300-340° 106.5g

結晶 2.5g

106.5g の油分は再び蒸溜コルベンにもどして熱す

300° 以上 74.0g

結晶 5.8g

この油分も再びもどして

300° 以上 67.0g

結晶 2.2g

かくして得たる結晶の合計 10.5g を前記コロフォニウムより得たる結晶の如く石油エーテル酒精其他種々なる溶劑を以て所理して Anthracen 及 Phenanthren を得たりアントラツェンは前と同様に證明せり. フェナントレンは Smp 100° にしてカールバウムのフェナントレンと混融して何等融點の降下を見ず. (前に得たるレーテンと混融するに ca 80° となる).

(於東京帝國大學醫學部藥學科生藥學教室)

ヒノリンの水銀誘導體に就て (第三報)

藥學士 鶉飼 貞二

T. Ukai: Ueber Quecksilberverbindungen des Chinolins (III)

(I) 凡そ化合物が何等かの溶媒に溶解易き性質を具有する事は之を應用する上に於て利點多きは贅言を要せざる所なり. 著者が曩に第一報〔本誌 548 873〕に於て報告したる 8-Chlor-mercuri-chinolin は夫自身に於てもベンツォール其他の有機性溶媒に溶解すれ共其程度は僅少に過ぎず. 今之を R-Hg-R 型化合物に變ずる事を得ば更に有機性溶媒に對する溶解度を増加する事を得べしとの考へより 8-,8'-Mercuri-bischinolin の合成を試みたり.

R-Hg-Halg. を R-Hg-R に變ずるには數多の方法あり. 又化合物の種類によりてその難易を異にす. 例へば α -Jodmercurithiophen は自然に放置するも後者に轉移する性質あれ共 β 位に -HgI のあるものは比較的安定なり. 又クロール化合物及びブローム化合物は之に對應するヨード化合物よりも安定なり. 故に之等より R-Hg-R 型化合物を導くには先づ不安定なる (R-Hg)₂S 若くは RHg-S-SO₃Na 等に誘導して然る後目的を達するを一般とす.

著者は初め 8-Chlormercurichinolin のベンツォール溶液を乾燥硫化水素を通じて生ずる硫化物を種々の條件に於て熱して 8,8'-Mercuri-bischinolin に達せしめんと

せしが凡て失敗に歸したり。

次に物質を濃厚なる次亜硫酸曹達溶液にて處理したるに 容易く所期の目的を達し得たり。即ち約 50 % の次亜硫酸曹達の過剰の中に 8-Chlormercurichinolin の少量宛を加へて振盪する時は直ちに溶解すれ共間もなく無色の 無晶形沈澱を析出す。全部を投入したる後尙數時間時々攪拌しつゝ放置して沈澱を完結せしめ、然る後吸引濾過する時は殆ど定量的に 8,8'-Mercuri-bischinolin を得。此場合の反應は次の如なるべし。

此反應を加熱によりて促進せしめんと試みたれども成績體は灰色より黒色に變じて失敗したり。

8,8'-Mercuri-bischinolin は之をベンツォールより結晶せしむれば針狀又は板狀の結晶として得られ 178° – 182° にて分解しつゝ熔融す。水には溶解せず。クロ、フォルム 竝にベンツォールには容易く溶解し又オレフ油にも溶解す。

(II) 熔融點 179° の Chlormercurichinolin の $-\text{HgCl}$ が (8) の位置に結合せる事は之を Bromchinolin に導き合成品と比較して既に證明したる所なれ共〔本誌 548, 876〕8-Bronchinolin に関しては文獻の記載の中に著者の實驗と一致せざる所〔本誌 548, 875〕あるが故に尙念の爲め之より水銀を脱せしめ Dichinolyl を得て文獻記載の 8,8'-Dichinolyl と比較せんと企てたり。

著者は物質に銅の細末を混じて乾溜を試みたるに溜液には ヒノリン及び水銀と共に少量乍ら冷却後固結する物質を得たり。之をクロロフォルムより再結晶せしむれば熔融點 205° – 206° の無色の結晶となる。即ち St. von Niementowski が 2,2'-Diaminodiphenyl より合成したる 8,8'-Dichinolyl に一致す。(B. 38 764) 分析及び分子量測定の結果も又之と矛盾せず。故に熔融點 179° の物質は 8-Chlormercurichinolin に他ならざる事を愈々確め得たり。

