trabromid (IB), wie obenerwähnt, ungültig geworden ist, wird man selbstverständlich auch bei Pyramidon-Tetrabromid (II), das eine analogische Konstitution hat, auf dieselbe Ungültigkeit hinweisen können. Der Brom-Wert dieser Verbindung ist noch nicht endgültig festgestellt. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass ein Teil von Brom vielleicht dieselbe Form aufnimmt wie die von den Verfassern aufgestellte. Es ist aber weitere Versuche notwendig, um den Additions- (od. Wirkungspunkt) von Brom zu bestimmen, wenn man z.B. berücksichtigt, dass die Reaktionslösung bei tropfenweiser Hinzufügung von Brom zu Pyramidon die Farbenveränderung darstellt wie tiefblau → rot → orangegelb → rot.

Studies on Saponins and Sterols. XVI. Conversion of Ursolic Acid into Uvaol.

by

Katuya FUJII and Sigeiti OOSUMI

[From Kyoto Pharmaceutical College.]

(Received, March 5 th. 1940.)

The authors have previously isolated from the leaves of *Arctostaphylos Uva Ursi* Sprengel, a dihydric triterpene alcohol, having the empirical formula of $C_{30}H_{58}O_2$, and named it "uvaol". Later the same substance was isolated from *Leucothoe Keiskei* Miq. together with ursolic acid.

Since uvaol and ursolic acid occur together, the authors surmised that the former might possess the structure in which the $-COOH$ group of ursolic acid had been substituted by $-CH_2OH$ group. In order to prove this point, phenyl ester of ursolic acid was reduced by sodium and amyl alcohol. The resulting compound was, as expected, uvaol. The course of the experiment is indicated as follows:

Über das Temisin (I).

von

Yasuhiko ASAHINA, Harukiti NAKAMURA und Tyunosin UKITA

[Aus dem Pharmazeut. Inst. d. kaiserl. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 16. März, 1940.)

Vor einigen Jahren haben Nakamura, Ohta und Hukuti¹⁾ in einer santoninfreien Wurmsamen-sorten zwei Lakton-Körper, Temisin $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$ und Dihydro-iso-temisin $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, entdeckt. Damals war soweit aufgeklärt, dass das Temisin ein sekundärer Alkohol mit zwei Doppelbindungen ist und beim Selen-Abbau einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{13}\text{H}_{14}$ (Siedp.₁₄ 133–138°) liefert, welcher aus der Bildung eines Pikrats (Schmp. 96°) und eines Styphnats (Schmp. 125°) als 1-Methyl-7-äthyl-naphthalin angesprochen wurde. Da das letztere aus Hexahydro- und Desoxytetrahydro-santonin²⁾, sowie aus Alantolaktone³⁾ entsteht, so haben sie das Temisin durch die folgende Konstitution ausgedrückt:

¹⁾ Diese Ztschr. (Original Text) 53, 1265 [1933], 54, 731 [1934]; Proc. Imp. Acad. 9, 91 [1933]; Proc. Imp. Acad. 10, 215 [1934].

²⁾ Ruzicka: Helv. chim. Acta 13, 1117 [1930]; Haworth u. Clemon: J. Chem. Soc. 1930, 2579.

³⁾ Hansen: Ber. 64, 67 [1931].

第二報¹⁾ 中腸管に対する作用に於てエルゴタミンの侵襲點に対する説明中 (第 95 卷, 765 頁, 10~11 行) 著しき過誤ありたるを以て茲に他の誤と共に訂正す。

正 誤 表 (第 95 卷)

頁	行	誤	正
758	11~12	「硝子圓筒中にて子宮の」	「硝子圓筒中に於ける子宮の」
760	11	「不妊子宮に在りて」	「不妊子宮に在りても」
762	2	「交感神經催進末梢」	「交感神經催進纖維末梢」
„	21	「稀々」	「稀に」
763	16	「交感神經催進の外」	「交感神經催進纖維の外」
765	10~11	「既にエルゴタミンに依り興奮性の 増強を來し居るが故に急激に」	「既にアドレナリンに依り刺激を受 け居るが故にエルゴタミンに依り 興奮性の増強を來して急激に」

