キサントゲン酸エステルと第三アミンとの反応

(昭和40年5月19日受理)

吉田 弘・猪川 三郎†

$\text{MeOCS}_2\text{R}(\text{I})$ [$\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, \text{Bz}$] は常温で Et_3N と反応し、結晶または油状沈殿物として $\text{Et}_3\text{N}^+(\text{Me})\text{SCOSMe}(\text{I})$ と $\text{Et}_3\text{N}^+(\text{Me})\text{SCOSR}(\text{II})$ の混合物を与えた。 $0^\circ, 15^\circ, 25^\circ\text{C}$ で I と Et_3N のモル比を変えてこの反応を行ない II, III の生成比を調べた。 $\text{R}'\text{OCS}_2\text{Me}(\text{R}'=\text{Et}, n\text{-Pr}, \text{Bz})$ および EtOCS_2Et は Et_3N とは反応しなかった。 I は $\text{Me}_2\text{NBz}, \text{Bu}_3\text{N}$ と同様の反応を示したが $\text{Me}_2\text{N}\phi$ や $\text{Et}_2\text{N}\phi$ とは反応しなかった。

1 緒 言

キサントゲン酸エステルとアンモニア、あるいは第一、第二アミンとを反応させると次式に示すようにチオカルバミン酸エステルを生成することが報告されている¹⁾。

しかし第三アミンとの反応についてはなんら報告がなされていない。わずかに Taguchi ら²⁾により、シクロヘキシルキサントゲン酸メチルを N, N -ジメチルアニリンと加熱して熱分解が起り、シクロヘキサンを与えたことが報告されているにすぎない。著者らは、メチルキサントゲン酸エステルが第三アミンと容易に反応して、ジチオ炭酸エステル第四アンモニウム塩を与える反応を見いだしたので報告する。

2 実験結果

2.1 メチルキサントゲン酸メチル(I)とトリエチルアミンとの反応

I とトリエチルアミンとをよく混ぜ、常温で放置すると無色の針状結晶が徐々に析出し、2, 3 日で液面まで達するくらいに成長する。この結晶は $\text{mp } 71^\circ\sim 73^\circ\text{C}$ (分解) で吸湿性に富んだ結晶である。この結晶はつぎのような実験事実から II の構造であることを推定した。

i) 結晶に塩酸を作用させると塩化メチルトリエチルアンモニウム、メチルメルカプタンおよびチオカルボニルが得られ、塩化メチルトリエチルアンモニウムは結晶の構造を II としたときのほぼ当量、またメチルメルカプタンと硫化カルボニルとはそれぞれほぼ当量得られた。

ii) 結晶にピクリン酸を作用させると、メチルトリエチルアンモニウムピクラートが II の当量の 98% 得られた。

iii) 結晶にヨウ化アルキルを作用させると、 II の当量の 99~100% のヨウ化メチルトリエチルアンモニウムと、メチルアルキルジチオール炭酸エステル (III) とが得られた。

iv) 結晶の赤外吸収スペクトルは、波数 1580 および 860 cm^{-1} 付近(クロロホルム中、赤外吸収スペクトル図 5~7)。一方比較のためキサントゲン酸エステル^{*1}、およびジチオール炭酸エス

テル^{*2}の赤外吸収スペクトルをとると波数 1220 および 1060 cm^{-1} 付近(図 1, 2), さらに波数 1650 および 870 cm^{-1} 付近(図 3, 4)にそれぞれ強い吸収がみられた。したがってチオカルボニル基は、チオール基に転位し、イオン結合をしていると考えられる。

以上の結果はこれを式で示すと、(1) および (2) 式のようにまとめられる。

図 1 MeOCS_2Me の赤外吸収スペクトル 図 2 MeOCS_2Et の赤外吸収スペクトル 図 3 MeSCOSMe の赤外吸収スペクトル

† Hiroshi YOSHIDA, Saburo INOKAWA 静岡大学工学部合成化学科, 浜松市道分町

1) たとえば, E. Manelli, et al., *Atti ist. veneto sci., Classe sci. mat. nat.* **110**, 99 (1952); *Chem. Abst.* **49**, 186 b (1955).

2) T. Taguchi, M. Nakao, *Tetrahedron* **18**, 245 (1962).

