4-トルイジンを常法によりジアゾ化した液を滴下した。えられた黄色沈殿をロ別, 水洗, 乾燥してベンゼンから再結晶した。(II)からの他の染料も同様に合成した。

2-2'-オキシフェニルアゾ-4(または5)-メチル-5(または4)-フェニルイミダゾール (III-5) の合成

4(または5)-メチル-5(または4)-フェニルイミダゾール 0.02

mol を 100 ml のメタノールにとかし, NaOH 3 g を水 10 ml にとかした液を加えて冷し, o-アミノフェノール 0.02 mol を常法により, ジアゾ化した液を滴下した。生成した沈殿をロ別, 水洗, 乾燥してメタノール-水から再結晶して赤色粉状結晶をえた。(III)からの他の染料も同様に合成した。

(1968 年 4 月, 日本化学会第 21 年会発表)

キナゾロン誘導体のケイ光性^{*1,2}

(昭和 45 年 5 月 2 日 受理)

松岡 賢・谷井 寿一・北尾 悌次郎・小西 謙三^{*3}

キナゾロン誘導体のケイ光性におよぼす化学構造の影響を検討するため, ジオキサソ溶液中における紫外吸収スペクトルとケイ光スペクトルを測定した。そしてこれらケイ光強度とケイ光主波長におよぼす置換基の影響を調べた。2-メチル-3-フェニルキナゾリノン-(4) (2-1-1), 2-メチル-3-フェニル-6-アミノキナゾリノン-(4) (2-1-2), 2-スチリル-3-フェニルキナゾリノン-(4) (2-2-1), 2-メチル-3-フェニル-6,7-ベンゾキナゾリノン-(4) (2-3-1), および 2-メチル-3-フェニル-6,7-ベンゾ-8-アセチルアミノキナゾリノン-(4) (2-3-12) を比較すると, 6,7-アネレーション (2-3-1, 2-3-12) はより効果的に, そして 6-アミノ基 (2-1-2) は効果的にケイ光強度を増大させるけれども 2-スチリル基 (2-2-1) は逆に減少させることがわかった。

1 緒 言

従来からよく知られているケイ光母体の基本骨格をみると, 芳香環にエチレン基が結合し, これを助ケイ光基によって分子内環化させた化合物が多い。たとえばインドールやクマロンは 5 員環を形成し, 6 員環形成化合物としてはクマリン, イソクマリン, チオクマリン, カルボスチリル, キノリンなどがよく知られている。この場合, 5 員環化合物よりも 6 員環化合物の方が有効な共役系が得られるためにそのケイ光性が強いとされている。一方, 増ケイ光基としてのエチレン基をアゾメチン基で置き換えた化合物についても同じような見方ができるものと考えられる。事実, オキサゾール, チアゾール, イミダゾールなどはすぐれたケイ光母体として用いられている。ところがこの 6 員環化合物についてはほとんど知られておらず, さきのキノリンが見方を変えればこの部類に入ると考えられる程度である。そこで著者らは助ケイ光基として酸アミド結合を導入したものに相当する, いわゆるキナゾロン環に着目した。

キナゾロン化合物のケイ光性については, Am. Cy. Co. の特許¹と小田らの研究²から, わずかに 2-フェニル-3-H-キナゾリノン-(4) が知られているだけで, そのケイ光性はきわめて弱く, 固体状態でケイ光が認められるけれども, 溶液中では検出できない程度とされている。著者らはキナゾリノン-(4) 誘導体について, その構造と, ケイ光性の関係を知るため, キナゾリノン-(4)

骨格の 2, 3, 6, 7 位に置換基を導入した誘導体および 6,7-ベンゾキナゾリノン-(4) 誘導体を合成し, 各位置の置換基のケイ光性におよぼす影響と Annellation 効果について検討した。

2 結果および考察

2-1 2-メチル-3-フェニル-6-あるいは7-置換キナゾリノン-(4) のケイ光性

2-メチル-3-フェニルキナゾリノン-(4) 誘導体の合成はアントラニル酸およびその 6-あるいは7-ニトロ誘導体を無水酢酸で処理してアセトアントラニル誘導体とし, ついでアニリンと縮合させた。そしてニトロ誘導体は還元してアミノ誘導体とし, またさらにナフトトリアジニル体に誘導した。このようにして合成した誘導体は再結晶によって精製し, 元素分析によって確認した。

