テル溶液に乾燥塩化水素ガスを通じ、bp₁₈ 134~136° の無色液体⁷⁾、粗製の phenyl- ω -chloroacetone を得る。これを更に精製することなく次の反応に使用。

4-Benzyl-2-aminothiazole (VIII'') (Hantzsch 法) 上記の bp₁₈ 134~136° の phenyl- ω -chloroacetone 1.68 g 及びチオ尿素 0.91 g の混合物を加温すれば暫時にして反応が起る、激しい反応が止んだ後、水浴上に約 30 分加温して反応を完結し、後これに水を加えて溶解、酸性水溶液をエーテルでふり、水層を分取、これを苛性ソーダで塩基性にして析出する結晶を浮取、希エタノール次いでリグロインで再結、mp 92~93° の無色針晶 1.12 g (収率 59.0%) を得。これは更にリグロインより再結 mp 92.5~93.5°⁸⁾ の結晶を与える。C₁₀H₁₀N₂S (4-benzyl-2-aminothiazole) 計算値 C 63.12, H 5.30, N 14.73, 実験値 C 63.65, H 5.55, N 14.31。

4-Benzyl-2-aminothiazole (VIII') (ジアゾケトン法) 上記の phenyl- ω -diazooacetone 2.3 g 及びチオ尿素 3.3 g を無水メタノール 30 cc に溶解し 2 時間水浴上に還流加熱後減圧下に溶媒を留去、微黄色針状品を残留。これを希塩酸で温時溶解して浮過、浮液を苛性ソーダアルカリ性とし析出する遊離塩基を浮取。希エタノールより再結して mp 89~90° の結晶 2.21 g (収率 80.6%) を得。リグロインで再結すれば mp 92.5~93.5° の無色針晶を与え上記の Hantzsch 法によつて得た mp 92.5~93.5° のもの (VIII'') と混融して融点降下せず。

岐阜薬科大学

Summary

By heating phenyl- and *p*-nitrophenyl- ω -diazooacetone in ethanol with thiourea, 4-benzyl- and 4-(*p*-nitrobenzyl)-2-aminothiazole were obtained in a comparatively good yield. In general, the reaction of aryl- ω -diazooacetone and thiourea may be termed a simplified method of the Hantsch's thiazole cyclization.

(Received December 21, 1954)

118. 板野公平：フェニルピラゾロン誘導体の合成研究 (第5報¹⁾) フェニルピラゾロンのスルフォンアミド誘導体に就いて

Kohei Itano : Syntheses of Phenylpyrazolone Derivatives. V. Sulfonamide Derivatives of Phenylpyrazolone.

(Chemical Research Laboratory, Konishiroku Photo. Ind. Co., Ltd.*)

前報¹⁾ で著者は、ピラゾロン核の位置の窒素原子に附着するアリル基に -COOH 基或いは、-SO₃H 基等の水溶性の置換基を有するフェニルピラゾロン誘導体として、1-carboxyphenyl-3-amino-5-pyrazolone 或いは 1-sulfophenyl-3-amino-5-pyrazolone 等の化合物の合成に就いて報告した。

