Oxydation von λ -Oxy u. λ -Keto-stearinsäure.

5g λ -Oxystearinsäure (Fp. 72–74°, dargestellt nach Grün u. Woldenberg: Am. Soc. 31, 504) werden mit 30 cc HNO₃ (d. 1.40) auf dem Wasserbade verdampft. Es wurden 1.5g weisser, krystallinischer Rückstand (Fp. 93–96°, aus Wasser) erhalten. 0.2464g Subs. neutralisirten 22.26 cc N/10 KOH. Mol. Gew. Ber. f. C₁₁H₂₀O₄ 216, f. C₁₂H₂₂O₄ 230. Ger. 221. Das aus 5g λ -Ketostearinsäure (Fp. 78–80°, dargestellt nach Thomas u. Deckert: C. 1921. I. 489, Semicarbazon Fp. 123°) und 50 cc HNO₃ (d. 1.40) erhaltene Oxydationsprodukt schmolz zwischen 89–98°. 0.0138g Subst. neutralisirten 1.24 cc N/10 KOH. Mol. Gew. Gef. 221 (d. h. liegt zwischen C₁₁H₂₀O₄ u. C₁₂H₂₂O₄).

Beim Oxydiren von 5g λ -Ketostearinsäure mit verdünnter KMnO₄ wurde ziemlich reine Undecandisäure (Fp. 107–109° aus Wasser), Mol. Gew. 213.

Oxydation von Trioxystearinsäure.

6g Trioxystearinsäure (aus Ricinolsäure) lieferten beim Oxydiren mit HNO₃ ein Gemisch von Dicarbonsäuren, woraus sich nach der üblichen Methode 1.5g Kerkssäure (Fp. 138–140°) und 0.3g Azelainsäure (Fp. 105–107°) trennen liessen.

Y. Asahina und T. Ohta: *Nachtrag zur Kenntnis des Evodiamins und des Rutaccarpins.*

Früher haben die Verfasser gezeigt, dass das Oxyevodiaminhydrochlorid, wie auch das Isoevodiamin, beim Schmelzen in das Rutaccarpin uebergeführt werden. Es wurde nun gezeigt, dass das Evodiamin selbst durch Schmelzen in Rutaccarpin ueberght. Da diese Umwandlung auch in Kohlensäureatmosphäre erfolgt, so lässt es sich vermuten, dass hierbei nicht etwa Oxyevodiamin als Zwischenprodukt auftritt, sondern das Evodiamin unter Abspaltung von Methan abgebaut wird.

Schmilzt man 2-Carboxy-3-[β -Aminoäthyl]-indol mit N-Methyl-isatosäure-anhydrid bei 166–165° Zusammen, so erhält man I, (hell gelbe Prismen, Fp. 212°, leicht löslich in Säuren und Alkalien, die Lösung fluorescirt schwach violett.). Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid geht es in II ueber, gelbliches Pulver, sinternd gegen 190–200° und schmelzend unter Zers tzung zwischen 210–215°. Weder durch Reduktion mit Eisessig und Zink, noch mit Natriumamalgam und Ameisensäure wurde daraus Evodiamin gewonnen.

Schmilzt man 3-[β -Aminoäthyl]-indol mit Isatosäure-andyhydrid zusammen, so erhält man die Verb. III, farblose Prismen von Fp. 158°, aus der man durch Erhitzen mit Ortho-Kohlensäureester, oder mit Orthoamoisensäureester kein Rutacarpin, resp. Norevodiamin darstellen konnte.

S. Keimatsu und I. Hirano: Studien zur Synthese von Trioxymethylanthrachinonderivaten. (III. Mitteilung). Synthese von 3, 7, 8-Trioxymethyl-2-methylanthrachinon.

Für die durch Kondensation von 3,4-Dichlorphthalsäureanhydrid mit 0-Chlor-toluol nach Friedel-Crafts gebildeten Trichlormethylbenzoylbenzoesäuren kann man theoretisch die vier folgenden Formeln, nämlich I, II, III, und IV, annehmen. Dementsprechend muss auch das aus denselben entstehende Trichlormethylanthrachinon die nach V, VI, VII, und VIII gebauten Isomeren

エボジアミン及びルテカルピンの研究補遺

薬學博士 朝 比 奈 泰 彦
太 田 達 男

Y. Asahina und T. Ohta: Nachtrag zur Kenntnis
des Evodiamins und des Rutacarpins.

漢藥吳茱萸のアルカロイドなるエボジアミン (Evodiamin) (I), ルテカルピン (Rutacarpin) (II) が下式の構造を有することは既に合成的に決定せられたり。

