

Fig. 13 キカラスウリ匍匐部の木部中央附近の横断面検鏡図

圖版略字解

Bo : 樹皮	C : 形成層	Ca : カルス板	F : 纖維
Gf : 導管	Gft : 木部	Gerb : タンニン	Hgf : 有縁孔導管
Hf : 木細胞	K : コルク層或はコルク細胞	Kr : 單晶	Na : 莖痕
L : 裂目	M : 髓	Ms : 射出髓	Pgt : 第一期木部
Obl : 頰廢細胞	Obs : 頰廢節部	Oe及びOl : 油滴	S : 篩管
Pms : 第一期射出髓	Prx : 原木部	R : 皮部	Stg : 莖
Stg : 螺旋紋導管	St : 篩部	Sta : 澱粉粒	
Stz : 石細胞	Tpf : 膜孔	Tr : 假導管	

赤木満洲雄 : クロカワの色素成分研究 (第1報)

(色素 Leucomelon について)

クロカワ *Polyforus leucomelas* Fr. は多孔菌科に属する肉質の食用タケで少し苦味がある。本邦各地の針葉樹林に秋季よく発生する。多くの方言があつてウシビタイ、ナベタケ、イワタケ、クロコウ、オシヨウニンなどと呼び東海地方ではロウジと呼ぶ。菌傘は直径 4~12cm, 表面は黒褐色, 裏面は白色で多くの浅い細孔がある。菌柄は短くて菌傘とはほぼ同色であるが少し淡い。新鮮なタケの肉質部は白色であるが、これを乾燥貯蔵するか、または細く碎いて放置すれば次第に褐色を経て黒色となり、加熱すれば黒色となる。

クロカワの成分についての報告は非常に少なくて著者の調べた範囲では宇野⁽¹⁾のステリンと蛋白含量に関するもの、三浦、岩出⁽²⁾の普通成分定量の報告があるだけである。

(1) 林學 15, 302 (1933)

(2) 林學 18, 415 (1936)

著者はクロカワの乾燥菌体末について、予試験として普通成分の定量を行うた時、エーテルエキスが石油エーテルエキスに比べて著しく多くて3倍以上に達し、しかもエーテル抽出液が美しい赤色を呈することを認めた。更に石油エーテルで抽出した残渣をエーテルで抽出する時は一層あざやかな赤色の抽出液が得られ、著量の暗赤色のエキスが得られることを知った。これによりクロカワ中には石油エーテル不溶でエーテルに赤色を呈して溶ける色素成分の存在することを知つてその分離を企てた。

キノコ類の色素については Böhm, Bachmann, Zopf, Stahlschmidt, Schröter, Thörner, Kögl その他多くの学者によつて既に多数の研究が行われており、それらに関しては Zellner⁽³⁾, Czapek⁽⁴⁾, Klein⁽⁵⁾ らの著書にその総説が記載されている。しかしその中化学構造の明らかにされたものは Kögl とその協力者による Polyporsäure⁽⁶⁾, Atromentin⁽⁷⁾, Muscarufin⁽⁸⁾, Boletol⁽⁹⁾, Emodin⁽¹⁰⁾, Thelephorsäure⁽¹¹⁾ の6種に過ぎず、骨核の明らかにされたものは Dermocybin⁽¹²⁾, Xylindein⁽¹³⁾ の2種があるに過ぎない。これらのものはそれぞれ *p*-Terphenyl, Anthracen, Phenanthren の何れかを骨核とするものであり、しかも皆キノコ系の色素である。これを骨核に基いて分類すれば次の様になる。

テルフェニル系……Polyporsäure, Atromentin, Muscarufin

アンスラキノ系……Boletol, Emodin, Dermocybin

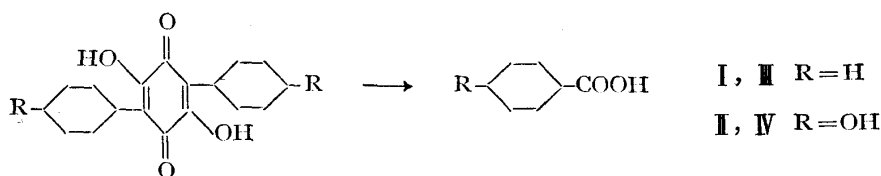
フェナンスレンキノ系……Thelephorsäure, Xylindein

著者はクロカワのエーテルエキスより褐色の色素結晶と mp 203~205° の白色結晶とを単離した。前者はその組成と性状が既知の化合物に一致するものが無かつたので、その種名に因つてこれを Leucomelon と命名した。また mp 203~205° の白色結晶は色素ロイコメロン原体とも見なし得るのでこれを Protouleucomelon と命名する。