著者はフェニルピラゾロン誘導体合成研究の一環として、今回、ピラゾロン核の 1 位置のアリル基にスルホンアミド基を含有する化合物の合成を意図しその二、三を得た。

即ち *p*-aminobenzenesulfonamide から常法に従い、*p*-sulfamylphenylhydrazine を得て、本品を ethyl acetoacetate, ethyl benzoylacetate 及び, ethyl malonate monoimido ester と反応させて、それぞれ、1-(*p*-sulfamylphenyl)-3-methyl-5-pyrazolone (I), 1-(*p*-sulfamylphenyl)-3-phenyl-5-pyrazolone (II) 及び 1-(*p*-sulfamylphenyl)-3-amino-5-pyrazolone (III) を得た。ここに用いた、*p*-sulfamylphenylhydrazine は、Crippa, Silnio Maffei²⁾ 等の報告によると、*p*-aminobenzenesulfonamide を塩酸々性で 0° で亜硝酸ソーダによりジアゾ化し、得られるジアゾニウム塩を塩化第一錫で還元して、*p*-sulfamylphenylhydrazine の錫復塩とし、次にこれを 15% 苛性アルカリ溶液で処理して所期のヒドラジンを得ているが、著者はジアゾニウム塩の還元の際して、塩化第一錫の代りに、市販の無水亜硫酸ソーダを用いて、還元を行い、比較的良好な収率で所期の

* Hino-machi, Minamitama-gun, Tokyo.

1) 第4報：本誌 74, 726 (1954).

2) Givnio B. Crippa, Silnio Maffei : Gazz. Chim. ital. 72, 97.

p-sulfamylphenylhydrazine を得ることが出来た。更に Crippa, Maffei 等によれば, *p*-sulfamylphenylhydrazine を酢酸々性で ethyl acetoacetate と反応させ, 先ず *p*-sulfamylphenylhydrazone $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHN}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ を得た後, 閉環させて, 1-(*p*-sulfamylphenyl)-3-methyl-5-pyrazolone を得ている。

著者は, *p*-sulfamylphenylhydrazine と ethyl acetoacetate をピリジン中で縮合し, 得られる結晶をエタノールから再結晶し, 文献記載に一致するものを得た。本品は mp 237°(decomp) の白色結晶である。

同様にして, ethyl benzoylacetate を反応させると 1-(*p*-sulfamylphenyl)-3-phenyl-5-pyrazolone (II) が得られる。本品は氷酢酸から再結晶すると mp 236~238° の白色針状結晶となる。又, Weissberger 及び Porter³⁾ 等は, *p*-sulfamylphenylhydrazine と ethyl malonate monoimido ester を dioxane 中で反応させて, ethyl β -imino-*p*-(*p*-sulfamylphenylhydrazino)-propionate となし, (この収率は 27%) 次いで, ナトリウムエチラートをを用いて, 閉環させて, 1-(*p*-sulfamylphenyl)-3-amino-5-pyrazolone を得ている。(この間の収率 54% で total yield は約 10%)。著者は前報と同様に, ピリジン中でこの反応を行つたが, ethyl- β -imino- β -(*p*-sulfamylphenylhydrazino)-propionate の収率は平均して約 60% で, (50~65% 程度) あつた。

次に本品を, 文献同様, ナトリウムエチラートをを用いて閉環させて, 1-(*p*-sulfamylphenyl)-3-amino-5-pyrazolone (III) とした。total yield は大体 20~30% であつた。

本品をピリジン中でベンゾイル化して 1-(*p*-sulfamylphenyl)-3-benzamino-5-pyrazolone (IV) を得た。本品は, 氷酢酸から再結晶すると, mp 194~195° の白色針状結晶となる。同様にして, パルミチン酸クロライドと

Table I

No.	Substituent X	m.p. (°C)	Recryst- allization from	Anal. calcd.		Anal. found		$\lambda_{max}(\mu\text{m})$		$\epsilon_{max} \times 10^{-4}$		
				C%	H%	C%	H%	Primary band	Secondary band	Primary band	Secondary band	
1	-CH ₃	215~216	Ethanol	Green needles	58.11	5.56	58.24	5.74	530	435	3.7	1.3
2		225~227	"	"	63.16	5.26	62.76	4.72	545	450	3.8	1.3
3	-NH ₂	220~222	"	"	55.07	5.31	54.84	4.89	515	430	4.1	0.7
4	-NHCO-	227~229	"	Green crystals	60.23	5.02	59.94	5.39	540	440	4.5	0.6
5	-NHCOC ₁₅ H ₃₁	126~128	"	Red violet crystals	64.42	7.94	64.97	8.13	535	440	4.1	0.6

3) A. Weissberger, H. P. Porter, W. A. Gregory: J. Am. Chem. Soc. **66**, 1854.

