S. Inagaki: Über Synthese des Diphenylisatin und dessen Oxydationsprodukte.

(Eingegangen am 25. Mai 1933)

Verf. hat gesehen, dass durch blosses Erhitzen des Dichlorisatin mit Phenol, Anisol, *o*-Kresol, Phenylacetat etc unter Salzsäureentwicklung die entsprechenden Verbindungen, nämlich Diphenolisatin, Dianisolisatin, Dikresolisatin, Diacetylbisoxypyphenylisatin etc gebildet werden. Auch hat er Dichlorisatin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Benzol kondensiert und dadurch neu die Synthese des Diphenylisatin erreicht. Dasselbe bildet Nadeln vom Fp. 230–231° und ist in verdünnter Säure und verdünntem Alkali nicht löslich. Es löst sich in etwa 10 fachem Volum Alkohol, Methanol.

Durch Oxydation dieser Substanz in Eisessiglösung mit Chromsäureanhydrid erhält man Diphenylisatosäureanhydrid. Letzteres bildet Nadeln von Zp. 239–240° und löst sich in konz. Schwefelsäure sowie in konz. Salzsäure unter Abspaltung von Kohlensäure und unter gelblichroter Färbung. Wird diese gelbrote Schwefelsäurelösung in Wasser gegossen, so wird sie nach kurzer Zeit entfärbt. Macht man diese Lösung alkalisch, so entsteht eine weisse Fällung. Durch Umkristallisieren aus Äther werden Nadeln vom Fp. 121° erhalten. Nach der Analyse stimmt diese Substanz mit Aminotriphenylcarbinol überein. Durch weitere Reduktion dieser Verbindung mit Zink und Essigsäure erhält man Acetylamino-triphenylmethan. Wird letzteres mit dem von Baeyer und Basset (Ber. 37, 3192) auf einem anderen Wege synthetisch erhaltenen 2-Amino-

triphenylcarbinol der Mischprobe unterworfen, so ist keine Depression zu bemerken.

S. Inagaki und T. Nakato: Über Kondensation von Isatin mit einigen Fettsäurephenylestern.

(Eingegangen am 25. Mai 1933)

Wird Isatin bei Gegenwart von Kondensationsmitteln mit Fettsäurephenylestern erhitzt, so tritt die Kondensation ein. Die beste Kondensationsbedingung ist die, dass man unter gleichzeitiger Verwendung des Phosphor-pentoxyd und konz. Schwefelsäure als Kondensationsmittel bei 85-90° 8 Stunden lang erhitzt. Nach dieser Kondensationsmethode wurden ausser Diacetyl-bisoxypyphenylisatin neu die Verbindungen Dipropionyl-bisoxypyphenylisatin (Fp. 192-193°) und Dibutyryl-bisoxypyphenylisatin (Fp. 148-149°) hergestellt. Aber die Ausbeute dieser Verbindungen scheint mit der Zahl des Kohlenstoffs der Fettsäure abzunehmen.

精に溶解し脱色炭を以て脱色し、之を 2 立の水中に注入し沈澱を濾過し乾燥す。
得量 3.5g, Fp. 121°.

Diphenylisatin 及び其誘導體の研究(第二報)

Dianisolisatin の究研

附 Diphenolisatin の構造に就て

稲 垣 重 信

(大日本製藥株式會社製藥部研究室)

(昭和 8 年 5 月 25 日受理)

S. Inagaki: Ueber das Dianisolisatin

und die Konstitution des Diphenolisatins.

Baeyer¹⁾ は Isatin の濃硫酸溶液を Anisol と振盪して Dianisolisatin を製し、之をエーテルより結晶せしめて其融點を 65° とせり。又 D. R. P. 462527 號には Diphenolisatin のアルカリ性溶液にデメチール硫酸を作用せしめて之を製し、其融點を 117-118° とせり。而して文獻を涉獵するも其分子中の OCH₃ 基の位置に就ては、未だ之を實驗的に證明するところなし。従つて本品の構造は未だ不明に屬す。然れども 1 分子の Isatin と 2 分子の Anisol との縮合體は、理論上次の 3 種の異性體を生成する可能性あり。

余は Isatin と Anisol とを一定の條件の下に濃硫酸を用ひて縮合せしめ、其縮合體が上記 3 異性體の何れに相當するかを確め以て、Dianisolisatin の構造を確定せんと欲し、本研究を始めた。

余は Isatin を Anisol と氷醋酸の混液中に懸垂せしめ、之に濃硫酸を滴下して縮

合を行ひ、反應生成體をナトロン鹼液、エーテル、アルコール等を以て處理し、融點を異にする4種の物質を遊離することを得たり。即ち、1. Fp. 157°, 2. Fp. 322-324°, 3. Fp. 98-117° 4. Fp. 165°

上記反應生成體の處理方法の概要を表示すれば次の如し。而して主反應生成體は Fp. 157° の物質なりしかば、先づ本物質に就きて研究を始め、構造を確定することを得たり。

Fp. 157° の物質, Dianisolisatin.

本物質はアルコールより再結晶する時は、結晶アルコールを含む針狀の結晶

として析出し、114-115° にて發泡して一部熔融し、154° 附近にて全熔す。之を 110° に恒量を得る迄乾燥する時は 157° にて鋭く熔融す。又エーテルより再結晶せしむる時はエーテルを含む透映稜柱狀の巨大なる結晶を析出す。乾燥器中にて恒量まで乾燥する時はエーテルを失ひ、不透明の結晶體となり Fp. 157° を示す。本品は分析及分子量測定の結果 Dianisolisatin と一致す。本品を醋化する時は Fp. 153° のモノアセチル化合物を得。又メタノール性ナトロン液に溶解し、 CH_3J を作用せしむる時は Fp. 149-150° のモノメチル化合物を得。而して此メチル化合物は Diphenolisatin (Fp. 269°) をデメチル硫酸にてメチル化して得たる Trimethyldiphenolisatin (Fp. 150°) と混融するも融點降下を示さず。故に Diphenolisatin (Fp. 269°) 分子中の水酸基の位置と (Dianisolisatin Fp. 157°) 分子中の OCH_3 基の位置とは、全く同位置に在ることを知り得たり。而して Diphenolisatin 中の水酸基の位置に就て Liebermann 及 Danaila²⁾ 氏は Diphenolisatin のアルカリ性溶液をフェリチアンカリを以て酸化して

の孰れかを得たりとするも、之を實驗的に確證する所なく、其他の文獻にも未だ研究確定せるものを見ず。然れども今茲に Dianisolisatin (Fp. 157°) 分子中の OCH_3 基の位置を決定する事を得ば Diphenolisatin (Fp. 269°) 分子中の水酸基の位置も自から解決することを得べし。

