これに PCl_5 を加え、2,7-ジメチル-5,8-ジメトキシ- α -テトラロンの場合と同様に反応を行なつて処理した。淡黄色油, bp₂ 135~138°. 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン: 橙色針状晶, mp 156~159° (EtOH). $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_4$ 計算値 C 58.87, H 5.65, 実験値 C 59.10, H 5.52.

2,2,7-トリメチル-5,8-ジオキシ- α -テトラロン 2,7-ジメチル-5,8-ジオキシ- α -テトラロンの場合と同様に反応を行なつて処理し、ベンゼンで再結晶, 淡黄色針状晶, mp 118.5°. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$ 計算値 C 70.89, H 7.32, 実験値 C 71.33, H 6.77.

2,7-ジメチル-5,8-ジオキシ- α -テトラロンおよび 3,7-ジメチル-5,8-ジオキシ- α -テトラロンの FeCl_3 酸化

ジオキシテトラロン誘導体を約 10 倍量の AcOH に水浴上加熱溶解させ、これに 8 倍量の FeCl_3 を少量の AcOH に溶解したものを少量ずつ加えると溶液は緑色となり次第に橙色に変化する。反応を 10 分間継続し水を加え AcOH の濃度を約 70% にした。冷後析出結晶を濾取、ベンゼンで再結晶。(IV), 橙色針状晶, mp 121.5°. 収量 85%. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$ 計算値 C 71.28, H 4.99, 実験値 C 71.35, H 5.09. (V), 橙色針状晶, mp 189~191°, 収量 78%. 実験値 C 71.02, H 5.21.

2,7-ジメチル-5,8-ジオキシ- α -テトラロンおよび 2,2,7-トリメチル-5,8-ジオキシ- α -テトラロンの Ag_2O による酸化 2,7-ジメチル-5,8-ジオキシ- α -テトラロン 0.5 g, 無水 Et_2O 10 cc の溶液に新たに焼いた Na_2SO_4 1.5 g および Ag_2O 3.5 g を加えて振盪すると溶液は紅色となり次第に暗赤色に変化する。2 時間後少量の活性炭を加え濾別, Et_2O を濃縮し少量の Et_2O が残るようにした。冷後析出する結晶を濾取。(VI), 淡橙色針状晶, mp 104°. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$ 計算値 C 70.57, H 5.92, 実験値 C 70.45, H 6.04. (VI) を濾取した母液から結晶析出。ベンゼンから再結晶, mp 118° を得。本品は別法 FeCl_3 による酸化で得た (IV) に一致。(VI) は EtOH 溶液で加熱するかあるいは Al_2O_3 でクロマトグラフ精製を行なうと大部分が (IV) に変ずる。2,2,7-トリメチル-5,8-ジオキシ- α -テトラロンを同様に酸化, 処理し, 得た結晶をベンゼンから再結晶。(VII), 淡橙色針状晶, mp 128°, 収量 70%. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$ 計算値 C 71.54, H 6.47, 実験値 C 70.82, H 6.11.

2,7-ジメチル-5,8-ジアセトキシ- α -テトラロン (VI) 0.1 g, AcOH 2 cc, Ac_2O 1 cc および AcONa 0.05 g の溶液に Zn 末 0.1 g を加え無色になるまで煮沸。反応液を水に注ぎ析出物を濾取, EtOH で再結晶。白色板状晶, mp 87°. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_5$ 計算値 C 66.19, H 6.25, 実験値 C 66.35, H 6.37.

