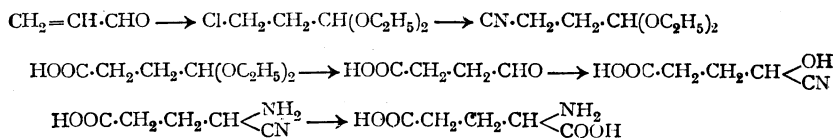


verdünnter Schwefelsäure in Bernsteinsäurehalbaldehyd umgewandelt. Über das Cyanhydrin dieses Halbaldehyds wurde  $\gamma$ -Cyan- $\gamma$ -aminobuttersäure und durch Behandeln derselben in konzentrierter Salzsäure schliesslich die *DL*-Glutaminsäure hergestellt.



Die nach obigen Verfahren hergestellte Glutaminsäure wurde in ihr salzsaures Salz übergeführt und aus wässrigeren Lösung umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt bzw. Zersetzungspunkt lag bei 192–193°. Auch stimmten die Zahlen der Elementaranalyse mit denen der Theorie überein. (Autoref.)

**K. Kafuku u. N. Itikawa:** *Oxydation von Isosafroengenol zu Safrovanillin.*

(Mitteilung aus dem Laboratorium der industriellen Abteilung, Government Research Institute of Formosa, Taihoku.)

In einer früheren Mitteilung wurde über die erfolgreiche Aufspaltung des Dioxymethylenätherrings des Safrols und Isosafrols berichtet.\* Es gelang K. Kafuku die Konstitution der neugebildeten Körper durch ihre Oxydation nach der Methylierung zur 3-Methoxy-4-Äthoxy-Benzoesäure und durch ihre Reduktion zu der entsprechenden Dihydroverbindung als 1-Allyl-3-Oxy-4-Äthoxy-Benzol bzw. 1-Propenyl-3-Oxy-4-Äthoxy-Benzol festzustellen.†

Im Laufe weiterer Arbeiten über den Oxydationsverlauf beim Isosafroengenol kamen die Verfasser zu dem Resultat, dass es zu einem

\* Report of the Department of Industry, Government Research Institute of Formosa, No. 6, p. 1-14, 1925.

† Diese Zeitschrift, No. 521, pp. 609; Acta Phytochimica, Vol. II, No. 3, p. 113.

wohlriechendem Aldehyd abgebaut werden kann, wenn es unter besonderen Bedingungen mit Ozon behandelt wird. Dem Aldehyd geben sie den Namen 'Safrovanillin,' weil es nach Vanillin riecht.

Um Safrovanillin darzustellen verfährt man am besten wie folgend: In einer Lösung von 5g Isosafroegenol in 130ccm vollkommen trockenem Chloroform leitet man unter Eiskühlung einen lebhaften Strom von ozonisiertem Sauerstoff (5-10%), bis die Lösung beim Verdunsten keine Krystalle mehr abscheidet. Nun wird die Lösung bis auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingeengt und mit gelber Blutlaugesalzlösung behandelt, um das entstandene Ozonid zu zersetzen. Man erwärmt das Reaktionsgemenge auf dem Wasserbade 1/2 Stunde lang bei etwa 50-70°, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt nach dem Abkühlen mit Chloroform aus. Der Chloroformlösung wird mit Bisulfitlauge der entstandene Aldehyd entzogen. Die Bisulfitlauge wird mit verdünnter Säure zersetzt und zur Gewinnung des Aldehydes mit Chloroform wieder ausgeschüttelt. Diese Chloroformlösung wird zur Bindung etwaiger absorbierten schwefliger Säure mit Alkali behandelt, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter Vakuum bei niedriger Temperatur abgedampft. Auf diesem Wege wird das Safrovanillin als rötlichbraunes Krystallpulver erhalten, welches, durch Sublimation unter Vakuum gereinigt, farblose, bei 125° schmelzende Krystalle liefert.

