

Title	Benz (a) anthracene誘導体の合成
Sub Title	Synthesis of benz (a) anthracene derivatives
Author	多田, 敬三(Tada, Keizo) 滝谷, 玲子(Takitani, Reiko) 荒船, 静江(Arafune, Shizue)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1958
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.4 (1958.) ,p.32- 36
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000004-0032

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.

Plate V の説明

図は本邦最大のスマイレと最小のスマイレを配したものである。

- a. スマイレサイン 本邦スマイレ中最大の葉を有し根茎も太く、成葉は心円形、緑色で厚く波状の鋸歯がある。卵形長、幅共に 15cm に達す。花は淡紫色、花梗は短く葉長と匹敵する。

図は青森県岩木麓岩木神社境内樹蔭の産である。

- b. フモトスマイレ 関東地方浅山向陽の地に生ず。葉は卵状鈍鋸歯あり、下面淡紫色。花梗は数個叢生し葉柄の 3~4 倍あり。花は白花にして小。図は東京都下高水山頂の産である。
- c. コケスマイレ 邦産スマイレ中最小のものならん。屋久島黒味岳頂にのみ産する希品なるもツボスマイレの環境による一型ならん。

Plate VI の説明

図はナンザンスミレ、ナエバキスマイレ及びアオイスミレの葉脈部の断面である。アオイスミレは毛茸多く、ナエバキスマイレは平滑であり、ナンザンスミレは多少の短い毛茸が見られる。写真の所々に碳酸石灰の結晶が見られる。

Zusammenfassung

- Bei uns schätzt man Viola-Arten auf 60 mit zahlreichen Varietäten.
- Hybrid in der Natur kommt nicht selten vor. Dabei spielt Viola eizanensis Mak. fast immer eine grosse Rolle. (Plate I und II).
Viola dissecta Mak. = (V. eizanensis × V. yezoana Max)
Viola Savatieri Mak. = (V. eizanensis × V. mandsurica Becker)
- Gelb-bluehende Viola-Arten wachsen immer in alpiner Lage (Plate IV).
- Viola yakushimana Nakai ist kleinste Art. Viola vaginata Max. ist grösste Blätter tragende Art. (Plate V).
- Höchste Viola-Arten sind bei uns V. acuminata Le. deb., V. Thibaudieri F.S. und V. Raddeana Rgl. (Plate III.)
- Querschnitt der Blattnerven zeigt microscopisch kein besonderes Bild. (Plate VI).

Benz (a) anthracene 誘導体の合成

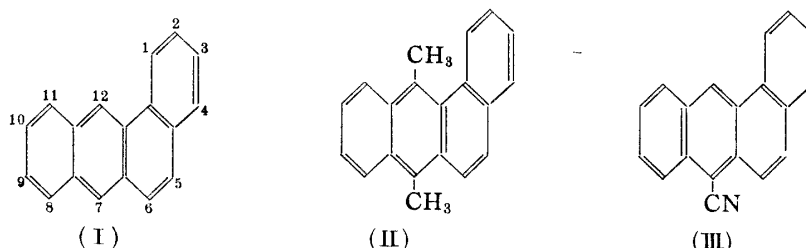
多田敬三, 滝谷玲子, 荒船静江

Keizo TADA, Reiko TAKITANI, Shizue ARAFUNE: Synthesis of
Benz (a) anthracene derivatives

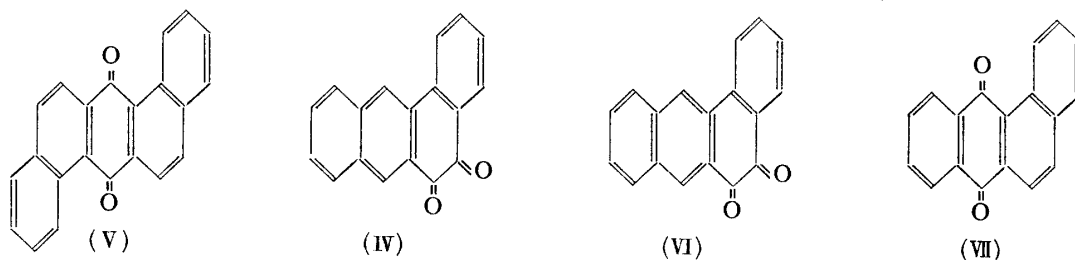
Benz (a) anthracene (I) はいわゆる “Kregion” を有する最もかんたんな炭化水素として知られ、理論化学的、有機化学的、生化学的に興味ある一つの重要な対象となつて居り、このもの自体はもちろんのこと多くの誘導体に関して、種々の角度からの研究が知られている。発癌性に関してはこのもの自体については今のところ士で、たとえあつたとしても極めて弱いものであると予想されているが、7,12-dimethyl 体 (II) は非常に強力な発癌性を有し 7-cyano 体 (III) も発癌性を有する。一方において発癌性と “Kregion” の π 電子密度との関係は理論的にも実験的にも色々すでに研究されて居り、多くの場合両者が平行する様な結果が出ているが例外も

