Journal of the Pharmaceutical Society of Japan

Editor: A. OGATA

YAKUGAKUZASSHI

Subeditor: S. TAKAGI

Y. Asahina u. J. Asano: *Untersuchungen über Flechtenstoffe,*
X. Mittteil.: Über Olivetorsäure (I.) [B. 65, 475]

M. Tomita: *Über Synthese des Diphenylendioxyds.*

Bisher wurde das Diphenylendioxyd nach der Methode von F. Ullmann und A. Stein (B. 39, 624) durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure und roten Phosphor auf o-Dimethoxy- bzw. o-Dioxy-diphenyläther dargestellt.

Auch aus Pikrylchlorid und Brenzcatechin mittels Na-äthylat oder Na-hydroxyd wurde das Dinitro-diphenylendioxyd gebildet (Hillyer: Am. chem. journ. 23, 125; 26, 316).

Es ist dem Verfasser gelungen, durch die Kondensation von Brenzcatechin-kalium mit o-Dibrombenzol (1) oder von 2 Mol. o-Bromphenolkalium unter sich (2) bei Gegenwart von Kupferbronz und Kupferacetat das Diphenylendioxyd zu erhalten.

藥 學 雜 誌

第五十二卷 第五號 (累號六百三) 昭和七年五月發行

— 報 文 —

オリヴェトール酸の構造 (第一報)

(地衣成分の研究 第十報)

朝 比 奈 泰 彦

淺 野 順 太 郎

(東京帝國大學藥學科生藥學教室)

Y. Asahina u. J. Asano: Über die Konstitution der Olivetorsäure.

(Untersuchungen über Flechtenstoffe X.)

我國内地の高山(1000-2000 米)殊に針葉樹の森林中にしばしば多數密生して産する地衣に *Alectoria divergens* Nyl. なるものあり。本地衣の髓層はクロールカルクに依て血赤色に着色しあたかもレカノール酸様の物質の存在を暗示するものの如し。著色等は本地衣をエーテルにて浸出したるに一種の酸を結晶として分離する事を得たり。該酸は始め Fp. 146-7° を示せども數回ベンツォールより再結晶せしむれば(この際多量の物質を損失す)融點上昇して遂に 151° となる。分析及滴定の結果は $C_{26}H_{32}O_8$ (C66.10, H6.77) に相當し種々の分解反應もよくこれに一致せり。クロールカルクに依り血赤色を呈する外バリット水に對する特有の呈色反應あり。即ち始め無色なるも 10-15 分間後に枸橼黃色となり後次第に緑青色となる。

Zopf(A. 313, 341; Flechtenstoffe, S. 153.)の研究によれば *Parmelia Olivetorum* Nyl. 及 *Evernia olivetorina* Zopf. なる地衣はオリヴェトール酸 (Olivetorsäure Fp. 146-7°) と稱する一種特異の酸を含有す。本酸はクロールカルクにより血赤色を、バリット水又は過酸化バリウム水により始め枸橼黃色を呈し次第に緑青色に變ずと云ふ。又アルカリと共に煮沸すれば帶赤色となり之にクロロフォルムを滴下すれば著しく赤色となり同時に緑色の螢石彩を放つと云ふ。Zopf は 3 回の分析の平均値(C 65.96, H7.20)を基礎としてオリヴェトール酸に $C_{27}H_{36}O_8$ (C66.37, H6.97) なる組成を與へたり。

Zopf は本酸をメチルアルコールと共に封管中に 150° に加熱したるに炭酸を放ちてオリヴェトリン酸(Olivetorinsäure)と稱するものに變化したりと稱せり、このオ

リヴェトリン酸は Zopf の記載によれば 65° にて収縮し 88° に熔融する結晶體にして過クロール鐵により赤紫色を、クロールカルクに依り血赤色を呈し、バリット水により始め黄色となり、後汚緑青色となり、熱すれば強き緑青色に變ず。然れども Zopf は本酸の分析を行はざりき。

以上述べたるが如き諸性質、呈色反應、融點、分析數等より考ふるに著者等が *Alectoria divergens* より得たる酸は恐らく Zopf のオリヴェトール酸と同一物にして Zopf の分析數も著者等の式 $C_{26}H_{32}O_8$ によく一致する事を見る。