ロイコメロンは氷醋より葉状、ピリジンより針状結晶となる。320° 辺より漸次黒変して固有の融点を示さない。その組成は C₁₈H₁₂O₇ によく一致する。か性アルカリ、炭酸アルカリ、アンモニアに緑→褐色を呈して溶け酸によつて再び沈澱する。カルボキシル基を含まない。アルコール溶液は塩化第二鉄試液により汚緑色を呈する。氷醋と亜鉛末とで煮沸すれば無色のロイコ体となるが空気に触れ容易に酸化されて原色素を再生する。還元と同時にアセチル化すれば mp 204~205° のロイコアセテートを生じる。常法によりアセチル化すれば mp 226~227° の黄色針状晶のペンタアセテートを生じ、これを更に還元アセチル化すれば mp 204~205° の白色結晶ロイコヘプタアセテートを生じる。これらの事実はロイコメロンがペンタヒドロキシキノンであることを示す。

次にロイコメロンを亜鉛末乾留してデフェニルベンゼン (*p*-Terphenyl) を得た。その際ロイコメロンそのものを用いるよりもそのアセテートを用いる方が炭化水素の得量がよい事を認めた。これによつて骨核はポリポール酸、アトロメンチンなどと同じく *p*-テルフェニルである事が明らかになった。

Kögl はポリポール酸 (I) とアトロメンチン (II) をアルカリ性過酸化水素で酸化して、それぞれ 2 モルずつの安息香酸 (III) とパラオキシ安息香酸 (IV) のみを得ている。



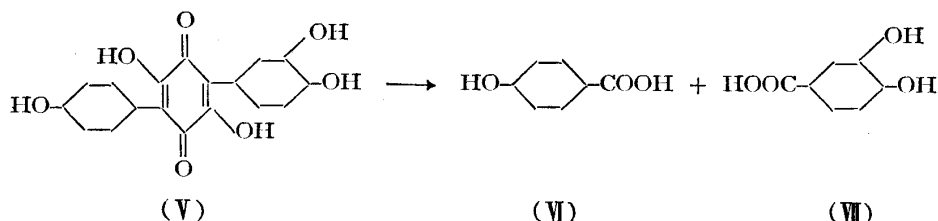
著者はロイコメロンをアルカリ性過酸化水素で酸化してパラオキシ安息香酸 (VI) とプロトカテク酸 (VII) の2種の酸を分離した。この時VIIの得量がVIに比べてやや少な過ぎる感があるが、VIIは水に比較的溶け易いので、この種の酸化分解の条件よりしてその得量の少い事は考え得られる事である。これによつて *p*-Terphenyl の中央

- (3) *Chemie der höheren Pilze*, 138~174 (1907) (4) *Biochemie der Pflanzen*, 3, 369~379 (1921)
 (5) *Handbuch der Pflanzenanalyse* III/2, 1410~1436 (1932) (6) *Ann.* 447, 78 (1926)
 (7) *Ann.* 465, 211 (1928) (8) *Ann.* 479, 11 (1930) (9) *Ann.* 515, 10 (1935)
 (10) *Ann.* 444, 1 (1925) (11) *Ann.* 482, 105 (1930) (12) *Ann.* 444, 1 (1925)
 (13) *Ann.* 445, 170 (1925); 484, 65 (1930)