余は Dianisolisatin 分子中の OCH_3 基の位置を決定せんと欲し、初め之をカリ熔融に附せしも抵抗強く大部分は不變化のまま回收せり。於茲、其氷醋溶液を 10% クロム酸氷醋液を以て酸化し、Fp. 202° の酸化生成體を得たり。本酸化生成體は約 35 倍のアルコールより無色針狀に析出し中性の反應を呈す。而して本物質に濃硫酸を加ふる時は CO_2 を發生しつつ深紅色を呈して溶解す。此深紅色の溶液を水中に注入する時は無色の溶液を得。之を苛性ソーダを以てアルカリ性となす時は白色の沈澱を生ず。之をエーテルより再結晶して 103° 附近にて熔融する絹絲狀の結晶を得たり。其醋化物は Fp. 174-175° にて鋭く熔融す。本酸化生成體の反應は全く Diphenylisatoesäureanhydrid (本誌第 54 卷 7 號 690 頁) と類似するのみならず、其の分析の結果は Dianisolisatoesäureanhydrid と良く一致せ

しかば、濃硫酸に依りて分解放出する CO_2 を定量したるに理論量とも良く一致するを見たり。故に此分解生成體 (Fp. 103°) は次の 3 化合物の中何れかならざるべからずと考へらる。

1. 2-Amino-4', 4''-dimethoxytriphenylcarbinol
2. 2-Amino-2', 2''-dimethoxytriphenylcarbinol
3. 2-Amino-2', 4''-dimethoxytriphenylcarbinol

依りて此 3 化合物に就て文献を検索したるも之を發見することを得ざりしかば、Baeyer 及 Bassett 氏²⁾ 法に依りて新に之等 3 化合物の合成を試みて成功せり。即ち先づ 2-Amino-4', 4''-dimethoxytriphenylcarbinol を合成すべく *p*-Anisidin より *p*-Jodanisol を製し、之をグリニアル試薬に依り第一方法としては Anthranilsäuremethylester に作用せしめて合成し、第二方法としては Anisol をフリーデル、クラフト反應に依りて *p*-Toluolsulfonanthranilsäurechlorid に縮合せしめて得たる 2-Amino-4'-methoxybenzophenon に前同一試薬を作用せしめて合成せり。兩方法に依りて合成したる 2-Amino-4', 4''-dimethoxytriphenylcarbinol は孰れも Fp. 103° の絹絲狀結晶にして濃硫酸に深紅色を呈して溶解す。次に *o*-Anisidin より製したる *o*-Jodanisol のグリニアル試薬を Anthranilsäuremethylester に作用せしめて 2-Amino-2', 2''-dimethoxytriphenylcarbinol を得たり。而して 2-Amino-2', 4''-dimethoxytriphenylcarbinol は 2-Amino-4'-methoxybenzophenon に *o*-Jodanisol より製したるグリニアル試薬を作用せしめて之を合成せり。之等 3 種の化合物及其アセチル化物の熔融點、並に其の濃硫酸に依る呈色反應を表示すれば次の如し。

種	別	鹽基の熔融點	アセチル化物の熔融點	濃硫酸に對する呈色反應
1.	2-Amino-4', 4''-dimethoxytriphenylcarbinol	103°	$174-175^\circ$	深紅色を呈して溶解す
2.	2-Amino-2', 2''-dimethoxytriphenylcarbinol	$181-182^\circ$	229°	帶綠藍色を呈して溶解す
3.	2-Amino-2', 4''-dimethoxytriphenylcarbinol	$170-171^\circ$	$195-196^\circ$	深赤色を呈して溶解す

之に依て Dianisolisäuresäureanhydrid の濃硫酸に依る分解生成體 (Fp. 103°) は其性状 2-Amino-4', 4''-dimethoxytriphenylcarbinol と一致するを知るのみならず、兩者を混融するも融點降下せず、

以上實驗の結果 Fp. 157° の Dianisolisatin は明に 3-(4', 4''-Dimethoxydip-

henyl) isatin なることを立證すると同時に Diphenolisatin (Fp. 269°) も亦 3-(4', 4''-Dioxydiphenyl) isatin なることを確證されたりと云ふべし. 而して Liebermann 及 Danaila 氏は Diphenolisatin の融點は 260-261° とすも Christensen⁴⁾ は之を稀薄アルコールより再結晶せしめて Fp. 266-270° と記載す.

余は之を氷醋酸より再三結晶せしめて Fp. 269° を示すことを知り, Christensen の記述の正確なることを知り得たり. 又 Diphenolisatin を Liebermann 及 Danaila 氏に従ひ, 其アルカリ性溶液をフェリチアンカリを以て酸化を試みたれども其酸化生成體を兩氏の得た以上に純粹に採取すること能はざりき, 又之を CrO_3 に依りて酸化したるも, 傍生する複雑なる生成體の爲め純粹に遊離することを得ざりき. 蓋し Diphenolisatin 分子中に遊離の水酸基を有する爲め, 酸化により水酸化により水酸根を含有する核を破壊することに基因するものならん. 於茲, 余は Diphenolisatin のアルカリ性溶液に H_2O_2 を作用せしめて之を酸化し, Fp. 165° の物質と少量の Anthranilsäure を得たり. 而して Fp. 165° の物質は分析の結果竝に合成品との混融に依りて 2-Amino-4'-oxybenzophenon なることを知り得たり. 今以上の反應を表示すれば次の如し.

結 論

1. Isatin と Anisol の縮合物より 4 種の物質を遊離せり。
2. 其主反應生成體たる Fp. 157° の物質を酸化して Dianisolisatoesäureanhydrid を得。之を分解して 2-Amino-4', 4''-dimethoxytriphenylcarbinol を得たことを、別に同化合物竝に其異性體たる 2-Amino-2', 2''-dimethoxytriphenylcarbinol, 2-Amino-2', 4''-dimethoxytriphenylcarbinol を新に合成して之を確證し、以て Fp. 157° の物質は 3-(4', 4''-Dimethoxydiphenyl) isatin なることを明にせり。

3. Diphenolisatin の融點は 269° にして其構造は 3-(4', 4''-Dioxydiphenyl) isatin なることを明にせり.

4. Diphenolisatin をアルカリ性溶液中にて過酸化水素を以て酸化して少量の Anthranilsäure と 2-Amino-4'-oxybenzophenon を得たり.

5. Isatin と Anisol の縮合物の他の 2 種 Fp. $322-324^{\circ}$ 及び Fp. $98-117^{\circ}$ の物質に就ては研究中に屬す. (Fp. 165° の物質は少量なるが故に之を精査せず.

文 献

- 1) B. **18**, 2642
- 2) B. **40**, 3591
- 3) B. **37**, 3192
- 4) Archiv. f. Ph. og. Ch. **38**, 47-56)
69-78)

