Journal of the Pharmaceutical Society of Japan

VOLUME 58

October 1938

NUMBER 9

Synthese von 2,5-Naphthyridin-Derivaten. (II. Mitteilung.)¹⁾

von

Eiji OCHIAI und Komei MIYAKI

[Aus d. Pharm. Inst. d. Kaiserl. Univers. Tokyo.]

(Eingegangen am 26. September 1938.)

In der ersten Mitteilung haben Verfasser darauf hingewiesen, dass sie in folgenden Stufen 1,4-Dioxy-2,5-naphthyridin-carbonsäure-(3)-methylester I synthetisiert haben und haben weiterhin dessen chemische Eigenschaften eingehend untersucht.

Die chemischen Veränderungen von I seien im folgenden angegeben:

I und II verbinden sich nicht mit den Ketonreagenzien und weisen eine ausgesprochene Phenolnatur auf, indem sie beispielsweise mit Eisenchlorid eine grünblaue Färbung geben, sich in Alkalien lösen und leicht Monoacetat bilden etc. Auch zeigen sie keine Ketonreaktionen. Ihr Lactimsauerstoff wird nicht durch Schwefel substituiert. Das Chloratom von V und VI ist sehr wenig reaktiv und durch die üblichen Dehalogenierungsmittel wird es nicht durch Wasserstoff substituiert. Durch Einwirkung von Ammoniak auf V wird das Chlor nicht substituiert, indem sich dabei das chlorhaltige Säureamid VII bildet. Bei Versuchen das Halogen in VIII durch SH zu

¹⁾ B. 70, 2018,

ersetzen, bekommt man dieselbe Substanz zurück. Durch Hydrierung bei Gegenwart von Platinoxid wird nur der Pyridinkern, der keinen Sauerstoff hat, reduziert.

Nach diesen Tatsachen haben die Sauerstoffe von I und II nicht die Natur der Dioxoverbindung (A, A' vergl. unten), sondern die einer Dioxyverbindung (B, B' vergl. unten) und man erkennt, dass in der konjugierten Stellung zu der Doppelbindung, welche die Grenze der beiden Pyridinkerne a und b bildet, die Hydroxyle den Ring stabilisieren.

A

A'

B

B'

Vergleicht man die Absorptionsspektren von II und dessen Monacetat mit dem des 1,4-Dioxynaphthalin, so sieht man, wie aus der folgenden Figur hervorgeht, 2 Ab-

in N/100000 Alkoholischer Lösung.

— · — · — 1,4-Dioxy-(2.5) naphthyridin
 - - - - 1-Oxp-4-acetoxy-(2.5) naphthyridin
 ———— *p*-Naphthohydrochinon

sorptionsbanden. Die eine der drei Verbindungen zeigt eine Frequenz von ca. 4100, die andere von ca. 3000–3400 (beim Dioxynaphthyridin ca. 3000, beim Dioxynaphthalin ca. 3200 und beim Monoacetyldioxynaphthyridin ca. 3400) und durch Analogie der 3 Absorptionskurven kann man die oben gegebene Schlussfolgerung erhärten.

Beschreibung der Versuche

Hydrolyse von 1,4-Dioxy-(2,5)-naphtyridincarbonsäure-(3)-methylester mit starken Säuren. Diese Hydrolyse liefert:

1,4-Dioxy-(2,5)-naphtyridin (II). Gelbe Prismen. Fp. über 310°.

Tabelle I.

Subst.	3.880 mg.	CO ₂	8.355 mg.	H ₂ O	1.275 mg.
		C	58.73	H	3.67
		Ber. für C ₈ H ₆ N ₂ O ₂	C 59.25	H 3.71.	

Pikrat: gelbe Nadeln, die bei 230° unter Zersetzung schmelzen.

Monacetat (III): Farblose Nadeln vom Fp. 216–217° (Zers.)

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf 1,4-Dioxy-(2,5)-naphtyridin.

Hierbei entsteht 1-Chlor-4-oxy-(2,5)-naphtyridin (VI). Farblose Nadeln vom Fp. 215°.

Tabelle II.