もちろんある (例えば上記の II の化合物において CN は K Region の π 電子密度を低めるのに対して発癌性があるという事実がある。)

石館, 多田等は他方において発癌性炭化水素の発癌には, 生体内の代謝過程で必ず出来るとされているキノン類が重要な役割を演じているのではないかという仮定の下に, その研究の一環と



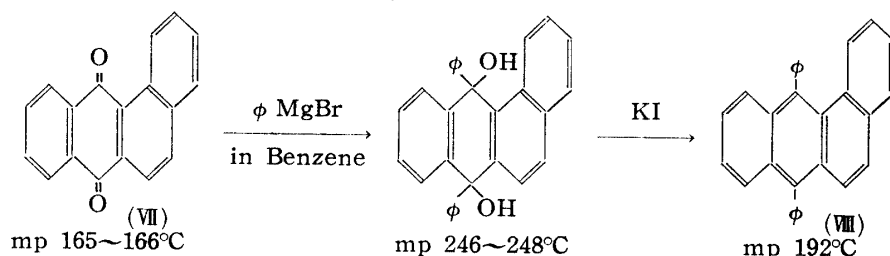
してそれ等のパラ系およびオルト系キノン類 (例えば Dibenz (a,h) anthra-5,6-quinone (IV), -7,12 quinone (V), Benz (a) anthra 5,6-quinone (VI), -7,12 quinone (VII) など) を合成し, その非水ポーラログラフィー¹⁾を行つて半波電位を測定した. これによつてそれ等の酸化還元電位を全く同一条件で測定し得たのであるがそれ等を比較することにより知見²⁾を得ているが (I) の誘導体のキノン類, 特に 7,12 に置換基のあるオルトキノン類 (5,6 位) については未だその化合物自体文献未記載のものであり, 従つて何等研究が行われていない現状である.



そこで著者等は (I) の 7,12 に phenyl, methyl, acetoxy, methoxy, halogene, cyan などの置換基を有し, しかもその K Region がキノンとなつたものについて研究を行う目的を以つて, 先づそれ等の母体である炭化水素類のうち次の様な (VIII), (IX), (XI), (XII), (XIII), (XIV) の 6 種のを合成した.

また (XV) については反応がうまく行かず未だ得られていない. これ等は文献既載の物質であるが一応それらについて報告する. なおこれ等の炭化水素類は何れも O_3 酸化を行つて 5,6, dihydro-5,6-diol となし更に適当に酸化してキノンとする予定で目下研究を続行中である.

