Yasuhiko Asahina und Hisasi Nogami: Über die Konstitution der Physodsäure (I, II, III) (Untersuchungen über Flechtenstoffe, **XLI**, **XLVII**, **LIV**).

[B. **67**, 805 (1934); **68**, 77; **68**, 1500 (1935)]

Yasuhiko Asahina und Masaiti Yasue: Untersuchungen über Flechtenstoffe, **XLIX** Mittel.: Synthese des Dimethylätherssekikasäure-methylesters.

[B. **68**, 132 (1935)]

Yasuhiko Asahina und Masaiti Yasue: Untersuchungen über Flechtenstoffe, **LIII** Mittel.: Synthese der Oxy-divaricatin-säure und der Sekikasäure.

[B. **68**, 1133 (1935)]

Yasuhiko Asahina und Morizo Ishidate: Über zwei neue Umwandlungs Produkte des Camphers im Tierkörper.

[B. **68**, 947 (1935)]

- Vol. 50, 309 [1930]. 20) 近藤平三郎, 矢野潔: 藥學雜誌, Vol. 52, 827 [1932]. 21) F. v. Bruchhausen u. H. Schuitze: Arch. 267, 617 [1924]. 22) F. v. Bruchhausen u. P. H. Gericke: Arch. 269, 115 [1931]. 23) F. v. Bruchhausen, H. Oberembt u. A. Feldhaus: Ann. 507, 144 [1933]. 24) A. Orehoff: Arch. 271, 323 [1933]. 25) A. C. Santos: Dissert. Westfäll. Wilh-Univ. Münster, 1929, 5. 26) 近藤平三郎, 矢野潔: 藥學雜誌, Vol. 48, 107 [1928]. 27) 近藤平三郎, 矢野潔: 藥學雜誌, Vol. 49, 315 [1929]. 28) 近藤平三郎, 矢野潔: 藥學雜誌, Vol. 50, 224 [1930]. 29) 近藤平三郎, 慶松一郎: 藥學雜誌, Vol. 55, 234 [1935]. 30) A. C. Santos: Rev. Fil. Med. Farm. 22, 243 [1931]; C. 1932 I, 396. 31) A. C. Santos: B. 65, 472 [1932]. 32) 近藤平三郎, 慶松一郎: 藥學雜誌, Vol. 55, 121 [1935]. 33) 近藤平三郎, 慶松一郎: 藥學雜誌, Vol. 55, 894 [1935]. 34) 近藤平三郎, 富田眞雄: 藥學雜誌, Vol. 51, 451 [1931]. 35) 近藤平三郎, 富田眞雄: 藥學雜誌, Vol. 55, 646 [1935]. 36) 近藤平三郎, 中里辰雄: 藥學雜誌, Vol. 44, 691 [1924]. 37) 近藤平三郎, 中里辰雄: 藥學雜誌, Vol. 46, 462 [1926]. 38) 近藤平三郎, 富田眞雄: 藥學雜誌, Vol. 47, 265 [1927]. 39) 近藤平三郎, 富田眞雄: 藥學雜誌, Vol. 48, 659 [1928]. 40) 近藤平三郎, 富田眞雄: 藥學雜誌, Vol. 50, 1035 [1930]. 41) 近藤平三郎, 富田眞雄: 藥學雜誌, Vol. 52, 856 [1932]. 42) 近藤平三郎, 富田眞雄: 藥學雜誌, Vol. 52, 889 [1932]. 43) 近藤平三郎, 中里辰雄: 藥學雜誌, Vol. 46, 465 [1926]. 44) F. Faltis: Ann. 499, 301 [1932]. 45) 近藤平三郎, 富田眞雄: 藥學雜誌, Vol. 50, 633 [1930]. 46) 近藤平三郎, 富田眞雄: 藥學雜誌, Vol. 55, 637 [1935]. 47) 近藤平三郎, 山下泰朗, 慶松一郎: 藥學雜誌, Vol. 54, 620 [1934]. 48) F. Faltis: M. 33, 873 [1912]. 49) F. Faltis: M. 42, 311 [1921]. 50) F. Faltis: M. 42, 360 [1921]. 51) F. Faltis: M. 43, 873 [1922]. 52) F. Faltis u. A. Troller: B. 61, 345 [1928]. 53) F. Faltis u. K. Zwerina: B. 62, 1034 [1929]. 54) F. Faltis u. H. Frauendorfer: B. 63, 806 [1930]. 55) F. Faltis, S. Wrann u. E. Kühas: Ann. 697, 69 [1932]. 56) F. Faltis u. H. Dieterich: B. 67, 231 [1934]. 57) R. Böhm: Arch. 235, 660 [1897]. 58) E. Späth, W. Leithe u. W. Ladeck: B. 61, 1698 [1923]. 59) E. Späth u. F. Kuffner: B. 67, 55 [1934]. 60) Scholtz: Arch. 236, 530 [1898]. 61) Scholtz: Arch. 237, 199 [1899]. 62) Scholtz: Arch. 244, 555 [1906]. 63) Scholtz: Arch. 249, 408 [1911]. 64) Scholtz: Arch. 250, 684 [1912]. 65) Scholtz: Arch. 251, 136 [1913]. 66) Scholtz: Arch. 252, 513 [1914]. 67) Scholtz: Arch. 253, 622 [1915]. 68) 近藤平三郎, 矢野潔: 藥學雜誌, Vol. 47, 815 [1927]. 69) 近藤平三郎, 富田眞雄: 藥學雜誌, Vol. 55, 911 [1935].

フィゾッド酸の構造に就きて

地衣成分の研究 (XII, XLVII, LIV)

朝 上 奈 泰 彦

野 上 壽

(東京帝國大學藥學科生藥學教室)

(昭和 10 年 9 月 5 日受理)

曩に Hesse^{b)} は *Parmelia physodes* (L.) Ach と稱する一地衣より $C_{20}H_{22}O_6$ (Fp.

