schwer lösliche Teil wird aus Eisessig wiederholt umgelöst. Farbloses Nadelchen vom Fp 98–101°.

$C_{19}H_{36}O_4$	Ber	C	69.45,	H	11.05,	Mol.-Gew.	328.3.
$[C_{17}H_{34}(COOH)_2]$	Gef.	C	68.81,	H	11.26,	Mol.-Gew.	330.2.

Über die Bestandteile von *Nephromopsis Stracheyi* f. *ectocarpisma* Hue (III. Mitteil.)¹⁾

von

Mitizo ASANO u. MASAMI TANIGUTI

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Medical College Kanazawa].

(Eingegangen am 11. September 1939.)

Früher haben Asano und Azumi²⁾ aus der Flechte *Nephromopsis Stracheyi* f. *ectocarpisma* Hue neben Nephromopsinsäure und *l*-Lichesterinsäure eine B-Säure genannte Substanz isoliert, deren endgültige Reinigung ihnen nicht gelang. Jetzt konnten wir aus der B-Säure durch Chromatographieren mittels des Aluminiumoxyds (standardisiert nach Brockmann die *l*-Protolichesterinsäure (Fp 103–106°, $[\alpha]_D^{10} -12.4^\circ$) herauszubringen. Nämlich wird die letztere, als die am leichtesten adsorbierbare Substanz unter den drei genannten Bestandteilen, am obersten Teil des Adsorbierendesmittel festgehalten. Bei der Einwirkung von Diazomethan auf der so gereinigten *l*-Protolichesterinsäure erhielten wir das Pyrazolin-Derivat $C_{21}H_{36}O_4N_2$ (Fp 60–61°, $[\alpha]_D^{12} -288.2^\circ$). Dies bestätigt die Resultate von Asano und Kanematsu³⁾, stimmt aber mit dem Asahina und Yanagita⁴⁾ erhaltenen (Pyrazolin-Derivat Fp 54–55°, $[\alpha]_D -183.1^\circ$) nicht überein.

(Autorecf.)

¹⁾ I. Mitteil. M. Asano u. T. Azumi: Ber. 68, 995 [1935].

II Mitteil. M. Asano u. T. Azumi: Ber. 72, 35 [1939].

²⁾ Ber. 68, 995 [1935].

³⁾ Ber. 65, 1178 [1932].

⁴⁾ Ber. 69, 124 [1936].

オホアハビゴケの成分に就て (第 III 報)¹⁾

浅 野 三 千 三

谷 口 正 巳

(金澤医科大学附属薬学専門部)

(昭和 14 年 9 月 12 日受理)

浅野・安住は第 I 報¹⁾に於て地衣オホアハビゴケ *Nephromopsis Stracheyi* f. *ectocarpisma* Hue 中には *l*-ウスニン酸, *l*-リヘステリン酸, カペラート酸及びネフロモブシン酸なる一新地衣酸の他尙その性質 *l*-プロトリヘステリン酸に類似する B 酸なるものを含有してゐることを報告した。ウスニン酸及びカペラート酸は他の地衣酸類と分離が容易であるが他の三者を互に分離することは溶解度大差なく甚だ困難で殊に B 酸を純粋に抽出することは一層困難であつた。ただしリヘステリン酸とネフロモブシン酸とはクロマトグラフ分離法を利用する時は吸着能力が微弱であるが B 酸は不飽和なるため比較的吸着能力が強いものと思はれる。依つて比較的融點の低い混合部分に就いてブロックマン酸化アルミニウムを用ゐるクロマトグラフ法を試みたところ遂に B 酸に該當する Fp 103-106° の物質を捕捉することが出来た。その集成 $C_{19}H_{32}O_4$ で $[\alpha]_D^{10} = -12.4^\circ$ である。之を *Cetraria tenuifolia* (Retz.) Howe から得た *l*-プロトリヘステリン酸 (Fp 103-105.5°) と混融するに融點は降下しない。尙該酸にデアゾメタンを作用させたところ第 I 報では無窒素性物質を得たが今回は Fp 60-61° のピラツォリン誘導體を得ることが出来た。その集成 $C_{21}H_{36}O_4N_2$, $[\alpha]_D^{15} = -288.2^\circ$ である。

嘗て浅野・兼松²⁾は *l*-プロトリヘステリン酸にデアゾメタンを作用させて Fp 60-61° のピラツォリン誘導體を得た。朝比奈教授及び柳田氏³⁾は *l*-プロトリヘステリン酸ピラツォリン誘導體として Fp 54-55°, $[\alpha]_D^{18} = -183.2^\circ$ を, *d*-プロトリヘステリン酸のそれに Fp 54-55°, $[\alpha]_D^{15} = +190.6^\circ$ を與へた。

依て予等は新に信州薬師岳より採集した *Cetraria tenuifolia* (Retz.) Howe から純 *l*-プロトリヘステリン酸 [Fp 104-106°, $[\alpha]_D^{20} = -13.4^\circ$] を抽出し之にデアゾメタンを作用させたところ Fp 60-61°, $[\alpha]_D^{12} = -278.5^\circ$ のピラツォリン誘導體を得たので本品と B 酸のピラツォリン誘導體とを混融して融點の降下なきを認めた。尙獨逸バイエルン州 Kreuzeck から採集した *Cetraria*

¹⁾ 第 I 報本誌 55, 806 [昭 10]; 第 II 報. 本誌 59, 377 [昭 14].

²⁾ 本誌 52, 826 [昭 7].

