liegt die Hypodermis. Gefäßbündel sind konzentrisch gebaut und mit der aus U-förmig verdickter Zellen bestehenden Strangscheide umgeben.

Die Kräuter von anderer *Cyclophorus*-arten auch als Droge angewandt; hier kommen *C. peliolosus*, *C. hastatus* und *C. linearifolius* auch im Betracht.

Erklärung zn den Figuren.

Fig. 1—13: *Cyclophorus Lingua* Desv.

1: Habitus, 2: Querschnitt durch die Blattspreite, 3: Oberseitepidermis des Blattes, 4: Unterseitepidermis des Blattes, 5: Längsschnitt durch die Strangscheide der Blattspreite, 6: Spreublättchen des Wurzelstocks, 7: Randteil derselbe, 8: Querschnitt durch das Blattstiel, 9: Dieselbe (stark vergrößert), 10: Querschnitt durch den Wurzelstock, 11: Dieselbe (stark vergrößert), 12: Sporangium, 13: Sporen.

Fig. 14: *Cyclophorus hastatus* C. Chr.

14: Querschnitt der Blattspreite,

Fig. 15—17: *Cyclophorus linearifolius* C. Chr.

15: Oberepidermis der Blattspreite, 16: Unterepidermis derselbe, 17: Querschnitt durch die Blattspreite.

Ct: Kutikula, Ep: Epidermis, Gf: Gefäßbündel, Hk: Kopfhaar, P: Hypodermis, Hs: Sternhaar, Nz: Nebenzelle, Pa: Parenchymzelle, Pl: Palisadengewebe, Sk: Sklerenchym, Sp: Spaltöffnung, St: Strangscheide, Sw: Schwammgewebe.

Mitizo Asano u. Yukio Kameda: Über die Reduktion der Pinastrinsäure und der Vulpinsäure. (III. Mitteil. über Flechten-Farbstoffe der Pulvinsäure-Reihe).

[B. 68, 1565 (1935)]

Mitizo Asano u. Yukio Kameda: Über die Konstitution des Calycins und dessen Synthese. (IV. Mitteil. über Flechten-Farbstoffe der Pulvinsäure-Reihe).

[B. 68, 1568 (1935)].

ピナストリン酸及びウルピン酸の還元に就て (プルヴィン酸系地衣類色素の研究) (第 III 報¹⁾)

浅 野 三 千 三

龜 田 幸 雄

(金澤医科大学附屬薬學専門部)

(昭和 10 年 10 月 18 日受理)

M. Asano u. Y. Kameda: Über die Reduktion der Pinastrinsäure
und der Vulpinsäure (III. Mitteil. Über Flechten-Farbstoffe
der Pulvinsäure-Reihe).

嚮に余等は合成せるピナストリン酸につき氷醋・亜鉛末の還元を施し油狀の物質を得たるを以て之をセミカルバツォーンとなしその融點 (142-144°) より還元成績體が *p*-メトキシヒドロコルニクラル酸メチルエステルなりしことを報告せり.²⁾

今回樺太榮濱より小早川農學士の御厚意に依り多量の地衣 *Cetraria pinastri* Röhling 及 *Cetraria juniperina* Ach. (ハヒマツゴケ) の混合を入手したるを以て之より比較的少量のピナストリン酸を抽出し得たり. 依てこの天然品につき再び前記還元を施行せるに今回は 2 種の結晶を捕捉せり. その一は Fp. 55-56° の無色中性の物質にて嚮に合成せる γ -オクソ- α -フェニール- δ -[4-メトキシフェニール]-ブタン- α -カルボン酸メチルエステル²⁾と全く一致することを確めたり. 即ちピナストリン酸の構造は前回に設定せる式の確實なることを更に裏書し得たるものとす.

第二の還元成績體は Zp. 218°, $C_{19}H_{16}O_6$ の集成を有する無色の二鹽基性酸にして鹽化鐵にて藍色を呈す. プルヴィン酸類の還元に際しては從來種々の成績體報告せらるるも本品の如き酸は未だ記載なき一新物質なり. 本品に對して余等は *p*-メトキシデヒドロプルヴィン酸即ち (I) の如き構造を提出せんとす.

尙ウルピン酸に對して同様の還元を行へるに從來記載せられたるヒドロコルニクラル酸メチルエステルの他にピナストリン酸還元の場合の如く酸性を呈する無色の物質を得たり. 本品は鹽化鐵にて紫藍色を呈するは同様なれども滴定の結

果一鹽基性酸にして融點低く種々の溶剤にて試むるも終に結晶となすを得ざりき。依て反覆重曹溶液に溶解濾過して酸性となしてエーテルに溶取精製を試みよく乾燥して分析せるに其集成は $C_{19}H_{16}O_5$ に近似せり。本品に對して余等はデヒドロヴルピン酸即ち (II) 式を提出するものなり。