190-192°)なる無色の酸を分離して Physodsäure と命名したりしが, Zopf³²⁾ は其の融點を 10° 高く 201-202° と報告せり. 次いで Hess³³⁾ は確たる根據を擧ぐる事なくして其の分子式を $C_{23}H_{24}O_7$ と改めたり. 而して之等先人によりて製せられたる誘導體中特筆すべきは Fp. 158° なる Diacetyl-derivat あるのみとす.

著者等は日本内地竝に樺太に産する地衣 *Parmelia physodes* を浸出して痕跡の Atranorin, Chlor-atranorin⁴⁾ の外 Fp. 205° の無色の結晶を得たり, 其の諸性質, 呈色反應, 溶解度, 分析數等全く Zopf 及び Hesse の Physodsäure と一致し, 著者等の得たる物質の Physodsäure なる事は一點の疑ふ可き所なし,

著者等は滴定竝に諸種の變化に鑑み Physodsäure の分子式を $C_{23}H_{30}O_8$ と定めたり. 本酸はメトキシル基を有せず, Monoxim 竝に Diacetyl-derivat を生ず. Diazo-methan と處理すれば階段的にメチル化せられ, Monomethylester, Monomethyäther-methylester を生じ遂に Trimethyläther-methylester に至る. 本物質を滴定するに標示藥として Bromthymolblau を用ふれば $C_{26}H_{30}O_8$ なるモノカルボン酸としてアルカリを消費すれども, Phenol-phthalein を以つてすれば二當量のアルカリを消費す. 此の事實は極めてアルカリに敏感なるラクトン環の存在を暗示するものに外ならず. 即ち Physodsäure はクロール石灰により呈色せざれども, 之を冷アルカリに溶解すれば時を移さず酸性となすも既に原物質を回収し得ずして其の Isomer なる Iso-physodsäure を生成し, クロール石灰によりて呈色するに至る. かくして生成せる Iso-physodsäure は Diazo-methan と處理するに容易に Trimethyläther-methylester を生ず, 該物質は又 Physodsäure に長時間 Diazo-methan を作用せしむる事によりても製造せらるるものにして, 即ち此の際先ずラクトン環開裂し然る後メチル化せらるるものなり. 同様 Diacetylphysodsäure は短時間 Diazomethan と處理すれば Methylester を生じ, 更に長時間作用せしむれば Monomethyläther-diacetyl-iso-physodsäure-methylester に至る.

Physodsäure 竝に Iso-physodsäure は蟻酸と煮沸するか, 或はヒノリン及び Kupper-Bronze と處理する事により容易に CO_2 を放ちてラクトン體 Physodon $C_{25}H_{30}O_8$ を生成す. 本物質はクロール石灰によりて赤色を呈す. 又 Monomethyläther-physodsäure-methylester をカメレオンにて酸化すれば, Monomethyläther-olivetonid⁵⁾ X を生ず.

更に Physodsäure の骨核を明にせんとして先づ加里熔融に附するに n, -カプロ

ン酸の外 α -Resorcylsäure, Orcin 竝に Olivetol⁹⁾ (n-Amyl-resorcin) を生ず。Trimethyläther-iso-physodsäure-methylester を濃厚なる Alkohol 性加里と熱すれば, n-Capron 酸と CO_2 とを遊離して油状物質 $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4$ を生ず。之即ち Physodsäure の骨核を形成する Diphenyläther の Trimethyläther に外ならず。該骨核を Protophysodon と命名すべし。本物質は油状なれども其の Tribromid は結晶にして Orcin-dimethyläther⁷⁾ の Br 誘導體に従ひて IV 式を與ふるを得べし。

茲に於て著者等は Proto-physodontrimethyläther (III) を合成的に證明せんと企てたり。本物質を合成するに當りては、先づ Olivetol (1-n-Amyl-3,5-dioxybenzol) を好得量にて製せざる可からず。曾て Mouthner⁸⁾ は Divarin (1-Propyl-3,5-dioxybenzol) を合成するに當り、3,5 Dimethoxy-propio-phenon を Clemmensen 法により還元したり。本法により朝比奈, 井原¹⁰⁾ は 3,5-Dimethoxy-Acetophenon より 3,5-Dioxy-äthylbenzol を製造したりしが還元成績體の得量は満足すべきものに非ざりき。亦著者等も 3,5-Dimethoxy-valero-phenon を同法によりて還元したるに僅少の還元成績體を得たるに過ぎず。依て著者等は Kischner 法¹⁰⁾ によりて還元を試みたるに、該 Keton より好得量にて Olivetol-dimethyläther を得たり。本物質は沃度水素酸と煮沸する事により容易に Olivetol となす事を得。

Brom-olivetol-dimethyläther (II) を Monomethyläther-orcin-kalium (I) と作用せしむれば Proto-physodon-trimethyläther (III) を得、本物質の結晶性誘導體たる Tribromid は、Physodsäure より得たる物質と全く同一物なる事を示せり。

遊離の Orcin 同族體は、1Mol の Br により主として Monobrom-derivat を生じ、更に過剰の Br により Tribrom-derivat を生ずれども、之等の Dimethyl-derivat に於ては 1Mol の Br を以つてするも尚 Dibrom-derivat を生ずる傾向顯著なる事は余等の研究室にて屢々經驗せる所なり。依つて著者等は Monobrom-olivetol-dimethyläther を製造するに當り、先づ Olivetol を Monobromderivat となし次いで Dimethyläther となせり。

以上の事實に著目する時は Physodsäure は極めて Alektoronsäure¹¹⁾ に類似せる構造を有するものなるべきを知る。即 Iso-physodsäure の成生は、Lacton 環の開裂によりて遊離せる Carboxy 基が、Caproyl 基の Carbonyl と安定なる Enol-lacton を形成したるによるものにして、この際遊離せる Hydroxyl と Meta 位に既存せる Hydroxyl とにてクロール石灰の呈色反應をなすものとす。茲に於て

Physodssäure は Orcin 及び Olivetol よりなる Diphenyläther を骨格とする Depsidonderivat なる事明にして次の構造式 (VII: Physodssäure, IX: Iso-physodssäure, XI: Physodon) を以つて其の總ての性質竝に變化を説明し得べし, Diphenyläther の橋狀酸素が加里熔融によりて加水分解を受けずして, Orcin 竝に Olivetol を生ぜしは, 還元的分解を受けたるものと見做すべく, かくの如きは既に Hypo-salazinolid, Hypo-protocetrarsäure 等にて屢々發現せる所なり. 又 α -Resorecylsäure の生成は Olivetol 核の酸化せられしによるべし.

