ヒノリン類の水銀誘導體に就て (第二報)

藥學士 鷗 飼 貞 二

T. Ukai: Ueber Chinolinquecksilberverbindungen II.

著者は曩に第一報(本誌 548, 873) に於てヒノリンに醋酸第二水銀を熱時作用せしめ二種類のもの(水銀誘導體及び一種のヂ水銀誘導體)を得、その中融點 179° の Chlormercurichinolin は水銀が 8 の位置にあることを報告したりしがヒノリンの各種メチール誘導體に於ても 同様に醋酸第二水銀と反應するや否やに就きて實驗を試み多少の成果を得たるを以て茲に報告せんとす。

先づ 8-Methylchinolin を醋酸第二水銀と共に溫度 $140-150^{\circ}$ に於て約 5 時間熱したるに水銀鹽は一度溶解したれども再び次第に白色の沈澱を析出せり。この沈澱は水に多少溶解し エーテル、ベンツォール等には不溶にして又 300° 迄熱するも熔融せず。此物質を除去したる濾液をエーテル中に注ぎ放置するにヒノリンの場合と同様に器壁に少量の白色結晶を析出したる外多量の結晶性物質を沈澱せり。前者は融點 209° にして水に可溶なり。此物質に就ては分析を行はざりしもヒノリンの場合の相當する物質より推してモノ水銀誘導體ならむと思考す。後者は各種溶媒に對する溶解度並びに熔融點より考ふれば反應直後容器中に沈澱したる物質と同一ならむ。その分析の結果は $C_9H_4N-CH_3(HgOOC-CH_3)_2$ に相當す。此等の物質を除去したる後の濾液よりエーテルを溜去し食鹽水を加へ水蒸氣によりてヒノリンを驅逐すれば白色無晶形の物質を残留す。此物質は之を ベンツォールより再結晶すれば融點 $212-214^{\circ}$ の結晶となる。水に溶解せずエーテルには多少溶解し分析の結果は $C_{10}H_8N-HgCl$ に一致す。

次に 7-Methylchinolin 及び 6-Methylchinolin に醋酸第二水銀を作用せしめたるに 8-Methylchinolin の場合と略同様の經過により 第一表に示したる 各種の物質を得たり。之によりヒノリンのベンツォール核メチール誘導體はヒノリンと同様に水銀化し得る事を知れり。

更にピリデン核メチール置換體なるヒナルジンに 醋酸第二水銀を作用せしめたるに反應は ベンツォール核置換體の場合と多少様を異にし反應溫度を比較的低下せしめて行ふも常にヒナルジンの分解により反應液は著しき著色を免れず。而て反應液の冷却後には $158-160^{\circ}$ にて熔融する鱗片狀の結晶を生ぜり。此物質は水には可溶にしてアルカリを加ふるも變化せざれども硫化水素により直ちに黑色の沈澱を生ず。分析の結果は $C_9H_4N-CH_3(HgOOC-CH_3)_2$ に合致す。次に他のメチールヒノリンの場合と同様の順序を経たる後食鹽水を加へてヒノリンを水蒸氣

により驅逐すれば褐色の物質を析出せり。而してその量は比較的少量なりき。此物質をベンツォールより數回再結晶すれば融點 154° の結晶となる。

第 一 表

反應に 使用した るヒノリン類	反應液中に生じ たる物質	エーテル中に析 出したる無晶形 物質	エーテル中に析 出したる結晶性 物質	食鹽に處理した る後生ずる結晶 性物質
8-Methylchinolin	白色無晶形 300° に熱するも熔融 せず	300° に熱するも 熔融せず $C_9H_4-N-CH_3 =$ $(HgOOC-CH_3)_2$	F.P. 209°	F.P. $12-214^{\circ}$ $C_9H_5N-CH_3 \cdot Hg-$ Cl
7-Methylchinolin	白色無晶形 300° に熱するも熔融 せず	300° に熱するも 熔融せず $C_9H_4-N-CH_3 =$ $(HgOOC-CH_3)_2$	F.P. $233-235^{\circ}$	F.P. $190-192^{\circ}$ $C_9H_5N-CH_3 \cdot Hg-$ Cl
6-Methylchinolin	白色無晶形 300° に熱するも熔融 せず	300° に熱するも 熔融せず $C_9H_4-N-CH_3 =$ $(HgOOC-CH_3)_2$	F.P. $229-232^{\circ}$	F.P. $210-213^{\circ}$ $C_9H_5N-CH_3 \cdot Hg-$ Cl
2-Methylchinolin	鱗片狀結晶 F.P. $158-160^{\circ}$ C_9H_4- $N-CH_3(HgOOC-$ $CH_3)_2$			F.P. 154° $C_9H_5N-CH_3 \cdot Hg-$ Cl
Chinolin	白色無晶形 260° に熱するも熔融 せず	260° に熱するも 熔融せず C_9H_5-N- $(HgOOC-CH_3)_2$	F.P. 222° $C_9H_6N \cdot (HgOO-$ $C-CH_3)$	F.P. 179° $C_9H_6N \cdot HgCl$

