水を以て洗ひたる後、燒芒硝にて乾燥し、エーテルを蒸溜し去る。赤褐色の粘稠なる物質を残す。是を直に蒸溜に附するに 3mm に於て 123° より 150° の間に赤褐色の焦臭ある油狀物質を僅に得るのみにして、蒸溜殘渣は黒褐色の固きタール様物質なり。即ケッシーアルコホルは本反應に於て殆んど收拾すべからざる程度に重合するものと考へらる。或は極度に高き減壓にては蒸溜し得べきか。

(本研究費用の一部は大正15年度に下附せられたる文部省自然科学奨勵費の一部を充當す。)

フリルフラン及び其の誘導體の研究 (第一報)

藥學博士 近 藤 平 三 郎

鈴 木 ひ で る

H.Kondo u. Hideru Suzuki: Untersuchungen ueber Furanderivate. I

著者の1人(近藤)は天臺烏藥の成分研究に従事しリンデラン、リンデロール、リンデレン等フランの誘導體を發見し、リンデランの構造を

フラン核が直接第二のフラン核に結合せる化合物は未だ之を文献上に見ず。著者等はリンデラン及び其の他の構造研究の遂行上デフラン誘導體及び其の還元成績體の性質を比較研究し以つて是を合成的に解決せんとして本研究の端を發せり。

是れより先き藤田氏¹⁾はベナリー氏²⁾のフラン核合成法に従ひベンツォイル醋酸エステルとデクロールエーテル及びアムモニアを縮合せしめ 2-フェニールフラン-3-カルボン酸と 2-フェニールピロールを得たる事を報ず。

若しベンツォイル醋酸エステルに代りにフロイル醋酸エステルを以つてせば 2-フリルフラン-3-カルボン酸エステルと 2-フリルピロール-3-カルボン酸エステルとを得べきなり。

1) 本誌, 第526號. 2) 同前, 第519號. 3) Ber. 44, 493-8.

幸にこの反應は發熱を伴ひて起り、完了後褐色油狀の反應成績物をエーテルに抽出し、再三減壓下に蒸溜して

(1) 7mm 43°, (2) 7mm 142°, (3) 7mm 192°

の3溜分を得たり。

(1) は松材反應無く、鹽素の反應陽性なる無色可動性のものにして、主要なる部分にあらず、未だ詳細の研究に及ばず。

(2) は微黄色の液體にして、 $C_{11}H_{10}O_4$ (A)なる組成を有し、2-フリルフラン-3-カルボン酸エチルエステルなるを知る。

(3) は $C_{11}H_{11}NO_3$ (B)の組成を有す、2-フリルピロール-3-カルボン酸エチルエステルなり。

(A) を酒精製加里にて鹼化すれば、2-フリルフラン-3-カルボン酸($C_9H_6O_4$)(C)を得。融點 177°を示し、針狀結晶なり。之を融閉管内に 240-5°に約7時間加熱して炭酸を脱離せしめフリルフランに到達せり。デフラン($C_8H_6O_2$)(D)は 4mm にて 65-67°に沸騰する無色の液體を形成す。

(B) は鹼化によりて 170°の分解點を有する結晶となるも物質少量にて精査を経ず。恐らくは 2-フリルピロール-3-カルボン酸ならんと推せらるるも後日の研究に保留す。

次に上記反應の遂行に際し對稱試驗として藤田氏の實驗の如くベンツォイル醋酸エステルを用て前記フロイル醋酸エステルの場合と同様に取扱ひたるに下圖に示すが如き6種類の物質を收得するを得たり。就中アラビア數字を附したるものは未だ文献上に見ざるものなり。

2-フェニルフラン-3-カルボン酸エチルエステル($C_{13}H_{12}O_3$)(I)は 6mm にて 148-154°に蒸溜する液體にして、2-フェニルピロール-3-カルボン酸エチルエ

