

中沢浩一, 松浦 信: フロログルシン並に C-メチルフロログルシンの製造

Koichi Nakazawa and Shin Matsuura: Preparation of Phloroglucinol and C-Methylphloroglucinol.

フロログルシン及び C-メチルフロログルシンの製造については既に多くの方法が報告されている。

フロログルシンはフラボノイド等の植物成分の構成分子として植物界に広く分布し、種々のフラボノイドのアルカリ分解によつて生成するが、合成法としてはフェノール(1), 3,5-ジブロムフェノール(2), オルチン(3), ベンゼン-トリスルホン酸(1, 3, 5)(4), フロログルシンヂカルボン酸エステル(5)等のカリ熔融による方法, 1, 3, 5-トリアミノベンゼンのアミノ基を水酸基に代える方法(6), 1, 3, 5-トリニトロベンゼン(7), ピクリルクロリド(8)の還元によつてできたトリアミノベンゼンのアミノ基を直ちに水酸基に代える方法, レゾルシンの加里熔融によつて水酸基を導入する方法(9)及び T. N. T. の酸化によつてできたトリアミノ安息香酸のアミノ基を水酸基に代えてから脱炭酸する方法(10)がある。又 C-メチルフロログルシンは T. N. T. よりつくつたアミノ基を直ちに水酸基に代える方法(11), 或はアミノニトロトルオールを同様に行う方法(12), *sym*-トリヒドロキシ安息香酸の C-メチル化によつて得られる C-メチル化合物の脱炭酸による方法(12)(13), 脂肪族化合物からの直接合成(12), 及びフロログルシンアルデヒドをラネーニツケル触媒で一気に還元(14)又は亜鉛アマルガムで還元する方法(15)がある。

著者等は合成原料に使用する目的で Flesh の方法(6)(8)及び H. Schmid, A. B. Olleter(11)の方法を研究し、これらを改良して比較的容易にフロログルシン及び C-メチルフロログルシンを無水物として製造できるようにしたのでここに報告する。

フロログルシンの製造のためにはピクリルクロリドを常法に従い錫と塩酸で還元し、反応によつて生じた錫の塩化物の一部を塩化アンモンによつて複塩として除き、中和によつて生ずる水酸化錫をできるだけ少くし、煮沸における手数を軽減した。又生成物抽出のため煮沸加水分解終了後炭酸カリアルカリ性にする事によつて水酸化錫を完全に除き、減圧下に濃縮して得られる無機物含有の水溶性液中からフロログルシンを酢酸エチルで抽出し、ベンゼンとの共沸によつて混在する水を除き、更に難溶性溶媒である乾燥ベンゼンを加えて一挙に無水フロログルシンを得た。この方法は無機物含有の水溶液から直接生成物を析出させる常法に較べて有利である。

- (1) Barth, Schreder; Ber. **12**, 418. (2) Blau; Monatsh. **7**, 632. (3) Barth, Schreder; Monatsh. **3**, 649. (4) Barth, Schreder; Ber. **12**, 422. (5) Baeyer; Ber. **18**, 3458 (1885) (6) Flesch; Monatsh. **18**, 758 (1897); D. R. P. 102358; Chem Zentr, 1899 I, 1263. (7) Weidel, Pollak; Monatsh. **21**, 20 (1900) (8) Flesch; Monatsh. **18**, 760 (1897) (9) Barth, Schreder; Ber. **12**, 503 (1879); Tiemann, Will; Ber. **14**, 954 (1881) (10) D.R.P. 102358; Chem. Zentr, **1899** I, 1263; Skraup; Monatsh. **10**, 724 (1889); Org. Synth, Coll. II, 444. (11) Weidel, Wenzel; Monatsh. **19**, 223 (1898); E. Späth, B. B. Dey, E. Tyray; Ber. **72**, 53 (1939); H. Schmid, A. B. Olleter; Helv. chim. Acta, **33**, 917 (1950) (12) Curd, Robertson; J. Chem. Soc. **1933**, 437. (13) Herzig et al; Monatsh. **9**, 217, 882 (1888); *ibid.* **10**, 735 (1889); *ibid.* **14**, 376 (1893); *ibid.* **21**, 852, 866 (1900); *ibid.* **22**, 215 (1901); *ibid.* **23**, 81 (1902); Margulies; Monatsh, **9**, 1045 (1888); *ibid.* **10**, 459 (1889); Pollak; *ibid.* **18**, 745 (1897); Will; Ber, **17**, 2107 (1884) (14) McGookin, Robertson, and Simpson; J. Chem. Soc, **1951**, 2021. (15) A. Robertson and W. B. Whally; J. Chem. Soc., **1951**, 3355.