實 験 の 部

第一節 Isatin と Anisol の縮合竝に其反應生成體の分離

Isatin 20g, Anisol 30g 及び氷醋酸 25cc を能く混和し. 水浴上に加熱し, 60° に至らば激しく攪拌しつつ濃硫酸 6.5cc を滴加する時は, 漸次 Isatin は溶解して暗赤褐色の溶液に變ず. 濃硫酸の滴加終れば, 水浴上に 1 時間加熱して反應を完結せしむ. 冷後 40% ナトリオン液を用ひて弱酸性となるまで中和し, 約 1 立の水中に細線狀に注加す. 約 1-2 時間放置後沈澱を集め, 沈澱に吸着せる過剰の Anisol を除去する爲水蒸氣蒸溜す. 冷後殘留せる沈澱を濾別し, 乾燥せずその 儘エーテル 750cc にて 2 回振盪する時は少量の不溶物を殘すのみにて殆んど全溶す(沈澱を乾燥する時はエーテルに難溶性となる)未反應の Isatin 及び苛性ソーダに可溶性物質を除去する爲, 全エーテル溶液を分液漏斗に移し, 5% ナトリオン液 400cc を用ひ 2 回振盪する時はエーテル液は著しく脱色す. エーテルを分液し, 少量の脱色炭を用ひて脱色後エーテルを濃縮する時は結晶を析出す. 得量 33g, Fp. 115° 附近にて發泡す. 本品を約 8 倍量のアルコールと共に煮沸し濾過して不溶性物質と可溶性物質とに分ち得たり.

1. アルコールに不溶性物質. 約 5g, Fp. 約 310° .

本品を約 5 倍量のピリジンに溶解し, 脱色して之に 95% アルコールをピリジンの 2 倍量加ふる時は, 暫時にして白濁し結晶を析出す. 此操作を 3 回反覆して生ぜる結晶を乾燥して Fp. $322-324^{\circ}$ の物質約 3.5g を得たり. 本品の構造に就て

は研究中に屬す。

2. アルコールに可溶性物質

アルコール溶液を脱色減壓蒸溜して約迄 50cc 迄濃縮して放置する時は針狀の結晶を析出す。得量 22g, Fp. 115° 發泡す。

此結晶を再び約 8 倍量のアルコールと共に溫浸する時は約 1g の不溶性物(Fp. 約 308-310°)を残留し、殘餘は全部アルコールに溶解す。アルコール溶液を再び脱色後減壓濃縮して結晶を析出せしむ。得量 20g, Fp. 115°。本品 5g を取りアルコールより再結晶しむるも 115°にて發泡す。之を 120°にて3時間乾燥する時は Fp. 157°にて鋭く熔融す。今其減質量(乾燥溫度 120°)を示せば次の如し。

檢體量	0.6975g.	減質量	0.0234g.	百分率	3.35%
"	0.5262g.	"	0.0185g.	"	3.51%
"	1.3948g.	"	0.0503g.	"	3.61%
	$C_{22}H_{19}O_3N + \frac{1}{4}C_2H_5OH$ として			"	3.22%
	" $+ \frac{1}{3}C_2H_5OH$ として			"	4.16%

即ちアルコールより析出せる 115°にて發泡する結晶は約 $\frac{1}{4}$ モルの結晶アルコールを含有せるものなることを知る。

第二節 Dianisolisatin (Fp. 157°)

1. 性 狀

本品 20g を約 20 倍のエーテルに溶解し、脱色後濃縮して再結晶を行ふ時は巨大なる稜柱狀の結晶を析出す。之を蒸氣乾燥して Fp. 157°にて鋭く熔融する結晶 18g を得たり。本品はアルコール、エーテル、メタノール、ピリジン、氷醋酸等に可溶性なれども、稀酸、アルカリには不溶性なり。本品 (Fp. 157°) 分析の結果次の如し。

檢體:	0.0777g,	CO ₂ :	0.2186g,	H ₂ O:	0.0407g,	C%:	76.71,	H%:	5.79
"	0.1002g,	"	0.2806g,	"	0.0505g,	"	76.35,	"	5.58
	$C_{22}H_{19}O_3N$ としての理論數					"	76.51,	"	5.50

CH₃O 基の測定(ツァイゼル氏法)

檢體:	0.1663g,	AgJ:	0.2224g,	%:	17.67
"	0.1573g,	"	0.2121g,	"	17.80
	$C_{22}H_{19}O_3N$ としての理論數			"	17.97

以上の結果、本品 (Fp. 157°) は Dianisolisatin の理論數と良く一致す。

2. Acetyldianisolisatin

Dianisolisatin は無水醋酸及少量の醋曹と煮沸することに依り醋化せられて、モノアセチル化物を生成す。

Dianisolisatin (Fp. 157°) 2g を無水醋酸 6g, 脱水醋酸曹達 1g と共に約 1 時間煮沸し、冷後同量のアルコールを加へて過剰の無水醋酸を分解せしめたる後、反應物を水中に注加し析出し来る沈澱を濾別水洗後乾燥し、少量の醋酸より再結晶するに Fp. 153° の物質 1.5g を得たり。

アセチル數の測定

恒量迄乾燥したる Fp. 153° の物質を用ひ、對稱物として Dianisolisatin を採れり、並に使用したるアルコール性カリ 5cc は $\frac{1}{10}$ HCl 45.3cc に相當せり、

物質: 0.1273g,	カリ液注加量: 5cc,	$\frac{1}{10}$ HCl 消費數: 41.6cc
Dianisolisatin: 0.6637g,	" 5cc,	" 45.3cc

故に Dianisolisatin はアルコール性カリに依り變化を受けず、Fp. 153° の物質のアセチル基の分解に要したる $\frac{1}{10}$ KOH 量は 3.7cc にしてモノアセチルとしての理論數 3.5 cc と一致す。

分子量測定(ラスト氏法)

檢體: 0.0117g,	樟腦: 0.1550g,	融點降下度: 8°,	分子量: 378
$C_{24}H_{21}NO_4$ としての理論數			" 387

3. Methyl dianisolisatin

Dianisolisatin (Fp. 157°) 3g を共栓マイエルに取りヨードメチール 3g, 5% メタノール性カリ 20cc を加へ栓塞して動搖すれば、室温にて澄明に溶解するも暫時にして結晶の析出を始む。時々動搖して約 20 時間放置後濾別し、少量のメタノールにて洗滌し乾燥す。得量 2.7g (Fp. 146°)。之を約 22 倍のメタノールに煮沸溶解せしめ、脱色炭を容れ速に濾別する時は純粹の Methyl dianisolisatin の結晶を析出す。得量 2.4g, Fp. 149.5°。

