3.9 2,3-ジアセチル-1,4-ジオキシフェナジン(IX)

I (2 g) を金属ナトリウム (0.36 g), アセトニルアセトン (0.84 g) とともにキシレン (2 ml) 中温浴上で加熱し, 2.5 時間後 V と同様に処理した。エタノールから再結晶。茶色微結晶, mp 241° ~ 242°C, 収率 33%。

分析値 N 9.45%

 $C_{16}H_{12}O_4N_2$ (IX) としての計算値 N 9.46%IR (KBr) ~ 3400, 2900, 2840, 1720 (肩), 1688, 1620, 1448, 1372, 1245 cm^{-1}

終りに元素分析でお世話になった理化学研究所有機微量分析班の諸氏に感謝する。

1,4,6,9- および 1,4,7,8-テトラオキシフェナジンの合成^{*1)}

(昭和39年10月8日受理)

小口 正 七

1,4-ジオキシフェナジン誘導体の金属に対するキレート生成能を調べるため 1,4,6,9-テトラオキシフェナジン(I)の合成を, Wohl-Aue 反応その他フェナジン合成の一般方法で試みたが成功しなかった。そこで 1,4-ジオキシ-6,9-ジメトキシフェナジン-2,3-ジカルボン酸エステル(IV)を窒素気流中加水分解し, 脱炭酸して, 1,4-ジオキシ-6,9-ジメトキシフェナジン(V)を得, これを脱メチルして目的物を得た。同じ方法により, 1,4-ジオキシ-7,8-ジメトキシフェナジン(IX)および 1,4,7,8-テトラオキシフェナジン(II)を得た。これら化合物は, 比較的少数の金属イオンと有色キレートをつくった。

1 緒 言

1,4-ジオキシフェナジン誘導体の 8-オキシキノリン構造を分子内に一対有するため, 金属イオンと有色のキレートをつくりやすいのが, さらに特異性あるキレートをつくる配位子を得る目的から表題の誘導体の合成を企図した。1,4,6,9-テトラオキシフェナジン(I)は三座配位子となる可能性ある構造を分子内に一対有するため, 特定の金属との間に高分子のキレート生成が期待される。1,4,7,8-テトラオキシフェナジン(II)には同様な関係は期待できないが, 配位子の溶解度, キレート生成能などを前者と比較

するために合成した。

2 実験結果および考察

I は一般のフェナジン合成法により簡単に合成できそうであるが合成困難であった。すなわち I のテトラメチルエーテルを Wohl-Aue 反応を利用して得るため, 吉岡の方法³⁾を参考にして, ニトロヒドロキノンジメチルエーテルとアミノヒドロキノンジメチルエーテルとをトルエン中, 水酸化カリウムとともに加熱還流し, 生成物をアルミナ充填のカラムクロマトグラフにかけ, 無色結晶と黄橙色結晶を得た。前者は濃硫酸によりアジンの呈色なく, IR の結果からジフェニルアミン誘導体と推定, 後者は濃硫酸によりアジンの呈色あり, 元素分析, IR の結果からトリメトキシフェナジンと推定された。吉岡³⁾は *o*-アニシジンとニトロベンゼンとの Wohl-Aue 反応において, 1 個のメトキシ基の離脱閉環が起り, フェナジンおよびフェナジン-*N*-オキシド誘導体の生ずることを報告しているが, 本実験においても 1 個のメトキシ基の離脱閉環が起りトリメトキシフェナジンを生じたものと考え。2-アミノ-3-ニトロヒドロキノンジメチルエーテルと 2-ブロムヒドロキノンジメチルエーテルあるいは 2-ブロム-3-ニトロヒドロキノンジメチルエーテルとの縮合よりジフェニル誘導体を経て I の誘導体を得る試みは, 前者を得るためのジニトロヒドロキノンジメチルエーテルの部分還元が川合ら⁵⁾の報告した二硫化ナトリウムによる方法以外に硫化アンモニウムを用いても同じく成功しないため行えなかった。*O*-キノロンと *O*-ジアミンからのフェナジン誘導体の合成法^{6,7)}は 2,3-ジアミノヒドロキノンジメチルエーテルをジアゾ化してジオキシ化合物とする過程で樹脂化が起り, *O*-キノロンが得られなかった。

