



## 北海道産ウスネア属地衣類の成分に関する研究(第4報) : バルバチン酸関係化合物の合成

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-22 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 佐藤, 久次 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3056">http://hdl.handle.net/10258/3056</a>

# 北海道産ウスネア属地衣類の 成分に関する研究 (第4報)

バルバチン酸関係化合物の合成

佐藤久次

## Studies on Components of Usneaceae in Hokkaido IV Syntheses of Barbatic Acid and its Derivatives

Hisatsugu Sato

### Abstract

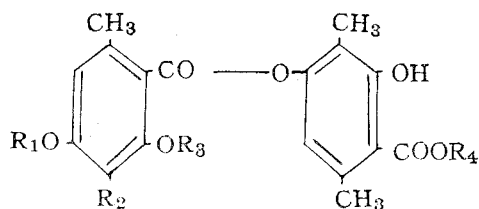
In the previous paper, the author reported on several depsides separated from lichens of Usneaceae in Hokkaido. The depsides were barbatic acid, diffractaic acid and dehydrobarbatic acid. Diffractaic acid was proved to be a methyl ether of barbatic acid. All of them were identified by their decomposition products.

In the present paper, the synthetic method of the depsides and their decomposition products, viz. rhizonic acid and rhizonic acid methyl ether, were treated. The syntheses were carried on by processes of manifest route, using substances of known simple chemical constitutions as  $\beta$ -orcinol.

前報<sup>1</sup>に於て北海道産ウスネア属地衣類の数種につき、そのエーテル抽出物の成分に関して報告した。その報告に於て、いずれの地衣中にも著量(3~5%)のD-ウスネン酸の存在することを明かにし、又デプシドとして *Usnea longissima Ach.* からはバルバチン酸(I) *Usnea diffracta Wain.* からはジフラクタ酸(II)が得られることを証明した。その他特殊な一品種からは、バルバチン酸に近縁な組成を有するデヒドロバルバチン酸を見出した。これ等の物質の存在については、主としてその物質並にそのアルカリによる分解生成物の元素分析値、融点、呈色反応等の諸性質が、文献所載と一致することを以て確認したのであるが、本報においては、これ等の物質の合成について報告する。

これ等のデプシドは、 $\beta$ -オルチン型のフェノールカルボン酸二分子がエステル型に結合した次の如き構造式を有し、概ね白色結晶性で、特有の塩化鉄反応を示す物質である。

1 佐藤：室工大研報, 1, 619 (1954)



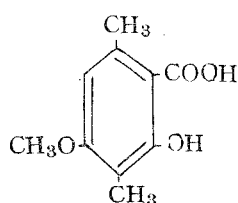
## 一般式

(I) バルバチン酸  $R_1, R_2 = \text{CH}_3, R_3, R_4 = \text{H}$

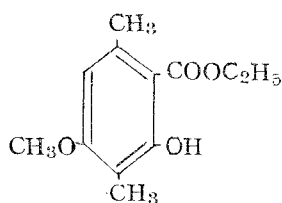
(II) ジフラクタ酸  $R_1, R_2, R_3 = \text{CH}_3, R_4 = \text{H}$

バルバチン酸は最初 Stenhouse, Groves<sup>2</sup> によつて, *Usnea ceratina* 及び *U. barbata* から分離されたものであるが, その後 *Cladonia* 属地衣類の多数からも発見され<sup>3</sup>, 又歐洲並に本州産の *Usnea longissima* からその存在が報告された<sup>4</sup>. 尙その他の種々の地衣類からも発見され<sup>5</sup>, 名称も種々異なるものがあつたが<sup>6</sup>, 現在それ等がすべてバルバチン酸に他ならないことが明かになつている。

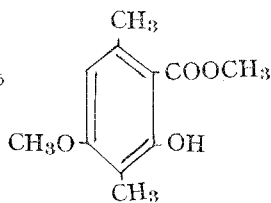
バルバチン酸の構造式については, Pfau<sup>7</sup> がそのアルカリに依る分解生成物のリゾニン酸 (III) の構造式を正して前記 (I) の式を提出した。リゾニン酸は  $\beta$ -オルチンカルボン酸モノメチルエーテルに相当する。本物質は融点においては分解が著しく, 正確な融点を認めることが困難なので, 前報においては, バルバチン酸のエタノリシスによつて生成するリゾニン酸エチルエステル (IV) としてこれを証明した。本報告においては, リゾニン酸のメチル化又は



