色素 (VI) の大部分はアンモニヤ水に溶けたまま析出してこない. $C_{37}H_{36}N_3I$ 計算値 I 19.55, 実験値 I 20.10.
金沢大学薬学部

Summary

By reacting triphenylguanidine and quinaldine ethiodide in acetic anhydride, with cadmium carbonate as the addition agent, a new dye was obtained which showed a maximum absorption at $6500\text{\AA}$ and whose analytical values of halogen and carbon corresponded to neocyanine (Hamer type). At the same time, white crystalline substance of m.p. $167\sim 168^\circ$ (decomp.) was obtained and its treatment with conc. ammonia resulted in its transition to the above-mentioned dye from which it was assumed that the crystalline substance is an intermediate of the Hamer-type neocyanine.

(Received November 29, 1952)

72. 水野義久, 田辺良久: チヤニン色素合成に関する研究 (第 11 報)

三核トリメチン色素の一新合成法 (続報)

Yoshihisa Mizuno and Yoshihisa Tanabe: Syntheses of Cyanine Dyes. XI.

A New Procedure for Trinuclear Trimethine Dyes. (Supplement)

(Faculty of Pharmacy, Kanazawa University)

前報の triphenylguanidine と炭酸カドミウムの組合せによる三核トリメチン色素の合成法を lepidine ethiodide を用いて行つた結果に就き報告する. さきに quinaldine ethiodide に対して行つたと同様に lepidine ethiodide と triphenylguanidine を炭酸カドミウムを添加剤として 150° で無酢中反応せしめるに, 鮮緑色の色素を得る. これをアルミナを吸着剤, アセトンを展開剤としてクロマト分析に附すると青色と紫色との二種の色素に分れる. 青色色素の元素分析値 (窒素, 沃度) は (I) に相当し, 吸収極大は $7100\text{\AA}$ で kryptocyanine

のそれと全く一致する. 従つて lepidine ethiodide, triphenylguanidine, 炭酸カドミウムの組合せによつて得られる色素は所期の Hamer 型 neocyanine か又は (II) 型色素と考えられる. 然し lepidine ethiodide と四塩化炭素をアルカリを含んだエタノール中加熱して得られる (III) に相当する色素は $7300\text{\AA}$ に吸収極大をもち, 色素 (I) とは明らかに異なる. そこで (I) なる色素をアンモニヤ等適当な弱アルカリで処理して, (III) に移行すること, 即ち $7100\text{\AA}$ の吸収極大が $7300\text{\AA}$ に移行することを示すか, 又は (III) に沃化水素を附加せしめて (I) に移行することが示されれば, (I) は正しく Hamer 型と称してよいわけであるが, 今の所この実験に成功していない. なお上記色素 (I) を抽出

した炭酸カドミウムを主体とする残渣をアセトン又はメタノールで抽出すると無色結晶性物質 (mp 177~178° (decomp)) IV を得る。これを濃アンモニヤ水と処理すると青色色素 ($\lambda_{\max}$ 7100 Å) に移行すること及び元素分析値より (IV) なる構造をもつものと考えられる。

triphenylguanidine の代りに 四塩化炭素又はクロロホルムを使用した際にも同様に色素 (I) 又は (II) と (IV) とが得られた。

終りに臨み御校閲を賜つた落合英二先生に謹謝する。

実 験 の 部**

(1) Lepidine ethiodide と triphenylguanidine から 1,1',1''-triethyl-10-lepidyl-4,4'-trimethine-quinocyanine diiodide $\cdot 2\text{HI}$, (I) $\cdot 2\text{HI}$ の合成 Triphenylguanidine 0.5 g, 炭酸カルシウム 1 g, 無酢 1 cc, lepidine ethiodide 1.2 g を 150° で 5 分間かきまぜ乍ら加熱。次に 0.2~0.3 g の炭酸カドミウムを加え、150° で更に 10 分間加熱するに鮮緑色の色素が生成する。冷後エーテルで洗い、アセトンで抽出。約 10 cm のアルミナ層を通過せしめ、青色部分のみを集めてアセトン除去。エーテルにて洗い更に水洗。素焼板上にて乾燥粉碎した後アセトン又はメタノールから再結晶。色素 0.2 g を得。吸収極大 7100 Å。C₃₇H₃₉N₃I₄ 計算値 N 4.06, I 49.16, 実験値 N 4.00, I 49.28。

