

sind, so ist die Erniedrigung eine bedeutende und zwar etwa 40°C. Dies geht auch aus der folgenden Tabelle hervor. (Tabelle III.)

Der Refraktionsindex ist, wie dies aus Tabelle 1 und 2 hervorgeht, beim Py-Tetrahydrochinolin am stärksten, beim Dekahydrochinolin am schwächsten und der des Bz-Tetrahydrokörpers liegt dazwischen.

Die spezifische Exaltation ist bei jedem Py-tetrahydriertem Chinolin positiv, beim Bz-tetrahydrierten Derivat (vergl. folgende Tabelle) negativ. Bei Dekahydrochinolinderivaten ist sie meist positiv, bei einigen jedoch negativ. (Tabelle IV.)

Kinzô Kafuku, D. Sc.; Nobutosi Itikawa, u. Ryô Katô:
Über die Aufspaltung des Dioxymethylenätherringes durch Methylmagnesiumjodid. (Mitteilung aus dem Laboratorium der industriellen Abteilung, Government Research Institute of Formosa, Taihoku, Formosa.)

Einer der Verfasser (K. Kafuku) hat früher über die Wirkung des Methylmagnesiumjodids auf Safrol, Isosafrol, und Hydrosafrol gearbeitet und über die Aufspaltung ihres Dioxymethylenätherringes unter Bildung von Safroegenol, Isosafroegenol, resp. Hydrosafroegenol berichtet⁽¹⁾. In diesen Fällen spaltet der Methylenätherring sich in ein Hydroxyl und ein Äthoxyl auf, und das erstere nimmt die Lage (3) gegen die Kohlenwasserstoffseitenkette (1) ein, während das Äthoxyl bei (4) gebildet wird. Nun trat an uns die Frage heran, ob jeder Dioxymethylenätherring auf demselben Wege genau wie bei den vorigen Fällen zu einem Hydroxyl und einem Äthoxyl mittels Methylmagnesiumjodid aufgespalten werden kann. Zu ihrer Klärung behandelten wir Apiol, Isoapiol, Myristicin, und Isomyristicin nach unserer Methode und

(1) Report of the Department of Industry, Government Research Institute of Formosa, No. 6 p. 1-14, 1925; Diese Zeitschrift, 521-609; Acta Phytochimica, II (3), 113.

TABELLE III.

	K. P.				
	Nichthydrierte Verbindungen	Bz-Tetrahydro Verbindungen	Py-Tetrahydro Verbindungen	Dekahydro Verbindungen	Hexahydro Verbindungen
chinolin	237°	213° (756.5 mm)	244°-246°(720 mm)	199°-200°(757mm)	226°(720mm)
chinaldin	244°-245°(750 mm)	224°-225°(757.1mm)	246°-248°(709 mm)	206°(760mm)	—
6-Methylchinolin	257°-258°(745 mm)	—	262.3°(712mm)	213°(760mm)	—
7-Methylchinolin	259.7 (747 mm)	—	143°(18mm)	218°(756mm)	235°(757.5mm)
8-Methylchinolin	247°-248°(751 mm)	220°-221°(744.5mm)	255°-251°(717mm)	208°-209°(757mm)	237°-238°(760mm)
2,4-Dimethylchinolin	264°-265°	250°-251°(759 mm)	253°(755mm)	219°(756.5mm)	—
2,6-Dimethylchinolin	266°-267°	236.5 (764 mm)	267°	218°-219°(757mm)	—
2,7-Dimethylchinolin	264°-265°	238° (760 mm)	260°-261°(761.8mm)	220°(757.5mm)	—
2,8-Dimethylchinolin	252°	233°-234°(755.9mm)	260°-262°	216°(757.5mm)	—
2,4,6-Trimethylchinolin	277°-278°	256°-257°(758.5mm)	(A) 265°-266°(758mm) (B) 261.5°(762.5mm)	236°-238°(758.2mm)	—
2,4,7-Trimethylchinolin	280°-281°(760 mm)	259°-260°(766.3mm)	269°-270°(759mm)	241°-243°(764.5mm)	—
2,4,8-Trimethylchinolin	269°-270°(759 mm)	251°-252°(760mm)	260°-261°(759mm)	242°-243°(760mm)	—

TABELLE IV.

