に (II) 及び (III) を製造することに成功した。但しこの方法では、製品中に多少の水酸化亜鉛が混在する缺點がある。この水酸化亜鉛の量を、製品中の亜鉛の含量を定量してその含量の増加より求めると、(III) においては製造の条件により多少異なるが 1.5~2.3 % であつた。この程度の水酸化亜鉛では我々の目的には差支へない。亜鉛の定量は檢體を稀酸で分解後硫酸第一鐵溶液を指示薬としてフェロシアンカリで滴定した。⁵⁾

アンモニアと水酸化ナトリウムと二硫化炭素とを水溶液で反應させてもデチオカルバミン酸アンモニウムは得られなかつた。これは目的物が水により直に分解するためと考へられる。

終りに本研究の効力試験に協力を賜つた 京大醫學部皮膚科教室に對して 深甚な謝意を表する。又本研究は文部省科學試験研究費を貰つて行つたことを附記する。

實 験 の 部

デエチルデチオカルバミン酸亜鉛 水酸化ナトリウム 14g を水 500 cc にとかし、冷却しつつデエチルアミン 25g、二硫化炭素 26g を順次加え、二硫化炭素が溶消するまで約一時間強くかき混ぜる。かくして生じたデエチルデチオカルバミン酸ソーダ水溶液に、硫酸亜鉛 50g を水 150 cc にとかしたものを加え、生じた白色粉末状の亜鉛鹽を濾取して、100°C に乾燥す。Fp 180°. 得量は 60~60.5g でアミンに對して 97.1~97.9% である。

デメチルデチオカルバミン酸亜鉛 デエチルと同様の方法により、デメチルアミン鹽酸鹽 30g、水酸化ナトリウム 29.5g、二硫化炭素 28g より亜鉛鹽 53g を得た。これはアミンに對して 93.3% の收量にあたる。

京都大學醫學部藥學科

Summary

Three compounds, zinc dithiocarbamate (I), zinc dimethyl-dithiocarbamate (II) and zinc diethyl-dithiocarbamate (III), were prepared and their therapeutic effect against dermatic mycosis was tested in various drug forms. (III) was the most effective, followed by (II), (I) being the weakest. The most effective preparation was an ointment made of (III), talc powder, diethyl phthalate and vegetable oil, which gave relief to most of the patients tested by the application for 7—10 days. (III) was synthesized from NaOH, CS₂ and diethylamine, reacted in an aqueous solution and Zn-sulfate solution added to the solution of diethyl-dithio-carbamate formed. (III) was obtained in a good yield.

Treadwell, Hall: "Analytical Chemistry" Nth English Edition, Vol. II, p. 671.

71. 高木誠司, 石津一貫: 2-アミノヘプタンの合成に就て

Seishi Takagi and Kazutsura Ishizu: Synthesis of 2-Aminoheptane.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto)

2-アミノヘプタンは交感神経末梢を刺激して血管收縮作用を呈し、炎症、充血、出血を防止する。米國に於いては Tuamine なる商品名で Lilly 會社から發賣され、吸入劑として鼻カタル、アレルギー性鼻炎、鼻充血等鼻腔疾患に、又外用止血劑としてその硫酸鹽水溶液を手術時或は診斷の際粘膜又傷面の出血防止に用いて好評を博しているといふことである。

その合成法としては從來の文獻によれば (1) 2-ニトロヘプタンを亜鉛と鹽酸で還元する方法¹⁾ 及び (2) 閉管中で 2-ブロムヘプタンにアルコール性アンモニアを作用する方法²⁾ がある。なおその他 (3) メチル-n-アミルケトキシムを還元する方法が考えられる。これと類似の研究は 2-アミノオクタンについて報告されているが、

1) Konawalow: Journ. russ. phys.chem. Ges. 25, 388. 2) Clarke: J. Am. Chem. Soc. 21, 1027.

