(昭和42年9月6日受理)

アミノ-3-フェニルイソクマリン類の合成とケイ光性[†]

岡崎 光雄*・八木 昇*・脇坂 芳文*

Synthesis of Amino Derivatives of 3-Phenylisocoumarin and their Fluorescence Spectra.

Synthesis of Isocoumarin Derivatives. I.

Mitsuo OKAZAKI, Noboru YAGI and Yoshibumi WAKIZAKA

4-, 5-, 6-, and 7-Nitro-3-(α -nitrobenzylidene)phthalides were obtained by the Gabriel's reaction using the corresponding nitro-3-benzylidenephthalides and nitrogen dioxide. The products appeared to consist of two isomeric components. 5-, 6-, and 7-Nitro-3-(α -nitrobenzylidene)phthalides were reacted with hydriodic acid and red phosphorus to obtain 6-, 7-, and 8-amino-3-phenylisocoumarins.

Their fluorescence maxima shifted toward longer wavelength in the order of 7->8->6-amino or acetyl-amino derivatives. The fluorescence intensities, however, were rated in the following order: 8->7->6-amino or acetyl-amino derivatives.

The ultraviolet absorption spectrum and the fluorescence spectrum of 3-phenylisocoumarin were also compared with those of 3-phenylcoumarin and *trans*-stilbene.

I. 緒 言

従来、ケイ光増白剤として、種々のものが知られている¹⁻³⁾。これらのうち、クマリン誘導体は、増白効果はすぐれているが、一般に耐光性のよくないものが多く、この点の改良が望まれていた。しかし、最近、3-フェニルイソクマリン誘導体がケイ光増白剤として、すぐれた耐光性をもつことが見出され⁴⁻¹⁰⁾、ケイ光増白剤としてクマリン誘導体が再認識されている。ポリエステルおよびポリアミド繊維用として Geigy 社から市販された Tinopal ET が、この代表例で、その化学構造は(1)の通りである^{7,10)}。

(1)

クマリン誘導体のケイ光性については、すでに、Wheelock の報告があり¹⁷⁾、3-位に電子吸引性基を、7-位に電子供与性基を導入すると、ケイ光性がよいとされている。(1) は一面において、この Wheelock の研究結果にも適合する構造であるとも考えられ、他面、スチルベンの構造をもっていることも大きく寄与していると考えられる。スチルベン構造の立場で考えると、(1) はケイ光に有利なトランス・スチルベン構造をとっており、しかも、このトランス型構造がラクトン6員環によって固定化され、シス型構造への異性化が禁止されているものと理解される。このような観点から考えるとトランス型固定のためには必ずしもクマリン構造が不可欠のものではなく、ラクトン結合が逆になった3-フェニルイソクマリンも同様な性質を示すのではないかと考えることができる。著者らは、これらの関係を明らかにするために2,3の3-フェニルイソクマリン誘導体を合成し、これらのケイ光性を検討した。

なお、松井、岡ら¹⁸⁾は、Castro らの方法¹⁹⁾にしたがって、3-フェニルイソクマリン誘導体を合成したと報告しているが、その後、Castro らは、前に報告した3-フ

† イソクマリン誘導体の合成的研究(第1報)

* 東京工業大学合成化学科(東京都目黒区大岡山)

* Department of Synthetic Chemistry, Tokyo Institute of Technology (Ookayama, Meguro-ku, Tokyo)

フェニルイソクマリンは、3-ベンジリデンフタリドの誤であったことを明らかにし、自らの報告を訂正している²⁰⁾。したがって、松井らの合成した化合物も、3-フェニルイソクマリン誘導体ではなくて、3-ベンジリデンフタリド誘導体の誤りであろうと考えられる。

II. 実験結果と考察

1. 3-フェニルイソクマリン、3-フェニルクマリンおよびトランス・スチルベン紫外吸収スペクトルおよびケイ光スペクトル 3-フェニルイソクマリン、3-フェニルクマリンおよびトランス・スチルベン紫外吸収スペクトルおよびケイ光スペクトルの比較を表1に示す。3-フェニルイソクマリンの吸収極大は、3-フェニルクマ