Subst.	3.820 mg.	CO ₂	7.480 mg.	H ₂ O	0.835 mg.
		C	53.40	H	2.45
	10.245 mg.	N/100 AgNO ₃	5.71 cem.		
		Cl.	19.76		
		Ber. für C ₈ H ₅ N ₂ OCl	C 53.18	H 2.77	Cl 19.66

Einwirkung von Ammoniak auf 1-Chlor-4-oxy-(2,5)-naphtyridincarbonsäure-(3)-methylester in alkoholischer Lösung. Hierbei bildet sich 1-Chlor-4-oxy-(2,5)-naphtyridincarbonsäure-(3)-amid (VII). Farblose Prismen, die bei 288–289° unter Zersetzung schmelzen.

Im folgenden seien die Verbrennungsergebnisse von 1-Chlor-4-oxy-(2,5)-naphtyridincarbonsäure-(3)-amid (VII) angegeben:

Subst. 3,175 mg	CO ₂ 5,595 mg	H ₂ O 0,865 mg	C 48,06	H 3,05
Subst. 3,600 mg	N 0,565 ccm (23,5°C, 755 mm)			N 18,01
Subst. 6,340 mg	AgCl 3,915 mg			Cl 15,28
Ber. für C ₉ H ₆ N ₃ O ₂ Cl	C 48,4	H 2,7	N 18,8	Cl 15,9

Katalytische Hydrierung von 1,4-Dioxy-(2,5)-naphtyridincarbonsäure-(3)-methylester bei Gegenwart von Platinoxid in Eisessig.

Bestimmung des Volums von absorbiertem Wasserstoff durch Tsuda-Sakamoto's Einfachmanometer.¹⁾

Subst. 3,055 mg	Hg 18,0 mm (19,0°C)	H ₂ 2,2 Mol
-----------------	---------------------	------------------------

5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-Dioxy-(2,5)-naphtyridincarbonsäure-(3)-methylester (IX) bildet gelbe Dipyramiden, die bei 217° unter Zersetzung schmelzen.

Tabelle III.

Subst. 3,200 mg.	CO ₂ 6,230 mg.	H ₂ O 1,595 mg.
	C 53,10	H 5,58
Ber. für C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₄	C 53,5	H 5,3

Katalytische Hydrierung von 1-Chlor-4-oxy-(2,5)-naphtyridincarbonsäure-(3)-methylester bei Gegenwart von Platinoxid in Eisessig.

Dieselbe liefert 5,6,7,8-Tetrahydro-1-chlor-4-oxy-(2,5)-naphtyridincarbonsäure-(3)-methylester (X). Farblose Dipyramiden, welche bei 149° schmelzen.

Tabelle IV.

Subst. 3,150 mg.	CO ₂ 5,725 mg.	H ₂ O 1,355 mg.
	C 49,58	H 4,81
Ber. für C ₁₀ H ₁₁ N ₂ O ₃ Cl	C 49,5	H 4,4

5,6,7,8-Tetrahydro-4-oxy-(2,5)-naphtyridincarbonsäure-(3)-methylester (XI). Farblose Prismen, welche bei 206° schmelzen.

Subst. 3,440 mg	CO ₂ 7,280 mg	H ₂ O 1,725 mg	C 57,72	H 5,61
Subst. 3,695 mg	N 0,41 ccm (18,5°C, 765 mm)			N 13,08
Ber. für C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃	C 57,6	H 5,7	N 13,4	

1) J. Pharm. Soc. Japan, 57, 303.

2,5-Naphtyridin 誘導體の合成 第二報¹⁾

落 合 英 二

宮 木 孝 明

(東京帝大藥學科藥化學教室)

(昭和 13 月 9 月 26 日受理)

我々が次の階程に依つて 1,4-Dioxy-(2,5)-naphtyridin-3-carbonsäure-methylester (I) を合成した事は第一報に於て報告した。

(I) なる物質を濃鹽酸, 50% 硫酸等で加熱すれば加水分解と共に脱カルボキシル化して 1,4-Dioxy-(2,5)-naphtyridin (II) を生じ, 一見 β -ケトカルボン酸エステルのケトン分解に似た反應を行ふが, (I) は普通のケトン試薬と縮合せず, 過クロール鐵に青綠色を呈し, 又融點 225° のモノアセタートを與へる. 之はもはや過クロール鐵で呈色しない。