	d_4^{20}	n_D	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d_4^{20}}$		R_{MD}	$R_{\Sigma D}$
			Gef.	Ber.		
Py-Tetrahydrochinolin	$d_4^{26.5} = 1.0531$	1.82(26.5°)	42.429	$C_9H_{11}N\frac{1}{3}(N^{-(C)_2})$ = 41.560	(+) 0.867	(+) 0.652
2-Methyl-Py-tetrahydrochinolin	$d_4^{26.5} = 1.0141$	1.56363(26.5°)	47.157	$C_{10}H_{13}N\frac{1}{3}(N^{-(C)_2})$ = 46.178	(+) 0.979	(+) 0.665
8-Methyl-Py-tetrahydrochinolin	$d_4^{26.5} = 1.0354$	1.57697(26.5°)	47.082	„	(+) 0.904	(+) 0.613
2,4-Dimethyl-Py-tetrahydrochinolin	$d_4^{26.5} = 0.9979$	1.554205(26.5°)	51.759	$C_{11}H_{15}N\frac{1}{3}(N^{-(C)_2})$ = 50.796	(+) 0.983	(+) 0.598
2,7-Dimethyl-Py-tetrahydrochinolin	$d_4^{26.5} = 0.99544$	1.55588(26.5°)	52.022	„	(+) 1.226	(+) 0.768
2,8-Dimethyl-Py-tetrahydrochinolin	$d_4^{20} = 0.9989$	1.56478(20°)	52.522	„	(+) 1.726	(+) 1.0712
2,4,6-Trimethyl-Py-tetrahydrochinolin	$d_4^{31} = 0.97548$	1.544354(31°)	56.713	$C_{12}H_{17}N\frac{1}{3}(N^{-(C)_2})$ = 55.414	(+) 1.299	(+) 0.741
2,4,7-Trimethyl-Py-tetrahydrochinolin	$d_4^{20} = 0.9857$	1.55591(20°)	57.109	„	(+) 1.695	(+) 0.967
2,4,8-Trimethyl-Py-tetrahydrochinolin	$d_4^{20} = 0.98639$	1.55598(20°)	57.074	„	(+) 1.660	(+) 0.947

konnten in der Tat die Umwandlung dieser Körper in die entsprechenden monohydroxylhaltigen Phenoläther feststellen. Den Produkten geben wir die Namen Apiolol, Isoapiolol, Myristicinol, und Isomyristicinol nach den Ausgangsmaterialien.

Um Apiolol u.s.w. darzustellen, dunstet man der frisch bereitete Methylmagnesiumjodid bis zur syrupösen Konsistenz ein, und kocht es mit der konzentrierten Lösung des Ausgangsmaterials (Apiol, Myristicin, u.s.w.) in Benzol zehnstundenlang auf dem Wasserbade unter Umrühren am Rückfluss. Dann dampft man das Benzol ab und zersetzt nach dem Abkühlen das Reaktionsgemisch mit zerkleinertem Eis vollständig und unterwirft es der Dampfdestillation. Die so gewonnenen Produkte zeigen die folgenden Eigenschaften:

Apiolol)

Sdp. 165-167,5°/9mm.

$d_{17}^{17/4}$ 1,1037

n_D^{17} 1,5264

Acetat: Schmp. 42-43°

V.Z. Ber. f. $C_9H_5C_6H(OCH_3)_2(OC_2H_5)(OCOCH_3)$. 200

Gef. 207

Benzoat: Schmp. 86-87°

V.Z. Ber. f. $C_9H_5C_6H(OCH_3)_2(OC_2H_5)(OCOC_6H_5)$. 157,3

Gef. 160

Methyläther: Sdp. 168-170°/11mm., $d_{22}^{22/4}$ 1,0653,

n_D^{22} 1,5268, Methoxylzahl Ber. 36,9 Gef. 30,9.

Isoapiolol).

Sdp. 175°/7mm.

$d_{17}^{17/4}$ 1,1428

n_D^{17} 1,5506

Acetat: Schmp. 73-74°

V.Z. Ber. f. $C_{15}H_{20}O_5$ 200

Gef. 196

Benzoat: Schmp. 98-99°

V.Z. Ber. f. $C_{20}H_{22}O_5$ 157,3

Gef. 157

Methyläther: Sdp. 180–182°/32mm., d_{4}^{18} 1,0759,
 n_{D}^{19} 1,5300, Methoxylzahl Ber. 17,6, Gef. 17,5

Myristicinol)

Sdp. 153–155°/6mm.

d_{4}^{20} 1,0818

n_{D}^{20} 1,5287

Methoxylzahl Ber. f. $C_9H_9C_6H_2(OCH_3)(OC_2H_5)(OH)$ 14,9

Gef. 14,9

Benzoat: Schmp. 57–58°

Methyläther: Sdp. 120–122°/3mm., d_{4}^{25} 1,030,

n_{D}^{25} 1,5202, Methoxylzahl Ber. 27,9 Gef. 27,7

Isomyristicinol)

Schmp. 34–35°

Methoxylzahl Ber. 14,9, Gef. 14,87.