2,6-ジメチル-1,4,8-トリアセトキシナフタリン (V) を前項 (VI) の場合と同様に反応を行なつて処理し, 得た結晶を EtOH で再結晶。無色針状晶, mp 181°. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$ 計算値 C 65.44, H 5.49, 実験値 C 65.56, H 5.65. 本品は 2,6-ジメチル-8-アセトキシナフタリンを 80% AcOH 中で氷冷下 CrO_3 酸化を行なつて得た 2,6-ジメチル-8-アセトキシ-1,4-ナフトキノンのロイコアセタートに一致した。

赤外部吸収スペクトル 光研赤外分光光度計 301 型を使用した。

九州大学医学部薬学科

UDC 547.659.3 : 547.655.6.07

213. 庄司達雄: テトラロン誘導体の酸化によるナフトキノ誘導体の合成 その 2 (テトラリン誘導体の研究 第 7 報*)

Tatsuo Shoji: Studies on Tetralin Derivatives. VII. Syntheses of Naphthoquinone Derivatives by the Oxidation of Tetralone Derivatives. (2).

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyushu**)

The alkyl group in 7-alkyl-5,8-dihydroxy- α -tetralone was extended from C_2 to C_{10} and their oxidation with ferric chloride was examined. It was found that oxidation is effected irrespective of the length of alkyl group and 2-alkyl-8-hydroxy-1,4-naphthoquinone derivatives are obtained in good yield. The melting point of these quinone derivatives increase with increasing molecular weight, the melting points rising or falling alternately with even and odd number of carbon atoms, and compounds with even number of carbon atoms showed higher melting point than those with odd numbers. Such tendency was not observed with intermediates other than quinone derivatives.

(Received January 28, 1959)

* 本研究は、百瀬 勉: テトラリン誘導体の研究 (T. Momose: Studies on Tetralin Derivatives) の一部である。第 6 報: 本誌 79, 1034(1959)。

** Katakasu, Fukuoka.

前報では α -テトラロンおよびその誘導体を酸化するとナフトキノンおよびその誘導体が得られ、特に 5,8-ジオキシ- α -テトラロンおよびその誘導体を塩化第二鉄によつて酸化するとユグロンおよびその誘導体を合成するのに好都合であることを報告した。本報では 5,8-ジオキシ- α -テトラロンの 7 位のアルキル基をメチル基よりも、さらに延長した場合この酸化反応を利用することができるかどうかを検討した。

ヒドロキノン・ジメチルエーテルに Friedel-Crafts 法により脂肪酸クロリドを縮合し得られたアシル体を還元して 2-アルキルヒドロキノン・ジメチルエーテルとした。これに無水塩化アルミニウムを触媒として無水コハク酸を縮合し 3-(4-アルキル-2,5-ジメトキシベンゾイル)-プロピオン酸とした。このケトン酸を Clemmensen 法によつて還元し 4-(4-アルキル-2,5-ジメトキシフェニル)-酪酸とし、この酸の酸クロリドを四塩化錫で 7-アルキル-5,8-ジメトキシ- α -テトラロンとなし沃化水素酸で煮沸して脱メチル化を行なつて 7-アルキル-5,8-ジオキシ- α -テトラロンを合成した。

なお (I) の還元は $R = \text{C}_3\text{H}_7$ の場合には Clemmensen 法により還元したが、 $R = \text{C}_4\text{H}_9$ 以上の場合はこの方法により還元を受け難いので、Huang-Minlon 法により還元を行なつた。

これら 7-アルキル-5,8-ジオキシ- α -テトラロンの酸化は、前報で合成したユグロン、2-メチル-8-オキシ-1,4-ナフトキノンおよび 2,7-ジメチル-8-オキシ-1,4-ナフトキノンの収率よりもよく、特に $R = \text{C}_9\text{H}_{11}$, C_6H_{13} , C_7H_{15} の場合が最も良好で約 92%であつた。

以上の結果から側鎖のアルキル基の長さに関係なく酸化が行なわれ、しかも収量が良好であり、本法を利用すればこの種ユグロン誘導体の製法を従来の方法に比し数段階短縮できることがわかつた。

合成した化合物の分析値および性状を Table I に示した。興味あるのはキノン誘導体の融点で、偶数炭素と奇数炭素との融点が分子量の増加とともに交互に上下し、偶数炭素の方が奇数炭素よりも高い傾向を示した (Fig. 1)。しかしこの様な傾向はキノン誘導体以外の他の中間の誘導体では認め得なかつた。

Fig. 1.

