

(速報) 嶋野武, 水野瑞夫, 尾藤正: マメハンミョウ並びに
類似昆虫のカンタリジン, 遊離アミノ酸に就て

**Takeshi Shimano, Mizuo Mizuno and Tadashi Bitō: On the Cantharidine
and free Acids of *Epicauta gorhami* Marseul and Similar Insects.**

マメハンミョウ *Epicauta gorhami* Marseul (三重県, 岐阜県, 栃木県, 新潟県) の夏季採集乾燥したものを日局六 Cantharidine 定量法に従い定量した結果表 1, 2 に示す如く新潟県産マメハンミョウが最大含有量を示し 1.75% であつた. 岐阜県産のものは 0.45% であり一生体中に於ける Cantharidine 含有率はその 94% 以上が腹部に含まれて居る事も認める事が出来た. ハンミョウ *Cicindela chinensis* Degeer セボシジョウカイ *Athemus vitellinus* Kiesenwetter マメコガネ *Popilla japonica* Newman ヒメコガネヒ *Anomala rufocuprea* Motschloky ヒメツチハンミョウ *Meloe auriculatus* Marseul 等からは Cantharidine を認める事が出来なかつた.

生体中の遊離アミノ酸の検出は常法に従い展開液に n-Butanol : AcOH : H₂O (4 : 1 : 2 vol %), Phenol : H₂O (10 : 2 vol %) を用い, 粉末とした資料を 60% EtOH で温浸出した溶液を試液として二次元展開後 Ninhydrine 試液により呈色させ各々アミノ酸の spots を確認した. *Epicauta gorhami* に於ける遊離アミノ酸は Proline, Leucine, Valine, Glucosamine, Alanine, Tyrosine, Serine, Glutamic acid, Aspartic acid と尙不明の数種の spots を認めた. (第 3 表参照)

Table I. Amount of Cantharidine.

Insect Name		Amount (%)
<i>Epicauta gorhami</i>	Gifu Prefecture	0.447
	Mie Prefecture	0.731
	Tochigi Prefecture	0.400
	Niigata Prefecture	1.751
<i>Cicindela chinensis</i>		0
<i>Athemus vitellinus</i>		0
<i>Popilla japonica</i>		0
<i>Anomala rufocuprea</i>		0
<i>Meloe auriculatus</i>		?

Table 2. Amount of Cantharidine of each parts.

Part	Weight Comparison (%)	Contain rate (%)
head	9.333	2.5
breast	22.635	1.2
abdomen	48.614	94.0
leg	9.370	2.0

Table 3. Rf Valus of free amino acids in the living body

Amino acid	Rf Volus*		Epicauta gorhami	Lytta Vesicatoria**	Mylabris cichorü***
	(I)	(II)			
Prohine	0.42	0.89	0		
Leucine	0.69	0.86	0	0	
Valine	0.53	0.74	0	0	
Glucosamine	0.28	0.52	0		
Alanine	0.39	0.60	0	0	
Tyrosine	0.59	0.66	0		
Serine	0.28	0.35	0	0	0
Glutamic acid	0.32	0.20	0	0	0
Aspartic acid	0.26	0.12	0	0	0

* I : n-BuOH : AcOH : H₂O=4 : 1 : 2 (vol %). II : PhOH : H₂O=10 : 2 (vol %).

** *** used to E. Merk of specimen.

Filter paper : Toyo No. 50 40×40 cm Asenting Methode.

Spraying reagent : 2.5% Ninhydrine Butanolic.

(速報) 中沢浩一, 松浦信：縮合剤としてのポリリン酸の利用研究

Kōichi Nakazawa, Shin Matsuura : Studies on the Application of
Polyphosphoric Acid as a Condensation Agent.

近年ポリリン酸は分子内縮合剤として注目されてきた⁽¹⁾。例えばイソキノリン，インドール等の合成，β-, γ-芳香核置換脂肪酸より環状ケトンの合成等に應用され，又従来各種の縮合剤を用いて収率不良，或はその実現の困難視されていたある種の反応が容易に，好収率で実施できることが明になった。

著者等は初め「フラボノイド及び近縁化合物の核置換体の合成研究」⁽²⁾に関連する模型実験のため本試薬を分子間縮合剤として應用しようと考えた。先ずこれをカルボン酸とアニオノイド置換基を有する芳香族化合物との間の縮合反応に用い得るかどうかを調べる手始めにフェニル酢酸類と1価，2価フェノール類との縮合に使つて見た処，相当の成績で反応物が得られたのでここに速報する。

文献によれば⁽³⁾フェニル酢酸クロリドとアニソールをCS₂に溶し，フリーデル・クラフツ反応によつて縮合すれば4-Methoxydesoxybenzoin (I)が得られる。著者等はフェニル酢酸とアニソールを過剰のポリリン酸と共に煮沸水浴上に1.5時間加熱し，冷後水を加えてポリリン酸を分解し，水蒸気を吹込んで揮発分を除き，冷後固形物を1回アルコールより再結晶することによつて簡単に同一物を合成した。収率(理論の58%)は優秀とは云い得ないが製品は全く純粹(mp 76°)(文献値 76°)である。フリーデル・クラフツ反応の生成物は2~3回精

(1) H. Snyder : J. Am. Chem. Soc. **72**, 2962 (1950); A. Koebner, R. Robinson : J. Chem. Soc. **1938**, 1994, **1945**, 582; R. Gilmore, W. Horton : J. Am. Chem. Soc. **73**, 1411 (1951). なお，釘田(博) : 薬学研究 **25**, 111 (1953) (綜説) 参照。

(2) 中沢，松浦 : 薬学雑誌 **73**, 481, 484, 751 (1953).

(3) E. Ney : Ber. **21**, 2445 (1888).