S. Nakanishi: *Oxalsäure als Kondensationsmittel. (I. Mitteilung). Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Phenolen.*

R. Anschütz (Ber. 17, 1079) hat einst durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Resorcin durch wasserfreie Oxalsäure Fluorescein (I) synthetisiert. Dem Verf. ist es gelungen durch Anwendung krist. Oxalsäure des Handels gleichen Erfolg zu erzielen. Auch gelang ihm die Kondensation von Hydrochinon mit Phthalsäureanhydrid wie auch die des letzteren mit α -Naphthol durch krist. Oxalsäure des Handels. Im ersteren Fall gelangte er zum Chinizarin (II); im letzteren Fall zum α -Naphthofluoran. (III).

I.

Fluorescein.

II.

Chinizarin

III.

 α -Naphthofluoran

Chinizarin: 10g Phthalsäureanhydrid, 5g Hydrochinon und 20g krist. Oxalsäure wurden unter tüchtigem Umrühren auf dem Sandbade bis auf 220° während 2 Stunden erhitzt. Ein Teil der Schmelze geht mit schöner rotvioletter Farbe in Lösung. Rohausbeute: 1g. Aus Eisessig wird die Substanz in schönen orangefarbenen Blättchen erhalten. F. P. 194.

	Gef: C % 70,10	H % 3,82
Ber. für $C_{14}H_8O_4$	„ 70,00	„ 3,33

α -Naphthofluoran: 5g Phthalsäureanhydrid, 5g α -Naphthol und 20g krist. Oxalsäure wurden auf 120–140° 2 Stunden lang erhitzt. Rohausbeute: 3g. Aus Eisessig wurden farblose glänzende Blättchen v. F. P. 300° erhalten,

	Gef: C % 83,35	H % 4,93
Ber. für $C_{28}H_{20}O_3$	„ 83,14	„ 4,95

Diese Substanz ist unlöslich in Alkali und durch Zusatz konz. Schwefelsäure löst es sich mit gelbroter Farbe auf und zeigt keine Fluoreszenz. (Ber. 26, 207).

Fluorescein: 8g Phthalsäureanhydrid, 10g Resorcin und 20g krist. Oxalsäure wurden auf 110–130° 2½ Stunden erhitzt. Ausbeute: 2,5g. Beim Nachweis des Resorcin oder Phthalsäureanhydrid durch Fluoresceinbildung wird die Reaktion durch Anwendung krist. Oxalsäure noch empfindlicher.

脱纖維牛血を 0.9%の滅菌食鹽水(pH=6.29)にて 2%の Blutaufschwammung と
なす。その pH=6.32. α-タラリンは食鹽水に不溶なるを以て $\frac{N}{10}$ NaOH 少許を加
へて 2%溶液となし、 $\frac{N}{100}$ NaOH 及び $\frac{N}{100}$ HCl の食鹽水を用ひて諸種の pH を有する
檢體を作る。觀察の方法は本誌上余の第一報に擧げたるものと同様なを以て省
略す。室温 11-12°, 20時間以内の溶血指數を求め、pH の測定には血液漂泳の代
りに 5cc の食鹽水を加へて 10cc としたるものを用ふ。即ち上記の如く 0.9 %
の食鹽水と之に血球を懸垂せるものとの pH の間には僅に $\frac{3}{100}$ の差異を認めたる
のみなるが故なり。

メルクの精製サボニン 2% の食鹽水溶液は pH 6.34 にして同一血液標品に對
し溶血指數 16600 を示す。

種々の pH に於ける α-タラリンの溶血指數は多數の實驗の結果次の如き成績
の溶血指數を與へたり。

pH 5.04 以上はサボニンを加へずとも酸自身によりて溶血起る。

pH 5.27 にて 83300

pH 5.55 にて 55500

pH 6.41 にて 16600

pH 7.01 にて 11000

pH 7.69 にて 500000 以上。この pH のアルカリ度のみにては溶血起らず

pH 8.16 にて これ以上のアルカリ度にてはアルカリ自身による溶血起る。

この成績より見るときは α-タラリンは酸性に於て溶血力強まり中性に近づくに
從ひて減退し、アルカリ性となればその力急激に高まるが如し。而してメルクの純
サボニンと同一 pH に在りてはその溶血力亦殆んど同一なるを見る。

(PH の値はヒンヒドロソ電池法にて測定せるものなり)

縮合劑としての蓚酸 (第一報)

無水フタル酸とフェノール類

藥學士 中 西 莊 吉

S. Nakanishi: Oxalsäure als Kondensationsmittel (I.)

Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Phenole.

