

## ツガ樹脂中の一新成分に就て

技 師 川 村 實 平

## 目 次

	頁
總 論 .....	63
實 験 の 部 .....	68
1 ツガレシノールの抽出 .....	68
2 ツガ酸(ラク톤の鹼化生成物) .....	69
3 ギアセチルツガレシノール .....	69
4 Di-p-Nitrobenzoylsugaresinol .....	69
5 ギメチルツガ酸 .....	70
6 ギメチルツガ酸の過マンガン酸加里による酸化 .....	70
7 ヴェラトルム酸の合成 .....	71
8 ツガレシノールと硝酸との作用 .....	71
9 ツガレシノールの接觸還元 .....	71
10 ツガレシノールの加里熔融及亜鉛末乾溜 .....	72

## 總 論

ツガ(*Tsuga Sieboldii* Carr.)は本州中部以南主として本州、四國、九州に亘りて分布する喬木にして建築用材又は指物用材として重要なものなり。而して其の材中に往々小なる白色の斑點を有することあり。特に材の内部に龜裂を生じたる箇所には多量の樹脂と共に白色の結晶狀物質を堆積することあり。此の樹脂量は概して僅少なるものにして其の多少は材の瑕瑾と密接なる關係を有するものゝ如し。抑も傷面より流出する樹脂を Wundbalsam と稱し之は傷面保護の作用を有すること夙に VRIES<sup>1)</sup>によりて唱導せられ其の後樹脂類の殺菌性に就て多數の研究行はれたり之に據れば或ものは殆ど殺菌性を認め難きことある<sup>2)</sup>も又他のものは明かに殺菌防腐の效力を認め得る事あり<sup>3)</sup>其の差異の因て生ずる所以は主として樹脂成分の差異に起因するものなるべし即ち樹脂の種類によりては殺菌性割合弱く單に其の表面を覆ひ

1) TSCHIRCH, Die Harze und Harzbehälter (1906) S. 1208

2) 同上 S. 13 Mayr の實驗

3) 北島、林業試験報告 30 號 92 頁 (昭和 5 年) 引用文獻

又は材中に蓄積して水分の浸潤を妨け二次的に防腐の效力を生ずるが如きものあり。斯の如き種類の材は耐朽力左程強からずアカマツの如きは其の一例なり。之に反し木材腐朽菌に對し殺菌性强き成分を含有し直接に殺菌の効果を有するものあり例へば *Styrax benzoin* Dryander より生ずる安息香及龍血樹(*Dracaena Draco* L.)の Drachenblut には何れも安息香酸, *Dorema ammoniacum* Don. の Ammoniakharz にはサリチール酸, *Myroxylon* 屬の Tolubalsam 及 Perubalsam には安息香酸肉桂酸及び其のエステル, *Xanthorrhoea* 屬の Akaloidharz には P-クマール酸又本邦産カヤ<sup>1)</sup>(*Torreya nucifera* S. et Z.)の樹脂には O-Methoxyzimtsäure を含有し之等成分は何れも殺菌性化合物として知られ木材腐朽菌に對しても可なり強き殺菌性を有するものあり。之等の點に就ては北島技師の協力を得て實驗中にして他日報告の機あるべし。

上述の如く樹脂類の殺菌性は一概に其の有無を云々するを得ず。其の箇々の種類によりて差異を有するものにして従て其の成分の研究は興味あることゝ云ふ可し此の意味に於てヒバ材の殺菌性成分の研究<sup>2)</sup>に次ぎて之に着手し未だ完結に至らざるも最初に得たる試料を使用し果し次の試料を得る迄に可なり長き時日を要す可きにより茲に不完全ながら今日迄の實驗を取纏め報告し之が完結は他日に譲らんとす。

本研究に用ひたる試料は當場利用部に於て強弱試験に供せる試料中外觀的に白斑の多きものを選びて之を細末としエーテルにて抽出し實驗の部に述ぶるが如く精製し無色の細かき針狀結晶として得らる。236~237°にて融解し(此の時僅かの氣泡の發生を見る)尙 240°以下に暫時保つ時は再び徐々に針狀結晶を析出し遂に全部固結し更に溫度を上昇せしめ約 255°にて再び全部融解す。而して瓦斯の發生を明瞭に見る爲めには融點より數度高くまで急に溫度を上昇せしめて觀察するを便とす。尙試料を60度位に曲けたる内徑約 2mm の盲管に採り試料のある部分をミクロ分析に用ふる Regenerierungsblock の小孔に挿入し 240~250°に加熱し他端を水酸化バリウム水溶液を入れたる小試験管中に導入し置くときは最初は氣泡を生ずるも次で管内の水面は漸次白色の被膜を生じつゝ徐々に上昇するを見る。故に此の際發生す

