solutions of viscose and methylcellulose and Schweizer reagent solution of cotton cellulose and the decrease in their viscosity was measured by Ostwald's viscosimeter. All three solutions showed greater decrease in viscosity by the increase in the intensity of supersonic waves but viscose solution showed greatest decrease in a concentration around 1.5%. No change in the decrease rate of viscosity was seen in the methylcellulose solution due to intensity in concentrations under 0.5%. The average rate of polymerization reached 30 when supersonic waves of 0.5g weight intensity (radiation pressure bearing on a disc 1.5cm in diameter equal to ca. 277 erg/cm² when converted to energy density in the solution) was radiated for 30 minutes.

Cotton cellulose dissolved in Schweizer reagent showed remarkable decrease in viscosity by 3-minutes radiation of 0.5g weight density but the decrease become gradual after that, the solution decomposing completely with radiation over 30 minutes, precipitating cellulose. (Received December 4, 1948)

30. 片柳益二郎: 2-Amino-4-styryl-chinolin 誘導體の合成

(異項環アンモニウム鹽色素の製法 VIII)

Masujiro Katayanagi: Preparation of Heterocyclic Ammonium Salt Dyes. VIII. Syntheses of 2-Amino 4-styrylquinoline Derivatives.
(The Tokugawa Institute for Biological Research and the Society of Biological Physics and Chemistry)

前報に於て、著者は 4-Phenoxychinaldinjodmethylat と芳香族アルデヒドとの縮合に於て、觸媒アミン類の作用を明かにしたが、¹⁾ 異性體である 2-Phenoxyepidinjodmethylat と芳香族アルデヒドとの縮合に對する、アミン類の作用を吟味すると共に、2-Amino-4-styryl 色素を合成し、藥理的試験に供しようとした。

然るに 2-Phenoxyepidinjodmethylat に於ては、豫期の反應が起らず、C₂ 位の Phenoxy基、C₄ 位のメチル基共に 4-Phenoxychinaldinjodmethylat の場合に比較し、可成の差があることが認められた。

其の 1 は、C₂ 位の Phenoxy基は分子量小さな NH₃ 又は CH₃-NH₂ 以外の第 1、第 2 級アミンによる酒精中の置換反應に抵抗し、之を強行しようとするれば、N-Methyl-lepidin、又は 2,4'-Monomethincyanin (Iso-cyanin) が生成し、目的の Styryl 色素が得られない事である。

其の 2 は、C₄ 位のメチル基も活性を減じ、アルデヒドとの縮合に抵抗を示すことである。即ち 2-Phenoxy-lepidinjodmethylat と Piperonal とを 1—2モルの NH₃ 又は CH₃NH₂ を觸媒とし、酒精中縮合せしめるも 2-Aminostyryl 色素は得られず、夫々 Zp 274—275°, Zp 265° の 2-Amino、又は 2-Methylaminolepidinjodmethylat が得られる。(C₂H₅)₂NH、(C₂H₅)₃N を觸媒とすれば Fp 130—132° の N-Methyllepidon と Zp 168° 赤色の 1,4,1'-Trimethyl-2'-phenoxy-2,4'-monomethincyanin の混合物が得られる。更にビペリデンを觸媒とすれば含水酒精中、豫期される 2-Piperidyl-lepidin鹽は得られず、主として N-Methyllepidon を得る。

此等の事實は 4-Phenoxychinaldin鹽が 4-Aminostyryl 色素、又は 4-Piperidyl-chinaldinjodmethylat を與へることに比し 2-Phenoxyepidinjodmethylat の兩置換基の反應性が減退して居ることを示すものである。

依て、2-Phenoxyepidinjodalkylat からの 2-Aminostyryl 色素の合成を、2-Aminolepidinjodalkylat からの色素合成に変更し、先ず 2-Chlorlepidin から 2-Aminolepidin を經て其の Jodmethylat を作るため、2-Chlor-lepidin とアミン類との交換分解を沸騰フェノール中行ひ、略々満足な收量でアミノ置換體を得た。Jodmethylat は鹽基と Jodmethyl とを直接又は酒精中加熱する方法に依つた。其等の成績體を第 1 表に一括する。

1) 片柳: 昭 23, 5. 藥學會例會講演 (未刊)