(II) は融點 310° 以上の黃色柱狀晶で, 融點 230° (分解) のピクラートを生ずる. (I) と同様にケトン試薬と反應せず, 炭酸アルカリに可溶, 過クロール鐵で青綠色を呈し, 放置すれば紅色となる. 又アンモニア性銀液を還元し融點 $204-5^\circ$ のモノアセタートを作る等, フェノール性が顯著である。

1) 第一報, B. 70, 2018

(I), (II) は共に α -Oxypyridin と同じく POCl_3 の作用で 1-Chlor 誘導體 (III), (IV) を生ずる. (III) は融點 227° (分解) の無色針狀晶, 過クロール鐵で紫褐色, 融點 171° のモノアセタートを作り, (IV) は無色針狀晶, 融點 215° で過クロール鐵で青綠色を呈し還元性は消失する.

(III), (IV) に於ける Cl 原子は極めて不活性で (III) を氷醋酸と亜鉛末, メタノールと Aluminiumamalgam, 醋酸と Natriumamalgam, パラジウム炭によるアルカリ性接觸還元, Rosemund の還元等の還元で頑強に抵抗して原物質を回収する. 又 (III) を酒精性アンモニアと加熱すれば Cl は置換せず, Carbonsäureamid (V) を生ずる. 之の Chlor の不活性は α -Chlorpyridin の活性大なる Cl 原子と比べて著しき相違である.

(V) は融點 $288-89^\circ$ (分解) の柱狀晶にして鹽化鐵に紫に呈色する.

又 (III) のモノアセタートを NaSH , 又は NaSH と H_2S と無水酒精中で加熱し, Cl を SH 基にて置換せんとする企ても (III) を回収するに終つた.

同様の目的を以て, (I), (II) の Lactam 酸素を S で置換する事も困難で, Kindler の法 (Ann. 431, 209) によりキシロール中 P_2S_5 及び K_2S と共に加熱反應せしめたが定量的に原物質を回収するに過ぎなかつた.

(I) を津田坂本の定量法 (本誌 57, 1037) で接觸還元, 2 Mol の H_2 を吸収する事を知つたので, 之を稍多量に行ひ, 茲に得らるるものは融點 217° (分解) 淡黄色の結晶で, 分析により (I) の Tetrahydrid なる事を知つた. 本物質 (VI) は鹽化鐵で紫褐色, Diazo 反應を呈し, POCl_3 により其の一つの OH を Cl で置換せるもの (VII) (融點 149°) を生ずるを以て Naphtyridin の酸素を含みぬ方の Pyridin 核が還元されたるもの, 即ち 5,6,7,8-Tetrahydrid なる事が決定出来る.

(VI) は (I) に比して鹽基性が著明で融點 175° (分解) の鹽酸鹽をつくる。

1-Chlor-4-oxy-(2,5)-naphthyridin-3-carbonsäure-methylester (III) は前記の如く還元困難なるにも拘らず水醋酸溶液中酸化白金で接觸還元すると Cl を含有する融點 149° の結晶と含有しない融點 206° の物質を生じる。前者を更に同様の接觸還元を行へば融點 206° の後者となる。融點 149° の結晶は前記 (VII), 即ち 1-Chlor-4-oxy-5,6,7,8-tetrahydro-(2,5)-naphthyridin-3-carbonsäure-methylester と同一物である。

融點 206° の結晶は $C_{10}H_{12}N_2O_3$ 即ち (VII) の Cl を H にて置換せるものに相當し、過クロール鐵に紫色且つ Liebermann 第二級アミン反應を呈する事實よりして 4-Oxy-5,6,7,8-tetrahydro-(2,5)-naphthyridin-3-carbonsäure-methylester (VIII) なることを知る。

上記の實驗から明かである様に, 1,4-Dioxy-(2,5)-naphthyridin の酸素はフェノール性であつて 4 位の Oxy は全くケトン性が消失してゐる。つまり (I), (II) は Dioxy 化合物 (A, A') としての性質を示さず Dioxy 化合物 (B, B') なる事を確めるを得る。即ち二つの Oxo 基は二つの Pyridin 核 (I, II) にまたがる二重結合と共軛して芳香環を形成し安定化することが見られる。