1) カヤ材の成分に就ては近々詳細報告の豫定

2) 川村、林業試験報告 30 號 59—89 頁(昭和 5 年)



る瓦斯は炭酸瓦斯なる可し而して此の分解生成物を純粹に得る目的にて 0.4g の物質を炭酸瓦斯氣流中にて  $240^{\circ}$  に 10 分間加熱し冷却後其の融點を測りたるに約  $238\sim 245^{\circ}$  位なりし故分解不充分と考へ更に 30 分間  $260^{\circ}$  に加熱し 95% 酒精より再結晶を行ひたるに融點  $205\sim 206^{\circ}$  の物質を得て目的物たる融點  $255^{\circ}$  位の物質を得るに至らず他日條件を變へて再檢すべし。

分子量の測定及び元素分析の結果より  $C_{19}H_{20}O_6$  なる分子式を有することを知る本物質は光學的活性にして  $[\alpha]_D = -61.7^{\circ}$  (アセトン溶液)。二箇のメトキシル基を有し又易くアセチル誘導體を與へ之の元素分析並に鹼化數の測定により二箇の水酸基を有することを知る。尙 p-Nitrobenzoylderivat は融點  $257\sim 258^{\circ}$  にして窒素の定量により上と同様に二箇の水酸基の存在を知る。セミカルバゾンと與へざるを以てカルボニル基を含まず。

本物質は酒精或はアセトン溶液にてリトマス試験紙に中性なり。然るに過剰の酒精加里と 1 時間煮沸するか或は長時間常溫に放置せる後フェノールフタレインを示指薬として逆滴定すれば一箇のカルボキシル基に相當するアルカリの消費量を見るも常溫にて短時間作用せしめたるのみにてはアルカリの消費量少く時間と共に増加し遂に一定値に達す。之により一箇のラクトン環の存在を豫想し得らる而して其の鹼化生成物は融點  $208\sim 210^{\circ}$  にして  $C_{19}H_{22}O_7$  に相當し一分子の水の加はりてラクトン環の開裂せるものと認む。而して  $\beta$ -又は  $\gamma$ -ラクトン<sup>1)</sup> は融點溫度に於て炭酸瓦斯を放出して Äthylenderivat 又はカルボニル化合物を生成する性質あり故に本物質は恐らく  $\beta$ -又は  $\gamma$ -ラクトンならんと思惟せらるるも確定は今後の研究に俟つ。

以上の實驗結果  $(OH)_2(O\cdot CH_3)_2 C_{16}H_{12} < \begin{smallmatrix} CO \\ | \\ O \end{smallmatrix}$  なる示性式を書くことを得らる。之と同一なる示性式を有する物質に Matairesinol<sup>2)</sup>  $(OH)_2(O\cdot CH_3)_2 C_{16}H_{12} < \begin{smallmatrix} CO \\ | \\ O \end{smallmatrix}$  あり。之はニュージーランド産ナギ屬の一種 *Podocarpus spicatus* (Matai) の樹脂より得らるる結晶にして融點  $119^{\circ}$  なるにより全く別の化合物なるを知る。此の外尙之と同一組成を有する化合物に Pinoresinol  $C_{19}H_{20}O_6$  融點  $122^{\circ}$  (*Pinus laricio* 及び *P. vulgaris* の樹脂中)あるも融點に著しき差異を有す故に之を新化合物

1) HANS MEYER, Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik 4. Aufl. S. 777.

2) EASTERFIELD and BEE, Journ. Chem. Soc. (London) 97, 1028 (1910).

