49. 阪本秀策： *o*-Nitrobenzene Sulfochloride によるピリデンの新呈色反應Shusaku Sakamoto: A New Color Reaction of Pyridine with
o-Nitrobenzene Sulfochloride.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Tokyo)

ピリデンの呈色は 1899 年 Vongerichten¹⁾ が *o*-dinitro-chlorobenzene とアルカリで赤く呈色する事を発表して以来 Spiegel,²⁾ Zincke³⁾ 特にピリデンの開裂に関しては König⁴⁾ の報告があるが何れもピリデンのみに獨特なものではなく、類似体は何れも呈色する。また津田氏等は acetosulfanilyl chloride によるピリデン同族体の呈色について報告している⁵⁾。

著者は、スルファミン誘導体の研究中 *o*-nitrobenzene sulfonyl chloride⁶⁾ がピリデンのみに著しく呈色する事を認め之に關し二、三の知見を得たので報告する。

呈色反應の實施法 従来の *o*-dinitro-chlorobenzene の場合はピリデンの水溶液に *o*-dinitro-chlorobenzene のアルコール溶液を加え少し温めて、冷後苛性アルカリ溶液を加えると紫→赤になる。この確認限度は 0.1% と発表されている⁷⁾。

o-nitrobenzene sulfonyl chloride の場合はピリデンの水溶液に *o*-nitrobenzene sulfonyl chloride のアルコール溶液を加えて加熱する事なく直ちに 10% NaOH を加えると鮮明な赤紫になる。水溶液が稀薄な場合は少し加温してみると呈色する。この確認限度は 0.01% 迄である。

ピリデン自身の場合は水溶液にする事なくピリデンに結晶の *o*-nitrobenzene sulfonyl chloride を少量加えて溶解する、溶液は黄になる、之に 10% NaOH を加えると紫→赤紫となる。

***o*-Nitrobenzene Sulfonyl Chloride と *o*-Dinitro-chlorobenzene との呈色比較** *o*-nitrobenzene sulfonyl chloride の場合は検液 2~3 cc を試験管にとり、之に試薬の 10% アルコール溶液を 2~3 cc 加え更に 10% NaOH を 4~5 cc 加えてアルカリ性にする。

o-Dinitro-chlorobenzene の場合は検液 2~3 cc を試験管にとり、之に試薬の 10% アルコール溶液を 2~3 cc 加え、アルコールが軽く沸騰する迄加温し、冷後 10% NaOH を 4~5 cc 加えてアルカリ性とする。この両者の呈色比較は第 1 表の如くであり、*o*-nitrobenzene sulfonyl chloride の場合はピリデンのみに呈色する。

Table I

Compound	Color reaction of		Compound	Color reaction of
Pyridine	P.R.	R.P.→y.R.	Quinoline	—	dk.Y.R.
<i>α</i> -Picoline	—	Y.R.→Y.	2-Methyl-quinoline	—	dk.Y.R.
<i>β</i> -Picoline	—	B.→R.P.	4-Methyl-quinoline	—	y.R.
2,4-Lutidine	—	lt.Y.	8-Methyl-quinoline	—	y.R.
Acid nicotinic	—	dk.Y.R.	2,4-Dimethyl-quinoline	—	dk.Y.R.
Nicotine	—	dk.Y.R.	Acid quinaldinic	—	Y.

1) E. Vongerichten: Ber. **32**, 2571 (1899).2) L. Spiegel: Ber. **33**, 2834 (1900); **34**, 3021 (1901).3) Th. Zincke: Ann. **330**, 361 (1904); **333**, 296 (1904).4) W. König: J. prakt. Chem. **83**, 406 (1911); **85**, 353 (1912).5) 津田, 松本: 本誌 **67**, 149 (1947).6) Fierz, Schlittler, Waldmann: Helv. Chim. Acta **12**, 663 (1929).7) E. Vongerichten: Ber. **32**, 2571 (1899).

