value of the one are 186° and $C_{16}H_{26}O_6$, and that of the other are 275° and $C_{19}H_{30}O_7$.

At high temperature, we obtained acetone, acetic acid, succinic acid, dimethylmalonic acid and a crystal (mp 245～246°, $C_{14}H_{24}O_5$).

Many of the terpenes have the configuration from which dimethylmalonic acid can be obtained by the oxydation. Moreover, the molecular skeletone of G-II ($C_{20}H_{32}$) is the same as the diterpene and as we expected, G-II showed the deep red color by the Liebermann's color reaction. L. Ruzicka (2) found that the di- and triterpene alcohol and acid showed often the red color by the Liebermann's reaction.

By these experiments, we believe that Grayanotoxins may be belong to the diterpene alcohol.

Studies on the Active Principles of "Leucothoe Grayana" V. Minoru NAKAZIMA, Schikiro MIYAZIMA, Tohichi SUGA and Zyunkichi IWASA (Laboratory of Agricultural Chemicals, Kyoto University) Received Feb. 21, 1950. *Bothu-Kagaku* 15, 30—31 1950 (with English resume 31)

5 はなひりのきの有効成分の研究 V. (1) Grayanotoxin II の加里熔融に就て

中島稔・宮島式郎・須賀藤七・岩佐順吉（京都大学農薬化学研究室）25. 2. 21 受理

Grayanotoxin II を粉末 KOH と約 200° 附近に徐々に加熱すると大部分樹脂化するが少量の酸混合物を得る。之を減圧で分溜すると少量の iso-butyric acid と極微量の結晶酸を得た。この結晶酸は mp 60～65° で未だ少し不純であるが微量のためそのまゝ p-jodphenacylester にすると美しい針状晶を得た。稀メタノールで数回再結すると mp 93～97° で元素分析値は $C_6H_{12}O_3$ の組成を有する oxy 酸の p-jodphenacylester に一致する。この oxy 酸の構造を決定するために G-II から得た上記の結晶酸を更に分解して研究する事は試料が微量のため不可能である。

そこで私達は $C_6H_{12}O_3$ なる組成を有する種々の oxy 酸並にその p-jodphenacylester を合成し天然物との混融に依りその構造を確めんとした。

$C_6H_{12}O_3$ の組成の oxy 酸は理論上 31 ケの異性体が考えられる。そこで先ず之等の異性体の中で，既に文献に記載してあるもので mp 60～65° 附近のものを選び特に G-II からアセトン及び iso-butyric acid

The melting points of the oxy acid isomers ($C_6H_{12}O_3$) and their p-jodphenacylesters

Acid	Formula	Melting points	
		Acid	p-Jodphenacyl-ester
α-Oxy-n-caproic acid	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH(OH)\cdot COOH$	57～59°	106～107°
α-Oxy-iso-caproic acid	$(CH_3)_2CHCH_2CH(OH)\cdot COOH$	55～56°	90～92°
β-Oxy-iso-caproic acid	$(CH_3)_2CHCH(OH)CH_2COOH$	liquid (bp 165°/35)	92～93°
α-Oxymethyl-iso-valeric acid	$(CH_3)_2CH-CH(CH_2OH)-COOH$	62～64°	90～92°
β-Oxymethyl-iso-valeric acid	$(CH_3)_2C(CH_2OH)-CH_2-COOH$	60～63°	103～104°
α-Oxy-α, β-dimethyl-butyric acid	$(CH_3)_2CH-C(CH_3)(OH)-COOH$	63～65°	96～97°

(1) 第 IV 報： 防虫科学 15, 28, 1950

が分解物として耶離出來る事から iso-propyl 基を有するものに重点を置いて表に示す様な6種の $C_6H_{12}O_3$ なる oxy酸及びその p-jodphenacylester を合成し混融試驗を行つた所 G-II の加里熔融に依り得られた oxy酸は上表中の最後の α-oxy-α, β-dimethylbutyric acid である事を確認した。

実　　驗

G-II の加里熔融： G-II 5g と粉末 KOH 20g をニッケル製容器に入れ油浴中で 200～220° で4時間加熱する。熱い間に黒褐色樹脂狀物質を KOH 層から分ける。樹脂狀物質は冷却すると粉末になる。水に溶して硫酸酸性としエーテルで抽出し抽出液は飽和重曹水で数回振盪抽出する。重曹液は再び硫酸酸性とし樹脂狀物質をエーテルで抽出し脱水後エーテルを回收すると弱い酪酸臭を有する褐色樹脂狀物質 3.0g を得る。

之をゼーベルフラスコで減圧蒸溜するがこの際受器を附し之を寒剤で冷却して置く。4 mm の減圧で蒸溜し浴温 190° 以下の溜分を集めるとゼーベルには粘稠な油狀物質，受器には無色の液体が溜出して來る。前者は放置すると次第に結晶して來る。 mp 60～65° 收量 30 mg.

