J. Shinoda, S. Sato u. D. Sato: *Über einen Bestandteil der Polygala tenuifolia.* [Ber. 65, 1219. (1932)]

J. Shinoda u. D. Sato: *Über Kristallwasser von Iridin.*

Verff. haben gefunden, dass Iridin Kristallwasser hat, welches im Toluolbad von Abderhalden nicht, sondern erst durch Erhitzen auf 150° im Vakuum enweicht und der Schmelzpunkt bei 216–217° liegt. (Genau wie das wasserfreie Produkt). Diese Tatsache haben Autoren wie *Laire, Tiemann* (Ber. 26, 2011); *W. Baker* (Soc. 1928, 1022) in ihren Mitteilungen nicht angegeben. Die obigen Verff. möchten dies als einen Fall erwähnen, wo die Trennung vom Kristallwasser sehr schwierig gelingt.

M. Asano u. T. Kanematsu: *Über die Konstitution der Protolichesterinsäure und Lichesterinsäure. (Über den Bestandteil von isländischem Moos IV. Mitteil.)* [B. 65, 1175–1178 (1932)]

H. Kondo: XXXIV. Mitteil. über die Alkaloide von *Sinomenium- u. Cocculus-arten.* **K. Yano:** *Über die Alkaloide von Stephania tetrandra, S. Moore (IV).* [Ann. 497, 90 (1932)]

H. Kondo: XXXV. Mitteil. über die Alkaloide von *Sinomenium- u. Cocculus-arten.* **M. Tomita:** *Über die Konstitutionen des Trilobins und Isotrilobins (VI).* [Ann. 497, 104 (1932)]

Masao Tomita: *Über die Konstitutionen des Trilobins und Isotrilobins (VII); Über Diphenylendioxyd-dicarbonsäure-Synthese. (Heisaburo Kondo: XXXVI. Mitteil. über die Alkaloide von Sinomenium- u. Cocculus-arten).*

In der vorigen Mitteilung [Am. 497, 104 (1932)] hat der Verfasser gezeigt,

プロトリヘステリン酸及びリヘステリン酸の 構造に就て(イスランド苔の成分研究第4報)

浅 野 三 千 三

兼 松 鐵 雄

(金澤医科大学附属薬学専門部)

(昭和7年9月1日受理)

M. Asano u. T. Kanematsu: Über die Konstitution der Protolichesterinsäure
und Lichesterinsäure. (Über den Bestandteil von
isländischem Moos IV mitteilung)

著者の一人(浅)は嚮に本邦の高山地帯にて採集せるイスランド苔より歐洲産イ
スランド苔中に含まるる α -プロトリヘステリン酸の光學的アンチボードたる μ -プ
ロトリヘステリン酸を發見し之が構造を論議せり。〔本誌 539 (1927)〕

プロトリヘステリン酸 $C_{10}H_{20}O_4$ は之を無水醋酸と加熱する時は集成を同じう
する異性體リヘステリン酸 $C_{18}H_{32}O_4$ となる。兩者の反應に於ける著しき差異は前
者が明に不飽和性を示すに反し後者が過マンガン酸カリに對して相當に安定なる
點に存す。而して μ -リヘステリン酸は又本邦産イスランド苔の或る種より著者等
に依りて發見せられたり〔本誌 591 (1931)〕。

次にリヘステリン酸をアルカリと煮沸せば1モルの炭酸を放出してリヘステリ
ール酸 $C_{18}H_{34}O_3$ となる。リヘステリール酸は Böhme [Ar. **241**, 1] の考へし如き
オキシ酸に非ずして一のケトン酸なり。浅野及び太田は既に之を合成して〔本誌
591 (1931)〕嘗て著者の一人(浅)の推定せし如く其構造を確定せり。

