C 63.48, H 4.43, N 14.87.

Tryptamine (IV) LiAlH₄ 4 g, 無水エーテル 50 cc の溶液に攪拌下ニトロ体 (III) 1.0 g, tetrahydrofuran 25 cc の溶液を約 20 分で滴下. 3 時間エーテルを還流し, 一夜放置. 水で分解後 50%苛性ソーダ少量を加えエーテル層を分取. 水洗乾燥後溶媒を留去, 残渣をエーテルに溶し, 塩酸ガスを導入して塩酸塩とする. mp 243~244° の結晶 0.92 g (88%) を得. メタノール・エーテルより再結晶, mp 246~248° (lit³⁾. mp 246°). C₁₀H₁₂N₂·HCl 計算値 C 61.06, H 6.66, N 14.24, 実験値 C 60.72, H 6.73, N 14.33.

田辺製薬株式会社東京研究所

U.D.C. 547.916 : 582.475

刈米達夫, 磯井廣一郎: 植物蠟の研究 (第8報*) クロマツ葉蠟について

Tatsuo Kariyone and Koichiro Itoi: Studies on Plant Waxes. VIII.
Leaf Wax of *Pinus Thunbergii* Parl.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto**)

As the wax of the leaves of *Pinus Thunbergii* Parl., sabinic acid, hexadecane-1,16-diol, dodecane-1,12-diol, and triacontan-1-ol were newly isolated. The last named came as crystals melting at 96.5~97°, and is a secondary ketonic alcohol of C₃₁H₆₂O₂.

(Received February 7, 1956)

従来クロマツ (*Pinus Thunbergii* Parl.) 葉蠟について桜井¹⁾ はラウリン酸, パルミチン酸, ステアリン酸, ジュネベリン酸, を検出しエストライドの存在を否定している. 然るに著者等の協同研究者であつた渡辺²⁾ はジュネベリン酸を主成分とするエストライド型蠟であることを確認している.

著者等はクロマツ葉蠟の成分を再検討し前記の酸以外にサビニン酸を検出し, また不鹼化物として hexadecane-1,16-diol, dodecane-1,12-diol, triacontanol, ケトアルコールを検出した.

クロマツ葉蠟を鹼化後酸成分をカルシウム塩とし, 冷エタノール, 温アセトンで不鹼化物を除去後, 酸成分はこれをエチルエステルとし, 先ず石油エーテル冷時可溶部, 不溶部に分離した後, 減圧蒸留を行い, 各留分について実験の部に記すように検索し, 可溶部よりはサビニン酸, 不溶部よりはジュネベリン酸を確認した. またそれぞれの残査よりはジュネベリン酸を得た. 液状エステル部については精査しなかつたが, 桜井¹⁾ が報告しているラウリン酸, パルミチン酸等の混合エステルと考えられる.

次に不鹼化物であるが, 先ず冷時エタノール可溶部より, 再結晶の結果 mp 90.5~91° の結晶を得た. 本物質は酸化により thapsic acid を得ることにより, hexadecane-1,16-diol であることを確認した. 本物質は先にコノテガシワ³⁾ 及びイブキ²⁾ 葉蠟中に発見されている. 更にこの再結晶母液をアルミナ-クロロホルムによる液状クロマトグラフ法に依り分離し, mp 80.5~81° の結晶を得た. 本物質は松柏類葉蠟中に広く分布する dodecane-1,12-diol である. 次に温時アセトン可溶部よりは, 再結晶の結果, mp 87~88° の物質を得た. 本物質は 3.06, 9.45 μ に吸収をもつ, 第一級アルコールであり, そのアセタート mp 73° として, triacontan-1-ol であることを証明した. 前同様この再結晶母液よりは, アルミナ-クロロホルム液状クロマトグラフ法に依り, mp 96.5~97° の結晶を得た. 本物質は 2,4-ジニトロフェニルヒドラチン試薬に対し陽性反応を示し, 分子量, 元素分析値は C₃₀H₆₂O₂ に一致し, また赤外線吸収は第二級酸基を有するケトアルコールなることを示す. これに相当するケトアルコールは文献上に, Chibnall, Piper 等⁴⁾ が白檀の葉蠟成分として報告している 10-hydroxypal-

* 第7報: 本誌 75, 316(1955): 日本薬学会近畿支部例会 (1955年12月) 発表.

** Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto. 1) 桜井: 本誌 51, 341(1931).

2) 渡辺: 本誌 73, 176(1953).

