数種の複素環キノン類ならびに関連化合物の核磁気共鳴スペクトル (4-Hydroxy-2-phenylbenzoxazole ならびに 1-Hydroxydibenzo-*p*-dioxin の Fremy's Salt による酸化方向) 複素環キノン類の研究 (第 4 報¹⁾)

石井 永, 今野陸夫, 若林みどり, 栗谷川福子, 池田仁三郎
千葉大学薬学部²⁾

The Nuclear Magnetic Resonance of Some Heterocyclic Quinones and Related Compounds. (The Orientation of Oxidation of 4-Hydroxy-2-phenylbenzoxazole and 1-Hydroxydibenzo-*p*-dioxin with the Fremy's Salt). Studies on Heterocyclic Quinones. IV¹⁾

HISASHI ISHII, MUTSUO KONNO, MIDORI WAKABAYASHI,
FUKUKO KURIYAGAWA and NISABURO IKEDA
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Chiba University²⁾

(Received May 26, 1970)

Examination of the nuclear magnetic resonance (NMR) and the spin system of 12 compounds of heterocyclic quinone (Table I) showed that the quinoid proton signal of such a *p*-quinone appears as an A₂ singlet or AB quartet, while that of an *o*-quinone appears as an AX type. Application of this observation to the oxidation products of 4-hydroxy-2-phenylbenzoxazole (II) and 1-hydroxydibenzo-*p*-dioxin (III) with Fremy's salt leads to the assignment of the *p*-quinone structures to them.

Nuclear magnetic resonance spectra of 16 kinds of heterocyclic compounds containing several methoxy groups (Table II) indicated that the C₄-methoxy signal of the compound bearing a phenyl group at C-3 shifted to a higher magnetic field by the anisotropic effect of the phenyl group at C-3.

一般に Fremy's salt は phenol 類を *p*-quinone に特異的に酸化する試薬として知られているが, 著者らは前報¹⁾ までに一般式 (I) で示される複素環 phenol 類の本反応を検討し, 3 位に phenyl 基を有するものは反応主成産物として *o*-quinone 体を与えることを明らかにし, これは通常 phenol 類の *para* 位を攻撃する本試薬が 3

Chart 1

位 (*peri* 位) に存在する phenyl 基による立体障害のために *ortho* 位を攻撃するためであろうと推定した. 著者らは今後この点に留意して本反応の反応性を検討する予定であるが, この際問題になるのは生成物が *p*-quinone 誘導体であるのか *o*-quinone 誘導体であるのかを判定する方法である. これには従来 *o*- または *p*-dihydroxy 体を酸化して確実なものを得るか, さもなくば一価 phenol 誘導体を出発原料とした場合には酸化試薬を適当に選んで両者の誘導体を得て, この両者の可視部吸収スペクトルを測定し *o*-quinone 体の方が *p*-quinone 体よりも長波長部に吸収のあることを用いて判定していた.³⁾ この方法は著者らの研究対称のように複雑な発色団を有す

1) 第 3 報: 石井 永, 花岡 正, 菅野晴夫, 池田仁三郎, 薬誌, 80, 1290 (1970).

2) Location: 1-33, Yayoi-cho, Chiba.

TABLE I. Spin Systems of Quinoid Protons and Intensities of $M^+ + 2$ Peak of Some Heterocyclic Quinones

Compound	Ref.	Chemical shift τ	$\Delta \nu$ cps	J cps	$\Delta \nu/J$	Spin system	$M^+ + 2$ (intensity % to M^+)
5a)	3.44	0			A_2	43.2
5a)	3.51	0			A	9.1
5b)	3.32	0			A	8.8
2.98	0			A_2	108.5
3.34	0			A_2	30.4
5c)	3.35 3.28	7	10	0.7	AB	16.7
5c)	3.35 3.15	20	10	2.0	AB	25.5
1)	3.27 3.12	15	10	1.5	AB	12.7
1)	3.26 3.13	13	10	1.3	AB	14.3
5a)	4.06 ^{a)} 2.81 ^{a)}	125	10	12.5	AX	114.0
5a)	3.97 2.71	126	10	12.6	AX	48.0
5c)	3.75 2.87	88	10	8.8	AX	97.6
5c)	3.80 2.88	92	10	9.2	AX	462.0
1)	3.73 2.58	115	10	11.5	AX	54.0