*1 キサントゲン酸の金属塩の赤外吸収スペクトルは多く報告されている。たとえば, M. L. Shankaranarayana, C. C. Patel [*Can. J. Chem.* **39**, 1633 (1961)] は EtOCS_2Na で波数 1179 cm^{-1} ($\text{C}=\text{S}$), 1040 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$) の吸収を認めている。キサントゲン酸エステルでは EtOCS_2Et の赤外吸収スペクトル図を K. Klein ら [*J. Phys. Chem.* **64**, 1666 (1960)] が報告しているにすぎない。

*2 A. W. Baker, G. H. Harris [*J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1923 (1960)] は MeSCOSMe の $\text{C}=\text{O}$ の吸収が波数 1653.0 cm^{-1} にあらわれること、また R. A. Nyquist, W. J. Potts [*Spectrochim. Acta* **17**, 679 (1961)] はジチオール炭酸エステルの $\text{C}=\text{O}$ の吸収を波数 $1640\sim 1655\text{ cm}^{-1}$ にあることを報告している。

図 4 MeSCOSEt の赤外吸収スペクトル

図 5 I の赤外吸収スペクトル(クロロホルム溶液)

V (R=Et) に一部 II のまざったもの

図 6 MeOCS₂Et(結晶)の赤外吸収スペクトル
(クロロホルム溶液)

V (R=Bz) に一部 II のまざったもの

図 7 MeOCS₂Bz(liq)の赤外吸収スペクトル

表 1 メチルキサントゲン酸メチルとトリエチルアミンとの反応

5日間反応: アンモニウム塩の収率は用いたアミンに対するものである。()の中はキサントゲン酸エステルに対する収率を示す。以下表 1~4 まで同じ。

Et ₃ N: MeOCS ₂ Me (mol比)	アンモニウム塩(Ⅱ)の収率(%)		
	0°C	15°C	25°C
1:4	64(16)	96(24)	100(25)
1:2	36(18)	91(46)	93(46)
1:1	13(13)	41(41)	66(66)
2:1	7(14)	13(26)	25(50)

つぎに I とトリエチルアミンとをモル比を変え 0°, 15°, 25°C で 5 日間反応させ, 得られる結晶の収率を調べると表 1 に示すようになった。

2.2 メチルキサントゲン酸エチル(IV, R=Et) とトリエチルアミンとの反応

2.1 と同じように IV (R=Et) とトリエチルアミンとをまぜ, 常温に放置すると, 始め油状沈殿物が生じ, 2, 3 日たつと結晶化(mp 38°~42°C)した。この結晶を I と同じように分析すると, 塩酸を加えた場合, 塩化メチルトリエチルアンモニウムを得るとともに硫化カルボニル, メチルメルカプタンおよびエチルメルカプタンを認めた。一方結晶にヨウ化メチルを作用させると, ヨウ化メチルトリエチルアンモニウムおよびジメチルジチオール炭酸エステル(V)とメチルエチルジチオール炭酸エステル(Ⅲ)(R=Et)とを得た。

また, V と Ⅲ との比が結晶にシュウ酸(ガスクロマトグラフにかけると塩酸のかわりに用いた)を加えて発生するメチルメルカプタンとエチルメルカプタンとの比に一致したので, 結晶にヨウ化メチルを作用させて生じるジチオール炭酸エステルを分析することによって結晶の分析を行なった。以上の反応を式に示すと(3), (4)(R=Et)のようになる。

温度とモル比とを変えてこの反応を行ない, アンモニウム塩の収率と II, V (R=Et)の比とを求めると, 表 2 に示すようになった。

表からわかるように, 結晶中の II の含有量は温度が高いほど, また反応液中の IV (R=Et)が多いほど, 増大することがわかり, II は V (R=Et)のエチル基が IV (R=Et)のメチル基と交換したものと考えられる。このことは, トリエチルアミンと IV (R=Et)とを 1:4 のモル比とし 25°C で反応させ, 反応途中での生成固体中のエチル基の含有率(すなわち V (R=Et)の比率)を調べると, 図 8 に示すように徐々に含有率が低下し, しかも生成するアンモニウム塩の収率は, 2~5 日までほとんどかわらなかった(図

図 8 メチルキサントゲン酸エチルとトリエチルアミンとの反応における結晶中の V (R=Et)の含有率変化

表 2 メチルキサントゲン酸エチルとトリエチルアミンとの反応(5日間)

