erschöpfende Methylierung glatt verläuft, so lässt sich vermuten, dass hier ein Tetrahydroisochinolin Ring vorliegt und da die eine der beiden Methinbasen optisch aktiv ist, so haben die Verfasser die Konstitution IV für Cocclaurin in Erwägung gezogen und in der Tabelle dessen Abbaustufen schematisch dargestellt. T. K.

T. Shimidzu: *Ueber die Einwirkung von Bromcyan auf Pyridin.*

Nach König¹⁾ reagiert das Bromcyan auf Pyridin (auch beim Verdünnen mit verschiedenen Lösungsmitteln) sehr heftig unter Bildung von dunkeltem Produkt. Im Wasser bilden sie eine tiefrote Lösung, woraus beim Stehen ein graugrünliches, amorphes Produkt sich ausscheidet. In Gegenwart von Anilin konnte er einen dunkelroten, in Nadeln krystallisierenden Farbstoff erfassen, den er α -Anilidophenyldihydropyridoniumbromid nannte.²⁾ Bei der Wiederholung dieser Reaktion erhielt der Verfasser einige merkwürdige Produkte.

Werden je ein Mol Pyridin und Bromcyan für sich in 5–6 fachem Volum Aether (Pharm. Jap. IV) gelöst und unter Eiskühlung miteinander in Reaktion gebracht, so wird die Lösung rotbraun und es scheiden sich allmählich weiße Kristalle daraus aus. Lässt man das Gemisch eine Woche lang bei Zimmertemperatur stehen, so wird die Ausscheidung dunkelbraun, während die ätherische Lösung hellgelb wird. Wird das Filtrat der Ausscheidung verdampft, so hinterbleiben gelbe Kristalle; beim wiederholten Umkristallisieren aus Aether erhält man sie in gelblichen Blättchen vom Schmelzpunkt 130–131°, welche in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton leicht löslich sind. Nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung hat diese Substanz die Zusammensetzung $C_9H_{10}N_2O_3$.

¹⁾ J. pr. [2] **69**, 107.

²⁾ Vergl. auch Schreckenbach: Dissertation Dresden 1910; H. Fischer u. Ernst: Ber. **59**, 138.

<u>Gef.</u>	C%	55.53	H%	5.29	N%	14.96
<u>Ber.</u>	„	55.64	„	5.19	„	14.43.

Molekulargewicht: 200 (ebullioskopisch aus Aceton).

Kocht man die Substanz mehrere Stunden mit konz. HCl oder erhitzt man sie damit im Einschlussrohr auf 120–130°, so entsteht Pyridinchlorhydrat; beim Kochen mit K₂CO₃-Lösung entsteht Aethylalkohol, beim Neutralisieren mit Salzsäure und Kochen mit überschüssiger Salzsäure bildet sich sofort Pyridinchlorhydrat. Beim Lösen in Ammoniak und Versetzen mit Silbernitratlösung entsteht ein gelber Niederschlag von CN·NAg₂.

Nach obigen Reaktionen scheint hier *N*-Cyandihydropyridylkohlen-säureäthylester vorzuliegen.

Beim Behandeln der während der Reaktion ausgeschiedenen kristallisierten Substanz mit Wasser werden lösliches Pyridinbromhydrat (Schmp. 198–200°) und unlösliches dunkelbraunes Pulver erhalten. Durch öfteres Umkristallisieren des letzteren aus kochendem Wasser entstehen federartige Kristalle, welche selbst bei hoher Temperatur nicht schmelzen und die Zusammensetzung C₈H₅N₅ haben.

<u>Gef.</u>	C%	55.92	H%	3.46	N%	41.59
<u>Ber.</u>	„	56.11	„	2.95	„	40.94.

Molekulargewicht: 176. (kryoskopisch in Phenol.)

Die Substanz ist in heissem Wasser, Phenol und Anilin löslich, in Chloroform und Eisessig schwer löslich. Beim Kochen mit konz. Salzsäure entstehen Pyridinchlorhydrat und Melanurensäurehydrochlorid; letzteres zerfällt durch kochendes Wasser sofort in freie Melanurensäure (C₃H₄N₄O₂). Auf Grund obiger Resultate stellt die Substanz ein Kondensationsprodukt von Melanurensäure mit Pyridin dar und daher wurde sie Pyridylmelanurensäure genannt.

Beim Wiederholen der oben angegebenen Reaktionen mit über metallisches Natrium destillierten alkoholfreiem Aether als Lösungsmittel verlief die Reaktion äusserst langsam und selbst nach 10 Tagen konnte

die Bildung von $C_9H_{10}N_2O_3$ und $C_8H_5N_5$ nicht beobachtet werden. Bei Anwendung von 10% Alkohol und 3% Wasser enthaltendem Aether verlief die Reaktion ausserordentlich glatt und in 2–3 Tagen war sie beendet. Auch die Ausbeute der beiden Substanzen war entsprechend grösser. Hieraus geht hervor, dass Alkohol und Wasser die Reaktion befördern.

Man kann die Bildung der 3 oben beschriebenen Reaktionsprodukte nach folgenden Reaktionen erklären:

N-Cyanäthyloxy-pyridylkohlenensäureäthylester.

Pyridyl-melanurensäure.

1) Mulder: R. **5**, 65.

2) T. Shimidzu: diese Zeitschr. No. 529, 25.

3) v. 4) C. O. Cech u. B. Dehmel: Ber. **11**, 249.

