3) 季節的に見て 6 月 20 日定植 20 日後が最高の%を示し, 7 月中は%に変動が見られず 0.71%を示した. 8 月, 9 月は 0.59%を維持し, この季節も変動が見られない. 10 月に入つて急に減少し 0.38%を示した.

本研究は真崎教授を主班とする北海道産業用植物の薬理並びに薬学的研究の一部と, 柴田承二教授を班長とする薬用植物成分の Biogenesis に関する総合研究の一部であり, 指導校閲の労を取られた両教授に深謝すると共に助言を戴いた林薬局長, 育種学教室高橋万助教授, 日本新薬植研長泉山陽一氏に感謝の意を表する.

北海道大学医学部薬理学教室

Summary

1) Percentage of alkaloidal content in the leaves was compared by the concurrent cultivation of the diploid and tetraploid *Datura* and it was found that alkaloidal percentage in the tetraploid leaves was double that of the diploid. The amount of dried leaves per 300-tsubo area was also 1.5 times greater.

2) Alkaloidal content was the maximum (0.810%) on June 20th, showed a slight decrease thereafter, was 0.71% for one month from June 30th, maintained the level of 0.59% during the flowering and rapidly decreased to 0.38% during October.

3) The total alkaloidal content in the leaves gradually increased with the growth, attained the highest of 0.816 g. on July 30th, then gradually decreased, suddenly from September 20th, and was 0.420 g. around October 20th.

(Received December 28, 1954)

155. 宮崎道治, 渡邊久禮, 中野 浩, 高野忠義, 森本 明: 海人草成分の研究 (第3報)

駆虫成分カイニン酸の構造に就いて その3

Michiharu Miyasaki, Hisanori Watanabe, Hiroshi Nakano, Tadayoshi

Takano, and Akira Morimoto: Studies on the Components of *Digenea*

simplex Ag. III. Studies on the Structure of Kainic Acid, the

Anthelmintic Component of *Digenea simplex* Ag. (3).

(Research Laboratory, Fujisawa Pharmaceutical Industries, Ltd.*)

先に¹⁾ 著者等はカイニン酸のソーダ石灰乾留を行い bp₂₅ 67° の油状物質 (I) を得. 元素分析の結果その組成を C₉H₁₃N (II) とした. 又これをクロム酸或いは重硝酸で酸化すると isopropylmaleinimide C₇H₉O₂N が得られた事等から, (I) は α-methyl-β'-isopropylpyrrole であろうと考えた. その後 (I) の結晶性誘導体を得るため, その carbanilide を作り, mp 121° の針状晶を得た. 元素分析値からその組成は C₁₄H₁₆ON₂ にして, これから考えられる (I) の組成は (II) ではなくて, メチル基 1 個少い C₇H₁₁N (III) ではないかと思われた. そこで更にこれを確かめるために, 別報に述べる如くグリニヤール反応に依り (I) のモノカルボン酸を作ると mp 174° (decomp) と mp 132° (decomp) の二種の結晶を得. その組成は何れも C₈H₁₁O₂N にして, このことから考えても (I) は矢張り (III) である事が明らかになった. 又 (I) を PtO₂ で接触還元し, 更にこれに CH₃I を作用させて mp 240°, C₉H₂₀NI なる methiodide を得た. 此の結果からも (I) が (III) である事を確実にした. 又氷点降下法に依る (I) の分子量は 111 にして, C₇H₁₁N の理論値にほぼ一致する.

以上の結果著者等は先に考えたように, (I) は α-methyl-β'-isopropylpyrrole ではなくして, β-isopropylpyrrole ではないかと考えるに至つた. 故に別報に述べる方法に依り β-isopropylpyrrole を合成し, 赤外線吸収

* Kashima-cho, Higashiyodogawa-ku, Osaka.

1) 第2報: 本誌 75, 76 (1955).

スペクトルに依り比較すると Fig. 1 に示す如く全く同一の吸収を示し、又合成品の carbanilide も mp 121° にして、前記 (I) の carbanilide と同一にして、混融するも融点降下を認めなかつた。

この結果著者等が先にカイニン酸をソーダ石灰転留して得たピロール体は α -methyl- β' -isopropylpyrrole ではなくして、 β -isopropylpyrrole である事が確認されたので、ここに訂正する。

又ジヒドロカイニン酸からも、同様にして得られたピロール体も β -isopropylpyrrole であることは明らかである。

Fig. 1.

本研究に当り御指導、御鞭撻を賜った京大薬学科刈米教授に謹謝すると共に、発表を許可された藤沢友吉社長、カイニン酸製造に御協力下さった中原栄三本工場長に厚く感謝する。また赤外線吸収スペクトルの測定を担当された大阪市立大学理工学部山口正勝氏、元素分析を担当された京大薬学科岩田秀子氏、並びに研究の一部を担当された当研究所合成化学課の方々に深謝する。

実 験 の 部

β -Isopropylpyrrole carbanilide カイニン酸をソーダ石灰で乾留して得られる bp₂₅ 67° の油状物質 (I) に等 mol の phenyl isocyanate を加え、2 日間湿気を避けて放置すると結晶塊を得。これを石油エーテルで洗滌後、乾留する結晶塊をクロロホルムに溶解し、不溶分を除去した後、クロロホルムを減圧濃縮して得た残渣を 50 % エタノールから再結晶すると mp 121° の針状晶を得。C₁₄H₁₆ON₂ 計算値 C 73.7, H 7.0, N 12.2, 実験値 C 73.7, H 7.1, N 12.2。

β -Isopropylpyrrole の還元 (I) 0.2 g を 20 cc の水酢に溶解し酸化白金を触媒として接触還元を行うと、約 8 時間で 1.5 mol の水素を吸収。水酢を減圧留去すると赤褐色粘稠性の物質を得。

β -Isopropylpyrrolidine methiodide 上記還元成績体を水に溶解し不溶分を除去後、エーテルにて未変化のピロール体を除いた後、水層部を減圧濃縮し、次に炭酸ソーダアルカリ性となした後エーテルで抽出、エーテル層を分取し、乾燥後、エーテルを留去すると赤色の塩基性油分を得。これを 95% エタノールに溶解し、CH₃I と常温で 30 分間振盪後、エタノールを留去し、残渣を少量のメタノールに溶解し、エーテルを加えて冷処に放置すると長針状晶を析出。これを更にメタノールとエーテルより再結晶。mp 240° の無色針状晶を得。C₉H₂₀NI 計算値 C 40.2, H 7.40, N 5.2, 実験値 C 40.0, H 7.54, N 5.3。

β -Isopropylpyrrole の分子量測定 (I) 0.076 g をベンゾール 4.361 g に溶解し氷点降下法にて測定。分子量 111。

藤沢薬品工業株式会社研究所

Summary

The oily product (I) of b.p.₂₅ 67° obtained by the soda-lime dry distillation of kainic acid was derived to a few crystalline derivatives from which the structure of (I) was assumed as β -isopropylpyrrole, C₇H₁₁N, and not α -methyl- β' -isopropylpyrrole as reported before¹⁾. This new structure was confirmed by identity with the synthetic specimen and the fact is hereby corrected.

(Received January 7, 1955)