grünlich gelben Blättchen von Zp. 243–4°, deren Mischschmelzpunkt mit den dritten (VI) keine Depression gab, übergeführt. In gleicher Weise liess sich die erste (IV) zu den dritten (VI) umwandeln.

Aus der neutralen zähflüssigen Masse, welche von Kristallen befreit war, wurde eine rote in Alkohol unlösliche amorphe Substanz erhalten. Nach der Analyse und Molekulargewichtbestimmung derselben und Isonitrosoderivates schien ihr Molekulargewicht ungefähr 500–550 zu sein; Sie erfordert noch weitere Untersuchung.

Bei dem Ringschluss der Methoxysäure mit Essiganhydrid unter Zusatz von Essigsäuresnatrium wurde nur eine violett gefärbte Substanz erhalten. Sie stellt aus Chloroform Prismen bzw. dicke Nadeln vom Smp. 308° dar, und ist in organ. Lösungsmittel ausser Chloroform sehr schwer löslich. Ob die Analyse derselben wohl auf eine Zusammensetzung $C_{13}H_{12}O_3$ (VII) (5,8-dimethyl-7-methoxynaphtochinon) stimmte, konnten die Verff. bei der Methoxy-bestimmung derselben nach Pregel leider nicht mehr als $\frac{2}{3}$ der Theorie finden.

Heisaburo Kondo und Shojiro Uyeo: Über das 6,7-Methylenedioxy-*N*-methylphenanthridon als Abbauprodukt des Lycorins (IX. Mitteil. über Lycoris-Alkaloide).

(B. 68, 1756 (1935))

Yasuhiko Asahina und Tyotaro Tukamoto: Untersuchungen über Flechtenstoffe LII. Mitteil.: Bestandteile einiger Usnea-Arten unter besonderer Berücksichtigung der Verbindungen der Salazinsäure-Gruppe (II).

(B. 67, 963 [1934])

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 (II)

(地衣成分の研究第四十二報)

朝 比 奈 泰 彦
塚 本 長 太 郎

(東京帝國大學藥學科生藥學教室)

Yasuhiko Asahina und Tyō-taro Tukamoto: Bestandteile einiger
Usnea-Arten unter besonderer Berücksichtigung der Verbindungen der
Salazinsäure-Gruppe (II). (Untersuchungen über Flechtenstoffe, XLII.)

Usnea articulata var. asperula Müll. Arg. なる地衣は *d*-Usninsäure の外に
各々 Methoxyl 基を有し且その組成が共に $C_{10}H_{14}O_{10}$ なる二つの酸を含んでゐる。
此の兩酸は白色にしてアルカリに依り先づ強黄色を呈し次に赤色最後に褐色とな
る。又 Salazinsäure と同様濃厚な炭酸加里溶液或はアルカリと共に加熱すること
に依り赤色針狀晶を生ずる。今一つの酸を接觸還元せば Methoxyl 基が脱去され
て Hyposalazinsäure (B. 66, 1215 [1933]) となる。従つて之は Carbinol が
メチル化された Salazinsäure でなければならない。著者等は之を α -Methyläther-
salazinsäure (I) と名付ける。他の一つの酸は乾溜に際し Monomethyläther-atranol
(B. 66, 943 [1933]) を生じ接觸還元に附せば Stictinsäure の第一還元成績體
 $C_{19}H_{16}O_8$ (Hypostictinsäure) (B. 66, 943 [1933]) となる故之は Atranol 核の水
酸基がメチル化された Salazinsäure と考ふ可きである。我々は之を β -Methyl-
äther-salazinsäure (II) と呼ぶことにする。

ここに於て理論上存在し得可き Salzinsäure (B. 66, 895 [1933]) の Monomethyl
誘導體 4 個 (I—IV) の内 I と II が自然界に於て發見された。IV の化合物は
即ち Salazinsäure のメチルエステルに外ならないのであるが我々は今回 Salazin-
säure を直接メチル化することに依つて之を造つた。豫期の如く此のメチルエス
テルは Mono-anil を作り接觸還元に際しては Methyl を脱去されること無く
Hyposalazinsäure-methylester を生ず。