分 析

檢體: 0.0833g,	CO ₂ : 0.2340g,	H ₂ O: 0.0436g,	C%: 76.59,	H%: 5.76
" 0.0931g,	" 0.2618g,	" 0.0481g,	" 76.69,	" 5.69
$C_{23}H_{21}O_3N$ としての理論數			" 76.88,	" 5.84

窒素測定(デューマ氏法)

檢體: 0.0998g,	Ncc: 3.3,	T: 17°,	Pmm: 766.0,	N%: 3.91
--------------	-----------	---------	-------------	----------

$C_{23}H_{21}O_3N$ としての理論數 " 3.89

以上分析の結果は Diphenylisatin をアルカリ性溶液中に於てデメチル硫酸を作用せしめて得られたる Trimethyldiphenylisatin と良く一致し、別に製したる Trimethyldiphenylisatin と混融するも融點の降下を認めず。

第三節 Dianisolisatin (Fp. 157°) のクロム酸に依る酸化

(Dianisolisatoesäureanhydrid の生成)

Dianisolisatin 5g を 50cc の氷醋に加熱溶解し、之を三頸コルベンに容れ、側頸には還流冷却器と滴加漏斗を附し、中央頸には攪拌器を附し、水浴中に加熱(60°)攪拌しつつ分液漏斗よりクロム酸の 10%氷醋溶液 40cc を 5 時間を要して滴加す。更に 30 分間攪拌して反應を完結せしめたる後、冷却して反應物を約 2 立の水中に注加する時は淡黄色の沈澱を生ず。之を濾別水洗乾燥す。得量 4g, Zp. 196°, 之を約 35 倍量のアルコールに溶解し、脱色炭を加へ加熱後濾別する時は、冷後無色針狀の結晶を析出す。再びアルコールに溶解脱色して Zp. 202° の針狀結晶 3.5g を得たり。本品はアルコール、メタノールの約 30 倍量に可溶にして中性の反應を呈し、氷醋には溶け易く稀鹽酸又はアルカリには不溶なり。之に濃硫酸を注加する時は冷時に於ても CO_2 を發生しつつ深紅色に溶解す。

本品を恒量を得る迄乾燥して分子量測定及元素分析に附したる結果次の如し。

分子量測定(ラスト氏法)

檢體: 0.2289g,	樟腦: 1.9707g,	融點降下度: 12.9°,	分子量: 360
" 0.0099g,	" 0.1493g,	" 7.5°,	" 355
$C_{22}H_{19}O_4N$ としての理論數			" 361

分 析

檢體: 0.0859g,	CO_2 : 0.2306g,	H_2O : 0.0435g,	C%: 73.22,	H%: 5.01
" 0.0950g,	" 0.2549g,	" 0.0472g,	" 73.15,	" 5.47
$C_{22}H_{19}O_4N$ としての理論數			" 73.13,	" 5.26

窒素定量(デューマ氏法)

檢體: 0.1013g,	Ncc: 3.7,	T: 26°,	Pmm: 757.5,	N%: 4.14
" 0.1253g,	" 4.4,	" 24.5°,	" 759.0,	" 3.91
$C_{22}H_{19}O_4N$ としての理論數			" 3.87	

CH_3O 基定量(ツァイセル氏法)

檢體: 0.1526g,	AgJ: 0.1980g,	CH_3O %: 17.17
" 0.1631g,	" 0.2058g,	" 16.67

C₂₂H₁₉O₄N としての理論數

" 17.20

以上の如く Fp. 202° の物質は Dianisolisatoesäureanhydrid と分子量測定, 元素分析及び CH₃O 基測定の結果良く一致す.

第四節 Dianisolisatoesäureanhydrid の濃硫酸に依る分解

前述の如く Dianisolisatin の酸化生成體は濃硫酸に依り常溫に於て CO₂ を放出して分解しつつ溶解し深紅色の溶液を生ず.

乃ち分解に依る CO₂ を定量し, 且つ深紅色に溶解する分解生成體の本體を究むと以下の實驗を行ひたり.

1. 濃硫酸に依り放出する CO₂ の定量

本定量に使用せし裝置及び操作方法は Diphenylisatoesäureanhydrid の場合に用ひたると全く同一なれば茲に之を省略す(本誌 號 頁).

檢體: 0.3818g,	CO ₂ : 0.0469g,	%: 12.28
" 0.3241g,	" 0.0386g,	" 11.91

今次の如く分解して CO₂ を發生するものとせば

放出する CO₂ は 12.18%にして實驗數と一致す,

2. 2-Amino-4', 4''-dimethoxytriphenylcarbinol の生成

Dianisolisatoesäureanhydrid 1g を取り 5cc の濃硫酸を冷却しつつ滴加する時は CO₂ を發生しつつ深紅色を呈して澄明に溶解す. 暫時放置後約 500cc の水中に靜に注加する時は褪色す. 之に 8%ナトリウム液を加へてアルカリ性となす時は無色の沈澱を生ず. 之を濾別して乾燥器中にて乾燥す. 得量 1g 弱, Fp. 99° (95° より縮少). 之をエーテルより再結晶する時は 85° より縮少し始め, 104° に於て澄明に熔解する絹絲狀の結晶を得. 又本品を約 40 倍のアルコールより再結晶する時は常に 83° より縮少し始め 90° にて熔融する物質を得. 尙本品を稀アルコールより再結晶する時は 95° より縮少し始め 104° にて熔融する物質を得.

溶解度 本品のエーテルより再結晶せし Fp. 104° (85° より縮少) は氷醋酸, 醋酸エチルエステル, アセトン, クロロホルム, ピリジンには易溶にして, メタノール, ベンゾール, キシロール, エーテル, アルコールには可溶, 石油エーテル, リグロインには難溶なり.