エボジアミンよりルテカルピンへの轉位に就きてはエボジアミンの酸化成績體なるオキシエボジアミン (Oxyevodiamin) の鹽酸鹽を熔融して、容易にルテカルピンに變ぜしめ、亦イソエボジアミン (Isoevodiamin) を熔融することによりても同様の目的を達し得らるる事前回「本誌, 530, 293」に報告せり。

今回は尙エボジアミン自身を熔融し、直ちにルテカルピンに移行することを發見せり。この反應は先づ空氣酸化によりて、オキシエボジアミンを生じ、更に CH_3OH を失ひてルテカルピンに變ずるものなるか或は CH_4 (Methan) を放出して轉位するものなるかを決定せんが爲めエボジアミンを炭酸瓦斯の氣流中に於て熔融せしめたるに、約 50 % がルテカルピンに變ずるを見にり。依りてメタンを失ひて生ずるものと考へ得べし。かくの如くエボジアミンよりルテカルピンへの轉位が容易なることよりして、逆にルテカルピンよりエボジアミンへの轉位が甚だ困難「本誌,

416, 909; 536, 299]なる事は自から首肯し得らる。

エボジアミンの合成に當りてはインドール- β -エチルアミン (Indol- β -äthylamin) と N-メチル・イサト酸無水物 (N-Methylisatösäureanhydrid) とを熔融し、(III)なる物質を容易に捕捉し、更に過剰のオルト蟻酸エステル (Orthameisensäure-ester) と反應せしめ目的物に到達せり。[Ber., 61, 319; 本誌, 45, 317.(1928)] 此際吾人はインドール- β -エチルアミンに代ふるにインドール- β -エチルアミン- α -カルボン酸 (Indol- β -äthylamin- α -carbonsäure) を N-メチル・イサト酸無水物と熔融することによりても同様に反應し、構造式(IV)を得たり。この物質よりエボ

ジアミンに到達せしめんとし、 POCl_3 によりて處理したるに黄色結晶性物質を得たり。このものは恐らく(V)なる構造を有するならんも精査せずして直ちに還元に附したるにその微量がエボジアミンに轉位する如くなるも遂に成功せざりき。

先にルテカルピンの合成第一報〔本誌, 534, 626〕に於てアントラノイル・インドール- β -エチルアミド (Anthranoylindol- β -äthylamid)(VI)を對應せるニトロ化合物より還元して得たるが予等は此の場合に於ても、構造式(III)を得ると同一型式により、インドール- β -エチルアミンとイサト酸無水物 (Isatösäureanhydrid) との熔融によりて、簡易に好得量を以て(VI)を得たり。精製品は融點 158° (縮報告 157.5°)を示す。之にオルト炭酸エステル、オルト蟻酸エステル等を作作用せしめたるもルテカルピン又はノルエボジアミン(Norevodiamin)を得る能はざりき。

實驗記事

1. エボジアミンよりルテカルピンへの轉位

a) 純エボジアミン 1g を試験管にとり、良く振盪しつつ直火にて、注意して稍強

く熔融するときは盛んに泡沸分解し、褐色の液となる。泡沸終熄後冷却し、固結するものを可及的少量のアルコールにて溶出し、これに濃鹽酸の少量を加へて水浴上に煮沸し、不變のエボデアミンをイソエボデアミンとなさしむ〔本誌, 405, 1284 参照〕。冷後吸引濾過し、残渣を數回沸湯にて處理し、不溶なる微黃色残渣を集むるに ca. 0.3g あり。熔融點 254° を示す。酒精より再結晶するに微黃色針狀晶、融點 258° となる。これをルテカルピンと混融するに降下を來さず。

b) エボデアミン 1g を試験管にとり、CO₂-氣流中に於て熔融するに泡沸して分解し通常の場合より褐色とならず。充分熔融せる後、冷後結晶性に固結するものを a) と同様に處理し約 0.5g を得。Fp. 255°。再結晶により 258° となり、ルテカルピンとの混融により降下せず。

2. インドール-β-エチールアミン-α-カルボン酸と N-メチール-イサト酸無水物との熔融(構造式 IV 物質の生成)