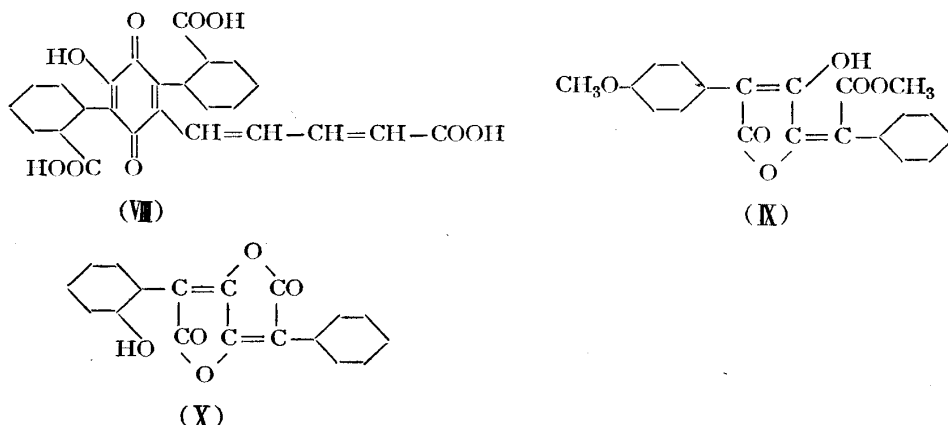
の核がキノン核であり、水酸基5個のうち3個の位置が決定される。

更にロイコメロンは炭酸基を持たないにもかかわらず酸の性質を持つている事はキノンのカルボニル基に隣接して少く共1個以上の水酸基を持つ事を示しており、且つ類似しているポリポール酸、アトロメンチンなどのキノコ類色素の構造から類推して中央のキノン核に2個の水酸基が μ -位に存在する事は容易に推知せられる。

以上の結果を総合してロイコメロンの構造に対して次のV式を提出する。



μ -テルフェニルキノン系の天然色素としては従来ポリポール酸 (I), アトロメンチン (II), ムスカルフイン (VIII) の3種のキノコ色素が知られているだけであるが、これらは皆その両端のフェニル基が対称型であつて、ロイコメロンの様に非対称型のは未だその例を見ない所である。かつて浅野⁽¹⁴⁾、亀田は地衣類色素にはピストリン酸 (IX), カリチン (X) の様に両端のフェニル基が非対称型の化合物があるが、地衣と関係の深い菌類中にも非対称型のテルフェニル色素が将来発見されないと限らないと予見している。著者はロイコメロンの構造に対してこの点著しい興味を感じる次第である。



プロトロイコメロンは mp 203~205° の白色結晶でアルコールより針状、アセトンより葉状晶となる。組成は $C_{32}H_{28}O_{14}$ に一致する。冷アルカリには変化がないが加熱すれば漸次に溶解して緑→褐色となり醋酸を生成する。亜鉛末乾留により μ -テルフェニルが得られる。天然品の中で μ -テルフェニルを骨核とする化合物は今までの所キノコ色素の外は知られていない。且つロイコメロン色素と同一の骨核を持つことはこの両者間に何らかの関連があることを示すものである。そしてその組成と mp がロイコメロンのロイコアセテートとよく似ているので両者を混融するに融点の降下が認められない。プロトロイコメロンよりロイコメロンを生成する事は未だ成功していないので確定的ではないが、プロトロイコメロンはロイコメロンロイコヘプタアセテートであると推定するに難くない。それ故にこれの構造に対してXI式を当てる。

キノコ色素はその生体内ではその大部分がロイコ体として、または配糖体その他の形で存在するのであることは多くの学者により想像されているが未だその分離に成功した例はないのである。

プロトロイコメロンが果してロイコメロンの原体であるか否かは更に今後の研究に待つべきであるが、少くとも両者間には密接な関係があることは確実であり、更に次の事実はプロトロイコメロンは色素ロイコメロンの原体であろうとの想像を強めるものである。

