達しなかつた。これは IP- α と IP- β が、電氣的には大きな差がないためではなからうか。INAH と IP ははつきりと分離することができた。つぎに INAH 類似体および Schiff 塩基類の紫外吸収スペクトルは前者には B-band とと思われる弱い吸収が見られ、後者には K-band と考えられる強い吸収がみられた。keto-酸部分が、ピルビン酸、2-オキソグルタル酸あるいは *sym*, *anti* 型の存在しないメゾ修酸のいずれの場合にも同様であるところから、この吸収は、2つのスポットとは無関係である。なお keto, enol 異性体であるならばメゾ修酸の場合にも2つのスポットを生ずるはずであるが、IP の mono-Na 塩は keto 型であり、di-Na 塩は enol 型であるとの赤外吸収スペクトルの知見もあり、否定することは出来ない。結晶と溶液との関係という意味で、今後の研究にまかたいと思う。

結 論

1. IP 類似化合物すなわち R·CONHNH₂ とケト化合物との Schiff の塩基を合成し、PPC を行なつたところ、ケト化合物としてアセトン、メゾ修酸の場合には1個のスポットを与えるのみであつたが、ピルビン酸は R·CONHNH₂ の R の如何にかかわらず、また側鎖の位置にかかわらず2個のスポットを与えた。しかし2-オキソグルタル酸の場合には1個のスポットを与えるのみであつた。

2. 以上の事実より IPNa の2つのスポットは *sym* 型, *anti* 型にもとづくものと推定した。

本実験にあたり、御指導、御鞭撻を得た東大菅澤教授に深く感謝申し上げる。誘導体合成に関し、千葉大学薬学部萩庭教授ならびに村越 勇氏の御指導を得、さらに実験上日本大学薬学科山崎照子、中西あけみ、井岡佐智子、樋口光子、栗原玲子、白鳥隆子諸氏の協力を得た。ここに感謝の意を表する。

日本大学薬学科、田辺製薬株式会社東京研究所

UDC 547.94.07:582.675.3

47. 北村為男：メギ科植物アルカロイド研究(第22報^{*1}) 南天のアルカロイド その4
O-Methyl domesticine の液体アンモニア中金属ナトリウムによる開裂反応(1).

Tameo Kitamura: Studies on the Alkaloids of Berberidaceous Plants. XXII.

Alkaloids of *Nandina domestica* THUNB. (4). Cleavage of O-Methyl-domesticine by Metallic Sodium in Liquid Ammonia. (1)

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto^{*2})

Cleavage reaction with metallic sodium in liquid ammonia was carried out on O-methyl domesticine (III) and only one kind of phenolic base was obtained as the degradation product, isolated as its hydrochloride of needles, m. p. 255~256°(decomp.). This substance did not possess a methylenedioxy group and had only one methoxyl, its analytical values agreeing with the formula of C₁₈H₁₉O₂N·HCl. The hydrochloride, m. p. 233~234°(decomp.), of its O-methylated compound possessed two methoxyls and its analytical values agreed with C₁₉H₂₁O₂N·HCl, there being no evidence for the presence of phenolic hydroxyl in its infrared spectrum. It follows, therefore, that the cleaved base is monomethoxymonohydroxy-aporphine (IV) and its methyl ether would be dimethoxyaporphine (V).

Hofmann degradation of (V) by the route shown in Chart 1, followed by oxidation and decarboxylation afforded dimethoxyphenanthrene (XI) which was identified through admixture and comparison of infrared spectra to be 3,6-dimethoxyphenanthrene (XII). Consequently, the cleaved phenolic base (IV) obtained by the cleavage of O-methyl domesticine with metallic sodium in liquid ammonia is 2-hydroxy-10-methoxyaporphine (XIII) and its O-methylated compound (V) is 2,10-dimethoxyaporphine (XIV).

