Yasuhiko Asahina, Masaiti Yanagita, Teruo Hirakata und Mitio Ida: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XXVIII. Mitteil.: Über das Vorkommen von Stictinsäure in verschiedenen Flechten.

[B. 66, 1080 (1933)]

Yasuhiko Asahina und Masaiti Yanagita: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XXX. Mitteil.: Über Caprarsäure.

[B. 66, 1219 (1933)]

Yasuhiko Asahina und Tyotaro Tukamoto: Bestandteile einiger Usnea-Arten unter besonderer Berücksichtigung der Verbiudung der Salazinsäure-gruppe (I) (Untersuchungen über Flechtenstoffe XXXI. Mitteil.)

[B. 66, 1255 (1933)]

カプラー酸よりセトラール酸

カプラー酸 0.5g を 200cc の無水アルコールに入れ湿氣を庶斷しつつ重湯煎上にて、15 時間煮沸せしむ。ここに於て反應液を 20cc に濃縮し濾過し濾液を冷蔵庫中に放置するに結晶析出す。之をアルコールより再結晶するに無色光澤針狀結晶を得。本結晶は 215° 附近より着色し 240° にて炭化す。アルコール、アセトン、氷醋酸には温時易溶なるもエーテルには難溶なり。アルコール溶液は過クロール鐵によりて赤紫色となる。濃硫酸には最初黄色に溶解するも次第に赤褐色となる。アルカリ液には冷時微黄色に溶解し温めれば微褐色となる。

元素分析

Sbst. 0.0517g.: CO_2 0.1172g, H_2O 0.0219g, C 53.45, H 4.74
 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_9$ として C 59.70, H 4.48

エトキシシル測定(ツアイセル)

Sbst. 0.0659g.: AgJ 0.0396g $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 11.53
 $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_8 (\text{OC}_2\text{H}_5)$ として $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 11.19

特にサラチン酸系化合物を顧慮せる

數種ウスネア屬の成分 (I)

(地衣成分の研究第三十一報)

朝比奈泰彦

塚本長太郎

(東京帝國大學藥學科生藥教室)

(昭和 8 年 10 月 26 日受理)

Yasuhiko Asahina und Tyotaro Tukamoto: Bestandteile einiger
 Usnea-Arten unter besonderer Berücksichtigung der Verbindung der
 Salazinsäure-Gruppe (I) (Untersuchungen über Flechtenstoffe, XXXI).

從來ウスネア屬地衣成分中サラチン酸系化合物の存在は確證されなかつたのであるが數種のウスネア屬地衣は其の顯著なる加里反應に依りサラチン酸系の物質の存在を豫想することができる。事實從來記載されたウスネア屬成分の内ウス

ナール酸, ウスナリン酸, アーチクラート酸及びラマリン酸等は苦味を有すること融點の高きこと及び顯著なる加里反應を呈すること等共通の性質を有す. 此の性質は即ち其の物質のサラチン酸に極めて近似せるを示すのである. 然るにサラチン酸の本體が充分知られざりし爲之等化合物の明確なる比較をなし得なかつたのであるが最近サラチン酸の構造 (B. 66, 689; 66, 893 [1933]) が本質的に究明されて, 多くの確實なる誘導體が造られたことに依つて最早や容易に該研究に着手し得るに至つた.

一般的操作法

我々のとりしウスネア屬各成分の分離方法次の如し: 即ち細截せる地衣を先づエーテルを以て朝比奈式地衣浸出器にて十分に溫浸せる後エーテル浸液のエーテルを溜去して得る殘渣をベンツォール〔A〕にて煮沸す. その際一般にベンツォールに不溶性の物質を残す〔B〕.

かくしてエーテルに可溶性の成分を除きし後の地衣は次にアセトンで以て十分に溫浸す. アセトン浸出液よりアセトンを溜去して得る殘渣は次にソックスレッツト浸出器を用ひてエーテルにて長時間浸出し, かくして得るエーテルに不溶乃至難溶性の物を〔C〕とす.