物質 A (実験の部参照) は mp 145~190° の白色結晶で明らかに混合物であり、これの各成分の単離は今の

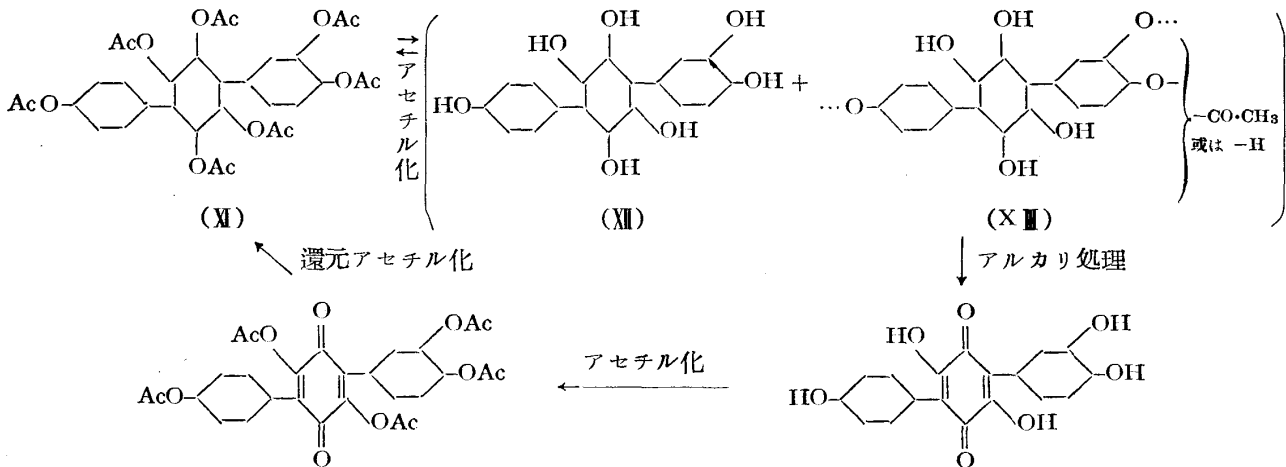
(14) 薬学雑誌 59, 768 (1939)

所成功していないのであるが、これを直接アセチル化すれば1回の再結晶によつて容易に mp 203~205° に一定する白色結晶が得られ、混融試験の結果はプロトロイコメロン即ちロイコメロンロイコヘプタアセテートであることを示す。

更に物質Aは5%水酸化ナトリウム溶液で処理すれば漸次にその大部分が溶け、これを酸性にして得た沈澱をアセチル化すれば mp 226~227° のロイコメロンペンタアセテートの黄色結晶を生成する。

これらの結果から物質Aは恐らくロイコメロンのロイコ体 (ハイドロキノン型) XII とその水酸基中の一部がアセチル化されたアセチルロイコメロン XIII との混合物であろうと推定される。

上記のロイコメロン、プロトロイコメロン、物質Aの3者の関係を表示すれば次の様である。



この研究に当り御懇篤なる御指導を賜わつた東大の服部教授、菅沢教授、浅野教授に深く感謝する。研究の便宜を與えられた学校長宮道博士、実験の一部を協力された福島武雄、広瀬一雄両氏に、また分析の御好意を賜わつた中沢博士に厚く感謝する。この研究費の一部は文部省科学研究費を以て当てたので併せて謝意を表す。

実験の部

予試験 岐阜縣産のクロカワを乾燥粉末とし、これについて普通成分定量と苦味性物質の抽出試験を行つた。

(イ) 普通成分定量

	水分	粗蛋白	粗 脂 (石油エーテル)	肪 (エーテル)	灰分	粗繊維
乾燥物質中%		20.40	2.75	9.43	6.18	10.05
生キノコ中%	89.3	2.10	0.28	0.97	0.64	1.04

(ロ) 抽出試験

溶 剤	冷水	熱湯	0.2%NaOH	アルコール	エーテル	石油エーテル
抽出液の色	黄	褐黄	緑→褐黄	赤褐	赤	褐
エキスの苦味	-	-		+	++	?
抽出残渣の苦味	+	+		-	-	+

プロトロイコメロンと物質Aの抽出と分離 クロカワの脚部を除いたものを1日天日乾燥し次で約50°で乾燥した後粉碎する。新鮮なクロカワ10kgから褐灰色の乾燥粉末約800gを得た。これを3~4倍量の石油エーテルで約40°で1日抽出し、抽出残渣を大型のソックスレー浸出装置を用いてエーテルで2~3日抽出すれば赤色の抽出液が得られる。抽出中に白色結晶性物質が析出して来るが、そのまま約1/3量に濃縮して放置し析出した灰白色結晶性物質を濾取する。菌体末1kgから粗製結晶約5~6gが得られる。これをアルコール、次でアルコールアセトン混液から再結晶を繰り返せば mp 203~205°の白色葉状晶約3gが得られる。これを Protocolumelone と呼ぶことにする。

