2. k の値は蒸留水の $k = 3.3 \cdot 10^{-6}$ を補正せり.
3. η は 1cm^3 中の瓦當量數なり.

III') 酸性鹽の當量傳導度及解離度

P %	1000 η (Mol Konz)	S $\frac{1}{4}$ t = 18°	$10^4 k$	$A = \frac{k}{\eta}$	$\alpha = \frac{A}{A_\infty}$
0.5	0.02941	1.0000	14.046	23.88	0.1137
0.3	0.01746	0.9994	8.822	25.26	0.1203
0.2	0.01164	0.9992	5.980	25.69	0.1223
0.1	0.00528	0.9990	3.030	26.03	0.1240
0.05	0.00291	0.9986	1.590	27.34	0.1302
0.01	0.000582	0.9986	0.338	29.04	0.1360

A_∞ の算出. 實驗(III)に於て中性鹽の A_∞ は 72.75 なる故其の最大分子傳導度は 145.5 なり. 故にアニオンの Beweglichkeit は $145.5 - 43.55 \times 2 = 58.4$ なり. これより酸性鹽の最大分子傳導度は $58.4 + 43.55 + 318 = 419.95$ 従つて $A_\infty \doteq 210$ (Na') (H')

前記の如く酸性鹽の $A_\infty = 210$ とせしも事實稀釋度の大なるときに於ては加水分解の外第二イオン即ち C1=CC=C(C(=O)O)C=C1C(=O)[O-] + Na' を生ずるを以て事實は極めて複雑となり α の値は事實に遠かること大なるを免れず. 故に茲には實測の結果より算出したる成績を掲げたるに過ぎず.

本研究は恩師近藤教授の御懇篤なる御指導によるものにして茲に謹謝の意を表す. また解離度の測定に就ては藥學士清水辰太君に多大の助力を得たるを謝す.

(昭和3年4月14日東京帝國大學藥學科藥化學教室にて認む)

イミダツォルヂカルボン酸及 2-メチルイミダツォルヂカルボン酸の 一般アルカロイド試薬としての價值

藥學士 玉 蟲 雄 藏

Y. Tamamushi: Ueber die Imidazoldicarbonsäure und 2-Methylimidazoldicarbonsäure als allgemeine Reagenzien für Alkaloide.

E. Pauly 及 E. Ludwig 氏は Imidazoldicarbonsäure が種々の鹽基と比較的水に

難溶性の酸性鹽を構成し各特有の溶解度及熔融點を有するを以て鹽基の混合物より各者を分離精製する目的に應用し得べきことを記載せり。〔Ztschr. f. Physiol. Ch. **127**, 165-9〕。

余はグリオキサリン核研究の傍らこの記事に一種の興味を感じ Imidazoldicarbonsäure の外 2-Methylimidazoldicarbonsäure 兩者に就き各種鹽基との鹽類を生成せしめ以上の價值を有するや否やを試みたり。

E. Pauly 及 E. Ludwig は NH_3 , CH_3NH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, $\text{CH}=\begin{matrix} \text{NH}-\text{CH} \\ \text{N}-\text{CH} \end{matrix}$ 等 15 種の鹽基に就て實驗したるも余は以上の外アルカロイドをも加へ 42 種に就て之が試験をなせり。其結果 Pauly の報告と相違する點は同氏が全部の鹽類が水に難溶性の Säule 或は Nadeln を形成し各一定の融點を有すとなせるに反し 1) 前述 5 種の鹽基の鹽類は寧ろ水に易溶性なること。2) 鹽類中唯だ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ -Salz F. $177-3^\circ$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{N}$ -Salz F. 215° , F. 205° (Methylimidazoldicarbonsäures Salz) の 3 例の外全部分解點を有し且つ正銳ならず。3) NH_3 -Salz, Z.P. 280° (Tamamushi), 275° (Pauly); $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ -Salz Z.P. 262° (Tam.), $253-4^\circ$ (Pauly) の如き觀測上の相違點あることにして要するに Imidazol-, Methylimidazol-dicarbonsäure の一般鹽基との鹽類は或る程度の定性、定量的反應に供用するを得べきも分離定量法の試薬としては價值なきものと信ず。

