U. D. C. 547.829

108. 牧 敬文：含硫黄ピリジン誘導体について (第 53 報*) ピリジン誘導体におけるスマイル転位及びアザフェノチアジン誘導体の合成 その 1

Yoshifumi Maki: Sulfur-containing Pyridine Derivatives. LIII.
Smiles Rearrangement in Pyridine Derivatives and Synthesis
of Azaphenothiazine Derivatives. (1).

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto)

Arylthio compounds from 3-amino-6-chloro-2-pyridinethiol were prepared and conditions for the Smiles rearrangement in pyridine derivatives were examined. It was found that the reaction was more easily effected than in benzene derivatives and this was assumed to be the additive effect of ring nitrogen and chlorine in 6-position of the pyridine ring.

Azaphenothiazine derivatives were synthesized by the application of this Smiles rearrangement and the possibility of this ring formation was found to be easily understood by the hypothesis of a chelate ring forwarded by Brady and others in connection with phenoxazine-ring formation.

(Received December 10, 1956)

ベンゼン誘導体におけるスマイル転位は主に Smiles 一派¹⁾により詳細に研究されたが、その転位機構は明確でない。しかし現在では多くの研究結果より分子内求核的置換機構が一般に支持されている^{2,3)}。

この転位反応は上の一般式に示され、転位の難易は X, YH 及び A, B 環上の置換基 R, R' によつて影響される。今 YH=NHR, X=S とすると、B 環における C₁ 原子が陽性を有する事、NHR 基の H 原子が適度にプロトンとして脱離し易い事が必要とされており、更に A 環における置換基が S 原子及び NHR 基に与える影響を考慮に入れねばならない。

著者等は第 45 報⁴⁾で 3-amino-6-chloro-2-(5-nitro-2-pyridylthio)pyridine (VI) が熱時苛性カリの存在下速やかに 3-(5-nitro-2-pyridylamino)-6-chloro-2-pyridinethiol に転位する事、即ちスマイル転位と同様な転位を認めた。今回更にベンゼン誘導体の場合と比較する目的で 3-amino-6-chloro-2-pyridinethiol⁵⁾ (I) の arylthio 体 (A) を合成し、(A) に於いてその R と B 環を変化してピリジン誘導体におけるスマイル転位を検討した。

転位反応は一般に原料を含水エタノール或いはメタノール中に懸濁し、これに粒状苛性カリを加えて振盪すると、冷時または熱時に色調の変化を伴い数分内に遅くとも 2 時間内に普通は濃赤色澄明な液となり完了する (Table I). Table I の如く主に (A) の一般式の B 環と R を変化してその転位につき観察したが、その結果次の事実が指摘される。

1) 化合物 (A) において +E 効果を有する基がピリジン核窒素を含めて 2 個以上 B 環に存在する時は、転位は熱時に遊離アミンの場合でも起り、1 個の場合は遊離アミンでは転位しない。即ちこの事は B 環上の +E 置

* 本研究は、高橋酉藏：含硫黄ピリジン誘導体について (Torizo Takahashi: Sulfur-containing Pyridine Derivatives) の一部である。

1) S. Smiles, et al.: J. Chem. Soc. **1931**, 914, 3364; **1932**, 1040, 1488, 2774; **1933**, 1490; **1934**, 422; **1935**, 181, 340, 1234; **1936**, 329; **1937**, 1016; **1938**, 1897, 2052; Ann. Reports **36**, 197(1939).

2) J. E. Bunnet, R. E. Zahler: Chem. Rev. **49**, 363(1951).

3) C. K. Ingold: "Structure and Mechanism in Organic Chemistry" 806(1953).

4) 高橋, 牧: Pharm. Bull. (Japan) **3**, 361(1955). 5) 高橋, 山本: 本誌 **71**, 916(1951).

- a) 2 時間以内で変化を認めず原料を回収した場合は「転位しない」とした。
b) 転位により生成する 3-チオール体は単離が困難なため、反応液に過剰の沃度メチルを加えメチル化した生成物である。
c) (XII) は (X) を KMnO_4 酸化しても得られる。また (XII) を転位させ得た スルフィン酸 (XIV) を Peters の方法⁶⁾ で脱硫すると 3-(5-nitro-2-pyridylamino)-6-chloropyridine (XV) となり、(XV) はまた 2-chloro-5-nitropyridine と 2-chloro-5-aminopyridine の熔融反応によつても得られる。
d) 熱時処理すると転位を経て後記の azaphenothiazine 誘導体を生成する。

