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.

Krystallwasser, die aber über ca. 125° sein Krystallwasser verliert und gleichzeitig in die andere Modifikation von F.P. 166° übergeht. Diese Modifikation, obwohl man sie aus Wasser kristallisiert, bekommt man sie als wasserfrei scharf bei 166° schmelzende farblose blattförmige Kristalle¹⁾. Solche Beispiele findet man nicht nur in dem aromatischen Verbindungen sondern auch in den aliphatischen, wie z. B. Citronensäure, auf die ich später zurückkommen werde.

Ferner beobachtet der Verfasser bei Aminofluoren im Gegensatz zu der Angabe von sowohl Kuhn²⁾ als auch Kliegl³⁾, dass CO_2 nicht an Aminogruppe sondern an H in der 9-Stellung locker haftet und die Bildung der hoch schmelzenden Substanz verursacht, die aber leicht ... wie z. B. beim Umkrystallisierenwieder abgespaltet um sofort wieder in bei 61.5° schmelzendes Aminofluoren überzugehen. Ninhydrinreaktion des mit CO_2 verbundenen Aminofluoren spricht für die Richtigkeit der hier geschilderten Beobachtung. Auch beweist die Base die nicht so starke Basitität durch die Tatsache dass sie durch Ammoniak in Freiheit gesetzt wird. Die Versuche durch andere Methoden dies nachzuweisen sind jetzt im Gang.

Sowohl die Unbeständigkeit der einen Modifikation des Acetoxyfluoren in Lösung, worüber Schmidt⁴⁾ schon früher geschrieben hat, wie auch die leichte Abspaltung von CO_2 beim Erhitzen der Diphenylenglykolsäure mit Chinolin nach der Methode des Verfassers⁵⁾ haben ihre Ursache in ähnlichen Erscheinungen.

Die einmal wasserfrei kristallisierte Citronensäure wird beim Umkrystallisieren aus kaltem Wasser immer wieder wasserfrei erhalten.

¹⁾ Eine Menge solcher Beispiele in der Fluorenreihe werden in der nächsten Mitteilung berichtet werden.

²⁾ Ber. **58**, 1436; Ber. **58**, 2232.

³⁾ Ber. **59**, 634.

⁴⁾ Ber. **39**, 3895.

⁵⁾ Diphenylenglykolsäure wird mit 7 fachen Mengen Chinolin 30 Min. auf 130° erwärmt.

Ferner sowohl wasserfreie als auch wasserhaltige Citronensäure geben dasselbe Methylester von F.P. 78–79°. Durch der Verseifung dieses Esters und nachherige Wiedergewinnung der Säure über ihr Pb-salz, bekommt man wasserfreie Modifikation. Dagegen bekommt man wasserhaltige Säure aus dem Pb-salz der wasserhaltige Citronensäure durch Zerlegung mit H_2S . Aus dieser Tatsache kann man mit Recht darauf schliessen dass hier sicher eine Isomerie existiert. Infolgedessen kommt man zu dem Schluss: Solche Isomerie wird nicht nur in der aromatischen Reihe, sondern auch in der aliphatischen gefunden.

Die Ursache dieser Isomerie liegt daher offenbar in *cis-trans* Isomerie,¹⁾ wenn man aus analogischem Falle beurteilt, und diese wird bei aromatischen Verbindungen wie Biphenylenreihe, Biphenylreihe, Bis-*p*-diphenylreihe etc. durch die Restvalenz der gegenseitig liegenden Benzolkern.

Wenn man noch weitere Beispiele dieser Isomerie sucht, so findet man sie u. a. in Benzophenon²⁾ (F.P. 46° & F.P. 26°) und auch in

¹⁾ Ann. **443**, 135.

²⁾ Die lange bekannte Isomerie des Benzophenons wird durch das oben erwähnte vorzüglich erklärt. Die verschiedene Wirkung des Sauerstoffs wird dessen dipolarer elektrischen Ladung zu zuschreiben, die einmal positiv und einmal negativ wird.

Diphenyl-benzhydrol (F.P. 151° & F.P. 106° : Der erste geht durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid glatt in letzteres über).