- (I) $R=R_1=R_3=H, R_2=OH$
- (Iac) $R=R_3=H, R_1=Ac, R_2=OAc$
- (II) $R=R_1=R_2=H, R_3=OH$
- (IIac) $R=R_2=H, R_1=Ac, R_3=OAc$
- (III) $R=R_1=R_2=R_3=H$
- (IIIac) $R=R_2=R_3=H, R_1=Ac$
- (IV) $R=COOC_2H_5, R_1=R_3=H, R_2=CH_3O$
- (V) $R=COOH, R_1=R_3=H, R_2=CH_3O$
- (VI) $R=R_1=R_3=H, R_2=CH_3O$
- (VIac) $R=R_3=H, R_1=Ac, R_2=CH_3O$
- (VII) $R=COOC_2H_5, R_1=R_2=H, R_3=CH_3O$
- (VII) $R=COOH, R_1=R_2=H, R_3=CH_3O$
- (IX) $R=R_1=R_2=H, R_3=CH_3O$
- (IXac) $R=R_2=H, R_1=Ac, R_3=CH_3O$
- (X) $R=COOC_2H_5, R_1=R_2=R_3=H$
- (XI) $R=COOH, R_1=R_2=R_3=H$

*1 この報文を“含窒素複素環キレート試薬の研究(第2報)”とする。

† Shoshichi OGUCHI 東京学芸大学化学教室, 東京都小金井市

1) 前報(第1報), 小口, 日化 88, 246(1965)。

2) S. Kawai, K. Kimura, T. Furuhashi, *Proc. Japan Acad.*, 29, 333 (1953)。

3) 吉岡, 薬誌 72, 1128(1952)。

4) I. Yoshioka, H. Otomatsu, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* 2, 53 (1954)。

5) 川合, 鈴木, 日化 80, 338(1959)。

6) F. Wrede, E. Strack, *Ber.* 62, 2051(1929)。

7) A. R. Surrey, “*Org. Syntheses*” 26, 86(1946)。

表 1 フェナジン誘導体

番号	R	R ₁	R ₂	R ₃	融点 (°C)	分子式	元素分析 (%)					
							C		H		N	
							分析値	計算値	分析値	計算値	分析値	計算値
I	H	H	OH	H	320<(分解)	C ₁₂ H ₈ O ₄ N ₂	56.58 ⁽¹⁴⁾	59.02	3.09	3.30	10.63	11.47
Iac	H	Ac	OAc	H	281~282	C ₂₀ H ₁₆ O ₆ N ₂	57.93	58.25	3.68	3.91	6.66	6.79
II	H	H	H	OH	360~365(分解)	C ₁₂ H ₈ O ₄ N ₂	57.84 ⁽¹⁴⁾	59.02	3.12	3.30	10.88	11.47
Iiac	H	Ac	H	OAc	187~188	C ₂₀ H ₁₆ O ₆ N ₂	57.84 ⁽¹⁴⁾	58.25	3.52	3.91	6.80	6.79
III	H	H	H	H	230~232 ⁽¹⁴⁾	C ₁₂ H ₈ O ₂ N ₂	66.34 ⁽¹⁴⁾	67.92	3.62	3.80	13.08	13.20
IIiac	H	Ac	H	H	194 ⁽¹⁾	C ₁₆ H ₁₂ O ₄ N ₂	64.55	64.86	4.05	4.08	9.31	9.46
V	COOH	H	CH ₃ O	H	185~187(分解) ⁽¹⁾	C ₁₆ H ₁₂ O ₆ N ₂	—	—	—	—	8.03	7.78
VI	H	H	CH ₃ O	H	219~220	C ₁₄ H ₁₂ O ₄ N ₂	57.34 ⁽¹⁴⁾	61.76	5.06	4.44	9.47	10.29
VIac	H	Ac	CH ₃ O	H	163~164	C ₁₈ H ₁₆ O ₆ N ₂	60.23	60.67	4.16	4.53	7.98	7.86
VIII	COOH	H	H	CH ₃ O	235~238(分解) ⁽¹⁾	C ₁₆ H ₁₂ O ₆ N ₂	—	—	—	—	8.12	7.78
IX	H	H	H	CH ₃ O	258~259	C ₁₄ H ₁₂ O ₄ N ₂	58.42 ⁽¹⁴⁾	61.76	4.98	4.44	9.61	10.29
IXac	H	Ac	H	CH ₃ O	202~203	C ₁₈ H ₁₆ O ₆ N ₂	60.23	60.67	4.16	4.53	7.78	7.86
X	COOH	H	H	H	224(分解) ⁽¹⁾	C ₁₄ H ₈ O ₆ N ₂	—	—	—	—	8.95	9.33