と認め上例に倣ひツガレジノール Tsugaresinol と命名す。

次に呈色反應を検するにステリン類フラボン類の反應は陰性にして酒精溶液は鹽化第二鐵により綠色を呈し、クロロフォルムと苛性アルカリと共に加温すれば赤褐色となり、アルカリ溶液は Diazobenzolsulfosäure により血赤色となる。常温にて濃硫酸に溶けて黄褐色を呈す。苛性アルカリ溶液には易く溶解するも炭酸曹達溶液には溶解困難なり之等の反應によりて前述の水酸基の少くも一箇はフェノール性なるべし。尙鹽化アンチモン<sup>4</sup>の四鹽化炭素溶液を加ふるに本物質は四鹽化炭素に殆ど不溶性にして従て同試薬に對し反應なきも試料のアセトン溶液に同試薬を加ふれば赤褐色となる。此の反應はフェナントレンの呈色反應に類似す(但しアセトンを用ふるを異點とす)。分子式より見るに炭素數に比し著しく水素の數少きも之を白金黒を觸媒として接觸還元を試むるも殆ど水素を吸收せず。又クロム酸々化によりフェナントレンヒノン類を生ぜざるやを検したるに目的物と認むべき着色物を得られざりき。次に硝酸を作用せしめたるに大部分は樹脂化して僅かに蓚酸の生成を確認せるに過ぎず(此の反應は尙他日條件を變へて行ひニトロ化物の生成を検す可し)。過マンガン酸加里にて其の儘の物質を酸化せるに供試物少量の爲め殆ど生成物を捕捉するを得ず(水に難溶性のもの殆ど認められず)。次にフェノール性水酸基をアセチル基にて保護しアセトン溶液にて計算量の硫酸マグネシウムを加へ常に中性に保ちて常温にて過マンガン酸加里を加へたるも殆ど反應進行せず。故に約 40° に加温し豫定の過マンガン酸加里を加へたるに全く元の物質を不變の儘回收したるに過ぎず。次に同物質を水に浮游せしめ約 70° 位にて過マンガン酸加里酸化を試みたるに水に不溶性の爲めか大部分不變化の儘回收され生成物は捕捉されず。尙同物質を氷醋酸溶液にて常温にて同様にして酸化を試みたるに生成物は舍利別狀となり數日後此の内に微量の結晶を析出したるも少量の爲め精査するを得ず。次に硫酸メチルにてメチル化してフェノール性水酸基を保護しアルカリ性にて過マンガン酸加里酸化を行ひ Veratrumsäure の生成を確定するを得たり此の際水蒸氣蒸溜によりて易く揮發し來る酸を認むるを得ず。

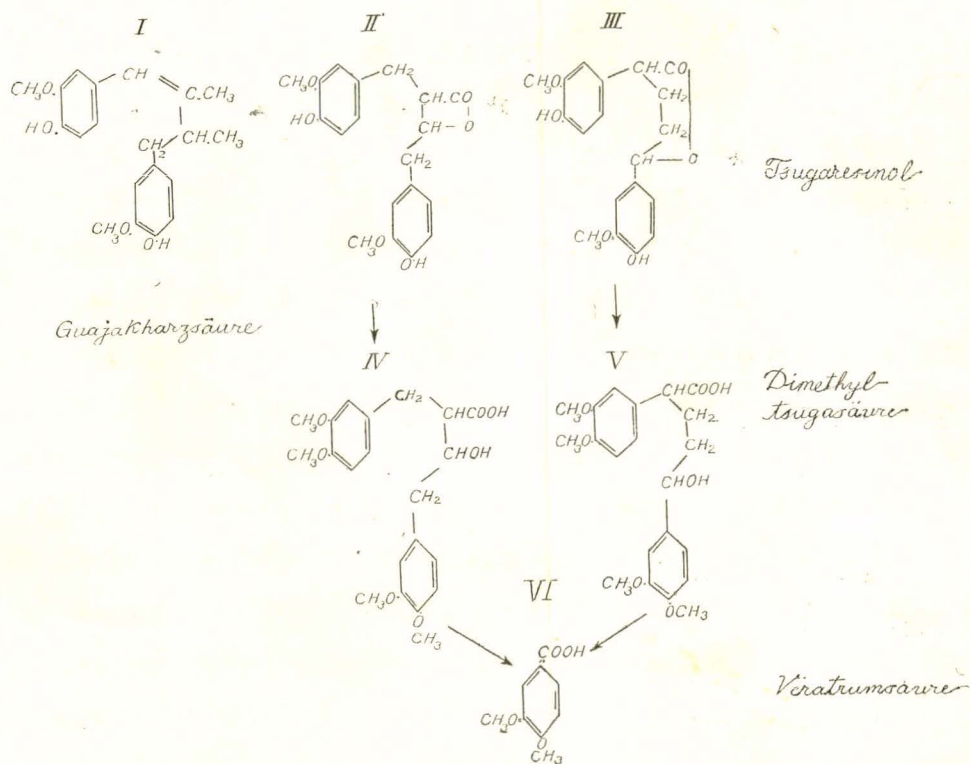
上述せるが如くフェナントレン類似の呈色反應あること並びに針葉樹々



脂と密接の関係あるレテン、アビーチン酸等の構造より類推して本物質にもフェナントレン核の存在を豫想し得られざるにあらざるも水素の稍過剰なること及びメチル化物の過マンガン酸加里酸化によりて Veratrumsäure を與ふることを説明するに稍困難を感ず故に茲には癒瘡木脂の成分たる癒瘡木脂酸 (Guajakharzsäure) の構造より類推し暫定的に II 若しくは III の假想式を提出し置かんとす。

但しラクトン環を形成するカルボキシル基及水酸基の位置に關しては根據未だ充分ならざるが故に尙他日精査すべし。

又フェノール性水酸基とメトキシル基の位置は相互に取替ふるもメチル化後は同一なる生成物を得べく茲には單に癒瘡木脂酸の類推によりて斯く置きたるに過ぎず勿論他日確定の要ありとす。



