hem specialized siphon and trumpet. This species is nocturnal and night biting. In my light trap collection, they showed the first high peak at 22.00-23.00 and the second low peak at 03.00-04.00 in the nocturnal population curve. It is questionable if the adult bites any kind of animal.

3. Larval control of these species is possible by taking out water plants from ponds and marshes.

Studies on the Active Principles of "Leucothoe Grayana" VI Minoru NAKAZIMA and Zyunkiti IWASA (Laboratory of Agricultural Chemicals, Kyoto University) Received Feb. 24, 1951, *Botyu-Kagaku* **16**, 28, 1951 (with English résumé 32)

4. はなひりのきの有効成分の研究 VI Dihydro Grayanotoxin-II の四醋酸鉛及び過沃素酸による酸化反応について

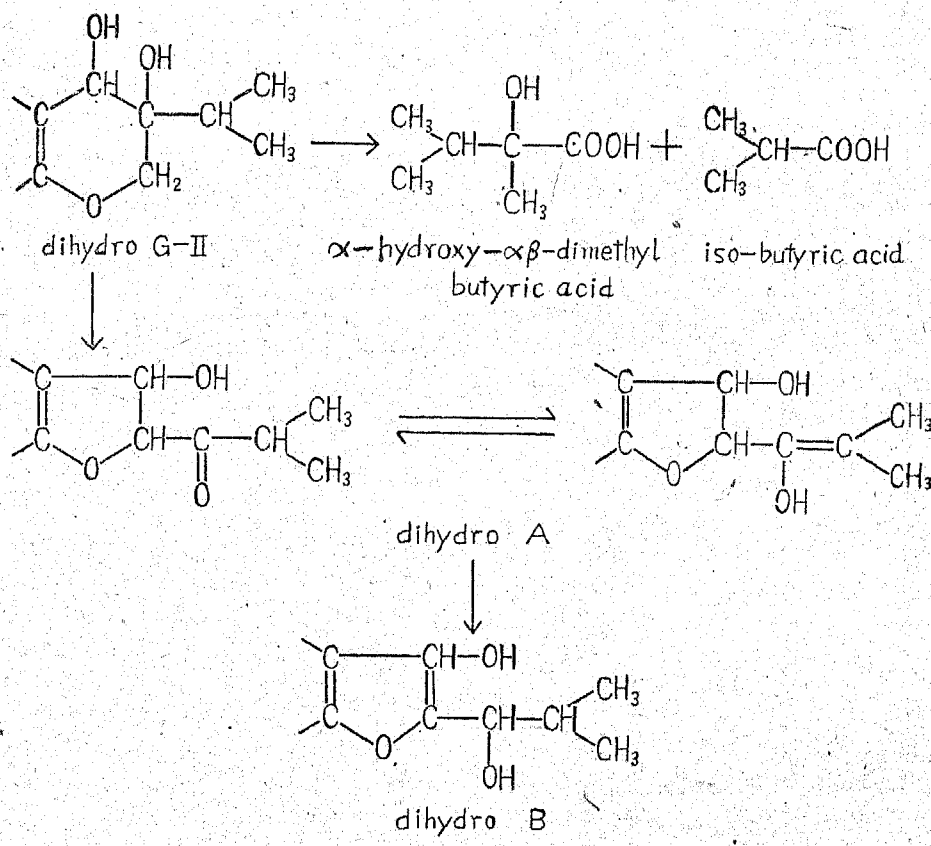
中島 稔, 岩佐順吉 (京都大学農薬化学研究室)

26.2.24 受理

はなひりのきの有効成分の一つである Grayanotoxin-II は前報[1][2] に於て $C_{20}H_{28}O(OH)_4$ にして接触還元すれば α 及び β の dihydro 化合物を得，而もこの α 体と β 体とは立体異性体と考えられる事を報告した。本報に於てはこの四つの水酸基の性質を調べるために dihydro G-II のグライコール開裂試薬による酸化を行つた。

