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)].

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, モノアセタート C₁₈H₁₁(C₂H₃O)₅ を生ずること. 又冷カリ濾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% のカリ濾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

ふればおそらくカリチンはプルヴィン酸系に屬する色素なること想像に難からず。

予等はキンブチゴケ *Sticta aurata* Ach. (大阪府下明ヶ田尾山より採取) 及ニセキンブチゴケ *Sticta crocata* Ach. (伊豆天城山等より採取) 等より比較的多量のカリチンを分離し得たるを以て之が構造研究に着手せり。

さてカリチンは予等の分析値よりせば其集成寧ろ $C_{18}H_{10}O_5$ に近く Hesse の分析値も亦之に該當せしむる事を得。然らばカリチンは一のオキシプルヴィン酸アンヒドリットと考へて殆んど誤なきが如し。依て先づビナストリン酸⁴⁾ 即ち *p*-メトオキシヰルビン酸を脱メチル化したるものより *p*-オキシプルヴィン酸アンヒドリットをつくり之とカリチンとを比較せんと企てたり。

之がためビナストリン酸を氷醋中ヨード水素酸と加熱したる後之を無水醋酸と煮沸し *p*-オキシプルヴィン酸アンヒドリットのアセタートを得んとしたるに事實は之を生成せずして $-COOCH_3$ は鹼化せられずして残り *p*-オキシヰルビン酸のジアセタート (I) を得たり。この事實はヰルビン酸についても同様にてヨード水素酸にては鹼化甚だ困難なりき。

次にビナストリン酸を直にバリット水にて鹼化し更に無水醋酸と煮沸して *p*-メトキシプルヴィン酸アンヒドリットとなし之をヨード水素酸にて脱メチル化して *p*-オキシプルヴィン酸アンヒドリットとなせり。本品はカリチンと全く異物なり。

依て再びカリチンに還り之を 50% カリ鹵液と加温せるにその分解物として蓚酸, フェニール醋酸と共に尙 *o*-オキシフェニール醋酸を確證せり。故にカリチンは *o*-オキシプルヴィン酸アンヒドリット (II) ならざるべからず。

一方に於て 予等はサリチルアルデヒドより出發して *o*-メトキシベンチルチアニドをつくり之にナトリウムエチラートの存在の下に蓚酸エチルを當量に作用せしめ *o*-メトキシフェニールチアンブレutzトラウベン酸エステル $(o)CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$ を製せり。後者に更にベンチルチアニドを (同様にナトリウムエチラートを加へて) 作用せしむるに *o*-メトキシヂフェニールケチビン酸デニトリル (III) を得たり。(III) を氷醋中ヨード水素酸と加温するに Fp. 242-244° 橙赤色美麗なる針晶となれり。本品は天然のカリチンと全然同一物なりき。即ち (III) をヨード水素酸と加熱する際にはニトリルの鹼化と同時に脱メチル化を惹起せるものなり。

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。

尙地衣類の贈與を受け又は其採取に盡力せられたる藥學士橋本亮, 藤川福二郎, 高崎久明, 城山時夫, 伊藤繁夫の諸氏に深謝し尙原料の製造に努力せられたる當専門部生徒吉田正久君に感謝す。

実験の部

キンブチゴケ *Sticta aurata* Ach. の抽出

キンブチゴケ *Sticta aurata* Ach. 約 500 g を朝比奈式浸出器にてエーテルを以て徹底的に抽出すれば褐赤色の結晶約 16 g を得。之を Ligroin と Benzol の同容混液に溶解し之を 3% 苛性カリ液にて再三振盪す。總カリ液を稀鹽酸々性にせば褐色の Calycin 約 6 g を得。Ligroin-Benzol 混液を蒸發せば Pulvinsäure-anhydrid 約 7 g を得。

カリチン

カリチンは氷醋酸より再結晶する時は Fp. 244-245° の橙赤色針晶となる。

分析:	物質	6.250 mg	CO ₂	16.15 mg	H ₂ O	1.95 mg	C%	70.47	H%	3.49
	C ₁₈ H ₁₀ O ₅ としての理論數							70.57		3.29
	C ₁₈ H ₁₂ O ₅ ,,							70.11		4.01

アセチルカリチン: 0.1 g の Calycin を過剰の無水醋酸と約 6 時間煮沸し濾過すれば冷後少量の Calycin を混じたる黄色のアセタート析出す。無水醋酸より分割再結晶せば Fp. 177-179° の黄色針狀晶となる。

分析:	物質	4.271 mg	CO ₂	10.76 mg	H ₂ O	1.50 mg	C%	68.33	H%	3.93
	C ₂₀ H ₁₂ O ₆ としての理論數							68.95		3.47