エーテル性母液はこれより更にエーテルを留去すれば暗褐赤色の樹脂様物を残す。これを室温で約3倍量のアルコールと処理すれば一部を残してその大部分が溶ける。褐灰色の難溶性部分を濾取してアルコールから再結晶

すれば白色葉状晶と針状晶の混合物が得られる。この部分を仮に物質Aと呼ぶことにする。

ロイコメロンの抽出と分離 上記のエーテルエキスから物質Aの部分を除いたアルコール性溶液を次の2法によつて処理した。

(i) 褐色のアルコール溶液は更に3倍量のアルコールを加えてうすめた後かきまぜながら、酢酸鉛のアルコール溶液を徐々に加えれば褐色の沈澱を生じる。この沈澱を遠心分離してとり、アルコール次で水で洗つた後、稀塩酸と研和すれば白色の塩化鉛と褐色の物質を析出する。これを吸濾し、水洗後エーテルで繰り返し抽出すれば赤色のエーテル液が得られる。無水硫酸ナトリウムで乾燥後濃縮して石油エーテルを加えれば褐色物質を析出する。これを濾取し3%アンモニア液で処理し濾液を塩酸酸性にすれば褐色物質を析出する。これを濾取、水洗、乾燥後氷醋から再結晶すれば褐色の葉状晶が得られる。この物は320°辺より漸次黒変して固有の融点を示さない。これを Lencomelon と呼ぶ。得量は乾燥菌体末の0.2%に当る。

(ii) 褐色のアルコール溶液を減圧で蒸留乾固し残留物を3%アンモニア水で処理すれば大部分が溶ける。濾液を塩酸酸性にすれば褐色の沈澱を生じる。これを濾取し再び3%アンモニア水に溶解、酸で沈澱させる操作を2回くり返した後、褐色沈澱をよく水洗し陶土板上で乾燥した後、熱メタノールで処理して難溶部と可溶部に別ける。可溶部はこれよりメタノールを溜去し残渣を氷醋から再結晶すれば褐色の葉状晶が得られる。このものは前記の(i)法で得た物と同一である。得量は乾燥菌体末の0.3%に当る。

難溶部は帯緑紫色の金属光沢をもつ結晶性粉末で一般の有機溶剤に難溶である。アセトンには少し溶けて紫赤色を呈し、アルカリに溶けて青色を呈し酸によつて沈澱する。固有の融点を示さないが、ロイコメロンとは明らかに異つた物質であり、上記(i)法では得られなかつたものである。この物質を仮に物質Bと呼び、詳しく調べなかつた。

ロイコメロン(色素) 氷醋から葉状、ピリジンから針状晶になる。水、石油エーテル、ベンゼン、クロロホルムには殆んど溶けない。純品はエーテル、アルコール、氷醋には冷時難溶である。水酸化アルカリ、炭酸アルカリ、アンモニアに緑→褐色を呈して溶け酸性にすれば沈澱する。炭酸基を含まない。アルコール溶液は塩化第二鉄液により汚緑色を呈する。氷醋と亜鉛末とで加熱すれば無色となるが冷後空気にふれて容易に着色し再び褐色となる。ピリジン溶液に水を加えてうすめれば澄明な青色液となる。

$C_{18}H_{12}O_7$ 計算値 C 63.51, H 3.56 実験値 C 63.75, 63.45, 63.42, H 3.48, 3.64, 3.64

ロイコメロンペンタアセテート ロイコメロン 0.2g に無水酢酸 7cc, 濃硫酸 1 滴を加え暫時煮沸すれば橙赤色液となり冷後橙黄色針晶を析出する。そのまま水を加えて無水酢酸を分解し析出物を濾取し氷醋またはアルコールから再結晶すれば mp 226~227° の黄色針状晶 0.2g が得られる。