4-Methyl-thiazole	—	R.	<i>o</i> -Nitro-aniline	—	dk. Y.R.
4-Methyl-selenazole	—	R.	<i>m</i> -Nitro-aniline	—	dk. Y.R.
2,4-Dimethyl-thiazole	—	dk. Y.R.	<i>p</i> -Nitro-aniline	—	dk. Y.R.
2,4-Dimethyl-selenazole	—	dk. Y.R.	<i>p</i> -Chloroanilin	—	Y.R.
Aniline	v.lt. Y.R.	viv. R.	<i>p</i> -Amino-acetophenone	—	Y.R.
Dimethyl-aniline	v.lt. Y.R.	dk. Y.R.	<i>p</i> -Dimethylamino-benzaldehyde	—	Y.
<i>o</i> -Anisidine	v.lt. Y.R.	viv. R.	Diphenylamine	—	r. Y.
<i>o</i> -Phenetidine	—	viv. R.	α -Naphthylamine	—	Y.R.
<i>p</i> -Anisidine	v.lt. Y.R.	viv. R.	Methylamine	—	p. R.*→Y.→Y.R.
<i>o</i> -Toluidine	v.lt. Y.R.	viv. R.	Diethylamine	—	Y.R.
<i>m</i> -Toluidine	v.lt. Y.R.	viv. R.	Triethanol-amine	—	Y.R.
<i>p</i> -Toluidine	—	y. R.			

* heat

各種 Sulfanilyl Chloride の呈色 第2表に示す5種類の sulfanilyl chloride で呈色反応を行つた。此の場合は何れも試料に sulfanilyl chloride の結晶を加え溶解させ、之に 10% NaOH を加えてアルカリ性とした。

Table II

Compound	Color reaction of

Pyridine	p. R.	dk. Y. R.	R.	R.	R.
α -Picoline	—	v. dk. R. P.	R. P.	—	—
β -Picoline	—	v. dk. b. Y. R.	lt. P.	R. P.	dk. Y. R.

R : red

RP : red purple

v. lt. : very light

Y : yellow

b : bluish

lt : light

P : purple

p : purplish

dk : dark

YR : yellow red

v. dk : very dark

第 1 図

各種ハロゲン化剤による呈色 次に示す呈色は何れも前の sulfanilyl chloride の場合と同様に行う。但し Cl_2 の場合はピリジンに Cl_2 ガスを通じ、之を 10% NaOH でアルカリ性とする。

$\text{HSO}_3\text{Cl} \rightarrow$ 黄赤, $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow$ 黄みの赤,

$\text{SOCl}_2 \rightarrow$ 黄, $\text{Cl}_2 \rightarrow$ 黄みの赤。

他の塩基の影響 *o*-nitrobenzene sulfonyl chloride を用いてピリジンの呈色反応を行う際、他の塩基の影響をみるため、次の如き混合物に就いて実施したが何れの場合も妨害はなかつた。割合はピリジン : 各塩基 1 : 9 である。

pyridine + α -picoline, pyridine + β -picoline,

pyridine + γ -picoline, pyridine + 2,4-lutidine,

pyridine + quinoline

吸収スペクトル *o*-nitrobenzene sulfonyl chloride,

p-toluene-sulfonyl chloride, α -dinitro-chlorobenzene の三者によるピリデン呈色物の吸収スペクトルをみると、第1図の如く何れも 550 m μ に吸収極大を示す。呈色方法はピリデンに試薬の結晶を加え、 α -dinitro-chlorobenzene のときのみ加温し、これに 10% NaOH を 2~3 cc 加えアルカリ性となし、これを 5 分間放置して色の安定を図り、アルコールで適当に薄めて測定した。この呈色は定量的にならないので $\log \epsilon$ は正確に分らない。

呈色機構 ピリデンの呈色機構は未だ不明であるが恐らくピリデン核の開裂した enol-glutacone aldehyde が呈色するものと思われる。Baumgarten⁸⁾ によればピリデンと α -dinitro-chlorobenzene が結合して I を生じ、これがアルカリで分解し II を経て enol-glutacone aldehyde III と 2,4-dinitro-aniline になると述べている。

又 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Cl}$ でも同様に附加物 IV を生じこれがアルカリで III になる

Zincke⁹⁾ はピリデンと α -dinitro-chlorobenzene の附加物 I を芳香族第1級アミン例えばアニリンで分解すれば V と 2,4-dinitroaniline を生ずると云っている。V は黄赤である。

