

Title	Benz [a] anthracene誘導体の研究(第2報)
Sub Title	A study of benz (a) anthracene derivatives
Author	多田, 敬三(Tada, Keizo) 滝谷, 玲子( Takitani, Reiko)
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.18- 20
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	
Genre	Technical Report
URL	<a href="https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000005-0018">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000005-0018</a>

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.

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, CrO<sub>3</sub> 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<sup>4)</sup> 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

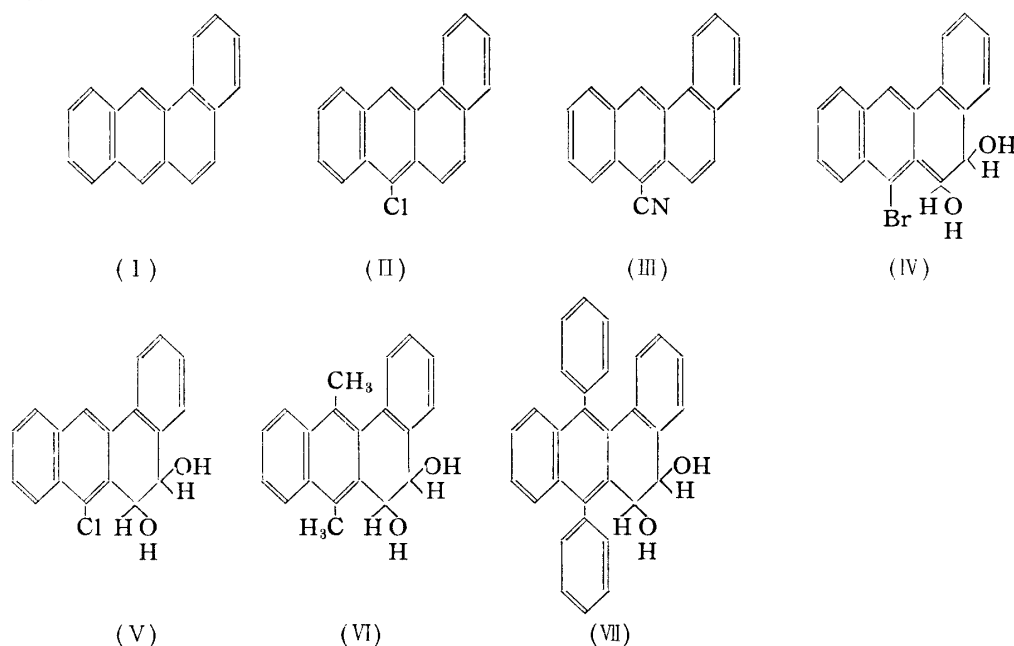
Keizo Tada, Reiko Taktani

前報<sup>1)</sup> 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<sup>2)</sup> 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 OsO<sub>4</sub> 附加速度を比色法により測定<sup>2)</sup> 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.

単離は行なっていない。



### 実 験 の 部

(II) の合成

(I) 1.5 g を四塩化炭素 10 cc に溶解し sulfuryl chloride 2.3 cc を加えて室温に 8 日間放置後、溶媒を溜去し残渣をアルミナクロマト(溶媒ベンゼン)で精製後、ベンゼン、アルコールから二度再結晶し mp 146~148°C の黄色板状晶 0.2 g を得た。

(III) の合成<sup>4)</sup>

7-bromo-benz[a]anthracene (VIII)<sup>5)</sup> 2.2 g, シアン化第一銅 2.2 g, benzylcyanide 5 cc の混合物を 190~200°C で 6 時間攪拌しながら反応, 冷後 20% 熱塩酸 30 cc で分解, 一夜放置後沈澱を濾別後ベンゼンに溶解濾過後, ベンゼンを溜去, 氷酢酸より再結晶して mp 184~186°C の黄色針状晶 0.2 g を得た。