曩に朝比奈, 淺野¹²⁾は Olivetorsäure (VIII) に Lactol 型構造式を與へたり. こは, 該酸が極めて容易に鹼化せられ Enol-lacton たる Olivetonid を生ずるを以つてなりき. 然りと雖も, こは必ずしも Lactol 結合に歸する要なく, 寧ろ Depsid の Komponent なる Olivetonsäure の特性に歸して然る可きものなり. 朝比奈, 藤川¹³⁾は α -Collatolsäure の構造に付きて論ぜし際茲に論及し Olivetorsäure の構造として Lactol 型を排し Depsid 型結合を推せり. ここに於てか, 現今試験管内に於ては絶対に實現し得ざる所なるも, Olivetolsäure は單に Hydroxyl (*にて示す) の橋狀結合をなす事によりて Physodssäure に移行すと稱すべし. 即ち兩者は其の起源に於て極めて近き關係にあるものと思惟せらる.

嘗つて朝比奈, 藤川¹³⁾は Alectol-trimethyläther を酸化して 6-Methoxy-2-methyl-1,4-benzochinon を得, 又 Tribrom-alectol-trimethyläther を同様酸化して 6-Methoxy-2-methyl-3-brom-1,4-benzochinon¹⁴⁾ を得たりしが, 之等 Chinon が Diphenyläther の何れの核より生ぜしかを決定するに至らざりき. 予等は Proto-physodon-trimethyläther を酸化したるに Oxy-olivetol-Kern 破壊して 6-Methoxy-2-Methyl-1,4-benzochinon (VI) を生成し, 又 Tribrom-protophysodon-trimethyläther よりは Orcin-Kern 破壊して 6-Methoxy-2-n-amyl-3-brom-1,4-benzochinon¹⁵⁾ (V) を生成したり. 以上の事實は今後の Depsidon 研究に於て有力なる手掛を與ふるものなるべしと信ず,

参 照 文 献

- (1) J. Pr. [2] **57**, 416 [1898]. (2) Zopf, Die Flechtenstoffe, S. 268. (3) J. Pr. [2] **76**, 22 [1907]. (4) M. **64**, 106, 126 [1934]. Helv. **17**, 1319 [1934]. (5) 本誌. **603**, 417. (6) 本誌. **603**, 417. (7) 本誌. **639**, 520 [1935]. (8) J. Pr. [2] **108**, 275 [1924]. (9) 本誌. **551**, 28 [1923]. (10) C. **1914** I, 1497. (11) 本誌. **625**, 223. (12) 本誌. **609**, 993. (13) 本誌. **625**, 223. (14) 本誌. **639**, 520. (15) 本誌. **639**, 520. (16) J. Pr. [2] **107**, 105 [1924].

実 験 の 部

Parmelia physodes の浸出.

風乾せる地衣を細切しエーテルにて浸出す。エーテル液を濃縮し冷却すれば淡黄色の針状晶(A)析出す。母液を蒸発すれば汚緑色結晶残渣(B)を残す。

Atranorin 及び Chlor-atranorin: 結晶 (A) をアセトンより再結晶すれば Fp. 196° の無色の光輝ある針状晶を得。アルコール溶液は過クロール鉄にて赤褐色を呈し、アルカリ濾液に黄色に溶解す。アトラノリンと混融して融點降下なし。

本物質は少量の Cl を含有せるを以つて更にアセトンにて処理すれば融點次第に上昇し遂に Fp. 207-208° の結晶少量を得, 其の呈色反應はすべて Atranorin と一致せり, Chlor の含量 8.7% なり. Koller und Pöpl 竝に Pfau の Chlor-atranorin に外ならざるべし,

5.05mg Sb. : 10.28mg CO₂, 1.96mg H₂O—3.80mg Sb. : 1.31mg AgCl (nach Carius).
C₁₉H₁₇O₅Cl. Ber. C 55.80, H 4.16, Cl 8.68. Gef. 55.52, „ 4.38, „ 8.73.

Physodsäure.

残渣(B)を少量のクロロホルムと混和して粥状となし, 一夜放置したる後吸引濾過すれば混有せる Atranorin, 葉緑素, 樹脂状物質等の大部分を除去し得る. 或は(B)を多量のエーテルに溶解し 5%重曹溶液にて振盪するにエーテル層と水層との中間に油層を生ず, 之を分離して酸性となすに Physodsäure 析出す, 以上何れかの方法にて得たる物質を二硫化炭素アセトン混液 (83cc: 17cc) 或は 90% メチルアルコールより再結晶すれば, 前者よりは無色柱状晶を, 後者よりは無色針状晶を得. 共に Zp. 205° を示す. 得量 5%. エーテル, アセトン, 熱メタノールには極めて易溶, 氷醋酸及び冷アルコール, メタノール, 熱クロロホルムに可なり易溶性, ベンツオール, CS₂, 石油エーテル, リグロインには不溶性なり. 無味無臭にしてアルコール溶液は過クロール鐵によりて濃紫色を呈しクロール石灰によりては呈色せず. 濃硫酸に無色に溶解し, 重炭酸アルカリ及び炭酸アルカリに難溶性なれども苛性アルカリには無色に溶解し, 振盪すれば泡起す. 之に少量のクロロホルムを加へ加熱すれば赤色を呈すれども螢石彩を放たず. 之をメタノールと 3 時間加熱して何等の變化なく, アニリンと著色せる誘導體を作らず.