一方 Hesse (J. prak. chem. [2] **68**, 48; **83**, 50; **94**, 227) も亦 *Evernia Olivetorina* の成分を研究し Zopf と異なる結果を得たり。彼が本地衣より得たるオリヴェトール酸はバリット水に依るも呈色せず。過酸化バリウム水にても始めは呈色せず。僅かに最下層に沈める部分のみ徐々に帶緑色に變ずるに過ぎず。其分析數並びにアセチル誘導體の分析數は $C_{27}H_{26}O_7$ (C 64, 57. H 6.71) に相當すと稱せり。もしこの Hesse の分析數が真ならば彼のオリヴェトール酸なるものは Zopf のそれと異なるものにして著者等の物質とも一致せざるものなる故しばらく考慮の外に置く事とすべし。

著者等は *Alectoria divergens* より得たるオリヴェトール酸を濃厚なる蟻酸と共に熱したるに炭酸を放ちて二種の物質に分裂する事を發見せり。又物質をメタノールと共に封管中に加熱しても同一の結果を得たり。但し後の場合は得量惡し、二種の分解生成物はその組成 $C_{11}H_{16}O_2$ 及 $C_{14}H_{16}O_4$ に相當せり。著者等は前者に對しオリヴェトール (Olivetol), 後者に對しオリヴェトニド (Olivetomid) なる名稱を與へたり。

オリヴェトール $C_{11}H_{16}O_2$ はオルチンの如く一分子の結晶水を有し、實驗の部に記するが如く各種の試薬に對する呈色反應甚だよくオルチンに酷似し一見オルチンの同族體なるが如き觀めり。本物質を過マンガン酸カリにて酸化すれば α -カプロン酸を生ず。この結果オリヴェトールは恐らく 1-アミル-3,5-デオキシベンツォールなるべしと想像せられたり。之を確定するため著者等は Koller u. Krakauer (Monatsh. chem. 53/54, 931) のオルチンチカルボン酸合成法を應用して n -カプロイル醋酸エステルをナトリウムの存在にてアセトンチカルボン酸エステルと縮合せしめ 1- n -アミル-3,5-デオキシベンツォール-2,4-チカルボン酸エステルを造り、之を精製する事なく直ちに加里熔融に附し 1- n -アミル-3,5-デオキシベンツォールを造れり。本化合物體はその性質全くオリヴェトールに一致せり。(次頁の圖参照)

他方の分解生成物オリヴェトニド $C_{14}H_{16}O_4$ は重曹に不溶なるも炭酸ソーダによく溶解す。過クロール鐵により赤紫色を呈し又デアツキ反應顯著にしてフェノール性なる事を示せり。Zopf のオリヴェトリン酸と稱するものは恐らく不純なるオリヴェトニドなるべし。本物質をデアツキメタンを以てメチル化すればデメチルエー

テルを生ず。このデメチルエーテル並びに元のオリヴェトニドはいづれもヒドロキシシアミンと反応せず。然るにデメチルエーテルオリヴェトニドをアルカリと共に熱すればデメチルエーテルオリヴェトン酸と稱する一種のケトン酸を生ず。本物質はヒドロキシシアミンに依り容易にオキシムを造る。又このデメチルエーテルオリヴェトン酸に蟻酸或は無水醋酸の如き脱水劑を作用せしむれば再び元のデメチルエーテルオリヴェトニドに戻る。之に依れば

オリヴェトニドはオリヴェトン酸 $\text{C}_{14}\text{O}_{18}\text{O}_5$ のエノルラクトンと見做すべし。而してこのオリヴェトン酸なるものは遊離の状態に於ては未だ知られず唯メチル誘導體として取り出し得るのみなり。

デメチルエーテルオリヴェトニドは上述の如く不飽和ラクトンなるを以てその氷醋酸溶液は直ちにブロームを脱色す。然れどもアセトン溶液はカメレオンを脱色せず。この關係を他のエノルラクトンに就て比較せしにイソベンツァールフタリド(3-フェニールイソクマリン)はアセトン溶液はカメレオンに對して甚だ安定にして氷醋酸溶液も極めて徐々にブロームを脱色するに過ぎず。又デヒドロアネモニン(デアングリカラクトン)に於てはアセトン溶液は直ちにカメレオンを脱色せず。之に反して氷醋酸溶液は速かにブロームを脱色す。

オリヴェトニドをカリ熔融すればオルチンと *n*-カプロン酸を生ず。又デメチルエーテルオリヴェトン酸を過マンガン酸カリを以て酸化すれば好収量を以て *n*-カプロン酸と 3,5-デメトオキシフタル酸を生ず。

これ等の事實によればオリヴェトニドの構造は 3-*n*-アミル-6,8-ジオキシイソクマリンなり。(次頁の圖参照)