實 驗 の 部

(I) イミダツォルデカルボン酸と鹽基との鹽類

茲には鹽類を構成せしめたる概要を記し其の性狀(分解點、結晶形、及水に對する溶解度)は一括して後節に表示す。

1. NH_3

時計皿に細末となせる酸の少量を取りこれに 10% アモニア水の稍々過量を加へ重湯煎上にて徐々に加溫しつつ硝子棒を以て攪拌するに全部溶解するに至る。これを一度蒸發乾涸し更に少量の溫湯に溶かし冷却したる後不溶性物質を濾別し濾液を重湯煎上にて蒸發濃縮するに次第に白色結晶性物質析出するを以てこれを陶板にて乾燥す。

2. CH_3NH_2

時計皿に細末となせる酸の少量を取りこれにメチルアミンを其の鹽酸鹽より稀ナトロン濾液を以て遊離せしめて得たるエーテル溶液稍過量を加へ重湯煎上にて僅かに溫め全部溶解するに至りてこれを一度蒸發乾涸し更に少量の溫湯に溶解し冷後不溶性物質を濾別し濾液は重湯煎上にて蒸發濃縮するに次第に白色結晶性物質析出するを以てこれを陶板にて乾燥す。

3. $C_2H_5NH_2$

時計皿に細末となせる酸の少量を取りこれにエチルアミンを其のブром水素酸鹽より稀ナトロン滴液を以て遊離せしめて得たるエーテル溶液稍過量を加へ重湯煎上にて僅かに温めつつ硝子棒を以て攪拌するに全部溶解するに至る。これを一度蒸發乾涸し更に少量の温湯に溶解し冷後不溶性物質を濾別す。濾液は重湯煎上にて蒸發濃縮するに白色結晶性物質析出するを以てこれを陶板にて乾燥す。

4. $(C_2H_5)_2NH$

時計皿に細末となせる酸の少量を取りこれにデエチルアミンを數滴滴下し硝子棒にて攪拌するに全部溶解するに至る。これに少量の水を加へ重湯煎上にて蒸發乾涸し更に少量の温湯に溶解し冷後不溶性物質を濾別し濾液は重湯煎上に蒸發濃縮するに次第に淡褐色の結晶性物質析出するを以てこれを陶板にて乾燥す。初め微に褐色を帯ぶるも乾燥するに従ひ殆ど白色となる。

5. C_5H_5N

時計皿に細末となせる酸の少量を取りこれにピリヂンの少量を滴下し重湯煎上にて僅かに加温しつつ硝子棒を以て攪拌するに一部分溶解するも過半泥狀となりて存す。これに更に少量のピリヂンを加へ攪拌しつつ蒸發乾涸しピリヂン臭なきに至り温湯の少量を加へて溶解し冷後不溶性物を濾別し濾液は重湯煎上にて蒸發濃縮するに白色結晶性物質を析出するを以てこれを陶板にて乾燥す。

6. $C_5H_2(CH_3)_3N$ (5) の場合と同じ。

7. $C_5H_8(CH_3)_3N$ (5) の場合と同じ。

8. $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}=\text{C}-\text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}=\text{C}-\text{H} \end{matrix}$ (5) の場合と同じ。

9. $(C_6H_5)_2NH$

時計皿にデフェニルアミンの細末少量を取りこれに酒精を滴下し硝子棒にて攪拌しつつ溶解せしめこれに細末となせる酸の稍過量を加へ重湯煎上にて加温しつつよく攪拌し酒精の蒸發したる後少量の水を加へ暫時加温し冷後濾別して不溶性物質を除去す。濾液は重湯煎上にて蒸發濃縮するに次第に白色結晶性物質析出するを以てこれを陶板にて乾燥す。

10. Burcin.

時計皿に細末となせるブルチンの少量を取り稀酒精を加へ重湯煎上に加温溶解せしめこれに細末となせる酸の僅かに過量を加へ硝子棒にて攪拌す。アルコール分の蒸發したる後更に少量の水を加へ暫時加温攪拌するもなほ不溶解の酸の少量を認む。

