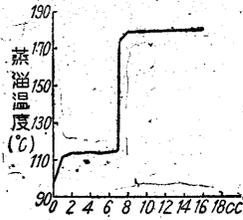


実験ノート

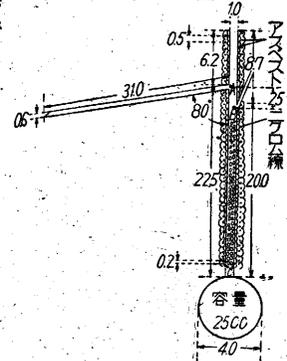
小型精溜装置と圓錐底型 四ツ口・フラスコ

I. 比較的多量でない、例えば 20 cc 附邊の液體を精密分溜しようと思うときは次のような精溜装置が簡単でよい。この装置では 4 cc ほどの釜残はさげられないが例えば純ピリジン (bp. 114~115°C 未補正) 10cc と純フェノール (bp. 180°C, 未補正) 10 cc を混合して 1 時間煮沸した時に生ずる混合物の蒸溜特性は第 1 圖の通りで 3.0cc のピリジンが共沸化合物をつくることを知ることができたし遊離ピリジン 7 cc はあざやかに分離収得することができた。

装置としては第 2 圖のようなガラス製枝付フラスコにアスベストひも(細手)ニクロム線、アスベストひも(細手)の順で



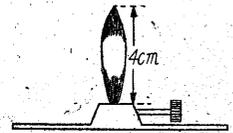
第 1 圖



第 2 圖

内側から巻く、ニクロム線は 100 W のものを上部は粗に、下部に従って密(最上部間隔 5 mm, 最部下間隔 2 mm)に巻く。B 部にななめに側管を設け、主管、側管それぞれに特殊細型温度計(径 3mm, 長さ 20 cm 位, 0~250°C, 1° 目盛, 市販入手)を挿入し、それぞれ A, B 點にその水銀球がくるようにする。フラスコの球狀部に近い C には「くびれ」を設け、充填ガラス球 (d=3 mm) が落ちないようにする。B の温度計の水銀球にふれない程度のところから C までガラス球を充填する。

ニクロム線に通電し、變壓器およびスライド抵抗を用いて A~B の温度差が常に 1.5~2.0°C になるように調節する。加熱は第 3 圖のようなマイクロバーナーで G.S. 式バーナーを裸にしたものでアスベスト金銅を通してフラスコ



第 3 圖

底部を加熱する。焰の高さ最高 4 cm, 太さ最大 0.5 cm, 焰頂と金銅間を 1 cm とした。滴下口 D は約 45°C に切り、なお圖のように引出して溜滴をできるだけ小さくした。バーナーおよびフラスコ部は風から遮蔽する。この場合、冷却器は特に具備しないで、溜出側管で充分であった。流出速度は 1 分間 1 滴を嚴守する。

II. H. E. Ungard が考案した圓錐底型のゲニアール・フラスコ(化學の領域, 6 月號, 63) は三ツ口であるが有機合成には四ツ口がさらに便利であり、われわれのところでは戦後すぐに考案して「ながる式フラスコ」とよんでいた。少量の場合絶対に便利である。

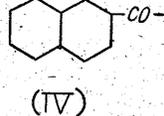
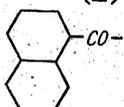
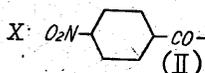
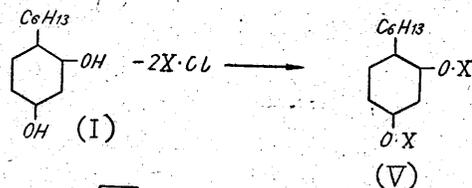
(永井芳男・青山正壯)

速報 30

ヘキシル・レゾルシンの 二、三の新エステル

永井芳男・田邊正士・黒川昭壽

合成蛔虫驅除劑は P. D. Lamson¹⁾ の研究以後、現在までに種々な化合物が試作されたが結局著名なヘキシル・レゾルジン (I) が最良とされている。しかし、その 2 個の遊離ヒドロキシル基により消化器粘膜炎を害するため、経口使用ははなはだ困難を伴い現在ばもつばらカプセル等が使用されている。従て、I の無刺戟



