

$C_{32}H_{28}O_{14}$ 計算値 C 60.35 H 4.43 実験値 C 60.42 H 4.16

物質 A よりロイコメロンアセテート 物質 A 3gを 3% NaOH 液100cc と約 1 時間かきまぜれば漸次溶解して褐色液となる。少量の不溶物を濾去し塩酸で酸性にし析出した褐色の沈澱を濾取水洗し、乾燥後氷酢より 1 回再結晶すれば褐色の結晶性物質約 1g を得、これを無水酢酸と 1 滴の濃硫酸でアセチル化し、生成物を氷酢酸でアルコールから再結晶すれば mp 225~227° の黄色針状晶となる。これをロイコメロンペンタアセテートと混融するのに融点降下を認めない。

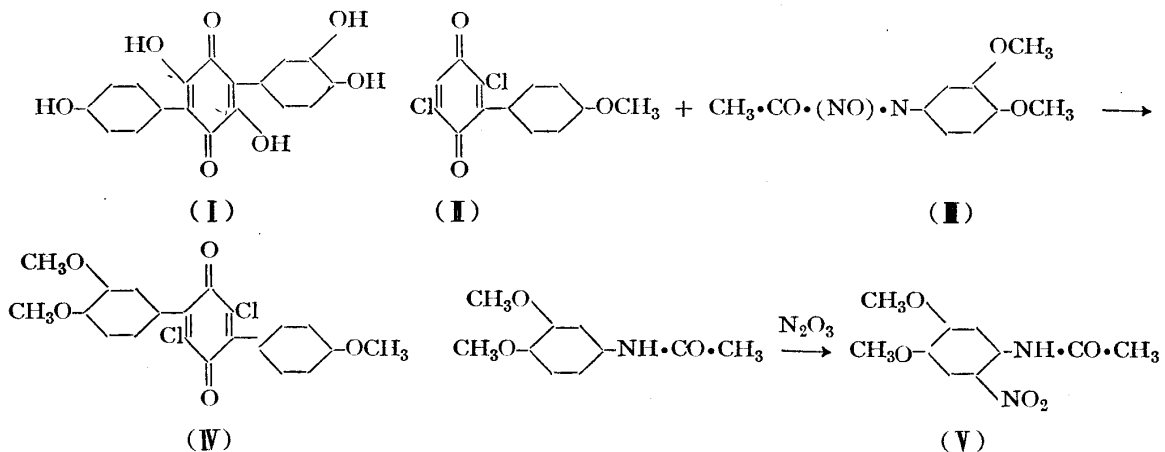
$C_{28}H_{22}O_{12}$ 計算値 C 61.07 H 4.03 実験値 C 61.43 H 4.20

赤木満洲雄：クロカワの色素成分研究 (第2報)

(Lencomelon の合成)

著者はさき⁽¹⁾に食用キノコのクロカワ *Polypoms leucomelas* Fr. から褐色の色素ロイコメロンを分離し、その構造に対し (I) を推定した。このたびこれを合成してその構造を確定することが出来た。

最近⁽²⁾著者は 2,5-Dichlor-benzoquinone に N-Nitrosoacetyl-arylamine を作用させてアリル基を 1 個ずつ段階的に結合する事が出来、この際異つたアリル基を結合させて非対称型の 2,5-Dichlor-3,6-diaryl-benzoquinone を合成し、これをアルカリで処理して容易に非対称型ポリポール酸系化合物に到達できることを知った。著者は始めこの方法によつてロイコメロンを合成しようとし、先ず 2,5-Dichlor-3-anisyl-benzoquinone (II) を製し、これに 4-Acetamino-veratrol の N-ニトロソ体 (III) を作用させて 2,5-Dichlor-3-anisyl-6-veratryl-benzoquinone (IV) を合成しようと企てた。しかし 4-Acetamino-veratrol を常法のように亜硝酸ガスで処理することによつては N-Nitroso 体 (III) を得ることが出来なくて、常に 5-Nitro-4-acetamino-veratrol (V) を得るに過ぎなかつた。恐らく 4-Acetamino-veratrol を NOCl⁽³⁾ で処理すればニトロソ体を得られるであろうが、NOCl の入手が困難であつたのでこの計画を一先ず中止した。そして (III) の代りに Günther⁽⁴⁾ 氏反応により 4-Amino-veratrol のジアゾ溶液に酢酸ナトリウムを加えたものを (II) に作用させて veratryl 基を結合させ (IV) を合成することが出来た。