表 1

化 合 物	紫外吸収スペクトル		ケイ光スペクトル*	
	$\lambda_{\max}$ (m μ)	$\epsilon \times 10^{-4}$	$F \cdot \lambda_{\max}$ (m μ)	$F \cdot I_{\max}$ (%)
トランス・スチルベン	296 308	2.87 2.74	405	55
3-フェニルクマリン	308 326	1.48 1.49	420	150
3-フェニルイソクマリン	298 311	2.35 2.00	420	100

溶媒：エタノール

* 励起光：365 m μ ，濃度： 1.00×10^{-5} mol/l

リンより短波長側にあり、ほぼ、スチルベンの吸収に近い。しかし、ケイ光極大波長においては、吸収とは逆にスチルベンより長波長側にあり、3-フェニルクマリンと同じ値 (420 m μ) を示した。そのうえ、3-フェニルイソクマリンにおいては、ケイ光極大波数と、吸収極大波数との差が $8.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ という大きな値であることがわかった。このことから、3-フェニルクマリンの場合と同様に、助ケイ光団の導入によってケイ光極大波長をさらに長波長側へシフトさせ、ケイ光増白剤として応用しうる可能性があるものと推定される。ただ、3-フェニルイ

ソクマリンは、ケイ光強度において、3-フェニルクマリンより小さな値を示した。

2. 3-フェニルイソクマリン誘導体の合成 3-フェニルイソクマリン誘導体の合成法は、これまでいろいろ知られている^{21~23)}。著者らは、これらのうち、Gabrielの方法^{26~28)}に準じて3-フェニルイソクマリン誘導体を合成した。合成法は次のとおりである。

i. ニトロ-3-ベンジリデンフタリド類 (2) の合成

3-ニトロ無水フタル酸とフェニル酢酸との縮合反応では、4-ニトロ-3-ベンジリデンフタリドと7-ニトロ-3-ベンジリデンフタリドの両異性体の生成が考えられる。これについては、Vanags らの報告^{32,33)}があるだけである。すなわち、無水酢酸ナトリウムの存在の下で溶融法により、mp 153~154°C のものをえ、これを4-ニトロ体と推定している³²⁾。その後、Vanags らは、酢酸ナトリウムのかわりにトリエチルアミン (溶媒：無水酢酸) を用いると、mp 201~203°C のニトロベンジリデンフタリドと、2-フェニル-4-ニトロ-1,3-インダンジオンがえられ、また塩基を加えずに無水酢酸のみを用いると、mp 153~154°C のニトロベンジリデンフタリドをえたと報告している³³⁾。しかし、それらの置換位置を明記していない。著者らは、この二つの報告を追試した結果、無水酢酸ナトリウムの存在の下で溶融法を行なうと、文献とはやや異なり、異性体と思われる mp 153.5~154.5°C および mp 224~225°C の二結晶をえることができた。

表 2

化 合 物	mp(°C) (再結晶溶媒)	文 献 値	窒素分析値(%)		赤外吸収スペクトル ^(*) (cm ⁻¹)			紫外吸収スペクトル ^(**)	
			N _f	N _{cal.}	フタリド $\nu_{\text{C=O}}$	ニトロ基 ν_{as}	ニトロ基 ν_s	$\lambda_{\max}$ (m μ)	$\epsilon (\times 10^{-4})$
4-ニトロ-3-ベンジリデンフタリド	153.5~154.5 (水酢酸)	153~154 ³²⁾	5.30	5.24	1790	1523	1340	340	2.02
5-ニトロ-3-ベンジリデンフタリド	272~274 (水酢酸)	277 ³⁴⁾ 274~276 ³⁶⁾	5.26	5.24	1785	1534	1355	311	1.54
6-ニトロ-3-ベンジリデンフタリド	231.5~232.5 (水酢酸)	236~237 ³⁴⁾ 232~233 ³⁵⁾	5.37	5.24	1785	1530	1350	353	1.06
7-ニトロ-3-ベンジリデンフタリド	224~225 (水酢酸)	201~203 ³³⁾	5.32	5.24	1780	1535	1360	322	2.43
3-ベンジリデンフタリド	99~100 (エタール)	100~101 ³⁷⁾	—	—	1780	—	—	338	2.10