ブルヴィン酸アンヒドリット

Ligroin-Benzol 溶液の蒸溜殘滓を氷醋酸より再結晶せば黄色の針晶となる。Fp. 222-224°。

分析:	物質	4.620 mg	CO ₂	12.56 mg	H ₂ O	1.45 mg	C%	74.14	H%	3.51
	C ₁₈ H ₁₀ O ₄ としての理論數							74.46		3.47

カリチンのカリ滷液による分解

Calycin 1.5 g を 50% KOH 18 g と共に沸騰水浴上に約 1 時間加熱せば Calycin は溶解して赤色の溶液となる。冷却後稀鹽酸々性とするれば淡黄色に濁濁す。Aether にて再三振取すれば水溶液は透明となる。水溶液を NH_3 にて殆ど中和し CaCl_2 溶液を加ふれば白色の結晶を沈澱す。本品は醋酸に溶解せず。之に稀硫酸を加へ加温して過マンガン酸カリ液を加ふれば直ちに脱色す。本品は蓚酸に他ならず。Aether 溶液は Aether を溜去すれば淡黄色の蒸發殘滓を得。之を減壓乾燥器内にて一夜乾燥したる後無水 Methanol に溶解し氷冷しつつ乾燥鹽酸ガスを約 1.5 時間通じ メチルエステルとす。後常壓にて大部分の Methanol を溜去して約 100 cc の Aether を加へて溶解せしむ。Aether 溶液を 3% の苛性カリ液 40 cc づつにて 3 回振盪す。Aether 溶液は Aether を溜去し蒸發殘滓を 5% KOH 20 cc と共に水浴上に約 40 分間加熱し冷却後稀鹽酸々性にすれば白色の結晶を析出す。本品は乾燥後石油エーテルにて再結晶を試みれば熱時大部分溶解し濾液より冷後無色の大なる板狀結晶を析出す。Fp. 76° にして Phenylelessigsäure と混融するも Fp. の降下なし。

分析: 物質 5.216 mg CO_2 13.54 mg H_2O 2.64 mg C% 70.80 H% 5.66
 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ としての理論數 „ 70.55 „ 5.92

メチルエステルの Aether 溶液を苛性カリにて振取して得たる溶液は稀鹽酸々性となし Aether にて再三振取し Aether を溜去すれば淡黄色の物質を得。之を 5% KOH 20 cc と共に水浴上で約 40 分間加熱し冷却後稀鹽酸々性にし食鹽を飽和して Aether にて再三振取す。Aether を溜去すれば油狀物質を得れども徐々に結晶化す。之を一夜減壓乾燥器内にて乾燥し Chloroform より再三再結晶すれば Fp. $142-144^\circ$ の微に着色せる小柱狀晶を生ず。本品の水溶液は過クロル鐵にて紫色を呈す。本品を合成せる *o*-Oxyphenylelessigsäure Fp. $143-145^\circ$ と混融するに $142-144^\circ$ にて熔融し全く同一物なるを示せり。

分析: 物質 5.010 mg CO_2 11.50 mg H_2O 2.19 mg C% 62.60 H% 4.89
 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ としての理論數 „ 63.13 „ 5.30

Pinastrinsäure より *p*-Oxypulvinsäureanhydrid の製造

p-Methoxypulvinsäureanhydrid: Pinastrinsäure 1 g に水酸化バリウム 2 g と水 50 cc とを加へ直火にて約 10 分間煮沸す。一度透明に溶解した後黄色の結晶

析出す。冷後稀鹽酸々性にすれば橙色の結晶を得。之を氷醋に若干水を加へたる醋酸より再結晶すれば Fp. 208-209° の赤色板狀結晶となる。本品を無水醋酸と約 15 分間煮沸すれば橙黄色の結晶となる。氷醋より再結晶するに Fp. 196-198° の橙黄色針狀結晶得らる。本品は Methoxypulvinsäureanhydrid なり。

p-Oxy-pulvinsäureanhydrid: 上記 *p*-Monomethoxypulvinsäureanhydrid 0.5 g に氷醋 10 cc を加へヨード水素酸 ($D=1.7$) 2 cc と共に煮沸す。約 1 時間にして全く溶解し更に 1 時間加熱を續く。冷後約 200 cc の亞硫酸ソーダの稀薄溶液に注加すれば赤色の塊を析出す。之に食鹽を飽和して完全に析出せしめ濾過して乾燥す。之を少量の無水醋酸と銅網上に少時加熱溶解せしめたる後冷水で冷却すれば赤色の結晶を析出す。多量の氷醋より再結晶するに Fp. 298° の赤色結晶性粉末となる。

分析: 物質 5.160 mg CO_2 13.36 mg H_2O 1.55 mg C% 70.61 H% 3.36
 $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_5$ としての理論數 „ 70.57 „ 3.29

