das ϕ -Bufotalin und ϕ -Bufotoxin auch dabei orangerote Färbung, doch entfärbten diese sich nach Zusatz von Bleiacetatlösung gar nicht. Das bedeutet, dass die letzteren keinen ungesättigten Lactonring enthalten. (Autoref.)

Yasuhiho Asahina und Masaiti Yanagita; Untersuchungen über Flechtenstoffe, XXXII. Mitteil: Über Teniiorin, einen Monomethyläther-gyrophorsäure-methylester.

[B. 66, 1910 (1933)]

T. Kariyone and Y. Hasegawa: On the Constituents of Sapucainha Oil.

[from the Imperial Hygenic Laboratory]

(Received Jan. 20th. 1934)

Sapucainha Oil is obtained from the seeds of *Carpotroche brasiliensis*, Endl. (Flacourtiaceae), a plant indigenous to Brazil. The constants of the oil, examined by the authors, are as follows: d_{20}^{20} 0.9503, mp. 22°, freezing point 13–15°, $\alpha_D^{20} + 54.2^\circ$ ($c=5$, in chloroform), acid value 17, saponification value 195, iodine value 101. On saponification, a small quantity of crystalline phytosterol, melting at 121°, is obtained. The constants of crude fatty acid is as follows: mp. 43°, $[\alpha]_D^{20} + 56.4^\circ$ ($c=0.4136$, in chloroform), acid value 214, iodine value 109. The crude acid is recrystallised repeatedly with 70% alcohol and so, pure chaulmoogric acid is obtained. mp. 68°, $[\alpha]_D^{20} + 62.9^\circ$, acid value 199.4° (calcul. for $C_{18}H_{32}O_2$, 201.4), iodine value 92.9 (calcul. 90.6). Anal. Found: C% 77.03, 77.23, H% 11.51, 11.11. $C_{18}H_{32}O_2$ requires C% 77.06, H% 11.51. Chaulmoogric acid amide, mp.

$$N_{/10}KOH \quad 31.10 \times 0.9942 = 30.91cc$$

$$N_{/10}HCl \quad 20.85 \times 1.0756 = 22.42cc$$

鹼化に要せし $0.1nKOH$ $30.91 - 22.42 = 8.49cc$, $CH_3CO\%$ 21.44

$$CH_3CO\% = \frac{43.02 \times 8.49}{0.1704 \times 100} = 21.44$$

$C_{21}H_{32}O_5Br_2$ $(COCH_3)_4(VI)$ としての理論数 $N_{/10}KOH$ 9.46cc, $CH_3CO\%$ 23.89

則ち前上のアセチル化物はテトラアセチル誘導體(VI)にして新に生じたる水酸基は第一級若くは第二級アルコールなるべく, 且オキシドは開裂して無水醋酸を附加結合したること明かなり. 又本来の第二級アルコールは變化なく容易にアセチル化せるを見るべし.

地衣成分の研究(第三十二報)

テヌイオリンに就きて

朝比奈泰彦

柳田昌一

(東京帝大薬学科生薬教室)

(昭和9年1月16日受理)

Yasuhiko Asahina und Masaiti Yanagita: Untersuchungen

über Flechtenstoffe, XXXII. Mitteil: über Tenuiorin, eine

Monomethyläther-gyrophorsäure-methylester.

ウスバカブトゴケ (*Loboria pulmonaria* f. *tenuior* Hue)の髓質はカリ液によりて着色せざる事實より一般カブトゴケの特有物質たるステクチン酸 (B. 66, 943 [1933]) (本誌 53, 1187 [1933]) は本地衣に在存せざるを知る. 然れども著者等は本地衣よりマンニツト及び $C_{26}H_{24}O_{10}$ の組成を有せる新デプシツドを得たり. 新デプシツドをテヌイオリンと名附く. テヌイオリンは中性にして二箇のメトオキシル基を有し, アルコール溶液は過クロール鐵, 漂白粉によりて共に殆んど着色せず. 完全にメチル化せし物質はトリメチル誘導體にしてテトラメチルエーテル-ジロフォル酸メチルエステルと一致す. 故にテヌイオリンはモノメチルエーテル-ジロフォル酸-メチルエステルなり. 而してウンビリカル酸 (Umbilicarsäure) と類似せるも同一物ならず. 即ちテヌイオリンをメタノール性

カリと共に煮沸せしめれば分解物として、エヴェルニン酸メチルエステル及びオルセルリン酸メチルエステル (Orcellinsäuremethylester) を得たり。然るに Koller 及び Pfeiffer (M. 62, 241 [1933]) によればウンビリカル酸のアルカリ性加水分解によりてはレカノール酸 (Lecanorsäure), オルセラン酸及びイゾエヴェルニン酸 (iso-Everninsäure) を得たり。尙著者等はジロフォール酸を部分的メチル化すれば先づガルボオキシルがエステル化し次にパラの水酸基がメチル化せらるるを豫想しジロフォール酸を部分的にメチル化するに果してテヌイオリンを得たり。之等の事實より著者等はテヌイオリンに下記の構造式を與ふ。