最近著者等がジャバ産 *Usnea* sp. より発見せし一つの Monomethyläther-salazinsäure (B. 66, 1261 [1933]) は α - 或は β -Methyläther-salazinsäure と異なる物にしてその乾溜に依り Atranol を生じ接觸還元にて Monomethyläther-hyposalazinsäure を得ることよりして之を III の化合物 (γ -Monomethyläther-salazinsäure) と見做すが至當なる如く思はれる. 而るに本品の還元成績體 (Monomethyläther-hyposalazinsäure) が過クロール鐵に依り紫赤色を呈する事實は III の還元物の性質として首肯し得ない點であり更に本品の分解點 (220°) は α - 及び β -Methyläther-salazinsäure の分解點の中間に位し Salazinsäure-methylester の分解點 (229°) に近い. 之に反しアセチル誘導體の分解點 (227°) は Salazinsäure-methylester のアセチル誘導體 (Zp. 103—104 $^\circ$) に比し著しく高いので本物質を直ちに Salazinsäure-methylester なりと斷することも出来ない. 従つて本品の單一性に就いては目下未決定のまゝ保留する次第である.

日本産及びジャバ産の *Usnea japonica* Wain. を滲出することに依り我々は Salazinsäure の外に最近樺太産のカプトゴケから朝比奈, 柳田, が取り出した Nor-stictinsäure (B. 67, 799 [1934]) を発見した.

従來地衣學に於てはアルカリに依り赤色針狀晶を生ずる地衣に對し Salazinsäure を含有する物と見做すのを常としたが本研究に於て吾人は α -Methyläther-salazinsäure, Salazinsäure-methylester 及び Nor-stictinsäure も Salazinsäure と同様アルカリに依り赤色針狀晶を生ずることを知つた. β -Methyläther-salazinsäure 及び Stictinsäure はアルカリに依り赤褐色を呈するが結晶は生じない.

本研究と關聯して著者等は Salazinsäure を氷醋酸から再結晶せしめ其の際 Protocetrarsäure と同様 Carbinol がアセチル化されるのを明かにした. 而して Sala-

zinsäure の Carbinol が Methyl に代はつただけの Stictinsäure に於ては氷醋酸と煮沸する際一モルの結晶醋酸が附加するが Ester の形で Acetyl は附加しない. Hyposalazinsäure を證明確定する爲には從來吾人は之を Trimethyl 誘導體 (Fp. 165°) に導いたのであるが融點 234° の Triacetyl 誘導體を以て充分メチル誘導體に代用することが出来之に依て任意高價な Diazomethan を節約し得る.

Salazinsäure 誘導體の Carbinol が Phenol 性水酸基と異り特殊の反應性を有する事は既に屢述べたが此の特別の位置の Methyläther を α なる文字にて表はした如く本 Carbinol と Ester 結合をした Acyl 誘導體の總てを α -Acyl 化合物と稱す可きである. 例へば α -Acetyl-salazinsäure, α -Acetyl-protocetrarsäure (=Monoacetyl-protocetrarsäure (B, 66, 1219 [1933])), α -Fumaryl-protocetrarsäure (=Fumar-protocetrarsäure), α -Äthyläther-protocetrarsäure (=Cetrarsäure).

實 驗 之 部

Usnea articulata v. asperula Müll. Arg. の浸出

先に著者等の發表せし一般的操作法 (本誌 622 號 1317 頁 B. 66, 1256 [1933]) に依つて操作するに區分 [A] 2.5% 區分 [B] 0.5% 區分 [C] 約 2% となる.

d -Usninsäure:

區分 [A] を Benzol から再結晶せば Fp. 203° の黃色柱狀晶となる 0.4611 g の物質を Chloroform に溶解して 25 cc となし施光度を測定す.

$$\alpha = +8.92^\circ (1 \text{ dm}, 16^\circ), [\alpha]_D^{16} = +48.3^\circ$$

α -Methyläther-salazinsäure.

