を呈せず、Zeisel 法によるメトオキシ基測定は陰性なり。

分析

物質	0.1447g	CO ₂	: 0.3425g	H ₂ O	: 0.0527	C%	64.55	H%	4.08
„	0.0544g	„	0.1284g	„	0.0203	„	64.37	„	4.18
C ₁₃ H ₉ NO ₄	として					„	64.18	„	3.73

過マンガン酸加里によるコクサギンの酸化作用

コクサギン 1g をアセトン 30cc に温溶しアセトンの沸騰時振盪しつつ過マンガン酸加里 2g のアセトン溶液を滴下して酸化を試む。1.5 時間にして滴下し終り温時褐石を濾別すれば濾液は黄色をなし鹽基の螢石彩を失ひアセトンを溜去すれば微に黄色の針狀結晶を得。これを酒精より再結晶せしむれば Fp. 231.5° なり。炭酸アルカリに不溶なるも苛性アルカリには漸次溶解し酒精溶液は過クロール鐵により橙赤色を呈す。Fehling 氏液を還元する性あり。

p. 231.5° の物質を更に同一の方法を以て酸化する時は Fp. 300° 以上の小柱狀結晶を得。アルコールに難溶なるが之を同溶剤にて再結晶せしむれば無色の針晶をなし。Fp. 315° 以上なり。炭酸アルカリ及苛性アルカリに溶解しアルカリ溶液に鹽酸を加ふれば再び析出す。明かに酸の性質を有す。酒精溶液は過クロール鐵により橙赤色をなす。兩物質とも物質僅少にして未だ精細なる分析を行ふに至らず。

フェニルプロパノルアミンの製造法

フェニルニトロプロパノルの電解還元就て

篠 崎 好 三

(昭和六年七月四日 内務省東京衛生試験所製藥部)

Y. Shinozaki: Die Darstellung von Phenylpropanolamin.

余は本誌 581, 666 (1930) に於て *P*-メトオキシフェニルニトロエタノルの電解還元就て報告せり。而して該方法が他の類似ニトロアルコール類の還元にも應用し得らるべきを想起しフェニルプロパノルアミン即ち所謂ミドリアチンの原料たるフェニルニトロプロパノルに就て試みたる好結果を得たる故茲に報告す。

フェニルニトロプロパノルの製法は長井・金尾博士の方法によればベンツアルデヒド及ニトロエタンの混液を重炭酸アルカリ又は他の弱アルカリの水溶液と共に密閉器中に於て振盪するにあり。〔本誌 563, 947 (1928); 特許第 27056 號〕。

然るに該方法は相當の長時間を要するが故に余は實驗の部に記するが如くベンツアルデヒド及ニトロエタンの混液に酒精製加里溶液を加へ弱アルカリ性となし

微温を施すか或は單に室温に於て時々振盪しつつ放置したるに 反應短時間内に進行し極めて簡単に約 80 %の收得率を以てフェニルニトロプロパノルを得たり。本方法に於て得たるフェニルニトロプロパノルは縮合反應の際傍生したるフェニルニトロプロピレンを夾雜する恐あれ共其量痕跡に過ぎず。從つて該ニトロ化合物を粗製のまま還元して得たるフェニルプロパノルアミン及後段に記する其反應の中間成績體 β -フェニルプロパノルヒドロキシラミン等の生成量及純粋度を檢するに從來の方法によりて製したるフェニルニトロプロパノルを同様條件にて還元したる場合と何等差異を認めず。

次にフェニルニトロプロパノルの還元に就ても既に金尾博士により詳細に發表せられたり。〔本誌 540, 112(1927); 560, 950(1928)〕。即ち還元劑として(1) 亜鉛と稀硫酸(2) 銅被亜鉛と稀硫酸(3) アマルガム化亜鉛と稀硫酸(4) 錫と鹽酸等を使用し(1)の場合に於ては先づ還元中間成績體として β -フェニルプロパノルヒドロキシラミンを得更に還元を進めてフェニルプロパノルアミンに到達せしめ得たり。然れ共上述諸還元法は所要時間竝に反應成績體の取得に要する勞力等より觀て電解還元到底如く可くも非ず。而して本法に依るも實驗の部に詳記する如く只にフェニルプロパノルアミンのみならず電流の適當なる制限により中間成績體 β -フェニルプロパノルヒドロキシラミン(但し何れも鹽酸鹽として)を略理論量に近き收得率を以て捕捉し得るものとす。中間成績體に關する詳細なる成績に就ては更めて衛生試験所彙報にて報告すべし。

