メトオキシ-3,4-デヒドロイソキノリン又はその類似化合物と 6,7,8-トリメトオキシ-3,4-デヒドロイソキノリン系の化合物とは吸収スペクトルの上よりはつきりと區別が出来ると云ふ結論に達する。

ひるがえつてエピステファニンの吸収スペクトルを見るに $283\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.96$) に極大を有するたゞ一つの幅の廣い大きな吸収を示すのみであつて、その形と位置及び高さは 6,7,8-トリメトオキシ-3,4-デヒドロイソキノリンのそれとよく類似して居るのである。之に反し 6,7-デメトオキシ-3,4-デヒドロイソキノリンとは明かに大きな差異を示して居る。

以上の事實より我々はエピステファニンの構造中には VIII 式の構造がなければならないと斷ずるものである。この場合 VII 式に相當する吸収はさきに述べた如くその強度が VIII にくらべて小なるためその大部分が打消されてしまつたものと推定する。

従つてエピステファニンの骨格中には VII と VIII よりなる V があるわけであり結論としてエピステファニンの構造は I 若しくは III でなければならず、II 又は IV はその可能性がないと斷ずるものである。

京都大學醫學部藥學科教室 (昭和 23 年 9 月 7 日受理)

Summary

Absorption spectrum of epi-stephanine was compared with those of a large number of compounds of dihydro-isoquinoline series in order to discuss the structure of epi-stephanine. (Received September 7, 1948)

2. 石黒武雄, 加藤貞武, 柳生正見: ポリエチレングリコール及び其誘導體の研究 (第 4 報)¹⁾, ギ及びトリエチレングリコールの硝化に就て

Takeo Ishiguro, Sadatake Katoo and Seiken Yagyu: Polyethylene-glycol and Its Derivatives. IV. Nitration of Di- and Tri-ethyleneglycol.

Diäthylenglykoldinitrat に関しては既に Rinkenbach 氏等^{2),3),4)} 及び Hough 氏⁵⁾ の報告があるが Triäthylenglykoldinitrat については未だ文献に記載なく新研究である。これらのニトロ化合物は特殊の性質及び用途を有するにも拘らず本邦に於ては未だ研究報告されたものを見ないし又上記文献記載以外に多少の新知見を得たので茲に主なる結果を抄録し簡単に報告⁶⁾ する。

1) 硝化操作は大體文献^{2),3)} に従ひ、なほ Nitroglycerin 及び Äthylenglykoldinitrat の製法を參考にした。

2) 脱水値と收得率。混酸の脱水値 1.61~5.00 間に實驗した。但し脱水値は次の計算式による。 $xS/(yS+zG)$ ここに S は使用した混酸の量 (g), G は使用したヂエチレングリコール 又は トリエチレングリコールの量 (g), x は混酸中の H_2SO_4 の百分率, y は同じく水の百分率, z は常數にしてヂエチレングリコールの場合には 33.96 であり、トリエチレングリコールの場合には 24.00 が與へられる。第 1 表實驗番號 1~8 に用いた硝酸は比重 1.50 (濃度 94.6~96.7%), 硫酸は比重 1.84 (濃度 96~98%) で、硝酸は各番號とも HNO_3 として理論當量の 1.65 倍を用ひ、反應時間は 60 分とした。脱水値 2.5~3.5 間では Diäthylenglykol-dinitrat の收得率は約 80% にして、この範圍では脱水値の變化に對する影響は認められない。脱水値 4.0 の場合に最高を示し 84% の收得率であつた。

實驗番號 10~15 は混酸の原料に比重 1.42 の稀硝酸を用ひた場合を示す。番號 2 と 14, 15 を比較して明かなる如く硝化に稀硝酸を用ひることは不利である。

- 1) 第 1~3 報, 本誌 63, 282, 471 [昭 18]; 64, 294 [昭 19]. 2) Wm. H. Rinkenbach; Ind. Eng. Chem. 19, 925 [1927]. 3) Wm. H. Rinkenbach, H. A. Aaronson; Ind. Eng. Chem. 23, 160 [1931]. 4) Wm. H. Rinkenbach, W. O. Snelling; A. P. 1686344; C. 1928 II, 2597. 5) A. Hough; E. P. 341456; C. 1931 II, 767; E. P. 382123; C. 1933 I, 553; Can. P. 325098; C. 1934 II, 1686.

- 6) 昭和 18 年 4 月第 63 回日本藥學會總會; 講演報告。

第 1 表 ジエチレングリコールの硝化

実験番号	ジエチレングリコール (g)	混酸 (g)	温度 (°C)	混酸の組成 (%)			脱水値	収得率 (%)
				HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ O		
1	25	86.3	5~10	56.8	37.9	5.3	2.50	79.2
5	〃	95.6	5~9	50.6	43.3	6.1	2.89	80.0
2	〃	91.7	5~10	53.4	42.4	4.2	3.15	80.1
7	〃	95.6	5~10	51.6	43.9	4.5	3.28	81.8
3	〃	97.0	5~10	50.5	45.3	4.2	3.50	80.1
4	〃	95.6	5~8	52.5	44.9	2.6	3.91	80.5
6	〃	109.7	5~10	44.7	50.5	4.8	4.03	84.1
8	〃	130.7	5~10	37.5	57.5	5.0	5.00	82.9
14	〃	187.3	5~10	23.8	61.3	14.9	3.15	76.2
15	〃	202.1	5~8	24.2	60.7	15.1	3.14	76.8
10	〃	186.3	0~5	24.2	60.7	15.1	3.09	73.6