注 a) F. E. King, N. G. Clark, P. M. H. Davis, *J. Chem. Soc.* 1949, 3012. mp 230°C.

b) I. Yoshioka, H. Otomasu, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* 2, 51(1954). III mp 232~234°C. IIac 195°C.

c) 測定時の温度上昇速度によりこの範囲外のときもある。

そこで著者らがさきに合成した 1,4-ジオキシフェナジン-2,3-ジカルボン酸ジエチル⁽⁹⁾(X)を用い既知物質 1,4-ジオキシフェナジン(III)⁽¹⁰⁾を得る予備実験を行なった。窒素気流中 X を希アルカリ水溶液と加熱して加水分解したのち、酸性としてジカルボン酸(XI)を沈殿として得た。これを減圧下加熱して脱炭酸し、昇華物として III を得た。減圧下の加熱脱炭酸の際、アルコール不溶の重合物を一部生じ、これが XI の場合は比較的少なかったが、1,4-ジオキシ-6,9-ジメトキシフェナジン-2,3-ジカルボン酸(V)の際には相当量となったため、これを避ける脱炭酸の方法を検討した。キノリン中で XI を加熱する方法、あるいはキノリン中銅粉と加熱する方法⁽¹¹⁾はともに樹脂化が起り成功しなかった。一般にキノンカルボン酸の脱炭酸は容易に起る⁽¹²⁾。そこで X のエタノール溶液を、つくりたての塩化鉄(III)水溶液で酸化して 1,4-ジオキシフェナジン-2,3-ジカルボン酸ジエチル(XII)を得た。このエステルは室温下アルカリ水溶液に投入するのみでただちに加水分解されるが、得られたキノンジカルボン酸はキノンモノカルボン酸にくらべ脱炭酸はきわめて困難で、水溶液や酸性溶液を加熱しても脱炭酸は認められなかった。V を硫酸とクロム酸⁽¹²⁾により酸化脱炭酸する試みもうまくいかなかった。

結局 X で成功した方法、加水分解、減圧下加熱脱炭酸が最良の方法であった。1,4-ジオキシ-6,9-ジメトキシフェナジン-2,3-ジカルボン酸ジエチル⁽⁹⁾(X)より V を経て 1,4-ジオキシ-6,9-ジメトキシフェナジン(VI)⁽¹²⁾を、また 1,4-ジオキシ-7,8-ジメトキシ

フェナジン-2,3-ジカルボン酸ジエチル⁽⁹⁾よりジカルボン酸(VIII)を経て、1,4-ジオキシ-7,8-ジメトキシフェナジン(IX)を得た。VIII の脱炭酸は IX の融点が VIII の融解分解点より高いため、比較的容易に好収量で行なわれた。

VI, IX は水酢酸、臭化水素酸と加熱することにより容易に脱メチルされて、それぞれ I, II を生じた。

I, II のエタノールに対する溶解度は III より減少し、融点は高くなった。しかしアセチル化すると溶解度も増し、融点も低くなった。これらの関係から I, II はそれぞれ分子間に比較的強い水素結合を有しているものと思われる。各合成物の物性、元素分析の結果を表 1 に示す。水酸基の遊離した化合物の炭素の分析値はあわないものが多いが、アセチル化すると合うようになる。これらの関係は、この型の化合物に一般に認められる傾向⁽¹⁰⁾である。通常金属イオン 20 種について、pH 5, 8, 12 におけるキレート生成能をスポットテストで調べたところ、比較的少ない種類について彩色の沈殿が得られた。しかし行なった金属イオンの範囲では 1 に特異的な金属キレートは認められなかった。

