0.55 g の混合物を (III) の 2) と同様に処理。反応温度約 140°, 反応時間 40 分間。アルコールより再結晶, 得量 0.4 g. 黄色の微細結晶。C₁₆H₁₉N₃J₂ 計算値 N 8.28, J 25.08, 実験値 N 8.14, J 24.98.

4- ω -[5'-Jodpyridyl-(2')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodisoamylat (XXVIII) (V) 0.9 g 及び (XIII) 0.6 g の混合物を (III) の 2) と同様に処理。反応温度 135~140°, 反応時間 35 分間。アルコールより再結晶, 得量 0.3 g. 橙黄色の針晶, Zp 217.5~218°. C₁₈H₂₃N₃J₂ 計算値 N 7.85, J 23.73, 実験値 N 7.83, J 24.00.

4- ω -[5'-Jodpyridyl-(2')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodheptylat (XXIX) (V) 0.97 g 及び (XIV) 0.7 g の混合物を (III) の 2) と同様に処理。反応温度 130~140°, 反応時間 40 分間。アルコールより再結晶, 得量 0.4 g. 橙黄色の微細結晶, Fp 160~161°. C₂₀H₂₇N₃J₂ 計算値 N 7.46, J 22.53, 実験値 N 7.40, J 23.02.

京都大学医学部薬学科

Summary

1) Application of 2,6-lutidine ethiodide to 5,5'-dibromodipyridyl-(2,2')-formamidine (I) gave, besides 2- ω -[5'-bromopyridyl-(2')-amino]-vinyl-6-methylpyridine ethiodide (II), 2,6-bis { ω -[5'-bromopyridyl-(2')-amino]-vinyl}-pyridine ethiodide (III) as a by-product. (III) is also obtained by the application of (II) to (I). A bis-compound of (III)-type is obtained by the application of (II) to 5,5'-dichloro(or diiodo)-dipyridyl-(2,2')-formamidine.

2) Fusion of 2,6-lutidine ethiodide with 2,2'-diethoxydipyridyl-(5,5')-formamidine gave 2- ω -[2'-ethoxypyridyl-(5')-amino]-vinyl-6-methylpyridine.

3) Using the quaternary salts of 4-ethylpyridine and 5,5'-dichloro(dibromo, diiodo)-dipyridyl-(2,2')-formamidine, 15 kinds of new aminovinyl compounds were prepared.

(Received March 22, 1954)

151. 高橋西蔵, 佐竹健三, 安井茂夫: 含窒素環化合物の合成 (第 91 報)

感光色素について その 12

Torizo Takahashi, Kenzo Satake, and Shigeo Yasui: Syntheses of Heterocyclic Compounds of Nitrogen. XCI. Photosensitizing Dyes. (12).

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto)

前報に引続き 4- $\ddot{\text{A}}$ thylpyridin の第四級塩の各々に夫々 3,3',5,5'-Tetrachlordipyridyl-(2,2')-formamidin¹⁾, 3,3',5,5'-Tetrabromdipyridyl-(2,2')-formamidin²⁾, 5,5'-Dinitrodipyridyl-(2,2')-formamidin³⁾, 2,2'-Dichlordipyridyl-(5,5')-formamidin⁴⁾ 及び 2,2'-Di $\ddot{\text{A}}$ thoxydipyridyl-(5,5')-formamidin を作用させて 4- ω -[3',5'-Dichlorpyridyl-(2')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodmethylat (I), -jod $\ddot{\text{A}}$ thylat (II), -jodpropylat (III), -jodisoamylat (IV), -jodheptylat (V), 4- ω -[3',5'-Dibrompyridyl-(2')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodmethylat (VI), -jod $\ddot{\text{A}}$ thylat (VII), -jodpropylat (VIII), -jodisoamylat (IX), -jodheptylat (X), 4- ω -[5'-Nitropyridyl-(2')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodmethylat (XI), -jod $\ddot{\text{A}}$ thylat (XII), -jodpropylat (XIII), -jodisoamylat (XIV), -jodheptylat (XV), 4- ω -[2'-Chlorpyridyl-(5')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodmethylat (XVI), -jod $\ddot{\text{A}}$ thylat (XVII), -jodpropylat (XVIII), -jodisoamylat (XIX), -jodheptylat (XX), 4- ω -[2'- $\ddot{\text{A}}$ thoxypyridyl-(5')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodmethylat (XXI), -jod $\ddot{\text{A}}$ thylat (XXII), -jodpropylat (XXIII), -jodisoamylat (XXIV) 及び -jodheptylat (XXV) を合成し得た。

1) 高橋, 佐竹: 本誌 74, 135 (1954).

