T. Takahash: *Über die Kondensation von Collidin mit Chloral und die Synthese von N-Acetyl und N-Benzoyl-copellidin.*

I. Kondensation von Collidin mit Chloral.

O. Stark (Ber. **42**, 702) hat mitgeteilt, dass bei den Verbindungen der Pyridin- und Chinolinreihe der Methylradikal der Gruppierung $-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ mit Aldehyden unter Bildung von Kondensationsprodukten reagiert.

Verfasser hat Collidin und Chloral in Amylacetat gelöst und durch 12 stündiges Sieden auf dem Sandbade ein Kondensationsprodukt 4,6-Dimethyl-2-trichlor- β -oxypropylpyridin (I) in nadelförmigen Krystallen vom Fp. 131–135° erhalten.

Gef:	C% 44,51	H% 4,51	N% 5,45	Cl% 39,03
Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO Cl}_3$:	C% 44,70	„ 4,51	„ 5,22	„ 39,62

Das Golddoppelsalz bildet gelbe Nadeln vom Fp. 148–151°

Gef:	Au% 32,43
Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO Cl}_3 \cdot \text{Au Cl}_3.\text{HCl}$:	„ 32,41

Das Platindoppelsalz bildet hellgelbe Nadeln vom Z.P. 204°.

Gef:	Pt% 20,65
Ber. für $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NOCl}_3)_2 \cdot \text{H}_2 \text{ Pt Cl}_6$:	„ 20,62

Wird des Kondensationsprodukt mit PCl_5 versetzt und 10 Minuten lang im Ölbad bei 140° reagieren lassen, so bildet sich unter Abspaltung 1. Mol. H_2O das 4,6-Dimethyl-2-trichlorpropenyl-pyridin (II). Sein Platindoppelsalz bildet zitronengelbe kegelförmige Krystalle vom Z.P. 132–133°.

Gef:	Pt% 21,25
Ber. für $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N. Cl}_3)_2 \cdot \text{H}_2 \text{ Pt Cl}_6$:	„ 21,43

Wird die Verbindung II bei 0° mit 1% iger KMnO_4 oxydiert, so erhält man 4,6-Dimethyl-2-pyridin carbonsäure (III), so dass Chloral offenbar in der α -Stellung kondensiert worden ist.

II. N-Acetyl-copellidin.

Durch Einwirkung von 1 Mol. $\text{CH}_3\text{CO Cl}$ oder $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ auf Copellidin bildet sich N-Acetyl-copellidin. Diese Substanz riecht aromatisch und besitzt den Sdp. 97–98° unter 5 mm.

Gef:	C% 70,59	H% 11,36	N% 8,26
Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}$:	„ 70,92	„ 11,32	„ 8,28
Molekulargewicht:	Gef: 165,6		
Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}$	: 169,2		
Molekularrefraktion:	Gef: 48,99		
Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}$	: 48,98		

Das Golddoppelsalz bildet gelbe Nadeln vom Fp. 120–122°. Dasselbe hat nicht die allgemeine Zusammensetzung der Golddoppelsalze, sondern entspricht vielmehr der Formel $(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO})_2 \cdot \text{H.Cl. AuCl}_3$.

Gef:	C% 35,75	H% 6,04	N% 4,52	Au% 29,19
Ber. für $(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO})_2 \cdot \text{HCl. AuCl}_3$:	„ 35,38	„ 5,80	„ 4,13	„ 29,07

Das Chlorhydrat entspricht auch der Formel $(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO})_2 \cdot \text{HCl}$.

Gef:	Cl% 9,94
Ber. für $(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO})_2 \cdot \text{HCl}$:	„ 9,46

III. N-Benzoyl-copellidin.

1 Mol. Copellidin wird mit 50% iger NaOH versetzt und 1 Mol Benzoylchlorid zutropfen lassen. Hierbei bildet sich ölförmiges N-Benzoyl-copellidin vom Sdp. 159–161° unter 5 mm.

Gef:	C% 77,37	H% 8,48	N% 6,44
Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}$:	„ 77,85	„ 9,16	„ 6,06
Molgew. für $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}$:	Gef: 235,2		
	Ber: 231,2		
Molekularrefraktion für $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}$:	Gef: 68,53		
	Ber: 68,44		

H. Nakamura: *Experimentelle Untersuchung über die resorptionsbefördernde Wirkung des Saponins.*

Der Autor versuchte bei Hungerkaninchen die Resorption des Magnesium sulfats durch die innerlicher Darreichung des Saponins. Die Methode besteht darin, dass er einerseits Magnesium sulfat allein, anderseits gleichzeitig mit Saponin zusammendarreicht und im dessen Harn ausgeschiedene Menge des Magnesiums quantitativ bestimmte.

