得. mp 194~195°(decomp) の oxalate (A 物質) よりの遊離塩基 (IX) は無色粘稠なる油状物質で種々結晶化を試みるも結晶し難い. $C_{26}H_{29}O_4N \cdot (COOH)_2$ 計算値 C 66.00, H 6.13, N 2.75, 実験値 C 65.23, H 6.38, N 2.82. UV (oxalate) $\lambda_{\max}^{95\%EtOH}$ 283 m μ (log $\epsilon=3.94$), $\lambda_{\min}^{95\%EtOH}$ 257 m μ (log $\epsilon=3.40$). かくして得られた遊離塩基 (IX) は 20% HCl 30 倍量と水浴上 1 時間加熱後, 減圧にて濃縮乾固し残留分を少量の水に溶解し, 冷却しつつ飽和 $NaHCO_3$ 水にてアルカリ性とし $CHCl_3$ 抽出を行ない Na_2SO_4 乾燥. $CHCl_3$ を留去し結晶を得. これを Me_2CO より再結晶. mp 174°, 無色柱晶 (III) を得. $C_{19}H_{23}O_4N$ 計算値 C 69.28, H 7.04, N 4.25, 実験値 C 68.34, H 7.09, N 4.20. UV $\lambda_{\max}^{95\%EtOH}$ 283 m μ (log $\epsilon=3.87$), $\lambda_{\min}^{95\%EtOH}$ 255 m μ (log $\epsilon=3.11$) (Fig. 1-(b)). 本物質 (III) は $FeCl_3$ 溶液に緑褐色に呈色し, Liebermann = トロン反応陽性で, かつ conc H_2SO_4 には淡赤色に溶解し加熱すると紫色に変ずる.

次いで mp 215°(decomp) の oxalate (B 物質) よりの遊離塩基 (X) を $MeOH$ より再結晶. mp 105~107°, 淡黄色柱晶となる. $C_{26}H_{27}O_4N \cdot (COOH)_2$ (oxalate) 計算値 C 66.26, H 5.76, N 2.76, 実験値 C 65.98, H 5.98, N 2.75. $C_{26}H_{27}O_4N$ (遊離塩基) 計算値 C 74.79, H 6.52, N 3.35, 実験値 C 74.46, H 6.75, N 3.25. UV $\lambda_{\max}^{95\%EtOH}$ (oxalate) 282, 303 m μ (log $\epsilon=4.22, 4.21$), (遊離塩基) 282, 303 m μ (log $\epsilon=4.22, 4.17$). 本遊離塩基 (X) は 20% HCl 30 倍量と 90°, 1 時間加熱後, 減圧にて濃縮乾固. 残留分は少量の水に懸濁し飽和 $NaHCO_3$ 水にてアルカリ性とし $CHCl_3$ 抽出を繰返す. $CHCl_3$ 抽出液は Na_2SO_4 で乾燥. $CHCl_3$ を留去すると結晶が残留. これを $MeOH \cdot Me_2CO$ 混液より再結晶. mp 198° の殆んど無色の板柱状晶 (II) を得. $C_{19}H_{21}O_4N$ 計算値 C 69.70, H 6.47, N 4.28, 実験値 C 69.32, H 6.84, N 4.09. UV $\lambda_{\max}^{95\%EtOH}$ 282, 303 m μ (log $\epsilon=4.14, 4.14$), $\lambda_{\min}^{95\%EtOH}$ 255, 292 m μ (log $\epsilon=3.65, 4.05$) (Fig. 1-(c)). 本物質 (II) は $FeCl_3$ 溶液には赤褐色を呈し, conc H_2SO_4 には緑色に溶解し加熱すると紫色に変ずる. また conc HNO_3 には赤褐色に溶解. なお (II) 物質 50 mg を 80% 養酸 0.5 cc, 37.5% ホルマリン 0.5 cc と共に沸騰水浴上 3 時間加熱. 冷後飽和 $NaHCO_3$ 水にてアルカリ性とし $CHCl_3$ 抽出. $CHCl_3$ 抽出液は Na_2SO_4 で乾燥. $CHCl_3$ 溶液は Al_2O_3 層を通過せしめると流出分より無色無晶形の物質 (I) を得. 本物質 (I) は種々結晶化を試みるも結晶し難いが oxalate は mp 212°(decomp), 無色短柱晶として得. この遊離塩基 (I) は既報の *dl*-*N*-methyllaurotetanine¹⁾ (I) と紫外部および赤外部吸収スペクトルは一致. その他 $FeCl_3$ 溶液に黒緑色に溶解し, conc H_2SO_4 には紫色に溶解し加熱すると青色に变じ, また conc HNO_3 には淡赤色に溶解する等既報の *dl*-*N*-methyllaurotetanine (I) の性状と全く一致.

