(昭和44年1月20日受理)

7-置換 3-フェニルイソクマリンおよびその
関連化合物の合成とケイ光性[†]

八 木 昇*・岡 崎 光 雄*

Syntheses of 7-Substituted-3-phenylisocoumarins and the
Related Compounds and their Fluorescence Spectra.

Noboru YAGI*, and Mitsuo OKAZAKI*

4-Nitrostilbene-2-carboxylic acid was treated with chlorine to obtain 7-nitro-*trans*-4-chloro-3-phenyl-3,4-dihydroisocoumarin (7), mp 183~184°C. 7-Nitro-3-phenylisocoumarin, mp 256~257°C, obtained by dehydrochlorination of (7), could be reduced into 7-amino-3-phenylisocoumarin(5).

Diazotization of (5) with subsequent coupling with β -naphthol and β -naphthylamine gave red-colored compounds, (9), mp 253.5~254.5°C, and (10), mp 248~249°C, respectively. 7-Chloro- (11), mp 181.5~182.5°C, and 7-bromo-3-phenylisocoumarins (12), mp 185.5~186°C, were synthesized from (5) by the Sandmeyer reaction. 7-(2H-Naphtho [1,2-*d*]-triazol-2-yl)-3-phenylisocoumarin (1), mp 309~310°C, was obtained by refluxing (10) with cupric sulfate in pyridine. By heating a mixture of (1), aqueous ammonia, and methyl cellosolve in the autoclave at 200~220°C for 10 hrs, 7-(2H-naphtho [1,2-*d*]-triazol-2-yl)-3-phenylisocarbostyryl(2), mp 333.5~334.5°C, was prepared.

2-(3-Carboxy-4-styrylphenyl)-2H-naphtho [1,2-*d*]-triazole and 2-(*p*-styrylphenyl)-2H-naphtho [1,2-*d*]-triazole were also synthesized for comparison. Their infrared, ultraviolet absorption and fluorescence spectra and that of (1) and (2) were measured and discussed.

I. 緒 言

著者らは先に、6-,7-および 8-アミノ-3-フェニルイソクマリン誘導体を合成し、7-置換体が 6-置換体より

† イソクマリン誘導体の合成的研究 (第3報)
(第2報)は有合化 27 51 (1969) に掲載

* 東京工業大学工学部合成化学科 ()

* Department of Synthetic Chemistry, College of
Engineering, Tokyo Institute of Technology ()

もケイ光極大波長が長波長側にあり、ケイ光強度も大きいことを報告した¹⁾。本研究においては、7-位にアミノ基以外の置換基を有する 3-フェニルイソクマリン誘導体を合成し、置換基のケイ光におよぼす影響について検討した。その結果、7-(ナフトトリアゾリル-2)-3-フェニルイソクマリン (1) は 7-アミノ体よりはるかに強いケイ光を示すことがわかった。また、前報²⁾の結果か

ら、対応するイソカルボスチリ誘導体(2)がさらに強いケイ光を示すのではないかと考えられたので、(2)を合成した結果予期した結果をえることができた。さらに比較のため、(3) および (4) を合成し、これらのケイ光性についても検討した。

II. 実験結果と考察

1. 7-アミノ-3-フェニルイソクマリン (5) の合成法の改良 前報¹⁾では 6-ニトロ-3-ベンジリデンフタリドから2段階で(5)を合成したが途中の収率が悪かった。一方、著者らは、5-ニトロホモフタル酸とベンズアルデヒド誘導体との縮合・脱炭酸反応による4-ニトロスチルベン-2-カルボン酸(6)誘導体の有利な新合成法を見出した³⁾ので、この(6)を原料として Bertini の方法⁴⁾に準じて(5)を合成した。すなわち、(6)に塩素を反応させて、えた(7)を加熱溶解して(8)をえた。(8)をヨウ化水素酸と赤リンとで還元して(5)をえた。このものは、前報¹⁾の標準試料との混融試験、IR およびアセチル誘導体によって同一物であることを確認した。(6)から(5)への通算収率は 55% で先の方法¹⁾(収率 28%)