この結果に依ればオリヴェトール酸は一見オリヴェトン酸とオリヴェトールカルボン酸との結合によりて生成せるデブシドなるが如し。然れども更に他の反應を考慮すればオリヴェトール酸は、かくの如き普通のデブシドに非ずして一種のラク

トール型デブシドなるべしと推定せらる。即ちオリヴェートール酸に常温に於て醋酸セミカルバチドを作用せしむれば元物質のセミカルバツーンを得られずして殆んど定量的に次の如きオリヴェートン酸セミカルバツーン無水物(I)とオリヴェートールカルボン酸(II)に分離す。

ここに得たる オリヴェートールカルボン酸がそのカルボキシル基をアミル基の隣位に有する事は本化合物が過クロール鐵により オルセリン酸と同一の赤紫色を呈する事により推定せらる。もし然らずしてアミル基に對し *P*-位にカルボキシル基を有せば *P*-オルセリン酸の如く過クロール鐵により藍色を呈すべき筈なり。著者等は此點を更に明らかにせんとし、オリヴェートールを重炭酸カリと共に封管中に熱

し下の如き Γ 位にカルボキシル基を有するオリヴェートールカルボン酸を合成せり。

この合成物質は過クロール鐵により α -オルセリン酸と全く同一の藍色を呈し融點も天然物より得たるものと異れり。従つて天然物より得たる オリヴェートールカルボン酸は (II) 式に相違なし。

オリヴェートール酸に 酞酸ヒドロキシルアミンを作用せしむるに 冷時には全く反應せず。之を煮沸すれば元物質のオキシムを得る事なく次の如きオリヴェトン酸オキシム無水物とオリヴェートール並に少量のオリヴェートールカルボン酸を生ず。

又オリヴェートール酸のアセトン溶液に過剰のジアツメタンを作用せしむれば普通のデブシド類と異なり完全なるメチル化體を得る事なく デメチルエーテルオリヴェートニドと デメチルエーテルオリヴェートールカルボン酸メチルエステルに分解す。

これ等の事實によれば オリヴェートール酸のデブシド結合は 普通のデブシドと異なり甚だ弱きものにして オリヴェトン酸のカルボニル基は 始めより存在せるものに非すと見做すべし。最近 Qudrat-i-Khuda (Journ. Indian chem. Soc. **8**, 215), は脂肪族の γ ケトン酸は或種の條件の下に於てはラクツール型として存在すべき事を唱へたり。故にオリヴェートール酸の分子を構成せるオリヴェトン酸も 恐らくラクツール型を取りて結合し居るものなるべし。然れどもかくの如きラクツール型のオリヴェトン酸 (III) は唯誘導體としてのみ存在し得るものにして一度これを遊離せしめんとするや直ちに水を失ひて安定なる イソクマリン核を生成しオリヴェートニドを生ずるものと考えらる。

又オリヴェートール酸に セミカルバチド 又は ヒドロキシルアミンを作用せしむればデブシド結合が破壊せらるる瞬間に遊離したる ラクツール型オリヴェトン酸が水を失ふ前に直ちにこれ等と反應し セミカルバツ、ーン或はオキシム無水物を生成するものならん。

以上の諸事實に基づけばオリヴェートール酸はラクツール型オリヴェトン酸とオリヴェートールカルボン酸との結合せる 一種のデブシドにして次の如き構造を有する

ものと推定せらる。

但しこの結合の位置は未だ確定せられず、これは第二報に於て更に発表すべし。

終にのぞみ本研究の材料採集に當り多大の御援助を給はりし橋本亮、藤川福二郎兩君に對し感謝の意を表す。

實 験 の 部

オリヴェートール酸の製造

日光産の地衣 *Alectoria divergens* Nyl. は普通 *A. osteina* Nyl. 及 *A. jubata* Ach. なる二種の地衣を混じ互にからみ合へるを常とせり。この夾雜地衣の内白色の *A. osteina* は分離容易なれども褐色の *A. jubata* に至りては完全なる除去は殆んど不可能なり。然るに後者は之をエーテルにて浸出するに當り易容なる物質を殆んど含有せざる故その分離は必要なし。

