フルオレン列の研究 (第四報)

イゾメア・メチールフルオレノールに就て

薬學士 中 村 敬 三

Keizo Nakamura: Ueber das angebliche isomere Methylfluorenol
(Studien in der Fluorensreihe IV) ¹⁾

著者は Wieland 教授の許に於てなしたる業績 ²⁾ に於て 9-Methylfluorenol を、無水醋酸と無水酒精とにて取扱ふことにより Krause の所謂イゾメア・メチールフルオレノール ³⁾ と混融するも融點降下せざる物質 (F. 82–83°) に變得たり。Krause 方法に随ひ彼の所謂イソメア・メチールフルオレノールを Grignard 反應によりフルオレノンよりメチールフルオレノールを作る際の副成物として得る時はその收量極めて悪しく従つて更に進みて本物質を精査するに甚だ困難なり。故に上記著者の方法は 甬めて F. 82–83° の物質を好收量にて獲得し、之が研究を可能ならしめたるものなり。然るに著者の得たる結晶の分析数は唯一回偶然に Krause の結果と似たる數を得たるのみにして其後九回 makro 並に mikro の分析をなしたるに、その分析値 (C 85.72, H 7.19) が常に Krause の報告の分析値 (C 85.70; 85.65, H 6.19; 6.23) と合致せざるに不審を抱き、該物質を精査せしに F. 175° のメチールフルオレノールと異りベンツォイル誘導體並にアツェチル誘導體を作らず、即ち OH の反應を缺除す。是に於て Aethoxyl 數を定量したるに、其一個を含有すること明となれり。

さて比較の爲 9-メチールフルオレノールを無水醋酸と無水メチールアルコールとにて同様に處理せしに F. 90° の結晶を得、このものの Methoxyl 數を測定して其一個の存在を認めたり。即ちこの際には Wieland 及 Krause が 9,9-Chlor-methylfluoren にナトリウムメチラートを作用せしめて得たる 9-Methylfluorenol-methyläther と同一物を得たるなり。

次に Krause の方法に於ては Grignard 反應を用ゐるを以てこの際或は Diphenylmethylcarbinol F. 81°C 85.67%; H 6.17%) を生ぜしにあらざるかとの疑よりこのものをフェニール・マグネシウム・ブロミドと醋酸エステルとより Grignard の反應によりて製して、上記 F. 82°–83° の物質と混融せしに融點 65°–69° に降下せり。

茲に問題の F. 82°–83° の物質が Aethoxyl 1 個を有するもの即ち Methyl-fluorenoethylether C₁₆H₁₆O なりとなす時は水素の分析値 (7.19) は理論値 (7.20) と一致するも、炭素の分析値 (84.72) が理論値 (85.66) とよく一致せず。然れどもフルオレン誘導體に於ては往々かくの如き例あるを以て ⁴⁾ Krause が isomer Methylfluorenol

となせしものは實は Methylfluorenoethylether なりと考ふべきものなり。其後著者は Chlormethylfluorenoethylether に酒精性アモニアを作用せしむることにより最も容易に且好収量を以て F. 82-83° の問題の物質を得ることを發見せり。この事實も亦該物質が Methylfluorenoethylether なるを語る證となし得べし。

唯このメチル・フルオレノール・エチルエーテルがフルオレノンとメチルマグネシウムブロミドとを用ひ、エーテルを溶媒とする Grignard 反應に於て Krause の報告にある如く、操作中酒精を毫も使用せざるに、如何にして生じたるかは不審の存する點なりとす。

かく Krause の isomer Methylfluorenoethylether の存在は否定せられたれども Methylfluorenoethylether は 2 種存在するあり。⁵⁾ 又著者は最近全く別の方法を以て F. 138° の isomer Methylfluorenoethylether と覺しき物質を得たり。この故に Fluorene 列に立體異性存否の問題は暫くこれを保留せんと欲す。

本研究に使用せし費用の一部は財團法人啓明會より下附せられたる補助金の一部を以て之に充てたり。茲に感謝の意を表す。

文 獻

- 1) 本誌 538, 1057; 539, 48 2) 未發表 3) Ann. 443, 140.
4) Ber. 42, 918; Ann 347, 296 5) Ber. 55, 3316.

