Journal of the Pharmaceutical Society of Japan

Editor: A. OGATA

YAKUGAKUZASSHI

Subeditor: S. TAKAGI

Yasuhiko Asahina und Masaiti Yanagita: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XXXIX. Mitteil.: Über eine neue Flechten-Säure, die Nor-stictinsäure, und das Vorkommen von d-Arabit in den Flechten.

[B. 67. 799 (1934)]

Masao Tomita: Über Synthese der Diphenylendioxyd-derivate. (IV), (Ueber Synthese von 3,6'-Dimethoxy-5,4'-dimethyl-diphenylendioxyd und zur Kenntnis der Bromkreosole).

[Aus dem chemischen Laboratorium „Itsu-u“, Tokio]

(Eingegangen am 15. Sept. 1934)

Um das 3,6'-Dimethoxy-5,4'-dimethyl-diphenylendioxyd darzustellen hat der Verf. das 5-Bromkreosol als Ausgangsmaterial gewählt. Bei der Clemmensen'schen Reduktion des 5-Bromvanillins, das früher von Dakin und Pschorr (Am. 42, 493; Ann. 391, 30) dargestellt wurde, wurde eine Verbindung $C_8H_9O_2Br$ (farblose Nadeln vom Schmp. 52°) erhalten, die nach der Struktur des Ausgangsmaterials das gesuchte 5-Bromkreosol sein muss. 5-Bromkreosol-methyläther bildet farblose Flüssigkeit vom Sdep. $124-6^\circ$, $C_9H_{11}O_2Br$.

Früher hatten Kraus u. Crede (Am. Soc. 39, 1433) durch die Einwirkung von Bromdampf auf Kreosol ein α -Mono-brom-kreosol vom Schmp. 77° gewonnen, aber hatten sie nichts von der Stellung des Bromatoms ausgesprochen. Der Verf. hat also eine Nachprüfung dieses Verfahrens ausgeführt.

Durch die Bromierung von Chloroform- oder Eisessig-lösung des Kreosols, das durch die Clemmensen'sche Reduktion des Vanillins (vgl. T. Heap, T.

藥 學 雜 誌

第五十四卷 第十號 (累號六百三十二) 昭和九年十月發行

報 文

地衣成分の研究 (第三十九報)

ノルスチクチン酸及地衣中の d- アラビットに就きて

朝 比 奈 泰 彦

柳 田 昌 一

(東京帝大藥學科生藥學教室)

(昭和 9 年 9 月 10 日受理)

Yasuhiko Asahina und Masaiti Yanagita: Untersuchungen über Flechtensubstanzen, XXXIX. Mitteil.: über eine Flechtensäure, die Nor-Stictinsäure und das Vorkommen von d-Arabit in den Flechten.

著者等は曾て大嶺氏との協力にて南樺太産 カブトゴケ を研究し、其れより少量のジロフォル酸及び Fp. 298° の無色結晶の酸を得たる事を報告せり (本誌 53, 1187 [1933]). この Fp. 298° の結晶酸を更に研究せんと欲し同地より比較的多量の カブトゴケ を入手せり、之を前報の如く抽出せるに意外にも Fp. 298° の結晶は得られずして多量のジロフォル酸 (3%) の外に少量のノルスチクチン酸及び Fp. 103° の多價アルコールを得たり。顧ふに以前抽出に用ひし地衣は形態學上カブトゴケと非常に類似せる異地衣の夾雜せしものならん。現に著者等は今回の地衣を充分注意しつつ選擇せるにカブトゴケと非常に類似せる *Lobaria subdissecta* Nyl. の混在せるものを見たり。恐らく以前の地衣は *L. subdissecta* を多く含みたるものにして Fp. 298° の物質 ($C_{23}H_{34}O_5$) は該地衣の成分ならんもカブトゴケの成分にはあらず。

ジロフォル酸及びノルスチクチン酸は各々の溶解度は殆んど同一にして著者等は兩者を溶媒によりて原物質のままの分離の不可能なる事を知り、ノルスチク

チン酸をデアニルとして純粹に分離するを得たり。ノルスチクチン酸は $C_{18}H_{12}O_9$ にしてメトキシ基を有せず, 接觸還元によりて2モルの水素を吸収し還元物質にヒボサラチン酸と一致せる事實より其の構造式を決定せり。