ステル($C_{13}H_{13}NO_2$)(II)は 6mm にて $194-195^\circ$ に溜出し、冷後短冊形に結晶し融點 79° を示す。

III は I を鹼化して得たる酸即ち藤田氏の 2-フェニールフラン-3-カルボン酸を融閉管内 140° に 5 時間加熱して得らるるフェニールフラン($C_{10}H_8O$)なり。K.P. (5mm) $82-85^\circ$ を示す。

IV は II を鹼化して得たるものにして、 $C_{11}H_9NO_2$ なる組成を有し、2-フェニールピロール-3-カルボン酸なるを知る。骰子形結晶にして、分解點 $192-193^\circ$ を示し、分解放冷後再び融點を検するに 130° に下降す。再結晶によりて $184-185^\circ$ の融點に高むるを得たり。恐らく藤田氏の 2-フェニールピロール(融點 129°) と同一物ならん。

此處に著者等は多數のフラン誘導體を得たるを以て、之等の還元に入るに先立ちワニリン・鹽酸、濃鹽酸、濃硫酸に對する呈色反應を比較するを得たり。要するに鹽酸・ワニリンのフラン核に對する呈色反應も或る程度の應用範圍に制限せらるるが如し。

實 驗 之 部

2-フリルフラン-3-カルボン酸エチルエステル及び 2-フリルピロール-3-カルボン酸エチルエステル。

フロイル醋酸エステル 70g, ダイクロールエーテル 140g 及び 10% のアムモニア水 700cc とを混じ振盪すればかなり發熱して反應す。時々振盪して 5 日間放置したる後、エーテルにて振出し、充分水洗し、硫酸ソーダにて脱水し、エーテルを溜取す。褐色螢光を發する油狀のエーテル殘査を減壓の下に蒸溜を行ふに 3 種の溜分を得たり。

(1) 43° (7mm), (2) 142° (7mm), (3) 192° (7mm)。

第一溜分はクロールの反應ありて、松材反應無き無色透明の可動性液なり。第二溜分は再溜後クロール及び窒素の反應無く、青色の松材反應を呈する少々粘稠液なり。元素分析數次ぎの如し。

物 質	0.1248g	CO ₂	0.2902g	H ₂ O	0.0600g	C%	63.44	H%	5.48
$C_{11}H_{10}O_4$ として理論數							64.06		4.89

第三溜分 クロールの反應なく、窒素は陽性を示し、紫紅色の松材反應あり綠色螢光ある舍利別様の物質なり。分析の結果を次ぎに示す。

物 質	0.1219g	CO ₂	0.2842g	H ₂ O	0.0633g
„	0.1449g	N	8.8cc	(19°, 757.5mm)	
		C%	63.64	H%	5.81
		N%	6.96		
$C_{11}H_{11}NO_3$ として理論數			64.40		5.41
					6.81

2-フリルフラン-3-カルボン酸

2-フリルフラン-3-カルボン酸 エステル7g を酒精製加里 70cc と共に 4 時間熱す。放冷後,稀硫酸にて弱アルカリ性となし,酒精を溜取したる後,水を加へ,エーテルにて振盪し未酸化分を去る。水溶液は硫酸々性とし,エーテルにて振り,充分水洗してエーテルを蒸溜す。残留せる結晶を稀酒精より再三再結晶を行ひて融點 177° の針狀晶となす。100° にて乾燥したるものに就いて元素分析を行ふ。

物質	0.1291g	CO ₂	0.2862g	H ₂ O	0.0372g	C%	60.48	H%	3.22
C ₉ H ₆ O ₄ として理論數							60.66		3.40

分子量測定

物質 0.1g を中和するにフェノールフタレインを指示薬として N/10 苛性加里液(F.=0.9615) 6.08cc を要せり。故に分子量實測數は 172.19 を示す。理論數 178.08。

α, α-デフリール

2-フリルフラン-3-カルボン酸 3g を融閉管中 240-245°C にて約 7 時間熱す。内容物をエーテルに取り,アルカリ液にて振り,水洗し,硫酸ソーダにて脱水し,エーテルを溜取して 7mm の減壓下に蒸溜を爲すに 65-67° の沸點を有する 無色透明液約 1.5g を得たり。元素分析數次の如し。

