-30° 以下となるに及び更に 30分以上よく冷却し堅き飴状の塊となし次にこれを -10° のアルコール浴中に入れ、少しく軟化し始むると同時に強く攪拌して結晶の析出を促し目的を達し得たり、かくして得たる結晶塊を空気浴中に入れ更に所定のアルコール浴中に入れて融點を測定せり。この際 75% のものは結晶塊成分軟質にして又其融點の曲線は不鮮明なりき。要するに 65%以上 80%以下の間の混合物の融點及凝固點測定は非常に困難にして又幾分不正確なるを免れず。

次に其測定結果と並に其結果に基づいて作成せる曲線は歐文に示せるが如し。但しパラフエネチデンの含量多き方は融點(●印)、低き方は凝固點(×印)を以て示せり。尙この一方のみを表はす性質により殆ど確定試験を行ふ必要なことは甚簡便なり。例へば檢體が融點のみを與へ凝固點を示さざる時はパラフエネチデンの含量多き方に屬することを知り得べし。

而して此曲線より推定するに共融點はパラフエネチデン 67.5%, バラクロルアニリン 32.5%の點にありて其凝固點は約 -19° なり。

2-メチルイミドアツォル-4,5-ヂカルボン酸の還元 (2-メチル-5-オキシメチルイミドアツォル-4-カルボン酸の合成)

玉 虫 雄 藏

(海軍軍醫學校化學教室)

(昭和 8 年 5 月 8 日受理)

Y. Tamamushi : Reduktion der 2-Methylimidazol-4,5-dicarbonsäure.

(Synthese der 2-Methyl-5-oxymethylimidazol-4,5-dicarbonsäure)

著者は曩に(本誌, 53 卷 6 號 580 昭和 8 年)2-メチルイミドアツォル-4,5-ヂカルボン酸のエステル化、酸クロリド化及酸アニリド化を試み夫れ夫れ 2-メチルイミドアツォル-4,5-ヂカルボン酸ジエチルエステル、2-メチルイミドアツォル-4,5-ヂカルボン酸-5-クロリド及 2-メチルイミドアツォル-4,5-ヂカルボン酸ヂアニリドを得たることを報告せり。

而して著者は更に 2-メチルイミドアツォル-4,5-ヂカルボン酸の還元を企て酸並

そのエステル及酸クロリドを用ひ種々の方法を試みたるも多くは不成功に終り唯だ酸クロリドより還元成績體として新化合物 2-メチル-5-オキシメチルイミドアツォル-4-カルボン酸を得たるに過ぎず。

茲にその大要を報告せんとす。

1. 2-メチルイミドアツォル-4,5-ヂカルボン酸の還元。

著者は 2-メチルイミドアツォル-4,5-ヂカルボン酸の $-\text{COOH}$ を $-\text{CH}_2\text{OH}$ 若くは $-\text{CH}_3$ に還元せんと欲し種々の方法を行ひたるも多くの場合物質は殆ど變化せざるが如し。

而して赤燐ヨード水素酸 ($D=1.7$) と融閉硝子管内に反應せしむるに低温 (15° 以下) には全く變化せざるも高温 (200° 以上) には殆ど全部開裂分解するものの如し。

2. 2-メチルイミドアツォル-4,5-ヂカルボン酸ジエチルエステルの還元。

種々の還元法を試みたるも容易に所期の目的を達せず。

3. 2-メチルイミドアツォル-4,5-ヂカルボン酸-5-クロリドの還元

新らしく製したる 2-メチルイミドアツォル-4,5-ヂカルボン酸-5-クロリドを鹽酸(36%)及錫を以て還元することにより無色針狀の結晶にして分解點 237° を示す物質を得たり。

この物質は水に可溶性なるもアルコールに難溶、エーテル、クロロホルムには不溶性なり。

分析の結果 2-メチル-5-オキシメチルイミドアツォル-4-カルボン酸 (II) に一致することを知る。

この物質 (II) は (III) の如くラク톤の形にて1分子の結晶水を含むにあらすやとも考へられざるにあらざるも實驗の結果結晶水を含有せざるを以て (III)

にあらざること明なり。

この物質の鹽酸鹽は無色針狀の結晶にして分解點 225° を示しその他の性狀(II)に類似す。

分析の結果 2-メチル-5-オキシメチルイミドアツォル-4-カルボン酸モノヒドロクロリドに一致することを知れり。

この還元は鹽酸及錫の代に亞クロル錫と乾燥鹽酸瓦斯を飽和せしめたる氷醋を用ふるも殆ど同様の成績を得たり。

實 験 の 部

1. 2-メチルイミドアツォル-4,5-ヂカルボン酸ヂエチルエステル還元

a. ナトリウム及アルコールによる還元

大部分分解し少量の 2-メチルイミドアツォル-4,5-ヂカルボン酸を得るに過ぎず。

b. 亞鉛末及稀硫酸を以てする還元。

常溫に於て反應せしめたるも、全く變化せず。

c. 亞鉛末及氷醋を以てする還元。

初め常溫にて後に $50-60^{\circ}$ にて長時間反應せしめたるも少量の 2-メチルイミドアツォル-4,5-ヂカルボン酸を得るに過ぎず。

d. 錫及鹽酸を以てする還元。

同上

e. 3%ナトリウムアマルガム及氷醋を以てする還元

冷時に反應せしむるも甚だ精製困難なる帶褐色粘稠の物質を得たるに過ぎず。

f. 3%ナトリウムアマルガム及アルコールを以てする還元。

種々の條件の下に反應せしめたるも還元成績體を得るに至らず。

以上の他種々の還元法を反覆行ひたるも何れも目的を達せず。

2. 2-メチルイミドアツォル-4,5-ヂカルボン酸-5-クロリドの還元

a. 錫及鹽酸による還元。

5g の新らしく製したる 2-メチルイミドアツォル-4,5-ヂカルボン酸-5-クロリドを 300cc のコルベンに取りこれに 50cc の 36% 鹽酸を和し氷にて冷却しつつ 20g の錫片を徐々に加へ緩に栓を附し振盪しつつ反應せしむ。甚だしく泡沫を發生するを以て注意して約 1 時間に錫片を全部加ふ。

