

o-アセチルベンゾフェノンとグリシンおよび そのメチルエステルとから生成する色素

南谷 晴子・河崎 哲夫・城戸 浩至・前川 悦朗

工業化学科
(1975年9月8日受理)

Pigments Formed by the Reaction of *o*-Acetylbenzophenone with Glycin and its Methylester

Seiko NAN'YA, Tetsuo KAWASAKI, Kouji KIDO and Eturô MAEKAWA

Department of Engineering Chemistry
(Received September 8, 1975)

o-Acetylbenzophenone[1] reacted with glycin in methanol in the presence of acetic acid to give a red pigment, $C_{34}H_{26}N_2O_4$ [6g], and a deep blue pigment, $C_{33}H_{24}N_2O_4$ [7]. This blue pigment [7] was also prepared in the absence of an acid, whereas it was not formed in the absence of an acid by the reaction with primary amines.

From [1] and methylester of glycin a deep blue pigment, 1, 1'-bismethoxycarbonylmethyl-5, 5'-diphenyl-3, 4; 3', 4'-dibenzo-2, 2'-pyrromethenium chloride, $(C_{35}H_{26}N_2O_4)^+Cl^-$ [3h] and a red pigment, 1, 2-bis(2-methoxycarbonylmethyl-3-phenyl-1-isoindolyl) ethylene, $C_{36}H_{30}N_2O_4$ [6h] were obtained in methanol in the presence of hydrochloric acid, this result is similar to the reaction of [1] with primary amines.

On the basis of their spectra, the structure of [7] was determined to be 1-carboxylato-methyl-1'-carboxymethyl-5, 5'-diphenyl-3, 4; 3', 4'-dibenzo-2, 2'-pyrromethenium.

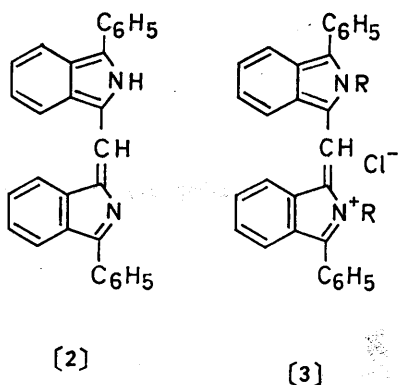
1. 緒言

o-ジアシルベンゼンが酸の存在下に第一アミンまたはアンモニアと反応して青ないし紫に呈色する¹⁾ ことに關連して著者らはこれまでに *o*-アセチルベンゾフェノン [1] とアンモニア²⁾, メチル³⁾, エチル³⁾, ベンジル³⁾, イソプロピル⁴⁾ およびシクロヘキシル⁴⁾⁵⁾ アミンならびにアニリン⁴⁾ との反応で生成した青色色素および赤色色素について検討し, その構造がそれぞれ 5, 5'-ジフェニル-3, 4; 3', 4'-ジベンゾ-2, 2'-ピロメテン [2], 1, 1'-ジアルキル-5, 5'-ジフェニル-3, 4; 3', 4'-ジベンゾ-2, 2'-ピロメテニウムクロリド [3a~f], 2-(2-アルキル-3-フェニル-1-イソインドリル)-3-フェニルインダノン [4], 1-アニリノ-1-[*o*-(α -フェニルイミノベンジル)フェニル]-2-(2, 3-ジフェニル-1-イソインドリル)エチレン [5] の塩および 1, 2-ビス(2-アルキル-3-フェニル-1-イソイン

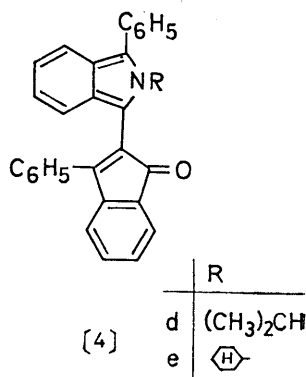
ドリル)エチレン [6a~c, f] であることを確かめた。

[1] と7種のアミノ酸(グリシン, L- α -アラニン, L-プロリン, L-イソロイシン, L-グルタミン酸, L- β -フェニル- α -アラニンおよび L-チロシン) とを酢酸存在下に反応させたところ青紫色を呈し, グリシンの場合にその呈色反応が特に著しく, アラニンがこれに次いだ。またL-プロリンは第二アミンの場合と同じように呈色反応を示さなかった。そこでグリシンを第一アミンの場合と同じように反応させたところ, 赤色色素[6g]と青色色素[7]が得られた。この[7]は第一アミンの青色色素に共通の[3]と類似の構造をもつが, 塩素を含まず分子内塩であることが明らかになった。