(III)



(IV)

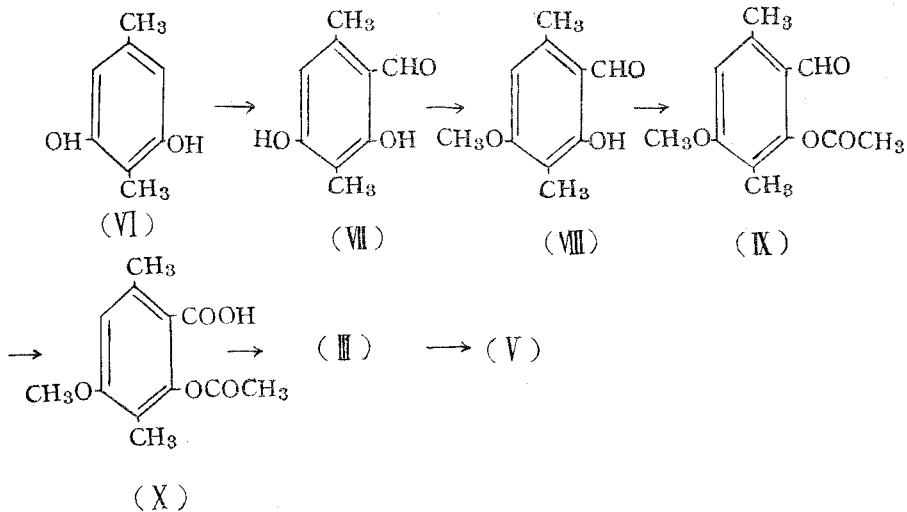


(V)

- 2 Stenhouse, Groves : Ann. 203, 302 (1880)
- 3 朝比奈 : 植物研, 12, 868 (1936). 13, 856 (1937)  
朝比奈, 藤川 : Ber., 67, 1793 (1934)
- 4 朝比奈, 塚本 : 薬学雑誌, 53, 1325 (1931)
- 5 Hesse : J. prakt. Chem., (2) 58, 526 (1898). 63, 14 (1903) Ber., 31, 664 (1898)  
朝比奈, 藤川 : Ber., 67, 1793 (1934)  
朝比奈, 三ツ野 : 植物研, 13, 856 (1937)
- 6 Hesse : Ann. 284, 175 (1895)  
Zopf : Ann. 300, 330 (1898). 327, 339 (1903)
- 7 Pfau : Helv. Chim. Acta, 11, 864 (1928)

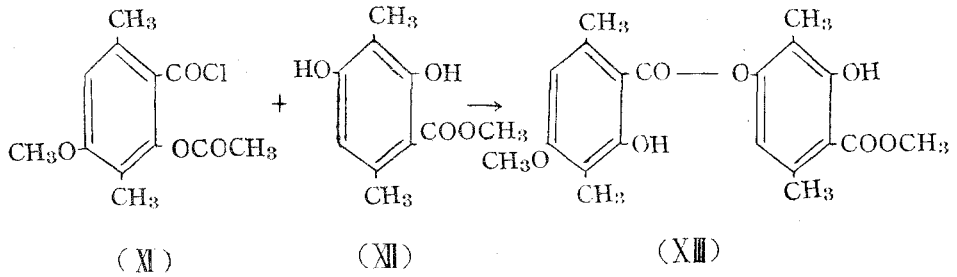
バルバチン酸のメタノリシスによつて、リゾニン酸メチルエステル(V)<sup>8</sup>を得、一方定位の明かな Robertson-Stephenson<sup>9</sup>の方法に従い、これを次の如くにして合成し、両者の一致することによつてこれを確認した。

即ち β-オルチン(VI)から Gattermannの方法で β-オルチルアルデヒド(VII)を得、これを Robertson-Robinson<sup>10</sup>の方法に従いアセトン溶液中でヨードメチルによつて部分的メチル化してリゾナルデヒド(VIII)となし、更にアセチル化(IX)した後、過マンガン酸カリ溶液を以て酸化してアセチルリゾニン酸(X)を得た。アセチルリゾニン酸を苛性ソーダで加水分解してリゾニン酸(III)を遊離せしめ、更にジメチル硫酸でメチル化して、融点 95°C のリゾニン酸メチルエステル(V)となし、前記のバルバチン酸の加水分解によつて得られたものとの混融によつてその一致することを認めた。