翻つてリヘステリン酸の構造を考ふるにそのもの自身カルボニール基の存在を
示さず之をアルカリと煮沸して始めてケトン酸となるを以て一の不飽和ラクトン
酸と考ふるを最も妥當とす。ただリヘステリン酸は過マンガン酸カリ液を瞬時に
脱色せず、接觸的還元によりて水素を吸収せざれどもかかる安定なる二重結合は
トランス型 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \end{array}$ [Perkin & Thorpe: Soc. **71**, 1182] の如
 α, β -トリメチー $\text{HOOC} - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3$ く其例に乏しからず。又朝比奈・浅野(順)
ルグルタコン酸 $\begin{array}{c} \text{H} - \text{C} = \text{COOH} \\ || \end{array}$ 兩氏はかかる性質を有するエノールラク
トンの數例を示せり [B. **65**, 476 (1932)]。しかもリヘステリン酸も之を冷時過マ
ンガン酸カリと久しく振盪せば遂には酸化せられてミスチン酸を生ずるものな

り、従てプロトリヘステリン酸よりリヘステリン酸への轉移は單に二重結合の移動せるものとせざるべからず。

今リヘステリン酸の構造を基礎にして $C_{19}H_{32}O_4$ の集成を有する不飽和ラクトン酸を考ふるに下記の 4 種の他に出す。

之等は加水分解を行へば簡單なる轉位を行へるのみにて CO_2 を放出しリヘステリン酸を生じ得るもののみなれどこの中 (IV) は二重結合を移動せしむるに由なきを以て之を除外す。又 (III) はオゾン酸化の際にオキシペンタデチル酸を生じ得ず又アルカリと煮沸して直にリヘステリン酸になり得るを以て之をプロトリヘステリン酸となすことを得ず。而してプロトリヘステリン酸のオゾン酸化に依りて蟻酸及び蔞酸は捕捉し得れども醋酸は能はざるより考ふれば (II) よりは寧ろ (I) を以てプロトリヘステリン酸となすを最も適當とす。然らばリヘステリン酸は (II) 又は (III) なりとせらるれどもリヘステリン酸が光學的活性なることより考ふれば當然不齊炭素原子(*)を有する (II) を之に當てざるべからず。

さてプロトリヘステリン酸にセミカルバチットを作用せしむれば二重結合に附加してセミカルバチノ化合物を生ずるは「本誌 539, (1927)」カルボオキシル基に對して α, β 位間に二重結合の存する證據にして該附加成績體はおそらく次の如き構造を有するなるべし。

又プロトリヘステリン酸にジアツォメタンを作用せしむれば含窒中性化合物を生ずれども是亦二重結合にジアツォメタンの附加したるメチルエステルとしての集成 $C_{21}H_{36}N_2O_4$ に合致するを以て次の如き構造を有するものと考へらる。

リヘステリン酸はたとへ α, β 位間に二重結合を有すれどもセミカルバチッドを附加せず。ジアツォメタンを作用せしむるも單にメチルエステル $C_{20}H_{34}O_4$ を

生ずるのみにて附加成績體を生ぜざるものとす。

リヘステリン酸は之をアルカリと共に煮沸せば先づラクトン環開きて β -ケトン酸に轉位し次いで CO_2 を放出してリヘステリール酸になることは極めて自然に説明せらる。

最後にプロトリヘステリン酸と *Fomes officinalis* Fries の成分アガリチン酸との關係に想倒する時興味少からず。最近木下廣野氏は一新絲狀菌 *Aspergillus itaconicus* が枸橼酸よりイタコ酸ンを生成する反應の機構を次の如く説明せり〔化 50,588(1929)〕

アガリチン酸は Thoms u. Vogelsang [A. 357, 145 (1907)] によりセチール枸橼酸なる構造を與へられたれども

今若しアガリチン酸より $(\text{CH}_2)_2$ 少き同族體テトラデシル枸橼酸を假想し之より枸橼酸がイタコン酸を生ずる過程をとらしむれば容易にプロトリヘステリン酸に導き得らるべし。

