2,6-デクロールフェノールの製法に就て

薬學士 田 中 穰

九 谷 勝 喜 太

M. Tanaka und K. Kutani: Ueber die Darstellung
des 2,6-Dichlorphenols.

2,6-デクロールフェノールは普通に直接の用途少きものなるが故に其製法の如きも多く文献に記載を見ず。

F. Fischer ¹⁾ 及 Chandelon ²⁾ は石炭酸を直接クロール化して 2,4-デクロールフェノールの傍 2,6-デクロールフェノールを得たる事を報ぜり。但し前者はクロール瓦斯を使用し、後者はアルカリ性次亜クロール酸ソーダ溶液を使用せり。其他 Tarugi ³⁾ 及 Zinke ⁴⁾ は *p*-オキシ安息香酸を原料とし Seifart ⁵⁾ は *p*-アミノフェノールを原料として 2,6-デクロールフェノールを製せり。

而して著者等の目的は可及的簡易且普遍的なる製法を見出すに在れば、後 3 者の法は先づ措き F. Fischer 及 Chandelon 2 氏の法によりて 2,6-デクロールフェノールの製造を試みたり。然れ共著者等の経験によれば石炭酸を直接クロール化して唯 1 種のクロールフェノールを得る事は甚だ困難若くは不可能なれば、得たる成績體中 2,6-デクロールフェノールの含量を知らんが爲め高木博士 ⁶⁾ のクロールフェノール類の分別鑑識法によりて分別を試みたるに其結果は案に相違しいづれも 2,6-デクロールフェノールの存在は常に陰性に終れり。

斯の如く石炭酸を原料とする直接法によりては満足なる結果を得られざれば、間接法として成功せる高木博士 ⁷⁾ のオルトクロールフェノールの製法を應用して目的を達せんを欲し、先づ *p*-フェノールスルホン酸及フェノールヂスルホン酸 (2,4) を製し、之に各適量のクロール瓦斯を通じたるに分別の結果前者の場合は主としてトリクロールフェノールを生じ、後者の場合は多量のモノクロールフェノールの傍少量の 2,6-デクロールフェノールの生成せるを認めたるのみ。

次に著者等は Sozodol 化合物の製法に倣ひフェノール-*p*-スルホン酸 + トリウム ⁸⁾ の水溶液にクロール瓦斯を通じ得たるものに水蒸氣を通じて傍生せるトリクロールフェノールを除き、残渣に適量の硫酸を加へ油浴中に熱しつゝ水蒸氣を通ず。油浴の温度約 175° に達すれば無色の油溜出し針狀に結晶す。(205-210° にて溜出最も盛なり。) 此物は融點 65°, 沸點 210-220° を示し、之の稀薄アルコール溶液

¹⁾ F. Fischer: Ann. Spl. **7**, 181, Ann.

²⁾ Chandelon: Ber. **16**, 1772.

³⁾ Tarugi: G. **30**, II, 491.

⁴⁾ Zinke: Ann. **261**, 251.

⁵⁾ Seifart: Ann. Spl. **7**, 203.

⁶⁾ 高木・石正: 本誌, 第 517 號, 253.

⁷⁾ 高木・九谷: 本誌, 第 517 號, 260.

は青色試験紙を赤變す。又之にブロームを作用せしむれば類黄色針狀結晶となり、融點 66.5° にして、2,6-ジクロール-4-ブロームフェノールの記載に一致す。又之に硝酸を作用せしむれば微黄色板狀のニトロ化合物を生じ、其融點 125° にして、之をア-ニトロフェノールをクロール化して得たる 2,6-ジクロール-4-ニトロフェノール(融點 125°)と混融するも融點變化せず。

即本品は 2,6-ジクロールフェノールに外ならず。

本法による 2,6-ジクロールフェノールの收得率は平均 57.39% にして、其成績未だ不充分なれども、既知諸法に比して稍確實なる成績を簡便に得らるゝものと信ず。