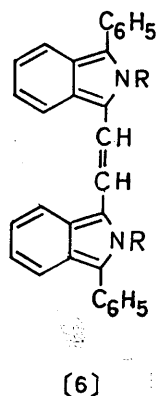
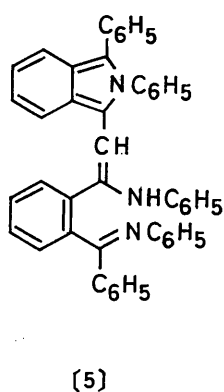
なお, グリシンのメチルエステルについても同様な反応を行なったところ第一アミンの場合と同じように[6h]および[3h]が得られた。これらについて検討した結果を報告する。



	R
a	CH ₃
b	C ₂ H ₅
c	C ₆ H ₅ CH ₂
d	(CH ₃) ₂ CH
e	
f	C ₆ H ₅
h	CH ₂ CO ₂ CH ₃



	R
d	(CH ₃) ₂ CH
e	



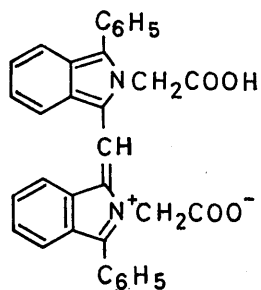
	R
a	CH ₃
b	C ₂ H ₅
c	C ₆ H ₅ CH ₂
f	C ₆ H ₅
g	CH ₂ CO ₂ H
h	CH ₂ CO ₂ CH ₃

2. 結果および考察

2.1 青色色素[7]の構造

[1] とグリシンとの酢酸存在下での反応で、反応混合物からシリカゲルによるクロマトグラフィーをくり返して得られる青色色素 [7] は元素分析値から C₂₃H₂₄N₂O₄ と推定される。この [7] は第一アミンとの反応から得られる青色色素 [3] と異なって、反応混合物を塩酸で処理しない場合にも得られ、また酸が存在しない条件下でも反応速度はおそいが [7] を生成することが確かめられた。これはおそらくグリシンのカルボン酸基が、青色色素生成反応における酸の役割をしたものと考えられる。一方、IR スペクトルを考慮すると [7] は [3] の塩酸塩に対応する部分が分子内塩をつくって安定化しているものと考えられ、[1-カルボキシラトメチル-1'-カルボキシメチル-5,5'-ジフェニル-3,4; 3',4'-ジベンゾ-2,2'-

ピロメチニウムと推定した。ここで 1'-カルボキシメチル基も実際には分子内塩 >N⁺HCH₂CO₂⁻ をつくっているものと考えられる。



2.2 青色色素[3h]

グリシンのメチルエステル塩酸塩を [I] と塩酸存在下に反応させて得られる青色色素は、元素分析値と IR, MS および NMR スペクトルから $(C_{35}H_{29}N_2O_4)^+Cl^-$ と推定される。これは [I] と第一アミンとの反応で生成する青色色素に共通の構造[3h]に相当し、硝酸銀と反応させると硝酸塩をつくることを確かめた。

2.3 赤色色素[6g]および[6h]

グリシンおよびグリシンのメチルエステルと [I] との反応で得られる赤色色素は元素分析値と質量スペクトルから $C_{34}H_{26}N_2O_4$ [6g] と $C_{36}H_{30}N_2O_4$ [6h] であると推定される。

ここで[6g]は 2個のカルボキシメチル基のところが実さいには[7]と同じように分子内塩、 $>N^+HCH_2CO_2^-$ として存在していると考えられる。[6g]はベンゼンにはほとんど不溶であるがメタノールには溶け、その溶液は[6h]および他の赤色色素にくらべて非常に安定であり、その吸収極大も長波長測にある。これは水素結合(溶媒和)によって安定化しているものと考えられる。

なお、[6h]は[6a~c,f]と類似の挙動をしめす。

3. 実験*

3.1 1-カルボキシラトメチル-1'-カルボキシメチル-5, 5'-ジフェニル-3, 4, 3', 4'-ジベンゾ-2, 2'-ピロメテニウム[7]