表 1 2-メチル-3-フェニル-6-または7-置換キナゾリノン-(4) の吸収およびケイ光スペクトル

化合物 No.	X	融 点 (°C)**	溶液スペクトル (ジオキサソ 1/3 × 10 ⁻⁴ mol/l)			
			吸収スペクトル		ケイ光スペクトル*	
			$\lambda_{\max}$ (mμ)	ϵ × 10 ⁻³	$F_{\max}$ (mμ)	RI (%)
2-1-1	-H	144.5~145	317	2.7	390	0.2
2-1-2	6-NH ₂	232.5~234	356	3.0	407	9.0
2-1-3	7-NH ₂	236~238	340	2.7	388	0.3
2-1-4		297~298	367	37.7	392	690
2-1-5		201~203	362	33.9	385	650

* 励起光は 2-1-1, 2-1-2, 2-1-3 については $\lambda_{\max}$ 相当波長を, 2-1-4, 2-1-5 については 365 mμ の光を用いた。RI は 2-メチル-3-フェニル-6,7-ベンゾキナゾリノン-(4) のケイ光強度を 100 とした時の相対値で表わした。

** 未補正。

*1 この報文を「合成繊維用ケイ光増日染料に関する研究 (第 14 報)」とする。

*2 前報 (第 13 報), 工化, 73, 1146 (1970)。

*3 Masaru MATSUOKA, Hisakazu TANII, Teizirō KITAO, Kenzō KONISHI 大阪府立大学工学部: 堺市百舌鳥梅町。

1) Am. Cy. Co. Fr. P. 1, 416, 418; Chem. Abst., 64, 14326 b (1966)。

2) 谷本重夫, 下条澄雄, 小田良平, 有機合成化学, 26, 151 (1968)。

これら化合物のジオキサン溶液中の吸収およびケイ光スペクトルの測定結果を表1に示した。なお測定試料の濃度は $1/3 \times 10^{-4}$ mol/l とし励起光には 365 mμ の光を用い、ケイ光強度は後述する化合物、2-メチル-3-フェニル-6,7-ベンゾキナゾリノン-(4), (2-3-1) の強度を 100 とした時の相対値であらわした。

2-メチル-3-フェニルキナゾリノン-(4), (2-1-1) は吸収波長が 317 mμ に、そしてケイ光波長が 390 mμ にあり、そのケイ光強度は弱く、溶液中でわずかにケイ光が測定できる程度である。しかし、6-位つまりアゾメチン基との共役位置にアミノ基を導入する (2-1-2) と吸収、ケイ光波長ともに長波長側に大きく移動し、ケイ光強度も 45 倍大きくなる。一方、7-位へのアミノ基の導入 (2-1-3) は吸収波長の赤色移動にこそ、わずかにその作用が認められるけれども、ケイ光スペクトルにはほとんどその効果をおよぼしていない。また、これらのアミノ基をナフトトリアジン基に置き換えた場合 (2-1-4), (2-1-5), これらの吸収スペクトルとケイ光強度に大きな変化がもたらされる。すなわち双方の化合物ともにいちじるしいケイ光強度の増大が認められる。このことはキナゾロン環部分とナフトトリアジン環部分との相互作用の結果と思われ、ここでも 6-位置換体 (2-1-4) の方がわずかなではあるがケイ光性に有利になっている。

2.2 2-スチリル-キナゾリノン-(4) のケイ光性

2-スチリル-キナゾリノン-(4) 誘導体は 2-メチル-キナゾリノン-(4) にベンズアルデヒド類を作用させ、脱水縮合させて合成した。これらスチリル誘導体の吸収およびケイ光スペクトルの測定結果は表2に示す。

表 2 2-スチリル-キナゾリノン-(4) の吸収
およびケイ光スペクトル

化合物 No.	X	R	融 点 (°C)**	溶液スペクトル (ジオキサン $1/3 \times 10^{-4}$ mol/l)			
				吸収スペクトル		ケイ光スペクトル*	
				$\lambda_{\max}$ (mμ)	$\epsilon \times 10^{-3}$	$F_{\max}$ (mμ)	RI (%)
2-2-1	-H	-H	248~249.5	336	24	—	<1
2-2-2	-OCH ₃	-H	275~276	345	28	—	<1
2-2-3	-NHCOCH ₃	-H	>300	350	33	—	<1
2-2-4	-H	-C ₆ H ₅	193.5~195	340	21	—	<1
2-2-5	-OCH ₃	-C ₆ H ₅	175~176	350	18	—	<1
2-2-6	-NHCOCH ₃	-C ₆ H ₅	260~264	354	19	—	<1

* 励起光には 365 mμ の光を用いた。RI は表1に同じ。 ** 未補正。

2-スチリルキナゾリノン-(4) 誘導体の吸収スペクトルは 2-メチル-キナゾリノン-(4) のそれ (表 1, 2-1-1) に比して、いちじるしい差異が認められる。つまり前者では吸収波長がかなり長波長側に移動し、吸光係数が約 10 倍近く大きくなっていることになる。しかしケイ光性はこれら化合物のいずれもきわめて弱く、固体状態ではケイ光が認められるが、溶液状態では検知できない程度である。このことはさきの特許記載の化合物、2-フェニルキナゾリノン-(4)^{1,2)} のケイ光性と同様であり、キナゾロン環の非平面性を示唆するとともに 2-位をととしての共役系の拡大はそのケイ光性にはかえって不利であることを示している。