實 驗 の 部

1. F.Fischer 法

大體原報に従ひ石炭酸 100g を使用し、之に大約理論量(約 2 割増)のクロールを通じたり。反應成績物は赤褐色濃厚の液にして、之を水及 5% ナトロン溶液にて洗ひたる後、高本法によりて分別したるに次の如き成績を得たり。

種 類	存 在 證 明	收 得 量
モノクロールフェノール	+	72.3g
2,4-ジクロールフェノール	+	3.3
2,6-ジクロールフェノール	-	0
トリクロールフェノール	+	44.8

2. Chandelon 法

原報に従ひ石炭酸 100g を水 1500cc に溶解し、之に新製せる次亜クロール酸ナトリウム溶液(100cc 中の有効クロール 13.8g のもの) 1100cc を滴下しつゝ攪拌す。反應後 1 夜放置し、茲に沈殿せる油分をエーテルにこり、エーテル蒸溜殘渣につきて前回同様分別試験を行ひたるが其結果は次表の如し。

種 類	存 在 證 明	收 得 量
モノクロールフェノール	+	98.6g
2,4-ジクロールフェノール	+	15.2
2,6-ジクロールフェノール	-	0
トリクロールフェノール	+	4.1

3. フェノールスルホン酸類のクロール化

先づ石炭酸 100g、硫酸(94%)120g の混合物を 3 時間 100° に熱して *p*-フェノールスルホン酸を製し、冷後攪拌しつつ之にクロール瓦斯を通するに 暫時にして物質は黑色粘稠となり瓦斯の導入不可能となる。依て之を 65° に熱しつつ尚クロールを通するも結局理論的クロールの増量を見ずして瓦斯の導入全く不能となり。之が水蒸氣蒸溜の結果は唯トリクロールフェノール 59.3g を得たるのみ。次に同様の *p*-フェノールスルホン酸を水 200cc にて稀釋し、之に前同様クロールを通す。増量約 85g に達して瓦斯の導入を止め、之に水蒸氣を通じて得たるものを分別せるに 2,4-ジクロールフェノール 7.6g 及トリクロールフェノール 83.2g を得たるのみ。尚石炭酸のスルホン化に 100% 硫酸を使用して試みたるも其結果は大差なし。

次に石炭酸 100g に硫酸(94%)350g を加へ攪拌しつつ 3 時間 100° に加熱してフェノール-2,4-ジスルホン酸を製し、之に水 100cc を加へて稀釋し、攪拌しつつクロール瓦斯を通すれば約 4 時間後には淡黄色の結晶析出して濃厚粥状となり瓦斯の導入不可能となる。茲に於て之に水蒸氣を通じ溜出せる油分に就て分別試験を行ひたる結果は次の如し。

オルトクロールフェノール	11.2g
2,6-ジクロールフェノール	5.2g
2,4,6-トリクロールフェノール	2.2g

4. 2,6-ジクロールフェノールの製法

フェノールスルホン酸ナトリウム 50g を水 250cc に溶解し、温度を 25° 以下に保ち攪拌しつつクロールを通す。液は次第に褐變し、黄褐色の結晶沈澱するに至る。増量約 25g に達したる時瓦斯の導入を止め、之を水蒸氣蒸溜に付すれば傍生せるトリクロールフェノール溜出す。其量 6.2g なり。蒸溜殘渣は冷後硫酸 15g を加へ、油浴中に熱しつつ再び水蒸氣を通す。175° 附近に至り無色の油溜出し冷後針狀に結晶す。205-210° に於て溜出最も盛なり。

蒸溜後溜液全部をエーテルにて抽出し、エーテル溶液を芒硝にて脱水後エーテルを溜去し、殘渣を劃温蒸溜に附せば大部分 210-220° にて溜出し融點 65° 無色針狀結晶となる。其收得量 23.27g、收得率 56.30% なり。尚同操作を 20 回繰返したるに其收得率の平均 57.89% なり。

次に Zn, Ca, Mg 等の鹽類を使用して同法を試みられども、結局 Na 鹽の場合に優る成績を得ざりき。又 Pb 鹽は分解して目的を達する事能はず。各成績を表示すれば次の如し。

