Yasuhiko Asahina und Mitio Hiraiwa: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LVII. Mitteil.: Über ein neues Depsid (Anziasäure) und die Bestandteile einiger Anzia-Arten.

[B 68. 1705 (1935)]

Yasuhiko Asahina und Mitio Hiraiwa: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LVIII. Mitteil.: Über die Bestandteile von *Thamnolia vermicularis* Schaer. var. *taurica* Schaer.

[B. 68. 1708 (1935)]

S. Sugawara and K. Kakemi: Synthesis in the Papaverine Group (IV). Synthesis of 1-(3',4',5'-Trimethoxyphenyl)-6-propyloxy-7-methoxy-isoquinoline.

[From the Pharm. Institute of the Tokyo Imper. Univ.]

(Received Nov. 5 th., 1935)

The syntheses of the compounds (II) and (III), in which CH_3O - and $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ -groups substitute two $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -groups in the compound (I), which had been prepared by Slotta and Haberland (Zeitsch. ang. Chem. **46**, 766-771, 1935), were attempted, in order to investigate their physiological actions in comparison with (I).

This paper deals with the preparation of (II) applying the method described in the second part of the present investigation (J. pharm. Soc. Japan, **55**, 58-63, 1935).

I: $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$; II $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$ (*n*- or *iso*-), $\text{R}'=\text{CH}_3$
 III: $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_3\text{H}_7$ (*n*- or *iso*-)

を加へ一夜放置後アセトンを溜去し残渣にメタノール數滴を加ふれば結晶性となる。之をメタノールより再結晶し無色光輝ある板狀晶となる。Fp. 165° にして酒精液は FeCl_3 にて呈色せず。之を Hyposalazinsäure のメチル化體 Fp. 165° と混融するに融點降下せず。

アンチア酸に就きて 地衣成分の研究第五拾七報

朝比奈泰彦

平岩通夫

(東京帝國大學醫學部藥學科)

(昭和 10 年 11 月 5 日受理)

日本産アンチア屬 (Journ. Japan. Bot. 11, 224 [1935]) 五種の内著者等は三種を化學的に研究せり。即ち *Anzia japonica*, *A. hypoleucoides* 及び *A. gracilis* これなり。之等地衣體の表面は苛性加里液によりて幾分黄色を呈す。これはアトラノリンの存在を豫想せしむべし。猶 *A. japonica* はその髓層に於て、クロールカルクによるも、苛性加里液及びクロールカルクによるも呈色せずして, Divaricatsäure を含有し、又 *A. hypoleucoides* はその髓層に於て、苛性加里及びクロールカルクによりて赤色を呈して, Lobarsäure を含有することを認めたり。従つてこの兩地衣には全く新成分を含有せず。反之 *A. gracilis* はその髓層に於て、クロールカルクのみにて血赤色を示し、エーテルを以て浸出するに $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_7$ なる組成を有する新デブシドを得たり。これに對して著者等は Anziasäure なる名稱を附せり。該酸は地衣體にクロールカルクを添加する際赤色を與ふる物質にして、これを鹼化するに二分子の Olivetol-carbonsäure を生ず。又 Anziasäure はデアツォメタンを以つて徹底的にメチル化するに Dimethyläther-perlatolinsäure-methyl-ester (B. 68, 634 [1935]) を生ずるが故に、Norperlatolinsäure として構造式 (I) を提出せり。

實驗之部

Anzia gracilis Y. Asahina の浸出

アンチア酸 (Anziasäure)

乾燥地衣を精製エーテルを以て 2-3 日間室温に冷浸す。斯る所以は Anziasäure はその性過敏にして市販のエーテルを用ひて長時間温浸せば, Anziasäure を得ずして殆んどその水化物なる Olivetol-carbonsäure のみを得べし。これを防がん爲には酸及びアルコールを含有せざる所謂精製エーテルを用ひざるべからず。赤褐色の浸液より蒸溜してエーテルを去り。その残渣を冷ベンツォールにて繰返し洗滌し、微量混有するアトラノリンを除きたる後、アルコールに冷時溶解し白濁を生ずるまで水を加へて放置す。即ち稀アルコールによる精製を反覆して Fp. 124° (同時に分解す) の無色微細の針狀晶を得たり、得量は約原料地衣の 1.5% Anziasäure はアルコール、エーテル及びアセトンには冷時易溶にして熱ベンツォールにも亦溶解す。そのアルコール溶液は過クロール鐵液にて紫色乃至汚褐色を呈し、クロールカルク溶液にてその結晶は持続性の血赤色を呈す。苛性アルカリに無色に溶解しこれに少量のクロロフォルムを加へて熱するに、赤色を呈し綠色の螢石彩を放つ。この 124° の融點を示す結晶は結晶水を含有するも無水物を得んとせば分解すべし。分析には減壓にて 60° に乾燥恒量となせる物質を用ひたり。されば尙 $\frac{1}{2}$ 分子の結晶水を含有す。