2) 高橋, 西海枝, 後藤, 佐竹: 本誌 64, 286 (1944).

3) 高橋, 千田, 禪野: 本誌 69, 104 (1949).

4) 高橋, 市川, 八塚: 本誌 65, 287 (1945).

R	ϕ	R	ϕ	R	ϕ
(I) CH ₃		(XI) CH ₃		(XXI) CH ₃
(II) C ₂ H ₅	//	(XII) C ₂ H ₅	//	(XXII) C ₂ H ₅	//
(III) C ₃ H ₇	//	(XIII) C ₃ H ₇	//	(XXIII) C ₃ H ₇	//
(IV) <i>iso</i> -C ₅ H ₁₁	//	(XIV) <i>iso</i> -C ₅ H ₁₁	//	(XXIV) <i>iso</i> -C ₅ H ₁₁	//
(V) C ₇ H ₁₅	//	(XV) C ₇ H ₁₅	//	(XXV) C ₇ H ₁₅	//
(VI) CH ₃		(XVI) CH ₃
(VII) C ₂ H ₅	//	(XVII) C ₂ H ₅	//		
(VIII) C ₃ H ₇	//	(XVIII) C ₃ H ₇	//		
(IX) <i>iso</i> -C ₅ H ₁₁	//	(XIX) <i>iso</i> -C ₅ H ₁₁	//		
(X) C ₇ H ₁₅	//	(XX) C ₇ H ₁₅	//		

今迄著者等が発表したアミノヴィニル化合物の中, ピリジン類の第四級塩を原料として合成したものは, 概ねアミノヴィニル基をピリジン核の α 位に有し⁵⁾, 前報⁶⁾ に掲載した一群及び 4- ω -(*p*-Diäthylaminoanilino)- α -methylvinylpyridin-jodmethylat⁶⁾ 丈が該基を γ 位に含む。これ等の γ 化合物は α 化合物に比し, 如何なる薬理作用を現わすやと興味を覚えて合成を進めた次第である。

実 験 の 部

4- ω -[3',5'-Dichloropyridyl-(2')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodmethylat (I) 4-Äthylpyridin-jodmethylat* 0.4 g 及び 3,3',5,5'-Tetrachlordipyridyl-(2,2')-formamidin 0.5 g の混合物を油浴 (180~190°) 内で 20 分間熔融。冷後混合物を粉碎して数回エーテルで洗う。この場合の不溶分をアルコールより再結晶, 得量 0.2 g。橙黄色のプリズム晶, Zp 276°. C₁₄H₁₄N₃Cl₂J 計算値 N 9.95, J 30.10, 実験値 N 9.71, J 30.00。以下 (II)~(XXV) の処理法は大体本品の場合と同様である。

4- ω -[3',5'-Dichloropyridyl-(2')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodäthylat (II) 4-Äthylpyridin-jodäthylat* 0.5 g 及び 3,3',5,5'-Tetrachlordipyridyl-(2,2')-formamidin 0.58 g を原料に用う。反応温度約 175°。反応時間 17 分間。アルコールより再結晶, 得量 0.25 g。橙黄色のプリズム晶, Zp 246°. C₁₅H₁₆N₃Cl₂J 計算値 N 9.63, J 29.13, 実験値 N 9.55, J 29.29。

4- ω -[3',5'-Dichloropyridyl-(2')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodpropylat (III) 4-Äthylpyridin-jodpropylat* の粗製品 0.5 g 及び 3,3',5,5'-Tetrachlordipyridyl-(2,2')-formamidin 0.55 g を原料に用う。反応温度約 160°, 反応時間 30 分間。アルコールより再結晶, 得量 0.45 g。黄色のプリズム晶, Zp 200°. C₁₆H₁₈N₃Cl₂J 計算値 N 9.33, J 28.25, 実験値 N 9.72, J 28.00。

