電子密度を大きくする効果が大きく影響していると考えてよい。こうして電子密度の大きなチオアミドほどハロゲンの付着する炭素(分極によって陽性)をすみやかに攻撃することは明らかで^{*6}, この種の反応を S_N2 型反応と考えてもよいように思われる。

図 4, 5 から反応定数として -0.90 , -0.96 を得る。これもほとんど同じであるので多分特定の臭化フェナシルがチオベンズアミドと反応する場合の反応定数は -0.93 と考えてよいであろう。したがって置換基定数 σ_1 の置換基をもつ臭化フェナシルと置換基定数 σ_2 の置換基をもつチオベンズアミド間の反応速度定数はたとえば 30°C では次式で示されることになる(40°C では

0.176 のかわりに 0.474 とする)。

$$\log k = 0.176 + 0.48\sigma_1 - 0.93\sigma_2 \quad (30^\circ\text{C})$$

なお実際にチアゾール環が生成する速度は上式で得られる速度より遅いわけであるが, チオ尿素と臭化 p -ニトロフェナシルとの場合⁹⁾には両者はほとんど一致していたことなどからして, チアゾールの生成するはやすさの一応の目安として上式からの値を利用できる。活性化エネルギーは $12\sim 16\text{ kcal/mol}$ でチオ尿素などの場合よりやや大きい。また不揃いであるのは一般に速度定数が小さいためこの方法での測定誤差がやや多くなったためと考えている。

終りに本研究に協力された長尾 信, 小平和慶, 加藤雅子, 羽生哲朗の諸君に感謝する。

(1962 年 4 月, 日本化学会第 15 年会(一部)発表)

*6 アミド, アミジンはチオアミドにくらべハロケトンとあまり反応しないといわれるが, これは電子密度の効果よりも第 2 周期元素と第 3 周期元素との差異によるものであろう。

5,8-ジオキシ および 6,7-ジオキシキノキサリン-2,3-ジチオール

および誘導体の合成^{*1, *2}

(昭和 39 年 11 月 9 日受理)

小 口 正 七†

分子内に官能基を数多く有する化合物のキレート生成能をみるため表題の化合物(I, II), およびそれらの O -メチル誘導体(III, IV)を合成した。

1 緒 言

分子内に官能基を数多く有する化合物のキレート生成能の傾向を知ることは, 有益であり興味ある問題である。5,8-ジオキシキノキサリン(A)は各種金属と多彩の沈殿をつくるが^{1)~3)}, キノキ

ザリン-2,3-ジチオール(B)はニッケル, コバルト, パラジウムと特異的な鋭敏な呈色沈殿反応⁴⁾を起す。一方 8-オキシキノリン⁵⁾と 2-メルカプトキノリン⁶⁾の OH , SH の pK_a 値はそれぞれ 9.89 , 10.21 で後者の方がわずかに値が大きい。A 型と B 型の構造を同一分子内に持つ化合物の挙動を見るため表題の化合物およびそれらの関連誘導体を合成した。

2 実験結果および考察

5,8-ジオキシキノキサリン-2,3-ジチオール(I)の合成のため, Lane⁶⁾の方法を参考にして, まず 2,3-ジクロロ-5,8-ジオキシキノキサリン(VII)を得た。2,3-ジアミノヒドロキノキシメチルエーテル⁷⁾を用いる 2,3-ジオキシ-5,8-ジメトキシキノキサリンの合成は, シュウ酸エチルを用いるより¹⁰⁾, $3\sim 4\text{ N}$ の塩酸溶液中, シュウ酸と加熱する方法の方が容易に純品が得られた。この場合は生成物が希塩酸にほとんど溶けないため, 収量はきわめて良好であった。2,3-ジクロロ-5,8-ジメトキシキノキサリン(VII)への変化は文献¹⁰⁾にしたがってオキシ塩化リンを用いた。VII の脱メチルはベンゼン中無水塩化アルミニウムを用いて行なったが, 得られた物質は $\text{mp } 244^\circ\text{C}$ で文献⁹⁾の $\text{mp } 151^\circ\sim 152^\circ\text{C}$ といちじるしく違う。しかしアセチル化物の融点は 215°C で文献の 218°C