Analyse :	0,0713 g	Sbst. gaben	0,1701 g	CO <sub>2</sub>	und	0,0387 g	H <sub>2</sub> O,
	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	Ber.	C%	65,06	H%	6,03	
		Gef.		65,04		6,02	

Safrovanillin liefert ein Oxim vom Schmp. 181-183°C., und ein Semicarbazon vom Schmp. 202-203°C. Das Phenylhydrazon konnte als krystallinische Substanz nicht erhalten werden.

(Autoref.)

(April 1926.)

す。依て之を少量の水にて研磨し表面に付着せる少量の舍利別物質を溶解し、此を吸引濾過し、猶少量の水にて洗ひ、素焼板上に乾燥後最初に得たるグルタミン酸鹽酸鹽を混じ、之を可及的小量の水に溶解し、外部より寒劑を以て冷却しつゝ乾燥鹽酸ガスを通じ飽和せしむる時グルタミン酸鹽酸鹽を析出し來る。然る後之を吸引濾過し、鹽酸飽和の無水酒精にて洗ひ、更にエーテルを以て遊離鹽酸の無くなる迄洗ふ時容易に分析純度の物質を得べし。其融點 192-193° にして同時に分解す。

## 分析

物質 0.1202g	N 7.8cc (764.7mm, 18°C)	N% 7.39
	$\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	
	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{ }{\text{CH}} \cdot \text{COOH} = \text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HCl}$ として理論數	N% 7.63
物質 0.0810g	$\text{AgCl} = 0.0628\text{g}$	Cl% 19.18
	$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HCl}$ として理論數	Cl% 19.34

斯くして得たる鹽酸鹽を少量の水に溶かし、アムモニアにて嚴密に中和する時容易に遊離酸を得。

斯くして得たる遊離グルタミン酸は融點 195-196° にして同時に分解す。其分析數下の如し。

物質 0.1054g	N 8.4cc (763 mm, 13°C)	N% 9.46
	$\text{NH}_2$	
	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{ }{\text{CH}} \cdot \text{COOH} = \text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ として理論數	N% 9.5

## イソサフロオイゲノールより サフロヴニリンの生成

K. Kafuku u. N. Itikawa: Oxydation von Isosafrocugenol zu Safrovanillin.

理學博士 加 福 均 三

理學士 市 川 信 敏

著者の1人(加福)は曩にサフロール及びイソサフロールを稍、高温に於てグリニアル試薬(沃化マグネジウムメチル)に作用せしめ、其反應生成物を水蒸汽を以て分解しサフロオイゲノール及びイソサフロオイゲノールなるフェノールエーテルを得、<sup>1)</sup>更に其構造に就て探究したる結果サフロオイゲノール及びイソサフロオイゲノールは夫れ夫れ 1-アリール-3-オキシ-4-エトキシベンゾール及び 1-

<sup>1)</sup> 臺灣總督府中央研究所工業部報告, 第6號.

プロベニール-3-オキシ-4-エトキシベンゾールなることを明かにしたり。\*) 著者等は更に是等の生成體の有するアリール基並びにプロベニール基を酸化しヴニリン及びホモヴニリンに相當する誘導體を得んご欲し、各種の酸化劑を使用してサフロオイゲノール及びイソサフロオイゲノールの酸化を試み、其生成物につき研究したる結果終にイソサフロオイゲノールよりヴニリンに相當せる 3-オキシ-4-エトキシベンザルデヒド-1 を得ることに成功したり。此者は著しくヴニリンに類似せる芳香を有し、單獨にて嗅ぎたる場合には殆ど其區別を認め得ざる程なるを以て、著者等は之をサフロヴニリン *Safrovanillin* と命名したり。サフロヴニリンは融點  $125^{\circ}\text{C}$  の白色乃至汚褐赤色の結晶體にして、容易に昇華により精製するを得べく、其オキシムは  $181-183^{\circ}\text{C}$ 、又其セミカルバツォーンは  $202-203^{\circ}\text{C}$  の融點を有す。

