equal to that of insuline. Determination of insuline through the combination of this chromatogram elution and photoelectrocolorimetry was found to give results with mean error of within 1 UV/mg. with that of bioassay.

(Received May 18, 1954)

小林五郎, 古川 淳, 川田裕澄: 2,6-Lutidin-N-oxyd に対する無水酢酸の反応

Goro Kobayashi, Sunawo Furukawa, and Yuitsu Kawada: Reaction of 2,6-Lutidine 1-Oxide with Acetic Anhydride.

(Pharmaceutical Faculty, University of Nagasaki*)

既に著者等は α -Picolin-N-oxyd の無水酢酸による転位により α -Picolyalkohol が生成する事を報告¹⁾したが、今年の米国化学会誌に Boekheide, Linn²⁾ 等は著者等と殆んど同じ方法により同一結果を得たと云う発表をして居り 2,6-Lutidin-N-oxyd に無水酢酸を作用せしめて 2-Oxymethyl-6-methylpyridin を得たと云う事を記載している。然しこの際副反応により 3-Oxy-2,6-lutidin を得ると云う事には一言も触れていない。著者等の実験によれば 3-Oxy-2,6-lutidin も副生する事が明らかになったのでこれに就いて報告する。

実 験 の 部

2,6-Lutidin-N-oxyd 4 g に対し無水酢酸 15 cc を加え、油浴上 130~140° で2時間加熱。次いで反応液を減圧で無水酢酸を留去後少量の水を加え更に減圧にて濃縮後、炭酸加里にてアルカリ性となしクロロホルムで抽出しクロロホルム溶液を芒硝にて乾燥させ溶媒を留去後、残渣を減圧蒸留すれば Kp₄ 100~105° で殆んど全部が蒸留してくる。収量 4 g。この油状物質を 10%塩酸 10 cc に溶解せしめ 30 分間還流した後、減圧にて濃縮し炭酸ソーダにてアルカリ性としクロロホルムで抽出。クロロホルム溶液を常法通り処理し、残渣を減圧蒸留に附すれば Kp₂ 93~98° で油状物質 1.8 g を得。本物質は相当強い吸湿性を有するもので漸次結晶化するも融点は低く不鋭敏であつた。本油状物質は水を溶媒とし過マンガン酸加里で酸化すれば 6-Methylpicolin 酸の文献³⁾に一致する Fp 96° を有するものに酸化される。

この物質のピクラートはメタノールより黄色格子状晶で Fp 129~132°。C₇H₉ON·C₆H₅O₇N₃ 計算値 C 44.33, H 3.43, N 15.75, 実験値 C 44.37, H 3.34, N 15.82。

ここに得た 2-Oxymethyl-6-methylpyridin を無水ベンゾール中三塩化磷でクロール化すれば刺激性の油状物質を得。この物は 2-Chlormethyl-6-methylpyridin でピクラートはメタノールより黄色短柱状晶で Fp 162~163° を示す。C₇H₈NCI·C₆H₅O₇N₃ 計算値 C 42.13, H 2.99, N 15.07, 実験値 C 41.83, H 2.86, N 15.03。

2-Oxymethyl-6-methylpyridin を蒸留した残渣は結晶化する。これを酢酸エステルより再結晶すれば白色柱状晶、Fp 210~212° となる。収量 0.2 g。C₇H₉ON 計算値 C 68.29, H 7.36, N 11.38, 実験値 C 68.34, H 7.42, N 11.02。本物質は 3-Oxy-2,6-lutidin の文献⁴⁾と近似し、文献通り合成したものと混融して融点降下せず。

長崎大学薬学部

Summary

Reaction of 2,6-lutidine 1-oxide and acetic anhydride gave 2-acetoxymethyl-6-methylpyridine and 3-acetoxy-2,6-lutidine both of which were respectively hydrolyzed by hydrochloric acid to 2-hydroxymethyl-6-methylpyridine and 3-hydroxy-2,6-lutidine.

(Received June 18, 1954)

* Showa-machi, Nagasaki.

1) G. Kobayashi, S. Furukawa: Pharm. Bull. **1**, 347(1953).

2) V. Boekheide, W. J. Linn: J. Am. Chem. Soc. **76**, 1286 (1954).

3) Mathes: Ber. 584 (1953).

4) E. Plazek: Ber. **72**, 577 (1939).