4- ω -[3',5'-Dichloropyridyl-(2')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodisoamylat (IV) 4-Äthylpyridin-jodisoamylat* の粗製品 0.6 g 及び 3,3',5,5'-Tetrachlordipyridyl-(2,2')-formamidin 0.6 g を原料に用う。反応温度約 155°, 反応時間 25 分間。アルコールより再結晶, 得量 0.57 g。橙黄色のプリズム晶, Zp 224°. C₁₈H₂₂N₃Cl₂J 計算値 N 8.78, J 26.55, 実験値 N 9.20, J 26.70。

4- ω -[3',5'-Dichloropyridyl-(2')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodheptylat (V) 4-Äthylpyridin-jodheptylat* の粗製品 0.6 g 及び 3,3',5,5'-Tetrachlordipyridyl-(2,2')-formamidin 0.65 g を原料に用う。反応温度約 160°, 反応時間 30 分間。アルコールより再結晶, 得量 0.45 g。黄色の微細針晶, Fp 184°. C₂₀H₂₆N₃Cl₂J 計算値 N 8.30, J 25.10, 実験値 N 8.77, J 25.18。

4- ω -[3',5'-Dibromopyridyl-(2')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodmethylat (VI) 4-Äthylpyridin-

5) 高橋, 千田, 禪野: 本誌 **69**, 144, 233 (1949); 高橋, 佐竹: 本誌 **72**, 42, 46, 463, 1188 (1952); **73**, 222 (1953); **74**, 135 (1954)。

6) 高橋, 佐竹: 本誌 **72**, 1188 (1952)。

jodmethylat 0.5 g 及び 3,3',5,5'-Tetrabromdipyridyl-(2,2')-formamidin 1 g を原料に用う。反応温度約 200°, 反応時間 30 分間。アルコールより再結晶, 得量 0.25 g. 淡黄色の微細針晶, Zp 272.5~273°. $C_{14}H_{14}N_8Br_2J$ 計算値 N 8.22, J 24.90, 実験値 N 8.58, J 24.51.

4- ω -[3',5'-Dibrompyridyl-(2')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodäthylat (VII) 4-Äthylpyridin-jodäthylat 0.4 g 及び 3,3',5,5'-Tetrabromdipyridyl-(2,2')-formamidin 0.8 g を原料に用う。反応温度約 180°, 反応時間 30 分間。アルコールより再結晶, 得量 0.2 g. 黄色の微細針晶, Zp 253.5°. $C_{18}H_{16}N_8Br_2J$ 計算値 N 8.00, J 24.20, 実験値 N 8.00, J 24.01.

4- ω -[3',5'-Dibrompyridyl-(2')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodpropylat (VIII) 4-Äthylpyridin-jodpropylat の粗製品 0.5 g 及び 3,3',5,5'-Tetrabromdipyridyl-(2,2')-formamidin 1 g を原料に用い, アニリン 3 滴を添加して熔融。反応温度約 200°, 反応時間 20 分間。アルコールより再結晶, 得量 0.15 g. 黄色の針晶, Zp 230~231°. $C_{16}H_{18}N_8Br_2J$ 計算値 N 7.79, J 23.53, 実験値 N 7.70, J 23.50.

4- ω -[3',5'-Dibrompyridyl-(2')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodisoamylat (IX) 4-Äthylpyridin-jodisoamylat の粗製品 0.7 g 及び 3,3',5,5'-Tetrabromdipyridyl-(2,2')-formamidin 1.2 g を原料に用い, アニリン 3 滴を添加して熔融。反応温度約 200°, 反応時間 20 分間。アルコールより再結晶, 得量 0.3 g. 黄色の微細針晶, Zp 213~213.5°. $C_{18}H_{22}N_8Br_2J$ 計算値 N 7.41, J 22.40, 実験値 N 7.74, J 22.22.

4- ω -[3',5'-Dibrompyridyl-(2')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodheptylat (X) 4-Äthylpyridin-jodheptylat の粗製品 0.7 g 及び 3,3',5,5'-Tetrabromdipyridyl-(2,2')-formamidin 1.1 g を原料に用い, アニリン 3 滴を添加して熔融。反応温度約 190°, 反応時間 20 分間。アルコールより再結晶, 得量 0.2 g. 黄色の微細針晶, Zp 192~192.5°. $C_{20}H_{26}N_8Br_2J$ 計算値 N 7.06, J 21.33, 実験値 N 7.12, J 21.06.

