UDC 547.589.2 : 547.232.1

橋本徳二, 長瀬すみ: Phthalaldehydic Acid と Nitromethane の縮合:
Isocarbostyryl の合成

Tokuji Hashimoto and Sumi Nagase: Condensation of Phthalaldehydic Acid
with Nitromethane: Syntheses of Isocarbostyryl.

(The Medical Institute of Sasaki Foundation*)

Condensation of phthalaldehydic acid with nitromethane in alkaline state affords *o*-(2-nitrovinyl)benzoic acid in a good yield. Its reduction with phosphorus and hydriodic acid to form *o*-(2-aminovinyl)benzoic acid hydriodide and its treatment with alkali and hydrochloric acid gave isocarbostyryl in 70% yield. After reduction of *o*-(2-nitrovinyl)benzoic acid with stannous chloride and hydrochloric acid, treatment of the reduction product with hydrochloric acid also afforded isocarbostyryl.

(Received November 6, 1959)

著者等は, さきに phthalaldehydic acid と無水グリニン¹⁾ およびヒダントイン類²⁾ 等との縮合物はアルデヒド基の結合位置における二重結合が還元されず, 還元加水分解を同時におこなう場合, いつも isocarbostyryl-3-carboxylic acid を生成することを報告した. 今回は nitromethane と phthalaldehydic acid を縮合させ, この縮合物を還元して hydroisocarbostyryl を得ることができるかどうかを検討した.

phthalaldehydic acid はアルカリ性で nitromethane と容易にしかも好収量で縮合物 (I) を得る. この物質をヨウ化水素酸+隣で還元をおこなうと nitro 基のみ還元され amino 化合物 (II) を生成する. すなわち, この条件では二重結合の還元されないことは先の例^{1,2)} と同様である. この (II) を塩酸で処理すれば好収量で isocarbostyryl を得る.

isocarbostyryl の生成については文献に数種の報告があるが, 合成法としては収率低く適当でない. 最近 Knox 等³⁾ が isoquinoline の酵素酸化により, また Ochiai 等⁴⁾ は isoquinoline N-oxide の無水酢酸による転位反応で好収率で得たと報告している. 著者等の方法でも, これらと同様, 簡単に好収量で得た. 還元方法として塩化錫を用いても同様の結果を得るが, この場合収率は低い. また Raney Ni による接触還元は続行している. これについては別に報告する.

実 験 の 部

***o*-(2-Nitrovinyl)benzoic acid** phthalaldehydic acid 10 g, nitromethane 4.1 g を MeOH 50 cc にとかし, -5° に冷却, 攪拌しつつ NaOH 6.3 g, 水 22 cc の冷液を 2 hr かかつて加え, さらに室温で 1 hr 攪拌をつづける. 5N HCl 40 cc 中に注ぐ. 縮合物 (I) 9.2 g を得. (収率 72%). MeOH より再結晶, 無色板状晶. mp $129\sim 130^{\circ}$. $C_9H_7O_4N$ 計算値 C 55.44, H 3.63, N 7.20, 実験値 C 55.49, H 3.52, N 7.10.

***o*-(2-Nitrovinyl)benzanilide** 縮合物 (I) 1.5 g, aniline 0.8 g を油浴中 120° で 6 hr 加熱, 水蒸気で過剰の aniline を除く. 析出した油状物を MeOH に溶解, 放置して結晶を得る. MeOH より再結晶, mp $151\sim 153^{\circ}$ の黄色結晶 1.1 g を得. $C_{15}H_{12}O_3N_2$ 計算値 C 67.16, H 4.48, N 10.45, 実験値 C 67.17, H 4.39, N 10.44.

*1 2, 2-chome, Surugadai, Kanda, Chiyoda-ku, Tokyo.

1) 橋本, 尾山 (長瀬の旧姓): 本誌 **74**, 1287(1954).

2) 長瀬: 日化投稿中.

3) W. E. Knox, W. I. Groseman: J. Am. Chem. Soc. **70**, 2172(1948).

4) E. Ochiai, M. Ikehara: Pharm. Bull. (Japan) **3**, 454(1955).