反応させると、1-(*p*-sulfamylphenyl)-3-palmitylamino-5-pyrazolone (V) が得られる。本品は氷酢酸から再結晶すると mp 199~200°(decomp) の白色結晶となる。

以上のようにして得られた、5種類のフェニルピラゾロン誘導体を、更に *p*-diethylaminoaniline と結合させて、それぞれの 1-(*p*-sulfamylphenyl)-4-(*p*-diethylaminophenylimino)-5-pyrazolone 誘導体とした。

これ等の性質を Table I に示す。

これ等5種類の分光透過率曲線を次図に示す。

これ等はいずれも 3×10^{-5} mol をメタノール中に溶かして、測定したものである。

Fig. 1

Fig. 2

pyrazolone-azomethine-dye の合成は Weissberger 及び Vittum⁴⁾ 等の方法により行つた。

本研究実施に当り、種々御便宜を頂いた方々に厚く感謝する。

実験の部

***p*-Sulfamylphenylhydrazine** *p*-aminobenzenesulfonamide 41 g を塩酸 60 cc 水 60 cc 中に加え、外側から寒剤で冷却し、0° 以下に保ち、攪拌し乍ら、亜硝酸ソーダ 20 g の水溶液を滴下すると、*p*-aminobenzenesulfonamide-HCl は次第に溶解し、透明の溶液となる。滴下終了後、更に 30 分間攪拌を継続後、市販の亜硫酸ソーダ 130 g の飽和溶液を約 5° に冷し、10° 以下に保ち乍ら、上記ジアゾニウム塩溶液を徐々に加えると、橙黄色透明の溶液を得。約 30 分間この温度に保つた後、水浴上で加温、内温約 80~90° になつた時、塩酸約 200 cc を加えて酸性にし、約 1 時間加温、少量の亜鉛末を加えて脱色、一旦濾過後、全量の約 1/3 溶の塩酸を加え放冷すると、白色鱗片状の結晶が析出。

結晶を濾取し、5%苛性ソーダ溶液 400 cc に溶解、次に酢酸で中和すると白色針状晶を析出、濾取水洗後乾燥。エタノールから再結晶 mp 158~159° の白色針状結晶。収量 40 g。

1-(*p*-Sulfamylphenyl)-3-methyl-5-pyrazolone (I) *p*-sulfamylphenylhydrazine 18 g 及び ethyl acetoacetate 13 g を取り、ピリジン 40 cc を加えて、油浴で微に煮沸。約 3 時間後、油浴を去り内容物を氷水中に投入する、始め油状に析出するが、次第に固化する故、固化した沈澱を濾取し、水洗後乾燥。エタノールから再結晶、mp 237°(decomp) の白色結晶 22 g を得。C₁₀H₁₁O₃N₃S 計算値 C 47.43, H 4.35, 実験値 C 47.31, H 4.76。

1-(*p*-Sulfamylphenyl)-3-phenyl-5-pyrazolone (II) *p*-sulfamylphenylhydrazine 5.4 g 及び ethyl benzoylacetate 5.7 g を取り、ピリジン 40 cc を加えて、油浴で 3 時間微に煮沸後、内容物を氷水中に投入 (I) と同様最初油状に析出、次第に固化する、濾取して水洗乾燥。本品を氷酢酸 70 cc から再結晶すると白色針状結晶、mp 236~238° を得。収量 7 g、1-(*p*-sulfamylphenyl)-3-phenyl-5-pyrazolone として C₁₅H₁₃O₃N₃S 計算値 C 57.14, H 4.13, 実験値 C 57.04, H 4.04。

1-(*p*-Sulfamylphenyl)-3-amino-5-pyrazolone (III) *p*-sulfamylphenylhydrazine 18 g を取り、ピリジン 100 cc 中に加温溶解、次に 10° 以下に保ち、攪拌し乍ら ethyl malonate monoimido ester 16 g を徐々に加え、加え終つた後、更に 1 時間攪拌を継続、これにエーテルを加えると、白色結晶が析出、この結晶を濾取、エ

4) A. Weissberger, P. W. Vittum, B. Graham, G. H. Brown: J. Am. Chem. Soc. 73, 919.