ベンツォール溶液〔A〕よりベンツォールを溜去せば通常ウスニン酸及びアトラノリンの如き物の混合物を得. ウスニン酸とアトラノリンとはその溶解度殆んど同様なれば分割結晶に依りて兩者を完全に分ち得ず. ここに於て我々はウスニン酸の酒精製醋酸曹達溶液に甚だ易溶性なる性質 (Widmann, A. 310, 245) を利用せり. 即ち兩者の混合物を酒精製醋酸曹達の飽和溶液を以て反復振盪せばウスニン酸は之に溶解しアトラノリンは溶けずに残存す. 醋酸曹達溶液は水を以て稀釋せばウスニン酸を析出す.

區分〔B〕は粗製時には結晶性の白色粉末なれど精製せば細小なる無色針狀晶となりラマリン酸の全性質を有す.

ラマリン酸は Hesse (J. pr. [2] 68, 24) 及び Zopf (A. 340, 306) に依り *Ramalina farinacea* 中に發見されたのであるが其の際 Zopf は之がプロトセトラール酸と同一ならんとの豫想を下せり. 其後 Hesse (J. pr. 73, 118) は彼の *Usnea longissima* Ach. と稱する東アフリカ産のウスネア屬中にラマリン酸の含有せられてゐることを示せり.

精製せる區分〔B〕は其の組成 $C_{18}H_{14}O_9$ に當り, 含水アセトンより再結晶せしむれば時には一分子の結晶水を有し時には結晶水を有せずして析出す. 而して此の結晶水はその結合甚だ固き爲 110° にて乾燥するも容易に離れず. 併し此の H_2O が結晶水なることは其のアニル $C_{18}H_{14}O_8: N-C_6H_5$ が無水の物質より導かれた物なることに依つて明かなり. エチールアルコールと長時間煮沸せば〔B〕物質はセトラール酸 $C_{20}H_{18}O_9$ に移行し其の際エチールアルコールの代はりにメチールアルコールを以て煮沸せばメチールエーテルプロトセトラール酸を得. 之は Hesse (J. pr. [2] 70, 468; Abderhalden, Biochem. Handlex.: Bd. 7, 76) の得たるメチールプロトセトラール酸と殆んど同一なり.

接觸還元に附せば還元されてヒポプロトセトラール酸 $C_{18}H_{16}O_7$ を生ず. 之はセトラール酸を同様接觸還元して得られる物と全く一致す.

サラチン酸を含有せざる地衣の區分〔C〕は Fp. 211° の中性物質なり. 此の物が Hesse (A. 284, 169) の稱するバルバチンに近き物質か或は全く同一物なるかに就いては現在未決定なり. アルカリに依つて地衣體が赤色内至褐赤色を呈する地衣の區分〔C〕はサラチン酸自身或は其のモノメチールエーテルより成る. モノメチールエーテルサラチン酸に關しては未だにその記載無し. 我々は後日サラチン酸のメチル化に就いて詳細なる研究を爲さんとす.

サラチン酸のセトラール酸誘導體への移行に就て.

さきに朝比奈, 淺野(順)兩氏(B. 66, 1031 [1933]) はその地衣成分の研究第廿七報に於てサラチン酸の還元の際にヒポサラチン酸並にヒポプロトセトラール酸を生ずることを發表せしが其の際にヒポプロトセトラール酸の得量餘りに少き爲兩氏の取り扱ひたるサラチン酸中若干プロトセトラール酸の共雜せしに有らずやとの疑念を生じ得れど偶々我々は本研究に際しサラチン酸が其の條件如何に依り可成りの得量を以てヒポプロトセトラール酸に還元されることを知れり. 従つて先の疑念は此處に全く一掃するを得たり.

實 驗 之 部

Usnea montis-Fuji, Motyka in litt. の成分.

本地衣は我國高地の森林中に最も屢々産す. その外觀 *Usnea longissima* に極めて近似せるも其の主軸 *Usnea longissima* に比し遙かに粗糙にして且古き物は扁平なる主軸を有し之は又屢々螺旋狀に發育せり, 本地衣體にアルカリを注ぐ時

は最初深黄色を呈し次いで直ちに血赤色となる。前記一般的操作法に依り區分〔A〕よりはアトラノリン(得量 0.17%) 及び d- ウスニン酸(得量 0.53%)を得。 $[\alpha]_D^{26} = +483^\circ$

プロトセトラール酸(ニラマリニン酸?)

