Y. Asahina, Y. Kanaoka und F. Fujikawa: Über Colatolsäure, eine Monomethyläther-alecoronsäure [Untersuchungen über Flechtenstoffe XX.]

[Ber. 66, 649 (1933)]

Y. Asahina und F. Fujikawa: Synthese des Dimethylätherobtususäure-methylester.

[Aus dem pharm. Inst. d. Tokyo Kaiserl. Univ.]

(Eingegangen am 30. Juni 1933)

Das aus 1.9 g Dimethyläther- β -orcic-carbonsäure mittels Thionylchlorids dargestellte Säurechlorid wird mit 1.5 g Iso-everninsäuremethylester in 10 cc trockenem Pyridin gelöst und unter Abschluss von Feuchtigkeit 2 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dann wird das Produkt mit Wasser verdünnt, angesäuert und das ausgeschiedene ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers bleibt etwa 3.2 g krystallinisches Produkt zurück, welches beim Umlösen aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 126. Eine Mischprobe mit dem Dimethylätherobtususäuremethylester (Ber. 65, 582) zeigt keine Depression vom Schmp.

4.96 mg Sbst. : 11.82 mg CO₂, 2.75 mg H₂O.—0.0293 g Sbst. : 0.0700 g AgJ (nach Zeisel).

C ₁₇ H ₁₂ O ₅ (OCH ₃) ₄ .	Ber. C 64.91, H 6.23, CH ₃ O 31.96.
Gef. „ 64.99, „ 6.20, „	31.54.

コラトール酸, モノメチルエーテルアレクトロン酸に就て(地衣成分の研究第二十報)

朝比奈泰彦

金岡好造

藤川福二郎

Y. Asahina, Y. Kanaoka und F. Fujikawa: Über Collatolsäure, eine Monomethyläther-alectoronsäure. (Untersuchungen über Flechtenstoffe, XX.) Ber. **66**, 649 (1933).

本邦至る所の山地に産するトコブシコケ *Cetraria* (sec. *Platysma*) *collata* Nyl. をエーテルを以て浸出すれば少量のアトラノリンの傍らに二種の異性體 α -及 β -コラトール酸と呼べるものを分離することを得此内の主成分たる α -コラトール酸は $C_{30}H_{36}O_8$ なる組成を有し一箇のメトオキシル基を含む然るに之をジアツォメタンを以て徹底的にメチル化して生ずるデメチルエーテルメチルエステルは前報告にあるトリメチルエーテルアレクトロン酸メチルエステルと完全に一致することを認めたり故に α -コラトール酸はモノメチルエーテル, アレクトロン酸なりと云ひ得べし従て α -コラトール酸を段階的にメチル化して生ずる誘導體はそれぞれアレクトロン酸の中間メチル化物に一致す又各種の試薬に對する反應も兩者平行に行はれ例へば蟻酸と煮沸することにより一分子の水を失へる α -コラトロン Collatolon $C_{30}H_{34}O_8$ を生ず本品はクロールカルクにより赤色を呈することアレクトロンに異ならず. 唯 α -コラトール酸を無水醋酸と一滴の濃硫酸とを以て室温に所理すれば始めモノアセチル, コラトロンを生じ同試薬と永く接觸せしむることにより始めてジアセチル, コラトロンに變ず.

又 α -コラトール酸メチルエステルを酒精性加里を以て鹼化したるに元の α -コラトール酸は得られずして β -コラトール酸を回收したり 後者は已に植物抽出の際分離せられたるものなり此の β -化合物は僅少の構造上の差違あるのみにして大體は α -化合物と同一なることは β -化合物を蟻酸と煮沸することにより同一のコラトロンを得らるるにより明瞭なり. 恐く α -と β -化合物の差違はラクトン環の位置に外ならざるべく一旦 α -化合物がラクトン環を開くときは再び元に戻ら

ずして β -化合物を生ずるに外ならず従てアレクトーロン酸のモノメチルエーテルエステルより α -コラトール酸に到達するにアルカリ鹼化は絶望なるが恐く適當なる酵素を発見するときは其望なきに非ず. 又 α -コラトール酸をピリジンに溶解し再び之を酸性となすに更に第三の異性體 γ -コラトール酸を生ず本品も亦蟻酸によりてコラトロンを作る.

コラトール酸の構造の一端を窺はんが爲に之をアセトン溶液に於て過マンガン酸加里液を以て酸化したるにモノメチルエーテルオリベトニド (I) (本誌昭和七年 603, 417) を容易に分離することを得たり此の事實とアレクトーロン酸の場合に得たる事實とを参照してコラトール酸の構造を假に (II) を以て表示せんとす.

コラトール酸竝にアレクトロン酸各誘導體の變化

實驗の部

Cetraria collata Nyl. トコブシゴケの抽出.