^{a)} data in DMSO- d_6

る場合でも両者の quinone 誘導体が得られれば適用可能であるが、片方の quinone のみしか得られない場合にはそのものの紫外外部および可視部の吸収スペクトルを測定するだけで正確な結論を得ることは必ずしも容易ではない。著者らの現在までの研究においてはすべて少くとも別途に一方の authentic な quinone を合成して、Fremy's salt 酸化によって得られた成績体と比較することによって酸化反応の部位の検討を行ってきたが、この別途合成がはなはだ困難な場合も多くみられる。すでに著者らは Fremy's salt にて *o*-quinone と *p*-quinone の両者が得られた際に、この両者の核磁気共鳴スペクトル (以下 NMR と略記) を比較し、quinoid proton は *p*-quinone 類ではいわゆる A_2 type または AB type でみられるのに反して *o*-quinone 類では AX type でみられるという事実を指摘してきた。しかしながら一般に用いられる AB type と AX type という分類は表現にあまりない点があり、この両者の区別をより厳密に表現するために $\Delta\nu/J$ が用いられている。⁴⁾ いま著者らの研究室において合成された各種の quinone 類の quinoid proton の $\Delta\nu/J$ を求めて、その分裂様式を比較してみると Table I に示すとおりである。以上の結果より *o*-quinone と *p*-quinone との limitation の $\Delta\nu/J$ を求めるにはいまだ誘導体の事例が少なすぎると思われるが、現在のところ全く中間的な分裂様式によるものが見られないことから、この quinoid proton の分裂様式は著者らの研究対象である複素環 phenol 類に対する Fremy's salt 酸化の反応成績体の判定基準に十分用いられるものと考えらる。

Chart 2

以上の結果を得たので authentic route での合成が困難な場合に対する適用例を示す目的で 4-hydroxy-2-phenylbenzoxazole (II) ならびに 1-hydroxybenzo-*p*-dioxin (III) について Fremy's salt による酸化を試みることにした。まず原料である 4-hydroxy-2-phenylbenzoxazole (II), 無色針状晶, mp 133—134°, の合成についてであるが, Sorkin ら⁶⁾ が 4-hydroxy-2-methylbenzoxazole 類の合成に用いた方法を準用して, 2,6-dihydroxyaniline (IV) と benzamide とを縮合閉環して合成した。本物質は通常の Fremy's salt の酸化に用いられるアセトン, メタノールなどの溶剤に難溶であるために dimethylformamide を用いたが, この際反応時において着色が激しく, 反応副生物より直接 quinone を単離することには成功しなかった。しかしながら反応生成物をそのまま還元的にアセチル化を行なって 4,7-diacetoxy-2-phenylbenzoxazole (V), 無色針状晶, mp 137—139° とし, これを加水分解した後, 塩化第二鉄にて酸化して 4,7-dihydro-2-phenylbenzoxazole-4,7-dione (VI), プリズム晶,

3) 平山健三, “実験化学講座 1 巻 基礎技術 1 (上),” 日本化学会編, 丸善, 東京, 1957, pp. 196—204.

4) L. M. Jackman, S. Sternhell, “Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry,” 2nd ed., Pergamon Press, Braunschweig, 1969, p. 128.

5) a) 石井 永, 古瀬徳夫, 今野陸夫, 光井英基, 池田仁三郎, 薬誌, **90**, 1275 (1970); b) 石井 永, 水上敬二, 池田仁三郎, 未発表; c) 石井 永, 大竹玲子, 大井田宏子, 光井英基, 池田仁三郎, 薬誌, **90**, 1283 (1970).