*1) KBr 錠剤

*2) 溶媒：エタノール

また、無水酢酸中トリエチルアミンの存在の下で反応した時は、mp 224~225°C の結晶と、2-フェニル-4-ニトロ-1,3-インダンジオンがえられた。しかし無水酢酸のみの場合は原料が回収されたのみで、目的物はえられなかった。これら二異性体におけるニトロ基の位置は、融点、赤外吸収スペクトル、紫外吸収スペクトル等の結果から、Vanags らの推定³²⁾と同じく、mp 153.5~154.5°C のものが 4-ニトロ体で、mp 224~225°C のものが 7-ニトロ体であると推定した。5-および 6-ニトロ-3-ベンジリデンフタリドは文献^{34~36)}にしたがって合成し、文献とほぼ同様の結果をえることができた。えられたニトロ-3-ベンジリデンフタリド類の吸収スペクトルを表 2 に示す。

ii. ニトロ-3-(α -ニトロベンジリデン) フタリド類 (4) およびジニトロ-3-(α -ニトロベンジル) フタリド類 (3) の合成 (2) をクロルベンゼンにけん濁し、二酸化窒素ガスを通じた後、溶媒を蒸発濃縮するとアメ状物質がえられた。これをエタノールで結晶化させ、氷酢酸か

ら分別再結晶して、それぞれ二種類ずつの化合物を分離することができた。これらのニトロ-3-(α -ニトロベンジリデン) フタリド類 (4) は、赤外吸収スペクトル測定の結果、ニトロ基の対称伸縮振動 (ν_s) の吸収が現われる 1300~1350 cm^{-1} 付近に、それぞれ、2 本の吸収をもつものと、1 本の吸収をもつものの 2 系統の化合物に大別することができ (表 3)、それぞれ異性体の関係にあるものと考えられる。ただし、4-ニトロ誘導体においては、1 種類の化合物がえられたのみであった。これらの異性体としては、スチルベン構造に対して、シストランスの幾何異性体、その他の立体異性体が考えられる。なお、3-(α -ニトロベンジリデン) フタリドについては 2 種の異性体の存在することがすでに報告されており³⁸⁾、一応同質二晶であるとされてはいるが、明らかな根拠は与えられていない³⁹⁾。著者らは、既知の 3-(α -ニトロベンジリデン) フタリド、mp 196~197°C (分解)、についてそのエタノール溶液を紫外線照射して吸収スペクトル変化を追究した結果、シストランス異性化現象

表 3

化 合 物	mp(°C)(分解) (再結晶溶媒)	窒素分析値(%)		赤外吸収スペクトル ^{*1)} (cm^{-1})			紫外吸収スペクトル ^{*2)}	
		N _f	N _{cal.}	フタリド $\nu_{C=O}$	ニトロ基 ν_{as}	ニトロ基 ν_s	λ_{max} ($m\mu$)	$\epsilon(\times 10^{-4})$
3-(α -ニトロベンジリデン) フタリド	196~197 ^{*3)} (氷酢酸)	5.22	5.24	1800	1510	{ 1310 1330	322	0.866
	143~145 ^{*4)} (エタノール)	5.23	5.24	1800	1510	1340	252(s) 284 330	2.47 1.68 1.47
4-ニトロ-3-(α -ニトロベンジリデン) フタリド	203.5 (氷酢酸)	9.01	8.98	1800	1530	1360	326	0.513
5-ニトロ-3-(α -ニトロベンジリデン) フタリド	184~185 (氷酢酸)	8.54	8.98	1810	1520	1320 1345	350	0.547
	185.5~186 (氷酢酸)	9.18	8.98	1810	1540	1350	350	0.646
6-ニトロ-3-(α -ニトロベンジリデン) フタリド	199.5~200 (氷酢酸)	8.99	8.98	1810	1520	1320 1340	335	0.954
	177.5~179 (氷酢酸)	9.04	8.98	1805	1530	1350	352	1.63
7-ニトロ-3-(α -ニトロベンジリデン) フタリド	182.5~183 (氷酢酸)	9.44	8.98	1810	1520 1540	1320 1355	360	0.395
	157~159 (氷酢酸)	8.63	8.98	1820	1535	1370	350	0.405

