伴 義雄： β -(3,4-Dimethoxyphenyl)-ethylamine の製法に関する一知見

Yoshio Ban : Preparation of β -(3,4-Dimethoxyphenyl)-ethylamine.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Tokyo*)

エメチン及び関連化合物の原料として相当量の題記アミンを必要とするが、当教室ではこれの製法として知られている数種の方法の中 3,4-dimethoxy- ω -nitrostyrol の電解還元によつて作つている。即ち、

此の種還元には既に古く慶松、高木¹⁾及び近藤²⁾等の文献があり、当教室でも従来この方法を用い何等支障なく済んでいた。即ち陰極として最純鉛板を用い、陰極液として濃塩酸、氷酢、メタノールの混液を用いるのであるが偶々最近常法通りにして作つたアミンの沸点の中が広く、試みにハロゲンの検出を行つたところ明らかに陽性を示し、しかもこのハロゲンが各種還元及び鹼化に抗抵する事から核ハロゲンの存在が疑われた。Carius法によるクロール定量の結果は 1.91%を示した。

惟りに偶々用いた隔膜セル (特に SCP 日本松風陶器に注文作製させたもので一見極めて均質、良質のものと見られるが) が質粗なるため、陽極に発生したクロールの一部が陰極室に侵入してクロール化に与るものと解せられる。そこで余は Fauser が二重隔膜を用いて水の電解により極めて高純度のアンモニア合成用水素を得ているのにヒントを得て Fig. 1 に示すような二重セルを用いて電解還元を行つたところ、粗製アミンとして従来よりも淡色良質のものを得、且つ得量も原料スチロール 10 g より bp₈ 145~146° のハロゲンを全く含まないアミン 5.5~6 g を得、極めて満足すべき結果を得た。

本法は同種アミン例えば、

の場合にも満足すべき結果を示した。

終りに臨み種々御助言を賜りたる菅沢重彦先生に厚く御礼申し上げる。

Fig. 1

実 験 の 部

β -(3,4-Dimethoxyphenyl)-ethylamine 3,4-dimethoxy- ω -nitrostyrol 10 g (念入りに微粉末としたも

* Motofuji-cho, Bunkyo-ku, Tokyo.

1) 高木：本誌 48, 136 (1928).

2) 近藤：本誌 48, 57 (1928).

の), メタノール 150 cc, 氷酢 50 cc, 濃塩酸 40 cc を混じ陰極液とする. 極板には最純度 (99.97%以上) の鉛板を用い陽極液は 20%硫酸とし, 内側隔膜と外側隔膜の間には陽極液をそのまま用いる. かくて 0.07 A (1 cm²) 温度 20~22° で約 6 時間激しく攪拌しつつ還元を行う. 最初黄色の液は無色透明となり, その数滴を取り水を加うるに最早濁らなくなる. 後陰極液を 50~55° の温度で減圧下に濃縮し得たるシラップ状残渣を水に溶かし, ベンゾールで 2~3 度抽出して中性物質を除き, 後冷却下苛性ソーダで強アルカリ性としてベンゾールで抽出. 常法通り乾燥水素気流中で減圧蒸留を行い bp_s 145~146° のアミン 5.5~6 g を得. picrat: 黄色細板状品, mp 165° (decomp).

東京大学医学部薬学科

Summary

During the electrolytic reduction of 3,4-dimethoxy- β -nitrostyrene to β -(3,4-dimethoxyphenyl)-ethylamine, an amine giving positive Beilstein reaction was obtained. By making a double diaphragm, an amine not containing halogen was obtained in good yield.

(Received December 12, 1953)

森 五彦：ペーパークロマトグラフ分析法の研究 (第 6 報*)

定量橋による定量への試み その 2

Itsuhiko Mori: Studies on Filter Paper Chromatographic Analysis. VI*.

A New Technique for Quantitative Determination with
Filter Paper (Quantitative Bridge). (2).

(Kobe College of Pharmacy**)

前報* に於いて有色物質の定量に定量橋が有効であることを報告した. 今回は本法が無色物質に対しても利用出来ることを報告する. 即ち展開中の無色物質の移動を知ることが困難であるため, 有色物質と同様に取扱いことが出来ない. この場合には次の方法を用いると都合がよい.

1. Rf が略々 1 となるような展開液を用い, 溶媒前線の移動に着目する.

2. Rf が略々 等しくなるような色素を同様な定量橋を持つ濾紙上で展開させ, この移動状態から検すべき物質の移動を類推する.

3. 一定の経験により定量橋の位置と溶媒前線との相互状態から物質の定量橋に入つたことを知る.

以上の方法を用いると都合よく行われることを知つた. 物質は余り多量となると種々の現象が起り, 定量橋に占める物質の長さが一様とならないことがあり, 又物質の量と定量橋の巾は適当に選定されねばならない. 特に物質により長く尾を引くような場合は都合わるく, 10 γ 或いは 1 γ , 時には 0.1 γ 以下に於いて直線関係が得

Table I. Relation between Length and Concentration

Concentration of rutin at each spot (γ)	Length of the substances spread over the quantitative bridge (mm.)
3.4	3.6
6.8	6.8
10.2	10.0
13.7	13.0
20.5	18.0
27.4	24.0

* 日本薬学会近畿特別例会講演 (1953 年 10 月). 第 5 報: Science, in press, 近畿例会講演 (1953 年 7 月).

** Motoyama, Higashinada-ku, Kobe.