[I] 448mg (0.002モル)を15mlのメタノールに溶かし、少量の水に溶かしたグリシン 300mg(0.004モル)と水酢酸 2mlを加えて室温で放置する。30日後析出物(赤色素など)を濾別し、メタノールを留去したのち水を加えてクロロホルムで抽出する。クロロホルム層を濃縮してからシリカゲル(Mallinckrodt, 100メッシュ)を用いてカラムクロマトグラフィーを行なう。ベンゼン-クロロホルム(1:1)、ベンゼン-エーテル(1:1)、ベンゼン-アセトン(1:1)、の順に展開液をかえて溶出する副生成物を除いてから、アセトンで溶出する青色部をとる。同じようにして数回クロマトグラフィーをくり返し、アセトンから再結晶して 35~67mgの [7]を得た。mp 191~193°C (分解) 分析値 C: 74.55%, H: 4.80%, N: 5.35%, O: 13.51%

$C_{33}H_{24}N_2O_4 \cdot 1/2H_2O$ としての計算値 $\times 0.982^{**}$

C: 74.62%, H: 4.74%, N: 5.27%, O: 13.55%
IR (cm⁻¹): 822 (三置換エチレン), 1580と1405 (カルボキシラートの ν_{CO})

λ_{max}^{MeOH} (nm): 620 ($\epsilon=103000$), 297 ($\epsilon=13800$), 273 ($\epsilon=20700$)

$\lambda_{max}^{MeOH-H_2SO_4(Cl^-)}$ (nm): 626

この反応で酸を加えないで放置した場合にも、反応速度はおそいが青色色素[7]の生成することを確認した。

3.2.1 1, 1'-ビスメトキシカルボニルメチル-5, 5'-ジフェニル-3, 4, 3', 4'-ジベンゾ-2, 2'-ピロメテニウムクロリド[3h]

[I] 1, 120mgを 40mlのメタノールに溶かし、グリシンのメチルエステル塩酸塩1gをメタノール 10mlに溶かしたものと濃塩酸 10mlを加えて室温で放置する。約 20日後、メタノールを留去してクロロホルムを加えよく水洗する。クロロホルム層を濃縮しシリカゲルを用いてカラムクロマトグラフィーを行なう。ベンゼン、ベンゼン-酢酸エチル(1:2)、アセトンで溶出する部分を除いてから3%のメタノールを含むアセトンで溶出する青色部をあつめて減圧下に濃縮したのち、アセトン-シクロヘキサン(1:1)から再結晶させると 30~35mgの金属光沢をもつ深青色結晶が得られた。なお、カラムクロマトグラフィーによる精製は少くとも 3, 4回は行なう必要があった。mp 191.0~192.5°C (分解)

分析値 C: 71.71%, H: 4.98%, N: 4.94%,

O: 12.28%, Cl: 6.16%.

$(C_{35}H_{29}N_2O_4)^+Cl^- \cdot 1/2 H_2O$ としての

計算値 C: 71.73%, H: 5.16%, N: 4.78%,

O: 12.28%, Cl: 6.05%

IR (cm⁻¹): 820 (三置換エチレンの δ_{CH}), 1745 (メチルエステルの ν_{CO})

$\lambda_{max}^{MeOH}^{***}$ (nm): 622 ($\epsilon=113000$), 297 (14700), 273 ($\epsilon=20900$)

MS (m/e): 468 ($[C_{35}H_{29}N_2O_4]^+ - CH_2CO_2CH_3$)

NMR (δ) (CDCl₃): 3.70 (一重線) (メチルエステルのプロトン)

3.2.2 [3h]のCl⁻のNO₃⁻による置換

[3h] 15mgのメタノール溶液に硝酸銀 30mgの含水メ

* 融点は柳本微量融点測定器による。元素分析は京都大学有機微量元素分析総合施設にお願いした。記して謝意を表す。

ここで元素分析した色素の結晶水を除く目的で二、三の試料を105~110°C/1mmHgで 20時間乾燥したところ一部分解が認められたので、元素分析試料の乾燥は五酸化リンの存在下 65~70°C/1mmHgで行なった。

** 適当な再結晶溶媒を見いだすことができないため、試料は少量のシリカゲルを含んでいる。C, H, N, Oの合計が 98.21%であることを考慮すると計算値とよい一致をしめす。独立に2回元素分析して同様な結果を得た。なお分析者によるとシリカゲルは、分析中飛散するため残留灰分として正確にとらえることができない。

