28. 谷 千秋, 大坂 弘: Diphenylene oxide を基核とする Sulfanilamide 誘導体の合成

Chiaki Tani and Hiroshi Ohsaka: Syntheses of Sulfanilamide Derivatives Containing Diphenylene Oxide.

(Research Laboratory, Shionogi & Co., Ltd.)

京大富田教授等¹⁾ は Diphenylether 或わ Diphenylenedioide を基核とする Sulfanilamide 誘導体の合成に就て報告されている。著者等は Diphenylether 及 Diphenylenedioide と関聯構造を持つ Diphenyleneoxide を基核とする Sulfanilamide 誘導体の合成を企て 2-(*p*-Aminobenzenesulfanilamide)-diphenyleneoxide 及び 2-(3',5'-Dibromobenzenesulfanilamide)-diphenyleneoxide を合成した。

2-Aminodiphenyleneoxide と *p*-Acetylaminobenzenesulfochloride の縮合により得られる 2-(*p*-Acetylaminobenzenesulfanilamide)-diphenyleneoxide はアセトンより再結晶し mp 246~247° の板状晶である。次に此のアセチル化合物を鹼化して得られる 2-(*p*-Aminobenzenesulfanilamide)-diphenyleneoxide もアセトンより再結晶し mp 246~247° の板状晶であつて、融点及び結晶形はアセチル化合物と全く同一である。念のため此の兩者を混融すれば明に融点は降下する。

次に 2-Aminodiphenyleneoxide と 3,5-Dibromobenzenesulfochloride を縮合して 2-(3',5'-Dibromobenzenesulfanilamide)-diphenyleneoxide を得た。本物質はアセトンより再結晶し mp 199~200° の板状晶として得られる。

本研究にあたり御指導を賜つた富田教授並に種々御便宜を與へられた所長矢野博士に感謝の意を表する。又分析を施行された京大薬学科猿渡, 白善両氏に感謝する。

實 験 の 部

(1) 2-(*p*-Acetylaminobenzenesulfonamide)-diphenyleneoxide 2-Aminodiphenyleneoxide 1.0g をアセトン 5cc に溶解しこれに *p*-Acetylaminobenzenesulfochloride 1.2g, 重炭酸ソーダ 1.2g を加へ水浴上 1 時間加熱, アセトンを溜去し水を加へ析出する結晶をアセトンより再結晶する。mp 246~247° 板状晶 0.9g を得。C₂₀H₁₆O₄N₂S 計算値 C 63.13, H 4.24, 実験値 C 63.12, H 4.49。

(2) 2-(*p*-Aminobenzenesulfonamide)-diphenyleneoxide 上記アセチル化合物 0.8g を 15% 塩酸 10cc, アルコール 15cc と共に 1 時間煮沸しアルコールを溜去し水を加へ 10% 苛性ソーダにてアルカリ性になると結晶が析出する。これをアセトンより再結晶, mp 246~247° の板状晶 0.4g を得。本品を上記アセチル化合物と混融すると融点は降下する。C₁₈H₁₄O₃N₂S 計算値 C 63.87, H 4.17, 実験値 C 63.73, H 4.29。

(3) 2-(3',5'-Dibromobenzenesulfonamide)-diphenyleneoxide 2-Aminodiphenyleneoxide 3.0g をアセトン 15cc に溶解しこれに重炭酸ソーダ 3.5g を加へこれに 3,5-Dibromobenzenesulfochloride 5.5g をアセトン 25cc に溶解したものを加へ水浴上 1 時間加熱。アセトンを溜去し水を加へ析出した結晶をアセトンより再結晶する。mp 199~200°。柱状晶。5.0g を得。C₁₈H₁₁O₃NBr₂S 計算値 C 44.91, H 2.30, 実験値 C 45.08, H 2.77。

塩野義製薬株式会社技術部研究所 (昭和 24 年 5 月 17 日受理)

1) 本誌 65, 10.

Summary

Two kinds of sulfanilamide derivatives possessing diphenylene oxide nucleus were synthesized, i. e. 2-(*p*-aminobenzenesulfanilamide)-diphenylene oxide, m.p. 246~247°, and 2-(3',5'-dibromobenzenesulfanilamide)-diphenylene oxide, m.p. 199~200°. (Received May 17, 1949)

29. 谷 千秋, 近藤琢磨: Sulfanilamide 誘導体の合成

Chiaki Tani and Takuma Kondo: Syntheses of Sulfanilamide Derivatives.

(Research Laboratory, Shionogi & Co., Ltd.)

Sulfanilamide誘導体のうち抗マラリア性を有するものとして知られているものに(4'-Aminobenzenesulfanilamide)-3,5-dibromobenzene がある。著者等は抗マラリア性物質を得る目的で本物質と関係あるブローム化合物及プラスモヒンの 6-Methoxy-8-aminoquinoline 核或わその側鎖の α -Diethylamino- δ -pentylamine その他ロダン化合物等を組合し若干の Sulfanilamide 誘導体を合成した。

ロダンアニリンに3,5-Dibromobenzenesulfochlorideを縮合させると(3,5-Dibromobenzenesulfanilamide)-4'-rhodanbenzene (I) が得られる。本物質はメタノールより再結晶すれば mp 148~160° の菱状晶であるがこれを 100° 3 時間真空乾燥すれば mp 158~160° となる。

6-Methoxy-8-aminoquinoline と 3,5-Dibromobenzenesulfochloride とに依り得られた (II) はアセトンより再結晶すれば mp 168~169° の柱状晶となる。

α -Diethylamino- δ -pentylamine と 3,5-Dibromobenzenesulfochloride により (III) が得られ石油エーテルより再結晶すれば mp 78~79° の菱状晶となる。

本研究にあたり御指導を賜つた富田教授並に種々御便宜を與へられた矢野所長に厚く御礼申上げる。又分析を施行された京大薬学科猿渡, 白善両氏に感謝する。尙費用の一部は学術研究会議より仰いだもので感謝の意を表する。

実験の部

(I) (3,5-Dibromobenzenesulfanilamide)-4'-rhodanbenzene. 4-ロダンアニリン 3.0g, 3,5-Dibromobenzenesulfochloride 6.7g をアセトン 15cc に溶解し重炭酸ソーダ 4.5g を加へ水浴上 30 分加熱, アセトンを溜去し水を加へ析出する結晶をメタノールより再結晶すれば mp 148~160° の菱状晶となる。これを 100° 3 時間真空乾燥すれば mp 158~160° となる。4.0g を得。C₁₃H₈O₂N₂Br₂S₂ 計算値 C 34.82, H 1.80, 実験値 C 34.85, H 2.20。

(II) α -Diethylamino- δ -pentylamine 2.2g をアセトン 10cc に溶解しこれに重炭酸ソーダ 3.0g を加へ更に 3,5-Dibromobenzenesulfochloride 4.7g をアセトン 10cc に溶解したものを滴下する。全量滴下後水浴上 30 分間加温しアセトンを溜去すれば油状残渣を得。これを長く放置すれば結晶する。石油エーテルより再結晶し mp 78~79° の菱状晶 1.4g を得。C₁₅H₂₄O₂N₂Br₂S 計算値 C 39.47, H 5.31, 実験値 C 39.98, H 5.61。