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).

(I) に quinaldine ethiodide を無水酢酸加里の存在下無酢溶媒にて反応せしめる時期待した如く、アニリンと quinaldine ethiodide の交換が起きて (VI) 型色素が得られる。(VI) はクロリドとして得られるが、活化ナトリウムを作用せしめてヨーゼドに変えたものは quinaldine ethiodide と四塩化炭素とをアルカリの存在下反応せしめて得られるものと同一の色素である。従つて (I') に上記構造を与えることは妥当である。尙お (I) の代りに (I') を用いて quinaldine ethiodide、無水酢酸加里を無酢溶媒中作用せしめると (VI) + 4 HJ の組成をもつ色素 (λ_{max} 6500 Å) を得る。これを濃アンモニア水と処理すると (VI) のクロリドになる。吸収極大は 6500 Å。この事実も上記中間体 (I') 式を与えることを支持している。なお (I') を原料に用いる場合の方が (VI) の得量が多い。ここで混成三核トリメチン色素の合成を試みた。即ち quinaldine ethiodide に代るに、lepidine, 2-methylbenzothiazole ethiodide を上記条件下、(I') に作用せしめてた所、夫々対応する三核混成トリメチン色素が得られた。この場合も常に (III) 型で示される活化水素が2乃至4分子余分に附加した色素が得られ、これを濃アンモニア又は炭酸ソーダメタノール溶液と加熱すると初めて (VI) 型色素が得られた。注目すべきことには (III) 型色素も (VI) 型色素も吸収極大の相異が認められなかつた。以上を図示すると次の如くなる。

新たに合成された三核混成チヤニン色素 (VII) 及び (VIII) は二つの吸収帯を有し、極大の値は夫々 6650 Å, 6250 Å 及び 5900 Å, 5450 Å である。

終りに臨み御校閲を賜つた落合英二先生に深謝する。

実 験 の 部

(1) Thiocarbonyl tetrachloride 及び quinaldine ethiodide の反応による 1,1'-diethyl-2,2'-trimethylene-10-anilincyanine dichloride $\cdot 3\text{HCl}$ (I') の合成 Thiocarbonyl tetrachloride ($\text{ClS} \cdot \text{CCl}_3$) 3 g を 30 cc の ligroine にとかし、これに炭酸ソーダ溶液 (0.5 g 炭酸ソーダ, 23 cc の水) を 23 cc 加え、更にアリン 1.2 g を加え 15 分間ふりまぜる。リグロイン層を分離し、塩化カルシウムで乾燥。一方 quinaldine ethiodide 7.8 g, 無酢 6 cc, 炭酸カドミウム 3 g の混合物中へ先の thiocarbonyl tetrachloride のアニリド (II) のリグロイン溶液を注ぎ約 120° に 15 分間加熱、褐色樹脂状物質を得る。リグロイン層を除きエーテルアセトンで洗う。多量のメタノールに溶かし、活性炭脱色後濾過、メタノールを除き無色の色素中間体 5 g を得。mp 255~260°(decomp). $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{Cl}_5$ 計算値 Cl 28.38, 実験値 Cl 28.12. 一方上記アセトン母液を更に濃縮し, mp 170°(decomp) と mp 217°(decomp) の黄色物質合せて 2.0 g を得。Cl 並びに I の分析値はともに $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{Cl}_3$ に一致。 $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{Cl}_3$ (mp 170°(decomp)) 計算値 Cl 4.10, I 44.10, 実験値 Cl 3.00, I 44.07. $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{Cl}_3$ (mp 217°(decomp)) 計算値 Cl 4.10, I 44.10, 実験値 Cl 3.52, I 44.72.

(2) mp 255~260°(decomp) の物質を冷時濃アンモニヤと処理し (I) の合成 (1) で得た mp 255~260°(decomp) の物質 0.5 g を 30% アンモニヤ水 5 cc とかきまぜ乍ら振る。徐々に着色し紫色を呈する。濾取、メタノールから再結晶するに約 0.1 g の紫色色素を得。吸収極大 5740 Å. $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ 計算値 Cl 13.76, 実験値 Cl 13.58.

mp 255~260°(decomp) の物質 0.5 g に 30% アンモニヤ水約 5 cc を加え約 20 分間加熱後放冷濾過、約 0.1 g の紫色色素を得。これをメタノールから再結晶し少量の色素を得。又 mp 255~260°(decomp) の物質 0.5 g をメタノールに溶かし、0.2 g の炭酸曹達を加えて約 20 分間加熱、メタノールを除き、残渣を水洗後メタノールから再結晶、0.1 g の色素を得。吸収極大 5740 Å. $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$ 計算値 Cl 7.43, 実験値 Cl 7.53.

(3) Thiocarbonyl tetrachloride と *p*-chloroaniline 及び quinaldine ethiodide より (IV) の合成 thiocarbonyl tetrachloride 1 g をリグロイン 10 cc に溶かし、これに 0.55 g の無水炭酸曹達を 23 cc の水にとかし作つた溶液 8 cc を加え、更に *p*-chloroaniline 0.7 g を加えて 15 分間振りまぜて反応。リグロイン層を分離し塩化カルシウムで乾燥する。一方 quinaldine ethiodide 2.6 g, 炭酸カドミウム 1 g, 無酢 2 cc の混合物に上述のアニリド (II) を含むリグロイン溶液を注下し、かきまぜ乍ら 120° に 30 分間加熱、黒色樹脂状物質を得。エーテルにて洗い、メタノール抽出に附し粗製中間体約 2 g を得。メタノールより活性炭で再結晶。微緑色の針状品 mp 260°(decomp) のもの 1.5 g まで得。 $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{Cl}_6$ 計算値 Cl 26.89, 実験値 Cl 27.39.

