して置けば、空気の場合と酸素の場合の壓力は自ら同一となるわけである。從來の如く別々に二個の調壓器を用ひて居た頃は、之が同一の壓であるか、どうかをしらべるのに少なからず手数を要し、又常に不平均にならぬ様水層の高さを注意して居なければならなかつたが、この新しい装置ではその點大いに氣分が樂である。

その他この装置では

1) 圓筒の上部に一個の孔をあけて外部との連絡をよくし、又自然蒸發によつて失はれる水を補給するのに便ならしめた。

2) ガスを内管に導入する毛細管の切口を斜に切りガスの出を一方的に且つ輕快ならしめ、又内管の下部にこの切口と對應する位置に半圓形の切込みをつけて過剰のガスが圓滑に流れ出る様に設計した。この二つの點は設計の上に於て苦心を拂つた點である。

3) ガス導入毛細管の上部に活栓をつけて、三方コックによるガスの切換に對應して、ガスの流出及び停止をたやすく行ふ事が出来る様にした事。

等にその特徴を有して居る。

終りに臨み落合教授の終始變らざる御懇篤なる御指導に對し厚く感謝すると共に、費用の一部を援助せられたる服部報公會に對し謝意を表す。

白芷の成分研究 (其三)

繖形科植物の有効成分に関する研究 (第七報)

野 口 敬 身
河 南 實

(富山藥學專門學校)

(昭和 13 年 11 月 29 日受理)

Takami Noguchi und Minoru Kawanami: Über die Bestandteile der Wurzel
von *Angelica glabra* Makino (III). VII. Mitteil, Zur Kenntnis
der chemischen Bestandteile der Umbelliferen.

余等¹⁾²⁾ は曩に白芷のエーテル抽出物より分離せる Byak-Angelicin に就て詳細なる化學的

檢索の結果其構造式を (1) と決定せり。今回 Byak-Angelicol¹⁾ の構造を詳にし得たるを以て茲に報告せんとす。

余等の既に報告せる如き方法¹⁾ により白芷のエーテル抽出物より分離せる Byak-Angelicol は淡黄色鱗片狀晶又は板狀晶にして Fp. 106°, $[\alpha]_D = +34.77^\circ$ (ピリジン溶液), 元素分析竝に滴定法による分子量測定の結果分子式は $C_{17}H_{16}O_6$ に該當す。

Byak-Angelicol は 1 個のメトキシル基を有し炭酸アルカリ液又は苛性アルカリ液に冷時不溶にして過クロール鐵反應陰性, デアゾメタンを作用せしむるも原物質を回收するに過ぎざるを以て遊離のカルボキシル基又はフェノール性の水酸基含有せざるべし。又 Oxim, Semicarbazon を生成せざるによりアルデヒド基又はカルボニール基の存在を示さず。

余等は念の爲 $N/10000$ アルコール溶液に於て Byak-Angelicin, 竝に Byak-Angelicol の吸収スペクトルを測定せるに次の如き曲線圖を得たり。即ち兩者何れも 2 個の吸収帶を有し前者に於ける極大は波數 3174 Å, 3709 Å に於て後者に於ては波數 3174 Å, 3740 Å に極大を有す。従て兩者の構造に於て近似なる關係を有することは推定するに難からず。

Byak-Angelicol は苛性アルカリ液又はアルコール製カリ液には熱時可溶にして酸性にすれば原物質に復歸せずして Fp. 220° の無色菱形板狀晶を生ず。本品は分析の結果組成 $C_{17}H_{18}O_7$ に一致し炭酸アルカリ液に可溶なり。之を Iso-Byak-Angelicolsäure と命名す。本酸は過クロール鐵反應陰性, 各種のメチル化反應により同一の Fp. 125°, 淡黄色針狀晶 $C_{16}H_{14}O_5 (OCH_3)_2$ の Methylester を生じ之をアルコール製カリ液にて鹼化すれば Fp. 220° の原酸に復歸す。又アセチル化により Fp. 201°, 淡黄色柱狀晶 $C_{17}H_{17}O_7 (OC-CH_3)$ なる Acetat を生じアセチル數竝に滴定法による分子量測定の結果 Monoacetat なることを確定し得たり。該物質を鹼化せば Iso-Byak-Angelicolsäure に復歸す。従て Iso-Byak-Angeli-