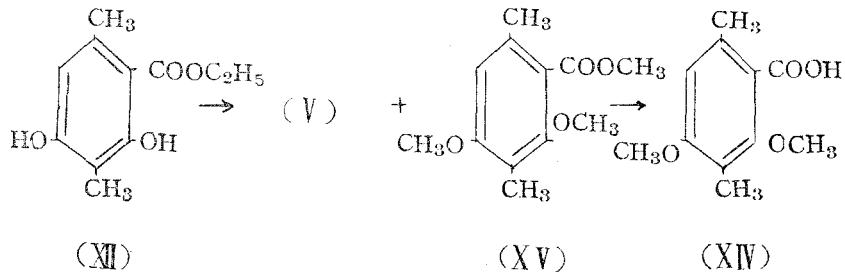
バルバチン酸の合成については、藤川<sup>11</sup>の方法もあるが、著者はRobertson-Stephenson<sup>12</sup>の方法に従い、アセチルリゾニクロリド(XI)と β-オルチンカルボン酸メチルエステル(XII)とからバルバチン酸メチルエステル(XIII)を合成し、それが地衣から得られたバルバチン酸のメチル化によつて生成するものと一致することを確認した。

8 朝比奈, 赤木 : Ber., 68, 1130 (1935)  
 9 Robertson, Stephenson : J. Chem. Soc., 1930, 313.  
 10 Robertson, Robinson : J. Chem. Soc., 1928, 1455.  
 11 藤川 : 薬学雑誌, 56, 227 (1936)  
 12 Robertson, Stephenson : J. Chem. Soc. 1932, 1675  
 13 朝比奈, 藤川 : 薬学雑誌, 52, 206, 991 (1932)

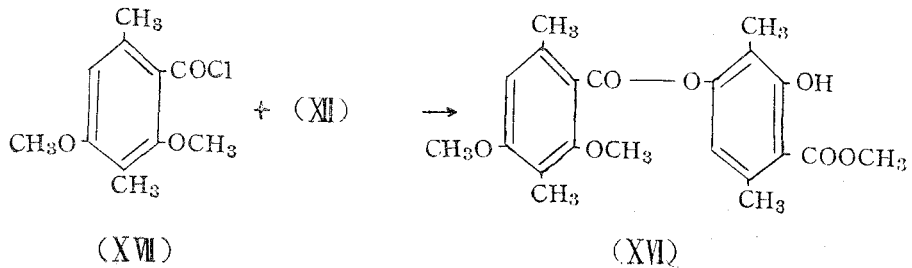


(XIII) 一般式  $R_1, R_2, R_4 = \text{CH}_3, R_3 = \text{H}$

ジフラクタ酸は朝比奈及び藤川<sup>13</sup>が初めて *Usnea diffracta* Wain. から分離し、且つその構造式を決定したものであつて、バルパチン酸のメチルエーテルに相当する。著者も概ね同氏等の方法に倣つてこれを合成した。即ち先ずジフラクタ酸のアルカリ分解によつて生成するリゾニン酸メチルエーテル (XIV) を次の如くにして合成した。 $\beta$ -オルチンカルボン酸メチルエステル (XII) をジメチル硫酸によつてメチル化し、リゾニン酸メチルエーテルメチルエステル (XV) となし、これを加水分解してリゾニン酸メチルエーテルを得た。この合成の途中に於てリゾニン酸メチルエーテルメチルエステル (XV) と共にリゾニン酸メチルエステル (V) も生成する。又リゾニン酸メチルエーテルメチルエステルはリゾニン酸の完全メチル化生成物であるが、沸点  $165^\circ\text{C}$  (12mm) の液体で、長時間強く冷却しても結晶しない。しかし酒精カリで加水分解すれば前記の如くリゾニン酸メチルエーテルを遊離する。



ジフラクタ酸については、そのメチルエステル (XVI) を  $\beta$ -オルチンカルボン酸メチルエステル (XII) とメチルエーテルリゾニン酸クロリド (XVII) から合成して、地衣から得られたものと一致することを証明した。