塩野義製薬株式会社研究所

UDC 547.831.7 : 544.621

92. 金子主税: Chinolin-N-oxyd 類の 2- および 4-Oxy 誘導体の赤外部吸収

スペクトル* (芳香環状異項環の分極 第 133 報)

Chikara Kaneko: Polarization of Aromatic Heterocyclic Compounds. CXXXIII.
Infrared Spectra of 2- and 4-Hydroxyquinoline 1-Oxides and their Derivatives.

(Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of Tokyo**)

As the final product of nitration of quinoline 1-oxide and its derivatives with benzoyl nitrate, benzoates of 2-hydroxyquinoline 1-oxide (III)-system was obtained. Therefore, infrared absorption spectra of 2-hydroxyquinoline 1-oxide (III), 4-hydroxyquinoline 1-oxide (IV), 2,4-dihydroxyquinoline (V), and their nitro and acyl derivatives were examined. It was revealed by this examination that compounds of (III)- and (IV)-system take the *N*-hydroxyquinolone type (IIIb) and the betaine type (IVc), respectively. The acylated derivatives of (III)- and (IV)-systems exhibit absorption of C=O stretching vibration due to *N*-acyloxyl group at a shorter wave-length region than the acyloxyl group in ordinary phenols and this was found to be helpful in discriminating them from acylated derivatives of 2,4-dihydroxyquinoline (V)-system.

(Received September 11, 1958)

Pyridin- および Chinolin-N-oxyd の 2- および 4-Oxy 誘導体には 2 つの互変異性系が可能である. この問題は Pyridin-N-oxyd 系に付いては若干の検討がなされてきた. Shaw¹⁾ は 2-Oxypyridin-N-oxyd (I) お

* 本研究は, 落合英二: 芳香環状異項環の分極 (Eiji Ochiai: Polarisation der heterozyklischen Ringe mit aromatischen Charakter) の一部である. Part CXXXII: Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) 7, in press (1959).

** Motofuji-cho, Bunkyo-ku, Tokyo.

1) E. Shaw: J. Am. Chem. Soc. 71, 67(1949).

よび 4-Oxypyridin-N-oxyl (II) の構造を紫外外部吸収スペクトルの比較により吟味し、おのおの 2 つの互変異性系の中 (I) は N-Hydroxypyridon 型 (Ib), (II) は N-Oxyl 型 (IIa) なることを推定し、落合、林²⁾ は (II) および 4-Oxychinolin-N-oxyl (IV) の紫外外部吸収スペクトルおよび化学的性質の吟味からベタイン型 (IIc, IVc) に偏していることを結論した。

また Jaffé³⁾ は (II) の互変異性系を pK 値 および分子軌道法の計算から、N-Hydroxy 型 (IIb) より N-Oxyl 型 (IIa) の方が安定なることを結論し、Katritzky⁴⁾ は (I) および (II) を pKa 値の比較から (II) は a, b 両系共に存在し、(I) は推定不能であるが、紫外外部および赤外部吸収スペクトルの比較から、強く水素結合した N-Hydroxypyridon 型 (Ib) なることを推定している。著者は Chinolin-N-oxyl およびその置換体の Benzoylnitrat によるニトロ化反応の最終ニトロ化成績体として、2-Oxychinolin-N-oxyl 系の Benzoat を得た^{5,6)} のを機として、各種の 2-Oxychinolin-N-oxyl (III), 4-Oxychinolin-N-oxyl (IV), 2,4-Dioxychinolin (V) およびそのニトロ置換体、ならびにそれ等のアチル誘導体の赤外部吸収スペクトルを吟味し、それ等の互変異性系の問題を赤外部スペクトルの的に検討することにより、これ等の各系化合物を鑑識する資料を得たので、ここに一括報告する。Table I は (III) およびそのニトロ置換体およびそれ等のアチル誘導体⁷⁾ の赤外部吸収スペクトルの Carbonyl 帯を比較したものである。

Table I.