に比較し、かなり良好であった。

2. 7-アミノ-3-フェニルイソクマリン (5) のジアゾ化およびカップリング反応 (5) および (5) の塩酸塩は水に難溶で、(5) がかなり弱塩基であると考えられるが、ジアゾ化反応はニトロシル硫酸法ではもちろん、普通の直接法によっても可能であった。また、生じたジアゾニウム塩は、かなり水に難溶で、結晶状としてえられ、硫酸デシケーター中で乾燥したもの(分解点 155°C)は、数日後でもカップリング能力を示した。

たとえば、(5) を常法でジアゾ化してえた、黄色ジアゾニウム塩懸濁液に、 β -ナフトールまたは β -ナフチルアミンをカップリングさせて、それぞれ対応するアゾ色素(9) および (10) をえることができた。

図 2

3. (5) のサンドマイヤー反応

i. 7-クロル-3-フェニルイソクマリン (11) および 7-ブロム-3-フェニルイソクマリン (12) の合成 2. で記したジアゾニウム塩懸濁液を、塩化第一銅の塩酸性溶液と共に加熱して、7-クロル-3-フェニルイソクマリン(11)を合成した。同様に、(5) を臭化水素酸中、亜硝酸ナトリウムでジアゾ化し、臭化第一銅の臭化水素酸溶液と反応させて、7-ブロム-3-フェニルイソクマリン(12)を合成した。

ii. 7-オキシ-3-フェニルイソクマリン合成の試み

(5) をジアゾ化、水に注ぎ、加熱してえた沈殿の再結晶による精製を試みたが、構造不明の高融点樹脂状物質が多量副生したため、純品をえることができなかった。そこで 7-エトキシ誘導体にする 目的で、ジアゾニウム塩をろ過、乾燥後、無水エタノールと 30 分間還流煮沸した。反応混合物よりえた結晶は mp 88~90°C で、このものは、標準試料との混融試験の結果、ジアゾニウム塩が還元された 3-フェニルイソクマリンであることがわかった。また、アセトキシ基を導入する 目的で、乾燥ジアゾニウム塩を無水酢酸と 30 分間還流煮沸してえた

結晶は, mp179~180°C で, 混融試験の結果, 3.i. で記した(11)であることがわかった。

図3

4. 7-(ナフトトリアゾリル-2)-3-フェニルイソクマリン(1)の合成 2で合成した(10)をピリジン中, 硫酸銅と共に還流煮沸して(1)をえた。このものの溶液は肉眼でケイ光が認められた。

5. 7-(ナフトトリアゾリル-2)-3-フェニルイソカルボスチリル(2)の合成 前報²⁾の7-アセチルアミノ-3-フェニルイソカルボスチリルの合成に準じて, (1)と濃アンモニア水とをオートクレーブ中 100~110°C で10時間反応させた場合ほとんど反応せず原料を回収したのみであった。(原料回収率 93.3%)。そこで溶媒としてメチルセロソルブを用い, オートクレーブ中, 200~220°C で10時間反応させて目的の(2)をえることができた。

6. 4-(ナフトトリアゾリル-2)スチルベン-2-カルボン酸(3)および2-(*p*-スチルベンフェニル)-2H-ナフト[1,2-*d*]-トリアゾール(4)の合成 (3)および(4)の誘導体については, それぞれ既に, ケイ光増白剤として有用であるという特許^{5,6)}があるが, いずれも詳細が明らかでない。上記(1)および(2)と比較するため, 特許の方法に準じてそれぞれ対応するニトロ体を還元, ジアゾ化, カップリングついで酸化することにより合成した。

7. 紫外吸収およびケイ光スペクトル 紫外吸収スペクトルにおいては, 7-クロル体(11)および7-ブロム体(12)はいずれも 305 mμ 付近に吸収極大波長を示し, ほとんど同じ吸収曲線を示した。7-(ナフトトリアゾリル-2)-3-フェニルイソクマリン(1)およびイソカルボスチリル(2)は, 対応するスチルベン-2-カルボン酸(3)およびスチルベン(4)誘導体より長波長側に吸収極大波長を示した。(表1)。