尙今後斯くの如きテトリン酸類 (III) を合成してその性質を比較せんとす。

本研究の費用の一部は日本學術振興會の補助を仰げり。謹んで感謝の意を表す。尙地衣類の採取に盡力せられたる東京帝國大學農學部樺太演習林農學士小早川進氏の御厚意を深謝す。

實 驗 の 部

Pinastrinsäure の抽出

Cetraria pinastri Röhling 及び *Cetraria juniperina* Ach. の混合物約 970 g を Aether にて冷浸 3 回にして約 54 g の抽出物質を得。之に Benzol 200 cc を加へ 5% の Na_2CO_3 溶液にて處理すれば主として Pinastrinsäure 及び Vulpinsäure は Na_2CO_3 溶液に移り, Usninsäure は Benzol 中に浮游す。Benzol 中の浮游物を氷醋より再結晶すれば Fp. 189–192° にして過クロル鐵により赤褐色の呈色反應あり (*d*-Usninsäure)。 Na_2CO_3 溶液は稀硫酸にて酸性にするに赤褐色の沈澱約 28 g を得たり。之を 300 cc の 90% 熱醋酸に處理し不溶物質を濾別す。不溶物は大部分 Pinastrinsäure なり。濾液よりも再び Pinastrinsäure の橙赤色の結晶を析出す。之を濾過して暫らく放置するに Usninsäure の淡黄色の結晶少許を得たり。母液を濃縮して氷醋より反覆再結晶せるに更に若干の Pinastrinsäure と共に Vulpinsäure を得たり。Pinastrinsäure の得量は總計 12 g にして Usninsäure は 6 g, Vulpinsäure は 1 g を得たり。

Pinastrinsäure の還元

Pinastrinsäure 1 g を氷醋酸 10 cc に熱時殆ど溶解せしめ亜鉛末 1 g を二回に加へ振盪しつつ水浴上に約 1 時間加熱すれば殆ど無色の溶液を得。茲に於て亜鉛末を濾別し氷醋酸にて洗滌す。洗滌液は濾液と合して減壓の下に大部分の氷醋酸を溜去す。之を Aether に溶取し Aether 溶液を 3% の苛性カリ液にて振盪す。苛性カリ液は之を稀鹽酸々性にすれば白色の物質を析出す。之を Aether に振取し後苛性カリ液にとり、酸性にして Aether に振出し Aether を溜去すれば白色結晶を得。本品を少量の Aceton に溶解し Aether を加へて放置すれば無色針狀結晶を析出す。Zp. 218° にしてその Alkohol 液は過クロル鐵により藍色を呈す。本品は Alkohol, Methanol, Aceton に易溶。Aether には比較的難溶なり。

分析: 物質 4.757 mg (130° 乾燥) CO₂ 11.71 mg H₂O 1.91 mg C% 67.14 H% 4.49
C₁₉H₁₆O₆ としての理論數 „ 67.03 „ 4.74

滴定: 物質 27.37 mg 3.34 cc N/20 (CaOH)₂ 液 (標示藥 Phenolphthalein)
二鹽基性酸として分子量 327.8
C₁₉H₁₆O₆ としての理論數 330.1

Pinastrinsäure の還元成績體の苛性カリ液に移行せざる中性物質の Aether 溶液は之を芒硝にて乾燥し Aether を溜去すれば殆ど無色の粘稠なる物質を得。之を放置するに結晶化す。Methanol より再結晶すれば Fp. 55-56° の無色板狀結晶を得。前報告に於て合成せる γ -Oxo- α -phenyl- δ -[4-methoxy-phenyl]-butan- α -carbonsäure の Methylester と混融すれども融點降下なし。

分析: 物質 5.611 mg CO₂ 15.09 mg H₂O 3.29 mg C% 73.35 H% 6.56
C₁₉H₂₀O₄ としての理論數 „ 73.04 „ 6.46

上記物質の Semicarbazon: 上記物質より常法にて Semicarbazon をつくる。Fp. 144-145° の無色針狀結晶を得たり。前報告に於て合成せる γ -Oxo- α -phenyl- δ -[4-methoxy-phenyl]-butan- α -carbonsäure の Methylester の Semicarbazon と混融するも融點降下せず。

分析: 物質 5.270 mg CO₂ 12.58 mg H₂O 3.13 mg C% 65.10 H% 6.65
C₂₀H₂₃O₄N₃ としての理論數 „ 65.01 „ 6.28

本品 (Semicarbazon) を 10% の酒精製カリと水浴上に約 1 時間加熱し氷醋酸にて殆ど中和し大部分の溶劑を溜出し水を加ふれば油狀物質を析出するも暫時の後固化す。之を 10% の H₂SO₄ と約 2 時間直火にて熱するに冷後殆ど固化す。

之を二硫化炭素より再結晶すれば Fp. 100-102° の柱狀結晶となる. 本品を合成せる γ -Oxo- α -phenyl- δ -[4-methoxy-phenyl]-butan- α -carbonsäure (Fp. 103-104°) と混融すれば 102-103° に熔融す.