6) E. Sorkin, W. Roth, H. Erlenmyer, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 1736 (1952).

Chart 3

mp 194—200° を得た。本物質の quinoid proton は 3.20 τ に 2H 分の singlet (A_2 type) として認められることにより *p*-quinone 誘導体であることが証明された。

つぎに 1-hydroxydibenzo-*p*-dioxin (III) の Fremy's salt による酸化であるが、原料の合成は以下の経路に従った。すなわち *o*-bromophenol (VII) および 3-bromoguaiacol (VIII) を用いて富田の mixed Ullmann 反応⁷⁾を行ない 3 種の dibenzo-*p*-dioxin 誘導体の混合物を得、ついでカラムクロマトグラフィーにて各成分である dibenzo-*p*-dioxin⁸⁾ (IX), 1-methoxydibenzo-*p*-dioxin (X), 無色針状晶, mp 132—132.5°, および 1,6-dimethoxydibenzo-*p*-dioxin⁹⁾ (XI) の三者に単離し、ここに得られた 1-methoxydibenzo-*p*-dioxin (X) を三臭化ホウ素を用いて脱メチル化し 1-hydroxydibenzo-*p*-dioxin (III) を得た。これを常法に従い Fremy's salt にて酸化し、1,4-dihydrodibenzo-*p*-dioxin-1,4-dione (XII), 赤紫色針状晶, mp 224—225.5° を得た。本物質の NMR も 3.34 τ に 2H 分の singlet (A_2 type) がみられ、これは 2 個の quinoid proton に assign されることから *p*-quinone 誘導体であることが証明された。Dibenzo-*p*-dioxin 骨格は比較的各種酸化剤に対して弱いことが知られており、たとえば硫酸中で酸化剤を加えれば美麗なる青色または青紫色を与え (富田の dibenzo-*p*-dioxin の呈色反応)、これはこの条件下で radical が生成したことによるものであることが電子スピン共鳴スペクトル (ESR) により積極的に証明¹⁰⁾ されている。著者らの得た quinone 体は quinone 類それ自身 radical を与えやすいという点で非常に興味深いので本反応を試みたところ一過性の紫色を呈した。ここに生成した radical の構造およびこの quinone 体の化学的反応性ははなはだ興味深いものがあるが、これについてはいずれ詳細に検討の上報告したい。

以上のように 2 個の quinoid proton を持つ複素環 quinone 類については、quinoid proton の分裂様式によって生成した quinone を判定できることを示したが、いま著者らの得た中間体の methoxy 基の NMR を比較してみると Table II に示すとおりになる。この Table II で一般の methoxy 基の signal は 6.0—6.1 τ の範囲にみられるのに反し、3 位に phenyl 基を有する複素環に存在する 4 位の methoxy 基に起因する signal は約 30—40 cps 高磁場に shift して現われることが認められ、これはこの種の複素環の 3 位と 4 位が *peri* 位で

7) 富田真雄, 谷 千秋, 薬誌, **62**, 476 (1942).

8) 富田真雄, 薬誌, **52**, 429, 900 (1932).

9) 富田真雄, 八木順一, 薬誌, **78**, 581 (1958).

10) M. Tomita, S. Ueda, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **12**, 33, 40 (1964); S. Ueda, *ibid.*, **12**, 212 (1964).

