Summary

During the course of the preparation of styryl- and isocyaninedyes with 4-phenoxyquinaldine methiodide, the reaction does not occur when the amount of the catalyst amine is small. In an aqueous solution, only the phenoxy radical at 4-position is substituted by the secondary amine, but in alcoholic solution, methyl radicals at both 2- and 4-positions are activated. Use of excess of tertiary amine decomposes styryl dye which transits to isocyanine dye.

(Received, May 17, 1948)

49. 片柳益二郎： ヒナルデン誘導體より styryl 及び cyanine 色素の生成に就て (環狀アンモニウム鹽色素の製法 IV)

Masujiro Katayanagi: Preparation of Styryl and Cyanine Dyes from Quarternary Quinaldine Salts.

(Mejiro Research Laboratory, Society of Biological Physics and Chemistry.)

4-phenoxy quinaldine methiodide が amine に依り 芳香族 aldehyde と縮合する際三級 amine を用ひれば 4-phenoxy-styryl 型及 cyanine 型色素を生成する事を明かにしたが、cyanine 型色素は過剰 amine ($1/2$ モル以上) を使用する事に依る 4-phenoxy-styryl 色素の分解に依り生成することを豫想し又 $1/2$ モル以下を使用した場合も反應液は常に赤紫色を呈し 4500 Å 附近の吸収を示す事を考慮すれば一部は 4-phenoxy quinaldine methiodide より直接に cyanine 色素に移行する事も考へ得る。即ち amine が觸媒として作用した場合は styryl を、脱酸的に作用した場合は cyanine 色素を生成するものである。

此點を明かにする爲定量的に三級 amine を使用し第一表第一圖の結果を得た。

amine の量増加と共に styryl 型色素生成は減少し cyanine 型色素は増加する。amine の量 $1/2$ mol を使用した場合に前者は極少値を示し後者は極大値を示す。

以上の事實に依り 4-phenoxy-styryl 型色素は容易に加水分解され cyanine 型に移行する事が分明了が更に次の事實に依りても一層明かとなつた。

1) 4-phenoxy piperonylidene quinaldine methiodide は酒精中ピクリン酸ソーダと共に煮沸すれば著しくビペロナルの香氣を感じると共に Fp 189° の橙黄色針狀ピクラートを與へるが之は 4-phenoxy quinaldine methiodide のピクラートに一致する。

2) 4-phenoxy-piperonylidene quinaldine methiodide は tri-ethylamine, diethylamino-iso pentylamine に依りて酒精中熱すれば 4-phenoxy-iso-cyanine 色素を生成する。

第一 表

	4-Phenoxy-quinoldine methiodide	Aldehyde (piperonal)	15 % Alcohol solution of triethylamine	Solvent (alcohol)	Temp.	Time	Condensation product
1	1.0 g	0.8 g (2 mol)	0.009g ($1/32$ mol)	5 cc	100°	3 h.	A. 0.2 g
2	"	"	"	"	"	10h	A. 0.52g
3	"	"	0.018g ($1/16$ mol)	"	"	3 h.	A. 0.40g B. 0.02g
4	"	"	0.037g ($1/8$ mol)	"	"	"	A. 0.28g B. 0.08g
5	"	"	0.074g ($1/4$ mol)	"	"	"	A. 0.19g B. 0.21g
6	"	"	0.15 g ($1/2$ mol)	"	"	"	A. 0 B. 0.33g
7	"	"	0.3 g (1 mol)	"	"	"	B. 0.31g
8	"	"	1.5 g (5 mol)	"	"	"	B. 0.2 g

A=4-Phenoxy-piperonylidene-quinaldine methiodide¹⁾B=4-Phenoxy-1,1',2'-trimethyl-2,4'-monomethine-quinocyanine iodide¹⁾

第一 圖

3) 4 位に置換基を存せざる quinaldin-styryl 誘導體 (I) は濕つた diphenyl formamidine (II) と共に 140° 附近に熱する事に依り anilino-化合物 (III) 2) を與へ更に (III) を (I) 及び無水醋酸加里, 無水醋酸と共に 150° 附近に熱すれば 2, 2' trimethin quinocyanine (IV) 3) を與へる. 又 (I) 及び (II) より (III) を經ずして無水醋酸加里, 無水醋酸と熱する事に依り IV を與へる.