1. ————— Byak-Angelicin
2. - - - - - Byak-Angelicol
3. - · - · - · - Iso-Byak-Angelicolsäure

colsäure は 1 個の遊離カルボキシル基及び 1 個のアルコール性水酸基を有しフェノール性水酸基の存在を示さざることを確定せり。本酸は Byak-Angelicol の有するラクトン環開裂によりて生成せるものなることは疑ふ餘地なきも諸種の鑛酸の作用により原物質の復歸に成功せず。従て直接ラクトン環の存在を證明し得ず。該物質の構造に關しては後述すべし。

Byak-Angelicol は Wijs 法によるヨード數測定の結果反應し易き二重結合 1 個を有しアルカリ性溶液に於てナトリウムアマルガムを以て還元すれば Fp. 152°, 組成 $C_{17}H_{20}O_7$ に一致す

る白色針狀晶を生成す。本品は炭酸アルカリ液に可溶なるもアルコール溶液は過クロール鐵液により呈色せず。本酸は Byak-Angelicol をアルカリにて處理せる際生成する Iso-Byak-Angelicolsäure の二重結合 1 個が飽和せる化合物に該當し該酸をナトリウムアマルガムを以て還元するも同一の Fp. 152° の Dihydro-iso-Byak-Angelicolsäure が得られ混融するも融點降下せず。

該 Dihydro-iso-Byak-Angelicolsäure を濃硝酸にて酸化するに Bernsteinsäure を生じ Byak-Angelicol 其者の酸化生成物よりは Bernsteinsäure を捕捉せざるにより Byak-Angelicol は Cumarin 核を有することを確定し得たり³⁾

茲に於て Byak-Angelicol も亦 Byak-Angelicin と同じく Furo-Cumarin 核を有する天然クマリンに屬する化合物と推定し得るを以て更に前報¹⁾ の如くアルカリ性溶液に於て 30% 過酸化水素水を以て酸化せるに所期の如く Fp. 221° の Furandicarbonsäure-(2.3) を得たり。從て Byak-Angelicol の 1 個の酸素は Furan 核を構成する橋狀酸素なると並に 2.3 の位置に於て他の炭素環と縮合せることを確定せり。

次に前報の如く Späth 及び協力者⁴⁾ の方法に従ひ Byak-Angelicol を少量の濃硫酸を添加せる氷醋酸と煮沸せるに Fp. 212° 淡黃綠色針狀晶、組成 $C_{11}H_5O_4(OCH_3)$ に一致する物質を得たり。該物質は所期の如く Byak-Angelicol のエーテル型に結合せる側鎖の開裂により生成せるものにして 1 個のメトキシル基竝に 1 個のフェノール性の水酸基を有し其アセチル化により Fp. 180° 白色針狀晶なる Monoacetat $C_{12}H_7O_5(OC.CH_3)$ を生じデアゾメタンのメチル化により Fp. 150° 微黃色針狀晶の Isopimpinellin $C_{11}H_4O_3(OCH_3)_2$ を生成す。何れも余等の曩に Byak-Angelicin の分解生成物より同様に處理して得たる夫に一致し混融するも融點降下せざるにより同一物なることを確定し得たり。又デアゾエタンの作用により Fp. 141° 淡黃色針狀晶 $C_{14}H_{12}O_5$ を生じ 5-Methoxy-8-äthoxy-psoralen (III) に一致し余等の合成品²⁾ と混融するも融點降下せざるにより同一物質なることを確定せり。從て上記 Phenol は 5-Methoxy-8-oxy-psoralen (II) に外ならず。

以上の事實により Byak-Angelicol は Furo-cumarin 核を有する一新天然クマリンなること明となれり。同時に其有する 6 個の酸素の中 5 個の性狀を明にし得たり。残る 1 個の性狀は側鎖の構造の確定により解決せらるものと思ふ。

Byak-Angelicol の基本骨格が 5-Methoxy-8-oxy-psoralen (II) と決定せるを以て残るは C_8 のフェノール性の水酸基とエーテル型に結合せる残基 C_5H_9O の構造の闡明にあり。

嘗て Späth u. Klager⁵⁾ は Peucedanum officinale L の根の成分なる Oxypeucedanin の構造を研究し其構造式を IV と決定せり。

Byak-Angelicol の残基 C_5H_9O は Byak-Angelicin の側鎖 $C_5H_{11}O_2$ より水 1 分子消失せるものに相當し Oxypeucedanin の夫と組成を等しふするを以て配置も同一なるや否やを決定する爲に次の如き比較研究を行ひたり。