TABLE II. Chemical Shift (τ Scale, in CDCl_3) of Methoxy Group of Some Heterocyclic Compounds

Compound	Ref.	Methoxy	Compound	Ref.	Methoxy	N-Methyl
5a)	6.03		5a)	6.19	6.43
5a)	6.15		5a)	6.08	6.13 ^{a)}
5c)	6.00		1)	6.14 6.10
5c)	6.03		1)	6.08	6.48
1)	6.00		5a)	6.09	6.43
5b)	5.99		5a)	6.11	6.43
5b)	5.99		5b)	6.05	6.47
5.97		5c)	6.08	6.60

a) This figure seems to be slightly lower than the standard value of N-methylindole derivatives. This phenomenon may be due to the presence of a substituent on C_7 . Because 1,3-dimethylindole shows the signal at 6.48 τ , but 1,3,7-trimethylindole at 6.08 τ .¹¹⁾ Such a steric effect will be discussed in another paper.

あることを考えあわすと、3位の phenyl 基による anisotropy によるものであることが容易に理解される。いま一般に quinone 類が亜鉛と酢酸にて還元的に acetyl 化を受けて diacetate を与え、さらにこの diacetate はジメチル硫酸により dimethoxy 誘導体に導びくことができるから、この知見は3位に phenyl 基を有する quinone 類、なかでも5位に置換基を有する場合には先きに述べた quinoid proton による確認法が用いられないので重要である。

最後に現在まで複素環 quinone 類に対する質量分析スペクトルの結果について何等の報告が見当たらないが、森本ら¹²⁾は ubiquinone 類において $M^+ + 2$ の peak が認められ、これが quinone 類の確認に用いられると報告し、立松ら¹³⁾は一般に *o*-quinone 類の方が *p*-quinone 類よりもこの $M^+ + 2$ の peak が強いむねを報告している。これらの事実は著者らの得た複素環 quinone 類についても一般的事実として認められ (Table I), 特にある種の *o*-quinone においては $M^+ + 2$ が base peak ともなり得ることはなほだ興味ある事実である。

11) G.S. Bajwa, R.K. Brown, *Can. J. Chem.*, **47**, 785 (1969).

12) H. Morimoto, T. Shima, I. Imada, M. Sakai, A. Ouchida, *Ann.*, **702**, 137 (1967).

13) 立松 晃, 吉住秀夫, 後藤俊夫, 鵜飼茂夫, 広瀬一雄, 第三回有機化合物のマススペクトロメトリー討論会要旨集, 京都, 1967年10月, p. 17.

実験の部¹⁴⁾

4-Hydroxy-2-phenylbenzoxazole (II) 2-Aminoresoreinol HCl¹⁵⁾ (IV) 1.2 g に benzamide 1.0 g を混じ、油浴上 235—240° で 30 min 加熱後 ether と H₂O を加え ether 層を分取。無水 Na₂SO₄ で乾燥後溶媒を留去。残渣 0.98 g を benzene に溶かし脱色炭にて処理した後 benzene にて再結晶を繰返して無色針状晶,¹⁶⁾ mp 133—134°, 0.48 (30%) を得。Anal. Calcd. C₁₃H₉O₂N·H₂O: C, 68.11; H, 4.84; N, 6.11. Found: C, 67.92; H, 4.48; N, 6.37. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (log ϵ): 245 (3.77), 290 (4.00). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{NaIol}}$ cm⁻¹: 3530 (OH). MS (D) m/e : 211 (M⁺).

4-Methoxy-2-phenylbenzoxazole (IIa) 上記 4-hydroxybenzoxazole (II) 500 mg を 10% KOH·aq. 20 ml に懸濁させ、Me₂SO₄ 630 mg を室温にて滴下、反応終了後さらに 10% KOH·aq. を加えて過剰の Me₂SO₄ を分解した後 ether にて抽出。Ether 溶液は無水 Na₂SO₄ にて乾燥後溶媒留去、残渣、420 mg。Hexane より再結晶を繰返して無色針状晶, mp 89—90°, 370 mg (69%) を得。Anal. Calcd. C₁₄H₁₁O₂N: C, 74.65; H, 4.92; N, 6.22. Found: C, 74.77; H, 5.21; N, 6.15. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{NaIol}}$ cm⁻¹; ν_{OH} nil. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 244 (4.18), 289 (4.35). NMR (CDCl₃) τ : 5.97 (3H, singlet, OCH₃), 3.21 (1H, quartet, $J_1=7.2$ cps, $J_2=2.0$ cps, C₅-H or C₇-H), 2.72—2.88 (2H, multiplet, aromatic protons), 2.42—2.60 (3H, multiplet, aromatic protons), 1.62—1.80 (2H, multiplet, aromatic protons).