物質(mg)	CO_2(mg)	H_2O(mg)	C(%)	H(%)
2.454	5.031	1.949	55.99	8.88
		$C_6H_{12}O_3$	54.54	9.09

この結晶を酒精に溶かし稀 KOH 液で中和すると白濁するので之を濾過した後蒸発乾涸し再び少量の酒精に溶解し之に p-jodphenacyl-bromide 70 mg を加え1時間逆流加熱し冷却すると黄色油狀物と沈澱を生成する。後者を稀メタノールから再結すると美しい針狀晶を得る。mp 93～97° 油狀物は乾燥後石油エーテル抽出し冷却すると再び結晶を得る。mp 95～96° 收量 10 mg.

之を α-oxy-α, β-dimethylbutyric acid p-jodphenacylester (mp 96～97°) と混融しても融点降下を認めない。

物質(mg)	CO_2(mg)	H_2O(mg)	C(%)	H(%)
2.377	3.907	1.011	44.82	4.75
		$C_{14}H_{17}O_4J$	44.68	4.52

受器中の液体は強い酪酸臭を有する。收量 0.34 g この酸を稀 KOH 液で中和後蒸発乾涸し加里塩を酒精に溶解し p-jodphenacylbromide 0.6 g を加えて1時間逆流加熱し冷却すると鱗片狀晶を得る。之を稀酒精で再結する。mp 103～108.5° 收量 0.41 g.

之を iso-butyric acid p-jodphenacylester (mp 108～109°) と混融しても融点降下を認めない。

α-Oxy-α, β-dimethylbutyric acid の合成： Methylisopropylketone 7.5 g に青化曹達 4 g を水 20cc に溶解した液を加え氷で冷却し液温を 10～20° に保ち攪拌し乍ら 40 % 硫酸 17 cc を滴下する。滴下後更に15分間攪拌を続けた後放置すると液は二層に分離するので水層を分別しエーテルで抽出した後抽出液を油層と合し脱水後エーテルを回收する。残留物は減圧蒸溜を行う。 bp 82°/15 mm 收量 4.55 g.

この Methylisopropylketone cyanhydrine 2 g に 40 % 塩酸 6 g を加え 7 日間室温に放置する。之に水を加え湯煎上で蒸発乾涸する。残渣をエーテルに溶解し不溶物を濾別後エーテルを回收する。残留物は放置すると結晶するので之に少量の石油エーテルを加えて結晶を濾別する。 mp 59～60° 收量 0.51 g. 之を更にベンゾールと石油エーテルの混液で再結する。mp 63～65°。

この酸 0.3 g を稀 KOH 液で中和後蒸発乾涸し加里塩を酒精に溶解し p-jodphenacylbromide 0.3 g を加えて1時間半逆流加熱し冷却すると初め少量の油狀物が分れた後結晶が析出して來るので結晶を分ける。收量 0.12 g 之を稀メタノールで再結する。mp 96～97°

物質(mg)	CO_2(mg)	H_2O(mg)	C(%)	H(%)
3.285	5.345	1.351	44.39	4.63
		$C_{14}H_{17}O_4J$	44.68	4.52

本研究は武居教授御指導の下に行つたものであり深甚の謝意を表する。

Resume

When Grayanotoxin-II was fused with KOH powder at 200-220° for 4 hours, the small amount of acid mixture was obtained. By the fractional distillation of this acid mixture under the reduced pressure, iso-butyric acid and the very small amount of crystalline acid ($C_6H_{12}O_3$) melting at 60～65°, (p-jodphenacylester; mp 96～97°) were obtained.

For the determination of the structure of this acid, six isomers of the acid ($C_6H_{12}O_3$) were synthesized (see table) and the acid obtained from G-II was proved to be identical with α-oxy-α, β-dimethylbutyric acid.