(1) Byak-Angelicol を氷醋酸溶液に於て無水クロム酸を以て酸化せるに酸化生成物として Bergapten-chinon (Xanthtooxin-chinon) (V), Aceton 及び Fp. 227° の Byak-Angelicansäure¹⁾ を捕捉せり。該酸は Byak-Angelicin を同様に處理して得たる夫に一致し組成 $C_{14}H_{10}O_7$ に該當す。ジアゾメタンを作用せしめて得る Methylester は Fp. 167° の淡黄色針狀晶にして之亦余等の囊に得たるものに一致す。

余等は今回 Späth u. Holzen⁶⁾ の方法に従ひ 5-Methoxy-8-oxy-psoralen のナトリウム鹽と Monochloressigsäure-methylester の縮合により Byak-Angelicansäure-methylester を合成せり。該物質は Fp. 167° 淡黄色針狀晶にして上記の夫と混融するも融點降下せず。従て其の構造は (VI) に該當することを一層確實にし得たり。

Byak-Angelicol をアルカリ性溶液に於て過マンガン酸カリにて酸化すれば Fp. 78° の α -Oxy-*i*-buttersäure を生成し無水トルオール溶液中に於て P_2O_5 を作用せしむれば Anhydro-Byak-Angelicin (VII) を生成する。

(2) Byak-Angelicol のメタノール溶液中に鹽酸を作用せしむれば 1 分子の HCl の附加せる Byak-Angelicolchlorhydrat $C_{17}H_{17}O_6Cl$ (Fp. 145° の黄色針狀晶) を生成す。

(3) Byak-Angelicol を蓼酸溶液と熱すれば 1 分子の水が附加して Fp. $117-8^\circ$ 淡黄色針狀晶を生じ余等の白芷のエーテル抽出物より得たる Fp. $117-8^\circ$ の Byak-Angelicin (I) と混

融するも融點降下せず同一物質なることを確定し得たり。又アセチル化せば Fp. 118-9° の Diacetat を生じ Byak-Angelicindiacetat (Fp. 118-9°) と混融するも融點降下せず。

以上の事實により Byak-Angelicol の側鎖の構造は Oxy-peucedanin の夫と全く同一にして γ -Dimethylpropylenoxyd 基よりなり 1 個の酸素は Oxyd 型を構成するものなり。従て Byak-Angelicol の構造は VIII に該當することを決定し得たり。上記の反應生成物は Äthylenoxyd 環開裂により生成せるものにして Byak-Angelicolchlorhydrat は恐らく IX の如き構造ならん。

Byak-Angelicol の構造式が (VIII) と決定せるを以て上記 Iso-Byak-Angelicolsäure が如何なる構造を有するかに想到するに該物質はアルカリの處理によりラクトン環開裂して生成せるものなる事は疑ふ餘地なきも Cumarin がアルカリ加熱により先づ Cumarinsäure 鹽を生じ次で trans 型の Cumarsäure を生成する如き機構によるものに非ず。Iso-Byak-Angelicolsäure は遊離のアルコール性水酸基 1 個及びカルボキシル基 1 個を有するも遊離のフェノール性水酸基を含有せざる爲なり。Byak-Angelicol (VIII) をアルカリと加熱する場合は先づラクトン環開裂と同時に ortho に存在する側鎖の Äthylenoxyd 環を構成する炭素とより Ätherring を構成し Iso-Byak-Angelicolsäure のアルカリ鹽を生成し酸性にすれば遊離の酸を得らるべし。従つて Iso-Byak-Angelicolsäure の構造は未だ確證を得ざるも (X) の如き Dioxanring を構成せる Monooxycarbonsäure ならんと思ふ。上圖吸收曲線に示さる如く Iso-Byak-Angelicolsäure の極大は 4056 Å に於て 1 個の吸收帶を有し Byak-Angelicin 及び Byak-Angelicol と構造上著しき相違を有するを知る。

Iso-Byak-Angelicolsäure の生成機構はアルカリ性に於ける Umestern にしてラクトン環開裂により生ずるフェノール性水酸基と Äthylenoxyd 環開裂により生成する 2 個のアルコール性水酸基の中の 1 個との脱水により Ätherring を構成するものに非ざることは Byak-