$C_{28}H_{22}O_{12}$ 計算値 C 61.07, H 4.03, 分子量 550

実験値 C 61.00, 61.15, H 3.86, 4.00, 分子量 529, 584

$C_{18}H_7O_7(CO \cdot CH_3)_5$ 計算値 $CH_3 \cdot CO$ 39.1 実験値 $CH_3 \cdot CO$ 39.4

ロイコメロンロイコヘプタアセテート ロイコメロン 0.2g に無水酢酸 10cc, 無水酢酸ナトリウム 0.2g を加えて加熱し溶かした後、亜鉛末 0.6g を加え更に煮沸すれば液は脱色して無色となる。熱時濾過し残渣は熱氷醋でよく洗い、冷後濾液に水を加えてよくかきまぜれば白色結晶性物を析出する。これを濾取しアルコールから再結晶すれば無色の針状晶 0.2g が得られる。mp 204°~205°, アルコール・アセトン混液からは葉状晶。

$C_{32}H_{28}O_{14}$ 計算値 C 60.35, H 4.43 分子量 636

実験値 C 60.02, 60.33 H 4.12, 4.27 分子量 629

$C_{18}H_7O_7(CO \cdot CH_3)_7$ 計算値 $CH_3 \cdot CO$ 47.3, 実験値 $CH_3 \cdot CO$ 47.9

ロイコメロンペンタアセテート 0.1g を無水酢酸 5cc 無水酢酸ナトリウム 0.2g, 亜鉛末 0.3g で同様に処理して mp 204~205° の白色針状晶(アルコールから) 0.1g が得られる。前記のロイコアセテートと混融するに融点は降下しない。

ロイコメロンの亜鉛末乾留 ロイコメロン 6g をとり 1.5g ずつ 4 回に分け 20 倍量の亜鉛末と混じて乾留し黄色の留出物 0.2g を得た。これを酢酸エチルから 1 回再結晶し析出した微黄色の結晶性物質を 1mm, 200° の

油浴中で蒸留し留出物をリグロイン次で酢酸エチルから再結晶すれば mp 208~210° の白色結晶となる。この物のエーテルやアルコール溶液は青色の螢光を強く放つ。これを Hey⁽¹⁵⁾, France, Heilbron の方法により Dinitroso-diacetyl-*p*-phenyldiamin とベンゼンとから合成した *p*-テルフェニルと混融するに融点の降下が認められない。

$C_{18}H_{14}$ 計算値 C 93.86 H 6.14 分子量 230.1

実験値 C 93.83, 93.66 H 6.07, 6.10 分子量 237.1, 213.5

ロイコメロンペンタアセテート 4g より同様に亜鉛末乾留を行つて留出物 0.2g を得、これより同様に処理して *p*-テルフェニルを単離した。炭化水素の得量は理論値からアセテートの方が少い筈であるがその反対の結果が得られた。

ロイコメロンのアルカリ性過酸化水素分解 色素 0.5g を $n/10$ -NaOH 100cc に溶かし、30% H_2O_2 30cc を加えて室温に放置すれば液は漸次脱色されて3時間後には褐黄色になる。更に $n/10$ -NaOH 30cc と 30% H_2O_2 20cc を追加して一夜放置すれば微黄色澄明の液となる。これを塩酸酸性にしてエーテルでくり返し振出す。エーテル液を先ず炭酸水素ナトリウム溶液で振出し、これを塩酸酸性にして更にエーテル中に轉溶させる。エーテル液は乾燥後溶剤を留去すれば白色の結晶性物質約 0.1g を残す。炭酸水素ナトリウム溶液で振出したエーテル性残液は水洗、乾燥後溶剤を留去するに殆んど残留物がなかつた。

上の操作を數回くり返して炭酸水素ナトリウム溶液可溶部の白色結晶性物質 0.3g を集め、60%アルコール 30cc に溶かし、酢酸鉛溶液を少しずつ加えて帯黄白色の沈澱を生成させ、濾過し、濾液に硫化水素を通じて過剰の鉛を除き、減圧で蒸発乾固し、残渣を水から再結晶すれば mp 213~214° の針状結晶を析出する。得量 0.15g である。この結晶はミロン試液と加熱すれば赤色を呈し、塩化第二鉄試液により呈色しない。パラオキシ安息香酸と混融するに融点の降下を認めない。