先きに朝比奈, 渡邊 (B. 63, 3045 [1930]) (本誌 51, 105 [1931]) は“ジロフォール酸とウムビリカル酸との関係はレカノール酸のエヴェルニン酸に對するが如し”と推理せり。然れども Koller 及び Pfeiffer による上述の如きウムビリカル酸の研究の結果より上文中“ウムビリカル酸”を“テヌイオリン”に代へざるべからず。

マンニツト (Mannit) は菌類よりは既に屢發見されしも地衣類にありては從來僅に R. Lilienthal (Dissertation Dorpat 1893) の *Xanthoria parietina* 中に存在する唯一の記録を有するに止まりしが最近 Zellner (M. 59, 300 [1932]) によりて *Peltigera canina* 中に其存在を證明したり。マンニツトに限らず之に類する多價アルコールは地衣中の常成分として考へらるる理由多くあれど從來地衣質の抽出に使用せる溶媒 (エーテル, ペンツォール等) が是等多價アルコールの溶出に適せざるを以つて見逃したる場合少なからざるべし。

實 験 の 部

ウスバカブトゴケ (*Lobaria pulmonaria* Hoffm. f. *tenuior* Hue) の浸出

細片とせる地衣を熱アセトンで以つて浸出するに浸出中既に微褐色結晶性物質析出す。之を浸出液を濃縮して得たる結晶と合し温湯を以つて洗ふに粗製テヌイオリンは残渣として得 (收得量 0.5%) 温湯は之を蒸發するに少量のマンニツトを得。アセトン浸出後の地衣は熱アルコールを以つて浸出し浸出液を減壓にて濃

縮し一夜放置するに針狀結晶析出す。(マンニツト)マンニツトはアセトンより得しものを合し總收得量 1.6% なり.

d-マンニツト

アルコール浸出物質を氷醋酸又はアルコールより再結晶するに Fp 163° の無色針狀結晶を得. 本結晶は微に甘く, 水, 温アルコールに易溶, 冷アルコール, アセトンには難溶, エーテルには殆んど不溶なり. d-マンニツトと混融するに融點降下せず.

元素分析

Sbst 5.97mg,	CO ₂ 8.68mg,	H ₂ O 4.09mg	C 39.65,	H 7.66
C ₆ H ₁₄ O ₆ として			C 39.56,	H 7.69

本物質を 50% 硫酸に溶解し, 之にベンツアルデヒドを少量ずつ振盪しつつ加へ一夜放置後析出する結晶をソーダにて洗ひアルコールより再結晶せしめるに純白色微針狀結晶を得. 本ベンツアルは Fp 226° にして合成せるトリベンツアルーマンニツトと混融するに融點降下せず.

テヌイオリン

テヌイオリンをベンツォールより再結晶するに無色微板狀結晶となり毛細管中にて熱するに $178-180^{\circ}$ に於て溶融するも再び凝固し更に温度を高むれば 238° に於て發泡を伴ひつつ褐色の液に分解す. 本結晶は結晶水を有せず, アルコール, アセトン, ベンツォールには温時易溶なれども冷時は難溶, エーテルには温時と雖も難溶なり. アルコール溶液は過クロール鐵によるも, 漂白粉によるも着色せず. アルカリ液には無色に溶解し, 之にクロロフォルムを一滴加へて煮沸せしめれば液は赤色となり, 緑色の螢石彩を發す. 炭酸カリには稍可溶なるも重曹には溶解せず. 濃硫酸には冷時無色に溶解し温時褐色となる.

元素分析

Sbst. 5.57mg :	CO ₂ 12.84mg,	H ₂ O 2.36mg,	C 63.87,	H 4.75
Sbst 5.30mg :	CO ₂ 12.21mg,	H ₂ O 2.32mg,	C 62.83,	H 4.90
C ₂₆ H ₂₄ O ₁₀ として			C 62.89,	H 4.84

メトオキシル測定(ツアイセル)

Sbst 0.0556g :	AgJ 0.0509g	CH ₃ O 12.10
C ₂₄ H ₁₈ O ₈ (OCH ₃) ₂ として		CH ₃ O 12.50

トリメチールエーテル-テヌイオリン (=テトラメチールエーテル-ジロフ

ル酸-メチルエステル): テヌイオリン 1g をアセトン溶液となしジアゾメタン (10cc ニトロゾ-メチルウレタンより作れる)を加へ二日放置後溶媒を蒸發するに結晶性物質を殘溜す. 之をアセトン, アルコール混合液より再結晶せしめるに Fp 19 5° の結晶性粉末を得. 本結晶をテトラメチルエーテル-ジロフォル酸-メチルエステルと混融するに融點降下せず.