(III)	A R=H	B R=COC ₆ H ₅	C R=COCH ₃	D R=Ts
 1	K & N 6.12 (1632) —	K 6.00 (1666) 5.66 (1767)		N 5.97 (1676) —
 2	N 6.04 (1656) —	N 5.94 (1682) 5.615 (1781)	N 5.93 (1685) 5.52 (1812)	K 5.88 (1702) —
 3	N 5.95 (1679) —	N 5.88 (1700) 5.63 (1776)	N 5.88 (1700) 5.54 (1804)	N 5.82 (1718) —

μ (cm⁻¹), N=Nujol, K=KBr.

Table 中, B, C 系の二本の吸収の内, 短波長部の帯は A, D 系で消失しているので, それぞれ N-Benzoyloxy または N-Acetyloxy 基の Carbonyl 帯で, 長波長部の帯は 2 位の Carbonyl に起因することが判る。この Carbonyl 帯が A 系において何れにも存在する事実は (III1) の 2 つの互変異性系の内, (III1b) として存在することを示すものである。

2) 落合, 林: 本誌 **67**, 151(1947).3) H. H. Jaffé: J. Am. Chem. Soc. **77**, 4445, 4448(1955).4) A. R. Katritzky: J. Chem. Soc. **1957**, 4375.5) E. Ochiai, C. Kaneko: Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) **7**, 191(1959).6) E. Ochiai, C. Kaneko: Ibid. **7**, 195(1959).7) C. Kaneko; Ibid. **7**, in press(1959).

また B~D 系にも 2 位の Carbonyl に起因する吸収が顕著なることは、これ等アチル体がいずれも N-Oxyacyl 誘導体であることを示す。したがって B 系の 5.6μ の帯は N-Oxybenzoyl 基に起因することは確実であるが、これは一般アルコールの Benzoat のそれより短波長なることはもちろん、Phenol の Benzoat (5.80μ in Nujol) におけるよりも短波長なることが注目される。Table II は対称として Benzohydroxam 酸とその Benzoat の $\nu_{C=O}$ を比較したものであるが、N-Oxybenzoyl 基にもとづく Carbonyl 吸収の帯は同様短波長である。

Table II.

	m	6.09 (1644)*	(—)
	m	6.195 (1615)	(Nujol)
	s	6.11 (1637)	s 5.69 (1757)
			(Nujol)

m: middle, s: strong.

* 吸収の強さが普通の Carbonyl に比して弱く $C_6H_5-C(OH)=N-OH$ 型の寄与を否定できぬ。

Table III はさらに (IIIb) 型化合物の Benzoat の赤外吸収を比較したものであるが、Benzoyl に起因する $\nu_{C=O}$ が置換基による影響を認めぬのに対して、2 位の Carbonyl に起因する帯が、3 位の ニトロ基により短波長に移動し、陽性基により長波長に移動するのを認めることができる。

Table III.

	⁵⁾ N		⁷⁾ N
5.64 (1773)		5.615 (1781)	
5.86 (1706)		5.94 (1682)	
	⁵⁾ N		⁵⁾ N
5.63 (1776)		5.65 (1770)	
5.88 (1700)		5.96 (1677)	
	⁵⁾ N		⁷⁾ K
5.63 (1776)		5.66 (1767)	
5.865 (1705)		6.00 (1666)	
	⁶⁾ N		⁵⁾ N
5.65 (1770)		m 5.57 (1795)	
5.90 (1695)		m s 5.64 (1722)	
		6.08 (1646)	

N: Nujol, K: KBr, m: middle, s: strong.

** 化学的に構造決定された化合物。

(**) 強く推定される化合物。

ここで Chinolin 系において、上述のごとき特異の N-Oxyacyl 誘導体を期待し得るもう一つの系として 4-Oxychinolin-N-oxyd (IV) およびそれ等の Nitro 置換体の Benzoat を合成した。Table IV はそれ等化合物の $\nu_{C=O}$ を比較したものである。

Table から明らかな点は (IV) 系の Benzoat の $\nu_{C=O}$ が (IIIb) 系の Benzoat におけると同様に、短波長部にあることおよび (IVA) 系には 4 位の Carbonyl 基に起因する $\nu_{C=O}$ を欠き (IVB) 系でも 3 位に NO_2 基のあるばあいを除き極めて微弱な点である。このことは (IV) 系の互変異性系がベタイン型 (IVc) に偏していることを示し、2-Oxy-N-oxyd 系と (IV) 系を区別する最も重要な特徴である。

Table IV.