3 実験の部

3.1 ニトロヒドロキノンジメチルエーテルとアミノヒドロキノンジメチルエーテルの Wohl-Aue 反応

ニトロヒドロキノンジメチルエーテル 5g, アミノヒドロキノンジメチルエーテル 5g, 水酸化カリウム 15g をよく混合し、75 ml のトルエンを加え、油浴中で 5 時間加熱還流した。冷後トルエン層を分取し、トルエン層に希塩酸を加えてふり、塩酸層を分液してろ過し、アンモニア水により中和すると結晶を析出した。収量 0.97g。乾燥した粗結晶をベンゼンに溶かしアルミナ充て

8) 川合、島越、藤木、柴田、大誌、柳原、小川、日化 80, 788(1959)。

9) F. E. King, N. G. Clark, P. M. H. Davis, *J. Chem. Soc.* 1949, 3012.

10) A. F. Shepard, N. R. Winslow, J. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 52, 2983(1930)。

11) J. U. Nef, *Ber.* 18, 3496(1885)。

12) C. F. Koelsch, D. J. Byers, *J. Am. Chem. Soc.* 62, 561(1940)。

*2 この方法は最初恩師川合真一先生の研究室で試みられたが目的物を得るにいたらなかった。先生に深く感謝します。

13) 川合、大川、矢田、細井、村越、島島、日化 80, 551, 555(1959); 野口、日化 80, 799(1959)。

ンのカラムを通し、ベンゼンで展開した。最下層にかすかに黄色、中間層に橙色、最上層に暗色に着色した3層に分離した。最下層をベンゼンで溶出し、ベンゼンを追いだしたのち少量の淡黄色結晶を得た。石油エーテルで再結晶をくり返すと白色リン片状の結晶を得た。mp 114°~115°C。濃硫酸によりアジンの呈色なく、IR*3 に 1280 cm⁻¹ の吸収が強くでるからジフェニルアミンの誘導体であろう。中間の橙色のカラムからベンゼンで溶出し、ベンゼンを追いだしたのち、析出した結晶を素焼板上乾燥し、エタノールから再結晶、さらに石油エーテルから再結晶すると黄橙色微結晶を得た。mp 223°~224°C。濃硫酸により深青色に呈色した。

分析値 C 66.31%, H 5.40%, N 10.50%

C₁₅H₁₄O₃N₂(トリメトキシフェナジン)としての

計算値 C 66.65%, H 5.22%, N 10.37%

IR 2920(w), 2830(w), 1590(w), 1495(s), 1460(s), 1267(s), 1225(vs), 1050(m), 1030(s)cm⁻¹

3.2 ジアルコキシ-1,4-ジオキシフェナジン-2,3-ジカルボン酸エステルの加水分解

3.2.1 1,4-ジオキシフェナジン-2,3-ジカルボン酸(XI): 三つ口フラスコの一端に不活性気体導入管を、他に還流冷却器と滴下漏斗をつけ、還流冷却器の上端に気体導出管をつけた。Xを入れエタノールを少量加えて粉末をうるおし、あらかじめ加熱して酸素を追いだした水でつくった水酸化ナトリウム溶液を窒素の導入下流入した。生じた濃緑色溶液を水浴上加熱し、緑色が青色に変わってからさらに 30 分加熱した。この間、窒素を通じつづけた。冷却後漏斗から希塩酸を加えて酸性にすると赤紫色の沈殿物を生じた。収率 88%。アセトンから再結晶すると小豆色の粉末を得た。mp 224°C 付近(分解)。アルコール、アセトンに冷時やや溶、温時易溶、水、エーテル、酢酸エチル、酢酸に冷時不溶、熱時やや溶、炭酸ナトリウム水溶液に易溶。