(2) Lepidine ethiodide と triphenylguanidine より得られた紫色色素 1,1'-diethyl-4,4'-monomethine-quinocyanine iodide $\cdot \text{HI}$ (1) の実験に於いてアセトン溶液をクロマトにかけた場合、最初に出てくる紫色の部分を集めて、アセトン除去。残渣をエーテル洗滌後水洗、素焼板上乾燥し粉末晶を得。メタノールから再結晶。0.15 g, 吸収極大 6000 Å。C₂₃H₂₃N₃I $\cdot \text{HI}$ 計算値 I 43.64, 実験値 I 43.93。

(3) Lepidine ethiodide と triphenylguanidine から得られる色素 (I $\cdot 2\text{HI}$) の脱沃化水素による 1,1',1''-triethyl-10-lepidyl-4,4'-trimethine quinocyanine-1,1'-diiodide (I) の合成 (I) $\cdot 2\text{HI}$ を約 0.1 g とり細粉末とした後、10%アンモニヤ水約 3 cc を加え室温で約 5 分間かきまぜて後濾過。アセトンから再結晶。色素少量を得。吸収極大 7100 Å。C₃₇H₃₇N₃I₃ 計算値 I 32.67, 実験値 I 32.47。

(4) Lepidine ethiodide と triphenylguanidine から生成される無色の色素中間体, 1,1',1''-triethyl-10-lepidyl-4,4'-(9,10-dihydrotrimethine quinocyanine-1,1',1''-triiodide $\cdot \text{HI}$ (IV) 実験 (1) に於いて、色素 (I) $\cdot 2\text{HI}$ 生成と同時に、この色素を抽出した残渣を多量のメタノール抽出に附すると無色結晶性物質を得。メタノールから再結晶, mp 177~178° (decomp)。濃アンモニヤ水で処理すると青色色素 ($\lambda_{\max}$ 7100 Å) となる。C₃₇H₃₉N₃I₄ 計算値 I 49.16, 実験値 I 49.16。

(5) Lepidine ethiodide と四塩化炭素から色素と同時に得られる 1,1',1''-triethyl-10-lepidyl-4,4'-(9,10-dihydrotrimethine)-quinocyanine-1,1',1''-triiodide $\cdot \text{HI} \cdot \text{HCl}$ 実験 (4) と同様にして lepidine ethiodide と四塩化炭素を反応せしめ、色素を抽出した炭酸カドミウムを主体とする残渣を多量のメタノールで抽出し精製すると白色結晶性の色素中間体 (mp 161~162° (decomp)) 0.55 g を得。これを濃アンモニヤ水で処理すると青色色素 ($\lambda_{\max}$ 7100 Å) となる。C₃₇H₄₀N₃ClI₄ 計算値 N 3.93, Cl 3.32, I 47.59, 実験値 N 3.49, Cl 3.13, I 47.29。

(6) Lepidine ethiodide と四塩化炭素から作つた色素のアセトン溶液を直ちにアルミナ層を通して得られる 1,1',1''-triethyl-10-lepidyl-4,4'-trimethinequinocyanine-1,1'-dichloride $\cdot \text{HCl}$ lepidine ethiodide と四塩化炭素より色素を合成し、色素をアセトンにて抽出後直ちにアルミナを用いて分離。アルミナの上層をなす青色部を取り、メタノールで抽出し減圧下急速にメタノールを除くと水に易溶性色素が残る。素焼板上乾燥後粉末にする。mp 64~67°, 吸収極大 7100 Å。C₃₇H₃₈N₃Cl₂ 計算値 Cl 16.7, 実験値 Cl 16.82。

(7) Lepidine ethiodide と四塩化炭素から得られる色素 (I) の脱沃化水素 lepidine ethiodide と四塩化炭素から得られる色素 (I) を約 1.0 g, 濃アンモニヤ水と数分間振盪するに少量の色素を得。C₃₇H₃₇N₃I₃ 計算値 I 32.67, 実験値 I 32.52。

(8) Lepidine ethiodide と四塩化炭素より得られる無色色素中間体の脱ハロゲン化水素による 1,1',1''-triethyl-10-lepidyl-4,4'-trimethine quinocyanine-1,1'-diiodide の合成 色素中間体 0.25 g を粉末とし、30%アンモニヤ水 10 cc とかきまぜ乍ら水浴上加温するに液は漸次青色を呈す。冷後濾過、色素少量を得。アセトンから再結晶して約 10 mg の吸収極大 7100 Å の色素を得。C₃₇H₃₇N₃I₂ 計算値 I 32.67, 実験値 I 32.04。