Günther はかつて芳香族アミンのジアゾ溶液を酢酸ナトリウムの存在でベンゾキノンのアルコール溶液に作用させて Aryl-quinone 類を合成した。この反応は Monoaryl-benzoquinone のほかに Di⁽⁵⁾-, Tri⁽⁶⁾-, Tetra-aryl-

(1) 薬学雑誌, 62, 129 (1942)

(2) 同上, 62, 195 (1942)

(3) J. Chem. Soc. 1940. 369

(4) A.P. 1, 735, 432 : C. 1930. II 137

(5) Kvalnes: J. A. C. S. 56, 2478 (1934)

(6) 浅野・龜田: 薬学雑誌, 59, 768 (1939)

benzoquinone を同時に生成するが、後の3者の分離が困難なためにこの反応をこれらの合成に應用することは不適当とされ、水蒸気蒸留によつて比較的容易に分離出来る Mono-aryl-benzoquinone の合成に用いられて来た。

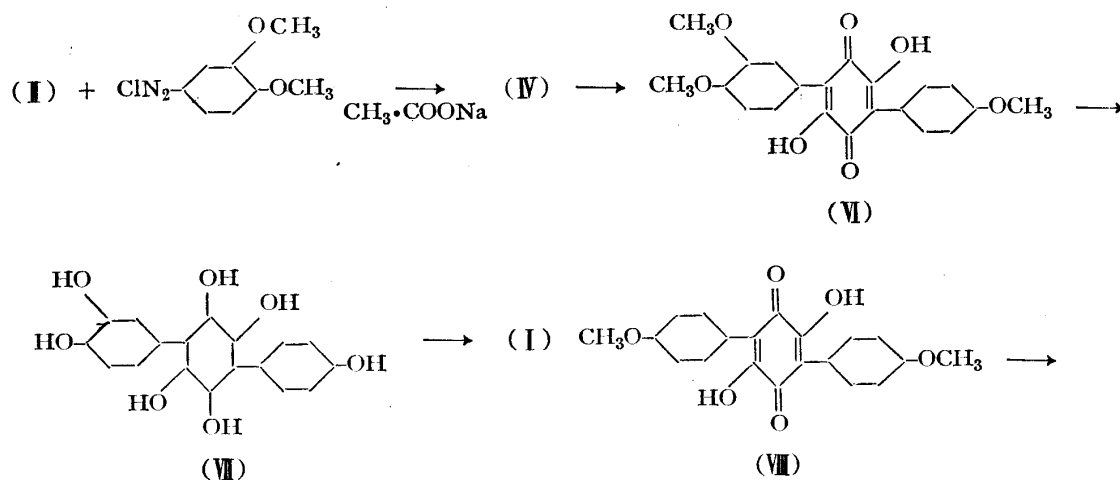
前記の 2,5-Dichlor-3-anisyl-benzoquinone (II) はキノン核中の空位はただ1個あるだけで、これをアリル化する時の成績体はただ1種だけに限られている。著者はかつて 2,5-Dichlor-aryl-benzoquinone 類を合成した時の経験によつて Monoaryl 体と Diaryl 体の有機溶剤に対する溶解度には可成り著しい差があることを知つたので、前述の反応を行う際に未反応の原料と生成物との分離も恐らく容易に行われるだろうことは予想し得る所である。果して 2,5-Dichlor-3-anisyl-6-veratryl-benzoquinone (IV) は反応液中から既に結晶として殆んど純粋に析出して来て、極めて容易に分離することが出来た。

次でこれをアルカリで処理して 2,5-Dihydroxy-3-anisyl-6-veratryl-benzoquinone (VI) を得た。かつて Kögl⁽⁷⁾ がアトロメンチンヂメチルエーテル (VIII) よりアトロメンチン (IX) を得た様にこれを氷醋中でヨード水素酸と加熱した。これによつて脱メチルと同時に還元されてハイドロキノン体 (VII) を生成する。この物を直接に、またはアセチル化してそのアセテートを純粋に分離しようと試みたが成功しなかつた。恐らくこの時のヨード水素酸の反応は單純な脱メチルと還元だけではなく複雑な副反応をも伴うものであろう。

