

xyquinoline 10 g を得る. これを 20 倍以上の 10 % KOH 溶液に加熱して溶解し放冷すれば橙色の K 塩の結晶を析出し, 30 % HAc を加え弱酸性とすれば黄色結晶となる. m. p. 約 300° (分解).

#### Ⅵ. hydroxyphthaleine のニトロ化合物

(1) 4,5-dinitrofluorescein の合成: 乾燥した fluorescein 20 g を濃  $H_2SO_4$  400 g に溶解し 0~2° の温度を保ちつつ攪拌しながら発煙硝酸 (d: 1.435) 42 cc を徐々に滴下 (この間約 1 時間) し尚 15 分間攪拌をつづけた後反応溶液を 1.5~2 l の氷水中に注入して沈澱を析出せしめ, これを濾取して充分水洗し風乾すれば dinitrofluorescein の粗製品を定量的に得る.

この粗製品はアルコールから再結晶するか, NaOH 溶液に加温して溶解し (この時溶液は青藍色を呈する) 酸を加うれば赤橙色の結晶性沈澱となる. これはいわゆる “hydrate” であつて m. p. 110~125° (分解) を示す. 又粗製品を 30 % アルコールから再結晶するか, 赤色の “hydrate” を濃  $H_2SO_4$  に溶かして水中に注入すれば黄色結晶性沈澱をうる. これは 4,5-dinitrofluorescein で m. p. 185~190° (分解) を示す.

尙粗製品を 4 倍の無水酢酸と共に 1~2 時間加熱して放置するときには褐色の結晶を得, これをベンゼンから再結晶すれば m. p. 247° を示す diacetate の白色結晶を得る. これをアルコール性 NaOH 溶液で鹼化し黒褐色結晶として析出した dinitrofluorescein-hydrate の Na 塩を水に溶解して酸を加うれば 橙色沈澱として “hydrate” の精製品が得られる.

(2) 3',3''-dinitrophenolphthalein の合成: 乾燥した phenolphthalein 60 g をアルコール 350 cc に水浴上で加温して溶解し 60~70° の温を保ちつつ攪拌しながら  $HNO_3$  (d: 1.45) 180 cc を徐々に滴下すれば黄色ないし淡橙黄色の結晶が析出する. 滴下後尚 15 分間攪拌をつづけ放置して結晶を析出せしめて濾取し, 更に母液を濃縮して析出した結晶と合して粗製品 66 g を得た. これをアルコールから再結晶すれば m. p. 196~197° を示す 3',3''-dinitrophenolphthalein を淡黄色の結晶として得られる.

#### 広瀬一雄, 北村二郎, 青木威樹: チオールサリチル酸アリルエステルの合成

### Kazuo Hirose, Ziro Kitamura and Takeki Aoki: Syntheses of Aryl Thiolsalicylates.

チオールサリチル酸<sup>(1)</sup> のエステル類は比較的簡単な化合物であるにも拘らず, これまでに文献に記載されているのは僅かに Nencki<sup>(2)</sup> がフェニル及び 0-トリルエステルを脱水剤 (物質名については記していない) の存在下にサリチル酸と対応するメルカプタンを反応せしめて得ている外に, H. P. Koch<sup>(3)</sup> がチクロヘキシルエステルの構造について論じているが, その製法の詳細についてはいづれも記載がない.

我々はこれら化合物を中間体として合成する必要に迫られたのでその数種を合成したが, 事後の反応に所期の目的を達することが出来なかつたので, ひとまづここにこれまでに得たエステル類の合成について報告する.

合成法としては数種の方法が考へられるが, 次の 3 種の方法のいづれかによつた.

(1) サリチル酸フェニルの製法に準じて  $POCl_3$  を脱水剤としサリチル酸と対応するメルカプタンを縮合せし

める。

- (2) サリチル酸フェニルと対応するメルカプタンの Na 塩 を 170~190° に熱する。  
 (3) サリチル酸クロリッドをピリジンの存在下にメルカプタンと反応せしめる。

これらの方法で得た化合物の種類及び性状等については Table I に一括する。(1)の方法は最も簡単であり且つ収量もよかつた。尙脱水剤として  $\text{SOCl}_2$  も使用したが目的物を得なかつた。(2)の方法は Seifert(4) が安息香酸フェニルと数種のメルカプタンの Na 塩を無水エーテル中で研磨してチオール安息香酸エステルを合成しているのでサリチル酸フェニルについてこの方法を行つたが未反応で原料の回収に終つた。然し両者を混和し溶媒なしで 170°~190° に加熱して目的物を得た。

Table I Properties of Aryl Thiosaliclates

	m. p.	Appearance (Solvent)	Formnla	C%		H%		Method
				Calcd.	Found	Calcd.	Found	
Phenyl-	49~51 °C	Colorless tablets (Methanol)	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$	67.80	67.93	4.37	4.61	1, 2, 3
O-Tolyl-	35~36 °C	Colorless prisms (Ethanol)	—	—	—	—	—	1, 2, 3
P-Tolyl-	71~73 °C	Colorless prisms (Ethanol)	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$	69.23	69.21	4.95	5.11	1, 2
P-Chloro-phenyl	130°C	Colorless needles (Methanol)	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{SCl}$	58.97	58.70	3.42	3.39	1, 2
Benzyl	52°C	Colorless tablets (N-Butanol)	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$	69.24	68.97	4.95	4.97	1, (5)

本研究に対し御鞭撻を賜つた学長宮道悦男博士に謹謝する。

## 実 験 の 部

(1)  $\text{POCl}_3$  を用いる方法: 適当な大きさの茄子型コルベンに還流冷却器, 滴下漏斗及び底に達する温度計を付し, サリチル酸とやや過剰のメルカプタンを入れ内容物の温度を 120~130° に保ち  $\text{POCl}_3$  を数回に分ち滴下する。塩酸ガスの発生が終るまで同温度で反応せしめる。放冷してからエーテルで抽出しエーテル層を水, 飽和重曹水, 2% 酢酸鉛溶液及び水で洗つてから乾燥溜去し残る粗結晶を精製する。

(2) サリチル酸フェニルとの熔融による方法: 空気冷却器と底に達する温度計を付したコルベンに計算量の両者を混和して内容物の温度を 170°~190° に 3~4 時間保ち, 冷後(1)と同様に処理した後精製する。

(3) サリチル酸クロリッドによる方法: 無水エーテルに溶したクロリッドに少過剰のメルカプタンとピリジン(ジメチルアミンでもよい)の無水エーテル溶液を加へる, 1日放置した後塩酸を含む氷水中に投じエーテルを追加して抽出し, 以下(1)と同様に処理する。

(1) D. R. P. 365212, Frdl. 14, 1236.

(2) Nencki: D. R. P. 46756, Frdl. 2, 138

(3) H. P. Koch: J. Chem. Soc. 1949, 387.

(4) Seifert: J. Prakt. Chem. [2] 31, 471 (1885).

(5) 種々条件を変えて(2)の方法を行つたが, 何れも原料の回収に終つた。