上式を用ふれば光學的活性なること、融點溫度にて炭酸瓦斯を放出するラクトンの性質、メチル化後過マンガン酸加里酸化によりヴェエラトルム酸を與ふること、フェノール性反應を呈すること、硝酸酸化によりて蓚酸を

生成すること等を説明し得べし又癒瘡木脂酸は酒精溶液に於て鹽化鐵により綠色を呈し本物質も同様に於て綠色を呈することも参考の一助たり得べし。

## 實 驗 の 部

### (1) ツガレジノールの抽出

當場利用部に於て強弱試験に供したる天龍川上流地方産ツガの2寸5分角材の中表面になるべく多くの白色斑點を有するものを選び細かく削りたる後粉碎し1mm目の篩を通じたるものをエーテルにて還流抽出し大部分のエーテルを溜去し殘留物を少量のエーテル若しくはベンゼン、クロロフォルム等にて洗ひ著色物及粘性の樹脂分を除く此粗收量大約0.2%なり。但し白斑の多少により著しき差異あり。之を更に95%酒精又はアセトンより再結晶するときには細かき無色針狀の結晶となる。236~237°にて僅かに氣泡を發生しつゝ融解し尙 240°以下位に暫時保つときは再び徐々に針狀結晶を析出し更に溫度を徐々に上昇せしむれば約 255°にて全く澄明に融解す。

元素分析:	物質 g	CO <sub>2</sub> g	H <sub>2</sub> O g	C%	H%
	0.1417	0.3448	0.0696	66.36	5.50
	0.1447	0.3528	0.0703	66.49	5.44
	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> として計算値			66.25	5.85

結晶水なく窒素も含有せずセミカルバゾンと與へず。

メトキシ基の定量:	物質	AgI.	O-CH <sub>3</sub> %
	0.1280g	0.1648g	17.01
	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> Dimethoxyl-化合物として計算値		18.03

分子量の測定:	物質g	樟腦g	融降下	分子量
	0.0128	0.1858	7.5°	367
	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> として計算値			344

旋光度の測定: 物質 0.2534g を 25ccm アセトンに溶し 2dm 管にて測定す。

$$[\alpha]_D = \frac{-1.25 \times 100}{1.0136 \times 2} = -61.7^\circ$$

本物質は水に殆ど不溶、石油エーテル四鹽化炭素にも甚溶けにくくエーテル、ベンゼン、クロロフォルム等には稍溶けにくく酒精及び木精には冷

時には稍溶けにくきも熱時には易溶性、アセトンには冷時にも溶け易し故にアセトンにて抽出すれば割合短時間に抽出量多きも樹脂を多量に伴ひ來り分離困難にして此の點より溶解力小なるもエーテルを最便利とす。

(2) ツガ酸(ラクTONの鹼化生成物)

試料に過量の 0.4N 酒精加里を加へ 1 時間煮沸し  $\frac{N}{10}$  硫酸にて逆滴定す。

物質g	$\frac{N}{10}$ KOHとしての使用量ccm	鹼化數
0.3521	10.4	166
0.2248	6.6	165

$C_{19}H_{29}O_6$  (Monolacton) として計算量 163

茲に得たる鹼化生成物を酒精より再結晶を行ひ無色針狀の結晶を得たり。融點 208~210° にしてアセトン及び溫酒精にとけ易くベンゼン及エーテルには割合に溶けにくし。

元 素 分 析:	物質g	CO <sub>2</sub> g	H <sub>2</sub> Og	C%	H%
	0.1350	0.3120	0.0702	63.03	5.82
$C_{19}H_{29}O_7$ として計算値				62.95	6.12

(3) ディアセチールツガレジノール Diacetyltsugaresinol.

試料 0.5g を約 5g の無水醋酸及 0.5g の無水醋酸曹達と共に 1 時間軽く煮沸し冷却後多量の水を加へ一夜放置し析出せる結晶を吸引濾別し酒精及アセトンの混合液より再結晶を行ふ。收量 0.5g 融點 204~205° 最早鹽化第二鐵反應を呈せず。

元 素 分 析:	物質g	CO <sub>2</sub> g	H <sub>2</sub> Og	C%	H%
	0.1515	0.3597	0.0713	64.75	5.27
$C_{23}H_{24}O_8$ (Diacetyl—) として計算値				64.46	5.65

アセチル化後の鹼化數

物質g	$\frac{N}{10}$ KOH ccm	鹼化數
0.2261	15.6	387

$C_{23}H_{24}O_8$  (Diacetylmonolacton) として 393

(4) Di-p-Nitrobenzoyltsugaresinol.