*1 この報文を“含窒素複素環キレート試薬の研究(第 3 報)”とする: 前報(第 2 報), 小口, 日化 86, 249(1965)。

*2 後述のように表題の化合物はチオカルボニルの形で存在するが便宜上チオールの名称で呼ぶことにする。

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

1) S. Kawai, K. Kimura, T. Furuhashi, *Proc. Japan Acad.* **29**, 344 (1953)。

2) 安達, 日化 78, 311(1955)。

3) 川合, 浜口, 立本, *分析化学* **5**, 165(1956)。

4) D. C. Morrison, A. Furst, *J. Org. Chem.* **21**, 470(1956)。

5) D. A. Skoog, M. Lai, A. Furst, *Anal. Chem.* **30**, 365(1958)。

6) A. Albert, T. N. Phillips, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1294。

7) A. Albert, G. B. Barlin, *ibid.* **1959**, 2384。

8) E. S. Lane, C. Williams, *ibid.* **1956**, 2938。

9) S. Kawai, J. Kosaka, M. Hatano, *Proc. Japan Acad.* **30**, 774 (1954)。

10) 川合, 大川, 矢田, 細井, 村越, 矢島, 日化 **80**, 551(1959); 野口, 日化 **80**, 569(1959)。

に近い。一方元素分析値は 244°C の物質と、そのアセチル化物とはともに VIII および VIII のアセチル化物の計算値ともよく一致し(実験の項参照), 244°C の物質の赤外吸収は 3300 cm^{-1} に幅広い会合 OH の吸収があり, また OCH_3 基の存在を示す吸収が認められず, 782 cm^{-1} に C-Cl の吸収のある点から VIII に間違いのないから Lane らの融点は報文のミスプリントであろう。同様にして 2,3-ジクロル-6,7-ジメトキシキノキサリン(VII)を脱メチルして 2,3-ジクロル-6,7-ジオキシキノキサリン(IX)を得た。IX は VIII ときわめて類似した構造を持つが, 結晶形は IX は長針状結晶, VII はリン片状結晶, 融点は後者が 244°C に対し, 前者は 360°C 以上ときわめて高い。一方無水酢酸と加熱してアセチル化すると, 後者の融点は 215°C , 前者は 183°C と逆に前者は低くなる。これらの関係は IX が強い水素結合により V のように結合されていることにより説明可能で, IR も IX は VIII と異なり, 3300 から 2500 cm^{-1} にかけての強い幅広い吸収が, この関係を示すものと考えられる。

VIII を I に変えるには Morrison らの方法¹⁾にしたがった。VIII をエタノール中チオ尿素と加熱するとイソチオウロニウム塩(iso-thiuronium salt)を析出する。この塩は空気中では不安定で分解するため取りだすことなく, そのまま窒素気流中アルカリ水溶液で分解して I をほとんど定量的に得た。VIII から I を得る方法と同じ処理により IX から 6,7-ジオキシキノキサリン-2,3-ジチオール(II)を, VII から 5,8-ジメトキシキノキサリン-2,3-ジチオール(III)を, VI から 6,7-ジメトキシキノキサリン-2,3-ジチオール(IV)をそれぞれ得た。

さて 2-メルカプトピリジン, 2-メルカプトキノリンなどはいずれもチオラクタム-チオメルカプト互変異性を生じ, 普通はチオラクタム構造をとっていることが知られている^{11)~13)}。B および表題の物質類も同じ状態にあることが予想される。B および I, III, IV の IR を調べるといずれも $2600\sim 2540\text{ cm}^{-1}$ にあるべき SH の吸収が認められず, $1100\sim 1190\text{ cm}^{-1}$ にチオアミド I 吸収帯(B では 1136 cm^{-1})の強い吸収が認められる。このことはこれらの構造がメルカプト構造でなくチオアミド構造(B₁)で存在することを示している。