この兩地衣(*A. divergens* 及 *A. jubata*)の混合物 100g を取りエーテルを以て冷浸する事數日の後溶剤を蒸發すれば黄綠褐色の油狀殘留物を得。之を一夜放置すれば微細なる結晶を生じて半固形となる。之を冷ベンツォールと共にすりつぶし、吸濾し、洗液が全く無色となるに至るまでベンツォールにて洗滌す。この粗製結晶を再びエーテルに溶解し少量の不溶物を濾過し去り、エーテルを蒸發したる殘渣は殆んど無色の粉末狀結晶にして Fp. $146^{\circ}-7^{\circ}$ を示す。その量は兩地衣の混合割合等により異なるも大體 0.3-0.5g の間にあり、之を數回ベンツォールより再結晶せしめ最後に稀酒精より再結晶せしむれば Fp. 151° となる。この精製を行ふ時は多量の物質を損失するを以て分解反應には専ら $146-7^{\circ}$ の粗製品を以てせり。

性質：酒精、エーテル、アセトンには極めてよく溶解し、氷醋酸に次ぎ、ベンツォールには熱時といへども唯少量溶解するのみ、味は苦し、炭酸アルカリ液に溶解し易くその溶液は著しく泡起性なり。酒精溶液は過クロール鐵により赤紫色となり、クロールカルクにより血赤色となる。結晶をバリット水中に投じ放置すれば次第に枸橼黄色となり遂に綠青色となる。苛性アルカリ液と共に熱しクロロフォルムを加ふれば始め紫赤色となり、後血赤色に變じ綠色の螢石彩を放つ。その性状よく Zopf のオリヴェートール酸に一致す。

分 析

物 質	0.0511g	CO ₂	0.1234g	H ₂ O	0.0299g	C	65.86%	H	6.55%
„	0.0553g	„	0.1334g	„	0.0324g	„	65.79%	„	6.56%

„	0.0516g	„	0.1252g	„	0.0308g	„	66.17%	„	6.68%
$C_{26}H_{32}O_8$ としての理論數						„	66.07%	„	6.82%

分子量測定（ブロームチモールブラウを用ひて滴定）

物質 0.0458g $N_{/10}$ KOH 0.98cc 分子量 467

$C_{26}H_{32}O_8$ としての理論數 „ 472

尙本物質のメトキシシル基を測定したるも之を検出せず。

オリヴェートール酸の分解

(1) 蟻酸法：1g のオリヴェートール酸に 10cc の 95%蟻酸を加へ 5 時間煮沸し淡褐色の溶液を多量の水中に注入し一夜放置すれば無色長針狀結晶を生ず。之を吸濾しベンツォールより再結晶せしむれば Fp. 110° の針狀晶となる。これオリヴェートニドなり得量 0.4g.

オリヴェートニドを濾過せる蟻酸性の水溶液は重曹にて蟻酸を中和しエーテルを以て數回抽出しエーテルを蒸發すれば無色の油を得。之を數日氷室内に放置すれば固化す。之を少量の亞硫酸を含む水より再結晶せしむれば無色の短柱狀晶となる。Fp. 40-41. これオリヴェートールなり。得量 0.8g.

(2) メタノール法：1g のオリヴェートール酸を 5cc のメタノールと共に封管に入れ $150-200^{\circ}$ に 3 時間加熱し、メタノールを蒸發し、氷室内に放置すれば結晶を生ず。之を濾紙間に壓搾して油狀物を除きベンツォールより再結晶せしむれば Fp. 110° となりオリヴェートニドと同一なり。

又油を吸收せる上記の濾紙を熱湯にて浸出し濾過せる液をエーテルにて振ればオリヴェートールを得。

但しこの分解法は收得率良好ならず。

オリヴェートール

空氣中に永く放置すれば徐々に酸化變色して帶赤褐色となる。又乾燥器中に置けば結晶水を失ひて速かに液化するもやがて再び固化す。これは無水物にして融點は約 50° なり。デワリンに似たる刺戟性の味あり。水に僅かに溶解し、有機溶劑には甚だ溶け易し。

酒精溶液は過クロール鐵により呈色せず。クロールカルクにより瞬時赤色となり直ちに褪消す。アンモニアと過酸化水素により赤色を、ワニリン鹽酸により深紅色を呈す。苛性アルカリ液とクロロフォルムを加へて温むれば血赤色となり綠色の螢石彩を放つ。又本品を過剰の重炭酸カリ粉末と共に暫時加熱し水に溶解し、鹽酸を以て酸性となしエーテルにて振り、エーテルを蒸發して得たる殘渣を酒精に溶解し過クロール鐵を加ふれば深藍色を呈す。