T. K.

Keizo Nakamura: *Ueber die Stereoisomerie in der Fluorensreihe¹⁾ und anderen.*

Nach der Rückkehr in sein Heimatland hat der Verfasser im Einverständnis mit Herrn Geheimrat Prof. Heinrich Wieland, mit dem er im Jahre 1924–1925 über die Isomerie der Fluorensreihe gemeinsam gearbeitet hat, dasselbe Thema weiter behandelt, was im folgenden mitgeteilt werden soll.

Nach der Beobachtung des Verfassers üben auf das Vorhandensein der Isomerie der in 9-Stellung substituierten Fluorenderivat die elektritische Natur und das Massengewicht der in 9-Stellung, d. h. zwischen zwei negativen Phenylgruppe sich befindlichen Radikale oder Elemente einen enormen Einfluss aus.

Wenn solche Gruppe oder Elemente für die Existenz der Isomerie geeignet sind, gibt es beide Modifikationen als stabile wie man bei 9-Methylfluorensol (F. P. 175° & F. P. 84°)²⁾ und 9-Methylfluoren (F. P. 58° & 46°)³⁾ sieht.

Falls sie für die Existenz der Isomerie nicht geeignet sind, so findet eine lockere Bindung des H₂O bzw. CO₂ an der 9-Stellung statt, zum Ausgleich der Affinität der beiden Gruppen, indem sich eine andere Modifikation bildet, z. B. bei Diphenylglykolsäure. Wenn man sie aus Wasser kristallisiert, bekommt man die labile Modifikation mit

¹⁾ Ann. **443**, 141.

²⁾ Ann. **443**, 141. Andere ähnliche Beispiele folgen in der nächsten Mitteilung.

³⁾ Ber. **55**, 3316.

ピリジンに對するブロムチアンの反應

T. Shimidzu: Ueber die Einwirkung von Bromcyan auf Pyridin.

藥學士 清水辰太

Julius von Braun 氏は第三級アミンニブロムチアンとの反應に關する研究第一報¹⁾中に於て、異性環狀鹽基の場合を想像し、其の1例としてヒノリンニブロムチアンとの反應に關して其の反應式を與へたり。²⁾ 此說によれば、ピリジンニブロムチアンとの反應に於ては、先づ其の附加成績體(I)を生じ、次で(II)の如くブロムの轉位するものなるべし。ブラウン氏は其の後此問題に關する研究を發表することなかりしが、1904年に至り W. König 氏³⁾はピリジンニブロムチアンとの反應を研究せり。氏の報告によれば兩物質を直接に作用せしむるときは發熱の下に激烈なる反應を營み暗褐色不明の物質を生じ、又エーテル、ベンツォール、アセトン等を溶媒として兩物質を作用せしむるも其の反應は尙比較的激しくして等しく暗褐色の物質を化生するを認めたり。而して是等暗褐色の物質は不安定にしてこれを抽出し得ず、單にブラウン氏說による附加成績體(I)ならんご思考せり。又兩物質を水溶液となして反應せしむるときは反應成績體は直ちに溶解して深紅色を呈し、これを放置すれば漸次灰綠色非結晶性物質を析出す。氏はこれを單一化合物として抽出せんとしたるも、遂に其の目的を果し得ずして、ブラウン氏說による附加成績體(II)ならんご想像せり。尙ケーニヒ氏は更にアニリンの存在に於てピリジンニブロムチアンを反應せしめ $C_{17}H_{17}N_2Br$ なる集成を有し 162° に於て熔融する 暗赤色針狀の色素 (α -Anilido-phenyl-dihydropyridoniumbromid) (III) を得。而して此物質の性質によりブラウン氏說の如く附加成績體を生ずるの明かなるを認めたり。

即ちピリジンニブロムチアンとの反應に關しては單に想像說のみにして未だ其の反應成績體を抽出し得たる者なしと雖も、前記の他 König 及 Schreckenbach 兩

1) Ber. **33**, 1435. 2) 本誌, 第529號, 243 參照. 3) J. pr. (2) **69**, 107.

氏¹⁾ 竝に H. Fischer 及 P. Ernst 兩氏²⁾ はピリジン及ブロムチアンをピロール誘導體に作用せしめてポリメチン色素 Polymethin-farbstoff を得、而して是等の反應に於てブラウン氏説を承認せり。即ちピリジンミブロムチアンミが附加成績體たるチアンピリデニウムブロミド Cyan-pyridiniumbromid を化生することは一般に認めらるるところなり。

余は前にヒノリンミブロムチアンミの反應³⁾ 及イソヒノリンミブロムチアンミの反應⁴⁾ に於てブラウン氏の想像説を承認したるも、該附加成績體は極めて不安定なるものにして、溶媒中に含有する少量の水ミ作用し π -チアン- σ -オキシ化合物を生ずることを述べたり。茲に於てこれミ同様の鹽基に屬するピリジンに於ても同様の反應を營むべきものならんミの考へより本實驗に着手し稍々興味ある結果に到達せるを以て茲にこれを報告せんミ。

日本藥局方適合のエーテルを溶媒ミしてピリジン及ブロムチアンを冷時に作用せしむるミきは漸次に暗赤色を呈し、且つ徐々に白色結晶性物質を析出し、これを冷所に放置するに析出したる物質は次第に暗褐色に變じ、又瓶壁には羽毛狀の結晶を附着す。放置するミ1週日の後にはエーテル分は黃色に變じ著しくブロムチアン臭を發せざるに至るを以て、反應の完結したるものミ認め、反應成績體を處理し、エーテル分よりは $C_9H_{10}O_3N_2$ なる分子式を有する物質(A)を抽出し得、又析出したる物質はこれを水にて處理し、これに不溶解性部分よりは分子式 $C_8H_5N_3$ に相當する物質(B)、可溶性部分よりはピリジンブロム水素酸鹽を得たり。

