

Title	Benzophenazine, Benz [a or b] acridineのquinone類の合成
Sub Title	The synthesis of quinones of benzophenazine and benz (a or b) acridine
Author	多田, 敬三(Tada, Keizo) 滝谷, 玲子(Takitani, Reiko) 岩崎, 静江(Iwasaki, Shizue)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1960
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.5 (1960.) ,p.16- 18
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000005-0016

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.

pharmakologisch wirkt subnekrotisch auf Muskel und Gefäße, doch viel schwächer als bei *Drosera rotundifolia*.

文 献

- 1) 浅野, 長谷: 薬学雑誌, **63**; 410, (1943).
- 2) Dieterle: Arch. pharm., **273**, 235 (1935).
- 3) Boy, Dutt: J. Indian Chem. Soc., **5**, 419 (1930).
- 4) Fieser, Dunn: J. Amer. Chem. Soc., **58**, 572 (1936).
- 5) Macbeth, Price, Winor: J. Chem. Soc., 325 (1935).
- 6) Winzor: J. Chem. Soc., 336 (1936).
- 7) 浅野, 長谷: 薬学雑誌 **63**; 90 (1943).

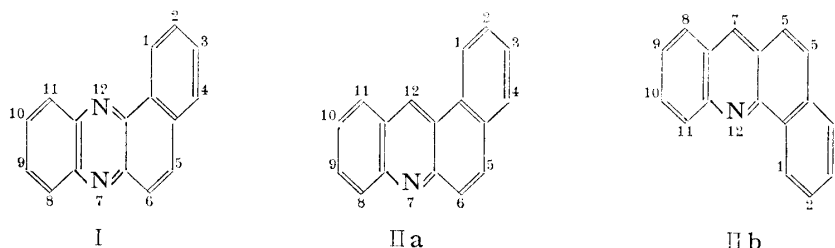
Benzophenazine, Benz [a or b] acridine の quinone 類の合成

多田敬三, 滝谷玲子, 岩崎静江

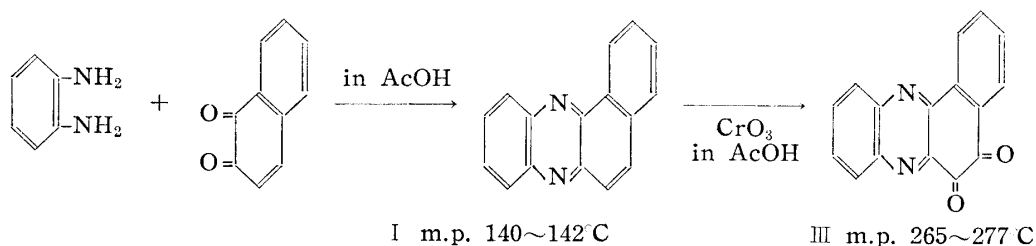
The synthesis of quinones of benzophenazine and benz (a or b) acridine

Keizo Tada, Reiko Takitani, Shizue Iwasaki (Arafune)

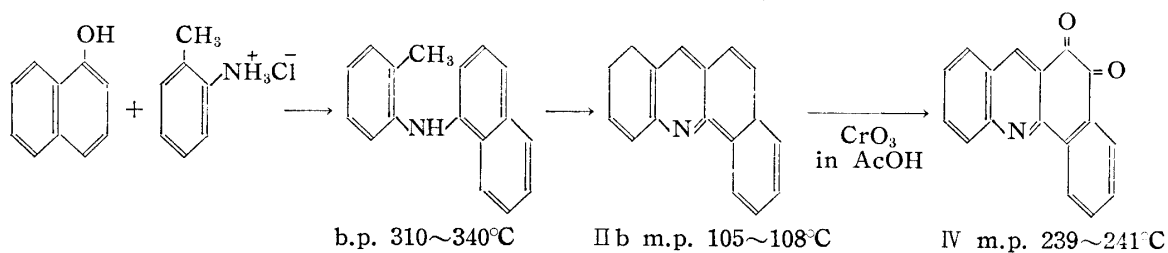
Benz [a]anthracene 骨核中, メソ位の C を N に換えた Benzophenazine [I], Benz [a]acridine [IIa] Benz [c]acridine [IIb] の発癌性についてはすでにかなり研究されている. 著者等はそれ等のキノン類の発癌性をしらべる目的で, それ等を合成したが, IIa に関しては今のところ目的とするものが得られていない.