又第一表所載の誘導體の中 2 個の $-HgOOC-CH_3$ 基を有する物質を夫々水溶液となしアルカリ及び硫化水素に對する反應を比較したるに 第二表に示す如くヒナルデンよりの誘導體のみは 硫化水素により直ちに黒變する點に於て他の物質と著しく異れり。この事實が構造と何等かの關係ありや否やに就ては後日の研究に之を留保す。

第 二 表

ヒノリン 類の水銀誘導體	水に對す る溶解度	アルカリに 對する反應	硫化水素に對する反應
8-Methylchinolin 誘導體	+++	變化なし	數分變化なし, 24 時間後白濁, 3 日の後少量の黑色沈澱を生ず
7-Methylchinolin 誘導體	++	變化なし	數分變化なし, 24 時間後白濁, 3 日の後少量の黑色沈澱を生ず
6-Methylchinolin 誘導體	++++	變化なし	數分變化なし, 24 時間後白濁, 3 日の後少量の黑色沈澱を生ず
2-Methylchinolin 誘導體	++	變化なし	直ちに黑色沈澱を生ず
Chinolin 誘導體	+	變化なし	數分變化なし, 24 時間後白濁, 3 日の後少量の黑色沈澱を生ず

但し水に對す溶解度は (+) の多きもの程大なり。

實 驗 の 部

(I) 8-Methylchinolin と醋酸第二水銀.

原料たる 8-Methylchinolin は *o*-Toluidin, グリセリン, 濃硫酸及び砒酸を用ひて合成したり. (B. 14, 1002) 之を山口誠太郎氏の行ひたる 如くクロール亜鉛復鹽として精製したり (本誌 533, 578).

8-Methylchinolin 47g を油浴中に 140° – 150° C に熱し之に 28g の醋酸第二水銀を徐々に加へ全部投入したる後尚 5 時間熱し次に 24 時間放冷す. 茲に析出したる沈澱を吸引濾別し濾液をエーテル中に注ぎ又一晝夜放置す. 器壁には小球形に集合したる融點 209° の結晶の少量を析出し器底には白色無晶形の物質の著量を沈澱せり. この物質をエーテルにて充分洗ひたる後分析に附す.

物質: 0.2123g	Hg ₂ Cl ₂ : 0.1515g	Hg: 60.66%
C ₉ H ₇ N·CH ₃ (HgOOC-CH ₃) ₂ としての理論數		Hg: 60.77%

此等の物質を除去したる後エーテル溶液より エーテルを蒸溜し去り殘渣に飽和食鹽水の過剰を加へ水蒸氣蒸溜して未反應のヒノリンを回收すればコルベン中には白色無晶形の物質を殘留す. 之をベンツォールより再結晶すれば融點 212 – 214° となる. 分析の結果は次の如し.

1 物質: 0.2659g	Hg ₂ Cl ₂ : 0.1654g	Hg: 52.87%
2 物質: 0.2068g	Hg ₂ Cl ₂ : 0.1286g	Hg: 52.86%
C ₉ H ₇ N·CH ₃ ·HgCl としての理論數		Hg: 53.04%

(II) 7-Methylchinolin と醋酸第二水銀.

7-Methylchinolin は *m*-Toluidin, 砒酸, 硫酸及びグリセリンより合成したり. 稀鹽酸に溶解し亞硝酸曹達にて處理して殘溜したる トルイデンを分解して精製したり. 沸點 249 – 250° の部分を用ふ. (M. 3, 381; M. 7, 140) 7-Methylchinolin 105g を油浴中に 130° – 140° に熱し之に醋酸第二水銀 62g を少量づつ投入熔融せしめ 6 時間加熱したる後 1 晝夜放冷す. 茲に析出したる沈澱は 300° に熱するも熔融せず水には極めて僅に溶解する白色無晶形の物質なり.

之を除去したる後の濾液を多量の エーテル中に注ぎ 1 晝夜放置するに器壁には小球形に集合したる結晶 (融點 233 – 235°) を附著し器底に少量の樹脂様物質の他, 無晶形白色の物質を沈澱せり. この沈澱は曩に反應容器中に生じたる物質と物理的性質を同じくし之を充分エーテルにて洗滌したる後分析に附すれば次の如し.

物質: 0.1801g	Hg ₂ Cl ₂ : 0.1292	Hg: 60.98%
C ₉ H ₇ N·CH ₃ ·(HgOOC-CH ₃) ₂ としての理論數		Hg: 60.77%

次に之等の物質を除去したる後のエーテル溶液より エーテルを蒸溜し去り之に飽和食鹽水を加へて水蒸氣蒸溜を施しヒノリンを除去すればコルベン中に無色無晶形の物質を相當多量に生ず. 水に溶解せず, ヘンツォールより 精製すれば融點

190-192° となる。分析の結果は次の如し。

物質: 0.1733	HgCl ₂ 0.1072	Hg: 52.58%
C ₉ H ₅ N·CH ₃ HgCl としての理論數		Hg: 52.04%

(III) 6-Methylchinolin と醋酸第二水銀

使用したる 6-Methylchinolin は *p*-Toluidin, 砒酸, グリセリン及び濃硫酸を熱して合成したり。(B. 23, 3654)

