(昭和36年6月29日受理)

アリールアミノアントラキノン類のクロルメチル化 (第2報)

1-*p*-トルイジノアントラキノンのクロルメチル化

中 沢 昌*

Chloromethylation of Arylaminoanthraquinones. II

Chloromethylation of 1-*p*-Toluidino anthraquinone

Syo NAKAZAWA

Chloromethylation of 1-*p*-toluidinoanthraquinone, a simplest structure in arylaminoanthraquinones, with *sym*-dichlorodimethylether in conc. sulfuric acid gave mono- and bis (chloromethyl) compounds.

The chloromethyl group was introduced into ortho-position to methyl group in 1-*p*-toluidinoanthraquinone and this fact was confirmed by the identification of reduction product from monochloromethyl compound with LiAlH_4 .

Several derivatives from chloromethyl compound, and its isothiuronium salt and pyridinium salt were prepared and their properties were clarified.

I. 緒 言

染料中間物または不溶性染料にクロルメチル基(以下CM基と略称)を導入し、このCM基の塩素の反応性を利用して有用な中間物または染料(主として水溶性)を得る研究の一環として、アントラキノン系酸性染料のベースとして重要であり、合成繊維用染料としても利用性のあるアリールアミノアントラキノン類につき、CM化の条件、CM化物の単離とその性質、誘導体の合成およびオニウム塩の染料としての実用性を検討した。

従来、芳香族化合物のCM化は、ベンゼン、ベンゼン誘導体、ナフタリンなど低分子物質については、数多くの詳細かつ系統的な研究が基礎および応用の両面からなされ、すでに著書¹⁾、総説²⁾の類もみられるが、アントラセン以上の縮合多環式化合物およびそのキノン類には研究報告がほとんどなく、発表の多くは特許関係³⁾である。したがってその記載は明確を欠き必ずしも信頼でき

ない。

アリールアミノアントラキノン類のCM化についてはRandall⁴⁾およびCoffey^{5,6)}らの特許があるが、CM化の条件、CM化物の性質などすべて不明である。ここではアリールアミノアントラキノンとしてもっとも簡単な構造をもつ1-*p*-トルイジノアントラキノン(以下PTAと略称)について検討した結果を報告する。

II. 実験の概要、結果および考察

1. CM化の条件 CM化は一般に塩化亜鉛、濃硫酸、リン酸などを縮合剤として、ホルムアルデヒド(パラホルムアルデヒド)と塩化水素を用いて行なうが、この方法でCM化が困難な物質には、濃硫酸または塩化アルミニウム-ピリジン溶融物を溶媒兼縮合剤として sym -ジクロルジメチルエーテル(以下CMEと略称)を用いる方法が有効である。

アリールアミノアントラキノン類のCM化は氷酢酸を溶媒として(ホルムアルデヒド-塩酸ガス)法による場

* 群馬大学工業短期大学部(群馬県桐生市天神町)

合、低温ではほとんど進行せず、90~100°C では黒色樹脂状物質を多量に副生しCM化物は単離できなかった。また(濃硫酸-CME)法ではCM化は常温で円滑にすすむが、60°C以上では黒色樹脂状物質およびスルホン化物を副生する。

反応条件—CMEの量、反応温度および硫酸濃度—を変えてCM化した場合の反応進行状態を、一定時間ごとにとった試料の塩素分析値で判定した。すなわちPTA 1.04 g (1/300 mol) を硫酸 31.2 g (PTAの30倍量) にとかしCME 0.38 g (1/300 mol) $\times x$ (PTAに対するCMEのmol比)を加え、所定温度で反応し2.5, 5, 10, 15 hrに試料をとり、これを氷中に入れて析出させろ別、水洗し50°Cで減圧乾燥して塩素分析した。

反応温度30°C、硫酸濃度98%で、CMEの量をPTAに対するmol比(x)を0.5, 1, 3, 4, 6, 10と変えた場合を図1に、硫酸濃度98%でCMEを1:1, 2, 6 mol比量用い、反応温度を0, 15, 30°Cまたは60°Cに変えた

図1 PTAのCM化-1 (CMEの量を変えた場合)

図2 PTAのCM化-2 (温度を変えた場合)