Die Resultate hatten die Vermehrung der Harnmenge und der Ausscheidung des Magnesiums zur Folge, jedoch war es nicht ganz deutlich; und durch die vermehrte Darreichung des Saponins sah er keinen besonderen Einfluss.

7. **Blabensteiner, W.:** l. c. 1928. S. 2-4.
8. 結晶面は A. Frey の記號せる處に従つた.
9. **Köhl, F.:** Kalksalze und Kieselsäure in der Pflanze. 1889. Taf. I. Fig. 39.
10. **Köhl, F.:** l. c. 1889, Taf. I. Fig. 29.

圖 版 解 説 (圖版歐文欄添附)

1. センナ葉の灰像. $\times 80$
2. 同上. 一の葉脈と二本の毛茸とを示す. 簇晶は黒き斑點となつて表れてゐる. $\times 260$
3. ウワウルシ葉の灰像 $\times 40$
- 4a. ヒヨス葉の灰像. $\times 80$
- 4b. ヒヨス葉を其儘バルサムに封入せるプレパラートの顯微鏡寫眞. 球晶及正方晶系柱狀結晶を示す. $\times 460$
5. ハマメリス葉の灰像. $\times 80$
- 6a. オイカリプツス葉の灰像 $\times 50$
- 6b. 同上. 葉脈中に於ける長く伸びたる結晶を示す. $\times 260$
- 7a. 荳蔻葉の灰像. 球晶及正方晶系柱狀結晶を示す. $\times 260$
- 7b. 同上. 砂晶を示す. $\times 80$
8. バクチ葉の灰像. $\times 80$
- 9a. 曼陀羅葉の灰像. $\times 50$
- 9b. 同上. 葉脈中に於ける砂晶細胞を示す. $\times 260$
10. ヤボランヂ葉の灰像. 葉脈中に於ける小形簇晶の列を示す. $\times 80$

コリデンとクロラルとの縮合反應竝に アセチール-及ベンツォイール-コペリデン の合成に就て .

藥 學 士 高 橋 酉 藏

T. Takahashi: Über die Kondensation von Collidin mit Chloral u.
die Synthese von Acetyl-u. Benzoyl-copellidin.

Ladenburg 氏[B. 19, 439 u. 2578; Ann. 212, 26]は密閉管中にて α -Picolin に
Furaldehyd を作用せしめ α -Propenyl-pyridin を得たり. 又同氏及その他の諸氏
[B. 22, 2583; B. 23, 2700; B. 34, 2223; B. 35, 1343; B. 36, 2904; B. 37,

737; B. **38**, 2276; B. **39**, 1045] は 130–150° にて α -Picolin に Form-, Acet-Benz-aldehyd 及 Chloral を反應せしめ Aldolkondensation の結果それぞれ Methylol-, Aethylol-, Benzylol- 及 Trichloroethylol- α -picolin を合成せり。尙 O. Stark 氏 [B. **42**, 702] は α -Picolin 及 α -Chinaldin に於ける如く核内の窒素と二重結合にて連結せる炭素に存在するメチール基はアルデヒド類と反應して縮合體を生ずることを發表せり。

余は Hantzsch 氏 [Ann. **215**, 1] の方法にて合成せるコリヂン (2,4,6-Trimethyl-pyridin) と Chloral の縮合を企圖し、此等の物質を Amylacetat に溶解し砂浴上にて12時間沸騰せしめ縮合體として 4,6-Dimethyl-2-trichlor- β -oxypropyl-pyridin を得たり。而してその反應式次の如し。

油浴中(140–5°)にて3時間加熱し又は縮合劑として無水鹽化亞鉛を使用せるも得量には著き變化を生ぜざりき。縮合體は針狀結晶をなし Sm. P. 131–5°, 金複鹽は Sm. p. 148–51°, 白金複鹽は Z. P. 204° なり。

次に縮合體に五鹽化磷を作用せしめ水一分子を脱し 4,6-Di-methyl-2-trichloro-penyl-pyridin を得たり。

この物質少量にて遊離状態の性質を研索し得ざりしも白金複鹽は Z. P. 132–3° の結晶なり。之を1%過マンガン酸加里溶液にて酸化の結果生ぜるアミノ酸は、Sm. P. 150–4°, 白金複鹽の Z. P. は正に 221° にして 4,6-Dimethyl-2-pyridincarbonsäure [Ann. **237**, 185] のそれに相當す。混融を試むるに至らざりしもこの結果より歸納して Chloral は α の位置のメチール基に縮合せること明なり。