先づ四醋酸鉛により dihydro G-II のグライコールの定量を行つた処丁度 1 mol の試薬を消費して1個のグライコールが存在する事が分つた。又フクシン亜硫酸液による定性反応を行つた処フオルムアルデハイドの生成が認められず従つてグライコールの二個の水酸基は何れも第二級或は第三級の水酸基である事が分つた。又四醋酸鉛と同様なグライコール開裂試薬である過沃素酸によるグライコールの定量も全く同一の結果を得た。そこで α-dihydro G-II をベンゼンとエーテルの混液中で四醋酸鉛で酸化すると $C_{20}H_{32}O_5$ の元素分析値を有する mp 157−158° の結晶と樹脂状物を得た。この結晶はアルカリ性又は酸性の溶媒中で暫時加熱するか或は単に水と長時間加熱する事により mp 247−248° の物質となる。又 190−200° 附近に加熱すると発泡して同じ物質となる。前者を α-dihydro A とし後者を α-dihydro B とする。α-dihydro A 及 B は共にカルボニル基の定性反応を示さない。A はアセチル化すると樹脂状物しか得られないが B は mp 206° の結晶を得る。このアセタートのアセチル基を Bredereck 法[3] により定量すると四個のアセチル基が存在する事が分つた。この事実は誠に不思議な事であつて α-dihydro G-II の四個の水酸基中四醋酸鉛の酸化によりグライコールを形成して居る二個の水酸基は酸化開裂されたにも拘らず B に於ては再び二個の水酸基が増え四個の水酸基が存在する事になる。そこでこの反応が果してグライコール開裂反応であるかどうかを更に検討するために tetracetyl α-dihydro G-II に四醋酸鉛を作用させて副反応の一つである脱水素反応が行われたか否かを試して見ても全然反応しない。又かゝる副反応のない上述の過沃素酸によつても酸化される処からグライコール開裂反応である事は先づ疑がない。更に Denigé の試薬による第三級水酸基の定性反応は dihydro G-II では明らかに陽性であるが A 及び B は共に陰性である。従つてグライコールの中少くとも一個の水酸基は第三級と考えられる。更に A は水素は吸収しないが常温で過マンガン酸加里により容易に酸化されてアセトンを生成する事実からイソプロピル基がこの第三級水酸基を有する炭素原子に結合して居る如くに思われる。この様に考えると前報[1] に於て報告した G-II を加里熔融した際に得られる α-hydroxy-α, β-dimethyl-butyric acid の第三級水酸基がこのグライコールの水酸基の一つであると考えられる。そこで α-dihydro G-II を四醋酸鉛で酸化して α-dihydro A を得これが転移して α-dihydro B となる反応は図の様に考える事が出来る。

α-dihydro B は酸化剤に対して非常に安定であるが α-dihydro A は B よりも遙に不安定な構造を有し容易に無水クロム酸により酸化されて mp 115−117° の鋭敏に銀鏡反応を呈する結晶を得る。この物質は再結を繰り返すと 122° で融けると同時に凝固して 151−2° で再び融け更に再結を繰り返す事により mp 151−2° を示すに至る。又この mp 122° の物質は単に加熱熔融する事により mp 151−2° の物質に転移する。これは α-dihydro A から B への転移と同様な転移現象であると考えられる。そこで mp 122° の物質を α-dihydro C とし mp 151−2° の物質を α-dihydro D とする。D は C と同じく銀鏡反応を呈する。更に D をアルカリ性銀溶液で酸化すると酸性物が得られる事より D 及び C はアルデハイド基を有して居る事が分る。従つて A の第一級水酸基が酸化されて生じ



たものであり且つこの第一級水酸基は dihydro G-II のグライコール開裂反応により新に生成されないからこの事実は G-II に第一級水酸基が存在するものと考える事が出來る。

以上一連の酸化反応は α-dihydro G-II について行つたものであるがこれと同様に β-dihydro G-II に於ても夫々相当する β-dihydro A (mp125−128° (分解)), β-dihydro B (mp251−253°), β-dihydro D (mp 209−211°) 及び D をアルカリ性銀溶液により酸化して mp 176° (分解)の黄色の酸が得られる。又四醋酸鉛による酸化反応の際溶媒としてベンゼン＋エーテルの代りに氷醋を用いても同様に α-dihydro A 及び β-dihydro A が得られる。

以上の如く α 体と β 体とが同じ反応経過をたどり且つ類似の反応物を生ずる事は前報[2] に於て報告した α 体及び β 体が立体異性体である事を裏書するものである。

実　　験

α-dihydro G-II のグライコールの定量

A) 四醋酸鉛：試料 (mp 260−262°) 0.2468g を純氷醋 50cc に溶かしこれに n/10 四醋酸鉛一氷醋溶液 20cc を加え 20 時間室温に放置する。この際同時に盲験を行う。次で各容器に醋酸ソーダ 25g と沃度加里 1g を水 50cc にとかした溶液を夫々 20cc づゝ加えて 5 分間放置し遊離した沃度を n/10 $Na_2S_2O_3$ で澱粉を指示薬として滴定すれば 13.85cc を消費した。(1 mol 理論値：13.92cc) 故に消費された四醋酸鉛は 0.995 mol に相当する。