Angelicin がアルカリと加熱せば之に溶解し酸性にすれば容易に原物質に復歸し簡単に Ring-schluss せざるにより了解し得らるべし。

文献を按じかかる Umestern の類例を求むれば E. Fischer, M. Bergmann u. W. Lipchitz が Diacetyl-*p*-benzoylgallussäure (XI) を鹼化して *m*-Benzoyl-gallussäure (XIII) を捕捉せるにあり。之の場合の生成機構を考察せれば (XI) を鹼化する際 Acetyl 基は Benzoyl 基より早く鹼化され又 *p*-Benzoyl-gallussäure より *m*-Benzoyl-gallussäure が安定である故 (XII) の如き中間成績體を経て *m*-Benzoyl-gallussäure を生成するものにしてこれはアルカリ性に於ける Umestern にして一度鹼化されたものが再び結合せるものに非ざるべし。

終に臨み本研究に際し高教を賜りたる 恩師朝比奈教授並びに研究上便宜を與へられたる 校長高橋博士に深甚なる謝意を表す。本研究費の一部は日本學術振興會援助金に仰ぐ。茲に謹んで謝意を表す。

實 驗 之 部

Byak-Angelicol

3.767 mg Subst.: 8.885 mg CO₂, 1.715mg H₂O.—2.388 mg Subst.: 1.902 mg AgJ.—0.0779 g Subst.: N/10 KOH. 2.48 cc. C₁₇H₁₆O₆. Ber. C 64.53, H 5.10, CH₃O 9.81, Mol-Gew. 316.1. Gef. C 64.33, H 5.09, CH₃O 10.52, Mol-Gew. 314.1.

旋光度測定. 0.0978 g Subst.: 5 cc Pyridin, 1 $\frac{1}{2}$ dm. α_D^{20} 0.34° : $[\alpha] = +34.77^\circ$.

二重結合測定 (Wijs 法) 0.1000 g Subst.: N/10 Na₂S₂O₃, 6.30 cc. J. Z. 79.97 $F = 0.99$.

Byak-Angelicol のナトリウムアマルガム還元

1 g の Byak-Angelicol を 5% 苛性曹達液に加熱溶解し次に稀鹽酸を加へ弱アルカリ性となしたる後 100°g の 3% ナトリウムアマルガムを加へ時々攪拌しつつ 3 日間室温に放置し最後に水浴上に暫時加熱し反應液より水銀を分離し濾液を強氷冷下に酸性にするに結晶性物質を析出す。之を吸濾し 60% アルコールより再結晶するに白色針狀晶を得。Fp. 152°, 本品は炭酸ソーダ液に可溶, アルコール溶液は過クロール鐵溶液によりて呈色せず。

4.732 mg Subst.: 10.522 mg CO₂, 2.405mg H₂O. C₁₇H₂₀O₇. Ber. C 60.75, H 5.92. Gef. C 60.64, H 5.69.

Dihydro-iso-Byak-Angelicolsäure の硝酸酸化

0.4 g の上記 Iso-Byak-Angelicolsäure に 5 cc の濃硝酸 (D=1.4) を加へ 1 日間放置後蒸發乾涸し残渣を少量の水に溶解し之にアモニア水を加へて弱アルカリ性となし次に鹽化カルチウム溶液を加へ析出する蓆酸カルチウムの沈澱を濾過し濾液を鹽酸にてコンゴー酸性になし醋酸エステルにて振盪し溶媒を溜去

するに残渣は結晶を混在する油状物質なる故素焼板上にて乾燥後無水エーテルにて処理し不溶物を水より再結晶するに Fp. 184-5° の無色鱗片状晶を得。Fp. 185° の Bernsteinsäure と混融するも融點降下せず。Byak-Angelicol を同様に処理するも Bernsteinsäure を捕捉し得ず。

Byak-Angelicol の過酸化水素酸化

3 g の Byak-Angelicol を 100 cc の 3% 苛性カリ液に加熱溶解し冷後 30 cc の 30% 過酸化水素水を滴加し 1 日間室温にて放置後水浴上にて加温し時々同一濃度の過酸化水素を補足し（全量 20 cc）8 時間後該反應液を冷却し酸性となし常法により蓚酸を除去し飽和食鹽水を加へ數回醋酸エステルにて振盪し脱水後溶媒を溜去するに暗褐色結晶塊を残留す。該物質を氷醋より再結晶せしむるに Fp. 220-1° の無色鱗片状晶を得。Fp. 221° の Furan-dicarbonssäure-(2,3) と混融するに融點降下せず。兩者全く同一物質なり。