アセタート: 本品を無水醋酸と共に直火にて約 10 分間加熱す。冷後析出する結晶をとりて氷醋より再結晶すれば黄色板狀結晶を得。Fp. 213-215°。

分析: 物質 4.676 mg CO_2 11.84 mg H_2O 1.49 mg C% 69.06 H% 3.57
 $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_6$ としての理論數 „ 68.95 „ 3.47

Pinastrinsäure に對するヨード水素酸の作用

Pinastrinsäure 0.5 g に氷醋 10 cc とヨード水素酸 ($D=1.7$) 2 cc とを加へ約 2 時間煮沸し冷却後亞硫酸ソーダの稀薄溶液中に注加すれば赤色の結晶を析出す。氷醋より再結晶すれば Fp. 220-226° の赤色結晶性粉末を得。少しく不純の嫌あれども無水醋酸と共に約 1 時間加熱す。反應成績體を濃醋酸より再結晶すれば Fp. 175-177° の帶綠淡黄色針狀結晶を得。本品は分析の結果 Monooxyvulpinsäure の Diacetat に一致す。Oxypulvinsäure も若干傍生せるならんも遂に捕捉せられざりき。

分析: 物質 3.330 mg CO_2 7.94 mg H_2O 1.40 mg C% 65.03 H% 4.70
 $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_8$ としての理論數 „ 65.38 „ 4.30

一方に於て Vulpinsäure を同様にヨード水素酸氷醋と共に煮沸するに鹼化は比較的困難なるものの如く少からざる原物質を回收せり。

Calycin の合成

[*o*-Methoxyphenyl]-cyanbrenztraubensäureäthylester: 還流冷却器及び分液漏

斗を装置せる乾燥三頸コルベン中に金属 Na 1.1 g を absolut Alkohol 10 g に溶解せしむ。冷却後 Aethyloxalat 14 g を加へ振盪して均一となし、乾燥してよく粉末にしたる *o*-Methoxybenzylcyanid 7.3 g を加へ屢々振盪しつつ水浴上に約 1.5 時間加熱す。冷却後水を加へ醋酸々性となす。往々油狀物質を析出する事あるもガラス棒にて研磨すれば結晶塊となすを得。之を吸濾し乾燥後二硫化炭素より再結晶すれば Fp. 104–105° の無色針狀結晶を得。得量約 10 g.

分析: 物質 5.970 mg CO₂ 13.78 mg H₂O 2.80 mg C% 62.95 H% 5.25
C₁₃H₁₃O₄N としての理論數 „ 63.13 „ 5.30

o-Methoxydiphenylketipinsäuredinitril: 還流冷却器及び分液漏斗を装置せる乾燥三頸コルベン中に金属 Na 0.69 g を absolut Alkohol 10 g に溶解せしむ。冷却後 Benzylcyanid 1.8 g を加へ振盪して均一ならしめ、之によく乾燥して粉末にしたる上記 *o*-Methoxyphenylcyanbrenztraubensäureäthylester 3.6 g を加へ屢々振盪しつつ約 1.5 時間水浴上に加熱す。冷却後水を加へ醋酸々性にすれば黄色の結晶を析出す。Alkohol にて再結晶すれば橙色の針狀結晶を得。本品は 220° 附近より黒褐色を呈し 262° にて分解す。

分析: 物質 5.631 mg CO₂ 14.91 mg H₂O 2.26 mg C% 72.21 H% 4.49
C₁₉H₁₄O₃N₂ としての理論數 „ 71.68 „ 4.44

Calycin: 上記 *o*-Methoxydiphenylketipinsäuredinitril 約 0.1 g に氷醋 5 cc とヨード水素酸 (D=1.7) 2 cc とを加へ約 1 時間煮沸す。冷却すれば赤色針狀結晶を析出す。吸濾して氷醋より再結晶すれば Fp. 242–244° の赤色針狀結晶を得。天然の Calycin (Fp. 244–245°) と混融すれば 242–244° に熔融し兩者合致せしこと明かなり。

分析: 物質 4.319 mg CO₂ 11.23 mg H₂O 1.25 mg C% 70.91 H% 3.24
C₁₈H₁₀O₅ としての理論數 „ 70.57 „ 3.29

Acetat: 合成せる Calycin を過剰の無水醋酸と約 6 時間煮沸し濾過して放冷せば赤色の Calycin 少許を混ぜる黄色の Acetat を析出す。之を濾過してエーテルにとり苛性カリにて處理して Calycin を除きエーテル殘滓を氷醋より再結晶するに Fp. 177–179° の黄色針狀晶を得たり。天然 Calycin の Acetat と混融するに融點の降下なかりき。

文 獻

- 1) 第 III 報本誌本號 1229 頁
- 2) B. 13, 1816 [1880]
- 3) J. pr. 58, 538 [1899]
- 4) 本誌 624, 151 [1934]; 本誌 635, 1 [1935] 参照