4-Hydroxy-2-phenylbenzoxazole (II) の Fremy's Salt による酸化 i) 4,7-Diacetoxy-2-phenylbenzoxazole (V)——4-Hydroxy-2-phenylbenzoxazole (II) 0.5 g を dimethylformamide 40 ml に溶解し、これを Fremy's salt 1.5 g, 1/6M KH₂PO₄ 10 ml, H₂O 100 ml の溶液に徐々に加え、室温にて 1 夜放置後析出物を濾取し水洗、黄褐色沈殿 320 mg (60%) を CHCl₃ に溶解し Florisil 3.5 g を用いてカラムクロマトグラフィーを行ない benzene 溶出部より粗製黄褐色プリズム晶, mp 188—210°, 160 mg (30%) を得。ここに得られた粗 quinone 体は微量の不純物を含み種々取扱うも除去できないのでそのままつぎの反応に使用。粗 quinone 300 mg を亜鉛末 480 mg, Ac₂O 4.5 ml, ならびに pyridine 0.25 ml の溶液に加え、室温にて 2 hr 攪拌後、亜鉛末を濾去し、濾液を氷冷した 5% NaHCO₃ aq. 60 ml 中に注ぎ、ether にて抽出。Ether 抽出液は乾燥 MgSO₄ で乾燥後溶媒を留去。残渣を CHCl₃ に溶解し、SiO₂ 3.5 g を用いてカラムクロマトグラフィーを行ない CHCl₃ 溶出部より得られる粗結晶, 350 mg を ether より再結晶を繰返して無色針状晶, mp 137—139°, 288 mg (70%) を得。Anal. Calcd. C₁₇H₁₃O₅N: C, 65.59; H, 4.21; N, 4.50. Found: C, 65.52; H, 4.49; N, 4.53. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 242 (4.15), 288 (4.46). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{NaIol}}$ cm⁻¹: 1770 (C=O). NMR (CDCl₃) τ : 7.63 (6H, singlet, 2×OCOCH₃), 2.98 (2H, singlet, C₅-H and C₆-H), 2.43—2.60 (3H, multiplet, aromatic protons), 1.70—1.83 (2H, mutiplet, aromatic protons). MS (D) m/e : 311 (M⁺).

ii) 4,7-Dihydro-2-phenylbenzoxazole-4,7-dione (VI)——4,7-Diacetoxy-2-phenylbenzoxazole (V) 140 mg を MeOH 3 ml に溶解し、NaOH 20 mg を加え、N₂ gas 気流中室温で 10 min 攪拌。ついで 0.2N HCl aq. 3 ml に溶解した FeCl₃·6H₂O 270 mg を加える。反応終了後倍量の水を加え、CHCl₃ にて抽出し、CHCl₃ 抽出液は 5% NaHCO₃ aq. で洗浄し乾燥 MgSO₄ で乾燥後溶媒を留去。残渣 150 mg を CHCl₃ に溶解し SiO₂ 1.5 g を用いてカラムクロマトグラフィーを行ない CHCl₃ 溶出部より黄色プリズム晶, mp 194—200°, 98 mg (97%) を得。Anal. Calcd. C₁₃H₇O₃N: C, 69.33; H, 3.13; N, 6.22. Found: C, 68.98; H, 3.25; N, 5.81. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 264 (4.13), 390 (3.19) (sh). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1670 (C=O). NMR (CDCl₃) τ : 3.20 (2H, singlet, quinoid protons), 2.35—2.52 (3H, multiplet, aromatic protons), 1.65—1.80 (2H, mutiplet, aromatic protons). MS (D) m/e : 227 (M⁺+2, 108.5% intensity of M⁺), 225 (M⁺).

