Heisaburo Kondo und Kyosuke Tsuda: Ueber die Dehydrierung des Matrins. (XVI Mitteilung über die Konstitution des Matrins.)

[B. 68, 644—650 (1935)]

Yasuhiko Asahina und Akira Hashimoto: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XXXVII. Mitteil.: Ueber die Konstitution des Sphaerophorins.

[Ber. 67, 416 (1934)]

Yasuhiko Asahina und Fukuziro Fuzikawa: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XLV. Mitteil.: Über die Identität der Coccelsäure mit der Barbatinsäure.

[B. 67, 1793 (1934)]

Yasuhiko Asahina und Fukuziro Fuzikawa: Über Mikro-phyllinsäure, ein neues Depsid aus *Cetraria collata* f. *micro-phyllina* A. Zahlbruckner. (Untersuchungen über Flechtenstoffe, XLVIII. Mitteil.)

[B. 68, 80 (1935)]

Fukuziro Fuzikawa: Ueber einige Chinone aus Orcin-Homologen und deren Bromsubstitutionsprodukte.

[B. 68, 72 (1935)]

酸銅溶液を加ふ。析出せる銅鹽を硫化水素にて処理し, かくして得たる Aminosäure の水溶液を蒸發し此の残渣を Methanol にて浸出す。Methanol 可溶性分より結晶を析出する以て水より再結晶を行ふに菱柱狀結晶を得たり。本結晶は $180-82^{\circ}$ に於て分解發泡し固化せる後 $229-31^{\circ}$ に於て熔解す。硫酸第一鐵液にて橙赤色を呈す。

物質	3.537mg	CO ₂	6.467mg	H ₂ O	1.055mg	C	49.87%	H	3.34%
C ₇ H ₅ NO ₄ として理論數						„	50.3		3.0

此の Aminosäure を少量の Methanol に溶解せしめ 2g Nitrosomethylurethan より製せる Diazomethen Aether 溶液を以て Methyl 化す。反應液は蒸發し, 残渣を Aether にて浸出し, 此の浸液を蒸發せる後真空中に蒸溜するに結晶性の溜液を得たり。本結晶は針狀晶にして $Ep55-56^{\circ}$ を示し Chinolinsäuremethylester $Fp 55-56^{\circ}$ と混融するに融點の降下を見ず。

マトリンの構造研究(第十六報)

マトリンの脱水素反應

近 藤 平 三 郎

津 田 恭 介

(東京帝國大學醫學部藥學科教室)

(昭和 10 年 4 月 20 日 受 理)

Matrin C₁₅H₂₄N₂O は Lupanin, Lupanidin, Sophocarpin, Sophocarpidin¹⁾ 等の他の荳科鹽基並びに Aphyllin 等アカザ科 (Chenopodiaceae) 鹽基と異性體關係にあり。前報の如く Matrin の炭素 10 窒素 1 は β -Lupinan 核を構成し Lupanin の母核と一致せり。

Matrin 分子内の酸素は既報(本誌 266, 1)の如く, 窒素に直結せる Carbonyl 基にして即ち Lactim を構成し鹼化に由り Matrinsäure を成生す。Lupanin 其他の異性質に於ても其の酸素は Lactim を構成せるものなるが Matrin に於るが如く鹼化反應を受けず。

Lactim の Carbonyl の還元は別表の如く他のマトリン異性體は各々適當なる還元劑に由り C₁₅H₂₆N₂ の異性體に移行す。即ち此の還元に於て Lupanin, Ana-

gyrin Aphyllidin は何れも Spartein に移行するを以て以上三者は Spartein と同一骨格を有するものと信ぜらる。Matrin, Sophocarpin は Spartein に變化せずして其の異性體を化生す。即ち Matrin は電解還元、沃度水素酸磷により還元成績體を生ぜず、亞鉛末乾溜に際し(本誌 474, 1)少量の Matrinidin $C_{15}H_{26}N_2$ を成生するに過ぎず。著者等は今回此の還元反應を追究すべく、加壓接觸還元を行ひたり。Matrin の氷醋酸溶液を酸化白金を以て 35 ポンドの加壓下に接觸還元を行ひたるも變化を見ず。

