0.415	12.20
2	2.350	0.650	0.277	11.77
平均	(實驗數)			11.99
計算數	Dibrom-dihydroplatycodigenin	$\text{D}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_7\text{Br}_2$	として	23.53
	Dibrom-platycodigenin	$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_7\text{Br}_2$	として	23.54
	Monobrom-dihydroplatycodigenin	$\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{O}_7\text{Br}$	として	13.31
	Monobrom-platycodigenin	$\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{O}_7\text{Br}$	として	13.34

本臭化物の他の性質に關しては目下研究中なれば後日發表せんとす。

(6) 水素添加試験

實驗裝置及び方法は前田賛郎氏の考案にかゝる新接觸還元裝置と二重結合數測定法⁽⁸⁾に依れり。即ち活性 PtO_2 0.1 g を氷醋酸 (又は無水酒精) 30 cc に浮遊せしめ H_2 瓦斯と共に振盪して H_2 を飽和せしめ、次で 0.2 g の platycodigenin を 30 cc の氷醋酸 (又は無水酒精) に溶解せるものと加へて振盪し吸収せられたる H_2 の容積を測定し、同時に溫度及び大氣の壓力を讀み、次式によりて二重結合の數を計算したり。

$$x = \frac{M \times V \times P \times 1.604 \times 10^{-5}}{E \times (273.2 + t)}$$

x = 二重結合數 E = 試料の重量 P = 大氣の壓力 M = 試料の分子量

V = 吸収されたる H_2 の容積 t = 溫度

實驗結果は第 5 表及び第 6 表の如く H_2 の添加は殆んど認められず。

第 5 表 (水醋酸を溶媒とせる場合)

時 間 分	H ₂ の 讀 cc	I ₂ の 吸 收 量 cc	
0	10.00	0	物質分子量 (M)=520 物 質 量 (E)=2.2000g 大 氣 の 壓 力 (P)=762mm 温 度 (t)=23.00° H ₂ の 吸 收 量 (V)=0.700cc $\text{二重結合数}(x) = \frac{M \times V \times P \times 1.604 \times 10^{-5}}{E \times (273.2 + t)}$ $= \frac{520 \times 0.7 \times 762 \times 1.604 \times 10^{-5}}{2.2 \times (273.2 + 23)} = 0.075$
5	9.55	0.45	
10	9.40	0.60	
20	9.40	0.60	
30	9.40	0.63	
50	9.38	0.62	
70	9.38	0.62	
100	9.30	0.70	
200	9.30	0.70	

第 6 表 (無水酒精を溶媒とせる場合)

時 間 分	H ₂ の 讀 cc	H ₂ の 吸 收 量 cc	
0	10.00	0	物質分子量 (M)=520 物 質 量 (F)=0.2000g 大 氣 の 壓 力 (P)=762mm 温 度 (t)=25.70° H ₂ の 吸 收 量 (V)=0.90cc $\text{二重結合数}(x) = \frac{M \times V \times P \times 1.604 \times 10^{-5}}{F \times (273.2 + t)}$ $= \frac{520 \times 0.9 \times 762 \times 1.604 \times 10^{-5}}{0.2000 \times (273.2 + 25.7)} = 0.096$
10	9.65	0.35	
20	9.65	0.50	
30	9.55	0.45	
60	9.45	0.55	
120	9.15	0.85	
180	9.10	0.90	

他の多くの反應に於て不飽和の性質を示し二重結合の存在を肯定すべき化合物が接觸還元極めて困難なる場合は屢々見らるゝところにして platycodigenin も亦其一例なり。従つて platycodigenin の二重結合の位置も亦それ等化合物に類似すならんと思はる。

Ⅰ. 酸素の性質

(1) Methoxyl 基の檢索

J. Zeisel 氏の methoxyl 基定量法に従ひ定量的に CH₃O-基の存否を檢索したるに陰性結果を示したり。

(2) Methylene oxid 基の檢索

(a) Platycodigenin 少量を 3 cc の濃-H₂SO₄ に溶かし (此の時既に黄赤色を呈したり) 5% 酒精性没食子酸溶液 4~5 滴を加へたるに CH₂<O-基に特有なる Smaragd-green を呈せずして黄赤色を呈したり。一晝夜放置せしに暗赤色となれり⁽⁹⁾。

(b) CH₂<O-を有する試料に濃厚 HI (d=1.7) を加へ煮沸すれば遊離炭素を析出す。Platycodigenin は此反應に對して陰性なり⁽¹⁰⁾。

(c) Phloroglucin の H_2SO_4 溶液 (1.5 g の phloroglucin に 75 cc の水と 50 g の H_2SO_4 を加へ熱して溶解し、放置して後濾過して用ふ) 5 cc を試験管に採り、それに 0.02g の試料を加へ温めて溶かし、猶温き間に 2 cc の H_2SO_4 を加へて振り沸騰水中に $\frac{1}{4} \sim \frac{1}{2}$ 時間熱する時は初めは赤色を呈し、後濃き絮状の沈澱を生ずべし。Platycodigenin につき此反應を試みたるも陰性結果を示したり。

