

GlcNAc と同一操作を行なう。また、ManNAc については GalNAc と同一条件で実験を行なつた。得られた各乾燥残渣 (淡黄白色固体) に GlcNAc の場合は水 1~2 cc., GalNAc と ManNAc の場合は水 0.5~1cc. に溶かし、得られた溶液を試料溶液として、つぎの P.P.C. を行なつた。

濾紙クロマトグラフィー¹⁾ 東洋濾紙 No. 50 (2×40 cm.) を 0.1 M ホウ砂溶液に通してホウ砂溶液を吸収させた後、2枚の東洋濾紙 No. 2 にはさんで固くおしつけ、余分のホウ砂溶液を吸取して除去した後、空气中に吊し室内で乾燥する。このホウ砂処理濾紙の端から 6 cm. の原点に試料溶液を直径 1~5 mm. になるようにスポットする。風乾した後 Table I に記載した展開条件で展開させた後風乾し、水飽和 BuOH をスプレーし、105°, 5 min. 間加熱した後、*p*-ジメチルアミノベンツアルデヒド試液²⁾ をスプレーし発色させる (Table I)。別に GlcNAc, GalNAc および ManNAc の各 5 mg./cc. 溶液を試料溶液として同一条件下で P.P.C. を行なつた (Table II)。

研究を行なうにあたり御指導をいただいた古畑種基所長に深謝する。御支援下された渡辺 孚部長、渡辺壮一室長に感謝する。貴重な ManNAc を御恵下さるとともに御助言下された科研薬化工株式会社研究所 榎田秀雄博士に深謝する。

警察庁科学警察研究所

5) S. M. Partridge: Biochem. J., 42, 238 (1948).

UDC 547.841.64.07

上田伸一：Dibenzo-*p*-dioxin (Diphenylene Dioxide) 誘導体の研究 (第35報^{*1})

Dibenzo-*p*-dioxin 誘導体に対する硫硝酸の反応

Shin-ichi Ueda: Studies on the Dibenzo-*p*-dioxin (Diphenylene Dioxide)

Derivatives. XXXV. Reaction of Nitric-Sulfuric Acid

Mixture to Dibenzo-*p*-dioxin Derivatives.

(Faculty of Pharmacy, Kyoto University^{*2})

The reaction products formed by the application of a mixture of conc. sulfuric acid and nitric acid (sp. gr. 1.42) on several kinds of dibenzo-*p*-dioxin derivatives were examined. 1,6-Dibromodibenzo-*p*-dioxin (V) remained almost inert to the action of sulfuric and nitric acid mixture for a long time but dibenzo-*p*-dioxin (I) and 2,7-dimethyldibenzo-*p*-dioxin (III) easily formed the corresponding dinitro compounds, 2,7-dinitrodibenzo-*p*-dioxin (II) and 2,7-dimethyl-3,8-dinitrodibenzo-*p*-dioxin (IV).

(Received January 21, 1963)

一般に dibenzo-*p*-dioxin 誘導体の濃硫酸溶液に硝酸または硝酸カリウムあるいはその他の酸化剤を加えるときは青色に呈色することが知られている。¹⁾

著者は今回二、三の dibenzo-*p*-dioxin 誘導体に対して硫硝酸を作用せしめた際の反応成績体について検討した。

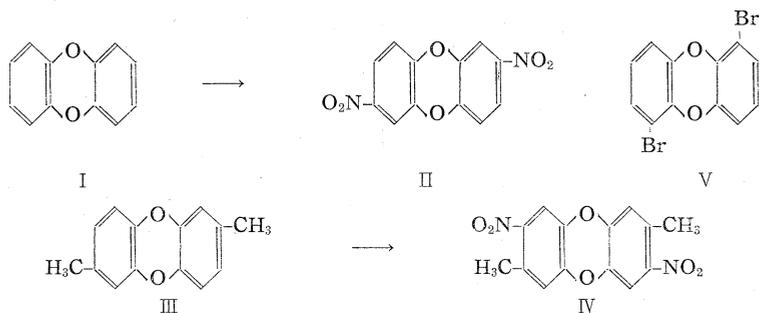
まず dibenzo-*p*-dioxin (I) を -20° の寒剤中で冷却しながら濃硫酸と硝酸 ($d=1.42$) の混液を加えると反応混合物はあざやかな青色を呈する。これを氷水中に注ぐと直ちに淡黄色の結晶を析出する。この結晶をアセトンで再結晶して精製の結果 m.p. 256° を示し、本物質は dibenzo-*p*-dioxin (I) を氷酢酸中発煙硝酸でニトロ化して得られる 2,7-dinitrodibenzo-*p*-dioxin (II)²⁾ (m.p. 256°) と混融の結果融点降下を示さず、また IR スペクトル (Nujol) も一致する。なお、dibenzo-*p*-dioxin (I) に対して硫硝酸を氷冷下に作用させるときには、2,7-