酸クロリドは初め浮游状態にあるも次第に溶解し、また錫片の溶解するに従ひて泡末の發生も緩徐となるを以て冷却を中止し常溫にて反應せしめ1夜放置す。

次にこれを重湯煎上に移し初め微溫に終りに 60-80° にて反應せしむるに錫片次第に溶解し盡し殆んど形態を止めざるに至る。

これを吸引濾過し少量の溫湯にて洗ひ帶黃色澄明の液を得たりこれを 500cc の水を以て稀釋するに微黃色針狀の結晶析出するを以て暫時靜置の後水、アルコールにて洗ひ約 0.5g の結晶を得たり。

この物質は熱湯に微に溶解するも冷水には難溶性にしてアルコール、エーテルには不溶性にして分解點 274° を示し混融することにより 2-メチルイミドアツオル-4,5-ヂカルボン酸に一致することを知る。

濾液は加溫して硫化水素を通じ充分硫化錫を析出せしめたる後吸引濾過し濾液を陰壓の下に蒸發濃縮し更に水を加へて反覆蒸發し殆ど鹽酸臭を感じざるに至らしむ。

茲に得たる飴樣物質に少量の水を和し析出せる不溶性物質を除去すこの物質は上記の 2-メチルイミドアツオル-4,5-ヂカルボン酸と同一物質なることを知れり。

この還元成績體と覺しき物質は水、アルコール等にて處理し結晶性の物質となさんと試みたるも容易に成功せず故に燐ウオルフラム酸を用ひ精製する方法を取れり。

即ち物質を水溶液となし 5%の割合に硫酸を和し僅に析出せる不溶性物質を除去しこれに燐ウオルフラム酸の 5%硫酸飽和溶液を稍過剩に加へ暫時放置して燐ウオルフラム酸鹽を可及的析出せしむ。

暫時の後析出せる白色結晶性の沈澱を吸引濾過し 5%硫酸を以て洗ひ濾液にクロルの反應なきに至らしむ。

次に茲に得たる燐ウオルフラム酸鹽を乳鉢に移し精製苛性バリウムと共に研和しアルカリ性反應を呈せざれば更にバリウム鹽を加へ強アルカリ性を持續するに至り水を以て稀釋し1夜放置す。

次にこれを吸引濾過し水を以て洗ひ濾液に炭酸瓦斯を通じ飽和せしめたる後再び吸濾し濾液を蒸發皿に移して重湯煎上にて電扇を用ひて蒸發濃縮せしむ。殘留液約 100-150cc になるに及び 1% 硫酸を以て僅に存在するバリウム鹽を析出せしめ溶液に過剩のバリウム鹽及硫酸の存在せざるに至り注意して濾別し濾液を更

に蒸發濃縮し結晶膜を生ずるに及び冷放す。

茲に得たる無色結晶性物質を陶板上にて乾燥し再三熱湯より再結晶せしめ無色針狀にして分解點 237° を示す物質を得たり。

この物質は水には可溶性なるもアルコールには難溶性にしてエーテル、クロロフォルムには不溶性なり。

得量 1.5g なり。

120° にて恒量を得たる物質に就き分析するにその成績次の如し。

物質, 0.1375g	CO ₂ , 0.2302g	H ₂ O, 0.0716g	C%, 45.65	H%, 5.84
〃 0.1278g	CO ₂ , 0.2141g	H ₂ O, 0.0597g	C%, 45.67	H%, 5.24
平均			C%, 45.66	H%, 5.54
物質, 0.1416g	NCC, 22.9	B, 757mm	t, 23°	N%, 18.06
C ₆ H ₉ O ₃ N ₂ として理論數		C%, 46.13	H%, 5.18	N%, 17.95

この物質を鹽酸にて處理するに無色針狀にて分解點 225° を示す物質を得たり性狀前者に類似し分析の結果次の如くにしてモノ鹽酸鹽なることを知る。

物質, 0.1138g	AgCl, 0.0850g	Cl%, 18.49
C ₆ H ₉ O ₃ N ₂ Cl として理論數		Cl%, 18.43

b. 亞クロル錫及鹽酸氷醋による還元。

新らしく製したる 1g の 2-メチルイミドアツオル-4,5-ジカルボン酸-5-クロリドを 300cc のコルベンに取りこれに乾燥鹽酸瓦斯を飽和せしめたる氷醋 20cc を加へ冷却しつつ亞クロル錫 10g を加へ振盪反應せしむるに酸クロリド及亞クロル錫共に次第に溶解するを以て暫時の後常溫にて時々振盪しつつ放置し次に重盪煎上にて $60-80^{\circ}$ にて數時間加熱反應せしむ。

以下 (a) の場合と同様にして無色針狀の結晶にして分解點 237° を示す物質を得たり。

この物質は水に可溶性なるもアルコールには難溶性にしてエーテル、クロロフォルムには不溶性なり。

混融することにより (a) の場合に得たる 2-メチル-5-オキシメチルイミドアツオル-4-カルボン酸に一致することを知れり。

終に臨み本研究は恩師近藤教授の御懇篤なる御指導と御鞭撻によるものにして謹んで謝意を表す。

(昭和 8 年 2 月, 日本藥學會例會發表)