

Title	フェナチンの研究(第2報) : Iodininの合成
Sub Title	Studies on phenazines. II. : synthesis of iodinin.
Author	吉岡, 一郎(Yoshioka, Ichiro) 喜谷, 喜徳(Kidani, Yoshinori)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1955
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.1 (1955.) ,p.45- 46
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000001-0045

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

フェナチンの研究 (第2報) Iodinin の合成*

吉岡 一郎, 喜谷 喜徳**

Itiro YOSIOKA and Yoshinori KIDANI: Studies on Phenazines. II. Synthesis of Iodinin.

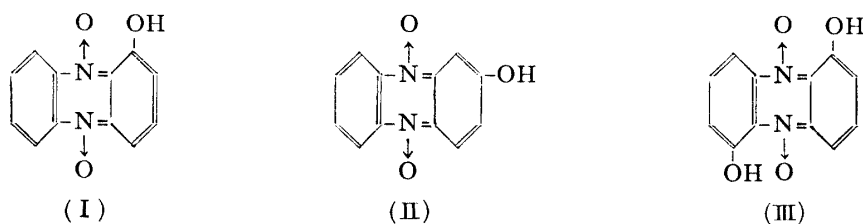
1,6-dihydroxyphenazine の簡単な合成法¹⁾ は前に報告したが今回は Iodinin (III) を 1,6-dihydroxyphenazine の酸化により合成したので報告する。

Pachter, Kloetzel²⁾ は 1,6-dihydroxyphenazine より出発して Iodinin の合成を試みたが成功しなかつた。また Clemo, McIlwain³⁾ は Phenazine 及び 1-hydroxyphenazine の酸化を報告しているが Iodinin については言及していない。

最初に Clemo 等の方法に従い 1,6-dihydroxyphenazine の酸化を行つたが成功しなかつた。そこで 1- 及び 2-hydroxyphenazine について酸化の方法を検討した。1-hydroxyphenazine di-*N*-oxide は 1-hydroxyphenazine を Clemo, McIlwain の方法により氷酢中過酸化水素で酸化して収量は悪いが得られるが 2-hydroxyphenazine の場合は氷酢に対する溶解度が小さいのでこの方法は適當ではない。次に水酸基を保護し、また溶解度を高めるために 1- 及び 2-acetoxyphenazine を合成し、これを氷酢溶液として過酸化水素で酸化したが得られたものはアセチル基の外れた 1- 及び 2-hydroxyphenazine di-*N*-oxide であつた。この反応ではアセチル基は H₂O₂ により鹼化されるために水酸基の保護の目的にはかなわない。

次に 1-hydroxyphenazine をベンゼンに溶解し少量の H₂O₂ と無水酢酸を加え加温すると di-*N*-oxide を好収量で得ることが出来た。

この方法を 1,6-dihydroxyphenazine に適用し Iodinin (III) (1,6-dihydroxyphenazine di-*N*-oxide) を好収量で合成し得た。このものは mp 238° (分解) の暗紫色結晶で銅色の光輝を有し Prof. Clemo より送られた結晶と同一物である。



1-hydroxyphenazine di-*N*-oxide (I) は 375, 510 m μ , 2-hydroxyphenazine di-*N*-oxide (II) は 410, 500 m μ , 1,6-dihydroxyphenazine di-*N*-oxide (Iodinin) (III) は 528 m μ にそれぞれ極大吸収を有している。

* 国際キリスト教大学講師。

** 薬学雑誌 72 卷 10 月号に発表。

1) 薬誌 72, 847(1952).

2) Pachter, Kloetzel: J. Am. Chem. Soc., 73, 4958(1951).

3) Clemo, McIlwain: J. Chem. Soc., 1938, 479.

実 験 の 部

1-Acetoxyphenazine 1-hydroxyphenazine (0.5 g) を無水酢酸 (5 cc), 酢酸ソーダ (1 g) と 1 時間加熱し, 後多量の水を加え, 析出物をリグロインより再結晶する. 無色柱状結晶, mp. 122~123°, 収量 0.4 g. $C_{14}H_{10}N_2O_3$ として計算値 N 11.76, 実験値 N 11.97.

2-Acetoxyphenazine 2-hydroxyphenazine (0.5 g) を上記と同様に処理し無色針状結晶, mp. 160~161° (リグロイン) 0.5 g を得た. $C_{14}H_{10}N_2O_3$ として計算値 N 11.76, 実験値 N 12.11.

1-Hydroxyphenazine の酸化 (i) 1-hydroxyphenazine (0.4 g) を氷酢 (20 cc) と 30% H_2O_2 (2 cc) に溶解し 50° に 23 時間加温し, 後水を加え析出物をリグロインより再結晶する. 濃赤色柱状品 mp. 182~183° (分解) 0.1 g を得た. この物質はアルカリ液に青色に溶ける.

(ii) 1-acetoxyphenazine (0.3 g) を氷酢 (20 cc) に溶解し H_2O_2 (2 cc) を加え 50° に 20 時間加温する. 反応後水を加え析出物を集めリグロインより再結晶する. 濃赤色柱状品 0.1 g を得た.

(iii) 1-hydroxyphenazine (0.2 g) をベンゼン (40 cc) に溶解し 30% H_2O_2 (3 cc) 及び無水酢酸 (3 cc) を加え水浴上に 2 時間加温する. 反応後希塩酸を加え未反応物を抽出し, 次ぎに 10% NaOH と振り目的物を抽出し, これを氷酢で中和し析出物をリグロインより再結晶する. 濃赤色結晶 mp. 182° (分解) 0.1 g を得た. $C_{12}H_8N_2O_3$ として計算値 N 12.28, 実験値 N 12.50.

2-Hydroxyphenazine の酸化 2-acetoxyphenazine (0.4 g) を氷酢 (20 cc) に溶解し 30% H_2O_2 (2 cc) を加え 50° に 24 時間加温する. 後水を加え更に重曹を加え中和し析出物をアルコールより再結晶すると赤色針状品 0.3 g を得た. mp. 244° (分解). アルカリ液に紫色に溶解する. $C_{12}H_8N_2O_3$ として計算値 C 63.16, H 3.50, N 12.28, 実験値 C 63.71, H 4.17, N 12.03.

1,6-Dihydroxyphenazine の酸化 1,6-dihydroxyphenazine (0.2 g) をベンゼン (50 cc) に溶解し 30% H_2O_2 (3 cc) 及び無水酢酸 (3 cc) を加え水浴上に 5 時間加温する. 反応後希塩酸を加え未反応物を除去し, 次ぎに 10% NaOH を加え目的物を抽出し氷酢で中和する. この析出物をクロロホルムより再結晶すれば濃紫色, 銅色光輝ある結晶 0.05 g を得た. mp. 238° (分解). アルカリ液に青色に溶ける. $C_{12}H_8N_2O_4$ として計算値 C 59.01, H 3.27, N 11.47, 実験値 C 58.96, H 3.61, N 11.60.

Summary

Iodinine was synthesized by the oxidation of 1,6-dihydroxyphenazine with H_2O_2 and acetic anhydride in benzene solution. N-Oxidation of 1- and of 2-hydroxyphenazine was also investigated.