31. 金尾清造, 加賀美志満子: 5-メチル 2-メチルアミノヘキサンに就て

Seizo Kanao and Shimako Kagami: 5-Methyl-2-methylaminohexane.

(Research Laboratory, Japan Chemical Industry Co., Ltd.)

交感神経に對する刺戟性化合物の一聯として本アミンを作れり。イソアミルマグネシウムブロミッドに無水醋酸ソーダを作用するか或はイソカブロン酸カルシウム及び醋酸カルシウムの約等分子混合物を乾溜して 5-メチルヘキサノン-(2) を造り之にメチルアミンを縮合せしめ加壓下に酸化白金又は酸化パラジウムを觸媒として水素還元を行ひ目的のアミン (I) を得たり。沸點 130-133°, 鹽酸鹽は結晶し難く白金複鹽はよく結晶す。

40% メチルアミン水溶液 10 g, 無水アルコール 150 cc 溶液に 5-メチルヘキサノン-(2) 11.4 g を加へたるにやゝ發溫し之に酸化白金 0.3 g 若くは酸化パラチウム 0.1 g を添加し室溫に於て一氣壓下に水素瓦斯を送りて振盪せしに水素 1 分子を吸収せり。觸媒を濾別し濾液を鹽酸を以て中和し減壓蒸發し殘留物を無水アルコールを以て處理し結晶鹽酸メチルアミンを濾し別け濾液を再び減壓下に濃縮し苛性ソーダ液を加へ鹽基を遊離しエーテルに移行せしめエーテル分に 1 分子のアルコール性蓚酸溶液を加へ結晶性重蓚酸鹽 10.5 g を得たり。常法の如く再び鹽基を遊離せしめ固形カリを以て乾燥し蒸溜せり。Kp 130-133° の無色揮發性液體なり。

試料 0.0565 g: N_2 5.6 cc (22°, 757 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$ (129.16) 計算値 N 10.84 實驗値 N 11.20

鹽酸鹽は無晶形なるも白金複鹽は沸湯より橙黃色稜柱晶を結び Fp 168:5° (分解) なり。

試料 0.0525 g: Pt 0.0151 g,

$(\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}, \text{HCl})_2$, PtCl_4 計算値 Pt 29.20 實驗値 Pt 28.76.

大日本化學工業株式會社研究部 (昭和 23 年 3 月 22 日受理)

Summary.

5-Methyl-3-methylaminohehexane was obtained by catalytic reduction with PtO_2 or PdO_2 of a product obtained by applying methyl amine on 5-methylhexanone-(2).

(Received March 23, 1948)

32. 金尾清造: dl-グルタミン酸中 l(+)-グルタミン酸の純化學的檢出法

Seizo Kanao: Chemical Detection of l(+)-Glutamic Acid in dl-Glutamic Acid.

(Research Laboratory, Japan Chemical Industry Co., Ltd.)

l(+)-グルタミン酸にメチラール及び 2n-HCl を作用すれば閉環縮合により脱水, 脱アルコールを起して Fp 287° の N メチレン・ビス l(+)-ピロリドンカルボン酸 (I) を生成す。本酸はさきに菅澤教授¹⁾が l(+)-グルタミン酸に對するフォルマリン鹽酸の反應に於て得たる Fp 286° の N メチレン・ビスピロリドンカルボン酸と比旋光度一致せり。そのデエチルエステルは Fp 117°, $[\alpha]_D^{20} = +55.6^\circ$ を示し同教授の Fp 118-119° に對してやゝ低し, 但し旋光度の記載を缺く。

Fp 287° の酸をフォルマリン, 蟻酸と熱するも何等變化を受けず。この経過より見て本酸の安定性を認むべく又 Fp 287° 酸は dl グルタミン酸よりは決して生成せざる事實に基き dl グルタミン酸粗品中

1) 本誌 47, 365.

に混在せる *l*(+) グルタミン酸の検出に適用したり. 通例比旋の差に依て算定する物理的推測法に比し化学的に行ふを特色とす.