図3 PTAのCM化-3 (硫酸濃度を変えた場合)

場合を図2に、反応温度30°C、CME 1:6 mol比量で硫酸濃度を85, 90, 98%に変えた場合を図3に示した。

図からつぎのことがわかる。1) 温度30°CではCM化ははじめの2.5 hrに急速にすすみ極大に達し、以後副反応により塩素は僅かに減少する。2) 温度30°C、CME 1:1 mol比量2.5 hrで1個、1:6 mol比量2.5 hrで2個のCM基が導入される。3) CME 1:4, 1:6, 1:10 mol比量のいずれの場合もCM化の度合に大差なく、ほぼビスCM化物に相当する塩素%を示すまでCM化される。したがってCM基は2個まで容易に導入されるが、それ以上は困難である。4) 反応温度は大きな影響をもち、反応温度60°Cでは1 hrで極大に達し、以後急速に塩素は減少する。5) 他の条件が同じ場合、温度0, 15, および30°CでのCM化進行の度合はほぼ1:2:3で表わされる。6) 硫酸濃度の影響も大きく、他の条件が同じ場合85, 90および98%硫酸でのCM化進行の度合は1:1.5:2で表わされる。

2. CM化生成物 PTAを所定の条件でCM化した後、つぎのように処理してCM化物と副生物とをわけた。

CM化反応物のロ液は淡赤紫色で、これを濃縮し塩化ナトリウムで塩析すると暗赤色鱗片状のPTAスルホン化物を得る。水によくとり羊毛を赤紫色に染める。ベンゼン不溶部は水にとける少量のスルホン化物と、溶媒にとけない黒色樹脂状物質にわかれる。ベンゼン溶解部はアルミナクロマトグラフィーにより、赤色の展開部(A)、赤紫色の中間展開部(B)および黒赤紫色の吸着部(C)の3層に分離する。A部はベンゼンで流出し目的のCM化物を得、BおよびC部はアセトンで抽出し、それぞれ暗赤紫色微晶物質(以下B物質と称する)およ

び黒赤紫色樹脂状物質を得た。B物質の構造については後述する。

PTA 1.04 g (1/300 mol) を 98% 硫酸 31 g にとかし CME 1.15 g (1:3 mol 比) と 30°C で反応させ、3, 5, 8 および 15 hr に試料をとり、ベンゼン不溶物と A 部の生成状況をしらべ表 1 に示した。試料 0.120 g をはじめベンゼン 20 cc ついで 5 cc ずつ 2 回それぞれ 20 min 煮沸し、とけないものを不溶物とした。つぎにベンゼン溶解物を 20 g のアルミナカラムを通して A, B および C 部に分離し、A 部を流出し濃縮、乾固して秤量した。また (試料-不溶物-A 部) を計算により (B+C) 部とした。

反応時間とともに不溶物および (B+C) 部は増加し、A 部は減少する。また A 部は各時間とも塩素%および融点の差は少なく、ほぼビス CM 化物とみなすことができる。

以上の検討の結果にしたがい、反応温度 30°C, CME 1:1 mol 比量を用い 2.5 hr 反応させてモノ CM 化物、30°C, CME 1:4 mol 比量, 5 hr 反応させてビス CM 化物を得た。

i. モノ CM 化物 PTA 1.04 g (1/300 mol) を 98% 硫酸 31 g にとかし、常温で CME 0.38 g (1:1 mol 比) を加え、反応温度 30°C で 2.5 hr かきまぜ CM 化する。反応物を氷中であけて析出させろ別、水洗し 50°C で減圧乾燥する。粗製品 1.06 g Cl: 6.82% mp 94~110°C。これをベンゼン 100 cc と煮沸、熱口過して不溶物 (0.02 g) を除き、アルミナクロマトグラフィーにかけ展

開部を流出し集めて濃縮し、赤紫色微晶 0.41 g (mp 188~97°C) を得た。アセトンから 2 回再結晶して暗赤紫色針状晶 0.28 g (mp 208~9°C) を得た。硫酸呈色-淡帯緑黄色。元素分析の結果は