試料 0.5g をピリデン 5g に溶かし p-Nitrobenzoylchlorid 0.8g を加へ初め冷水にて冷却し反應を調節し次に少しく加溫し全部澄明に溶解したる後放冷せ



るに暫時にして針狀結晶を析出して遂に粥狀となる。一夜放置し多量の水を加へ稀硫酸にて酸性とするときは帶黄色の細かき結晶を析出す。之を吸引濾別し充分にエーテルにて洗ふ收量 0.6g 之をクロロフォルムに溶かし約同容のエーテルを加へ放置せるに骸子狀の結晶を析出す融點 257~258°。

元 素 分 析:	物質mg	Ncem.	N%
	5.660	0.235 (30°/754mm)	4.64
$C_{33}H_{26}O_{12}N_2$ (Dibenzoat) として			4.36

#### (5) デメチルツガ酸

試料 2g に苛性曹達 1.6g を水 15ccm 中に溶かしたるものに加へ之に硫酸メチル 2g を加へ數分間振盪せるに白色の粥狀物となる。之を少時湯煎上に加温したる後多量の水を加へエーテルにて抽出したるもエーテルに移行するもの甚微量なり。

次に水層に稀硫酸を加へ酸性とする時は無色の結晶を生ず。之はエーテルに難溶性なるが故に吸引濾別しよく水洗し乾燥後クロロフォルムに溶かし石油エーテルを加へて析出せしむ。本物質はエーテル、石油エーテル、ベンゼン等に溶けにくく、クロロフォルム、酒精、アセトンに溶け易し融點 165~167°。

メトキシル基の定量:	物質g	AgI g	OCH <sub>3</sub> %
	0.1073	0.2167	26.68 (無水醋酸を用ひず)
	0.0718	0.1463	26.92 (HI 10ccm に無水醋酸 2ccm を加へ5時間作用す)
$C_{21}H_{26}O_7$ (4×O.CH <sub>3</sub> ) として			31.79
$C_{20}H_{24}O_7$ (3×O.CH <sub>3</sub> ) として			24.73

上の分析値は甚不良にして3箇と4箇の中間のO·CH<sub>3</sub>基數に相當し稍判斷に苦しむも元來メチル化前の物質も可なり測定困難なるものにして本物質も同様に測定困難のものと考へ4箇のメトキシル基を存するものと推定す(尙 Methylimidgruppe の定量法に倣ひて再檢すべし)。

#### (6) デメチルツガ酸の過マンガン酸加里による酸化

試料 2.5g を水 100ccm 苛性加里 0.5g の溶液中に溶かし之を攪拌しつゝ初め常溫にて過マンガン酸加里 8g を水 400ccm に溶かしたるものを徐々に滴下し



終り頃に至り褪色遅くなりたる時約60°位に加温しつつ豫定量を滴下し褪色する迄攪拌す褐色を濾別し熱湯にて數回洗ふ濾過液は澄明にして之を硫酸々性にし蒸溜するも酸性物の溜出を認め難く又硫酸々性にしたる際に白濁を生ぜず。故に蒸溜残渣を數回エーテルにて抽出しエーテルを溜出せるに褐色の舍利別狀物を得たり之を稀酒精より再結晶を行ひ融點 178~179° の針狀結晶を得たり。

元 素 分 析:	物質g	CO <sub>2</sub> g	H <sub>2</sub> Og	C%	H%
	0.0425	0.0933	0.0220	59.87	5.79
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> として計算値				59.31	5.54

試料僅少にして充分に精製するを得ず。分析値稍不良なるも之を合成によりて得たる Veratrumsäure (融點 179~181°) と混融せるに殆ど融點降下を認めず。故に此の酸化生成物は Veratrumsäure と認む。

#### (7) Veratrumsäure の合成<sup>1)</sup>

オイゲノールを硫酸メチルにてメチル化し 11mm にて分溜し 127~128° の溜分を過マンガン酸加里にて酸化し酸化生成物を稀酒精より再結晶を行ひ融點 179~181° の無色針狀の結晶を得たり。

元 素 分 析:	物質g	CO <sub>2</sub> g	H <sub>2</sub> Og	C%	H%
	0.0680	0.1474	0.0347	59.12	5.71
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> として計算値				59.31	5.54

#### (8) ツガレジノールと硝酸との作用

試料 0.5g を氷醋酸 5ccm に溶かし冷水にて冷却しつつ濃硝酸(比重 1.38) 2g を徐々に滴下したる後尙約 60° に 30 分間加温し冷却後エーテルにて抽出しエーテルを溜去せるに赤褐色の舍利別狀物となり内に柱狀結晶を析出す。之を素焼板に塗り残留せる結晶を少量の熱湯より再結晶を行ひたるに融點 101~101.5° の無色柱狀の結晶となる之を蓚酸と混融するも融點の降下なし故に蓚酸たること疑なかる可し。ニトロ化合物は未だ結晶性に得られず。尙他日條件を變へて再檢す可し。

#### (9) ツガレジノールの接觸還元

試料 1.5g を醋酸エチール 70ccm に溶かし白金黒 0.2g を加へ常温にて水素中に振盪せるも殆ど水素を吸収せずして元の物質を回收したるに過ぎず。

<sup>1)</sup> TIEMANN UND MATSMOT, Ber. Ber. 9, 937 (1879).