Vulpinsäure の還元

Vulpinsäure 6.5 g を氷醋酸 70 cc に熱時殆ど溶解し之に亜鉛末約 7 g を投じ水浴上に振盪しつつ約 1.5 時間加熱すれば原の黄色は殆ど脱失す. 茲に於て亜鉛末を濾別し氷醋酸にて亜鉛末を洗滌し洗滌液を濾液に合して減壓の下に濃縮す. 之を Aether に溶取し Aether 溶液は 3% の苛性カリ液にて振盪す. 苛性カリ液は之を稀鹽酸々性にすれば油狀物質 (約 3 g) を析出す. 之を Aether に取り Aether 溶液より重曹溶液に溶出す. 重曹溶液を再び酸性にし Aether に振取す. この操作を反覆し得たる Aether 溶液を乾燥後 Aether を溜去するに粘稠なる殆ど無色の油狀物質を得. 之をエキシカートル中に減壓乾燥するに無晶形物質を得たり. 本品は 50° 附近より收縮し 90° 附近にて漸く液化す. その水或は Alkohol 溶液は過クロル鐵により紫藍色を呈す. 本品は Alkohol, Methanol, 氷醋酸に易溶にして水, Ligroin に難溶なり.

分析: 物質 4.232 mg CO₂ 10.86 mg H₂O 1.89 mg C% 69.99 H% 5.00

C₁₀H₁₆O₅ としての理論數 „ 70.34 „ 4.97

滴定: 物質 9.92 mg 0.57 cc N/20 Ca(OH)₂ 液 (標示藥 Phenolphthalein)

—鹽基性酸として分子量 348.1

C₁₀H₁₆O₅ としての理論數 314.1

Vulpinsäure の還元成績體の苛性カリ液に移行せざる中性物質の Aether 溶液は之を乾燥後 Aether を溜去するに無色の結晶 (約 2.5 g) を得たり. Methanol より再結晶すれば Fp. 67° の無色柱狀結晶となる. 本品は Hydrocornicularsäure の Methylester なり.

上記 Methylester の Semicarbazon: 上記 Hydrocornicularsäuremethylester より常法にて Semicarbazon をつくる. Methanol より再結晶するに Fp. 144-145° の無色長板狀結晶となる. 本品は Pinastrinsäure (natur.) より誘導せる *p*-Methoxymethoxy-hydrocornicularsäuremethylester の Semicarbazon (Fp. 144-145°) と混融すれば 120° 附近より sintern して 135° に透明に熔融す.

分析: 物質 6.077 mg CO₂ 15.05 mg H₂O 3.40 mg C% 67.54 H% 6.26

C₁₀H₂₁O₃N₃ としての理論數 „ 67.22 „ 6.24

Hydrocornicularsäure の Semicarbazon: 上記 Methylester の Semicarbazon を 10% の酒精製カリと水浴上で約 1 時間加熱し氷醋酸にて殆ど中和し大部分の溶劑を溜去し水を加ふれば油狀物質を析出するも暫時の後固化す. Methanol より再結晶すれば Zp. 177-178° の無色柱狀結晶を得.

分析: 物質 5.706 mg CO₂ 13.97 mg H₂O 2.87 mg C% 66.77 H% 5.63
C₁₈H₁₉O₃N₃ としての理論數 „ 66.42 „ 5.89

本品 (Hydrocornicularsäuresemicarbazon) を 10% の H₂SO₄ と約 2 時間直火にて加熱す. 茲に得たる物質を二硫化炭素より再結晶すれば Fp. 133-134° の無色針狀結晶を得. 本品は Hydrocornicularsäure なり.

文 獻

- 1) 第 1 報 本誌 **624**, 150 [1934] 第 2 報 本誌 **635**, 1 [1935]
- 2) 本誌 **635**, 1 [1935]

カリチンの構造並に合成に就て (フルヴィン酸系地衣類色素の研究) (第 IV 報¹⁾)

浅 野 三 千 三
龜 田 幸 雄

(金澤醫科大學附屬藥學專門部)

(昭和 10 年 10 月 18 日受理)

M. Asano u. Y. Kameda: Über die Konstitution des Calycins und dessen Synthese (IV. Mitteil. Über Flechten-Farbstoffe der Pulvinsäure-Reihe)

地衣類 *Lepraria* 及び *Sticta* 屬の黄色々素カリチン Calycin は 1880 年 O. Hesse²⁾ に依り始めて *Calycium* 屬の地衣より發見せられたるものにて Hesse に従へば其集成 C₁₈H₁₉O₅ なり. 而して冷時重曹溶液に不溶, モノアセート C₁₈H₁₁(C₂H₃O)₅ を生ずること. 又冷カリ濃液に溶解する際不安定なるカリチン酸 Calycinsäure となること等より Hesse はカリチンを 1 箇の水酸基を有する一種のアンヒドリットなりとせり. 又カリチンを 40% のカリ濃液と熱する時はフェニール醋酸及尿酸と共にトルオール様の香を有する油狀物質を生ずる事實³⁾ より考