區分 [B] を 80% の含水 Aceton から再結晶するに分解點 210° の白色針狀晶を得. 本品は結晶水を含有せず Alkohol, Aceton, Eisessig には冷時難溶温時可なり溶解し Äther には極めて難溶 Benzol 及び Petroläther には殆んど不溶である. 酒精溶液は過クロール鐵に依り赤褐色を呈しクロールカルキにては呈色せず. 重曹溶液には極く徐々に無色に溶解すれどアルカリ滴液に溶解しては初め黃色次いで赤色最後に赤褐色となる. 濃厚なる炭酸加里溶液と煮沸せば細小なる赤色針狀晶を生じ鹽酸含有の酒精にて長時間煮沸せば液は赤黃色を呈し後赤褐色絮狀沈澱を生ず. 本物質は又苦味を有し Anilin と摩擦せば強黃色となる.

分析:	物質	0.0458 g	CO ₂	0.0951 g	H ₂ O	0.0159 g	C%	56.63	H%	3.88	
	C ₁₉ H ₁₄ O ₁₀ として						理論數	„	56.70	„	3.48

Methoxyl 基測定 (Zeisel 法):

物質	0.0407 g	AgJ	0.0225 g	CH ₃ O%	7.29
	C ₁₈ H ₁₁ O ₉ (OCH ₃) として			理論數	„ 7.71

α -Methyläther-salazinsäure より Hyposalazinsäure へ:

1 g の獸炭, PdCl₂ 水溶液 (1%) 6 cc 及び 20 cc の氷醋の混合物を水素氣流中振盪して水素を飽和せしめたる物に 1 g の α -Methyläther-salazinsäure を 100 cc の氷醋に浮遊さした物を加へ水蒸氣にて加温しつつ水素氣流中振盪せば 170 cc の水素を吸収して止む (3 モルとして計算量 167 cc). 吸引濾過後炭を Aceton にて抽出することに依り 0.7 g の還元成績物を得. 再三 Aceton から再結晶せば 280° 頃にて炭化分解する光輝ある白色針狀晶となる. 本品は Methoxyl 基を有せず且溶解度, 呈色反應等は全く Hypo-salazinsäure と一致す.

分析: 物質	0.0440 g	CO ₂	0.0974 g	H ₂ O	0.0158 g	C%	60.37	H%	4.01
	C ₁₈ H ₁₁ O ₈ として					理論數	„ 60.32	„	3.94

此の酸を Diazomethan でメチル化せば Fp. 165° (Aceton より) の白色小葉狀晶を得. Dimethyläther-hyposalazinsäure-methylester と混融するも融點の降下なし.

α -Methyläther-salazinsäure を無水醋酸と一滴の濃硫酸にてアセチル化せしに結晶性の成績體を得られず Acetat の製法として此の法は成功しなかつた.

Dianil:

1 g の α -Methyläther-salazinsäure を熱時 80% の含水 Aceton に飽和せしめ 1 cc の Anilin を加へたる後速かに濾過後放冷せば黄色の細小なる柱狀晶 (0.8 g) を析出す. 分解點 169° にして多くの溶媒に難溶性なり. Alkohol 溶液は過クロール鐵にて淡い黄褐色を呈し. 苛性アルカリには黄色を呈して溶解し後褐色となる. 濃硫酸には黄色に溶解し次いで赤色に變ずる.

分析: 物質	0.1760 g	N	7.8 cc (22°, 759 mm)	N%	4.99
	C ₃₁ H ₂₄ O ₈ N ₂ として			理論數	„ 5.07

 β -Methyläther-salazinsäure.

