水浴上に加温し緑色の溶液に變するに至る. 氷醋を炭酸ソーダにて殆んど中性に中和し, エーテルにて酸化物を良く抽出す. エーテル蒸溜残渣をエーテルより再結晶し無色柱狀, Fp. 93° となる. 得量 0.4 g 之を Tetrahydro-pro og ntiogenin と混融するに 80° にて不鋭敏に熔融す. 水, 酒精, エーテル, アセトンに易溶にしてカメレオンを脱色せず, 重曹水にて發泡せず.

旋光度測定: Sub. 0.0131 g を酒精 1 cc に溶解し 1 dm の管にて測定するに $\alpha = -0.40^\circ$ なり.
[α]_D²⁰ = -30.53°

Zerewintinoff 法に依るに活性水素を有せず.

分 析 Sub. 8.550 mg

CO₂ 2.390 mg

H₂O 0.0205 mg

滴定. Sub. 0.0205 g の酒精溶液は冷時 N/10-KOH 1.046 cc を消費す. (標示藥フェノールフタレイン).

C₁₀H₁₄O₄ の Ber. C% 60.58

H% 7.07

Mol. gew. 198

„ 60.25

„ 6.91

„ 196

文 獻

- (1) Arch. Pharmaz. **160**, 27 (1862) (2) Journ. Chim. Pharm. [6] **12**, 241 (1900) (3) Bull. Soc. chim., Paris [3] **33**, 1059 (1905) (4) 本誌, **390**, 911-918 (1914) (5) Clemono u. Macdonald, Journ. chem. Soc. London. **1935**, 1294

オホラフソクゴケ *Xanthoria fallax* (Hepp.) Arn.

の色素に就て (豫報)

浅 野 三 千 三

藤 原 信 夫

(金澤醫科大學附屬藥學專門部)

[昭和 11 年 12 月 4 日受理]

Mitizo Asano u. Sinobu Huziwara: Über das Farbstoff von *Xanthoria fallax* (Hepp.) Arn. (Vorläufige Mittel.)

地衣オホラフソクゴケ *Xanthoria fallax* (Hepp.) Arn. に含まれる橙黄色の色素が或はブルヴィン酸系の色素ではないかと思つて此研究を開始した. 研究材料は信州南佐久郡川上村大深山

附近の古い桑の樹幹に着生してゐた同地衣を用ゐた。之をエーテル又はアセトンで抽出して得られる色素は反覆ベンゾールより再結晶する時 Fp. 240-241° の黄褐色針晶となつた。本品は苛性アルカリ並に炭酸アルカリには僅微にしか溶解しないがその溶液は深紅色を呈する。又其アルコール溶液は鹽化鐵で血紅色となり濃硫酸には濃美紅色を呈する。之等の性質から考へると本品はプルヅイン酸系のものでなく寧ろアントラヒノン系の色素と見做すべきであらう。分析の結果本品の集成は $C_{17}H_{14}O_6$ と決定されたが従來 *Caloplaca* 屬 *Xanthoria* 屬の地衣に發見されたアントラヒノン系色素フィスチオン Physcion (一名パリエチン Parietin) はその組成 $C_{16}H_{12}O_5$ (Fp. 207°) で次の如くエモディンモノメチルエーテルなる構造を有し本品とは異なる。(A. 388, 97 [1912]; Helv. 6, 966 [1923]; 8, 126, 140 [1925]) 又最近朝比奈教授及藤川福二郎氏が地衣 *Nephromopsis endocrocea* Y. Asahina より發見したエンドクロチン Endocrocin $C_{16}H_{10}O_7$ (Zp. 318°) も勿論本品とは異物である。(本誌 55, 1122 [1935])

本品は其他文獻に記載されてゐない新物質である故之にファラチン Fallacin と命名する。ファラチンは 1 箇のメトオキシ基を有し又トリアセタート $C_{23}H_{20}O_9$ (Fp. 178-181°) を生ずる故 3 箇の尿酸基が存在する。尙ヨードメチル及び酸化銀でメチル化すれば Fp. 205-211° の黄色針晶を生じその集成は $C_{20}H_{20}O_6 \cdot H_2O$ によく一致する。即ちトリメチル誘導體である。

以上の結果から考へるとファラチンの構造は次の (I) 又は (II) の何れかである。但しアルカリに難溶な點を顧慮すると (II) の方がより確からしい。

著者の 1 人(藤原)はここで研究を中止せねばならなくなつたので一先づ以上を報告する。本研究に當り恩師朝比奈先生の御高教を賜つたことを深謝し又元素分析を施行せられた當専門部上農義雄君に深く感謝の意を表する。尙研究費用の一部は日本學術振興會より補助を仰いだ。謹んで謝意を表する次第である。

実験の部

地衣 *Xanthoria fallax* (Hepp.) Arn. の浸出

信州南佐久郡川上村に採集した上記オホラフソクゴケ 14 g をソキシレット浸出器にとりエーテルを以て徹底的に浸出するにエーテル蒸溜残滓は黒褐色の物質で總量 0.25 g あつた. 之を反覆氷醋から再結晶すれば Fp. 235° の黄褐色針晶となる (70 mg). 更に之をベンゾールから數回再結晶すると終に Fp. 240–241° に迄到達する.

