Summary

A method of identifying atropine or scopolamine in Opium Alkaloid-Atropine or -Scopolamine Injections was established. The parenteral solution is basified with ammonia by which papaverine, narcotine, and most of morphine precipitate. This is filtered and the filtrate is extracted with ether by which codeine and atropine or scopolamine dissolve in the organic solvent. Codeine and atropine are isolated by the Marmes' reagent and identified by the Vitali reaction. Atropine could not be identified in Eukodal-hydrocotarnine-atropine injection by this method and this was effected by the addition of 2,4-dinitrophenylhydrazine to the parenteral solution by which Eukodal precipitates. To this is added acetone to precipitate the excess reagent and centrifuged. The clear, supernatant solution is extracted with benzene into which transit atropine and hydrocotarnine. Atropine and hydrocotarnine are isolated by paper chromatography, the atropine band is extracted with methanol, and identified by the Vitali reaction.

(Received October 15, 1954)

掛見喜一郎, 楠田冬樹, 森井了平: Propylene Glycol Stearate の異性体の合成

Kiichiro Kakemi, Fuyuki Kusuda, and Ryohei Morii: Syntheses
of Isomers of Propylene Glycol Stearates.

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

グリコール類の高級脂肪酸エステルについては、従来より坐薬、軟膏等の基剤として又界面活性剤として有望視されているものであつて、著者等はその1つとしてプロピレングリコールのステアリン酸エステルを合成しようとしたが、その融点については Table I に示す如く文献によつてまちまちである。これはプロピレングリコールステアレートについて、3つのモノエステル、2つのジエステルの位置異性体が存在するため従来の方法の如く原料たるブロムヒドリン類の完全な精製分離を行わずにエステル化する場合、これ等物質が種々の割合に混合するためであらうと考えられる。又これ等異性体については単離確認した文献記載なく、よつて著者等は3種のブロムプロパノール異性体を緒方、伊藤¹⁾、Nef²⁾、Bancroft³⁾の各方法に従つて別々に合成し、これとステアリン酸カリウムとを縮合させて新に Table I に掲げたような2種の propandiol distearate と3種の propandiol monostearate を合成し、従来の融点の記載に誤のあることを認め、これを訂正した。

Table I

物質名	構造式	融 点	
		従来の文献	著者等の得たもの
I 1,2-Propanediol monostearate-(1)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OR} \end{array}$	33~37 ⁴⁾ 43~46 ⁵⁾	41.5 ^o
II 1,2-Propanediol monostearate-(2)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OH} \end{array}$	44 ⁶⁾	44.0 ^o
III 1,3-Propanediol monostearate-(3)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OR} \quad \quad \text{OH} \end{array}$		51.0 ^o

* Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

1) 緒方, 伊藤: 本誌 **63**, 477 (1943).

2) J. U. Nef: Ann. **335**, 264.

3) G. R. Bancroft: J. Am. Chem. Soc. **41**, 426 (1919).

4) J. C. Bird: J. Am. Pharm. Assoc. **26**, 475 (1937).

5) J. Dollinger: Soap Sanit. Chemicals **25**, 37 (1949).

6) G. W. Fiero: J. Am. Pharm. Assoc. **34**, 56 (1945).

7) Abderhalden: Ber. **47**, 1. (1909)

IV	1,2-Propanediol distearate-(1,2)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array}$	40° ⁷⁾	59.0°
V	1,3-Propanediol distearate-(1,3)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array}$		61.5°

なお元素分析を施行せられた穂積啓一郎氏にお礼申し上げる。

実 験 の 部

1,2-Propanediol monostearate-(1) 並びに distearate-(1,2) 十分に精製乾燥したステアリン酸カリウム 9.4 g と 1-bromopropanol-(2) 4 g をよく混和し、還流冷却器を附し湿気を遮断して油浴中 125~130° で 6 時間加熱攪拌。ブロムヒドリンの還流が停ると共に内容物は粥状を呈し遂に上方に液層が分離。この液層の増加を認めなくなつてから加熱を止め内容物をエーテルで煮沸抽出し、このエーテル液を汙過後エーテルを留去し、次にエタノールに溶かしこれに 10% 塩化バリウム溶液及び 10% アンモニア水を加えて遊離のステアリン酸をバリウム塩とし、同時に沈澱して来るエステルを汙取しこれをエーテルにて抽出し、エーテル溶液は 3% 炭酸ナトリウム水溶液次いで水とよく振りまぜ、エーテル層を分取し芒硝で乾燥後、エーテルを留去し残渣をメタノールより再結晶して、白色針状晶、mp 59° のジステアレートを得。C₃₉H₇₆O₄ 計算値 C 76.98, H 12.50, 実験値 C 77.19, H 12.78。このジステアレートを汙取した母液を濃縮後氷室に放置すれば、さらに結晶が多量析出。この結晶を繰返しメタノールより再結晶すれば白色針状晶、mp 41.5° のモノステアレートを得。C₂₁H₄₂O₃ 計算値 C 73.68, H 12.28, 実験値 C 73.93, H 12.18。

1,2-Propanediol monostearate-(2) 2-Bromopropanol-(1) とステアリン酸カリウムより (1) の場合と同様に縮合し白色針状晶、mp 44° の 1,2-propanediol monostearate-(2) を得。C₂₁H₄₂O₂ 計算値 C 73.68, H 12.28, 実験値 C 73.65, H 12.38。

1,3-Propanediol monostearate-(3) 並びに distearate-(1,3) 3-bromopropanol-(1) とステアリン酸カリウムより (1) の場合と同様に縮合して白色針状晶、mp 61.5° のジステアレートを得。C₃₉H₇₆O₄ 計算値 C 76.98, H 12.50, 実験値 C 77.03, H 12.47。ジステアレートの母液より白色針状晶、mp 51° のモノステアレートを得。C₂₁H₄₂O₂ 計算値 C 73.68, H 12.28, 実験値 C 73.74, H 12.49。

京都大学医学部薬学科

Summary

Three isomers of propanediol monostearate and two isomers of the distearate were prepared in pure state and the erroneous data in the existing literature for these compounds were corrected as follows: 1,2-Propanediol monostearate-(1), m.p. 41.5°; monostearate-(2), m.p. 44.0°; and distearate-(1,2), m.p. 59.0°. 1,3-Propanediol monostearate-(3), m.p. 51.0°; distearate-(1,3), m.p. 61.5°.

(Received October 22, 1954)

掛見喜一郎, 楠田冬樹, 森井了平: LiAlH_4 を用いた Bromopropanol 類の合成

Kiichiro Kakemi, Fuyuki Kusuda, and Ryohei Morii: Synthesis of Bromopropanol with Lithium Aluminum Hydride.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto)

著者等の propylene glycol stearate の異性体の合成¹⁾に当つて、その原料である 3 種の bromopropanol 異性体の合成は、従来の文献記載の方法²⁾によるときは、操作は煩雑でしかも得量も悪い。今回我々は LiAlH_4 を用い、これ等物質を非常に簡単にかつ好収量で合成し得た。すなわち従来の方法によれば 1-bromopropanol-(2) (I) は allyl bromide に硫酸附加を行ない、これを加水分解して得ており 2-bromopropanol-(1) (II) は

1) 掛見, 楠田, 森井: 本誌 75, 108 (1955)。

2) 緒方, 伊藤: 本誌 63, 477 (1943)。