*1 本研究は富田真雄：メギ科植物アルカロイド研究(M. Tomita: Studies on the Alkaloids of Berberidaceous Plants)の一部である。第21報：富田、北村：本誌 73, 1092(1959)。

*2 Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

It is considered from these results that the methylenedioxy group in (III) is cleaved at 9-position by this reaction to produce a fresh hydroxyl in 10-position and the methoxyl in 1-position is completely liberated. In general, the methoxyl bonded to the benzene ring is known not to change by cleavage reaction with alkali metal in liquid ammonia at a comparatively low temperature or undergoes demethylation²⁾ in some cases to produce a new phenolic hydroxyl. Therefore, the loss of an aromatic methoxyl group by this cleavage reaction observed in the present series of experiments is an interesting new phenomenon.

(Received June 25, 1959)

aporphine 型塩基の methylenedioxy 基の液安中金属ナトリウムによる開裂反応に関する研究は Ayer, Taylor¹⁾ の報告唯一つが見られるのみである。すなわち本反応において彼等は bulbocapnine (I) の methylenedioxy 基が一方的に切断されて 2 位に水酸基を生じ morphothebaine (II) を生成することを確認証明した。他方 aporphine 型塩基以外の化合物についての液安中アルカリ金属による methylenedioxy 基の開裂反応²⁾ ならびに methoxyl 基の脱メチル化反応²⁾ についてはすでに多くの報告がある。

今回著者は南天の一主塩基である O-methyldomesticine (III) の液安中金属ナトリウムによる methylenedioxy 基の開裂反応を試み、その結果得られる塩基について検索を行なつたところ甚だ興味ある結果を得た。

すなわち O-methyldomesticine (III) に本反応を行なう時はただ一種のフェノール性塩基を得、このものはや methylenedioxy 基を含有しない。またこの遊離塩基は結晶し難いがその塩酸塩は mp 255~256°(decomp), $[\alpha]_D^{20} +123^\circ$ (50% EtOH) の無色針状晶、分析値は $C_{18}H_{19}O_2N \cdot HCl$ に一致し、 OCH_3 基唯 1 個を検出する。さらに本物質をジアゾメタンあるいは N-phenyl-trimethylammonium hydroxide によつて O-メチル化すればいずれの場合も同一の methyl ether を得。これはさらに長期間ジアゾメタンと処理するも変化を認めない。さらに本 methyl ether の遊離塩基は結晶し難いがその塩酸塩は mp 233~234°(decomp), $[\alpha]_D^{15} +86^\circ$ (90% EtOH) の無色針状晶であり、その UV スペクトルは Fig. 1 に示す如く明らかに aporphine 型塩基であることを示す。またこの吸収は laureline (1,2-methylenedioxy-10-hydroxyaporphine) の吸収に基だ類似することから aporphine の 8, 9, 10, 11 位のうち 10 位にのみ置換基 1 個が存在することが推定される³⁾。また IR スペクトルはフェノール性水酸基の存在を示さない。さらにその分析値は $C_{19}H_{21}O_2N \cdot HCl$ に一致し、 OCH_3 基 2 個を検出する。したがつてこれらの実験結果から本開裂反応で得られたフェノール性塩基は monohydroxymonomethoxyaporphine (IV) であり、その O-メチル化体は dimethoxyaporphine (V) であると考えられる。

1) W. A. Ayer, W. I. Taylor: J. Chem. Soc. 1956, 472.

2) A. J. Birch: J. Chem. Soc. 1947, 102; D. B. Clayson: Ibid. 1949, 2016; 富田, 近藤: 本誌 77, 1019 (1957); 富田, 新美: Ibid. 78, 1232(1958); 富田, 松村: Ibid. 79, 329, 690(1959) 等。

3) A. Girardet: J. Chem. Soc. 1931, 2630.