本研究の第2報に於て示したように、北海道産ウスネア属地衣中におけるデブシドの含有率はいずれも高いのであるが、その中でもジフラクタ酸の方がバルバチン酸よりも一般に高い。これはバルバチン酸がジフラクタ酸に比べて不安定なことにも関係があると思われる。即ちバルバチン酸は比較的熱又はアルカリによつて分解を受け易く、例えばメタノール又はエタノールと共に長時間加熱すれば分解し、分解によつて生じたりゾニン酸はアルコールと作用してエステルを生成する。しかしジフラクタ酸は同様の処理を施してもアルコリスを生起しない。又バルバチン酸をジフラクタ酸と同様に10%苛性カリで分解した際のりゾニン酸の収率は極めて低い。従つて前報の如くバリタ水を使用しなければ分解生成物の収率は充分でない。

北海道にはウスネア属地衣類は広く分布しており、特に *U. diffracta Wain.* は全道に亘つて多量に生産し、北部地方では *U. longissima Ach.* も相当多量に得られる。これ等属地衣中のデブシドの含有率が前記の如く高く、これをアルカリ分解すればいずれのデブシドからもβ-オルチンが相当の収量で得られる。β-オルチンの簡単にして収量よき合成はまだ知られていないから、上記属地衣類のデブシドはβ-オルチンの原料として適当であると思われる。

## 実 験 の 部

### 1. リゾニン酸メチルエステル (V)

(1) バルバチン酸のバリタ水による分解によつて得られたりゾニン酸 1g を、10%炭酸ソーダ溶液 10cc に溶解し、ジメチル硫酸1gを加える。終つて6規定アンモニア水 5cc を加え、既に析出した結晶をエーテルに転溶分離し、芒硝で脱水後エーテルを去り、アルコールから再結晶すれば、無色針状結晶となる。収量 0.3g. 融点 95°C。本物質はエーテル、アセトンに易溶、アルコールには冷時難溶である。混融でりゾニン酸メチルエステルであることを確めた。

#### 元 素 分 析

物 質	3.882mg	CO <sub>2</sub> : 8.990mg	H <sub>2</sub> O : 2.240mg
分 析 値		C : 63.15%	H : 6.44%
計 算 値	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	C : 62.82%	H : 6.72%

(2) 次の方法によればりゾニン酸の分解を伴い易いアルカリの使用を避け、且つ簡単な操作でエステルが得られる。

りゾニン酸 0.3g を無水メタノール 200cc 中で還流冷却器を附して4時間加熱する。終つてメタノールを追出し、約 5cc を残して冷却すれば結晶が析出する。これに適量の水とエーテル 30cc を加えて振盪すれば結晶はエーテルに移行する。エーテル層を分離し、脱水後エーテルを溜去、アルコールから再結晶すれば無色針状結晶 0.1g を得る。融点 95°C。混融の結果りゾニン酸メチルエステルと一致する。

## 元素分析

物質	3.635mg	CO <sub>2</sub> : 8.377mg	H <sub>2</sub> O : 2.153mg
分析値		C : 62.55%	H : 6.58%
計算値	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	C : 62.82%	H : 6.72%

(3) バルパチン酸のメタノリシス：バルパチン酸 1g を無水メタノール 50cc に加温溶解し，還流冷却器を附して湯浴上で12時間強く加熱する。次でメタノールを減圧溜去し，残留物をエーテル 100cc に溶解，先ず10%炭酸ソーダ溶液 20cc ずつで3回，最後に5%苛性カリ溶液 20cc で洗滌し，芒硝で脱水後エーテルを溜去すれば約 0.2g の白色物質が残留する。これをアルコールから再結晶すれば無色針状晶を得る。融点 94~95°C，性状全く上記エステルと一致し，混融で融点の降下を認めない。

## 2. リゾニン酸メチルエステルの合成

(1) β-オルチルアルデヒド (VII)：— β-オルチン 10g を 100cc の無水エーテルに溶解し，これに 20g の青化亜鉛 Zn(CN)<sub>2</sub> を加え，乾燥塩酸ガスを通ずる。約 2 時間で反応が終末に近づくれば，次第に無色稜状結晶が析出し，塩酸ガスが放出される。そこで塩酸ガスの送入を止め一夜放置する。エーテルを濃縮して濾過，結晶をエーテルで洗い，200cc の水と共に湯浴上で加熱すれば最初稍溶解し，濃縮されるに従つて針状結晶が析出する。放冷後吸引濾過し，アルコールに溶解し，徐々に温湯を加え，白濁を生ずるに至つて放冷すれば無色の針状結晶が析出する。収量約 10g。本品は結晶水を有するので 105°C で恒量になるまで乾燥する。融点 165°C。エーテル，アルコール及びアセトンに易溶，ベンゾール，クロロホルムに温時可溶，水に難溶である。アルコール溶液は塩化鉄反応赤紫色，漂白粉では黄色を呈する。