細截せる地衣をエーテルを以て 數日間冷浸し, 帶黃褐色の エーテル浸液を可なり濃縮し 5%重炭酸曹達溶液〔A〕を以て再三振盪す。

アトラノリン

酸性成分を除きたるエーテル浸液を蒸發するに無色の柱狀晶析出す。アセトンより再結晶せしものは Fp 196° を示す。得量地衣體の 0.15%に當る。其のアルコール溶液は過クロール鐵液によりて 葡萄紅色を呈し, 苛性アルカリ 竝に濃硫酸には淡黃色を呈して溶解す。苛性アルカリとクロロフォルムと共に熱するに液は紅色を呈し水を加ふるに綠色の螢石彩を放つ。他の地衣より得たるアトラノリンと混融するに Fp の降下を認めず。

元素分析

物質 0.0554g:	CO ₂ 0.1241g,	H ₂ O 0.0246g,	C 61.09,	H 4.97.
	C ₁₉ H ₁₈ O ₈ として		„ 60.95,	„ 4.85.

α-コラトール酸

重炭酸曹達溶液〔A〕は稀硫酸を以て酸性となすに白色の沈澱析出す, エーテルに溶解するに極少量難溶性物質〔B〕殘溜す。エーテル溶液は蒸發するにやがて結晶性に固結する殘渣を得。アルコールより再結晶せしものは無色の葉狀結晶質にして Fp $90-95^{\circ}$ を示し結晶水を含有す。ベンツオールと石油エーテルとより再結晶するに Fp $124-125^{\circ}$ の無水の針狀晶を得, 而して此のものを稀アルコールより再結晶するに Fp $90-95^{\circ}$ の結晶水含有の葉狀結晶に移行す。α-コラトール酸はエーテル, アルコール, アセトン, 竝にベンツオールに 易溶にして石油エーテルに不溶性なり, 其のアルコール溶液は過クロール 鐵液によりて紫色を呈すれどもクロール石灰によりては呈色せず, 而して一度熔融するに 血紅色を呈するに至る。濃硫酸には無色に溶解す, 重炭酸アルカリ, 炭酸アルカリ及び苛性アルカリ類には無色に溶解し振盪するに著しく泡起す, α-コラトール酸は 光學的に不旋光性なり。得量平均 3%。

分析 (Fp $124-125^{\circ}$ の物質)。

物質 0.0563g:	CO ₂ 0.1373g,	H ₂ O 0.0332g,	C 66.51,	H 6.60
	C ₃₀ H ₃₆ O ₉ として		„ 66.63,	„ 6.71

メトオキシ基の測定 (ツアイゼル氏法)

物質 0.0512g:	0.0226g AgJ,	OCH ₃ 5.83
C ₃₀ H ₃₆ O ₉ として		„ 5.74

分子量の測定 (滴定による, 標示薬ブロームチモールブラウ)

物質 0.0448g, $\frac{1}{10}$ KOH 0.82cc, M. G. 546.
 $C_{30}H_{36}O_9$ として „ 540.

α -コラトール酸中のラクトン環の證明: 58.5mg の物質を 5cc のアルコールに溶解し 9cc の $\frac{1}{10}$ KOH を加へ水浴上に於て 30 分間加熱し次で $N/10$ HCl を以て逆滴定せしに 2.86cc を要せり (標示薬, ブロームチモールブラウ)

$C_{30}H_{36}O_9$ (ラクトン酸として) 分子量 540
 實驗値 „ 529

ヂセミカルバツォーン: 常法によりアルコール溶液に於て鹽酸セミカルバチドと醋酸曹達とによりて生成す. 無色の針狀晶にして 212° に於て熔融し同時に分解す. メタノール竝にアルコールに可溶性にしてエーテル, アセトン, クロロフォルム竝にベンツォールに難溶なり. アルコール溶液は過クロール鐵液によりて紫色を呈しクロール石灰によりては呈色せず. 重炭酸アルカリ竝に苛性アルカリに無色に溶解す,

窒素の定量

物質 0.0404g, N_2 4.6cc (25° , 753mm) N 12.51.
 $C_{32}H_{42}O_9N_6$ として „ 12.84.

メチルエステル: 1g の α -コラトール酸を 12cc のエーテルに溶解し外部を氷を以て冷却しつつヂアツィメタンのエーテル溶液を滴下するに盛に窒素瓦斯を放出して反應し直ちに白色葉狀晶析出す. 遂にエーテル液の黄色を呈するに至りて氷醋酸の一滴を加へて脱色し沈澱を濾取す, 得量 0.85g. アルコールより再結晶せしものは Fp 122° の絹絲様光澤を有する葉狀晶にしてアセトン, クロロフォルム及び醋酸エステルに易溶性, ベンツォール竝にエーテルに可なり易溶, アルコール, メタノールには溫時易溶なれども水及び石油エーテルには不溶性なり. 重炭酸アルカリには不溶なれども苛性アルカリに溶解す. 其のアルコール溶液は過クロール鐵液によりて赤褐色を呈すれどもクロール石灰によりては呈色せず. 此とモノメチルエーテルアレクトロン酸メチルエステルと混融するに融點の降下を認めず.