## 實 験 の 部

### (1) クローム酸による酸化.

クローム酸による酸化は至難にして、何れの場合に於てもアルデハイド分の收量甚だ貧弱なり。豫めイソサフロオイゲノールを其醋酸エステルとなし、クローム酸の水酸に於ける溶液にて酸化したる場合に於ても收量甚だ多からずして、僅に少量の酸性亞硫酸曹達化合物を得たるのみ。此者をアルカリにて分解し少量の針狀結晶を得たるが、其融點  $123-4^{\circ}$  なりしも、物質少量なる爲其分析及誘導體の生成を試るを得ざりき。但し實驗の當時サフロヴニリンの酸性亞硫酸曹達誘導體が比較的水に可溶性を有するに及ぶ其生成の遲緩なる事實を認め得ざりしを以て、此點に注意して再び實驗を繰返さば案外好結果を得るやもはかり難し。實驗に供したる酸化劑及其割合は次の如し。

第一回	物質 5g; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 25g; $\text{H}_2\text{SO}_4$ 8g; $\text{H}_2\text{O}$ 80g;	重亞硫酸曹達化合物收量 0.22g.
第二回	物質 5g; $\text{CrO}_3$ 20g; $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 10g; $\text{H}_2\text{O}$ 20g;	„ 收量 0.18g.
第三回	物質 5g; $\text{CrO}_3$ 20g; $\text{H}_2\text{SO}_4$ 10g; $\text{H}_2\text{O}$ 100g;	„ 收量 0.10g.
第四回	物質 5g; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 25g; $\text{H}_2\text{SO}_4$ 10g; $\text{B}(\text{OH})_3$ 2g; $\text{H}_2\text{O}$ 80g;	„ 收量 0.20g.
第五回	物質 5g; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 25g; $\text{H}_2\text{SO}_4$ 8g; $\text{B}(\text{OH})_3$ 2g; $\text{H}_2\text{O}$ 80g;	„ 收量 0.34g.

### (2) オゾンによる酸化.

物質 5g を 130cc の無水クロ、フォルムに溶解し、よく水と絶縁しつゝ、起寒合劑を以て之を  $-15^{\circ}\text{C}$  に冷却し、之に毎時約 10L の速度を以てオゾン化酸素 (ozonised air) を通す。オゾンの濃度は凡そ 5-10% のものを使用したり。反應の進行と共に時々反應體の一部をこり之を蒸發するも原物質の結晶を残留せざるに至りてオゾンを通するを止め、反應體を減壓により低温に於て約 3 分の 1 容に至る迄濃縮

\*) 本誌、大正 14 年、第 521 號、609; *Acta Phytochimica*, Vol. II, No. 3, p. 113.

せしめて後、之に黄血鹽 27g を 75cc の水に溶解したる者を少許宛加へつゝ激しく振盪す。全部加へ了りたる後之を水浴上に於て 50°-70°C に保ちつゝ時々よく攪拌すべし。然る時は黄血鹽溶液は漸次褐色乃至赤褐色を呈するに至る。於此稀硫酸の過剰を加へて一旦よく振盪したる後、クロ、フォルム溶液を分別し、之を 25% 酸性亞硫酸曹達溶液に振盪してアルデハイド分を水層に移行せしめ、更に之に稀硫酸を加へてクロ、フォルムにてアルデハイド分を抽出し、同時にクロ、フォルムに移行し來る亞硫酸を注意して酒精製加里を以て中和し、同時に稍、多量の無水硫酸ナトリウムを加へて溶液を乾燥せしめて濾過したる後、再び低温にて減壓下にクロ、フォルムを驅逐し、蒸發乾固すれば反應生成物は汚赤褐色の粉末狀物質として器底に残留す。此者は乃ち目的のサフロバニリン Safrovanillin  $C_6H_3-(CHO)-1-(OH)-3-(OC_2H_5)-4$  にして、其色は甚だ頑強に物質に隨伴し單なる再結晶によりては容易に脱色せず、6 回繰返し 80% アルコールより再結晶したる者も尙淡き汚練瓦色を呈し、其融點 123-124° を呈したり。分析の結果は

物質	0.0757g	0.1793g	CO <sub>2</sub>	及び	0.0417g	H <sub>2</sub> O
		C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	Ber.	C%	65.06	H%
			Gef.		64.80	6.02