第 1 表

2-Cl-Lepidin	ア ミ ン	フェ ノール	反 應 条 件		成 績 体			
			温 度	時間	鹽 得 率	基 融 點	Pikrat	Jodmethylat
5.0g	NH ₃ ガスを 通じつゝ	10g	215°	1.0	86.5%	Fp 133°	Zp 254°	Zp 274° 無色柱状
5.0g	CH ₃ NH ₂ 3.5g	10g	190°—200°	1.5	93.0%	Fp 102°	Zp 266°	Zp 265° 無色粒状
1.0g	(C ₂ H ₅) ₂ NH 1.23g	2g	190°—200°	2.0	75.0%	Kp ₄ 190—200° (浴温)	Fp 204°	Zp 242° 無色針状
2.0g	φCH ₂ -NH ₂ 1.5g	4g	220°	1.5	64.0%	Fp 82.5°	Fp 196°	Fp 227° 無色板状
5.0g	φNH ₂	-	-	-	-	-	-	Zp 236° 淡黄色板状

備 考

(1) アンモニアとの反応は 4-Cl-Chinaldin の場合と同様に行ふ。²⁾(2) CH₃NH₂, (C₂H₅)₂NH, φCH₂-NH₂ はいずれも閉管中反応せしむ。

茲に Jodmethylat は、メチル基が C₂ 位のアミノ基に結合した懸念があるが、アルカリと熱すれば *N*-Methyllepidon を與へる事により、メチル基が核窒素に附いた所期のものであることを確めた。之等 2-Amino-lepidin 鹽から Stylyl 色素を合成するため、常法により酒精中反應せしめたが、2-Amino-, 2-Methylamino-, 2-Diethylamino-lepidinjodmethylat は色素を與へず、原料回収に終り、2-Phenylamino-, 2-Benzylamino-lepidinjodmethylat だが、夫々對應する 2-Phenylamino-piperonylidenlepidinjodmethylat Zp 245° 黄色板状、及び 2-Benzylaminopiperonylidenlepidinjodmethylat Zp 273° 黄色粒状品を與へた。

以上の事實から結論される事は

1) C₂ 位の Phenoxy 基又はアミノ基が C₄ 位のメチル基の活性を減ずるのは、Phenoxy 基、アミノ基共核窒素と 1,2-Chinolon 型を形成することが容易であり、アンモニウム型核窒素の C₄ 位のメチル基に及ぼす -I 効果及び -M 効果共減殺される結果と思はれる。Chinolon 型形成が容易である證例として、2-Methoxylepidin-jodmethylat は不安定で直ちに *N*-Methyllepidon に移行するに反し、4-Methoxy-chinaldinjodmethylat は安定である事、並びに Tschitschibabin 等³⁾ の次の例が擧げ得る。即ち、氏等は 2-Aminochinolinjodmethylat は Ag₂O により *N*-Methylchinolonimid を主として與へるが、4-Aminochinolin-jodmethylat は 4-Aminochinolin-methylhydroxylat を與へることを指摘し 2-Aminochinolin-jodmethylat は 2 つの Tautomer 構造をとる事を結論して居る。

2) C₂ 位の Phenoxy は C₄ 位ものに比し、活性水素を持つアミン類に對し置換反應に抵抗し、*N*-Methyllepi-

2) D. R. P., 591480; Chem. Zentr. 1934 (I), 2161.

3) Tschitschibabin: Ber. 822, [1921]; Clauss, Schaller: J. prakt. Chem., [2] 56, 209—212 [1897]

don を與へる事も、上記 1,2-Chinolon型が形成し易いことに歸因するものであろう。

3) 2-Phenylaminolepidiniodmethylat, 2-Benzylaminolepidiniodmethylat 達が Styryl色素を與へ、2-Amino-, 2-Methylamino-, 2-Diäthylamino-lepidiniodmethylat が Styryl色素を與へぬ事は、Phenylamino 基又は Benzylamino 基等は、其の-I 効果が Benzol 核により弱められて居る事によるものであろう。

終りに種々御指導を賜つた落合教授、並びに東大薬學科薬化學教室分析係の諸氏に厚く御禮申上ます。

實 験 の 部

2-Phenoxylepidin Fp 52° 無色針狀晶。Zp 214° 無色板狀の Jodmethylat を與へる。¹⁾

2-Amino-lepidin²⁾ Fp 133°, Zp 274° の無色柱狀晶の Jodmethylat を與ふ。²⁾ 2-Phenoxylepidin-jodmethylat 0.5g, Piperonal 0.25g, 28% アンモニア水 3cc, 酒精 5cc を水浴上 5 時間煮沸赤色液を冷却, Zp 274° の無色針狀晶 0.3g を得る。