Alle diese neugefundenen Körper sind in Alkalien löslich, zeigen die eigentlichen Farbenreaktionen mit Ferrichlorid, und haben einen spezifischen Geruch. Ob die neugebildeten Hydroxylgruppen sich in der Position (3) zur Kohlenwasserstoffseitenkette (1) befinden, ist noch nicht festgestellt worden und wird später mitgeteilt werden.

(Juni 19. 1926) *Autoref.*

H. Ojiyama, Y. Hasegawa und H. Matsumura: *Die Synthese neuer Derivate der Barbitursäure.*

Unter den heute als Hypnotica verwendeten Barbitursäurederivaten sind Veronal, Proponal, Dial und Luminal etc. allgemein bekannt.

Diese Verbindungen werden im allgemeinen durch Kondensation substituierter Malonsäureester mit Harnstoff dargestellt. Doch gehört die zu dieser Synthese erforderliche Herstellung der Malonsäure aus Monochloressigsäure keineswegs zu den angenehmen Arbeiten, überdies lässt die Ausbeute viel zu wünschen übrig.

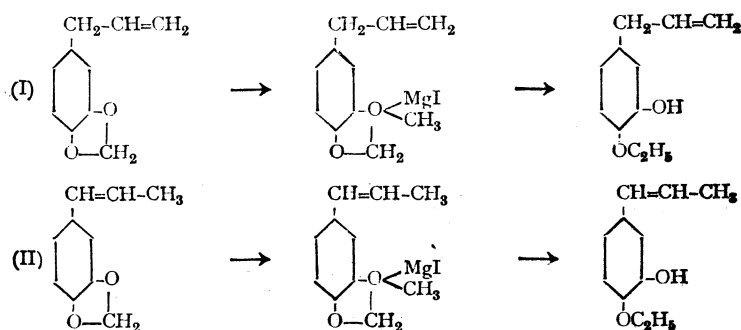
Nach Lapworth und Mc. Rae (Jour. Chem. Soc. **121**, 1699) liefert die Kondensation aromatischer Aldehyde mit Cyanessigsäurem

グリニアル試薬によるデオキシメチレンエーテル環の開放に就て

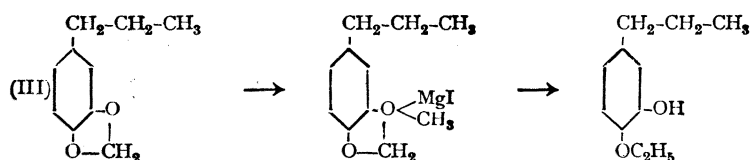
K. Kafuku, N. Itikawa und R. Kato: Über die Aufspaltung des Dioxymethylenätherringes durch Methylmagnesiumjodid.

理學博士 加 福 均 三
理 學 士 市 川 信 敏
加 藤 亮

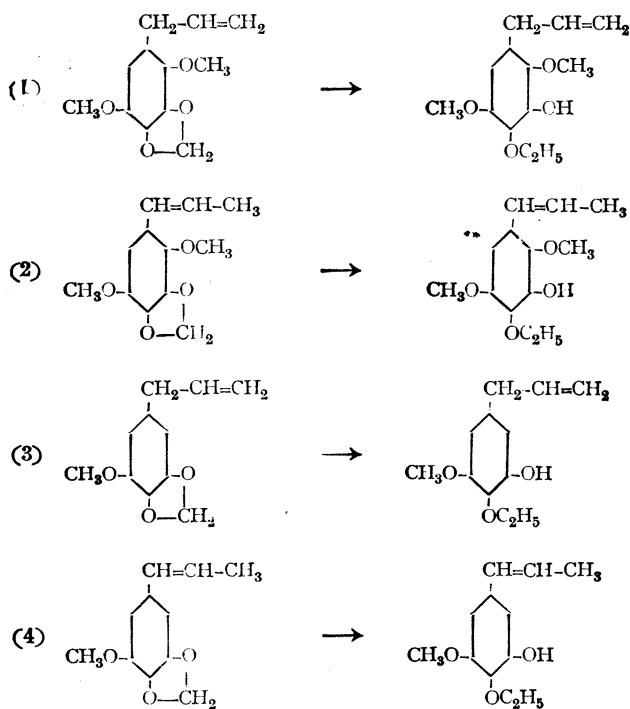
著者は曩にサフロール Safrol, イソサフロール Isosafrol 及びヒドロサフロール Hydrosafrol がグリニアル試薬 Grignard's Reagent——沃化マグネジウムメチル Magnesium MethylIodide の作用により 其の分子内に存する デオキシメチレンエーテル環 (Ring of Dioxymethylene Ether) を開放して夫れ夫れサフロオイゲノール Safroegenol, イソサフロオイゲノール Isosafroegenol 及びヒドロサフロオイゲノール Hydrosafroegenol 等の二價フェノールのモノエーテルを生成することにつき報告する處ありたり。是と全く同様に他の多價フェノール誘導體にして デオキシメチレンエーテル環を有する化合物も亦沃化マグネジウムメチルの作用により其環を解放し得べきや否やは甚興味ある問題に屬す。著者は此目的を以てアピオール Apiol, イソアピオール Isoapiol, ミリスチシン Myristicin 及びイソミリスチシン Isomyristicin に就き實驗を試みたるが、其結果は豫想の如く是等諸化合物の有するデオキシメチレンエーテル環が開放せられて 1 箇の水酸基と 1 箇のエトキシ基とに決裂するを知り得たり。但サフロール、イソサフロール及びヒドロサフロールの場合に於ては反應は：



