6. 藤川福二郎, 中島邦雄, 藤井 博: 飲食物防腐剤の研究 (第 37 報)

Fukujiro Fujikawa, Kunio Nakajima and Hiroshi Fujii:

Antiseptics for Foodstuff. XXXVII.

(Kyoto College of Pharmacy)

著者等は今回 Alkylresorcin 類に一個のアルデヒド基を附加した化合物即ち 2,4-Dioxy-5-alkyl-benzaldehyd 類の中, 2,4-Dioxy-5-äthyl-benzaldehyd I, 2,4-Dioxy-5-*n*-butyl-benzaldehyd II, 2,4-Dioxy-5-*n*-amyl-benzaldehyd III, 2,4-Dioxy-5-*iso*-amyl-benzaldehyd IV, 2,4-Dioxy-5-*n*-hexyl-benzaldehyd V, 2,4-Dioxy-5-*n*-heptyl-benzaldehyd VI, 等の醬油に対する防腐作用を吟味したが此等化合物は何れも刺激性を有せず且蛔虫駆除作用と醬油に対する防黴作用との間に或る程度の關聯のある点より之の駆虫作用の臨床実験を行う前に醬油に対しての防黴作用を吟味した次第である. 方法は従來の方法と全く同一方法に準じて行つたが対照として防腐剤無添加のものと *p*-Oxybenzoessäure-*n*-propylester 及び 2,4-Dioxy-benzaldehyd VII, とを用いたが結果は次表の通りである.

表中—は未だ黴の発生を見ず. +は液面黴を以て覆われ中止を表す.

種名 経過日数	比較防腐剤無添加	I			II			III			IV			V			VI			VII			バラオキシ安息香酸ノールマルピルエステル
		一 mg	三 "	五 "	一 "	三 "	五 "	一 "	三 "	五 "	一 "	三 "	五 "	一 "	三 "	五 "	一 "	三 "	五 "	一 "	三 "	五 "	
1.5日	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2 "	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	
3 "	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-	
4 "	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	+	+	-	
5 "	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	+	+	+	-	
5.5"	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	+	+	-	
6 "	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	+	+	+	+	+	+	-	
7 "	+	+	+	+	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	+	-	+	+	+	+	+	-	
8.5"	+	+	+	+	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	-	
10.5"	+	+	+	+	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	-	
11.5"	+	+	+	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	-	
15 "	+	+	+	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	-	
19 "	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	
30 "	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	
50 "	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	

上表より見て II, III 及び IV の三化合物は何れも *p*-Oxybenzoessäure-*n*-propylester よりも防腐力強く V 及び VI は稍劣るがこれは分子の増大と共に水に対する溶解度が小さくなる点にも原因がある如く思われるが兎に角本実験に於てはアルキル基は C₅ を限界とし C₆ 及び C₇ になると防腐力が低下する結果が得られている. 終りに研究費は文部省科学研究費を当てたが深甚の謝意を表す.

京都薬科大学 (昭和 24 年 5 月 10 日受理)

Summary

There seems to be a relationship between anti-fungal action against soy sauce and anthelmintic properties. The authors examined the mold preventive action of 2,4-dihydroxy-5-alkyl-benzaldehydes against soy sauce and found that the compounds in which the alkyl group at 5-position containing 4

or 5 C-atoms had a more powerful antiseptic power than *n*-propyl *p*-hydroxybenzoate used as a control. Compounds with alkyl group with 6 and 7 C-atoms showed less powerful antiseptic properties than *n*-propyl *p*-hydroxybenzoate although there may have been the question of solubility.

(Received May 10, 1949)

7. 松川泰三, 白川研蔵: ベンゾール核のクロルメチル化について(第2報)*

ニトロベンゾール系化合物のクロルメチル化

Taizo Matsukawa and Kenzo Shirakawa: Chloromethylation of Benzene Nucleus II. Chloromethylation of Nitrobenzene Compounds.

(Research Laboratory, Takeda Pharmaceutical Industries, Ltd.)