モノ CM 化物 $C_{22}H_{16}O_2NCl$

計算値 C: 73.03% H: 4.46%

N: 3.87% Cl: 9.80%

実測値 C: 72.88% H: 4.32%

N: 3.69% Cl: 9.92%

この結果からモノ CM 化物と認められる。

ii. ビス CM 化物 PTA 4.71 g (1.5/100 mol) を 98% 硫酸 47 g にとかし、CME 6.90 g (6/100 mol, 1:4 mol 比) を加えて 30°C で 5 hr 反応させ、モノ CM 化物の場合と同様に処理して粗製品 6.14 g (mp 207~18°C) を得た。ベンゼン 600 cc と煮沸、熱口過して不溶物 0.30 g を除き、濃縮して赤色粉末 4.75 g (mp 222~40°C) を得た。これをベンゼンにとかしアルミナクロマトグラフィーにかけ展開部を流出し、濃縮、析出させ赤色微晶 3.12 g (mp 228.5~31.0°C) を得、ベンゼンから 2 回再結晶し鮮明な赤色微晶 (mp 238~39°C) を得た。硫酸呈色-淡帯緑黄色。元素分析の結果は

ビス CM 化物 $C_{23}H_{17}O_2NCl_2$

計算値 C: 67.33% H: 4.18%

N: 3.41% Cl: 17.28%

実測値 C: 67.18% H: 4.09%

N: 3.28% Cl: 17.40%

この結果からビス CM 化物と認められる。

表 1

反応時間	試料		不溶物 重量 (生成率)	A 部			(B+C) 部 (計算値)
	採取量	Cl%		重量 (生成率)	mp	Cl%	
3hr	0.1200 g	13.20	0.0025 g (2.4%)	0.1115 g (93%)	223.8~29.5°C	15.89	0.0060 g
5	"	13.32	0.0045 (3.7)	0.1090 (91)	223.5~31.0	16.43	0.0065
8	"	12.71	0.0070 (5.9)	0.1078 (90)	219.5~28.8	16.60	0.0052
10	"	12.44	0.0078 (8.5)	0.1013 (85)	219.0~26.3	16.89	0.0109
15	"	12.16	0.0115 (9.6)	0.0715 (76)	215.0~17.8	17.01	0.0370

つぎにB部をアセトンで抽出し赤紫色粉末 0.78 g の B物質を得た。アセトンから再結晶し暗赤紫色微晶 mp 237~9.5°C を得た。硫酸呈色-緑青色。ベンゼンに比較的難溶、アセトンおよびアルコールにとける。元素分析値は C: 73.4%, H: 5.26%, N: 3.52% で塩素を含まない。またC部をアセトンで抽出し、明瞭な融点を示さない黒赤紫色樹脂状物質を得た。

PTA, モノおよびビスCM化物の可視部吸収スペクトル (溶媒ベンゼン)* を図4に示した。

図4 PTA および CM 化物の吸収スペクトル

吸収極大波長は PTA, モノおよびビス CM 化物それぞれ 510, 507.5, 492 mμ で CM 基は浅色効果をもつ。

3. CM 基の位置の決定 一般に CM 化反応は親電子反応に属し, CM 基の置換方法に若干の独自性はあるが他の陽性試薬の反応と類似し, その置換位置もほぼ予測できる。アリールアミノアントラキノン類に対する陽性試薬の反応例として, 濃硫酸と発煙硫酸によるスルホン化がある。この場合パラ位に置換基をもつアリールアミノアントラキノンでは, スルホン基はイミノ結合のオルト位に導入されることが Allen, Frame ら⁷⁾により確認されている。すなわちかれらは Toluidine Blue [1,5-ジ(2'-スルホ-4'-トルイジノ)-4,8-ジオキシアントラキノン] および Toluidine Green [1,4-ジ(2'-スルホ-4'-トルイジノ)-5,8-ジオキシアントラキノン] をスズと塩酸により 1,4,5,8-テトラオキシアントラキノンと 4-アミノトルエン-3-スルホン酸に還元分解し, これを 4-クロロトルエン-3-スルホンアミドに導いてスルホン基の位置を確定した。しかし PTA 類はスズ-塩酸またはアルカリ性ハイドロサルファイトなどの還元剤では分解されず, 1-アミノまたは 1-メチルアミノアントラ

