U. D. C. 547.832.1.07

藤田榮一, 富松利明*, 柏原定男: Diquinolyl Ether 類の合成研究** (第 5 報¹⁾)Ei-ichi Fujita, Toshiaki Tomimatsu (née Saijoh), and Sadao Kashihara :
Syntheses of Diquinolyl Ethers. V.

(Faculty of Pharmacy, Tokushima University***)

Reaction of 3-bromoquinoline with potassium salt of 6-, 7-, and 8-hydroxyquinoline by heating them in the presence of copper powder afforded diquinolyl-3,6' (I), diquinolyl-3,7' (II), and diquinolyl-3,8' (III) ethers. The similar reaction of 3-bromoquinoline and potassium phenoxide gave 3-phenoxyquinoline. The diquinolyl ethers obtained to date are listed in Table I.

(Received June 18, 1956)

著者等はキノリン核二分子間にエーテル状酸素結合を有する hydroxydiquinoline のうち、ベンゼン核同志が結合するものについてはすでに多数の異性体を合成し発表したが、今回ベンゼン核及びピリジン核の間にエーテル結合を有する異性体を合成するため、先ずキノリンをブロム化して得られる 3-bromoquinoline を対応するキノリノールと縮合させて、新しい結合様式を有する新化合物三種を合成した。

先ず 3-bromoquinoline をフェノールのカリウム塩と銅粉存在のもとに加熱反応させ、3-phenoxyquinoline を得た。次に同様の反応を 3-bromoquinoline と 6-hydroxy-, 7-hydroxy-, 8-hydroxyquinoline との間に行い、それぞれ diquinolyl-3,6' ether (I), diquinolyl-3,7' ether (II), diquinolyl-3,8' ether (III) を合成した。

(I)

(II)

(III)

現在までに得られた diquinolyl ether 類のデータは Table I の如くである。但し収量は粗製品の収率を示す。何れの場合も quinolinol のカリウム塩を当量の bromoquinoline と銅粉存在のもとに 190~250° (主として 200~210°) に 3 時間加熱反応させた。bromoquinoline と quinolinol の組合せが二様存在する化合物については、それぞれ比較検討を要するが (Table I 中 diquinolyl-5,7' ether のように) 一般にベンゼン核同志が結合し

Table I.

Product	m.p. (°C)	Starting materials		Yield (%)
		Bromoquinoline	Quinolinol	
Diquinolyl ether				
5,6'- ¹⁾	129~130	5-	6-	12.3
5,7'- ¹⁾	101~102	5-	7-	15.3
		7-	5-	19.7
5,8'- ¹⁾	130~131	5-	8-	39.4
6,6'- ²⁾	94.5~97	6-	6-	—
6,7'- ³⁾	73~75	7-	6-	56.2
6,8'- ⁴⁾	136~137	6-	8-	56.9
7,7'- ³⁾	116~117	7-	7-	17.5
7,8'- ³⁾	138~319	7-	8-	43.8
8,8'- ⁴⁾	155.5~156	8-	8-	5.0
3,6'-	132~133	3-	6-	23.0
3,7'-	119~120	3-	7-	19.7
3,8'-	144~145	3-	8-	17.5

* (旧姓, 西条).

** 前報まで用いた Diquinoline Oxide を Diquinolyl Ether に改める.

*** Sho-machi, Tokushima.

1) 第 4 報: 藤田, 西条, 田村, 遠山: 本誌 75, 1153(1955)

2) 富田, 藤田, 吉田, 徳山: 本誌 69, 401(1949). 3) 藤田, 西条, 高尾: 本誌 74, 206(1954).

4) 富田, 藤田: 本誌 71, 452(1951).

た化合物群に於いてはそれらの結合位置の変化に伴つて収量にかなり変動があるに反して, 3, 6', 3, 7', 3, 8' の一群においては, 収量に大した変化がなく平均して 20% 内外であることは注目すべき事実である. また (5, 6', 5, 7', 5, 8'), (6, 5', 6, 6', 6, 7', 6, 8'), (7, 5', 7, 6', 7, 7', 7, 8'), (8, 5', 8, 6', 8, 7', 8, 8'), (3, 6', 3, 7', 3, 8') の各群においてそれぞれの融点を比較するに, 各群中最高の融点を示すものは diquinolyl-5, 8', -6, 8', -7, 8', -8, 8' 及び -3, 8' ether 類で何れも 8 位に結合を有するものであることは興味ある事実である.

終りに元素分析を実施していただいた京都大学元素分析センター並びに植物科学研究協会の諸氏に感謝する.

実 験 の 部

3-Phenoxyquinoline⁵⁾ フェノール 2.7 g, 苛性カリ 0.7 g を用いてカリウム塩をつくり, これに銅粉 0.12 g を添加して 2 g の 3-bromoquinoline⁶⁾ と共に 200~210° で 6 時間加熱. 常法により処理して 1.3 g の粗結晶を得る (61.3%). メタノールより再結晶, mp 62°, 無色針状結晶. $C_{15}H_{11}ON$ 計算値 C 81.44, H 4.98, 実験値 C 81.57, 81.50, H 4.99, 5.14. 塩酸塩: mp 144~146°, 無色砂状結晶.

Diquinolyl-3, 6' ether 6-hydroxyquinoline 2.5 g, 金属カリウム 0.67 g より製したカリウム塩に 3-bromoquinoline 3.5 g を加え銅粉 0.1 g と共に 200~230° で 3 時間加熱, 未反応の bromoquinoline を苛性ソーダアルカリ性のもとに水蒸気蒸留で除き, 残液及び残渣をエーテル抽出して処理すれば, 粗製の diquinolyl ether 1.05 g を得る (23.0%). メタノールから再結晶, mp 132~133°, 無色短柱状結晶を得. $C_{18}H_{12}ON_2$ 計算値 C 79.39, H 4.44, 実験値 C 79.33, 79.13, H 4.47, 4.58. 塩酸塩: mp 243~245° (decomp), 淡黄色微細結晶.

Diquinolyl-3, 7' ether 7-hydroxyquinoline 2.5 g, 金属カリウム 0.67 g, 3-bromoquinoline 3.5 g, 銅粉 0.1 g を用いて上と同様反応させる. 200~210°, 2 時間, 同様に処理して粗製品 0.9 g を得る (19.7%). メタノールより再結晶, mp 119~120° の無色小針状晶を得. $C_{18}H_{12}ON_2$ 計算値 C 79.39, H 4.44, 実験値 C 79.15, H 4.56. 塩酸塩: mp 128~129° (エタノールより再結晶).

Diquinolyl-3, 8' ether 8-hydroxyquinoline 2.5 g, 苛性カリ 1 g, 3-bromoquinoline 3.5 g, 銅粉 0.1 g を用いて同様に反応させる. 190~200°, 4.5 時間, 常法により処理して粗製品 0.8 g (17.5%) を得た. アセトンより再結晶, mp 144~145° の淡黄緑色骸子状結晶. $C_{18}H_{12}ON_2$ 計算値 C 79.39, H 4.44, 実験値 C 79.46, H 4.48. 塩酸塩: mp 267° (エタノールより) 淡黄色微細結晶.

徳島大学薬学部

5) cf. 富田, 藤沢, 高尾: 本誌 72, 905(1952).

6) Edinger: J. prakt. Chem. [2] 54, 357; 鶴飼, 泉: 本誌 55, 13(1935).