A

A'

B

B'

今 1,4-Dioxy-(2,5)-naphtyridin 及び其モノアセタートの吸収スペクトルを 1,4-Dioxynaphtalin の夫れと比較すると次圖の如く, 共に二つの吸収帯を示し, 一つは三者共に波數約 4100 に位し他は 3000-3400 (Dioxynaphtyridin: 約 3000; Dioxynaphtalin: 約 3200; Mono-acetyldioxynaphtyridin: 約 3400) に位し, 三つの吸収曲線の類似により上記の結論を確むることが出来る.

又 1,4-Dioxy-(2,5)-naphtyridin の構造は次の三型が可能であるが Naphtalin 核の場合に徴して對稱的のもの (a) が最も確率の多いものと考へられる.

a が接觸還元によつて I 環のみ水素加して II 環の芳香性を保持する事は注目に値するが未だ其の理由を明にする事が出来ない。

實 験 の 部

1,4-Dioxy-(2,5)-naphtyridin (II)

(I) なるメチルエステル 0.5 g を 50% 硫酸 5 cc と 20 分煮沸, 冷後重曹で中和し, 減壓低温で乾固する。此際炭酸ガス氣流中で行ふを可とする。之をアセトン, 醋酸エステル混合液 (約 2:1) で抽出, 抽出液の溶剤を溜去, 残留の橙黄色物質をアセトンから再結晶する。黄色のプリズム晶, 310° 迄熱するも融解せず。過クロール鐵で青綠色となり, 空氣で酸化され赤色と變る。炭酸ソーダに可溶。アンモニア性銀液を還元。

物質	3.880 mg.	CO ₂	8.355 mg,	H ₂ O	1.275 mg,	C	58.73,	H	3.67
理論數	C ₈ H ₆ N ₂ O ₂ として	C	59.25	H	3.71				

Pikrat. Fp. 230° (分解) 針狀晶。

物質	4.565 mg,	CO ₂	7.180 mg,	H ₂ O	1.035 mg,	C	42.88,	H	2.53
理論數	C ₈ H ₆ N ₂ O ₂ ·C ₆ H ₅ N ₃ O ₇ として	C	43.0	H	2.3				

(II) を無水醋酸, 無水醋酸ソーダと 140~50°C で反應せしめ反應液を炭酸ソーダアルカリ性で醋酸エステルで抽出する。無色の針狀晶を得。Fp. 116~7° (分解) 過クロール鐵で呈色せず。

物質	3.745 mg.	CO ₂	8.075 mg.	H ₂ O	1.380 mg,	C	58.82,	H	3.97
理論數	C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₃ として	C	58.8	H	3.9				

尚 50% 硫酸の他濃鹽酸, 20% ブロム水素酸 HJ (比重 1.7) で同様處理して (II) を得る。

1-Chlor-4-oxy-(2,5)-nphtyridin (IV)

0.2 g (II) を 1.5 g の POCl₃ と閉管中にて 130~40° で加熱し (約 20 分), 過剰の POCl₃ を減壓で溜去し, 重曹で弱酸性としクロロホルムで抽出する。Fp. 215° の無色針狀晶を得。(アルコールより再結晶)。過クロール鐵で綠色を呈す。

物質	3.820 mg,	CO ₂	7.480 mg,	H ₂ O	0.835 mg,	C	53.40,	H	2.45
	10.245 mg	N ₁₀₀ AgNO ₃	5.71 ccm,	Cl	19.76				
理論數	C ₈ H ₅ N ₂ O·Cl として	C	53.18,	H	2.77,	Cl	19.66		

1-Chlor-4-oxy-(2,5)-naphtyridin-3-carbonsäureamid (V)

Chloroxynaphtyridincarbonsäuremethylester (III) (製法, B. 70, 2023) 1 g を無水アルコール 20 cc と約 5 cc の液化アンモニア (アンモニアガスをドライアイスアセトンで強冷して液化せしめる) と閉管内で沸騰水浴中 4 時間加熱反應せしめる。放冷すると黄褐色の柱狀結晶が析出する。過剰のアンモニア及アルコールを去り, 20% 苛性カリで溶解せしめ僅量の不溶解物を濾別し, 濾液に NH₄Cl を飽和せしめ析出する結晶を濾取, アルコール, メタノール混合液で再結晶する。無色プリズム晶。得量 0.8 g. Fp. 288~9°. (分解) 過クロール鐵で紫褐色を呈す。