## 元素分析

物質	3.250mg	CO <sub>2</sub> : 7.758mg	H <sub>2</sub> O : 1.746mg
分析値		C : 65.10%	H : 5.97%
計算値	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	C : 65.02%	H : 6.07%

(2) リゾンアルデヒド (VIII)：— β-オルチルアルデヒド 10g とヨードメチル 8.2g，炭酸カリ 10g 及びアセトン 75cc の混合物を還流冷却器を附して90分間加熱する。更に 4.5g のヨードメチルを加え反応終了後，不溶の炭酸カリを濾去し，醋酸酸性にすればリゾンアルデヒドが析出する。これを濾過した後母液のアセトンを濃縮して醋酸を加えると更にアルデヒドが得られる。これを集めて50%アルコールから再結晶すれば，無色の細長い針状結晶となる。収量約 8g。融点 136°C。塩化鉄アルコール溶液では暗青紫色を呈し，水で稀釈すると赤紫色に変ずる。

リゾンアルドオキシム：— アルデヒド 0.5g，ヒドロキシルアミン塩酸塩 0.3g を 3%ア

ルコホル製苛性ソーダ 5cc に溶解し、温浴上で約 5 分温めた後一夜放置する。次で水蒸気蒸溜して未反応アルデヒドを除き、残留物を大量の水から再結晶する。最後に昇華によつて精製する。淡黄色粉末。融点 188~189°C。苛性ソーダ溶液に可溶。塩化鉄反応は紫色。

#### 元素分析

物質	3.825mg	0.255cc N <sub>2</sub> (19°C, 745mm)
分析値		N : 7.18%
計算値	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> N	N : 7.64%

(3) アセチルリゾナルデヒド (IX) :— 上記アルデヒド 10g を無水醋酸 75cc 及び無水醋酸ソーダ 10g と共に湯浴上に 3 時間熱する。終つて減圧下に無水醋酸を去り、残留物をアルコールに溶解する。不溶物質を濾去し、アルコールを追出し、含水アルコール (40%) から再結晶すれば融点 71°C の無色針状結晶が得られる。収量 10g。塩化鉄反応は著明でない。

#### 元素分析

物質	3.438mg	CO <sub>2</sub> : 8.135mg	H <sub>2</sub> O : 1.925mg
分析値		C : 64.53%	H : 6.22%
計算値	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub>	C : 64.86%	H : 6.31%

(4) アセチルリゾニ酸 (X) :— アセチルリゾニアルデヒド 8g を 100cc のアセトンに溶解し、これを 50°C に保ち攪拌しつつ過マンガン酸カリ溶液 (10g を 150cc の水にとかしたものを) を滴下する。加れ終れば水で冷却し、亜硫酸ガスを通じて液を脱色し、減圧下にアセトンを除けば結晶が析出する。これ集めてアセトンと水の同容の混液から再結晶すれば無色板状結晶 5g を得る。融点 146°C で発泡分解する。

#### 元素分析

物質	3.885mg	CO <sub>2</sub> : 7.878mg	H <sub>2</sub> O : 2.338mg
分析値		C : 60.84%	H : 6.02%
計算値	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub>	C : 60.50%	H : 5.88%

(5) リゾニ酸 (III) :— 上記の結晶 5g を 4% 苛性ソーダ溶液 100cc にとかし、室温に 3 時間放置した後 2 規定塩酸で酸性にすればリゾニ酸が析出する。析出物をアセトンに溶解し、白濁の生ずるまで温湯を加えて放置すれば、無色粒状結晶を析出する。含水アルコールから再結晶する。本物質は 210°C 附近で熔融と同時に分解し、塩化鉄アルコール溶液では紫色、塩化鉄水溶液では青紫色の反応を呈する等の諸性質すべてリゾニ酸と一致する。

#### 元素分析

物質	3.660mg	CO <sub>2</sub> : 8.165mg	H <sub>2</sub> O : 1.983mg
分析値		C : 60.84%	H : 6.02%



計算値  $C_{10}H_{12}O_4$             C : 61.22%            H : 6.17%

(6) リゾニン酸メチルエステル (V) : — 上記リゾニン酸 0.8g をジメチル硫酸を用いて常法に従つてメチル化してメチルエステルを得た。収量 0.2g。融点  $95^{\circ}C$ 。塩化鉄アルコール溶液では紫色を呈する。本物質をバルバチン酸の分解によつて得たリゾニン酸メチルエステルと混融しても融点は降下しない。