*1) KBr 錠剤

*2) 溶媒: エタノール

*3) 文献値³⁹⁾ mp 197°C*4) 文献値³⁹⁾ mp 147°C

表 4

化 合 物	mp(°C)(分解)	収 率 (%)	窒素分析値(%)		赤外吸収スペクトル ^{*1)} (cm^{-1})			紫外吸収スペクトル ^{*2)}	
			N _f	N _{cal.}	フタリド $\nu_{C=O}$	ニトロ基 ν_{as}	ニトロ基 ν_s	λ_{max} ($m\mu$)	$\epsilon(\times 10^{-4})$
3,4-ジニトロ-3-(α -ニトロベンジル) フタリド	139.5~140.5	26.7	12.2	11.70	1820	1540 1580	1360	—	—
3,5-ジニトロ-3-(α -ニトロベンジル) フタリド	145~148	17.3	11.6	11.70	1820	1530 1560 1585	1345 1360	—	—
3,6-ジニトロ-3-(α -ニトロベンジル) フタリド	177	7.1	11.6	11.70	1840	1540 1575	1360	334	0.689

*1) KBr 錠剤

*2) 溶媒: エタノール

特有の等吸収点は認められず、他の光化学反応が起ったように思われた。しかし、本研究を進めるに当ってこれら異性体の構造を明らかにせねばならぬ必要はないので、これらの構造については、今後、さらに慎重に検討したいと考えている。

また、二酸化窒素ガスを通じた後、減圧下室温で溶媒を除去すると、3-ベンジリデンフタリド³²⁾の場合と同様にオレフィン結合に、NO₂が2個付加した、3, X-ジニトロ-3-(α -ニトロベンジル) フタリド類 (3) がえられた。これらの (4) および (3) を表 3 および表 4 に示す。

iii. 3-フェニルイソクマリン類 (5) の合成 (4) を赤リンおよびヨウ化水素酸と10分間煮沸、冷却後、水を加え、口過。不溶物をアンモニア処理後、ベンゼン抽出してそれぞれ相当するアミノ-3-フェニルイソクマリン (5) をえた。この際 (4) として 6-ニトロ-3-(α -ニトロベンジリデン) フタリドの純品を用いても、または異性体分離を行なわない異性体混合物を用いても、いずれの場合にも同一の生成物、7-アミノ-3-フェニルイソクマリンがえられることを確かめたので、他の (4) についてはいずれも異性体混合物をそのまま原料として用いた。なお、この反応においては、3-フェニルイソクマリンのほか、1,4-ジオキシイソキノリン誘導体の副生が考えられるが、その生成を確認することはできなかった。ここにえられたアミノ化合物をさらにアセチル化してアセチルアミノ-3-フェニルイソクマリンをえた。

3. 3-フェニルイソクマリン誘導体のケイ光スペクトル 2. でえた 3-フェニルイソクマリンのアミノおよびアセチルアミノ誘導体の紫外吸収スペクトルおよびケ

イ光スペクトルを表 5 に示す。参考として α, β -ビス (5-メチルベンゾオキサゾリル-(2)) エチレン (Uvitex ER(CIBA) の主成分) および 7-(3-メチルピラゾリル-(1))-3-フェニルイソクマリン (1) (Tinopal ET(Geigy) の主成分) の値を同時にかかげた。