サポニン類及びステリン類の研究 (第十六報)

ウルソール酸よりウバオールの誘導

藤井勝也 大隅繁一

京都藥學專門學校 (昭和 15 年 3 月 4 日受理)

著者等¹⁾ は曩にウワウルシ葉より一高級アルコールを分離し $C_{30}H_{50}O_2$ の集成式を與へ、Uvaol と命名した。又本物質は Diacetat を與へる故に二價のアルコールであること、リーベルマンのフィトステリン反應が陽性なること、その集成等より考へて、トリテルペンアルコールに屬するものであらうと云ふことを述べて置いた。

其後 Uvaol は Ursolsäure と共に島田氏²⁾ によりてイハナンテン *Leucothoe Keiskei* Miq よりも證明せられて居る。

Uvaol が得られたのは以上の二例に過ぎないが、いづれも Ursolsäure と共存して居る事實は此等二つの物質の間に何等か密接な關係——植物體内に於て一方より他が誘導せられると云ふ様な——のあることを思はしめる。

そこで著者等は Ursolsäure の $-COOH$ を $-CH_2OH$ で置換したものが或は Uvaol ではないかと考へたので Ursolsäure-phenylester をナトリウムとアミルアルコールとで還元すること

1) 本誌 59, 178 [昭 14]. 2) 島田: 本誌 59, 619 [昭 14].

によつて $-\text{COOH}$ を $-\text{CH}_2\text{OH}$ に變へて見た所, 果して Uvaol を得た. 實驗經過は下の通りである.

著者等が Ursolsäure に對して提出した³⁾ 推定構造式を採用すれば Uvaol の構造は (I) 又は (II) 式で示される.

尙 A. Goodson⁴⁾ は Ursolsäure の $-\text{COOH}$ を $-\text{CH}_3$ に還元することによつて α -Amyrin $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ を得たと報告して居る. 實驗の經過は次の通りである.

著者等は同氏の實驗と全く別箇に同様の實驗をなし同様の結果を得たので茲に報告する. ただ Wolff-Kishner の還元を 2-3 回試みた中で一回は α -Amyrin の異性體と考へられる物質を得た. よつて Wolff-Kishner の還元によつて一部異性化が行はれるのではないかと考へる.

終りに此報告の發表に當り御校閲を賜つた朝比奈先生に厚く御禮を申し上げます.

實 驗 之 部

Acetyl-ursolsäure-chlorid: 150 cc の石油エーテル・ベンツオール混液 (2 容+1 容) 中に 5 g の五鹽化磷及び 5 g の Acetyl-ursolsäure を投入し, しばしば振盪すれば Acetyl-ursolsäure は溶失する. 一夜放置し, 過剰の五鹽化磷を分ち, 石油エーテル・ベンツオール混液は水及び苛性カリ溶液で洗滌後乾燥し溜去する. 蒸溜殘渣は直ちに結晶化する. 之を少量の熱ベンツオールに溶解し數倍量の石油エーテルを加へるときは無色針狀晶を析出する. 二回再結晶したものは $\text{Fp } 225^\circ$ (分解)⁵⁾ を示す.

試料 3.923 mg: CO_2 10.660 mg, H_2O 3.305 mg.

$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{Cl}$ 計算値 C 74.28, H 9.55. 實驗値 C 74.11, H 9.43.

Acetyl-ursolsäure-phenylester: 3 g の Acetyl-ursolsäure-chlorid を數倍量のフェノール及び

³⁾ 本誌 59, 714 [昭 14].

⁴⁾ A. Goodson: J. Chem. Soc. 999 [1938].