4- ω -[5'-Nitropyridyl-(2')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodmethylat (XI) 4-Äthylpyridin-jodmethylat 0.56 g 及び 5,5'-Dinitrodipyrldyl-(2,2')-formamidin 0.6 g を原料に用う。反応温度約 180°, 反応時間 50 分間。メタノールより再結晶, 得量 0.25 g. 黄色の微細針晶, Zp 276°. $C_{14}H_{15}O_2N_4J$ 計算値 N 14.07, J 31.90, 実験値 N 14.18, J 31.97.

4- ω -[5'-Nitropyridyl-(2')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodäthylat (XII) 4-Äthylpyridin-jodäthylat 0.8 g 及び 5,5'-Dinitrodipyrldyl-(2,2')-formamidin 0.9 g を原料に用い, 熔融の場合アニリン 3 滴を添加する。反応温度約 200°, 反応時間 20 分間。メタノールより再結晶, 得量 0.05 g. 橙黄色の針晶, Zp 290°. $C_{15}H_{17}O_2N_4J$ 計算値 N 13.59, J 30.87, 実験値 N 13.60, J 30.41.

4- ω -[5'-Nitropyridyl-(2')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodpropylat (XIII) 4-Äthylpyridin-jodpropylat の粗製品 0.9 g 及び 5,5'-Dinitrodipyrldyl-(2,2')-formamidin 1 g を原料に用い, 熔融の場合アニリン 3 滴を添加する。反応温度 170~175°, 反応時間 25 分間。アルコールより再結晶, 得量 0.2 g. 橙黄色の針晶, Zp 281°. $C_{16}H_{19}O_2N_4J$ 計算値 N 13.15, J 29.82, 実験値 N 13.08, J 29.96.

4- ω -[5'-Nitropyridyl-(2')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodisoamylat (XIV) 4-Äthylpyridin-jodisoamylat の粗製品 0.8 g 及び 5,5'-Dinitrodipyrldyl-(2,2')-formamidin 0.7 g を原料に用う。反応温度約 180°, 反応時間 40 分間。アルコールより再結晶, 得量 0.45 g. 橙黄色の針晶, Zp 271°. $C_{18}H_{23}O_2N_4J$ 計算値 N 12.33, J 27.95, 実験値 N 12.70, J 27.99.

4- ω -[5'-Nitlopyridyl-(2')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodheptylat (XV) 4-Äthylpyridin-jodheptylat の粗製品 0.9 g 及び 5,5'-Dinitrodipyrldyl-(2,2')-formamidin 1 g を原料に用い, 熔融の場合アニリン 3 滴を添加する。反応温度 160~170°, 反応時間 30 分間。アルコールより再結晶, 得量 0.15 g. 橙黄色の針晶, Fp 167°. $C_{20}H_{27}O_2N_4J$ 計算値 N 11.62, J 26.35, 実験値 N 11.10, J 26.21.

4- ω -[2'-Chlorpyridyl-(5')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodmethylat (XVI) 4-Äthylpyridin-jodmethylat 0.5 g 及び 2,2'-Dichlordipyrldyl-(5,5')-formamidin 0.5 g を原料に用う。反応温度約 150°, 反応時間 30 分間。アルコールより再結晶, 得量 0.35 g. 橙黄色のブリズム晶, Zp 290°. $C_{14}H_{15}N_8ClJ$ 計算値 N 10.84, J 32.75, 実験値 N 10.60, J 32.32.

4- ω -[2'-Chlorpyridyl-(5')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodäthylat (XVII) 4-Äthylpyridin-jodäthylat 0.55 g 及び 2,2'-Dichlordipyrldyl-(5,5')-formamidin 0.5 g を原料に用う。反応温度約 145°, 反応時間 45 分間。アルコールより再結晶, 得量 0.25 g. 橙黄色のブリズム晶, Zp 260~261°. $C_{15}H_{17}N_8ClJ$ 計算値 N 10.46, J 31.70, 実験値 N 10.75, J 31.93.

4- ω -[2'-Chlorpyridyl-(5')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodpropylat (XVIII) 4-Äthylpyridin-jodpropylat の粗製品 0.67 g 及び 2,2'-Dichlordipyrldyl-(5,5')-formamidin 0.59 g を原料に用う。反応温度約 150°, 反応時間 30 分間。アルコールより再結晶, 得量 0.3 g. 橙黄色のブリズム晶, Zp 231°. $C_{16}H_{19}N_8ClJ$ 計算値 N 10.11, J 30.30, 実験値 N 10.41, J 30.05.

