文 獻

- 1) Pschorr, Jaekel & Fecht: Ber. **35**, 4377.
- 2) Pschorr: Ann. **373**, 64.
- 3) Gadamer: Arch. d. Ph. **249**, 641.
- 4) Gadamer & Kuntze: Arch. d. Ph. **249**, 598.
- 5) Gadamer: Arch. d. Ph. **249**, 680.
- 6) 4)参照
- 7) 5)参照
- 8) 11,12)参照
- 9) Pschorr: Ber. **32**, 3405.
- 10) 東京化學誌, **37**, 132.
- 11) Pictet: Ber. **42**, 2947.
- 12) Pictet & Finkelstein: Ber. **42**, 1979.
- 13) Pictet & Kay: Ber. **42**, 1978.
- 14) Pyman: Zentr. Bl. 1909, II, 2180.
- 15) 本誌, 445號, 195.
- 16) Gabriel & Eschenbach: Ber. **37**, 2482.
- 17) Erich & Kolshorn: Ber. **30**, 1126.
- 18) Rohsenmund: Ber. **46**, 1043.
- 19) Luicius & Bruning: Zentr. Bl. 1908, I, 430.
- 20) Goldschmid: Monatschr. f. Chem. **7**, 495.
- 21) Pyman: Zentr. Bl. 1909, II, 990.

β-ケトン酸エステルとジクロール エーテルとの縮合

薬學博士 藤 田 穆

A. Fujita: Ueber Kondensation von β-Ketonsäureestern mit Dichloraether.

文獻を案ずるに古くハンチュ氏¹⁾はクロールアセトンとアセト
ン、βカルボン酸エステルとを強アムモニア水にて處理してピ
ロー誘導體と信ぜらるゝ物質を得たる事を記載せり。其後ファ
イス²⁾及モルツ兩氏²⁾は更に深く之を研究して其反應成績物中

¹⁾ Esch: Ber. **23**, 1474. ²⁾ Feist & Molz: Ber. **32**, 1766; Feist: Ber. **35**, 1537;
Ber. **32**, I, 1225.

に次の如くピロール誘導體ニフランカルボン酸との2種のものを確認せり。

此際ピロール及フラン誘導體は(B)型の如きアナログの化合物に非ざるを主張せり。プランケー及アブリニ兩氏¹⁾はクロールアセトンに代ふるにクロールアルデヒドを又アセトンデカルボン酸エステルに代りにアセト醋酸エステルを用ひてシルバンカルボン酸なるフランカルボン酸を得たり。

次にベナリー氏²⁾は更にデクロールエーテルをクロールアルデヒドの代りに用ひてシルバンカルボン酸と同時にピロール誘導體をも獲得せり。

¹⁾ G. Plancher & S. Ablini: Atti R. Accad. dei Lincei Roma, (5) **13**, I, 38-43; C. 1904, I, 955. ²⁾ E. Benary: Ber. **44**, 493-8; C. 1911, I, 1062.

此ベナリー氏の方法に於てベタケトン酸エステルを種々に代ふる事によりて多くのフランピロール誘導體を得べき理なり。例へばアセトンデカルボン酸を用ひば、

又ベンツォイルエッシヒエステルを用ふる時は、

を豫想し得。之等の中余の確實に捕捉し得たるは I, III, V, の三つにして他は分離の困難に遭遇し純粹の物質を取り出すを得ず。上の内 V は反應中最初に生じたる IV なるカルボン酸より反應操作中直ちにカルボキシル基の飛散したるによりて生じたるものにしてかくピロール核の β 位のカルボキシル基の離脱し易きは他のピロール並にインドール誘導體に於ても屢々見る所なりとす。而して是等の反應に際しフランミピロールと孰れの誘導體