## (10) ツガレジノールの加里熔融及び亞鉛末乾溜

少量の試料に就て加里熔融及び亞鉛末乾溜を試みたるも何れも確定的の結果を得るに至らざりき。

本稿を草するに當り東北帝國大學教授理學博士野村博先生より御懇篤なる御示教を賜はりたることを謹謝す。尙本研究は當場技師杉浦庸一氏の提案に依るものにして同氏より多大の助力と有益なる助言を得たることを謹謝す又本實驗に助手藤田信夫君を煩はしたること多し併せて茲に深謝す。



## Über einen neuen Bestandteil des Tsuga-Harzes.

Von

JITTEI KAWAMURA

*Tsuga Sieboldii* Carr. ist weit verbreitet in den Gebirgsgegenden von der Hauptinsel, Shikoku und Kyushyu in Japan und wird als Bauholz hoch geschätzt. Im Holz befinden sich oftmals weisse Fleckchen, die aus kristallinen Substanzen bestehen. Besonders in Rissen häufen sie sich neben harzigen Massen in verhältnismässig grossen Mengen an. Diese Kristalle wurden mit Äther ausgezogen und aus Alkohol oder Aceton umkristallisiert. Man erhielt farblose Nadelchen, welche bei 236-237° schmolzen und dabei sehr langsam Kohlendioxyd abgaben und wieder zu nadelförmigen Kristallen erstarrten (bei ca. 255° schmelzen). Der Kristall ist optisch aktiv und besitzt die Zusammensetzung  $C_{19}H_{20}O_6$ .  $[\alpha]_D = -61.7^\circ$  (in Aceton).

Ich benannte diese Substanz "Tsugaresinol". Tsugaresinol besitzt zwei Methoxylgruppen und zwei Oxygruppen.

Diacetylsugaresinol:  $C_{23}H_{24}O_8$ , Schmp. 204-205°.

Di-p-nitrobenzoylsugaresinol:  $C_{33}H_{26}O_{12}N_2$ , Schmp. 257-258°.

In Alkohol- oder Acetonlösung reagiert es neutral gegen Lackmuspapier, aber bei der Titrierung auf Phenolphthalein mittels alkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur absorbiert es langsam Kalilauge. Wird das Tsugaresinol mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge eine Stunde gekocht und mit  $\frac{N}{10}$  Schwefelsäure zurücktitriert, so verbraucht es 1 Mol Kalilauge um zu neutralisieren. Das Versäufungsprodukt, Tsugasäure, besitzt die Zusammensetzung  $C_{19}H_{22}O_7$  (Schmp. 208-210°).

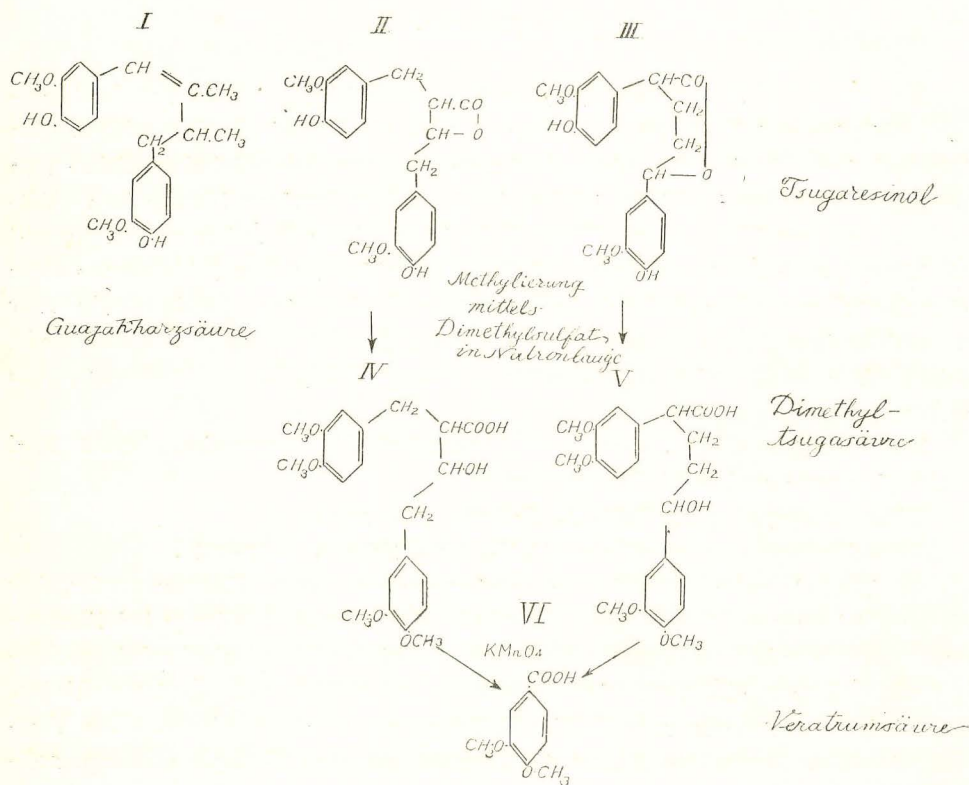
Diese Tatsache deutet darauf hin, dass sich im Molekül ein Laktonring befindet und man kann folgende rationelle Formel schreiben:  $(OH)_2(OCH_3)_2C_{16}H_{12}C<\overset{O}{\parallel}$ .