0.0463g Sb. : 0.1127g CO₂, 0.0267g H₂O—0.0501g Sb. : 0.1370g CO₂,
0.0322g H₂O.—0.0624g Sb. : 0.1516g CO₂, 0.0370g H₂O.—0.0358g
Sb. : 0.753cc alkohol. N/10. KOH (Bromthymolblau).

C₂₆H₃₀O₈. Ber. C% 66.38 H% 6.43 Mol.-Gew. 470.
Gef. „ 66.36, 66.56, 66.33 „ 6.45, 6.43, 6.64, „ 475.

アルカリに敏感なるラクトン環の證明: 0.0331, 0.0333g Sb. N/10 KOH

1.42, 1.42cc にて中和す. (標示薬 Phenolphthalein)

C₂₆H₃₀O₈. Ber. Mol.-Gew. 470. Gef. Mol.-Gew. 466, 470.5. (Dicarbonsäureとして).

ジアセチル誘導體: 0.5g の Physodsäure を 10cc の無水醋酸に溶解し, 一

滴の濃硫酸を加へ3時間放置せる後多量の水中に注入し、析出せる沈澱を水にて洗ひ乾燥す。之をアセトン、二硫化炭素混液(1:9)にて再結晶するに Fp. 153-155.5° の針状又は板状の結晶析出す。一般有機溶媒に易溶性にしてアルコール溶液は過クロール鐵にて呈色せず。

0.0473g Sbst.: 0.1126g CO₂, 0.0266g H₂O.—0.0290g Sbst.: 0.519cc N/10 KOH (Bromthymolblau). —0.0924g Sbst. (アルコール性カリにて鹼化せる後燐酸を加へ水蒸氣蒸溜す): 3.34cc N/10 KOH,

C₃₀H₃₄O₁₀. Ber. C 64.98, H 6.19, Mol.-Gew. 554.3, 2(CH₃CO) 15.52.

Gef. „ 64.97, „ 6.30, „ 558.2, „ 15.54.

モノオキシム: 0.5g の Physodsäure をアルコールに溶解し 0.5g の Hydroxylamin-Hydrochlorid 及び 0.5g の醋酸ソーダを少量の水に溶解せるものを加へ10日間放置す。之を水にて稀釋し析出せる沈澱を稀アルコールより再結晶す。Fp. 209-210° の無色柱狀晶にしてエーテル、アセトン、メタノール、アルコールに易溶性、石油エーテルに不溶性なり。アルコール溶液は過クロール鐵により紫紅色乃至青色を、クロール石灰により黄赤色を呈す。

6.08mg Sbst.: 14.39mg CO₂, 3.33mg H₂O.—0.0901g Sbst.: 2.4cc N(24°, 752mm).

C₂₆H₃₁O₈N. Ber. C 64.33, H 6.44, N 2.88.

Gef. „ 64.52, „ 6.13, „ 2.94.

Phasodsäure のメチル誘導體

メチルエステル: 0.5g の Physodsäure をエーテルに溶解し冷却しつつ徐々に Diazo-methan のエーテル溶液を加へ、溶液の持續せる黄色を呈するに至り一滴の水醋を加へ脱色す、エーテルを蒸發せる殘渣は 80% のアルコールより再結晶するに Fp. 156-157° の無色柱狀晶となる。アルコール溶液は過クロール鐵にて紫色を呈すれども直ちに褪色し淡黒色に變ず。クロール石灰にては呈色せず。

5.95mg Sbst.: 14.56mg CO₂, 3.39mg H₂O.—0.0518g Sbst.: 0.0259g AgJ (nach Zeisel).

C₂₇H₃₂O₈. Ber. C 66.91, H 6.66, CH₃O 6.40. Gef. C 66.71, H 6.38, CH₃O 6.60.

Monomethyläther-methylester: 0.4g の Physodsäure をエーテルに溶解し、Diazo-methan のエーテル溶液を過剰に加へ黄色の持續するに至らしむ。約7分後窒素の發生殆ど終熄するを以て水醋を加へ脱色したる後エーテルを溜去す。アルコール又は水醋より再結晶するに無色正四邊形板狀の結晶を得。Fp. 117-119°. アルコール溶液は過クロール鐵にて最初紫色を呈し直ちに暗色となる、クロ

ール石灰によりて呈色せず,

0.0382g Sbst.: 0.0360g AgJ (nach Zeisel)

$C_{26}H_{28}O_6(CH_3O)_2$. Ber. $(CH_3O)_2$ 12.45.

Gef. $(CH_3O)_2$ 12.44

Trimethyläther-methylester: 0.8g の Physodsäure を 20cc のアセトンに溶解し, 4cc の Nitrosomethylurethan より製せる Diazo-methan のエーテル溶液を加へ, 二日間放置したる後溶媒を蒸溜す. 残渣を 90% アルコホルより再結晶するに無色菱形板状の結晶を得. Fp. 123-125°. 一般有機溶媒に易溶性にして, アルコホル溶液は過クロール鐵, クロール石灰の何れにても呈色せず.

0.0493g Sbst.: 0.1232g CO_2 , 0.0328g H_2O .-0.0408g Sbst.: 0.0720g AgJ (nach Zeisel)

$C_{26}H_{26}O_4(OCH_3)_4$. Ber. C. 63.44,

H 7.28,

$(CH_3O)_4$ 23.57.

Gef. „ 63.24.

„ 7.45,

„ 23.30.