I, II, III, IV のジチオール類はいずれも多種の有機溶媒に難溶で, アセトン, エタノール, 酢酸などにはわずかしが溶けない。またわずかに溶けた溶液を空气中明るい所に放置すると黄色の沈殿を生じ, この沈殿はきわめて難溶である。I~IV のジチオール類は

ピリジン, ジメチルホルムアミドなどいわゆる水素結合切断の溶媒(hydrogen bond breaker)¹⁴⁾には可溶であるが, これら溶媒を用い III の再結晶をくり返していると, 次第に融点が上昇し, ついには融点なく分解するにいたる。B につき類似の現象が認められている¹⁵⁾。

金属イオンに対する反応を定性的に調べたところ, 表 1 の結果を得た。各試薬はアルコールに対する溶解度が小なる上, 比較的短時間に不活性物質に変ずるため, ジメチルホルムアミド 4 と水 1 の混合溶液¹⁶⁾にそれぞれを溶かして用いた。下記の 22 種の金属塩類の水溶液につき, スポットテストにより調べたところ,

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

III, IV はニッケル(II)およびコバルト(II)に対して B に類似の沈殿を生じた。B と異なる点は酸性溶液においても呈色沈殿を生ずる点であり, とくにニッケル(II)に対し鋭敏のようである。一方 I はニッケル(II), コバルト(II)に対してきわめて弱い反応しか示さず, また他のイオンに対して A に見られたような呈色沈殿反応はまったく見られなかった。II ではニッケル, コバルトに対していくぶん色調の違う沈殿を生じたが, 他の銅(II), 鉛(II), 水銀(II), 鉄(III)などに対してはいずれも同色の沈殿を生じた。

3 実 験^{*3}

3.1 2,3-ジオキシ-5,8-ジメトキシキノキサリン¹⁰⁾

2,3-ジアミノヒドロキノンジメチルエーテル⁹⁾ 20 g を 4N 塩酸 240 ml に溶かし, シュウ酸結晶 15 g を加え空気冷却管をつけて 20 時間砂浴上で加熱する。冷却後吸引ろ過し水洗する。再結晶を要しない程度に純品が得られる。mp 332°C 。 120°C の空気浴中で乾燥して収量 24 g (91%)。

3.2 2,3-ジオキシ-6,7-ジメトキシキノキサリン

4,5-ジエトロベラトロール¹⁰⁾をスズと塩酸により還元して得た 4,5-ジアミノベラトロールを 3.1 と同様に処理して, 2,3-ジオキシ-6,7-ジメトキシキノキサリンを得る。黄色針状結晶, mp $345^{\circ}\sim 346^{\circ}\text{C}$ (分解), 収率 82%。

分析値 N 12.45%

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ としての計算値 N 12.61%

表 1 の

試薬	I			II			III			IV			B			
	pH	5	8	12	5	8	12	5	8	12	5	8	12	5	8	12
Ni	—	紫	赤	桃	黄茶	黄茶	暗褐	緑味黄	茶	明るい赤	こい黄	こい紫	明るい赤	—	赤→暗紫	に赤
Co	—	黄	褐	黄	赤褐	赤褐	—	橙	茶	茶	赤	茶	茶	—	にぶ赤	暗黄

注 a) スポットテストによった。生じた沈殿の色を示す。スポットテストの要領については前報¹⁾参照。

II により沈殿を生じたイオンと沈殿の色。

銅(II) (pH 5, pH 8 にぶ赤), 鉛(II) (pH 8 明るい赤味橙), 水銀(II) (pH 5 明るい赤味橙), 鉄(III) (pH 5 茶), 銀(pH 5, 8, 10 橙赤~赤茶)。

I, III, IV は上の沈殿のほかは銀に対し pH 12 で暗い茶の沈殿を示した。

11) E. Spinner, *J. Chem. Soc.* 1950, 1237.

12) L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules" Methuen (1958) p. 350.