次にこれを蒸發乾涸し少量の温湯に溶解し冷後濾別して不溶性物質を除去す。濾液は重湯煎上にて蒸發濃縮するに次第に白色結晶性物質析出するを以てこれを

陶板にて乾燥す。

11. Strychnin. (10) の場合と同じ。

12. Cocain. ”

13. Morphin. ”

14. Narcotin. ”

15. Papaverin. ”

16. Chinin. ”

17. Chinidin. ”

18. Thebain. ”

19. Imidazol.
$$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \searrow \text{NH}-\text{C}-\text{H} \end{array} \end{array}$$

時計皿に Imidazoldicarbonsäure を加熱分解して得たるイミダツォルの細末少量を取り少量の水を加へて溶解し重湯煎上にて加温しつつ稍過量の酸の細末を加へ硝子棒にて攪拌するに次第に溶解するも最後にはなほ少量の酸の不溶解分を残す。これを一度蒸發乾固し更に少量の溫湯に溶解し冷後濾別して不溶性物質を除去す。濾液は重湯煎上に蒸發濃縮するに次第に白色結晶性物質を析出するを以てこれを陶板にて乾燥す。

20. 2-Methylimidazol.
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \searrow \text{NH}-\text{C}-\text{H} \end{array} \end{array}$$

時計皿に 2-Methylimidazoldicarbonsäure を加熱分解して得たる2-メチルイミダツォルの細末少量を取り少量の水を加へ重湯煎上にて加温溶解せしめこれに酸の細末稍過量を加へ硝子棒にてよく攪拌するに次第に溶解し遂に不溶性の酸の少量を残すに至り更に加熱蒸發乾固し次にこれを少量の溫湯に溶解し冷後濾別して不溶性物質を除去す。濾液は重湯煎上に蒸發濃縮するに次第に白色結晶性物質を析出するを以てこれを陶板にて乾燥す。

21. 2-Phenylimidazol.
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \searrow \text{NH}-\text{C}-\text{H} \end{array} \end{array}$$

時計皿に 2-Phenylimidazoldicarbonsäure を加熱分解して得たる2-フェニルイミダツォルの細末少量を取り少量の水を加へて重湯煎上にて加温溶解せしめこれに酸の細末稍過量を加へ硝子棒にて攪拌するに次第に溶解し遂に不溶性の酸の少量を残すに至り更に加熱蒸發乾固しこれを少量の溫湯に溶解し冷後濾別して不溶性物質を除去す。濾液は重湯煎上に蒸發濃縮するに次第に白色結晶性物質を析出するを以てこれを陶板にて乾燥す。

(II) 2-メチルイミダツォルヂカルボン酸と鹽基との鹽類。

2-メチルイミダツォルヂカルボン酸と各鹽基性物質との鹽類を構成せしめたる方法は全く前述のイミダツォルヂカルボン酸の場合に準じたるを以て省略す。ま

たこの鹽類の性状も一括して後節に表示す。

(III) イミダツォルヂカルボン酸及 2-メチルイミダツォル

ヂカルボン酸と各種鹽基性物質との鹽類の性状

この鹽類の性状は次の表に示せるが如く其の多くは水に溶解易からず。結晶形の多くは柱狀乃至針狀なり。而して其の分解點若くは熔融點は不鮮明なるもの尠なしとせず。予の實驗せるものの中 NH_3 , CH_3NH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ 及 $\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \text{NH}-\text{C}-\text{H} \end{array}$ の五者のイミダツォルヂカルボン酸との鹽類は既に E. Pauly 及 E. Ludwig の (Ztschr. f. Physiol. Ch. **127**, 165-69)記載せる所にして NH_3 との鹽は分解點 275° に對し予の場合にては 280° 以上, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ との鹽は融點 $253-4^\circ$ に對し予の場合にては分解點 262° なり。而して Pauly 等の場合は 15 例中 2 例を除く他全部融點を與ふるに拘はらず, 予の場合に於ては 42 例中 3 例を除く他全部分解點を與ふ。次に予の得たる鹽類の分解點, 結晶形及水に對する溶解度を表示す。