***o*-(2-Aminovinyl)benzoic acid** 縮合物 (I) 10 g, HI ($d=1.7$) 100 cc, P 10 g を 5 hr 還流煮沸, 水ですめて汙過, 減圧で HI を留去. HI 塩の粗結晶 10 g を得. MeOH から再結晶, 無色の針状晶 mp 224~225° (decomp). $C_9H_{10}O_2NI$ 計算値 C 37.11, H 3.43, N 4.81, 実験値 C 37.41, H 3.51, N 4.71.

上記 HI 塩 2.3 g を *N* NaOH 8 cc と 5 hr 加熱還流後放置. amino 化合物 0.9 g を得. benzene より再結晶. 無色針状晶 mp 161~162°. $C_9H_9O_2N$ 計算値 C 66.26, H 5.52, N 8.59, 実験値 C 66.00, H 5.47, N 8.92. IR λ_{Nujol}^{max} 3292, 3235 cm^{-1} (NH_2), 2300-3200 cm^{-1} (OH of COOH), 1669 cm^{-1} (COOH).

Isocarbostyryl 上記の遊離 amine 0.8 g に 5*N* HCl 8 cc を加えると全部溶解する. この液を水浴上で蒸発, 少量の水を加えて汙取, 収量 0.7 g (定量的). 水より再結晶. 無色針状晶 mp 208°. これは混融により isocarbostyryl であることを確認. C_9H_7ON 計算値 C 74.48, H 4.86, N 9.66, 実験値 C 74.39, H 5.04, N 9.57.

縮合物の $SnCl_2$ による還元 縮合物 (I) 9.5 g を EtOH 100 cc に溶解し, $SnCl_2$ 35 g, conc HCl 150 cc の液に加える. 一夜氷室に放置. 塩化錫復塩 9 g を得. Sn 塩 2 g, *N* NaOH 40 cc を 5 hr 還流後 HCl 酸性とし水浴上で蒸発, 残留物を熱湯より再結晶, 無色針状晶 0.5 g. mp 208°, 混融により isocarbostyryl であることを確認.

佐々木研究所

UDC 542.941.7

穂積啓一郎: 新接触還元装置について

Keiichiro Hozumi: An Improved Apparatus for Catalytic Hydrogenation.

(Faculty of Pharmacy, Kyoto University*1)

A compact apparatus for catalytic hydrogenation, in which the reaction flask and gas burette are combined and easily mounted on usual magnetic stirrer, is described. When in use, the reaction mixture is placed in the reaction flask, combined with a gas burette of a suitable volume, and clamped to a magnetic stirrer. The water level in the burette is raised to almost the upper end and hydrogen is introduced from the cock S1 or S3, indicated in Figs. 1 and 2, to exchange the air inside the apparatus with hydrogen. The cock S2 or S4 is then closed, water level in the burette is lowered, the cock S1 or S3 is closed, and the reaction is started. When the Adams platinum is used, the sample is placed in a glass basket and hung on the hook at the lower end of the hydrogen-inlet tube. After hydrogenation over platinum oxide is completed, the apparatus as a whole is tilted 45°, and the basket is dropped into the reaction solution. This apparatus is simple, exchange of the air with hydrogen is easy, and the procedure is stable since there is no escape of hydrogen. A more accurate determination can be made by immersion of the reaction flask in a beaker filled with water at room temperature.

(Received February 16, 1960)

接触還元は不飽和結合数の測定など定量的な目的のみでなく, 合成や構造研究における一つの反応過程としても繁用されるものであつて, 他の多くの有機分析装置が微量化されつつあるにも拘わらず, 0.1~1 g, 場合によってはそれ以上の試料を対象とする接触還元の操作はますます利用の機会が多くなっている現状である. 還元装置としてはいわゆる“マーゲン”を機械的にふりまぜ, ここで吸収される水素をマーゲンに連絡したガスビュレットで読み取る方式¹⁾が普及しており, 最近攪拌方法を磁気攪拌に改めたものが考案されている²⁾とはいえ, 一般に嵩高で, かつ構造上器内の水素置換が困難なものが多い.

著者は近時スタンド付の磁気攪拌器が広く一般の試験研究室に普及している状態にかんがみ, 反応フラスコとガスビュレットを一体に組み合わせてこの上に載せるようにした簡単な常量接触還元装置を試作し, コンパクト

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

1) 落合, 津田: “有機微量少量定量分析法”, 第4版 246, 南山堂.

2) 三田村商店: “有機元素定量分析装置カタログ”.