4- ω -[2'-Chlorpyridyl-(5')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodisoamylat (XIX) 4-Äthylpyridin-jodisoamylat の粗製品 0.73 g 及び 2,2'-Dichlordipyrldyl-(5,5')-formamidin 0.57 g を原料に用う。反応温度約 145°, 反応時間 30 分間。アルコールより再結晶, 得量 0.25 g. 橙黄色のブリズム晶, Zp 221°. $C_{18}H_{23}N_8ClJ$ 計算値 N 9.47, J 28.75, 実験値 N 9.88, J 28.99.

4- ω -[2'-Chlorpyridyl-(5')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodheptylat (XX) 4-Äthylpyridin-jodheptylat の粗製品 0.8 g 及び 2,2'-Dichlordipyridyl-(5,5')-formamidin 0.58 g を原料に用う。反応温度約 140°, 反応時間 30 分間。アルコールより再結晶, 得量 0.35 g. 黄色の微細針晶, Fp 167°. $C_{20}H_{27}N_3ClJ$ 計算値 N 8.91, J 26.95, 実験値 N 8.54, J 27.00.

4- ω -[2'-Äthoxyipyridyl-(5')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodmethylat (XXI) 4-Äthylpyridin-jodmethylat 0.46 g 及び 2,2'-Diäthoxydipyridyl-(5,5')-formamidin 0.5 g を原料に用う。反応温度 130~140°. 反応時間 30 分間。アルコールより再結晶, 得量 0.15 g. 黄色の微細針晶, Fp 197°. $C_{16}H_{20}ON_3J$ 計算値 N 10.86, J 31.98, 実験値 N 11.42, J 31.75.

4- ω -[2'-Äthoxyipyridyl-(5')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodäthylat (XXII) 4-Äthylpyridin-jodäthylat 0.5 g 及び 2,2'-Diäthoxydipyridyl-(5,5')-formamidin 0.51 g を原料に用う。反応温度約 150°, 反応時間 30 分間。アルコールより再結晶, 得量 0.25 g. 橙黄色の針晶, Fp 184~185°. $C_{17}H_{22}ON_3J$ 計算値 N 10.47, J 30.92, 実験値 N 10.64, J 31.39.

4- ω -[2'-Äthoxyipyridyl-(5')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodpropylat (XXIII) 4-Äthylpyridin-jodpropylat の粗製品 0.6 g 及び 2,2'-Diäthoxydipyridyl-(5,5')-formamidin 0.6 g を原料に用う。反応温度 120~130°, 反応時間 30 分間。アルコールより再結晶, 得量 0.27 g. 橙黄色の鱗片晶, Fp 188°. $C_{18}H_{24}ON_3J$ 計算値 N 10.12, J 29.90, 実験値 N 10.56, J 30.26.

4- ω -[2'-Äthoxyipyridyl-(5')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodisoamylat (XXIV) 4-Äthylpyridin-jodisoamylat の粗製品 0.67 g 及び 2,2'-Diäthoxydipyridyl-(5,5')-formamidin 0.6 g を原料に用う。反応温度約 130°, 反応時間 30 分間。アルコールより再結晶, 得量 0.2 g. 橙黄色の鱗片晶, Fp 213~214°. $C_{20}H_{28}ON_3J$ 計算値 N 9.48, J 28.00, 実験値 N 9.35, J 28.50.

4- ω -[2'-Äthoxyipyridyl-(5')-amino]- α -methylvinylpyridin-jodheptylat (XXV) 4-Äthylpyridin-jodheptylat の粗製品 0.84 g 及び 2,2'-Diäthoxydipyridyl-(5,5')-formamidin 0.7 g を原料に用う。反応温度約 120°, 反応時間 30 分間。アルコールより再結晶, 得量 0.2 g. 橙黄色の鱗片晶, Fp 190.5~191.5°. $C_{22}H_{32}ON_3J$ 計算値 N 8.92, J 26.45, 実験値 N 9.12, J 26.73.

京都大学医学部薬学科

Summary

Twenty-five kinds of new aminovinyl compounds were prepared by the application of 3,3',5,5'-tetrachloro(or tetrabromo)dipyridyl-(2,2') or 5,5'-dinitrodipyridyl-(2,2')-formamidine, or 2,2'-dichloro(or diethoxy)dipyridyl-(5,5')-formamidine to the 4-ethylpyridinium salts.

(Received March 22, 1954)