分析 (60° に恒量を得る迄乾燥す)

檢體: 0.1072g,	CO ₂ : 0.2967g,	H ₂ O: 0.0644g,	C%: 75.46,	H%: 6.70
“ 0.1118g,	“ 0.3105g,	“ 0.0672g,	“ 75.76,	“ 6.71
C ₂₁ H ₂₁ O ₃ N としての理論數			“ 75.22,	“ 6.26

窒素定量(デューマ氏法)

檢體: 0.0899g,	Ncc: 3.5,	T: 28.5°,	Pmm: 757.3,	N%: 4.33
C ₂₁ H ₂₁ O ₃ N としての理論數				“ 4.17

分子量測定(氷點降下法)

檢體: 0.0819g,	ベンゾール: 35.38g,	氷點降下度: 0.035°,	分子量: 338.8
“ 0.1277g,	“ 35.38g,	“ 0.057°,	“ 324.4
C ₂₁ H ₂₁ O ₃ N としての理論數			“ 335.0

本品を別に合成せる 2-Amino-4', 4''-dimethoxytriphenylcarbinol と混するも融點降下を認めず。

3. 鹽 酸 鹽

本品 0.9g をエーテル 100cc に溶解し、之に乾燥鹽酸瓦斯を通するに鹽酸鹽の結晶を析出す。之をアルコールに溶解し、脱色後エーテルを加ふる時は純白針狀の鹽酸鹽を析出す。得量 0.8g, Fp. 145-146° (分解熔融す)

クロール定量

檢體: 0.1610g,	AgCl: 0.0662g,	Cl%: 10.17
“ 0.2661g,	“ 0.1070g,	“ 9.94
C ₂₁ H ₂₁ O ₃ N·HCl としての理論數		Cl% 9.43

即ち一酸性鹽基なることを知る。本品はアルコールには易溶なれども水には難溶性なり。

4. アセチル化物

2-Amino-4', 4''-dimethoxytriphenylcarbinol 1g を無水醋酸 5cc と共に蒸氣浴上に加熱し、冷却する時は結晶を析出す。之に同量のアルコールを加へ無水醋酸を分解して後約 1 立の水中に注加し析出せる沈澱を濾別洗滌乾燥す。得量 1g, Fp. 170-171°. 之をエーテルに溶解し、脱色濾別する時はエーテル溶液より無色稜柱狀の結晶を析出す。濾別、洗滌、乾燥す。得量 0.8g, Fp. 174-175°. 本品は氷醋酸、アルコール、エーテルに可溶性なり。

分析 (110° に恒量を得る迄乾燥す)

檢體: 0.0980g,	CO ₂ : 0.3620g,	H ₂ O: 0.0535g,	C%: 72.96,	H%: 6.02
“ 0.1030g,	“ 0.2761g,	“ 0.0563g,	“ 73.11,	“ 6.12
C ₂₃ H ₂₃ O ₄ N としての理論數			“ 73.40,	“ 5.85

窒素定量(デューマ氏法)

檢體: 0.1859g, Ncc: 6.25, J: 15.3°, Pmm: 761.7 N %: 3.96
 $C_{23}H_{23}O_4N$ としての理論數 „ 3.72

分子量測定(氷點降下法)

檢體: 0.1712g, ベンゾール: 35.38g, 氷點降下度: 0.064°, 分子量: 387.1
 $C_{23}H_{23}O_4N$ としての理論數 „ 377.0

 CH_3O 基測定(ツァイセル氏法)

檢體: 0.1845g, AgJ: 0.2267g, CH_3O : 16.21
 „ 0.1532g, „ 0.1860g, „ 16.05
 $C_{23}H_{23}O_4N$ としての理論數 „ 16.18

本品を別に合成せる Acetyl-2-amino-4', 4''-dimethoxytriphenylcarbinol と混融するも融點降下を認めず。

第五節 Dianisolisatin の分解生成體の合成

1. *p*-Jodanisol の製造¹⁾

内容 2 立のベツヘルに *p*-Anisidin (メルク製) 30g を入れ、之に濃鹽酸(約 38%) 150cc と水 45cc の混液を加へ攪拌して全溶せしめ、0-5° に冷却し激しく攪拌しつつ亞硝酸ソーダ 45g を水 250cc に溶解せし液を可及的液面に接し滴加してジアゾ化し、次に 30% ヨードカリ液 150cc を前同様液面に接して注加すれば窒素瓦斯を發生して泡起す。注加終れば約 3 時間室溫にて攪拌を持續して後水浴上にて 50-60° に約 1 時間加熱す。窒素瓦斯の發生全く終れば、濃厚なるナトリオン滴液を加へて強アルカリ性となし、冷却すれば *p*-Jodanisol は凝固して沈澱す。之を濾別し更に水蒸氣蒸溜し、溜液を冷却するときは *p*-Jodanisol の結晶を析出す。之を濾別し硫酸乾燥器中にて乾燥す。得量 48g (理論の 85%), Fp. 50-51°。(グリニアル反應に使用の際は硫酸乾燥器に五酸化磷苛性ソーダを併用して晝夜乾燥せり)。

2. Anthranilsäuremethylester の製造²⁾

Anthranilsäure (メルク製) 27.5g をメタノール 85cc に溶解して還流冷却器及攪拌器を附せる三頸コルベンに入れ、一頸より硫酸 50cc と同容量のメタノールの混液を細線狀に注加す。然る後水浴上にて約 1 時間加熱し、反應生成體を冷却しつつ稀炭酸ソーダ溶液にて弱アルカリ性となし、エーテルにて振盪し、分液後エ

ーテルを溜去し、生成せるエステルを減壓蒸溜するときは K_p 113-114° にて大部分は溜出す。得量 24g (理論量の 80%)

3. 2-Amino-4'-methoxybenzophenon の製造 ³⁾

A. *p*-Toluolsulfonanthranilsäure の製造

Anthranilsäure 25g を炭酸ソーダ溶液 (81g を水 150cc に溶解) にて溶解し、溫度計、還流冷却器及び攪拌器を附せる内容 1 立の三頸コルベンに入れ、水浴上にて約 90° に加熱して Toluolsulfonsäurechlorid 28g を少量宛加へ、(注加せし酸の油滴が殆んど消失する毎に加ふ) 約 4 時間反應せしむ。冷却後 10% 鹽酸 30cc を加へて酸性となし生じたる沈澱を濾別水洗して後乾燥す。得量 38g, Fp. 212-213° 之を 10 倍量の 80% アルコールに溶解し脱色して精製して Fp. 224-226° の結晶 28g を得たり。

p-Toluolsulfonanthranilsäure の融點は文獻に依れば 217° なれども粗製品は 212-213° 附近にて熔融し始め 222° にて全熔し、精製品は 226° の融點を有す。試みに 226° にて熔融する物質を滴定するに殆んど理論量の KOH を消費せしかば其儘 226° の酸を次の反應に使用したり。

檢體(Fp. 226°):	0.5000g,	$N/_{10}$ KOH 消費量:	17.10cc,
"	0.5000g,	"	17.10cc
理論量		"	17.18cc