實 驗 之 部

無水醋酸と無水酒精とによる Krause の所謂イゾメ・メチルフルオレノールの製法

F. 175° のメチルフルオレノール 15g に無水醋酸 115cc を加へ屢々振盪し、蒸氣浴上に約 1 時間温む。茲に於て無水酒精 125ccm を加へ少時煮沸せしむ。然る後減壓の下に溶液を蒸溜す。この際液の温度を 40° 以上に昇らしめざるを良とす。

母液を暫時放置しおく時は無色の美麗なる結晶を得。之を 1 回石油エーテル (S.P. 30-50°) より數回メチルアルコールより再結晶せしむ。収量 6.5g F. 82-83° 昇華性を有す。濃硫酸により帶緑黄色の呈色反應をなす。石油エーテルには F. 175° のメチルフルオレノールよりも遙に溶解し易し。石油エーテルより再結晶せしむるに最初 F. 82°-83° のもの美麗なる槍狀の結晶として析出し次で母液より變化せざりしメチルフルオレノールが簇晶となりて析出す。斯の如くして得たる結晶はフルオレノンよりグリニャール反應によりて得たる Krause のイゾメ・メチル・フルオレノールと混融するに融點の降下を見ず。

分析

實驗 番 號	物 質	CO ₂	H ₂ O	C %	H %	
makro {	I	0.1119g	0.3468	0.0729	84.53	7.28
	II	0.1310	0.4049	0.0836	84.29	7.12
mikro {	III	3.657mg	11.360	2.350	84.72	7.19
	IV	4.231	13.110	2.728	84.44	7.26
	V	3.995	12.400	2.410	84.65	6.75
	VI	4.163	12.845	2.610	84.12	7.01
C ₁₀ H ₁₆ O としての理論値				85.66	7.20	

Aethoxyl の測定

実験番号	物質	AgJ	C ₂ H ₅ O%
I	0.0944	0.0994	19.10
II	0.1184	0.1183	19.16
(C ₆ H ₄) ₂ CCH ₃ O·C ₂ H ₅ としての理論値			20.09

Benzoësäure-methyl-fluorenolester の製法

薬学雑誌 **538**, 1063 参照. 数回精製する時は融点 171-172° となる.

物質 0.1537 炭酸 0.4229 水 0.0739 C% 83.91 H% 5.38

理論数 C₂₁H₁₆O₂ 83.96 5.37

Essigsäure-methylfluorenolester の製法

メチルフルオレノール 1.5g をピリジン 3ccm に溶し、之に無水醋酸 5ccm を加へ、1 時間之を水浴上に熱す. 然る後之を多量の水中に投ずるに暫時にして結晶を生ず. 之をエーテルより再結晶す. このもの不安定にして Exikator 中に置く時は次第に醋酸基を失ふ. 又このものメチルアルコール溶液は還流冷却器を用ひて暫時煮沸する時は容易に Methyl-fluorenolester に變ず. 著者が曩にメチルフルオレノールを無水醋酸と無水酒精とによりて處理したる際得たる F. 90° の物質はメチルフルオレノールメチルエーテルなること明となれり.

Methyl-fluorenol-methyläther

F. 175° のメチルフルオレノール 3g に無水醋酸 23ccm を加へ屢々振盪しつゝ蒸氣浴上に約 1 時間温む. 茲に於て無水メチルアルコール 25cm を加へ少時煮沸せしむ. 然る後減壓の下に低温にて溶液を蒸溜す. 母液を暫時放置する時は無色の結晶析出す. 石油エーテル次にメチルアルコールより再結晶せしむ. F 90° 收量約 2g

Methoxyl の測定

物質 0.1022g AgJ 0.1122g CH₃O% 14.50
理論数 (C₆H₄)₂CCH₃·OCH₃ 14.76

Chlormethylfluorenl に酒精性アムモニアを作用することによる

Krause の所謂 isomer Methyl-fluorenl の製法

F. 175° のメチルカルビノール 1.5g を無水エーテルに溶し置き之に鹽酸ガスを通じて得たる 9,9-Chlor-methylfluorenl にエチルアルコール性アムモニア (6.8%) を加へて一夜放置したるに翌日美麗なる柱狀晶 0.6g を得たり。メチルアルコールより再結晶せしむ。F. 82-83°, これを Krause の isomer Methyl fluorenl と混融するも融點の降下を見ず。

同様に 9,9-Chlor-methylfluorenl にメチルアルコール性アムモニアを作用する時は F. 90° の Methyl-fluorenlmethylnachter を得。

物質	0.1365g	炭酸	0.4261	水	0.0830	C% 85.13	H% 6.80
理論數	$C_{15}H_{14}O$					C% 85.67	H% 6.72

Diphenylmethylcarbinol との混融

フェニール・マグネシウム・ブロミドと醋酸エステルとよりグリニャール反應によりて製したる Diphenylmethylcarbinol F. 81° と問題の F. 82-83° の物質とを混融せしに融點 55-69° に降下す。

(正 誤)

- 1) 本誌 538, 1061 頁 3行目, 4行目, 7行目に於ける 78-79° は何れも 70-75°, 同頁 7行目 166° は 153° に訂正, 1062 頁下より 8 行目に代ふるに次の如くす。これ等の鹽より遊離したる鹽基は何れも光學的に無力なり。又これ等の鹽もその含有する酒石酸に相當する旋光度を有するのみなり。
- 2) 本誌 539, 48 頁の圖に於て 無水枸橼酸の吸收曲線の位置は更に更に大に短波長の方に位するものなり。