Matrin の Norlupinan 核の開裂反應は困難にして Methylhydroxyd の Hoffmann

		$C_{15}H_{24}N_2O$		$C_{16}H_{26}N_2$
Anagyrin $C_{15}H_{20}N_2O$	Kat. H_2	1-Lupanin	HJ + P ¹⁾	d-Spartein
		d-Lupanin	HJ + P ²⁾	1-Spartein
Aphyllidin $C_{15}H_{22}N_2O$	Kat. H_2	Aphyllin	Elect. H_2 ³⁾	1-Spartein
			Elect. H_2 ⁴⁾	
		Sophocarpin	Elect. H_2 ⁵⁾	$C_{15}H_{26}N_2$
		Matrin	Zn	Matridin

1) 2) G. R. Clemo, Soc. **1931**, 429 3) R. Ing, Soc. **1933**, 504

4) A. Orechhof, B. **67**, 1845 5) A. Orechhof, B. **67**, 1850

分解を行ふに Lupanin に於ると同様 Methanol を放ち Matrin を再生す。Norlupinan, Spartein が容易に Hoffmann 分解を受けるに比すれば著しき相違なり。

K. Winterfeld(B **64**, 153) は Lupanin の Bromcyan 分解を報告し、無水 Benzol 溶液に於て熱時 Bromcyan に由り定量的に Norlupinan 核の開裂するを記せり。今回著者等は種々の條件下に Bromcyan 分解を行へり。即ち無水 Benzol, Toluol, の沸騰時に Bromcyan を反應せしめたるも Matrin は何等變化を受けず。

醋酸第二水銀に由る脱水素反應に於ては Lupanin(Diss. Freiburg 1929) Spartein(Arch. Pharm. **266**, 301) は 1mol, 又は 2mol の水素を脱し Dehydrolupanin, Dehydrospartein を生ず。然るに Matrin は變化を受けざるを以て著者等は Pd-Asbest に由る脱水素反應を行ひ良好なる結果を得たり。

Matrin を Pd-Asbest(40%)と共に 300-310° に加熱するに激しく水素を發生

す。反應成績體は酸性姦酸加里液に由り、弱鹽基を分離し、弱鹽基として Fp 175-77° の黃色結晶を得たり。本物質は $C_{15}H_{16}N_2O$ なる組成に一致し Octadehydromatrin と命名す。旋光性無く、其の溶液は綠色の螢光を放ち紫色の松材反應を呈し、又 Ehrlich 試薬に對し

ては赤紫色を呈す。Pyridon に對する Van de Moer の過クロル鐵液反應は先づ赤紫色を呈し、過酸化水素を加へて加温するに汚綠色を経て脱色す。更にアンモニアにてアルカリ性となす時は赤色を呈し、酸性となせば脱色す。Cytisin, N-Methyl- α -pyridon, N-methyl- α -chmolon, α -Oxychinolin 等何れも大同小異の呈色反應を有す。(E Spath M 40, 26) 吸收曲線は圖の如くにして振動數 2500 に強き吸收帶 3500-3900 に弱き吸收帶 3個あり。稀鹽酸に易溶、醋酸には難溶にして鹽化白金、鹽化金溶液を還元し、金屬を析出す。

鹼化反應は種々の條件下に行ひたるも全然抵抗す Diazomethan に由り Methylather を化生せず PCl_5 に由り樹脂化し都合良き反應成績體を捕捉し得ず。

p-Nitrophenylhydrazin, Semicarbazid に由り附加成績體を化生せず。Jodmethyl とは如何なる條件下にも附加せず、又 Acyl誘導體を作らず。

脱水素反應に由り得たる強鹽基性部分は $Kp_{0.001mm} 138^\circ$ の液體竝に Matrin より成る。前者は $C_{14}H_{20}N_2$ なる組成を有し、一酸性鹽基にして次の如き誘導體を生ず。Monojodmethylat: Fp 139°, Monohydrochlood: Fp 208°, $AuCl_3$ 鹽 Fp 118° Pikrat: Fp 142° Ehrlich 試薬に由り呈色せず Nitrosamin 竝に Acyl 誘導體を生成せざるに由り窒素は 2 個共第三級なるべし

分子式より判斷するに本物質は二重結合 2 個を有すべきなるが加壓接觸還元全く抵抗し還元を受けず。斯くの如き抵抗は多くの Matrin 誘導體が有するものにして Octadehydromatrin に於ても同様なり。即ち Octadehydromatrin に於て