#### 元素分析

物質	3.422mg	$CO_2$ : 7.980mg	$H_2O$ : 1.980mg
分析値		C : 62.65%	H : 6.43%
計算値	$C_{11}H_{14}O_4$	C : 62.82%	H : 6.72%

#### 3. バルバチン酸メチルエステル (XIII)

バルバチン酸 0.5g を 50cc のエーテルに溶解し、冷却しつつジアゾメタンのエーテル溶液 (ニトロソメチルウレタン 0.5cc より発生) 30cc を滴下する。液が黄色となれば直ちに氷醋酸 1 滴を添加し、液を 5% 炭酸ソーダ溶液 20cc で洗い、芒硝で脱水後エーテルを溜去すれば無色針状結晶が析出する。これをメタノールから再結晶すれば融点  $171^{\circ}C$  となる。収量 0.3g。本物質はエーテル、醋酸エチル、アセトンには冷時、アルコール、メタノール、リグロイン及びベンゾールには温時可溶である。塩化鉄アルコール溶液では紫色を呈する。

#### 元素分析

物質	3.343mg	$CO_2$ : 7.884mg	$H_2O$ : 1.814mg
分析値		C : 64.32%	H : 6.03%
計算値	$C_{20}H_{22}O_7$	C : 64.14%	H : 5.93%

#### 4. バルバチン酸メチルエステルの合成

アセチルリゾニクロリド (XI) (融点  $84^{\circ}C$ 。アセチルリゾニン酸 (X) と五塩化燐から製したもの) 1.25g,  $\beta$ -オルチンカルボン酸メチルエステル (XII) 1g, ピリジン 5cc の混合物を室温に 3 日間放置し、次で 6% 醋酸 100cc 中に投入する。液中結晶が析出するに及んでエーテル 100cc を 3 回に分けてこれを抽出し、エーテル液を初め水 5cc, 次で重炭酸ソーダ飽和溶液 25cc で洗滌し、芒硝で脱水後エーテルを溜去する。残留物質を 5% メタノール製苛性ソーダ 12cc に溶解し、15 分間室温に放置後、液を重炭酸ソーダの 1% 溶液 120cc 中に注ぐ。液は白濁し放置すれば無色針状結晶を析出する。析出物を集めてメタノールから再結晶すれば融点  $171^{\circ}C$  となり、性状、混融結果は地衣から得た前記のバルバチン酸のメチルエステルと一致した。

#### 5. リゾニン酸メチルエーテル (XIV) の合成

(1)  $\beta$ -オルチンカルボン酸 : —  $\beta$ -オルチンアルデヒド (VII) 9g をクロル炭酸エチル

15g と共に 100cc のアセトンに溶解し、これを強く攪拌しつつ 8%苛性ソーダ溶液 65cc を徐々に加える。30分後重炭酸ソーダ飽和溶液 50cc を加え、次で水 300cc で稀釈すれば油状物質が分離する。器壁を摩擦すれば油は固化する。これはアルデヒドのジカルボエトオキシ化合物である。リグロインから再結晶すれば羽毛状無色の結晶が得られる。収量 12g。融点 90°C。アセトンに易溶。塩化鉄反応を与えないからフェノール性水酸基は遊離していない。

上記物質 5g をアセトン 80cc に溶解し、50°~55°C に保ちつつこれに過マンガン酸カリ溶液 (8g を 150cc の水にとかしたもの) を徐々に加える。15分後液を氷冷しつつ亜硫酸ガスを通じて脱色し、静にアセトンを追出せば無色の固体が分離する。3日の後析出物を集め、4%の苛性ソーダ溶液 25cc にとかし、約30分間室温に放置した後 0°C に冷却し、直ちに 10%塩酸を僅に酸性となるまで加える。この時析出した沈澱を重炭酸ソーダ飽和溶液約 100cc にとかし不溶解物を濾去する。溶液を再び 10%塩酸で酸性にすれば  $\beta$ -オルチンカルボン酸が析出する。収量約 1.5g。これを更にアセトンに温時溶解し、その溶液に温水を注加し、僅かに濁りを生ずるに止めて放冷すれば、細長い絹糸状の結晶が得られる。本品はアルコール、アセトンに極めて易溶、冷水には難溶である。100°C に熱すれば容易に炭酸ガスを発生して分解し  $\beta$ -オルチンを残す。塩化鉄アルコール溶液では青紫色を呈し、漂白粉水溶液では血赤色の反応を与えるが褪色し易い。