Diacetyl-physodsäure-methylester: 0.5g の Diacetyl-physodsäure を常法により Diazo-methan にて處理し, 過剰の Diazo-methan を直ちに氷醋酸にて分解す. かくして得たるメチルエステルをアルコホルより再結晶すれば Fp. 114-115° の無色の針状晶を得, アルコホル溶液は過クロール鐵竝にクロール石灰にて呈色せず.

5.84mg Sbst.: 13.97mg CO_2 , 3.18mg H_2O .-0.0334g Sbst.: 0.0145g AgJ (nach Zeisel)

$C_{31}H_{36}O_{10}$. Ber. C 65.46,

H 6.38,

CH_3O 5.45.

Gef. „ 65.27,

„ 6.10,

„ 5.73.

Monomethyläther-diacetyl-physodsäure-methylester: Diacetyl-physodsäure に過剰のジアゾメタンを加へ 3 日間作用せしむれば粘稠なる油狀物を得. 結晶となすを得ず.

0.0541g Sbst.: 0.0480g AgJ (nach Zeisel)

$C_{30}H_{32}O_8(OCH_3)_2$. Ber. CH_3O 10.65.

Gef. CH_3O 11.71.

Iso-physodsäure.

0.5y の Physodsäure を 5% 苛性ソーダに溶解し. 澄明なる溶液を直ちに鹽酸酸性となし, 析出物を 90% 醋酸より再結晶す. Fp. 191-192° の無色柱狀晶なり. アルコホル溶液は過クロール鐵にて紫色を呈し, アセトン溶液はクロール石灰にて赤色を呈し直ちに黄赤色に變ず. アセトン竝にアルコホルに易溶性なれども Physodsäure に比し遙にエーテルに難溶なり.

5.70mg Sbst.: 13.82mg CO_2 , 3.14mg H_2O .-0.0382g Sbst.: 0.82cc N_{10} KOH

(Bromthymolblau)

$C_{26}H_{30}O_8$. Ber. C 66.38,

H 6.43,

Mol.-Gew. 470.

Gef. „ 66.16,

„ 6.16,

„ 466.

Methylester: Iso-physodsäure のエーテル溶液に短時間ジアゾメタンを作用せしむ. 90%醋酸より Fp. 197° の無色柱状晶となる. Alkohol 溶液は過クロール鐵にて紫色を呈し暫時にして褪色す. クロール石灰にて鮮黄色を呈す.

5.71mg Sbst.: 14.00mg CO₂, 3.29mg H₂O.-0.0431g Sbst.: 0.0209g AgJ (nach Zeisel).

C₂₇H₃₂O₈. Ber. C 66.91, H 6.66, CH₃O 6.41.
Gef. „ 66.93, „ 6.45, „ 6.40.

Trimethyläther-methylester: Iso-physodsäure のアセトン溶液にジアゾメタンを加へ三日間放置す. アルコホルより再結晶するに Fp. 125° の無色菱形板状の結晶を得. Physodsäure をメチル化して得たる Trimethyläther-methylester と混融して融點降下なし.

Physodon

I) 1g の Physodsäure を 15cc の蟻酸 (95%) に溶解し, 油浴上に 3 時間煮沸したる後 100cc の水中に注入す. かくして得たる沈澱 (0.8g) を氷醋より, 必要なれば獸炭を加へ脱色し, 再結晶すれば Fp. 198-199° の無色柱状晶を得. エーテル, アルコホル, アセトン, 熱氷醋に極めて易溶性, ベンツオール, CS₂ に極めて難溶性なり, アルコホル溶液は過クロール鐵にて呈色せず, クロール石灰にて黄赤色を呈す. 重炭酸アルカリに不溶, 炭酸アルカリに難溶なれども苛性アルカリには極めて易溶なり.

0.0489g Sbst.: 0.1261g CO₂, 0.0318g H₂O.-0.0540g Sbst.: 0.1396g CO₂, 0.0348g H₂O

C₂₅H₃₀O₆. Ber. C 70.42, H 7.10.
Gef. „ 70.32, 70.51, „ 7.24, 7.21.

II) 1g の Physodsäure を 10cc のヒノリンに溶解し 0.2g の Kupfer-Bronze を加へ油浴上に 1 時間沸騰せしむ. 冷後エーテルにて稀釋し, 銅粉を濾別し. 濾液を最初鹽酸にて次に重炭酸曹達にて振盪し, 最後に苛性ソーダにて振盪す. 苛性曹達液を酸性となし, 生ぜる沈澱を氷醋より再結晶すれば Fp. 198-199° の無色柱状晶を得. 蟻酸と處理して得たる物質と混融して融點降下なし.

(Physodon をジアゾメタンと處理すれば油状物質を生じ結晶となすを得ず. 依つて之が追求をなさず. 又 Physodon は Hydroxylamin と結合せず)

Monomethyläther-physodsäure-methylester の酸化.

Monomethyläther-olibetonid の生成.

物質 2g を 75cc のアセトンに溶解し 5 時間を費してカメレオン 7.5g のアセ

トン飽和溶液を滴下し且攪拌す. 温度は $10-15^{\circ}$ に保つ. 酸化し了る後褐石を濾取しアセトンにて數回洗滌す. アセトン溶液を合して蒸溜し, 残渣をエーテルに溶解し, 炭酸曹達にて振盪したる後エーテルを溜去す. 残渣 (0.3g) をアルコールより再結晶するに Fp. 57° の針狀晶となる. アルコール溶液は過クロール鐵にて紫色を呈すれどもクロール石灰にては呈色せず. オリベトール酸より得たる Monomethyläther-olibetonid と混融するに融點の降下なし.

5.26mg Sbst. : 13.19mg CO_2 ,

3.12mg H_2O

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 68.68,

H 6.92.

Gef C 68.39,

H 6.63.