Et ₃ N : MeOCS ₂ Et (mol比)	アンモニウム 塩 収率(%)	0°C		15°C		25°C			
		Ⅱ	V (R=Et)	アンモニウム 塩 収率(%)	Ⅱ	V (R=Et)	アンモニウム 塩 収率(%)	Ⅱ	V (R=Et)
1 : 4	44(11)	10	90	47(12)	37	63	49(12)	81	19
1 : 2	23(12)	11	89	34(17)	33	67	38(19)	63	37
1 : 1	9(9)	9	91	20(20)	30	70	25(25)	43	57
2 : 1	2(4)	10	90	10(20)	11	89	13(26)	25	75

図 9 メチルキサントゲン酸エチルとトリエチルアミンとの反応(mol比 4 : 1)におけるアンモニウム塩の収率変化

9) ことからわかる。

2.3 メチルキサントゲン酸 *n*-プロピル(Ⅳ, R=*n*-Pr)とトリエチルアミンとの反応

Ⅳ (R=Et)と同様に行なったが、5 日後も結晶化せず油状沈殿物が得られた。分析も同様に行ない結果も類以して得られた。モル比と反応温度とを変えてアンモニウム塩の収率および Ⅱ, V (R=*n*-Pr)の収率を調べると表 3 に示すようになり傾向はほぼ Ⅳ (R=Et)の場合に一致している。

2.4 メチルキサントゲン酸ベンジル(Ⅳ, R=Bz)とトリエチルアミンとの反応

Ⅳ (R=Et)と同様に行なったが、Ⅳ (R=*n*-Pr)と同じく油状沈

殿物を得た。分析も同様に行なったが、塩酸を作用させて生じるベンジルメルカプタンとメチルメルカプタンとの比^{*3}とヨウ化メチルを作用させて生じる Ⅲ (R=Bz)とⅥとの比には約 5% の差が認められたが、これはベンジルメルカプタン中にメチルメルカプタンが混入する実験の誤差と思われる。

温度とモル比とを変えた場合のアンモニウム塩の収率とヨウ化メチルを作用させて生成した Ⅵ, Ⅲ (R=Bz)の分析結果とを示すと表 4 のようになった。表からわかるように、Ⅳ (R=Et, *n*-Pr)と比較すると、Ⅱの含有率が小さくアンモニウム塩の収率も温度が低い方がわずかながら増加している。

2.5 他のキサントゲン酸エステルと第三アミンとの反応

メチルキサントゲン酸エステルのメチル基をエチル基、*n*-プロピル基およびベンジル基でおきかえたエチルキサントゲン酸メチルエチル、キサントゲン酸エチル、*n*-プロピルキサントゲン酸メチルおよびベンジルキサントゲン酸メチルでは、上述の反応はまったく認められなかった。トリエチルアミンのかわりにトリブチルアミンやジメチルベンジルアミンを用いると同様の反応が認められたが、ジメチルアニリンやジエチルアニリンでは認められなかった。

またキサントゲン酸エステルが転位したと考えられるジチオール炭酸エステルとトリエチルアミンとはなんら反応は認められなかった。

3 実験の部

3.1 原料

キサントゲン酸エステルは、Whitmore ら³⁾の方法によって合

表 3 メチルキサントゲン酸 *n*-プロピルとトリエチルアミンとの反応(5日間)

Et ₃ N : MeOCS ₂ <i>n</i> -Pr (mol比)	0°C				15°C				25°C			
	アンモニウム 塩	収率(%)	Ⅱ	V (R= <i>n</i> -Pr)	アンモニウム 塩	収率(%)	Ⅱ	V (R= <i>n</i> -Pr)	アンモニウム 塩	収率(%)	Ⅱ	V (R= <i>n</i> -Pr)
1 : 4	29 (7)		15	85	48(12)		74	26	54(14)		88	12
1 : 2	17 (9)		18	82	28(14)		66	34	37(19)		82	18
1 : 1	8 (8)		22	78	19(19)		44	56	23(23)		73	27
2 : 1	2 (4)		19	81	9(18)		38	62	12(24)		70	30

表 4 メチルキサントゲン酸ベンジルとトリエチルアミンとの反応(5日間)

Et ₃ N : MeOCS ₂ Bz (mol比)	0°C				15°C				25°C			
	アンモニウム 塩 収率(%)	Ⅱ	V (R=Bz)	アンモニウム 塩 収率(%)	Ⅱ	V (R=Bz)	アンモニウム 塩 収率(%)	Ⅱ	V (R=Bz)			
1 : 4	59(15)	20	80	56(14)	29	71	50(13)	31	69			
1 : 2	58(29)	19	81	56(28)	19	81	46(23)	26	74			
1 : 1	43(43)	9	91	32(32)	19	81	31(31)	27	73			
2 : 1	16(33)	10	90	15(30)	18	82	15(30)	20	80			

*3 ベンジルメルカプタンをヨウ素滴定法で分析した。

3) F. C. Whitmore, C. T. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 3809 (1933).