上記の反應はオルチンと全く同一にして二者甚だ相類するものなる事を知る。

分析（減壓中 80° に 3 時間乾燥せるものに就て）

物質	0.0529g	CO ₂	0.1425g	H ₂ O	0.0426g	C	73.46%	H	9.01%
C ₁₁ H ₁₆ O ₂ としての理論数						„	73.29%	„	8.96%
結晶水定量(含水結晶を硫酸乾燥器中真空にて 3 日間放置し減量を測定せり)									
物質	0.1245g	減量	0.0113g	H ₂ O	9.08%				
C ₁₁ H ₁₆ O ₂ ·H ₂ O としての理論数						„	9.10%		

オリヴェートールの酸化

0.3g のオリヴェートールを少量のナトロン溶液に溶解し水を加へて 50cc となし、常温に於て少量づつ 1% の過マンガン酸カリを加ふれば盛に之を脱色す。全部にて 200cc のカメレオン液を加へたる後尚常温に 1 時間時々振盪しつつ放置し最後に 10 分間 50° に加温し酸化を完結せしめ、少量の亜硫酸曹達を加へて過剰のカメレオンを分解し濾過し、濾液を硫酸を以て酸性となし水蒸気蒸溜をなす。溜出液に食鹽を飽和してエーテルにて振り、エーテルを蒸發すればやや潤濁せる粘稠液を残留す。之を重曹溶液に取り扱ひ、これに不溶の潤濁物をエーテルにて振盪し去り、酸性となして又エーテルにて振り、エーテルを蒸發すれば無色油狀の物質約 0.1g を得。カブロン酸に似たる臭氣あり。

この物質を 0.2cc のアニリンと共に硝子管中に封じ 210-220° に 3 時間熱し、反應物を稀鹽酸と共に振盪すれば結晶を生ず。これを少量の酒精より再結晶せしむれば Fp. 95° の無色針狀晶となる。之を *n*-カブロン酸アニリドと混融するに融點降下せず。

3,5-ジオキシ-1-*n*-アミルベンツォールの合成

3.7g のカプロイル醋酸エステルと 4g のアセトンヂカルボン酸エステルの混合物に 0.46g のナトリウムを少量づつ徐々に附加し振盪す。始めの半分は冷水にて冷却しつつ、後の半分は常温に於て加ふ。後尚常温にて 1 時間放置し、次に水浴上に加熱して残存するナトリウムを盡く溶解せしめ、更にパラフィン浴上に移して 140-150° に加熱すれば液は潤濁す。この温度に 10 分間保ちて冷却し、黄色の粘稠内容物を精製する事なくそのままカリ熔融に附す。

30g の苛作カリを約 3cc の水と共にニッケル皿中に熔融せしめたるものの中に上の反應物を少量づつ加へて攪拌すれば甚だしく泡起す、全部加へたる後尚泡起止むまで攪拌し、遂に温度を高めて 250° とす、この時内容物は淡褐色の流動し易き液となる。20 分間この温度に保ちてカリ熔融を終る。冷後反應物を 3% の亜硫酸曹達溶液に溶解し、炭酸を通じてカリを中和し、エーテルにて抽出すれば微褐色の油狀物を得。之を熱湯にて處理し難溶物を濾過し去り。濾液を氷にて冷却すれば徐々に結晶を生ず。これを素焼板上に塗りて附著せる油狀物を吸収せしめ、更に水より再結晶せしむ。得量 0.05g、無色の短柱狀晶にして Fp. 40-41° を示す。之をオリヴェートールと混融して融點降下せず。

分析(乾燥せるものに就て)

物質	0.0505g	CO ₂	0.1358g	H ₂ O	0.0420g	C	73.34%	H	9.31%
C ₁₁ H ₁₆ O ₂ としての理論數							73.29%		8.96%

オリヴェートニド

水に全く不溶、リグロインに難溶にして、其他の有機溶剤に甚だ可溶なり。酒精溶液は過クロール鐵により赤紫色を呈し、クロールカルクにより血赤色を呈す。苛性アルカリ、炭酸アルカリに溶解し易くその溶液は著しく泡起性なり。然れども重曹には溶解せず。アンモニア溶液はジアツベンツォールスルホン酸により橙赤色となる。ワニリン鹽酸により呈色せず。苛性アルカリ液とクロロフォルムを加へて熱すれば赤色を呈すれども螢石彩を現す事なし。

分析

物質	0.0502g	CO ₂	0.1246g	H ₂ O	0.0302g	C	67.70%	H	6.73%
„	0.0484g	„	0.1208g	„	0.0282g	„	68.07%	„	6.52%
C ₁₄ H ₁₆ O ₄ としての理論數							67.71%		6.50%