2.3 2-メチル-3-置換-6,7-ベンゾキナゾリノン-(4) のケイ光性

2-メチル-3-置換フェニル-6,7-ベンゾキナゾリノン-(4) の合成は 3-アミノ-2-ナフトエ酸を無水酢酸で処理して、3-アセチルアミノ-2-ナフトエ酸の無水物とし、ついで *p*-位置換アニリン誘

表 3 2-メチル-3-置換フェニル-6,7-ベンゾキナゾリ
ノン-(4) の吸収およびケイ光スペクトル

化合物 No.	R	融 点 (°C)**	溶液スペクトル (ジオキサン $1/3 \times 10^{-4}$ mol/l)			
			吸収スペクトル		ケイ光スペクトル*	
			$\lambda_{\max}$ (mμ)	$\epsilon \times 10^{-3}$	$F_{\max}$ (mμ)	RI (%)
2-3-1	-C ₆ H ₅	143~145	362	2.8	412	100
2-3-2	-C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	205~206.5	362	2.9	412	98
2-3-3	-C ₆ H ₄ -NHCOCH ₃ -(<i>p</i>)	295~296	362	3.5	412	104
2-3-4	-C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ -(<i>p</i>)	247.5~248.5	362	3.0	497	32
2-3-5	-C ₆ H ₄ -NH ₂ -(<i>p</i>)	295(昇華)	362	3.0	430	10
2-3-6***	-C ₆ H ₄ -N ⁺ (CH ₃) ₃ -(<i>p</i>) CH ₃ SO ₃ ⁻	256~257	364	2.4	425	120
2-3-7***	-C ₆ H ₄ -SO ₃ Na-(<i>p</i>)	>300	364	2.7	425	138

* 表2に同じ。 ** 未補正。 *** 水。

導体を作用させる方法を用いた。このようにして合成した化合物の吸収およびケイ光スペクトルの測定結果を表3に示す。

2-メチル-3-フェニル-6,7-ベンゾキナゾリノン-(4), (2-3-1) は吸収波長が 360 mμ, ケイ光主波長が 410 mμ 付近にあり、化合物 (2-1-1) (表 1) に比して大幅な赤色移動とともに、約 500 倍ものケイ光強度の増大が認められる。このことはキナゾロン誘導体のケイ光性におよぼす Annellation 効果⁴⁾の大きさを示唆するものである。ところで、3-位置換フェニル基の置換基効果については、一貫性が見当らないけれども、とくにアミノ基 (2-3-5) とジメチルアミノ基 (2-3-4) の場合には、他の誘導体 (2-3-1 と 2-3-2) に比べ、吸収スペクトルの差異がまったく認められないにもかかわらず、ケイ光主波長が長波長側に移動し、ケイ光強度が極度に低下しているという異常性が認められる。しかし、このアミノ基をアセチル化したもの (2-3-3) やトリメチルアンモニウム基にかえたもの (2-3-6) はもはやさきの異常性を示さないようになる。このことは同じような異常性がアミノクマリン誘導体のケイ光性にも見出されている事実⁵⁾を考えあわせると一応つぎのように説明することができる。すなわち、異常性を示す場合にはアミノ基の対電子の励起エネルギー準位がケイ光性に不利な位置にあるためと考えるわけである。つまり、この場合には、光吸収によりまず $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起状態となり、これが急速に当該アミノ基に関連する $n \rightarrow \pi^*$ 励起状態に落ち、ついで三重項状態を経て、無放射的に基底状態にもどるのでケイ光波長は長波長側に移り、その強度がいちじるしく低下するものと考えられる。一方、このアミノ基を第四アンモニウム塩にしたり、アセチル化することにより、関連 $n \rightarrow \pi^*$ 励起状態の寄与がなくなるか、きわめて弱くなるため、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起状態が三重項状態に移らないで、ただちにケイ光を発生しながら基底状態に落ちるので強いケイ光が観察されるものと考えられる。しかし、いずれにしても増白染料として有効なイオン化基の導入がこのような形 (2-3-6 と 2-3-7) で可能となる。

さらに 2-メチル-8-置換-6,7-ベンゾキナゾリノン-(4) 誘導体のケイ光性を検討するため表4のような結果をえた。

これによると、8-位アミノ置換体 (2-3-8 と 2-3-9) の場合には、未置換体 (2-3-1) に比して、吸収波長の赤色移動と吸光係数の増大がえられるが、ケイ光強度の極度の低下が認められる。