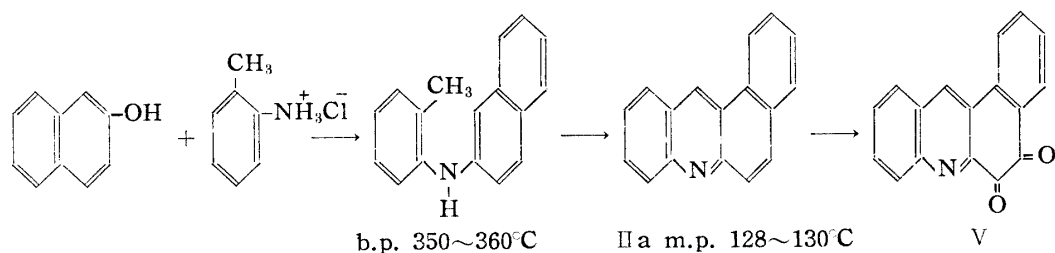
1. Benzophenazine-5,6-dione (III)



2. Benz [c]acridine-5,6-dione (IV)



3. Benz[a]acridine-5,6-dione (V)



(I)→(III)は Otto Fischer 等の方法¹⁾により比較的かんたんに得られた。(IIb)→(IV)は文献記載がないが、J. V. Braun 等が(IIb)の 5,6-dihydro 体をクロム酸々化して(IV)を得ている²⁾のに準拠して行なつたところかんたんに(IV)を得ることができた。

(IIa)→(V)は記載はもちろなく、(IIb)と同様に行なつたが原料回収に終わった。そこで条件をいろいろ変えて酸化したが、何れも原料回収と他の不明のものを得たに止つた。また(IIb)に関してその 7,9-dimethyl 体をオスミン酸々化して 5,6-dihydro-5,6-diol 体を得ている例³⁾があるので(IIa)について試み、まず 5,6-diol 体を得て、それから酸化しようと試みたが、これは今のところ少量の原料回収と、目下検討中の物質を得ているだけである。(IIa)と(IIb)の主要共鳴構造数は両者とも 7 個で、5-6 の二重結合の頻度はやはり両者とも $\frac{6}{7}$ で変わらず、また生成系の 5,6-dione の主要共鳴構造数も両者とも 6 個である。

この様に共鳴構造の点から見ると全く同一のものが、酸化に対しての態度が非常に異なるのは多分 N 原子と angular のベンゼン核との立体的関係の差異によるものと推定出来るが、その点は未だはつきりしない。なお(IIa)の酸化生成物については目下検討中である。

実 験 の 部

(III) の合成

(I) の合成³⁾ *o*-phenylenediamine 3.6 g と β -Naphthoquinone 5.3 g を氷酢酸中で 5 分間加熱して製した粗製の (I) 5.2 g をベンゼン溶媒でアルミナクロマトにより精製、最初の溶出部分より mp 140~142°C (ベンゼンより再結晶)の黄褐色結晶 2.9 g を得た。

(I) の酸化 上に得られた (I) 2.5 g を氷酢酸 20 cc 無水酢酸 6 cc の混合溶媒中に溶かし、無水クロム酸 7.5 g の氷酢酸 (38 cc) 溶液を滴下して 5~10 分加温して酸化、水洗、アルコール、ベンゼン同量混液で洗条後、氷酢酸より再結晶し mp 265~277°C (分解)の黄褐色結晶 0.5 g を得た。