分析: 物質 3.920 mg CO₂, 9.425 mg H₂O 2.345 mg C 65.57 H 6.69

物質 4.070 mg CO₂, 9.750 mg H₂O 2.455 mg C 65.33 H 6.75

C₂₄H₃₀O₇ + $\frac{1}{2}$ H₂O とするの理論値 C 65.60 H 7.06

滴定: 物質 0.0429 g 1.12 cc N/10 KOH (ブロームチモールブラウ) 分子量 450

C₂₄H₃₀O₇ + $\frac{1}{2}$ H₂O とするの理論値 分子量 439

メチルエステル: エーテル溶液にてジアツォメタンを瞬時作用せしめ、直ちにその過剰を氷醋酸にて分解し、未反應物その他を 3% 重炭酸加里液に移行せしめ、脱水後エーテルを蒸發乾涸せしむるに残渣は直ちに固化す。稀アルコールより再結晶するに Fp. 102° を示す。

分析: 物質 3.285 mg CO₂, 8.120 mg H₂O 2.020 mg C 67.41 H 6.88

C₂₅H₃₂O₇ とするの理論値 C 67.56 H 7.20

アンチア酸のメタノリノーゼ

0.1 g のアンチア酸を 5% メタノール性加里 10 cc に溶解し, 40–45° の水浴上に 2 時間加温す。酒赤色となりたる液を 150 cc の水中に投じ, 稀鹽酸酸性となして生ずる白濁析出物をエーテルに振取す。そのエーテル溶液より最初稀重炭酸加里液 (A) にて酸性物を, 次に稀苛性加里液 (B) にてフェノール性物を分つ。

オリヴェートルガルボン酸 (Olivetol-carbonsäure): 上記重炭酸加里液 (A) は稀鹽酸にて中和しエーテルに振取す。溶媒を脱水蒸溜し去れば残渣は固化す。即ち酸性分解物にしてベンツォールより再結晶せば Zp. 142° を示す無色結晶性物質を得。そのアルコール溶液は過クロール鐵液にて赤褐色, 又クロールカルク溶液にて結晶は紫赤色を呈するもやがて退色す。これをオリヴェートル酸より作りたるオリヴェートルカルボン酸と混融するに融點の降下なし。

分析:	物質	3.423 mg	CO ₂ ,	8.079 mg	H ₂ O,	2.163 mg	C	64.37	H	7.07
	C ₁₂ H ₁₆ O ₄	としての理論値					C	64.26	H	7.20

オリヴェートルカルボン酸メチルエステル (Olivetolcarbonsäure-methylester): 苛性加里液 (B) は稀鹽酸にて中和後エーテルに振取し, 溶媒を脱水蒸溜し去れば残渣は粘稠物にして即ちフェノール性分解物なり。これを少量のリグロインより再結晶せば Fp. 78° の無色針狀晶なり。該物質はアルコール, エーテル及びベンツォールに易溶なり。そのアルコール溶液は過クロール鐵液にて汚褐色, クロールカルク溶液にて結晶は櫻實紅色を呈す。

分析:	物質	3.325 mg	CO ₂ ,	8.007 mg	H ₂ O	2.227 mg	C	65.68	H	7.49
	C ₁₃ H ₁₈ O ₄	としての理論値					C	65.54	H	7.56

ジメチルエーテル-オリヴェートルカルボン酸 (Dimethylätherolivetol-carbonsäure): 上記アンチア酸のメタノリノーゼに依りて得たるオリヴェートルカルボン酸を, アセトンに溶解し過剰のジアツォメタンを加へて室温に放置す。6 日後そのアルコール溶液が過クロール鐵液にて呈色せざるに至る。ここに於て溶媒を蒸溜し去るに油狀物残り容易に固化せず。依つて之を鹼化せんと試み 10% アルコール性加里 10 cc を加へて水浴上に 2 時間加熱す。冷後 3 倍量の水にて稀釋し稀鹽酸々性となしエーテルにて振り, 3% 重炭酸加里液に移行せしめ, これを稀鹽酸にて中和しエーテルに取りて後エーテルを蒸溜して残る物質はリグロインと研磨なすに結晶化す。石油エーテルより再結晶す。Zp. 52–53° を示す無色結晶

性物質にして一般有機溶媒に極めて易溶, 水に不溶なり.