B) 過沃素酸：試料 (mp 251°) 100 mg を酒精 10cc に溶解しこれに n/10 過沃素酸水溶液 10cc を加え 20° の恒温浴に 48 時間放置す。尚この際同時に盲験を行う。次で各容器に夫々 20 %沃度加里水溶液 10cc, 20 % H_2SO_4 2cc を加えて 5 分間放置後遊離した沃素を n/10 $Na_2S_2O_3$ で澱粉を指示薬として滴定すれば 5.23 cc を消費す。(1 mol 理論値：5.63cc) 故に消費された過沃素酸は 0.93 mol に相当する。

tetracetyl-α-dihydro G-II のグライコールの定量：試料 0.1319g を上述の A) と同様に処理後 n/10 $Na_2S_2O_3$ で滴定すれども盲験と差はなく試薬は全然消費されなかつた。

α-dihydro G-II の四醋酸鉛による酸化生成物のフクシン一亜硫酸による定性反応：試料を極小量小試験管に取り純氷醋 0.5cc に溶解しこれに n/10 四醋酸鉛一氷醋溶液を 4 滴加えて 1 分間加熱す。次でこれに

少量の水を加えたる後亜硫酸（亜硫酸ソーダ＋2n-H_2SO_4）を数滴加えると直ちに硫酸鉛の白色沈澱が生成する。これにフクシン－亜硫酸溶液を数 cc 加えて放置するも特有の赤色を示さない。

α-dihydro G-II の四醋酸鉛酸化

A）試料 5g を無水ベンゼン 150cc と無水エーテル 20cc の混液に懸濁し 35－40° に保ち攪拌しつゝ四醋酸鉛 6.5g を 3 回に分けて加える。沃度加里澱粉紙でその都度反応を検すると約 30 分間で大部分の四醋酸鉛は消費される。反応終了後析出した二醋酸鉛を濾別しこれは再びベンゼンとエーテルの混液で沸騰加熱後濾液は前のと合して溶媒を溜去する。残づた結晶と樹脂狀物の混合物にエーテルを少し加えて結晶を濾別する。mp 147－157° 收量 3.67g これをエーテルより再結すれば mp 157－158° の針狀晶を得る。

物質(mg)	CO_2(mg)	H_2O(mg)	C(%)	H(%)
2.810	7.025	2.295	68.20	9.14
		$C_{20}H_{32}O_5$	68.18	9.09

物質(mg)	campher(mg)	Δ	K	M
0.307	3.232	10.6°	40	358.4
			$C_{20}H_{32}O_5$	352

B）試料 3g を純氷醋 100cc に溶解しこれに四醋酸鉛 3.5g を氷醋 100cc に溶解した液を加えて上と同様な方法で反応の終末を検して後 40° 以下で減圧濃縮し残液には水を加えて更に濃縮して出來るだけ醋酸を除いた後醋酸エステルで抽出し重曹で軽く振つて残存醋酸を除去後濃縮して放置せば mp 155－157° の結晶 1.7g を得る。上記の α-dihydro A と混融しても融点降下を示さない。

β-dihydro G-II の四醋酸鉛酸化

A）試料 4g を α 体の場合と全く同様にベンゼン＋エーテル中で処理すれば mp 123－5°（分解）の結晶 2.3g を得る。

B）試料 2g を氷醋 20cc にとかし α 体の場合と全く同様に処理すれば濃縮した際直ちに結晶を析出する。これを醋酸エステルより再結すれば mp 125－8°（分解）收量 1.4g 上記の β-dihydro A と混融しても融点降下を示さない。