$C_7H_6O_3$ 計算値 C 60.84 H 4.38 実験値 C 60.69, 60.93 H 4.21, 4.51

上記の酢酸鉛による沈澱を水に浮遊させ硫化水素を通じて硫化鉛を除いた濾液を減圧で蒸発乾固して残渣を水から再結晶するに少量の結晶を析出する。この水溶液は塩化第二鉄液により綠色を呈し炭酸ナトリウム溶液の滴加により青→赤色となる。水溶液を蒸発乾固し、残渣を無水醋酸と1滴の濃硫酸とでアセチル化し、水を加えて無水酢酸を分解すれば白色葉状晶を析出する。これを水から再結晶すれば mp 151~153° の結晶となる。この物をジアセチルプロトカテック酸と混融するに融点の降下が認められない。

$C_{11}H_{10}O_6$ 計算値 C 55.45 H 4.20 実験値 C 55.66 H 4.07

プロトロイコメロン アルコール・アセトン混液から再結晶すれば白色葉状晶で mp 203~205° である。冷アルカリで処理しても格別變化は認められないが、煮沸すれば漸次に緑→褐色を呈して溶ける。このアルカリ液を酸性としエーテルで抽出し、抽出液を水洗、乾燥後、溶剤を留去すれば暗褐色の残渣を残し強い醋酸臭を放つ、このプロトロイコメロンをロイコメロンロイコヘプタアセテートと混融するに融点の降下が認められない。

$C_{32}H_{28}H_{14}$ 計算値 C 60.35 H 4.43 実験値 C 60.20, 60.23 H 4.14, 4.16

プロトロイコメロンの亜鉛末乾留 プロトロイコメロン 6g をロイコメロンの時と同様に亜鉛末乾留を行つて 0.1g の黄色の留出物を得た。これを酢酸エチルより次でリグロイン更に酢酸エチルより再結晶をくり返し行つて mp 207~209° の白色結晶を得た。これを *p*-テルフェニルと混融するに融点の降下を認めない。このアルコールやエーテルの溶液は青色の螢光を放つ。

$C_{18}H_{14}$ 計算値 C 93.86 H 6.14 実験値 C 93.74 H 6.02

物質 A のアセチル化物 物質 A は mp 145~185° でアルコールから再結晶をくり返しても融点が一一定しない。これを氣中に放置すれば漸次表面が紫→褐色に変色する、そのアルコール溶液も同様である。

この物 0.2g を無水酢酸 100cc, 無水酢酸ナトリウム 0.3g と 30 分間加熱し、冷後水を加えて無水酢酸を分解し、析出した白色結晶を濾取しアルコールから再結晶すれば mp 203~205° の白色針状晶となる。得量 0.15g である。これをプロトロイコメロン及びロイコメロンロイコアセテートとそれぞれ混融するに融点の降下が認められない。

$C_{32}H_{28}O_{14}$ 計算値 C 60.35 H 4.43 実験値 C 60.42 H 4.16

物質 A よりロイコメロンアセテート 物質 A 3gを 3% NaOH 液100cc と約 1 時間かきまぜれば漸次溶解して褐色液となる。少量の不溶物を濾去し塩酸で酸性にし析出した褐色の沈澱を濾取水洗し、乾燥後氷酢より 1 回再結晶すれば褐色の結晶性物質約 1g を得、これを無水酢酸と 1 滴の濃硫酸でアセチル化し、生成物を氷酢酸でアルコールから再結晶すれば mp 225~227° の黄色針状晶となる。これをロイコメロンペンタアセテートと混融するのに融点降下を認めない。