3gの苛性カリの粉末と共に水浴上に1時間加熱する。次に多量のエーテル及び水を加へて振盪する。エーテル溶液は充分苛性カリ溶液で振盪して洗滌してから乾燥溜去すれば結晶性の残渣を得る。反應中アセチル基の一部が離脱した恐れがあるので無水醋酸及び醋酸ソーダと1時間煮沸してアセチル化する。冷後水中に注入し、無水醋酸を分解し、析出物を濾集し、素焼板上に乾燥後クロロホルム・メタノールより數回再結晶を行へば、Fp 179~181°の無色針狀晶を得る。

試料 4.175 mg: CO₂ 12.138 mg, H₂O 3.594 mg.

C₃₈H₅₄O₄ 計算値 C 79.37, H 9.49. 實驗値 C 79.29, H 9.63.

Ursolsäure-phenylester: 上記 Acetyl-ursolsäure-phenylester を2% 苛性カリアルコール溶液と1時間煮沸し、冷後稀鹽酸中に注入し、析出物を集めエーテルにとる。エーテル溶液は5% 苛性カリ溶液で振盪し、(一部鹼化して出來た Ursolsäure のカリ鹽を析出する)乾燥後溜去する。残渣を種々の溶媒より再結晶を試みたが常に油狀に析出して、結晶化は不成功に終つた、アセチル化によつて元の Acetyl-ursolsäure-phenylester にもどる。Ursolsäure-methylester は鹼化困難であるが Phenylester は比較的容易に鹼化される。

Uvaol: 2gの Phenylester を30ccのアミルアルコールに溶解したものを5gのナトリウムを入れたコルベン中に滴下しつつ水浴上に1時間加熱する。更に30ccのアミルアルコールを追加しアスベスト網上に1時間煮沸する。再び水浴上に加熱して、残存するナトリウムを全く消失せしめてから、水蒸氣蒸溜を行ふ。残留物をエーテルにとり苛性カリ溶液で洗滌後溜去し、残渣をアセトンより三回再結晶すれば Fp 232~233°の無色針狀晶を析出する。ウワウルシ葉より得た Fp 232~233°の Uvaol と混融しても融點の降下を起さない。

試料 4.159 mg: CO₂ 12.367 mg, H₂O 4.212 mg.

C₃₀H₅₀O₂ 計算値 C 81.39, H 11.39. 實驗値 C 81.10, H 11.33.

Uvaol-acetat: 前記 Uvaol の0.2gを無水醋酸及び醋酸ソーダと2時間煮沸し、冷後水中に注入して無水醋酸を分解し、析出物を素焼板上に乾燥後メタノールに溶解し、脱色し、3回再結晶を行へば、Fp 157~159°の無色針狀晶を得る。ウワウルシ葉より得た Uvaol のアセタートと混融しても融點の降下を起さない。

試料 4.124 mg: CO₂ 11.713 mg, H₂O 3.809 mg.

C₃₄H₅₄O₄ 計算値 C 77.52, H 10.33. 實驗値 C 77.46, H 10.34.

Acetyl-ursolaldehyd:⁵⁾ Acetyl-ursolsäure-chlorid 3gを600ccのトルオールに溶解し、3gのペラジウム・硫酸バリウムを加へ、トルオールを沸騰せしめつつ水素を通導して還元を行ふ。約9時間で理論數の90%の鹽化水素を發生する。トルオールを減壓蒸溜し、残渣を醋酸エーテルより再結晶すれば Fp 240~242°の無色針狀晶を析出する。

試料 4.343 mg: CO₂ 12.621 mg, H₂O 4.395 mg.

C₃₂H₅₀O₃ 計算値 C 79.60, H 10.45. 實驗値 C 79.26, H 11.32.

Semicarbazon:⁵⁾ 前記 Aldehyd の2gをDioxan 80cc及び純アルコール 350ccに溶解し、鹽酸セミカルバチッド、醋酸カリ各10gを加へ3時間煮沸し、冷後水中に注入し、析出物を濾集し、素焼板上に乾燥し、少量の醋酸エーテルに溶解し、之に多量の石油エーテルを加へるときは無晶形の沈澱を生ずる。時々振盪しつつ放置すれば全部無色針狀晶に變化する。Fp 266~268°(分解)を示す。

試料 3.809 mg: CO₂ 10.235 mg, H₂O 3.371 mg.