1) **N-Methylen-bis-*l*(+)-pyrrolidonecarbonsäure**: *l*(+) グルタミン酸 3 g, メチラール 3 g, 2N-HCl 10 cc を還流冷却管を附し水浴上 5 時間加熱し放冷折出し結晶を濾取し冷水を以て洗ひ 12 倍の沸湯より再結晶せり, 板晶 Fp 287°. 3.5 デニトロ安息香酸反應陰性なり. 0.6 g, 収量 28%.

試料 0.0657 g: N₂ 6.1 cc (21°, 757 mm).

C₁₁H₁₄O₆N₂ (270.12) 計算値 N 10.37 実験値 N 10.54

$[\alpha]_D^{21} = +85.73^\circ$ (水溶液)

2) **N-Methylen-bis-*l*(+)-pyrrolidonecarbonsäure-diäthylester**: 上の酸 3 g, 無水アルコール 70 cc に乾燥鹽酸瓦斯を飽和せしめ減壓下に蒸發乾涸せしめエーテル抽出を行ひ無水芒硝を以て乾かしエーテルの大部を溜去して結晶折出せしむ. エーテルより再結せしものは稜柱晶 Fp. 117°, 3.0 g.

試料 0.0742 g: N₂ 5.6 cc (20°, 755 mm).

C₁₅H₂₂O₆N₂ (326.19) 計算値 N 8.58 実験値 N 8.53

$[\alpha]_D^{20} = +0.84^\circ \times 9.694 / 1 \times 0.78 \times 0.1876 = +55.64^\circ$ (無水アルコール)

3) 粗 *dl*-glutaminsäure 中 *l*(+)-glutaminsäure の化学的検出法: 例へば Fp 195-200° の粗 *dl* グルタミン酸 3 g, メチラール 3 g 及び 2N-HCl 12 cc を還流冷却の下に水浴上 5 時間加熱し上文 1) の如く處理し Fp 287° の N-Methylen-bis-*l*(+)-pyrrolidonecarbonsäure 0.4 g を得たり. 混融試験に變りなく $[\alpha]_D^{20} = +85.51^\circ$ (水) なり. *dl* グルタミン酸中混在せる *l*(+) グルタミン酸より生成せしこと明なり.

大日本化学工業株式会社研究部 (昭和 23 年 3 月 22 日受理)

Summary

N-Methylene-bis-*l*(+)-pyrrolidone carboxylic acid, m. p. 287°, $[\alpha]_D^{21} = +85.73^\circ$, was obtained by the application of methylal and 2N HCl on *l*(+)-glutamic acid. Diethyl ester of the former has m. p. 117°, $[\alpha]_D^{20} = +55.64^\circ$. The principle of the formation of this stable acid was utilized in the detection of *l*(+)-glutamic acid mixed in rac-glutamic acid.

(Received, March 22, 1948)

33. 菅澤重彦, 齋藤徳男: 「エメチン」及類似化合物の合成研究 (VIII)

Bis-benzochinolinizin-誘導體の合成 (III)* 6-Piperidyl-(2')-4',5'-methylenedioxy-3,4,5,6,7,8-hexahydro-(2',1': 1,2-benzochinolinizin) の合成

Shigehiko Sugasawa and Tokuo Saito: Synthetic Study of Emetine and Its Allied Compounds. VIII. Syntheses of bisbenzoquinolizine. (III) Synthesis of 6-piperidyl-(2')-4',5'-methylenedioxy-3,4,5,6,7,8-hexahydro-(2',1': 1,2-benzoquinolizine).

(Pharmaceutical Inst., Medical Faculty, Tokyo University).

我等が曩に 3,3'-Dipyridyl を原料として合成した化合物 (I) はそのエメチン作用天然鹽酸エメチンの $1/25$ へ $1/50$ で從來菅澤及協力者等が本研究に於て合成した Benzochinolinizin-誘導體の中でその作用最も強いものであつた, 尚 I) 合成の際副産的に得らるゝ (II) のエメチン作用は約 $1/50$ である 1).

* 菅澤: 含窒素異項環状化合物の合成研究 第 42 報

1) 「エメチン」作用の検定は元傳研石井信太郎博士の好意によるものである.