2-Methylaminolepidiniodmethylat (i) 表 1 の處方にて閉管中反應せしめ内容を 20% NaOH にて (20cc) 振り分離する油狀物をエーテルに移し減壓蒸溜 Kp₄ 150—155° (浴温) 4.5g (93%) を得る。Fp 102°. Pikrat Zp 266°. 其の 1.8g を 2g の CH₃I と共に閉管中 1 時間 100° に加温固化せる内容を木精より再結, Zp 265° の無色粒狀晶 2.0g を得。Jodmethylat の Pikrat, Zp 25° 黄色針狀晶。C₁₂H₁₆N₂J 計算値 C 45.90, H 4.78, 實驗値 C 45.45, H 4.40。

(ii) 2-Phenoxylepidiniodmethylat 0.5g, Piperonal 0.5g, 33% CH₃NH₂ 水溶液 1.25g を酒精 20cc 中水浴上 1 時間煮沸, 淡紅色液より酒精を去りアセトン少許にて結晶析出, 酒精より再結, 265° の無色粒狀晶 0.3g。

2-Diäthylaminolepidiniodmethylat 表 1 の處方にて閉管内反應せしめたる後内容を 10% NaOH 8cc にて處理析出する油狀液を 20cc のエーテルに取り減壓蒸溜, Kp₄ 190—200° (浴温) 無色粘稠液 0.9g (75%) を得る。Pikrat Fp 204°. 其の 0.5g に CH₃I 1.0g を加へ醋酸エステル中閉管内 100° 2 時間加熱, 冷却固化せる内容を木精より再結, Zp 242°. 0.7g。C₁₅H₂₁N₂J·½H₂O 計算値 C 49.40, H 6.30, 實驗値 C 49.70, H 5.90。

2-Benzylaminolepidin-jodmethylat 表 1 の處方にて閉管内反應せしめたる後 20% NaOH 10cc にて振り冷却析出する結晶をアセトンより再結晶 Fp 82.5° 無色針狀 1.8g (64%) を得。Pikrat Fp 196° 黄色針狀。C₁₇H₁₆N₂ 計算値 C 82.40, H 6.46, 實驗値 C 82.50, H 6.38。

本品 1.5g を 2.0g の CH₃I と共に酒精中閉管内 100° 4 時間加温 冷却固化せる内容を木精より再結, Fp 227° の無色板狀の Jodmethylat 1.2g 及び木精易溶の沃度水素酸鹽 Fp 235 0.8g を得る。C₁₈H₁₉N₂J 計算値 C 55.40 H 4.87, 實驗値 C 55.35, H 5.13。

2-Phenylaminolepidiniodmethylat 文献³⁾ 記載の方法に依り得られる 2-Phenylaminolepidin 5g に 4g の CH₃I を加へ閉管中 100° 6 時間加温, 固化せる内容をアセトンより再結晶, Zp 236° の淡黄色板狀晶 4g を得る。

N-Methyl-lepidon (i) 2-Phenoxylepidiniodmethylat 0.5g, Diäthylamin 0.193g (2Mol) を酒精 3cc, 水 3cc の混液中水浴上 1 時間煮沸, 淡黄色の反應液より酒精を去りエーテルにて振る。エーテルを去り Fp 130° 無色針狀の N-Methyl-lepidon 0.21g を得る。鹽化白金鹽 Zp 214 淡黄色針狀晶。本品は文献⁴⁾ 記載の 2-Oxylepidin より得られる Fp 130° の N-Methyl-lepidon と混融するも變化なし。

(ii) 2-Diäthylaminolepidiniodmethylat 0.5g を 10% KOH 5cc 中閉管内 2 時間 100° に加熱, 冷却後析出する油狀物をクロ、ホルムにて振りクロ、ホルム残渣を 10% HCl に溶かし鹽化白金水溶液を加へれば橙黄色沈澱を得る。10% HCl より再結晶し Zp 214° の鹽化白金鹽 0.25g を得る。

1) Murry, Turner: J. Chem. Soc. 1934, 856.

2) A. Clauss, S. Schaller: Ber., 56, 205.

3) E. Diepolder: Ber., 1924 (I) 1671.

4) Knorr: Ann., 236 105.