區分 [C] は 80% の含水 Aceton より再結晶するに 240° 頃に着色し 250-252° にて分解しつつ熔融する白色針狀晶となる.

Alkohol, Aceton, Eisessig には冷時難溶熱時可なり易溶. Äther, Benzol, Petroäther には不溶性なり. 重炭酸アルカリには徐々に黄色を呈して溶解し之を加熱

するも黄色のまま止る。苛性アルカリには強黄色を呈して溶解し漸次赤褐色となるが其際何等結晶性物質を生ぜず。濃硫酸に溶解して初め黄色後赤色を呈し酒精溶液は過クロール鐵にて紫赤色を呈す。

分析: 物質 0.0451 g (無水物) CO_2 0.0939 g H_2O 0.0151 g C% 56.78 H% 3.74
 $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_{10}$ として 理論數 „ 56.70 „ 3.48

Methoxyl 基測定 (Zeisel 法):

物質 0.0467 g (無水物) AgJ 0.0265 g $\text{CH}_3\text{O}\%$ 7.49
 $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_9 (\text{CH}_3\text{O})$ として 理論數 „ 7.71

結晶水定量:

80% の含水 Aceton より再結晶して得る含水結晶を 110° にて乾燥す。

物質 1.2484 g 減量 0.0251 g $\text{H}_2\text{O}\%$ 2.03
 $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_{10} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ として 理論數 „ 2.18

Pentaacetat:

無水醋酸と微量の濃硫酸に依つてアセチル化す。含水 Aceton より再結晶せし物は白色小葉狀結晶にして 228° にて分解しつつ熔融す。Alkohol, Aceton には可なり溶解し Äther には難溶なり。酒精溶液は過クロール鐵にて呈色せず。

分析: 物質 0.0462 g CO_2 0.0933 g H_2O 0.0166 g C% 55.08 H% 4.02
 $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_{16}$ として 理論數 „ 55.24 „ 4.12

Acetyl 基定量 (硫酸法):

物質 0.1179 g 0.1 N-KOH 9.3 cc $\text{CH}_3\text{CO}\%$ 33.92
 $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_{11}(\text{CH}_3\text{CO})_5$ として 理論數 „ 34.13

Dianil:

1 g の β -Methyläther-salazinsäure を熱時 80% の含水 Aceton に飽和せしめ 1 cc の Anilin を加へたる後速かに濾過して放冷せば黄色柱狀晶 (0.4 g) を析出す。Zp. 231° にして一般溶媒には極めて難溶なり。酒精溶液は過クロール鐵に依り淡黄赤色を呈す。

分析: 物質 0.1953 g N 9.3 cc (21° , 759 mm) N% 5.38
 $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_2$ として „ 5.07

β -Methyläther-salazinsäure の乾溜:

0.1 g の物質を小試験管にとり注意しつつ直火にて熱すれば黄色の油狀物質を器壁に生成し一部結晶性となる。溜出物を熱湯にて滲出し滲出液は冷後 Äther と振

る. Äther を溜去せば淡褐色の結晶性残渣を得. そのままにて 78° の融點を示す. 稀酒精より再結晶するに融點 78° の微黄色針狀晶となる. 酒精溶液は過クロール鐵にて赤褐色を呈し Monomethylätheratranol との混融は融點の降下を示さず.

分析: 物質	0.0415 g	CO ₂	0.0991 g	H ₂ O	0.0231 g	C%	65.12	H%	6.22
	C ₉ H ₁₀ O ₃ として					理論數	„	65.06	„ 6.02

Methoxyl 基測定 (Zeisel 法):

物質	0.0204 g	AgJ	0.0291 g	CH ₃ O%	18.83
	C ₈ H ₇ O ₂ (CH ₃ O) として			理論數	„ 18.67

β -Methyläther-salazinsäure の接觸還元:

Hypo-stictinsäure の生成.