物質	3.175 mg	CO ₂	5.595 mg,	H ₂ O	0.865 mg,	C	48.06,	H	3.05
物質	3.600 mg	N ₂	0.565 cc (23.5°: 755 mm),	N	18.01				
物質	6.340 mg	AgCl	3.915 mg,	Cl	15.28				
理論數	C ₉ H ₆ N ₃ O ₂ Cl として	C	48.4,	H	2.7	N	18.8,	Cl	15.9

1-Chlor-4-acetoxy-(2.5)-naphtyridin-3-carbonsäuremethylester 及 その酸性硫化ソーダとの反応

(III) 0.1 g を無水醋酸 0.5 g 無水醋酸ソーダ 0.05 g と 130°C に加熱アセチル化する。反應物を重曹で中和し析出する結晶を醋酸エステルで抽出、メタノールより再結晶し Fp. 171° 無色斜方菱形晶を得。過クロール鐵反應なし。

物質	3.330 mg	CO ₂	6.345 mg,	H ₂ O	1.050 mg,	C	51.97,	H	3.52
理論數	C ₁₂ H ₉ N ₂ O ₄ Cl として	C	51.4	H	3.2				

上記 Acetat 0.55 g を無水アルコール 20 cc に溶かし酸性硫化ソーダ 0.2 g を加へ 5 時間煮沸する。アルコールを去り、メタノールより再結晶する。Fp. 227° (分解) の無色結晶 0.45 g を得。ハロゲンを含み S を含まず。過クロール鐵反應は紫色。之れを (III) と混融するに Fp. 227°。

次に 0.8 g の Acetat を溶かした 80% アルコール 20 cc 酸性硫化ソーダ 0.5 g を懸濁させ硫化水素を飽和せしめた混液を 4 時間煮沸、上と同様に處理し、(III) の得量 0.6 g。

1-Oxy-4-acetoxy-(2.5)-naphtyridin-3-carbonsäuremethylester 及 その五硫化磷、硫化カリとの反応

(I) の 0.4 g, 無水醋酸 3 g, 無水醋酸ソーダ 0.2 g を 150° で反應せしめる。過剰の無水醋酸を減壓で去り、水溶液とし炭酸ソーダで中性とすれば Acetat は析出する。醋酸エステルで再結晶。Fp. 226°, 無色プリズム。過クロール鐵反應なし。

物質	3.405 mg	CO ₂	6.805 mg,	H ₂ O	1.145 mg,	C	54.50,	H	3.76
理論數	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₅ として	C	55.0	H	3.8				

Acetat 0.8 g を 100 cc の乾燥 Xylol に加温殆ど溶解せしめ不溶部は強く攪拌して均一に懸濁せしめる。約 70~80° で五硫化磷 1.0 g, 硫化カリ 0.5 g 混合物の粉末を少量宛加へる。加へ終り約 1 時間加温を續けた後、Xylol を傾瀉し、更に各 50 cc の Xylol で 3 回抽出し、最後にクロロホルムで抽出する。何れよりも針狀晶を得之れをアセトンより再結晶し S を含まざる Fp. 226° のプリズム晶を得た。收量 0.7 g。原物質との混融。Fp. 225°。母液よりは Fp. 220° (分解) 過クロール鐵で綠色に呈色する針狀晶を微量得たが、(I) と混融同一物なるを知つた。

更に 0.9 g Acetat を乾燥 Pyridin 20 cc 中にとかし 70° で五硫化磷 0.5 g, 硫化カリ 0.5 g を以て上と同様に反應せしめ、0.8 g の原物質を回收した。又その再結晶に用ひたメタノール母液より 0.05 g の (I) を得た。

1-Oxy-及 1-Chlor-4-oxy-(2.5)-naphtyridin-3-carbonsäuremethylester-5,6,7,8-tetrahydrid (VI) 及 (VII)