キノン⁸⁾と同様に α -トルイジノアントロン類を生成する。また CM-PTA の場合これらの還元剤ではアントロン誘導体は得られず, 黒カッ色の樹脂状物質が得られただけである。したがって還元分解法は適用できない。ここでは CM 基を LiAlH_4 でメチル基に還元し, 得られたアリールアミノアントラキノンをメチル基の位置の確定したアリールアミノアントラキノンと比較し, 両者の異同によりもとの CM 基の位置をしる間接的方法を用いた。なお PTA は LiAlH_4 によりオキシアントロンまで還元されると考えられる⁹⁾ が, これは容易に空気酸化されもとの PTA にもどる。

モノ CM-PTA (1) はテトラヒドロフラン中常温で LiAlH_4 により還元され 1-(3,4-キシリジノ)アントラキノ (2) となり, 1-(2,4-キシリジノ)アントラキノ (3) とは異なる。

この事実から CM 基はメチル基のオルト位に入ることが確認され, スルホン化とは違った置換をすることがわかった。またビス CM 化物 (4) の第2の CM 基はメチル基の別のオルト位に導入され, これを LiAlH_4 で還元して得られる黒紫色微針晶物質 (mp 181~3°C) は 1-(3,4,5-トリメチルアニリノ)アントラキノ (5) と推定される。

1. モノ CM 化物の LiAlH_4 による還元 モノ CM 化物 0.15 g をテトラヒドロフラン 15 cc にとかして滴下ロートにとり, これを LiAlH_4 0.2 g をテトラヒドロフラン 15 cc にとかした上澄み液の中へ, 常温でかきまぜながら 1 hr で滴下する。滴下後 30 min かきまぜ少量の水を加えて未反応の LiAlH_4 を分解し, 希硫酸を加えて酸性にする。水浴上でテトラヒドロフランを蒸発除去し, 析出物をろ過, 水洗, 乾燥し, ベンゼンにとかし

* 日立光電光度計 EPB-U 型を使用

てアルミナクロマトグラフィーにかける。展開層を流出し集めて濃縮、乾固しアセトンから再結晶して青紫色微晶 0.07 g (mp 154.0~5.8°C) を得た。元素分析値は N: 4.14% でキシリジノアントラキノン $C_{22}H_{11}O_2N$ の計算値 N: 4.28% と一致する。これは別途合成した 1-(3,4-キシリジノ)アントラキノン (mp 152.0~3.2°C) と混融して融点は低下しない。しかし 1-(2,4-キシリジノ)アントラキノン (mp 176.5~7.5°C) と混融した場合 mp 130~32°C となり低下した。これから還元生成物は 1-(3,4-キシリジノ)アントラキノンであることを確認した。なお 1-(2,4-キシリジノ)アントラキノンおよび 1-(3,4-キシリジノ)アントラキノンは、前報¹⁾ にあげた各種アリールアミノアントラキノンの合成と同様にして、それぞれ 1-クロルアントラキノンと 2,4-キシリジンおよび 3,4-キシリジンとを反応させて合成した。

ii. ビス CM 化物の $LiAlH_4$ による還元 ビス CM 化物 0.2 g をテトラヒドロフラン 40 cc にとかし、これを $LiAlH_4$ 0.2 g をテトラヒドロフラン 15 cc にとかした上澄み液の中へ、常温でかきまぜながら 1 hr で滴下する。還元はただちに起り液の色は赤紫色から黄色になりついで淡トウ色になる。滴下後 30 min かきまぜをつづけ、水 2 cc を加え $LiAlH_4$ を分解し、希硫酸 6 cc を加えて酸性にした後、水浴上でテトラヒドロフランを蒸発除去して析出物をロ別、水洗、乾燥し、黒紫色粉末 0.12 g (mp 134~48°C) を得た。これをベンゼン 15 cc にとかしアルミナクロマトグラフィーにかけ、展開層を流出、濃縮して黒紫色微晶 0.025 g (mp 165~9.5°C) を得た。ついでエタノールから再結晶し黒紫色微針晶 0.009 g (mp 181~3°C) を得た。元素分析値は C: 80.77%, H: 5.49%, N: 3.88% で、トリメチルアニリノアントラキノン $C_{23}H_{19}O_2N$ の計算値 C: 80.91%, H: 5.61%, N: 4.10% と一致する。第2の CM 基はメチル基に対してさきの CM 基と別のオルト位に入るから、この還元生成物は 1-(3,4,5-トリメチルアニリノ)アントラキノンとみなされる。