Melting Point of 2-Alkyl-8-hydroxy-1,4-naphthoquinone Derivatives

Table I. Summation of the Analytical Data and Properties of 2-Alkyl-8-hydroxy-1,4-naphthoquinone and Related Compounds

	R	Formula	Analysis (%)				(°C/mm.Hg)		Properties
			Calcd.		Found		m.p.	b.p.	
			C	H	C	H			
I	C ₃ H ₇	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	69.21	7.74	69.07	7.74		178/3	o.
	C ₄ H ₉	C ₁₃ H ₁₈ O ₃	70.24	8.16	69.99	7.87	63	185/20	n. y.
	C ₇ H ₁₅	C ₁₆ H ₂₄ O ₃	72.69	9.15	72.66	9.16	42~45		n. y. P.
	C ₈ H ₁₇	C ₁₇ H ₂₆ O ₃	73.34	9.41	73.48	9.26		180~182/3	n. y.
	C ₉ H ₁₉	C ₁₈ H ₂₈ O ₃	73.93	9.65	73.84	9.61	38		n. y. P.
II	C ₃ H ₇	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	74.19	9.34	73.94	9.17		146~149/25	cl.
	C ₄ H ₉	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	74.96	9.68	75.30	9.75		150~159/17	cl.
	C ₆ H ₁₃ * ¹	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	76.22	10.24	76.07	10.36		296	cl.
	C ₇ H ₁₅	C ₁₆ H ₂₆ O ₂	76.75	10.47	76.45	10.20	42		cl. P.
	C ₈ H ₁₇	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	77.22	10.67	77.07	10.55		154~157/3	cl.
	C ₉ H ₁₉	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	77.65	10.86	76.90	11.28	46~48	167~170/3	cl.
III	C ₃ H ₅ * ²	C ₁₅ H ₂₀ O ₅	64.27	7.19	64.69	6.79	138~141		w. Pl. A.
	C ₃ H ₇	C ₁₆ H ₂₂ O ₅	65.29	7.53	65.09	7.10	159~161		w. Pr. M.
	C ₄ H ₉	C ₁₇ H ₂₄ O ₅	66.21	7.85	66.10	8.14	110~112		w. Pl. M.
	C ₅ H ₁₁ * ³	C ₁₈ H ₂₆ O ₅	67.06	8.13	67.46	8.17	97~98		w. N. B+P.
	C ₆ H ₁₃	C ₁₉ H ₂₈ O ₅	67.83	8.39	67.67	8.50	92~94		w. N. P+B.