本化合物を酸化白金の存在にて接觸還元を試みたるも水素を吸収せず。又ヒドロキシルアミン、セミカルバチド等を作用せしめたるに中性溶液にては反應せず。アルカリ性溶液にては樹脂化して目的を達せず。

オリヴェートニドのメチル化

1g のオリヴェートニドを 30cc の無水エーテルに溶解し、之に數滴のメタノールを加へたるものの中に 5cc のニトロゾメチルウレタンより造れるジアツメタンを通入し室温にて放置すれば 3 日間にして過クロール鐵呈色反應消失す、茲に於てエーテルを蒸發し殘留物を酒精より結晶せしむれば無色針狀の結晶を生ず。Fp. 94.° 得量 0.3g. 本品の水醋酸溶液は直ちにブロームを脱色す。然れどもアセトン溶液はカメレオンを脱色せず。ヒドロキシルアミン、セミカルバチド等と反應せず。苛性アルカリには冷時不溶なるも熱すれば徐々に溶解す。

分析

物質	0.0498g	CO ₂	0.1274g	H ₂ O	0.0312g	C	69.77%	H	7.01%
C ₁₈ H ₂₀ O ₄ としての理論數							69.52%		7.30%
メトオキシル基測定									
物質	0.0317g	AgJ	0.0536g			CH ₃ O	22.32%		
C ₁₄ H ₁₄ O ₂ (CH ₃ O) ₂ としての理論數							22.47%		

分子量測定(ラスト氏法)

物質	0.0089g	樟腦	0.0971g	融點降下	14°	分子量	262
理論數							276

ジメチルエーテルオリヴェートニドに苛性カリの作用

(ジメチルエーテルオリヴェートン酸の生成)

0.5g のデメチルエーテルオリヴェトニドを 10cc の酒精に溶解し、之に 0.2g の苛性カリを加へ水浴上に 10 分間煮沸し、後酒精の大部分を蒸發し水を加ふれば全く透明に溶解す。之を鹽酸にて酸性となせば油狀物を析出し、やがて結晶化す。Fp. 93° 本品はデメチルエーテルオリヴェトニドと異なり僅少なから水に溶解し、重曹には容易に溶解す。氷醋酸溶液はブロームを脱色するも急激ならず、殊に顯著なる相違はヒドロキシルアミンとオキシムを生成する事なり。

分析

物質	0.0626g	CO ₂	0.1493g	H ₂ O	0.0407g	C	65.05%	H	7.28%
C ₁₆ H ₂₂ O ₅ としての理論數							65.26%		7.55%

オ キ シ ム

0.1g のデメチルオリヴェトン酸を 5cc の酒精に溶解し、之に 0.1g の鹽酸ヒドロキシルアミンと 0.2g の結晶醋酸曹達を少量の水に溶解せるものを加へ水浴上に 2 時間加熱し、30cc の水を加ふるに僅かに蛋白石濁を起すに過ぎず、依てエーテルにて振り、エーテルを蒸發して得たる粘稠物を氷室中に放置すれば結晶を生ず。之を稀酒精より再結晶せしむれば無色針狀晶となる。Fp. 120°

分析

物質	0.0622g	CO ₂	0.1412g	H ₂ O	0.0412g	C	61.91%	H	7.41%
,,	0.1002g	N ₂	4.2cc (20°, 762mm)					N	4.81%
C ₁₆ H ₂₃ O ₅ N としての理論數						C	62.10%	H	7.50%
								N	4.53%

デメチルオリヴェトン酸に對する蟻酸の作用

(デメチルオリヴェトニドの復生)

0.1g のデメチルオリヴェトン酸を 5cc の 95% 蟻酸と共に 4 時間煮沸し、多量の水中に投じ放置すれば無色長針狀の結晶を生ず。之を酒精より再結晶せしむれば Fp. 94° となり、もはやアルカリに溶解せず、之をデメチルオリヴェトニドと混融するに融點降下せず。

又蟻酸の代りに無水醋酸を使用するも全く同一の結果に到達す。

デメチルオリヴェトン酸の酸化

1g のデメチルオリヴェトニドを 20cc の酒精に溶解し、之に 0.4g の苛性カリを加へ水浴上に 20 分間加熱して完全にデメチルオリヴェトン酸に変化せしめ、酒精を蒸發し、残渣を 50cc の水に溶解す。この中に 1.3g の過マンガン酸カリを 50cc の水に溶解せる溶液を少量づつ常溫に於て附加すれば盛に之を脱色しつつ反應し、カブロンアルデヒド様の臭氣を發生す、更にカメレオン溶液を附加するに従ひアルデヒド臭は次第に消失し脱色も緩漫となる。全部加へ終りたる後尙しばしば振盪しつつ常溫に 1 時間放置し、亞硫酸曹達と稀硫酸を加へて褐石を溶解すれば少量の白色沈澱を生ずるが故に、これを濾過し去り、濾液を反覆エーテルにて振り、芒硝