同物質が Matrin と同様の骨格を有し、且つ二重結合が容易に還元を受くるものとせば、加壓接觸還元により rac. Matrin 又は其の異性體を化生すべきなるが事實は此れに反し水素 3Mol を吸収するのみ。かくして得たる $C_{15}H_{22}N_2O$ 即ち Didehydromatrin は $Fp\ 103^\circ$ の柱晶にして Van de Moer, Ehrlich 試薬に由り呈色せず。又鹼化反應にも抵抗す。1 個の窒素は第三級にして Monojodmethylat, Monohydrochlorid を作る。又弱鹽基性の Nitro-amin を作り Schotten-Baumann 法に由り Acyl 誘導體を生ずるを以て窒素 1 個は第二級なるべし。

E. Späth は Cytisin の Pd-asbest に由る脱水素反應に際し(Diss. Wien 1927) 2-Oxy-6-Methylchinolin を得たり。即ち Norlupinan 核は Chinolin 核に変化す。Matrin に於てかくの如き核の變化が起りしや否や未だ明かならざるも次の如き事は推定し得べし。

Octadehydromatrin に於ける Norlupinan 核には二重結合が新生し、其の結果 Indolizin, Chinolizin に於るが如く Ehrlich, Fichtenspan の呈色反應を有し Jodmethyl を附加せず。又 Van de Moer 反應に由り推定するに Lactim 環の脱水素反應が起りし如く考へらる。Didehydromatrin の 2 級窒素は Matrin の Lactim 環の開裂に由り新生せる如く推定さるるも今後の研究に由り確定せんと欲す。

(附記)(1) Sophocarpidin(B 67,77)は Orechov 教授(Moscou)に由り *Sophora Paehycarpa* より發見せられたるものにして、其の組成並に性狀 Matrin と近似せる結果同氏の依頼に由り Matrin を送付せり。最近同氏は兩者の同一物質なることを報告(B. 68,429)せるを以て Sophocarpidinなる鹽基は文獻より消失すべきものなり。

(2) Matrin は Herzig-Meyer 法に由り測定するに 1 個の $N-CH_3$ に相當する AgJ を析出す。此の不可解なる事實を追試する爲め Graz の H. Lieb 教授に同氏の Micro $N-CH_3$ 測定を依頼せるに $N-CH_3$ の存在せざる事明となりたり。同氏の好意を厚く感謝す。

實 験 の 部

Matrin に對する Bromcyan の反應

Matrin 5g を無水 Benzol 25cc に溶解し水浴上に加熱しつつ Bromcyan 2.3g

無水 Benzol 15cc 溶液を 40 分間に滴加す。Benzol を減壓下に溜去し、残渣に稀
 ブロム水素水を加ふるに溶解せざるものを認めず、又 Aether を以て振盪するも
 Aether に来るもの無し。ブロム水素水溶液は炭酸加里を以て強アルカリ性とな
 し Aether にて鹽基を分取し、Aether 残渣を Petrolaether にて再結晶を行ふ。本
 結晶は Fp 86° にて Matrin β -型に一致し、混融の結果同一物質なることを確む。

本反應を熱 Toluol 溶液中にて行ふも原料を回収するのみ。

Matrin の加壓接觸還元

Matrin 1g を氷醋 5cc に溶解せしめ酸化白金 0.5g を加へ 35 ポンドの加壓下
 に水素氣流中に振盪す。接觸劑を除去せる後炭酸アルカリ性となし、鹽基を Aet-
 her に分取し Aether 残渣を検するに Fp. 86° 其の金鹽は Fp 201° にして Ma-
 trin β 型竝に其の金鹽に一致す。

Matrin の Pd-Asbest に由る脱水素反應

Matrin 8.5g を Pd-Asbest(42%)2g とよく混合し、300-310° に加熱す。30 分
 後に至り水素の發生緩和となるを以て 40 分間にて加熱を中止す。水素發生量約
 1150cc° 反應成績體は Aceton にて熱時浸出し濾過せる後 Aceton を溜去、残渣
 は Aceton, Aether にて浸出し、獸炭にて脱色後濃厚に有す時は黃色稜柱狀の結晶
 析出す。Aceton より再結晶せしむるに Fp 175-7° なり。收得量約 1g. Alkohol,
 Chloroform に易溶 Aceton, Aether に難溶なり。鹽酸にはよく溶け、稀醋酸、酸
 性磷酸加里液に不溶なり。

物質	0.560g.	酒精 11cc に溶解: $\alpha_D = 0$				
物質	3.348mg	CO ₂	9.228mg	H ₂ O	2.170mg	C 75.17% H 7.25%
物質	4.154mg	N ₂	0.459cc	24.5°	254mm	N 12.34%
	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O として理論數		C 75.0%	H 6.7%	N 11.7%	
物質	0.228mg	Kampner	3.006mg	に溶解	$\Delta = 12^\circ$	Mol.Gew 252.8
	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O として理論數					240