13) 山口, "赤外線吸収スペクトル第4集" (1964) 南堂 p. 85; 口, 松田, "赤外線吸収スペクトル第16集" (1964) 南堂 p. 117.

14) A. R. Katritzky, "Physical Methods in Heterocyclic Chemistry

Vol 1" Academic Press, New York and London (1963) p. 187.

15) G. H. Ayres, R. R. Annand, *Anal. Chem.* 35, 33 (1963).

*3 融点は未精正である。紫外吸収スペクトル UV はエタノール溶液として測定した。赤外線吸収スペクトル IR は臭化カリウム錠剤として測定した。

16) J. Ehrlich, M. T. Bogert, *J. Org. Chem.* 12, 522 (1947).

3.3 2,3-ジクロル-6,7-ジメトキシキノキサリン(VII)

2,3-ジオキシ-6,7-ジメトキシキノキサリンをオキシ塩化リンと文献¹⁰⁾を参考にして処理し, 87%の収率で得た。エタノールで再結晶し白色針状結晶を得た。mp 178°C。

分析値 N 10.75%

$C_{10}H_8O_2N_2Cl_2$ (VII)としての計算値 N 10.81%

3.4 2,3-ジクロル-5,8-ジオキシキノキサリン(VIII)

2,3-ジクロル-5,8-ジメトキシキノキサリン¹⁰⁾(VI) 5g をベンゼン 250 ml に溶かし, 10g の無水塩化アルミニウム粉末を少しずつ投入する。赤紫色に変じた液を5時間還流加熱したのも氷水で分解し, ロ過して沈殿を得る。2.2g (収率 50%)。沈殿をベンゼンまたはエタノールから再結晶し, 黄色光沢あるリン片状結晶を得る。mp 244°C。無水塩化アルミニウムの量を10倍量に増してみたが, 生成物は同じであった。

分析値 N 12.02%

$C_9H_6O_2N_2Cl_2$ (VIII)としての計算値 N 12.13%

IR: 3310 cm^{-1} (s) (会合 OH), 782 cm^{-1} (s), 726 cm^{-1} (s) (C-Cl)

VII のジアセテート

VII を無水酢酸と30分間油浴中加熱還流して得る。うす黄色結晶(氷酢酸から), mp 215°C*⁴。

分析値 C 45.62%, H 2.54%, N 8.70%

$C_{12}H_8O_4N_2Cl_2$ (VII のジアセテート)としての

計算値 C 45.74%, H 2.56%, N 8.89%

3.5 2,3-ジクロル-6,7-ジオキシキノキサリン(IX)

VII を3.4と同じ方法により無水塩化アルミニウムと加熱して脱メチルする。淡黄色結晶(エタノール)。はっきりした融点なく360°C以上で徐々に着色分解する。

分析値 N 11.92%

$C_9H_6O_2N_2Cl_2$ (IX)としての計算値 N 12.13%

IR: 3400~2500 cm^{-1} (s) (幅広) (会合, 水素結合 OH), 705 cm^{-1} (C-Cl)

IX のジアセテート

無水酢酸と加熱して得る。かすかに黄味を帯びた無色針状結晶, mp 183°C。

分析値 C 45.68%, H 2.53%, N 8.70%

$C_{12}H_8O_4N_2Cl_2$ (IX のジアセテート)としての

計算値 C 45.74%, H 2.56%, N 8.89%

3.6 5,8-ジメトキシキノキサリン-2,3-ジチオール(III)

Morrison らの方法⁹⁾を参考にして行なった。VI 1g をチオ尿素 3g とともに40 ml のエタノール中加熱還流するといったん全部溶解したのち, イソチオウロニウム塩が黄褐色綿状結晶として析出する。この塩は空気中では分解して白色粉末になるため1.5時間加熱後, そのままでエタノールを追いだし, 水酸化ナトリウム水溶液(8g を60 ml の水に溶かしたもの)を加え1.5時間加熱する。冷却後酢酸で酸性とし, 析出した沈殿をロ過する。水洗乾燥して定量的にIIを得る。エタノール, アセトン, クロロホルムにわずかに溶, 酢酸に冷時やや溶, 熱時溶, アルカリ水溶液に易溶。黄褐色針状結晶(酢酸から), mp 260°~261°C(分解)。