ーテルで洗つて乾燥。収量 20 g, この結晶 20 g をナトリウムエチラート溶液 (Na 4 g をエタノール 100 cc 中に溶解) 中に加え、水浴上 30 分間煮沸後、エタノールを約半量留去、これに水を約半量加えて放冷。冷後酢酸酸性にすると淡褐色鱗片状の結晶が析出。これを濾取、水洗後乾燥。mp 258~260°(decomp) 収量 5 g.

1-(*p*-Sulfamylphenyl)-3-benzamino-5-pyrazolone (IV) 前記 (III) 5 g を取り、ビリジン 2 cc 中に浮遊させて置き、これに安息香酸クロライド 9 g を徐々に加え、終了後水浴上で約 1 時間加温後放冷、内容物を塩酸酸性の水水中に投入すると油状物が析出。上澄液を傾斜して去り、残渣を水洗し、5%苛性アルカリ溶液を加えて溶解し、一旦濾過して酢酸で酸性にすると、再び油状に析出。上澄液を傾斜して去つた後、充分水洗し、次にエタノールを少量加えると結晶が析出する。濾取し、エタノールで洗つた後乾燥、氷酢酸で再結晶、白色針状結晶 mp 194~195°. 収量 4 g, $C_{16}H_{14}O_4N_4S$ 計算値 C 53.63, H 3.91, 実験値 C 53.35, H 3.70.

1-(*p*-Sulfamylphenyl)-3-palmitylamino-5-pyrazolone (V) 前記 (III) を 5 g 取り、ビリジン 40 cc 中に浮遊させておき、これに新たに蒸留したパルミチン酸クロライド 5.4 g を加えて水浴上で 1.5 時間加温する。冷後、塩酸酸性の水水中に投入すると、少し着色した沈澱を析出する故、これを濾取し、水洗後、乾燥。氷酢酸 80 cc から再結晶白色鱗片状晶 mp 199~201° (decomp) 3 g を得。 $C_{25}H_{40}O_4N_4S$ 計算値 C 60.92, H 8.13, 実験値 C 61.32, H 7.94, C 60.42, H 8.01.

1-(*p*-Sulfamylphenyl)-4-(*p*-diethylaminophenylimino)-5-pyrazolone 誘導体の合成 食塩 1.5 g 及びゼラチン 0.05 g を水 20 cc に溶かし、攪拌しながら 20 cc 以下で 18%硝酸銀溶液 20 cc を徐々に加えると、白色微細な沈澱を析出。この温度で約 30 分更に攪拌した後、1.5~3/100 mol の前記ピラゾロン誘導体を 10%炭酸ソーダ溶液 20 ml に溶かした液を徐々に加え、これに *p*-diethylaminoaniline- H_2SO_4 1 g の水 20 cc 溶液を滴下すると、正ちに反応が起り色素が析出。滴下終了後、更に 30 分間攪拌を継続し、濾過、残渣を充分水洗して乾燥。これをアセトンの適当量で抽出し、適当な溶媒から再結晶すると所期の azomethine dye を得。

小西六写真工業株式会社化学研究所

Summary

Five kinds of 1-(*p*-sulfamylphenyl)-5-pyrazolone derivatives were synthesized from *p*-sulfamylphenylhydrazine. These derivatives were combined with *p*-diethylaminoaniline to obtain the corresponding pyrazolone-azomethine dyes whose spectrophotometric absorption was measured in methanol.

(Received December 22, 1954)