— 報 文 —

Oxymethylantrachinon 類の構造研究 (第四報)

慶 松 勝 左 衛 門

1-Oxy-3-methylantrachinon の硝基化竝に

3-Methylchinizarin の合成 (其二)

比 良 野 矯

(昭和六年七月 於東大藥學科)

S. Keimatsu: Ueber die Konstitution von Oxymethylantrachinon derivaten. IV Mitteilung.

I. Hirano: Nitrieren von 1-Oxy-3-methylantrachinon und synthese von 3-Methylchinizarin (II)

Anthrachinon 類を硝基化して直接 Nitroanthrachinon 類を合成するに際し、生成する Nitro 化合物の Nitro 基は必ず α 位置に結合し、如何なる方法を講ずるも β -Nitroanthrachinon 類を構成せず [J. Hauben: Das Anthracen und die Anthrachinon 282 (1929)^{b)}]. されば 1-Oxy-3-methylantrachinon を硝基化し Mononitro-1-Oxy-3-methylantrachinon とせば理論上 (I), (II) 及び (III) なる 3 種を想像し得べし。然れども實際上生成する α -Nitro 化合物は之等の何れに該當するかは未だ文獻に記載するものなし。[Stelzner: Literatur-Register der organischen Chemie 1910-21]

(I)

(II)

(III)

著者は本問題を解決し,更に此 α -Nitro 化合體に於ける Nitro 基を水酸基に置換して Dioxymethylantrachinon を合成し其構造を闡明せんと欲し本研究を行ひたり。

即ち 1-Oxy-3-methylantrachinon の硫酸溶液に 1 分子の硝石水溶液を $50-5^{\circ}$ に於て作用せしめ Mononitro-1-oxy-3-methylantrachinon を創製したり。此際生成する化合物は理論上 3 種あれど著者が合成したる Mononitro 誘導體は融點 $274-5^{\circ}$ の唯 1 種に過ぎざるなり。本物質に於ける Nitro 基を水酸基に置換するに先づ Nitro 基を還元し Monoamino-1-oxy-3-methylantrachinon Fp $257-8^{\circ}$ とし,然る後 Dioxymethylantrachinon となし既知の化合物と比較對照し其構造を確證すると共に Nitro 基の位置を決定したり。

此研究の結果著者が合成したる Dioxymethylantrachinon は Fp 177° にして其 Diacetyl 誘導體は Fp $149-9.5^{\circ}$ なり。之等の物質を著者〔本誌 9 月號²⁾〕が 1-Oxy-3-methyl-4-bromanthrachinon より合成したる 3-Methylchinizarin 即ち 1,4-Dioxy-3-methylantrachinon 及び 3-Methylchinizarin-diacetat とを對照するに融點其他の性質竝に反應等全く合致す。又融點 $257-8^{\circ}$ の Oxymethylaminoanthrachinon は Ullmann 等〔Ullmann und Schmidt: B. **52**, 2112³⁾〕が 1-Oxy-3-methyl-4-toluolsulfamidanthrachinon を硫酸にて加水分解し,得たる 1-Oxy-3-methyl-4-aminoanthrachinon Fp $257-8^{\circ}$ と全く一致せり。茲に於て著者が合成したる Dioxymethylantrachinon は 3-Methylchinizarin なるを確證し,此原料たる 1-Oxy-3-methylantrachinon を硝基化して創製したる Mononitro 誘導體の Nitro 基は 4 位置に結合し, (III) なり 1-Oxy-3-methyl-4-nitroanthrachinon なりと稱するも敢て大過なかるべしと信ず。以下順を追ふて研究の概要を述べべし。

無水フタル酸と *m*-Kresol とを既報實驗⁽²⁾ の如く Friedel-Crafts 反應に處し

硼酸又は無水鹽化アルミニウムを以て縮合し生成する Fp $210-1^{\circ}$ の 2'-Oxy-4'-methylbenzoylbenzoesäure を硼酸と發煙硫酸とを以て更に縮合せしめて (IV) なる 1-Oxy-3-methylanthrachinon Fp 178° を合成したり。