3) 刈米, 渡辺, 門脇: 本誌 72, 10(1952).

4) Chibnall, Piper et al.: Biochem. J. (London) 31, 1981(1937).

mitone, mp 96.4~96.6° があるのみであるが、これが著者等の得た物質と同一物質であるか否かの点については、試料少量のため確認するに致らなかった。

終りに臨み、原料を提供された小川香料株式会社工場長岡崎文二氏、赤外線吸収スペクトル測定の手をとりた大日本製薬株式会社大迫重雄氏に、また元素分析を担当された本学元素分析センターの岩田秀子氏に謝意を表す。また本研究費の一部は文部省科学試験研究費によつた。

実 験 の 部

酸、不鹼物の分離 クロマツ葉蠟エタノール可溶部 100 g を 10%エタノール性水酸化カリウム液により 10 時間鹼化後、これに過剰の塩化カルシウムを加え 3 時間還流加熱。エタノールを回収後アルカリ性を示さなくなる迄充分に水洗、乾燥後 94%エタノールにより冷時 200 cc づつ 5 回抽出、(可溶部 9.6 g) 更に残流を温アセトンにより 200 cc づつ 5 回抽出、(可溶部 0.8 g) ここに酸のカルシウム塩を得。カルシウム塩は塩酸により遊離酸 (68 g) とした。

酸のエステル化及び分留 遊離脂肪酸は先づ石油エーテル (60~65°) に冷時可溶部を除去後、濃硫酸、99%エタノールによりエチルエステルとし、更にこれを石油エーテル (50~60°) により冷時可溶部、不溶部に分かちそれぞれ 5 mm Hg の減圧蒸留を行つた。

Sabinic acid 石油エーテル可溶部の bp 168~170° 部分エステルを鹼化後、石油エーテル (60~70°) 可溶部分を除去、不溶性部分を酢酸エチルエステル、ベンゼンより再結晶、mp 83.5~84.5° の結晶を得。C₁₂H₂₄O₃ 計算値 C 66.63, H 11.18, 分子量 216, 実験値 C 66.81, H 11.16, 分子量 211 (滴定)。

Juniperic acid 石油エーテル不溶部の bp 170~184° 部分エステルを鹼化後、ベンゼンより再結晶するに mp 96° の結晶を得。本物質は juniperic acid の標品と混融するも融点降下せず。また各分留の残渣よりも同様操作により juniperic acid を得た。

Hexadecane-1,16-diol 前記 94%エタノール冷時可溶性物質をベンゼンにより再結晶を繰返すと mp 90.5~91° の結晶を得。これを CrO₃ により酸化するに mp 121~122° のジカルボン酸を得。これは thapsic acid と混融するも融点降下せず。C₁₆H₃₂O₂ 計算値 C 74.94, H 12.58, 分子量 256, 実験値 C 74.85, H 12.52, 分子量 250 (Rast). I.R. $\lambda_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 3.01, 9.48 μ 。

Dodecane-1,12-diol hexadecane-1,16-diol 再結晶母液をアルミナ-クロロホルム液状クロマトグラフ法により分離するに、最初黄色液体を溶出するも後、白色物質を得。これをベンゼンより再結晶を行い mp 80.5~81° の結晶を得。本物質は標品と混融するも融点降下を示さず、I.R. $\lambda_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 3.00, 9.49 μ 。

Triacontan-1-ol 前記アセトン温時可溶性物質をベンゼン、酢酸エチルエステルより再結晶、mp 87~88° の結晶を得。C₃₀H₆₂O 計算値 C 82.11, H 14.24, 実験値 C 82.14, H 13.97, アセタート: mp 73°。I.R. $\lambda_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 3.06, 9.45 μ 。

ケトアルコール triacontan-1-ol の再結晶母液より得られる物質を四塩化炭素に溶解、アルミナ塔に吸着せしめ、初め四塩化炭素、次いでクロロホルムにより展開溶出するに、最初 mp 58~64° 石油エーテル易溶物質を溶出、次に石油エーテル冷時不溶性の mp 86~90° の物質を溶出する。これをベンゼンより再結晶、mp 96.5~97° の結晶を得。C₃₁H₆₂O₂ 計算値 C 79.76, H 13.39, 分子量 467, 実験値 C 79.78, H 13.38, 分子量 472 (Rast). I.R. $\lambda_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 3.13, 5.85, 9.37 μ 。

京都大学医学部薬学科