區分〔B〕を 80% のアセトンより再結晶するに初めは結晶水を含有せざる物を得たれど後は常に一分子の結晶水を含有する物を得たり。兩物質は共に細小なる無色の針狀晶にして 210° 頃より着色し始め 240° に至り黒色と成りて炭化する。本物質は一般の溶媒に難溶性にして、その酒精溶液は過クロール鐵に依り紫紅色を呈す。苛性アルカリには初め深黄色を呈して溶解し次第に赤褐色となる、濃硫酸には初め黄色を呈して溶解し次いで赤色となる。鹽酸含有の酒精と共に水浴上にて長時間煮沸せしむれば液は青紫色となり冷後青綠色の絮狀沈澱を得。又本物質は苦味を有しメトオキシル基を有せず。

元素分析

物質(含水)	0.0394g	CO ₂	0.0814g	H ₂ O	0.0153g	C%	55.06	H%	4.34
C ₁₈ H ₁₄ O ₉ + H ₂ O として理論數						„	55.10	„	4.08
物質(無水)	0.0579g	CO ₂	0.1214g	H ₂ O	0.0230g	„	57.18	„	4.44
C ₁₈ H ₁₄ O ₉ として理論數						„	57.73	„	3.77

アニル: 1g の物質を 80% のアセトンに熱時飽和せしめ之に 1cc のアニリンを如へ速かに濾過後氷室中に放置せば美しき黄色柱狀晶を析出す。吸引濾過し 80% のアセトンにて充分洗滌後乾燥す。Zp. 225° 。

元素分析

質物	0.0604g	CO ₂	0.1428g	H ₂ O	0.0239g	C%	64.48	H%	4.42
物質	0.1731g	N-gas 5.4cc (2!C 759mm)						N%	3.52
C ₁₈ H ₁₄ O ₈ =N-C ₆ H ₅ として理論數						C%	64.14	H%	4.23
								N%	3.11

Usnea montis-Fuji より得たるプロトセトラール酸の還元:

ヒポプロトセラル酸の成生:

0.5g の物質を 100cc の氷醋に懸濁せしめ 0.5g のパラジウム炭 (6% Pd) と共に水素氣流中水蒸氣にて加温しつつ振盪せば 90cc (3 モル) の水素を吸収す。後吸引濾過し濾液の氷醋溶液は減壓下に氷醋を溜去せば白色結晶性残渣 (0.4g) を得。30% のアセトンより再結晶するに光輝ある白色針狀晶にして 200° 頃より着色し始め 240° にて發泡して分解す。エーテル, アルコホール, アセトンには易溶

にしてベンツォール, 石油エーテルには極めて難溶なり. 酒精溶液は過クロール鐵に依り青紫色を呈し濃硫酸には冷時無色に溶解すれど之を熱すれば最初綠色を呈し次いで直ちに暗赤色となる. 約 80% の濃硫酸を用ふれば熱時安定にして美麗なる綠色を呈す.

元素分析(トルオール浴中乾燥)

物質	0.0501g	CO ₂	0.1156g	H ₂ O	0.0208g	C%	62.93	H%	4.64
	C ₁₈ H ₁₆ O ₇ として理論數					„	62.79	„	4.65

メチル誘導體: 上記還元物 C₁₈H₁₆O₇ をジアゾメタンにてメチル化せば Fp. 170° の光輝ある白色小葉狀晶を得(60% のアセトンより再結晶). セトラール酸より製せるデメチルエーテルヒポプロトセトラール酸メチルエステルと混融するに融點の降下を見ず.

元素分析

物質	0.0508g	CO ₂	0.1218g	H ₂ O	0.0271g	C%	65.39	H%	5.96
	C ₂₁ H ₂₂ O ₇ として理論數					„	65.28	„	5.69

メトキシシル基測定(ツェイゼル法)

物質	0.0239g	AgJ	0.0441g	CH ₃ O%	24.38
	C ₁₈ H ₁₃ O ₄ (CH ₃ O) ₃ として理論數			„	24.09

Usnea montis-Fuji より得たるプロトセトラール酸のセトラール

酸への移行:

1.0g のプロトセトラール酸を 300cc の純アルコールに懸濁せしめ約 7 時間煮沸するに物質は完全に溶解す. 濾過後溶媒を溜去し残渣を 90% のアルコールより再結晶せば白色顆粒狀結晶を得. 200° より着色し始め漸次褐色となり 240° にて黑色となりて炭化す. その溶解度, 呈色反應及び味等全く セトラール酸のそれと一致す.

