

Title	フェナチンの研究(第14報) : m-アニシジンと m-ニトロアニソールのWohl-Aue反応
Sub Title	Studies on phenazines XIV : wohl-aue reactions of m-anisidine and m-nitroanisole
Author	吉岡, 一郎(Yoshioka, Ichiro) 芦川, 玲子(Ashikawa, Reiko)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1957
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.3 (1957.) ,p.33- 34
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000003-0033

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.

する部分を切取つてメタノールを溶媒として選流法により抽出し、抽出液を減圧濃縮乾固後水 5 cc に溶解し Hirst 等の hypiodite 法により定量。pH 11.40 の phosphate buffer (0.1 N Na₂HPO₄ 25 cc + 0.1 N NaOH 8.67 cc の液を 50 cc に希釈) を使用、作用時間は 6 時間。結果を Table III に示す。

Table III

	Found (mg.)	Molecular ratio		Found (mg.)	Molecular ratio
D-Mannose	0.40	1.0	3,4,6-Trimethyl-D-glucosamine hydrochloride	3.36	5.94
3-Methyl-D-glucosamine hydrochloride	0.91	1.79	2,3,6-Trimethyl-D-mannose	0.53	1.07
3,6-Dimethyl-D-galactose	0.48	1.04	2,3,4,6-Tetramethyl-D-galactose	1.20	2.27
3,6-Dimethyl-D-mannose	0.80	1.74	2,3,4,6-Tetramethyl-D-mannose	1.14	2.03
2,3,6-Trimethyl-D-galactose	1.36	2.76			

Summary

The nitrogen-containing polysaccharide obtained from human placenta was submitted to periodate oxidation and methylation. From the result of molar number of periodic acid consumed, molar number of formic acid formed, and from the estimation and determination of the methylated monosaccharides obtained, a structure represented in Fig. 1 was proposed for the polysaccharide.

フェナチンの研究 (第14報)¹⁾

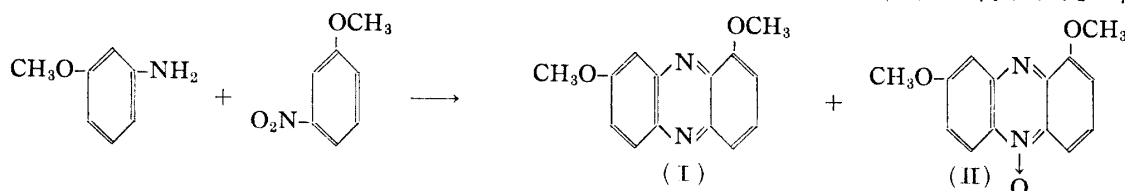
m-アニシジンと *m*-ニトロアニソールの Wohl-Aue 反応

吉岡一郎, 芦川玲子

Itiro YOSIOKA and Reiko ASHIKAWA: Studies on Phenazines. XIV.
Wohl-Aue Reactions of *m*-Anisidine and *m*-Nitroanisole.

前報²⁾で Wohl-Aue 反応の変法により種々の dimethoxyphenazine の異性体の合成を報告したが、その時に *m*-アニシジンと *m*-ニトロアニソールの縮合については未報告なので今回はそれを報告する。

m-アニシジンと *m*-ニトロアニソールをトルエン溶液中苛性カリの存在で縮合すると 1,8-dimethoxyphenazine (I) と 1,8-dimethoxyphenazine-5-N-oxide (II) が得られた。後者



1) Pharm. Bull. 5, 81 (1957) に発表.

2) I. Yosioka, H. Otomasu: Pharm. Bull. 1, 66 (1953); I. Yosioka: Ibid. 2, 25 (1954); I. Yosioka, H. Otomasu: Ibid. 2, 53 (1954).

は氷酢酸と亜鉛末で加熱することにより脱酸素して 1,8-dimethoxyphenazine を得た。

この反応で 1,6- 及び 2,7-dimethoxyphenazine の生成も予想されたが両者とも得られなかつた。

元素分析を施行された木村氏に感謝する。なお本研究の費用の一部は文部省の化学研究補助金により支払つた。

実 験 の 部

***m*-アニシジンと *m*-ニトロアニソールの Wohl-Aue 反応** *m*-アニシジン (16.5 g), *m*-ニトロアニソール (17 g) 及び粉末苛性カリ (40 g) をトルエン (150 cc) 溶液中で 3 時間煮沸し、反応後水蒸気蒸留によりトルエンを除去する。残液より析出する粗結晶をろ過し乾燥後ベンゼンに溶かしアルミナのクロマトグラフで精製する。

始めの流出液は結晶せず、次の流出液より mp 150~153°(ベンゼン) の黄色針状品 1.6 g を得た。これは混融により 1,8-dimethoxyphenazine (I) と一致した。C₁₄H₁₂O₂N₂ 計算値 C 70.00, H 5.00, 実験値 C 69.81, H 5.24。最後の流出液より 1,8-dimethoxyphenazine 5-N-oxide mp 205~210°(ベンゼン) の黄色針状品 3.3 g を得た。C₁₄H₁₂O₃N₂ 計算値 C 65.62, H 4.68, 実験値 C 65.24, H 5.07。

1,8-Dimethoxyphenazine 5-N-oxide の脱酸素 1,8-Dimethoxyphenazine 5-N-oxide (0.1 g) を亜鉛末 (0.1 g) 及び氷酢酸 (1 cc) と混じり、水浴中に 15 分加温する。後反応液に水を加え析出する沈澱をベンゼンで抽出しアルミナで精製。mp 150~152°(ベンゼン) の黄色針状品 0.05 g を得た。混融により 1,8-dimethoxyphenazine であることを決定した。

Summary

m-Anisidine and *m*-nitroanisole were condensed by Wohl-Aue method and 1,8-dimethoxyphenazine and its 5-N-oxide were obtained.

フェナチン誘導体のブロム化について

吉岡 一郎, 荒船 静江, 有坂 知子, 上田 和美

Itiro YOSIOKA, Shizue ARAHUNE, Tomoko ARISAKA and Kazumi UEDA :

On the Bromination of Phenazine Derivatives.

Phenazine 及びその誘導体のブロム化については未だ発表されていないが、ニトロ化について二三の報告¹⁾がなされているので、同じカチオノイド試薬であるブロムがニトロ基の導入されたと同じ位置に反応するであろうと考えブロム化を試みた。本研究において phenazine 誘導体としては phenazine mono-N-oxide, 1-methoxyphenazine 及び 2-methoxyphenazine を用いた。

nitrophenazine に関する報告によれば phenazine mono-N-oxide は次のように共鳴していると考えられ、従つて 1 及び 3 の位置に各々ニトロ基が導入されている。

1) H. Otomasu : Pharm. Bull. 2, 283 (1954); H. Otomasu : Pharm. Bull. 4, 117 (1956).