Fig. 1.
Ultraviolet Absorption Spectra (in EtOH)

— Methyl ether hydrochloride (V)
of the cleaved product
- - - - - Original O-methylhomecristine (III)

したがって上述の methyl ether (V) における 2 個の OCH_3 基の位置について考察するに 1,2; 1,9; 1,10; 2,9; 2,10; 9,10 の 6 通りの配置が可能であるが、これらのうち 9,10 二置換体は考慮外におくことができるからその他の組み合わせのうちのいずれかであると思われる。ここにおいて著者はその位置を確定するため (V) 物質について常法により Chart 1 の系路にしたがつてこれの Hofmann 分解を行ない、8-vinylphenanthrene (IX) を経て dimethoxyphenanthrene (XI) に導き検討した。すなわち先ず開裂 O-メチル化塩基 (V) をヨウ化メチルと加熱して methiodide (VI) とし、これを 10% 苛性カリと加熱、第一次 Hofmann 分解を行なえば mp $105\sim 106^\circ$ の methine base (VII) を得。本物質は旋光性を有せず、 OCH_3 基 2 個を検出。(VII) を methiodide (VIII) に導き、これをメタノール性苛性ソーダ液と加熱して第二次 Hofmann 分解を行ない 8-vinylphenanthrene (IX)、さらに (IX) を KMnO_4 で酸化して phenanthrene-8-carboxylic acid (X) とし、これを quinoline 中銅粉と共に加熱して脱炭酸を行なえば mp $104\sim 104.5^\circ$ 無色針状の dimethoxyphenanthrene (XI) を得。本物質は実験の部記載の如くその UV スペクトルは明らかに phenanthrene であることを示し、かつ OCH_3 基 2 個を検出する。またその

Chart 1.

IR スペクトル (in Nujol) は $700\sim 800\text{ cm}^{-1}$ に *o*-置換ならびに 1,2,3-三置換フェニル基の吸収を認めない。さらに本物質 (XI) を Dr. Fieser より分与を受けた 3,6-dimethoxyphenanthrene (XII)⁴⁾ の標本とその混融および IR スペクトル (in Nujol) を比較した結果両者は完全に一致し分析値も理論値に合致、(XI) は 3,6-dimethoxyphenanthrene (XII) であることを確認した。

したがって以上の実験結果から O-methylhomecristine (III) の本開裂反応で得られたフェノール性塩基 (IV) は

4) L. F. Fieser : J. Am. Chem. Soc. **51**, 2471(1929); G. T. Tatevosyan, P. A. Zagorets;
A. G. Vardanyan : Zhur. Obschchei. Khim. **23**, 941(1953).

2-methoxy-10-hydroxyaporphine (XIII) であり、その O-メチル化体 (V) は 2,10-dimethoxyaporphine (XIV) であることが判明した。

すなわち methylenedioxy 基の液安ナトリウムによる開裂反応に関する従来の研究²⁾では methylenedioxy 基はいずれか一方にのみ切断されてフェノール性水酸基 1 個を新生する^{*3} という事実が知られているが、今回の O-methyldomesticine (III) の methylenedioxy 基も本反応により 9 位において切断され 10 位に 1 個のフェノール性水酸基を生じたものであり、さらにまたその上 1 位の OCH₃ 基 1 個も完全に脱離したものと考えられる。ベンゼン核に結合する OCH₃ 基の脱離反応は現在までに二、三その例を文献⁵⁾にみる事が出来るが、比較的低温における液安アルカリ金属によるエーテル型酸素結合の開裂反応においては、通常芳香核の OCH₃ 基はいずれの場合も変化を受けないか、あるいはまれに脱メチル化反応が進行する²⁾ことが知られている。例えば (XV) を液安中金属ナトリウムによりトルエンを溶媒として約 -45° で開裂反応を行なえば (XVI)⁶⁾を生じ、これは液安中金属リチウムにより dioxane を溶媒とし -35~-40° で処理すれば 6 位の OCH₃ 基が demethylation を受けて (XVII)⁷⁾を生ずる。すなわちこの場合にみられる如くベンゼン核に結合する OCH₃ 基は比較的激しい条件下で始めて脱メチル化されることが多いようである。しかるに今回著者はすでに述べた如く比較的緩和な条件下で