α-dihydro G-II の過沃素酸々化：試料 5g を木精 400cc に溶かしこれに過沃素酸 5g を水 250cc に溶かした溶液を冷却しつゝ加えて後 24 時間室温に放置す。次で過剰の過沃素酸をグリセリンで分解後 35° 以下で 400cc を溜去すれば結晶と樹脂狀物を析出する。これをそのまゝエーテル抽出し反応容器に附着せる混合物のエーテル溶液と合し 2n-NaOH で充分振れば中性部より 3.25g の結晶と樹脂狀物，酸性部より 1.3g の同様の混合物を得る。中性部の結晶は醋酸エステルより再結すれば mp 247－8°。收量 2.2g。酸性部の結晶は同様に処理すれば mp 235－7°。收量 0.9g。中性部の結晶と酸性部の結晶は混融しても融点降下を示さないし又夫々は四醋酸鉛により得られた α-dihydro B と混融しても融点降下を示さない。又この三者のアセタート間にも同様な關係が認められる。且つ一度酸性部より得られた結晶は再び 2n-NaOH にはとけない処より幾分混存して居たエノール型の α-dihydro A が Na 塩となつて 2n-NaOH に溶けるが同時に轉移して α-dihydro B となるものと考えられる。

尙 β 体は過沃素酸により同様の処理をしても樹脂狀物しか得られなかつた。

α-dihydro A の dihydro B への轉移

A）木精と苛性加里による方法：試料（mp147－157°）1.5g を木精 4cc に溶解し苛性加里 5g を水 5g に溶かした液を加えると直ちに橙色透明になる。これを 2 時間沸騰加熱後木精を回收し残液をエーテル抽出すれば mp 243－246° の結晶を 1.37g 得る。これを醋酸エステルより再結すれば mp 244－248° の柱狀晶を得る。

物質(mg)	CO_2(mg)	H_2O(mg)	C(%)	H(%)
2.510	6.255	2.120	67.96	9.45
		$C_{20}H_{32}O_5$	68.18	9.09

B）水性苛性加里による方法：試料 0.2g に 1% KOH 30cc を加えて 2 時間緩かに沸騰加熱する。反応液は黄橙色を呈する。これをエーテル抽 すれば mp 238－246° の結晶 0.2g を得る。これを上記の dihydro B と混融しても融点降下を示さない。

C）水による方法：試料 0.2g に水 20cc を加え 2 時間緩かに沸騰加熱後エーテル抽出すれば mp191－210° の結晶 0.17g 得る。これを醋酸エステルより再結すれば mp 242－250°，上記の dihydro B と混融しても融点降下を示さない。

D）加熱による方法：試料を小試驗管に取り金屬浴中で 200° 附近に加熱すると発泡し之を冷却すると結晶化する。mp245－246° で dihydro B と混融しても融点降下を認めない。

β-dihydro A の dihydro B への轉移：試料（mp 125－8°）0.5g を木精 15cc に溶解し苛性加里 2g を水 2g に溶かした液を加えると直ちに橙色透明になる。これを 2 時間加熱後前と同様に処理すると mp 252－4° の結晶 0.3g を得る。

物質(mg)	CO_2(mg)	H_2O(mg)	C(%)	H(%)
2.925	7.307	2.380	63.12	9.11
		$C_{20}H_{32}O_5$	68.18	9.09

α-dihydro B のアセチル化：試料 0.5g をピリヂン 2.5g に溶解しこれに無水醋酸 2.5g を加え 22時間 95−100° の金属浴にて加熱後これを氷水中に注ぐし攪拌すると結晶化する。これを濾別し稀酒精より再結すれば mp 205−6° の針状晶を 0.4g 得る。これを tetracetyl β-dihydro G-II (mp 207°) と混融すれば mp 182° を示す。

物質(mg)	CO_2(mg)	H_2C(mg)	C(%)	H(%)
2.550	6.085	1.835	65.07	8.05
		$C_{28}H_{40}O_9$	64.62	7.70

アセチル基の定量

物質(mg)	n/20NaOH(c.c.)	CH_3O(%)
60.5	9.37	33.31
	$C_{20}H_{28}O_5(COCH_3)_4$	33.08

α-dihydro A の $KMnO_4$ 酸化：試料 1g を 1% 苛性加里 100cc に溶解しこれを 20−21° に保ちつゝ 1% $KMnO_4$ 溶液を攪拌しつゝ滴下する。165cc 加えると最早消費されぬので滴下を中止し一夜放置後 MnO_2 を濾別しこの濾液をアルカリ性のまゝで減圧濃縮する。約 50cc 迄濃縮すると結晶が析出する。これを濾別後濾液はアルカリ性のまゝでエーテル抽出すると mp 240−245° の結晶 0.43g を得る。これを醋酸エステルより再結すると mp 244−248° となり α-dihydro B と混融するも融点降下を認めない。溜出液約 300cc に 2.4-dinitro phenylhydrazin 0.3g の硫酸酒精液を加えると瞬時に黄濁し間もなく結晶が析出する。これを酒精から再結すると mp 124−125° である。これをアセトンの 2.4-dinitro phenylhydrazon (mp 124−125°) と混融するも融点降下せず。