尙反應時析出したる暗褐色の物質はケーニヒ氏の述ぶるが如く附加成績體ならんにはアニリンミ作用して α -Anilido-phenyldihydropyridoniumbromid を生ずべき理なり。茲に於て析出したる物質にアニリンを作用せしめしに融點 172° にして分子式 $C_{17}H_{17}N_3Br$ に相當する菱柱狀の紫赤色結晶を得たり。このものはケーニヒ氏の得たるものミは其の融點及結晶形を異にするも、分析の結果は全く同様なるより、該析出物質は附加成績體を含有せるミ明かなり。但し其の後此附加成績體を抽出せんミして種々の溶劑にて處理したる結果物質(B)を得たるを以て、前記斷定の誤なるの觀なきにあらざれども、既に其の誘導體を抽出し得たるミ又一方に於て物質(B)の極めて少量なる點より見て附加成績體を夾雜せしミは明かなるべく、而して附加成績體は極めて不安定なるためこれを單一化合物ミして抽出し得ざりしものなるべし。

前記物質(A)は融點 $130-131^\circ$ を有する黃色板狀の結晶にして、エーテル、アルコール及アセトンに溶解し易し。此物質を濃鹽酸ミ共に長時間煮沸するミきは鹽酸ピリジンを生じ、又炭酸カリウム溶液ミ共に煮沸するミきは先づ酒精臭を發し、次

¹⁾ Schreckenbach, Inaug. Dissertat. Dresden, (1910). ²⁾ Ber. **59**, 138.

³⁾ 本誌, 第 529 號, 243. ⁴⁾ 本誌, 第 537 號, 942.

で弱きピリジン臭を認め得べく、而して冷後鹽酸にて中和し、更に過剰の濃鹽酸を加へて煮沸し、再びアルカリ性となせば著明のピリジン臭を發す。濃厚なるアムモニア水に溶解し、これに硝酸銀溶液を加ふるときはチアンアミドの銀鹽 CN.NaAg_2 を生ず。

以上の諸反應により本物質はピリジン核及チアン基を有するこゝ明にして、是等原子團 $\text{CN.C}_5\text{H}_5\text{N}$ を除去したる $-\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3$ なる原子團は硝酸銀により銀鹽を化生せざるよりカルボキシル基を構成せざるこゝ明かにして、而も炭酸アルカリにより容易に鹼化せられてアルコールを生ずる點より見れば弱き結合のエステルを構成せるものと推察し得べし。即ち $-\text{O}-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$ に相當するを以て本物質はモノエチル炭酸エステルに於けるヒドロキシルの水素をピリジル基にて置換したる *N*-チアンデヒドロピリジルエチル炭酸エステルと考ふるを至當なりとす。

次にこの $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ を化生するに至る反應經過を考察するに、元來クロールチアンミアルコールよりウレタン Urethan を生ずることは成書に明かなるこゝろにして、又ブロムチアンミアルコールより之を生ずるこゝも Mulder 氏により證明せられたり。而して本實驗に於て溶媒として使用したるエーテル中に少量のアルコールを混有するこゝは免れざるを以て、ブロムチアンはこのアルコールと反應して (I) 式に示す如くウレタンを化生すべし。一方ピリジンとブロムチアンよりはブラウン氏説の如く先づ附加成續體なる Cyan-pyridinumbromid を生じ、更にブロムの轉位により *N*-Cyan- α -brom-dihydropyridin を生ず (II) 式。然るにこの物質は極めて不安定なるものにして、ヒノリン及イソヒノリンの場合に於けるが如く溶媒中に含有する少量の水分と作用し (III) 式の如く *N*-Cyan- α -oxy-dihydropyridin を生ず。而して此物質は (IV) 式に示す如くウレタンと作用して茲に *N*-Cyan-dihydropyridyl-kohlensäureäthylester を生ずべし。

尙此物質を炭酸カリウム溶液にて鹼化するときは (V) 式の如くアルコール、炭酸瓦斯及 *N*-Cyan- α -oxy-dihydropyridin を生じ、後者は更に鹽酸にて鹼化するときは (VI) 式の如くピリジンを生ず。

次に (B) 即ち $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_5$ なる物質は無色羽毛状の結晶にして、高温に於ても熔融することなく、一般の有機性溶媒には溶解し難く、只沸湯及石炭酸には比較的溶解し易し。此物質に濃鹽酸を加ふるときは直ちに溶解し、更にこれを加温するときは小針状の結晶を生ず。而してこれを沸湯に溶解して放置すれば HCl を失ひて實驗式 $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$ に相當する白色結晶性の粉末を析出す。尙前に生じたる針状結晶は其の鹽酸鹽なることを知れり。文獻によるに $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$ はメラヌーレン酸 Melanurensäure に一致し、余の得たる物質は物理的性質に於ては全くメラヌーレ

ン酸に等しく、化學的性質に於ては物質少量にして Striegler 氏¹⁾が得たるものと同様の銀鹽其の他の鹽類を作り以てこれを證明し得ざりしも、カリウム鹽及鹽酸鹽の2者に於て比較的これに近き分析數を得たるを以て、メラヌーレン酸と推定するに難からず。

又物質(B)を鹽酸にて煮沸し、茲に生ずる Melanurensäurechlorhydrat を濾別したる鹽酸酸性の濾液よりはクロール金により融點 325° を有するピリジンの黃金複鹽を得たるを以て、ピリジンの存在を證明し得べし。即ち物質(B)は濃鹽酸によりピリジンとメラヌーレン酸とに分解するを以て是等兩物質の縮合したるピリデルメラヌーレン酸と推定し得べし。