この反應は他のハロゲン化物、例えば $\phi\text{CH}_2\text{Cl}$ ⁹⁾ CHCl_3 , CCl_4 ¹⁰⁾, $\text{CH}_3\phi\text{SO}_2\text{Cl}$, クロラミン T¹¹⁾ 等でも同様に呈色する事が認められている。著者の実験でも分かる様に以上の外 *o*-nitrobenzene-sulfonyl chloride, *p*-nitrobenzene-sulfonyl chloride, 2,4-dinitrobenzene-sulfonyl chloride, *p*-acetylaminobenzene-sulfonyl chloride, *p*-toluene sulfonyl chloride, benzene-sulfonyl chloride, HSO_3Cl , SO_2Cl_2 , SOCl_2 , Cl_2 ガス等でも呈色している。

又一方 α -dinitro-chlorobenzene, *o*-nitrobenzene-sulfonyl chloride, *p*-toluene-sulfonyl chloride によつて呈色したものの吸収スペクトルを比較すると、クロリドに無関係に同一の吸収極大を示すものでこの呈色は enol-glutacone aldehyde の発色と思われる。従つて著者の *o*-nitrobenzene-sulfonyl chloride も次の如き反應をするものと想像される。

8) Paul Baumgarten: Ber. 57, 1622 (1924).

9) H. Freytag: Ber. 67, 1995 (1934).

10) A. Treibs: Ann. 497, 297 (1932).

11) H. Freytag: Z. annl. Chem. 111, 390 (1938).

本研究に当り吸収スペクトルを撮つて載いた徳川生物研究所の柴田和雄氏に感謝する。

(東京大学医学部薬学科)

Summary

Since the report of Vongerichten, in 1899, on the coloration of pyridine by α -dinitrochlorobenzene, many authors have discussed on this subject. This coloration is not only limited to α -dinitrochlorobenzene, but can also be made by other halogen compounds and sulfone chloride (cf. Table II). The coloration is not specific to pyridine, but is also produced by pyridine homologs. *o*-Nitrobenzene sulfochloride, however, was affected only by pyridine as shown in Table I. The limit of identification was 0.01%.

As to the mechanism of coloration, as shown by the absorption spectrum of Fig. 1, the coloration is not related to the reacting chloride. It seems to be the coloration produced by the formation of enol-glutacone aldehyde as assumed by Baumgarten.

(Received April 24, 1950)

50. 藤田 穆, 広瀬良男 : カヤツリグサの精油について

Atsushi Fujita and Yoshio Hirose : On the Essential Oil of
Cyperus microsia Steud.

(Pharmaceutical Faculty, University of Kumamoto)

莎草科 *Cyperus* 属には近似の種類が多いが路傍に最も普通なカヤツリグサ *Cyperus microsia* Steud. の花穂を付けた生草を7月より8月にかけて採集し水蒸気蒸溜に附して得た揮発油を研究した。自ら採集したが後には農家に依頼して大量購來したので其の中には形態も匂も近似して居るアゼカヤツリ *C. globosus* All. var. *strictus* Makino, コゴメカヤツリ *C. Iria* L. 等が幾らか混入して居たかも知れぬ。

嘗て Hedge¹⁾, Bradfield²⁾ 等はハマスゲ (香附子) *Cyperus rotundus* L. の精油を研究し主成分として Cyperon なる Sesquiterpenketon を得たが、カヤツリグサは最も之に近い同属植物ではあるし匂も近いので其の成分も近似のものであらうとの予想の下に始めたが実験結果は夫とは可なり遠いものであつた。匂は原料の草が少しでも古くなると著しく悪変し又同時に含油率も減る。

原油はかなり濃潤な微緑黄色の油で含量は全生草に対して 0.1%内外である。其の中には香氣に無関係と思われる随伴物質が少量含まれて居るが夫等を半化学的に除去したものを脱水塩化カルシウムで乾燥し減圧蒸溜するに大凡 Kp₁₀110~160° 辺を示し、大体 Sesquiterpen 及び Sesquiterpenalkohol の混合と思われるが然し割合割然たる溜分に乏しく殊に高溜分は再溜を繰返す毎に低沸点の部分が却つて増加し明に分解の兆を示す。是は後で

1) Hedge, Rao : J. Soc. Chem. Ind. (London). **54**, 387 T (1935).

2) Bradfield, Hedge, Rao, Simonsen, Gillam : J. Chem. Soc. **1936**, 667.