*4 Annellation 効果については E. Clar, "Polycyclic Hydrocarbons I", Academic Press (1964), p. 40 参照。

3) 岡 和吉, 日野原忠男, 松井弘次, 工化, 71, 1010(1968)。

表 4 2-メチル-8-置換-6,7-ベンゾキナゾリノン-(4)の吸収およびケイ光スペクトル

化合物 No.	X	R	融 点 (℃)**	溶液スペクトル (ジオキサン 1/3×10 ⁻⁴ mol/l)			
				吸収スペクトル		ケイ光スペクトル*	
				$\lambda_{\max}$ (m μ)	ϵ ×10 ⁻³	$F_{\max}$ (m μ)	RI (%)
2-3-8	-NH ₂	-H	297~300	372	9.0	470	16
2-3-9	-NH ₂	-CH ₃	224.5~225	374	9.2	470	12
2-3-10	-NHCOCH ₃	-H	>300	368	4.8	428	184
2-3-11	-NHCOCH ₃	-CH ₃	260~261	370	5.1	430	186
2-3-12	-NHCOCH ₃	-C ₆ H ₅	269~269.5	368	4.7	425	134
2-3-13	-N(COCH ₃) ₂	-COCH ₃	241~242	368	5.3	417	184
2-3-14	-N(COCH ₃) ₂	-CH ₃	249~250	368	5.0	420	189

* 第2表に同じ。 ** 未補正。

このことはさきの異常性と同様な現象とも考えられるけれども、他の誘導体に対する吸収スペクトルの差異を考慮すれば、この場合には、溶媒効果⁴⁾も寄与していると考えるのが妥当なようである。この8-位アミノ基をアセチル化するとケイ光波長の青色移動をともなして強度は10倍以上にも増加する。そして、これら8-アセチルアミノ誘導体(2-3-10, 2-3-11, 2-3-12)のケイ光強度を比較することにより3-位置換基の微少な立体的影響がわかる。つまりこれらの吸収スペクトルには差異が認められないけれども、(2-3-12)のケイ光性が他より劣ることは3-位フェニル基と2-位メチル基との立体障害を示唆しているものと思われる。事実このことは分子モデルの結果とも一致する。また(2-3-8)と(2-3-9), (2-3-10)と(2-3-11)の対応化合物のスペクトルの比較からキナゾリノン誘導体のケト-エノール互変異性化についての知見もえられる。すなわち、この互変異性平衡については幾分認められている⁵⁾けれども、これら対応化合物の吸収およびケイ光スペクトルに差異が認められないところから、この異性化の寄与の程度はほとんどないものと思われる。

2.4 キナゾロン誘導体のケイ光性

キナゾロン誘導体のケイ光性を Leucophor WS 相当化合物である4-メチル-7-ジエチルアミノクマリンのケイ光強度と比較すると表5のようになる。3-フェニル-クマリンの対応化合物と思われる2-フェニルキナゾリノンや2-スチルキナゾリノンのケ

表 5 キナゾロン誘導体のケイ光性

化 合 物	$F_{\max}$ (m μ)*	RI (%)
2-3-10	428	30
2-3-1	412	15
2-1-2	407	1.5
2-1-4	392	104
—	≪1
401**	1.9
420	100

* 1/3×10⁴ mol/l ジオキサン溶液。 ** エタノール溶液。

イ光性がきわめて弱いにもかかわらず、アゾメチン基に対する核内共役位置に置換基を導入することより、とくに6,7-Annellationによっていちじるしくケイ光性を増大することができた。従ってキナゾロン誘導体においては従来のような2-フェニルキナゾロン型でなくて、6,7-ベンゾ-キナゾロン型、つまり Annellation 化合物において、新しいケイ光母体となりうることを見出した。

3 実 験

3.1 2-メチル-3-フェニル-6-あるいは7-置換キナゾリノン-(4)の合成

3.1.1 アセトアントラニル 文献⁶⁾によって合成し、リグロインより再結晶した。mp 79~81℃ (文献値⁶⁾ 80~81℃), 収率 98%。

3.1.2 2-メチル-3-(4'-置換フェニル)-キナゾリノン-(4) 文献⁶⁾の方法に準じて等モル量のアセトアントラニルと*p*-位置換アニリン誘導体をトルエン中で2時間還流するか、もしくは溶媒を用いず蒸発皿中で溶融した後再結晶した。合成した化合物の結果を表6に示す。

表 6 2-メチル-3-(4'-置換フェニル)-キナゾリノン-(4)