先づ 2 g の獸炭, 12 cc の PdCl₂-水溶液 (1%), 50 cc の氷醋の混合物に水素を飽和せしめ之に 200 cc の氷醋に浮遊せしめたる 3 g の β -Methyläther-salazinsäure を加へ水素氣流中振盪すれば 490 cc の水素を吸収して止む (3 モルとして計算量は 500 cc), 吸引濾過後炭を Aceton にて滲出す. Aceton 溶液より溶媒を溜去して得る残渣を Aceton より再結晶するに 240° 項にて著色し 264° で分解しつつ熔融する白色針狀晶となる. Alkohol, Eisessig 及び Aceton には冷時難溶にして熱時可なり易溶. Äther には極めて難溶性なり. 重炭酸アルカリには冷時無色に溶解し加熱せば黄色となる. 濃硫酸には深赤色を呈して溶解し酒精溶液は過クロール鐵にて紫色を呈す. 以上の性質は全く Stictinsäure の還元成績體のそれと一致す.

分析: 物質	0.0481 g	CO ₂	0.1084 g	H ₂ O	0.0189 g	C%	61.46	H%	4.39
	C ₁₉ H ₁₆ O ₈ として					理論數	„	61.29	„ 4.30

Methoxyl 基測定 (Zeisel 法)

物質	0.0438 g	AgJ	0.0278 g	CH ₃ O%	8.37
	C ₁₈ H ₁₃ O ₇ (CH ₃ O) として			理論數	„ 8.33

本還元成績體を Diazomethan にてメチル化せば Fp. 165° の白色小葉狀結晶となり Trimethyl-hypo-salazinsäure と混融するも融點の變化なし.

Hypo-stictinsäure (Monomethyläther-hyposalazinsäure) の Acetat:

上記還元成績體を無水醋酸と微量の濃硫酸とでアセチル化すれば融點 245° (70% の含水 Aceton から) の Acetat が得られる元素分析數は Diacetyl-hypo-stictinsäure に一致する.

分析：物質	0.0445 g	CO ₂	0.0989 g	H ₂ O	0.0182 g	C%	60.61	H%	4.57
	C ₂₃ H ₂₆ O ₁₀ として					理論數	„ 60.53	„ 4.38	

カプトゴケを材料として作りし Diacetyl-hypostictinsäure (此の物の詳細に關しては朝比奈及び柳田の後日の研究に俟つ) と混融するに融點の變化なし.

Salazinsäure-methylester.

細末とせる Salazinsäure 2g を 300 cc の Aceton に浮遊せしめ氷冷しつつ 3 cc の Nitroso-methylurethan より作りし Diazomethan の Äther 溶液を一時に加へ約 10 秒振盪す。通常此の際物質は全溶することなく一部不溶のまま残るも直ちに氷醋を滴下して Diazomethan を分解後濾過し濾液より溶媒を溜去せば結晶性残渣 1.5g を得。純 Aceton より再結晶すれば融點 229° の白色針狀品となる。Alkohol, Aceton 及び Eisessig には冷時難溶なれど熱時易溶なり。Äther には可なり溶解し Benzol, Petroläther には殆んど不溶なり。Alkali 及び濃硫酸に對する呈色反應は殆んど Salazinsäure のそれと一致するも苦味は Salazinsäure に比し著しく弱し。

分析：	物質	0.0506 g	CO ₂	0.1054 g	H ₂ O	0.0171 g	C%	56.81	H%	3.78
	C ₁₀ H ₁₄ O ₁₀	として					理論數	„	56.70	„ 3.48

Methoxyl 基測定 (Zeisel 法):

物質 0.0367 g	AgJ 0.0205 g	CH ₃ O% 7.36
C ₁₈ H ₁₁ O ₉ (CH ₃ O) として	理論數	7.71

Acetat :