上述の結晶母液は蒸發し、残渣を蒸溜するに Kp₆ 190-200° にして Matrin の
 結晶を入れるも結晶析出せず。故に酒精性加里(20%)を加へ 5 時間水浴上に加熱
 し、炭酸を飽和せしめ Aether を加へたる後析出せる結晶を濾過す。結晶は熱
 Amylalkohol にて浸出、炭酸加里を濾過し、濾液を冷却するに針狀の結晶析出す。

約 3g 本結晶を Methanol に溶解せしめ過剰の Jodmethyl と共に水浴上に 2 時間加熱す。Methanol を溜去せる後残渣を水に溶解せしめ、濾過せる後炭酸加里を飽和せしめ Chloroform にて振盪す。Chloroform 残渣を Aceton より結晶せしむるに Fp213° にして Methylmatrinsäuremethylesterjodmethylat Fp 213-5° と混融の結果同一物質なることを確めたり。

炭酸加里及び K-Matrinat を分離せる母液は乾固し酸性磷酸加里液及 Aether にて振盪す。Aether 残渣は少量の油状物質にして Pyrrol 臭を有し Ehrlich 試草に由り赤色を呈す。酸性磷酸加里溶液はアルカリ性となし、鹽基を Aether に分取す。本鹽基は Kp_{0.001} 138° にして淡黄色を呈し Aether, Petrolaether に易溶なり。約 0.7g 鹽酸鹽 板狀晶 Fp208°。

物質	0.8936g	水 11cc に溶解 (l=1): $\alpha = -0.25^\circ$;	$(\alpha)_D^{10} = -3.077^\circ$
„	3.744mg	CO ₂ 9.176mg H ₂ O 2.716mg	C 66.84% H 8.11%
„	4.866mg	N ₂ 0.473cc 13° 761mm	N 11.38%
	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ HCl として理論數		
		C 66.7% H 8.3% N 11.1%	

金鹽: 針晶 Fp118°

物質	4.9117mg	CO ₂ 5.477mg H ₂ O 1.553mg	Au 1.700mg
		C 30.38% H 3.53% Au 34.57%	
„	3.798mg	Au 1.355mg	Au 35.15%
	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ HAuCl ₄ として理論數		
		C 30.2% H 3.8% Au 35.5%	

Jodmethylat: 針晶 Fp 138-9°

物質	3.027mg	CO ₂ 5.647mg H ₂ O 1.633mg	C 50.88% H 6.03%
„	8.100mg	AgJ 5.338mg	J 35.62%
	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ CH ₃ J として理論數		
		C 50.5% H 6.4% J 35.3%	

Octadecydomatrin の鹼化反應 物質 0.3g を酒精性加里(10%) と共に 10 時間水浴上に加熱せるも變化を認めず。

苛性加里 5g 水 0.5cc を 240° に加熱溶融し置き、物質 0.7g を注加し、攪拌すること 10 分の後、反應を中止し、水に溶解せしめ Aether を以て振盪す。Aether 残渣は原物質にして水層を蒸發するに微量の樹脂様物質を認めたるのみ。

Octadecydomatrin と Jodmethyl との反應 物質 0.3g を Methanol に溶解せしめ、Jodmethyl を加へ 5 時間水浴上に加熱し Methanol 残渣を検するに Fp 175° にして原物質に外ならず。

物質 0.5g Jodmethyl 2g を封管中にて 8 時間 100° に加熱せるも原物質を回収せるのみ。

Octadehydromatrin と Diazomethan との反応 物質 0.2g を Methanol に溶解せしめ Nitrosomethylurethan 2cc より製せる Diazomethan の Aether 溶液を加へ一夜放置す。溶媒を溜去し残渣を Aceton にて再結晶するに Fp 175° にして原物質なり。

Octadehydromatrin の Acyl 化反応 物質 0.1g を過剰の Benzoylchlorid を以て Schotten-Baumann 法により Acyl 化を行ひたるも原物質を回収せり。

Octadehydromatrin の接觸加壓還元 物質 1.5g を氷醋 8cc に溶解せしめ、酸化白金 0.8g を加へ 35 ポンドの壓下に接觸還元を行ふ。反應液を濾過し、水を加へたる後炭酸アルカリ性となし Aether にて振盪す。Aether 残渣は放置するに結晶を析出し Aceton より再結晶せしむるに Fp 103-4° なり。Alkohol に易溶 Aceton, Aether に稍難溶なり。

物質	3.473mg	CO ₂	10.005mg	H ₂ O	2.918mg	C	72.90%	H	8.71%
„	4.668mg	N ₂	0.504cc		24° 760mm	N	12.16%		
	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O として理論數					C	73.1%	H	8.9%
						N	11.4%		
物質	0.271mg	mp	Kampher	2.874mg	に溶解	Δ=14°	Mol. Gew	269.4	
	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O として理論數							246.	