分 析

物質 0.0540g; CO_2 0.1325g, H_2O 0.0321g, C 66.92, H 6.65.
 物質 0.0593g; CO_2 0.1464g, H_2O 0.0353g, C 67.33, H 6.66

$C_{31}H_{38}O_9$ として ,, 67.11, ,, 6.91.

メトオキシシル基の測定(ツアイゼル氏法)

物質 0.0217g; AgJ 0.0187g, $(OCH_3)_2$ 11.12.
 $C_{31}H_{38}O_9$ として ,, 11.21.

モノメチルエーテル- α -コラトール酸-メチルエステル: 上述のメチルエステル- α -コラトール酸の生成の際に於て最初析出せし葉狀晶に更にジアツォメタンを作用せしむるに葉狀晶の次第に溶解し行くと同時に羽毛狀の針狀晶を析出す。アルコールより再結晶せしものは Fp 136° の無色の長針狀晶なり。アセトン, クロロフォルム, 竝ニベンツォールに易溶性, エーテルにも可なり易溶, アルコール及びメタノールには溫時易溶なれども石油エーテルには不溶なり。其のアルコール溶液は過クロール鐵液竝にクロール石灰によりて呈色せず且苛性アルカリ類に不溶なり。此とデメチルエーテル-アレクトロン酸メチルエステルと混融するに Fp の降下を認めず。

分 析

物質 0.0564g; CO_2 0.1392g, H_2O 0.0347g, C 67.31, H 6.89.
 ,, 0.0582g; ,, 0.1445g, ,, 0.0364g, ,, 67.72, ,, 6.99.
 $C_{32}H_{40}O_9$ として ,, 67.57, ,, 7.09.

メトオキシシル基の測定(ツアイゼル氏法)

物質 0.0198g; AgJ 0.0250g, $(OCH_3)_3$ 16.67.
 $C_{32}H_{40}O_9$ として ,, 16.38.

α -コラトール酸に對するヨードメチルと酸化銀の作用(モノメチルエーテル- α -コラトール酸-メチルエステルの生成): α -コラトール酸 1g を 20cc の無水エーテルに溶解し之に 1.8g のヨードメチルと其と同量の酸化銀とを加へ水浴上に於て加熱するに次第に白色結晶性物質析出し來る。4 時間後エーテルを溜去し殘渣を溫アセトンを以て浸出しアセトン液を溜去するに白色結晶性殘渣を得。アルコールより再結晶するに Fp 136° の無色針狀晶を得。(0.8g.)。アセトン, クロロフォルム竝にベンツォールに易溶, アルコール溶液は過クロール鐵液によりて呈色せず且苛性アルカリ類に不溶なり。此とモノメチルエーテル- α -コラトール酸メチルエステルと混融するに Fp の降下なし。

デメチルエーテル- α -コラトール酸メチルエステル: 12g の α -コラトール酸を 100cc のエーテルに溶解し過剰のジアツォメタンのエーテル溶液(60cc のニトロゾ

メチルウレタンより發生す)を作用せしむるに最初葉狀晶(α -コラトール酸メチルエステル)析出し次で此の溶解すると共に羽毛狀結晶(モノメチルエーテル- α -コラトール酸メチルエステル)析出し來り次で 4.5 時間の後溶解し始む. 斯くして 2 日後コルベンの底部に無色の柱狀晶析出す(9g), エーテル母液を濃縮するに同一結晶 2.7g を得たり, アセトンより再結晶せしものは Fp 114° の無色の柱狀晶にしてベンツォール, アセトン竝にクロロフォルムに易溶性, エーテルにも可なり易溶性, メタノール, アルコホルには溫時易溶性, 石油エーテルには難溶なり, 其のアルコホル溶液は過クロール鐵液竝にクロール石灰によりて呈色せず, 炭酸アルカリ竝に苛性アルカリに不溶なり. 此と *Alectoria japonica* より得たるトリメチルエーテル-アレクトロン酸-メチルエステル (Fp 114°) と混融するに Fp の降下を認めず.

分析

物質 0.0677g;	CO ₂ 0.1682g,	H ₂ O 0.0437g,	C 67.76,	H 7.22.
„ 0.0599g;	„ 0.1498g,	“ 0.0371g,	“ 68.21,	„ 6.93.
C ₃₃ H ₄₂ O ₉ として			„ 68.01,	„ 7.27.

メトオキシ基の測定(ツアイゼル氏法)

物質 0.0544g;	AgJ 0.0900g,	(OCH ₃) ₄ 21.84.
C ₃₈ H ₄₂ O ₉ として		„ 21.31.

コラトロン(コラトール酸ラクトン)

5g の α -コラトール酸に 30cc の 95%の蟻酸を加へ 3 時間パラフィン浴上(浴の溫度 130°) に於て加熱す, 反應後液を多量の水中に傾入し茲に析出し來る白色結晶性物質を吸引濾過しよく水洗素焼板上にて乾燥し一度エーテルに溶解し重炭酸ソーダ溶液を以て振盪して酸性物質を去りエーテルを溜去す.