Physodsäure の加里熔融

毎回 2g の物質を 45g の苛性加里と 4.5cc の水とを混融せる中に加へ最初の 5 分間 210° に, 次いで 10 分間 280° に保ち. 更に急激に 310° 迄加熱上昇せしむ. 5 回の操作によりて生ぜる融塊を合して水に溶解し, 酸性となしエーテルにて振盪す. かくてエーテルに轉溶せる物質を水蒸氣蒸溜に附す.

n-Caprinsäure: 溜液を鹽析し, エーテルにて抽出し, エーテル溶液を炭酸曹達にて振盪す. ソーダ溶液を酸性となし, エーテルにて振取し, エーテルを除けば強くカブロン酸様臭氣を發する油狀物質を残留す. (0.3g). 0.1g を取り 0.2cc のアニリンと閉管中 $210-220^{\circ}$ に 3 時間加熱し反應成績體をエーテルに溶解し, 鹽酸にて洗滌したる後 エーテルを溜去す. 残渣を稀アルコールより再結晶すれば Fp. 96° の無色針狀晶を得. n-Caprouanilid と混融して融點降下なし.

Orcin: 水蒸氣蒸溜残渣をエーテルに轉溶せしめ炭酸曹達 (A) にて振盪しエーテルを蒸溜す. 残渣を必要量の熱湯に溶解せしめ不溶物を除き, 水溶液を鹽析してエーテルに轉溶せしむ. エーテルを溜去せる残渣を減壓蒸溜に附するに 2 種の溜分を得. (B: Kp.₂ $120-130^{\circ}$ 及び C: Kp.₂ $140-160^{\circ}$) 初溜液 B(0.45g) は約 74° にて熔融する結晶性物質にして最初水にて次いで Benzol より再結晶すれば Fp. 58° の無色柱狀晶を得. オルチンの呈色反應を示し, 結晶水含有のオルチンと混融して融點降下なし.

Olivetol: 溜液 C(0.4g) を熱湯より再結晶するに Fp. $40-41^{\circ}$ の無色柱狀晶となる. 乾燥器中に貯ふれば結晶水を放ちて液化す. 日光に觸るれば可なり速かに着色す. アルコール溶液は過クロール鐵にて呈色せず, クロール石灰にて紅色を呈し暫時にして褪色す. オリベトール酸より得たるオリベトールと混融して融點

降下なし.

5.08mg Sbst. (Wasser-frei): 13.60mg CO₂, 3.91mg H₂O.
 C₁₁H₁₆O₂. Ber. C 73.23, H 8.96. Gef. C 72.98, H 8.61.
 5.60mg Sbst. (Wasser-haltig): 0.52mg 減量(減壓にて 80° に加熱す).
 C₁₁H₁₆O₂ + H₂O. Ber. H₂O 9.10. Gef. H₂O 9.33.

α-Resorecylsäure: 上記炭酸適達溶液 A を酸性となし, エーテルにて振盪し, エーテルを溜去し, 残渣を少量の水にて抽出し, 鹽析してエーテルに轉溶せしむ. エーテル液を脱水蒸溜し, 残渣を少量の水より再結晶せしむれば無色針狀の結晶 0.2g を得. Fp. 232°. クロール石灰によりて赤色を呈す. *α*-Resorecylsäure と混融して融點降下なし.

Trimethyläther-iso-physodsäure-methylester に對するアルカリの作用.

Proto-physodon-trimethyläther の生成.

5g の Trimethyläther-iso-physodsäure-methylester を 30cc のアルコールに溶解し, 25g の粉末苛性加里を加へ, パラフィン浴上 160° に 3 時間加熱す. 次いでアルコールを減壓の下に除き, 残渣を水に溶解し鹽酸酸性となせば沈澱析出. 吸引濾過し乾燥すれば淡黄色の粉末 (3.2g) を得. 鹽酸酸性濾液をエーテルにて抽出すれば低級脂肪酸臭を有する油 0.3g を得. 之を Anilid となすに Fp. 96 にして n-Capron 酸なる事を示す. 上記分解産物を蟻酸 (95%) 35cc と 3 時間煮沸し, 次いで減壓にて蟻酸を除去し, 残渣を再度 50% アルコホル性加里と共に 1 時間煮沸し, アルコホルを除き水を加へエーテルにて振盪す. エーテル溶液を脱水蒸溜すれば褐色油狀の物質を得. 減壓にて蒸溜するに無色粘稠の液體 1.8g を得. Kp_{0.08} 130°. エーテル, アセトン, メタノール, アルコホル, ベンツオール, リグロイン, 氷醋に易溶なり. アルコホル溶液は過クロール鐵にて呈色せず. 濃硫酸と加熱すれば綠色を呈す.

5.78mg Sbst.: 15.54mg CO₂, 4.41mg H₂O.
 C₂₁H₂₈O₄. Ber. C 73.21, H 8.21. Gef. C 73.33, H 8.20.

Tribrom Derivat: 0.7g の Proto-physodon-trimethyläther を 1cc の氷醋に溶解し, 冷却しつつ黄褐色の持續するに至るまで, 濃厚なるブロムの氷醋溶液を滴下す. 硝子棒にて摩擦すれば直ちに針狀結晶析出. 1 夜放置したる後結晶を吸引濾過し氷醋より再結晶すれば Fp. 126-127° の無色針狀結晶を得. エーテル, アセトン, ベンツオールに易溶性, アルコホル, リグロイン, 氷醋には溫時易溶性なり.

5.26mg Sbst.: 8.42mg CO₂, 2.11mg H₂O.-0.0357g Sbst.: 0.0435g AgJ (nach Zeisel).-
0.0425g Sbst.: 0.0406g AgBr (nach Carius).

C₂₄H₂₅O₄Br₈. Ber. C 43.39, H 4.34, 3(CH₃O) 15.97, Br 41.27.
Gef. „ 43.63, „ 4.49, „ 16.02, „ 40.75.

3,5-Dimethoxy-benzoyl-propyl-essigsäure-äthylester.