1) 本誌 66 甲 12 [昭 21]

2) 櫻井; 理研彙報 11 681~710. E. Rosenhauer; Ber. 59 2356

3) F. M. Hammer; J. chem. Soc. 123, 246

對照として quinaldinemethiodide と nitrosobenzole

は diphenyl formamidine と共に熱しても反應せず即ち $-\text{CH}=\text{N}-$ 間の結合は $-\text{CH}=\text{CH}-$ に比し加水分解困難なる事が推定される。

實 験 之 部

第一表 4 の反應 4-phenoxy quinaldine methiodide 1.0 g, ピペロナル 0.8 g を 15% triethylamine 酒精溶液 0.5 cc (0.0742 g の amine, $\frac{1}{8}$ mol に相當する) と共に 5 cc の酒精中水浴上 3 時間煮沸すれば反應液は赤紫色を呈する。酒精を去り残渣を 5 cc のアセトンにて浸出, 4-phenoxy-piperonyliden quinaldine methiodide はアセトンに溶け易い故に cyanine 色素残る。cyanine 色素を木精より再結晶し Zp 177° の表面紫色光澤を有する 4-phenoxy 1,1', 2'-trimethyl 2,4'-monomethin quinocyanineiodide 0.03 g, をアセトン可溶部分より styryl 色素 Fp 169° 0.28 g を得る。

4-phenoxy quinaldine methiodide—ピクラート. 4-phenoxy piperonyliden quinaldine methiodide 0.5 g を酒精 10 cc に溶かしピクリン酸ソーダ水溶液を 15 cc 加へ水浴上 10 分間煮沸(此際ピペロナルの香氣を感じ)濾過放冷すれば Fp 189° の橙黃色針狀ピクラートを與へる別に 4-phenoxy quinaldine methiodide より作れるものと一致す。

Vanilliden quinaldine methiodide. quinaldine methiodide 2.0 g, Vanilline 2.0 g を酒精 500 cc 中ピペリジン 4 滴を加へて 1 時間煮沸析出せる結晶を木精より再結 Zp 268° の橙色針狀晶 1.2 g を得る。

試 料	3.100 mg,	CO ₂	6.255 mg	H ₂ O	1.280 mg
	C ₁₉ H ₁₈ O ₂ NJ	計 算 値	C 54.50	H 4.30	
		實 驗 値	C 55.02	H 4.61	

2-phenylamino-ethenyl quinaldine methiodide. 0.5 g の Vanilliden-quinaldine methiodide 1.0 g の diphenylformamidine を 140° の油浴中 20 分間攪拌し汚綠色の粘稠液を 20 cc のベンツオールにて温浸残渣を酒精より二回再結 Zp 284° の anilino 化合物 0.52 g を得る。表面青色光澤を有する針狀晶, 吸収極大 4500 Å, ベンツオールより Fp 152° の Vanillal-aniline 0.01 g を得る。

試 料	3.080 mg,	CO ₂	6.220 mg,	H ₂ O	1.355 mg.
	C ₁₈ H ₁₇ N ₂ J · $\frac{1}{2}$ H ₂ O	計 算 値	C 55.00	H 4.54	
		實 驗 値	C 55.09	H 4.92	

piperonyliden quinaldine methiodid. (未發表)

p-dimethyl amino benziliden quinaldine methiodide (未發表)

benziliden quinaldine-methiodide

試 料	3.190 mg	CO ₂	6.327 mg	H ₂ O	1.488 mg
	C ₁₈ H ₁₆ NJ $\frac{1}{2}$ H ₂ O	計 算 値	C 54.10	H 4.76	
		實 驗 値	C 54.13	H 5.22	