然れ共電解還元によりて得たるフェニルプロパノルアミンも從來の還元法によりて得たると同様二種の異性體 d,l-フェニルプロパノルアミン及 d,l-4-フェニルプロパノルアミンの混合物にして其鹽酸鹽の融點は夫々 194° 及 169° を示す。而して兩者生成の割合は原料たるフェニルプロパノルの製法が長井、金尾氏法たると酒精性カリを用ひたるとに關せず略一定にして又他の還元方法例へばパラジウム及活性炭素を解媒とせる接觸還元(田中振爾氏)を用ひたる場合にも差異を認めず。

終りに本實驗開始の動機を與へられ終始御懇篤なる御指導を給はりたる近藤龍博士に謹謝す。

實 驗 之 部

フェニルニトロプロパノル

ベンツアルデヒド 43g 及ニトロエタン 30g の混液に酒精製 $N/2$ 苛性加里溶液約 25cc 及若干量の酒精を加へ弱アルカリ性となし時々振盪しつつ 50° 以下の溫度に於て 10-15 時間加温するか或は室温に於ては時々振盪しつつ數日間放置したる後減壓にて酒精分を除き反應成績物をエーテルに溶解し析出せる微量の浮游物を去り酸性亞硫酸曹達溶液にて取扱ひ未變のベンツアルデヒドを除き更に稀薄炭酸アルカリ溶液次で水にて洗滌の後乾燥しエーテルを溜去するに微黄色濃稠の

フェニルニトロプロパノール 58g を得. 収得率 80% なり.

フェニルプロパノールアミン

(フェニルニトロプロパノールの電解還元)

陰極板に鉛板を用ひ陰極液は 5% 鹽酸 150cc 及酒精 50cc の混液を, 又陽極液には 10% 稀硫酸を使用す. 兩極は素焼圓筒にて隔離して陰極液の温度は 40° 以下に保ち之を強く攪拌しつつ前記粗製フェニルニトロプロパノール 15g を 50cc の酒精に溶解し少量宛加へ電壓 3 ボルト電流 4 アムペア (N.D.4 アムペア) にて 24 アムペア時の後 (錫鹽及銅鹽の如き接觸劑を用ひ反應を促進せしむる 方法は目下實驗中) 溶液は酸性のまま低温にて減壓蒸溜し酒精を除きエーテルにて洗滌の後更に減壓にて蒸發乾固する時は白色結晶性物質を析出す. 之を無水アルコールに溶解しエーテルを加ふる時は白色結晶約 12g を得熔融點 140-150° にて収得率約 78% なり. 此物は d,l-フェニルプロパノールアミン及 d,l-フェニルプロパノールアミンの鹽酸鹽の混合物にしてクロロフォルムにて取扱ふか純アルコール及エーテル等にて兩結晶して兩者を分離する時は熔融點夫々 194° 及 169° を示し兩者の収得量の比は 2:5 の割合なり.

ブッコ葉の構造の研究(追録)

木 村 康 一

藤 川 福 二 郎

(東京帝國大學藥學科生藥學教室)

K. Kimura and F. Fujikawa: On the Anatomy of Buchu Leaves.

緒 論

著者等の一人木村は嚮に本誌第 541 號 (1927) 205 頁に教室所藏の標本によりてなせるブッコ葉に就ての簡單なる研究を報告したり. 最近幸に恩師藤田先生の獨逸より Kaeser & Loretz の新鮮なる生藥 (*Barosma betulina* Bartling 及び *B. crenulata* Hooker に因る二種の圓形ブッコ葉) を齎されれば再び之を研究するの機會を得て茲に追録を發表するものなり. 而して又村山六松氏はカルカツタより入手せりといはるる一種 *B. crenulata* に似たるブッコ葉を寄贈されたるを以て, それよりデオスミンを抽出して, 之を生藥組織中のデオスミンの結晶と比較し又犬伏元太郎君が好意を以て提供されたるヘスベリデン (ミカンの皮より抽出せるもの) の結晶と比較するを得たり.

總 論

本報告に於ては單に *Barosma betulina* と *B. crenulata* との辨別に止め後日の追補を期し, 又前にヘスベリデンとして扱ひたる内容物デオスミンに就て述ぶべし.