元素分析

物質	0.0525g	CO ₂	0.1151g	H ₂ O	0.0228g	C%	59.79	H%	4.86
	C ₂₀ H ₁₅ O ₉ として理論數					„	59.70	„	4.48

エトキシシル基測定(ツェイゼル法)

物質	0.0493g	AgJ	0.0274g	C ₂ H ₅ O%	10.66
	C ₁₈ H ₁₃ O ₈ (C ₂ H ₅ O) として理論數物			„	11.19

メチルエーテルプロトセトラール酸: 0.5g のプロトセトラール酸を 200cc の

メタノールに懸濁せしめ 16 時間煮沸す。未だ微かに懸濁せる液を濾過し蒸發濃縮して放置せば光輝ある白色長柱狀晶を析出す。200° 頃よりジンテルンし始め漸次分解す。メタール、酒精、アセトンに可成り易溶にしてエーテル、ベンツオールには殆んど不溶なり。酒精溶液は過クロール鐵に依り葡萄酒赤色を呈し、濃硫酸には先づ黃色次いで赤色となつて溶解す。苛性アルカリに黃色を呈して溶解し熱せば赤黃色となる。

元素分析

物質	0.0486g	CO ₂	0.1046g	H ₂ O	0.0195g	C%	58.70	H%	4.49
	C ₁₉ H ₁₆ O ₉ として理論數					„	58.76	„	4.17

メトオキシル基測定(ツァイゼル法)

物質	0.0465g	AgJ	0.0280g	CH ₃ O%	7.95
	C ₁₈ H ₁₃ O ₈ (CH ₃ O) として理論數				„ 7.96

サ ラ チ ン 酸

區分〔C〕は 85% のアセトンより再結晶せば絹絲様光澤ある無色の針狀晶にして 210° 頃より着色し始め 260° 頃にて炭化す。濃厚なる炭酸カリ溶液と共に熱するか或は苛性アルカリ中放置せば多くの赤色針狀晶を析出す。本物質は多くの溶媒に甚だ難溶性にして 80-85% のアセトンより再結晶せば一分子の結晶水を含有して析出す。メトオキシル基を有せず。得量 4.2%。

結晶水の定量

物質(エキシカートル中乾燥)	0.1512g	減量(トルオール浴中乾燥)	0.0063g	H ₂ O%	4.16
	C ₁₈ H ₁₂ O ₁₀ + H ₂ O として理論數				„ 4.43

元素分析

物質(無水)	0.0524g	CO ₂	0.1068g	H ₂ O	0.0161g	C%	55.58	H%	3.43
	C ₁₈ H ₁₂ O ₁₀ として理論數					„	55.67	„	3.09

ヘキサ、アセタート：0.5g の物質を 20cc の無水醋酸に懸濁し之に一滴の濃硫酸を加ふれば暫時にして物質は完全に溶解す。約 5 時間室温に放置せる後多量の水中に投入して析出する白色結晶性物質を充分水洗せる後 50% のアセトンより析結晶せば Zp. 178° の白色針狀晶を得。之をアルコールより再結晶せしむれば Zp. 145°-150° に低下すれど更に 50% のアセトンより再結晶することに依り Zp. 178° となる。

元素分析

物質	0.0527g	CO ₂	0.1058g	H ₂ O	0.0188g	C%	54.76	H%	3.99
	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₇ として理論數					„	54.69	„	3.98

サラチン酸の接觸還元に就いて: *Usnea montis-Fuji* より得たるサラチン酸の接觸還元は全く朝比奈, 浅野 (順) 兩氏(B. 66, 696 [1933]) の法に據り氷醋酸及びパラジウム炭を用ひて行へり. 氷醋酸溶液より氷醋酸を溜去して得る物質及びパラジウム炭をアセトンにて抽出して得る物質は共に同一還元成生物にして各 Fp. 165° のトリメチル誘導體を與ふ. 併し我々は若干高温を保ちて行ひし一操作に於て氷醋酸溶液よりヒポプロトセトラール酸(トリメチル誘導體 Fp. 170°) を得パラジウム炭をアセトンにて抽出することに依りヒボサラチン酸(トリメチル誘導體 Fp. 165°) を得たれば此の兩者は各別々に操作する要あり. 又我々は一操作に於て高温を保ち且長時間振盪せし際パラジウム炭の方よりヒポプロトセトラール酸(トリメチル誘導體 Fp. 170°) を得しが氷醋酸溶液よりは非結晶性のシロップ様物質を得たり.