が多量に生ずるや如何なる條件が一方のみを得るに好適なりやは尙研究を要する所なるも適當の處置によりて是等の合成困難の化合物を得る便法をなすを得べし。

終りにVは古くピクテー氏¹⁾がN-フェニールピロールを赤熱管中に通導して得たるフェニールピロールに就てなせる記載を物理化學的性質全く相一致す。而して兩氏はN-アセチールピロール等の例を引き赤熱管中の反應に於てフェニール基はピロールの α 位(即ち2の位置)に轉位するものと豫斷したるも未だ確定したるものと稱するを得ず。茲に余のピロール核合成によりて確證を得たりと云ふべし。

實驗之部

フラン-2-エッシヒ-3-カルボン酸

アセトンヂカルボン酸エステルとヂクロールエーテル各20gの混合物に普通のアムモニア水(10%) 100 ccを加へ烈しく振盪せしに猛烈なる反應を起し發熱と同時に内容瞬時に赤褐色となれり。爾後暫時水浴上に加温し冷却したるに著しき螢光を發する水層(上部)と松材片反應顯著なる油層(下部)とに分れたり。油層を分取しエーテルにて稀釋し稀鹽酸にて洗滌乾燥後エーテルを蒸發したるに著しく綠色の螢光を放つ油狀物を殘せり。此ものは松材片反應著し。稀鹽酸洗滌液よりは樹脂狀物質少許を得たるのみ。今綠色油を減壓(4mm)にて蒸溜したるに90°より初まり130°に至り分解の兆あり。之を顧慮せず熱したるに殘部は152°附近にて僅に溜出せり。而して全溜分は全く舊時の螢光を失へり。120-130°の溜分よりは融點78°の無色鱗片晶を析出したるも少量の爲精査するを得ず。之を濾別したる油狀物を酒精製カリにて4時間煮沸して鹼化し次に之を微アルカリ性迄中和して酒精を蒸發し殘査を水に溶し溶解せざる少許の不純物を除きて稀鹽酸を以て酸性となしたるに何等の析出物なし。因りて之を初めエ

¹⁾ Pictet & Crépieux : Ber. **28**, 1906.

一テル次に醋酸エステルにて抽出したるに前者よりは結晶を交へたる油狀物を後者よりは極少量の類似物質を得たり。其結晶は之を氷醋より3回分割結晶法を施し、最難溶部より融點 208° の結晶を得たり。此物質は窒素を含まず。木精、酒精、アセトン、醋酸エステル、水等に易溶にして、エーテルに辛じて溶解し、ベンツォール、クロ、フォルム、四鹽化炭素、二硫化炭素、石油エーテルには殆ど不溶、氷醋酸には熱時易溶なるも冷時には可なりに難溶なり。酸化バリウムと共に乾溜したる蒸氣は鹽酸に浸したる松材片を青色に染む。100°に半日乾燥したるもの、分析數次の如し。

物質 0.0727 g CO_2 0.1320 g H_2O 0.0230 g C% 49.53 H% 3.54

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$ として理論數 „ 49.41 „ 3.53

尙最初の縮合に際し注意して温度を高めざる時は其鹼化後に於てエーテルにも醋酸エステルにも來らざる不明の物質を生ぜざるも、果して之がピロール誘導體なるや否や原料缺乏の爲確むるを得ざりき。

2-フェニールフラン-3-カルボン酸

ベンツォイル醋酸エステル1分、デクロールエーテル2分の比に混じ、之を普通の局方アムモニア水10分と烈しく振盪するに少しく發熱するもそれ以上著しき反應起らず。少しく發熱するはデクロールエーテルがアムモニアに遇ひて先づ次の如く、

分解するが爲にして即ち該反應はデクロールエーテルが直接に反應に與るに非ずして、その分解成績物なるクロールアルデヒドが參與するものなり。孰れにするもベンツォイル醋酸エステルの場合にはアセト醋酸エステル¹⁾、アセトンデカルボン酸エステルの場合よりも反應遲緩なり。依りて之を4晝夜間放置したる後エーテルにて振出し、エーテル蒸發殘渣の褐色油狀物を酒精製カリ