分析値 N 10.48%

$C_{10}H_{10}N_2O_2S_2$ (III)としての計算値 N 11.02%

UV: λ_{max}^{EtOH} 243 m μ (log ϵ 4.28), 309 m μ (4.30), 437 m μ (4.09)

3.7 6,7-ジメトキシキノキサリン-2,3-ジチオール(IV)

VII を用い3.6と同じ方法により定量的にIVを得る。酢酸から再結晶, 深紅色微結晶。350°Cまで融点なく, 徐々に変色分解する。エタノールに溶かずと溶液は深い褐色となるが, 放置すると黄褐色の沈殿を生ずる。

分析値 C 46.86%, H 3.52%, N 10.60%

$C_{10}H_{10}O_2N_2S_2$ (IV)としての

計算値 C 47.22%, H 3.96%, N 11.02%

IR: 3140 cm^{-1} (s) (=NH), 2900, 1457, 1393 cm^{-1} (m) (CH₂), 1145 cm^{-1} (>C=S)

UV: λ_{max}^{EtOH} 239 m μ (log ϵ 4.32), 390 m μ (3.96)

3.8 5,8-ジオキシキノキサリン-2,3-ジチオール(I)

三つ口フラスコの中央に還流冷却器をつけ, 他の二つはセンをする。この中にVII 15g とチオ尿素 3g を加え, エタノール 40 ml に溶かし加熱還流すると橙色の沈殿を生ずる。3時間加熱したのち, 冷却器を留出管にかえ, エタノールを大部分追い出したのち, ふたたび冷却器を中央に, 冷却器の上部に窒素導出管, 三つ口フラスコの方の口に窒素導入管をつけ窒素気流を通じつつ水酸化ナトリウム水溶液(8g を水 80 ml に溶かす)を加え, 1.5時間加熱する。冷却後酢酸を加え酸性にすると黄土色の沈殿を生ずる。収率ほとんど定量的。エタノール, アセトン, 酢酸などに冷時熱時ともに難溶, ピリジン, ジメチルホルムアミドに易溶, ピリジンから再結晶。うす黄茶の微針状結晶, mp 360°Cまで融解せず, 徐々に変色分解する。

分析値 N 10.73%

$C_9H_6O_2N_2S_2$ (I)としての計算値 N 12.38%

IR: 3120 cm^{-1} (NH), 1533 cm^{-1} (チオアミド II 吸収帯), 1290 cm^{-1} (チオアミド II 吸収帯), 1158 cm^{-1} (>C=S, チオアミド I 吸収帯)

UV: λ_{max}^{EtOH} 317 m μ (log ϵ 3.81), 398 m μ (3.46)

I のアセチル化

I のピリジン溶液に塩化アセチルを加えるとげげしく発熱して固化する。1夜放置後水にあげ生じた沈殿を酢酸エチルから再結晶すると山吹茶の結晶を得る。mp 318°~320°C。

分析値 C 46.18%, H 3.07%, N 9.34%

$C_{12}H_{10}O_4N_2S_2$ (I のジアセテート)としての

計算値 C 46.44%, H 3.25%, N 9.03%

IR: 1760 cm^{-1} (s) (アセテート), 1183 cm^{-1} (s) (チオアミド I), 1610 cm^{-1} (チオアミド II)

3.9 6,7-ジオキシキノキサリン-2,3-ジチオール(II)

3.8と同様にしてIIを用いIIを得る。ただし, イソチオウロニウム塩を分解したのち, 酢酸で酸性にするとコロイド状の暗赤色沈殿を生じてロ過が困難である。希塩酸により生ずる橙黄色の沈殿はロ過しやすい。収率はほとんど定量的, アセトン, 酢酸, エタノールに難溶, アセトン, ピリジン, ジメチルホルムアミドに易溶。はっきりした融点なく360°C以上で徐々に変色分解する。再結晶はジメチルホルムアミドに熱時溶かし, 水を加えて沈殿させる。