臺灣産 *Usnea florida* Hoffm. v. *perplexans* Wain. の成分

本地衣はその外觀全く *Usnea florida* と同一なれど地衣體が赤色の加里反應を呈する點を異にす. 材料は阿里山にて採集せし物にして全部で 220g なり.

d- ウスニン酸: ベンツオール溶液 [A] よりベンツオール溜去して得る殘渣をクロロフォルムにて抽出せばクロロフォルム溶液より黄色柱狀晶を析出す. ベンツオールより再結晶せば Fp. 203°. $[\alpha]_D^{20} = +490^\circ$. 得量 1.8g (0.8%)

バルバチン酸: 區分 [A] のクロロフォルム難溶性部分は之をベンツオールより再結晶せば 187° にて熔融すると同時に發泡する白色針狀晶を得. 酒精溶液は過クロール鐵に依り紫色を呈し苛性アルカリには無色に溶解し之に少量のクロロフォルムを和して熱せば紅色溶液を生じて綠色の螢石彩を發す. バルバチン酸と混融するに融點の降下を見ず. 之をジアゾメタンにて短時間處理せば 170° にて熔融する所の光輝ある白色針狀晶を得. (リグロインより再結晶) Robertson 及び Stephenson (Jour. Chem. Soc London 1932, 1679) の合成せるバルバチン酸メチールエステルは同様 170° にて熔融す. 得量 1.3g (0.59%)

プロトセトラール酸: 區分 [B] は得量僅かに 0.6g (0.27%) なり. 80% のアセトンより再結晶せば絹絲様光澤ある無色針狀晶にして 220° 頃より着色し 250° 頃に至りて炭化す. 溶解度, 呈色反應等はプロトセトラール酸のそれと全く一致

す。鹽酸含有のアルコールと共に水浴上長時間煮沸せしむれば青紫色の溶液を生じ冷後青緑色の絮状沈澱を見る。

元素分析(トルオール浴中乾燥)

物質	0.0519g	CO ₂	0.1098g	H ₂ O	0.0159g	C%	57.70	H%	3.42
	C ₁₈ H ₁₄ O ₉ として理論數						„ 57.73	„ 3.77	

サラチン酸: 区分 [C] の得量は 8.3g (3.77%) なり。80% のアセトンより再結晶せば絹絲様光澤ある無色針状晶を析出す。220° 頃より着色し始め 260° 頃に至り炭化す。本物質はエーテル, ベンゾール, クロロフォルムに極めて難溶にしてアルコール, アセトン, 氷醋酸等には溫時稍々溶解す。酒精溶液は過クロール鐵に依り赤色を呈す。苛性アルカリに依り赤色の針状晶を生じ, アニリンと摩擦せば黄色の結晶を造る。鹽酸含有のアルコールと共に水浴上長時間煮沸せば赤褐色の絮状沈澱を得。又本物質は苦味を有しメトオキシル基を有せず。

結晶水の定量

物質(エキシカート乾燥)	0.4908g	減量(トルオール浴中乾燥)	0.0211g	H ₂ O%	4.29
	C ₁₈ H ₁₂ O ₁₀ + H ₂ O として理論數				„ 4.43

元素分析

物質(無水)	0.0498g	CO ₂	0.1021g	H ₂ O	0.0150g	C%	55.91	H%	3.37
	C ₁₈ H ₁₂ O ₁₀ として理論數						„ 55.67	„ 3.09	

アセタート: 無水醋酸及び一滴の濃硫酸を用ひて製するに Zp. 178° (50% のアセトンより再結晶) の光輝ある白色針状晶を得。

サラチン酸の還元: 本物質を前記せる方法にて接觸還元せば光輝ある白色針状晶を得。240° 頃より着色し始め 280° に至り完全に炭化す。デア, ゴメタンにてメチル化せば Fp. 165° のメチル誘導體を得。ヒポサラチン酸のトリメチル誘導體と全く同一にして混融するも融點降下せず。

