

## Polygalitol의 新 誘 導 體

## 金 濟 勳

Jae Hoon Kim\*; Several Polygalitol Derivatives

(\*Drug Research Institute, Seoul National University)

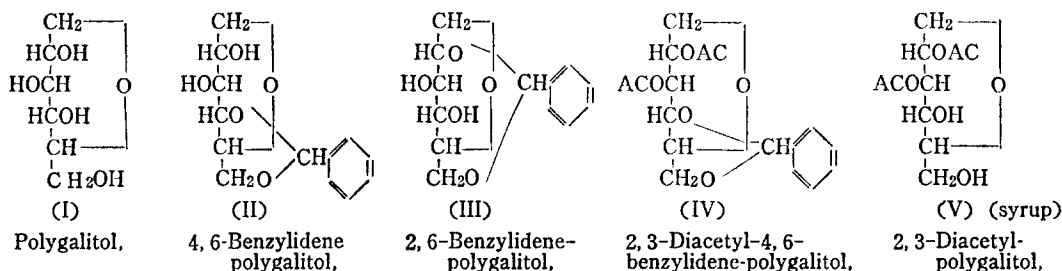
Several polygalitol derivatives, 4, 6-benzylidene-polygalitol, 2, 3-diacetyl 4, 6-benzylidene-polygalitol and 2, 4-diacetyl-polygalitol which might be useful to the preparation of partial condensation products of polygalitol, have been described.

(Received February 10, 1962)

著者は polygalitol (I)의 2, 4位 또는 3, 6位の 水酸基를 保護하는 誘導體가 必要하며 그 誘導體의 合成을 試圖하였다.

Polygalitol의 誘導體로서 報告된것은 그의 tetraacetate<sup>1), 2), 3)</sup> 뿐이며, 그의 部分的誘導體에 對해서는 報告된 바가 없다.

Polygalitol의 2, 4位の 水酸基가 cis型임을 考慮할때 2, 4-benzylidene-polygalitol 또는 polygalitol-2, 4-borate 或은 2, 4-acetone-polygalitol의 生成이 可能 할것으로 豫期되어 各基化合物의 合成을 試圖하였으나 結果의으로는 4, 6-benzylidene-polygalitol 단이 얻어졌다. 本試圖에서 著者は 目的하던 polygalitol誘導體는 合成하지 못하였으나 그 過程에서 얻어진 文獻 未記載의 polygalitol誘導體 即 4, 6-benzylidene-polygalitol, 2, 3-diacetyl-4, 6-benzylidene-polygalitol, 2, 3-diacetyl-polygalitol 等은 polygalitol의 水酸基의 部分的 縮合體 研究에 있어서 參照가 될것으로 思料하여 報告한다. 實驗之部의 記載와 같이 polygalitol과 benzaldehyde를 室溫에서 64時間 振盪하여 benzylidene化合物를 얻었고, 本化合物를 醋化하여 diacetate를 얻었고, periodic acid酸化에 依하여는 1 mol의 oxidant를 消費하며 그 酸化成績體는 Fehling試藥에 對하여 aldehyde陽性反應을 나타 내었다. 이 monobenzylidene-polygalitol의 可能한 構造는 (II) 或은 (III) 式이며 (III) 式은 直接證明하지는 않았으나 理論上 不可能한 式임으로 그 構造는 (II) 式임을 알 수 있고, 따라서 그의 diacetate는 (IV) 式이며 diacetyl polygalitol는 (V) 式임을 證明하게 되었다.



끝으로 本研究 施行에 있어 指導하여 주신 禹麟根 教授께 衷心으로 感謝하는 바이며 아울러 物心兩面으로 援助하여 주신 吳鎭燮 教授께 深甚한 謝意를 드리는 바이다.

## 實 驗 之 部

polygalitol抽出: 著者が polygala japonica에서 抽出한 方法<sup>1)</sup>에 依하여 遠志에서 分離하였다.

4, 6-Benzylidene-polygalitol: 28.6g의 polygalitol, 100 ml의 benzaldehyde 및 69 g의 ZnCl<sub>2</sub>(無水物)를 室溫에서 64時間 振盪한 다음 油狀反應物를 氷水에 注加하여 生成하는 結晶性物質을 濃集하고 물, 石油 ether의 順으로 洗滌한 다음 95% ethyl alcohol로 再結晶하여 m.p. 164°C. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>28</sup>+34° (C..1.0013 in 95% ethyl alcohol)을 얻었다.

Anal. Calcd. for C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O : , C., 61.90; H, 6.35

Found: C, 61.55; H, 6.5.

Periodic acid Oxidation of 4,6-Benzylidene-polygalitol: 0.942 g.의 4,6-benzylidene-polygalitol을 94.2 ml.의 ethyl alcohol에 溶解하고 1.6 g.의 sodium periodate을 加하고 alcohol로서 全量을 100 ml로 한 다음 室溫에서 暗處에 放置하고, 旋光度를 觀察하여 一定值 (17時間經過後)에 到達하였을 때 反應液 10 ml을 取하여 消費한 periodate을 常法에 依하여 測定하였다.

Anal. Calcd. for mono- $\alpha$ -glycol: oxidant, 1 mol.

Found: oxidant, 1.13 mol.

2,3-Diacetyl-benzylidene-polygalitol: 4 g.의 benzylidene-polygalitol와 6 ml.의 acetic anhydride을 20 ml.의 pyridine에 加하고 一夜放置한 後, 反應物을 氷水에 注加하여 生成하는 結晶性物質을 濾集하고 물로 洗滌한 다음 methyl alcohol로 再結晶하여 m.p. 124°C,  $[\alpha]_D^{25}$ -43.47 (C, 0.506 in methyl alcohol)을 얻었다.

Anal. Calcd. for  $C_{17}H_{22}O_7$ : , C, 60.68; H, 5.99.

Found: C, 60.68; H, 5.91.

2,3-Diacetyl-polygalitol: 1.4 g.의 diacetyl-benzylidene-polygalitol을 3% acetic acid 溶液 30 ml.에 加하고 水浴上에서 2時間 加熱한 다음 이 反應液을 減壓下에 濃縮하고 다시 ethyl alcohol에 溶解한 다음 濃縮하고 減壓下에 濃縮하는 操作을 數回反復하여 syrup 狀物質을 얻었다.

Anal. Calcd. for  $C_6H_{10}O_5(CH_3CO)_2$ ;  $CH_3CO$ , 35.36

Found:  $CH_3CO$ , 31.1.

本論文 投稿後, 本 著者에 依하여 獨立的으로 4,6-benzylidene polygalitol에 關한 記載<sup>5)</sup>를 發見하였음을 併記한다.

(서울大學校 生藥研究所)

## 文 獻

1. Picard, Bull. Sci. Chim. Biol, **9**, 692 (1927)
2. Shinoda, Sato and Sato, B., **65**, 1219 (1932)
3. Freudenberg and Rogers, J. Am. Chem Soc., **59**, 1602 (1902)
4. 禹麟根, 金濟勳, 朝鮮藥誌, **1**, 1 (1948)
5. N.K. Richtmyer: C.A. **54**, 3222 g, 1960