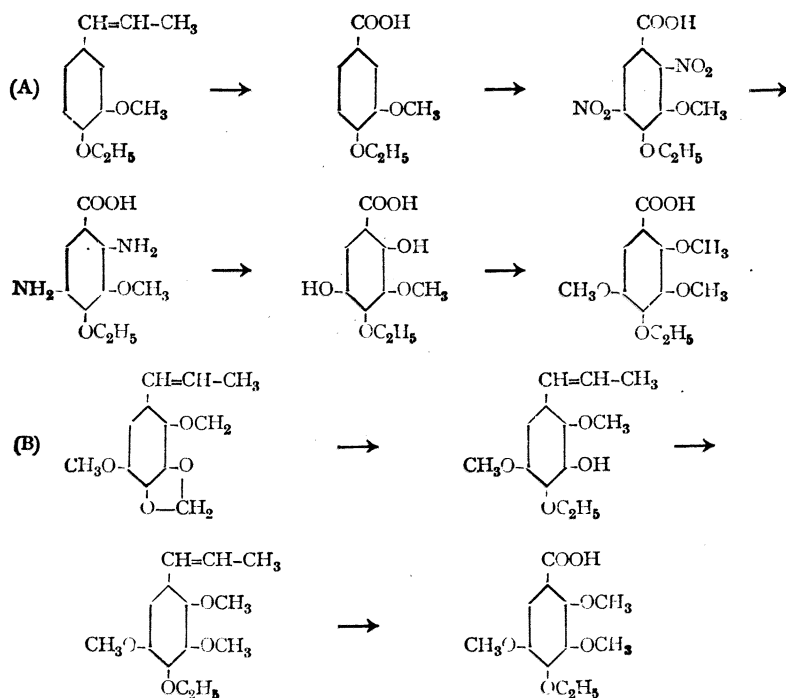
1) 本誌, 第 521 號, 609 (1925); 臺灣總督府中央研究所工業部報告, 第 6 號, 1-14; Acta Phytochimica, Vol. 2, No. 3, 113.



の如くエーテル環分裂後水酸基は炭化水素側鎖 (Hydrocarbon Sidechain) の位置に對し (3) の位置を占むることを明にし得たれども、現在の場合に於ては果して上記の場合と同様に、



の如く反應が進行するものなるか、或は炭化水素側鎖に對し (4) の位置が水酸基となるものなるか未不明なり。此點を解決せんが爲著者はイソサフロイゲノールメチルエーテル Isosafroegenol Methyl Ether を酸化して (3)-メトキシ-(4)-エトキシ安息香酸 (3-Methoxy-(4)-Ethoxy-Benzoic Acid) をなし、是を硝酸によりニトロ誘導體をなし、ニトロ基を還元したる後、亞硝酸にて水酸基をなし、更に之れをメチルエーテルに變じたる生成物を下記アピオロール Apiolol, ミリスチシノール Myristicinol 等のメチルエーテルの酸化物たる酸を比較し：



の如き階梯により両者が同一なるや否やを検し水酸基の位置を決定せんとし、目下實驗中なれども、屢困難なる操作に遭遇し未だ成功し得ざるを以て不取敢下記實驗のみを報告す。

(I) アピオール及びイツアピオールよりアピオロール及びイツアピオロールの生成。

(A) アピオロール Apiolol.

原料. 實驗材料に供したるアピオールはシムメル會社製品アピオールにして、M. p. 30-31°C; B. p. 179-182°/33mm. の恒數を有す。是等の恒數はギルデマイスターの文獻に記載せられたるものニ殆んき同一 (M. p. 30°C; B. p. 179°/33-34mm.) にして、純品ニ認めたるを以て、以下諸實驗の原料として此儘之を使用したり。

(1) アピオロール Apiolol の生成。

新に研磨したる 7g のマグネシウムリボン及び 42g の沃化メチルより製したる濃厚なるグリニャール試薬に 30g のアピオールを約 100cc のベンゼンに溶解したるものを徐々に注加し、次で水浴上に 80-90°C に約 10 時間攪拌しつゝ加熱し、冷後氷塊を以て加水分解を行ひ、直ちに水蒸氣蒸留に附したるに水より重