從來 Anthrachinon 類を硝基化して Mononitroanthrachinon 類を合成する法は一般に Liebermann [B. **16**, 54⁴⁾], Lauth [C. r. **137**, 661 (1903)⁵⁾] 法等の如く此物質の硫酸溶液に硝酸を作用するか、又は Beisler und Jones [Am. Soc. **44**, 2296 (1922)⁶⁾] 等法の如く溶剤を用るす發煙硝酸のみを以て行ふも多くは Dinitro 化合物を傍生するの憾みあり。著者は (IV) なる 1-Oxy-3-methylanthrachinon を硝基化するに際し (Mitter und Pal [Indian Chem. Soc. **7**, 259-62 (1930)⁷⁾] 法に則り、之を濃硫酸に溶解し 1 分子量の硝石水溶液を $50-5^{\circ}$ に於て作用せしめて Dinitro 化合物の副生するを避けたり、斯して合成したる (III) なる 1-Oxy-3-methyl-4-nitroanthrachinon を氷醋酸より再結晶すれば黃色鱗片狀結晶をなし Fp $274-5^{\circ}$ なり。本物質を 5% 硫化ソーダ水溶液にて還元しトルオールより再結晶して紫紅色針狀結晶たる (V) なる 1-Oxy-3-methyl-4-aminoanthrachinon Fp $257-8^{\circ}$ を製したり。次に本物質に於ける Amino 基を水酸基に置換するには先づ Diazo 化し、然る後重湯煎上にて加熱して分解し (VI) なる 1,4-Dioxy-3-methylanthrachinon 即ち 3-Methylchinizarin とせり。斯して合成したる Dioxymethylanthrachinon を本精より再結晶すれば紅色毛髮様長針狀結晶をなし融點 177° にして此 Diacetyl 誘導體は $149-9.5^{\circ}$ に熔融す。

實 験 の 部

1-Oxy-3-methyl-4-nitroanthrachinon (III)

無水フタル酸と *m*-Kresol とを Friedel-Crafts 反應に處し、先づ 2'-Oxy-4'-methylbenzoylbenzoesäure Fp $210-1^{\circ}$ を製し²⁾、次に Bentley 等 [Bentley, Gardner und Weizmann: Soc. **91**, 1636⁸⁾] の方法に則り硼酸と發煙硫酸とを以て更に縮合して (IV) なる 1-Oxy-3-methylanthrachinon Fp 178° を合成し、之を原料として實驗を行ひたり。

Mitter und Pal⁷⁾ は 2-Oxy-3-methylanthrachinon を硝基化して Mononitrooxy-methylanthrachinon を合成せり。著者は同氏等の方法に則り 1-Oxy-3-methylanthrachinon 4.2g を濃硫酸 150cc に溶解し、 $50-5^{\circ}$ に於て硝石 1.95g (水 20cc) の水溶液を滴加し、尙此溫度に 2 時間加温したる後 1 夜放置して硝基化したり。之を氷水中に注入し析出する沈澱を分別したり。得量 4.4g (理論數 4.99g)。

本物質を氷醋より再結晶すれば黃色鱗片狀結晶をなし Fp $274-5^{\circ}$ にしてトルオール、酒精に易溶。水には不溶なり。

物質: 0.0718g	CO ₂ : 0.1670g	H ₂ O: 0.0230g	C%: 63.09	H%: 3.60
C ₁₅ H ₉ O ₃ N として理論數			„ 63.58	„ 3.21
物質: 0.1298g	N: 5.5cc (20°, 764mm)			N%: 4.87
C ₁₅ H ₉ O ₃ N として理論數			„	4.95

1-Oxy-3-methyl-4-aminoanthrachinon (V)

硫化ソーダ 5g を水 95cc に溶解し之に 1-Oxy-3-methyl-4-nitroanthrachinon 3.5g を加へ重湯煎上にて 6 時間加熱し 1 夜放置して濾別し紫紅色沈澱を得たり。得量 2.7g (理論數 3.13g)。

本物質を先づ ベンツォル に溶解し其濃溶液に石油 エーテルを加へて反覆再結晶し、次にトルオールより再結晶すれば紫紅色針狀結晶をなし金屬性光澤を有し Fp 257-8° なり。本物質はベンツォル並にアセトンの溫溶液には極めて易溶にして酒精及びエーテルには難溶なり。氷醋には溫時に溶解して赤褐色となり濃硫酸には黃赤色に溶解し稀アルカリ鹵液には熱時に溶解して紫色を呈す。本物質を Ullmann 等²⁾ が 1-Oxy-3-methyl-4-toluolsulfamidanthrachinon を硫酸にて鹼化して得たる 1-Oxy-3-methyl-4-aminoanthrachinon Fp 257-8° と對照するに融點其他の性質竝に反應等全く合致す。