にて乾燥せるエーテル溶液を蒸發すれば油にてぬれたる結晶を生ず。之を石油エーテルにて洗ひ洗液 A と結晶 B とに分つ。

洗液 A より石油エーテルを蒸發すればカブロン酸様の臭氣ある油を留む。之を炭酸曹達溶液にて處理し、少量の不溶物をエーテルに轉溶し去り、透明なる曹達溶液を鹽酸にて酸性となし、エーテルにて振り、エーテルを蒸發して得たる無色油狀の物質をとり常法によりアニリドを造るに Fp. 95° にしてカブロン酸アニリドと混融して融點降下せず。

一方石油エーテル不溶の結晶 B は 2-3 回エーテルにて洗へば純白色となる。之を熱湯より再結晶せしむれば美麗なる無色柱狀晶となる。この結晶の一片を取り少量のレゾルチン及蔞酸と加熱しアルカリに溶解すれば強き綠色の螢石彩を放つ。

分析(110° にて乾燥せるものに就て)

物質 0.0558g CO_2 0.1023g H_2O 0.0233g C 52.93% H 4.67%

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$ としての理論數 „ 53.07% „ 4.46%

この結果はデメトオキシフタル酸に一致す。本品を熱すれば泡起しつつ熔融し試験管の冷部に針狀の結晶を昇華す。この昇華結晶は冷アルカリに不溶にして Fp. 149° を示す、依て A. Fritsch (A. 296, 351) の方法に従ひ次の如き徑路にて合成せる 3,5-デメトオキシフタル酸無水物と混融したるに融點降下を認めず。

オリヴェトニドのカリ熔融

苛性カリ 30g を 3cc の水と共にニッケル皿中に熔融せしめたるものの中に 1g のオリヴェトニドを一時に投入し、よく攪拌して全く溶解せしめたる後温度を上昇せしめて 200° となし、この温度に 5 分間保ちてカリ熔融を終る。冷後融塊を 3% の亞硫酸曹達溶液に溶解し鹽酸を以て酸性となし水蒸氣蒸溜に附す。溜出液をエーテルにて抽出し、芒硝にて乾燥せる後エーテルを蒸發すれば無色油狀の物質 0.3g を殘留す。カブロン酸様の臭氣あり、依て常法によりアニリドを造るに Fp. 95° にしてカブロン酸アニリドと混融するも融點降下せず。

又水蒸氣と共に溜出せざる殘留液はエーテルにて抽出し、エーテルを蒸發すれば無色の結晶を得。之を素燒板上に乾燥せしめたるにその量 0.4g あり、更に水より

再結晶せしむれば $Fp. 58^\circ$ の無色柱狀晶となる。本品は甘味を有し、ワニリン鹽酸により濃紅色を呈し、又苛性アルカリとクロロフォルムを加へて熱すれば赤色となり同時に綠色の螢石彩を放つ、その性狀すこぶるオルチンに酷似せるに依り混融を試みたるに果して融點降下せず。

オリヴェトール酸に對するセミカルバチドの作用

0.8g のオリヴェトール酸を 15cc の酒精に溶解し、之に 1g の鹽酸セミカルバチドと 1.8g の結晶醋酸曹達を 5cc の水に溶解せる溶液を加へ常溫に於て一夜放置すれば無色針狀の結晶を生ず。之を吸濾し酒精と水を以て洗滌す。得量 0.5g. $Fp. 266^\circ$ いづれの溶劑にも相當難溶なり。酒精溶液は過クロール鐵の痕跡により紫色となり、更に過クロール鐵を加ふれば深藍色となる。

分析

物質	0.0562g	CO ₂	0.1211g	H ₂ O	0.0307g	C	58.77%	H	6.11%
„	0.0665g	N ₂	7.9cc(17°, 7666mm)					N	13.87%
C ₁₅ H ₁₉ O ₄ N ₃ としての理論數									
						C	58.98%	H	6.28%
								N	13.77%