6-Methylchinolin 33g を 130°C-140°C に熱し之に 20gの醋酸第二水銀を徐々に加ふ。此場合は 8-Methylchinolin 又は 7-Methylchinolin の場合と異り醋酸第二水銀を加ふれば溶解すれども直ちに沈澱を析出するが故に一見溶解せざるが如き觀あり。以下の操作は (I) 及び (II) と同様に行ふ。反應器中に析出したる沈澱及びエーテル中に生ずる沈澱は共に 300° に至るも熔融せず。後者に就き分析を行ふ。

物質: 0.2615g	Hg ₂ Cl ₂ : 0.1876g	Hg: 60.98%
C ₉ H ₄ N·CH ₃ (HgOOC·CH ₃) ₂ としての理論數		Hg: 60.77%

エーテル中に生じたる結晶性物質は融點 229-232° なり。但し少量の爲め分析を行はず。

次に食鹽水にて處理したる後水蒸氣蒸溜を行ひたる時コルベン中に生じたる物質をベンツォールより再結晶すれば融點 210-213° となる。この物質を分析したる結果は次の如し。

物質: 0.1130g	Hg ₂ Cl ₂ : 0.0703g	Hg: 52.88%
C ₉ H ₅ N·CH ₃ HgCl としての理論數		Hg: 53.04%

此物質(融點 210-213°)の收得量は數回の實驗の中メチールヒノリン 125g 水銀鹽 76g を用ひ 120-130° に 5 時間熱したる時最も良好にして 36g を得たり。而してその時 68g のメチールヒノリンを回收したり。

(IV.) 2-methylchinolin と醋酸第二水銀。

カールバウム製ヒナルヂン 60g 及び醋酸第二水銀 35g を 150° 附近にて 5 時間作用せしめたり。冷後容器中に無色鱗片狀の結晶を生ず。其融點 158-160° にして水に可溶にして水溶液にアルカリを加ふれど沈澱を生せず、故に水銀鹽にあらず。然れども水溶液は硫化水素により直ちに黑色の沈澱を生ずるを以て水銀は強く結合せるものなるべし。分析の結果は次の如し。

物質: 0.1000g	Hg ₂ Cl ₂ 0.0714g	Hg: 60.69%
C ₉ H ₄ N·CH ₃ (HgOOC·CH ₃) ₂ としての理論數		Hg: 60.77%

次に (I) (II) 及び (III) と同様の操作を経たる後食鹽水にて處理し水蒸氣を通じてヒナルヂンを驅逐すればコルベン中には黒質の物質を析出す。之をベンツォールより再結晶して融點 154°C の結晶を得たり。分析の結果は次の如し。

物質：0.1133g

 Hg_2Cl_2 ：0.0705g

Hg：52.89%

 $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{HgCl}$ としての理論數

Hg：53.04%

(V.) ヒノリンと醋酸第二水銀.

ヒノリンと醋酸第二水銀との反應に就ては 第一報に詳述したれども其後收得量に於て多少改善し得たるを以て茲に追記せんとす。即ち前同に 於ては ヒノリン 74g と醋酸第二水銀 43g を用ひ 150-160° に 5 時間熱して 8-Chlormercurichinolin 11g を得たるを以て此物質の最高得量となしたりしが今回は次の實驗例の示す如く反應溫度を 120-130° 迄低下せしめて行ひ更に良好なる得量を得たり。但し此の場合には $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}\cdot(\text{HgCOC}\cdot\text{CH}_3)_2$ の得量は極めて少量なりき。

第 三 表

	原 料		反應溫度	反應時間	$\text{C}_9\text{H}_5\text{N}\cdot\text{HgCl}$ 得 量	ヒノリン 回 收 量
	ヒノリン	醋酸第二水銀				
a	200g	120g	120-130°	5	42g	113g
b	60g	39g	120-130°	5	12g	
c	210g	126g	120-130°	6	43g	

本研究は昭和 2 年度に下附されたる 文部省科學獎勵費の一部を以て之を行ひたり。

(昭和 3 年 6 月 20 日 熊本藥學專門學校に於て認む)

2,4'-デメトオキシベンチール 酸のメチル基の脱離

藥學士 湯 川 新 太 郎

S. Yukawa: Ueber die Entmethylierung der 2,4'-Dimethoxybenzilsäure.

先に朝比奈・石館兩氏(本誌 521, 大正 14 年 7 月)は 2,4'-デメトオキシ-6-メチル・ベンチール酸を合成し之より其メチルを脱去してデオキシメチールベンチール酸に變ぜんことを企てたるも其目的を達せず。而して上記のデメトオキシ・メチル・ベンチール酸は其製法困難なるを以て先づ予は朝比奈教授の指導の下に比較的容易に得らるる 2,4'-デメトオキシベンチール酸(o,p'-デメトオキシベンチール酸)を朝比奈・寺阪(本誌 494, 大正 12 年 4 月)の法により合成し此化合物につきて其メチール基脱去の経験を積まんと欲せり。

儲此の 2,4'-デメトオキシベンチール酸は之をブローム水素・水酳と共に熱する