元素分析	$C_{16}H_8O_2N_2$		
理論値	C 73.84	H 3.10	N 10.77
実験値	C 73.65	H 2.89	N 10.56

(IV) の合成

(IIb)⁴⁾の合成 α -naphthol 25 g と *o*-toluidine-HCl 22 g を 230~240° で 5 時間加熱しアルカリ性で水蒸気蒸溜・エーテル抽出後、得られた粘稠な油を蒸溜、bp 310~340°C の部分を集め 20 g の *O*-tolyl- α -naphthylamine を得た。このうちの 3 g を PbO 30 g と 280°C に 1 時間加熱、最初エタノール次にエーテ

- 1) O. Fischer, E. Schindler : Chem. Ber., **39**, 2238 (1906).
- 2) Chem. Ber., **55**, 3675 (1922).
- 3) Badger : J. Chem. Soc., (1950) 1809.
- 3) Witt : Chem. Ber., **20**, 571 (1887). ; 吉岡, 池田, 米谷 : 薬誌 **76**, 30 (1956).
- 4) Ulmann et al. : Chem. Ber., **37**, 2922 (1904).

ルで抽出し、溶媒除去したものを含水エタノールより再結晶。mp 105~108°C の橙黄色の針状結晶 0.9 g を得た。

元素分析

理論値	C 89.08	H 4.80	N 6.11
実験値	C 88.62	H 4.86	N 5.83

(IIb) の酸化 (IIb) 0.5 g を氷酢酸 16 cc 中, CrO₃ 1.5 g と 40 分間煮沸酸化後, 放冷析出せる赤色の結晶は (IIb) のクロム酸塩であるが, これを熱氷酢酸に溶解し, 過剰のアンモニア水で処理し (IIb) の粗結晶を得た。これを氷酢酸で再結晶して mp 239~241°C (文献値 242°C) の橙赤色の結晶 0.2 g を得た。

(IIa) の合成⁴⁾ β-naphthol 26.5 g, o-toluidine-HCl 25 g を前と同様に反応後 350~360°C の溜分を集め, O-tolyl-β-naphthylamine 25.8 g を得た。この 4 g を PbO 40 g と前と同様に処理して (IIa) mp 123~128°C 0.4 g と mp 123~126°C 0.8 g. 計 1.2 g を得た。これをピクラー特とし, さらに外してからアルミナクロマトにより精製すると mp は 128~130°C となった。

元素分析

理論値	C 89.08	H 4.80	N 6.11
実験値	C 88.66	H 4.61	N 5.85

Summary

Some quinones of benzophenazine and benz (b) acridine were synthesized in order to investigate their spectra and carcinogenic activities. Benz (a) acridine was, however, not obtained by oxydation with chromic acid under various conditions. Further investigation is now being made to synthesize the substance that was not obtained this time and also on the difference of the behaviors against oxydation of benz (a) and benz (b) acridine.

Benz [a] anthracene 誘導体の研究 (第 2 報)

多田 敬三, 滝谷 玲子

A study of benz (a) anthracene derivatives

Keizo Tada, Reiko Taktani

前報¹⁾ につづいて, Benz [a] anthracene [I] のメソ位 (7, 12) に置換基を有する炭化水素を合成し, さらに今迄の [I] のメソ置換体と共に, 5,6-dihydro-5,6-diol の合成を試みた。まず, 炭化水素としては, [I] の 7-chloro 体 [II], 7-cyano 体 [III], を得た。5,6-dihydro-diol としては, 7-bromo [IV], 7-chloro [V], 7,12-dimethyl [VI], 7,12-diphenyl [VII] を合成したが, 7-cyano, 7 or 12-acetoxy, 7-12-diacetoxy 体についてはオスミン酸の附加生成物は得られたが, その加水分解が成功せず今迄のところ目的物を得ていない。また 7-methyl 体は予期²⁾ に反してエステル生成が極めて遅いことを見出した。なおこのものの dihydro-diol 体も得られていない。Badger 等はクロロホルム中で種々の置換基を有する [I] の OsO₄ 附加速度を比色法により測定²⁾ しているが, 7-methyl 体は速い方に属している。なお Badger 等はジオールの

1) 本誌 No. 4 (1958) 32~36, C. A.,

2) J. Chem. Soc., (1949) 462.