表1 7-(ナフトトリアゾリル-2)-3-フェニルイソクマリンおよび関連化合物の紫外吸収およびケイ光スペクトル

化合物	紫外吸収スペクトル ^{*1}		ケイ光スペクトル ^{*1, *2}	
	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	$\epsilon \times 10^{-4}$	$F \cdot \lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	$F \cdot I_{\max}(\%)$
(1)	374	5.65	435	61
(2)	382	5.17	475	76
(3)	360	2.60	385	35
(4)	370	6.62	440	100

*1 特級 N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 溶液

*2 励起光: 365mμ, 濃度: $1.00 \times 10^{-4} \text{mol/l}$

ケイ光スペクトルにおいては, 7-クロル(11)および7-ブロム-3-フェニルイソクマリン(12)は, 当然のことながら 7-アセチルアミノ-3-フェニルイソクマリン(13)よりケイ光強度が小さかった。しかし, 7-(ナフトトリアゾリル-2)-3-フェニルイソクマリン(1)およびイソカルボスチリル(2)は(13)に較べて, はるかに強いケイ光を示した*。(13)に対応するイソカルボスチリル誘導体(14)は, (13)よりケイ光強度が大で, ケイ光極大波長が短波長側であったが²⁾, (2)を(1)と比較すると, 予想したようにケイ光強度は大であったが, ケイ光極大波長も長波長側にシフトすることが明らかになった。(1)および(2)のケイ光を(3)および(4)と比較すると表1の如く, ケイ光極大波長は, (3)<(1)<(4)<(2)の順に長波長側へシフトし, ケイ光強度は, (3)<(1)<(2)<(4)の順に大であった。

III. 実験

1. 7-アミノ-3-フェニルイソクマリン(5)の合成

i. 7-ニトロ-*trans*-4-クロル-3-フェニル-3,4-ジヒドロイソクマリン(7) (6) 2.00 g をクロロホルムに懸濁し, 塩素ガスを室温で30分間吹き込んだ。室温で溶媒を減圧除去し, 残留物をベンゼンにとかし, 炭酸ナトリウム溶液で洗浄した後, 溶媒を追い出して粗生成物 1.74 g, mp 169.5~171°C, をえた。粗収率 77.0%。ベンゼンから再結晶して mp 183~184°C の無色プリズム状結晶をえた。

分析値 N 4.48%, Cl 11.8%

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{NO}_4\text{Cl}$ としての計算値 N 4.61%, Cl 11.7% IR: 1720 (C=O), 1530, 1350 cm^{-1} (NO_2)。

UV: $\lambda_{\max}$ (エタノール) = 259 mμ ($\epsilon = 9.67 \times 10^3$)

ii. 7-ニトロ-3-フェニルイソクマリン(8) (7) 0.337 g を試験管に入れ, あらかじめ 200°C に加熱した油浴中に浸した。酸性ガスの発生が認められなくなるま

* (13) を標準にして(1)のケイ光強度を比較測定すると, (1)が約10倍大きい。

で、200~220°C で加熱し (約 1.5 時間)、黄色粉末をえた。0.289 g, mp 250~253°C, 粗収率 97.6%, このものを、ジオキサン、ついで氷酢酸から再結晶して mp 256~257°C の淡黄色りん片状結晶をえた。

分析値 N 5.31%

$C_{15}H_9NO_4$ としての計算値 N 5.24%

IR : 1720 (C=O), 1510, 1330 cm^{-1} (NO_2);

UV : λ_{max} (エタノール) = 368 m μ ($\epsilon = 1.92 \times 10^4$), ca.