Zum Schluss sollen noch zwei bemerkenswerte Erscheinungen zugefügt werden.

1. Biphenylen-phenyl-4-aminophenyl-methan¹⁾ und auch 9-Amino-fluoren bilden die Salze mit *d*- und *l*-Weinsäure. Merkwürdigerweise ist der Schmelzpunkt der *d*-Weinsäuresalzes verschieden von dem des *l*-Weinsäuresalzes und auch dem des *d* + *l*-Weinsäuresalzes.

2. Die bei der Bildung von Biphenylen-phenyl-4-acetoamino-phenylmethan erhaltene bei 125° unter Aufschäumen teilweise schmelzenden, bei 130° wieder erstarrene Krystalle sind nicht wie nach der Angabe Ullmanns¹⁾ krystalleisessighaltig sondern krystallbenzolhaltig.

Autorref.

¹⁾ Ber. **37**, 73.

物質 0.1206g:	AgBr 0.1402g,	Br% 49.48
$C_9H_9N.HBr$ 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

に、若し異性體の存在に不適當なる如き置換原子又は原子團が存在する誘導體にして、丁度不安定なる型の異性體を生ずる如き狀況の下に置かれたる場合には、この際に存在する 9-位置に於ける兩基の親和力の不平均を均整にする爲に往々この位置に水、又は炭酸瓦斯が緩か (locker) に結付きて、一時、この不安定なる異性體よりも幾分安定なるものに變ずるさういふ傾向存在す。即ち Phenanthrenchinon より Diphenylenglykolsäure を製する際、生成物を水より結晶せしむる時常に約 125° 附近にて schrumpfen する結晶水を含有する所の Diphenylenglykol 酸の結晶を得。之をパラフィン浴中に約 130° に熱して結晶水を失はしむる時は Modification を變じて F. P. 166° の、通常の條件にては安定なる方の異性體に轉換するものにして、このものは之を水より再結晶せしむるに最早 125° 附近にて schrumpfen するものを生ぜずして 166° に於て正確に熔融する無色板狀の結晶を生ず。斯の如き例は脂肪族の枸橼酸の如きものにも存在して、即ち一旦結晶水を除きたるものは、適當の條件にて之を水より結晶せしむるに結晶水を含まざる如き形となりて結晶し來る。而して枸橼酸の場合に於ては從來はこれ再結晶の際に於ける 1 異例なりとて取扱はれ、深くその原因を究むること無く、甚だ首肯し難き解釋を附して満足し居たり。このことに関しては再び後に述ぶる所あるべし。

更に他の例をフルオレン列に求めんか、Fluorenon のオキシムを還元する時は通常 F. P. 61.5° の 9-Aminofluoren を生ずるも、このものを空氣中に放置すること約 2 週日を過ぐる時は殆ど

なる式に相當する量の炭酸を吸収す。

Kuhn 並に Kliegl はこの際カルバミン酸を生ずるものなりと觀察し居るも、これ恐らく誤なるべし。如何とせよ、

かく炭酸を吸収したるものはニンヒドリン反應を呈する故このものには遊離のカルボキシル基並にアミノ基が存するものと解釋するが至當なり。殊に前記 F. P. 61.5° の 9-Aminofluoren は其鹽類よりアムモニアによりて遊離せしめられ得る如き鹽基性弱きものなる故、このものが空氣中より炭酸を gierig に吸収することは、その通常の鹽基性のみに起因するものにあらずして、前述の如くフルオレンに於ける 9-位置の置換基がその親和力の平均を保たんとする爲の結果の現象なりと觀察するが至當なるべし。即ち

或は

の如きものなりと看做す。この見解の至當なることは更に次の事實よりも證明し

得べし。即ちフルオレンをナトリウムアミドと共に熔融して、フルオレンナトリウムを作り、之をキシロール中に浮遊せしめ置きて、之に無水炭酸を通するに

を生ずること非常には容易ならず。この故に上記フルオレン誘導體が CO_2 と結合する性は單にそのアルカリ性にのみ起因するものにはあらず。著者は更に全く他の方面より之を證明せんとする實驗を施行中なり。