然らば如何なる反應によりこれを化生するに至りしかを考ふるに、Clôez 及び Cannizzaro 兩氏²⁾によればクロールチアンミウムモニアをエーテル中にて作用せしむるときはチアンアミドを生ず。是故余の實驗に於ては前述の如くウレタンの分解によりアムモニアを生ずるを以て、これにブロムチアンが作用して(i)式の如くチアンアミドを生じ得べし。又C. O. Cech 及 B. Dehmel 兩氏³⁾はチアンアミドとブロムチアンとを作用せしめてデチアンアミド Dicyanamid $\text{CN}\cdot\text{NH}\cdot\text{CN}$ 及メラヌーレン酸を得たり。此結果より考ふれば中間成續體として(ii)式に示す如く $\text{HN}=\text{C}=\text{N}\cdot\text{CBr}=\text{NH}$ を生ずることはこれを想像するに難からず。又此ものに更にブロムチアンが作用してメラヌーレン酸の核を構成し得ることも推定し得べし。前記の推論によりチアンアミドとブロムチアンとの附加成續體は(iii)式の如く Λ -Cyan- α -brom-dihydropyridin と作用し茲にピリデルメラヌーレン酸を化生す。尙此物質を鹽酸にて鹼化するときは直ちに2分子の水を得て(iv)式の如くピリジンとメラヌーレン酸とを生ず。

1) J. pr. [2] **33**, 165. 2) Ann. **78**, 229. 3) Ber. **11**, 249.

次に前記 (III) 式及 (iii) 式に示す反應に於て生じたるブロム水素酸は未反應のピリジンに作用してピリジンブロム水素酸鹽を生ず。

以上實驗の結果を案するに前記の反應は一つに 溶媒中に アルコール及水の存在を承認したるに基くものにして、前記推論の 正確なるためには溶媒として 全然アルコール及水を含有せざるエーテルを使用したる場合及多量のアルコール及水を含有するエーテルを使用したる場合如何なる反應を營むかを研究せざるべからず、茲に於て金屬ナトリウムにて完全にアルコール及水を脱取したる エーテルを溶媒として兩物質を反應せしめたるに、少量の褐色結晶性物質を析出するも、10 日後尙反應の完結することなく、且つエーテル分は Cyan-dihydropyridyl-äthylkohlen-säureester 特有の黄色を呈する事なく、依然として無色澄明なり。而して析出したる物質よりはピリジンブロム水素酸鹽及水に不溶解性の暗褐色の粉末少量を得たるに過ぎず。而も此粉末たるや比較的低温に於て分解するを以て物質 (B) とは異りたるものなるを知る。茲に於てエーテル分を水にて振盪するに水溶液は深紅色を呈し、これを放置するときは漸次灰綠色の沈澱を生ずること全くケーニヒ氏が水溶液に於て兩物質を作用せしめたる場合と同様なり。然るにこれを更に數日放置すれば沈澱物は遂に褐色の粉末となり、100-120° に於て分解し、且つブロムを含有せざるを以てケーニヒ氏説の如く附加成績體にあらざるこそ明かなり。次でこれを水及アルコールにて處理したるも 遂に單一化合物として抽出し得ざりしも、これを鹽酸にて鹼化するときは炭酸瓦斯を發生してピリジンを生ずるより、恐らくヒノリン及イソヒノリンの場合に於けるが如く更に水が作用して生じたる *N*-Cyan- α -oxy-dihydropyridin なるべし。又水にて振盪したる後のエーテル分は尙ピリジン及ブロムチアンを含有し、これを蒸發するに黑色樹脂様の物質を生じ、物質 (A) に相當する黄色結晶はこれを認め得ざりき。

これに反し溶媒として特にアルコール及水を加へたる エーテルを用ひてピリジンとブロムチアンとを作用せしめたるに反應は僅々 2-3 日にして完結し、且つ物質 (A) の收得量遙に大なるを認む。即ちこの結果により溶媒中の アルコール及水が反應に關係すること明かなり。

これを要するにピリヂンミブロムチアンとの反應は極めて複雑なるものにして、こは其の反應成績體の極めて不安定なる結果に原因するこも明かなり。尙本實驗に於て前記反應經過の確實なるためには其の中間成績體を抽出するの必要あれども、反應激烈なるの結果多量の黑色不明の物質を生ずるを以て、是等諸物質を抽出せんは全く不可能の狀態なり。又抽出し得たる物質の構造に關しては尙その分解物質につき研究するの必要あらんも、是等物質の收得量極めて小なるを以て、今は前述の如く推論し更に機を見て研究するこころあらんこす。

實 驗 之 部

(a) ピリヂンミブロムチアンとの作用。

(i) 溶媒として日本藥局方適合のエーテルを用ふる場合。

ブロムチアン 34g をエーテル 200cc に溶解し、氷及食鹽にて充分冷却し、これにピリヂン 25g をエーテル 100cc に溶解し 5° 以下に冷却したるものを少量づつ注加するに、初めは白濁し、ピリヂン溶液全部を加へ終る頃には多量の白色結晶性物質を析出し、エーテル分は著しく暗赤色を呈す。かくて最初 1 日間は氷室中に、次で 7 日間室温に放置するに析出物質の増加するに従ひ該物質は漸次暗褐色を呈し、又瓶壁には羽毛狀の結晶を附着し、且つエーテル分は暗赤色より黄赤色を経て最後には鮮黄色を呈するに至る。茲に於てエーテル分を他の容器に移し、更に 1 日間放置するに殆んど結晶性物質を析出するこなきを以て、これを反應の終末點と見做し、反應成績體を處理するこをせり。先づエーテル分を別ち、次で析出したる結晶性物質は數回 エーテルにて洗滌し、洗液の黄色を呈せざるに至りて止む。而して總てのエーテル分を合し、常温に於て減壓の下にエーテルを蒸溜するに（水浴上にて蒸溜するときは濃縮するに従ひ未反應のピリヂンミブロムチアンは急に爆發的に反應するを以て危険なり）黄褐色油狀の物質及黄色板狀の結晶を残す。これを 2% 稀鹽酸にて洗滌し未反應のピリヂン及ブロムチアンを除去し、更に數回水にて洗滌したる後、エーテルに溶解し、クロールカルチウムにて乾燥し、次でエーテルを蒸溜し去れば黄色板狀の結晶 (A) を得べし。而して其の量は 1-1.5g なり。