3) Diäthylenglykoldinitrat の融點と沸點. 本品の融點並に沸點については未だ確定的な記載はない. Hough 氏⁵⁾は本品の融點 $-16 \sim -20^\circ$ 及び沸點 $160 \sim 161^\circ$ と報告してゐるが著者等の

第 2 表 壓力と沸點

壓力 p(mm)	沸點 t (°C)	
	實驗値	計算値
1.0	113—115	113.1
1.5	117—118	117.6
3.0	—	125.7
4.0	129—130	129.2
5.5	132—133	133.2
6.0	134—135	134.3
8.0	138—138.5	138.1
18.0	150—151	149.3

$$\log p = 10.42 \log t - 21.396$$

$$\text{或は} \quad \log t = 0.096 \log p + 2.0534$$

但し p は真空度 (mm) 又は液體の蒸氣壓, t はその沸點 (°C) をあらはす. 第 2 表は沸點の實驗値と計算値の比較の數例を示す. 斯る實驗式は實際製造の際に役立つものと思はれる. K_p 129—130° のものは比重 1.3909 (15°), 元素分析の結果は C 24.77%, H 4.05%, N 14.19% にして C₄H₈O₇N₂ に一致した.

4) チニトロトリエチレングリコール. Triäthylenglykol の硝化條件並に収得率は第 3 表に示される. 反應時

第 3 表 トリエチレングリコールの硝化

實驗 番 號	トリグリ コール (g)	混酸 (g)	温 度 (°C)	混酸の組成 (%)			脱水値	収得率 (%)
				HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ O		
18	34	89.5	5~14	56.3	38.4	5.3	2.60	74.8
19	〃	99.1	5~10	50.9	44.2	4.9	3.36	78.7
21	〃	114.3	5~10	44.1	51.0	4.9	4.24	73.6
22	〃	125.8	5~12	40.1	54.9	5.0	4.78	69.0
31	37.3	187.3	4~7	23.8	61.3	14.9	3.11	60.1

間は何れも 90 分とした。脱水値 3.36 に於て最高の收得率 (78.7%) を得たが、一般には Diglykol の場合に比して收得率は低い。これは Triglykol が硫酸のために分解されやすいからだと思はれる。Triäthylenglykoldinitrat は窒素氣流中減壓 (3~4 mm) にて蒸溜しても溜液中より緩慢な發泡を認めた。これは幾分分解する爲だと思はれる。なほ 9.5 mm では 130° 附近に於て發煙分解した。このやうに本品は分解し易く蒸溜にも注意を要することを知つた。大量の蒸溜は危険である。Kp₄ 158—159° のものは殆ど無色 (時に微黃色) の油にして、比重 1.3296 (15°), 元素分析の結果は C₆H₁₂O₈N₂ に一致した。融點の測定は困難であつた。

終りに本研究の研究費の一部に日本學術振興會の補助金によつた。こゝに謹んで感謝の意を表する。

京都大學醫學部藥學科 (昭和 23 年 9 月 13 日受理)

Summary

Examinations were made of the nitration of diethylene- and triethylene-glycol by the use of acid mixtures of various conditions in the ranges of dehydration values of 1.61 to 5.00. The melting and boiling points, and specific gravity of diethylene-glycol dinitrate were determined. At a low pressure following equation can be given:

$$\log t = 0.096 \log p + 2.0534$$

where t is the boiling point in °C and p, vapor pressure in mm. Properties, specific gravity and boiling point of triethylene-glycol dinitrate were determined. (Received September 13, 1948)

3. 松川泰三, 吉田 誠: Sulfon 及び Sulfamino 化合物の合成研究 (第二報) Sulfamino-pyrimidin 誘導體の合成に就て 其二

Taizo Matsukawa and Makoto Yoshida: Syntheses of Sulfones and Sulfonamides. II. Syntheses of Sulfaminopyrimidines. (2)
(Research Laboratory, Takeda Pharmaceutical Industries, Ltd.)

數種の芳香族 Sulfonamid と 2-Methyl-(又は Äthyl)-mercapto-4-methyl-6-oxy-pyrimidin との反應による Sulfamino-pyrimidin 誘導體の合成法に就て、前報に報告した。

著者等は更に此反應を應用して種々の p-Amino-benzolsulfamino-pyrimidin 化合物の合成を行つた*。

p-Acetamino-benzolsulfonamid と 2-Alkylmercapto-pyrimidin 化合物とを混融する程度の温度に熱すると盛んに Mercaptan を發生して反應し、2-p-Acetamino benzolsulfamino-pyrimidin 化合物を生成する。(第一表)。次に之を常法によりアルカリで加水分解すると 2-p-Amino-benzolsulfamino-pyrimidin 化合物となる。(第二表)

第二表中の 2-p-Aminobenzolsulfamino pyrimidin と 2-p-Aminobenzol-sulfamino-4-methyl-pyrimidin とは曾て Roblin 等¹⁾ によつて合成された物質であるが、之を同氏等の報告に従つて合成した物質と混融試験を行ふに全く融點の降下を示さなかつた。

尙原料として使用した Pyrimidin 誘導體の中一部は新化合物である。之等は何れも Thioharnstoff と Alkyl-

* 日特 156589

1) Roblin, Williams, Winnek, English: J. Am. Chem. Soc. 62, 2002 [1940].