第五十六圖 1: 検液 0.125cc 2: 2.5分間 3: 1.5分間 4: 4分間 5: 6.5分間

フルオレスツェイン (第五十七圖—第五十八圖)

第五十七圖 1: 検液 1cc

第五十八圖 1: 検液 0.5cc

N-メチルスカトールの一合成法

S. Keimatsu u. S. Inoue: Eine Bildungsweise des *N*-Methylskatols.

薬學博士 慶松 勝左衛門

薬學士 井上 盛義

レート C. Räth¹⁾ はアニリンミクロールアセタールの縮合によりてインドールを合成せんと試みたるが、單に此際には Mono-或は Di-aethylanilin を得たるのみにして所要の物質を得る能はざりき。

然るに Anilin に代ふるに Sekundäres Anilin 例へば Monoaethyl-anilin を取り、之を Chlor-acetal を縮合せしめたる場合には前回と異り、反應を起し *N*-Aethyl-indol を合成するこゝを得たり。其際の反應は下の Schema に當るべし。

Räth は 30 g の *N*-Monoaethyl-anilin と 24.4 g の Brom-acetal を混じ、熔閉管に容れ、6 時間 250-260° に加熱して得たる暗褐色にして甚しく脂化せる反應物を取り出し、稀鹽酸にて能くコルベン内に洗ひ込み、水蒸氣を通して非鹽基性分解成績體を驅除せる後、過剰のアルカリを加へて強アルカリ性となし、再び水蒸氣を以て遊離せる有機性鹽基を溜出せしめたり。

爰に得たる溜液には更に少許のアルカリを加へ次にエーテルにて振盪し鹽基類を之に移行せしめエーテルを蒸溜し去りたる残渣を劃温蒸溜に附して2種の溜分に分てり。

其1は中間成績體たる *N*-Aethyl-3-aethoxy-dihydro-indol にして他のものは *N*-Aethyl-indol なりこす。兩者は共に松材反應を呈し又 Pikrat を作り。

今予等は此 Rth 氏の反應を利用して *N*-Alkyl-skatol を試製せんを欲し、Chloracetal に代ふるに Chloracetonal $\text{Cl-CH}_2\text{-C(OC}_2\text{H}_5)_2\text{-CH}_3$ ¹⁾ を以てし之を *N*-Monoalkyl-anilin に反應せしめたり。

此際の反應は Rth の場合に analog にして即ち

予等は幸ひ此縮合作用を遂行し得て所要の *N*-Methyl-skatol を捕促し得たり。但し其收得率良好ならざりしこと、且つ中間成績體たる *N*-Methyl-3-methyl-aethoxyl-dihydro-indol を採取し得ざりしは遺憾とする所なり。

實驗之部

N-monomethyl-anilin 21.4 g(2 Mol.) と Chloracetonal 16.7 g(1Mol.) とを混和し、Bombenrohr に入れ、250-260° にて6時間加熱せり。放冷後強く脂化せる暗褐色反應物をコルベンに移し稀鹽酸少許にて能く洗滌し酸性のまゝにて水蒸氣蒸溜を行へり。

此際予等の實驗の Rth の報告に異る處は Rth は酸性の蒸溜にては何物をも得ざりし如く記載せるも予等は酸性の蒸溜にて揮發し來れる油滴並に白濁せる凝縮水よりして立派に Fichtenspan の反應を證認せり。

此に於て溜液に少許のアルカリを投じエーテルにて振盪し

1) Arbusow: Ber, 40, 3304.