³⁾ 本誌 56, 98 [昭 11].

islandica L. から純 *d*-プロトリヘステリン酸 $[\text{Fp } 107.5^\circ, [\alpha]_D^{19.5} = +12.1^\circ]$ を抽出し之にジアゾメタンを作用させたところ $\text{Fp } 60-61^\circ, [\alpha]_D^{12} = +280^\circ$ のピラツォリン誘導體を得た。即ち朝比奈教授及び柳田氏のピラツォリン誘導體と予等の物質とはその恒數に若干の差を生じたが或は之は操作の相違よりして立體的構造の差異を生じたのであるかもしれない。併しながら少くとも B 酸が *l*-プロトリヘステリン酸に他ならぬことを茲に確認することが出来た。

本研究の費用の一部は日本學術振興會の補助を受けたものである。茲に感謝の意を表す。

實 験 の 部

クロマトグラフに依る *l*-プロトリヘステリン酸の分離

地衣オホアハビゴケをエーテルで抽出し第 I 報の如く分離して *Nephromopsinsäure*, *l*-*Lichesterinsäure* 及び B-酸の混合してゐる部分をアルコールから再三再結晶を繰返し比較的融點の低い部分 ($\text{Fp } 97-109^\circ$) を 2g とり之をベンゾール 300 cc に溶解しブロックマン酸化アルミニウム層 (22 cm) 中を通過せしめ更に 50 cc のベンゾールで洗ふ。後酸化アルミニウム層を四等分し (上部より I, II, III, IV とする) 各層を熱氷醋で浸出し各浸液に多量の水を注加すれば白色の結晶析出する。之等の物質の融點及び冷時に於ける過マンガン酸カリ液脱色の有無を検して右表を得た。

	Fp	KMnO ₄ 液の脱色
I	91~102°	+
II	98~104°	+
III	100~105°	+
IV	107~117°	-

以上の部分の I, II, III を集め氷醋から再結晶すれば $\text{Fp } 103-106^\circ$ の板狀晶が得られた。

試料 6.329 mg: CO₂ 16.275 mg, H₂O 5.756 mg,

C₁₉H₃₂O₄ 計算値 C 70.30, H 9.98. 實驗値 C 70.13, H 10.17.

試料 0.0225 g: クロロホルム 2 cc, $\alpha_D^{10} = -0.14^\circ$, $[\alpha]_D^{10} = -12.4^\circ$.

之を *Cetraria tenuifolia* より得られた *l*-*Protolichesterinsäure* ($\text{Fp } 103-105.5^\circ$) と混融するに $\text{Fp } 103-106^\circ$ で融點の降下がない。

ピラツォリン誘導體 物質 0.4 g を無水エーテル 60 cc に溶解し氷冷しつつこれにニトロゾメチルウレタン・エーテル溶液 (15 g: 100 cc) 6 cc, 無水エーテル 20 cc, 25% メタノール性カリ液 4 cc から生ずるジアゾメタンを吸収させ數時間放置してからエーテルを溜去し残滓をメタノールから再結晶すれば $\text{Fp } 60-61^\circ$ の無色柱狀晶が得られた。

試料 5.014 mg: CO₂ 12.121 mg, H₂O 4.231 mg.—試料 2.835 mg: N₂ 0.172 cc (18°, 763 mm).

C₂₁H₃₆O₄N₂ 計算値 C 66.26, H 9.54, N 7.36.

實驗値 C 65.93, H 9.44, N 7.15.

試料 13.6 mg: クロロホルム 2 cc, $\alpha_D^{15} = -1.96^\circ$, $[\alpha]_D^{15} = -288.2^\circ$.

之を次項の *Cetraia tenuifolia* より得られた *l*-*Protolichesterinsäure* のピラツォリン誘導體 ($\text{Fp } 60-61^\circ$) と混融するに融點の降下が認められない。

l-プロトリヘステリン酸のピラツォリン誘導體

l-プロトリヘステリン酸 0.7 g を無水エーテル 80 cc に溶解しニトロゾメチルウレタン・エーテル溶液 (15 g: 100 cc) 8 cc, 無水エーテル 20 cc, 25% メタノール性カリ液 5 cc より生ずるジアゾメタンを作用さ

せる。前項同様にして Fp 60~61° の無色柱状晶が得られた。

試料 5.189 mg: CO₂ 12.540 mg, H₂O 4.445 mg—試料 4.375 mg: N₂ 0.265 cc (18°, 765 mm).

C₂₁H₃₆O₄N₂ 計算値 C 66.26, H 9.54, N 7.36.

実験値 C 65.91, H 9.58, N 7.15.

試料 18.6 mg: クロロホルム 2 cc, $\alpha_D^{15} = -2.59^\circ$, $[\alpha]_D^{15} = -278.5^\circ$.

d-プロトリヘステリン酸のピラツォリン誘導

d-プロトリヘステリン酸 0.5 g を無水エーテル 60 cc に溶解しニトロゾメチルウレタン・エーテル溶液 (15 g: 100 cc) 6 cc, 無水エーテル 20 cc, 25% メタノール性カリ液 4 cc より生ずるデアゾメタンを作用させたところ Fp 60~61° の無色柱状晶が得られた。

試料 4.769 mg: CO₂ 11.552 mg, H₂O 4.077 mg—試料 4.670 mg: N₂ 0.279 cc (18°, 766 mm).

C₂₁H₃₆O₄N₂ 計算値 C 66.26, H 9.54, N 7.36.

実験値 C 66.06, H 9.56, N 7.06.

試料 8.6 mg: クロロホルム 2 cc, $\alpha_D^{15} = +1.19^\circ$, $[\alpha]_D^{15} = +280.0^\circ$.

特許 石川式攪拌機

混合・攪拌
同時になす

機械の

カタク
進豆

石川工場

東京芝区四丁目二番地
電話 三田三四八番