4. B 物質の構造決定 B

物質とは II. 2. で述べたように、PTA の CM 化物をベンゼンにとかしアルミナクロマトグラフィーにかけ、その中間展開層(B部)をアセトンで抽出して得られる物質である。ビス CM 化物を濃硫酸にとかし 60°C で 1~2 hr 保つと、アルミナに対して B 部とまったく同一の展開状態を示す物質を生成する。このことから B 物質は CM 化物が濃硫酸その他の作用により変化、反応して副生したものと考えられる。ここでは II. 2. で得られた B 物質 (mp 237.0~39.5°C) についてその構造を検討した。

B 物質は元素分析値と分子量 370 (ラスト法により測定) からその分子式は $C_{23}H_{19}O_4N$ であり、構造式 (6) を推定した。このオキシメチル誘導体はビス CM 化物を氷酢酸および無水の酢酸ナトリウムと処理して得たアセトキシメチル誘導体 (7) を加水分解して得られる。

この方法によりビス CM-PTA から得られたオキシメチル誘導体は、混融および赤外吸収スペクトルの比較により、B 物質と同一物質であることが確定した。

i. 1-[(4-メチル-2,5-ビスアセトキシメチル)アニリノ]アントラキノンの合成 ビス CM-PTA 0.5 g を氷酢酸 25 cc、無水の酢酸ナトリウム 1.2 g とともに 8 hr 煮沸還流させ、冷して 50 cc の水を加え析出させろ別、水洗、乾燥する。赤紫色粉末 0.53 g (収率 95%, mp 148~58°C) を得た。これをエタノールから 2 回再結晶して光沢のある暗赤紫色微晶 0.42 g (mp 161.0~2.2°C) を得た。硫酸呈色一緑青色。

$C_{27}H_{23}O_6N$ 計算値 C: 70.88% H: 5.07% N: 3.06%
実測値 C: 70.92% H: 5.19% N: 2.88%

ii. 1-[(4-メチル-2,5-ビスオキシメチル)アニリノ]

図 5 B 物質およびオキシメチル誘導体の赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法)

アントラキノンの合成 ビスアセトキシメチル誘導体 0.5 g, 水酸化ナトリウム (85%) 1.0 g をメタノール 100 cc と 3 hr 煮沸還流させた後, メタノールを濃縮し析出物をろ過し少量の希塩酸を流してアルカリを除き水洗, 乾燥する。赤紫色微晶 0.35 g (収率 85.8%, mp 240.5~2.0°C) を得た。これをアセトンで再結晶して暗赤紫色微針晶 0.28 g (mp 242.0~3.0°C) を得た。硫酸呈色—緑青色, ベンゼンに比較的難溶であるがアルコールおよびアセトンにはとける。

$C_{23}H_{19}O_4N$ 計算値 C: 73.98% H: 5.13% N: 3.75%
実測値 C: 73.81% H: 5.09% N: 3.63%

B物質と混融して融点は下らず, 元素分析値および赤外吸収スペクトルが一致することから両者は同一物質である。赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法) を図5に示した。

5. 二三の誘導体およびオニウム塩 CM基は容易に他の基に誘導できる¹¹⁾。主としてビスCM化物につき表2に示す化合物を合成した。

表 2

1	-OCH ₃	5	-SH
2	-OC ₂ H ₅	6	-SC ₂ H ₅
3		7	-I
4			

ビスCM化物をメタノールまたはエタノールと水酸化カリウムで処理すれば, CM基は $-CH_2OCH_3$, $-CH_2OC_2H_5$ に変わり, アセトン溶液中ヨウ化ナトリウムと反応させれば $-CH_2I$ になる。またピリジンと短時間煮沸すれば容易に水溶性のピリジニウム塩を得, モメンを淡赤トウ色に染める。チオ尿素と反応してイソチウロニウム塩¹²⁾となり, モメンを赤紫色に染める。イソチウロニウム塩はアルカリで分解されてメルカプタンを得る。またナトリウムエチルメルカプタンを反応させればCM基は $-CH_2SC_2H_5$ になる。以下これらの合成法を記す。

i. 1-[(4-メチル-2,5-ビスメトキシメチル)アニリノ]アントラキノンの合成 ビスCM化物 0.2 g, メタノール 40 cc, 水酸化カリウム 1.0 g を 2.5 hr 煮沸還流させる。冷して析出物をろ別し赤紫色粉末 0.12 g (収