かくフルオレンの 9-位置に於ける置換基が容易に CO_2 を吸収する性ある一方に於て、他の種の誘導體は其 9 の位置より容易に CO_2 を放出する性あるものなり。即ち著者は Diphenylenglykol 酸をヒノリンと共に 130° に熱することにより Fluorenol を得、J. Schmidt は Acetoxydiphenylenglykol 酸を無水醋酸と共に熱して 2 種の Acetoxyluoren を得たり。⁷⁾ 而してその内の高き融點を有する方のは、溶液として存する時、往々にして容易に低き融點を有するその異性體に變化することを報ぜり。これ等は上記の CO_2 を吸収する反應の逆を看做すことを得べく、從つてこれ等の反應が 9-位置に於ける置換基の特種の性質に原因するものと判斷し得べし。

さて既に述べたる如く、恰も Diphenylenglykol 酸の場合に於けると同様に一旦無水の狀態となしたる枸橼酸は、これを冷水より結晶さすも再び無水の狀態に析出す。枸橼酸のこの現象を以て直ちに異性體の存在に歸するは聊か早計の感ある如きも、然しながら枸橼酸並に Diphenylenglykol 酸及び Diphenylglykol 酸の性質の類似を比較する時は枸橼酸にもフルオレン列に見るごき異性體ありとすことにより最適に上記の現象を説明し得るものなり。⁸⁾

かくの如く非環狀體にも異性體の存すること、殆ど確かなるを以て、フルオレン列に於ける異性體の存在は *cis-trans* 型の立體異性を以て解釋すべきものとす。⁹⁾ 而してかくフルオレンに於ける立體異性を *cis-trans* 型に歸し、圖の如く 1 個の炭素を頂點（或は支點）として兩ベンツォール核が同一平面上にあらざるものとせんか、獨りフルオレン列のみならず Biphenyl 列、並に Bis-diphenyl 列にも同様の——但しこれ等の場合にはフルオレンの如く頂點となるべき炭素の Brücke に對するベンツォール核の *ortho* の位置に炭素の連結なきを以て、兩ベンツォール核相互の位置は、フルオレンの場合と多少異なるものあるべし——立體異性を期待し得べく、實際又 Benzophenon (F. P. 46° のもの及び F. P. 26° のもの) 及び Diphenylbenzohydrol¹⁰⁾ (F. P. 151° のもの及び F. P. 106° のもの) 並に Dibiphenylchlormethan¹⁰⁾ (F. P. $130-131^\circ$ のもの及び F. P. 98° のもの) 等に於て之を確證し得たり。

而して斯の如く Biphenylen, Biphenyl 及び *Bis-p*-diphenyl 列に於ける立體異性體の安定度を比較する時は、これ等 3 者が、立體異性の安定度に對する影響に著しき差異の存することに 着目せらるるなるべく、且之が主として ベンツォール核の結合残價 (Restvalenz) に歸するものたるべきこと—Fluoren 列の場合は多少異り—to 想到さるるなるべし。

更に非環狀體に於ては同様の力は環狀作成 (Ringschlussbildung) に向ふを以て、ここに於ては炭素の一直線の連鎖數 5 或は 7 等のもの¹⁾ 比較的安定なる異性體を生ずるなるべきも、之が確證は後日に譲るこそせむ。

最後にフルオレン列に於ける注目すべき現象 2,3 を擧ぐ。

- (1) Biphenylen-phenyl-aminophenyl-methan 並に 9-Amino-fluoren は何れも *dl* 並に *d+l* の酒石酸鹽を形成すること勿論なり。然るにその各々の *d*-酒石酸鹽と *l*-酒石酸鹽との融點は異り、次の如き結果を示す。

	Biphenylen-phenyl-aminophenyl-methan	9-Amino-fluoren
酸性 <i>d</i> 酒石酸鹽	F.P. 121°-122°	F.P. 198°
„ <i>l</i> „	F.P. 136°-187°	F.P. 192°-193°
„ <i>d+l</i> „	F.P. 188°	F.P. 204°