残渣 (4g) をアルコホルより再結晶するに Fp 142° の無色の針狀晶を得. アセトンに易溶, エーテル及びベンツォールにも可なり易溶性, アルコホルに溫時易溶性なり. 其のアルコホル溶液は 過クロール鐵液によりて紫色を呈し, クロール石灰によりて血紅色を呈す. 重炭酸アルカリには不溶なれども苛性アルカリに溶解し直ちに難溶性のフェノラートとなりて析出す.

分 析

物質 0.0528g;	CO ₂ 0.1336g,	H ₂ O 0.0295g,	C 69.01,	H 6.25.
C ₃₀ H ₃₄ O ₈ として			„ 68.92,	“ 6.56.

メトキシシル基の測定(ツアイゼル氏法)

物質 0.0415g;	AgJ 0.0202g,	OCH ₃ 6.42.
C ₃₀ H ₃₄ O ₈ として		„ 5.94.

α -コラトール酸-メチルエステルに対する蟻酸の作用(コラトロンの生成):

0.5g の α -コラトール酸メチルエステルを 5cc の 95%蟻酸に溶解しパラフィン浴上(浴の温度 130°)に於て 3 時間煮沸し次で反応液を多量の水中に傾入するに白色結晶性物質析出す。アルコールより再結晶せしものは Fp 142° の針状晶にして, アセトン, エーテル及びベンツォールに易溶, アルコールに温時易溶, 其のアルコール溶液は過クロール鐵液によりて紫色を呈しクロール石灰によりて血紅色を呈す。重炭酸アルカリに不溶なるも苛性アルカリに溶解し次で直ちに難溶性のフェノラートとなりて析出す。此とコラترونと混融して融點の降下を認めず。

コラترونモノオキシム: コラترون 0.6g を 6cc のアルコールに溶解し之に 0.3g の鹽酸ヒドロキシルアミンと 0.5g の醋酸ソーダとを少量の水に溶解せるものを加へ水浴上に於て 3 時間加熱す。反応液を水中に傾入するに白色結晶性物質析出す。吸引濾過し素焼板上に乾燥しベンツォールより再結晶するに Fp 175° の無色柱状晶を得。クロロフォルムに易溶, アセトン, 醋酸エステル, アルコール竝にベンツォールに温時易溶, メタノール, エーテルには 冷温時共に難溶性なり。其のアルコール溶液は過クロール鐵液によりて紫色を呈し, クロール石灰によりて血紅色を呈す。苛性アルカリに溶解すれども直ちに難溶性のフェノラートとなりて析出す。

分 析

物質 0.0574g;	CO ₂ 0.1404g,	H ₂ O 0.0330g	C 66.71,	H 6.43.
C ₃₀ H ₃₅ O ₈ N として			„ 67.00,	„ 6.57.

窒素の定量

物質 0.0822g;	N ₂ 2.2cc (19°, 766mm)	N 3.08.
C ₃₀ H ₃₅ O ₈ N として		„ 2.61.

ジアセチル-コラترون: コラترون 0.5g に 5cc の無水醋酸を加ふるに大部分溶解す之に濃硫酸 1 滴を加ふるに少しく不溶の儘残れる物質も全く溶解するに至る。3 時間室温に放置し次で水中に傾入しよく振盪して無水醋酸を分解するに樹脂状物質析出す。石油エーテルを加へ氣長く搔摩するに漸く固結す。アルコールより再結晶せしものは Fp 105° の無色の針状晶なり。得量 0.4g. エーテル, ア

セトン竝にクロロフォルムに易溶性, アルコホル及びメタノールにも可なり易溶性なるも水, 石油エーテルには不溶性なり. 其のアルコホル溶液は過クロール鐵液竝にクロール石灰にて呈色せず, 炭酸アルカリ竝に苛性アルカリ類に不溶なり.

分 析

物質 0.0507g: CO_2 0.1249g, H_2O 0.0292g, C 67.19, H 6.45.
 $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_{10}$ として ,, 67.29, ,, 6.32.

モノアセチール-コラトロン: α -コラトール酸 1g に 15cc の無水醋酸を加ふるに大部分溶解す之に濃硫酸 1 滴を加ふるに不溶の儘残れる物質も全溶するに至る. 2 時間室温に放置後水中に傾入しよく振盪して無水醋酸を分解するに結晶性物質析出す. アルコホルより再結晶せしものは Fp 105° の無色葉狀結晶なり. 得量 0.9g. アセトン, エーテル, クロロフォルム竝にベンツォールに易溶, アルコホル竝にメタノール, リグロインに溫時易溶, 石油エーテルには不溶性なり. 其のアルコホル溶液は過クロール鐵液竝にクロール石灰にて呈色せず且炭酸アルカリ及び苛性アルカリ類に不溶性なり.

分 析

物質 0.0560g: CO_2 0.1395g, H_2O 0.0320g, C 67.94, H 6.40.
 $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_9$ として ,, 68.05, ,, 6.43.