3.2.2 1,4-ジオキシ-6,9-ジメトキシフェナジン-2,3-ジカルボン酸(V): 3.2.1 と同じ操作で得た。ただしⅣのナトリウム塩は比較的水に難溶のため、Ⅳの 1g あたり 0.4g の水酸化ナトリウムを 120ml の酸素を含まない水に溶かした希アルカリ水溶液と5時間以上加熱した。最初黄緑色の液は、加水分解終了後は青紫色となった。塩酸酸性により濃い紫味赤の沈殿を生じた。mp 185°~187°C (分解点)(アセトンより)。再結晶にエチルアルコールを用いるとカルボン酸の一部がエステル化されるので不適当であった。

3.2.3 1,4-ジオキシ-6,7-ジメトキシフェナジン-2,3-ジカルボン酸(VIII): 3.2.1 と同じに行なった。アルカリ液中緑色であるエステル(Ⅷ)は、加水分解の進行に応じ赤味紫に変わった。塩酸酸性により橙褐色となった。収率 88%, 橙褐色粉末, mp 235°~238°C (分解)(水酢酸より)。

3.3 フェナジンジカルボン酸の脱炭酸

3.3.1 1,4-ジオキシフェナジン(III): Xを試験管に入れ、中間に軽く綿をつめ、3mmHg に減圧し、油浴中 180°~210°C に加熱すると赤色結晶が昇華した。収率 71%, mp 230°~232°C。文献²⁾にしたがってニトロヒドロキノンジメチルエーテルとアニリンとから Wohl-Aue 反応により合成した 1,4-ジメトキシフェナジンの脱メチル化物と混融して融点降下を認めず、IR も同一の吸収を示した。

UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 240(log ϵ 4.89), 285(5.11), 358(4.07), 378(4.07), 490(3.76)m μ

IR 3450(w), 3280(s, 幅広), 1639(w), 1480(s), 1405(s), 1333(s), 1235(s), 1195(s), 1047(m), 819(s), 765(s)cm⁻¹

ジアセチル化物(Ⅱac)

無水酢酸と酢酸ナトリウムから常法により得た。黄色柱状結晶, mp 194°C。

3.3.2 1,4-ジオキシ-6,9-ジメトキシフェナジン(VI): 3.3.1 と同様に 3mmHg 減圧下 180°~190°C の油浴中で加熱すると融解発泡した。反応液に炭酸水素ナトリウム水溶液を加え短時間加熱後ろ過し、未分解のカルボン酸を除き、つぎにアセトンに溶かして不溶物を除き、アセトンを追いだしたのちエタノールから再結晶した。光沢ある濃い紫味赤のリン片状結晶。mp 219°~220°C。リグロインに冷時不溶、熱時やや溶、アルコールおよび酢酸エチルに冷時難溶、熱時溶。クロロホルムに冷時やや溶、熱時易溶、アセトンに冷時溶、酢酸エチルによる再結晶は一部アセチル化が起るので好ましくなかった。濃硫酸により緑青色に呈色した。

UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 243(3.42), 288(4.53), 480(3.06), 490(3.11), 498(3.11), 509(3.16)m μ

IR 3440(m), 3200(m, 幅広), 2920(w), 1638(m), 1610(m), 1495(vs), 1460(m), 1390(w), 1335(vs), 1260(s), 1190(vs), 1123(vs), 1040(w), 820(m), 733(m)cm⁻¹

ジアセチル化物(Ⅱac)

無水酢酸と酢酸ナトリウムから常法により得た。紫味赤色長柱状結晶, mp 163°~164°C。濃硫酸により黄緑に呈色。IR 3200cm⁻¹ の吸収は消え、1750cm⁻¹ に吸収が現われた。

3.3.3 1,4-ジオキシ-7,8-ジメトキシフェナジン(IX): 3.3.1 と同様 3mmHg, 浴温 230°~240°C に加温すると橙褐色のⅨは融解することなく赤褐色に変わった。炭酸水素ナトリウム水溶液で処理後ベンゼンから再結晶。収率 95%, 赤褐色結晶, mp 258°~259°C。エタノール、ベンゼン、アセトンに冷時わずかに溶、熱時やや溶、ジオキサン、酢酸に冷時やや溶、熱時溶、濃硫酸により黄褐色に呈色。

