茲に粗製 *o*-ブROOM フェノールは190-200°にて溜出する部分にして副産物として少量の 2,6-ジブROOM フェノールを生ずることあり。本製品が *o*-ブROOM フェノールなることは次記2種の誘導體の調製により證明せらる。(1) 2-Brom-4-nitrophenol(融點 102°). (2) 2-Brom-4,6-dinitrophenol(融點 118°).

(内務省東京衛生試験所製薬部にて)

フェノールメチルエーテルの メチル基除去に就て (エラトロールよりグアヤコール製造の案)

S. Takagi u. S. Ishimasa: Ueber Entmethylierung von Phenolmethylethern.

Bildung von Guajacol aus Veratrol.

薬學博士 高 木 誠 司
石 正 茂 太 郎

予等は酸性白土を高熱反應の觸媒として使用し種々のフェノールスルホン酸及其鹽類より其スルフォン基を脱除するを得たり。夫等實驗の詳細は特筆する程のものに非ざるも其内チオコール(グアヤコールスルホン酸カリウム)に就ては少しく興味ある事實に遭遇せり。

即ちチオコールを酸性白土と共に約 235° に熱せしにグアヤコールの外、ブレンツカテヒンの生成を認めたり。以て酸性白土がメチル基脱除作用を有するを知るに至れり。

茲に水クロールアルミニウム Al_2Cl_6 がメチル基脱除作用を有するは既に文獻に記載せらるゝ所なれば予等は彼此共通の性狀ある點に着眼し凡そ水溶液に於て酸性を呈する鹽類は何れも斯くのごとく作用を有せずやと思考し本實驗を開始せり。

先づ第一試料として簡便なるアニソール $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$ を選び、之

が蒸氣を濕潤炭酸瓦斯と共に、豫め燃焼管中 300° に加熱中のフェノールナトリウム又は活性還元銅の粉末を通過せしめたるにフェノールを生成せず。又少量の水をアニソールと共に加壓釜中 $250-265^{\circ}$ に熱したるもフェノールの生成を認めず。之等の實驗に依て上記のメチル基脱除現象は單なる高熱反應に非ざるを證し得べし。

次に各 300° にて脱水せる硫酸亞鉛、カリ明礬、粗粉させるアドソール(酸性白土に加工せる市販品); 200° にて脱水せる硫酸銅を 300° に加熱しつゝ、其中を濕潤炭酸瓦斯と共にアニソールの蒸氣を通過せしめたるに前三者の場合は孰れも有効にして、フェノールを生成したるも最後の場合はフェノールの生成認められずして、硫酸銅の小部分還元せられたり。

茲に分解せられたるメチル基の行方は検索せざりしを以て本反應の機作は不明に留まれども、予等は 1 種の加水分解に屬するものと考へて本實驗を進めたり。尤も上記反應成績體中メチルアルコールの證明は困難なるを経験し、又アルデヒドの生成は認めざりき。

第二試料としてグアヤコール $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{O}\cdot\text{CH}_3)$ を選び、前同様アドソールを以て分解せしにブレンツカテヒンの生成を認めたり。

第三試料としてエラトロール $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2$ を選び、アドソール、酸性白土(市販品の儘)、燒明礬或は脱水硫酸亞鉛を以て前同様分解せしに主成績體としてグアヤコール生成し、少量のブレンツカテヒン副生せり。

實驗之部に於て數字的に示すか如く、エラトロールよりグアヤコールへの分解速度は、グアヤコールよりブレンツカテヒンへの分解速度に比較し大約 2 倍大なり。従て本反應はグアヤコール

の製造に利用し得べき望あり。

蓋しブレンツカテヒンよりグアヤコールを製造せんご欲せばエラトロールの副生は避くべからざるものにして、且つ該副産物よりグアヤコールの複製は容易に非ざるを以て、上記の反應が工業的に遂行可能なりや否やを研究するは重要な問題と思惟せらる。然れども著者の一人高木が海外留學を命ぜられたる爲め、豫試験の程度を超へ得ざりしを遺憾とす。

實 験 之 部

實驗を常壓下に施行の場合は 1m の燃焼管に約 60cm (100-120g) の長さに分解劑を充填したるものを爐に裝置し、其燃焼管の一端は一定量の試料を入れたる蒸溜コルベンに連結し、其口には炭酸瓦斯導入管を附設せり。又他端は受器に連結せり。先づ炭酸瓦斯を以て全裝置中の空氣を驅逐しつゝ、燃焼管を熱し、一定温度を示すに至りたる後、蒸溜コルベンを熱して試料を沸騰せしめ試料の蒸氣を濕潤炭酸瓦斯と共に分解劑中に侵入せしめたり。反應終結後蒸溜コルベンを秤量し、以て供試料を算出せり。

加壓下に施行の場合は、アウトクラーフを使用し、單に試料を分解劑と共に加熱せり。

I. アニソールの分解

反應成績體は不變のアニソールとフェノールとより成るを以て之をアルカリ滴液にて分別後、後者をトリブロームフェノールとして定量せり。得たる實驗成績を表示すれば次の如し。

	分 解 劑	分解温度	アニソール消費率	消費量に對するフェノールの生成率	所要時間	供試量 (g)
常	NaCl	300°	—	—		
	還元銅(180-190°にて還元せるもの)	300°	—	—		
	ZnCl ₂ (乾製)	170-180°	—	—		