B. *p*-Toluolsulfon-2-amino-4'-methoxybenzophenon の製造

p-Toluolsulfonanthranilsäure 15.5g, 硫化炭素 200cc 及び五鹽化磷 13g を充分乾燥せるマイエルに入れ、乾燥用鹽化カルシウム管を尖端に連結せる還流冷却器を附し、油浴上にて約 1 時間沸騰せしむるときは *p*-Toluolsulfonanthranilsäurechlorid を生成して全溶し赤色の液となる。於茲、Anisol (K_p 151-152°) 17g を入れ鹽化アルミニウム 6g, 宛 2 回、最後に 10g 合計 22g を加へたる後 3 時間沸騰せしめて反應を完結す。而して反應生成體を冷却し、約 400cc の氷水にて分解し、水蒸氣蒸溜により硫化炭素を除去し残れる固形物を濾別水洗す。得量 21g, Fp. 140-150°。

之を 20 倍量の 95% アルコールに溶解し脱色して再結晶を行ひ Fp. 141° (文獻 143°) の物質 20g を得たり。

C. 2-Amino-4'-methoxybenzophenon の製造

p-Toluolsulfon-2-amino-4'-methoxybenzophenon 20g を内容 200cc のマイエルに取り氷醋酸 90cc, 硫酸 40cc の混液を加へて水浴上にて加熱するときは約 30 分にして全溶し, 加水分解を完結すれば約 1.5kg の氷水中に細線狀に注入するときは澄明に溶解す. ナトロン鹼液を以て強アルカリ性となすときは 2-Amino-4'-methoxybenzophenon を析出す. 之を濾別して充分水洗して乾燥す. 得量 14g, Fp. 77° (理論の 90%). 本品をベンゾール 120cc に溶解し, 脱色して後約 40cc 迄減壓濃縮し, リグロイン 180cc を加ふるときは白色の結晶を析出す. 之を濾別して少量のリグロインにて洗滌後乾燥す. 得量 12g, Fp. 80°.

4. 2-Amino-4', 4''-dimethoxytriphenylcarbinol の合成

A. Anthranilsäuremethylester より出發する方法

内容 500cc の三頸コルベンの中央に攪拌器を, 側頸に夫々點滴漏斗及び鹽化カルシウム管を接続せる還流冷却器を附し, マグネシウムリボン 1.5g, 無水エーテル 95cc を入れ *p*-Jodanisol 17g の $\frac{1}{10}$ 量を入れ攪拌しつつ沃度 1g を投入するときは暫時にして反應を始め, ヨードの色消失するに至ればコルベンを油浴に浸し, エーテルが充分沸騰する程度 (50-60°) に温め, 殘餘の *p*-Jodanisol を 3-5 分間の間隔を置いて $\frac{1}{10}$ 量宛添加して反應せしむ. 反應時間 2-3 時間にしてマグネシウムは全く溶解し, 少しく混濁せる帶黄色の液となる. 於茲, 反應物を水食鹽にて冷却して後攪拌を持續しつつ Anthranilsäuremethylester 3.6g を凡そ 6cc のエーテルに溶解せるものを點滴漏斗より極めて徐々に加ふ. 注加終れば再び油浴に浸し反應物を沸騰せしめて 2 時間反應せしむれば帶赤橙色の澄明の反應物を得. 茲に再び冷却してエーテル約 200cc, 氷醋酸 20cc を加へ氷水を以て分解す, 而してエーテル溶液を分液し, 水溶液を再び 100cc のエーテルにて振盪して前のエーテルに合し, 水にて 10 回洗滌し鹽化カルシウムにて乾燥したる後, エーテル性鹽酸を加ふるときは鹽酸鹽となりて 2-Amino-4', 4''-dimethoxytriphenylcarbinol は沈澱す. 之を濾別し少量のエーテルにて洗滌後乾燥す. 得量 4g, Fp. 144-145°.

上記鹽酸鹽より鹽基を得るには鹽酸鹽を少量の 95% アルコールに溶解し, アルコール性ナトロンにてアルカリ性となし, 之を約 100 倍量の水中に注加するとき基はは鹽白色の沈澱となりて析出す. 之を濾別し, 水洗後エキシカートル中に乾燥す. 得量 2.8g, Fp. 89°. 之を約 5 倍量のエーテルに溶解し, 脱色して再結晶を行ひ Fp. 104° の無色針狀結晶 1.8g を得たり. 本品を Dianisolisatin の酸化後

濃硫酸にて分解して得たる Fp. 104° 物質と混融するも融點の降下を認めず。

B. 2-Amino-4'-methoxybenzophenon を原料とする製法

Anthranilsäuremethylester を以て製造せし時と同様の装置を使用し、マグネシウム 1.5g、エーテル 90cc、*p*-Jodanisol 66g、及びヨード 1g を用ひて試薬を製造せり。約 1.5 時間にして *p*-Jodanisol を添加し終り、更に 2 時間攪拌して反應せしむれば、マグネシウムは全く溶解せり。此溶液を氷食鹽を以て冷却し 2-Amino-4'-methoxybenzophenon 3.1g をエーテル 6cc に溶解して點滴漏斗を用ひ極めて徐々に加へて後 1 時間エーテルを沸騰せしめて反應を完結せり。約 200cc のエーテルを加へて氷醋酸及び氷水を用ひて分解し、前同様エーテル溶液を乾燥せし後エーテル性鹽酸を注加して鹽基を鹽酸鹽として析出せしめたり。得量 4.7g 本品をアルコールに溶解し、アルコール性ナトロンにてアルカリ性となし、水中に注加して鹽基を析出せしめ、之をエーテルより再結晶せしめ、Fp. 104° の物質 2g を得たり。本品を前記の Anthranilsäuremethylester より製せし物質又は Dianiolisatin を酸化後濃硫酸にて分解して得たる物質と混融するも融點の降下を認めず。

5. Acetyl-2-amino-4', 4''-dimethoxytriphenylcarbinol の製造

2-Amino-4', 4''-dimethoxytriphenylcarbinol 0.5g を 2.5cc の無水醋酸と共に重溫煎上に約 3-5 分間加溫して醋化す。冷却して 5cc の無水アルコールを加へ過剰の無水醋酸を分解して後約 300cc の水中に注加するときは醋化物は白色の沈澱となりて析出す。之を濾別水洗後乾燥す。得量 0.5g, Fp. 153°。本品をエーテルより再結晶して Fp. 175° の物質 0.4g を得たり。本品を Dianisolisatin を酸化後濃硫酸にて分解して得たる鹽基を醋化せし物質 Fp. 174° と混融するも全く融點の降下を認めず。同一物質なる事を知りたり。