230 m μ (s) ($\epsilon = 2.25 \times 10^4$)

iii. 7-アミノ-3-フェニルイソクマリン (5) (8) 0.456 g を 57% ヨウ化水素酸 5 ml に懸濁し、加熱還流した。これに赤リン 0.2 g を還流下に加え、さらに 10 分間煮沸還流した。放冷後、少量の水を加えて口過。不溶物を濃アンモニア水 10 ml と 10 分間煮沸、冷却後、口過・水洗乾燥した。ベンゼンで熱抽出、溶媒を除くと、結晶 0.295 g がえられた。mp 184.5~185.5°C。収率 72.7%。このものは既知の (5) との混融試験および IR により同一物であることを確認した。文献値¹⁾ : mp 185~187°C。

さらに、無水酢酸および氷酢酸でアセチル化してえた結晶は mp 226~228.5°C。標準試料との混融試験および IR により確認した。収率 97%。文献値¹⁾ : mp 228~229°C。

2. 7-アミノ-3-フェニルイソクマリン (5) より誘導されるアゾ色素

i. 7-(2-オキシナフチル-1-アゾ)-3-フェニルイソクマリン (9) (5) 1.19 g の塩酸懸濁液に亜硝酸ナトリウム水溶液を加えてジアゾ化、生じたジアゾニウム塩懸濁液に、 β -ナフトール 0.72 g の 1% 水酸化ナトリウム溶液を加え、室温で 1 夜間放置した。生じた赤色沈殿を水洗乾燥。1.82 g, mp 200~245°C。収率 93.0% このものをクロロホルム、酢酸エチル、ついで氷酢酸から再結晶して mp 253.5~254.5°C の赤色針状結晶をえた。

分析値 N 7.37%

$C_{25}H_{16}N_2O_3$ としての計算値 N 7.14%

IR : 1730 (C=O), 1620, 1500, 1208, 1145, 1069, 753 cm^{-1}

UV : λ_{max} (DMF) = 510 m μ ($\epsilon = 3.12 \times 10^4$)

ii. 7-(2-アミノナフチル-1-アゾ)-3-フェニルイソクマリン (10) (5) 1.19 g をジアゾ化し、 β -ナフチルアミン 0.81 g, 濃塩酸 3 ml, 酢酸ナトリウムおよび水の懸濁液 (pH 4) に加えた。一夜間放置後、生じた赤色沈殿を口過、水洗、乾燥した。収量 1.88 g (収率 96.0%)。mp 220~233°C。このものをメチルセロソルブから再結晶してえた純品は mp 248~249°C の赤かっ色針状結晶。

分析値 N 10.50%

$C_{25}H_{17}N_3O_2$ としての計算値 N 10.73%

IR : 1715 cm^{-1} (C=O), UV : λ_{max} (DMF) = 510 m μ ($\epsilon = 3.33 \times 10^4$)。

3. 7-アミノ-3-フェニルイソクマリン (5) のサンドマイヤー反応

i. 7-クロル-3-フェニルイソクマリン (11) a. (5) 1.19 g を濃硫酸 30 ml および氷酢酸 30 ml に溶かし、ニトロシル硫酸でジアゾ化、氷水中にあげ、塩析、生じたジアゾニウム塩の沈殿を口過。これを塩化第一銅 1.09 g, 濃塩酸 100 ml, および水 200 ml の溶液中に注ぎ、室温で 12 時間放置後、100°C まで加熱、水を加えて一夜間放置した。析出した結晶を口過。0.944 g。エタノールで少量の高融点化合物を除いて粗生成物をえた。0.548 g, mp 173~177°C。粗収率 42.7%。エタノールから再結晶して mp 181.5~182.5°C の淡黄色結晶をえた。

分析値 Cl 13.5%

$C_{15}H_9O_2Cl$ としての計算値 Cl 13.8%

IR : 1715 (C=O), 1478, 1078, 865, 760, 690 cm^{-1} ;