換基によつて C¹ 炭素の陽性の大きい程転位の容易な事を示す。

2) 遊離アミンでは転位しない場合でもアミノ基をアセチル化すると転位を起し、遊離アミンが転位する場合、そのアセチル体は更に緩和な条件で転位を起す。このアセチル体の転位の容易なことは (VI) のアセチル体 (IX) ($\text{R}=\text{CH}_3$) は酢酸ソーダの如き弱塩基によつても容易に転位し、(XI) を生成する事からも明らかである。またアセチル体と殆んど同様にベンゾイル体、*p*-ニトロベンゾイル体も転位する。これ等の事は (A) の NHR 基の水素がプロトンとして脱離し易い方が転位の容易な事を示し Smiles 等の見解と類似している。

3) ピリジン誘導体 (A) はベンゼン誘導体即ち 2-aminophenylthiobenzene 誘導体と比較すると全般に転位が容易である。後者の場合遊離アミンは全く転位せず、そのアセチル体の転位に於いても加熱を必要とする。しかしピリジン誘導体 (A) の場合は、B 環に +E 置換基が 2 個以上ある時は遊離アミンでも熱時速やかに転位し、またアセチル体は一般に冷時既に転位して加熱を必要としない。斯様に (A) の転位の容易な事は A 環におけるピリジン核窒素と塩素原子の加成的な影響によると思われる。即ちピリジン核 α 位のハロゲン原子は電子異性効果 (-E) よりも感応効果 (+I) の方が支配的だと考えられている⁷⁾ 故 A 環 6 位の塩素原子の +I 効果は核窒素の +E 効果と加成的に S 原子の陰性を弱め⁸⁾、更に 3 位のアミノ基の塩基性を減じて転位に必要なプロトン脱離性を増し、その結果 (A) のある物は遊離アミン更に (VI) の場合メチルアミノ体 (VII) でも容易に転位すると考えられる。

次にスマイル転位を利用して azaphenothiazine 誘導体の合成を行つた。転位により生じたチオール体の脱亜硝酸による閉環反応の難易はチオール基とニトロ基の接近距離が問題になると思われるが、これは Brady 等のケレート環の仮説⁹⁾ により容易に説明される。

著者等⁴⁾ は先に (XIX) から熱時 1,6-diazaphenothiazine 誘導体 (XXII) が得られなかつた事を報告したが、そ

6) W. Peters: Ber. **38**, 2567(1905).

7) H. C. Brown, D. H. McDaniel: J. Am. Chem. Soc. **77**, 3752(1955).

8) Smiles 等は 2-amino-4-nitro-(2-nitrophenylthio)benzene 誘導体の方が 2-amino-(2-nitrophenylthio)-benzene 誘導体より転位の容易なのは、前者において S 原子に対し *p* 位のニトロ基が S 原子の陰性を弱めるためであると説明している (W. J. Evans, S. Smiles: J. Chem. Soc. **1935**, 181.).

のアセチル体 (XX) は熱時苛性カリ存在下に (XXII) を与えた。これは (XIX) の転位により生ずるチオール体はニトロ基と二級アミンとの間に水素結合を形成するが、(XX) の転位により中間に生じた 3-(N-acetyl-3-nitro-2-pyridylamino)-6-chloro-2-pyridinethiol はアセチル基により二級アミンとニトロ基とのケレート環形成が妨害されニトロ基とチオール基が接近し得て容易に脱亜硝酸が起るためと考えられる。同様な事は 4-azaphenothiazine 誘導体 (XXIX) 合成の場合にも認められた。

高橋、吉井¹⁰⁾ は 3-amino-6-ethoxy-2-pyridinethiol に picryl chloride を作用せしめて、目的物である 4-azaphenothiazine 誘導体を得る事が出来ず構造不明物質を得たと報告したが、(I) に中性溶液で picryl chloride を作用せしめると極めて速やかに反応して 4-azaphenothiazine 誘導体 (XXX) を与えた。(XXX) はまた (I) に *s*-trinitroanisole を作用して得られている¹¹⁾。なお (III) (XVII)¹²⁾ (XXIV) の閉環を試みたが転位を起すのみで閉環しなかつた。