Fp. 103° の多價アルコールは $C_5H_{12}O_6$ にしてアドニツト (Fp. 102°) と混融せるに明らかに融點降下を示せるによりアドニツトならざるを知れり。本物質は光學的活性にして飽和せる硼砂溶液にて測定せるに $[\alpha]_D = +7.82^\circ$ を得、之 d -アラビツトの旋光度と一致せるものにして、本物質を市販品 l -アラビノーゼより合成せる l -アラビツトと任意の量にて混融せるに Fp. $5-10^\circ$ の降下を見たり。然れども兩物質を正確に同量づつ秤取したる混合物をアセトンより再結晶せし物質は Fp. 106° と上昇せり。ここに注意すべきは racem. アラビツトのペンターアセタートは d -, l -ペンタアセチルアラビツト (Fp. 76°) の融點より遙かに高き融點 (95°) を有する事なり。著者等は更に他の地衣につきて精密に検査せるに數種の地衣(富士産カプトゴケ, *Romalina geniculata* 及び *Romalina scopulorum*) より d -アラビツトを發見せり。*R. scopulorum* は Zopf (A. 352, 14[1907]) によればアルカリによりて赤色となる酸(スコプロール酸)を含有せりと報告せるも著者等の見るところによれば地衣の此アルカリ反應は常に表はるるものに非ず、之より推しても Annie L. Smith の稱へし如く *R. scopulorum* 及び *R. cuspidata* (*scopulorum* より分枝多くしてアルカリによりて著色せざる地衣)を共に同一屬の *R. siligiosa* と同一地衣となすも理あるところならん。曾て著者等はアルカリにより著色せざる標本を得たるも最近アルカリ反應を呈せる地衣を得たり。兩者共に d -アラビツトを含有しアルカリにより呈色せる地衣は更にサラチン酸を含有せり。

最近 Nolan 及び Keane (Nature 132[1933]) 等は愛蘭産カプトゴケより Fp. 102° の五價アルコール及び $C_{18}H_{14}O_9$ なる酸を得たり。アルコールにつきては兩者は恐らく d -アラビツトならんと推察せるも何等觀るべき確定反應はなされず。著者等の思ふに本物質は d -アラビツトならん。又彼等の得たる $C_{18}H_{14}O_9$ なる酸はノルスチクチン酸の分子式より H_2 だけ多し。

實 験 の 部

樺太産カプトゴケの抽出

細片とせる地衣を先づエーテルを以つて三日間浸出後アセトンで以つて充分浸

出す。(A) エーテル溶液を蒸發して得る結晶性物質を多量のアセトンに溶解し之にアニリンのアルコール溶液を加へ放置するに黄色板狀結晶析出す (C)。

ジロフォル酸

黄色結晶 (C) を除けるアセトン溶液を濃縮するに結晶性物質を得、之をアセトンより再結晶するに Fp. 228° (分解) の無色針狀結晶を得。本結晶のアルコール溶液は過クロール鐵によりて紫色、クロールカルクによりて血赤色となる。

元素分析

Subst. 4.96mg: CO_2 11.14mg, H_2O 2.17mg: C 61.26, H 4.60
 $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ として C 61.54, H 4.31

本物質より得たるアセチル誘導體は Fp. 228° の無色結晶性粉末にしてテトラアセチルジロフォル酸と混融せるに融點降下せず。

ノルースチクチン酸

デアニル: 黄色結晶 (C) をアセトンより再結晶するに黄色結晶性粉末を得。本結晶は 240° 附近にて sintern し 265° にて分解しつつ溶融す。ソーダ溶液には易溶、エーテル、アセトン、アルコール等には熱時も難溶なり。アルコール溶液は過クロール鐵によりて微赤褐色となる。

酸: デアニル 1g をアセトン 100cc に懸濁せしめ、之に濃鹽酸 1cc を加へ室温にて時々振盪しつつ放置するに約一時間にして結晶は全く溶解す。ここに於て濾過し濾液を放置するに結晶析出す。之を吸濾し濾液より更に少量の同一物質を得。之等をアセトンより再結晶して得る結晶は微黄色針狀結晶にして 240° 附近にて著色し 283° にて發泡を伴ひつつ分解す。アルコール、アセトン、醋酸エステルには溫時可成易溶エーテル、クロロフォルム、ベンツォールには非常に難溶。アルカリ液には黄色に溶解するも次第に一特に微溫を與へれば一褐赤色微細針狀結晶を析出し液は褐赤色となる。重曹には無色に溶解す。濃硫酸には黄色に溶解し溫むれば暗赤色となる。アルコール溶液は過クロール鐵によりて酒赤色となる。

元素分析

Subst. 4.76mg: CO_2 10.13mg, H_2O 1.40mg: C 58.04, H 3.29
 $\text{C}_1\text{H}_{12}\text{O}_9$ として C 58.07, H 3.22

ペンタアセタート: 物質 0.25g を無醋 5cc に懸濁せしめ、之に濃硫酸一滴を加へ數時間放置後水を加へ析出せる結晶性物質をアルコールより再結晶す。かく

して得たる結晶は Fp. 212° にして無色柱狀結晶なり. アセトン, 氷醋, 熱アルコールには非常に易溶なるもエーテルには難溶アルコール溶液は過クロール鐵によりて呈色せず.