化合物 No.	3-位置換基	融点 (℃)*	再結晶溶媒	収率 (%)	分析値 (%)	
					実測値	計算値
2-1-1	-C ₆ H ₅	144.5~145	メタノール +水 (1:1)	96	C 77.16 H 4.91 N 11.59	C 76.27 H 5.08 N 11.86
2-1-6	-C ₆ H ₄ -NHCO· CH ₃ (<i>p</i>)	261~261.5	メタノール	75	C 70.00 H 5.13 N 14.21	C 69.62 H 5.12 N 14.33
2-1-7	-C ₆ H ₄ -OCH ₃ (<i>p</i>)	161~163	ジオキサン +水 (1:1)	83	C 72.69 H 5.04 N 9.97	C 72.18 H 5.26 N 10.53
2-1-8	-C ₆ H ₄ -COO· C ₂ H ₅ (<i>p</i>)	170.5~171.5 (174~175) ⁶⁾	エタノール	52	C 70.38 H 5.36 N 8.71	C 70.13 H 5.19 N 9.09
2-1-9	-C ₁₀ H ₇ -(2)	169~171	メタノール	66	C 79.50 H 5.38 N 9.29	C 79.72 H 4.90 N 9.79
2-1-10	-C ₁₀ H ₇ -(1)	162~164	メタノール	56	C 80.45 H 4.67 N 9.29	C 79.72 H 4.90 N 9.79

* 未補正。

3.1.3 5-ニトロアセトアントラニル 文献⁷⁾により5-ニトロ-2-トルイジンをアセチル化し、硫酸マグネシウムの存在下、過マンガン酸カリウムで酸化して5-ニトロアセトアントラニル酸とし、過剰の無水酢酸を用いて脱水閉環し析出した沈殿を四塩化炭素で洗浄した。mp 161~162℃ (文献値⁷⁾ 161~162℃)。

3.1.4 2-メチル-3-フェニル-6-ニトロキナゾリノン-(4) 等モル量のアニリンと5-ニトロアセトアントラニルを蒸発皿中でゆっくり加熱すると融解する。しばらく加熱をつづけると固化するので放冷後、アルコールで洗浄しジオキサンから再結晶する。mp 215~216℃ (文献値⁷⁾ 219~220℃), 収率 92%。

3.1.5 2-メチル-3-フェニル-6-アミノキナゾリノン-(4), (2-1-2) 2-メチル-3-フェニル-6-ニトロキナゾリノン-(4) 1.4 g をジオキサン 30 ml にとかし塩化第一スズ 5 g を 5 g の濃塩酸にとかした溶液を 90℃ で滴下する。そののち8時間、90℃ に保ち、放冷後水酸化ナトリウム溶液で強アルカリ性とし、エーテル

- 4) 7-アニリノ-クマリン誘導体のケイ光性における顕著な溶媒効果については梅本, 北尾, 小西, 工化, 73, 2200(1970)。
5) W.L.F. Armarego, *Advances in Heterocyclic Chem.*, 1, 266 (1963) Academic Press.

- 6) S.S. Parman, R.C. Arora, *Can. J. Chem.*, 46, 2519 (1968).
7) M.J. Bogert, E.P. Cook, *J. Am. Chem. Soc.*, 28, 1449 (1906).

抽出した。エーテルを留去して mp 200~225°C の淡黄色粉末を得た。メタノールから再結晶すれば mp 232.5~234°C。収率 56%。

分析値

C 72.44%, H 5.01%, N 16.85%

計算値 (C₁₅H₁₃N₃O として)

C 71.71%, H 5.18%, N 16.73%

3・1・6 4-ニトロアセトアントラニル

4-ニトロ-2-トリルジンを無水酢酸でアセチル化し、過マンガン酸カリウムで酸化して 4-ニトロアセトアントラニル酸とし、無水酢酸を用いて脱水閉環した。mp 138~139°C (文献値⁸⁾ 137~138°C)。

3・1・7 2-メチル-3-フェニル-7-アミノキナゾリノン-(4), (2-1-3) 4-ニトロアセトアントラニルに等モル量のアニ

リンを縮合させて 2-メチル-3-フェニル-7-ニトロキナゾリノン-(4) (mp 202~203°C, ジオキサンから再結晶, 収率 78%) を合成し, (2-1-2) と同様に還元して, 淡黄色粉末 (収率 90%) を得た。ジオキサンから再結晶すれば mp 236~238°C となる。

分析値 C 71.63%, H 5.48%, N 16.31%

計算値 (C₁₈H₁₃N₃O として)