以上の研究は高橋西蔵教授御指導の下に実施したものであり、ここに謝意を表し、また元素分析を担当された京都大学元素分析センターの諸氏に御礼申し上げる。

実 験 の 部

2-(2-Nitrophenylthio-3-amino-6-chloropyridine (II) 及び acetyl 体 (III) の転位 (I) 0.5 g を KOH 0.3 g を含む含水メタノール 10 cc に溶解し、これに 2-chloronitrobenzene 0.5 g を加えて封管中約 5 時間水浴中で加熱。反応終了後溶液を濃縮して得られる粗製品をメタノールより再結晶。得量 0.15 g。淡黄色立方晶, mp 181°. $C_{11}H_9O_2N_3ClS$ 計算値 C 46.89, H 2.84, 実験値 C 46.40, H 2.85。アセチル体 (III): 淡黄色針晶, mp 155°. $C_{13}H_{10}O_3N_3ClS$ 計算値 C 48.22, H 3.09, 実験値 C 47.89, H 2.93。

アセチル体 (III) 0.12 g を含水メタノール 5 cc に懸濁し、0.02 g の KOH を加える。冷時しばしば振盪すると結晶は溶解し液は徐々に黄色より橙赤色に変ずる。これに沃度メチルの過剰を加え、反応液が黄色となりリトマス中性となつてから溶媒を留去、残渣を脱色炭処理の下にメタノールより再結晶。mp 162~163° の淡黄色立方晶 (IV) 0.08 g を得。 $C_{14}H_{12}O_3N_3ClS$ 計算値 C 49.78, H 3.56, N 12.44, 実験値 C 50.13, H 3.51, N 12.44。またアセチル体 (III) は 15 分間水浴上にて加熱沸騰すると転位してメチルチオ体 (V) を与える。メタノールより再結晶。橙色針晶, mp 182~183°. $C_{12}H_{10}O_2N_3ClS$ 計算値 C 48.39, H 3.38, 実験値 C 48.57, H 3.58。

2-(5-Nitro-2-pyridylthio)-3-methylamino-6-chloropyridine (VII) 及びその転位 (VI)⁴⁾ 0.5 g を約 15 cc のエタノールに溶解し、沃度メチル 0.1 cc, 酸化マグネシウム 0.1 g を加え、封管中 3 時間水浴で加熱。冷後 10 cc のエタノールを追加還流せしめて脱色炭処理下に濾過、濾液を濃縮して析出する黄色結晶をメタノールより再結晶。粗製の (VIII) 0.3 g を得。黄色針晶, mp 187~188°. $C_{11}H_9O_2N_4ClS$ 計算値 C 44.52, H 3.04, 実験値 C 44.21, H 3.25。

(VII) 0.2 g を含水エタノールに懸濁し、KOH 0.05 g を加えて水浴上 10 分加熱すると液は濃赤色となる。冷後過剰の沃度メチルを加えて放置後、減圧下濃縮し得られる残渣をメタノールより数回再結晶。mp 119° の淡黄色立方晶を (VIII) 0.1 g 得。 $C_{12}H_{11}O_2N_4ClS$ 計算値 C 46.38, H 3.55, N 18.00, 実験値 C 46.78, H 3.54, N 18.11。

2-(5-Nitro-2-pyridylthio)-3-acylamido-6-chloropyridine (IX) 及びその転位 アセチル体: 第 45 報⁴⁾ で報告。無色針晶, mp 170~171°。

ベンゾイル体: (VI), ベンゾイルクロリドをアセトン中で縮合。酢酸エステル・エタノール混液より再結。無色針晶, mp 197~198°. $C_{17}H_{11}O_3N_4ClS$ 計算値 C 52.78, H 2.85, 実験値 C 53.10, H 3.15。

p-ニトロベンゾイル体: (VI), *p*-ニトロベンゾイルクロリドをアセトン中で縮合。酢酸エステルより再結晶。無色針晶, mp 186~187°. $C_{17}H_{10}O_5N_5ClS$ 計算値 C 47.28, H 2.32, 実験値 C 47.04, H 2.61。

(IX) (R=CH₃, C₆H₅, *p*-C₆H₄NO₂) 0.2 g を含水エタノールに懸濁し、KOH 0.05 g を加えて振盪すると、液は黄色より赤色に変わり数分内に結晶は全く溶解。これに過剰の沃度メチルを加えると (X)⁴⁾ が析出。エタノールより再結晶。得量 0.2 g。淡黄色針晶, mp 184°。(X) は (VI) を熱時転位して得たものと混融、融点降下を認めず。また (IX) (R=CH₃) は酢酸ソーダを含む含水エタノール中で約 20 分加熱すると転位し、メチルチオ体 (XI) を与える。エタノールより再結晶。mp 151~152°. $C_{13}H_{11}O_3N_4ClS$ 計算値 C 46.09, H 3.25, 実験値 C 46.34, H

9) 二級アミンと水素結合し得る置換基 R の存在しない時はニトロ基と二級アミンとの間にケレート環が生じて環形成が妨害される。

10) 高橋、吉井: Pharm. Bull. (Japan) 2, 382(1954). 11) 高橋、牧: Ibid. 3, 92(1955).