6. 2-Amino-2', 2''-dimethoxytriphenylcarbinol の合成

内容 500cc の三頸コルベンに攪拌器、點滴漏斗及クロールカルシウム管を接続せる還流冷却器を附し、之にマグネシウム 2.9g、ヨード 1.5g 及びエーテル 60cc を容れ攪拌しつつ *o*-Jodanisol (*p*-Jodanisol を製する如く *o*-Anisidin より製したり)。28g をエーテル 40cc に溶解したる液を點滴漏斗より徐々に且加熱することなく作用せしむ。*o*-Jodanisol を滴加し終りて更にヨード 1.5g を加へて約 1 時間沸騰せしむ。次に之を氷及食鹽を以て冷却しつつ Anthranilsäuremethylester 4.5g をエーテル 50cc にて稀釋したるものを點滴漏斗より極めて徐々に滴加す。

反應物は飴様に器底に密着し深紅色を呈す。エステルを加へ終りて後約2時間沸騰せしめて反應を終る。更に寒劑を以て冷却しつつ市販エーテル 150cc, 氷醋 80 cc 及水凡そ 300cc を加へて反應物を分解せしむ。此際反應物の大部分は溶解せずしてエーテル層の下部に浮遊す。依りて水層を分液し去り、エーテル層を濾過して其の不溶解物を 95%アルコール 55cc, クロロホルム 25cc の混液に煮沸して溶解せしめたる後脱色し熱時濾過して結晶せしむ。此際靜置放冷する時は徐々に結晶を析出するも着色し來るを以て、速に冷却しつつ著しく器壁を摩擦して結晶を析出せしめたるに、殆んど白色の結晶性粉末を生ず。之を濾別しアルコールにて洗滌す。母液は更に脱色したる後減壓蒸發し、アルコール少量を以て洗滌濾過す。得量 3.5g (外に母液より結晶 0.5g, 着色す)。Fp. 181-182°. 本品はアルコールエーテルに難溶、クロロホルム、氷醋に易溶、水に殆んど不溶性にして濾硫酸により帶綠藍色を呈す。

分 析

檢體: 0.0951g,	CO ₂ : 0.2623g,	H ₂ O: 0.0564g,	C%: 75.22,	H%: 6.58
" 0.0877g,	" 0.2417g,	" 0.0505g,	" 75.15,	" 6.39
C ₂₁ H ₂₁ O ₃ N としての理論數			" 75.22,	" 6.26

窒素定量(デューマ氏法)

檢體: 0.0885g,	Ncc: 3.25,	T: 22°,	Pmm: 768.2,	N%: 4.26
C ₂₁ H ₂₁ O ₃ N としての理論數				" 4.17

分子量測定(氷點降下法)

檢體: 0.2234g,	氷醋酸: 38.1347g,	氷點降下度: 0.067°,	分子量: 337.5
" 0.3299g,	" 43.3856g,	" 0.088°,	" 332.8
C ₂₁ H ₂₁ O ₃ N としての理論數			" 335.0

7. Acetyl-2-amino-2',2''-dimethoxytriphenylcarbinol の製造

2-Amino-2',2''-dimethoxytriphenylcarbinol 1g, 無水醋酸 5cc を水浴上に約10分間加温して直ちに濾過し、結晶(不溶解物)を採り、無水醋酸エーテル及び無水アルコールを以て順次洗滌して乾燥す。

得量 1g, Fp. 227-228° 之をクロロホルム 15cc に溶解し、エーテル 5cc を加へて析出せしめて精製するに Zp. 229°. 本品はアルコールには難溶なれども、氷醋、クロロホルムには易溶なり。分析の結果本品は Monoacetyl-2-amino-2',2''-dimethoxytriphenylcarbinol なること明なり。

分 析

檢體: 0.0808g,	CO ₂ : 0.2168g,	H ₂ O: 0.0431g,	C%: 73.16,	H%: 5.92
" 0.0793g,	" 0.2131g,	" 0.0414g,	" 73.30,	" 5.80
C ₂₃ H ₂₁ O ₄ N としての理論數			" 73.17,	" 6.14

窒素定量(デューマ氏法)

檢體: 0.1139g,	Ncc: 3.55,	T: 23°,	Pmm: 768.7,	N%: 3.60
C ₂₃ H ₂₁ O ₄ N としての理論數				" 3.71

8. 2-Amino-2',4''-dimethoxytriphenylcarbinol の合成

内容 500cc の三頸コルベンに攪拌器、冷却器及び点滴漏斗を装置し、クロールカルシウム管を附して遮濕しマグネシウム 1.5g、ヨード 1g 及びエーテル 50cc を容れ、之に *o*-Jodanisol 16.5g をエーテル 50cc に溶解したる液を攪拌しつつ徐々に注加するに常溫に於て反應は著しく進行しマグネシウムは殆んど全溶す。尙反應完結せしむる爲に暫時加溫して沸騰せしめたる後氷及食鹽を以て冷却せしめ、豫め用意せる 2-Amino-4'-methoxybenzophenon 3.5g をエーテル 50cc に溶解せる液を滴加し終りて加溫すること約 1 時間にして反應完結す。冷後エーテル 100 cc 及び少量の氷片を投入して分解し、氷醋 30cc を加へ反應物を溶解せしめ、エーテル層を分液し、水層は更に 2 回エーテルを以て捫盪して全エーテルを集め、クロールカルシウムを以て脱水せし後鹽酸エーテルを加へて酸性となすに沈澱を析出す。一夜放置後之を濾別して粗製鹽酸鹽 4g を得たり。之をアルコール性ナトロンと共に水浴上に加熱したる後水中に注入するに鹽基を析出す。之をエーテルより再結晶して 171° にて熔融する 2-Amino-2',4''-dimethoxytriphenylcarbinol の白色の結晶 3g を得たり。本品はクロロホルム氷醋に易溶にしてエーテル、アルコールには難溶性なり。

分 析

檢體: 0.0875g,	CO ₂ : 0.2419g,	H ₂ O: 0.0500g,	C%: 75.43,	H%: 6.40
" 0.0936g,	" 0.2591g,	" 0.0556g,	" 75.53,	" 6.62
C ₂₁ H ₂₁ O ₃ N としての理論數			" 75.22	" 6.26

窒素定量(デューマ氏法)

檢體: 0.1073g,	Ncc: 4.1,	T: 25°,	Pmm: 758.3,	N%: 4.29
C ₂₁ H ₂₁ O ₃ N としての理論數				N%: 4.17

9. Acetyl-2',4''-dimethoxytriphenylcarbinol の製造

2-Amino-2',4''-dimethoxytriphenylcarbinol 0.5g、無水醋酸 3cc を水浴上に少

しく加温する時は全溶し、直ちに再び結晶析出す。約 5 分間水浴上に加熱したる後結晶を吸引濾過し、少量の無水醋酸次にアルコールを以て洗滌後乾燥す。得量 0.5g, Fp. 194°.

此結晶を精製すべくクロロホルム 10cc に溶解し脱色濾過し、濾液にエーテル 20cc を加へ暫時攪拌冷却して結晶を析出せしむ。得量 0.4g, Fp. 195-196°.