C 71.71%, H 5.18%, N 16.73%

3・1・8 2-メチル-3-フェニル-7-ナフトリアジニルキナゾリノン-(4), (2-1-5) 2-メチル-3-フェニル-7-アミノキナゾリノン-(4) 2g を常法によりジアゾ化し, β-ナフチルアミン 1.2g をメタノール 20 ml にとかした溶液に 0°C 以下で加える。しばらく放置して氷浴をとり, 2 時間かきまぜると, 赤色沈殿が生成するのでろ過, 水洗する。メタノールから再結晶すれば mp 234~235°C の赤色粉末 2.5g が得られた。上記アゾ化合物 2g をビリジン 15 ml にとかし酢酸銅 2.4g を加え, 100°C で 2 時間反応させるとナフトリアジン環化合物が生成するので水に注ぎ, 水洗する。収量 1.5g (収率 75%), ジオキサンから再結晶すると mp 201~203°C となる。

分析値 C 75.51%, H 3.04%, N 16.91%

計算値 (C₂₅H₁₇N₅O として)

C 74.44%, H 4.22%, N 17.37%

3・1・9 2-メチル-3-フェニル-6-ナフトリアジニルキナゾリノン-(4), (2-1-4) (2-1-5) と同様にして, 2-メチル-3-フェニル-6-アミノキナゾリノン-(4) をジアゾ化し, β-ナフチルアミンにカップリング後酢酸銅で酸化し, 70% 収率で目的物をえた。ジオキサンから再結晶すると mp 297~298°C となる。

分析値 C 74.13%, H 3.71%, N 16.90%

計算値 (C₂₅H₁₇N₅O として)

C 74.44%, H 4.22%, N 17.37%

3・2 2-(4'-置換スチリル)-キナゾリノン-(4) の合成

3・2・1 2-メチル-3H-キナゾリノン-(4) アセトアントラニル 5g をエタノールに溶解し, 加熱しながら乾燥アンモニアガスを

表 7 2-(4'-置換スチリル)-3-置換キナゾリノン-(4)

化合物 No.	3-位置換基	4'-位置換基	融点 (°C)*	再結晶溶媒	収率 (%)	分析値 (%)	
						実測値	計算値
2-2-1	-H	-H	248~249.5	エタノール	72	C 77.73 H 4.04 N 11.24	C 77.42 H 4.84 N 11.29
2-2-2	-H	-OCH ₃	275~276	ジオキサン	65	C 73.64 H 4.94 N 10.07	C 73.38 H 5.04 N 10.07
2-2-3	-H	-NHCOCH ₃	>300	DMF+水 (1:1)	59	C 70.56 H 5.21 N 13.69	C 70.82 H 4.92 N 13.77
2-2-4	-C ₆ H ₅	-H	193.5~195	メタノール	75	C 81.58 H 4.04 N 8.55	C 81.48 H 4.94 N 8.64
2-2-5	-C ₆ H ₅	-OCH ₃	175~176	メタノール	40	C 77.84 H 4.73 N 7.83	C 77.97 H 5.08 N 7.91
2-2-6	-C ₆ H ₅	-NHCOCH ₃	260~264	メタノール	31	C 75.61 H 5.12 N 10.72	C 75.59 H 4.99 N 11.02
2-2-7	-C ₆ H ₄ -OCH ₃ (P)	-H	215.5~216.5	メタノール	65	C 78.34 H 4.92 N 7.81	C 77.97 H 5.08 N 7.91
2-2-8	-C ₆ H ₄ -OCH ₃ (P)	-OCH ₃	188~189	メタノール	69	C 74.93 H 5.21 N 7.15	C 75.00 H 5.21 N 7.29
2-2-9	-C ₆ H ₄ -OCH ₃ (P)	-NHCOCH ₃	256.5~257.5	ジオキサン	30	C 72.95 H 5.33 N 9.75	C 72.99 H 5.11 N 10.22

* 未補正

吹き込み, 1.5 時間還流後, 溶液を冷却すると, 針状結晶が得られる。収率 20%, メタノールから再結晶すると mp 228~232°C (文献値⁹⁾ 232~233°C)。

3・2・2 2-スチリル-3H-キナゾリノン-(4), (2-2-1) 2-メチル-3H-キナゾリノン-(4) と少過剰のベンズアルデヒドを油浴上で 180°C に 2 時間加熱後, 放冷し少量のメタノールで洗浄する。また同様にして 2-メチル-3-置換キナゾリノン-(4) と *o*-位置換ベンズアルデヒドの縮合によって 2-(4'-置換スチリル)-3-置換キナゾリノン-(4) 誘導体を合成した。これらの結果を表 7 に示す。

3・3 2-メチル-3-置換-6,7-ベンゾキナゾリノン-(4) の合成

3・3・1 4,5-ベンゾアセトアントラニル 3-アミノ-2-ナフトエ酸 8g と無水酢酸 36g を油浴上で 2 時間還流し, 過剰の無水酢酸を減圧下に留去して mp 160~163°C の粗製化合物 8.5g (収率 94%) を得た。ベンゼンから再結晶すれば mp 167~169°C となる。