エチールアミンカルボン酸 1.5g 及び同量の無水物を良く混和し、試験管にとり油浴中 160-165° に ca. 1 時間熱す。内容は泡沸して反應し、少しく黃色となる。冷後結晶性の残渣を酒精にて溶出し、濾過濃縮せしむるに簇晶を析出す。その得量 ca. 1.4g あり。Zp. 210°-211° を與ふ。更に酒精より再結晶せるものは微に黃色を帶ぶる稜柱晶となり、融點 212° (同時に泡沸分解) を示す。本品は酸及びアルカリに易溶なり。本物質の溶液は少しく紫色の螢石彩を放つ。

分析

物質	0.0484g:	CO ₂	0.1196g.	H ₂ O	0.0254g
„	0.0434g:	N-gas	=5.2cc (764.3mm. 19°)		
實驗數		C=67.59%,	H=5.87%,	N=12.36%	
理論數 (C ₁₉ H ₁₉ O ₃ N ₃)		„ 67.6 %,	„ 5.6 %,	„ 12.5 %	

3. N-メチール-アントラノイール-インドール-β-エチール-アミド-α-カルボン酸(構造式 IV)

物質 0.8g を四鹽化炭素 15cc 中に散布し、これに燐オキシクロリド 3g を加へ、水浴上に ca. 1.5 時間加熱せり。物質は黃色より少しく褐色となる。冷却し四鹽化炭素液を傾斜し、稍粘稠なる不溶性物質を稀アルカリにて良く處理(加熱)し、1 夜放置後吸濾し、水洗、乾燥せるもの ca. 0.7g あり。黃色粉末をなし、融點は scharf ならず、190-200° にて sinteln し、210-215° にて分解す。これを再結晶せしめんとしたるも遂に失敗に歸したれば粗物質に就きて還元を試みたり。

4. 脱水成績物(構造式 V ?)のエボデアミンへの轉位實驗

物質を過剰の氷醋に溶解し、水浴上沸騰時に亞鉛末を投じて還元を行はしめたる後濾過し、濾液を減壓下に蒸溜し、残渣に水を加へ不溶なるものを集む。本物質を濃

鹽酸と煮沸するに紅色となるのみ。

物質を氷醋酸及び $\frac{1}{2}$ 量の蟻酸の混液に溶解し、ナトリウムアマルガムを加へて還元せしむ。發熱する故時々冷却し、後水銀と分離し、褐色の液を減壓にて濃縮し、水を加ふるに褐色不溶の物質を留む。水洗、乾燥せるものは Z.p. 200–205° にして、濃鹽酸との反應は少しく紫色となる。或はその痕跡がエボジアミンとなりたるか。

亦物質が(V)なる構造を有するとせば、轉移によりてオキシエボジアミンを與へられざるやと思考し、過剰の濃鹽酸に溶解し久しく放置したるも目的を達せられず。

5. イサト酸無水物の製造

文獻に従ひアントラニール酸 (Anthranilsäure) とクロール炭酸エステル (Chlor-kohlensäureester) とによりカルボエトキシ-アントラニール酸 (Carbäthoxy-anthranilsäure (Isatsäure-Exomonoäthylester)) を製し、[Ber., **42**, 3193 (1909) 参照] これをアセチルクロリド (Acetylchlorid) にて處理することにより [Bredt, Hof: Ber., **33**, 27 (1909)] 容易に無水物を得らる。

6. インドールエチルアミンとイサト酸無水物との熔融

アミン 1g 及び同量の無水物を混和し、エルレンマイエルコルベンにとりアスベスト網上に注意して熱するに盛んに泡沸し、後褐色粘稠なる液となる。冷却後結晶性に固結するものをアルコールより再結晶するに稜柱晶 ca. 1.4g を得たり。(得率 ca. 82%)。融點 157° を示す。更に再結晶を反覆せるものは、無色稜柱狀品、熔融點 158° を與ふ。

Trioxymethylanthrachinon 類の合成研究 (第三報)

3, 7, 8-Trioxo-2-methylanthrachinon の合成

藥學博士 慶松勝左衛門

藥學士 比良野 矯

S. Keimatsu und T. Hirano: Studien zur Synthese
von Trioxymethylanthrachinon derivaten (III Mitteilung).
Synthese von 3, 7, 8-Trioxo-2-methylanthrachinon.

3, 4-Dichlorphthalsäureanhydrid と *o*-Chlorotoluol とを Friedel-Crafts 反應を利用し縮合するに當り生成する Trichlormethylbenzoylbenzoesäuren は理論上(I), (II), (III) 及び(IV)の 4 種を豫想し得べく、之より誘導する Trichlormethylanthrachinon も亦