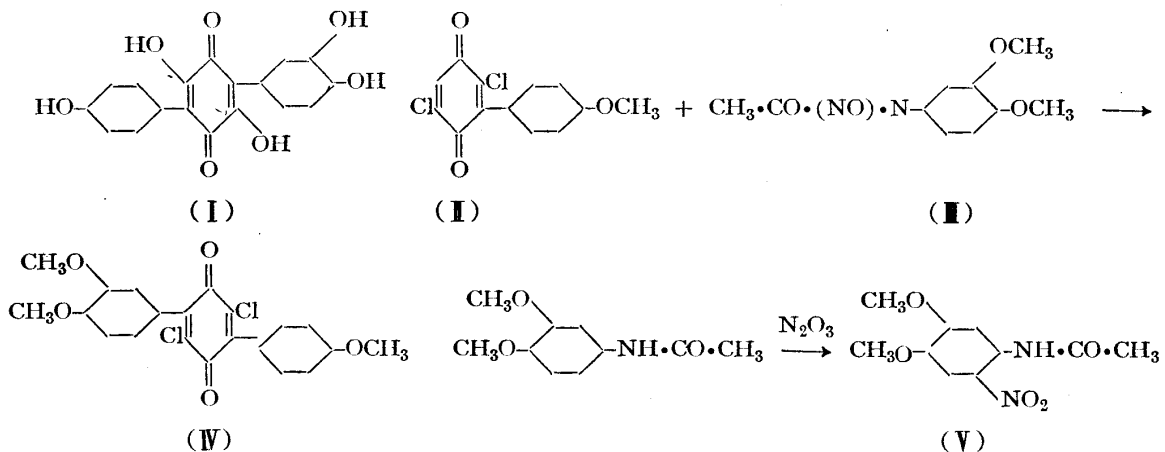
$C_{28}H_{22}O_{12}$ 計算値 C 61.07 H 4.03 実験値 C 61.43 H 4.20

赤木満洲雄：クロカワの色素成分研究 (第2報)

(Lencomelon の合成)

著者はさき⁽¹⁾に食用キノコのクロカワ *Polypoms leucomelas* Fr. から褐色の色素ロイコメロンを分離し、その構造に対し (I) を推定した。このたびこれを合成してその構造を確定することが出来た。

最近⁽²⁾著者は 2,5-Dichlor-benzoquinone に N-Nitrosoacetyl-arylamine を作用させてアリル基を 1 個ずつ段階的に結合する事が出来、この際異つたアリル基を結合させて非対称型の 2,5-Dichlor-3,6-diaryl-benzoquinone を合成し、これをアルカリで処理して容易に非対称型ポリポール酸系化合物に到達できることを知った。著者は始めこの方法によつてロイコメロンを合成しようとし、先ず 2,5-Dichlor-3-anisyl-benzoquinone (II) を製し、これに 4-Acetamino-veratrol の N-ニトロソ体 (III) を作用させて 2,5-Dichlor-3-anisyl-6-veratryl-benzoquinone (IV) を合成しようと企てた。しかし 4-Acetamino-veratrol を常法のように亜硝酸ガスで処理することによつては N-Nitroso 体 (III) を得ることが出来なくて、常に 5-Nitro-4-acetamino-veratrol (V) を得るに過ぎなかつた。恐らく 4-Acetamino-veratrol を NOCl⁽³⁾ で処理すればニトロソ体を得られるであろうが、NOCl の入手が困難であつたのでこの計画を一先ず中止した。そして (III) の代りに Günther⁽⁴⁾ 氏反応により 4-Amino-veratrol のジアゾ溶液に酢酸ナトリウムを加えたものを (I) に作用させて veratryl 基を結合させ (IV) を合成することが出来た。



Günther はかつて芳香族アミンのジアゾ溶液を酢酸ナトリウムの存在でベンゾキノンのアルコール溶液に作用させて Aryl-quinone 類を合成した。この反応は Monoaryl-benzoquinone のほかに Di⁽⁵⁾-, Tri⁽⁶⁾-, Tetra-aryl-

(1) 薬学雑誌, 62, 129 (1942)

(2) 同上, 62, 195 (1942)

(3) J. Chem. Soc. 1940. 369

(4) A.P. 1, 735, 432 : C. 1930. II 137

(5) Kvalnes: J. A. C. S. 56, 2478 (1934)

(6) 浅野・龜田: 薬学雑誌, 59, 768 (1939)