(3) Carbonyl 基の検索

(a) 常法により platycodigenin の溶液を Fehling 氏液に加へ加熱するも Cu_2O の赤色沈澱を生せず。又 phenylhydrazine に對しても osazone を生成せず。依て aldehyde 基の存在は否定せらる。

(b) Platycodigenin 0.5 g, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 0.2 g 固體 KOH 0.35 g を小三角罎に採り無水酒精 40 cc を加へ、湯浴上に逆流冷却器を附して 4 時間煮沸し、冷後水を加へ、HCl にて酸性にしたるに白色の沈澱を生じたり。之を集め稀薄 alcohol より再結し無色針状の結晶を得たり。此ものは窒素を含有せず。mp 240° にて platycodigenin と混融するも mp の降下を示さず。依て該物質は oxime に非ずして platycodigenin を回収したるに過ぎず。

(c) Platycodigenin 0.5 g と無水 CH_3COONa 1.0 g を 5 cc の氷醋酸に溶解し、之に $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 0.5 g を 5 cc の氷醋酸に溶解したるものを加へ、暫時煮沸して後冷却したるに NaCl 及び CH_3COONa の結晶を多量に析出したり。依て之を濾過し alcohol にて洗ひ、濾液に多量の水を加へたるに白色沈澱を生じたり。之を精製して得たる結晶も亦 oxime に非ずして Platycodigenin を回収したるに過ぎず。

(d) Platycodigenin 0.5 g, semicarbazid-HCl 0.5 g 及び無水 CH_3COONa 0.5 g を小型分解罎に採り 20 cc の無水酒精を加へ逆流冷却器を附して湯浴上に 1 時間煮沸したり。此時 CH_3COONa の 1 部は不溶解に残るが故に之を濾し去り一夜放置せしも結晶析出せず。依て酒精の大部分を蒸發し水少量を加へ漸く濁るに至らしめ放冷せしに多量の結晶析出したり。此物は針状の結晶にして窒素を含まず。 $240^\circ \sim 242^\circ$ にて熔融し platycodigenin と混融するも mp の下降を起さず。即ち semicarbazon を生成せずして platycodigenin を回収したるに過ぎず。加熱時間を延長して試験したる結果も亦同様なり。

以上の事實により platycodigenin には carbonyl 基は存在せざるものと認む。

(4) Lactone 環の検索

Platycodigenin 少量を N/10 酒精性 KOH (F=1.021) 5 cc に溶かし、加熱することなく直に phenolphthalein を指示薬として N/10 HCl (F=1.039) を以て滴定し酸價を求む。又別に試料を採り同量の KOH と共に 5 時間煮沸して後 N/10 HCl を以て滴定し酸價と鹼化價の合計を求む。

第 7 表

酸 價 (冷 時)				酸 價+鹼 化 價 (5 時間煮沸)			
No.	物 質 mg	N/10KOH (係數・盲檢考慮) cc	酸 價	No.	物 質 mg	N/10KOH (係數・盲檢考慮) cc	酸價+ 鹼化價
1	12.272	0.204	93.1	1	12.441	0.230	103.5
2	12.800	0.245	106.9	2	12.413	0.230	103.7
平 均			100.0	平 均			103.6

∴ 鹼化價 = 103.6 - 100 = 3.6

即ち 5 時間煮沸するも KOH の消費量は殆んど増加せず。依て lactone 環は存在せざるものと認む。

(5) 水酸基の檢索

(a) 微量の濃-H₂SO₄ の存在下に無水醋酸による acetyl-化

野副鐵男氏⁽¹²⁾ は A-barigenol の acetyl-化に當り題目の如き方法を推賞したり。著者も亦此方法を試みたりしが成績良好ならざりき。

(b) 無水醋酸曹達の存在下に無水醋酸による acetyl-化

Platycodigenin 3 g を無水醋酸 20 cc, 無水醋酸曹達 3 g と共に小型分解罐に採り・逆流冷却器を附して砂皿上に 3 時間緩和に煮沸して後冷却し未だ固結せざる間に氷水 300 cc 中に攪拌し乍ら注入し。1 夜氷室に放置せしに粉末狀の acetyl-化物を沈澱したり。之を集め酒精より反復結晶せしむる時は遂に無色板狀の結晶を得べし。本品は 105° にて軟化し始め 110° に於て熔融す。メタノール・エタノール・アセトン及びエーテルに可溶性にして水に不溶なり。

(c) Acetyl-誘導體の-COOH 基及び CH₃CO-基定量

(b) の方法によりて得たる acetyl-誘導體一定量を豫め精密に中和したる酒精 3 cc に溶解し。加熱することなく即時に $\frac{1}{10}$ N 酒精性 KOH を以て滴定し遊離-COOH 基を定量したり。此上に更に 5 cc の $\frac{1}{10}$ N 酒精性 KOH を加へ逆流冷却器を附して 3 時間煮沸して後殘餘の KOH を $\frac{1}{10}$ N 酒精性 HCl を以て滴定し CH₃-CO-基を定量したり。實驗結果は tetraacetyl-platycodigenin に一致したり。