よつてこのハイドロキノン体 (VII) を粗製のまま稀 NaOH 液中に投じてかきまぜれば、空気によつて酸化されてキノン体となると共に溶解して褐色液となる。これを酸性にして Dihydroxy-diaryl-quinone 体を析出させ、氷醋から再結晶すれば褐色の結晶となる。この物はクロカワより得たロイコメロン色素と外觀、溶解度、呈色反應などが近似しているが、固有の融点を示さないで、これをアセチル化してそのアセテートとして、これをロイコメロンペンタアセテートと比較した。混融試験の結果は両者が全く同一であることを知つた。

これによつてロイコメロンの構造は 2,5-Dihydroxy-3-(4'-hydroxy-phenyl)-6-(3',4'-dihydroxyphenyl)-benzoquinone (1,4) (I) であることを確定した。

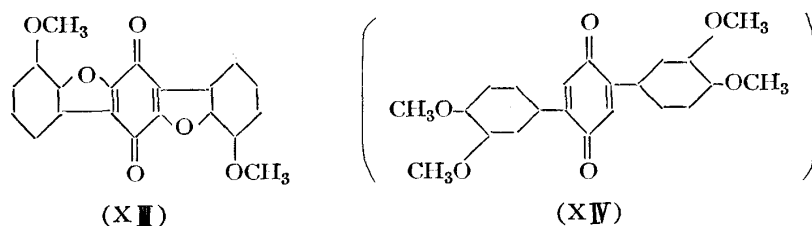
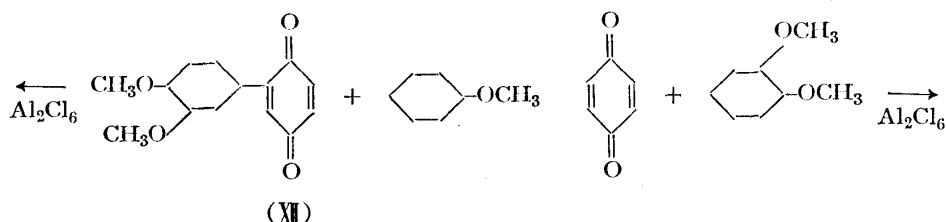
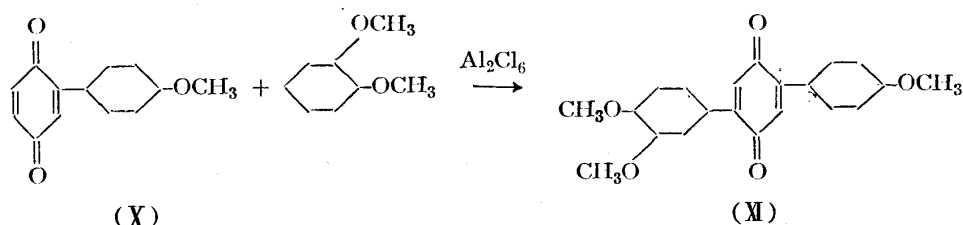
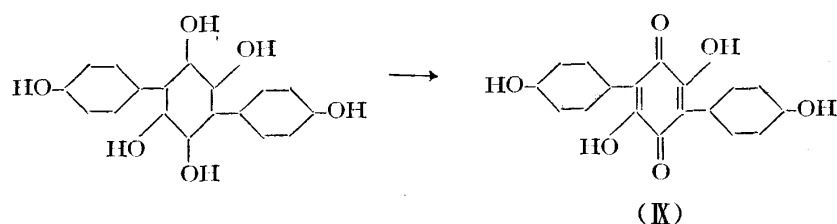
これより前著者は 2-Anisyl-5-veratryl-benzoquinone (X) を合成し、次でそのキノン核に -OH⁽⁸⁾ 基を移入して 2,5-Dihydroxy-3-anisyl-6-veratryl-benzoquinone (VI) を合成しようと企て、*p*-Anisyl-benzoquinone (X) に Al₂Cl₆ の存在でベラトロールを結合させて (X) を得ようとして成功せず、また新たに Veratryl-benzoquinone (XI) を合成してこれに Al₂Cl₆ の存在でアズールを結合させて (X) を得ようとしてこれまたその目的を達することが出来なかつた。この事はかつて Pummerer⁽⁹⁾ がベンゾキノンに Al₂Cl₆ の存在でベラトロールを結合させて Diveratryl-benzoquinone (XIV) を得ようとして成功せず僅かに少量の 5',5''-Dimethoxy-terphenylen-2,6':5,6''-dioxyl-3,6-quinone (XIII) を得たに過ぎなかつた事実を想起せしめる。