IR 3400(s), 3200(m, 幅広), 1635(m, 幅広), 1490(s), 1427(m), 1375(m), 1235(s), 1210(s), 1055(m), 1000(m), 835(m)cm⁻¹

ジアセチル化物(Ⅱac)

黄褐色結晶, mp 202°~203°C。

3.4 1,4-ジオキソフェナジン-2,3-ジカルボン酸

3.4.1 1,4-ジオキソフェナジン-2,3-ジカルボン酸ジエチル(XII): Xをエタノールに溶かし、2N 塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると紫青色を呈した。黄褐色に変ずるまで加えると黄色針状結晶が析出した。ろ過水洗し、エタノールから再結晶。黄色針状結晶, mp 214°C。

分析値 N 7.85%

C₁₅H₁₄O₆N₂(Ⅻ)としての計算値 N 7.91%

UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 240(4.22), 270(4.26), 300(4.14)m μ

3.4.2 1,4-ジオキソフェナジン-2,3-ジカルボン酸(XIII): Ⅻをエタノールでうるおし、これに希水酸化ナトリウム水溶液を加えるとただちに濃緑色となり溶解した。塩酸酸性として生じた沈殿をろ過水洗する。収率定量的。ベンゼンに熱時不溶、エタノール

*3 とくにとわりのないものは臭化カリウムの値を示す。

ルに熱時やや溶、冷水にやや溶、熱水に溶。赤橙色微結晶(水より), mp 222°~223°C (分解)。

分析値 N 9.24%

C₁₄H₆O₆N₂(Ⅻ)としての計算値 N 9.40%

3.4.3 XIII の脱炭酸: Ⅻの水溶液をそれぞれ沸騰しても、また塩酸酸性液中加熱しても脱炭酸は認められなかった。Ⅻをキノリン中、銅粉なしで熱しても、銅粉とともに熱してもともに 180°C 付近で発泡した。40 分加熱後塩酸を含む氷水中にあげ、析出物をろ過し、黒色の析出物をベンゼンで抽出し、ベンゼンを追いだしきわめてわずかの結晶物(mp 147°~150°C)を得たが、ベンゼン不溶部にくらべあまりに微量のため何かは確認しなかった。

3.5 1,4,6,9-テトラオキシフェナジン(I)

Ⅲ 0.7 g を氷酢酸 20 ml に溶かし、48% 臭化水素酸 40 ml とともに 8 時間還流加熱し、1 夜放置後析出結晶をろ過した。水、アンモニア水、水の順に洗浄したのちアセトンに溶かし、ろ過、残留物を除きアセトンを追いだして I を得た。収率 96%。紫色柱状結晶(エタノールより), mp 320°C 以上。はっきりした融点は認められず次第に黒変した。濃硫酸により黄緑色に呈色。

UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 243(3.57), 290(4.47), 482(3.18), 486(3.20), 498(3.15), 502(3.16), 509(3.14)m μ

IR 3350(s, 幅広), 1627(w, 幅広), 1480(s), 1380(s), 1218(s), 1100(s), 847(w), 835(w), 740(m)cm⁻¹

アセチル化物(Iac)

常法により無水酢酸と酢酸ナトリウムとから得た。mp 281°~282°C (アセトンより)。

3.6 1,4,7,8-テトラオキシフェナジン(II)

I と同様にして 71% の収率で得た。茶色粉末, mp 360°~365°C (分解)(エタノールより)。濃硫酸により黄褐色呈色。

アセチル化物(Iac)

黄茶色結晶, mp 187°~188°C (メタノールより), 収率 71%。

3.7 I, II, V, VI, VIII, IX と金属イオンとの反応

供試イオンはつぎの 20 種である。

Ba(Ⅱ), Sr(Ⅱ), Ca(Ⅱ), Mg(Ⅱ), Al(Ⅲ), Mn(Ⅱ), Zn(Ⅱ), Cr(Ⅲ), Cd(Ⅱ), Fe(Ⅱ), Fe(Ⅲ), Co(Ⅱ), Ni(Ⅱ), Sn(Ⅱ), Pb(Ⅱ), As(Ⅲ), Cu(Ⅱ), Hg(Ⅱ), Hg(Ⅰ), Ag(Ⅰ)。