(a) 物質	0.1852g	CO ₂	0.4864g	H ₂ O	0.0778g	C%	71.65	H%	4.95
(b) „	0.1878g	„	0.4900g	„	0.0762g	„	71.18	„	4.54
平均						„	71.42	„	4.74
C ₈ H ₆ O ₂ として理論數						„	71.64	„	4.51

2-フェニルフラン-3-カルボン酸 エチルエステル 及び 2-フェニルピロール-3-カルボン酸エチルエステル。

ベンツォイル醋酸エステル 51g, デクロルエーテル 102g 及び局方アムモニア水 510cc を混じて時々振盪しつつ 4 日間放置したる後,エーテルにて振出し,充分水洗し,硫酸ソーダにて脱水し,エーテルを溜取して褐色油狀の物質を減壓蒸溜す。

(I) 43° (6mm), (II) 148-154° (6mm), (III) 194-195° (6mm),

の沸點を示す 3 溜分を得。

(I) 溜分はフロイル醋酸エステルと デクロルエーテルとの 縮合物の 初溜液と同性質を有す。

(II) 溜分は再溜して無色透明少々粘稠の液をなし,クロル並に窒素の反應及び松材反應は共に陰性なり。分析の結果次の如し。

物質	0.1154g	CO ₂	0.3034g	H ₂ O	0.0614g	C%	71.73	H%	5.93
C ₁₃ H ₁₂ O ₃ として理論數						„	72.20	„	5.60

(III) 溜分濃銛色舍利別様の物質を 1 日間放置したるに結晶を析出す。酒精より再結晶してクロルの反應なく,松材反應も亦陰性,無色短冊形の結晶を得たり。融點 79°,分析數次の如し。

物質	0.0913g	CO ₂	0.2416g	H ₂ O	0.0462g
----	---------	-----------------	---------	------------------	---------

物質	0.1349g	N	8.8cc	(235°, 761.5mm)
		C%	72.19	H% 5.66 N% 7.38
$C_{13}H_{13}NO_2$ として理論數		"	72.53	" 6.09 " 6.51

2-フェニルピロール-3-カルボン酸

2-フェニルピロール-3-カルボン酸エステルを 2-フリルフラン-3-カルボン酸エステルと同様に鹼化し分解點 192-193° の無色骰子形結晶を得たり。分析數次の如し。

物質	0.1188g	CO ₂	0.3048g	H ₂ O	0.0540g
"	0.1073g	N	7.5cc(23.5°, 761.5mm)		
		C%	69.99	H% 5.09	N% 8.10
$C_{11}H_9NO_2$ として理論數		"	70.57	" 4.85	" 7.49

1 度分解點迄熱したる物質に就き再び融點を検するに 130° を示し、更に再三再結晶の後 134° に上昇す。

分子量測定

物質 0.1g を中和するに指示薬フェノールフタレインを用ゐて $N/10$ 苛性加里液($F=0.9615$) 5.75cc を要せり。依つて分子量 188.07 となる。理論數 187.15。

2-フェニルフラン-3-カルボン酸 6g を融閉管にて 6 時間 230-40° に熱す。内容物を α, α -ジフランを得たると同様に取扱い 5mm の減壓下に 82-85° の沸點を有する淡黄色の液 1g を得たり。分析數次の如し。

物質	0.1327g	CO ₂	0.4045g	H ₂ O	0.0651g	C%	83.16	H%	5.49
$C_{10}H_8O$ として理論數						"	83.30	"	5.50