率 61%, mp 131~4°C) を得た。ベンゼンにとかしてアルミナクロマトグラフィーにかけ, メタノールで2回再結晶して暗紫色微針晶 (mp 146.5~8.0°C) を得た。硫酸呈色—青緑色。

$C_{25}H_{23}O_4N$ 計算値 C: 74.79% H: 5.77% N: 3.48%
実測値 C: 74.66% H: 5.58% N: 3.34%

ii. 1-[(4-メチル-2,5-ビスエトキシメチル)アニリノ]アントラキノンの合成 ビスCM化物 0.2 g, 無水のエタノール 40 cc, 水酸化カリウム 1.0 g を 1.5 hr 煮沸還流させ, 水を加えて析出させろ過, 水洗, 乾燥して赤紫色粉末 0.19 g (収率 90.5%, mp 124~6.5°C) を得た。ベンゼンにとかしてアルミナクロマトグラフィーにかけ, エタノールから再結晶して赤紫色微晶 (mp 138.0~9.5°C) を得た。硫酸呈色—青緑色。

$C_{27}H_{27}O_4N$ 計算値 C: 75.40% H: 6.33% N: 3.26%
実測値 C: 75.32% H: 6.40% N: 3.38%

iii. ピリジニウム塩の合成 ビスCM化物 0.1 g を 2 cc のピリジンと 15 min 煮沸する。反応は急速に進みピリジニウム塩は 2~3 min で析出する。ろ別しアセトンで洗い減圧乾燥する。赤色粉末 0.11 g, 収率 80%, mp 219~21.5°C。メタノールから再結晶し赤色微晶 (mp 223~6°C) を得た。

$C_{33}H_{25}O_2N_3Cl_2$ 計算値 N: 8.64% Cl: 14.28%
実測値 N: 8.62% Cl: 13.97%

モノCM化物も同様に処理してピリジニウム塩を得た。赤紫色微晶 mp 206.5~7.5°C。モメンを淡赤紫色に染める。

$C_{27}H_{21}O_2N_2Cl$ 計算値 N: 6.35% Cl: 8.04%
実測値 N: 6.21, Cl: 7.87%

iv. イソチウロニウム塩の合成 ビスCM化物 0.21 g をジオキサソ 5 cc, チオ尿素 0.1 g と 1 hr 煮沸しろ過, 少量のジオキサソついでアセトンで洗い乾燥する。赤紫色粉末 0.26 g, 収率 81%, mp 239~54°C。メタノール 20 cc に濃塩酸 2~3 滴加えてとかし濃縮して再結晶する。2回再結晶し黒紫色微晶 0.08 g (mp 255.0~6.5°C) を得た。水に赤色, エタノールに赤トウ色にとけモメンを赤紫色に染める。

$C_{25}H_{25}O_2N_2S_2Cl_2$
計算値 N: 12.45% S: 11.40% Cl: 12.60%
実測値 N: 12.32% S: 11.56% Cl: 12.38%

同様にしてモノCM化物のイソチウロニウム塩, 黒赤紫色微晶 (mp 243.0~5.3°C) を得た。

$C_{25}H_{20}O_2N_3SCl$
計算値 N: 9.60% S: 7.32% Cl: 8.09%
実測値 N: 9.38% S: 7.24% Cl: 7.82%