1-Methoxydibenzo-*p*-dioxin (X) Metal K 13.45 g を abs. EtOH 100 ml に溶解し、これに abs. EtOH 100 ml に溶解した *o*-bromophenol 30.0 g, 6-bromoguaiacol¹⁷⁾ 35.40 g の溶液を加え、溶媒を減圧下留去し、ついでデンケーター中で一夜乾燥。これに銅粉¹⁸⁾ 30 g, pyridine 35 ml を加え油浴温 150° にて 1 hr 還流し、ついで 180° に反応温度を上げて 26 hr 還流を続け反応を完結せしむ。反応終了後反応物を benzene にて繰返し温浸でし、温浸液は銅粉を濾去し減圧下溶媒を留去。残渣はふたたび benzene の適量に溶解し、5% KOH aq., 5% HCl aq., 終りに H₂O で洗浄した後乾燥 MgSO₄ で乾燥し溶媒を留去。残渣 20.59 g は TLC¹⁹⁾ 上 3 spot を示

14) 融点、沸点はすべて未補正、NMR は日本電子 JN-4H-100 にて内部標準 (tetramethylsilane) にて測定。Mass spectrum は日立二重収斂質量分析計 RMU-6E を用い、chamber voltage 70 eV, にて測定、測定法が direct inlet system の場合は MS (D), heated inlet system の場合は MS (H) と略記。カラムクロマトグラフィーに使用した SiO₂ は Mallinckrodt 社製、100 Mesh のものを使用。

15) H. Kauffmann, E. Pay, *Ber.*, **37**, 725 (1904); *idem*, *ibid.*, **39**, 323 (1906).

16) 本物質は UV の結果より閉環反応が起っていることは確実であるが元素分析値が 1 分子の結晶水を持ったものに一致するところからメチル化を行なって証明した。

17) 富田真雄, 岩崎英介, 薬誌, **75**, 1129 (1955); P. W. Robertson, *J. Chem. Soc.*, **93**, 788 (1908).

18) 市販銅粉 10 g を 2% I₂·acetone soln. 100 ml に加え白濁するまで攪拌を続ける (ca. 10 min)。この溶液を傾斜して得た ppt を HCl 酸性 acetone soln. (acetone:conc. HCl=1:1, v/v) 60 ml を加え攪拌した後、銅粉を濾取し、acetone で酸性を示さなくなるまで洗滌し、デンケーター中で乾燥して使用。

すので、これを benzene:cyclohexane (1:1, v/v) 混液に溶かし TLC にて追跡しながら SiO_2 を用いたカラムクロマトグラフィーを繰り返して溶出順にそれぞれの spot に対応する fraction 1, fraction 2 および fraction 3 にわけける。Fraction 2 より得られる結晶, 2.24 g を cyclohexane より再結晶を繰り返して無色針状晶, mp 132—132.5°, 2.12 g (5.7%) を得。Anal. Calcd. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$: C, 72.89; H, 4.71. Found: C, 73.07; H, 4.78. NMR (CCl_4) τ : 6.20 (3H, singlet, OCH_3), 3.70—3.50 (2H, multiplet, aromatic protons), 3.39—3.12 (5H, multiplet, aromatic protons). MS (H) m/e : 214 (M^+).