ーテルを蒸發し、残渣の油液を採取せるに收得量約 4g なり。

此油液の沸點は常壓にありては 234-242° を示せり。之を減壓蒸溜に附したるに沸點 170-175° (45 mm) にて蒸溜する特異の臭氣ある黃褐色の液を得たり。

此液を元素分析に附するに *N*-Methylskatol $C_{10}H_{11}N$ としての理論數に適合する成績を得る能はず。之れ未だ不純分の多少夾雜せる爲めなるべしと思倣し之を精製する爲め Pikrat を試製せり。

即ち本液を氷醋酸に稀釋溶解し、ピクリン酸の氷醋酸溶液を添加するに忽ち紫色に變化し、少しく氷醋酸液を蒸發すれば紫色の針狀結晶を析出す。此紫色結晶を濾取し、更に無水アルコールより再結晶せしむる時は熔點 143-144° に一定せる Pikrat を得たり。元素分析結果次の如し。

物質	0.0689g	N	8.85cc (758mm, 14°)	N%	15.00
----	---------	---	---------------------	----	-------

<i>N</i> -Methylskatol-pikrat ($C_{10}H_{11}N \cdot C_6H_3N_3O_7$)	理論數	"	15.02
--	-----	---	-------

蓋し *N*-Methylskatol は Degen ¹⁾ 並に Piccinini ²⁾ によりて既に合成せられたるものなるが何れも方法を異にせり。

即ち Degen は Propyliden-methyl-Phenylhydrazin に $ZnCl_2$ を加へ、135° に加熱し縮合反應せしめて之を得て沸點 230-255° なり云ひ、Piccinini は 1-Methylindol-3-essigsäure を 200-220° に加熱し entcarbonylieren して之を得て、Pikrat の融點 143-144° なり云へり。予等の別法にて得たるものは兩氏の得たる物質と同一なることを信じ得べし。

次に上述の酸性蒸溜に附したる母液を取り、ナトロン鹼液を加へて強アルカリ性となし更に水蒸氣蒸溜を行ひたり。爰に得たる溜液も亦 Fichtenspan の反應を呈するも呈色弱し。

溜液をエーテルにて振盪しエーテルを溜去し、残渣を蒸溜に附するに殆ど 190° 内外にて溜出し、これを再溜するに 192° にて沸騰する *N*-Monomethyl-anilin にして反應に預からざりし原料の回收せられたるものなるを知れり。コルベンの残渣は甚だ少量にして、

¹⁾ A. 236, 163. ²⁾ R.A.L. (5) 81, 316.

之よりして他の物質を分取する能はざりき。即ちアルカリ性溜液中にも幾分 Skatol 類の揮散し來ることは反應にて明なるも之を Anilin を分溜するに困難なりき。但し Skatol 類の主要部は既に明かに酸性蒸溜の際に溜出せらる。ことは確實なりと認む。

只 Rāth の場合に於て獨りアルカリ性溜液よりして Indol を採取し得たりと云ふこと予等の實驗と異なる所なりとす。

終りに予等は Chloracetonacetal に代ふるに Chloraceton を以てし同一反應を試みたるに全く反應の起らざることを認めたり。予等は此方法を利用して種々なる Skatol 誘導體を試製することに興味を有するものなり。

ヒドロエクゴニチンの異性體に就きて

S. Keimatsu u. S. Inagaki: Ueber die isomere
Verbindungen des Hydroecgonidins.

藥學博士 慶松 勝左衛門

稻垣 清二郎

ノンヒドロエクゴニン Anhydroekgonin(Ekgonidin)を還元するときはデヒドロアンヒドロエクゴニン Dihydroanhydroekgonin 即ちヒドロエクゴニチンを得ることは明なり。之に就てはウエルステッター Wüllstätter¹⁾、ブラウン J. v. Braun²⁾、ガダーメル Gadamer³⁾ 諸氏の研究あれども各報告に異同多く、其間相一致せざる點尠しとせず。

就中 Gadamer は最も詳細なる研究を行ひ各種の方法に依りて得たる Hydroekgonidin を比較し其性質を列擧せるを以て爰に同氏の報告を摘録し下の表を掲げて參考とせん。

¹⁾ Ber. 30, 702.

²⁾ Ber. 51, 235.

³⁾ A. Ph. 259, 240.