フェノールスル フォン酸鹽	使用量	水	2,6-ジクロールフェノール		トリクロールフェ ノール得量
			收 得 量	收 得 率	
Na 鹽	5(g)	255cc	23.72g	57.39%	7.17g
Zn 鹽	100	500	32.00	40.38	8.56
Ca 鹽	50	150	20.30	48.39	3.83
Mg 鹽	50	250	13.10	30.02	4.30

(大正 15 年 10 月内務省東京衛生試験所製薬部にて)

厚 朴 考

藥學士 藤 田 直 市
犬 伏 元 太 郎

N. Fujita and M. Inubue: On the Anatomy of Magnolia barks

總 論

厚朴には本草和名以來ホホノキ *Magnolia obovata* Thunb. (*M. hypoleuca* S. et Z.) を充當せしも其後支那産の者眞にして日本産のものは異なる事を稱へたり。然るに古來和漢兩種共に同一目的に使用せられ今日本邦市場に於ては厚朴といへばホホノキを指す程通用し居れり。

支那産厚朴に就ては Wilson に従へば 西部湖北及四川の林中に栽培する者にして *Magnolia officinalis* Rehd. et Wils. なる名稱へ與へし者にして其皮を Hou-p'io と稱し全支那に移出すといへり。

余等が實驗材料中支那産の者は横濱に於ける支那商人の有する 市場品にして川厚朴と稱する者なり。而して此川厚朴が果して *Magnolia officinalis* なりや否やは知るに由なきも、其産地の一致と内部構造がホホノキと類似點を有するも又大に異なる點あるにより *Magnolia officinalis* となして大過なからむ。日本産の者即ちホホノキの皮は蘭山は浮爛羅勒(本草綱目啓蒙 31.4) なる名稱を用ひ居るも、古來今日に至る迄厚朴として用ひ居らるるを以て、ホホノキの皮を和厚朴とし、單に厚朴と稱する者は *Magnolia officinalis* の皮とすを穩當なりとす。

M. Tanaka und K. Kutani: *Ueber die Darstellung des 2,6-Dichlorphenols.*

Schon viele Forscher¹⁾ haben die Darstellung des 2,6-Dichlorphenols versucht, doch ist bisher in der Literatur dessen vorteilhafte Darstellungsmethode noch nicht beschrieben.

Das bei der Chlorierung der verdünnten wässrigen Lösung der 2,4-Phenolsulfonsäure erhaltene Hauptprodukt ist *o*-Chlorphenol, doch konnten hierbei Spuren von 2,6-Dichlorphenol und 2,4,6-Trichlorphenol beobachtet werden.

Wird aber unterhalb 25°C in eine Lösung von 50g *p*-phenolsulfonsaurem Natrium in 250cc Wasser Chlor solange eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 25g erreicht hat und dann das Reaktionsprodukt der Wasserdampfdestillation unterworfen, so geht Trichlorphenol (6.2g) über. Unterwirft man nun den Rückstand nach Zusatz von 15g Schwefelsäure unter Erhitzen im Oelbad wieder der Wasserdampfdestillation, so geht um 175° ein farbloses Oel über und zwar bei 205–210° in ganz beträchtlicher Menge.

Dieses Oel krystallisiert beim Erkalten in Nadeln (F.P. 65°) und stellt das gewünschte 2,6-Dichlorphenol dar. Ausbeute: 56–57%.

T. K.

M. Inubuse und N. Fujita: *On the Anatomy of the Magnolia Barks.*

K. Kimura: *On the Anatomy of the Buchu Leaves.*

T. Takase und H. Ohashi: *Ueber die Wirkung von Domesticinmethylether auf periphere Nerven.*

Shiina gibt neuerdings in der Zeitschrift der medizinischen

¹⁾ F. Fischer: Ann. Spl. **7**, 181 Anm.; Chandelon: Ber. **16**, 1752; Tarugi: G. **30**, II, 491; Zincke: Ann. **261**, 251; Seifart: Ann. Spl. **7**, 203.