(iii) 2-Benzylaminolepidinjodmethylat 0.5g を 10% KOH 5cc 及び酒精 3cc と共に閉管内 160° に 2.5 時間加熱す。冷後析出する油状物を其儘水蒸氣蒸溜に附し溜出する Benzylamin を 10% HCl 中に導き Pikrat として Fp 195° の Benzylamin-pikrat を得る。母液を放冷。析出する油状物を刺戟すれば結晶化する。Fp 130° 0.2g, 鹽化白金鹽 Zp 214°.

1,4,1'-Trimethyl-2-phenoxy-2, 4'-monomethinchinocyaninjodid 2-Phenoxylepidinjodmethylat 2.0g, Tri-äthylamin 0.95g を酒精 20cc 中水浴上 2 時間加温, 赤色反應液より半量の酒精を去り放冷すれば赤色針狀晶を得る。木精より再結 Fp 168°. $\lambda(\text{max})$ 5410Å の Isocyanin 0.5g を得る。C₂₈H₂₅N₂OJ 計算値 N 5.37, 實驗値 N 5.29.

Isocyanin を得た母液を乾固してエーテルにて振り殘渣を Benzol より再結晶すれば, Fp 130°, 鹽化白金鹽 Zp 214° の N-Methyl-lepidon 0.3g を得.

2-Benzylaminopiperonylidenlepidinjodmethylat 2-Benzylaminolepidinjodmethylat 0.5g, Piperonal 0.5g を酒精 6cc 中 2 滴の Piperidin を加へ水浴上 2 時間煮沸, 黄色の反應液より酒精を去り黄色針狀晶を得る。Zp 272° の黄色針狀晶 0.12g, 木精より再結可能。C₂₆H₂₃N₂O₂J 計算値 N 5.37, 實驗値 N 5.11.

2-Phenylaminopiperonylidenlepidinjodmethylat 2-Phenylaminolepidinjodmethylat 0.5g, Piperonal 0.4g を酒精 10cc に溶かし Piperidin 3 滴を加へ 4 時間煮沸する。酒精を去りアセトンを加へ壁を刺戟すれば結晶析出する。アセトンより再結晶。Zp 245° 黄色板狀晶 0.3g を得。C₂₅H₂₁O₂N₂J 計算値 N 5.52, 實驗値 6.55.

徳川生物學研究所 生體物理化學會 (昭和23年12月4日受理)

Summary

Condensation of 2-aryloxyepidine methiodide and aromatic aldehydes even with the use of amines having active hydrogen as a catalyst, will not give styryl dyes, as in the formation of 2-amino- or 2-methylaminolepidine methiodide by the use of ammonia and methylamine, respectively. Syntheses of 2-aminostyryl dyes were tried by the condensation of 2-aminolepidine methiodide and aromatic aldehydes. However, styryl dyes could only be obtained when the amino radicals were phenylamino or benzyl-amino and no such compounds could be obtained in the cases of -NH₂, -NH·CH₃ or -N(C₂H₅)₂. These facts, compared with the facts that 4-aryloxy- and 4-amino-quinaldine methiodide give 4-amino-styryl dyes under the same conditions, seem to point out that the activities of both the methyl radical at C₄ and the phenoxy radical at C₂ have decreased greatly in the 2-aryloxyepidine and that it easily forms 1,2-quinolone.

(Received December 4, 1948)

31. 片柳益二郎: 4-Alkoxychinaldin-アンモニウム鹽に對する第1級アルコールの特異反應 (異項環アンモニウム鹽色素の製法 IX)

Masujiro Katayanagi: Preparation of Heterocyclic Ammonium Salt Dyes. IX.

Specific Reaction of Primary Alcohols against

4-Alkoxyquinaldine Ammonium Salts.

(The Tokugawa Institute for Biological Research and
the Society of Biological Physics and Chemistry).

著者は 4-Alkoxychinaldinhalogen-alkylat を 3 級アミンを觸媒とし, 芳香族アルデヒドと縮合せしめて 4-Alkoxy-styryl 色素を, 又活性水素を有するアミンを觸媒として, 同時に 4-Alkoxy 基を之等アミンにより置換せしめて, 4-Amino-styryl 色素を合成しようとした。4-Methoxy-chinaldin-jodmethylat と Piperonal との縮合を, 沸騰酒精中 (C₂H₅)₃N を觸媒として行つたが, アミンの量が反應結果に著しく變化を與える。又ピペリデンを觸媒とした場合も豫期された 4-Piperidyl 色素は得られず, C₄ 位のアミンに依る置換は困難であること等を知つ