き微黄色油状物質約 18g を得たり。このものは精製後次の如き恒数を示したり。

B. p. 165-167.5°C / 9 mm.

d_4^{17} 1.1067

n_D^{17} 1.5264

此のものは容易に苛性アルカリに溶解し、その酒精溶液に鹽化第二鐵の水溶液少許を滴加する時は美麗なる深青色を與ふる等よくフェノールの性質を呈し、普通の有機溶媒には何れも透明に溶解す。-15°C に冷却するも結晶の傾向を認めず。

Lorentz 及 Lorenz の式 $\frac{n^2-1}{n^2+2} \times \frac{M}{d}$ よりその分子屈折を計算するに 63.06 として、 $C_9H_5 \cdot C_6H(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2OH$ として計算せる理論数は 65.0 なり。

著者等はこのものにアピオロール Apiolol の名稱を附したり。尙アピオロールの性質を確むる目的を以て種々の誘導體を生成せしめたり。

(2) アセチルアピオロール Acetylapiolol の生成。

アピオロールのアセチル化は容易に進行し、無水醋酸及び無水醋酸曹達と共に混じり 150-160°C の間に約 1 時間半徐々に煮沸せしめ、冷後過剰の無水醋酸を水にて分解し、反應生成物をエーテルに採り、混在せる醋酸を飽和せる食鹽水及甚だ稀薄なる重碳酸曹達の水溶液を以て除去し、更に水洗後、エーテルを溜去する時は容易に結晶性物質として得らる。收率は 2g の物質より約 2.3g なり。此結晶を 80% アルコホルより再結晶を行ひ、乾燥後その融點を測定したるに 42-43°C に於て透明に熔融したり。

鹼化値：	實驗數	理論數	($C_{15}H_{20}O_6$ として)
	207	200	

(3) ベンズイルアピオロール Benzoylapiolol.

次に此者のベンズイル化を試みたるが之亦甚だ容易に目的物を製するを得たり。乃ち Schotten Baumann の方法に従ひアピオロール 2.5g を 10% 苛性曹達液 100cc に溶解し、之に順次 2g, 1g, 2g, 1g, 1g, のベンズイルクロライドを其の臭氣の消失する毎に加へ、強く振盪したるに軟塊結晶性物質を得たり。乃ち此者を濾別し、80% アルコホルより 3 回再結晶し、真空中にて乾燥せしめたるに其の融點 86-87°C を呈したり。

鹼化値：	實驗數	理論數	($C_{20}H_{22}O_6$ として)
	160	157.3	

(4) アピオロールメチルエーテル Apiololmethylether.

次でアピオロール 6g を純粹なるメチルアルコール 25g に溶解し置き、此者に苛性加里 2g を極少量の水に溶解したるものを加へ、次で沃化メチル 5g を混じり、全容を焼封管に入れ、140-160°C の間に 4 時間加熱したり。冷却開管後、メチルアルコールを溜去し、殘留物をエーテルに溶し、5% 苛性曹達液を以て振盪し

不變化のアピオロールを除去し、次でエーテルを溜去したるに赤褐色油状物質を得たり。此者を減壓蒸溜に附し次の如き恒数を有するアピオロールメチルエーテル約 4.8g を得たり。

B. p. 168-170°C/11mm.

d_4^{22} 1.0653

n_D^{22} 1.52268

エトオキシ基及メトオキシ基の測定.

上記の如くして得られたる物質が果してアピオロールのメチルエーテルなるや否やを檢せんが爲め次にエトオキシ基及びメトオキシ基の定量を行ひたり。乃ち Zeisel 法に隨ひ此者を沃化水素と熱して生ずる沃化エチル及び沃化メチルを硝酸銀アルコール溶液にて捕提し沃化銀として秤量せり。

物質	0.215g		沃化銀	0.7645g
		OC_2H_5 %		OCH_3 %
實驗數		17.90%		36.91%
理論數	$C_9H_{16} \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_3 \\ (OC_2H_5) \end{array} \right.$ として	17.85%		36.90%

(5) 過マンガン酸加里に依るメチルアピオロールの酸化.