アセチール基の測定

物質 0.1156g に 10% アルコホル苛性加里液 30cc を加へ水浴上に於て 1 時間鹼化し次で過剰の磷酸を以て酸性となし水蒸氣蒸溜に附し溜液を $\frac{N}{10}$ KOH を以て滴定せしに 1.94cc を要せり, (標示藥フェノールフタレイン).

$\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_9$ として CH_3CO 7.62.
 實驗値 ,, 7.21.

モノアセチール-コラトロンに對する無水醋酸と無水醋酸ソーダの作用(ジアセチール-コラトロンの生成): モノアセチール-コラトロン 0.5g に 10cc の無水醋酸及び 0.5g の無水醋酸ソーダを加へ 3 時間パラフィン浴上(浴の溫度 160°) に於て加熱し次で水中に傾入しよく振盪して無水醋酸を分解するに樹脂狀物質析出す. 石油エーテルを加へ硝子棒にて搔擦するに甚だしく脂肪様の感ある物質に固結す. アルコホルより再結晶せしものは Fp 105° の無色の針狀晶なり. 得量 0.4g. 其のアルコホル溶液は過クロール鐵液竝にクロール石灰によりて呈色せず且苛性アルカリ類に不溶なり. 此とコラトロンを無水醋酸に溶解し冷時濃硫酸 1 滴

を加へて製したるジアセチルコラトロン (Fp 105°) と混融して融點の降下なし
アセチル基の測定

物質 0.1032g を採り之を 10% アルコホル性苛性加里液 30cc に溶解し 1 時間
水浴上に於て鹼化し次で過剰の磷酸を以て酸性となし水蒸氣蒸溜に附し溜液を
N/10 KOH を以て滴定せしに 3.33cc を要せり, (標示藥フェノールフタレイン).

$C_{34}H_{38}O_{10}$ として	$(CH_3CO)_2$ 14.19.
實驗値	,, 13.87.

コラトロンのメチル誘導體

モノメチルエーテルコラトロン: モノメチルエーテル- α -コラトール酸-メチル
エステル 2g に 20cc の蟻酸を加へ 3 時間煮沸す. 反應液を多量の水中に傾入す
るに白色結晶性物質析出す. 吸引濾過し素焼板上に乾燥し最初アルコホルより次
でアセトンより再結晶するに Fp 185° の無色柱狀晶を得 (1.5g) クロロフォルム
に冷時易溶, アルコホル, アセトン, ベンツォール及び醋酸エステルに溫時易溶, エ
ーテル, リグロインには難溶性なり. 其のアルコホル溶液は過クロール鐵液によ
りて淡褐色を呈しクロール石灰によりて淡黄色を呈すれども其の過剰によりて脱
色す. 重炭酸アルカリには不溶なれども炭酸アルカリに無色に溶解し苛性アルカ
リには溶解すれども直ちに難溶性のフェノラートとなりて析出す.

分 析

物質 0.0598g:	CO ₂ 0.1518g,	H ₂ O 0.0348g,	C 69.23,	H 6.51.
$C_{31}H_{36}O_8$ として			,, 69.36,	,, 6.77.

デメチルエーテルコラトロン: コラトロン 9.5g を 170cc の無水アセトンに溶
解し此に 50cc のニトロゾメチルウレタンより發生せるジアツオメタンのエーテ
ル溶液を作用せしむるに盛に窒素瓦斯を放出して反應す. 24 時間放置するに美
麗なる無色柱狀晶析出す (7.5g), 母液より尙同一結晶 1.7g を得たり. 最初アルコ
ホルより最後にアセトンより再結晶するに Fp 185° の無色柱狀晶を得, 其のアル
コホル溶液は過クロール鐵液竝にクロール石灰によりて呈色せず. 且炭酸アルカ
リ竝に苛性アルカリ類に不溶なり. 此とトリメチルエーテル-アレクトロンと混
融するに融點の降下を認めず.

分 析

物質 0.0752g:	CO ₂ 0.1917g,	H ₂ O 0.0450g,	C 69.52,	H 6.70.
$C_{32}H_{38}O_8$ として			,, 69.78,	,, 6.96.

メトオキシ基の測定(ツアイゼル氏法)

物質 0.0347g;	AgJ 0.0440g,	(OCH ₃) ₃ 16.74.
C ₃₂ H ₃₈ O ₈ として		,, 16.91.

デメチルエーテル-コラトロンはモノメチルエーテル-コラトロンと同一の融點を示せども後者とはメトオキシ基の數竝に苛性アルカリに不溶なる事によりて明に區別する事を得.