Matairesinol besitzt die gleiche rationelle Formel, aber es schmilzt bei 119°. Auch Pinoresinol hat die gleiche Zusammensetzung wie Tsugaresinol, aber zwischen beider Schmelzpunkten ist ein grosser Unterschied. Das  $\beta$ - oder  $\delta$ -Lakton zersetzt sich, wenn es bis zum Schmelzpunkt erhitzt wurde, sehr langsam unter Kohlensäureentwicklung. Da Tsugaresinol beim Erhitzen auf Schmelzpunkt ebenfalls Kohlensäure abgibt, so handelt es sich dabei vermutlich um  $\beta$ - oder  $\delta$ -Lakton.

In alkoholischer Lösung färbt sich Tsugaresinol grün mit Ferrichloridlösung, und in verdünnter Natronlauge rötet es sich mit Diazobenzolsulfosäure. Diese Farbenreaktionen zeigen, dass von zwei Oxygruppe wenigstens eine phenolisch sein muss. Es ist zwar ungesättigt, aber es absorbiert keinen Wasserstoff bei katalytischer Reduktion mit Platinschwarz in Äthylacetat.

Acetyltsugaresinol ist sehr beständig gegen Kaliumpermanganat in neutraler Lösung. Bei der Oxydation des Tsugaresinols mit Salpetersäure in Eisessig erhielt man eine harzige Substanz und eine kleine Menge Oxalsäure. Aus Dimethyltsugarsäure ( $C_{21}H_{26}O_7$ , Schmp.  $165-167^\circ$ ) entstand Veratrumsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat im alkalischen Medium.

Für Tsugaresinol will ich Formel (II) oder (III) als vorläufigen hypothetischen Ausdruck verwenden.



Mit der relativen Stellung der Methoxyl- und Phenolgruppen und ihrem Laktioncharakter werde ich mich in der späteren Nummer eingehend beschäftigen.

### Experimenteller Teil.

(1) Gewinnung von Tsugaresinol. Man extrahierte das Holzpulver von Tsuga, welches viele weisse Fleckchen enthielt, mit Äther. Der Ätherextrakt wurde vom grössten Teile des Lösungsmittels entfernt, mit einer kleinen Menge von Äther, Benzol oder Chloroform gewaschen und aus Alkohol oder Aceton umkristallisiert. Man erhielt farblose Nadelchen, welche bei  $235-237^\circ$  schmolzen, dabei sehr langsam Kohlendioxyd abgaben und erstarrten wieder in nadelförmige Kristalle, welche bei ca.  $255^\circ$  schmolzen.

$$[\alpha]_D = -61.7^\circ \text{ (1.0136 g Subst. in 100 ccm Aceton)}$$



0.1417 g Subst: 0.3448 g CO<sub>2</sub>, 0.0696 g H<sub>2</sub>O

0.1447 g Subst: 0.3528 g CO<sub>2</sub>, 0.0703 g H<sub>2</sub>O

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 66.25, H 5.85 Gef. C 66.36, H 5.50

C 66.49, H 5.44

Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast:

0.0128 g Subst. 0.1858 g Campher:  $\Delta t = 7.5^\circ$ , Mol-Gew. Gef. 367.

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> Ber. 344.

Methoxyl-Bestimmung:

0.1280 g Subst: 0.1648 g AgJ C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> (Dimethoxylverb.) Ber. 18.03

Gef. 17.01

(2) Tsugasäure. Tsugaresinol wurde mit  $\frac{4N}{10}$  überschüssiger alkoholischer Kalilauge eine Stunde lang gekocht und mit  $\frac{N}{10}$  Schwefelsäure zurücktitriert.

0.3521 g Subst: 10.4 ccm KOH

0.2248 g Subst: 6.6 ccm „

Verseifungszahl: Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> (als Monolakton) 163.

Gef. 166, 165.

Wenn das Verseifungsprodukt aus Alkohol umkristallisiert wird, so erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 208–210°.