その還元方法の具體的報告に缺けている³⁾。著者等は (2) の方法を追試し、なお 2-アミノヘプタンの合成に (4) の方法を新しく應用して種々試みた所次の結果を得た。

實 験 の 部

2-ブロムヘプタンにアルコール性アンモニアを作用する方法 5.0g の 2-ブロムヘプタンに 13% のアルコール性アンモニア 12cc を加え、閉管中で 100°C に於て 52 時間加熱し、反應終了後一部析出したブロムアンモンを除去し、アルコールを溜去し、更に減壓で未反應のブロムヘプタン及び分解によつて生じたヘプチレンを除き、殘留物に 50% 水酸化カリウム液を加え水浴上で 15 分間加温し、2-アミノヘプタンを遊離させる。これをエーテルで抽出して、エーテル液を水酸化カリウム上で乾燥後エーテルを溜去して、蒸留した所 Kp 142~144° の 2-アミノヘプタン 1.4g を得た、收量は 43% に當る。

更に本實驗において觸媒として銅粉を 0.5g 加えて、同様の操作を試みたが、その收量は 43.6% で、期待する効果は認められなかつた。

メチルアミル-n-ケトキシムの還元による方法

i) **ナトリウムとアルコールによる還元** 12.0g のメチル-n-アミルケトキシムを 200cc の無水アルコールに溶解し、これを加熱しアルコールが沸騰し始めるときこれに 25g のナトリウムを徐々に加える。ナトリウムが全部溶解し終ればこれを冷却して反應液に水を加えて稀釋し、これを稀鹽酸中に蒸溜する。蒸溜液を水浴上で減壓濃縮すると類黃白色の 2-アミノヘプタンの鹽酸鹽が得られる。これから常法によつて 2-アミノヘプタン 3.7g を得た、收量は 34.5% に當る。

ii) **2.5% ナトリウムアマルガムによる還元** 10.0g のメチル-n-アミルケトキシムを 20 cc のアルコールに溶解し、これに氷醋酸 35g を加え 40° に加温し、400g のナトリウムアマルガムを徐々に加え、5 時間かきまぜ冷後水で稀釋し、エーテルで未反應のオキシムを除き、殘留液を水酸化ナトリウムで強アルカリ性になし、これを水蒸氣蒸溜して溜液を稀鹽酸中に集め、この液を減壓濃縮すると 2-アミノヘプタンの鹽酸鹽が得られた。これから常法によつて 2-アミノヘプタン 2.0g を得た。收量は 22.4% に當る。

更に 3% ナトリウムアマルガムを使用して同様の操作で反應を行い 23.7% の收量で 2-アミノヘプタンを得た。

iii) **亜鉛と醋酸による還元** この還元劑によつては目的物が得られず、半量のオキシムを回収したに止つた。

iv) **電解還元** 4.0g のメチル-n-アミルケトキシムを 40cc の 90% アルコールに溶解し、これに 50% 硫酸 40cc を加えて陰極液とし、陽極液も同様に 50% 硫酸を使用し、陰陽兩極とも鉛板を使用して、電流密度 20amp/cm²、温度 20° 附近で 4 時間電解した。反應終了後アルコールを溜去し殘留液に水酸化ナトリウムを加えて強アルカリ性になし、エーテルで抽出し、エーテル液を水酸化カリウム上で乾燥し、エーテルを溜去後蒸溜した所 Kp 142~144° の 2-アミノヘプタン 1.9g を得た。收量は 53.9% に當る。

以上の實驗結果によつて 2-アミノヘプタンの製法としてはメチル-n-アミルケトキシムの電解還元による方法が最も收量が良いことを知つた。メチル-n-アミルケトキシムの電解還元に関しては更に詳細に検討して次の機會に報告する積りである。

京都大學醫學部藥學科

Summary

In order to utilize them as vascular contraction agent to be used in the nose, 2-aminoheptane was synthesized by various methods. (1) Using alcoholic ammonia on 2-bromoheptane: Usual yield, 43%; use of copper powder as catalyst increased the yield to 43.6%. (2) Reduction of methyl-n-amyketoxime: Yield from reduction by Na and EtOH, 34.5%; by 2.5% Na·Hg, yield 22.4%; by 3% Na·Hg, yield 23.7%; No yield by reduction with Zn·AcOH; Electrolytic reduction using Pb plates for both electrodes, 50% H₂SO₄ for both baths, electric density 200 amp/cm², temperature ca. 20°, time 4 hrs., yield 53.9%.

3) Kishner: Journ. russ. phys. chem. Ges. 31, 878; Chem. Zentr. 1900, I, 653.