コラトロンに對するヨードメチルと酸化銀の作用(デメチルエーテル-コラトロンの生成): コラトロン 1g を 20cc の無水エーテルに溶解し之に 1.8g のヨードメチルと共と同量の酸化銀とを加へ水浴上に於て 4 時間加熱す. 次でエーテルを溜去し残渣をアセトンで以て温浸しアセトンを溜去して得たる結晶性残渣をアルコールより再結晶するに Fp 185° の無色柱狀晶を得 (0.75g). アルコホル, アセトン及びベンツォールに温時易溶, クロロフォルムに冷時易溶, エーテル, 石油エーテル及びリグロインには冷温時共に難溶なり. アルコホル溶液は過クロール鐵液竝にクロール石灰にて呈色せず, 炭酸アルカリ竝に苛性アルカリに不溶なり, 此とデメチルエーテル-コラトロンと混融するに融點の降下を認めず,

モノメチルエーテル-コラトロンに對するジアツォメタンの作用 (デメチルエーテル-コラトロンの生成): モノメチルエーテル-コラトロン 0.5g を 20cc の無水アセトンに溶解し 5cc のニトロゾメチルウレタンより發生するジアツォメタンのエーテル溶液を加へ 24 時間放置後液を溜去し残渣をアルコールより再結晶するに Fp 185° の無色柱狀晶を得 (0.47g.), アセトン, アルコホル, ベンツォールに温時易溶, エーテル, 石油エーテル及びリグロインに難溶なり, 其のアルコール溶液は過クロール鐵液竝にクロール石灰にて呈色せず且炭酸アルカリ竝に苛性アルカリに不溶なり, 此をデメチルエーテル-コラトロンと混融するに融點の降下を認めず.

デメチルエーテル- α -コラトール酸-メチルエステルに蟻酸の作用 (デメチルエーテル-コラトロンの生成): デメチルエーテル- α -コラトール酸-メチルエステル 0.5g に 5cc の 95%蟻酸を加へグリセリン浴上(浴の温度 130°)に於て 3 時間加熱し次で水中に傾入し茲に析出せし白色結晶性物質をアルコールより再結晶するに Fp 185° の無色柱狀晶を得. クロロフォルムに易溶性にして, アルコホル, アセトン, ベンツォールに温時易溶, エーテル, 石油エーテルに難溶なり, 其のアルコール溶液は過クロール鐵液竝にクロール石灰によりて呈色せず. 且炭酸アルカ

り及び苛性アルカリ類に不溶なり。此もデメチルエーテル-コラトロンと混融するに融點の降下を認めず。

デメチルエーテル-コラトールジカルボン酸: 3g のデメチルエーテルコラトロン (Fp 185°) 或はデメチルエーテル- α -コラトール酸-メチルエステル (Fp 114°) を 30cc の 7% のアルコール性苛性加里溶液と共に 1 時間水浴上に於て加熱し、次でアルコールを減壓の下に驅逐したる後残渣を水に溶解し次で酸性となしエーテルにて振盪す、エーテル液は 5% 重炭酸曹達溶液を以て振盪し、重炭酸ソーダ溶液は稀硫酸にて酸性となしエーテルにて振盪し脱水蒸溜す。残渣は一夜氷室中に放置するに結晶化す。吸引濾過し素焼板上にて乾燥し最初は稀アルコールより次で熱時醋酸エステルに溶解し之に熱リグロインを加へ永續性の混濁を生ずるに至りて放置するに針狀晶析出す、(2g)。アセトン、アルコール、メタノール及び醋酸エステルに熱時易溶性にして、エーテル、リグロイン、クロロフォルム並にベンツオールに難溶性なり。其のアルコール溶液は過クロール鐵液並にクロール石灰によりて呈色せず、本物質は $\frac{1}{2}$ 分子の結晶水を含有し減壓にて 80° に於て結晶水を失ふ。

分析(結晶水含有の物質)

物質 0.0579g:	CO ₂ 0.1370g,	H ₂ O 0.0364g,	C 64.53,	H 7.04.
	C ₃₂ H ₄₂ O ₁₀ + $\frac{1}{2}$ H ₂ O として		„ 64.50,	„ 7.28.

結晶水の定量

物質 0.1892g を減壓にて 80° に於て乾燥するに H₂O 0.0022g を失ひて恒量となる。

	結晶水 1.16,
C ₃₂ H ₄₂ O ₁₀ + $\frac{1}{2}$ H ₂ O として	„ 1.51.

分子量の測定(滴定による: 標示薬フェノールフタレイン)

物質 0.0574g:	N/10 KOH 1.95cc	M.G. 588.
	C ₃₂ H ₄₂ O ₁₀ $\frac{1}{2}$ H ₂ O として	„ 595.

α -コラトール酸のデメチル硫酸によるメチル化(デメチルエーテルコラトールジカルボン酸の生成): 1g の α -コラトール酸を 10% の苛性曹達溶液 10cc に溶解し 1.3g のデメチル硫酸を加へ 30 分間よく振盪し次で水浴上に於て 30 分間加熱し冷後酸性となしエーテルにて振取し、エーテル液は芒硝にて脱水蒸溜し残渣に少量のエーテルを加へ一夜放置するに結晶化す。

素焼板上に乾燥し最初稀アルコールより最後に熱時醋酸エステルに溶解し之に

温リグロインを加へ永續性の混濁を生ずるに至りて放置するに無色針狀晶析出す (0.8g). Fp 125° にしてアセトン, アルコホル, 醋酸エステルに温時易溶, エーテル, リグロイン, クロロフォルム, ベンツォールに難溶性なり. 其のアルコホル溶液は過クロール鐵液, 竝にクロール石灰によりて呈色せず, 此とデメチルエーテルコラトロン或はデメチルエーテル- α -コラトール酸-メチルエステルをアルコホル性苛性加里液にて鹼化して得たるものと混融して融點の降下なし.