(IV)	A	B	C
	R = H	R = CO ϕ	R = Ts
1	—*	6.18* (—)	—
	—	5.68 (1761)	
2	—*	6.04* (—)	
	—	5.63 (1776)	
3	—*	6.02 (1661)	
	—	5.66 (1767)	

 $\mu(\text{cm}^{-1})$, Nujol.* 6.04~6.15 μ に弱い吸収は認めるが, CO の吸収に比較して非常に弱い.

Table V は 2,4-Dioxychinolin 系化合物 (V) およびそれ等の Monoacyl 体⁸⁾ の赤外部吸収スペクトルにつき $\nu_{\text{C=O}}$ 帯を比較したものである. ここに 5.95~6.05 の帯は Lactam の帯でおそらく 2 位の C=O に起因し, また Benzoyloxy 基の $\nu_{\text{C=O}}$ は N-Oxybenzoyl 基のそれより長波長部にあることを確かめることができる. かくして (III), (IV) 系と 2,4-Dioxy 系の Benzoat は, その赤外部吸収スペクトルにより完全に区別し得ることが明らかとなった.

Table V.

(V)	A	B	C
	R = H	R = COCH $_3$	R = CO ϕ
1	(—)	5.67 (1762.5)	
	6.035 (1658)	6.00~6.05 (1667.5~1654)	
2	(—)	5.61 (1782)	
	5.97~6.02 (1675~1661)	5.97 (1675)	
3	(—)		5.71 (1751)
	5.95~6.01 (1681~1664)		5.97 (1674)

 $\mu(\text{cm}^{-1})$, Nujol.8) R. Robinson *et al.*: J. Chem. Soc. 1930, 382.

(V3C) の Benzoyloxy 基の $\nu_{C=O}$ は一般の Phenol の Benzoat に比しいぜんやや短波長なのは, *o* 位のニトロ基の影響なることが Table VI の比較から推定できる.

Table VI.

Nujol μ (cm^{-1})	5.80 (1724.4)	5.77 (1730.7)	5.775 (1731.7)	5.76 (1735.6)	5.73 (1745.2)
CCl_4 μ (cm^{-1})	5.77 (1731)	5.714 (1750.1)	5.736 (1743.3)	5.714 (1750.1)	5.69 (1757.4)

本研究は落合教授の御指導によつて行なつたもので厚く謹謝の意を表する. また赤外部吸収スペクトル測定 of 勞をとられた東大薬学部中央分析室の谷川氏に感謝します.

実 験 の 部

4-Oxychinolin-N-oxyd の Benzoyl 化 4-Oxychinolin-N-oxyd 0.1 g をピリジン 5 cc に半溶す. 冷時 Benzoylchlorid 0.2 g を加えるに多少発熱し, 全溶す. つぎに管壁およびピリジン中に白色ザラメ晶を生ずる. これを一夜放置後, 3 倍量の水にあけるに一応油状となり, つぎに淡黄色の固体を析出. 0.12 g. これをベンゾールより再結し, Fp $162\sim 165^\circ$ の白色ザラメ晶を得. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ 計算値 C 72.45, H 4.15, N 5.28, 実験値 C 72.13, H 4.22, N 4.85.

4-Oxychinolin-N-oxyd の Tosyl 化 原料に対し, 過剰のピリジン中 1.1 mol の TsCl を加え上記と同様に処理し, EtOH より再結晶するに Fp 241° の白色針晶を生ず. 得量は 50% である. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NS}$ 計算値 C 60.95, H 4.16, N 4.44, 実験値 C 60.70, H 4.15, N 4.46.

3,6-Dinitro-2,4-dioxychinolin の Benzoyl 化 原料をピリジン中, 上記同様 Benzoyl 化し, EtOH より再結し, 淡黄色針晶, Zp $233\sim 235^\circ$ を得. $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_7\text{N}_3$ 計算値 C 54.09, H 2.55, N 11.83, 実験値 C 54.96, H 2.68, N 12.52.

東京大学薬学部