本報告の實驗の大部は大正十五年十二月より昭和二年一月の間に 施行したるものなるが, Wieland 教授に報告の都合上發表の期遅るゝに至れり。

ヒノリン類の水銀誘導體に就て (第一報)

藥學士 鵜飼 貞二

T. Ukai: Ueber Chinolinquecksilberverbindungen. I.

有機的に結合したる水銀の化合物の中にてヒノリンの誘導體に屬するものは研究せられたる 事少なきが如く、著者の調査したる 範圍に於ては 僅に 獨逸特許

Verf. hat früher¹⁾ durch Wasserentziehung von Benzoylasparagin-säurediäthylester 2-Phenyl-5-äthoxy-4-methancarbonsäureester erhalten.

Durch Einwirkung von PCl_5 in Chloroform auf das nach Pauly und Weil²⁾ bereitete Benzoylasparagin- α -äthylester- β -säureamid wurde nach dem unten gegebenen Schema 2-Phenyl-6-ketotetrahydropyrimidin-4-carbonsäureäthylester (II) erhalten.

Aus heissem Wasser umkrystallisiert erhält man aus II weisse Krystallnadeln (F. P. 132°), welche neutral reagieren und in Aether, Chloroform, Alkohol und heissem Wasser gut löslich sind.

Gef. C% 63.52; 63.92 H% 6.08; 6.01 N% 11.93; 11.58.

Ber. f. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ C% 63.39 H% 5.73 N% 11.38.

Bei der Verseifung dieser Substanz mit Natronlauge bildet sich die entsprechende Säure, die in weissen Nadeln aus heissem Wasser krystallisiert. F. P. 159° . Die Säure ist löslich in Chloroform, Alkohol, heissem Wasser und schwer löslich in Aether.

Gef. N% 12.98. Ber. f. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NO}_3$ N% 12.83.

T. K.

Keizo Nakamura: *Ueber das angebliche isomere Methylfluorenol. (Studien in der Fluorenreihe. IV.)*³⁾

Verfasser hat früher bei seiner Arbeit unter der Leitung von Prof. H. Wieland eine neue präparativ durchführbare Bildungsweise des „isomeren Methylfluorenol von E. Krause“ aufgefunden, die seine weitere Untersuchung ermöglicht hat.

1) Vergl. diese Zeitschr. Nr 534 vom August 1926. 2) Ber. 43, 661.

3) Diese Zeitschr. No. 538, 1057; Centralblatt, I, 1958, (1927).

Da aber die Resultat der Analyse der durch die Methode des Verfassers dargestellten Substanz mit der des Präparates Krauses nicht im Einklang steht, durchführte der Verfasser die Analyse seiner Substanz sowohl makrochemisch als auch mikrochemisch wiederholt neunmal um immer die nicht einstimmende Resultat mit der Krauses zu erhalten. Daher suchte er seiner Substanz nach Hydroxylgruppe, die sich aber zu seinem Erstaunen negativ erweist. Hierauf bestimmte er in seinem Präparat Aethoxylgruppe und überzeugte sich dass eine Aethoxylgruppe darin vorhanden ist.

Substanz	0.0944 g	AgJ	0.0394 g	$C_2H_5O\%$	19.10
„	0.1184 g	„	0.1183 g	„	19.16
Ber. f. $C_{16}H_{16}O$				$C_2H_5O\%$	20.09

Wenn man die Substanz als Methylfluorenoläthyläther ansieht, so stimmt H-Gehalt der Analyse (7.19; 7.28) besser mit diesem (7.20) als mit dem isomeren Methylfluorenol (6.17).¹⁾

Zum Vergleich hat Verfasser auch das Methylfluorenolmethyläther, das von Wieland u. Krause aus 9-9-Chlormethylfluorenol und Natriummethylat synthetisiert ist, nach der Methode des Verfassers nämlich aus Methylfluorenol und Essigsäureanhydrid und durch darauffolgende Behandlung mit Methylalkohol dargestellt, um seine Methoxylbestimmung auszuführen.

Substanz	0.1022 g	AgJ	0.1122 g	$CH_3O\%$	14.50
Ber. f. $C_{15}H_{14}O$				$CH_3O\%$	14.76

Zum Schluss ist es auch dem Verfasser gelungen dass die bei 82-83° schmelzende Substanz aus Chlormethylfluorenol und alkoholischem Ammonia leicht und mit besserer Ausbeute zu herstellen. Eine Tatsache, die der Substanz für Methylfluorenoläthyläther spricht.

Autoref.

1) Vergl. Ber. 42, 918; Ann. 347, 296.