活性炭少許)を用ひ接觸還元を行ふに約 15 分間に約 20 cc の水素を吸収す。仍て炭及パラジウムを濾別しアセトンを溜去、放冷すれば結晶を析出するを以て之を熱湯、又は水及びアセトン混液より再結晶す。

本化合物は無色、微細なる結晶(水より)又は柱狀結晶(水及びアセトン混液より)にして融點 137.5-138.5°, 熱湯に溶解し、冷水に難溶なり。又アセトン及びクロロフォルムには易溶、アルコール及びエーテルに溶解す。50-60° にて恒量を得しめ分析す。

物質 0.0581g CO₂ 0.1364g H₂O 0.0375g C% 64.03 H% 7.17

C₁₂H₁₆O₄ として理論數 „ 64.28 „ 7.14

即ち本化合物は其分析數エトオキシ-メトオキシ-エチル安息香酸の夫に一致す。

而して試に 3-エトオキシ-4-メトオキシ-6-エチル安息香酸(融點 137.5° 但し 135° より軟化し始む)と混融するに 137.5-138° にて熔融し兩者同一物なる確證を得たり。

昭和3年9月20日

3-エトオキシ-4-メトオキシ-6-エチル- 安息香酸の合成

藥學士 近 藤 龍
能 登 武 治
田 中 振 爾

T. Kondo, T. Noto: u. S. Tanaka Synthese der

3-Aethoxy-4-methoxy-6-äthyl-benzoesäure

著者の一人(近藤)は衡州烏藥のアルカロイド、コクラウリンの構造研究中(前報文参照)其分解成績體との比較上 3-エトオキシ-4-メトオキシ-6-エチル安息香酸製造の必要を生じ其合成を行ひたるを以て茲に之を報告せむとす。

本化合物の合成には曩に篠田淳三氏(本誌 548 860-863(1927))が 3,4-ジメトオキシ-6-エチル安息香酸の合成に採用したる法に準據せり。

即ち先づグアヤコールエチル エーテル(I)1モルにアセチルクロリド1モルを作用せしむれば理論上豫想し得らるるが如く2種のアセチル誘導體を得。其内融點 79° を示す物質は其過マンガン酸カリウムによる酸化成績體が 4-エトオキシ-5-メトオキシ安息香酸なるの證明を得たるにより、II₁の構造を有すること確實なり。従つて他方のアセチル誘導體は當然 II₂の構造を有す可き筈なるも、本化合物は融點低く精製容易ならず該物質に就ては他日之を報告す可し。

(II₁) は亜鉛 アマルガムにて還元し 4-エトオキシ-5-メトオキシ-1-エチル-ベンツォール (III) となし, 更に之に 1 個のアセチル基を入れ 3-エトオキシ-4-メトオキシ-6-エチル-アセトフェノン (IV) となし, 之を次亜ヨード酸ソーダにて処理し 目的の 3-エトオキシ-4-メトオキシ-6-エチル安息香酸 (V) を得たり.

而して III より IV に誘導する場合アセチル基の結合せし位置は前述推定の如く理論上メトオキシル基にバラなる可きも, 更に之が確實なる理由は V が前報文にも述べたるが如く トリエチルコクラウリンより出發し分解し得たる融點 137.5-138.5° の酸と一致したる點にあり. 何とならば後者の構造は 3-エトオキシ-4-メトオキシ-6-エチル-安息香酸又は 3-メトオキシ-4-エトオキシ-6-エチル-安息香酸の二者の内にあることコクラウリンの構造より推して明かなるを以て結局 V, 従つて IV の構造は確實となり. 同時にトリエチルコクラウリンよりの分解酸も 3-エトオキシ-4-メトオキシ-6-エチル安息香酸なること闡明さる. 終に臨み懇篤なる御指導を賜りし恩師近藤教授に謹謝す.

實 驗 之 部

エチルグアヤコール (I)

グアヤコール 25g を苛性カリ 13g の濃厚水溶液に溶解し, 空氣中の炭酸を防避しつつ蒸發乾涸し, 之にヨードエチル 37g と純アルコール少量とを加へ, 水浴上に約 5 時間熱す. 次にアルコール及び過剰のヨードエチルを溜去し, 苛性アルカリ性にてエーテルにて振盪抽出し, 抽出液を乾燥し, エーテルを溜去すれば黄色の液を残留するを以て之を蒸溜精製す. 沸點 106-109 _{12mm} 收得量 27g.

4-エトオキシ-5-メトオキシ-アセトフェノン (II₁)

グアヤコールエチルエーテル 20g を金屬ナトリウムにより充分に無水となしたる二硫化炭素 100g に溶解しアセチルクロリド 12g と共に還流冷却器を付したる三頸コルベン中に容れ攪拌しつつ之に昇華製過クロール鐵粉末を少量宛加ふ. 該冷却器の上端はクロル水素瓦斯の發生を知る爲に硫酸を入れたる U 字管

に連結せしむ。而して過クロール鐵は夫を加ふるも著しくクロル水素瓦斯を發生せざるに至る迄加ふ。其量凡そ 30g を要す。次に水浴上に約 8 時間加熱しクロル水素瓦斯の發生止熄するに至り二硫化炭素を溜去し、残渣を細碎し反應成績體をエーテルにて浸出す。全抽出液は最初は水、次に 2% ナトリウム鹼液を以て注意しつつ振盪洗滌し、更に水洗後燒芒硝にて乾燥し、エーテルを溜去し、減壓蒸溜に付す。沸點 4mm 138-144° 得量理論量の約 70% なり。