O-methyldomesticine (III) の本開裂反応を行ない、その結果 methylenedioxy 基が開裂されると共に 1 位の OCH₃ 基がその酸素をともなつて全く脱離されることを確認証明したが、これは現在までに知られていない異常反応であり興味ある一新事実である。

実 験 の 部^{*4}

O-Methyldomesticine (III) の液安 Na による開裂反応 liq NH₃ 約 500 cc を -40~-45° に保ち攪拌しつつ金属 Na 1.5 g と O-methyldomesticine (III) (mp 136~136.5°) 2 g を無水 Et₂O 70 cc に溶解した溶液を交互に少量ずつ加え、緑色またはマゼンタ色が保たれるようになった後さらに 1 hr 反応を続行。一夜常温に放置して NH₃ を気散。残渣を水 60 cc に溶解、Et₂O 抽出して未反応原料を除去、水層は NH₄Cl で NH₄OH アルカリ性に変じ数回 Et₂O で抽出。抽出液を無水 Na₂SO₄ で乾燥後溶媒を留去し約 100 cc に濃縮。これに乾燥

5) D. B. Clayson : (I. c.); F. L. Pyman, F. G. P. Remfry : J. Chem. Soc. **1912**, 1595; 近藤, 中里 : 本誌 **44**, 326(1924).

6) 富田, 新美 : 本誌 **78**, 1232(1958).

7) 富田, 酒井, 松村 : 本誌 **79**, 1120(1959).

*3 hydrohydrastinine の場合には例外として 6-および 7-hydroxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline の混合物が生成することが報告されているが詳細なる実験データの記載はない。(D. B. Clayson : J. Chem. Soc. **1949**, 2016).

*4 融点はすべて未補正。PPC は paper chromatography の略。また R_f 値はすべて東洋汙紙 No. 50 を使用、AcOH-BuOH-H₂O (10 : 63 : 27) を振盪後数日放置した上層を展開溶媒とし、上昇法により Dragendorff 試薬にて顯色せしめた。

HCl ガスを通じ析出する粗製 HCl 塩を沝取。本品の PPC は Rf 0.55 の spot 1 個^{*5} aq MeOH より再結晶。mp 253~254°(decomp)。収量 1.33 g。さらに数回 aq MeOH より再結晶(うち1回は活性炭を使用)。純品 mp 255~256°(decomp)。無色針状晶。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 274, 320 m μ (log ϵ 4.12, 3.86)。[α]_D²⁰ +123°(c=0.391, l=0.5 dm, 50% EtOH)。Labat および Gäbel の methylenedioxy 基呈色反応陰性。C₁₈H₁₉O₂N·HCl 計算値 C 68.25, H 6.32, N 4.42, O 10.07, OCH₃ 9.8, 実験値 C 68.27, H 6.53, N 4.21, O 10.75, OCH₃ 9.5, 9.6。なお本物質の遊離塩基(Rf 0.55)は種々操作するも結晶化し難い。