元素分析

Subst. 5.08mg: CO_2 10.47mg, H_2O 1.91mg; C 56.14, H 4.22
 $\text{C}_{28}\text{O}_{24}\text{O}_{15}$ として C 56.00, H 4.00

ノルスチクチン酸の接觸還元: 酸 1g を氷醋溶液にてパラジウム炭を接觸劑として水素氣流中にて振盪せしめるに水素を 130cc (2 モル) を吸収す. 還元物質 (0.7g) をアセトンより再結晶するに長方形板狀結晶を得. 本結晶は 240° 附近にて著色し初め 280° にて全く炭化す. アルコール溶液は過クロール鐵によりて紫色となり又物質は濃硫酸に最初黄色に溶解するも次第に赤色となる.

元素分析

Subst 5.20mg: CO_2 11.50mg, H_2O 1.73mg; C 60.30, H 3.72
 $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_7$ として C 60.32, H 3.94

デメチルエーテルヒポサラチン酸メチルエステル: 還元物質 0.5g をアセトン 20cc に溶解せしめ, 之にジアゾメタン (5cc のニトロゾメチルウレタンより作れる) を加へ, 12 時間放置後溶媒をとばすに微褐色シロツプ狀物質を得. 之をメタノールより再結晶するに Fp. 164° の無色板狀結晶となり, デメチルエーテルヒポサラチン酸メチルエステルと混融するに融點降下せず.

d-アラビツト

アセトン抽出液 (A) を濃縮し暫時放置後生ずる樹脂狀物質を濾過し去り, 濾液を 3-5 日間氷室中に放冷するに柱狀或は乳頭狀集團結晶を得. 之をアルコール, アセトンの混合液より再結晶するに無色大なる乳頭狀集團結晶を得. 本結晶は Fp. 103° にして, 水, 熱アルコールには容易に溶解するもアセトンには非常に難溶エーテルには殆んど不溶なり. 甘味を有す.

物質 0.8943g を硼砂飽和溶液に溶解して 10cc とすに

$\alpha = +0.7^{\circ}$ (21° 1-dm-管); $[\alpha]_D^{21} = +7.82^{\circ}$

元素分析

Sbst 6.08mg: CO_2 8.86mg, H_2O 4.17mg; C 39.74, H 7.68
 Sbst 5.12mg: CO_2 7.39mg, H_2O 3.41mg; C 39.37, H 7.45
 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$ として C 39.47, H 7.89

d-アラビットペンタアセタート: 地衣より得たる *d*-アラビット 0.1g を無醋 2cc に溶解せしめ, 之に醋酸ナトリウム 0.2g を加へ 3 時間煮沸せしむ. 反應物質を稀アルコールより再結晶せしめるに Fp. 76° の無色光澤板狀結晶を得. 本結晶は水には殆んど不溶なるもアルコール, エーテル, クロロフォルムに易溶なり.

元素分析

Sbst. 5.35mg; CO₂ 9.71mg, H₂O 2.74mg; C 49.50, H 5.73
C₁₅H₂₂O₁₀ として C 49.72, H 6.08

l-アラビットペンタアセタート: Killiani 氏法により市販品 *l*-アラビノーゼより作れる *l*-アラビットを前述 *d*-アラビットアセタートを作ると全く同一方法によりて醋化するに Fp. 76° の無色板狀結晶アセチル誘導體を得たり. 之を *d*-アラビットペンタアセタートと混融するに常に兩者より高き温度にて溶融せり. (ある場合に 90° 附近になる)

元素分析

Sbst. 5.83mg; CO₂ 10.57mg, H₂O 2.98mg; C 49.47, H 5.73
C₁₅H₂₂O₁₀ として C 49.72, H 6.08

racem-アラビット

d-アラビット(地衣より得たる)及び *l*-アラビットを正確に同量つつ秤取し合し水に溶解し水を蒸發するにシロツブ狀物質を得るも放置すればやがて結晶性に凝固す. 之を少量のアルコールに溶解し多量のアセトンを加へ放冷するに無色集團結晶を析出す. 本結晶は Fp. 106° なり. (Ruff によれば racem. アラビットは Fp. 105°-6° なり).

racem. アラビットペンタアセタート: 前述の方法により racem. アラビットを醋化するに Fp. 95° のペンタアセタートを得. 無色板狀結晶.

元素分析

Sbst. 5.30mg; CO₂ 9.61mg, H₂O 2.79mg; C 49.46, H 5.89
C₁₅H₂₂O₁₀ として C 49.72, H 6.08

d-アラビットー, 及び *l*-アラビットーペンタアセタートを正確に同量づつ秤取し合しエーテルより再結晶するに Fp. 94° の結晶を得, 之を racem. アラビットーペンタアセタートと混融するに融點降下せず.