即ちこのものは原物質オリヴェトール酸のセミカルバツォーンに非ずして、その分解生成物たるオリヴェトン酸のセミカルバツォーン無水物なり。

セミカルバツォーンの結晶を濾過せる酒精性の母液を 200cc の水を以て稀釋し、重曹にて弱アルカリ性となし、濁濁物を濾過し去り、透明なる濾液を鹽酸にて酸性となしエーテルにて振盪す。エーテル溶液を蒸發乾涸し、殘渣を更に稀薄なる重曹溶液にて處理し、再び濾過し、濾液を鹽酸にて酸性となせば直ちに無色の結晶を析出す。之をよく水にて洗ひ、乾燥せる後ベンツォールより再結晶せしむ。星狀に集合せる疣狀結晶にして $Fp. 143^\circ$ 、エーテルアルコールにたやすく溶解し、ベンツォールには少量、水には僅かに溶解す。酒精溶液は過クロール鐵により赤紫色をクロールカルクにより櫻實紅色を呈す。融點以上に加熱すれば炭酸を發生してオリヴェトールに變ず。

分析

物質	0.0714g	CO ₂	0.1680g	H ₂ O	0.0456g	C	64.16%	H	7.15%
C ₁₂ H ₁₆ O ₄ としての理論數									
						„	64.26%	„	7.20%

この結果はオリヴェトールカルボン酸に一致す。

3,5-デオキシ-1-*n*-アミル-ベンツォール-4-カルボン酸の合成

0.5g のオリヴェトールと 5g の重炭酸カリを乳鉢中に密和し、炭酸を通じて空氣を排除したる硬質ガラス管中に融閉し、 130° に 5 時間加熱す。冷後淡褐色の反應物を水に溶解し、エーテルにて振盪して不變のオリヴェトールを除き、鹽酸を以て酸性となせば結晶を析出す。之を少量の活性炭を使用しつつ稀酒精より再結晶せしむ。無色針狀の結晶にして $Fp. 127^\circ$ を示す。酒精溶液は過クロール鐵により深藍色を

呈す、クロールカルクにより呈色せず。

分析

物質	0.0508g	CO ₂	0.1194g	H ₂ O	0.0331g	„	64.10%	H	7.29%
C ₁₂ H ₁₆ O ₄ としての理論數						„	64.26%	„	7.20%

オリヴェトール酸に對するジアツォメタンの作用

1g のオリヴェトール酸を 50cc の純アセトンに溶解し、之に數 cc のメタノールを加へたる溶液中に 10cc のニトロゾメチルウレタンより造れるジアツォメタンを通入す、3 日の後又同量のジアツォメタンを通入し、更に又 3 日の後同一操作を反覆す、それより 2 日を経てやうやく過クロール鐵呈色反應消失せり。茲に於て溶劑を蒸發し、無色鉛様の殘留物を寒劑にて冷却しつつガラス棒にて摩擦すれば結晶を生ず、數時間尙寒劑中に放置したる後石油エーテルにて洗滌し、之に不溶の結晶を素燒板上に塗りて乾燥す、得量 0.5g、之を酒精より再結晶せしむれば Fp. 94° の針狀晶となる。之をデメチルエーテルオリヴェトニドと混融するに融點降下せず。

又石油エーテル洗液は一度濾過したる後溶劑を蒸發するに無色油狀の物質を得、之を 5mm の減壓にて蒸溜するに 90° 附近に於て僅かなる初溜液を認め、後寒暖計は急に上昇し殆んど全部 175° に於て溜出せり。

分析 (Kp. 5mm 175° のものに就て)

物質	0.0552g	CO ₂	0.1372g	H ₂ O	0.0418g	C	67.79%	H	8.47%
C ₁₅ H ₂₂ O ₄ としての理論數						„	67.62%	„	8.33%

これによれば本物質は 2-5-デメトオキシ-1-アミル-ベンツォール-2-カルボン酸メチルエステルに一致せる組成を有せり。

Diphenylendioxyd の合成に就て

富 田 眞 雄

(昭和 7 年 4 月、乙卯研究所)

M. Tomita: Ueber Synthese des Diphenylendioxyds

著者は Trilobin 及び Isotrilobin の構造研究に於て是の兩鹽基の核中に Diphenylendioxyd 核の存在の想像せらるるを以てその性狀を少しく吟味せんと欲し Diphenylendioxyd の合成を企圖せり。

文獻上 Diphenylendioxyd 核の合成に關しては次の二法あり。

即ち F. Ullmann u. A. Stein (B. **39**, 624) は *o*-Bromanisol と Guajakol を Kupferbroniz の存在の下に縮合せしめて *o*-Dimethoxy-diphenylæther となし之を原料として之にブローム水素酸及び少量の赤磷を作用せしむるか、或ひは *o*-Dioxy-diphenyla-