Byak-Angelicol の氷醋及び硫酸による分解

5-Methoxy-8-oxy-psoralen の生成

3 g の Byak-Angelicol を 60 cc の氷醋に溶解し 60 滴の濃硫酸を滴加し 40 分間微に沸騰せしめたる後多量の氷水中に注加せば黄綠色針状晶を析出す。之を吸濾（2.5 g）しアルコール + 水より再結晶するに淡黄綠色針状晶を得。Zp. 212°, 本品は苛性アルカリに可溶にしてアルコール溶液は過クロール鐵溶液により呈色せず。余等の囊に合成せる Zp. 212° の 5-Methoxy-8-oxy-psoralen 或は Byak-Angelicin を同様に處理して得たる Zp. 212° の夫と混融するに融點降下せず。兩者全く同一物質なり。

4.413 mg Subst. : 10.005 mg CO₂, 1.273 mg H₂O. C₁₂H₈O₅. Ber. C 62.07, H 3.47. Gef. C 61.83, H 3.23.

Monoacetat: 0.1 g の上記 5-Methoxy-8-oxy-psoralen を 5 cc の無水醋酸に溶解し 1 滴の濃硫酸を滴加し暫時放置後水中へ注加し析出する結晶を吸濾しアルコールより再結晶するに Fp. 180° の白色針状晶を得。Byak-Angelicin の分解生成物なる 5-Methoxy-8-oxy-psoralen の Acetat と混融するに融點降下せず。

2.210 mg Subst. : 4.941 mg CO₂, 0.741 mg H₂O. C₁₄H₁₀O₆. Ber. C 61.29, H 3.63. Gef. C 60.97, H 3.74.

Isopimpinellin: 0.5 g の上記 5-Methoxy-8-oxy-psoralen を 5 cc のメタノールに懸垂せしめデアゾメタンのエーテル溶液を加へ全く溶解せしめたる後 30 分間放置し溶媒を溜去し残渣をアルコールより再結晶するに Fp. 150° の淡黄色針状晶を得。Fp. 150° の Isopimpinellin と混融するに融點降下なく兩者全く同一物質なり。

2.441 mg Subst. : 5.687 mg CO₂, 0.926 mg H₂O. C₁₃H₁₀O₅. Ber. C 63.39, H 4.10. Gef. C 63.54, H 4.25.

5-Methoxy-8-äthoxy-psoralen: 0.3 g の上記 5-Methoxy-8-oxy-psoralen を 5 cc のエーテルに懸垂せしめ Monoäthyl-isonitrosoharnstoff より製したるデアゾエタンのエーテル液を加へ全く溶解せしめたる後溶媒を溜去し残渣をアルコールより再結晶せしむるに Fp. 140-1° の淡黄色針状晶を得。余等の合成せる 5-Methoxy-8-äthoxy-psoralen (Fp. 140-1°) と混融するに融點降下せず。

Anhydro-Byak-Angelicin

1 g の Byak-Angelicol を 50 cc の無水トルオールに加熱溶解し沸騰下に 4 g の無水磷酸を少量づつ加へ尚 10 分間煮沸を繼續し冷後多量のエーテルを加へ次に水を加へて無水磷酸を分解しエーテル、トルオール混液は 1% 苛性カリ液にて振盪後水洗。脱水し最初エーテルを溜去し次にトルオールを減壓にて溜去するに橙黄色樹脂状物質を得。之を稀薄アルコールより再結晶するに Fp. 107° の淡黄色針状晶を得。Byak-Angelicin を同様に處理して得たる Anhydro-Byak-Angelicin と混融するに融點降下せず。

2.825 mg Subst. : 6.692 mg CO₂, 1.223 mg H₂O. C₁₇H₁₆O₆. Ber. C 64.53, H 5.10. Gef. C 64.61, H 4.85.

Semicarbazon: 常法により製したる Semicarbazon は Fp. 182°, Anhydro-Byak-Angelicin の Semicarbazon と混融するに融點降下せず。

1.431 mg Subst.: 0.140 cc N (23°, 765 mm) $C_{18}H_{19}O_6N_3$. Ber. N 11.26. Gef. N 11.36.