性化の努力として従来、I のエーテル類、エステル類又は鹽基との分子化合物等が試作され、又鹽素化合物も合成された。ここには I とそれぞれ *p*-ニトロ鹽化ベンゾイル (II-Cl), α -鹽化ナフトイル (III-Cl) ならびに β -鹽化ナフトイル (IV-Cl) とを Schotten-Baumann 法により 3 種のヂエステル (V, X=II, III, IV) を合成したことについて述べる。いずれも新化合物である。

I はエーテルより 3 回再結晶を繰返して極めて純粹とした白色微針狀結晶で m.p. 66~67°C のものを用いた。

a) ヘキシル・レゾルシン-*p*-ニトロベンゾエート (V, X=II) 50 cc 三ツ口・フラスコに I, 2.0 g を苛性ソーダ水溶液 (10%) 10.4 g に溶解し、これに II-Cl (m.p. 72.5~73.5°C) 4.8 g をエーテル 32 cc に溶解した溶液を一時に加え、室温で 2 時間急激に氣密攪拌する。エーテル溶液を加えるとなだちに温度が上昇し約 5 分間で最高 31°C となり、攪拌をつづけるうち、次第に下降して室温 (20°C) となる。I の苛性ソーダ溶液の橙色は消失し、エーテル溶液は黄色となり白色沈澱が生成する。

反應後生成物を濾別し、最初 10% 苛性ソーダ水溶液で洗滌し次で水で中性まで洗滌、60°C で乾燥する。

淡黄色結晶 (m.p. 88.0~88.5°C) 3.7 g を得た。濾液を常法により処理し、黄色結晶 (m.p. 87.5~88.5°C) 0.8 g を得た。粗製品として合計 4.5 g、理論收量の 89.5% に當る。エーテルより再結晶すれば美麗な淡黄色柱狀結晶となる。m.p. 88.0~88.5°C、エーテル、アセトン、ベンゼンに易溶、アルコールに比較的難溶である。

分析：試料 43.4 mg N₂ 2.13cc (20°C, 761 mmHg)

實測値 (%) N...5.73

C₂₆H₂₄O₈N₂ (V, X=II)

に對する理論値 (%) N...5.69

b) ヘキシル・レゾルシン-チ- α -ナフトエート

(V, X=III) α -鹽化ナフトイル (III-Cl) は α -ナフトル・アミン (m.p. 49.0~50.0°C) よりニトリル、カルボン酸を経て合成した純品、淡黄色結晶 (m.p. 37.0~38.0°C) を用いた。a) 同様に、I 0.5 g を苛性ソーダ水溶液 (10%) 2.6 g に溶解し、これに III-Cl 1.25 g をエーテル 5 cc に溶解した溶液を一時に投入し密栓して室温で 2 時間激しく振盪する。エーテル溶液を投入後しばらくして温度が上昇し、約 10 分後には最高 27°C となり次で漸次下降して室温となる。内容は液状のまま、エーテル溶液が僅かに黄色に着色する。反應後エーテル溶液を分離し、最初 10% 苛性ソーダ溶液で洗液が着色しなくなるまで洗滌、次で水で中性洗滌、分離後、鹽化カルシウムで脱水、エーテルを

蒸發すると黄色粘稠物を得る。こむを無水エタノール 80cc より再結晶すると美麗な白色柱狀結晶 (m.p. 64.0~65.0°C) 0.45 g を得た。エーテル、アセトン、ベンゼンに易溶、アルコールに比較的難溶。

分析：試料 20.1 mg CO₂ 59.8 mg H₂O 11.0 mg

實測値 (%) C 81.13 H 6.10

C₃₄H₃₀O₄ (V, X=III)

に對する理論値 (%) C 81.13 H 6.02

c) ヘキシル・レゾルシン-チ- β -ナフトエート (V,

X=IV) β -鹽化ナフトイル (IV-Cl) は β -ナフトル・アミン (m.p. 109.0~110.0°C) より α -と同様に合成した純品、無色針狀結晶 (m.p. 150.5~151.5°C) を用いた。エステル合成については b) と全く同様である。美麗な白色柱狀結晶 (m.p. 61.0~62.0°C) 0.35 g を得た。エーテル、アセトン、ベンゼンに易溶、アルコールに比較的難溶である。