N-Acetyl-piperidin [B. **15**, 426; Ann. **214**, 238; Soc. **97**, 954] の合成法を参照し Copellidin (2,4,6-Trimethyl-piperidin) に Essigsäure-anhydrid 又は Acetylchlorid を反應せしむるに Sd. P. _{5m.m} 97–8° の芳香を有する N-Acetyl-copellidin 生成す。

金複鹽は Sm. p. 120-2² にて金の含量及その他の分析数は $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}-\text{COCH}_3\text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ に一致せずして $(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}-\text{COCH}_3)_2\text{HClAuCl}_3$ に全く一致す、又鹽酸鹽も $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NOHCl}$ に相當せずして $(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NO})_2\text{HCl}$ に一致す。この異例は Acetamid 及 Propionamid の鹽酸鹽 $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2\text{HCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CONH}_2)_2\text{HCl}$ に於ける如くアチール基の窒素原子に及す影響の結果に外ならずと思意す。尙遊離の N-Acetyl-copellidin の分子量、分子屈折率〔屈折率の算出には $\frac{n_D^2}{n_D^2 + 2 \cdot d} \cdot \frac{1 \cdot \text{mol. gew.}}{d}$ を用ふ〕及分析數皆 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}-\text{COCH}_3$ に一致す。

次に N-Benzoyl-piperidin [B. **21**, 2238; Ann. **280**, 36; Am. Soc. **36**, 2100] 及 N-Benzoyl-pipecolin [B. **22**, 1504] の合成法に於ける如く Copellidin に Benzoylchlorid を作用せしめ Sd. p. 5mm 159.61° の N-Benzoyl-copellidin を合成せり。

終りに本研究に對し懇篤なる御指導を與へられし恩師近藤教授並に多大の便宜を與へられし大場校長及吉田科長に謹謝す。

實 驗 之 部

4,6-Dimethyl-2-trichlor-β-oxypropyl-pyridin

Collidin 3g 及 Chloral 4g を Amylacetat 7g に溶解し砂浴上にて 12 時間沸騰せしむ。冷却後稀鹽酸にて振盪し鹽基を水層に移行せしめ分離せる水層に稀薄炭酸曹達溶液を注加して弱鹽基性となし遊離せる鹽基をエーテルに移行せしむ。燒芒硝にて脱水せる後エーテルを餾去して殘留せる淡黄色油狀物質に少量の水を加へ水浴上にて加熱し未反應の Collidin を水蒸氣と共に揮散せしむるに漸次固り最後に淡黄色の結晶塊を残す。これを 60% 酒精にて再結晶を行ひて精製す。Sm. p. 131-5° の針狀結晶にして得量約 1g なり。尙稀釋劑として Amylacetat を用ひず單に Collidin 3.5g Chloral 4g を油浴中(140-5°)にて 3 時間反應せしめ上記の縮合體 1.2g を得たり。又縮合劑として無水鹽化亞鉛を使用せるも得量には著き影響を及さず。

分析

(i)	Sub g	CO ₂ g	H ₂ O g	C%	H%
	0.1171	0.1191	0.0472	44.51	4.51
	C ₁₀ H ₁₂ NOCl ₃ として理論數			44.70	4.51
(ii)	Sub g	Ncc	氣壓 mm	溫度 t°	N%
	0.1072	5	741	10	5.45
	C ₁₀ H ₁₂ NOCl ₃ として理論數				5.22
(iii)	Sub g	AgCl g	Cl%		
	0.0903	0.1425	39.03		
	C ₁₀ H ₁₂ NOCl ₃ として理論數			39.62	

金複鹽は黃色針狀にして Sm. p. 148-51° なり.

金の含量

Sub g	Au g	Au%
0.0962	0.0312	32.43
C ₁₀ H ₁₂ NOCl ₃ ·HClAuCl ₃ として理論數 32.41		

白金複鹽は淡黃色針狀にて Z. P. 204° なり.

白金の含量

Sub g	Pt g	Pt%
0.1240	0.0256	20.65
(C ₁₀ H ₁₂ NOCl ₃) ₂ ·H ₂ PtCl ₆ として理論數 20.62		

4,6-Dimethyl-2-trichlorpropenyl-pyridin.