表 5 キサントゲン酸エステル

		沸点(°C/mmHg)	屈折率 $n_D(^{\circ})$	収率 (%)
1	MeOCS ₂ Me	54/14	1.5672(15)	53
2	MeOCS ₂ Et	79.5~80.5/20	1.5482(15)	40
3	MeOCS ₂ <i>n</i> -Pr	88~89.5/18	1.5419(14)	37
4	MeOCS ₂ Bz	114~115/2	1.6220(12)	31
5	EtOCS ₂ Me	75/18	1.5474(14)	65
6	EtOCS ₂ Et	95~96/25	1.5384(14)	60
7	<i>n</i> -PrOCS ₂ Me	95~97/22	1.5413(14)	63
8	BzOCS ₂ Me	mp 28.5~29°C	—	—

- 注 1) F. Salomon, *J. prakt. Chem.* [2] 8, 117(1873).
 2) H. S. Fry, *J. Am. Chem. Soc.* 28, 796(1906).
 3) M. Delépine, *Compt. rend.* 150, 877(1910).
 4) 分析値 C 54.80%, H 5.12%
 C₆H₁₀OS₂としての計算値 C 54.54%, H 5.05%
 5) 2)と同じ.
 6) F. Salomon, *J. prakt. Chem.* [2] 6, 445(1872).
 7) M. Delépine, *Bull. soc. chim. France* 7, 404 (1910).
 8) S. S. Nametkin, D. Kurssanow, *J. prakt. Chem.* 112, 164(1926).

成し, 2~3 回蒸留精製したものを使用した。表 5 に沸点, 屈折率, 収率を示す。

3.2 メチルキサントゲン酸メチル(I)とトリエチルアミンとの反応

I の 2~3 g とトリエチルアミンとをよくまぜ 0°, 15°, 25°C の恒温槽中に放置し, 5 日後結晶をガラスフィルターに移しエーテルで十分洗い減圧乾燥後秤量した。結晶(II)は非常に強い吸湿性を有しメタノール, エタノール, およびクロロホルムによく溶けるが, エーテル, ベンゼンには溶けなかった。封管中キャピラリーで測定した融点は 71°~73°C (分解)。

3.3 II と塩酸との反応

結晶(II) 1.57 g に希塩酸を十分過剰に加えたのち, 水を減圧留去し, 残留固体を乾燥秤量した。塩化メチルトリエチルアンモニウム 1.12 g を得た。II に酸を加えて分解させたとき生じるガスの成分決定には塩酸のかわりにシュウ酸を用い, 発生したガスをガスクロマトグラフで分析した。

3.4 II とピクリン酸との反応

結晶(II)を少量のエタノールに溶かし, 約 1.2 倍当量のピクリン酸飽和エタノールを加え, 沸騰後冷却ろ過し秤量した。結晶 2.53 g からピクラート 3.73 g (mp 278°~281.5°C), 母液のア

ルコールを濃縮してさらに 0.08 g (mp 273°~279°C) を得た。メチルトリエチルアンモニウムピクラートとした収率 98%, 再結晶 mp 279°~281°C。

分析値 C 45.30%, H 5.89%, N 16.32%

C₁₃H₂₀N₄O₇ としての

計算値 C 45.35%, H 5.86%, N 16.27%

3.5 II とヨウ化アルキルとの反応

結晶(II)をエーテル中懸濁させヨウ化アルキルを約 1.3 倍当量加え 1 夜放置し, 残結晶はガラスフィルターでろ過, 乾燥後秤量した。母液はエーテル, ヨウ化アルキルを減圧留去後赤外線吸収スペクトル(日本分光株式会社製 IR-S を用いた), 元素分析およびガスクロマトグラフで成分を分析した(表 6)。II とヨウ化メチル, エチルとの場合は 100%, ヨウ化 *n*-プロピル, ベンジルとでは 99% のヨウ化メチルトリエチルアンモニウムが得られた。