更に之を 1mm の減壓下に於て徐ろに昇華せしむるときは（突沸を避くるを要す）殆ど純白色の物質を生じ、其融點も上昇して 124.6-126°C となり、且分析の結果も更によく計算値と一致するに至れり。

物質	0.0713g	0.1701g	CO <sub>2</sub>	及び	0.0387g	H <sub>2</sub> O
			Gef.	C%	65.04	H%
					6.02	

此反應に於てオゾーンの濃度は 5-12% なれば何れの場合に於ても理論數の 60-80% の收量と與ふべし。但し反應槽の温度は 0°C 以下に保つこと最必要なりとす。15°C に於て反應せしめたる場合は多量に樹脂狀の縮合體を生じ、アルデハイド分の收量甚しく下降するを經驗したり。

### (3) サフロバニリンオキシム Safrovanillinoxim の生成。

サフロバニリン 0.83g を 5cc の無水アルコールに溶解し、之にヒドロキシラミン水鹽化物 0.4g、重炭酸曹達 0.48g、水 4cc の混合物を加へ、10cc の無水酒精にてヒドロキシラミン液を混合したる器壁をよく洗ひて前者に加へ、90°C に熱したる後急に氷冷するときは忽白色の結晶を析出す。1 時間の後之を 50cc の水中に注加し、結晶を濾過したる後、60% 酒精より 3 回再結晶したるに純白色にして 181-183°C の融點を有する結晶を得たり。

### (4) サフロバニリンセミカルバゾン Safrovanillinsemicarbazone の生成。

サフロバニリン 0.42g を 8cc の酒精に溶解し、是をセミカルバチッド水鹽化物 0.28g、重炭酸ナトリウム 0.22g、水 0.5g 及 8cc の無水酒精の混合物に加へ、水浴上

にて5分間煮沸したる後室温に放置するこゝ1晝夜にして美しき肉紅色の結晶を析出するを見る。この者は40%酒精より再結晶を行ひ得べく、精製後202-203°Cに於て熔融す。

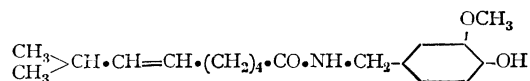
此他この者のフェニルヒドラゾーンを得んこゝ試みしも、未結晶體として之を得るに成功せず。 大正15年4月、於臺灣總督府中央研究所工業部實驗室

## 辛味物質と其化學的構造との關係研究補遺 (第一報)

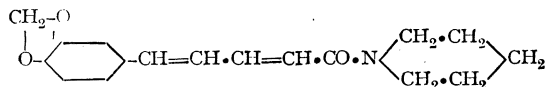
M. Asano u. T. Kanematsu: Scharfschmeckende Substanzen und ihre Konstitution. I.

藥學士 淺野三千三  
兼 松鐵雄

最近植物界より抽出せられたる辛味成分の構造闡明せらるゝに及び辛味物質と其化學的構造との關係を論議するもの少なからず。其多くは蕃椒の成分カプサイチン Capsaicin の構造<sup>1)</sup>



よりしてワニールアミン又はオキシベンチールアミン型と各種の酸との結合せる酸アミドに就きて辛味の有無強弱を比較せるものなるに<sup>2)</sup> 反し、H. Staudinger 及 H. Schneider は胡椒の辛味はピペリン



に歸因すこゝなし、ピペリジンに各種の純脂肪體・純芳香體・脂肪芳香體等の酸を結合せしめ、それ等のピペリヂドに就きて辛味を論議せり。<sup>3)</sup> 而して純脂肪酸及純芳香酸のピペリヂドは辛味を現はさざれども、脂肪芳香酸のピペリヂドはひこりピペリン酸のそれに限らず辛味を有するもの多く、殊に之等を5%に穀粉と混和せば

1) E. K. Nelson: J. Am. Chem. Soc. **41**, 1115 (1919); **45**, 2179 (1923). 2) E. K. Nelson: J. Am. Chem. Soc. **41**, 2121 (1919); E. Ott u. K. Zimmermann: Ann. **425**, 314 (1921); 小林: 理研彙報, **4**, 527 (1925). 3) Ber. **56**, 699 (1923); 本誌, **500**, 760 (1923).