著者等は第1報で *p*-Nitrotoluene に濃硫酸中で Paraformaldehyde と塩酸ガスとを作用させ、かなり好収量で 1-Methyl-2-chloromethyl-4-nitrobenzene が生成する事を報告した。この反應で最初に Paraformaldehyde と塩酸ガスから Dichloromethyl ether ($\text{ClCH}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$) が生成し、之がベンゾール核に作用するのか、或は他の機構によつてクロルメチル化反應が行われるのかは未だ明かでない。然しこの方法が他のニトロベンゾール系化合物にどの程度利用出来るかを知る目的で Nitrobenzene, *o*-, *m*-Nitrotoluene 及び *p*-, *o*-Nitrochlorobenzene について本法を試みた。之等の物質中 Nitrobenzene 及び *o*-Nitrotoluene のクロルメチル化に関しては既に 1920 年 Stephen 等¹⁾ が報告している。その方法は之等ニトロ化合物と Dichloromethyl ether を発煙硫酸と濃硫酸の混液中で反應させるか、或は無水塩化アルミニウムを縮合剤として使用するのであるが、収量は余り良好でない。

著者等が濃硫酸中 Paraformaldehyde と塩酸ガスとで行つた結果も Stephen 等と略同様であるが、反應温度が高い為に多量に Diphenylmethane 体が副生した。Nitrobenzene 及び *o*-Nitrotoluene から夫々クロルメチル化して得られる *m*-Nitro-chloromethylbenzene 及び 2-Nitro-4-chloromethyltoluene を酸化し、前者からは *m*-Nitro-benzoic acid、後者からは Nitro-terephthalic acid を得た。*m*-Nitrotoluene の場合には同様にクロルメチル体及び Diphenylmethane 体と推定される物質が得られるが、いずれも精製が極めて困難で、単一物質は得られなかつた。然し粗製のクロルメチル体を酸化し、酸性物質中から Fp 173~174° の無色針狀結晶を得た、本品の性状並に分析値は 3-Nitro-5-methyl-benzoic acid に略一致する。従つてクロルメチル化成績体中に 3-Nitro-5-chloromethyltoluene の存在が推定される。

Stephen 等は *p*- 及び *o*-Nitro-chlorobenzene のクロルメチル化は行われないと述べているが、著者等は *p*-Nitro-chlorobenzene に前記のクロルメチル化反應を行つて、2-Chloro-5-nitro-chloromethylbenzene 及び副生品として 2,2'-Dichloro-5,5'-dinitro-diphenylmethane が得られる事を認めた。前者を酸化し 2-Chloro-5-nitro-benzoic acid にして確認した。*o*-Nitro-chlorobenzene からは 3-Nitro-4-chloromethylbenzene 及び 3,3'-Dinitro-4,4'-dichloro-diphenylmethane が生成した。クロルメチル体は酸化によつて Fp 180~182°, 無色針狀結晶の酸性物質を生成するが、本品は *p*-Chloro-benzoic acid のニトロ化によつて得た 3-Nitro-4-chloro-benzoic acid と全く一致する。Diphenylmethane 体は Fp 206~208° の無色針狀結晶であるが、Stephen 等及び Le Fèvre 等²⁾ は 4,4'-Dichloro-diphenylmethane をニトロ化して得た 3,3'-Dinitro-4,4'-dichloro-diphenylmethane を夫々 Fp 196°, 198~199° と報告して居り、融点に約10度の差がある。併し著者等の得た Diphenylmethane は同時に生成するクロルメチル体の構造から推して他の物質だとは考えられない。

* 「ベンゾール核のメチル化に就て」(松川, 松野, 白川: 本誌 63, 1 [昭 18]) を「ベンゾール核のクロルメチル化」について(第1報)とする。

1) Stephen, Short, Gladding: J. Chem. Soc., 117, 510 (1920).

2) Le Fèvre, Turner: J. Chem. Soc., 1113. (1927)