UV : λ_{max} (エタノール) = 305 m μ ($\epsilon = 2.84 \times 10^4$), 317(s) ($\epsilon = 2.34 \times 10^4$), 352(s) ($\epsilon = 1.01 \times 10^4$); ケイ光スペクトル : F $\cdot\lambda_{max}$ (エタノール) = 435 m μ , F $\cdot I_{max}$ = 47% ((13) を 100% とした値)。(励起光 : 365 m μ ; 濃度 : 1.00×10^{-5} mol/l.)

b. (5) を亜硝酸ナトリウムおよび塩酸でジアゾ化し、生じたジアゾニウム塩の沈殿を口過、水洗、硫酸デシケーター中で乾燥。mp 140°C (分解)。このジアゾニウム塩 0.455 g を無水酢酸 250 ml と 30 分間還流煮沸。溶媒を除いてえた油状物質をエーテル処理して粗結晶をえた。0.114 g, mp 131~140°C (分解)。このものをジオキサンから再結晶すると mp 179~180°C の結晶 0.031 g。a. で記した (11) との混融試験により同一物であることを確認した。収率 7.6%。

ii. 7-ブロム-3-フェニルイソクマリン (12) (5) 1.19 g, 47% 臭化水素酸 20 ml および水 20 ml のけん濁液に亜硝酸ナトリウムを加えてジアゾ化、生じたジアゾニウム塩懸濁液を臭化第一銅 1.58 g, 47% 臭化水素酸 100 ml および水 200 ml の溶液に注ぎ、水浴上 80~90°C で 2 時間加熱後、一晚放置した。生じた沈殿を口過、水洗、乾燥した。収量 1.20 g, mp 153~155°C。収率 79.5%。このものを酢酸エチル、エタノール、ついで氷酢酸から再結晶してえた純品は、mp 185.5~186°C。

分析値 Br 26.7%

$C_{15}H_9O_2Br$ としての計算値 Br 26.5%

IR : 1720, 1640, 1477, 1080, 870, 765 cm^{-1} ; UV : λ_{max} (エタノール) = 305 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 2.91 \times 10^4$), 318 (s) ($\epsilon = 2.44 \times 10^4$), 350 (s) ($\epsilon = 1.03 \times 10^4$); ケイ光スペクトル : $F \cdot \lambda_{\text{max}}$ (エタノール) = 435 $\text{m}\mu$, $F \cdot I_{\text{max}} = 7\%$ ((13) を 100% とした値)。

iii. 3-フェニルイソクマリン (5) を亜硝酸ナトリウムと塩酸でジアゾ化, ジアゾニウム塩を減圧乾燥後 (0.569 g), 無水エタノールと 30 分間煮沸還流, 溶媒を除去, 生じた油状物をメタノールに溶かし, 活性炭処理, 水を加えて無色針状結晶をえた。mp 88~90°C。収量 0.351 g。このものは, 標準試料の 3-フェニルイソクマリンとの混融試験により同一物であることを確認した。収率 79.1%。

4. 7-(2H-ナフト [1,2-d]-トリアゾリル-2)-3-フェニルイソクマリン (1) の合成 (10) 0.783 g のピリジン (50 ml) 溶液に結晶硫酸銅 7.50 g の水溶液を加え, 8 時間煮沸還流, 室温まで放冷後, 口過, アンモニア水で洗浄, 水洗してえた結晶は, 0.304 g で mp 306~308°C。収率 39.0%。メチルセロソルブから再結晶してえた純品は, mp 309~310°C の淡黄色粒状結晶。

分析値 N 10.75%

$\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ としての計算値 N 10.79%

IR : 1720 cm^{-1} (C=O); UV : λ_{max} (DMF) = 318 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 1.97 \times 10^4$), 374 ($\epsilon = 5.65 \times 10^4$), 392 (s) ($\epsilon = 4.87 \times 10^4$)。

5. 7-(2H-ナフト [1,2-d]-トリアゾリル-2)-3-フェニルイソカルボスチリル (2) の合成 (1) 0.250 g, 濃アンモニア水 10 ml およびメチルセロソルブ 10 ml を内容 100 cc のオートクレーブ中, 200~220°C で 10 時間反応させた。結晶を口過, 乾燥。収量 0.214 g。収率 86.0%。mp 332~335°C (分解)。DMF から再結晶してえた純品は, mp 333.5~334.5°C の淡黄色結晶。