ジャバ産 *Usnea* sp. の成分

ジャバ産本地衣は未だ分類學上の決定は爲さざれど *longissima* の類に屬する物なり。*Usnea Montis-Fuji* と同様地衣體は赤色の加里反應を呈すれど主軸は常に圓筒形にして決して扁平ならず。本地衣がモノメチルエーテルサラチン酸を含有する事は特に注目すべき點なり。之を乾溜せばアトラノールを得ることに依り第二の核がメチル化されてゐることは明かなり。若しアトラノール核がメチル化されてゐる物なれば乾溜に際しスチクチン酸 (B. 66, 943 (1933)) の場合の如く

モノメチルエーテルアトラノールを生ず可き理なり.

200g の材料を前記一般的操作法に従つて操作す.

d- ウスニン酸: 区分〔A〕から黄色柱状晶 3.5g (1.7%) を得たり. ベンツオールより再結晶せば $\text{Fp. } 203^\circ$ $[\alpha]_D^{20} = +494^\circ$

プロトセトラール酸(?): 区分〔B〕は 210° 頃より着色し始め 250° – 260° にて分解する白色結晶なり. 得量 1.0g (0.5%)

酒精溶液は過クロール鐵に依り紫紅色を呈す. 苛性アルカリには黄色を呈して溶解し漸次赤色となれど赤色針状晶は造らず. 鹽酸含有のアルコールと共に水浴上長時間煮沸せば青色溶液を生じ放置せば青緑色の絮状沈澱を見る.

モノメチルエーテルサラチン酸: 区分〔C〕の得量 12g (6%) なり. 80% のアセトンにて再結晶せば細小なる白色針状晶を析出す. 210° – 220° にて發泡して分解す. 冷時アルコール, アセトン, 氷醋に僅かに溶解し温時には可成り易溶なれどベンツオール, クロロフォルムには殆んど不溶なり. 重碳酸アルカリには極めて難溶にして除々に溶解し苛性アルカリには黄色を呈して溶解し後赤褐色となる. 炭酸加里の水溶液と煮沸せば赤色針状晶を生ず. 酒精溶液は過クロール鐵に依り紫紅色を呈す. アニリンに依り黄色のアニルを造り又鹽酸含有のアルコールと共に煮沸せば赤褐色の絮状物を生ず.

結晶水の定量

物質(含水) 0.3175g	減量(トルオール浴中乾燥) 0.0203g	$\text{H}_2\text{O}\%$ 6.39
$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_{10} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ として理論數		„ 6.29

元素分析

物質(充分乾燥) 0.0512g	CO_2 0.1004g	H_2O 0.0162g	$\text{C}\%$ 56.67	$\text{H}\%$ 3.46
$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$ として理論數			„ 56.70	„ 3.48

メトキシシル基測定(ツィーゼル法)

物質 0.0539g	AgJ 0.0297g	$\text{CH}_3\text{O}\%$ 7.27
$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_9(\text{CH}_3\text{O})$ として理論數		„ 7.71

アセタート: 無水醋酸と一滴の濃硫酸を用ひて造りしアセタートは 50% のアセトンより再結晶するに $\text{Zp. } 227^\circ$ の白色鱗片状結晶にして酒精溶液は過クロール鐵に依り呈色せず. 又アニリンには無色に溶解す.

還元成生物: 1g の物質を例の如く氷醋及びパラジウム炭を用ひて接觸還元するに 180cc (3 モル) の水素を吸収す. 此の還元成生物をジアゾメタンにてメチ

ル化せば Fp. 165° のヒボサラチン酸のトリメチル誘導體を得.

モノメチルエーテルサラチン酸の乾溜: サラチン酸の際(本誌 533 號; C. 19 26, II 2729) と同様にして乾溜す. 乾溜成生物を石油エーテルより再結晶せば Fp. 115° の淡黄色針狀晶を得. 過クロール鐵に依る綠色の呈色反應竝に 206° にて熔融するアールを造ることより本乾溜成生物のアトラノールなることは明かなり. 又封管中氷醋酸と共に 170-180° にて 8 時間熱することに依りても乾溜の際と同様アトラノールを得.