元素分析

Sbst 4.88 mg: CO₂ 11.58 mg, H₂O 2.45 mg, C 64.61, H 5.62
C₂₄H₁₅O₅ (OCH₃)₅ として C 64.66, H 5.63

メトキシシル測定(ツアイセル)

Sbst. 0.0295g: AgJ 0.0636g CH₃ 28.30
C₂₄H₁₅O₅ (OCH₃)₅ として CH₃O 28.81

トリアセチル-テヌイオリン: テヌイオリン 0.5g を無醋 5cc に加へ之に一滴の濃硫酸を追加するに物質は先づ溶解し透明なる液となるもしばらくして結晶析出す. 數時間放置後之を水中に投入するに次第に結晶析出す. 完全に析出せしめて吸濾し (0.4g), アセトンより再結晶するに Fp 195° の無色結晶性粉末を得.

元素分析

Sbst. 5.04 mg: CO₂ 11.35mg, H₂O 2.31mg, C 61.42, H 5.13
C₂₆H₂₁O₁₀ (COCH₃)₃ として C 61.73, H 4.82

アセチル測定(濃硫酸法)

Sbst 0.1005g: 中和に要せし N/10 KOH 4.60cc CH₃CO 19.68
C₂₆H₂₁O₁₀ (COCH₃)₃ として CH₃CO 20.25

テヌイオリンのアルカリ分解: テヌイオリン 0.3g を 10% メタノール性カリ 10cc に溶解し湯浴上にて 1 時間煮沸を持続せしむ. ここに於て反應液を水にて稀釋し, 稀鹽酸にて酸性となし析出せる結晶をエーテルにて振取す. エーテル液を重曹にて振りたる後蒸發するに油狀物質を殘留するも直ちに結晶性に凝固す. 之をアルコールより再結晶するに無色毛狀結晶を得. 本結晶は Fp 68° にしてアルコール溶液は過クロール鐵によりて赤紫色に呈色するも漂白粉によりては呈色せず. エヴェルン酸より得たるエヴェルン酸メチルエステルと混融するも融點降下せず.

元素分析

Sbst 4.36 mg: CO₂ 9.76mg, H₂O 2.36mg, C 61.05, H 6.06
C₁₀H₁₂O₄ として C 61.23, H 6.13

エヴェルニン酸メチルエステルの母液に混濁の生じ初むるまで温湯を加へ直ちに濾過し濾液を放冷するに結晶析出す。之を稀アルコールより再結晶するに Fp 139° の無色長針状結晶を得。本結晶のアルコール溶液は過クロール鐵によりて赤紫色となり、漂白粉によりて血赤色となる。本結晶をオルセリン酸メチルエステルと混融するに融點降下せず。

元素分析

Sbst. 6.11mg:	CO ₂ 13.28mg,	H ₂ O 2.94mg,	C 59.28,	H 5.38
	C ₉ H ₁₀ O ₄ として		C 59.34,	H 5.44

ジロフォル酸よりテヌイオリンの合成: ジロフォル酸 3g を 15cc のニトロゾメチルウレタンより作れるジアゾメタンエーテル溶液に小量づつ加へるに盛に窒素を發生しつつ反應す。5-10 時間放置後析出する結晶を吸濾し(2.5g), ベンツオールより再結晶す。かくして得たる結晶は無色顯微鏡的板状結晶にして 178-180° に於て最初溶融するも更に熱すれば再び個化し終に 240° に於て分解しつつ熔融す。天然テヌイオリンと混融するも融點變化なし。

元素分析

Sbst. 4.81mg:	CO ₂ 11.07mg,	H ₂ O 2.10mg,	C 62.77,	H 4.88
	C ₂₆ H ₂₄ O ₁₀ として		C 62.89,	H 4.84

メトキシシル測定(ツアイセル)

Sbst. 0.0419g:	AgJ 0.0383g,	CH ₃ O 12.06
	C ₂₄ H ₁₈ O ₈ (OCH ₃) ₂ として	CH ₃ O 12.50

合成テヌイオリンより得たるアセチル誘導體は Fp 195° にしてトリアセチール-テヌイオリンと混融するも融點降下せず。

元素分析

Sbst. 5.45mg:	CO ₂ 12.28 mg,	H ₂ O 24.7 mg,	C 61.45,	H 5.07
	C ₃₂ H ₃₀ O ₁₃ として		C 61.73	H 4.82