表 5 から、明らかなように、8-アミノおよび 8-アセチルアミノ誘導体がケイ光強度最も強く、7-アミノおよび 7-アセチルアミノ誘導体がそれに次ぎ、6-アセチルアミノ誘導体が一番弱い。7-置換体と 6-置換体とを比較すると、前者の方が後者よりもケイ光極大波長も長波長側であることから、トランス・スチルベン構造の共役位置である 7-位に電子供与性基をいれると、ケイ光強度が大きくなり、ケイ光極大波長も長波長側に移ることがわかる。ただ、8-置換体が、7-置換体より、ケイ光極大波長が短波長側であるにもかかわらず、ケイ光強度が大きいことは、さらに他の因子が作用していると考えざるをえない。しかしながら、いずれの場合も、Uvitex ER や Tinopal ET に比較してケイ光強度はいちじるしく小さいことがわかった。

III. 実 験

1. 原料ニトロ-3-ベンジリデンフタリド類 (2) の合成

i. 6-ニトロ-3-ベンジリデンフタリド 文献³⁴⁾にしたがって、6-ニトロフタリドを、ピペリジンの存在下、ベンズアルデヒドと縮合して合成した。mp 231.5~232.5°C (氷酢酸より再結晶)。収率 48%。

ii. 5-ニトロ-3-ベンジリデンフタリド 文献^{35, 36)}にしたがって、4-ニトロ無水フタル酸を、酢酸ナトリウム

表 5

化 合 物	mp (°C)	紫外吸収スペクトル ^{*1)}		ケイ光スペクトル ^{*2)}	
		$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	$\epsilon (\times 10^{-4})$	$F \cdot \lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	$F \cdot I_{\max}(\%)$
3-フェニルイソクマリン	90~91 ^{*3)}	298 311	2.35 2.00	420	10
6-アセチルアミノ-3-フェニルイソクマリン	285~286	283	6.01	413	9
7-アミノ-3-フェニルイソクマリン	185~187	333	2.56	478	110
7-アセチルアミノ-3-フェニルイソクマリン	228~229	315	3.39	430	108
8-アミノ-3-フェニルイソクマリン	130~131	305 383	1.18 1.38	447	450
8-アセチルアミノ-3-フェニルイソクマリン	170~171	303 316 364	1.63 1.55 1.62	424	205
α, β -ビス(5-メチルベンゾオキサゾリル-(2))エチレン	185.5~186	363 380(s)	5.70 3.75	433	9,000
7-(3-メチルピラゾリル-(1))-3-フェニルイソクマリン (1)	214~216 ^{*4)}	351	3.28	430	5,500

*1) 溶媒: エタノール

*2) 溶媒: エタノール, 励起光: 365 m μ , 濃度: $1.00 \times 10^{-5} \text{mol/l}$, $F \cdot I_{\max}$ は 3-フェニルイソクマリンを 10 とした

*3) 文献値³²⁾ 90~91°C

*4) Tinopal ET (Geigy) から分離・精製した

の存在下で、フェニル酢酸と溶融縮合した。粗生成物の氷酢酸による分別再結晶法により、6-ニトロ-3-ベンジリデンフタリドより分離して純品をえた。mp 272~274°C。収率 4.8%。

iii. 4-ニトロ-3-ベンジリデンフタリドおよび 7-ニトロ-3-ベンジリデンフタリドの合成 文献³²⁾にしたがって、3-ニトロフタル酸無水物 19.3 g, フェニル酢酸 14.3 g および無水酢酸ナトリウム 0.9 g を、180~200°C で 2 時間、200~225°C で 1 時間加熱、溶融した。えられた粗生成物 4.30 g (mp 143~150°C (一部) 170°C, 粗収率 16.1%) を氷酢酸で熱抽出し、不溶物を氷酢酸より再結晶して、7-ニトロ-3-ベンジリデンフタリド 0.336 g をえた。黄色結晶。mp 224~225°C。