(IV) の合成<sup>5)</sup>

(VIII) 0.6 g を無水ベンゼン 23 cc に溶かし, 無水ピリジン 0.5 cc を加え, OsO<sub>4</sub> 0.5 g 入りアンプルをそのまま入れ上からガラス棒で粉碎し, 共栓にて密栓, 室温にて暗処に 2 昼夜放置, 折出した暗紫色のオスミン酸エステルを濾別せず, そのままこれにメチレンクロライド 30 cc と, マンニト 5 g を含む 3% 苛生カリ 50 cc を加え, 室温で 7 時間振盪して加水分解し, 下層の有機溶媒層を分取, 水で 3 回洗滌後, 乾燥, 溜去し, 残渣をベンゼンより 2 回再結晶して mp 169~170°C の白色結晶 0.3 g を得た。

元素分析

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br

	C	H
計算値	63.36	3.84
実験値	63.45	3.99

(V) の合成<sup>6)</sup>

(II) 0.5 g, 無水ベンゼン 20 cc, 無水ピリジン 0.5 cc, OsO<sub>4</sub> 0.5 g の混合物を室温で 6 日放置し, (IV) と

3) C. A. **42**, 7411 (1948).

4) J. Chem. Soc., (1940) 409~412. Compt.-rend., **226**, 1852 (1948).

5) 本誌前報参照。

6) J. Chem. Soc., (1948) 172 : J. Am. Chem. Soc., **73**, 5178 (1951). を参考として行なった。

同様に加水分解，得られた粗結晶をベンゼンより再結晶して mp 181~185°C (分解) の白色結晶 0.3 g を得た。

元素分析	$C_{18}H_{13}O_2Cl$	
	C	H
計算値	72.86	4.42
実験値	72.88	4.38

## (VI) の合成

(I) の 7,12-dimethyl 体 1.03 g を無水ベンゼン 40 cc,  $OsO_4$  1.0 g 無水ピリジン 1.0 cc と混合し，3 日室温にて放置後，上述と同様に処理して白色の粗結晶 1.05 g を得。メタノールより再結晶 2 回行い，mp 166~169°C の白色針状晶 0.84 g を得た。(文献値 171~172°C) そのうちの 50 mg を無水酢酸とピリジンよりアセチル化して，石油エーテルより再結晶して mp 151~154°C のジアセタート 30 mg を得た。

## (VII) の合成

(I) の 7,12-diphenyl 体 0.75 g，無水ベンゼン 25 cc，無水ピリジン 0.5 cc， $OsO_4$  0.5 g の混合物を室温で 7 日間放置，上述と同様に処理し氷酢酸より再結晶して mp 280~283°C (分解) の白色結晶 0.4 g を得た。

元素分析	$C_{30}H_{22}O_2$	
	C	H
理論値	86.93	5.35
実験値	86.70	5.32

(但し  $P_2O_5$  1 mmHg 110°C 乾燥)

## Summary

The authors have been continuously investigating on the benz (a) anthracene since they reported in the previous paper. In this report, they mention the synthesis of the various derivatives which have the following mesosubstituents and some 5, 6-dihydro-5,6- diol;

- 7-chloro-benz (a) anthracene
- 7-cyano-benz (a) anthracene
- 7-bromo-5, 6-dihydro-5, 6-dihydroxy-benz (a) anthracene
- 7-chloro-5, 6-dihydro-5, 6-dihydroxy-benz (a) anthracene
- 7, 12-dimethyl-5, 6-dihydro-5, 6-dihydroxy-benz (a) anthracene
- 7, 12-diphenyl-5, 6-dihydro-5, 6-dihydroxy-benz (a) anthracene

## アスピリンの腸管吸収促進剤の研究

宮本貞一，高見沢博子，三島和子

## Study on the absorption accelerants of aspirin in the intestinal canal

Sadaichi MIYAMOTO, Hiroko TAKAMIZAWA, Kazuko MISHIMA

アスピリンは，サリチル酸属の代表的解熱鎮痛剤として，また慢性関節リュウマチの疼痛抑制剤として一般に知られている。慢性リュウマチの疼痛抑制剤には解熱剤としてよりもはるかに大量投与を必要とするために胃腸障害，食欲不振その他好ましからぬ副作用をもつところヘコーチゾンやプレドニゾン等のホルモンの効果が知られるに至り，この方面におけるアスピリンの使用は一時見棄てられた感があつた。しかるに近時これらのホルモンに副作用の現われることおよび