鹽酸鹽: 稜柱晶 Fp 171°

物質	3.190mg	CO ₂	7.505mg	H ₂ O	2.288mg	C	64.16%	H	8.02%
	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ OHCl として理論數					„	63.7	„	8.1

Chlormethylat の金鹽: 針晶 Fp 96°

物質	4.388mg	CO ₂	5.236mg	H ₂ O	1.587mg	Au	1.422mg		
						C	32.51%	H	4.04%
						Au	32.41%		
	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ OCH ₃ Cl AuCl ₃ として理論數					„	32.2	„	4.2%
								„	32.0

Pikrat: 稜柱晶 Fp 147°

Didehydromatrin の鹼化反應 物質 0.2g を酒精性加里 (30%) と共に 5 時間水浴上に加熱するも變化を認めず。

Didehydromatrin の Acyl 誘導體 物質 0.02g を Aether に溶解し、過剰の Benzoylchlorid を以て Schotten-Baumann 法に由り Acyl 化す。Aether 層を分離し、稀鹽酸を加へ振盪するに結晶を析出す。Aceton より再結晶するに稜柱晶 Fp 223°

物質	4.755mg	CO ₂	11.916mg	H ₂ O	2.678mg	C	68.35%	H	6.30%
	C ₁₅ H ₂₁ N ₂ OCOC ₆ H ₅ HCl として理論数						68.50		7.0

鹽酸鹽を熱湯に溶解し、炭酸アルカリ性となし、Aether にて鹽基を分取す。

Aether 残渣を放置するに結晶し Aether, Petrolaether より再結晶を行ふ Fp 70°

物質	4.571mg	CO ₂	12.664mg	H ₂ O	2.885mg	C	75.56%	H	7.06%
	463.1mg	N ₂	0.337cc		9.5° 755mm			N	8.57%
	C ₁₅ H ₂₁ N ₂ OCOC ₆ H ₅ として理論数						75.5%		7.4%
								N	8.0%

P-Nitrobenzoat: 前述と同様の操作に由り製す。橙赤色稜柱晶 Fp 98°

物質	4.763mg	N ₂	0.445cc	10° 760mm	N	11.04%
	C ₁₅ H ₂₁ N ₂ OCOC ₆ H ₄ NO ₂ として理論数					10.6

C₁₄H₂₀N₂ の接觸加壓還元 C₁₄H₂₀N₂ の鹽酸鹽 0.9g を水 5cc に溶解し、酸化白金 0.5g を加へ 35 ポンドの加壓下に接觸還元を行ふ。反應液は濾過し、炭酸アルカリ性となし Aether にて鹽基を分離す。Aether 残渣は鹽酸鹽となし Acetone より再結晶するに Fp 208° にして Pikrat に誘導せるに Fp 142° なり。兩者は原物質の鹽酸鹽並に Pikrat と混融の結果同一物質なることを確めたり。

C₁₄H₂₀N₂ と無水醋酸との反應 鹽基 0.1g を過剰の無水醋酸と共に水溶上に數時間加熱せる後水を加へ溫めたる後炭酸アルカリ性となし鹽基を Aether にて分離す。鹽基を Jodmethylat となし、再結晶を行ふに Fp 129° にして原物質に外ならず。

地衣成分の研究(XXXVII) Sphaerophorin の構造

朝 比 奈 泰 彦
橋 本 亮

(帝 大 薬 学 科 教 室)

(昭和 10 年 4 月 20 日 受 理)

Zopf (A. 300, 341[1898] 340, 278[1905]) に *Sphaerophorus fragilis* Pers. 及び *Sphaerophorus coralloides* Pers. (= *Sphaerophorus globosus* Wain.) の成分研究をなし三種の物質を報告せり。

第一の物質は融點 136-137° にして急激に熱する時は 138-139° を示す之を