(7) Ann. 465, 251 (1928)

(8) 浅野・龜田：上掲

(9) Ber. 66, 792 (1933)



この研究に対し御懇篤な御指導を賜わつた東大菅沢、浅野両教授に篤く感謝する。元素分析は今井晃久氏の勞によることを深謝する。研究費の一部は文部省科学研究費を以て支辨した。併せて謝意を表する。

実験の部

2,5-Dichlor-3-anisyl-benzoquinone (1, 4) 2,5-ジクロールキノン 5g をアルコール 200cc, エーテル 150cc の混液に温めて溶かし, 20° に冷えた後ニトロゾメタセチン 6g を加えれば直ちに溶けて暫らくして盛んに窒素ガスを発生しながら液は漸次暗赤色になる。一夜室温に, 更に一夜氷室に放置し, 析出した Dichlor-dianisyl-benzoquinone の褐色結晶を濾去し, 濾液を減圧で約半量に濃縮して氷室に放置する。析出した暗赤色の結晶を濾取し, アルコールで洗つたのち水蒸気蒸留して混在している未反応のジクロールヒノン を留去し, 蒸留残渣を濾取し, アルコールより再結晶すれば mp $132\sim 133^\circ$ の赤色板結晶となる。得量 3.0g

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_2$ 計算値 C 55.12, H 2.82 実験値 C 55.18, H 2.91.

2,5-Dichlor-3-anisyl-6-veratryl-benzoquinone (1, 4) 4-アミノ・ベラトロール 3.5g に氷と塩酸 8cc を加え, 氷冷しかきませながら亜硝酸ナトリウム 3g を水 6cc に溶かした液を加えてジアゾ化する。これに酢酸ナトリウム 20g を加えて溶かす。別に 2,5-ジクロール-3-アニシルベンゾキノン 3g をアルコール 300cc, エーテル 90cc に温めて溶かし約 30° に冷えたものに, 上記のジアゾ液をかきませながら滴下する。暫らくして盛んに窒素ガスを発生し, 液は次第に赤色となりやがて褐色の濁つた液となる。滴加後更に 5 時間かきませたのち一夜氷室に放置し, 析出した結晶性物質を濾取し, 水洗して酢酸ナトリウムを除けば褐色の葉状結晶を得る。氷醋より再結晶すれば mp $226\sim 227^\circ$ の赤褐色葉状結晶となる。得量 1.2g

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{Cl}_2$ 計算値 C 60.14, H 3.85 実験値 C 60.46, H 4.02

2,5-Dihydroxy-3-anisyl-6-veratryl-benzoquinone (1, 4) 前項の化合物 1g をアルコール 50cc, 10% KOH 液 50cc 中に浮遊させ $20\sim 40^\circ$ で 2 時間かきませれば次第に溶けて紫色溶液となる。濾液に 100cc の水

を加えたのち酢酸酸性にすれば褐色のもやもやの沈澱を析出する。温めて沈澱を凝縮させ、軽く吸引濾過し、水洗、乾燥後 400cc のトルオールから再結晶すれば mp 257~259° の褐色絹糸様の光沢ある針状結晶となる。得量 0.7g.

$C_{21}H_{18}O_7$ 計算値 C 65.97, H 4.75 実験値 66.17, H 4.77

2,5-Dihydroxy-3-(4'-hydroxyphenyl)-6-(3', 4'-dihydroxyphenyl)-benzoquinone (1, 4), ロイコメロン
前項の化合物 0.3g 氷酢 10cc, ヨード水素液 ($d=1.7$) 8cc と還流冷却管を装して煮沸すれば、結晶は次第に溶けて褐赤色溶液となり、次で次第に白色物質を析出して来る。2 時間煮沸したのち冷やして析出物を濾取し、氷酢次で水で洗う。この白色物質は濾している間に空気に触れて次第に着色する、殊に水洗の時に著しく着色する。速やかに洗つたのち陶土板上に圧して真空デシケーター中で乾燥して灰白色の粉末 0.1g を得た。これを氷酢から再結晶して精製し様としたが徒勞に帰したので、アセチル化して Acetate として精製しようと試みた。そのアセテートの粗製品は帯褐白色でこれをアルコールから再結晶をくり返せば白色結晶となるが明確な結晶型を示さない、mp 199~203° で遂に単一な物質を得ることが出来なかつた。

よつて上記の灰色の粉末 0.2g を 3% NaOH 液 80cc 中に加え 30 分間かきまぜれば大部分溶けて褐色液となる。濾過して不溶物を除き、濾液を塩酸酸性にすれば褐色の沈澱を生じる。濾取、水洗、乾燥後、氷酢から再結晶すれば褐色葉状晶となる。mp 320° 以上、得量 0.05g.