常法に従ひ無水醋酸と微量の濃硫酸とにてアセチル化するに Zp. 103-104° の白色小針狀晶を得。一般溶媒に易溶性にしてその酒精溶液は過クロール鐵にて呈色せず。

Mono-anil :

1g の Salazinsäure-methylester を熱時 Aceton に飽和溶解せしめ之に 1g の Anilin を加へたる後速かに濾過して放冷せば 218-219° にて分解しつつ熔融する黄色葉狀晶 0.7g を析出す。Alkohol, Aceton, Eisessig 及び Benzol には易溶性にして Äther 及び Petroläther には難溶性なり。酒精溶液は過クロール鐵にて赤褐色を呈す。

分析: 物質 0.1856 g	N 5.1 cc (19°, 760 mm).	N% 3.14
$C_{25}H_{19}O_9N$ として	理論數	„ 2.93

Salazinsäure-methylester の接觸還元:

Hyposalazinsäure-methylester の生成.

1 g の Salazinsäure-methylester を 100 cc の氷醋酸に浮遊せしめ常法の如く Pd 炭を用ひて水素氣流中振盪すれば 160 cc の水素を吸収す (3 モル). 吸引濾過後氷醋酸溶液は大部分の氷醋酸を溜去せし後多量の水を加ふるに白色物質 0.7 g を析出す. 30% の含水 Aceton から再結晶すれば Zp. 27.3° の光輝ある白色柱狀品となる. Aceton 及び Eisessig には易溶 Alkohol には冷時難溶なるも熱時易溶にして Äther には難溶なり. 重炭酸アルカリには不溶にして酒精溶液は過クロール鐵に依り紫色を呈し濃硫酸には深赤色を呈して溶解す.

分析: 物質	0.0492 g	CO ₂	0.1109 g	H ₂ O	0.0194 g	C%	61.47	H%	4.41
	C ₁₉ H ₁₆ O ₈ として				理論數	„	61.29	„	4.30

Methoxyl 基測定 (Zeisel 法):

物質	0.0381 g	AgJ	0.0239 g	CH ₃ O%	8.28
	C ₁₈ H ₁₃ O ₇ (CH ₃ O) として		理論數	„	8.33

此の接觸還元物を Diazomethan にてメチル化せば Fp. 165° のメチル誘導體となり Trimethyl-hyposalazinsäure と混融するに融點の變化なし. Salazinsäure-methylester の接觸還元を水蒸氣にて強く加熱しつつ行ふ時は専ら Hypo-salazinolid を生ず (Fp. 28.3° の Dimethyläther-hyposalazinolid として證明.)

α -Acetyl-salazinsäure.

1 g の Salazinsäure を 20 cc の氷醋酸に浮遊せしめ $\frac{1}{2}$ 時間弱く煮沸せしむ. 少量の不溶性物質を濾過して放冷せば白色の針狀品を析出す. 濾過後 Alkohol, Äther にて充分洗滌後乾燥せし物は 220° 頃にて著色し $275-276^{\circ}$ にて發泡しつつ分解す. 一般溶媒に對する性質及び苦味等は殆んど Salazinsäure と同様なり. 併し Aceton 及び Alkohol には幾分易様性にして酒精溶液は過クロール鐵にて紫紅色を呈す. 本物質は結晶水を含有せず.

分析: 物質 (Exsiccator 中乾燥)	3.23 mg	CO ₂	6.64 mg	H ₂ O	0.91 mg	C%	56.02	H%	3.15
	C ₂₀ H ₁₄ O ₁₁ として				理論數	„	55.81	„	3.25

Acetyl 基測定 (硫酸法):

物質	0.1537 g	0.1 N-KOH	3.64 cc	CH ₃ CO%	10.19
	C ₁₈ H ₁₁ O ₁₀ (CH ₃ CO) として		理論數	„	10.00

Triacetyl-hyposalazinsäure.