次に析出したる暗褐色結晶性物質の量は一定せざるも 15-20g にして、これに水を加ふるときは 5-8g の不溶解性褐色粉末 (B) を残し、他はこれに溶解し黒褐色乃至赤褐色澄明の液となり酸性を呈す。而してこの水溶液を蒸發濃縮するときは結晶性物質 (C) を生ず。尙本實驗に於て特に注意すべきは反應成績體を處理するに當り比較的少量に未反應のピリヂン及ブロムチアンの存在を認めたるこなり。

(ii) 溶媒として純エーテルを使用する場合。

本實驗に於ては溶媒として局方エーテルをクロールカルチウムにて脱水し更に

3 週間金屬ナトリウムに接せしめたる後蒸溜したるエーテルを使用せり。ピリジン 15g 及ブロムチアン 20g を各々前記の純エーテル 100cc に溶解し、且つ水と食鹽とにて充分冷却したる後、ブロムチアン溶液に徐々にピリジン溶液を注加するに、エーテル液は直ちに赤褐色に變じ、次で白色結晶性物質を析出す。この反應液を放置するに 1 週日の後には析出物質は黒褐色に變ずるも、エーテル分は前實驗の場合と異り黄色を呈することなく殆んど無色澄明なり。又析出したる物質は約 5g にして、其の大部分は水に溶解し、これを蒸發濃縮すれば結晶性物質 (C) を生ず。而して水に不溶性物質は 1g にして、暗黑色を呈し、實驗 (i) に於て得たる物質 (B) とは多少其の性質を異にす。即ち前實驗に比し析出物質著しく少量にして、反應の徐々なるを認め得べし。次でエーテル分は更にこれを 5 日間放置するに尙少量の褐色物質を析出し、而もエーテル分は尙淡黄色にして且つ多量に未反應のピリジン及ブロムチアンを含有するを認めたり。茲に於て是等未反應物質を除去するの目的にて、水にて振盪したる後エーテル分をクロールカルチウムにて乾燥し次でエーテルを蒸發するに黄褐色油狀の物質少量を残し、黄色結晶即ち實驗 (i) に於て得たる物質 (A) に相當するものはこれを認め得ず。然るに振盪に使用したる水は鮮紅色を呈し、これを放置するときは漸次灰綠色の沈澱を生じ紅色は遂に消失す。此沈澱は更に 1-2 日間放置するときは褐色に變じ、これを濾別し、水及アルコールにて洗滌すれば褐色の粉末となり、100-120° に於て徐々に分解す。次にこれを單一體として抽出せんと思ひ、水、酒精及ベンツォールにて再結晶を試みたるも大部分は黑色樹脂狀物質となり、遂に其の目的を果し得ざりき。然れども本物質はブロムを含有することなく、且つ濃鹽酸を加へて煮沸するときは炭酸瓦斯を發生して溶解し、これに苛性ナトリオンを加へてアルカリ性となせばピリジン臭を發するを以て、恐らく *N*-Cyan- α -oxy-dihydropyridin なるべし。上述の如く溶媒として純エーテルを使用するときは反應は極めて徐々にして、且つ反應成績體は實驗 (i) に於て得たるものと全く異なるを知る。

(iii) 水及アルコールを含有するエーテルを使用する場合。

溶媒として純エーテル 100 分に對し純アルコール 10 分、水 3 分を混和したるものを使用せり。即ちピリジン 10g 及ブロムチアン 14g を各々前記の溶媒 80cc に溶解し、冷時に於て反應せしむるに、前記實驗に於けると同様に白色結晶性物質を析出し、更にこれを放置するに漸次多量の羽毛狀結晶を析出し、實驗 (i) の場合に比し着色の度少し。且つ放置するに 3 日間にしてエーテル分は鮮黄色を呈し殆んどブロムチアン臭を發せざるに至る。茲に於てエーテル分を別ち、エーテルを蒸溜し去れば黄色板狀の結晶 2g を残し、實驗 (i) に於けるが如く油狀物質を認めず。又反應時析出したる結晶は約 15g にしてこれを水に溶解すれば褐色結晶性の物質 5g を殘留す。而して水溶液は褐色澄明にして、これを蒸發濃縮するに

は結晶性物質を生ず。以上3物質は實驗(i)に於て得たる(A),(B),(C)の3物質に比較するに全く同一物質にして、其の收得量は更に大なるを知る。本實驗の結果を見るに、溶媒中にアルコール及水の存在するときは反應は著しく圓滑に進行するを認め得べし。

(b) 反應成績體の處理.

(1) α -Anilido-phenyl-dihydropyridoniumbromid.