メチルアピオロールに酸化劑を作用せしむる時は炭化水素側鎖即ちアリル基 Allyl Group の酸化に依り $R \cdot CH_2 \cdot COOH$ なる型の酸を得べき理なるを思ひ、こゝに過マンガン酸加里に依る酸化を試みたるに之亦反應順調に進行し所期の結果を得たり。

乃ち 5g のメチルアピオロールを 10g の結晶硫酸マグネシウムと共に 200cc の水に混和し、之に 10g の過マンガン酸加里を 500cc の水溶液とみなしたるものを振盪しつつ漸次加へ、その褪色遅緩なる時は少しく温湯に浸して反應を促進せしめたるに約 400cc を加へ終りたるに酸化作用充分なりと認められたるを以て、マンガン泥を濾別し、水溶液を蒸發せしめて約 150cc に至らしめ、稀硫酸を以て酸性となし、この際白濁となりて分離し來る油分をエーテルに移行せしめ、次でエーテルを溜去し、残留せる油状物質に水 50cc 及適當量(反應敵アルカリ性となる迄)の炭酸マグネシウムを加へ、2-3 分時煮沸して手早く濾過し、濾液をエーテルを以て振盪し酸以外の傍生せる物質を除去したる後、水溶液を再び稀硫酸を以て酸性に至らしむれば有機酸は白濁となりて分離し來る。エーテルを以て之を探り、無水硫酸曹達にて脱水後、エーテルを溜去すれば黄色粘稠の油状物質を残留す。これを減壓にて蒸溜し下記の如き性質を有する溜分 2.8g を得たり。

B. p. 230-232°/7mm.

d_4^{22} 1.2030

n_D^{22} 1.5287

—18°C に冷却するも結晶となる傾向を呈せず。

酸性。

酸 價	實驗數	325.8
理論數	$C_6H_2 \begin{cases} CH_2-COOH \\ (OCH_3)_3 \\ (OC_2H_5) \end{cases}$ として	317.4

バリウム鹽の分析。

次で此酸のバリウム鹽を製し、そのバリウムを硫酸バリウムとして定量せり。

物 質	硫酸バリウム	Ba%
0.3235g	0.1150g	實驗數
		50.91%

理論數	$C_6H_2 \begin{cases} CH_2-COO \frac{Ba}{2} \\ (OCH_3)_3 \\ (OC_2H_5) \end{cases}$ として	20.84%
-----	--	--------

(B) イソアピオロール。

原料。前實驗に使用したるアピオールを還流冷却器下に 2 倍量の苛性加里及び 10 倍量の酒精と共に 10-15 時間煮沸し、酒精を溜去せしめたる後、直ちに水蒸氣蒸溜に附し、溜出する白色方形板狀の結晶を酒精より再結晶したるに融點 54-55.6°C のイソアピオールを得たり。此の融點はギルデマイスター所載のイソアピオールによく一致し(M. p. 55-56°), 以下述ぶる諸實驗には凡てこの方法に依りて製したるイソアピオールを使用したり。

(1) イソアピオロール Isapiolol の生成。

前記の精製イソアピオールを使用しアピオロールの製法に於けるに全く同様なる操作を行ひ、其反應生成物を水蒸氣蒸溜に附したるに水より重き油狀物質を得たり。此者は精製後次の如き恒数を示したり。

B. p.	175°/7mm.
d_4^{17}	1.1428
n_D^{17}	1.5506

M. R. (L) 66.4(但し分子量を $C_{13}H_{18}O_4=238$ と假定す)

„ 理論數 65.0

而して此者は苛性アルカリに溶解し、酒精溶液に鹽化第二鐵の水溶液を滴加すれば深青色を與ふ。通常の有機溶媒に何れもよく溶解す。—15°C に冷却するも結晶性物質を得られず。

以上に依りてイソアピオールも亦グリニアル試薬の作用に依りメチレンエーテル環の開放を來し 1 個のエトオキシ基及 1 個の水酸基を生成するものなるべし。尙この事を確めん爲め種々下記の如き實驗を行へり。

(2) アセチルイソアピオロール Acetylisopirolol.

イソアピオロール 2cc, 無水醋酸 2cc 及び無水醋酸曹達 0.4g より通常の方法に従ひ生成せしめたるアセチル化合物は白色鱗片状の結晶體にして, 酒精より再結晶後, 真空中にて乾燥したるものの融點 73-74° を示したり.

鹼化値	實驗數	196
	理論數	200

$$\text{C}_6\text{H} \begin{cases} (\text{OCH}_3)_2 \\ (\text{OC}_2\text{H}_5) \\ (\text{O.CO.CH}_3) \end{cases} \text{として}$$

(3) ベンズイルイソアピオロール Benzoylisopirolol.

Schotten Baumann 法に隨ひイソアピオロール 1g を 10% 苛性曹達液 100cc に溶解し, 5g のベンズイルクロライドを加へ, 強く振盪したるに黄白色結晶性軟塊を得たり. 乃ち此者を濾別し, 85% アルコホルより再結晶を行ひ, 乾燥後その融點を測定したるに 98-99°C に於て透明に融解せり.