3・3・2 2-メチル-3-フェニル-6,7-ベンゾキナゾリノン-(4),

表 8 2-メチル-3-(4'置換フェニル)-6,7-ベンゾキナゾリノン-(4)

化合物 No.	4'-位置換基	融点 (°C)*	再結晶溶媒	収率 (%)	分析値 (%)	
					実測値	計算値
2-3-1	-H	143~145	ジオキサン +水 (1:1)	21	C 80.52 H 5.14 N 9.58	C 79.72 H 4.90 N 9.79
2-3-2	-OCH ₃	205~206.5	メタノール	48	C 76.83 H 5.06 N 8.67	C 75.95 H 5.06 N 8.86
2-3-3	-NHCOCH ₃	295~296	ジオキサン +メタノール (1:1)	24	C 73.78 H 5.17 N 11.68	C 73.74 H 4.96 N 12.24
2-3-4	-N(CH ₃) ₂	247.5~248.5	ジオキサン	37	C 77.37 H 5.92 N 12.39	C 76.60 H 5.78 N 12.77
2-3-5	-NH ₂	295 (昇華)	ジオキサン	23	C 74.57 H 5.24 N 13.04	C 75.74 H 4.98 N 13.95
2-3-15	-CH ₃	202.5~203.5	メタノール	25	C 80.47 H 5.62 N 9.32	C 80.00 H 5.33 N 9.33
2-3-16	-COOC ₂ H ₅	176~179	エタノール	31	C 73.43 H 5.20 N 7.24	C 73.74 H 5.03 N 7.82

* 未補正

8) M. T. Bogert, H. A. Sell, J. Amer. Chem. Soc., 29, 528 (1907).

9) Weddige, J. Pr. [2], 36, 146; Beilstein, 24, 155.

(2-3-1) 4,5-ベンゾアセトアントラニル 2.1 g とアニリン 0.93 g を 20 ml のトルエン中、油浴上で6時間還流後、トルエンを留去し mp 125°C の固体 1.05 g を得た。他の 2-メチル-3-置換フェニル-6,7-ベンゾキナゾリノン-(4) 誘導体は (2-3-1) と同様、もしくは等モル量の 4,5-ベンゾアセトアントラニルと置換アニリン誘導体を蒸発皿中で溶解して合成した。これらの結果を表 8 に示す。

3・3・3 2-メチル-3-(4'-ナトリウムスルホフェニル)-キナゾリノン-(4), (2-3-7) 4,5-ベンゾアセトアントラニル 2.1 g とスルファニル酸 1.7 g をピリジン溶媒中で6時間還流した後、氷水に注ぎ生じた沈殿をロ別し、希水酸化ナトリウム溶液に溶解して活性炭処理をくり返し、希塩酸で中和して沈殿をロ別する。収量 2.8 g (収率 73%)。さらに、水酸化ナトリウム溶液で処理してナトリウム塩とし、酢酸ソーダを用いて塩析した。mp 300°C 以上。

分析値 C 55.58%, H 3.43%, N 6.22%

計算値 (C₁₉H₁₃N₃SO₄Na として)

C 58.76%, H 3.35%, N 7.22%

3・3・4 (2-3-4) のジメチル硫酸による 4 級塩化 (2-3-6) (2-3-4) 0.45 g とジメチル硫酸 0.5 g をジオキサン中で4時間還流し、放冷後析出する沈殿をロ別する。収量 80 mg, メタノールから再結晶すると mp 256~257°C となる。

分析値 C 59.62%, H 5.37%, N 8.86%

計算値 (C₂₃H₂₅N₃SO₅ として)

C 60.66%, H 5.49%, N 9.23%

3・3・5 3-アセチルアミノ-4-ニトロ-2-ナフトエ酸 文献¹⁰⁾ により 3-アセチルアミノ-2-ナフトエ酸を氷酢酸中で濃硝酸によってニトロ化して合成した。mp 196~198°C (文献値¹⁰⁾ 213°C 分解)。

3・3・6 4,5-ベンゾ-6-ニトロアセトアントラニル 3-アセチルアミノ-4-ニトロ-2-ナフトエ酸を無水酢酸と還流して脱水閉環した。収率 85%, mp 222~226°C。

3・3・7 2-メチル-3-フェニル-8-ニトロ-6,7-ベンゾキナゾリノン-(4) 4,5-ベンゾ-6-ニトロアセトアントラニル 3.07 g をアニリン中、120°C で1時間かきまぜ、放冷後沈殿をロ別し、少量のメタノールで洗浄すると mp 260~270°C の粗製化合物 2.9 g が得られる (収率 73%)。メタノールと水から再結晶すると mp 274~275°C となる。