12) 1-Acetamido-2-(5-chloro-2-nitrophenylthio)benzene から 3-chlorophenothiazine が合成されている。cf. H. L. Yale: J. Am. Chem. Soc. 77, 2270(1955).

† 融点は凡て未補正。

3.44.

2-(5-Nitro-2-pyridylsulfonfyl)-3-acetamido-6-chloropyridine (XIII) の転位及び 3-(5-nitro-2-pyridyl-amino)-6-chloropyridine (XV) の生成 (XIII)⁴⁾ を前記と同様に処理して転位せしめ、生成物をメタノールより再結晶, mp 212° の淡黄色針晶 (XII) を得。C₁₁H₇O₂N₄ClS 計算値 C 40.18, H 2.74, 実験値 C 40.40, H 2.99. また (XII) は次の様に (X) を KMnO₄ 酸化して得たものと混融, 融点降下を認めない。(X) 0.1 g を 10 cc の氷酢酸に懸濁し, 0.07 g の KMnO₄ 水溶液を 30 分間に加え, 約 1.5 時間攪拌し, 過剰の KMnO₄ 及び MnO₂ を H₂O₂ で分解, 析出する結晶をメタノールより再結晶. 得量 0.1 g. 淡黄色針晶, mp 212°.

(XII) 0.2 g を含水メタノール 5 cc に懸濁し, KOH 0.05 g を加え加熱沸騰し, (XII) を転位せしめて得たスルフィン酸 (XIV) の赤色溶液を昇汞 0.45 g を含む熱水溶液 5 cc 中に加えると直に黄色結晶が析出. この結晶を濾取し, 塩酸 10 cc, エタノール 10 cc の混液中で 1 時間加熱煮沸後, エタノールを留去, 残渣を多量の酢酸エステルで温浸. 酢酸エステル溶液を乾燥後溶媒を留去し, 更に酢酸エステルより再結晶. 得量 0.05 g. 淡黄褐色微細針晶, mp 264~265°(decomp). C₁₀H₇O₂N₄Cl 計算値 C 40.90, H 2.79, 実験値 C 47.76, H 2.96.

(XV) は次の様にしても得られる. 2-chloro-5-aminopyridine 0.3 g, 2-chloro-5-nitropyridine 0.37 g を充分混和し, 油浴中 120° で約 1 時間加熱溶融. この際原料の一部は昇華するが, 昇華せずに器底に残留する物質を酢酸エステルより再結晶. 得量 0.1 g. 淡黄褐色微細針晶, mp 265~266°(decomp). C₁₀H₇O₂N₄Cl 計算値 C 47.90, H 2.79, 実験値 C 48.28, H 2.97.

2-(2-Nitro-4-chlorophenylthio)-3-amino-6-chloropyridine (XVI) 及び acetyl 体 (XVII) の転位 (I) 0.5 g を KOH 0.2 g を含む含水メタノールに溶解, 不溶分を濾過後 1,3-dichloro-4-nitrobenzene 0.6 g のエタノール溶液を加える. 約 2 時間放置すると液は赤色に変ずる. 生じた不溶分を濾去し, 母液を減圧濃縮して得られる残渣をメタノールより再結晶, mp 159° の黄色板晶 (XVI) 0.3 g を得. C₁₁H₇O₂N₃Cl₂S 計算値 C 41.77, H 2.21, 実験値 C 41.78, H 2.21. アセチル体 (XVII): 淡黄色針晶, mp 147°. C₁₃H₉O₃N₃Cl₂S 計算値 C 43.58, H 2.51, 実験値 C 43.77, H 2.81.

(XVII) は冷時約 2 時間を要して転位し, 更に沃度メチルを加えると油状物が析出. この油状物は暫時にして固化赤色物質となる故濾取して酢酸エステルより再結晶, mp 220° の橙赤色微細針晶 (XVIII) を得. C₁₂H₉O₂N₃Cl₂S 計算値 C 43.64, H 2.23, 実験値 C 43.79, H 2.68.