C₃₃H₅₃O₃N₃ 計算値 C 73.42, H 9.90. 實驗値 C 73.28, H 9.90.

⁵⁾ A. Goodson: J. Chem. Soc. 1000~1001 [1938].

Semicarbazon の Wolff-Kishner 法による還元: (1) 0.6 g の Semicarbazon を, 0.6 g のナトリウムを 12 cc の純アルコールに溶解した溶液と共に閉管内 190~200° に 20 時間加熱する。反應液に稀鹽酸を加へ, 析出物を濾集し, エーテルにとり, 苛性カリ溶液で洗滌し, 乾燥後溜去する。残渣を石油エーテル・ベンツオール混液 (1 容+1 容) に溶解し, 酸化アルミニウム層を通過せしめ, ベンツオールで展開する。ベンツオール蒸溜残渣をメタノールより再結晶すれば Fp 187~190° の無色針狀品を得る。得量 0.15 g. Elemiharz より得た α -Amyrin (Fp 180~183°) と混融すれば Fp 183~189° を示す。

試料 4.124 mg: CO₂ 12.765 mg, H₂O 4.344 mg.

C₃₀H₅₀O 計算値 C 84.43, H 11.82, 實驗値 C 84.42, H 11.79.

Acetat: 0.05 g の前記物質を無水醋酸と煮沸してアセチル化する。リグロインより Fp 225~227° の無色板狀品を析出する。熱メタノール及び熱アルコールに易溶である。Elemiharz より得た α -Amyrin の Acetat (Fp 225~227°) と混融しても融點の降下を起さない。

試料 4.050 mg: CO₂ 12.164 mg, H₂O 4.091 mg.

C₃₂H₅₂O₂ 計算値 C 82.05, H 11.11, 實驗値 C 81.93, H 11.30.

(2) 0.2 g の Semicarbazon を, 1 g のナトリウムを 10 cc の純アルコールに溶解した液と 200° に 20 時間加熱する。反應液にエーテルを加へ, エーテル溶液を水洗し, 乾燥後溜去する。残渣に石油エーテルを加へるときは既に結晶する。クロマトグラフ法によつて精製したものをメタノールより再結晶するとき Fp 192-195° の無色針狀品を得る。得量 0.05 g.

試料 4.076 mg: CO₂ 12.599 mg, H₂O 4.283 mg.

C₃₀H₅₀O 計算値 C 84.43, H 11.82, 實驗値 C 84.50, H 11.76.

Acetat: (2) で得た物質の數十ミリグラムを無水醋酸と醋酸ソーダと 2 時間煮沸してアセチル化する。クロロホルム・メタノール又はリグロインより Fp 237° の無色針狀品を析出する。熱メタノール及び熱アルコールに難溶である。

試料 4.125 mg: CO₂ 12.434 mg, H₂O 4.120 mg.

C₃₂H₅₂O₂ 計算値 C 82.05, H 11.11, 實驗値 C 82.21, H 11.18.

(本報告中に融點は補正したものである。)

二, 三のクマリン化合物の合成に就て

藤川福二郎 井上 繁

京都藥學專門學校 (昭和 15 年 3 月 6 日受理)

著者等の一人藤川は或種の植物成分研究中その成分がクマリン系の化合物に屬するものと豫想し比較の爲本化合物の合成を企てたのであるが著者等の一人井上は他に職を轉じた爲其の時迄に行つた實驗結果に就て報告する次第である。

然して出發物質としては Orcinaldehyd-1-carbonsäure-3-methylester (I), β -Orcylaldehyd (II), Oxy- β -orcylaldehyd (III), 及び Divarinaldehyd (IV) であり Perkin 氏反應を利用し