(4) Thiocarbonyl tetrachloride と *p*-nitroaniline 及び quinaldine ethiodide の反応による色素中間体 (V) の合成 (3) に於けると同一の操作により *p*-chloraniline に代るに 0.7 g の *p*-nitraniline を用いて約 1.3 g の無色針品を得。mp 254~255°(decomp). $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_5$ 計算値 Cl 26.47, 実験値 Cl 26.18.

(5) (I') と quinaldine ethiodide より 1,1',1''-triethyl-10-quinaldenyl-2,2'-trimethinequinocyanine·4 HI, (III) の合成 (I') に於いて得られた色素中間体 (I') 0.5 g, quinaldine ethiodide 0.25 g, 無酢 1 cc, 無水酢酸加里 0.5 g を 120~130° で 20 分間攪拌下に加熱するに緑色色素を生ず. 冷後エーテルで洗い, 尚水洗後素焼板上乾燥, メタノールから精製, 0.2 g の色素を得. 吸収極大 6500 Å. $C_{37}H_{36}N_3Cl \cdot 4 HI$ 計算値 Cl 3.23, I 47.75, N 3.93, 実験値 Cl 2.84, I 47.82, N 3.50. この (III) を濃アンモニヤと処理すると 1,1',1''-triethyl-10-quinaldenyl-2,2'-trimethinequinocyanine chloride (VI) を得. $C_{37}H_{36}N_3Cl$ 計算値 Cl 6.38, 実験値 Cl 5.28. 吸収極大 6500 Å.

(6) (I') と lepidine ethiodide との反応による 1,1',1''-triethyl-10-lepidenyl-2,2'-trimethinequinocyanine chloride·2 HI (VII·2 HI) の合成 (I') 0.5 g, lepidine ethiodide 0.25 g, 無酢 1 cc, 無水酢酸カリ 0.5 g を混じ 120~130° に 15 分間加熱する. 冷後エーテル, 水で洗い素焼板上に乾燥し, メタノールより再結晶するに色素 0.2 g を得. 吸収極大 6650 Å, 6250 Å. $C_{37}H_{36}N_3Cl \cdot 2 HI$ 計算値 Cl 4.36, I 31.20, 実験値 Cl 4.40, I 31.63.

尚, この色素には (VII) に 2 分子のハロゲン化水素が附加している. 之を濃アンモニヤ水で処理し脱ハロゲン化水素を行つた. 上記色素 0.3 g に 30%アンモニヤ水を加えて水浴上 20 分間加熱, 約 0.1 g の色素 (VII) を得. メタノールから再結晶. $C_{37}H_{36}N_3I$ 計算値 I 19.07, 実験値 I 20.27.

(7) (I') と 2-methylbenzothiazole ethiodide より 1,1',1''-triethyl-10-benzothiazolenyl-2,2'-trimethinequinocyanine chloride·2 HI (VIII·2 HI) の合成 (I') 0.5 g, 2-methylbenzothiazole ethiodide 0.25 g, 無酢 1 cc, 無水酢酸加里 0.5 g を 120~130° に 15 分間加熱, 冷後エーテル, 水で洗い, 紫色の結晶 0.4 g を得. メタノールから再結晶, 約 0.2 g を得. 吸収極大 5900 Å, 5450 Å. $C_{35}H_{36}N_3S_2Cl \cdot 2 HI$ 計算値 Cl 4.33, I 30.97, S 3.90, 実験値 Cl 4.92, I 30.42, S 4.27. 上記色素 (VIII·2 HI) 0.3 g を 30%アンモニヤ水 5 cc と 20 分間水浴上に加熱, 約 1 g の色素を得. メタノールより再結晶し純色素 (VIII) を得. $C_{35}H_{34}N_3S_2$ 計算値 Cl 6.38, 実験値 Cl 6.30.

金沢大学薬学部

Summary

By the reaction of the anilide of thiocarbonyl tetrachloride and quinaldine ethiodide, a new dye, 1,1',1''-triethyl-2,2'-trimethine-10-anilinoquinolinium iodide was prepared. Application of another mole of quinaldine ethiodide to the latter gave 1,1',1''-triethyl-2,2'-trimethine-10-quinaldenyl-cyanine iodide, and application of lepidine or 2-methylbenzothiazole ethiodide gave pinacyanol, with heterocyclic ammonium salt in the 10-position, i.e. a new trimethine dye with three different nuclei.

(Received November 29, 1952)

74. 田辺夏久, 水野義久: チヤニン色素の合成に関する研究 (第13報)

混成トリメチン三核色素の新合成法 (続報)

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

A New Method of Synthesis of Unsymmetrical Trinuclear Dyes containing Two Different Heterocyclic Rings. (Supplement)

(Faculty of Pharmacy, Kanazawa University)

第12報に於いて pinacyanole のメゾ位に lepidenyl 及び benzothiazolenyl 基のついた三核混成トリメチン色素の新合成法に就いて報告したが, 本報文に於いては kryptocyanine 及び 1,1'-diethylthiocarbocyanine を基本トリメチン色素とする三核混成トリメチン色素の合成法に就いて記載する. その合成法の骨子は第12報に既に報告した pinacyanole を基本体とする三核混成トリメチン色素の合成法と全く同じである. 即ち thiocarbonyl tetrachloride のアニリド (I)¹⁾に, 2分子の lepidine ethiodide, 若しくは 2分子の 2-methylbenzothia-

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