分析値 N 14.63%

$\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$ としての計算値 N 14.42%

IR : 1660 cm^{-1} (C=O); UV : λ_{max} (DMF) = 382 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 5.17 \times 10^4$)。

なお, (1) と濃アンモニア水とを 100~110°C で 10 時間反応させた場合には, 反応せず原料を回収した。原料回収率 93.3%。

6. 2-(3-カルボキシ-4-スチリルフェニル)-2H-ナフト [1,2-d]-トリアゾール (3) の合成

i. 4-アミノスチルベン-2-カルボン酸 結晶塩化第一スズ 12.8 g の濃塩酸 (50 ml) 溶液に (6) 4.61 g の氷酢酸懸濁液を 10°C 以下に加え, かくはんしながら 97°C まで 1 時間かかって加熱溶解した。さらに 97~

102°C で 2 時間反応させた後, 室温で放置。析出した白色結晶 (mp 249.5~255°C) 3.47 g を水に懸濁し, 10% 炭酸ナトリウムで中和, 口過, 水洗, 乾燥。ジオキサンで熱抽出, 抽出液を減圧濃縮して白色結晶 2.76 g をえた。mp 213.5~215°C。収率 67.7%。エタノール-ジオキサンから再結晶してえた純品は, mp 215~216°C の無色プリズム状結晶。

分析値 N 5.94%

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ としての計算値 N 5.82%

IR : 3450, 3350 (N-H), 1690 (C=O), 940 cm^{-1} (C-H); UV : λ_{max} (エタノール) = 228 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 3.94 \times 10^4$), 340 $\text{m}\mu$ 付近 ($\epsilon = 0.245 \times 10^4$)。

ii. 4-(2-アミノナフチル-1-アゾ) スチルベン-2-カルボン酸 4-アミノスチルベン-2-カルボン酸 2.39 g, 濃塩酸 4 ml および水 40 ml の懸濁液に, 亜硝酸ナトリウム水溶液を 0~2°C で加えてジアゾ化した。このジアゾニウム塩溶液を β -ナフチルアミン 1.43 g の希塩酸-酢酸ナトリウム懸濁液 (pH 4) に 5~10°C で加えた。沈殿を口過, 冷水で洗浄, 乾燥して結晶 3.86 g をえた。mp 228~233°C。粗収率 98.3%。メチルセロソルブから再結晶してえた純品は, mp 238~239°C の赤橙色針状結晶。

分析値 N 10.76%

$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ としての計算値 N 10.68%

IR : 3470 (N-H), 1720 (C=O), 940 cm^{-1} (C-H); UV : λ_{max} (DMF) = 279 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 2.07 \times 10^4$), 287 $\text{m}\mu$ (s) ($\epsilon = 1.79 \times 10^4$), 353 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 0.932 \times 10^4$), 480 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 1.77 \times 10^4$)。

iii. 2-(3-カルボキシ-4-スチリルフェニル)-2H-ナフト [1,2-d]-トリアゾール (3) ii. でえた *o*-アミノアゾ体 1.31 g のピリジン溶液に結晶硫酸銅 12.5 g の水溶液を加え, 7 時間煮沸還流した。放冷後, 沈殿を口過, 水洗, 乾燥して粗生成物 1.29 g をえた。mp 280.5~282°C。粗収率 99.0%。このものをジオキサン, ついでメチルセロソルブから再結晶してえた純品は, mp 282.5~283°C の無色針状結晶。

分析値 N 10.75%

$\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ としての計算値 N 10.73%

IR : 1710 (C=O), 970 cm^{-1} (C-H); UV : λ_{max} (DMF) = 283 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 3.79 \times 10^4$), 340 ($\epsilon = 2.71 \times 10^4$), 349 (s) ($\epsilon = 2.27 \times 10^4$), 360 ($\epsilon = 2.60 \times 10^4$)。