42g の 3,5-Dimethoxy-benzoyl-essigsäure-äthylester を 80cc の純アルコールに溶解し, 冷却しつつ 3.83g の Na を 80cc のアルコールに溶解せるものを加へ振盪す. 更に 32g の C₃H₇J を加へ 10 時間水浴上に加熱す. 反応液はアルコールを蒸溜し去り, 残渣に多量の水を加へエーテルにて振盪し, エーテル液は數回苛性曹達溶液(A)にて振盪す. かくして得たるエーテル溶液を乾燥蒸溜すれば結晶性残渣 45g を残留す. 石油エーテルより再結晶すれば Fp. 44-45° の無色柱狀晶となる. 一般有機溶媒に易溶性にして苛性アルカリに不溶性なり. アルコール溶液は過クロール鐵にて呈色せず.

3.645mg Sbst.: 8.690mg CO₂, 2.380mg H₂O
C₁₆H₂₂O₅. Ber. C 65.27, H 7.54, Gef. C 66.02, H 7.31,

上記苛性曹達液 A に移行せる物質(約 1g) は Phenylhydrazin と作用し Fp. 153-154° の縮合體¹⁰⁾を生ず. 即ち原料たる 3,5-Dimethoxy-benzoyl-essigsäure-äthylester なる事を知る.

3,5-Dimethoxy-valerophenon.

5g の 3,5-Dimethoxy-benzoyl-propyl-essigsäure-äthylester を 15cc の 6%硫酸と閉管中 195° に 1 時間加熱す. 内容物をエーテルに溶解し, エーテル溶液を稀苛性曹達液にて洗滌したる後エーテルを溜去す. 残渣は褐色を帯びたる柱狀晶(3g)にして, リグロインより再結晶するに Fp. 42-43° の無色の針狀晶となる. 一般有機溶媒に易溶性なり.

4.190mg Sbst.: 10.810mg CO₂, 2.980mg H₂O.
C₁₃H₁₃O₃. Ber. C 70.23, H 8.17, Gef. C 70.36, H 7.96.

Semicarbazon: 常法により之を製しアルコールより再結晶するに, 無色菱形板狀の結晶となる. Fp. 204°.

4.515mg Sbst.: 10.006mg CO₂, 2.978mg H₂O.-2.000mg Sbst.: 0.267cc N (21°, 752)
C₁₄H₂₁O₃N₃. Ber. C 60.17, H 7.53, N 15.05, Gef. C 60.43, H 7.33, N 15.34.

3,5-Dimethoxy-1-(n)-amyl-benzol (Olivelol-dimethyläther).

5g の 3,5-Dimethoxy-valerophenon を 9cc のアルコールに溶解し, 2.5g の Hy-

drazin-hydrat を加へ水浴上に 2 時間加熱したる後アルコールを蒸溜し去る。残渣に 10g の粉末苛性加里を加へ水素瓦斯中に 120-145° に加熱す。約 25 分間にて窒素の發生終熄するを以て反應物を水に溶解し、エーテルにて振盪しエーテルを蒸溜す。残渣を減壓にて蒸溜するに Kp. 114° の無色粘稠の液體 4g を生ず。

4.090mg Sbst.: 11.220mg CO₂, 3.370mg H₂O
C₁₃H₁₈O₂. Ber. C 74.94, H 9.68. Gef. C 74.82, H 9.22.

Dibrom-Derivat: Olibetol-dimethyläther の濃厚氷醋酸溶液に Br の濃厚氷醋酸溶液を加へ褐色の持續するに至らしむ。かくて生ぜる結晶をメタノールより再結晶すれば Fp. 74.5-75.5° の無色の針狀晶となる。

4.260mg Sbst.: 6.630mg CO₂, 1.875mg H₂O, 5.840mg Sbst.: 6.040mg AgBr.
C₁₃H₁₈O₂Br₂. Ber. C 42.63, H 4.96, Br 43.67. Gef. C 42.44, H 4.92, Br 44.01.

3,5-Dioxy-1-(n)-amyl-benzol (Olibetol).

3.5g の 3,5-Dimethoxy-1-(n)-amyl-benzol を 40cc の HJ (D.1.7) 及び微量の赤燐と共に 2 時間煮沸し。冷後 3 倍量の水を加へエーテルにて振盪す。エーテル液は先づ重曹溶液にて振盪したる後稀苛性曹達液にて振盪し、之を酸性となしエーテルにて抽出す。エーテルを蒸溜したる残渣を熱湯に溶解すれば Fp. 40-41° の無色針狀晶又は板狀晶を生ず。得量 2.1g。母液よりなほ 0.4g の結晶を得。含水の Olivetol と混融するに融點降下なし。

0.0755g Sbst.: 0.0069g Gew.-Verlust (in Vacuum bei 80°).
C₁₁H₁₆O₂ + H₂O. Ber. H₂O 9.10. Gef. H₂O 9.14.
4.020mg Sbst. (Wasserfrei): 10.770mg CO₂, 3.120mg H₂O.
C₁₁H₁₆O₂. Ber. C 73.29, H 8.96. Gef. C 73.07, H 8.68.

Monobromid: 4g (1 Mol) の Olivetol (含水) を 25cc の 80% 醋酸に溶解し冷却しつつ 1.69g (1/2 Mol) の Br の氷醋酸溶液を徐々に滴下し攪拌す。次いで水にて稀釋し、炭酸曹達にて中和し、エーテルにて抽出す、かくして得たる Monobrom-olivetol は初め熱湯より次いで稀醋酸より再結晶するに Fp. 60-61° の無色の針狀晶となる。得量約 2g。母液には Olivetol 溶解せり。熱湯に難溶性なる物質は主として少量の Tribromid を混入せる Olivetol-dibromid よりなれり。之等の Derivat に就きては別に報告すべし。Fp. 60-61° の結晶は乾燥器中に貯ふれば結晶水を失ひて液化す。一般有機溶媒に易溶性にしてアルコール溶液はクロール石灰により紫紅色を呈す。

11.30mg Sbst. (Wasserhaltig): 1.35mg Gewichts-Verlust (bei 60°).

