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*-)

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

より再結晶せば同様 Fp. 220° を示す。斯くて精製せる物質は熱時濃硫酸に汚オリブ綠色に溶解し、曩に述べし如き美麗なる藍綠色を呈せず。こは朝比奈・柳田の材料中に或る不純物を含有するものにして其際スクワマート酸を再結晶せる氷醋母液中より得たるスクワマート酸 (Fp. 215°) は、不純物の爲にアルカリ溶液にて紫色を示し、溫濃硫酸に藍綠色を示して溶解するを知れり。然れども 220° の物質は 215° の物質と同様完全にメチル化せば、その精製の際不純物を除去するを得。要するにスクワマート酸は其デメチルエーテル、デメチルエステル (Fp. 132°) 及びデメチルエステル (Fp. 183°) を以つて該酸の確證となすべきものなり。

歐洲産 *Thamnolia vermicularis* var. *taurica* のスクワマート酸含有の有無は、地衣學的に興味ある研究にして、これによりて日本産地衣に於けるスクワマート酸の存在が、只風土的現象なるや、或は變種として本來の性質なるやを確認し得らるべし。

實 驗 之 部

北海道産 *Thamnolia vermicularis* var. *taurica* の浸出

北海道大雪山にて採集せる地衣 300 g を乾燥しアセトンで以つて 3 日間浸出す。褐色の浸液より析出する結晶を濾取し、その母液を更に濃縮析出する結晶に併せ、之を少量宛の醋酸エステルを以つて加熱濾過を繰返し、難溶性の粗スクワマート酸約 12 g、醋酸エステルを蒸溜し去りて易溶性の粗タムノール酸約 18 g を得たり。

スクワマート酸

上記の粗スクワマート酸は更にソクシレット装置を用ひ、エーテルにて長時間浸出し析出せる結晶は、尙未だアルカリに深黄色に溶解するタムノール酸の性状を示す。依つて更に之を熱アセトンに溶解し少量のアニリンを和し、冷後析出するスクワマート酸と少量殘存せるタムノール酸アニルとの混合物を、少量のアセトンを以つて繰返し浸出し、遂ひに難溶性のスクワマート酸をして無色ならしむ。ここに於て始めてアルカリに殆んど着色せざる物質となれり。之を氷醋より再結晶せば 220° 附近に熔融分解する無色小針狀晶の純品を得べし。エーテル、クロロフォルム及びアルコールに難溶、又醋酸エステル及び氷醋に熱時可溶なり。重碳酸アルカリ及び苛性アルカリに無色に溶解す。アムモニア水に最初無色に溶解

し、数時間後次第に赤變す。濃硫酸に殆んど無色に溶解し、一滴の水を和して微焰上に暖むるにオリブ綠色を呈す。そのアルコール溶液は過クロール鐵液にて赤紫色なり。

分析: 物質	0.0470 g	CO ₂ ,	0.1005 g	H ₂ O,	0.0190 g	C	58.32	H	4.52
	C ₁₉ H ₁₈ O ₉ としての理論値					C	58.37	H	4.65
メトキシ基の測定: 物質	0.0582 g	AgJ,	0.0331 g	CH ₃ O	7.51				
	C ₁₉ H ₁₈ O ₉ としての理論値					CH ₃ O	7.90		

デメチールエステル: 1.2 g のスクワマー ト酸 (Fp. 220°) を 50 cc のアセトンに加へ、氷水にて冷しつつ之に 1 cc のニトロソメチールウレタンより作りたるデアツォメタンを加へ黄色に着色する瞬間、氷醋にて脱色し、直ちに溶媒を蒸溜し去るに白色物質を得。70% 稀アセトンより再結晶せば Fp. 183° の無色結晶性物質となれり。重炭酸アルカリに不溶、苛性アルカリに無色に溶解す。そのアルコール溶液は過クロール鐵液にて赤褐色を呈す。