抽出液から析出した結晶を氷酢酸より再結晶して、4-ニトロ-3-ベンジリデンフタリド 0.902 g をえた。黄かっ色結晶。mp 153.5~154.5°C。

2. ニトロ-3-(α -ニトロベンジリデン) フタリド類 (4) の合成

i. 6-ニトロ-3-(α -ニトロベンジリデン) フタリドの合成 6-ニトロ-3-ベンジリデンフタリド 2.0 g をクロルベンゼン 120 ml にけん濁し、二酸化窒素ガスを通じた。反応終了時は、黒カッ色に溶解した。溶媒を水浴上蒸発濃縮してアメ状物質をえた。このものをエタノール少量を加えて結晶化させて、mp 156~182°C (分解) の結晶 0.99 g をえた (粗収率 42%)。これを少量の氷酢酸と煮沸、熱口過。不溶物 0.27 g (mp 197~200°C (分解), 収率 12%) を氷酢酸より 2 回再結晶して mp 199.5~200°C の結晶をえた。

ロ液からは結晶 0.08 g をえた。mp 177.5~179°C (分解)。両者は、混融試験および赤外吸収スペクトルより異なる化合物であった。(元素分析値および赤外吸収スペクトルは表 3 にまとめて示した)。

ii. 4-ニトロ-3-(α -ニトロベンジリデン) フタリド

i. と同様に、4-ニトロ-3-ベンジリデンフタリド 1.99 g から金属光沢のある針状結晶 0.18 g をえた。mp 203.5°C (分解) (氷酢酸から)。収率 7.7%。

iii. 5-ニトロ-3-(α -ニトロベンジリデン) フタリド

i. と同様に、5-ニトロ体 2.0 g から mp 185.5~186°C (分解) の結晶 0.16 g (収率 6.8%) および mp 184~185°C (分解) の結晶 0.05 g (収率 2.1%) をえた。両者は混融試験および赤外吸収スペクトルより異なる化合物である。

iv. 7-ニトロ-3-(α -ニトロベンジリデン) フタリド

i. と同様に、7-ニトロ体 1.31 g から mp 182.5~183°C (分解) の結晶 0.19 g (収率 12%) および mp 157~

9°C (分解) の結晶 0.04 g をえた。

3. ジニトロ-3-(α -ニトロベンジル) フタリド類 (3) の合成

i. 3,4-ジニトロ-3-(α -ニトロベンジル) フタリドの合成 4-ニトロ-3-ベンジリデンフタリド 0.997 g のベンゼン溶液を、2. と同様に二酸化窒素ガスでニトロ化した。溶媒を、室温減圧下に除去して、アメ状物質約 1.8 g をえた。これをエタノールおよびエーテル少量を加え、一夜冷却して結晶 0.358 g をえた。mp 139.5~140.5°C (分解)。収率 26.7%。

ii. 3,5-ジニトロ-3-(α -ニトロベンジル) フタリドの合成 i. と同様に、5-ニトロ体 0.764 g より、結晶 0.178 g をえた。mp 145~148°C (分解)。収率 17.3%。

iii. 3,6-ジニトロ-3-(α -ニトロベンジル) フタリドの合成 i. と同様に、6-ニトロ体 10 g から、結晶 0.95 g をえた。mp 177°C (分解)。収率 7.1%。

4. 3-フェニルイソクマリン類 (5) の合成

i. 7-アミノ-3-フェニルイソクマリンの合成 6-ニトロ-3-(α -ニトロベンジリデン) フタリド (mp 199.5~200°C (分解)) 2.0 g および 57% ヨウ化水素酸 15 g を煮沸しておき、赤リン 2 g を徐々に加えた。10 分間加熱反応させた後、室温まで冷却後、水を加え、口過。不溶物をアンモニア水で処理した後、ベンゼンで抽出して赤リンを除いた。抽出液からベンゼンを除いて、mp 179~182°C の結晶 1.01 g をえた。(収率 67%)。これをエタノールより再結晶すると mp 185~187°C。