$C_{11}H_{15}O_2Br + 2H_2O$. Ber. H_2O 12.21.

Gef. H_2O 11.95.

3.349mg Sbst. (Wasserfrei): 6.215 CO_2 ,

1.660mg H_2O .-3.840mg

Sbst. (Wasserfrei): 2.82mg

AgBr (nach Carius).

$C_{11}H_{15}O_2Br$. Ber. C 50.96,

H 5.84,

Br 30.85.

Gef. „ 50.61,

„ 5.56,

„ 31.24.

Monobrom-oliveto-*l*-dimethyläther: 2g の粗製 Monobrom-oliveto-*l* を 10%苛性曹達溶液に溶解し 4g のジメチル硫酸を加へ暫時加熱す. かくして得たる物質を減壓下に蒸溜すれば $Kp. 135-155^\circ$ の部分 1.6g を得. 之は更に精製する事なく次の合成に使用せり.

Proto-physodon-trimethyläther の合成.

0.17g のカリウムを 6cc の純メタノールに溶解し 0.62g の Orcin-monomethyläther を加へ, 減壓下にメタノールを完全に除去す. 之に 1.3g の Brom-oliveto-*l*-dimethyläther と 0.05g の Kupfer-Bronge とを加へ水素氣流中最初 180° に 2 時間, 次いて 200° に 2 時間, 最後に 220° に 1 時間加熱す. 反應塊をアセトンにて抽出し, アセトンを蒸溜せる残渣はエーテルにて抽出し, 稀苛性曹達にて振盪す. Acetone に不溶性なる物質は稀苛性ソーダにて抽出し, 更にエーテルにて振盪す. 兩エーテルエキスを合し, エーテルを蒸發したる後石油エーテルに溶解せしめ, 不溶性物質を除き. 水蒸氣蒸溜に附す. 約 4 立を溜出せしめたる後更に過熱蒸氣 ($120-130^\circ$) を通じて蒸溜すれば, 約 800cc を溜出して初めて溜液澄明となる. 残渣をエーテルにて抽出し, エーテルを蒸發したる後再度石油エーテルに溶解せしむ. 石油エーテルを除き乾燥秤量するに 0.15g 有り. 高眞空にて蒸溜すれば浴温 $160-200^\circ$ にて溜出する無色油狀の物質 0.09g を得. 濃硫酸に溶解し加熱すれば綠色を呈す. 之を氷醋に溶解し Br の氷醋溶液を加ふれば結晶性 Bromid を析出す. 氷醋より再結晶すれば $Fp. 126-127^\circ$ の無色針狀品となる. Physodsäure より得たる Tribrom-proto-physodon-trimethyläther と混融して融點降下なし.

4.335mg Sbst. : 6.935mg CO_2 , 1.685mg H_2O .-5.310mg Sbst. : 5.110mg AgBr

(Mikro-Carius). 3.570mg Sbst. : 4.230mg AgJ (Zeisel).

$C_{18}H_{16}OBr_3 (OCH_3)_3$. Ber. C 43.38, H 4.24, Br 41.27, CH_3O 16.02

Gef. „ 43.62, „ 4.35, „ 40.95, „ 15.64.

Proto-physodon-trimethyläther の酸化.

(6-Methoxy-2-methyl-1,4-benzochinon の生成)

物質 0.5g を 12cc の氷醋酸に溶解し, 加温しつつ重クロム酸ソーダ 9g の濃厚氷醋酸溶液を少量宛加へ沸騰水浴上に 10 分間加熱す。次いで炭酸曹達にて中和し, エーテルにて振盪し。エーテルを溜去すれば黄色針狀晶を得。之を各 3cc の熱湯にて 4 回抽出し, 冷後鹽析してエーテルにて振盪し脱水蒸溜す。残渣をリグロインより再結晶すれば Fp. 151° の黄色針狀晶を得。得量 0.08g。エーテル, アセトン, アルコホルに易溶性, リグロイン, 石油エーテル及び水に温時易溶性なり。苛性アルカリに溶解して赤色を呈す。濃硫酸に溶解して綠色を呈し熱すれば青色を経て紫色に至る。個形の苛性加里を以つて搔摩すれば綠色を呈し次いで褐變す。6-Methoxy-2-methyl-1,4-benzochinon¹⁸⁾ と混融して融點降下なし。

Tribrom-proto-physodon-trimethyläther の酸化

(6-Methoxy-2-n-amy-3-brom-1,4-benzochinon の生成)

物質 0.15g を 5cc の氷醋酸に溶解し, 加温しつつ Na₂Cr₂O₄ 4g の濃厚氷醋酸溶液を加へ沸騰水浴上にて 15 分間加熱す。次いで炭酸ソーダにて中和すれば黄色結晶を析出するを以つて, エーテルにて振盪し脱水蒸溜す。残渣をリグロインより再結晶すれば Fp. 114° の黄色板狀晶を得。得量 0.017g。エーテル, アセトンに易溶性, 石油エーテル, リグロイン, メタノール, アルコホルに温時易溶性, 水には熱時にも難溶性なり。アルコホル溶液は苛性アルカリにて鮮紅色を呈し, 又濃硫酸にて同じく鮮紅色を呈す。6-Methoxy-2-n-amy-3-brom-1,4-benzochinon と混融して融點降下なし。

3.41mg Sbst.: 6.26mg CO₂, 1.47mg H₂O.-3.10mg Sbst.: 2.04mg AgJ (nach Carius)

C₁₂H₁₅O₃Br. Ber. C 50.17, H 5.27, Br. 27.84.

Gef. „ 50.07, „ 4.82, „ 28.00.