次にプロトリヘステリン酸の變化を一括表示すべし。

実験の部

1. L-プロトリヘステリン酸に対するジアツォメタンの作用

3g の L-プロトリヘステリン酸を無水エーテルに溶解し氷冷しつつジアツォメタンを作用せしめ後エーテルを溜去するに 2.5g の残滓を得、之をメタノールより再結晶するに Fp 60-61° の柱状晶となる。本品は中性にして其氷醋酸溶液は過マンガ酸カリを脱色せず窒素を含有す。

分析

物質: 4.483mg CO₂, 10.908mg H₂O 3.83mg C% 66.38 H% 9.50

物質: 4.717mg Ncc 0.291 (17°, 763mm) N% 7.37

C₂₁H₃₆O₄N₂ として „ 66.26 „ 9.54 „ 7.15

2. L-リヘステリン酸にジアツォメタンの作用

L-リヘステリン酸を前項同様無水エーテルに溶解し冷却しつつジアツォメタンを充分作用せしめ後エーテルを溜去し残滓をメタノールより再結晶するに Fp. 53-54° の針状晶を得たり。本品は中性にして窒素を含まず。

分析

物質: 0.0632g CO₂, 0.1640g H₂O 0.0590g C% 71.16 H% 10.44

C₁₉H₃₁O₃(OCH₃) として „ 71.00 „ 10.00

メトオキシ基測定(ツァイゼル法)

物質: 0.0499g AgJ 0.0327g CH₃O % 8.7

C₁₉H₃₁O₃(OCH₃) として „ 9.2

旋光度測定

0.1354g の物質をクロロフォルムに溶解して 5cc となし 14° にて 1dm の

管を以て測定す. $\alpha_D^{12} = -0.76^\circ$

$[\alpha]_D^{14} = -28.07^\circ$

3. リヘステリン酸(附過マンガン酸カリに依る酸化)

リヘステリン酸はフェノールフタレインを標示薬として $N/10$ カリ液にて滴定するに一鹽基性酸として要するアルカリ量にて正確に中和せられエノールの酸性とも思はれず、又中和後過剰に 1cc の $N/10$ カリ液を加へ放置するも更に消費するが如きことなくカンタリヂンの如き無水酸とも思はれず。尙このカリ鹽となれる溶液を鹽酸性となし物質を同收するに Fp 123-124° (アルコールより再結晶して) を示し原リヘステリン酸たること明かなり。即ち之を過剰の $N/10$ カリ液と共に煮沸するに Fp 83-84° のリヘステリール酸を生ず。

リヘステリン酸 1g をとり純ベンツォール (過マンガン酸カリを脱色せざるもの) に溶解し過マンガン酸カリの濃厚水溶液と共に室温にて數時間振盪するに次第に脱色して褐石を析出し來る。終に新に過マンガン酸カリ液を加ふるもはや脱色せざるに及び之を稀硫酸にて酸性となし酸化成績體をベンツォールに移行せしめベンツォール層を分別して之より減壓にてベンツォールを溜去せば結晶を析出す。Fp 54° (稀アルコールより再結晶)。之をミリスチン酸(Fp 54°)と混融するに融點の降下なし。

Sinomenium 及 Cocculus 屬アルカロイド

に関する研究 (第三十四報)

近 藤 平 三 郎

H. Kondo: XXXIV. Mitteilung über die Alkaloide
von Sinomenium-und Cocculus-arten.

シマハスノハカヅラ (倒地拱) のアルカロイド

に就いて (其四)

〔附〕 オキシアカンチンの構造論

矢 野 潔

(昭和7年9月5日受理)

K. Yano: Ueber die Alkaloide von Stephania tetrandra, S. Moore (IV)

[Über die Konstitution des Oxyacanthins]

曩に余は近藤と共に本誌 552, 107 及 566, 315 に於て防己科に屬する臺灣産