かくの如くそれ自身がラセミ型に非ざるものが旋光性の酸と結び付き鹽を造る時、*d* と *l* とに於て其融點を異にすることは驚異すべきことなり。又 Biphenylen-phenyl-aminophenyl-methan に於てはその *d*-酒石酸鹽を炭酸ソーダにて分解して得たる鹽基を再び *d*-酒石酸と結付くる時は F.P. 122° の鹽を得ずして F.P. 166°-167° のものを得ることも着目に値す。

- (2) 著者は Biphenylen-phenyl-acetoaminophenyl-methan を作る際得る所の約 125° に於て一部泡起して熔融し 130° に於て再び凝固するところの結晶は、Ullmann の陳述の如く、結晶醋酸を有するにあらずして、結晶ベンツォールを有するものなることを立證したり。

終に臨み、當初フルオレンに關する問題を與へられたる恩師 Geheimrat Prof. H. Wieland 先生に深謝し、且本研究の續行を許可せられたる大阪市立工業研究所長理學博士高岡齊氏に感謝の意を表す。

〔文獻及註〕

- 1) 第一報は大正 15 年 (西曆 1926 年) 1 月の日本藥學會例會に於て講演濟、但、文書としては未發表なり。尙 Ann. **443**, 132 及び 141 参照。
- 2) Ann. **443**, 129.

- 3) J. Schmidt: Ber. **39**, 3395; Ber. **41**, 1243; u. a.
- 4) Kuhn: Ber. **58**, 1432; 2230; 2232.
Kliegl: Ber. **59**, 631.
- 5) Lassar-Cohn: Arbeitsmethoden f. org. chem. Labor. s. 176.
- 6) Kuhn: Ber. **58**, 1436; 2232.
Kliegl: Ber. **59**, 634.
- 7) J. Schmidt: Ber. **39**, 3895.
- 8) 著者は目下枸橼酸, Diphenylenglykol 酸並に Methylfluorenol 及び他の物質に就き, 紫外線部に於ける吸収の測定を 定量的に實驗しつつあるを以て, 不日之が結果に就て報告する所あるべし.
- 9) Ann. **443**, 133.
- 10) Straus: Ber. **59**, 2426.
- 11) 炭素の一直線の連鎖数が偶数のものに對しては諸般の關係全然異り, 即ちこの種類のもの並にナフタリン列の誘導體等がここに論じたる諸化合物と全然別種の關係に於てあることの實驗的證明は之を後日に譲ることにせん.

實 驗 之 部

Diphenylenglykolsäure の製法.

Diphenylenglykolsäure は Staudinger 教授の方法により製するを便す. 即ち Phenanthrenchinon 40g を 1L の 2n-Natronlauge と共に水浴上に 1 時間半温む. 茲に於て過剰の鹵液を濃鹽酸にて正しく中和し, 茲に析出し来る 樹脂狀物質を濾別し, 然る後濾液を酸性となす時は Diphenylenglykolsäure を析出す. 收量 70-75%.

このもの或はこれを水より再結晶したるものは之を急激に熱する時は 125° にて熔融す. 然るにこれを約 130° 以上に熱する時は F.P. 166° のものを得.

Diphenylenglykolsäure の特異性に就て.

前記の製法によりて得たる F.P. 125° 附近の結晶は之を 150° 附近に熱したるパラフィン浴中に熱する時は水を放ちて少しく褐色を呈するに至る. このものの F.P. は上述の如く 166° なり. 今この F.P. 166° の Diphenylenglykolsäure を少量の水より再結晶さす時は無色の鱗狀の美麗なる結晶となり, 融點正確に 166° を示す.

枸橼酸の性質に就て.

枸橼酸は通常その水溶液より 1 分子の水が附加したる形となりて結晶し, このものは $70-75^{\circ}$ にて schrumpfen す. 然るにこのもの水溶液を熱して 130° 附近まで至らしめる時は, 冷却後, 水を含まざる無色の F.P. 153° の結晶を得. この結晶はこれを水より再結晶さす時も矢張り F.P. 153° の水を含ませざる枸橼酸の結晶となりて析出す. これ非常に奇異なる現象にして, 從來の説にては満足なる解釋を與ふるに不可能なり.