加 圧	CuSO ₄ (200° にて脱水せるもの)	300°	—	—		
	ZnSO ₄ (300° にて脱水せるもの)	300°	13.34%	65.37%	2	22.5
	焼明礬 (300° にて脱水せるもの)	300°	8.1 „	59.9 „	2.5	37
	アドソール	300°	25.44 „	84.05 „	3	33
加 圧	酸性白土	200-210°	80 „	60 „	2	30
	„	250-280°	93.4 „	15.8 „	2	30
	H ₂ O	250-265°	—	—	1.5	30
	フォスゲン	140-150°	—	—	1.5	52
	COCl ₂ + ZnCl ₂	150°	—	痕 跡	1.5	30

備考 クロール亜鉛の場合に限り還流冷却器下に加熱を試みたり。又フォスゲンを使用したるはフェノールカルボナートを得る目的なりしも全く成功せざりき。

II. グアヤコールの分解

反應成績體は不變のグアヤコールミブレンツカテヒンより成るを以て、先づ水にてブレンツカテヒンを浸出し、醋酸鉛により鉛鹽として沈澱定量せり。水に溶存せるグアヤコールはエーテルに轉溶せしめて回収秤量せり。其成績次表の如し。

分解劑	分解温度	グアヤコール 消費率	ブレンツカテヒン生成率		所要 時間	供試量 (g)
			供試量に 對して	消費量に 對して		
アドソール	300°	11.8%	4.1%	35.27%	4	25
酸性白土	300°	20.6 „	6.6 „	32.03 „	3	34

III. ポラトロールの分解

(A) 燃焼管使用の場合

練習の結果各回共約 30g の試料を約 1 時間に分解劑を通過せしむるを得たり。

反應終結後分解劑を水蒸氣蒸溜に附し溜出液は主成績體に合一せしめ、又コルベン殘滓は濾過し濾液中に溶存せるブレンツカテヒンをエーテルにて抽出せり。

扨て反應成績體は不變のデラトロール、グアヤコール及ブレンツカテヒンより成るを以て、先づ少量のエーテルを加へたる後、水を以てブレンツカテヒンを浸出し、鉛鹽として沈澱定量せり。其濾液はエーテルにて浸出し、之を前のエーテル溶液と合一せしめたる後、之をアルカリ鹵液と振盪してグアヤコールを抽出し、酸性となしたる後、エーテルに轉溶せしめ、エーテルを驅逐後秤量せり。アルカリ鹵液と分ちたるエーテル溶液はエーテル驅逐後秤量し、回收デラトロールとせり。

斯くして得たるグアヤコールは各回合一し、之を蒸溜せしに、グアヤコールの沸點に於て溜出し、グアヤコール特有の反應を呈せり。

實驗成績を表示すれば次の如し。

分解劑	分解溫度	デラトロール消費率	グアヤコール生成率		ブレンツカテヒン生成率		供試量 (g)
			供試量に對して	消費量に對して	供試量に對して	消費量に對して	
アドソール	180-190°	32.75%	17.25%	52.65%	—	—	28.4
„	210-220°	37.41 „	27.24 „	73.50 „	1.2 %	3.3%	28.6
„	240-250°	37.23 „	23.55 „	63.31 „	1.2 „	3.3 „	29.3
„	260-270°	39.84 „	27.35 „	68.43 „	1.0 „	2.7 „	29.3
„	290-300°	41.11 „	29.73 „	72.35 „	0.9 „	2.1 „	29.2
燒明礬	300°	17.35 „	18.24 „	81.83 „	0.23 „	1.4 „	29.4
硫酸亞鉛	300°	38.33 „	38.36 „	94.84 „	1.17 „	3.0 „	30

(B) 還流冷却器下の場合

コルベン中に試料及分解劑を入れ還流冷却器下にて油浴を以て加熱せり。即此場合に於ては試料をして分解劑に長く接觸せ

しむるを特長させり。

扱て分解剤の使用量を算出する根據なき故に、メチル基脱除現象を假に加水分解に基づくものと想像し、分解剤の含水率より算出せり。即予等の使用せる酸性白土は 16.47% の含水率のものなりし故に實際には上記の假定に基づき、必要量の約 2 倍を使用せり。

例へばエラトロール 30g を酸性白土 50g と共に油浴中 210° に 2 時間加熱後水蒸氣蒸溜に附し、前項の如く處理したるに、不變のエラトロール 2.8g にして、グアヤロールの生成量 17.5g なりき。従て供試料に對して 65.4%、消費量に對して 72.1% の收得率に相當せり。

又エラトロール 50g を酸性白土 80g と共に油浴中 180° に 2 時間加熱し、以下前同様に處理したるに、不變のエラトロール 15.6g にして、グアヤロールの生成量 27.9g なりき。従て供試料に對して 62.5%、消費量に對して 90.9% の收得率に相當せり。

〔 雜 錄 〕

光の屈折と有機化合物との關係

藥學士 貴 志 二 一 郎

光が光學的密度を異する或物質より他物質に入る時吸収、反射をなす外屈折を受く。Snellius は此間に存する關係を下式にて表し n を屈折率 (Index of refraction, Brechnungskoefficient) とせり。 n と光の速度との關係に就ては下式後部の如き關係を有するは Fermat 又は Huygens の説により説明せらる。Optic anisotrop の物質を除き此篇にては凡て isotrop の物質のみ、特に有機化合物體の液狀又は溶液に就て論ず。此屈折作用は光が其物質内に於て Retardation を起すによる事は下式にて明なり。而して此 Retardation は (1) 其物質を構成する原子其物により (2) 遊離電子 (free electron) 即遊離親和力 (free valency) が他の原子のあるべき位置を占むる事により (3) 他の原子