分析値 N 6.07%

$C_{15}H_{11}NO_2$ としての計算値 N 5.90%

赤外吸収スペクトル: 3350, 3450 cm^{-1} (アミノ基の N-H 伸縮)

1700 cm^{-1} (α -ピロン環の C=O 伸縮)

原料として mp 199.5~200°C (分解) および mp 177.5~179°C (分解) の混合物を用いた場合も全く同じ結果で、収率 78% であった。

アミノ体を無水酢酸および氷酢酸でアセチル化して、7-アセチルアミノ-3-フェニルイソクマリンをえた。氷酢酸より再結晶して mp 228~229°C。

分析値 N 5.03%

$C_{17}H_{13}NO_3$ としての計算値 N 5.01%

赤外吸収スペクトル: 3350 cm^{-1} (N-H 伸縮振動)

1720 cm^{-1} (C=O 伸縮振動)

ii. 6-アミノ-3-フェニルイソクマリンの合成 i. と同様に、5-ニトロ-3-(α -ニトロベンジリデン) フタリド (mp 184~185°C (分解) および mp 185.5~186°C (分解) の混合物) 1.5 g, 赤リン 2 g および 57% ヨウ化

水素酸 13 g を反応させて, mp 186~187°C の無色結晶 0.57 g をえた。収率 50%。

分析値 N 5.76%

$C_{15}H_{11}NO_2$ としての計算値 N 5.90%

赤外吸収スペクトル: 3300, 3400 cm^{-1} (アミノ基の N-H 伸縮)

1680 cm^{-1} (α -ピロン環の C=O 伸縮)

。アミノ体をアセチル化して, 6-アセチルアミノ-3-フェニルイソクマリンをえた。氷酢酸より再結晶して mp 285~286°C。

分析値 N 5.08%

$C_{17}H_{13}NO_3$ としての計算値 N 5.01%

赤外吸収スペクトル: 3300 cm^{-1} (N-H 伸縮振動)

1690 cm^{-1} (C=O 伸縮振動)

iii. 8-アミノ-3-フェニルイソクマリンの合成 i. と同様に, 7-ニトロ-3-(α -ニトロベンジリデン) フタリド (mp 182.5~183°C (分解) および mp 157~159°C (分解) の混合物) 0.971 g, 赤リン 1.4 g および 57% ヨウ化水素酸 15 g を反応させ, 水を加え不溶物をアンモニア処理, ベンゼン抽出により結晶 0.082 g をえた。mp 122~165°C。粗収率 11.1%。エタノールより再結晶して mp 130~131°C。

分析値 N 5.86%

$C_{15}H_{11}NO_2$ としての計算値 N 5.90%

赤外吸収スペクトル: 3350, 3450 cm^{-1} (アミノ基の N-H 伸縮)

1675 cm^{-1} (α -ピロン環の C=O 伸縮)

水溶液から, mp 177~180°C (分解) の結晶 0.378 g が析出。このものはバイルスタイン反応陽性で, 分析値および赤外吸収スペクトルからアミンのヨウ化水素酸塩と考えられる。ヨウ化水素酸塩として, 収率 32.4%。

分析値 N 4.25%

$C_{15}H_{12}NO_2I$ としての計算値 N 3.84%

さらに, アンモニア水と煮沸すると, 遊離アミンにもどることを混融試験により確認した。

アミノ体 66 mg を無水酢酸および氷酢酸でアセチル化して, 8-アセチルアミノ-3-フェニルイソクマリン 63 mg をえた。mp 170~171°C。収率 81%。

分析値 N 5.07%

$C_{17}H_{13}NO_3$ としての計算値 N 5.01%

赤外吸収スペクトル: 3400 cm^{-1} (N-H 伸縮振動)