茲に得たる成績體は舍利別狀にして、之を冷所に放置するに結晶を析出す。依て之を吸引濾取しアルコールより再結晶す。

本品は白色顆粒狀結晶にして融點 79° なり。エーテル、ベンツォール、クロロフォルム並にアセトン等によく溶解す。

分 析

物質 0.1037g CO₂ 0.2379g H₂O 0.0692g C% 67.83 H% 7.46

C₁₁H₁₄O₃ として理論數 C% 68.04 H% 7.21

本物質は過マンガン酸カリウムにて酸化するに殆ど無色、短針狀融點 190° の醃(エーテル及びアルコールに易溶、冷水には殆ど不溶、熱湯にも溶け易からず)を得、之をエチルワニリン酸(無色、短針狀結晶、融點 194°, 文獻には 190°, 193-194° と記載しあり)と混融するに 194° にて熔融す。

4-エトオキシ-5-メトオキシ-1-エチルベンツォール (III)

花狀亞鉛 40g を 5% 昇汞溶液 50cc 中に 1 夜浸して得たるアマルガム化亞鉛、水 100cc, 38% 鹽酸 50cc 及び 4-エトオキシ-5-メトオキシアセトフェノン(II₁) 10g を冷却管を付したるコルベン中に取り、緩和なる沸騰を保たしむる程度に約 5 時間加熱す。後之に水蒸氣を通じて蒸溜し、溜液をエーテルにて抽出し、アルカリにて洗滌、無水炭酸カリウムにて乾燥後溶媒を溜去し減壓蒸溜す。無色の液體にして、沸點 95°_{5mm} 分析數次の如し。

物質 0.1351g CO₂ 0.3621g H₂O 0.1111g C% 73.10 H% 9.14

C₁₁H₁₆O₂ として理論數 C% 73.33 H% 8.88

3-エトオキシ-4-メトオキシ-6-エチルアセトフェノン (IV)

4-エトオキシ-5-メトオキシ-1-エチルベンツォール(III) 10g を無水の二硫化炭素 50g に溶解せしめ、アセチルクロリド 6g 及昇華製過クロール鐵約 9g を使用し(II₁) にて述べたると同様の方法にて反應せしむ。

反應成績體は純アルコールより再結晶するに無色針狀結晶となり、融點 50° を示す。エチルアルコール、メチルアルコール、エーテル、ベンツォール、アセトン、クロロフォルム、氷醋酸等有機性溶媒に易溶なり。

分 析

物質 0.1114g CO₂ 0.2852g H₂O 0.0832g C% 69.82 H% 8.35

C₁₃H₁₈O₃ として理論數 C% 70.27 H% 8.10

3-エトオキシ-4-メトオキシ-6-エチル安息香酸(V)

3-エトオキシ-4-メトオキシ-6-エチル-アセトフェノン(IV) 3g を水1立中に入れ一度加温して 熔融せしめ後之を冷却し約 40° の温となす。次に之に 5%苛性カリ溶液 170cc を加へ粉末ヨード 15g を少量づつ加へ攪拌すれば暫時にして、ヨードフォルムの結晶を析出す。ヨードを加へ終りたる後尚 50-60° の温に於て約 1時間攪拌を繼續し、ヨードフォルムを濾去し、濾液を濃縮したる後、度エーテルにて洗滌し、水溶液に酸性亜硫酸ソーダ次に硫酸を加へ酸性となし、析出したる黄色沈澱を濾取し熱湯に溶解し、獸炭にて脱色し、濾過、放冷して結晶を析出せしむ。

本品は無色、微細なる結晶にして、融點 137.5°(135°より軟化し始む)、熱湯には溶解するも、冷水には難溶、アセトン、クロロフォルム及びベンツォールに易溶、エーテル及びアルコールに可溶なり。

分 析

物質 0.0593g CO₂ 0.1395g H₂O 0.0386g C% 64.16 H% 7.23

C₁₂H₁₆O₄ として理論數

C% 64.28 H% 7.14

而して本品とトリエチルクラウリンの分解成績體たる融點 137.5-138.5° の酸とを混融するに 137.5-138° にて熔融す。

(昭和3年9月1日)

β-フェニルエチルアミン類の製造法に就て

附 3-メトオキシ-4-エトオキシ-1-[β-アミドエチル]-
ベンツォールの合成

藥・學士	近	藤	龍
	篠	崎	好
	石	井	覺

T. Kondo, Y. Shinozaki u. S. Ishii: Darstellung von β-Phenyläthylaminen

余等の一人近藤は本誌、第48巻、第4號、第334頁に於て ホモヴェウトリルアミンは 3,4-デメトオキシ-1-β-ニトロ-スチロールの電解に依て容易に製造し得ることを發表せり。而して同法はホモヴェラトリルアミン製造法として嘗て發表せられし下記二法に比較し其收得量に於て又其操作の簡單なる點に於て優れることを同時に實驗せり。

1. ヴェラトルムアルデヒドと マロン酸とをビリヂン及び ビリベリヂン混液に溶解し加熱して縮合せしめ 3,4-デメトオキシ桂皮酸(融點 180°, Haworth, Perkin