次に C-メチルフロログルシン製造のため T. N. T. より錫と塩酸によつて還元してつくつたトリアミノトルエンが熱時水に易溶である点を利用して熱時先づアンモニア水、次に炭酸カリ水溶液を加えて生じた水酸化錫を濾過によつて除いてから加水分解に要する塩酸を加えて煮沸、加水分解を行い、フロログルシンのときと同様に減圧下に濃縮、酢酸エチルで抽出、ベンゼン処理によつて脱水乾燥したものを乾溜して一挙に無水 C-メチルフロログルシンを得た。この C-メチルフロログルシンは非常に樹脂化し易く、溶液のまま長時間放置又は加熱すれば容易に茶褐色樹脂状物となり、結晶として取出すことは困難となる。

これらの方法は還元で使用した錫の化合物を一部又は全部除くことによつて煮沸時に於ける手数を軽減し、又目的物の抽出液をベンゼン処理することによつて一挙に無水物が得られる利点を有する。

終りに臨み研究の機会を与えられた学長宮道悦男博士に深謝する。

実 験 の 部

フロログルシン：— 2 l 平底コルベンにピクリルクロリド 100 g (0.4 モル) 及び濃塩酸 1,100 cc を混和し、水浴上 30° 辺まで加温してから絶えず振りながら花状錫 475g (4 原子) を少量ずつ加えると激しく発熱するから時々水冷しながら内温 90° 以下で反応を行う。錫の 2/3 程加えた頃よりもはや発熱を認めなくなるから残部の錫を一度に投入し、水浴上時々振りながら一時間加熱、反応を完結せしめ、熱時未反応錫を綿濾し、塩化アンモン 230g を溶して一夜冷水中にて冷し、析出した複塩を濾去し、濾液の一部を取つて滴定し、遊離酸の全部及び錫に結合する酸の 60% を中和するため、40% 苛性ソーダ水溶液 (約 400~450 cc) を加えてから多量の水酸化錫の存在するまま石炭ガス気流中 20 時間煮沸し、熱時橙色沈殿を濾去、熱湯にて 3 回洗滌し、濾洗液を合併して 15% 炭酸カリ水溶液約 400 cc を加えて微弱アルカリ性とし、析出した水酸化錫を濾去し、熱湯洗滌後濾洗液を合併する。この濾液は少し白濁しているが、塩酸にて弱酸性とすれば無色澄明となる。これを減圧下に濃縮して約 700 cc とし、十分冷却してから析出した塩類を濾去し、塩類に附着したフロログルシンを漏斗上において酢酸エチルにて 3 回洗滌する。水性濾液は酢酸エチルにて 4 回抽出し、芒硝乾燥後減圧下に溶媒を留去して約 100 cc とし、乾燥ベンゼン 50 cc を加えて再び減圧下に溶媒 120 cc を留去し、熱時乾燥ベンゼン 50 cc を加えて冷し、析出した結晶を吸濾する。黄白色板状晶。mp. 215—216°。20g. 収率 40.0% (理論の)

C-メチルフロログルシン：— 2 l 平底コルベンに T. N. T. 113.5 g (0.5 モル)、濃塩酸 1,000 cc を混和し、水浴上に加温して 30° 附近になつたら花状錫 530 g (4.5 原子) を少量ずつ、振りながら加える。内容は次第に暗褐色となり、錫全量の 1/3 程入れた頃一時結晶性物質が析出するが間もなく消失する。錫の添加と共に反応熱が著しく発生するから時々注意して水冷する。錫の 1/2~2/3 を投入した頃、発熱を認めなくなるから残つた錫を全部加えて水浴上に時々振りながら一時間加熱する。得られた暗褐色反応液は熱時注意して 10% アンモニア水で弱酸性まで中和して析出した沈殿を濾去し、熱湯にて 2 回洗滌し、濾洗液合併して更に 15% 炭酸カリ水溶液で微弱アルカリ性とし、析出した白色沈殿を手早く濾去し、熱湯洗滌する。濾液は白濁するが直に塩酸酸性とすれば白色澄明液となる。これに濃塩酸 300g を加えてから石炭ガス気流中 20 時間煮沸する。反応液には橙色沈殿を少量析出する。この沈殿を濾去、熱湯洗滌後濾洗液を合併して約 600 cc まで濃縮して十分冷却して析出した無色結晶性塩類を濾過し、漏斗上にて酢酸エチルで 3 回洗滌し、水性母液は酢酸エチルで 6 回抽出する。全抽出液を合併して減圧下に溶媒を留去して約 50 cc とし、乾燥ベンゼン 100 cc を加えて再び減圧下に溶媒を除き、乾溜する。橙色結晶。mp. 212~213°。24g. 収率 34.3% (理論の)