本邦産 *Usnea longissima* Ach. の成分

本地衣は *Usnea montis-Fuji* と共生して本邦に産す. 然れ共其の地衣體が加里反應を呈せざる點 *Usnea montis-Fuji* と異なる.

d- ウスニン酸: エーテル浸出液を濃縮せば大部分析出す. 得量 4% にしてベンツオールより再結晶せば Fp. 203° の黄色針狀晶を得. $[\alpha]_D^{20} = +479^\circ$

バルバチン酸: ウスニン酸の析出せし母液より白色結晶を得. クロロフォルムにて抽出してウスニン酸を除去後ベンツオール, アルコホルの同容混液より再結晶せば純白色の針狀晶を得. 得量 1%, 187° にて熔融と同時に發泡す. 酒精溶液は過クロール鐵に依り青紫色を呈し, アルカリに溶解せしめ少量のクロロフォルムを加へて加熱せば紅色溶液を生じて綠色の螢石彩を呈す.

元素分析

物質	0.0455g	CO ₂	0.1062g	H ₂ O	0.0297g	C%	63.65	H%	5.77
	C ₁₉ H ₂₀ O ₇ として理論數					„	63.33	„	5.56

メトキシシル基測定(ツアイゼル法)

物質	0.0297g	AgJ	0.0194g	CH ₃ O%	8.58
	C ₁₆ H ₁₇ O ₈ (CH ₃ O) として理論數				„ 8.61

分子量測定(滴定)

物質	0.0846g	0.1n KOH	2.31cc	一鹽基性酸として分子量	366
	C ₁₉ H ₂₀ O ₇ として理論數				„ 360

Fp. 211° の結晶: アモトン浸出液(區分 [C]) を蒸發することに依り白色結晶を得(得量 0.5%). 氷醋酸より再結晶せば Fp. 211° にして酒精溶液は過クロール鐵及びクロールカルキに依りて呈色せず. 熱時といへど苛性アルカリに不溶にして又無味なり.

歐洲産 *Usnea longissima* Ach. の成分

本邦産 *Usnea longissima* と比較する爲 85g の歐洲産 *Usnea longissima* を浸出せしに α -ウスニン酸 (3%) パルパチン酸 (0.8%) 竝に Fp. 211° の結晶 (0.1%) を分離し得たり. 従つて本邦産及び歐洲産の *Usnea longissima* は形態的のみならず又化學的にも兩者全く一致するものなり.

又本邦産のウスネア屬中形態上 *longissima* と *montis-Fuji* の中間に位するものあり. その地衣體はアルカリに依り明かに黄色を呈すれど赤色とならず. 浸出するにウスニン酸 (1.2%) パルパチン酸 (0.7%), アトラノリン (0.6%) 及び Fp. 211° の物質 (0.3%) を得たり.

樺太産 *Usnea* sp. の成分

地衣成分の研究第二報 (本誌 533 號, C. 1926, II 2729) に於て發表せる北海道産の *Usnea trichodea* と稱せしものは本地衣と同一にして, 此の者が *longissima* の類に屬す可きものなるは確實なり. 従つて *trichodea* なる名稱は撤回す. 地衣體の形狀は *Usnea longissima* に甚だ近似すれど主軸竝に側枝は一層軟かなり. アルカリを注げば淡黄色を呈するのみ. エベルン酸を含有することに依り全く *longissima* と種類を異にす.

α -ウスニン酸: 區分 [A] よりクロロフォルム可溶性の黄色柱狀品を得. 得量 5.6%. ベンツオールより再結晶せば Fp. 202° $[\alpha]_D^{20} = +492^\circ$

エベルン酸: 區分 [A] の内クロロフォルムに難溶性の物を (得量 1.8%) ベンツオールより再結晶せば 170° にて發泡下に熔融する白色柱狀品を得. 酒精溶液は過クロール鐵に依り紫紅色を呈しクロールカルキにては呈色せず. 苛性アルカリには殊んど無色に溶解し之に少量のクロロフォルムを加へて加熱せば綠色の螢石彩を呈す.

ジアゾメタンにて短時間處理することに依り 148° にて熔融するメチルエステル (Jour. chem. Soc. London 1932, 1394) を得.

アセトン浸出液よりは Fp. 211° の白色結晶 (得量 0.5%) を得. 本物質は *Usnea longissima* より得る Fp. 211° の物と同一なり.