實 驗 之 部

(I) 8,8'-Mercuribis-chinolin. 次亜硫酸曹達 20g を 60cc の水に溶解し之に約 4g の 8-Chlormercurichinolin を少量宛に分ちて振盪しつゝ加へて溶解せしむ。溶解後間もなく沈澱を析出し始むるを以て全部を加へ終る頃には相當量の沈澱を析出す。尚約 3 時間時を攪拌しつゝ放置たる後吸引濾過し除濕器中に乾燥す。(餘りに長く放置する時は硫黃を夾雜する虞あるが故によろしからず)。ベンツォールより數回再結晶せしめたるものは明かなる融點を示さざれ共 178°-182° に於て分解しつゝ熔融す。

分 析

物質 0.1381g	Hg ₂ Cl ₂ : 0.0708g	Hg% 43.58
物質 0.1118g	Hg ₂ Cl ₂ : 0.0576g	Hg% 43.77
(C ₉ H ₆ N) ₂ Hg とする理論數		Hg% 43.92

(II) 8,8'-Dichinoly. 本實驗に使用したる銅は硫酸銅を亞鉛末にて還元したる細末狀のものなり。[Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden der org. Chemie (1903), S. 330]

粗製 8,8'-Mercuri-bischinolin (融點 170° 附近のもの) 10g に 5g の銅末を混じ蒸溜コルベンに入れて直火にて乾溜す。始めは水銀と共にヒノリン臭ある液體(A)を溜出すれ共蒸溜末期に至りて冷却器中にて固化する物質(B)を溜出す。物質(A)は之を再溜すれば主として沸點 236°-237° の無色の溜液を得。即ちヒノリンの沸點にして分析數又之れに一致す。

分 析

物質 0.1674g	CO ₂ : 0.5099g	H ₂ O: 0.0848g
	C% 83.07	H% 5.67
物質 0.1505g	CO ₂ : 0.4599g	H ₂ O: 0.0728g
	C% 83.34	H% 5.42
物質 0.1855g	N ₂ : 17.8cc (762mm 22°)	N% 10.74
物質 0.1438g	N ₂ : 13.6cc (762mm 23°)	N% 10.63

(但し窒素測定には 50 % の苛性加里を用ひたり)

C ₉ H ₇ N とする理論數	C% 83.68	H% 5.47	N% 10.85
--	----------	---------	----------

物質(B)は綠褐色を呈すれ共獸炭を用ひて之を再結晶すれば無色となる。融點 205°-206° にして酸に溶解しアルカリによりて再び析出す。

分析の結果及び分子量測定の結果は略 8,8'-Dichinoly に一致す。

分 析

物質 0.0583g	N ₂ : 5.8cc (768mm 23°)	N% 11.30
C ₁₈ H ₁₂ N ₂ とする理論數		N% 10.94

(但し 50 % の苛性加里を用ひて測定す)

分子量測定 (ラスト氏法)

物質 0.0110g

樟腦 (融點 176°) 0.0694g

融點降下 26°

分子量 244

 $C_{18}H_{12}N_2$ としての理論數

256

終りに臨み御懇篤なる御指導を賜はりし恩師近藤教授並びに 研究の便宜を與へられたる校長村山博士に謹で深謝し又助力せられたる橋本勝君に謝意を表す。

(昭和3年10月24日 熊本藥學專門學校に於て)

Sonn 氏のフロロアセトフェノン モノメチルエーテルの構造 竝に服部氏の Kikokunetin に就て

篠 田 淳 三

J. Shinoda: Ueber die Konstitution von Phloroacetophenon-
mono-methyläther u. über Kikokunetin von Hattori.

Sonn 氏は〔Ber. **53**, 1691, (1925)〕二種のフロロアセトフェノンモノメチルエーテルを得其一つの Smp. を 136°-137° 他の Smp. を 205°-207° とせり最近同氏は〔Ber. **61** 2300, (1928)〕"Über die Phloroacetophenon-monomethyläther u. das Vermeintliche Oxy-päonol" と題して此兩者の構造をそれぞれ次の如く決定せり。

然るに著者は *Sonn* 氏と全く別の方法にて 207° のフロロアセトフェノンモノメチルエーテル〔本誌 **548**, 850 (1927)〕を得たり。又朝比奈・篠田・犬伏は〔本誌 **550**, 1007, (1927)〕竝に Abst. Vol. 22 No. 16, 2946, 2947, (1928)〕139°-140° のフロロアセトフェノンモノメチルエーテルを得たり此の兩者は *Sonn* 氏の得たるものと同一なり。著者は兩者のメトキシの位置を確定すべく Robinson u Venkataraman〔Soc. 2344 (1926)〕の方法に従ひ 207° のフロロアセトフェノンモノメチルエーテルを使用してルテオリントリメチルエーテル Smp. 285°-