分析: 物質 5.315 mg CO_2 , 12.990 mg H_2O , 3.682 mg C 66.66 H 7.75
 $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$ としての理論値 C 66.66 H 7.93

アンチア酸の徹底的メチル化: (ジメチルエーテル, ペルラトールリン酸メチルエステル生成) 0.1 g のアンチア酸をアセトンに溶解し過剰のジアツォメタンを加へて3日間放置す. 最早過クロール鐵液の反應を呈せざるに至り. 溶媒を蒸溜し残渣に一滴のメタノールを加ふるに固化す. 少量のメタノールより再結晶するに Fp. 57° なり. 該物質は無色針狀晶にしてエーテル, アセトン, アルコール及びベンツォールに易溶, メタノール, リグロインに熱時易溶重炭酸アルカリに難溶なり. そのアルコール溶液は過クロール鐵液及びクロールカルク溶液にて呈色せず. これをペルラトールリン酸のメチル誘導體 (B. 68, 634 [1935]) と混融するに融點の降下なし.

分析: 物質 2.864 mg CO_2 , 7.247 mg H_2O , 1.953 mg C 69.01 H 7.63
 $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_7$ としての理論値 C 69.14 H 7.82

Anzia japonica Müll. Arg. の抽出

Anzia japonica Müll. Arg. なる地衣を乾燥細末となし, その 200 g を朝比奈式地衣浸出器を用ひエーテルにて溫浸す. 10 時間後浸液を放冷し難溶性の結晶 (物質 A, 得量 0.26 g) を濾別し母液より 3% 重炭酸加里液にて振りて酸性物 B (得量 3.0 g) 及びこれに難溶性の物質 (A 物質と併す) 少量を得たり.

アトラノリン (Atranorin): 物質 A はアセトンより再結晶せば無色針狀晶にして Fp. 196° を示す. アルコール, アセトン及びベンツォールに熱時溶解し. そのアルコール溶液は過クロール鐵液にて葡萄紅色を示し, 重炭酸加里液に難溶, 苛性加里液に溶解し深黃色を呈す. 又クロールの呈色反應あり. 恐らくクロールアトラノリンを含有するならんも物質微量の爲分離し能はず.

デヴァリカート酸 (Divaricatsäure): 物質 B は冷ベンツォールにて不純物を洗滌し稀アセトンより脱色精製するに Zp. 137° の無色針狀晶となれり. エーテル, アセトン及びアルコールに冷時極めてよく溶解し熱時ベンツォールにも可溶なり. そのアルコール溶液は過クロール鐵液にて紫色, クロールカルク溶液にて呈色せず. 之を *Evernia mesomorpha* (B. 65, 1665 [1932]) より得たるデヴァリカート酸と混融するも融點の降下なし.

分析:	物質	0.0457 g	CO ₂ ,	0.1082 g	H ₂ O	0.0263 g	C	64.87	H	6.39
	物質	0.0567 g	CO ₂ ,	0.1348 g	H ₂ O	0.0311 g	C	64.87	H	6.10
	C ₂₁ H ₂₄ O ₇ としての理論値						C	64.95	H	6.18
メトキシ基の測定:	物質	0.0352 g	AgJ	0.0203 g	CH ₃ O	7.62				
	C ₂₁ H ₂₄ O ₇ としての理論値						CH ₃ O	7.99		
滴定:	物質	0.0290 g	0.710 cc N/10KOH (ブロームチモールブラウ)	分子量		389				
	C ₂₁ H ₂₄ O ₇ としての理論値						分子量		388	

ジアセチルデヴァリカート酸 (Diacetyl-divaricatsäure): 物質 1 g を無水醋酸 10 cc 中にとり, 一滴の濃硫酸を加へて常温に放置す. 数時間後多量の水に投ずるにやがて固化す. アルコールより再結晶するに Fp. 146° を示す. 無色針状晶にして, そのアルコール溶液は過クロール鐵液にて呈色せず. これをジアセチルデヴァリカート酸と混融するに融點の降下なし.