1g の Hypo-salazinsäure を 20 cc の無水醋酸に浮遊せしめ一滴の濃硫酸を滴下せば直ちに物質は全溶す. 之を多量の水中に投じて析出する物質を 50% の含水 Aceton から再結晶せば 234° にて弱く發泡しつつ熔融する白色針狀晶を得. Chloroform, Aceton, Eisessig 及び Benzol には易溶性にして Äther には難溶性なり. 酒精溶液は過クロール鐵にて呈色せず濃硫酸には赤色を呈して溶解す.

分析: 物質 (Exsiccator 中乾燥) 4.10mg CO₂ 8.96mg H₂O 1.51mg C% 59.60 H% 4.12
 $C_{24}H_{20}O_{11}$ として 理論數 „ 59.50 „ 4.13

Acetyl 基測定 (硫酸法):

物質 0.0947 g 0.1 N-KOH 5.9 cc CH₃CO% 26.79
 $C_{18}H_{11}O_8(CH_3CO)_3$ として 理論數 „ 26.65

Usnea japonica Wain の浸出

本地衣の浸出操作も我々の一般的操作法 (B. 66, 1256 [1933]) に従ふ. 材料としては上總九十九里海岸にて採集せし物, 小笠原産の物及びジャバ産の物を用ひた. [本ジャバ産地衣は余がジャバの藥種商より購入せる物にして形態上我國の Usnea japonica と同一なり. 然るに余の所有するスマトラ産標本 (A. Zahlbruckner に依つて Usnea Vrieseana Mont. et v. d. Bosch と決定されし物) は Usnea japonica に甚だ類似せる外觀を有する故余の Usnea japonica と鑑定せしジャバ産地衣は或は Usnea Vrieseana なるやも知れず. 併し兩種が共に全く同一の地衣酸を含有する事實より兩者が極めて近縁なる關係にあるは明かなり. 朝比奈泰彦識.]

Usninsäure.

區分 [A] の得量は上總産 (0.66%), 小笠原産 (1.32%), ジャバ産 (0.9%) にして Benzol より再結晶するに各々融點 203° の黃色柱狀晶となり旋光度は上總産 $[\alpha]_D^{15} = +486^\circ$, 小笠原産 $[\alpha]_D^{14} = +510^\circ$, ジャバ産 $[\alpha]_D^{15} = +489^\circ$ なり.

Nor-stictinsäure.

區分 [B] の得量は上總産 (1.5%), 小笠原産 (0.3%), ジャバ産 (0.8%) にして 80% の含水 Aceton より再結晶するに 260° 頃に著色し 284–285° にて分解しつつ熔融する白色針狀晶となる. 溫時 Alkohol 及び Eisessig には可なり溶解するも Äther 及び純 Aceton には極めて難溶にして Benzol, Chloroform 及び

Petroläther 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紅色を呈す. 重炭酸アルカリには徐々に溶けて淡黃色を呈し注意して苛性アルカリと加熱せば赤褐色の溶液の内より赤色小針狀晶を析出す. 濃硫酸には初め黃色を呈し次いで赤色となる. 鹽酸含有の Alkohol と永く加熱せば汚褐色の溶液を生じそれより青綠色の絮狀沈澱を析出す. 又本酸は苦味強く Methoxyl 及び結晶水を含み有せず.

分析: 物質 (上總產)	0.0482 g	CO ₂	0.1027 g	H ₂ O	0.0147 g	C%	58.11	H%	3.41
„ (小笠原產)	3.41 mg	„	7.26 mg	„	1.01 mg	„	58.07	„	3.31
„ (ジャバ產)	0.0512 g	„	0.1091 g	„	0.0156 g	„	58.11	„	3.40
C ₁₈ H ₁₂ O ₉ として						理論數	58.06		3.22

Dianil:

小笠原產よりの物質 1g を熱時 80% の含水 Aceton に飽和せしめ之に 1 cc の Anilin を加へ速かに濾過して放冷せば 240° 頃にて著色し 260-262° にて分解熔融する光輝ある黃色柱狀晶を析出す. 一般溶媒には非常に難溶にして酒精溶液は過クロール鐵にて淡褐色を呈す.

