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.

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

チルエステルと全く一致す。

実験の部

デメチルエーテル β -オルチンカルボン酸クロリド (デメチルエーテル β -オルチンカルボン酸 (Fp 105°) 1.9g に 15cc のチオニールクロリドを加へ水浴上にて 4 時間煮たる後過剰のチオニールクロリドを減壓の下に溜去して製す) に 1.5g のイソエベルニン酸メチルエステルを 10cc の無水ピリジンに溶解せし液を加へ濕氣を防ぎ時々振盪しつつ 2 日間室温に放置す。

次で水を以て冷却せる稀硫酸を以て酸性となすに淡黄褐色の飴狀物質析出す。エーテルにて振取りエーテル液は 10% 苛性加里溶液を以て振盪したる後芒硝にて脱水蒸溜するに白色結晶性物質を得, (3.2g). メタノールより再結晶せしものは Fp 126° の無色針狀晶なり。其のアルコール溶液は過クロール鐵液によりて呈色せず, 炭酸アルカリ竝に苛性アルカリに不溶なり。アセトン, クロロフォルム, ベンツォールに易溶, エーテルにも可なり易溶性, アルコホル, メタノール及びリグロインには溫時易溶, 石油エーテル, 水には難溶なり。此れとオブツザート酸を徹底的にジアツオメタンを以てメチル化して得たるデメチルエーテルオブツザート酸メチルエステル (Fp 126°) と混融するに融點の降下を認めず。

分析

物質 4.96mg; CO_2 11.82mg, H_2O 2.75mg, C 64.99, H 6.20.
 $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3 (\text{OCH}_3)_4$ として „ 64.91, „ 6.23.

メトキシ基の測定(ツアイゼル氏式)

物質 0.0293g; AgJ 0.0700g, $(\text{OCH}_3)_4$ 31.54.
 $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3 (\text{OCH}_3)_4$ として „ 31.96.