*** 安定剤として約 0.5%の酢酸を含む。

タノール溶液を加えて生成する塩化銀を濾別し、メタノールを留去してからクロロホルムに溶かしていねいに水洗する。溶媒を留去して乾燥しIRスペクトルを測定した。IR (cm⁻¹): 1386 (NO₃⁻)のほかは[3*h*]に類似

3.3 1,2-ビス(2-カルボキシメチル-3-フェニル-1-イソインドリル)エチレン [6*g*]

3.3.1 酸を加えないところでの反応: [I] 448mgをメタノール 25ml に溶かした液に少量の水に溶かしたグリシン 250mgを加えて室温に放置する。30日後に析出した紫赤色固体を濾過し、よく水洗して乾燥する。これをビーカー中ベンゼンで洗浄すると 190mg の紫赤色物が得られた。これは第一アミンとの反応で得られた赤色色素[6*a*~*c*,*f*]と異なって温メタノール溶液としたのち析出する結晶は[6*g*]であった。収量 170mg, mp 182~184.5°C (分解)

分析値 C: 74.86%, H: 5.36%, N: 4.91%,
O: 14.21%

C₃₄H₂₆N₂O₄·H₂O としての

計算値 C: 74.98%, H: 5.18%, N: 5.14%,
N: 14.69%

MS (*m/e*): 436 (M⁺-2CO₂H)

IR (cm⁻¹): 945 (トランス二重結合の δ_{CH})

λ_{max}^{MεOH} (nm): 563 (ε=122000), 315, 290, 256

3.3.2 酢酸酸性での反応: 3.3.1 の溶液に酢酸 10 ml を加えて室温に放置すると 10日後に紫赤色の固体が析出しはじめる。20日後に濾過して得た固体を温メタノールに溶かし、減圧下に約1/2に濃縮して結晶を析出させる。溶液状態で放置すると 3.3.1の場合よりも分解しやすいことが分かった。これは元素分析値がしめすように酢酸が結晶水とともに含まれるためと考えられる。収量 230mg, mp 174.5~177°C (分解)。

分析値 C: 71.48%, H: 4.95%, N: 4.67%

C₃₄H₂₆N₂O₄·CH₃CO₂H·H₂O としての

計算値 C: 71.51%, H: 5.33%, N: 4.63%

IR (cm⁻¹): 945 (トランス二重結合の δ_{CH})

λ_{max}^{MεOH} (nm): 563 (ε=104000),

3.4 1,2-ビス(2-メトキシカルボニルメチル-3-フェニル-1-イソインドリル)エチレン [6*h*]

[I] 224mgを 5ml のメタノールに溶かした液にグリシンのメチルエステル塩酸塩 250mg と炭酸ナトリウム 214mg をできるだけ少量の水に溶かして混合し、酢酸 0.2mlとともに加え少量のメタノールを用いて洗い込む。24時間後に濾過して得た赤色物質 130mg をビーカーに移して水洗し水溶性の物質を除く。一夜デシケーター中で乾燥後メタノールで洗浄して 18mgの [6*h*]を得た。この[6*h*]は[6*a*~*c*,*f*]と同じように一度溶液とすると化学変化してふたたびもとの[6*h*]が得られないので比較的溶解度の小さいメタノール中に懸濁して洗浄した。mp 182.5~185°C (分解)

分析値 C: 75.46%, H: 5.43%, N: 5.04%

C₃₆H₃₀N₂O₄·H₂O (572.7)としての

計算値 C: 75.51%, H: 5.63%, N: 4.89%

MS (*m/e*): 554 (M⁺)

IR (cm⁻¹): 935 (トランス二重結合の δ_{CH}), 1740
(メチルエステルの ν_{CO})

λ_{max}^{C⁶H₆} (nm): 491 (溶解直後)

文 献

- 1) W. Winkler, *Chem. Ber.*, **81**, 256 (1948); F. Weygand, H. Weber, E. Maekawa, G. Eberhardt, *ibid.*, **89**, 1994 (1956)
- 2) E. Maekawa, Y. Suzuki, S. Sugiyama, *ibid.*, **101**, 847 (1968)
- 3) 南谷晴子, 前川悦朗, 日化 **1974**, 1953
- 4) 南谷晴子, 前川悦朗, 日化 **1975**, 1535
- 5) 南谷晴子, 前川悦朗, 日化 **1972**, 770