物質: 0.0802g	CO ₂ : 0.2084g	H ₂ O: 0.0348g	C%: 70.92	H%: 4.84
C ₁₅ H ₁₁ O ₃ N として理論數			„ 71.12	„ 4.38
物質: 0.1208g	N: 5.7cc (19°, 762mm)			N%: 5.44
C ₁₅ H ₁₁ O ₃ N として理論數			„	5.53

1,4-Dioxy-3-methylantrachinon (3-Methylchinizarin) (VI)

1-Oxy-3-methyl-4-aminoanthrachinon 2g を濃硫酸 40cc に溶解し冷時に亞硝酸ソーダ 1g (水 10cc) の冷水溶液を滴加し、重湯煎上にて 1 時間加熱せり。冷後氷水中に注入し析出する沈澱を稀ナトリオン鹵液に溶解して精製せり。濾液を稀酸にて分解し沈澱を先づ木精より、次に氷醋より再結晶したり。得量 1.5g (理論數 2.01g)。

本物質は猩紅色毛髮樣針狀結晶をなし 177° に熔融して分解せず。冷時にベンツォル、トルオールに易溶。溫時にリグロインに溶解するも冷時に難溶。酒精及び木精には溶解して橙黃紫色の螢光を呈し氷醋には溫時に紅色に溶解す。濃硫酸には猩紅色となり、ナトリオン鹵液に紫紅色に溶解す。

本物質を著者²⁾ が 1-Oxy-3-methyl-4-bromanthrachinon より合成したる 3-Methylchinizarin と對照すれば融點其他の性質竝に反應等全く合致し混融するも融點に變化なし。

物質: 0.0726g	CO ₂ : 0.1872g	H ₂ O: 0.0306g	C%: 70.34	H%: 4.72
C ₁₅ H ₁₀ O ₄ として理論數			„ 70.85	„ 4.02

1, 4-Diacetyl-3-methylantrachinon

3-Methylchinizarin 0.5g に無水醋酸 20cc を加へ加熱して溶解し之に無水醋酸ソーダ 1.0g を加へ 15 分間煮沸して Acetyl 化せり. 反応成績體を既報²⁾と等しく處理して本精より再結晶し Fp 149-9.5° の橙黄色針狀結晶を得たり. 本物質を既報 3-Methylchinizarindiacetyläther と對照するに融點其他の性質竝に反應等全く合致し混融するも融點に變化なし.

Oxymethylantrachinon 類の構造研究 (第五報)

慶松 勝左衛門

1-Oxy-3-methylantrachinon の一新合成法

比良野 矯

吉川 明男

(昭和六年十月 於東大藥學科)

S. Keimatsu: Ueber die Konstitution von Oxymethylantrachinon
derivaten V Mitteilung.

Isami Hirano und Haruwo Yoshikawa: Neue Synthetische Methode
von 1-Oxy-3-methylantrachinon.

曩に Bentley, Gardner 及び Weizmann 等 [Soc. 91, 1635 (1905)¹⁾] は Phthal-säureanhydrid と *m*-Kresol とを硼酸にて縮合し先づ 2'-Oxy-4'-methylbenzoylbenzoessäure を製し、之に 硼酸と發煙硫酸とを冷時に作用せしめて更に縮合し 1-Oxy-3-methylantrachinon を合成したり. 然るに Oxymethylbenzoessäuren より Oxymethylantrachinon 類を合成するに際し 2'-Oxy-3'-methylbenzoylbenzoessäure 竝に 2'-Oxy-5'-methylbenzoylbenzoessäure よりは濃硫酸にて容易に縮合し夫々 1-Oxy-2-methylantrachinon 及び 1-Oxy-4-methylantrachinon を殆ど理論的に構成するも、2'-Oxy-4'-methylbenzoylbenzoessäure より 1-Oxy-3-methylantrachinon を縮合することは極めて困難なり [Weizmann: Soc. 95, 279 (1909)²⁾]. 即ち濃硫酸のみを以て縮合するも Oxymethylantrachinon を構成せず. 7% 發煙硫酸にては得量僅に 7% に過ぎず [Graves und Adams: Am. Soc. 45, 2441 (1923)³⁾]. 又冷時に 硼酸と 45% 發煙硫酸とを作用せしむれば發煙硫酸を消費すること極めて多く而かも得量は僅少なり. 是れ發煙硫酸を作用せしむるか濃硫酸を處理して加熱すれば容易に硫酸化せられ 2'-Oxy-4'-methyl-5'-Sulfobenzoylbenzoessäure を