(9) Lepidine ethiodide とクロロホルムとから得られる色素 (I) lepidine ethiodide 1 g, 無酢 0.5 cc, クロロホルム 2 cc, 炭酸カドミウム 0.3 g を試験管中混じ 110~115° にて 15 分間かきまぜ乍ら加熱す。後更に 3 cc のクロロホルムを補い加熱、反応を完結せしむ。冷後エーテルで洗いアセトン抽出、濾過、アセトンを除き緑色色素を得。アセトンから再結晶して 0.33 g, 吸収極大 7100 Å。C₃₇H₃₈N₃I₃ 計算値 N 4.64, I 42.08, 実験値 N 4.69, I 41.99。

上記色素を細末とし 10%アンモニヤ水と 5 分間室温にてかきまぜるに少量の色素を得。アセトンから再結晶し

** 吸収極大は総てアルコール溶液にて測定。

て精製. $C_{87}H_{87}N_3J_2$ 計算値 J 32.67, 実験値 I 32.78.

(19) **Lepidine ethiodide とクロロホルムから得られる無色色素中間体 (IV)** (7) に於いて色素をアセトンで抽出した炭酸カドミウムを生体とする残渣を多量のメタノールにて更に抽出し, メタノールを除くと無色結晶性の色素中間体 (mp 177~178° (decomp)) 0.5 g を得. これを濃アンモニヤ水と処理すると青色 (7100 Å) 色素となる. $C_{87}H_{89}N_3I_4$ 計算値 I 49.16, 実験値 I 48.95. $C_{87}H_{87}N_3I_2$ 計算値 I 32.67, 実験値 I 32.78.

金沢大学薬学部

Summary

By the application of one of α -triphenylguanidine, carbon tetrachloride, or chloroform to lepidine ethiodide in acetic anhydride, in the presence of cadmium carbonate, a dye whose composition and absorption maximum corresponded with 1,1',1''-triethyl-4,4'-trimethine-10-lepidylquinocyanine diiodide and its intermediate, were obtained. Heating of these two substances with ammoniac water resulted in the transition to a dye whose composition corresponded to 1,1',1''-triethyl-4,4'-trimethine-10-lepidenylquinolinium iodide. Since the absorption maxima of the two dyes do not differ, the initially obtained dye was assumed to be the so-called Hamer-type neocyanine, or a compound with one mole of hydrogen iodide bonded to the latter dye. Although no final confirmation were obtained, the latter assumption seemed to be the most likely.

(Received November 29, 1952)

73. 田辺良久, 水野義久: チヤニン色素合成に関する研究 (第 12 報)

混成トリメチン三核色素の新合成法

Yoshihisa Tanabe and Yoshihisa Mizuno: Syntheses of Cyanine Dyes. XII.

A New Method of Synthesis of Unsymmetrical Trinuclear Dyes
containing Two Different Heterocyclic Rings

(Faculty of Pharmacy, Kanazawa University)

先の報文に於いて cycloammonium 塩と triphenylguanidine との反応に就いて報告した. 若し triphenylguanidine に代るにその中間体 (II)¹⁾ (この中間体に更に 2 分子の芳香族第 1 級アミンを作用せしめると triphenylguanidine が出来る) を作用せしめるならば, (I) なる構造の色素が生成しないかと考えた. 若し, (I) の合成に成功すれば, 更に 1 分子の cycloammonium 塩を作用せしめて (VI) 型色素乃至 (VII) 型混成チヤニン合成の可能性も生じて来る.

thiocarbonyl tetrachloride から triphenylguanidine を合成する¹⁾際の処方に従い, リグロイン溶液中 thio-carbonyl tetrachloride とアニリンを作用せしめて (II) を合成し, これを単離することなくリグロイン溶液の儘 quinaldine ethiodide, 無酢, 炭酸カドミウムを加えて反応せしめた所, mp 255~260° (decomp) 及び少量の mp 117° (decomp), mp 217° (decomp) の三種の無色結晶が得られた. これ等の物質は前者は元素分析値が $C_{31}H_{34}N_3Cl_5$ に, 後二者はともに $C_{31}H_{33}N_3Cl_5$ に一致した. 後に述べる理由から mp 255~260° (decomp) の物質は (I') なる構造をもつものと推論した. この場合アニリンに代えるに *p*-クロロアニリン又は *p*-ニトロアニリンを用いる時は夫々 $C_{31}H_{33}N_3Cl_6$ (IV), $C_{31}H_{33}O_2N_4Cl_5$ (V) なる組成に一致するものを得る. 更に (I') を 30%アンモニヤ水と攪拌振盪するか又は炭酸ソーダのメタノール溶液と 20 分間加熱すると紫色の色素 (I) を得る. 吸収極大 5740 Å. この色素に (I) なる構造を与えた理由はその元素分析値の外に, 次の理由による.

1) Rathke: Ann. 167, 213 (1873).