2-(3-Nitro-2-pyridylthio)-3-amino-6-chloropyridine (XIX), acetyl 体 (XX) の転位及び 7-chloro-10-H-dipyrido[2,3-b, 3,2-e]-1,4-thiazine (XX) の生成 (I) 0.3 g を KOH 0.15 g を含む含水メタノールに溶解, 不溶分を濾去後 2-chloro-3-nitropyridine 0.3 g を加える. しばしば振盪して約 1 時間放置すると淡褐色の結晶が析出. 酢酸エステルより再結晶, 橙色立方または針晶を析出. 再結晶母液を更に濃縮すると黄褐色針晶を得. これ等両結晶は共に mp 183° を示し, 混融しても融点降下を認めず何れも (XIX) である. 得量 0.15 g. C₁₀H₇O₂N₄ClS 計算値 C 42.47, H 2.47, 実験値 C 42.68, H 2.63. なお (XIX) は第 45 報⁴⁾ で mp 205°(decomp) の赤色針晶と報告したが誤りであるのでここに訂正する. アセチル体 (XX): 無色針晶, mp 173°. C₁₂H₉O₃N₄ClS 計算値 C 44.38, H 2.78, 実験値 C 44.10, H 2.60. (XIX), (XX) は (VI), (IX) と同様に転位し好収量でメチルチオ体 (XXI) を得. 黄色針晶, mp 195~196°. C₁₁H₇O₂N₄Cl 計算値 C 44.52, H 3.04, 実験値 C 44.59, H 3.25.

(XX) 0.1 g を約 6~7 cc のエタノールに熱時溶解し, KOH 0.02 g の水溶液を加え水浴上 15 分加熱を継続すると液は黒赤色となる. エタノール留去後, 残渣に酢酸エステルを加えて温浸し, 酢酸エステル溶液を水洗, 乾燥後酢酸エステルを留去. 残渣をエタノールより再結晶, mp 249°(decomp) の褐色針晶 (XXII) を得. 得量 0.05 g. C₁₀H₆N₃ClS 計算値 C 50.96, H 2.55, 実験値 C 50.60, H 2.91. また酢酸エステルで浸出後不溶分を水に溶解し, 塩酸性とすると沃度亜鉛澱粉紙を紫変する亜硝酸を検出した.

2-(3-Nitro-4-pyridylthio)-3-amino-6-chloropyridine (XXIII) 及び acetyl 体 (XXIV) の転位 (I) 0.5 g を KOH 0.35 g を含む含水メタノールに溶解, 4-chloro-3-nitropyridine 0.6 g を冷時に加えると瞬時にして黄色結晶が析出. 水を加えて結晶を完全に析出せしめて酢酸エステルより再結晶, mp 219°(decomp) の黄色針晶 (XXIII) 0.6 g を得. C₁₀H₇O₂N₄ClS 計算値 C 42.47, H 2.47, 実験値 C 42.63, H 2.75. アセチル体 (XXIV): 酢酸エステルより再結晶. 淡黄色針晶, mp 230~231°(decomp). C₁₂H₉O₃N₄ClS 計算値 C 44.52, H 3.04, 実験値 C 44.75, H 3.03.

(XXIV) は熱時転位し, メチルチオ体 (XXV) を与える. 淡黄色微細針晶, mp 228~229°(dioxane より再結晶). C₁₁H₇O₂N₄ClS 計算値 C 44.52, H 3.04, 実験値 C 44.75, H 3.03.

2-(2,4-Dinitrophenylthio)-3-amino-6-chloropyridine (XXVI), acetyl 体 (XXVII) の転位及び 2-chloro-8-nitro-5-H-benzo[b]pyrido[3,2-e]-1,4-thiazine (XXIX) の生成 (I) 0.5 g をピリジン 3 cc, 水 2 cc, メタノール 3 cc の混液に溶解し, 1-chloro-2,4-dinitrobenzene 0.62 g をメタノール少量に溶解して加える. 暫く振盪すると黄色結晶が一時に析出. 数倍量の水を加えて完全に結晶を析出せしめ, メタノールより再結晶, mp 193~194° の淡黄色針晶または板晶 (XXVI) 0.6 g を得. C₁₁H₇O₄N₄ClS 計算値 C 40.43, H 2.14, 実験値 C 40.28, H 2.38. アセチル体 (XXVII): 淡黄色立方または板晶, mp 204°. C₁₃H₉O₅N₄ClS 計算値 C 42.39, H 2.44, 実験値 C 42.07, H 2.68.