$C_{18}H_{12}O_7$ 計算値 C 63.51, H 3.56 実験値 C 63.41, H 3.36

2,5-Diacetoxy-3-(4'-acetoxyphenyl)-6-(3', 4'-diacetoxyphenyl)-benzoquinone (1, 4), ロイコメロンペンタアセテート 前項の化合物 0.1g を無水酢酸 5cc, 濃硫酸 1 滴に溶かし暫らく煮沸すれば橙赤色液となる。そのまま一夜室温に放置し水を加えて無水酢酸を分解し、析出した黄色結晶を濾取し、氷酢から再結晶すれば mp 226~227° の黄色針状晶となる。得量 0.1g である。これをロイコメロンペンタアセテートと混融するに融点の降下を認めない。

$C_{28}H_{22}O_{12}$ 計算値 C 61.07, H 4.03 実験値 C 61.11, H 4.06

5-Nitro-4-acetamino-veratrol 4-アセタミノ・ベラトロール 5g を氷酢 100cc と無水酢酸 10cc に溶かし 5~7° を保つて静かにかきまぜながら亜硝酸ガスを通じる。液は次第に黄色となる (この時 5~6 時間亜硝酸ガスを通じても緑色とならない)。約 3 時間でガスの通導をやめ、冷水中にかきまぜながら注加すれば黄色の結晶を析出する。これを吸濾し陶土板上に乾燥する。この物は mp 197~199° で熔融時に爆発しない。熱湯から再結晶すれば mp 198~199° の黄色長針状晶となる。得量 4g。この物は Jone, Robinson 法により 4-アセタミノベラトロールを稀硝酸でニトロ化して得た 5-ニトロ-4-アセタミノ・ベラトロールと混融するに融点降下を認めない。

$C_{10}H_{12}ON_2$ 計算値 C 50.00, H 5.04 実験値 C 50.18, H 5.13

Veratryl-benzoquinone (1, 4) 4-アミノ・ベラトロール 15.3g に氷と 30cc の塩酸を加えてかきまぜてほとんど溶解させ、これを氷冷しかきまぜながら亜硝酸ナトリウム 7g の冷水溶液を滴加しジアゾ化し、酢酸ナトリウム 54g を加えて溶かす、別にベンゾキノン 10.8g をアルコール 400cc に溶かした液を 5° 以下に冷やしかきまぜながら前記のジアゾ液を滴加する。暫らくして盛んに窒素ガスを発生し液は次第に暗赤色となり濁つて来る。滴加し終つて更に 4~5 時間かきまぜた後一夜氷室に放置する。析出物を濾取しアルコールで洗う。得た暗赤色の結晶性物質をリグロインと煮沸して少量の暗褐色の不溶物を除き、リグロインからの析出物を 80% 酢酸次でアルコールから再結晶して mp 134~135° の赤色葉状晶を得る。得量 7g である。

$C_{14}H_{12}O_4$ 計算値 C 68.83, H 4.96 実験値 C 68.77, H 5.04

Veratryl-hydroquinone 前項のベラトリルキノンを 1g をアルコール 15cc に浮遊させ、塩酸と塩化第一錫少量ずつを加えて少し温めれば次第に脱色しながら溶けて微黄色の澄明液となる。これに濁りかけるまで温湯を加えて放冷すれば帯黄白色結晶性物質を析出する。これを酢酸エチルから再結晶すれば mp 173~175° の白色結晶となる。得量 0.7g である。この物は貯藏中空気にふれて次第に赤変する。

$C_{14}H_{14}O_4$ 計算値 C 68.26, H 5.73 実験値 C 68.00, H 5.67

Veratryl-hydroquinone-diacetate (i) 前項のヒドロキノン 0.5g を無水酢酸 10cc に溶かし濃硫酸 1 滴を加えて一夜室温に放置した後、水中にかきまぜながら注加し析出した白色結晶物質をアルコールから再結晶すれば mp 107~108° の葉状晶となる。得量 0.45g である。