前項の縮合體 0.3g に五鹽化磷 0.5g を加へ油浴中(140°)にて約10分間加熱反應せしむ. 冷却後反應生成物に少量の水を滴下し次に炭酸曹達溶液を注加して弱鹽基性となし茲に析出せる鹽基をエーテルにて採り燒芒硝にて乾燥後エーテルを餾去して淡褐色鉛狀物質を残す. その金複鹽は黄色油狀にして白金複鹽は橙黃色錐狀の結晶なり. Z.P. 132-3°.

白金の含量

Sub g	Pt g	Pt%
0.1101	0.0234	21.25
(C ₁₀ H ₁₂ NCl ₃) ₂ ·H ₂ PtCl ₆ として理論數		
		21.43

4,6-Dimethyl-2-trichlorpropenyl-pyridin の酸化

前項の淡褐色鉛狀物質 0.3g に激く振盪しつつ1%過マンガン酸加里溶液 40cc を冷時に少量宛滴下す. 反應終了後水浴上に加熱して沈澱せる褐石を濾し去る. その濾液に稀鹽酸少量を加へ水浴上にて蒸發乾固す. 次に残渣を純酒精にて溫浸し溶解せざる鹽化加里を除きたる浸液に鹽化白金溶液を加へ稜柱狀橙黃色の白金複

鹽を得たり。Z.P.221-2° こは 4,6-Dimethyl-2-pyridincarbonsäure の白金複鹽のそれに一致す。〔Ann. **237**, 185〕

4, 6-Dimethyl-2-trichlor- β -oxypropyl-pyridin の酸化

物質 0.5g を少量の水醋に溶解し水浴上にて 40° に温め振盪しながら 1%過マンガン酸加里溶液 50cc を少量宛滴下す。酸化終了後沸騰せる水浴上に加熱し沈澱せる褐石を濾し去る。濾液を濃縮しアムモニア水を加へて弱鹽基性となし次に水浴上にて加熱し過剰のアムモニアを揮散せしむ。この中性溶液に硝酸銀溶液を滴下し沈澱せる銀鹽を濾し取り數回水洗後水中に浮遊せしめて硫化水素を通ず。この場合沈澱せる硫化銀を除去せる溶液を蒸發乾固し殘渣を稀薄酒精より再結晶して Sm. P. 150-4° の酸微量生ず。その白金複鹽は橙黃色稜柱狀にして Z. P. 221° なり。この酸は 4, 6-Dimethyl-2-pyridincarbonsäure 〔Ann. **237**, 185〕に一致す。

N-Acetyl-2,4,6-trimethyl-piperidin (N-Acetyl-copellidin)

(a) Copellidin 4g に Essigsäureanhydrid 3g を混じ直火にて 3 時間加熱反應せしむ。冷却後水を加へ水浴上にて熱し反應に與らざりし過剰の無水醋酸を分解す。次に炭酸曹達溶液を注加して醋酸を中和し弱鹽基性となしエーテルにて振盪す。燒芒硝にて乾燥後エーテルを餾去して殘留せる液の減壓蒸餾を行ひ Sd. P. _{5mm} 97-8° の芳香を有する物質約 3g を得たり。

(b) Copellidin 4g をエーテル 30cc に溶解しこれに醋酸曹達 7.5g を添加し鹽化アセチール 4g を徐々に滴下す。反應終了後稀苛性曹達溶液にて中和して弱鹽基性となしエーテルにて振盪す。燒芒硝にて脱水後エーテルを餾去して得たる淡黄色の殘留液を減壓蒸餾に附し Sd. P. _{5mm} 97 の餾分約 3g を生ず。

(a)(b) 何れの方法にても同一アセチール誘導體を生じその分析次の如し。

(i)	Sub g	CO ₂ g	H ₂ O g	C %	H %
	0.2025	0.5240	0.2055	70.59	11.36
	C ₁₀ H ₁₉ NO とするの理論數			70.92	11.32
(ii)	Sub g	Ncc	氣壓 mm	溫度 t°	N %
	0.1367	11	758	19.4	9.16
	0.1526	11.5	737	18.5	8.26
	C ₁₀ H ₁₉ NO とするの理論數				8.28

分子量測定 (Kryoscopic)

Sub g	Depression (FP) t°	水醋 g	恒數	分子量
0.1931	0.215	21.14	39	165.6
C ₁₀ H ₁₉ NO とするの理論數				169.2