ケーニヒ氏は前述の如くピリジン、ブロムチアン及アニリンを作用せしめ α -Anilido-phenyl-dihydropyridoniumbromid を得たるが、此際氏はピリジンミブロムチアンとの附加體なる Cyan-pyridiniumbromid にアニリンが作用するものならんを云へり。而して實驗(i)に於て反應時析出せる暗褐色の物質は、ブラウン氏及ケーニヒ氏の説によれば附加成績體を思考せらるるを以て、これにアニリンを作用せしむるときは同一の色素を生ずべきなり。茲に於て先づ析出したる物質を數回エーテルにて洗滌したる後、これに約5倍量のアニリンを加へて加温するに遂に溶解して著明の赤色を呈す。冷後これにエーテルを注加すれば暗赤色結晶性物質を析出するを以て、之を濾別し、2回氷醋より再結晶を行ふに融點 172° の赤紫色菱柱狀結晶を生ず。分析の結果は次の如くにして、 α -Anilido-phenyl-dihydropyridoniumbromid に一致するを知る。

物質 0.1224g:	CO ₂ 0.2747g,	H ₂ O 0.0532g.
物質 0.1830g:	AgBr 0.1046g.	
	C% 61.29, H% 4.83, Br% 24.32	
C ₁₇ H ₁₇ N ₂ Br としての理論數	„ 61.26, „ 5.22, „ 24.29	

茲に於て前記の析出物質は明に附加成績體を認め得べし。然るに其の後に至り、次に述ぶる如く之を水にて處理しピリジンブロム水素酸鹽を Pyridyl-melanurensäure を抽出し得たるを以て、該析出物質は附加成績體にあらざるやの觀あり。然れども事實上前記色素を抽出し得、又これを水にて處理するに當りピリジン臭を發し、且つ其の水溶液の著しく黒變する等の點より見て、附加成績體はこれを存するも水により分解したるものと思し得べし。

(2) *N*-Cyan-dihydropyridyl-kohlensäureäthylester.

實驗(i)及(iii)に於て得たるエーテル可溶性の黃色結晶はこれを硫酸乾燥器中に放置するに1日を経れば暗褐色を呈す。かくて數回エーテルより再結晶を行ひ、最後にアルコールより結晶せしむるときは淡黃色板狀の結晶を生じ、 $130-131^{\circ}$ に熔融す。本物質はエーテル、クロロフォルム及アセトンには溶解し易く、水には溶解せず。アルコール及ベンツォールには冷時に於ては難溶なるも、熱時には溶解し易し。比較的不安定にして、常温に於ては漸次變色し、遂に暗褐色を呈するに至る。又アルコール溶液を長く煮沸するときは黑色樹脂様物質に變ず。元素分析

及分子量測定の結果は次の如くにして、分子式 $C_9H_{10}N_2O_3$ に一致す。

分子量測定.

アセトンを溶媒とし沸點上昇法により分子量測定の結果は次の如し。但しアンチピリンを用ひ盲驗の結果恒數 22.4 を得たるも、茲には文献による 22.7 を恒數とせり。

物質	0.1152g:	溶媒	11cc,	沸點上昇	0.12°,	分子量	199.6
„	0.2350g:	„	14cc,	„	0.19°,	„	200.5
平均實驗數							200.0
$C_9H_{10}N_2O_3$ としての理論數							194.1

元素分析.

物質	0.1059g:	CO_2	0.2158g,	H_2O	0.0484g,	C%	55.58,	H%	5.08
„	0.1228g:	„	0.2488g,	„	0.0605g,	„	55.48,	„	5.50
平均實驗數							55.53	„	5.29
$C_9H_{10}N_2O_3$ としての理論數							55.64	„	5.19
物質	0.1152g:	N_2	15.1cc (17°, 749mm)	$N\%$ 15.10					
„	0.1464g:	„	19.5cc (26°, 743mm)	„ 14.82					
平均實驗數							„	14.96	
$C_9H_{10}N_2O_3$ としての理論數							„	14.43	

N -Cyan-dihydropyridyl-kohlensäureäthylester に約 15 倍量の濃鹽酸を加へ、これを長時間水浴上に加温し或は融閉管中にて $120-130^\circ$ に 3 時間加熱するときは、炭酸瓦斯を發生して溶解し、少量の樹脂様物質を殘留す。これを水にて稀釋したる後、濾別し、濾液に苛性カリ液を加へてアルカリ性となすときは、ピリヂンを遊離す。本物質に炭酸カリウム溶液を加へて加温するときは、先づアルコール臭を發し、次で弱きピリヂン臭を認め得べし。尙此際注意して蒸溜し其の初溜液につきヨードフォルム反應を試みるに陽性なるを以て、アルコールの存在するや明かなり。前記炭酸カリウム液を鹽酸にて中和し、更に過剰の濃鹽酸を加へて煮沸し、再び苛性カリ液にてアルカリ性となせば著明のピリヂン臭を發す。本物質を 10% 苛性ナトリウム液と共に煮沸するときはベンツアルデヒド類の臭氣を發し、ピリヂン臭はこれを認め得ず。次に本物質中の酸素はヒドロキシル又はカルボキシル基を構成せるものならんとの見知より、これをアムモニア水に溶解（少量の不溶解性物質を生ず）してアムモニアアルカリ性の硝酸銀溶液を加へたるに黄色の粉末を沈下せり。この沈澱を濾別し、充分洗滌したる後、常温に於て乾燥し銀を定量したるに爆發性にして正確なる數を得難きも、極めて注意して定量したる結果次の如き數を得たり。此實驗數は以外にもチアンアミドの銀鹽に殆んど一致するを以て、本物質はアムモニアによりチアンアミドを生ずることを知る。

物質	0.0922g:	銀	0.0766g,	銀%	83.08
„	0.0852g:	„	0.0713g,	„	83.78
平均實驗數					83.38
$CN.NAg_2$ としての理論數					84.30

前記諸實驗の結果により本物質はピリジン核及 $>\text{N-CN}$ を有し又エチルエステルを構成せることも考へ得べきを以て、前述の如く *N*-Cyan-dihydropyridyl-kohlensäureäthylester と命名せり。

(3) Pyridyl-melanurensäure.