Byak-Angelicol の無水クローム酸化

1 g の Byak-Angelicol を 20 cc の精製氷醋に溶解し之に 0.5 g の無水クローム酸を 20 cc の稀醋酸 (1:1) に溶解せる溶液を滴加し 2 日間室温にて放置し析出せる赤褐色の結晶を吸濾しアルコールより再結晶するに橙赤色扁平なる針狀晶を得。Zp. 250°. 得量 0.15 g

3.198 mg Subst.: 7.145 mg CO_2 , 0.619 mg H_2O . $C_{11}H_4O_5$. Ber. C 61.11, H 1.86. Gef. C 60.93, H 2.16

本品は Bergapten-chinon (Xanthotoxin-chinon) に一致す。本品を亜硫酸の飽和溶液にて還元すれば Fp. 275°, 淡綠色長針狀晶の Bergapten-hydrochinon を生ず。文献の記載に一致す。

3.566 mg Subst. (bei 130° i. Vak. getr.): 7.949 mg CO_2 , 1.021 mg H_2O . $C_{11}H_6O_5$. Ber. C 60.55, H 2.75. Gef. C 60.79, H 3.20.

Aceton の證明 上記酸化の際 Bergapten-chinon を吸濾せる醋酸母液を氷冷下に 50% 苛性カリ液にて中和したる後蒸溜に附し溜液 10 cc を取り其一部に *p*-Nitrophenylhydrazin-hydrochlorid の醋酸溶液を加へ生成せる結晶を稀薄アルコールより再結晶するに Fp. 148° の黄金色針狀晶を得。同融點の Aceton-*p*-nitrophenylhydrazon と混融するも融點降下せず。

1.573 mg Subst.: 0.2914 cc. N (20°, 758 mm). $C_9H_{11}O_2N_3$. Ber. N 21.75. Gef. N 21.53.

Byak-Angelicinsäure

3 g の Byak-Angelicol を 45 cc の氷醋に溶解し之に 1.2 g の無水クローム酸を 30 cc の稀醋酸 (1:1) に溶解せる溶液を滴加し 1 日間室温に放置し析出せる Bergapten-chinon を吸濾し濾液に稀硫酸を加へ數回エーテルにて振盪しエーテル液は水洗後 5% 炭酸ソーダ液にて振り之に可溶の酸性部と中性部に分つ。前者を酸性となしエーテルにて振り 溶媒を溜去すれば黄褐色の残渣を得。之をメタノールより再結晶するに Fp. 227° の淡黄色針狀晶を得。Byak-Angelicinsäure と混融するに融點降下せず。

3.182 mg Subst.: 6.744 mg CO_2 , 1.070 mg H_2O . $C_{14}H_{10}O_7$. Ber. C 57.91, H 3.47. Gef. C 57.80, H 3.76.

Byak-Angelicinsäuremethylester の合成

1 g の 5-Methoxy-8-oxy-psoralen を無水メタノールの少量に溶解し 200 cc の無水エーテルを加へたる後之に 5 g の金屬ナトリウムを無水メタノール 100 cc に溶解せる溶液 2.2 cc を注加するにナトリウム鹽が沈澱するを以て之を吸濾し乾燥後無水エーテル 100 cc に懸垂せしめ 0.5 g の Monochloressigsäuremethylester を加へ水浴上に 7 時間加熱後水を加へエーテル液を分取し 1% 苛性ソーダ液にて振盪し水洗。乾燥後エーテルを溜去せば黄色針狀晶を得。該物質をメタノール + 水より再結晶するに Fp. 167° の淡黄色針狀晶を得。上記 Byak-Angelicinsäuremethylester と混融するも融點降下せず。

3.731 mg Subst.: 8.095 mg CO_2 , 1.416 mg H_2O . $C_{15}H_{12}O_7$. Ber. C 59.19, H 3.98. Gef. C 59.17, H 4.25.