1) 7,12-diphenyl-benz [a]anthracene (VIII)^{3,4)}

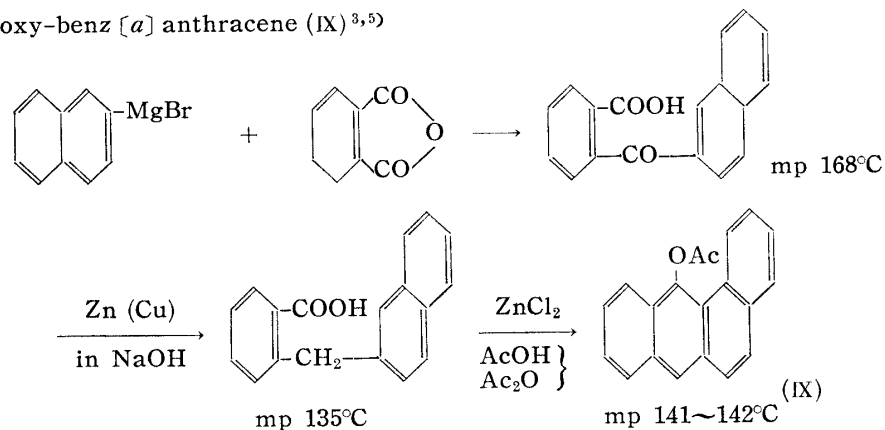
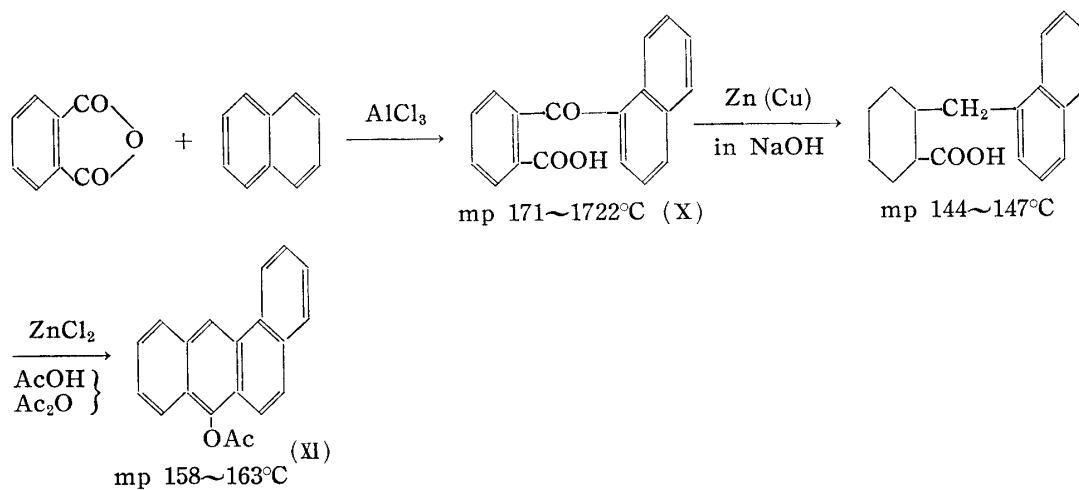
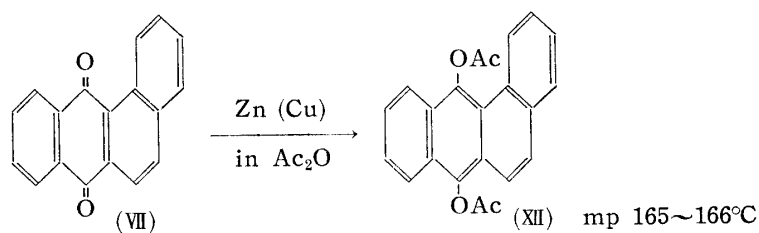
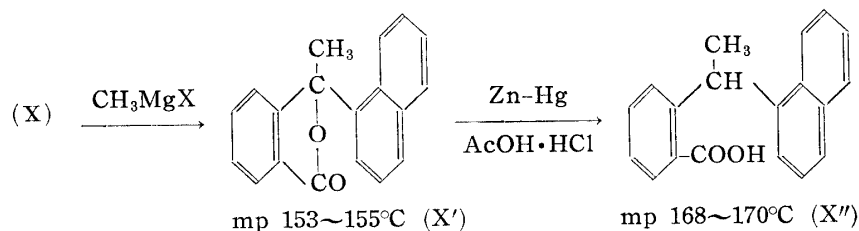


1) 石館, 多田: Pharm. Bull., 2, 266, 270, 272, (1954); 3, 309(1955).

2) 石館, 多田: Ibid., 6, 425(1958).

3) 中島: 第 90 回. 東大薬学部薬品分析学教室シンポジウム P 5.

4) E. Clar: Ber, 63, 119(1930); J. W. Cook: J. Chem. Soc., 1089(1930).