本品はクロロホルム、氷醋酸に易溶にしてアルコールには殆んど溶解せず。分析の結果本品は Monoacetyl-2-amino-2',4''-dimethoxytriphenylcarbinol なることを知る。

分 析

檢體: 0.0844g,	CO ₂ : 0.2266g,	H ₂ O: 0.0469g,	C%: 73.22,	H%: 6.17
" 0.0435g,	" 0.1167g,	" 0.0233g,	" 73.10,	" 5.98
C ₂₃ H ₂₃ O ₄ N とする理論數			" 73.40,	" 5.85

窒素定量(デューマ氏法)

檢體: 0.9020g,	Ncc: 3.0,	T: 23°,	Pmm: 762.58,	N%: 3.81
C ₂₃ H ₂₃ O ₄ N とする理論數				" 3.72

第六節 Diphenolisatin の酸化及メチル化

1. デメチル硫酸に依る Diphenolisatin のメチル化

内容 300cc の二頸コルベンに Diphenolisatin (Fp. 269°) 5g を容れ、えを 10% ナトロソ鹼液 25cc に溶解し、中央頸の攪拌器により攪拌しつつ水浴上にて加温し、他頸の点滴漏斗よりデメチル硫酸 8g を徐々に注加しメチル化するに、液は漸次白濁す、デメチル硫酸の注加終りて後尚 1 時間加温後冷却して析出する結晶を濾別、水洗、乾燥す。得量 5g, Fp. 146-147°. 之を約 50cc の 95% アルコールに溶解し、脱色して再結晶を 2 回反覆して微細光輝ある結晶 3g を得たり。Fp. 149.5°.

2. 過酸化水素に依る Diphenolisatin の酸化

(Anthranilsäure 並に 2-Amino-4'-oxybenzophenon の生成)

Diphenolisatin 5g をナトロソ鹼液に溶解し水浴上に加熱し、強く攪拌しつつ過酸化水素水(15%)を滴加し、凡そ 100cc を消費するに至れば少量の檢體をとり之に赤血鹽溶液を加ふるも赤色を呈せざるに至るべし。冷後之に炭酸瓦斯を通するに黄色の沈澱を生ず。最早沈澱を生ぜざるに至りて沈澱を濾過す。約 2g (此沈澱

を A とす). 濾液はエーテルを以て振盪して分液す. エーテル層はエーテルを溜去して残渣を得. 之を曩の沈澱 A と共に處理す. 水層は鹽酸を以て酸性となし, エーテルにて數回振盪し全エーテルを合してエーテルを蒸溜するに白色の結晶を混ぜる残渣を得. 之を水にて溫浸し, 浸液を少量の脱色炭にて脱色後減壓濃縮して白色針狀の結晶を得たり. 約 1g. 此結晶は Fp. 144-145° にして水に少しく溶解して酸性を呈す. 本品は分析の結果 Anthranilsäure と良く一致す, 之をメルク社製 Anthranilsäure と混融するに融點降下を認めず. 故に Anthranilsäure なる事明なり.

分 析

檢體: 0.0881g,	CO ₂ : 0.1992g,	H ₂ O: 0.0435g,	C%: 61.64,	H%: 5.32
	C ₇ H ₅ O ₂ N とする理論數		" 61.31	" 5.10

沈澱 A の處理

沈澱 A は之をベンゾールに溶解し, 脱色炭を以て脱色後減壓濃縮するに結晶を析出す. 之を濾別し少量のベンゾールにて洗滌後乾燥する時は Fp. 158° を示す. 之を 50% アルコールより再結晶して Fp. 164° の微黄色の結晶を得たり, 之を稀ナトロン液に溶解し, 濾過し鹽酸々性となし析出する沈澱を濾別水洗後乾燥す. Fp. 164°. 本品はアルコール, エーテル, 並にアルカリには溶解すれども水に溶解し難く. FeCl₃ にて呈色反應なく, アルカリ性溶液は赤血鹽溶液にて赤色を呈せず. Lassigne 反應は陽性にして窒素を含有す.

分 析

檢體: 0.1322g,	CO ₂ : 0.3564g,	H ₂ O: 0.0620g,	C%: 73.75,	H%: 5.22
" 0.0760g,	" 0.2053g,	" 0.0373g,	" 73.69,	" 5.39
	C ₃₁ H ₁₁ NO ₂ とする理論數		" 73.24	" 5.16

窒素定量(デューマ氏法)

檢體: 0.1038g,	Ncc: 6.8,	T: 29.5°,	Pmm: 755.5,	N%: 7.03
" 0.0982g,	" 6.1,	" 27.5°,	" 753.5,	" 6.92
	C ₁₇ H ₁₁ NO ₂ とする理論數			" 6.57

分子量測定(ラスト法)

檢體: 0.01215g,	樟腦: 0.2580g,	融點降下度: 8.5°,	分子量: 221
" 0.03995g,	" 0.3465g,	" 2.2°,	" 209
	C ₁₃ H ₁₁ NO ₂ とする理論數		" 213

本物質は原素分析、分子量測定共に 2-Amino-4'-oxybenzophenon と一致し、別に合成せる *p*-Amino-4'-oxybenzophenon と混融するも融點降下せず。Fp. 164° を示す。故に本物質は 2-Amino-4'-oxybenzophenon なることを知る。

3. 2-Amino-4'-oxybenzophenon の製造⁴⁾

本物質の合成は先づ Ulmann u. Bleier 氏に従ひ前述の如く操作して 2-Amino-4'-methoxybenzophenon を製し、次に Stoermer u. Gaus 氏に従ひ之を脱メチル化して製したり。

2-Amino-4'-methoxybenzophenon 3g, HBr (S. G. 1.49) 10cc を 25cc のマリエル中にてルフトキューラーを附し、直火にて軽く約 2 時間煮沸したる後約 500 cc の水中に注入し 10% ナトリウム液にて注意しつつ液をアルカリ性としてエーテル振盪を行ふこと 3 回全エーテル約 500cc を使用する。エーテルを蒸溜除去しエキシカートル中に乾燥す。得量 1.2g. 之をベンゾール少量に煮沸溶解し脱色炭にて脱色しベンゾールを減壓濃縮して精製結晶 Fp. 164° を得たり。(文獻 165°).

文 献

- 1) Beilstein VI 208 B. **29**, 997 ; B. **31**, 1710
- 2) Beilstein XIV 317 D. R. P. 110386 Houben Weyl: organische Methoden Bd. II. 489
- 3) B. **35**, 4273 Beilstein XIV 361 A. **367**, 101-168
- 4) B. **45**, 3106