開裂フェノール性塩基(IV)のO-メチル化 a) CH₂N₂によるメチル化 上記の HCl 塩 0.34 g より得る遊離塩基(IV)を MeOH 2 cc に溶解, 過剰の CH₂N₂ の Et₂O 溶液を加え 3 日間室温で放置後減圧下濃縮乾固し淡褐色油状の残渣を 2% HCl に溶解, NH₄OH アルカリ性とし Et₂O 抽出。Et₂O 層は 2% NaOH と振盪し未反応のフェノール分を除去した後無水 K₂CO₃ で乾燥, 溶媒を留去し濃縮。ついで Et₂O を展開溶媒とし Al₂O₃ 層を通してしむれば無色油状の methyl ether (V) 約 0.2 g を得。Rf 0.66。本物質は結晶化し難い故その無水 MeOH 溶液に MeOH 性 HCl を少量加えて放置し無色針状の HCl 塩として捕捉。mp 230~232°(decomp)。収量 0.2 g。さらに無水 MeOH より再結晶し P₂O₅ 上減圧にて長時間加熱乾燥。mp 233~234°(decomp)。[α]_D²⁰ +86°(c=0.328, l=0.5 dm, 90% EtOH)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 273, 320 m μ (log ϵ 4.14, 3.86)。IR スペクトル (CHCl₃ および Nujol) は 3400 cm⁻¹ 付近に水酸基の吸収を認めず。C₁₉H₂₁O₂N·HCl 計算値 C 68.99, H 6.66, N 4.24, O 9.68, Cl 10.68, (OCH₃)₂ 18.8, 実験値 C 68.29, H 6.76, N 4.18, O 10.73, Cl 11.01, (OCH₃)₂ 19.1, 19.0。本 HCl 塩少量の水溶液に濃厚な KI 水溶液を加え暫時の後析出する HI 塩を沝取。aq EtOH より 2 回再結晶。mp 231~232°(decomp)。IR スペクトル (Nujol) は水酸基の存在を示さない。C₁₉H₂₁O₂N·HI 計算値 C 53.91, H 5.24, 実験値 C 54.02, H 5.38。

b) N-Phenyltrimethylammonium hydroxide によるメチル化 N-phenyltrimethylammonium chloride 1.9 g を無水 EtOH に溶解, これに Na 0.23 g より製した EtONa の EtOH 溶液を加え析出する NaCl を沝取り無水 EtOH で洗浄。沝液および洗液を合併し (IV) HCl 塩 0.34 g より製した遊離塩基(IV)の無水 EtOH 溶液に注加する。この混合物を油浴上加熱して EtOH を留去, 引き続き 110°(浴温)で 1.5 hr 反応。冷後反応生成混合物を 10% AcOH に溶解し水蒸気蒸留, 副生の dimethylaniline を除去し, 残留液を NaOH アルカリ性に変じ Et₂O 抽出を繰り返す。Et₂O 抽出液を合併, 15% NaOH で数回洗浄, 水洗, 乾燥後, 溶媒を留去して適度に濃縮。以下 a) の場合と同様にクロマト処理を行なつて (V) HCl 塩約 0.15 g を得。mp 232~233°(decomp)。本品は a) で得た (V) HCl 塩 (mp 233~234°(decomp)) と混融するも融点の降下をみず, また Rf 値も一致。同一物と確認。

Dimethoxyaporphine (V) の脱メチル化 (V) HCl 塩 0.05 g に HBr (d 1.48) 1.8 cc を加え油浴上 2 hr 加熱弱く還流せしめる。反応終了後冷水 3 cc 中に注加, 暫時放置した後析出する dihydroxyaporphine·HBr を沝取。mp 241~242°(decomp)。淡褐色微細結晶。収量 0.04 g。この HBr 塩を MeOH に加温溶解, dil NH₄OH を加えアルカリ性とし水浴上加熱して MeOH の大部分を留去, 放冷すれば粗製の dihydroxyaporphine が析出する。これを沝取り数回水洗, デンケータ中にて乾燥。mp 181~183°。2% NaOH ならびに 2% H₂SO₄ に易溶。p-ジアゾベンゼンスルホン酸によりアルカリ性で褐色を呈するが FeCl₃ 試薬に対しては陰性。

Dimethoxyaporphine methiodide (VI) (V) HCl 塩 1.2 g より得る遊離塩基を MeOH 15 cc に溶解し MeI 4 cc を加え水浴上 5 hr 加熱還流。反応終了後減圧にて溶媒と過剰の MeI を留去し粗製油状の methiodide (VI) を得。Rf 0.55 の spot 1 個。本品は種々操作するも結晶化するに至らず粗製品のまま直ちにつぎの反応に用いる。