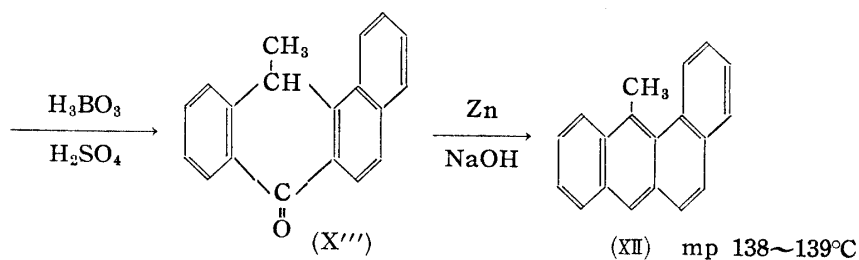
2) 12-acetoxy-benz [*a*] anthracene (IX)^{3,5)}3) 7-acetoxy-benz [*a*] anthracene (XI)⁶⁾4) 7,12-diacetoxy-benz [*a*] anthracen (XII)⁷⁾5) 12-methyl-benz [*a*] anthracene (XIII)⁸⁾

5) C. Weizmann et al. : J. Chem. Soc., 1367 (1935).

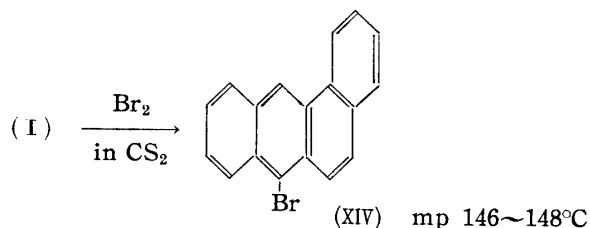
6) G.M. Badger et al. : J. Chem. Soc., 1728 (1950).

7) L.F. Fieser et al. : J. Am. Chem. Soc., 59, 1028 (1937).

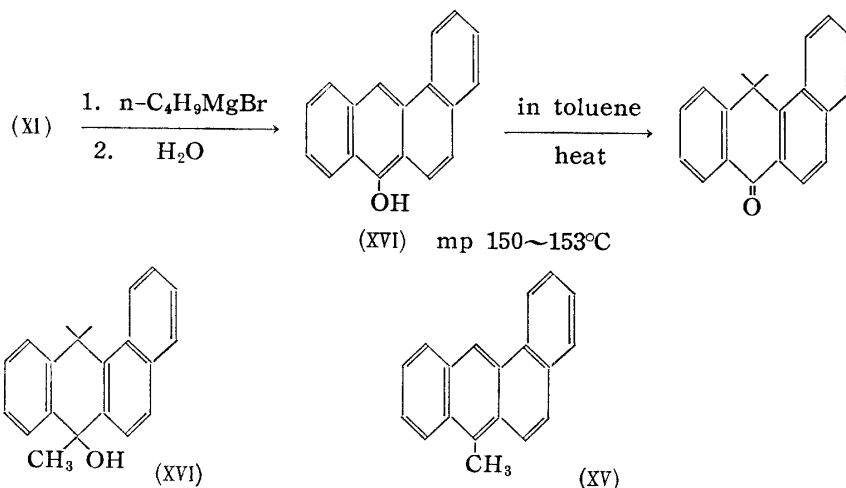
8) M.S. Newman : J. Am. Chem. Soc., 59, 1003 (1937).



6) 7-bromo-benz [a] anthracene (XIV)⁹⁾



7) 12-methyl-benz [a] anthracene (XV)⁶⁾



実験の部

(XI) の合成 無水フタル酸とナフタリンをベンゼン溶媒で Friedel Crafts 反応を行つて製した 2-(2-naphthoyl) benzoic acid (X) を Zn 末と NaOH で還元して 2-(2-naphthylmethyl)-benzoic acid を作りこのもの 4.6 g, 氷酢酸 29 cc, 無水酢酸 18.5 cc, 無水 ZnCl₂ 0.4 g にて 1 時間還流後水で分解. 粗結晶 (4.9 g) エタノールより再結. 淡黄色針状晶 (3.9 g) mp 158~163°C.

(XII) の合成 (VII) 1.0 g を無水酢酸 20 cc にけんすいし, これに硫酸銅溶媒で活性化した亜鉛末 1.0 g を入れ, 約 1 時間煮沸, 放冷後水中に注入, 析出せる結晶を濾過. エタノールより再結する. 収量 0.8 g.