点滴板上に pH 5, 8, 12¹⁴⁾の緩衝液を 3 滴ずつとり、これに金属イオン溶液(1 mg/ml)を 1 滴加え、0.005~0.003 mol/l の各配位子のアルコール溶液 1 滴を加えて、金属イオンを加えないものとの比較により変化のあるものを調べた定性的な結果をつぎに示す。カッコ内は生じた沈殿の色および pH を示す。

I: Pb(Ⅱ)(青 pH 5, 8), Hg(Ⅱ)(暗紫 pH 8)

II: Fe(Ⅲ)(赤茶 pH 5), Hg(Ⅰ)(赤褐 pH 5)

V: Fe(Ⅲ)(青味紫 pH 5, 8), Fe(Ⅱ)(紫 pH 5), Cu(Ⅱ)(赤味紫 pH 5, 8)

VI: Pb(Ⅱ)(紫 pH 8)

VIII: Cu(Ⅱ)(黄緑 pH 5; 青緑 pH 8), Fe(Ⅱ)(青緑 pH 5; 黄緑 pH 8)

IX: Cu(Ⅱ)(淡緑 pH 5, 8), Ag(Ⅰ)(緑 pH 5, 8)

終りに実験の一部に協力された川名政次郎君に感謝する。また元素分析でお世話になった理化学研究所有機微量分析班の諸氏に感謝する。

14) 実験の条件についてはつぎの文献を参考にした。

H. Irving, E. J. Butler, M. F. Ring, *J. Chem. Soc.* 1949, 1489;
H. Irving, Mrs. H. S. Rossotti, *Analyst* 80, 245(1955); D. Betteridge, P. K. Todd, Q. Fernand, H. Freiser, *Anal. Chem.* 35, 729(1963).

β-ピネンの四酢酸鉛による酸化

(昭和 39 年 9 月 30 日受理)

佐 藤 猛†

氷酢酸およびベンゼン中で β-ピネンの四酢酸鉛による酸化を行なった。その結果、主生成物として氷酢酸中ではミルテニルアセテート、バリリルアセテート、ノビネングリコールジアセテート、1-*p*-メンテン-7,8-ジオールジアセテートを得、ベンゼン中では *trans*-ビノカルベオールアセテートとビノールヒドラートジアセテートを得た。さらにそれら生成物の生成経路について考察した。

1 緒 言

オレフィン化合物に対する四酢酸鉛の反応に関しては古くから多くの報告が見られ、近時、Criegee²⁾, Whitham³⁾, Alkonyi⁴⁾らは反応機構について詳細に述べているが、β-ピネンに対する四酢酸鉛の反応は松原¹⁾の報告以外に見あたらない。松原はβ-ピネンを氷酢酸と無水酢酸の混合液に溶解して、反応温度 60°C で酸

化鉛(Ⅱ,Ⅲ)を加え、生成する四酢酸鉛をただちに反応に関与させ、主反応生成物としてノビネングリコールジアセテート、8(9)-*p*-メンテン-1,7-ジオールジアセテート、ミルテニルアセテート、バリリルアセテートを認め、副生成物としてビノールヒドラートジアセテート、1-*p*-メンテン-8,9-ジオールジアセテート、β-テルピニルアセテートの生成を認めている。

Criegee ら²⁾は一般に極性溶媒中では二重結合に対する親電子の攻撃から反応が開始され、非極性溶媒中では二重結合の隣りの炭素へのアリル置換がまず起ると考えている。そこで著者はβ-ピネンを 65°C で四酢酸鉛により酸化する際に極性溶媒と非極性溶媒による反応生成物の差違を検討するとともにその生成経

† Takeshi SATO 日本テルバン化学株式会社研究部, 神戸市灘合区脇浜町

1) 松原, 日化 75, 809, 894(1954).

2) R. Criegee, *Angew. Chem.* 70, 171(1958).

3) G. H. Whitham, *J. Chem. Soc.* 1961, 2232.

4) I. Alkonyi, *Ber.* 96, 1873(1963).