次に桑樹皮や土砂等を少しく混じた地衣 140 g を朝比奈式浸出器でアセトンを用ゐる浸出すると之に溶解して來る物質は總量 3.5 g あつた. 之を氷醋から再結晶しファラチンの純品 0.9 g を得た. 尙ファラチン以外に少許の臘様の物質が殊にエーテルから浸出された.

ファラチン Fallacin.

ファラチンは苛性アルカリ竝に炭酸アルカリの何れによるも深紅色を呈する. 但し之等のアルカリ類には餘り易溶ではない. アルコールに加温溶解して冷却した溶液に過クロル鐵を加へると血紅色を呈する. 又濃硫酸では濃美紅色に溶解する. 氷醋, ベンゾール, トルオール, キシロール, クロロフォルム等には溫時易溶, アルコール, エーテル, アセトン等には比較的難溶である.

分析	物質	4.17 mg	CO ₂	9.9 mg	H ₂ O	1.47 mg	C%	64.75	H%	3.95
	„	5.67 „	„	13.51 „	„	2.1 „	„	64.98	„	4.15
	„	4.187 „	„	9.971 „	„	1.539 „	„	64.95	„	4.11
	„	4.424 „	„	10.51 „	„	1.507 „	„	64.78	„	3.81
	C ₂₇ H ₁₄ O ₆ としての理論數						„	64.95	„	4.49
質物	25.9 mg				Ag-J	19.0 mg			CH ₃ O%	9.69
	C ₁₆ H ₁₁ O ₅ (OCH ₃) としての理論數								„	9.88

ファラチントリアセタート

ファラチン 0.05 g をとり 3 cc の無水醋酸及び濃硫酸 1 滴を加へ暫時振盪すれば物質は次第に溶消して始め赤褐色の溶液は次第に褐色から淡黄色に変化する. 一夜放置すれば僅微の黄色微細の結晶性物質が析出する. この反應液を水中に傾注して劇しく攪拌して無水醋酸を分解すると淡黄色の沈澱が析出する. 之を吸濾して集め氷醋から反覆再結晶すると Fp. 178–181° の細小針晶となる. 本品はアセトン, アルコールに易溶である. 苛性アルカリを加へても原物質の如く呈色しないが之と加熱すれば赤色になる. 又其アルコール溶液は過クロル鐵で何等呈色することがない.

分析	物質	4.61 mg	CO ₂	10.564 mg	H ₂ O	1.854 mg	C%	62.50	H%	4.50
	C ₂₇ H ₂₀ O ₉ [C ₁₇ H ₁₁ O ₆ (OC·CH ₃) ₃] として						„	62.71	„	4.58

ファラチントリメチルエーテル

ファラチン 0.1 g をクロロフォルム 20 cc に溶解し之にニトロゾメチルウレタン 0.9 cc, 無水エーテル 5 cc, 25% メチルアルコール製カリ 1 cc 等より発生せしめたジアゾメタンを作用せしめ 1 時間放置してから氷醋酸 1 滴を加へ溶媒を蒸發したところ殆んど原物と異ならぬ成績體が得られた. ジアゾメタンを加へて後 2 日間放置してもアルカリで赤色を呈する油狀物質が得られたに過ぎない.

次に 0.1 のファラチンを 10% 苛性ソーダ液 10 cc に一部溶解懸垂せしめてこの赤色液に 10 cc のジメチル硫酸を加へて振盪し後加温しても殆んど色が消えることがない. 之を吸濾して母液を酸性にすれば脱色して橙黄色の原物質が相當に回收される. 析出した物質を少量のアルカリで充分に洗滌すれば黄色の物質が微量に得られる.

次に 0.1 g のファラチンを 10 cc の無水エーテルに懸垂し 0.2 g の酸化銀を加へたる中にヨードメチル 10 cc を無水エーテル 10 cc に溶解した溶液を數回に加へつつ水浴上に加温した. 反應液は 4-5 時間で帶綠黄色を呈して来る. 加温 8 時間の後銀鹽を除去し溶媒を溜去すれば微に橙色を帶びた黄色物質が残る. 本品はアセトンに極めて易溶, アルコールに原物質よりは溶け易くなつたがアセトンよりは比較的難溶である. 之をアセトンメタノール水 (2:1:1) より再結晶するに Fp. 205-211° の黄色針晶を得る. 本品は分析の結果も 1 分子の結晶水を有するトリメチル誘導體としてよく一致し 140° に 3 時間減壓乾燥するにほぼ之に近い減量を得た. 融點の稍々ジントレンするものも結晶水の關係かと考へる.

分析 物質	4.356 mg	CO ₂	10.214 mg	H ₂ O	2.266 mg	C%	63.95	H%	5.82	
”	4.246 ”	”	9.947 ”	”	2.270 ”	”	63.89	”	5.98	
	C ₂₀ H ₂₀ O ₆ ·H ₂ O [C ₁₇ H ₁₁ O ₃ (OCH ₃) ₃] として						”	64.14	”	5.93
物質	10.004 mg	減壓 140°, 3 時間後の減量				0.594 mg	5.94%			
	C ₂₀ H ₂₂ O ₇ 中 1 分子の結晶水として								4.81 „	