(XIII) の合成 Mg 4.5 g, エーテル 120 cc, ヨードメチル 25.8 g より作ったグリニヤール試薬を, (X) 8.4 g. エーテル 120 cc, ベンゼン 150 cc の混合物中に 40~50°C に加温しながら滴加, 2 時間還流後分解, ベンゼン層より粗結晶を得. エタノールより再結, ラクトン (X') の収量 4.1 g.

次に (X') 2.9 g を Zn-Hg 17 g と濃塩酸 50 cc で Clemensen の還元を行い, (X'') 2.0 g を得. 次に (X'') 2.9 g に濃硫酸 30 cc, H₃BO₃ 1.5 g と処理して得られる (X''') を直に活性亜鉛と苛性ソーダで還元して, エタノールで再結. (XIII) の淡黄色板状晶 0.4 g を得た.

9) C. M. Badger, J. W. Cook : J. Chem. Soc., 409 (1940).

(XIV) の合成 (I) 1 g を CS_2 13 cc に溶解, ブロム 0.7 g を加え一昼夜放置後, 蒸発. 残渣を氷酢酸より再結, ピクラー特として血赤色の板状晶となし, ピクリン酸飽和の氷酢酸より再結, 次にエタノールと加温すれば容易に (XIV) が再生すると同時に再結晶が兼ねられる. (文献記載なし) 無色板状晶. 収量 0.6 g.

(XV) の合成 (XI) 3.3 g を, n-ブチルブロマイド 10.5 g と Mg 1.6 g より製したグリニヤール試薬と処理して Benz [a] anthranol-7 (XVI) の橙黄色結晶 2.4 g を得. このものは乾燥状態では安定であるがベンゼン溶液にして再結晶を行うと 221~250° で分解する淡黄色結晶に変化する. またベンゼン溶液を一昼夜放置するだけでもこの結晶の析出が見られる. 従つて次の操作に用いた (XVI) は反応直後のベンゼン層からの冷時析出物と, ベンゼンを低温で減圧濃縮して得られる結晶をトンプラート上に拡げて乾燥したものである. この分解点 235° 以上の淡黄色結晶は文献未記載で目下検討中である. (XVI) をトルエン中で煮沸異性化してアンスロン (XVI') となし, CH_3I と Mg で作ったグリニヤール試薬と処理したが, 目下のところ純粋な形では目的の (XV) を得るところまで行っていない. 生成物は殆んどすべて上記の高分解点の物質になってしまうため, 従つて (XV) を得るのにはこの方法ではあまりうまく行かないという決論に達し, 別の方法で合成中である.

Summary

Benz (a) anthracene derivatives having various meso-substituents such as methyl, phenyl, halogeno, cyano and acetoxy, shown in the below, were prepared according to the methods described in literature, in order to synthesize their o-quinones in the "Kregion": 7-methyl-benz (a) anthracene, 7,12-diphenyl-benz (a) anthracene, 7,12-diacetoxy-benz (a) anthracene, 7-acetoxy & 12-acetoxy-benz (a) anthracene, 7-bromo-benz (a) anthracene.

催眠薬の微量分析に関する研究 (第 1 報)

バルビツール酸誘導体のペーパークロマトグラフィー

友田正司, 神谷智子

Masashi TOMODA and Satoko KAMIYA: Studies on
Microanalysis of Hypnotics. I.

Paper Chromatography of Barbituric Acid Derivatives.

裁判化学上問題となる毒物の中でも催眠薬は非常に重要な位置を占めている. 最近の分析学の進歩によつてこの分野の薬物の分離検出法にも種々の改良がみられるが, 微量の催眠薬相互の分離同定法については未だ完全とはいえない. この領域の分析に対する有力な手段としてペーパークロマトグラフィーがとりあげられ, 既に多くの報告がみられるが¹⁻⁴⁾, 著者等は nor-ブチルアルコール: クロロホルム: アンモニア系, 及び iso-プロピルアルコール: クロロホルム: ア

1) 塚元, 吉村: 薬誌 78, 23 (1958).

2) J. Bäumlér: Mitt. Gebiete Lebensm. u. Hyg. 48, 135. (1957); C. A. 52, 266 d (1958).

3) W. Dietz, K. Soehring: Arch. Pharm. 290, 80. (1957); C. A. 52, 4736 d (1958).

4) L.G. Allgén: Scand. J. Clin. & Lab Inves. 9, 71. (1957); C. A. 52, 8255 c (1958).