3.6 メチルキサントゲン酸エステル(IV, R=Et, *n*-Pr, Bz)とトリエチルアミンとの反応

3.2 と同様に反応を行なった。IV (R=Et)は結晶として, IV (R=*n*-Pr, Bz)は油状沈殿物としてそれぞれアンモニウム塩が得られた。反応終了後, 結晶または油状物はエーテルでよく洗い, さらに 1 夜エーテル中につけ, 未反応のキサントゲン酸エステルやアミンをとりのぞき, ヨウ化メチルを作用させ 1 夜放置した。以後の分析は 3.5 と同様に行なった。ガスクロマトグラフによる成分の定量には, 各ジチオール炭酸エステルの標準試料で検量し, ピーク面積をすべて補正した。

ただし IV (R=Bz)の場合, 油状沈殿物に希塩酸を作用させ, 少し熱しメチルメルカプタンおよび硫化カルボニルを追いだしたのちエーテルでベンジルメルカプタンを抽出し, ヨウ素エタノール溶液で滴定した。この結果とヨウ化メチルを作用させてガスクロマトグラフで分析した結果を比較すると前者の方が 4~6% ベンジル基の含有率が大きかった。前者にはメチルメルカプタンが混入するという不利な点があり, 後者にはガスクロマトグラフで一部分解してベンジルメルカプタンが認められるという不利な点がある。また油状沈殿物にシュウ酸を作用させ十分熱し発生した硫化カルボニルとメチルメルカプタンとを比較すると, ほぼヨウ化メチルを用いた場合の値に一致した。それで分析法を統一するために, ヨウ化メチルを作用させる式(4)の方法を用いた。

3.7 ジチオール炭酸エステルの合成

表 6 の 1 および 5 はナトリウムメルカプチドとホスゲン⁴⁾から

表 6 ジチオール炭酸エステル

		沸点(°C/mmHg)	屈折率 $n_D(^{\circ})$	元素分析(%)			
				実測値		計算値	
				C	H	C	H
1	MeSCOSMe ^{a)}	64~65/19	1.5507(16)				
2	MeSCOSEt	85/30	1.5390(10)	35.30	6.22	35.27	5.92
3	MeSCOS <i>n</i> -Pr	96~97/24	1.5301(10)	40.19	6.72	39.97	6.71
4	MeSCOSBz	163~164/14	1.6098(12)	54.76	5.28	54.54	5.05
5	EtSCOSEt ^{b)}	86~87/19	1.5250(16)				
6	EtSCOS <i>n</i> -Pr	102/19	1.5210(10)	44.33	7.32	43.87	7.36
7	<i>n</i> -PrSCOS <i>n</i> -Pr	227	1.5156(12)	47.97	8.06	47.15	7.91

注 a) bp₂₀ 67°~69°C, n_D^{20} 1.5487. I. B. Douglass, G. H. Warner, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 6070(1956).

b) bp₁₉ 85°~87°C, G. Bulmer, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* 1945, 666.

4) D. P. Harnish, D. S. Tarbell, *Anal. Chem.* 21, 968(1949)による。

5) F. Salomon, *J. prakt. Chem.* [2] 8, 446(1872).

合成し、他のジチオール炭酸エステルはアンモニウム塩(Ⅱ), V にヨウ化アルキルを作用させ、2種の混合したものは分取ガスクロマトグラによってわけ蒸留精製した。物理定数, 元素分析の結果はそれぞれ表6に示したとおりである。

本研究を行なうにあたり終始御鞭撻下さった京都大学理学部後藤良造教授, および元素分析に協力いただいた京都大学化学研究所国近研究室の方々にそれぞれ感謝する。

ナフトール類とアセトンとの縮合反応*

(昭和40年6月2日受理)

王 月 霞・山 田 和 俊・杉 山 登†

α -ナフトールとアセトンとの酸性縮合反応は室温で進行し、縮合物としてフラバン誘導体(Ⅱ), およびスピロビスクロマン誘導体(Ⅲ)がよい収率で得られた。構造研究の結果, Ⅱは2,4,4-トリメチル-2[1'-オキシナフチル-2']-7,8-ベンゾクロマンであり, Ⅲは2,2'-スピロビス-[4,4'-ジメチル-7,8-ベンゾクロマン]であることが判明した。また β -ナフトールでも同様にフラバン誘導体(Ⅳ)とスピロビスクロマン誘導体(Ⅴ)が得られた。