Byak-Angelicol の過マンガン酸カリ酸化

3 g の Byak-Angelicol を 180 cc の 5% 苛性カリ液に加熱溶解し 200 cc の 1% 過マンガン酸カリ液を滴加し一夜放置後 MnO_2 を吸濾し濾液と洗液は合併して蒸發濃縮し約 200 cc となし 10% 鹽酸にてコンゴー酸性となしエーテルにて數回抽出しそのエーテル残渣を少量の水に溶解したる後常法により舊酸を舊酸カルチウムとして沈澱せしめ濾液を再び酸性となしエーテルにて數回振盪しエーテル液は脱水後溶媒を

溜去するに粘稠性物質を残留す。Hochvacuum にて蒸溜するに結晶性物質を残留す。該物質を石油エーテルより再結晶するに Fp. 78° の無色針狀晶を得。α-Oxy-*i*-buttersäure と混融するに融點降下せず。

3.161 mg Subst.: 5.361 mg CO₂, 2.212 mg H₂O. C₄H₈O₃. Ber. C 46.20, H 7.70. Gef. C 46.26, H 7.83.

Byak-Angelicol のアセチル化による Byak-Angelicindiacetat の生成

1 g の Byak-Angelicol に 10 cc 無水醋酸及び 1 g の無水醋酸ソーダを加へ 3 時間煮沸後水を加へて常法により處理しメタノールより再結晶するに Fp. 118-9° の淡黄色針狀晶を得。Fp. 118-9° の Byak-Angelicin-diacetat と混融するに融點降下せず。該物質を常法によりて鹼化するに Fp. 117-8° 淡黄色針狀晶の Byak-Angelicin を得。Byak-Angelicin-diacetat の分析次の如し。

3.835 mg Subst.: 8.418 mg CO₂, 1.935 mg H₂O. C₂₁H₂₂O₉. Ber. C 60.26, H 5.30. Gef. C 59.87, H 5.65.

Byak-Angelicol より Byak-Angelicin の生成

2 g の Byak-Angelicol に 1% 蔞酸溶液 200 cc を加へ 1 時間煮沸後濾過し冷却せば淡黄色針狀晶を析出す。之を吸濾し (1.8 g) 熱湯より再結晶するに Fp. 117-8° の淡黄色針狀晶を得。Byak-Angelicin と混融するに融點降下せず。

結晶水定量: 0.1205 g Subst.: 減量 0.0062 g. C₁₇H₁₈O₇ + H₂O. Ber. H₂O 5.11. Gef. H₂O 5.15. 4.622 mg Subst.: 9.820 mg CO₂, 2.352 mg H₂O. C₁₇H₁₈O₇ + H₂O. Ber. C 57.93, H 5.72. Gef. C 57.94, H 5.69.

Byak-Angelicol-chlorhydrat

1 g の Byak-Angelicol に 50 cc の鹽酸含有メタノールを加へ水浴上にて 20 分間煮沸しメタノールの大部分を溜去し多量の水を注加し析出する結晶を吸濾稀薄メタノールより數回再結晶すれば Fp. 145° の黄色針狀晶を得。Beilstein 反應陽性なり。

4.934 mg Subst.: 10.536 mg CO₂, 2.222 mg H₂O.—2.063 mg Subst.: 0.790 mg AgCl. C₁₇H₁₇O₆Cl. Ber. C 57.86, H 4.86, Cl 10.05. Gef. 58.24, 5.04, 9.47.

Byak-Angelicol のアルカリ分解

Iso-Byak-Angelicolsäure の生成

3 g の Byak-Angelicol に 10% アルコール 製カリ液 30 cc を加へ水浴上にて 1 時間加熱後アルコールを蒸發し水を加へエーテルにて 1 回振盪し 10% 鹽酸にて酸性となせば結晶析出す。之を吸濾しアルコールより再結晶すれば Fp. 220° の白色菱形板狀晶を得。本品は炭酸アルカリ溶液に可溶、アルコール溶液は過クロール鐵溶液にて呈色せず。

3.052 mg, 4.080 mg Subst.: 6.859 mg, 9.130 mg CO₂, 1.521 mg 2.055 mg H₂O.—1.470 mg Subst.: 1.003 mg AgJ.—0.1426 g Subst.: N/10 KOH. 4.27 cc. C₁₆H₁₅O₆(OCH₃). Ber. C 61.06, H 5.43, CH₃O 9.26, Mol-Gew. 334.1. Gef. C 61.29, 61.03, H 5.58, 5.62, CH₃O 9.01, Mol-Gew. 333.9

旋光度測定. 0.2438 g Subst.: 5 cc Pyridin. 1=1/2 dm. α_D=+0.13° [α]_D¹⁶=+5.33°.