(XXVI), (XXVII) は (VI), (IX) の場合と同様に転位して mp 212° の黄色針晶 (XXVIII) を生成. C₁₂H₉O₄N₄ClS 計算値 C 42.29, H 2.80, 実験値 C 42.08, H 3.09.

アセトン 50 cc に KOH 0.3 g を含む 95% エタノール溶液 10 cc を加え加熱還流. これに攪拌下にアセチル体 (XXVII) 1 g を加えると液は赤色より黒赤色更に緑黒色に変ずる. 約 15 分加熱攪拌後溶媒を留去, 残渣を水洗滌取すると紫褐色針晶 (XXIX) を得. エタノールより再結晶. 得量 0.5 g. mp 225°. $C_{11}H_6O_2N_3ClS$ 計算値 C 47.23, H 2.15, 実験値 C 47.60, H 2.41.

2-Chloro-6,8-dinitro-5-H-benzo(b)pyrido(3,2-e)-1,4-thiazine (XXX) (I) 0.5 g をエタノール 5 cc に溶解し, 冷時に picryl chloride 0.8 g を加えると液は直ちに赤紫色に変じて多量の黒紫色物質を析出. これを滌取, エタノール更に水で洗浄し酢酸エステルより再結晶. 得量 0.2 g. 黒紫色針晶, mp 260°(decomp). $C_{11}H_5O_4N_4ClS$ 計算値 C 40.67, H 1.54, 実験値 C 40.37, H 1.80.

京都大学医学部薬学科

U. D. C. 547.828.07

109. 村越 勇: アミノ酸より環状含窒素化合物の合成 (第4報*)

5-Aminopentanoic Acid より 2-Arylpyridine の合成

Isamu Murakoshi: Studies on the Syntheses of Cyclic Nitrogenous Compounds from Amino Acids. IV.* Syntheses of 2-Arylpyridine from 5-Aminopentanoic Acid.

(Pharmaceutical Faculty, University of Chiba**)

Aromatic acyl derivatives of 5-aminopentanoic acid, obtained by the Beckmann rearrangement of cyclopentanone oxime, when dry-distilled with soda lime, barium oxide, sodium amide, or zinc dust, afford a mixture of partially hydrogenated 2-arylpyridines, together with water vapor, ammonia, and inflammable gas. Dehydrogenation of this mixture easily affords 2-arylpyridine. Soda lime is the most effective condensation agent for 5-benzoylamino-pentanoic acid (I) and the effect decreases in the order of zinc dust, sodium amide, and barium oxide. The yield also decreases in the respective order of 50%, 30%, 12%, and 3%, calculated as 2-phenyl-3,4,5,6-tetrahydropyridine (II). Dehydrogenation of (II) could best be effected by heating with palladium black, in the presence of safrole, at 170~180° for 4~5 hours, from which 2-phenylpyridine (III) is obtained in 90~95% yield. The picrates of (II) and (III) do not show any depression of the melting point on admixture.

Dry-distillation of (I) affords a non-basic substance, in 7~8% of the starting material, and this consists of biphenyl, acetophenone, and benzonitrile.

Dry-distillation of 5-*o*- and -*p*-toluamidopentanoic acid with soda lime affords 2-tolyl-hydropyridine in 40% yield, whose dehydrogenation easily gives the corresponding 2-tolylpyridine.

(Received January 31, 1957)

pyridine の 2 位に phenyl その他 aryl 置換化合物の合成法に就いては幾つか知られて居るが¹⁾, その大部分は pyridine 乃至 pyridine 核を有する物質を原料とするもので収量が低いと原料の合成が容易でない欠点がある. 著者は cyclopentanone oxime の Beckmann 転位で得られる 5-aminopentanoic acid の芳香族 acyl 化合物を用いて 2-arylpyridine を比較的好収量で合成する事に成功したので報告する. 5-acylamino-pentanoic acid は次に記載する二, 三の縮合剤と乾留すると 2-arylhydropyridine の混合物を生じ脱水素に依り容易に 2-arylpyridine が得られる. 即ち

* 第3報: 本誌 77, 550(1957).

** Inohana-machi, Chiba.

1) Tschitschibabin: Ber. 37, 1373(1904); Chem. Zentr. 1916, I, 921; Leben: Ber. 29, 1678(1896); Skraup: Monatsh. 4, 472; Forsyth: J. Chem. Soc. 1926, 2916; 落合: 本誌 69, 51(1949).