Anzia hypoleucoides Müll. Arg. の抽出

Anzia hypoleucoides Müll. Arg. なる地衣 100 g を乾燥し朝比奈式地衣浸出器を用ひエーテルを以つて 8 時間温浸す. 溶媒を蒸溜し去りたる残渣は少量のベンツォールにて繰返し洗滌し, 微量に存するアトラノリンを除き, これを稀アセトンより再結晶せり. 得量 0.7 g.

ロバール酸 (Lobarsäure): 上記稀アセトンの再結晶を反覆して Zp. 197-8° を示す無色針状晶を得. エーテル, アセトンに冷時極めて易溶, アルコール, ベンツォールにはやや難溶なり. その酒精溶液は過クロール鐵液にて紫色, クロールカルク溶液にて呈色せず. 重曹苛性アルカリに淡黄色を呈して溶解す. その苛性アルカリ溶液にクロロフォルムを加へて熱するに赤色を呈し弱瑩石彩を放つ. 之を *Stereocaulon* 屬 (前報参照) より得たるロバール酸と混融するに融點の降下を認めず.

分析:	物質	0.0468 g	CO ₂ ,	0.1123 g	H ₂ O	0.0265 g	C	65.50	H	6.29
	物質	0.0593 g	CO ₂ ,	0.1428 g	H ₂ O	0.0325 g	C	65.68	H	6.13
	C ₂₅ H ₂₈ O ₈ としての理論値						C	65.79	H	6.14
メトキシ基の測定:	物質	0.0405 g	AgJ	0.0198 g	CH ₃ O	6.46				
	C ₂₅ H ₂₈ O ₈ としての理論値						CH ₃ O	6.79		
滴定:	物質	0.0723 g	1.70 cc N/10 KOH (ブロームチモールブラウ)	分子量		457				
	C ₂₅ H ₂₈ O ₈ としての理論値						分子量		456	

ロバリオール (Lobariol): (前報参照) 上記ロバール酸 0.3 g を約 4 倍量の水酸化バリウム飽和液に加へて, 砂浴上に還流冷却器を附して 4 時間加熱沸騰せし

む。褐色の反應液を濾過して不純物を去り稀鹽酸々性となしエーテルに振取す。エーテル溶液を更に稀重炭酸加里液にて振り不純物を移行せしめ、後エーテルを蒸溜し去りたる残渣をベンツォールより再結晶す。精製せる物質は無色鱗片狀板狀晶にして Fp. 168° を示す。そのアルコール溶液は過クロール鐵液にても、クロールカルク溶液にても呈色せず。水性クロールカルク溶液に僅かに黄色を呈す。

分析: 物質 0.0568 g CO_2 , 0.1389 g H_2O , 0.0343 g C 66.69 H 6.75
 $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_7$ としての理論値 C 66.97 H 6.97

Thamnolia vermicularis Schaer. var.

taurica Schaer. の成分に就きて

地衣成分の研究第五十八報

朝比奈泰彦

平岩通夫

(東京帝國大學醫學部藥學科)

(昭和 10 年 11 月 5 日受理)

曩に朝比奈, 井原兩氏 (B. 62, 1196 [1929]) は日本アルプス地方より, 歐洲産 (Zopf, Hedwigia 1893, 66; C. 1893, II 54; Hess, Journ. prakt. chem. [2] 58, 465 [1898], 62, 441 [1900], 63, 536 [1901].) と同様の地衣, 即ち *Thamnolia vermicularis* Schaer. なる地衣を得てタムノール酸を分離せり。然るに今回著者等は北海道(蝦夷)産の同地衣を研究する機會を得たり。該地衣はその地衣體, 前記より厚くして明らかに變種として *var. taurica* Schaer. に該當せり。アセトンを以つて浸出するに單一の物質を得ずして, タムノール酸の外に他の酸を含有せり。而も兩酸の溶解度殆んど相等しく, 爲に, その分離法に非常に困惑せるも下記の如き面倒なる分離法を行ひて, 始めて兩者の分離に成功し, 後者をスクワマート酸と一致せしむるを得たり。該酸の熔融點を朝比奈, 柳田兩氏 (B. 66, 36 [1933]) は, その文獻に従ひて, Fp. 215° と與へたるも, 今回著者等は Fp. 220° 附近 (同時に分解) なるを認めたり。且又 *Cladonia uncialis* より得たるものも, 氷醋