二重結合測定. 0.1102 g Subst.: N/10 Na₂ S₂O₃. 6.5 cc. J. Z. 74.87. F=0.98

Methylester: Iso-Byak-Angelicolsäure にジアゾメタンのエーテル溶液を加へ全く溶解するに至らば溶媒を溜去し残渣をメタノールより再結晶せしむれば Fp. 125° の微黄色柱狀晶を得。本品は炭酸アルカリ液並に苛性アルカリ液に冷時不溶なり。本品は Iso-Byak-Angelicolsäure をヨードメチル、デメチル硫酸、發生機のジアゾメタン、或は無水メタノールと硫酸にて處理するも得らる。

4.400 mg Subst. : 9.985 mg CO₂, 2.256 mg H₂O—1.744 mg Subst. : 2.370 mg AgJ. C₁₆H₁₄O₅ (OCH₃)₂. Ber. C 62.04, H 5.79, CH₃O 17.82. Gef. C 61.89, H 5.74, CH₃O 17.95.

本品を常法によりて鹼化すれば Fp. 220° の Iso-Byak-Angelicolsäure に復歸す。

Monoacetat. 1 g の Iso-Byak-Angelicolsäure に 10 cc の無水醋酸並に 1 g の無水醋酸ソーダを加へ 2 時間煮沸したる後常法により處理すれば 0.5 g の黄色油狀物質を殘留す。該物質をメタノールより再結晶するに Fp. 200-1° の淡黄色柱狀晶を得。本品は炭酸ソーダ溶液に可溶なり。

3.242 mg, 3.730 mg Subst. : 7.199 mg, 8.260 mg CO₂, 1.466 mg, 1.840 mg H₂O.—0.0720 g Subst. : N/10 KOH. 3.78 cc. C₁₉H₂₀O₈. Ber. C 60.60, H 5.33 Mol-Gew. 376.2 Gef. C 60.56, 60.39, H 5.06, 5.52, Mol-Gew. 380.9

該 Acetat を常法によりて鹼化せば Fp. 220° の Iso-Byak-Angelicolsäure に復歸す。

Iso-Byak-Angelicolsäure のナトリウムアマルガム還元

1 g の Iso-Byak-Angelicolsäure を 5% 苛性ソーダ溶液 10 cc に溶解し水を加へて全量を 100 cc となし之に 100 g の 3% ナトリウムアマルガムを加へ 3 日間室温にて放置したる後水銀を濾別し濾液を鹽酸にて酸性となし析出する結晶を吸濾す。得量 0.7 g. 該物質を 60% アルコールより再結晶するに Fp. 152° の白色針狀晶を得。Byak-Angelicol を同様に處理して得たる夫と混融するに融點降下せず。

3.549 mg Subst. : 8.000 mg CO₂, 2.054 mg H₂O. C₁₇H₂₀O₇. Ber. C 60.75, H 5.92. Gef. C 61.48, H 6.48

Acetat, 0.5 g の Dihydro-iso-Byak-Angelicolsäure に 5 cc の無水醋酸及び 0.5 g の無水醋酸ソーダを加へ 2 時間煮沸し常法によりて處理すれば Fp. 120° の白色針狀晶を得。本品は炭酸アルカリに可溶なり

3.190 mg Subst. : 7.000 mg CO₂, 1.720 mg H₂O. C₁₉H₂₂O₈ Ber. C 60.26, H 5.86. Gef. C 59.85, H 6.03. アセチル基測定(プレーグル法). 4.487 mg Subst. : N/100 KOH. 1.086 cc C₁₇H₁₉O₇(OC·CH₃). Ber CH₃CO. 11.37. Gef. CH₃CO. 10.42.

文 献

- 1) 野口、河南：B. 71, 344 (1938). 本誌 58, 370 (昭 13).
- 2) 野口、河南：B. 71, 1428 (1938). 本誌 58, 578 (昭 13).
- 3) E. Späth u. K. Klager. B. 66, 916 (1933); E. Späth u. H. Holzen. B. 66, 1137 (1933); E. Späth u. A. V. Christiani, B. 66, 150 (1933); E. Späth u. O. Pesta. B. 66, 754 (1933).
- 4) E. Späth u. K. Klager. B. 67, 859 (1934).
- 5) E. Späth u. Klager. B. 66, 914 (1933).
- 6) E. Späth u. H. Holzen. B. 66, 1137 (1933).
- 7) E. Fischer, M. Bergmann u. W. Lipchitz. B. 51, 45 (1918).