第 8 表

-COOH 基 定 量 (冷 時)				CH ₃ CO-基 定 量 (3 時間煮沸)			
No.	物 質 g	N/10KOH消費量 (係數・盲檢考慮) cc	-COOH %	No.	物 質 mg	N/10KOH消費量 (係數・盲檢考慮) cc	CH ₃ CO- %
1	0.0370	0.42	6.30	1	0.0332	2.09	25.48
2	0.0300	0.42	6.30	2	0.0335	2.09	25.25
平 均	(實驗數)		6.30	平 均	(實驗數)		25.37
理 論 數 C ₂₉ H ₄₃ O ₅ (CH ₃ CO) ₄ -COOH			6.54				25.00

(d) Acetyl誘導體の元素分析

元素分析結果も又第9表の如く tetra-acetylplatycodigenin に一致したり。

第 9 表

No.	物 質 mg	CO ₂ mg	H ₂ O mg	C %	H %
1	2.803	6.792	2.016	65.96	8.05
2	2.316	5.600	1.810	65.94	8.74
3	4.150	10.158	3.133	66.77	8.30
平 均	(實 驗 數)			66.22	8.36
理 論 數	C ₃₀ H ₄₄ O ₇ (CH ₃ CO) ₄ として			66.28	8.14

(e) Pyridin 溶液にて C₆H₅COCl による benzoyl-化

Platycodigenin 3 g を pyridin 10 cc に溶解し C₆H₅COCl 3 cc を加ふれば甚だしく發熱し且つ淡紅色を呈したり。一夜放置して後 2%の稀硫酸 400 cc 中に攪拌しつゝ注入したるに淡紅色樹脂狀物質を器底又は器壁に分離したり。一夜氷室に放置せしも依然樹脂狀を呈す。上澄液を捨て残滓を 1:1 の aceton+alcohol 混液に溶かし骨炭にて處理し、濃縮し、氷室に放冷する時は再び固體を析出す。かゝる操作を數回反復すれば mp 一定し白色無定形の benzoyl-化物を得たり。本物質はメタノール、エタノール、アセトン、エーテルに溶解し、水に殆んど溶解せず。150° 附近より軟化し始め 172° にて熔融し透明となる。

(b) Benzoyl誘導體の-COOH 基及 C₆H₅CO-基定量

Acetyl-化物と全く同一方法により滴定し-COOH 基及び C₆H₅CO-基を定量したり。其結果も亦第10表の如く tetrabenzoyl-platycodigenin に一致したり。

第 10 表

-COOH 基 定 量 (冷 時)				C ₆ H ₅ CO-基 定 量 (5時間煮沸)			
No.	物 質 g	N/15 KOH消費量 (系数、盲檢考慮) cc	-COOH %	No.	物 質 g	N/10 KOH消費量 (系数、盲檢考慮) cc	C ₆ H ₅ CO- %
1	0.0342	0.346	4.55	1	0.0389	1.61	43.44
2	0.0362	0.369	4.59	2	0.0332	1.42	44.91
平 均	(實 驗 數)		4.57	平 均	(實 物 數)		44.18
理 論 數	C ₂₉ H ₄₃ O ₅ (C ₆ H ₅ CO) ₄ COOH						44.87

(g) Benzoyl誘導體の元素分析

元素分析結果も亦第11表の如く tetrabenzoyl-platycodigenin に一致したり。

第 11 表

No.	物 質 mg	CO ² mg	H ₂ O mg	C %	H %
1	3.074	8.425	1.883	74.74	6.89
2	3.239	8.822	2.057	74.27	7.05
3	2.822	7.658	2.114	74.00	6.88
平 均	(實 驗 數)			74.34	6.94
理 論 數	C ₃₀ H ₄₄ O ₇ (C ₆ H ₅ CO) ₄ として			74.36	6.84

第 10 報の研究は主として昭和 14 年度文部省科學研究費によりて爲されたるものなり。謹みて感謝す。

文 獻 及 び 参 考 書

- (1) 北里善次郎: 日化, 55, 709 (1934)
- (2) 小竹無二雄: 理研彙報, 11, 450.
- (3) 宮坂 宗膺: 藥學雜誌, 57, 4666.
- (4) 松 川 氏: 藥學雜誌, 54, 965.
- (5) (9) Pict, Kr: mers: B, 43, 1334 (1910)
- (6) (11) Clowes, Tollen: B, 32, 2841 (189)
- (7) (10) Salway: Soc, 97, 2413 (1910)
- (8) 前田 贊耶: 藥學雜誌, 56, No. 7.
- (12) 野副 鐵男: 日化, 55, No. 6.