實驗 (i) 及 (iii) に於て得たる物質 (B) 即ちエーテル及水に不溶解性の褐色粉末は順次水、アルコール、クロロフォルム及エーテルにて洗滌するに遂にブロムを含有せざる褐色の粉末となり、高温に於ても熔融することなし。而して試みに窒素の定量を行ひしに 35-40% にして、一定の實驗數を得ず。従て單一化合物にあらざるを知れり。茲に於て更に精製せんとして種々の溶媒にて處理したる結果沸湯に比較的溶解し易きを認めたるを以て、先づこれに溶解し、獸炭にて脱色して放置するに數日の後には疣狀の結晶を生ず。これを更に數回沸湯より結晶せしむるときは遂に無色羽毛狀の結晶を生ずるに至る。本物質はエーテル及ベンツォールには溶解せず、アルコール、クロロフォルム及氷醋酸には難溶なり。沸湯及特殊の溶媒即ちピリジン、アニリン及石炭酸には比較的溶解し易し。元素分析及分子量測定の結果分子式 $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_5$ に一致するを知る。

分子量測定.

石炭酸を溶媒とし水點降下法により分子量を測定せり。但しレゾルチンを用ひて實驗の結果恒數 7.3 を用ゆ。

物質	0.1994g:	溶媒	24.4g,	水點降下	0.34°,	分子量	175.4
„	0.2930g:	„	39.5g,	„	0.31°,	„	176.4
平均實驗數						„	175.9
$\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_5$ としての理論數						„	171.68

元素分析.

物質	0.1328g:	CO_2	0.2716g,	H_2O	0.0416g,	C%	55.78,	H%	3.43
„	0.1164g:	„	0.2392g,	„	0.0359g,	„	56.05	„	3.43
平均實驗數						„	55.92	„	3.46
$\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_5$ としての理論數						„	56.11	„	3.95
物質	0.1003g:	N_2	36.2 cc (18°, 751 mm)	$\text{N}\%$ 41.84					
„	0.0936g:	„	33.7 cc (20°, 749 mm)	„ 41.74					
平均實驗數						„	41.59		
$\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_5$ としての理論數						„	40.4		

次にこの物質に濃鹽酸を加ふるときは熱を發生して溶解するも、更にこれに加熱し或は暫時放置するときは白色針狀の結晶を析出す。これを濾別し、陶板上に乾燥するにクロールを含有する物質なるを知る。然るにこれを沸湯に溶解して放置するにクロールを含有せざる白色結晶性粉末を析出し、母液は酸性を呈し、多量

のクロールを含有す。即ち水により鹽酸を遊離したるを知る。この結晶性粉末を沸湯より徐々に結晶せしむるときは無色單斜晶系の結晶を生じ、高温に於て熔融することなくして炭化し、一般の有機性溶媒には溶解せざるも、沸湯には僅かに溶解す。尙此物質は濃厚なる鹽酸及アルカリ液には容易に溶解して其の鹽類を生ず。元素分析の結果は次の如くにして、實驗式 $C_3H_4N_4O_2$ に一致するを知る。

物質 0.1121g:	CO_2 0.1164g,	H_2O 0.0393g
„ 0.0772g:	N_2 31cc	(26°, 741.3 mm)
	C% 28.33,	H% 3.90, N% 44.71
$C_3H_4N_4O_2$ としての理論數 „ 28.11,	„ 3.15,	„ 43.75

此 $C_3H_4N_4O_2$ なる集成は Melanurensäure に相當し、而して余の得たる物質はその物理的性質に於てこれに一致し、又化學的性質に於ても酸及アルカリに溶解して其の鹽類を作る點もこれに類似す。只 Striegler 氏の如く $Ag_2C_6H_6N_8O_4$ 及 $AgC_6H_7N_8O_4$ なる銀鹽はこれを得ること能はざりき。然れどもアムモニア水に溶解し、これにアムモニアアルカリ性の硝酸銀液を加ふるときは白色非結晶性の沈澱を生じ、これを濾別し、洗液の銀を含有せざるに至る迄アムモニア水にて洗滌したる後、陶板上に乾燥し、更に硫酸乾燥器中にて充分乾燥すれば白色非結晶性の粉末となる。此銀鹽は 110° 以上に加熱すれば漸次黒變し、又硝酸には容易に溶解す。而して銀を定量したる結果は $Ag_2C_3H_2N_4O_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ に相當す。

又 $C_3H_4N_4O_2$ なる物質を 20% 鹽酸に溶解して放置すれば針狀の結晶を生じ、 $C_6H_5N_5$ なる物質を濃鹽酸と共に加温したるとき化生したる針狀結晶と全く同一物質なるを知る。而して其のクロール定量の結果は $C_3H_4N_4O_2 \cdot HCl$ (Melanurensäurehydrochlorid) に一致す。尙 $C_3H_4N_4O_2$ を 10% 苛性カリ液に溶解して水浴上に蒸發濃縮するときは白色結晶性粉末を生ずるを以て、これを陶板上に乾燥し、再び水に溶解し、これにアルコールを加ふるときは結晶性粉末を沈澱す。これを濾別し、水より再結晶を行ひたる後、カリウムを定量するに Striegler 氏の得たる $C_6H_6N_8O_4K_2$ とは其の差比較的大なるも、炭酸カリウムを夾雜しこれを分離し得ざりし結果なるべし。これを要するに、物質少量にして多くの反應を試みる能はず、且つ鹽類の精製に於ても満全を期し難く、従て實驗數と理論數との差比較的大なるはこれを免れ能はざるどころなり。然れども前述の實驗により $C_3H_4N_4O_2$ の Melanurensäure なるは殆んど疑なかるべし。

銀鹽の定量.

