と $\pi-\pi^*$ の相対的なエネルギー準位だとすれば、 $\pi-\pi^*$ の相対的なエネルギー準位はペンタン中よりメタノール中の方が低くなり、ⅥからⅦへの光異性化はむしろペンタン中で起こり、メタノール中では起こらないと考える方が妥当であるのに、逆の実験結果がでたと主張している。 α, β -不飽和カルボン酸エステルの光異性化が $n-\pi^*$ 三重項で反応しているという実験的裏づけが得られていないので、詳しい議論はできないが、著者らが得た溶媒の影響の結果から判断する限り、 $\pi-\pi^*$ 三重項と $n-\pi^*$ 三重項が接近していて、溶媒の極性を変化することによってその相対的位置がかなり変化してくることが予想された。表 5 にみられるように、一般的には極性溶媒であるエタノールが異性化に有効であるが、Ⅰ. のように無極性溶媒の n -ヘプタンの方が異性化に有効で

ある場合もあった。Ⅰ. の場合、無極性溶媒であるシクロヘキサンを使用しても、やはりエタノールより早く異性化が進行したことから、溶媒効果の逆転現象は n -ヘプタン溶媒の特有な性質に起因するものではないことがわかった。ベンゼンの消光作用は、Ⅰ. c, Ⅰ. f, Ⅰ. g において顕著に認められるが、Ⅰ. d, Ⅰ. e では他の溶媒と比較して大きな差を示さなかった。ベンゼンの励起三重項が、これら、 α, β -不飽和カルボン酸エステルの $n-\pi^*$ 三重項の消光剤として働くものも働かないものもあることが考えられる。

(昭和 43 年 4 月、日本化学会第 21 年会、昭和 43 年 10 月、光化学討論会発表)

なお、本研究を行なうにあたり、試料クロトン酸を提供していただいた日本合成化学工業株式会社に深く感謝の意を表します。

炭酸エチルアリルの光転位反応^{*1, *2}

(昭和 43 年 9 月 14 日 受理)

朴 鐘 震^{*3}・堤 繁^{*4}・桜 井 洸^{*3}

炭酸エチルフェニル (以下 EPC とする) を低圧水銀灯または高圧水銀灯によって光照射すると、サリチル酸エチル、 p -オキシ安息香酸エチルおよびフェノールが、かなりよい収量でえられた。溶媒としては、酢酸およびエタノールが良好であった。一方、塩化アルミニウム、臭化アルミニウムおよび三フッ化ホウ素エーテル化物などのルイス酸を用いたフリース転位型の反応は成功せず、単に分解反応がみられるのみであった。また、EPC のフェニル基に種々の置換基を有する炭酸エステルについても、光転位反応が試みられた。置換基として、メトキシ (パラ位)、メチル (パラ、メタおよびオルト)、フェニル (パラ) およびアセチル (パラ) 基などを有する炭酸エステルにおいては、光転位反応が認められたが、クロロ (パラ)、ニトロ (メタおよびパラ) およびカルベトキシ (パラ) 基などを置換基として有する炭酸エステルは、光照射によって認められうるほどに転位生成物を与えなかった。

1 緒 言

ルイス酸によって、カルボン酸フェニルエステルが転位し、 o -オキシおよび p -オキシフェニルケトンとなる反応はフリース転位としてよく知られている¹⁾。この転位反応と形式的に類似した反応が光によっても達成されることが、Anderson および Reese らによって最初に見い出され²⁾、それ以来かなりの研究が報告されており、現在これらの光反応は光フリース転位とよばれている³⁾。この種の転位反応はエスエルのみならずフェノキシ発色団を有する化合物Ⅰにおいて認められる光転位反応であり、ジフェニルエーテル^{4, 5)}、フェニルベンジルエーテル^{4, 5)}、フェニルアリ

ルエーテル^{5, 6)}、フェノキシ酢酸⁷⁾、フェノキシアセトン⁸⁾ などが転位することが報告されている。

R = Ph, PhCH₂, CH₂=CHCH₂, CH₂CO₂H および CH₃COCH₂

光フリース転位をはじめ、これらの転位反応はすでに基底状態で認められている反応であるが、光転位反応は基底状態での反応とその機構がまったく異なり、かつ条件が温和であるなどの点から、基底状態での反応では認められない現象がみられ、合成方面での応用が検討されている^{9, 10)}。

著者らは、すでに EPC が光照射下で転位し、サリチル酸エチルと p -オキシ安息香酸エチルになることを一部報告したが¹¹⁾、こ

*1 この報文を「芳香族化合物の光化学反応(第3報)」とする。

*2 前報(第2報), C. Pac, H. Sakurai, *Tetrahedron Letters*, 1968, 1865.

*3 Chongjin PAC, Hiroshi SAKURAI 大阪大学産業科学研究所: 吹田市大字山田上.

*4 Shigeru TSUTSUMI 大阪大学工学部: 吹田市大字山田上.