從來オキシアントラヒノン類は無水フタル酸及其に對應せる ポリオキシベン
ゾールとの濃硫酸 [Houben-Weyl: Die methoden d. org. Chem. II, 913 (III Aufl.

1922)〕或は鹽化アルミニウム〔D.R.P. 289345〕に依る縮合作用の結果合成せらるるを常とす。然るに田中及渡部兩氏〔Bul. Chem. Soc. Japan, 388(1928)〕は以上の縮合反應に際して酸性白土を以て其合成に成功せる數例を示せり。例へば無水フタル酸及ヒドロキノンの縮合によりてヒニザリンを合成せり。

ヒニザリン

當時著者は恩師朝比奈教授と共に種々の脱水素反應〔本誌 **48**, 1 (1928)〕に關して研究中なりしを以て若し上記反應が活性炭素の如き高熱接觸脱水作用によりて代用し得られざる乎との著想に従ひて試みたる結果は失敗に歸せり。蓋し活性炭素は中性なればなり。茲に於て市販結晶蓚酸を用ひ 220° に於て本反應を繰返したるに案外容易にヒニザリンの成生を認めたり。然れども結晶蓚酸による他のフェノール類と無水フタル酸との縮合はオキシアントラヒノン類に至らずして却つてフルオラン型化合物の成生を見たり、即レゾルチンよりはフルオレスツェインを(120-130° に於て)又 α -ナフトール〔田中、渡部兩氏は α -オキシナフタセンヒノンを得。(酸性白土)〕よりは α -ナフトフルオランを(120-140° に於て)合成し得たり。

フルオレスツェイン

α -ナフトフルオラン

然るに R. Anschütz〔B. **17**, 1079〕は夙に無水蓚酸の脱水作用によりて 115-117° に於て前者の合成を報告せる處なり。而して著者の反應と略其軌を一にせる事實より觀れば勞して蓚酸の無水物を用ふるの要毫もなく單に市販の結晶蓚酸によりて其成生を得るものなり。即ち結晶蓚酸が 110° に於て熔融し其より以上の高温に於て漸次結晶水を放出し遂に 180° 以上に於て分解する性狀より推理すれば蓚酸は 110° 以上に於ては無水蓚酸と同様に或程度の脱水作用を營むものにして且以上の諸縮合反應に於ては一定の酸性度と加熱とを要求せるものと思考

す。又換言すれば無水萆酸による脱水反應を行はんとする時 110° 附近に於て反應物質或は其成績體が萆酸による副生反應(樹脂化の如き)を受ける可き虞全然無き場合は直に市販結晶萆酸によりて或程度の代用をなし得べき理なり。此に關する尙多くの反應は後日の研究に待つ。

又、レゾルチン或はフタル酸誘導體の定性反應は前者に於ては無水フタル酸を、後者に於てはレゾルチンを加へたる後加熱して生ずる フルオレスツェインの成生の有無(アルカリ溶液にて綠色の螢光作用)を検するに在り。著者は此の際少量の萆酸を加ふれば猶一層鋭敏なる檢出證明を得る事を確め得たり。

終に臨み終始恩師朝比奈教授の御懇篤なる御指導に對し感謝の意を表す。

實 驗 之 部

1. ヒニザリンの合成

(無水フタル酸とヒドロヒノンとの縮合)

無水フタル酸 10g, ヒドロヒノン 5g 及結晶萆酸 20g を廣口コルベンに入れ砂浴上に熱す, $120-140^{\circ}$ にて漸く反應物は黃褐色を呈し液狀となる。其間寒暖計を挿入せる硝子管にて充分攪拌す。少し宛溫度を上昇せしめ 200° より 220° までのに於て反應を繼續す。初めより約 2 時間位にて其一滴を取り稀アルカリを加ふるに美麗なる紫赤色に溶解す。加熱を止め冷後赤色反應塊を碎き少量の熱湯にて可溶物を除きたる殘渣をエーテルに取り重曹にて酸を除きエーテルを溜去したる殘渣を氷醋より再結晶す。約 1g を得たり。橙色美麗なる板狀結晶にして融點 194° を示す。