3・3・8 2-メチル-3-フェニル-8-アセチルアミノ-6,7-ベンゾキナゾリノン-(4) (2-3-12) 2-メチル-3-フェニル-8-ニトロ-6,7-ベンゾキナゾリノン-(4) 1.7 g をジオキサン 100 ml に加え、塩化第一スズ 5.3 g を濃塩酸 3.8 ml にとかした溶液を加え、水浴上 70~80°C で4時間かきまぜる。放冷後溶液をアルカリ性にして沈殿をロ別する。収量 1.1 g, mp 230~245°C。精製が困難なのでアミノ体を無水酢酸でアセチル化した。ジオキサンから再結晶すると mp 269~269.5°C となる。

分析値 C 73.12%, H 4.64%, N 11.92%

10) B. E. Cross, H. D. K. Drew, *J. Chem. Soc.*, 1949, 1533.

計算値 (C₂₁H₁₇N₃O₂ として)

C 73.47%, H 4.96%, N 12.24%

3・3・9 2-メチル-3-H-8-ニトロ-6,7-ベンゾキナゾリノン-(4)

4,5-ベンゾ-6-ニトロアセトアントラニル 3.84 g をジオキサンにとかし還流下に乾燥アンモニアガスを3時間吹き込む。放冷後生じた沈殿をロ別する。収量 1.5 g (収率 39%)。ジオキサンと水から再結晶すれば mp 300°C 以上となる。

3・3・10 2-メチル-3-メチル-8-ニトロ-6,7-ベンゾキナゾリノン-(4) 上記化合物と同様にして、乾燥メチルアミンガスを吹き込んで合成した (収率 55%)。ジオキサンから再結晶すれば mp 272~274°C となる。

3・3・11 2-メチル-3置換-8-アミノ-6,7-ベンゾキナゾリノン-(4) (2-3-12) と同様にして対応する 8-ニトロ化合物を塩化第一スズと濃塩酸により還元してアミノ化合物 (2-3-8), (2-3-9) を得た。さらにアミノ化合物を無水酢酸中で2時間還流するとアセチル化され (2-3-13), (2-3-14) が得られる。これらを 2~5 倍モル量のアニリンとジオキサン中で2時間還流すると、ジアセチル化合物はモノアセチル化合物 (2-3-11) となり、また 3-位のアセチル基も加水分解されて (2-3-10) が得られる。これらの結果を表 9 に示す。

表 9 2-メチル-3-置換-8-置換-6,7-ベンゾキナゾリノン-(4)

化合物 No.	3-位置 換基	8-位置換基	融点(°C)*	再結晶溶媒	分析値(%)	
					実測値	計算値
2-3-8	-H	-NH ₂	297~300	ジオキサン	C 69.37	C 69.33
					H 4.18	H 4.49
					N 18.27	N 18.67
2-3-9	-CH ₃	-NH ₂	224.5~225	メタノール	C 69.86	C 70.29
					H 4.76	H 5.44
					N 17.41	N 17.57
2-3-10	-H	-NHCOCH ₃	>300		C 67.42	C 67.42
					H 4.95	H 4.87
					N 15.64	N 15.73
2-3-11	-CH ₃	-NHCOCH ₃	260~261	メタノール	C 67.63	C 68.33
					H 5.48	H 5.34
					N 14.34	N 14.95
2-3-13	-COCH ₃	-N(COCH ₃) ₂	241~242	メタノール	C 64.83	C 64.96
					H 5.01	H 4.84
					N 12.80	N 11.97
2-3-14	-CH ₃	-N(COCH ₃) ₂	249~250 (分解)		C 66.53	C 66.87
					H 5.37	H 5.26
					N 12.86	N 13.00

* 未補正

3・4 電子スペクトルの測定

電子スペクトル試料調製は溶媒としてジオキサンをを用い、1/3 × 10⁻⁴ mol/l の濃度とした。吸収スペクトルは、日立分光光度計 EPS-2 U 型を用いて測定した。ケイ光スペクトルは主として日立分光光度計 EPS-2 U 型に同ケイ光装置 L-3 型をつけ、励起光にはさきの報告¹¹⁾ と同様、365 mμ の単色光を用いた。また一部のケイ光スペクトルは日立分光ケイ光光度計 MPF-2 A 型を用いた。元素分析は柳本製作所製 CHN コーダー MT-I 型によって行った。

(1970 年 4 月, 日本化学会第 23 年会発表)

本研究にあたって実験の一部を担当された中本公平氏に感謝いたします。

11) 梅本, 北尾, 小西, 工化, 73, 1146 (1970).