Dimethoxyaporphine methyl methine (VII) 上記の粗製 methiodide (VI) 1.7 g を水 150 cc に加温溶解し KOH 15 g を加えて沸騰水浴中 2 hr 加熱, 反応液は次第に白濁してくる。冷後反応物を Et₂O にて 2 回抽出, 抽出液を水洗, 乾燥後溶媒を留去濃縮し, これに石油エーテルを加えて放置すれば, 無色針状または板状の methine (VII) を得。Et₂O, 石油エーテル混液より 2 回再結晶。mp 105~106°。収量 0.65 g。[α]_D²⁰: $\pm 0^\circ$ (c=0.422, l=0.5 dm, MeOH)。C₃₀H₂₃O₂N 計算値 C 77.64, H 7.49, (OCH₃)₂ 20.05, 実験値 C 77.45, H 7.72, (OCH₃)₂ 19.75, 20.27。picrate: mp 195~196°(174°で湿潤)(再結晶溶媒 Me₂CO·EtOH 混液)。C₂₀H₂₃O₂N·C₆H₃O₇N₃ 計算値 C 57.99, H 4.87, 実験値 C 57.78, H 4.80。

Dimethoxyaporphine methyl methine methiodide (VIII) (VII) 0.48 g を MeOH 5 cc に溶解, MeI 1.5 cc を加えて 5 min 加熱還流すればただちに無色針状または柱状の methiodide が析出。冷後結晶を沝取り MeOH で洗浄。収量 0.66 g, 90% EtOH より再結晶。mp 254~255°。C₂₁H₂₆O₂N⁺I⁻ 計算値 C 55.88, H 5.81, 実験値 C 55.88, H 5.77。

Dimethoxy-8-vinylphenanthrene (IX) a): (VIII) 0.18 g を MeOH 10 cc, 水 10 cc に加温溶解し, 0.5 g の AgNO₃ より新しく製した AgCl を加えて 40 min 振盪。析出する AgI および過剰の AgCl を沝取り, aq MeOH で洗浄。ついで沝液および洗液を合併し減圧下約 8 cc に濃縮。これに KOH 0.8 g を加え沸騰水浴中 30 min 加熱分解。反応液は次第に白濁し殆んど無色の油状物質が析出してくる。なおこの間 trimethylamine の特異臭を放ち分解反応の進行を確認。冷後 2 回 Et₂O 抽出し Et₂O 層を水, 2% HCl, 水の順に洗浄, 無水

*5 本 HCl 塩再結晶母液の PPC は Rf 0.55 の他に Rf 0.46 に痕跡の spot を生じたこともあつた。

Na_2SO_4 で乾燥後溶媒を留去。残留物を EtOH 少量に加熱溶解し熱時不溶の重合物質を傾斜して除く。 EtOH 溶液を放冷、無色板状の vinyl 体 (IX) 0.055 g を得。mp $89\sim 90^\circ$ 。 $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ 計算値 C 81.79, H 6.10, 実験値 C 82.10, H 5.96。

b): (VIII) 0.13 g を 80% MeOH 6 cc に加熱溶解しこれに NaOH 0.6 g, 70% MeOH 2 cc のアルカリ溶液を加え水浴上 1 hr 加熱還流。冷後析出する NaI を濾取し数回 Et_2O で洗浄。濾液は減圧下 MeOH の大部分を留去し、残留物を Et_2O にて抽出。 Et_2O 抽出液および洗液を合併、水洗、乾燥後溶媒を留去。残渣を少量の EtOH に加熱溶解、以後 a) と同様に再結処理。収量 0.055 g, mp $91\sim 91.5^\circ$