中部日本産カブトゴケの *d*-アラビット

細片とせる地衣 250g を最初 2 日間温アセトンで以て浸出し之よりジロフォー
ル酸, スチクチン酸を得. 更に此の地衣をアセトンにて浸出し, 浸出液は約 200cc
に濃縮し氷室中に數日間放冷すれば結晶性物質析出. 之をアルコール, アセト
ン混合液より再結晶すれば Fp. 103° の乳頭狀集團結晶を得. 本結晶を樺太産カ
ブトゴケより得たる *d*-アラビットと混融するも融點降下せず.

Ramalina geniculata 中の *d*-アラビット

エーテルを以て充分に浸出せる地衣を熱アセトンにて數日間浸出す. 此のアセ
トン浸出液を濃縮し放冷するに先づ析出する樹脂狀物質を濾過し去り更に一週間
氷室に放冷するに柱狀結晶析出. 之をアルコールアセトン混合液より結晶する
に特長たる乳頭狀結晶となる. 本結晶は Fp. 103° にして *d*-アラビットと混融
するも融點降下せず.

元素分析

Sbst. 7.12mg; CO₂ 10.36mg, H₂O 5.08mg, C 31.63, H 7.98
C₅H₁₂O₅ として C 30.47, H 7.89

Ramalina scopulorum (Retz.) Nyl. の浸出

曾て著者等は上記地衣を下田灣にて發見し其の髓質がアルカリによりて最初黄
色に, 次第に赤色に著色するを見たり.

細片とせる上記地衣を最初エーテルを以て 12 時間浸出後 4 日間アセトンを
以て浸出す. エーテル浸出液よりエーテルを蒸發して得る結晶性物質をベンツォ
ールを以て浸出しベンツォール液より少量の黄色結晶を得り. 本結晶は Fp. 203°
にして多分ウスエン酸ならんも微量なる爲にその旋光度を測定し得ず. ベンツォ
ール不溶性物質 (B) はアセトン浸出液より得る結晶と同一物質なり. アセトン
浸出液を濃縮し最初析出する樹脂狀物質を去り氷室に放置す. 3-7 日後溶液より
大なる柱狀結晶 (A) の析出するを見る. 其の母液を濃縮して得る殘留物 (B) は
クロロフォルム次に温湯にて洗ひて樹脂狀物質を去る.

d-アラビット: 結晶 A は前述の如くアルコール, アセトン混液より再結晶する
に無色乳頭狀集團結晶を得. 本結晶は Fp. 103° にしてカブトゴケより得たる *d*-
アラビットと混融するに融點降下せず. 收得量 0.13%

元素分析

Sbst. 6.73mg; CO_2 9.70mg, H_2O 4.60mg. C 33.31, H 7.65
 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$ として C 33.47, H 7.89

サラチン酸: 物質 (B) を 80% アセトンに以て再結晶するに無色石綿狀微針狀結晶を得. 本結晶は 240° 附近にて着色し初め 260° 附近にて炭化す, 殆んど總ての溶媒に難溶にして, 其のアルコール溶液は過クロール鐵によりて酒赤色となる. カリ液に黄色に溶解し液は次第に赤色となる. 收得量 0.1%.

元素分析 (エキシカートル中にて乾燥せる物質)

Sbst. 4.84mg; CO_2 9.50mg, H_2O 1.45mg. C 53.54, H 3.37
 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$ として C 53.17, H 3.48

結晶水測定

Sbst. 6.37mg; 0.30mg の減量 (110°) H_2O 4.70
 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$ として H_2O 4.44

ヘキサアセチルサラチン酸. サラチン酸を無醋及び一滴の濃硫酸を用ひて醋化する事によりて得るアセチル誘導體をアルコールより再結晶するに Fp. 147° のアルコール含有物質を得たり. 之をアセトンより再結晶すれば 177° にて溶融する無水醋化物となる. 之をヘキサアセチルサラチン酸と混融するに融點降下せず.

又髓質のアルカリによりて着色せざる *Ramalina scopulorum* を抽出して d-アラビツトを得たり.

パラニトロクロルベンゾールよりパラニトロ フェネトールの製造に就て (第三報) 加壓法の成績

青山 新 次 郎
 七 井 綱 三

(昭和 9 年 9 月 5 日受理)

(内務省東京衛生試験所)

先きに余等はパラニトロクロルベンゾールよりパラニトロフェネトールの製造法の研究に於て常壓にて反應せしめたる結果に就て報告せり(本誌. 53. 613[1933]).