物質(mg)	N(cc)	(N%)
2.213	0.434(8°, 768.4mm)	23.59
	$C_9H_{10}O_4N_4$	23.52

B を抽出した残液は硫酸で酸性となした後エーテル抽出すると結晶の混在してゐる樹脂状物を 0.54g 得る。この酸部に少量のエーテルを加えて稍々難溶の結晶酸を一部分離する。mp 100−101.5°。收量 0.05g。蓚酸 (mp 101−102°) と混融するも融点降下を示さない。

α-dihydro A の CrO_3 酸化：試料 1.55g を純氷醋 50cc に溶解し 50−55° に保ちつゝ攪拌しながら 10% CrO_3−80% 醋酸溶液を少量づゝ 6.5cc 加える。(1 mol 理論値：0.29g) CrO_3 が全部消費された後減圧で醋酸を回收し残部に n-H_2SO_4 を加えると忽ち結晶が析出する。これを濾別後濾液をエーテル抽出すると更に結晶を得るのでこれを合して水から再結すると美しい柱状晶 0.62g を得る。mp 122° で融けると同時に凝固して 151−2° で再び融ける。更に再結を重ねると mp 151−152° に至る。mp 122° の dihydro C も mp 151−152° の dihydro D も共に顯著な銀鏡反応を呈する。

α-dihydro C の轉移：試料 (mp 122°) 0.1g を小試驗管に取り金属浴中で除々に加熱すると浴温150° で融けると同時に凝固する。mp 150−1° で上記の dihydro D と混融するも融点降下を示さない。

物質(mg)	CO_2(mg)	H_2O(mg)	C(%)	H(%)
2.875	7.195	2.190	68.25	8.52
		$C_{20}H_{30}O_5$	68.57	8.57

β-dihydro A の CrO_3 酸化：試料 1g を純氷醋 50cc に溶かし 50° で攪拌しつゝ 10%CrO_3−80%醋酸溶液を加えれば 3.2cc を消費する。(1 mol理論値：0.19g) α 体と同様に処理し醋酸エステルより再結すれば mp 209−211° の結晶 0.7g を得る。この結晶も亦顯著な銀鏡反応を呈する。

物質(mg)	CO_2(mg)	H_2O(mg)	C(%)	H(%)
4.105	10.429	3.129	69.28	8.53
		$C_{20}H_{30}O_5$	68.57	8.57

α dihydro D のアルカリ性銀溶液による酸化：試料 0.2g を 15cc の熱水に溶かし冷却するのを待つてアルカリ性銀溶液（硝酸銀 0.3g を水 25cc に溶かしこれに 25% 苛性ソーダ 0.5g を加えて生成した水酸化銀に濃アンモニヤ水 1.3cc を加えて溶かした溶液）中に加えると直ちに銀が析出する。これを 2 時間放置後更に 30 分間湯浴上で加温した後析出した銀を濾別する。濾液をアルカリ性のまゝエーテル抽出するも溶解するものはない。そこで抽出残液を 2n-HCl で酸性とする。この際塩化銀は析出しない。これをエーテル抽出すれば粘稠な油状物を 0.32g 得る。これを再び 2n-NaOH に溶かし冷却し乍ら 2n-H_2SO_4 で酸性とすると沈澱が析出するもこれを濾別すれば濾紙上で再び樹脂状物となる。

β-dihydro D のアルカリ性銀溶液による酸化：試料 0.3g を出來るだけ少量の熱水（約 100cc）に溶かし室温に冷却後アルカリ性銀溶液（上記の組成と同一）中に加える。直ちに銀を析出する。これを上記と同様に処理すれば中性部よりは微少量の樹脂状物を得るが酸性部よりは結晶と樹脂状物を得る。これに少量のエーテルを加えて結晶を分離すれば黄色の結晶 0.2g を得る。これを醋酸エステルで再結すれば mp 176° で分解する。2n-NaOH にとけ酸性とすれば再び黄色の結晶が析出する。

物質(mg)	CO_2(mg)	H_2O(mg)	C(%)	(H%)
3.310	8.000	2.370	65.91	8.01
		$C_{20}H_{30}O_6$	65.57	8.20