分析: 物質	0.1371 g	N	6.5 cc (14°, 756 mm)	N%	5.52
C ₃₀ H ₂₂ O ₇ N ₂ として			理論數	„	5.36

Pentaacetat:

常法通り無水醋酸と微量の濃硫酸にてアセチル化す. 50% の含水 Aceton より再結晶せし物は Zp. 212° の白色針狀晶にして三種の材料より造りし物各々同一の Acetat を生ず. 樺太產カブトゴケよりの Nor-stictinsäure-pentaacetat との混融及び三種の材料よりの Acetat 各々の混融は共に融點の變化を示さず.

分析: 物質 (小笠原產より)	4.12 mg	CO ₂	8.44 mg	H ₂ O	1.47 mg	C%	55.86	H%	3.99
C ₂₈ H ₂₄ O ₁₅ として						理論數	56.00	„	4.00

Acetyl 基測定 (硫酸法):

物質 (小笠原產より)	0.1076 g	0.1 N-KOH	8.9 cc	CH ₃ CO%	35.57
C ₁₈ H ₉ O ₁₀ (CH ₃ CO) ₅ として			理論數	„	35.83

Nor-stictinsäure の接觸還元:

1g の Nor-stictinsäure (小笠原產より) を氷醋酸溶液となし Pd-Kohle を用ひて接觸還元するに 120 cc (2 モル) の水素を吸収す. 還元成績體は 240° 頃にて著色し 280° にて分解する白色針狀晶なり.

分析: 物質 5.01 mg CO₂ 11.06 mg H₂O 1.76 mg C% 60.21 H% 3.93
 C₁₈H₁₄O₈ として 理論數 „ 60.32 „ 3.94

本還元物を Diazo-methan にてメチル化せば Fp. 165° の Trimethylhyposal-
 azinsäure を生ず.

Salazinsäure.

區分 [C] の得量は上總産 (6.6%), 小笠原産 (3.6%), ジャバ産 (6.6%) にし
 て 80% の含水 Aceton より再結晶せば各々 260° 頃にて炭化する白色針狀晶と
 なる. Salazinsäure と同一の諸性質を示し Methoxyl 基を有せず.

分析 (用ひし物質は各々 110° にて恒量に至るまで乾燥す):

物 質 (上總産)	0.502 g	CO ₂ 0.1022 g	H ₂ O 0.0144 g	C% 55.52	H% 3.21
„ (小笠原産)	4.64 mg	„ 9.48 mg	„ 1.33 mg	„ 55.72	„ 3.20
„ (ジャバ産)	0.0524 g	„ 0.1073 g	„ 0.0151 g	„ 55.77	„ 3.15
C ₁₈ H ₁₂ O ₁₀ として		理論數		„ 55.66	„ 3.12

Hexaacetat:

例の如く無水醋酸と微量の濃硫酸とにて造りし物は各々融點 178° の同一
 Acetat にして Hexaacetyl-salazinsäure と混融するも融點の降下を見ず,

地 衣 成 分 の 研 究 (第五十二報)

地衣デプシドのメタノール分解及 テヴァル酸の合成に就きて

朝 比 奈 泰 彦

赤 木 博

(東京帝國大學藥學科生藥學教室)

Yasuhiko Asahina und Hiroshi Akagi: *Untersuchungen über

Flechtenstoffe, LII. Mitteil.: Über die Methanolyse der

Flechten-Depside und die Synthese der Divarsäure

地衣デプシドの兩つの構成部分を能ふ限り定量的に分つため, 曩に朝比奈及び
 樋口氏 (本誌 54, 216) はデプシドのメチルエステルをタカヂアスターゼによつ