デメチルエーテル-コラトール-ヂカルボン酸に蟻酸の作用 (デメチルエーテルコラトロンの生成): 0.7g のデメチルエーテルコラトール-ヂカルボン酸に 7cc の 95%蟻酸を加へグリセリン浴上 (浴の温度 130°) に於て 3 時間加熱し次で多量の水中に傾入するに白色結晶性物質析出す, 吸引濾過し素焼板上にて乾燥し, アルコホルより再結晶するに Fp 185° の無色柱狀晶を得 (0.65g). アセトン, アルコホル, ベンツォールに温時易溶, クロロフォルムに冷時易溶エーテル, 石油エーテルに難溶, 炭酸アルカリ竝に苛性アルカリに不溶なり. 此とデメチルエーテル-コラトロンと混融して融點の降下なし.

デメチルエーテル-コラトール-ヂカルボン酸デメチルエステル: デメチルエーテル-コラトール-ヂカルボン酸 2g を 20cc の無水アセトンに溶解し 15cc のニトロゾメチルウレタンより發生せしヂアツォメタンを作用せしむるに盛に窒素瓦斯を放出して反應す. 1 日放置したる後液を溜去し残渣に 2-3 滴のメタノールを加へ硝子棒にて搔摩するに結晶化す. 素焼板上にて乾燥しリグロインより再結晶するに Fp 72° の甚だしく脂肪様の感ある無色の結晶を得 (1.9g) エーテル, アセトン, クロロフォルム, ベンツォールに易溶性, アルコホル, メタノール, リグロインに温時易溶, 水には不溶なり. 其のアルコホル溶液は過クロール鐵液竝にクロール石灰にて呈色せず, 炭酸アルカリ竝に苛性アルカリに不溶なり.

分析 (減壓にてアセトン浴上にて乾燥せし物質)

物質 0.0533g;	CO ₂ 0.1295g,	H ₂ O 0.0353g,	C 66.26,	H 7.41.
C ₃₄ H ₄₆ O ₁₀ として			„ 66.41,	„ 7.55.

デメチルエーテル-コラトール-ヂカルボン酸はトリメチルエーテル-アレクトロン-ヂカルボン酸と同一物なり. 第 19 報に於て朝比奈, 橋本は 2-3 度低き融點を示し ($119-120^{\circ}$) 且結晶水を含有する事を報告せり.

デメチルエーテル-コラトール-ヂカルボン酸デメチルエステルに蟻酸の作用

(デメチルエーテルコラトロンの生成): 物質 0.2g に 5cc の 95% 蟻酸を加へバラフィン浴上(浴の温度 130°) に於て 6 時間加熱し次で反應液を水中に傾入するに白色結晶性物質析出す. 吸引濾過し素焼板上に乾燥しアルコールより再結晶するに Fp 185° の無色柱狀晶を得 (0.15g). アルコール, アセトンに溫時易溶, エーテル, 石油エーテルに難溶なり. 此とデメチルエーテルコラトンと混融して融點の降下を認めず.

β-コラトール酸

α-コラトール酸-メチルエステルを稀アルコール性苛性加里溶液に溶解し 1 時間水浴上に於て加熱し次でアルコールを減壓の下に驅逐し, 殘渣を水に溶解し稀硫酸酸性となすに淡褐色の結晶性物質析出すエーテルにて振取り芒硝にて脱水蒸溜し殘渣をアルコールより再結晶するに Fp 162° の柱狀晶或は針狀晶を得. エーテルに可なり難溶性なり, 其のアルコール溶液は過クロール鐵液によりて紫色を呈し, クロール石灰によりて黄赤色を呈す.

分 析

物質 0.0622g;	CO ₂ 0.1516g,	H ₂ O 0.0377g,	C 66.47,	H 6.70.
C ₃₀ H ₃₆ O ₉ として			.. 66.63,	.. 6.60.

メトキシ基の測定(ツァイゼル氏法)

物質 0.0240g;	AgJ 0.0112g,	OCH ₃ 6.16.
C ₃₀ H ₃₆ O ₉ として		.. 5.74.

α-コラトール酸の分離の際副成分として現はれ, エーテルに難溶性の酸〔B〕はベンツォールより再結晶するに Fp 162° の柱狀晶を得, 此と β-コラトール酸と混融して融點の降下なし.

分子量の測定(滴定による: 標示藥ブロームチモールブラウ)

物質 0.0360g;	N/10 KOH 0.62cc	M. G. 521.
C ₃₀ H ₃₆ O ₉ として		.. 540.