	C ₇ H ₁₅	C ₂₀ H ₃₀ O ₅	68.54	8.63	68.24	8.60	95~96		w. N. P+B.
	C ₈ H ₁₇	C ₂₁ H ₃₂ O ₅	69.20	8.85	69.46	9.16	98~99.5		w. N. A.
	C ₉ H ₁₉	C ₂₂ H ₃₄ O ₅	69.81	9.05	70.02	9.19	98~100		w. Pl. A.
IV	C ₂ H ₅	C ₁₅ H ₂₂ O ₄	67.64	8.33	67.60	8.30	54~60		cl. P.
	C ₃ H ₇	C ₁₆ H ₂₄ O ₄	68.54	8.63	68.71	8.61	48~51		w. Pl. P.
	C ₄ H ₉	C ₁₇ H ₂₆ O ₄	69.36	8.90	69.52	9.08	60~63		w. N. P.
	C ₅ H ₁₁	C ₁₈ H ₂₈ O ₄	70.10	9.15	69.69	9.63	78~79		w. Pr. P.
	C ₆ H ₁₃	C ₁₉ H ₃₀ O ₄	70.77	9.38	71.30	9.73	59~60		w. Pl. P.
	C ₇ H ₁₅	C ₂₀ H ₃₂ O ₄	71.39	9.59	71.31	9.96	63~65		w. Pr. P.
V	C ₂ H ₅	C ₁₆ H ₂₈ O ₃ N ₃	13.76		13.31		197~201		cl. N. A.
	C ₃ H ₇	C ₁₆ H ₂₂ O ₃	73.25	8.45	73.18	8.79	94~97		w. Pr. B.
	C ₄ H ₉	C ₁₈ H ₂₇ O ₃ N ₃	12.60		12.49		161~164		w. N. A.
	C ₅ H ₁₁	C ₁₉ H ₂₉ O ₃ N ₃	12.10		11.91		154~156		w. N. A.
	C ₆ H ₁₃	C ₂₀ H ₃₁ O ₃ N ₃	11.63		11.45		148~149		w. N. A.
	C ₇ H ₁₅	C ₂₁ H ₃₃ O ₃ N ₃	11.19		10.96		149~151		w. N. A.
	C ₈ H ₁₇ * ⁴	C ₂₁ H ₃₂ O ₃	75.86	9.70	75.31	9.96		210/2	n. y.
	C ₉ H ₁₉ * ⁴	C ₂₂ H ₃₄ O ₃	76.26	9.89	76.15	9.50		212/2	y.
VI	CH ₃ * ⁵	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	69.88	6.84	69.63	6.87	183~185		y. N. A.
	C ₂ H ₅	C ₁₃ H ₁₆ O ₃	70.89	7.32	71.02	7.34	142~144		n. y. Pl. Ac.
	C ₃ H ₇	C ₁₄ H ₁₈ O ₃	71.77	7.74	71.03	7.25	148		y. Pl. B.
	C ₄ H ₉	C ₁₅ H ₂₀ O ₃	72.55	8.12	72.79	8.39	143~144		n. y. Pl. B.
	C ₅ H ₁₁	C ₁₆ H ₂₂ O ₃	73.25	8.45	73.02	8.54	140~142		n. y. N. B.
	C ₆ H ₁₃	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	73.88	8.75	74.00	8.92	139~140		y. N. B.
	C ₇ H ₁₅	C ₁₈ H ₂₆ O ₃	74.44	9.03	74.27	9.12	138~139.5		y. Pl. B.