これら縮合生成物の化学的, 物理的性質を調べ, その反応生成メカニズムについて述べる。

1 緒 言

ケトン類とフェノール類との縮合反応については二, 三の報告があるが, その酸性縮合生成物については疑問の点があった。すなわち Niederl¹⁾らは生成物の構造としてスピロビスクロマン誘導体を考えているが²⁾, Baker³⁾らはフラバン誘導体を得たと述べている⁴⁾。さらに著者らはアセトアミノフェノールとアセトンとの塩化水素による縮合反応で, フラバン誘導体のみを得た。たとえば *m*-アセトアミノフェノールとアセトンとの反応では, 2'-オキシ-2,4,4-トリメチル-4',7'-ジアセトアミノフラバン(Ⅰ)が得られた。これはフェノール類 2mol とアセトン 2mol の縮合生成物であり, Niederl¹⁾らの得たフェノール 2mol とアセトン 3mol とが縮合したスピロビスクロマン誘導体は得られなかった。いずれにせよ, これらの反応においてイソプロピルフェニルカチオン誘導体が中間体として生成することは明らかであり⁵⁾, このカチオン2分子がただちに重合すればフラバン誘導体を与えるわけであるが, このイソプロピルフェニルカチオンがさらにもう1分子のアセトンを縮合したのち, イソプロピルフェニル誘導体と反応するとスピロビスクロマン誘導体を与えることになる

のである。

これらの反応において置換基効果および立体障害が, いかにイソプロピルカチオン中間体の挙動に変化をおよぼすかに注目しナフトール類とアセトンとの酸性縮合反応を研究した。

2 結果と考察

2.1 α -ナフトールとアセトンとの縮合

α -ナフトールを多量のアセトンに溶かし乾燥塩化水素ガスを飽和させ室温に放置したのち得られた褐色縮合物をクロマトにより分離し, 淡褐色固体 $C_{26}H_{24}O_2$ (Ⅱ), mp 192°~196°C (分解) (168°~181°C 軟化), および微黄色針状結晶 $C_{28}H_{26}O_2$ (Ⅲ), mp 100°~107°C とを得た。Ⅱの赤外吸収スペクトルは 3450 cm^{-1} (水酸基), 805, 745 cm^{-1} (ベンゼン 核面外変角振動・隣接水素 2 および 4 個) に吸収を有することから, Ⅱは 1,2 に置換基を有するナフタリン骨格をもち, 水酸基をもつことがわかる。さらにⅡは塩化鉄(Ⅲ)でわずかに呈色するが, *N*-水酸化ナトリウムに溶けず, また紫外吸収スペクトルがアルカリ性でシフトしないことなどからⅡは弱いフェノール性水酸基を持つことがわかる⁶⁾。この水酸基は近傍に存在する基の立体障害のためと, 他の酸素原子(この場合はピラン環の酸素原子)との水素結合とによって, そのフェノール性が弱められていると考え, 母核としてフラバンを仮定するなら水酸基の位置は 2' 位でなければならず, そのアセチル化およびベンゾイル化が成功しなかったのは当然である。またⅠにおいて 2' 位の水酸基も以上に述べたとまったく同様な挙動を示した⁴⁾。

つぎにⅡを濃硫酸で処理し, Ⅱ合成の際に副生したⅢと同じ化合物が得られた。Baker³⁾らもフラバンを硫酸によりスピロビスクロマンに導くのに成功している⁷⁾。水酸基に基づく吸収以外の点では, ⅢとⅡの赤外吸収スペクトルは完全に一致した。Ⅲの紫外吸収スペクトルにはもちろん水酸基の吸収はなく, またアルカ

図 1

*1 この報告を“アミノフェノールとアセトンとの縮合反応(第5報)”とする; 前報(第4報), K. Yamada, N. Sugiyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39**, 1号掲載予定(1965)。

† Yueh-sha WANG, Kazutoshi YAMADA, Noboru SUGIYAMA 東京教育大学理学部化学科, 東京都文京区大塚窪町

1) たとえば, 田村, 杉山, 関, 田矢, 山田, 日化 **80**, 662(1959); W. N. Noland, M. R. Venkiteswaran, R. A. Looald, *J. Org. Chem.* **26**, 4249(1961)。

2) J. B. Niederl, N. Nagel, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 324(1940)。

3) W. Waker, D. M. Besly, *J. Chem. Soc.* **1940**, 1103。

4) K. Yamada, N. Sugiyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39**, 1号掲載予定(1965)。

5) H. Schnell, H. Krimm, *Angew. Chem.* **75**, 662(1963)。

6) H. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3269(1963); N. D. Coggeshall, *ibid.* **71**, 3150(1949)。

7) W. Baker, J. F. W. McOmil, J. H. Wild, *J. Chem. Soc.* **1957**, 3060。