#### 元素分析

物質	3.423mg	CO <sub>2</sub> : 6.143mg	H <sub>2</sub> O : 1.710mg
分析値		C : 59.10%	H : 5.55%
計算値	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	C : 59.34%	H : 5.49%

(2)  $\beta$ -オルチンカルボン酸メチルエステル (XII) : — 上記の  $\beta$ -オルチンカルボン酸 1g を無水メタノール 25cc に溶解し、還流冷却器を附して 5 時間加熱する。次で液を冷却し、1%重炭酸ソーダ溶液 50cc を加えるとメチルエステルは沈澱析出する。50%メタノールから再結晶し無色細長い稜状結晶が得られた。収量 0.3g。融点 143°C。塩化鉄アルコール液では緑褐色を呈する。

#### 元素分析

物質	3.852mg	CO <sub>2</sub> : 8.665mg	H <sub>2</sub> O : 2.087mg
分析値		C : 61.35%	H : 6.02%
計算値	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	C : 61.22%	H : 6.13%

(3) リゾニン酸メチルエステル (V) : —  $\beta$ -オルチンカルボン酸メチルエステル 5g を 10%苛性ソーダ溶液 10cc にとかし、30°~40°C に保ち強く攪拌しつつジメチル硫酸 4g を滴下する。冷却すれば針状結晶が析出するが一夜放置した後、10%アンモニア水を加え生成する

結晶を分離、アルコールから再結晶すると白色針状結晶 2.2g が得られた。融点  $94\sim 95^{\circ}\text{C}$ 。アルコール溶液はアルコール製塩化鉄によつて紫色を呈し、メチル化されないフェノール性水酸基の存在を示す。混融の結果リゾニン酸メチルエステル (V) と一致することを知つた。

(4) リゾニン酸メチルエーテルメチルエステル (XV) (リゾニン酸の完全メチル化):—上記の結晶を除いた母液を湯浴上で減圧濃縮すれば油状物質が残留する。減圧 (12mm) で蒸溜すれば  $165\sim 167^{\circ}\text{C}$  で無色の液が溜出する。これを冷却放置するも結晶しない。本物質は塩化鉄反応を示さないから、遊離のフェノール性水酸基は存在せず、ジメチルエーテルメチルエステルと考へられる。

(5) 上記の物質 0.5g を 10% 酒精カリにとかし、 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$  の水浴上で 3 時間加水分解する。直ちにアルコールを溜去し、水を加えて残渣を溶解し、塩酸酸性にすると白濁を生ずる。これをエーテルに転溶し、脱水後エーテルを追出し、リグロインから再結晶すると無色針状結晶を得る。収量 0.3g。融点  $105^{\circ}\text{C}$ 。塩化鉄反応は陰性である。ジフラクタ酸の分解によつて得たリゾニン酸メチルエーテルと混融しても融点降下を認めなかつた。

#### 元素分析

物質	3.665mg	$\text{CO}_2$ : 8.450mg	$\text{H}_2\text{O}$ : 2.125mg
分析値		C : 62.88%	H : 6.44%
計算値	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$	C : 62.86%	H : 6.72%

#### メトオキシ基の定量 (ツアイゼル法)

物質	0.0885g	AgI : 0.1990g	$\text{CH}_3$ : 29.72%
計算値	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2(\text{OCH}_3)_2$ として		29.52%

#### 6. ジフラクタ酸メチルエステル (XVI)

ジフラクタ酸 1g を 100cc のエーテルに溶解し、水を用いて冷却しつつジアゾメタンのエーテル溶液 (0.5cc のニトロソメチルウレタンを 20cc のエーテルに溶解し、25% メタノール製カリ 2cc を加えて発生したもの) を滴下し、窒素ガスの発生が止み、液が黄色を呈するに及んで 2~3 滴の水醋酸を加え、未反応のジアゾメタンを分解する。エーテル溶液を 5% 炭酸カリ溶液 20cc と振つて残存のジフラクタ酸を除き、芒硝で脱水後エーテルを溜去する。残渣をアルコールから再結晶すれば無色針状結晶が得られる。収量 0.8g。融点  $127.5^{\circ}\text{C}$ 。アセトン、ベンゾール、エーテルによく溶け、冷メタノール、冷アルコールには難溶である。アルコール溶液はアルコール製塩化鉄で赤紫色を呈する。