(I) の 3.055 mg を酸化白金、氷醋にて接觸還元、Barcroft 檢壓計に依り吸收水素量を測定 (Hg. 18.0 mm, 19°.0 C) 2.2 Mol なる事を確め。(I) の 0.5 g を以て同様條件にて還元、氷醋を減壓で去り、殘留物質に濃鹽酸を加へ鹽酸鹽として結晶せしめる。アルコールより再結晶。Fp. 175°。(分解)

物質	3.115 mg,	CO ₂	5.260 mg,	H ₂ O	1.465 mg,	C	46.05,	H	5.26
理論數	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₄ ·HCl として	C	46.0	H	5.0				

更に (I) の 0.7 g を 0.1 g 白金黒で 30 cc の無水アルコール中で接觸還元。(吸收水素量 140 cc, 約 2 Mol) 濾過、濾液のアルコールを溜去、アルコールより再結晶し Fp. 217° (分解) 淡黃色, dipyramidal 結晶。

物質	3.200 mg	CO ₂	6.230 mg,	H ₂ O	1.595 mg,	C	53.10,	H	5.58
理論數	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₄ として	C	53.5	H	5.3				

之の Tetrahydrid の 0.5 g, に POCl_3 4 g を閉管内, 140° で反應せしめ, Fp. $148\sim 9^\circ$ めの鹽化物を得. 之を下記 (VII) と混融して同一物質なる事を認めた.

(III) の 0.5 g を氷醋 20 cc 中で發化白金 0.2 g にて接觸還元. (吸收水素量 125 cc 約 2.6 Mol). 濾過, 濾液の氷醋を減壓で去り, 炭酸ソーダアルカリ性としエーテル, 次に醋酸エステルで溫浸する. エーテル抽出残渣をベンゾール, 石油エーテルで再結晶し, Fp. 149° , dipyramidal 無色晶, ハロゲンを含み, Liebermann 反應綠色, 過クロール鐵で暫時にして紫色を呈する物質を得た. 之が主産物であり, 醋酸エステル抽出物は微量でアルコールより再結晶, Fp. 206° , ハロゲンを含まず, Liebermann 反應青色, 過クロール鐵で直に紫色を呈するものである.

Fp. 149° の物質 3.150 mg, CO_2 5.725 mg, H_2O 1.355 mg, C 49.58, H 4.81

物質 3.750 mg N_2 0.355 cc (12°C , 763 mm), N. 11.16

理論數 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$ として C 49.5 H 4.4 N 11.1

即ち Fp. 149° のものは (VII) に該當する.

4-Oxy-(2.5)-naphtyridin-3-carbonsäuremethylester-5,6,7,8-tetrahydrid (VIII)

依つて (VII) の 0.5 g を新鮮な酸化白金 0.2 g を以て氷醋 15 cc 中で接觸還元した. (吸收水素量 95 cc, 約 2 Mol) 濾過し, 濾液より氷醋を減壓で去り, 炭酸ソーダで中和し, 醋酸エステルで抽出し 0.2 g の Fp. 206° (アルコールより再結晶) プリズム無色結晶を得た. 上記の微量の副産物に一致する.

物質 3.440 mg CO_2 7.280 mg, H_2O 1.725 mg, C 57.72, H 5.61

物質 3.695 mg N_2 0.41 cc (18.5°C , 765 mm) N 13.08

理論數 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ として C 57.6 H 5.7, N 13.4

甘草の成分

黒野 吾市

(厚生省東京衛生試験所)

(昭和 13 年 9 月 30 日受理).

刈米, 野中兩氏¹⁾ は本誌第 57 卷に於てグリチレチン酸の誘導體を製し $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$ なる分子式を與へたり. 余は其後衛生試験所に於て刈米博士指導の下に本研究を續行せるも, 間も無く時局による要急作業の爲, 本研究を暫く中止せり. 偶々本誌九月號に武田啓之助氏の本問題に關する論文ありしを以て中止前迄に得たる成績を此處に報告せんとす. 刈米・野中兩氏は前述の如くグリチレチン酸に $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$ なる分子式を與へたるも W. Voss²⁾, Ruzicka³⁾ 等は $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_4$