分析値 N 11.78%

$C_9H_6O_2N_2S_2$ としての計算値 N 12.38%

IR: ~1620 cm^{-1} (チオアミド II), 1130 cm^{-1} (チオアミド I)

*4 文献値⁹⁾ mp 218°C,

吸収帯)

UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 275 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 4.51), 407 $m\mu$ (4.25)

3.10 I, II, III, IV と金属イオンとの反応

ジメチルホルムアミド: 水を 4:1 とした混合溶液を用い, おのおの約 0.01 mol/l 溶液をつくる。供試金属塩類の水溶液(約 1000 γ /ml)を点滴板に 1 滴とり, 緩衝液 3 滴を加え, これにそ

れぞれ I, II, ... を 1 滴落して変化を調べた。結果は表 1 に示す。

終りに実験に協力された川上(現蔭山)怜子, 宮川和枝の両嬢に感謝する。また赤外吸収スペクトルの測定で大そうお世話になった東京教育大学杉山 登教授, および研究室の諸氏, 元素分析でお世話になった理研有機微量分析班の諸氏に感謝する。

(1963 年 4 月, 日本化学会 16 年会(一部)講演)

γ 線照射により着色した塩化ナトリウム結晶の異常ケイ光

(昭和 39 年 10 月 21 日 受理)

中 島 敏 行・橋 詰 雅・渡 利 一 夫†

1 緒 言

付加および放射線着色したアルカリハライドの色中心を低温で光励起し, そのケイ光の研究より結晶の電子構造を解明しようとする研究は古くから行なわれてきた。これらの研究において観測されたケイ光の波長は赤外線領域のみであった¹⁾²⁾。著者らは室温において, γ 線照射により着色した塩化ナトリウムを F 光により光励起した際, 従来の研究では, 観測されなかった異常ケイ光を可視光波長域に示す試料があった。このケイ光について報告する。

2 実 験

実験に使用した人工塩化ナトリウム単結晶は応用光学研究所で引き上げ法によりつくった。この単結晶の大きさは $10 \times 10 \times 30 \text{ cm}^3$ で, {100} のへき開面で切りだした。

試料は室温, 暗所でカナダ原子力公社製 AECL 型 ^{60}Co 照射装置を使い, $2 \times 10^5 \text{ R}$ の γ 線を照射した。着色した試料の吸収スペクトルを室温で Cary 14 型分光器を使って調べた。

F 光は結晶の [100] 方向に照射励起し, 励起光の入射方向に対し 90° 方向の結晶面から放出されるケイ光の波長を Farand Spectrofluorometer (Grainger 型) を使用して調べた。励起光光源には紫外線領域から赤外線領域にわたる広域波長分布を示す Xe アーク灯 150 W を使った。

3 実験結果および考察

^{60}Co γ 線照射により着色した塩化ナトリウム単結晶および未照射試料に F 光光励起したとき, 着色 (a) および未照射 (b) 塩化ナトリウム単結晶が放出するケイ光の波長分布を図 1 に示す。縦軸は任意単位により表わしたケイ光強度, 横軸はケイ光の波長 (μ) である。

77°K において, F 光光励起した着色塩化ナトリウムからは 1.2 eV のケイ光光子が放出されるが¹⁾²⁾, 室温で着色, 光励起さ

図 1

図 2

れた結晶からは光励起の光子エネルギーより大きい光子 (3.1 eV) と小さい (2.1 eV) ケイ光が観測された。図 1 において, 465 $m\mu$

† Toshiyuki NAKAJIMA, Tadashi HASHIZUME, Kazuo WATARI 放射線医学総合研究所, 千葉市穴川

1) J. Lambe, W. D. Compton, *Phys. Rev.* **106**, 684 (1957).

2) Th. P. J. Botden, C. Z. van Doorn, Y. Haven, *Philips Research Repts.* **9**, 469 (1954).