更にこの水を含む枸橼酸並に水を含む枸橼酸はこれをメチルエステ

ル化する時何れも F.P.78-79° の結晶となる。ナトロン滲液を煮沸してこのエステルを鹼化し、鉛鹽を作り、次で H_2S にて之を破壊し、減壓の下に蒸發する時常に水を含有せざる F. P. 153° のものを得。之に反し水を含有する F.P.78-79° の枸橼酸を鉛鹽となしたる後、これを H_2S にて分解する時は水を含有する F.P.78-79° の枸橼酸を得。●

これ等の現象は單なる wasserhaltig に否といふ差のみにては説明に苦しむ所なり。

著者はこれを以て水を含有して 78-79° にて schrumpfen するものは F.P.166° のものに對應すべき枸橼酸の一つの Modification にして、このものはその中央の C に附着する OH, COOH の Affinitätsausgleich の爲に容易に H_2O を結付くものなりとの解釋を加へんとするものなり。而して枸橼酸が二つの Modification となりて現はるるは、Diphenylenglykolsäure の場合と等しく *cis, trans* 型異性に歸すべきものなり。

Ninhydrin 反應.

9-Aminofluoren が CO_2 を吸収したるものをとり、水に溶し、之に少許のニンヒドリン (Triketohydrinden + H_2O) を加へ、暫時煮沸する時は青色を發生す。

フルオレンと Na との化合物の CO_2 に對する反應.

Fluoren を熔融しおき、之にナトリウムアミドを次第に添加し行く時は初め赤褐色次に黃褐色遂に黒褐色となる。之に CO_2 を通し、融塊の固着して最早 CO_2 を通する能はざるものとなるに及び之を乳鉢に移し、冷ゆるを待ちて粉碎し、之をキシロール中に suspendieren しおきて更に CO_2 を通じ、かくして得たる物質を精査するに目的としたる Diphenylenessigsäure の收量は甚だ僅かなりき。

Diphenylenglykolsäure より CO_2 の放出.

著者は Fluoren の 9-位置の置換基 OH 並に COOH の Configuration に就て何か手懸を得る目的を以て、Diphenylenglykolsäure (F.P.166°) を約 7 倍量のヒノリンと共に 30 分間 130° に熱したる後、ヒノリンを驅逐し、然る後これを通常の如く取扱ひその中より主產物としてフルオレノール F.P. 153° を得たり。

Biphenylen-phenyl-aminophenyl-methan の製法.

Ullmann 及 Würstemberger の方法により Biphenylen-phenyl-carbinol $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4 > C < C_6H_5 \\ C_6H_4 \end{matrix}$ を鹽酸アニリン並に氷醋酸共に還流冷却器を附して煮沸す。然る時

は液は稍暗色となり、約 30 分にして反應成績物は突然に粒狀白色の結晶として析出す。約 1 時間煮沸したる後、之を冷却し、析出したる鹽酸鹽を別ち、アルコールにて洗ひ、乾燥す。

收量 Carbinol 20g より約 22g, この鹽酸鹽は約 220-230° にて分解しつつ熔融す。これより鹽基を遊離せしむるには、これを稀薄ソーダ液と共に相當時間煮沸し、茲に得たる遊離の鹽基は水にてよく洗ふ。收量約 20g. 著者の經驗によれば、再結

晶せしむるにはベンツォールよりするを最も良しとす。遊離の鹽基は 179° にて熔融する白色の結晶なり。

Biphenylen-phenyl-aminophenyl-methan の酒石酸鹽。

1) *d*-酒石酸鹽。

鹽基 (F.P. 179°) 1g を無水酒精 20cc に加温溶解し、*d*-酒石酸 0.45g を少量の無水酒精に溶解せしめしものを加へ、濾過し、真空エキシカトル内に放置して少しく結晶の析出するに至つて取出し、室温に放置せり。かくして次第に増加せし結晶を吸引濾取し、無水酒精にて洗滌せり。分劃結晶法により第一に得たるものは $121-122^{\circ}$ にて泡起して熔融する結晶なり。收量約 0.9g.

