subst. 3.660mg:	9.070 mg CO ₂ ,	2.130 mg H ₂ O
C ₂₁ H ₂₄ O ₆	Ber C 67.70, H 6.49	Gef. C 67.59 H 6.51

上の酸 (X) 0.5 g を無水エーテルに溶かし, ディアゾメタンのエーテル溶液を加へメチルエステルを造るに油状物質を得. 之を 10% 酒精性カリ 6 cc に加へて重湯煎上にて半時間温め, 後これに 50 cc の水を加へ白濁して析出する未反応の物質をエーテルに振取り, 溶液に炭酸ガスを通ずるに暫時にして液は白濁す. 氷室に放置するに結晶化す. 石油エーテルにて再結晶するに無色針狀晶を得. Schmp. 73-74°. 徹底的にメチル化せしラマリノール酸の分解生成物 C₁₅H₂₂O₅ と混融するに融點の降下を見ず.

subst. 3.478mg:	8.100 mg CO ₂ ,	2.355 mg H ₂ O
C ₁₅ H ₂₂ O ₅	Ber. C 63.79, H 7.85	Gef. C 63.52, H 7.58.

文 献

- 1) B. 69. 450 (1936) 本誌 649. 151.
- 2) B. 69. 450 (1936) 本誌 649. 151.

o-Methoxy-benzaldehyd-anil のメチル基離脱に就て

朝 比 奈 泰 彦

吉 岡 一 郎

Y. Asahina und I. Yoshioka: Über die Methyl-Abspaltung
eines *o*-Methoxy-benzaldehyd-anils.

(東京帝大薬学科生薬教室)

(昭和 12 年 2 月 5 日受理)

先に朝比奈及び安江(本誌 55, 948)は *o*-Methoxy-benzaldehyd-anil のメチル基離脱が Freund und Becker (B. 36, 1537 [1903]) の言ふ如くにヨードメチルに特有の作用に依るのではなく, アニリンに結び付いたヨード水素酸に依り起ることを指摘した. 今回 1-Propyl-2-aldehydopyrogallol-3,5-dimethyläther-anil (本誌 55, 948) に於ると同様に Pyrogallol-aldehydtrimethyläther-anil (2,3,4-Trimethoxy-benzaldehyd) はヨード水素酸アニリンにより容易にアルデヒド基のオルト位のメチルを失ひ 2-Oxy-3,4-dimethoxy-benzaldehyd を生じた. 又 Kotarnin-methin-methyljodid-anil もヨード水素酸アニリンに依りメチルが外れ Nor-kotarnin-methin-

methin-methyljodid を生じた. 先に Freund und Becker はヨードメチルを Benzoyl-kotarnin-anil に作用せしめたがその脱メチル成績體を得ることに成功しなかつた. 然るに吾々はヨード水素酸アニリンに依りその脱メチル成績體 Benzoyl-norkotarnin を安息香酸エステルとして得た. 更に atranol-dimethyläther-anil もヨード水素酸アニリンにより少々困難ではあるが atranol-monomethyläther を生ずることを決定した. Freund und Becker (B. 36, 1537 [1903]) は真空蒸溜により精製した Salicylaldehyd-anil-methyläther 30 g を過剰のヨードメチルと煮沸して 5 g の原物質を回収すると同時に 6 g の Salicylaldehyd を得ている. 然し吾々は 30 g の結晶せる Salicylaldehyd-anil-methyläther に依りこれを追試した結果痕跡の FeCl_3 にて紫色を呈する油を得たに過ぎなかつた. Orsellin-aldehyd-anil-dimethyläther に於てもヨード水素酸アニリンに依り FeCl_3 に紫色を呈する物質の痕跡を得たるに止まり, 3-Nitro-2-methoxy-benzaldehyd-anil はヨード水素酸アニリンに反應しなかつた.

以上の結果よりして 2-Methoxy-benzaldehyd-anil はその 3 の位置に O-H 又は O-R 基を有する時に於ては容易に, 又その 6 の位置に O-H 又は O-R 基の存在する時はやや困難ではあるが同様にそのメチル基を離脱することが認められる.

分析をお願いした笠原榮三, 宮澤嘉一郎兩氏に深謝す.

實 験 の 部

2,3,4-Trimethoxy-benzaldehyd-anil

1 モルづきの 2,3,4-Trimethoxy-benzaldehyd (Soc. 97, 2258 [1910]) 及び anilin を混和加温するにそのアニルを生ず. 最初アルコール, 次に石油エーテルより再結晶して Fp. 75° の無色プリズム状結晶を得た.

物 質 5.020 mg: 0.229 cc N (25°, 755 mm) N 5.19% $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ として N 5.20%

2-Oxy-3,4-dimethoxy-benzaldehyd

1 g の 2,3,4-Trimethoxy-benzaldehyd-anil を 0.8 g の沃度水素酸アニリンと共に水浴上に加温す. 混合物は初め赤色となり熔融するも後凝固す. 熱ベツツォールにて抽出し冷後析出せる結晶をベツツォールより再結晶す. このオルトのメチルを失へる Aldehyd-anil は Fp. 153°-154° の黄色磬状結晶. 得量 0.5 g である.