鹼化値	實驗數	157.2
	理論數	157.3

$$\text{C}_6\text{H}_5 \begin{cases} (\text{OCH}_3)_2 \\ (\text{OC}_2\text{H}_5) \\ (\text{O.CO.C}_6\text{H}_5) \end{cases} \text{として}$$

(4) イソアピオロールメチルエーテル Isoapirololmethylether.

イソアピオロール 6g, メチルアルコール 2g, 苛性加里 2g, 沃化メチル 5g の混合物を熔封管中に入れ 140-160°C に 5 時間加熱し, 冷却開管後, メチルアルコールを蒸溜し去り, 残留物をエーテルに溶かし, 5% の苛性曹達液を振盪し不變化のイソアピオロールを除き, 次でエーテルを追ひ出し, 残留せる赤褐色油狀物質を減壓にて蒸溜したるに次の如き性質の無色油狀物質約 5g を得たり.

B. p.	180-182°C/32mm.
d_4^{18}	1.0759
n_D^{19}	1.5300
M. R(L)	72.3

,, 理論數 $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$ 69.6

メトオキシ基及びエトオキシ基の定量.

		$\text{OCH}_3\%$	$\text{OC}_2\text{H}_5\%$
實驗數		36.78%	17.49%
理論數	$\text{C}_6\text{H} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ (\text{OCH}_3)_3 \\ (\text{OC}_2\text{H}_5) \end{cases} \text{として}$	36.90%	17.85%

(II) ミリスチシン及びイソミリスチシンよりミリスチシノール
及イソミリスチシノールの生成に就て.

(A) ミリスチシノール Myristicinol.

原料. 實驗材料に供したるミリスチシンは市販肉荳蔻油 (Nutmeg Oil) の割温分

溜に依りて之を製したり。

d_{24} 0.885; n_D^{25} 1.4756 の如き性質を有するフリッツ製品(Fritzsche Brothers, N. Y.) 10 世を先減壓にて濃縮し、濃縮したるものを數回真空分溜に附し、減壓 2mm 下の沸點 120-130°C の部分を集め粗製品約 360g を得たり。

其性質は d_{20} 1.1274; n_D^{20} 1.5360 にして、ギルデマイスターの文獻に比すれば (d 1.1425; n_D 1.5403) 比重稍低きが如きも、分析の結果は殆んど純粹に近きを示したれば、其儘之を使用したり。

(1) ミリスチシノール Myristicinol.

上記のミリスチシン 36g をマグネシウムリボン 10g 及び沃化メチル 60g より製したる濃厚なるグリニアル試薬に加へ、同時に約 40cc のベンゾールを加へ、強く攪拌しつゝ 10 時間水浴上にて加熱したる後、氷塊を加へて加水分解を行ひ、直ちに水蒸氣蒸溜に附したり。生成物は精製後次の如き恒數を呈したり。

B. p. 153-155°/6mm.

d_{32} 1.0818

n_D^{32} 1.5287

此者はアルカリに溶解し、其の酒精溶液に少許の鹽化第二鐵の水溶液を滴加すれば紫黑色に着色する等よくフェノールの性質を示し、普通有機溶媒に可溶なり。

エトキシ基及びメトキシ基の測定。

物質	0.1750 g より	沃化銀	0.3950 g
		$OC_2H_5\%$	$OCH_3\%$
實驗數		21.67%	14.90%
理論數	$C_3H_5 \cdot C_6H_2 \begin{matrix} \swarrow (OCH_3) \\ \swarrow (OC_2H_5) \\ \swarrow (OH) \end{matrix}$ として	21.64%	14.90%

(2) アセチルミリスチシノール Acetylmyristicinol.

ミリスチシノール 10cc, 無水醋酸 10cc 及び無水醋酸曹達 2g を混じ、油浴にて 150-160°C に靜かに煮沸するに 1 時間半にして得られたるアセチル化合物は次の如き恒數を有す。

B. p. 175°C/8mm.

d_4^{25} 1.0667

n_D^{25} 1.5126

驗化値	實驗數	223
理論數	$C_3H_5 \cdot C_6H_2 \begin{matrix} \swarrow OCH_3 \\ \swarrow OC_2H_5 \\ \swarrow O \cdot C \cdot O \cdot CH_3 \end{matrix}$ として	225.8

(3) ベンゾイルミリスチシノール.