分子屈折率測定

Nd _{19.4°}	d _{19.4°}	分子屈折率
1.4700	0.9635	48.99
C ₁₀ H ₁₉ NO としての理論數		48.98

金複鹽は黃色針狀結晶にて Sm. P. 120-2° なり。

金の含量

Sub-g	Au g	Au %
0.2080	0.0608	29.19
0.2500	0.0733	29.32
(C ₁₀ H ₁₉ NO) ₂ HCl AuCl ₃ としての理論數		29.07

分析

(i)	Sub g	CO ₂ g	H ₂ O g	C %	H %
	0.1803	0.2418	0.0997	36.59	6.18
	0.1118	0.1465	0.0603	35.75	6.04
	(C ₁₀ H ₁₉ NO) ₂ HCl AuCl ₃ としての理論數			35.38	5.80
(ii)	Sub g	Ncc	氣壓 mm	溫度 t°	N %
	0.1921	7.7	752	19.8	4.52
	(C ₁₀ H ₁₉ NO) ₂ HCl AuCl ₃ としての理論數				4.13

この金複鹽を溫水に浮遊せしめて硫化水素を通じ析出せる硫化金の沈澱を濾し去り、濾液を水浴上にて蒸發乾固して針狀の鹽酸鹽を生ず。この物質吸濕性なるため熔融點明瞭ならず。

鹽素の含量

Sub g	AgCl	Cl %
0.1647	0.0431	9.94
(C ₁₀ H ₁₉ NO) ₂ HCl としての理論數		9.46

N-Benzoyl-2, 4, 6-trimethyl-piperidin (N-Benzoyl-copellidin)

2, 4, 6-Trimethyl-piperidin 4g に 50% 苛性曹達溶液 8g を加へこれに Benzoyl-chlorid 8g を滴下し冷却後反應生成物に少量の水を加へエーテルにて振盪す。エーテル層を稀薄苛性曹達溶液次に稀硫酸にて洗ひ、燒芒硝にて乾燥後エーテルを餾去し殘留液を減壓蒸溜に附し Sd. P._{5m.m} 159-61° の淡黃色油狀物質約 3g を得たり。

分析

(i)	Sub g	CO ₂ g	H ₂ O g	C %	H %
	0.0785	0.2227	0.0595	77.37	8.48
	C ₁₅ H ₂₁ NO としての理論數			77.85	9.16
(ii)	Sub g	Ncc	氣壓 mm	溫度 t°	N %
	0.1385	8.25	735	23.4	6.44
	C ₁₅ H ₂₁ NO としての理論數				6.06

分子量測定 (Kryoscopy)

Sub g	Depression (FP) t°	氷點 °C	恒數	分子量
0.2295	0.18	21.14	39	235.2
C ₁₅ H ₂₁ NO とし理論數				231.2

分子屈折率測定

Nd _{20°}	d _{20°}	分子屈折率
1.5320	1.0540	68.53
C ₁₅ H ₂₁ NO とし理論數		68.44

金、白金の複鹽は共に油状なり。

(昭和 4 年 8 月 24 日 米澤高等工業學校にて認む)

サポニンの吸収促進作用 に関する実験的研究

中 村 久 雄

H. Nakamura : Experimentelle Untersuchung ueber die
resorptionsbefördernde Wirkung des Saponins.

1. 緒 言

1925 年 L. Kofler 及び R. Kaurek ¹⁾ 氏は始めて動物實驗上ストロファンチン及びデキトキシンは之を経口的に投與する場合サポニンの添加に依り其の吸収度の促進さるるを發表せり。爾來各學者の研究に依り此の事實は更に他の多くの物に就きても試みられ、其の多くは明かに吸収度がサポニン添加の爲めに促進さるる事を報告せり。

さてサポニン添加に依り其の吸収度の促進さるるものとして、カルチウム鹽類に就き Lasch ²⁾ 氏はモルモットの廻生腸管を用ひ、W. Berget 及び E. Troppner ³⁾ 氏は乳酸カルチウムを人間に與へ總カルクスピーゲルを Clark 氏法にて測定しサポニン投與時並びに不投與時を比較せり。クラーレに就きては L. Kofler 及び R. Fischer ⁴⁾ 氏が蛙に就きてサポニンと同時にクラーレを與へ其の麻痺の状態に至る迄の時間を測定し、然してサポニン投與は同時か或は短時間内に爲すべきを報ぜり。葡萄糖に就きては Lasch 及び Brügel ⁵⁾ 氏が葡萄糖溶液をサポニンと共に與へ血糖量を測定し、其の量の増大する事實に依りサポニンの吸収促進作用を明示せり。アルカロイド並びに鹽類に就きては E. Annau 及び T. Hergloz ⁶⁾ 氏が蛙に