1675 cm^{-1} (C=O 伸縮振動)

元素分析を担当された大和田弘子氏に厚く感謝します。(1966年12月7日, 有機合成化学総合研究発表講演会発表)

文 献

- 1) 岡崎光雄, 有合化 **20** 1073 (1962)
- 2) 岡崎光雄, 工化 **67** 25 (1964)
- 3) D.A.W. Adams, *J. Soc. Dyers Colourists* **75** 22 (1959)
- 4) Bayer, *USP* 3, 074, 963 (1963)
- 5) Geigy, *Swiss P* 373, 403 (1964)
- 6) Bayer, *Belg. P* 622, 088 (1962)
- 7) Geigy, *FP* 1, 320, 597 (1963)
- 8) Sandoz, *FP* 1, 358, 820 (1964)
- 9) Bayer, *Belg. P* 647, 742 (1964)
- 10) Sandoz, *FP* 1, 411, 433 (1965); 丸山雄士, 腰本晋輔, 黒木宣彦, 小西謙三, 工化 **68** 1919 (1965)
- 11) Bayer, *FP* 1, 388, 469 (1965)
- 12) 丸山雄士, 腰本晋輔, 黒木宣彦, 小西謙三, 工化 **68** 1919 (1965)
- 13) 小林, 鈴木, 日特公 昭 40-11, 956 (1965)
- 14) 小林, 鈴木, 日特公 昭 40-18, 632 (1965)
- 15) Geigy, *Neth. Appl. P* 6, 511, 305 (1966)
- 16) 岡崎光雄, 新しい合成化学 (7), 新しい染料・顔料 p. 57 (1965) 共立出版
- 17) C.E. Wheelock, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 1348 (1959)
- 18) 岡和吉, 松井弘次, 日野原忠男, 伊藤彪一, 日化 19 年会講演予稿集 V, p. 128 (1966)
- 19) C.E. Castro, R.D. Stephens, *J. Org. Chem.* **28** 2163, 3313 (1963)
- 20) C.E. Castro, E.J. Gaughan, D.C. Owsley, *J. Org. Chem.* **31** 4071 (1966)
- 21) C. Graebe, F. Trümper, *Ber.* **31** 375 (1898)
- 22) S. Siegel, S.K. Coburn, D.R. Levering, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 3163 (1951)
- 23) R.L. Shriner, W.R. Knox, *J. Org. Chem.* **16** 1064 (1951)
- 24) G. Berti, *Gazz. Chim. ital.* **87** 707 (1957)
- 25) G. Berti, *Tetrahedron* **4** 393 (1958)
- 26) S. Gabriel, *Ber.* **18** 2433 (1885)
- 27) S. Gabriel, *Ber.* **20** 2866 (1887)
- 28) A. Ulrich, *Ber.* **37** 1685 (1904)
- 29) P.S. Bailey, J.G. Burr, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **75** 2951 (1953)
- 30) G. Vanags, U. Walbe, *Ber.* **71 B** 1448 (1938)
- 31) S. Gabriel, A. Neumann, *Ber.* **25** 3572 (1892)
- 32) V. Zelmens, G. Vanags, *Doklady Acad. Nauk SSSR* **109** 535 (1956)
- 33) V. Oskaja, G. Vanags, *Latvijas P.S.R Zinatnu Akad. Vestis* **1961** (6) 57; *C.A.* **56** 5895 (1962)
- 34) W. Borsche, K. Diacont, H. Hanau, *Ber.* **67 B** 675 (1934)
- 35) E. Leupold, *Ber.* **34** 2836 (1901)
- 36) J. Klosa, *Pharmazie* **9** 682 (1954)
- 37) R. Weiss "Organic Syntheses" Coll. Vol. II 61 (1943)
- 38) S. Gabriel, *Ber.* **18** 1251 (1885)
- 39) 慶松一郎, 薬誌 **53** 1248 (1933)