分析: 物質	4.790 mg	CO ₂ ,	10.610 mg	H ₂ O,	2.130 mg	C	60.41	H	4.98
	C ₂₁ H ₂₀ O ₉ としての理論値					C	60.28	H	5.26

デメチールエーテル, デメチールエステル: 0.5 g のスクワマー ト酸 (Fp. 220°) を 30 cc のアセトンに加へ、之に 5 cc のニトロソメチールウレタンより作りたるデアツォメタンを加へて 3 日間室温に放置す。その一部が過クロール鐵液にて呈色せざるに至り、溶媒を蒸溜し去り残渣をメタノールより再結晶せば無色小板狀結晶となれり。Fp. 132° これを *Cladonia uncialis* より得たるデメチールエーテルスクワマー ト酸デメチールエステルと混融するに融點降下せず。

分析: 物質	0.0421 g	CO ₂ ,	0.0954 g	H ₂ O,	0.0227 g	C	61.80	H	6.03
	C ₂₃ H ₂₆ O ₉ としての理論値					C	61.88	H	5.83
メトキシ基の測定: 物質	0.0494 g	AgJ	0.2235 g	CH ₃ O	34.28				
	C ₂₃ H ₂₆ O ₉ としての理論値					(CH ₃ O) ₅	34.78		

タムノール酸

上記の如く醋酸エステルに比較的易溶性の粗タムノール酸はアセトンより精製を行ふ。更に徹底的にスクワマー ト酸を除去せんには、曩にスクワマー ト酸に行ひし如く、一旦アニルとなし、これをアセトンにて浸出し難溶性のスクワマー ト酸を去りて、母液よりタムノール酸アニルを得。之を多量のエーテルに溶解し稀鹽酸と共に振盪して、アニリンを放ちてタムノール酸に復歸せしむ。更にこれをアセトンより再結晶す。ここに得たる酸は無色結晶性の粉末にして 212° 附近に

熔融分解す。重炭酸アルカリ, 苛性アルカリに黄色に溶解し, 濃硫酸に黄赤色を呈す。そのアルコール溶液は過クロール鐵液にて赤褐色を示す。

分析: 物質 5.030 mg CO_2 , 10.04 mg H_2O 1.71 mg C 54.44 H 3.80

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_{11}$ としての理論値 C 54.30 H 3.82

メトキシ基の測定: 物質 0.0613 g AgJ 0.0337 CH_3O 7.26

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_{11}$ としての理論値 CH_3O 7.30

アニル: アルコールより再結晶せるものは Fp. 207° を示す黄色結晶性物質なり。

分析: 物質 6.620 mg CO_2 , 14.250 mg H_2O 2.780 mg C 58.70 H 4.70

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{O}_{10}\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ としての理論値 C 58.47 H 4.40

窒素定量: 物質 0.0642 g 2.3 cc N (22° , 764 mm) N 3.1

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{O}_{10}\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ としての理論値 N 2.7

パパヴェリン類似化合物の合成研究 (第四報)

1-(3',4',5'-トリメトキシフェニル)-6-プロピル

オキシ-7-メトキシイソヒノリンの合成

菅 澤 重 彦

掛 見 喜 一 郎

(帝大薬学科慶松教室)

(昭和 10 年 11 月 5 日受理)

S. Sugawara und K. Kakemi: Synthese der papaverinverwandten

Verbindungen (IV)

Synthese des 1-(3',4',5'-Trimethoxyphenyl)-6-propyloxy-7-methoxyisochinolins.

曩に K. H. Slotta 及び G. Haberland 兩氏は 1-(3',4',5'-Trimethoxyphenyl)-6,7-diäthoxyisochinolin (I) を合成し之れが卓越したる生理的作用を有し Papaverin よりも優秀なる事を公にしたり〔Zeitsch. ang. Chem. **46**, 766-771 (1933)〕。本化合物の合成に於て必要なる原料の一なる 3,4-Diäthoxyphenyläthylamin の製造を避けんとし著者等の一人は本研究第二報に於て〔本誌 **55**, 224-233 (1935)〕に (I) の新合成法を記載したり。