0.1350 g Subst: 0.3120 g CO<sub>2</sub>, 0.0702 g H<sub>2</sub>O

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub> Ber. C 62.95, H 6.12

Gef. C 63.03, H 5.82

(3) Diacetylsugaresinol. 0.5 g Tsugaresinol wurde mit ca. 5 g Essigsäureanhydrid und 0.5 g geschmolzenem Natriumacetat eine Stunde gekocht. Nach der Abkühlung wurde das Reaktionsgemisch mit viel Wasser versetzt und über Nacht stehen gelassen. Abgeschiedene Kristalle wurden abgesaugt und aus einem Gemenge von Aceton und Äthylalkohol umkristallisiert. Ausbeute 0.5 g, Schmp. 204–205°.

0.1515 g Subst: 0.3597 g CO<sub>2</sub>, 0.0713 g H<sub>2</sub>O

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub> (Diacetylverb.) Ber. C 64.46, H 5.65

Gef. C 64.75, H 5.27

Verseifungszahl nach der Acetylierung:

0.2261 g Subst: 15.6 ccm  $\frac{N}{10}$  KOH

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub> (Diacetylmonolakton) Ber. 393.

Gef. 387.

(4) Di-p-nitrobenzoylsugaresinol. 0.5 g Tsugaresinol wurden in 5 g Pyridin gelöst und mit 0.8 g p-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Nach etwa zwölf Stunden wurde es mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und aus einem Gemenge von Chloroform und Äther umkristallisiert. Sehr schwach gelbliche Würfelchen vom Schmp. 257–258°.

5.660 mg Subst: 0.235 ccm N ( $\frac{30^\circ}{754\text{mm}}$ )

C<sub>33</sub>H<sub>26</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (Dibenzoat) Ber. N 4.36

Gef. N 4.64

(5) Dimethyltsugasäure. Tsugaresinol wurde mit Dimethylsulfat und Natronlauge auf übliche Weise methyliert und aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther umkristallisiert. Farbloser Kristall, Schmp. 165–167°.

Methoxyl-Bestimmung.

0.1073 g Subst: 0.2167 g AgJ

0.0718 g Subst: 0.1463 g AgJ

$C_{21}H_{26}O_7$  (4 Methoxylverb.) Ber. 31.79

$C_{20}H_{24}O_7$  (3 Methoxylverb.) Ber. 24.73

Gef. 26.68 (ohne Essigsäureanhydrid)

26.92 (mit „ )

(6) Oxydation der Dimethyltsugasäure mit Kaliumpermanganat. 2.5 g Dimethyltsugasäure wurden in 100 ccm verdünnter Kalilauge gelöst, und anfangs bei Zimmertemperatur später bei ca. 60° unter Umrührung tropfenweise einer 400 ccm 2%ige Kaliumpermanganatlösung zugesetzt. Der ausgeschiedene Braunstein wurde abfiltriert und mit heissem Wasser gewaschen. Das Filtrat und das Waschwasser wurden zusammen abgedampft und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mit Äther extrahiert. Der Ätherauszug bleibt nach Verdunsten des Lösungsmittels ein brauner Syrup, aus welchem durch Umkristallisierung aus Äthylalkohol farblose Nadeln vom Schmp. 178–179° erhalten wurden.

0.0425 g Subst: 0.0933 g  $CO_2$ , 0.0220 g  $H_2O$

$C_9H_{10}O_4$  Ber. C 59.31, H 5.54

Gef. C 59.87, H 5.79

Diese Substanz zeigte bei Mischprobe mit Veratrumsäure keine Schmelzpunkts-Depression.

(7) Synthese der Veratrumsäure.<sup>1)</sup> Eugenol wurde mit Dimethylsulfat methyliert und unter 11 mm Druck fraktioniert. Die Fraktion 127–128° wurde mit Kaliumpermanganat oxydiert und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Schmp. 179–181°.

0.0680 g Subst: 0.1474 g  $CO_2$ , 0.0347 g  $H_2O$

$C_9H_{10}O_4$  Ber. C 59.31, H 5.54

Gef. C 59.12, H 5.71

(8) Oxydation des Tsugaresinol mit Salpetersäure. 0.5 g Tsugaresinol wurde in 5 ccm Eisessig gelöst, unter Wasser-Kühlung 2 g konzentrierter Salpetersäure (s. G. 1.38) tropfenweise zugesetzt und dann nach halbstündiger Erwärmung bei ca. 60° mit Äther extrahiert. Der Rückstand des Ätherauszuges wurde auf eine Tonplatte gestrichen, und verbliebene Kristalle wurden aus heissem Wasser umkristallisiert. Farblose Prismen, Schmp. 101–101.5°. Diese Substanz zeigt bei Mischprobe mit Oxalsäure keine Schmelzpunkts-Depression.

1) F. TIEMANN und K. MATSMOTO, Ber. 9, 937 (1876).