本物質は稀ナトロ溶液にて紫赤色を呈す。

元素分析

物質	0.0519g	CO ₂	0.1334g	H ₂ O	0.0168g
	Gef.	C%	70.10	H%	3.62
C ₁₄ H ₈ O ₄	Ber.	„	70.00	„	3.33

2. α-ナフトフルオランの合成

(無水フタル酸と α-ナフトールとの縮合)

α-ナフトール 5g, 無水フタル酸 5g 及結晶萆酸 20g にて上記の操作と同様なり。されど溫度遙に低く容易に其生成を得たり。即充分に攪拌しつゝ反應時間 2 時間にして止む。初め 100° 附近にて反應物は熔融し漸次黃色より綠色を帶び更に橙色より赤色となる $120-140^{\circ}$ にて 30 分間止めしむ。其間熔融塊の一部は酒精性加里を加ふるも微に赤色を帶ぶるのみ。冷後熔融塊を熱酒精にて處理し可溶物を除きたる殘渣は微に赤色を帶ぶる結晶なり。約 3g あり。此を氷醋より再結晶を行ふに無色の光輝ある板狀結晶を得たり融點 300° を示す。

本物質はアルカリ溶解せず又濃硫酸を加ふるに黄赤色に溶解し螢石作用を呈せず此に水を加ふれば淡赤色絮狀沈澱を析出す [R. Meyer: B. **26**, 207].

元素分析

物質	0.508g	CO ₂	0.1552g	H ₂ O	0.0224g
	Gef.	C%	83.35	H%	4.93
C ₂₈ H ₂₀ O ₃	Ber.	„	83.14	„	4.95

3. フルオレスツェインの合成

(無水フタル酸とレゾルチンとの縮合)

無水フタル酸 8g, レゾルチン 10g 及結晶蓚酸 20g にて上記法と全く同様なり。即 100-120° にて熔融し黄色より橙色更に赤色となる 110-130° にて總反應時間 2 時間半にて止む。

本反應成績體はアルカリ液に溶解し綠色の美麗なる螢光を放つ。冷却後熱湯にて可溶物を去るに赤色無定形物質を残す。此を碎きエーテルにて處理するに赤色の結晶を得たり。約 2.5g を得。本物質はアルカリ溶液にて綠色の螢光を放つものにして融點を測定するに 290° 以上に於て分解せり即本物質はフルオレスツェインなる事明らなり。

松葉の成分研究 (第一報)

松葉中の蠟様物質に就て

櫻井善次郎

松葉は本草綱目に記載ある如く既に古來より藥用竝に食用に供せられたり。然るに此の松葉に就て近來一部通俗社會に於てその效能を云々せられ又盛んに之れを宣傳愛用せられつゝあり。松葉の成分に關しては篠崎英之助氏の揮發油の成分に就て(工業化學雜誌大正 11 年 6 月號 768 頁)。又大友佐次郎氏の赤松葉の Vitamin に就ての研究(日本農藝化學雜誌昭和 2 年第 3 卷 1376 頁)等有り蠟に關しては本邦産の針葉より得たる蠟に就ての研究報告に未だ接せずと雖も Bongault, Bonridier 氏 [Journ de pharmacie et chim. (VI) **29** 561. (1909)] に據れば Juniperus Communis, J. Sabina, Picea excelsa, Pinus Silvestris, Thuja Occidentalis, 等の松柏針葉中に蠟を發見し Koniferen Wachs 或は Estolid (Etholide) と稱し次の如き構造を有せりと即ち $\text{HO} \cdot \text{C}_n \text{H}_{2n} \text{COOH} + \text{HO} \cdot \text{C}_n \text{H}_{2n} \text{COOH} \rightarrow \text{HOC}_n \text{H}_{2n} \text{CO} \cdot \text{OC}_n \text{H}_{2n} \text{COOH}$, 而して之れが酒精製カリ液により鹼化せられてオキシ酸に分離すると報告せり。次に H. P. Kaufmann u. M. Friedebach 兩氏 [Ber: **55**, 1508 (1922)]