Schotten Baumann 法に隨ひミリスチシノール 6g, 10% 苛性曹達液 60cc, ベンゾイルロクラーイド 6g より生成せしめたるベンゾイル化合物は結晶にして、

95% アルコホルより再結晶後真空中にて乾燥せしめたるものは融點 57-58°C を示す。その收量凡そ 5.5g なり。

(4) ミリスチシノールメチルエーテル。

ミリスチシノール 11.6g を 50g のメチルアルコール、4.5g の苛性加里及び 11g の沃化メチルと混じ、全容をビーカー中に入れ加壓釜中に 5kg/cm² の壓の許に 130-140°C に熱するこゝ 4 時間に及べり。1 晝夜放置後、メチルアルコールを大部分追ひ出し、之に約 50cc の水を注加し、分離し來る油分をエーテルに移行せしめ、次でこのエーテル溶液を 5% 苛性苛達液を以て 2 回振盪し不變化のミリスチシノールを除去したる後、エーテルを溜去したるに帶赤褐色油狀物質を残留せり。此者は精製後次の如き恒數を示したり。

B.p.	120-122°C/3mm.
d ₄ ²⁵	1.0030
n _D ²⁵	1.5262

エトオキシ基及メトオキシ基の測定。

次で此者のエトオキシ基及びメトオキシ基の定量を Zeisel 法に従ひて行ひたるに下の如き結果を得たり。

物質	0.1854g	沃化銀	0.5826g
OC ₂ H ₅ %	實驗數		20.04%
	理論數	C ₃ H ₇ ·C ₆ H ₅ < $\frac{(OCH_3)_2}{CC_2H_5}$ として	20.27%
OCH ₃ %	實驗數		27.65%
	理論數		27.92%

(5) 過マンガン酸加里に依るミリスチシノールメチルエーテルの酸化。

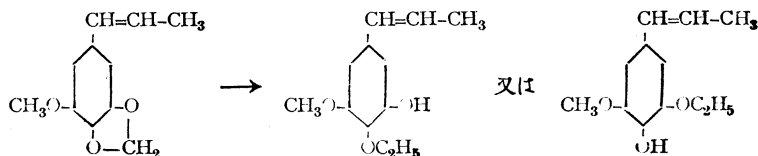
前記のミリスチシノールエーテル 5g を 100cc の水に混和し、これに 10g の結晶硫酸マグネシウムを溶解せしめ、之に 12.5g の過マンガン酸加里を 50cc の水溶液とせしめたるものを加へつゝ振盪し、半容を加へ終りたる後水浴上に温めつゝ残り半容を加ふ。次でマンガン泥を濾別し、之を更に 100cc の水中に投じ、少許の舍利鹽及び 4g の過マンガン酸加里にて前述の如く操作して濾別し、前後の濾液を合して濃縮し、稀硫酸を以て酸性とせし、白濁となりて分離し來る酸をエーテルにて抽出し、次でエーテルを追出して残留物に水と炭酸マグネシウムを加へて煮沸して直ちに濾過し、有機酸以外の傍生せる不純物を除き去る爲めエーテルと振盪し、水溶液を分ち、稀硫酸を加へて酸性とせせば再び有機酸は白濁となりて遊離し來る。乃ちこれをエーテルに移行せしめ、次でエーテルを溜去せしむる時は結晶性物質を残留す。此者を石油エーテルより再結晶後融點を測定するに 91°C なり。

(B) イソミリスチシノール Isomyristicinol.

原料. 前實驗に使用したるミリスチシンを還流冷却器の下に 2 倍半量の苛性加里及び 6 倍量の無水アルコールと共に 24 時間煮沸し, 酒精を溜出せしめたる後, 水蒸氣蒸溜に附して得らるゝ結晶を無水アルコールより再結晶を行ひたるに融點 41°C にして, ギルデマイスター記載のイソミリスチシンに一致するを認めたり. 以下述ぶるイソミリスチシノールの生成には此の方法に依りて製したるイソミリスチシンを使用したり.

イソミリスチシノールの生成.

ミリスチシンよりミリスチシノールの製法を全く同様にして, 3g のマグネシウム, 20g の沃化メチルより製したる濃厚なるグリニアル試薬にイソミリスチシン 10g を 20cc のベンズール溶液させるものを加へ, 75-85°C に 10 時間加熱したり. 冷後氷塊を以て加水分解を行ひ, 次で水蒸氣蒸溜に附せばイソミリスチシノールは白色の結晶となりて得らる. 此者をアルコールより再結晶後真空中にて乾燥し, 融點を測定するに 34-35°C に於て透明に熔融するを認めたり. 著者等は之にイソミリスチシノールを命名せり. 此のイソミリスチシノールは容易に苛性アルカリに溶解し, 又アルコール溶液は鹽化第二鐵溶液の滴加に依り紫黑色に着色する等よくフェノールの性質を呈し, ツァイゼル法によりアルコキシ基 (Alkoxy's) を測定するに水酸基 3 箇の中 2 箇がエーテル環をなすを示し, 豫定の如く



の變化をなしたるを知り得たり. 此者の誘導體に就ては更に實驗の後次の機會を以て之を報告すべし.

(於臺灣總督府中央研究所工業部實驗室, 大正 15 年 6 月)