本研究は武居教授の御指導の下に行つたものであり又研究費の一部は文部省科学研究費に依つたものである。併せ深甚の謝意を表する。

文　　献

1) 宮島，武居：農化 **10**, 1093, (1934)；同誌 **12**, 497 (1936)
2) 中島，岩佐：防虫科学 **14**, 11 (1949)
3) Bredereck：Angw. Chem. **45**, 241 (1932)
4) 中島等：防虫科学 **15**, 30 (1950)

Résumé

α-Dihydro G-II, $C_{20}H_{28}O(OH)_4$, was oxidized to α-dihydro A (mp. 157-8°) by 1 mol lead-tetracetate or periodic acid, but its acetate was not oxidized. Then, α-dihydro G-II was considered to have one glycol. α-Dihydro A was easily rearranged to α-dihydro B (mp. 247-8°) which had four hydroxyl groups and both showed no characteristic reaction of carbonyl group. It was very unexpected phenomenon that the reaction product, α-dihydro B, had four hydroxyl groups, in spite of that the glycol of α-dihydro G-II, having four hydroxyl groups, was cleavaged by lead-tetracetate or periodic acid. As the following reasons, the isopropyl group would be linked to the carbon atom with the tertiary hydroxyl group, and then the tertiary hydroxyl group of α-hydroxy-α, β-dimethyl butyric acid, obtained by alkali fusion of α-dihydro G-II, was one of the hydroxyl groups of glycol;

1. Each of the hydroxyl groups of the glycol was secondary or tertiary and not primary, because formaldehyde was not produced by lead-tetracetate oxidation.
2. It was proved by Denige's test that the tertiary hydroxyl group in G-II did not remain in the reaction product. Then at least one of the hydroxyl groups of glycol was tertiary.
3. α-Dihydro A was easily oxidized to aceton by $KMnO_4$.

The above unexpected reactions could be explained reasonably as shown in the figure.

α-Dihydro A was oxidized by CrO_3 to α-dihydro C (mp. 122°) which was easily rearranged to α-dihydro D (mp. 151-2°). α-Dihydro C and D had aldehyde group which was produced by the oxidation of the primary hydroxyl group of α-dihydro A and they showed clearly the silver-mirror reaction and α-dihydroD was oxidized by Ag_2O to the acidic substance. Consequently, α-dihydro G-II had one primary hydroxyl group, because the primary hydroxyl group could not be produced by glycol cleavage.

The reactions of β-compounds were similar to α-compounds and these facts showed that β-compounds were the stereo-isomers of α-compounds.

Studies on the Active Principles of "Leucothoe Grayana" VII: Minoru NAKAZIMA and Zyunkiti IWASA. (Laboratory of Agricultural Chemicals, Kyoto University) Received Feb. 24, 1951, *Botyu-Kagaku* **16**, 32, 1951 (with English résumé 34)

5. はなひりのきの有効成分の研究 VII.[1] Grayanotoxin II の推定構造式，中島稔，岩佐順吉（京都大学農薬化学研究室）26. 2. 24 受理。

私達は前報に於いて Grayanotoxin II ($C_{20}H_{32}O_5$) が Liebermann 反應を呈し，diterpene alcohol の一種である事を報告し，又 G-II. の$KMnO_4$酸化により，アセトン，醋酸，蓚酸，琥珀酸，及びdimethylmalonic acid を，加里熔融により蓚酸，イソ酪酸及び α-hydroxy-α, β-dimethylbutyric acidを單離確認した。又 G-II のオゾン酸化により $>C=CH_2$ 基の存在を確認し更に dihydro A の CrO_3 酸化により G-II に第一級の水酸基が存在する事も証明した。

以上の実驗により G-II の 20 個の炭素の中 14 個の炭素の性質は判明し，この中で dimethylmalonic acid の 2 個のメチル基の炭素，α-hydroxy-α, β-dimethyl butyric acid の 6 個の炭素，メチレン基及び第一級水酸基の 2 個の炭素の合計 10 個の炭素は環を形成する事は出來ないから，G-II は残りの 10個の炭素で環を形成する卽ち decaline 核を有するものと思われる。又G-II の 5 個の酸素の中，4 個は水酸基でその他にメトオキシル基，アセチル基，カルボニル基及び酸基等は存在せず従つて残りの一個の酸素は不活性のエーテル型の酸素と考えられるので G-II は含

(1) 第 VI 報：防蟲化学 **16**, 28, 1951