7. 2-(*p*-スチリルフェニル)-2H-ナフト [1,2-d]-トリアゾール (4) の合成

i. 4-(2-アミノナフチル-1-アゾ) スチルベンの合成 4-アミノスチルベンの 1.95 g の 1N 塩酸 (30 ml) 懸

濁液に 2°C 以下で亜硝酸ナトリウム溶液を加えてジアゾ化, これに β -ナフチルアミン 1.43 g の塩酸溶液を 5°C 以下で加え, 10% 炭酸ナトリウム水溶液で pH を調節し, 2 時間かくはん後, 沈殿をろ過, 乾燥して粗生成物をえた。mp 203.5~205°C。2.76 g (収率 79.0%)。氷酢酸から再結晶してえた純品は mp 204~205°C の赤色葉状結晶。

分析値 N 12.0%

$C_{24}H_{19}N_3$ としての計算値 N 12.0%

IR : 3450, 1620, 1440, 1180, 1140, 960 cm^{-1} ; UV : λ_{max} (DMF) = 498 $m\mu$ ($\epsilon = 3.13 \times 10^4$)。

ii. 2-(*p*-スチリルフェニル)-2H-ナフト-[1,2-*d*]-トリアゾール (4) の合成 i. でえた *o*-アミノアゾ体 0.874 g のピリジン溶液に結晶 硫酸銅 0.67 g を加え, 14 時間煮沸還流した。溶媒を減圧蒸発してえた残留物をアンモニア水および水で洗浄して 0.833 g の粗生成物をえた。mp 169~173°C。収率 96.0%。このものを, アルミナ・カラムクロマトグラフィー(展開剤ベンゼン)により精製。これを *n*-ブタノール, ついで氷酢酸から再結晶してえた純品は, mp 183~184°C の無色針状結

晶。文献値⁹⁾: mp 179~180°C。

分析値 N 12.1%

$C_{24}H_{17}N_3$ としての計算値 N 12.1%

IR : 1510, 960, 810, 745 cm^{-1} ; UV : λ_{max} (DMF) = 306 $m\mu$ (s) ($\epsilon = 2.57 \times 10^4$), 318 ($\epsilon = 2.69 \times 10^4$), 370 ($\epsilon = 6.62 \times 10^4$)。

元素分析を担当された大和田弘子, 向山紀子両氏に厚く感謝します。

(1967 年 10 月 11 日, 日化中国四国大会および化学関係学協会連合大会にて一部発表)。

文 献

- 1) 岡崎光雄, 八木昇, 脇坂芳文, 有合化 **26** 155 (1968)
- 2) 八木昇, 大森宏, 岡崎光雄, 有合化 **27** 51 (1969)
- 3) 八木昇, 岡崎光雄, 日化および化学関係学協会連合秋季大会予稿集 P. 206 (1969. 10. 2)
- 4) G. Berti, *Tetrahedron* **4** 393 (1958)
- 5) General Aniline & Film Corp., *Belg-P* 615, 617-8 (1962); *USP* 3, 341, 530 (1967)
- 6) 大阪精化, 日特公 昭 37-12, 834 (1962)
- 7) P. Pfeiffer, S. Sergiewskaja, *Ber.* **44** 1107 (1911)

勤務先・住所などの変更についてお願い

最近会誌の返送がとみに多くなっております。住所, 勤務先などの移動のあった場合は下記ひな型に従いはがきでご連絡下さるようお願い致します。変更通知のない場合当協会からの諸通知や, 会誌などがとどきません。会員諸氏のご協力をお願いします。

会 員 No.	氏 名
勤務先(所在地) 新 " 電話番号ならびに郵便番号	旧
住 所(自宅) 新 " 電話番号ならびに郵便番号	旧
◎連絡先は○を付けご指定下さい。	

あて先 有機合成化学協会会員係 郵便番号 113 東京都文京区本郷 2-39-7 越惣ビル 3 階