Dimethoxyphenanthrene-8-carboxylic acid (X) vinyl 体 (IX) 0.19 g を Me_2CO 10 cc に溶解、水浴上加温し $40\pm 2^\circ$ (浴温)^{*6} で KMnO_4 0.4 g を Me_2CO , 水等量混液 16 cc に溶解した溶液を攪拌しつつ滴下。2.5 hr を要して滴下した後なお 0.5 hr 反応を続行。冷後反応物に SO_2 ガスを通じて MnO_2 を溶消せしめ減圧にて Me_2CO の大部分を留去。残留物を Et_2O で抽出, Et_2O 抽出液を 5% Na_2CO_3 と 2 回振盪してアルカリ層を分取し HCl 酸性に变じて再び Et_2O 抽出, Et_2O 層は水洗, 無水 MgSO_4 で乾燥, 溶媒を留去すれば淡褐色の微細針状品を得。収量 0.13 g, mp $185\sim 200^\circ$ 。 EtOH より 2 回再結晶。mp $218\sim 220^\circ$ 。 $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$ 計算値 C 72.33, H 5.00, 実験値 C 72.53, H 5.24。一方アルカリ層に移行しなかつた Et_2O に可溶の中性部分を処理し mp $85\sim 95^\circ$ の原料 vinyl 体 0.11 g を回収。これを再び酸化反応処理して粗製カルボン酸 0.05 g を得。

Dimethoxyphenanthrene (XI) (3,6-Dimethoxyphenanthrene (XII)) カルボン酸 (X) 0.08 g, キノリン 4 cc, Natur Kupfer C 0.2 g の混合物を油浴上加熱し, $190\sim 200^\circ$ に 10 min, ついで $242\sim 248^\circ$ に 20 min 保ち弱く還流せしめ脱炭酸反応を行なう。冷後反応混合物に Et_2O 20 cc を注加して希釈し, Cu 粉を濾過除去, 反復 Et_2O にて洗浄。濾液および洗液を合併, 10% HCl で 10 回, 水で 1 回, 5% KOH で 2 回, さらに水で 1 回洗浄した後無水 K_2CO_3 で乾燥, Et_2O を留去。残留物を無水 Et_2O に溶解し 20 cm の Al_2O_3 層を通過させ無水 Et_2O で展開流出させる。クロマトの最初の流出部を集め適度に濃縮した後少量の MeOH を加え再び加熱して Et_2O のみを留去, 放冷すれば無色針状, または長柱状の dimethoxyphenanthrene (XI) を得。mp $104\sim 104.5^\circ$ 。収量 0.05 g。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 249, 256, 289, 306 m μ ($\log \epsilon$ 4.64, 4.66, 4.30, 4.07) (phenanthrene の吸収)。IR スペクトル (Nujol) は $700\sim 800\text{ cm}^{-1}$ に *o*-置換および 1,2,3-トリ置換フェニル基の吸収を認めない。さらに本物質は 3,6-dimethoxyphenanthrene (XII) (mp $104\sim 105^\circ$)⁴⁾ の標本と混融するも融点の降下を示さず, また IR スペクトル (Nujol) も両者は全く一致し同一物質であることを確認。 $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ 計算値 C 80.64, H 5.92, $(\text{OCH}_3)_2$ 26.05, 実験値 C 80.68, H 6.16, $(\text{OCH}_3)_2$ 25.0。

本研究に際し終始御懇篤なる御指導を頂いた恩師富田真雄教授に衷心より感謝申し上げる。また 3,6-dimethoxyphenanthrene の貴重なる試料を提供せられた Harvard 大学の Prof. Dr. L. F. Fieser に深く感謝する。また原料植物南天果実の抽出に御協力下さった塩野義製薬研究所の井川健二氏, ならびにその協力者, 赤外部吸収スペクトルの測定を担当された本学町田勝之輔氏およびその協力者, さらに元素分析を施行せられた本学元素分析センター穂積啓一郎博士ならびにその協力者の方々に感謝の意を表する。

京都大学医学部薬学科

*6 30° 以下の低温では酸化反応は殆んど進行せず, また 50° 以上では KMnO_4 は速やかに消費されるが酸化生成物の純度不良。