ロ) *l*-酒石酸鹽。

生成の條件は *d*-酒石酸鹽の場合と同様なり。

分劃第一結晶の融點は $186-7^{\circ}$ 、收量鹽基 1g より約 1g.

ハ) 葡萄酸鹽。

生成の條件は同上。

分劃第一結晶: drüsenförmig, F.P. 188° 、收量鹽基 1g より約 1g, 第二結晶: F.P. 188° 、收量約 0.3g.

Biphenylen-phenyl-aminophenyl-methan の特異なる性質。

前述の如くして得たる F.P. 122° の *d*-酒石酸鹽を炭酸ソーダ溶液にて煮沸して得たる F.P. 179° の鹽基を再び *d*-酒石酸鹽を造らしむる時は F.P. 122° のものを得ずして、F.P. $186-7^{\circ}$ のものを得。

9-Aminofluoren の酒石酸鹽。

この場合に於ても *d*-酒石酸鹽と *l*-酒石酸鹽とはその融點を異にす。

1) *d*-酒石酸鹽 F.P. 198°

ロ) *l*-酒石酸鹽 F.P. $192-3^{\circ}$

ハ) *d+l* 酒石酸鹽 F.P. 204° 。このものは *d+l* 酒石酸と混融の結果 Trauben- 酸自身にあらざることを證明せり。

これ等の鹽並にそれより遊離したる鹽基は何れも光學的に無力なり。

Biphenylen-phenyl-acetoaminophenyl-methan の製法。

著者は Biphenylen-phenyl-aminophenyl-methan を無水醋酸と共に水浴上に熱することによりて之を得たり。反應後、溶媒は減壓の下に之を蒸溜して驅逐したり。かくして得たる結晶は之をベンツォールより再結晶し Ullmann の所謂約 125° にて一部熔融する結晶を得たり。而して精査の結果このものは結晶ベンツォールを有するものなること明かなれり。

即ち物質を減壓 12mm の下にトルオール浴上に乾燥せしむる時は次に示す如く減量す。

I. 物質	0.1329g	減量	0.0224g
II. „	0.1880,,	„	0.0319,,
$C_{27}H_{21}ON \cdot C_6H_6$ としての		C_6H_6 量	17.21%
實驗數		I. „	16.85%
„		II. „	16.97%

試験管にて定性的試験をなすに、逃竄する蒸氣は酸性を呈せず。

Benzoessäure-methylfluorenolester.

メチルフルオレノール 1.5g を乾燥せるベンツォール 14cc に溶し、之にベンツォールクロリッド 1.2cc ミピリヂン 1g を加へ、1 時間之を水浴上に熱す。ベンツォールを驅逐して得る所の結晶を減壓の下に 70° にて 16 時間乾燥したる後、1 回メチルアルコールに umlösen して精製す。F.P. $168-9^\circ$ 。

[雜 錄]

プリン族利尿劑の化學構造に關する私見

高 瀬 豊 吉

利尿劑中直接腎臓に作用する藥物を 2 種に分てば、1 は刺激性利尿劑なる Terpen, Balsam, Santarol, Scillain, Cantharidin 及重金屬化合物等にして、他の 1 は特異性利尿劑なる Purin 族化合物なり。即ち尿の生理的成分なる Xanthin, Hypoxanthin 及尿酸等の誘導體にして、其の中 Xanthin 誘導體は最も使用せらる。

抑も 1887 年 W.v. Schröder 氏¹⁾は Kaffein に利尿作用ある事を報告せる以來多くの學者により研究せられ多數の業績あり。余は夫等の文獻の重なるものを集め化學構造と生理作用の關係を述べ、夫等化合物の有効團 Pharmacophor 及び定着團 Verankerungsgruppe を推定し其の關係を示さん。

1. Purin 及び其の Methyl 誘導體

Purin (I) は之れを動物に與ふるも生理作用は弱く利尿作用を有せず。之れに Methyl 基を附加せる 7-Methylxanthin (II) も亦利尿作用無きも其の生理作用 Purin より稍強し。²⁾

1) W. v. Schröder: Arch. f. Path. u. Pharm. **22**, 39 (1887).

2) O. Schmiedeberg: Ber. **34**, 2550 (1901) 參照。