図6 ピリジニウム塩、イソチウロニウム塩の吸収スペクトル

図6 ビスピリジニウムおよびイソチウロニウム塩の可視部吸収スペクトル (溶媒: 水) を示した。

v. 1-[(4-メチル-2,5-ビスメルカプトメチル)アニリノ]アントラキノンの合成 ビスCM化物 0.3 g, ジオキサン 10 cc, チオ尿素 0.15 g を 30 min 煮沸し, ジオキサンを傾斜で除き, 得られたイソチウロニウム塩に水 50 cc を加え不溶物をロ別する。ロ液に炭酸ナトリウム 0.25 g を加え, 水浴上で 1 hr 加熱してロ別, 析出物に水 50 cc, 濃塩酸 2 cc を加えて酸性にし口過, 水洗, 乾燥し, 粗製品 0.25 g (収率 85%) をベンゼン 25 cc と加熱し, 不溶物 0.05 g をロ別しロ液をアルミナクロマトグラフィーにかけ, 展開層を流出し濃縮, 乾固後アセトンから 2 回再結晶し, 赤紫色微晶 0.12 g (mp 192.5~3.3°C) を得た。硫酸呈色一淡カッ色。

$C_{23}H_{19}O_2NS_2$ 計算値 C: 68.11% H: 4.72%
N: 3.45% S: 6.91%
実測値 C: 68.03% H: 4.54%
N: 3.30% S: 6.58%

vi. 1-[(4-メチル-2,5-ビスエチルメルカプトメチル)アニリノ]アントラキノンの合成 ビスCM化物 0.1 g, エタノール 5 cc, ナトリウムエチルメルカプタン 0.2 g を 1 hr 煮沸還流した後, エチルアルコール 5 cc を加えて熱口過し, ロ液からエチルアルコールを追出し, ベンゼン 10 cc にとかりてアルミナクロマトグラフィーにかける。展開層をベンゼンで流出し, 濃縮して暗

赤色粘ちよう物質約 0.12 g 得た。メタノールから 4 回再結晶して赤色微晶 0.04 g (mp 148.0~50.0°C) を得た。硫酸呈色一青色。

$C_{27}H_{27}O_2NS_2$ 計算値 N: 3.03% S: 13.89%
実測値 N: 2.98% S: 13.56%

vii. 1-[(4-メチル-2,5-ビスヨードメチル)アニリノ]アントラキノンの合成 ビスCM化物 0.35 g をアセトン 300 cc にとかりし, ヨウ化ナトリウム 0.15 g を加え, 水浴上で 1 hr 煮沸かきまぜ, 析出した結晶をロ別し黒紫色金属光沢微角柱晶 0.47 g (収率 94%, mp >360°C) を得た。硫酸呈色一淡帯緑黄色。これをベンゼンから再結晶し元素分析した。

$C_{23}H_{17}ONI_2$ 計算値 C: 46.56% H: 2.88%
I: 42.78%
実測値 C: 46.36% H: 2.58%
I: 42.45%

研究をすすめるにあたり, ご援助ご鞭達いただいた群馬大学工学部岸本健二教授ならびに名古屋大学工学部三根隆雄助教授に深謝いたします。なお実験に終始協力を惜しまなかった群馬大学工業短期大学部学生須田武男君に感謝します。

(昭和32年4月3日, 日本化学会第11年会に一部講演)

文 献

- 1) 小田, 有機合成化学 p. 283 (1949) 共立出版
- 2) R. C. Fuson, *Organic Reaction* Vol. 1 p. 63 (1942)
- 3) 中沢, 有合化 18 114 (1960)
- 4) D. I. Randall et al., *USP* 2,662,902 (1953); *C.A.* 49 1812 (1955)
- 5) S. Coffey, *BP* 623,997 (1949); *C.A.* 44 8127 (1950)
- 6) S. Coffey, *BP* 613,980 (1949); *C.A.* 43 8163 (1949)
- 7) C. F. H. Allen, G. F. Frame, C. V. Wilson, *J. Org. Chem.* 6 732 (1941)
- 8) W. Bradley, R. F. Maisey, *J. Chem. Soc.* 1954 274
- 9) R. F. Nystrom, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 70 3738 (1948)
- 10) 中沢, 有合化 20 000 (1962)
- 11) M. W. Miller, R. W. Amidon, P. O. Tawney, *J. Am. Chem. Soc.* 77 2845 (1955)
- 12) J. L. Wood, L. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.* 62 2680 (1940)