β-コラトール酸に對する蟻酸の作用(コラトロンの生成): β-コラトール酸 0.5 g に 95% の蟻酸 6cc を加へバラフィン浴上(浴の温度 130°) に於て 3 時間加熱し次で反應液を水中に傾入するに白色結晶物質析出す. アルコールより再結晶せしものは Fp 142° の針狀晶なり. アセトン, ベンツォールに易溶. アルコールに溫時易溶なり. 其のアルコール溶液は過クロール鐵液によりて紫色を呈しクロール石灰によりて血紅色を呈す. 重炭酸アルカリに不溶なれども苛性アルカリに溶解

し直ちに難溶性のフェノレートとなりて析出す。此と α -コラトール酸を蟻酸にて煮て得たる コラトロン (Fp 142°) と混融するも融點の降下なし。 β -コラトール酸より得たる コラトロンにジアツオメタンを作用せしむるに Fp 185° の無色柱狀晶を得。此とデメチルエーテル-コラトロンと混融して融點の降下なし。

γ -コラトール酸

α -コラトール酸をピリジンに溶解して2日間放置し次で稀鹽酸酸性となし析出せし結晶性物質をエーテルに振取りエーテル液は芒硝にて脱水蒸溜し殘渣をアルコールより再結晶するに Fp. $140-141^{\circ}$ の無色針狀晶を得。エーテル, アルコール竝にクロロフォルムに易液性なり。其のアルコール溶液は過クロール鐵液によりて紫色を呈しクロール石灰によりて淡紅色を呈す而して其の過剰によりて脱色す。

分子量測定(滴定による: 標示藥ブロームチモールブラウ)

物質 0.0307g:	N/10 KOH 0.58cc.	M. G. 530.
$C_{30}H_{36}O_9$ として		„ 540.

γ -コラトール酸はコラトロンと同一の融點を示せども兩者を混融する時は著しく融點降下す。 γ -コラトール酸は 95%の蟻酸によりて α -コラトール酸竝に β -コラトール酸と等しくコラトロンに移行す。

α -コラトール酸の酸化(モノメチルエーテルオリベトニドの生成)

4gの α -コラトール酸を 150cc のアセトンに溶解し屢々振盪しつつ過マンガン酸加里のアセトン飽和溶液を加ふるに盛に脱色す。15g のカメレオンに相當するカメレオンアセトン飽和溶液を加へたる後褐石を濾取し沈澱はよくアセトンで以て洗滌す。アセトン液は合して蒸溜し殘渣をエーテルに溶解し、エーテル液を炭酸ソーダ液〔A〕を以て振盪し次で芒硝にて脱水蒸溜するに淡褐色の結晶性物質 1g を得。アルコールより再結晶するに Fp 57° の針狀晶となる。エーテル, アセトンクロロフォルムに冷時易溶アルコール, メタノールに溫時易溶なり。アルコール溶液は過クロール鐵液によりて紫色を呈すれどもクロール石灰にては呈色せず炭酸アルカリに不溶なれども苛性アルカリに溶解す。此とオリベトール酸の分解によりて得たるモノメチルエーテルオリベトニド (Fp 57°) と混融するに融點の降下を認めず。

分 析

物質 0.0521g;	CO ₂ 0.1308g,	H ₂ O 0.0312g,	C 68.47,	H 6.70.
C ₁₅ H ₁₈ O ₄ として			„ 68.68,	„ 6.92.

メトキシシル基の測定(ツアイゼル氏式)

物質 0.0397g;	AgJ 0.0343g,	OCH ₃ 11.40
C ₁₅ O ₁₈ O ₄ として		„ 11.83.

デメチルエーテルオリベトニド: 0.3g のモノメチルエーテルオリベトニドを 5cc のアセトンに溶解し外部を氷を以て冷却しつつ 5cc のニトロゾメチルウレタンより發生せしジアツォメタンのエーテル溶液を作用せしめ 3 日間室温に放置後液を溜去するに黄色飴狀の物質を得, 2,3 滴のアルコールを加へ硝子棒にて搔摩するに結晶化す. 素焼板上にて乾燥しアルコールより再結晶するに Fp 94° の柱狀晶を得 (0.25g). アルコール溶液は過クロール鐵液によりて呈色せず且苛性アルカリに不溶なり. 此とデメチルエーテルオリベトニド (オリベトール酸の分解によりて得) と混融するも融點の降下なし.

分 析

物質 0.0479g;	CO ₂ 0.1225g,	H ₂ O 0.0317g,	C 69.75,	H 7.41.
C ₁₆ H ₂₀ O ₄ として			“ 69.52,	“ 7.30.

炭酸曹達溶液〔A〕を酸性となすに液狀物質を少量得たり. カブロン酸の臭氣あり.

デメチルエーテルオブツザート酸 メチルエステルの合成

朝 比 奈 泰 彦

藤 川 福 二 郎

Y. Asahina u. F. Fujikawa: Synthese des Dimethyläther-
obtusatsäuremethylesters.

デメチルエーテル-β-オルチンカルボン酸クロリドとイソエヴェルニン酸メチルエステルとをピリジン溶液中に於て作用せしむれば結合してメチル化せられたるデプシドを生ず 其分析性質は天然のオブツザート酸のデメチルエーテル・メ