第一表 $\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{N}-\text{C}-\text{COOH} \\ \text{NH}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$ の鹽類の性状

鹽 基	分 解 點	結 晶 形	溶 解 度
1 NH_3	280° 以上	長き針狀	稍難溶
2 CH_3NH_2	245°	柱狀	易溶
3 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	262°	柱狀	易溶
4 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$177-178^\circ$ (熔融)	長き柱狀	易溶
5 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	280° 以上	小稜柱狀	難溶
6 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{N}$	263°	柱狀	難溶
7 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{N}$	215° (熔融)	柱狀	難溶
8 $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{C}-\text{H} \\ \text{N}=\text{C}-\text{H} \end{array}$	280° 以上	柱狀	難溶
9 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	280° 以上	細かき板狀	難溶
10 Burcin	$246-247^\circ$	柱狀	難溶
11 Strychinin	250°	針狀	難溶
12 Cocain	$205-206^\circ$	針狀	難溶
13 Morphin	$230-232^\circ$	小さき針狀	難溶
14 Narcotin	$220-222^\circ$	柱狀	難溶
15 Papaverin	$223-225^\circ$	柱狀	難溶
16 Chinin	235°	柱狀	難溶
17 Chinidin	$206-208^\circ$	柱狀	難溶
18 Thebain	$237-238^\circ$	柱狀	難溶
19 Imidazol	$244-245^\circ$	柱狀	稍易溶
20 2-Methylimidazol	262°	柱狀	稍易溶
21 2-Phenylimidazol	$254-255^\circ$	柱狀	稍難溶

第二表 $\text{CH}_3-\text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{N}-\text{C}-\text{COOH} \\ \searrow \text{NH}-\text{C}-\text{COOH} \end{matrix}$ の鹽類の性状

鹽 基	分 解 點	結 晶 形	溶 解 度
1 NH_3	280° 以上	針狀	稍難溶
2 CH_3NH_2	242°	小板狀	易溶
3 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	248°	柱狀	易溶
4 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	232°	柱狀	易溶
5 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	270°	柱狀	稍難溶
6 $\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{N}$	246°	柱狀	稍難溶
7 $\text{C}_5\text{H}_8(\text{CH}_3)_3\text{N}$	205° (熔融)	柱狀	稍難溶
8 $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \nearrow \text{CH}=\text{C}-\text{H} \\ \searrow \text{N}=\text{C}-\text{H} \end{matrix}$	271°	針狀	稍難溶
9 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	280° 以上	柱狀	難溶
10 Burcin	234-235°	柱狀	難溶
11 Strychnin	247°	針狀	難溶
12 Cocain	245°	柱狀	難溶
13 Morphin	235-236°	柱狀	難溶
14 Narcotin	216-218°	柱狀	難溶
15 Papaverin	225-226°	柱狀	難溶
16 Chinin	247-249°	針狀	難溶
17 Chinidin	185°	針狀	難溶
18 Thebain	240-242°	柱狀	難溶
19 Imidazol	253-254°	柱狀	稍易溶
20 2-Methylimidazol	245-246°	柱狀	稍易溶
21. 2-Phenylimidazol	243-244°	柱狀	稍難溶

本研究は 恩師近藤教授の 懇篤なる 御指導によるものにして茲に 謹謝の意を表す。
(昭和 3 年 4 月 14 日東京帝國大學藥化學教室にて認む)

ナ リ ン ゲ ニ ン の 構 造

(フラバノン配糖體の研究)(第二報)

藥學博士 朝 比 奈 泰 彦
犬 伏 元 太 郎

Y. Asahina u. M. Inubushi: Ueber die Konstitution des Naringenins
(II. Mitteilung über die Flavanonglucoside)

配糖體ナリンギンのアグリコンたる ナリンゲニンの化學的構造は實驗的に未だ
確證されたりと云ふを得ず。ナリンギンの發見者たる Will(Ber. 18, 1316; 20,