Fraction 1 より得られる結晶は hexane より再結晶を繰り返して dibenzo-*p*-dioxin (IX), 無色針状晶, mp 121—123° (文献⁹⁾ 値 mp 120—121°), 2.09 g (6.6%) を得た。本品は別途に *o*-bromophenol を Ullmann 反応にかけて得られた authentic sample と混融して融点降下を示さず, IR, TLC も両者完全に一致。

Fraction 3 より得られる結晶は benzene より再結晶を繰り返して 1,6-dimethoxydibenzo-*p*-dioxin (XI), 無色針状晶, mp 196—198° (文献⁹⁾ 値 mp 196—197°), 0.45 g (1.1%) を得。本品は 3-bromoguaiacol から合成した authentic sample と混融して融点降下を示さず両者の IR および TLC も完全に一致。

1-Hydroxydibenzo-*p*-dioxin (III) 1-Methoxydibenzo-*p*-dioxin (X) 508 mg を CH_2Cl_2 10 ml に溶解し, -80° に冷却した後, これに BBr_3 1.8 g を CH_2Cl_2 12 ml に溶かした溶液を加える。反応液は徐々に室温に戻して 24 hr 放置した後, 水を加えて分解し ether にて抽出。Ether 抽出液を乾燥 MgSO_4 で脱水後 ether を留去。残渣を benzene から再結晶を繰り返して無色針状晶, mp 178°, 465 mg (99.5%) を得。Anal. Calcd. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_3$: C, 71.99; H, 4.03. Found: C, 71.78; H, 4.10. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}} \text{cm}^{-1}$: 3320 (OH). NMR (CDCl_3) τ : 4.78 (1H, singlet, OH), 3.65—3.18 (3H, multiplet, aromatic protons), 3.10 (4H, singlet, aromatic protons).²¹⁾ MS (H) m/e : 200 (M^+).

1,4-Dinydrodibenzo-*p*-dioxin-1,4-dione (XII) Fremy's salt 810 mg を 1/6M KH_2PO_4 15 ml, H_2O 30 ml に溶解し, 攪拌下これを 1-hydroxydibenzo-*p*-dioxin (III) 200 mg を acetone 30 ml に溶解した溶液に加え, 2 hr 攪拌を続ける。反応終了後 H_2O 200 ml を加えて放置し析出する結晶を濾取。母液は CHCl_3 にて抽出し, CHCl_3 溶液は乾燥 MgSO_4 にて乾燥後溶媒を留去。残渣はさきの析出物に合し, CHCl_3 に溶解し Al_2O_3 (Woelm, Neutral, grade II) 5 g を用いてカラムクロマトグラフィーを行ない, CHCl_3 にて溶出する部分を集め CHCl_3 より再結晶を繰り返して赤紫色針状晶, mp 224—225.5°, 97 mg (45.3%) を得。Anal. Calcd. $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4$: C, 67.29; H, 2.82. Found: C, 67.02; H, 2.91. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}} \text{cm}^{-1}$: 1660 (C=O). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} \text{m}\mu$ (log ϵ): 226 (3.95), 275 (3.40), 292 (3.32) (sh), 340 (2.95) (sh). NMR (CDCl_3) τ : 3.34 (2H, singlet, quinoid protons), 3.05 (4H, singlet, aromatic protons).²¹⁾ MS (H) m/e : 216 ($\text{M}^+ + 2$, 30.4% intensity of M^+), 214 (M^+).

謝辞 本研究にあたり論文の御校閲と御助言を賜った恩師京都薬科大学 富田真雄学長に厚く感謝する。

19) TLC plate は Merck 社製 Kieselgel G nach Stahl を用い展開溶媒は benzene, 発色は 1% $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ in 10% H_2SO_4 aq. を噴霧すれば青色を呈す。

20) 本品ははなはだしく結晶水を取りやすく再結晶直後に融点を測定すれば mp 100—150° を示しまったく一定しない。これを 50° にて P_2O_5 上減圧乾燥すれば本融点を示す。

21) Dibenzo-*p*-dioxin (IX) は 8H 分の signal が 3.18 τ にみかけ上 sharp な singlet として観察されるので本 signal は置換基を有しない benzene 環上の 4 個の proton によるものである。