*¹ T. R. Ingle, N. L. Phalnikar, B. V. Bhide : J. Indian. Chem. Soc. **26**, 569(1949) により 2-ヘプトイルヒドロキノノ・ジメチルエーテルを合成.

*² Thoms : Ber. **36**, 857(1903) により 2-プロピルヒドロキノノ・ジメチルエーテルを合成.

*³ J. L. Lowe, D. A. Peak, T. I. Watkins : J. Chem. Soc. **1951**, 3286 により 2-ヘキシルヒドロキノノ・ジメチルエーテルを合成.

*⁴ 4-(4-ノニル およびデカニル-2,5-ジメトキシフェニル)-酪酸は結晶化し得なかつた.

*⁵ 浅野, 長谷 : 本誌 **63**, 90(1943) により 7-エチル-5,8-ジメトキシ- α -テトラロンを合成.

	C_8H_{17}	$C_{19}H_{28}O_3$	74.96	9.27	74.70	9.56	134~136	y. N. L.
	C_9H_{19}	$C_{20}H_{30}O_3$	75.43	9.50	75.28	9.30	135~137	y. N. B.
VII	CH_3	$C_{12}H_{10}O_3$	71.28	4.99	71.48	5.22	155	o. N. A.
	C_2H_5	$C_{13}H_{12}O_3$	72.21	5.59	72.39	5.73	84~86	n, o. N. A.
	C_3H_7	$C_{14}H_{14}O_3$	73.02	6.13	73.15	6.08	88~90	o. N. A.
	C_4H_9	$C_{15}H_{16}O_3$	73.75	6.60	73.96	6.90	68~69.5	o. Pl. A.
	C_5H_{11}	$C_{16}H_{18}O_3$	74.39	7.02	73.87	7.21	87~88	o. N. A.
	C_6H_{13}	$C_{17}H_{20}O_3$	74.97	7.40	74.84	7.65	81~84	o. Pl. A.
	C_7H_{15}	$C_{18}H_{22}O_3$	75.49	7.74	75.66	7.83	92~92.5	o. Pl. A.
	C_8H_{17}	$C_{19}H_{24}O_3$	75.97	8.05	76.13	8.29	85~86	o. Pl. A.
	C_9H_{19}	$C_{20}H_{26}O_3$	76.40	8.34	76.50	8.43	91~93	o. Pl. A.

Formula: N があるものは semicarbazone.

Properties: o, orange, n, nearly, y, yellow, cl, colorless, w, white, Pl, Plates,

Pr, Prisms, N, Needls, A, from EtOH, M, from MeOH, B, from benzene, P, from petr. ether, L, from ligroin, Ac, from AcOH.

終りに臨み終始御懇篤な御指導と御鞭撻を賜わった百瀬教授、種々御助言をいただいた上田助教授に謹んで御礼を申し上げるとともに、実験に協力された梅本賢次、元素分析を担当された多田節子、理学部紫藤道生の諸氏、また研究の一部は昭和31年度科学試験研究費補助金によったことをあわせて深謝する。

実 験 の 部

ヒドロキノ・ジメチルエーテルと脂肪酸クロリドの縮合 ヒドロキノ・ジメチルエーテルを CS_2 に溶解、これに $AlCl_3$ 1.1 mol を加え氷冷しつつ脂肪酸クロリドを少量ずつ滴下。一夜放置後水浴上で暫時沸騰させ冷後氷水で分解、溶媒層を 10% アルカリで洗浄。常法処理後 CS_2 を留去、残留する油を蒸留により精製。

2-アシルヒドロキノ・ジメチルエーテルの還元 2位の炭素数が4までは Clemmensen 法により還元を行なったが炭素数5以上は Huang-Minlon 法によりトリエチレングリコールを溶媒とし 80% $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ および KOH を用いて還元を行なった。

7-アルキル-5,8-ジメトキシ- α -テトラロン 側鎖のアルキル基がヘプチル体からは $TiCl_4$ を用い $SnCl_4$ を用いた場合と同様に行なった。なお他の化合物の合成は第6報に順じて行なった。

九州大学医学部薬学科

UDC 547.655.6 : 576.851.095.18

214. 庄司達雄：8-オキシナフトキノ誘導体の抗菌性

(テトラリン誘導体の研究 第8報*)

Tatsuo Shoji: Studies on Tetralin Derivatives. VIII. Antibacterial Properties of 8-Hydroxy-1,4-naphthoquinone Derivatives.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyushu**)

Growth inhibition of 8-hydroxy-1,4-naphthoquinone derivatives was examined with bacteria and fungi. These derivatives generally showed a wide antibacterial spectrum and 2,7-dimethyl-8-hydroxy-1,4-naphthoquinone showed inhibition against growth of staphylococci and coli bacilli in 1,024,000 dilution. This was followed by the activity of 2-methyl-8-hydroxy-1,4-naphthoquinone and juglone. For comparison of growth inhibitory action, 2-methyl-3,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone was obtained by oxidation of 2-methyl-8-hydroxy-1,4-naphthoquinone with hydrogen peroxide in sodium carbonate solution to form an oxide and its treatment with dilute sulfuric acid.

(Received January 28, 1959)

* 本研究は、百瀬 勉：テトラリン誘導体の研究 (T. Momose: Studies on Tetralin Derivatives) の一部である。第7報：本誌 79, 1038(1959)。

** Katakasu, Fukuoka.