フラン, ジフラン及び其の誘導體の呈色反應表

P.= Pyrrol F.= Furan B= Benzol ○=無色の略字

物質	P-B	CO ₂ C ₂ H ₅ F	CO ₂ C ₂ H ₅ F-B	CO ₂ H F	CO ₂ H F-F	CO ₂ C ₂ H ₅ F-F	CO ₂ C ₂ H ₅ P-F	F-F	F-B	CO ₂ H P-B	CO ₂ C ₂ H ₅ P-B	F
濃鹽酸 約2時間後 2日後	結晶黄色 面に清 クリー ム 汚褐	○	橙 黄褐	○	綠 深汚綠	綠 深汚綠	藍 汚赤紫	濃赤紫 濃紫根	橙 茶レン 茶ガ	橙 茶レン 茶ガ	茶レン 汚小豆	○
濃硫酸	黄	淡黄	○	○	○	青 汚淡綠	綠 エメラ ド綠	青 藍	淡橙 橙	○	○	褐
2時間後	汚褐	褐	汚桃	○	○	汚淡綠	汚赤紫	青 藍	橙	藤	○	黒褐
2日後	汚紫褐	○	汚小豆	黒褐	○	汚褐黒	汚赤紫	帶綠黒	汚小豆	藤	淡桃	○
ワニリン 鹽酸	紅	淡紅	淡桃	○	水	青 汚淡青	青 汚青	青 深青	藤 青	紫つ 桃 野花草	紫つ 桃 赤紫	紫つ 紫
2時間後	紅	淡紅	桃	○	硫酸銅 あやめ	汚淡青	汚青	深青	青	紫つ 桃	紫つ 桃	紫つ 紫
2日後	赤紫黒	○	紫	○	○	深藍	深藍	深藍	藍	紫	紫	○

昭和2年4月5日帝大薬化学教室にて認む

α-Kessylonsäure.

Das im Wasser unlösliche saure Spaltungsprodukt des Oxymethylen-*α*-kessylketons durch Ozon bildet aus Äther umkrystallisirt, farblose Nadeln, Fp. 239° (früher 225°), löslich in Äther, Chloroform und Alkohol, wenig löslich in heissem Wasser. $[\alpha]_D^{18} = +8.9^\circ$

$C_{14}H_{22}O_5$: ber. C% 62.2 H% 8.1; gef. C% 62.02 H% 8.44.

Durch Titration wurde es festgestellt, daß es sich hier um eine Dicarbonsäure handelt. Dieselbe Dicarbonsäure bildet sich auch durch Kochen von *α*-Kessyldiketon mit alkoholischer Kalilauge. Die *α*-Kessylonsäure wird durch Salzsäuregas in ätherischer Lösung nicht geändert. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid wird sie leicht in das Anhydrid $C_{14}H_{20}O_4$, weisse Nadeln Fp. 143°, übergeführt.

Y.A.

H. Kondo und **Hideru Suzuki**: *Untersuchungen über Furanderivate. (I.)*

Der eine der Verfasser (Kondo) hat früher anlässlich des Studiums der in den Wurzeln der *Lindera strychnifolia* enthaltenen Bestandteile die drei folgenden, nämlich Linderan, Linderen und Linderol isoliert und die Vermutung ausgesprochen, daß sie alle Bifurylderivate seien.¹⁾

Durch die obige Arbeit veranlaßt haben die Verfasser neuerdings unter Benutzung der Benary'schen Furansynthese²⁾ auf Furoyl-essigester Dichloräther und Ammoniak einwirken lassen und 2-Furylfuran-3-carbonsäureester (I) nebst 2-Furylpyrrol-3-carbonsäureester (II) erhalten.

¹⁾ vergl. Diese Zeitschr. No. 526 (Dec. 1925.)

²⁾ Ber. 44, 493.

Wird die Kohlensäure der Verbindung I nach ihrer Verseifung abgespalten, so entsteht Bifuryl, welches eine neue in der Literatur bisher nicht beschriebene Substanz ist.

Im Anschluß an diese Untersuchung haben die Verfasser Fujita's Arbeit¹⁾, nach welcher der letztere α -Phenylpyrrol aus Benzoylessigester, Dichloräther und Ammoniak erhielt, nachgeprüft und es gelang ihnen die Zwischenprodukte dieser Synthese sicher zu fassen.