物質 0.1578g,	銀 0.0886g,	銀% 56.15
„ 0.1134g,	„ 0.0631g,	„ 55.64
平均實驗數		„ 55.90
$Ag_2C_3H_2N_4O_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ としての理論數		„ 55.79

鹽酸鹽の定量.

物質	0.0741g:	AgCl	0.0354g,	Cl%	21.84
„	0.1082g:	„	0.0922g,	„	21.08
平均實驗數				„	21.46
$C_3H_4N_4O_2 \cdot HCl$ としての理論數				„	21.55

カリウム鹽の定量.

物質	0.1140g:	K_2SO_4	0.0652g,	$K_2O\%$	30.91
$K_2C_6H_6N_8O_4$ としての理論數				„	28.35

次に物質 $C_8H_5N_5$ を鹽酸にて煮沸し茲に生じたる Melanurensäure-hydrochlorid を濾別したる濾液は、水を加へて稀釋したる後、これを2分し、其の1半に苛性カリ液を加へてアルカリ性となせばピリジン臭を認め得。又他の1半にクロール金溶液を加ふるときは黄色針狀の結晶を生ず。この結晶を濾別し、更に鹽酸酸性の水より結晶せしむれば黄金色針狀の結晶となり、其の融點 $325-326^\circ$ なり。此金鹽につき金を定量せんとしたるに金の一部は蒸溜するピリジンと共に失はるるを以て正確なる數を得難し。これにより其の窒素を定量したるに次の如くピリジンの金複鹽に一致す。

物質	0.1925g:	N_2	6.2cc ($29^\circ, 725.5mm$)	$N\%$	3.43
$C_8H_5N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ としての理論數				„	3.34

然るに文獻によればピリジンの金複鹽は其の融點 304° にして、余の得たるものは著しき差異あるを以て、メルク製ピリジンより金鹽を作り混融を試みたるに 325° に於て融解せり。この結果兩金鹽は全く同一物質なるを知る。

以上諸實驗の結果により物質 $C_8H_5N_5$ は濃鹽酸によりピリジンと Melanurensäure とに分解すること明かなり。従て此物質を Pyridyl-melanurensäure と命名せり。

(4) 水に可溶性物質.

(C) 及 (C') 即ち反應時析出しこれを水にて處理するに當り水に可溶性部分は黒褐色澄明にして、これを水浴上に蒸發濃縮するときは結晶性物質となり、微にピリジン臭を有す。此物質を陶板上に乾燥したる後、更に水に溶解し、獸炭にて脱色し、蒸發乾固すれば白色針狀の結晶を得べし。次で數回エーテル及アルコールにて處理し融點 $198-200^\circ$ を有する小針狀の結晶を得たり。本物質は潮解性強く、水、アルコール及クロロフォルムに溶解し易し。ブロム定量の結果は $C_8H_5N \cdot HBr$ に一致し、又其の水溶液に苛性ナトロンを加ふるときは直ちにピリジンを遊離す。而して此の遊離したるものをエーテルに採り、これに少量の鹽酸を加へて蒸發したる後、再び水に溶解してクロール金溶液を加ふるときは前述の金鹽と全く同一の金複鹽を生ず。これにより本物質はピリジンブロム水素酸鹽なること明かなり。

物質 0.1206g:	AgBr 0.1402g,	Br% 49.48
$C_6H_5N.HBr$ としての理論數		„ 49.96

終りに本研究は終始恩師近藤教授御指導の賜にして茲に謹んで感謝の意を表す。

(大正 15 年 11 月 20 日 帝大醫學部藥化學教室に於てこれを認む。)

フルオレン列其他に於ける立體異性に就て

(第二報)¹⁾

Keizo Nakamura: Ueber die Stereoisomerie in der
Fluorensreihe und anderen.

藥學士 中 村 敬 三

Geheimrat Prof. Heinrich Wieland 及び著者¹⁾並に Erich Krause²⁾の工作在りて、久しく顧られざりし³⁾ 9-位置に置換基を有するフルオレン誘導體の研究が卒然として起りたるは、⁴⁾ 著者の欣快する所なり。

著者が西曆 1924 年 10 月より 1925 年 9 月に至る間に於て H. Wieland 教授の許に於て遂行したる、フルオレン誘導體のイソメリー Isomerie 並に其他に關する仕事は、遠からずして Wieland 教授と著者の共著として獨逸化學會雜誌に發表さるる筈なり。

著者は Wieland 教授の同意を得て、歸朝後も同一問題を攻究しつつありしが、最近その實驗によりて得たる事實を綜合して、吾々が問題とせる立體異性の構造解決に對し極めて重要なりと認むる新事實を發見したるを以て、茲に之を報告することとしたり。

著者の觀察する所に依れば 9-位置に置換基を有するフルオレン誘導體の異性體が存在する爲には、この陰性なる兩ベンツォール核の間にある 9-位置に來るべき原子或は原子團の電氣的性質並にその質量に重要な關係あり。今如何なる關係にして満足せられたらむには安定なる異性體を生すべきかに就て徒らに臆測を逞うするここは之を避くることとせんも、若し適當なる條件にして満足せられたらむか、これが異性體の存在は必ずしも稀有のものにはあらず。次の例に就て見るも明なるべし。

9-Methylfluoreno: F. P. 175° のものと及び F. P. 84° のもの

9-Methylfluoren: F. P. 58° のものと及び F. P. 46° のもの

(斯の如き例は次回の報告に於て尙 2,3 補足し得べしと期待す。) 然るに 9-位置