1, 1' dimethyl-2, 2' trimethin-quinocyanineiodide a) 2-phenylamino-ethenyl quinoline methiodide 0.2 g, piperonyliden quinaldinemethiodide 0.22 g を無水醋酸加里, 0.3 g, 無水醋酸 0.3 cc と共に試験管内 170° の油浴中 15 分攪拌したる後エーテル, 水にて洗ひ木精より再結すれば Zp 276° の表面銅色光澤を有する青色針狀晶 0.12 g を得る。文献記載¹⁾に一致する。本色素を氷醋中 20 分煮沸せしめ精製するに Zp 296° と

1) 本文脚註 (2), (3) 参照

なる. b) piperonyliden quinaldine methiodide の代りに vanilliden, benziliden, piperonyliden, p-dimethylamino-benziliden-化合物を用いても同様 trimethin 型色素を與へる. c) Vanilliden quinaldine methiodide 0.2 g diphenylformamidine 0.047 g 無水醋酸加里 0.2 g 無水醋酸 0.2 cc を試験管内 160° の油浴中 50 分攪拌せしめ暗紫色の内容を酒精 10 cc, 水 2 cc に加温溶解せしめ放冷後析出する暗青色の trimethin 色素 0.02 g 酒精より再結 Zp 276° 0.02 g を得る.

Quinaldine anil 色素 (吉野氏合成未發表)

終りに種々御懇篤な御指導を賜りました落合教授に深謝致します. 生體物理化學會 (昭和23年5月17日受理)

Summary

In the application of piperonal on 4-phenoxyquinaldine methiodide under the presence of triethyl amine, the amount of the formation of styryl dyes decreases and that of cyanine dyes increases with the increasing amounts of the amine, the former reaching its minimum and the latter its maximum at $\frac{1}{2}$ mole of the amine. This fact proves that the styryl dye formed is decomposed by the excess of amine and transits to cyanine dye form. This hydrolysis of the double bond was also proved by the fact that phenylethenyl-quinaldine is formed when wet diphenylformamidine is applied to quinaldine-styryl dye not having phenoxy radical at 4-position; that this anilino compound transits to cyanine dye form; and that heating of 4-phenoxyquinaldine styryl dye with Na-picrate in alcohol gives the picrate of 4-phenoxyquinaldine methiodide.

(Received, May 17, 1948)

50. 落合英二, 池原森男: 4-Nitrochinolin-N-oxyd のイオン反應に就て (芳香環狀異項環の分極 第 71 報)

Eiji Ochiai and Morio Ikehara: Polarization of Aromatic Hetrocyclic Compounds. LXXI. Ionic Reactions of 4-Nitroquinoline-N-oxide.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, Tokyo Univ).

4-Nitrochinolin-N-oxyd を酒精溶液中 Natriumäthylat と處理すれば 4-Aethoxychinolin-N-oxyd を, 又 Phenol 溶液中 Natriumphenolat と處理すれば 4-Phenoxychinolin-N-oxyd を生成する¹⁾.

堅田は²⁾ 4-Nitropyridin-N-oxyd と Natriumalkolat 又は Natriumphenolat との交換分解を吟味し Phenolat が Alkolat より活性大なる事, 鎖狀第一級アルコラートに於ては炭素數小なる程大なる事及び反應困難な場合には Nitrobenzol を溶媒とすれば好結果を示す事等を明かにした. 本研究は同様の吟味を 4-Nitrochinolin-N-oxyd に就き行つたものである.

1. Phenolat と Alkolat との活性の比較

次表は 1 mol の 4-Nitrochinolin-N-oxyd を用ひ無水酒精溶液中ナトリウムと Phenol を加へ生成する 4-Aethoxychinolin-N-oxyd と 4-Phenoxychinolin-N-oxyd との得量を比較したものであるが酒精の壓倒的過剰にもかかわらず Phenoxy 誘導體の生成量が多い事は Phenolat の方が活性大なる事を示すが 4-Nitropyridine-N-oxyd の場合に比べ活性劣る.

Natrium		Phenol		無 水 酒 精	OC ₂ H ₅ ・置換體 %	Oφ・置換體 %
g	mol	g	mol			
0.13	1.1	0.64	1.1	50 cc	40.7	44.7
0.18	1.5	0.74	1.1	35 cc	33.1	46.0

1) 石川, 崔: 本誌, 63, 280 [昭 18]

2) 本誌: 67, 25 [昭 22]