A. Einwirkung von Ammoniak auf Furoylessigester und Dichloräther.

1) 2-Furylfuran-3-carbonsäureester (I).

Wird das Gemisch von Furoylessigester, Dichloräther und

¹⁾ vergl. diese Zeitschr. Nr. 519.

Ammoniak 5 Tage stehen gelassen und das Produkt fraktioniert, so geht bei 7 mm und 142°C die Substanz I über. Die Fichtenspanreaktion ist blau.

2) 2-Furylfuran-3-carbonsäure.

Durch Verseifen von I mit alkoholischem Kali und Umkrystallisieren aus Alkohol wird dieselbe in farblosen Nadeln vom F.P. 177°C erhalten.

3) α , α' -Difuryl.

Dasselbe entsteht durch 7-stündiges Erhitzen von 2-Furylfuran-3-carbonsäure im Einschmelzrohr auf 240-245°C unter Kohlensäureabspaltung. Klare, farblose Flüssigkeit vom Kp. 65-67°C unter 7 mm.

Gef. C% 71.42 H% 4.74; Ber. f. $C_8H_6O_2$ C% 71.64 H% 4.51

4) 2-Furylpyrrol-3-carbonsäureester (II).

Dieser Ester ist eine dicke, grünlich fluoreszierende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{11}H_{11}NO_3$, Sdp. 192°C unter 7 mm.

B. Einwirkung von Ammoniak auf Benzoylessigester und Dichloräther.

1) 2-Phenylfuran-3-carbonsäureester (III).

Wird das Gemisch von Benzoylessigester, Dichloräther und Ammoniak 4 Tage stehen gelassen und dann fraktioniert, so findet sich der obige Ester in dem bei 148-154°C unter 6 mm siedendem Anteil. Er zeigt keine Fichtenspanreaktion.

2) 2-Phenylfuran (IV).

Bei der Verseifung des 2-Phenylfuran-3-carbonsäureesters entsteht die bereits von Fujita erhaltene 2-Phenylfuran-3-carbonsäure. Erhitzt man dieselbe auf 240-245°C, so bildet sich unter Kohlensäureabspaltung 2-Phenylfuran mit Kp. 82-85°C unter 5 mm. Dasselbe ist eine farblose Flüssigkeit.

3) 2-Phenylpyrrol-3-carbonsäureester (V).

Beim eintägigen Stehenlassen der Fraktion von 194-195°C unter 6 mm krystallisiert die Substanz in farblosen, kurzen Prismen, die keine Fichtenspanreaktion zeigen. Die Zusammensetzung ist $C_{13}H_{13}NO_2$.

4) 2-Phenylpyrrol-3-carbonsäure (VI).

Bei der Verseifung des obigen Esters bildet sich die freie Säure vom Zersp. 192-193°C in farblosen, würfelförmigen Krystallen. Erhitzt man diese Säure über ihren Schmelzpunkt, so entsteht das bereits von Fujita erhaltene α -Phenylpyrrol. (VII).

T. K.

S. Keimatsu und R. Takamoto: *Studien über Furan Ringspaltung. I. Mitteilung.*

Es ist eine schon genugsam bekannte Tatsache, daß die Beständigkeit des Furanrings von der Seitenkette abhängt. Die Verfasser haben das folgende Studium begonnen, um festzustellen, ob und in welcher Richtung die Kernspaltung bei den Furanderivaten, die basische Gruppen wie z. B. eine Amidogruppe in der Seitenkette tragen, erfolgt.

Die bisherigen Furan Kernspaltungen können eingeteilt werden in solche, die

I. nach der Oxydationsmethode und zwar

- 1) durch Bromwasser¹⁾; 2) durch Bromwasser und Silberoxyd.²⁾

II. nach der katalytischen Reduktionsmethode³⁾

bewerkstelligt sind.

¹⁾ Hill u. Jackson: Amer. Chem. **12**, 31 (1890).

²⁾ Baeyer: Ber. **10**, 695.

³⁾ Kaufmann u. Adams: Amer. Chem. **45**, 3029 (1923).