*1 本研究は富田真雄：Dibenzo-*p*-dioxin 誘導体の研究 (Masao Tomita: Studies on the Dibenzo-*p*-dioxin Derivatives) の一部である。第34報：本誌，83，639 (1963)。

*2 Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

1) 富田：本誌，52，889 (1932); 54，891 (1934)。

Chart 1.



dinitrodibenzo-*p*-dioxin (II) の他に m.p. $>310^\circ$ を示す dibenzo-*p*-dioxin 反応陰性の物質が得られるが微量のため精査できなかった。

さきに著者は 2,7-dimethyldibenzo-*p*-dioxin (III)³⁾ を氷酢酸中発煙硝酸でニトロ化すると 2,7-dimethyl-3,8-dinitrodibenzo-*p*-dioxin (IV)⁴⁾ を生成することを認めている。そこで今回 2,7-dimethyldibenzo-*p*-dioxin (III) に濃硫酸と硝酸 ($d=1.42$) の混液を氷冷下に加えその成績体について検討した。反応混合物は青色を呈するが、30 分後にこれを氷水中に注いで処理すると m.p. 249° の結晶を得た。本物質は混融ならびに IR スペクトル (Nujol) の比較により、2,7-dimethyl-3,8-dinitrodibenzo-*p*-dioxin (IV) であることを確認した。

一方 1,6-dibromodibenzo-*p*-dioxin (V) に硫硝酸を氷冷下に加えるときは反応混合物はあざやかな青色を呈するが、これを氷水中に注ぎ処理するとほとんど定量的に原物質 (V) を回収する。

すなわち dibenzo-*p*-dioxin (I)、2,7-dimethyldibenzo-*p*-dioxin (III) および 1,6-dibromodibenzo-*p*-dioxin (V) について濃硫酸と硝酸によるいわゆる dibenzo-*p*-dioxin 反応を吟味したところ、1,6-dibromodibenzo-*p*-dioxin (V) は長時間硫硝酸を作用させても原料回収に終るのに反して、dibenzo-*p*-dioxin (I) および 2,7-dimethyldibenzo-*p*-dioxin (III) は容易に dinitro 体を生成することを知った。

実 験 の 部^{*3}

Dibenzo-*p*-dioxin (I) と H_2SO_4 - HNO_3 との反応 寒剤浴 (-20°) 中で I 0.1 g. に conc. H_2SO_4 2.8 cc. と HNO_3 ($d=1.42$) 2.4 cc. の混液を 3 min. を要して滴下。さらに 2 min. 攪拌。反応混合物は青色を呈する。これを氷 100 g. 中に注ぐ。直ちに淡黄色沈殿析出。濾取、水洗、 Me_2CO で再結晶。淡黄色針状結晶。m.p. 256° 。収量 90 mg. 2,7-dinitrodibenzo-*p*-dioxin (II)²⁾ と混融の結果融点降下を示さず、また IR (Nujol) も一致。

2,7-Dimethyldibenzo-*p*-dioxin (III) と H_2SO_4 - HNO_3 の反応 氷水浴中で 2,7-dimethyldibenzo-*p*-dioxin (III) 0.1 g. に conc. H_2SO_4 2.8 cc. と HNO_3 ($d=1.42$) 2.4 cc. の混液を 10 min. を要して滴下。さらに 5 min. 攪拌。反応混合物は青色を呈する。これを氷 100 g. 中に注ぎベンゼン抽出。水洗。無水 K_2CO_3 で乾燥、溶媒除去。 Me_2CO で再結晶。微黄色針状結晶。m.p. $243\sim 243.5^\circ$ 収量 80 mg. 本物質は 2,7-dimethyl-3,8-dinitrodibenzo-*p*-dioxin (IV)⁴⁾ (m.p. $240\sim 241^\circ$) と混融して融点降下しない。また IR (Nujol) も一致。

1,6-Dibromodibenzo-*p*-dioxin (V) と H_2SO_4 - HNO_3 の反応 氷水浴中で V 0.1 g. に conc. H_2SO_4 2.82 cc. と HNO_3 ($d=1.42$) 2.43 cc. の混液を 3 min. を要して滴下。20 min. 攪拌。反応混合物は青色を呈する。これを氷 100 g. 中に注ぐ。直ちに白色沈殿析出。濾取、水洗、 Me_2CO で再結晶。無色針状結晶 0.1 g. を得。m.p. $219\sim 221^\circ$ 。原物質 1,6-dibromodibenzo-*p*-dioxin (V) (m.p. $221.5\sim 222^\circ$) と混融。融点降下しない。

本研究にあたり終始御懇篤なる御指導を賜った恩師 富田真雄教授に厚く感謝いたします。また IR スペクトル測定の労をとられた本学 町田勝之輔、宮島美江両氏に謝意を表します。

京都大学薬学部

*3 融点はすべて未補正值。

2) 富田：本誌，55，1060 (1935)。

3) 富田：本誌，52，900 (1932)。

4) 富田，上田：本誌，80，353 (1960)。