物 質 3.515 mg CO_2 9.000 mg H_2O 1.810 mg C 70.00% H 5.88%
 $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ として C 69.33% H 5.76%

このアニルは稀鹽酸に依り遊離のアルデヒド與へ、石油エーテルより再結晶するに Fp. 73° の無色プリズム狀結晶を得。そのアルコール溶液は FeCl_3 にて褐赤色となる。

物質	3.545 mg	CO_2	7.705 mg	H_2O	1.745 mg	C	59.23%	H	5.51%
	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ として					C	69.34%	H	5.53%

Kotarnin-methin-methyljodid-anil の脱メチル化

1.196 g の anil に 0.564 g のヨード水素酸アニリンを加へ 2 cc のアニリンと共に水浴上に一時間温めたるに混合物は漸次暗赤色に變ず。次いで水蒸氣蒸溜によりアニリンを除き殘液を蒸發す。この殘渣に稀鹽酸を注ぎ攪拌すれば黃色針狀の結晶析出す。水より再結晶するに Zp. 271° を示し水溶液は FeCl_3 により褐紫色となるアルカリに黃色に溶解す。

物質	4.865 mg	CO_2	7.300 mg	H_2O	2.020 mg	C	40.92%	H	4.65%
	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{NJ}$ として					C	41.15%	H	4.78%

Benzoyl-norkotarnin の安息香酸エステル

0.98 g の Benzoyl-kotarnin-anil (Fp. 163° の無色針狀結晶) を 0.52 g の沃度水素酸アニリンと混じ 5 cc のアニリンを加へ 45 分水浴上に加熱す。次いで水蒸氣蒸溜によりアニリンを除き殘液を稀鹽酸酸性とし生ずる沈澱を苛性カリ溶液にて抽出す。これを中和するに非結晶性物質を得たるもこのアルコール溶液は FeCl_3 にて紫色を呈しメチルの外れたことを示す。依つてこのアルカリ性溶液に 1.2 g の Benzoyl-chlorid を加へ振盪し析出せる結晶性の Benzoat をアルコールより再結晶す。無色針狀 Fp. 159° の結晶 0.2 g を得た。

物質	3.575 mg	CO_2	9.105 mg	H_2O	1.525 mg	C	69.46%	H	4.77%
	$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}$ として					C	69.57%	H	4.90%

Atranol-dimethyläther-anil

0.2 g の Atranol-dimethyläther (Fp. 91°. Soc. 1927, 2201; 1931, 2697) を 0.1 g のアニリンと混じ攪拌するに水を放ち混濁す。この生成物をアルコールに溶解し水を加へて析出せしめ、最後に石油エーテルより再結晶す。ここに得られたアニルは無色板狀 Fp. 102-103° の結晶でアルコール、アセトン、エーテル、溫石油エーテルに溶解し冷石油エーテルに難溶、アルコール溶液は FeCl_3 にて呈色せず。

物質	4.495 mg	N	0.215 cc (18°, 768 mm)	N	5.63%	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ として	N	5.49%
----	----------	---	------------------------	---	-------	--	---	-------

Atranol-dimethyläther-anil に對する沃度水素酸アニリンの作用

0.1 g のアニルを 10 cc のクロロホルムに溶解し 0.1 g の沃度水素酸アニリンを加へて 7 時間水浴上に加熱す。後クロロホルムを蒸溜し殘渣を 5% 苛性カリにて抽出しこれを中和するに

無色板状 Fp. 76° の結晶 (2 mg) を得た. このアルコール溶液は FeCl_3 にて赤褐色を呈し atranol-monomethyläther (Fp. 78°) と混融するに Fp. 76° を示す. 5% 苛性カリに不溶解性の残渣よりは 40 mg の未変化の atranol-dimethyläther を回収せり.

Salicylaldehyd-anil-methyläther に對する沃度水素酸アニリンの作用

30 g の anil (Fp. 42° , Noelting に依れば 44° , ann. chim. [8] 19, 540 1910)) をヨードメチル 60 g に溶解し水浴上に加熱す. 最初液は赤色となり次いで暗赤色となり遂に黄赤色の沈澱を生ず. 4 時間の後ヨードメチルを蒸溜し残渣をエーテルにて抽出す. エーテルを蒸溜するに黄褐色の油 (14 g) 残留す. この油を稀鹽酸にて処理し再びエーテルに溶解し苛性カリ溶液 (I) にて洗滌す. このエーテル溶液は蒸溜するに 7.6 g の Salicylaldehyd-methyläther を得た. エーテルに不溶性の反應成績體は Benzol にて洗ひたる後稀鹽酸にて処理しエーテルにて抽出しエーテルは苛性カリ溶液 (II) にて振盪す. このエーテルを蒸溜するに尙 3 g の Salicylaldehyd-methyläther を得た. 苛性カリ溶液 (I) (II) は合して中和しエーテルにて振りエーテルを蒸溜するに少量の油を得た. この油は alkohol 溶液にて FeCl_3 により紫色となる.

3-Nitro-2-methoxy-benzaldehyd-anil

Miller u. Kinkelin (B. 22, 1709 [1889]) により製せられた 3-Nitro-2-methoxybenzaldehyd をアニリンと混じアニルを製せり. 微黄色柱狀結晶 Fp. $60-61^{\circ}$.

物質	3.650 mg	CO_2	8.755 mg	H_2O	1.530 mg	C	65.42%	H	4.69%
		$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ として				C	65.62%	H	4.68%

0.4 g のアニルを 0.3 g の沃度水素酸アニリンと混じ加温するも全然變化せず.

地衣デブシドの濃硫酸による分解に就て (第二報)

藤 井 勝 也

大 隅 繁 一

(京都藥學專門學校)

(昭和 12 年 2 月 5 日受理)

Katsuya Fujii und Sigeiti Osumi: Über die Säure-spaltung
der Flechten-Depside (II Mitteil.)

曩に著者等は本誌第 653 號 531 頁に於て地衣デブシド類が濃硫酸によりて定量的に分解せ