¹⁾ 朝比奈及桑田：本誌，485號，565。

にて鹼化し酒精分を驅逐し得たる赤褐色の鹼化物中水に不溶解の樹脂狀物をエーテルにて振出除去したる後稀鹽酸々性となしたるに褐色結晶を析出せり。之を稀酒精より劃度結晶法に附し最初に析出する部より融點 163° の無色鱗片晶を得たり。此物質は微量の夾雜物の爲め氣中にて暫時の後赤色となり且つ紫色を帶ぶる松材片反應を呈するにより最初は之をピロール誘導體と思推したりしが(窒素は初めより定性反應に於て陰性なりしも之はピロール誘導體に於て屢々見る所なるを以て未だ之を以て正否を斷する能はず)元素分析の結果之が 2-フェニールフラン-3-カルボン酸なる事を知れり。數回の再結晶によりては完全に此夾雜物を除くを得ざりき。

此酸は酒精醋酸エステル、氷醋に易溶にして、ベンツォール、クロ、フォルム、エーテルに可溶、水に難溶、石油エーテルに不溶なり。少量ならば試験管中にて蒸溜するも不變なり。最後に精製を経たる少量の純品にて辛じて其儘にては松材反應を呈せず、酸化バリウムを乾溜して松材を青色に染むる蒸氣を發するを見たり。 100° に乾燥したるものに就て元素分析數次の如し。

物質 0.1600 g CO_2 0.4113 g H_2O 0.0332 g C% 70.11 H% 4.42

此フランカルボン酸と同時に少量のピロールカルボン酸生成せる事は易溶性の劃分が氣中にて速に紫色となり且又著しく紫色の松材片反應を呈するにより略確實なるも之を純粹に取出す事には終に成功せざりき。

2-フェニールピロール

ベンツォイル醋酸エステルとジクロールエーテルとの當量の混合物に 25% の強アムモニア水を加へたるに猛烈なる反應起り内容殆ど黑色となれり。之をエーテルにて振出し得たる油狀物を減壓にて蒸溜したるに 10mm にて $80-120^{\circ}$ 迄にて未反應の原物質

溜出し、残りは 145° 附近より分解の兆見えたるにより蒸溜する事を止め、酒精製カリにて之を鹼化し、大部のアルカリを中和したる後減壓にて酒精を蒸發し、冷後水を加へて析出したる無機鹽類を溶解したるに結晶残れり。此結晶は中性にして無色細鱗狀に昇華し、此昇華したるものは融點 129° にして濃紫色の松材反應を呈す。水には不溶なるも、石油エーテルに冷時難溶、熱時易溶、酒精、エーテル、ベンツォール、クロ、フォルム、氷醋等には易溶なり。又濃鹽酸及濃硫酸に溶解し、少しく赤色を呈する。之に 1 滴のアニスアルデヒドを加ふれば紅色を呈する。是等の性狀はピクテール氏等のフェニールピロールの夫れと全く同一にして、只異なる事は氏等の記載せるが如く氷醋(及び其他の)溶液が螢光を放つ事を認めざりし點なりとす。即ち初め豫期したる 2-フェニールピロール-3-カルボン酸は操作中炭酸基を失ひてフェニールピロールとなりたるなり。元素分析結果次の如し。

物質	0.1488 g	CO ₂	0.4568 g	H ₂ O	0.0838 g			
„	0.1929 „		N	16.8cc	(17°, 762mm)			
				C%		H%		N%
實驗數				83.84		6.31		10.09
C ₁₀ H ₉ N	として理論數		83.91		6.29		9.79

フラン誘導體は此場合には捕捉し得ざりき。

二三のフラン誘導體に就て

藥學博士 藤 田 穆

A. Fujita: Ueber einige Furanderivate.

フルフラールアセトンの誘導體に就て

フルフラールアセトンに就てはシュミット¹⁾、クライゼン及ボンダ

¹⁾ Schmidt: Ber. **14**, 1459.