#### 元素分析

物質	3.138mg	$\text{CO}_2$ : 7.442mg	$\text{H}_2\text{O}$ : 1.683mg
分析値		C : 64.68%	H : 5.96%

計 算 値  $C_{21}H_{24}O_7$                     C : 64.91%                    H : 6.23%

### 7. ジフラクタ酸メチルエステルの合成

(1)  $\beta$ -オルチンカルボン酸メチルエステル (XII) 5g を 25cc の 1 規定苛性ソーダに溶かし、30cc のアセトンを加える。この液を氷と塩で充分冷却し、攪拌しつつ 30cc のアセトンに溶解したメチルエーテルリゾニン酸クロリド (XVII) (融点  $65^{\circ}C$ 。リゾニン酸メチルエーテルと五塩化燐から製する) 6g を滴下する。加え終つた後室温で 1 時間攪拌する。次にアセトンの大部分を溜去し、水 50cc を加え、塩酸々性とし、更にアルコール 100cc を加えて充分攪拌しつつ冷却すれば結晶が析出する。これをアルコールから再結晶すれば針状結晶を得る。収量 0.8g。融点  $127\sim 128^{\circ}C$ 。これを前記のジフラクタ酸メチルエステルと混融しても融点降下を見ない。

#### 元 素 分 析

物 質	3.685mg	$CO_2$ : 8.815mg	$H_2O$ : 2.010mg
分 析 値		C : 65.24%	H : 6.06%
計 算 値	$C_{21}H_{24}O_7$	C : 64.91%	H : 6.23%

#### メトオキシシル基の定量 (ツアイゼル法)

物 質	0.00642g,	AgI : 0.1142g	$CH_3O$ : 23.97%
計 算 値	$C_{18}H_{20}O_4(OCH_3)_3$		23.49%

(2) ジフラクタ酸の生成 :— 上記のメチルエステル 0.5g を 2% 苛性ソーダ溶液に溶解し、湯浴上に約 20 分間加温、次で急冷し酸性にすれば白濁を生ずる。これをエーテルに転溶し、脱水後ベンゾールから再結晶すれば白色針状結晶 0.2g を得る。アルコール製塩化鉄反応は青色、混融の結果はジフラクタ酸と一致した。

### 8. バルバチン酸の苛性カリ分解

バルバチン酸 1g を 10% 苛性カリ溶液 20cc と共に常法により加熱分解する。加熱 2 時間後冷却し、塩酸々性とし、析出する白色物質をエーテルに転溶する。エーテル溶液を 10% 重炭酸カリ溶液と振つて酸性物質を分取する。この液を更に充分エーテルで洗滌後、塩酸で酸性にすれば僅に白濁する。これをエーテルに転溶し、芒硝で脱水後エーテルを除き、50% アルコールから再結晶すれば白色結晶を得る。本物質は融点で著しく分解するも、諸性状リゾニン酸に一致するが、その収量は極めて小さい。

### 9. ジフラクタ酸のアルコールシス

ジフラクタ酸 1g を 50cc 無水アルコールに加温溶解し、20 時間湯浴上で加熱する。終つてアルコールを減圧で溜去し、残溜物をエーテルに溶解し、エーテル溶液を 10% 苛性ソーダ溶液 30cc ずつで 3 回、5% 苛性カリ溶液 30cc で 1 回洗滌する。次でエーテル溶液を芒硝で脱水後

エーテルを溜去するも殆ど残留物を認めない。アルカリ洗滌液を集め、塩酸で酸性にすれば白濁を生ずる。これをエーテルに転溶し、エーテル液を芒硝で脱水後エーテルを溜去すれば白色固体を残留する。ベンゾールから再結晶すれば約 0.9g の白色針状結晶が得られる。融点  $190^{\circ}\text{C}$ 。諸性状並に混融の結果はジフラクタ酸に一致する。即ち大部分のジフラクタ酸は未反応のまま回収されたものと認められる。

本研究はその一部を著者が北海道大学在職中に行つたものである。研究の遂行に対し現北海道大学長杉野目晴貞博士の御援助をうけたこと多大である。茲に記して深く感謝の意を表するものである。

(昭和 30 年 5 月 30 日受付)