$C_{18}H_{18}O_6$ 計算値 C 65.42, H 5.49 実験値 C 65.16, H 5.53

(ii) ベラトリル・キノン 0.5g に無水酢酸 20cc, 無水酢酸ナトリウム 0.2g, 亜鉛末 0.5g を加えて 2 時間煮沸すれば漸次脱色して無色の液となる。熱時濾過して亜鉛末を熱水醋で洗い、洗液を濾液に合し冷後かきまぜながら水中に注加すれば白色結晶性物質を析出する。これをアルコールから再結晶すれば, mp 107~108° の白色葉状晶となり前記 (i) 法で得たものと混融するのに融点の降下を認めない。得量 0.4g。

Veratryl-benzoquinone と アニゾールの Al_2Cl_6 の存在での反応 次の様に条件をかえて反応を行つた。またこの反応は湿気を忌むので原料は特にその乾燥に注意し、湿気を防いだ三頸コルベンを用いて行つた。

(i) アニゾール 45g を 0° に保ちかきまぜながら塩化アルミニウム 11g を少しずつ加えれば溶解して緑色の液となる。次で更に 0° に保ちかきまぜながらベラトリルキノン 10g を少しずつ加えれば液は褐色より漸次黒褐色となる。更に 12 時間かきまぜる。

(ii) アニゾール 55g を 3° に保ちかきまぜながら塩化アルミニウムを 13.4g を少しずつ加えれば青色の液となる。これを 7~8° に保ちかきまぜながらベラトリルキノン 11g を加えれば黒褐色の液となる。更に一夜かきまぜる。

(iii) 前記の (i)(ii) と同様に行つたがベラトリルキノンを加える時これをアニゾール 50~60g に溶かして滴加した。

(iv) ベラトリルキノン 10g をアニゾール 100g に溶かし 3° 以下に保ちかきまぜながら塩化アルミニウムの細末を少しずつ加えた。添加後更に 12 時間かきまぜる。

上記の各反応液を氷と塩酸の混合物の中に投じて分解すれば全体が乳状液となる。よつてこれにエーテルを加えて水層とエーテル・アニゾール層の 2 層に分け、それぞれについて次の様に行つた。

水層は黒褐色の泥状で吸濾して沈澱を集め黒褐色の粉末を得た。これを (I) とする。エーテル層はエーテルとアニゾールを減圧で溜去して暗赤色の残渣を得た。之を (II) とする。

(I), (II) をそれぞれ熱水醋で処理し、これに塩化第二鉄の過剰を加えて加熱し冷後析出した褐色の沈澱をトルオール、キシロール、酢酸エチルなどより再結晶し、また分別結晶を行つたがついに単一な化合物を採り出せなかつた。また褐色沈澱をベンゼン、リグロイン、石油エーテルなどで抽出して少量の可溶物を除き、残渣を上記の溶剤で再結晶をくり返したが結晶を得ることが出来なかつた。

また前記 (I) (II) の熱水醋溶液に亜鉛末を加えて加熱しほとんど脱色した液を得、この濾液を冷後塩化第一錫を含む水中に投じて得た灰白色のヒドロキノン体をアルコールあるいは酢酸エチルから再結晶を行つたが結晶性にみちびき得なかつた。

長瀬雄三：8-オキシヒノリンの水銀化合物について

8 オキシヒノリンすなわちオキシンは金属イオンと分子内錯塩をつくり、従来いろいろの金属イオンに対する定性又は定量用有機試薬として R. Berg 氏及びその協力者によりて研究せられ、かつ実用的価値をみとめられて広く應用されているところである。著者は R. Berg 氏の文献中その水銀化合物に関する記載についてうたがいをいだし、本研究を行いその化学構造をたしかめ、かつ水銀試薬としての価値を検討した。

R. Berg 氏はオキシシンが水銀化合物をつくる場合には、オキシシン 1 モルと水銀塩 1 モルとが反応し、一般に 2 價金属イオンが形成するようなオキシシン 2 モル対金属塩 1 モルによつて得られる分子内錯塩とは異型の化合物をつくるものと考え、その水銀化合物に $Hg(C_9H_6NO) \cdot 2H_2O$ という分子式をあたえ、更にこの化合物が鉍