

Table 3. Rf Valus of free amino acids in the living body

Amino acid	Rf Volus*		Epicauta gorhami	Lytta Vesicatoria**	Mylabris cichorü***
	(I)	(II)			
Prohine	0.42	0.89	0		
Leucine	0.69	0.86	0	0	
Valine	0.53	0.74	0	0	
Glucosamine	0.28	0.52	0		
Alanine	0.39	0.60	0	0	
Tyrosine	0.59	0.66	0		
Serine	0.28	0.35	0	0	0
Glutamic acid	0.32	0.20	0	0	0
Aspartic acid	0.26	0.12	0	0	0

\* I : n-BuOH : AcOH : H<sub>2</sub>O=4 : 1 : 2 (vol %). II : PhOH : H<sub>2</sub>O=10 : 2 (vol %).

\*\* \*\*\* used to E. Merk of specimen.

Filter paper : Toyo No. 50 40×40 cm Asenting Methode.

Spraying reagent : 2.5% Ninhydrine Butanolic.

(速報) 中沢浩一, 松浦信：縮合剤としてのポリリン酸の利用研究

Kōichi Nakazawa, Shin Matsuura : Studies on the Application of  
Polyphosphoric Acid as a Condensation Agent.

近年ポリリン酸は分子内縮合剤として注目されてきた<sup>(1)</sup>。例えばイソキノリン，インドール等の合成，β-, γ-芳香核置換脂肪酸より環状ケトンの合成等に應用され，又従来各種の縮合剤を用いて収率不良，或はその実現の困難視されていたある種の反応が容易に，好収率で実施できることが明になった。

著者等は初め「フラボノイド及び近縁化合物の核置換体の合成研究」<sup>(2)</sup>に関連する模型実験のため本試薬を分子間縮合剤として應用しようと考えた。先ずこれをカルボン酸とアニオノイド置換基を有する芳香族化合物との間の縮合反応に用い得るかどうかを調べる手始めにフェニル酢酸類と1価，2価フェノール類との縮合に使つて見た処，相当の成績で反応物が得られたのでここに速報する。

文献によれば<sup>(3)</sup>フェニル酢酸クロリドとアニソールをCS<sub>2</sub>に溶し，フリーデル・クラフツ反応によつて縮合すれば4-Methoxydesoxybenzoin (I)が得られる。著者等はフェニル酢酸とアニソールを過剰のポリリン酸と共に煮沸水浴上に1.5時間加熱し，冷後水を加えてポリリン酸を分解し，水蒸気を吹込んで揮発分を除き，冷後固形物を1回アルコールより再結晶することによつて簡単に同一物を合成した。収率(理論の58%)は優秀とは云い得ないが製品は全く純粹(mp 76°)(文献値 76°)である。フリーデル・クラフツ反応の生成物は2~3回精

(1) H. Snyder : J. Am. Chem. Soc. **72**, 2962 (1950); A. Koebner, R. Robinson : J. Chem. Soc. **1938**, 1994, **1945**, 582; R. Gilmore, W. Horton : J. Am. Chem. Soc. **73**, 1411 (1951). なお，釘田(博) : 薬学研究 **25**, 111 (1953) (綜説) 参照。

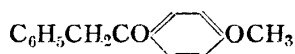
(2) 中沢，松浦 : 薬学雑誌 **73**, 481, 484, 751 (1953).

(3) E. Ney : Ber. **21**, 2445 (1888).

製を繰返さないと純粹にならなかつた。アニソールの代りにフェノールを用いると 4-Hydroxydesoxybenzoin (I)<sup>(4)</sup> が得られた (mp 141°) (文献値 142°)。この場合物質の一部が樹脂化する故収率は低下した (理論の 42%)。これをメチル化して (II) が得られた。更にアニソールの代りにベラトロールを用い、3, 4-Dimethoxydesoxybenzoin (III)<sup>(5)</sup> を得た。mp 87° (文献値 88°), 収率は理論の 35%。フェニル酢酸クロリドとベンゼンはフリーデル・クラフツ反応によつて縮合し、デスオキシベンゾインを生ずるが、フェニル酢酸とベンゼンはポリリン酸によつては反応しなかつた。

(3, 4-Dimethoxyphenyl)-(2', 4', 6'-trimethoxybenzyl)-ketone (V)<sup>(6)</sup> は 2, 4, 6-Trimethoxyphenylacetic acid (IV) より  $\text{PCl}_5 + \text{CH}_3\text{COCl}$  によつて作つたクロリドとベラトロールとを  $\text{CS}_2$  溶液とし、フリーデル・クラフツ反応によつて縮合して合成された。著者等はこれを追試したが操作は繁雑であり、反応物の着色と樹脂化甚だしく、収率は文献記載 (理論の 32%) の半分にも達せず、ある場合には殆んど結晶の得られないこともあつた。然し上と同様に直接 (IV) とベラトロールをポリリン酸の過剰と共に水浴上に 1 時間加熱する簡単な操作で、短時間に目的物 (V) (1 回  $\text{CCl}_4$  + リグロインより再結晶して mp 145°) (文献値 144~145°) を相当の収率 (理論の 50%) で合成することができた。

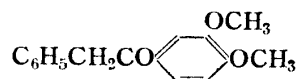
以上ポリリン酸による諸反応は各化合物の製造についての新しい合成反応であるが、この経験からこの試薬による縮合反応の有利な点を挙げるとカルボン酸をそのまま反応に用い、諸成分は均一状態で反応し、操作は簡単、収率良好である。縮合剤としての本試薬利用の範囲については研究続行中である。本研究に協力せられた本学大学院学生楠田貢典、馬場茂雄両君に感謝する。



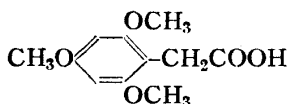
(I)



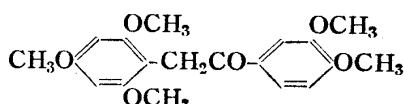
(II)



(III)



(IV)



(V)

(4) Weil: Monatsh. 26, 984; Glassner: Monatsh. 28, 285.

(5) Kaufmann, Müller, Ber. 51, 129 (1918).

(6) K. Freudenberg, M. Harder: Ann. 451, 213 (1927).