分析：試料 18.2 mg CO₂ 54.1 mg H₂O 9.6 mg

實測値 (%) C 81.08 H 5.90

C₃₄H₃₀O₄ (V, X=IV)

に對する理論値 (%) C 81.25 H 6.02

文献：1) Paul D. Lamson, Roger W. Stoughton & Ailan D. Bass; J. Pharm. & Exp. Therap., 56, 64 (1936)

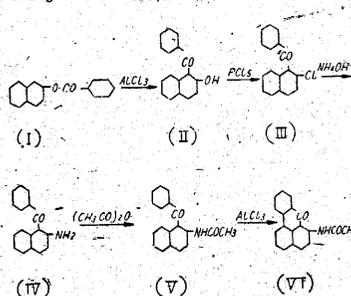
この研究は昭25年度文部省科學試驗研究費による研究の一部である。

速報 31

ベンゾイルナスタレンの二、三の新誘導體

永井芳男・田邊正士・高橋武光

β -ナフトル安息香酸エステル (I) を原料として、1-ベンゾイル 2-オキシナフトレン (II), 1-ベンゾイル 2-クロルナフトレン (III), 1-ベンゾイル 2-アミノナフトレン (IV) を経て、1-ベンゾイル 2-アセトアミノナフトレン (V) を合成し、更に (V) の AlCl₃ による環化を試みた。



(II) の合成は (I) 40 g と AlCl₃ 22 g とをテトラクロエタン 400 g 中で 135~140°C に 5 時間氣密攪拌する。水蒸氣蒸溜により溶剤をのぞき、生成物を

濃縮乾燥する。收量 38 g (理論量の 95%)、融點 138~139°C。エタノールより再結晶すれば淡黄色針狀結晶を得る。融點 139~140°C。 (III) の合成は (II) 10 g と PCl₅ 20 g とを 70°C に 30 分氣密攪拌する。内容を水に投入して生成物を濾別、乾燥し、エタノールより再結晶する。收量 8.5 g (理論量の 79%)、無色板狀結晶、融點 119°C。アルカリ熔融法により鹽素分析を行い、試料 0.10 g より AgCl 0.0568 g を得た。Cl

% 13.85 (C₁₇H₁₁OCl として計算値 Cl% 13.80)。 (IV) の合成は (III) 20 g、NH₄OH (23%) 50cc、銅粉 2 g を振盪式オートクレーブで 230°C に 4 時間反應させ、生成物を濾別、乾燥する。この生成物につき同様の操作を更に 2 回くりかえし、生成物を含水ピリジン (50%) より再結晶する。收量 3 g (理論量の 17%)、黄色針狀結晶、融點 165~166°C。これは鹽素化合物をふくまず、Na⁺ 熔融法により N の存在を確認し、又アセチル化し得た。 (V) の合成は (IV) 5 g を氷醋酸 50 cc に溶解し、無水醋酸 2.5 g を加え 30 分煮沸する。溶液を濃縮し、生成物をエタノールより再結晶する。收量 4 g (理論量の 70%)、淡黄色結晶、融點 144~145°C。加水分解すれば (IV) となることを認めた。以上の (III)、(IV)、(V) はいずれも文献未記載の新化合物で、再結晶品は極めて純粹である。エタノール、ベンゼン、ピリジン等の一般有機溶剤によく溶け、濃硫酸溶液の呈色は三者とも赤橙色である。

次に (V) 1 g を AlCl₃ 5 g とともに 140~145°C に 2 時間氣密攪拌する。生成物を水に投入、濾別、乾燥し、エーテルで抽出する。エーテルを蒸溜して生成物をベンゼンより再結晶し黄色微針狀結晶を得た。融點 222~223°C。これは 6-アミノベンズアンスロンをアセチル化して得た 6-アセトアミナベンズアンスロン* (VI) と融點が一致した。従つて (V) は AlCl₃ により環化されて (VI) が生成したことを認めた。 (V) → (VI) の反應は (VI) を生成する一つの新方法である。

* W. Bradley and G.V. Jadhay. J.C.S., 1948, pp. 1622-1626.