1) A. H. Blatt, "Organic Reactions" Vol. 1, p. 342 (1962).

2) J. C. Anderson, C. B. Reese, *Proc. Chem. Soc.*, 1960, 217.

3) 綜説として次のものがある。V. I. Stenberg, "Organic Photochemistry", edited by O. L. Chapman, Marcel Dekker, Inc., New York, Vol. 1, p. 127 (1967).

4) M. S. Kharasch, *Science*, 116, 309 (1952).

5) D. P. Kelly, J. T. Pinkey, R. D. G. Rigby, *Tetrahedron Letters*, 1966, 5953.

6) G. Koga, N. Kikuchi, N. Koga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 745 (1968).

7) D. P. Pinkey, J. T. Pinkey, *Tetrahedron Letters*, 1964, 3427.

8) J. Hill, *Chem. Comm.*, 1966, 260.

9) H. Kobsa, *J. Org. Chem.*, 27, 2293 (1962).

10) C. H. Kno, R. D. Hoffsommer, H. L. Slater, D. Taub, N. L. Wendler, *Chem. and Ind.*, 1960, 1627.

11) C. Pac, S. Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, 1392 (1964).

の転位反応は未だ知られていない反応である。そこで、著者らは種々の条件下で、ルイス酸を用いて反応させたが、まったく転位しないことを確認した。すなわち、この転位反応は、光化学的に最も容易に行ないうる反応であることが確かめられた。次に、この転位反応の適応範囲をしらべる目的で、EPC のフェニル基に種々の置換基を導入した炭酸エステルの光転位反応が研究された。

2 実験結果

2.1 EPC の光転位反応

溶媒として酢酸、エタノール、エチルエーテル、ベンゼンおよび *n*-ヘプタンを溶媒として用い、EPC の光反応を行なったところ、酢酸、エタノールおよびエーテル中では転位反応が起こり、サリチル酸エチルおよび *p*-オキシ安息香酸エチルが得られた。しかし、*m*-オキシ安息香酸エチルの生成は確認できなかった。副生成物はフェノールおよび高分子性残分であった。一方、溶媒と

してベンゼンおよび *n*-ヘプタンを用いた場合、光源に高分子性物質の皮膜が付着し、反応は進行せず、EPC がほとんど回収されるのみで、転位生成物は生成していないか、もしくは生成しても痕跡程度であった。これらの結果を表1にまとめた。

表1に示されているように、この転位反応において最も適当な溶媒は、酢酸およびエタノールであることがわかる。したがって、炭酸エステルの光転位反応には、酢酸およびエタノールが溶媒として用いられた。

表1 EPC の各種溶媒中での光反応

溶 媒	光 源	転 化 率 (%)	収 率 ^{c)} (%)		
			III	IV	V
酢 酸	低圧水銀灯 ^{a)}	74	21	33	10
	高圧水銀灯 ^{b)}	57	21	32	5
エタノール	低圧水銀灯 ^{a)}	77	21	23	17
エチルエーテル	同 上	61	16	17	22
ベンゼン	同 上	0	0	0	0
<i>n</i> -ヘプタン	同 上	0	0	0	0

a) 100W 低圧水銀灯、照射時間 120hr.

b) 600W 高圧水銀灯、照射時間 66hr.

c) 反応した EPC 基準収率。

2.2 ルイス酸による EPC の反応

Kobacic らは過酸化ジ炭酸イソプロピルによる塩化アルミニウム存在下でのトルエンの酸化に際し、中間に炭酸イソプロピル *p*-クレシルが生成し、このものが塩化アルミニウムによってさらに分解され *p*-クレゾールになると報告しているが、転位生成物については述べていない¹²⁾。そこで、著者らは EPC がルイス酸によって転位するかどうかを確かめるため、ルイス酸として臭化アルミニウムおよび塩化アルミニウムを用い、フリース転位の反応条件¹⁾およびフェニルアルキルエーテルの転位の反応条件¹³⁾下で、EPC の反応を行なった。また、炭酸エチル *p*-クレシルの三フッ化ホウ素エーテル化物による反応も行なった。しかし、いずれの

表2 ルイス酸による反応

ルイス酸	溶 媒	反 応 条 件		転 化 率 (%)	収 率 ^{c)} (%)			
		温 度 (°C)	時 間 (hr)		V	VI	VII	XI _a
AlCl ₃ ^{a)}	{ 二 硫 化 炭 素 ナ シ	常 温	24	0	0	0	0	—
		60~80	2	100	71	微量	微量	—
		120~140	1	100	67	微量	30	—
AlBr ₃ ^{a)}	{ クロルベンゼン 同 上	70	1	80	80	0	0	—
		常 温	168	100	96	0	0	—
BF ₃ ・OEt ₂ ^{b)}	ナ シ	100~150	6	55	—	—	—	82

a) 原料：EPC.

b) 原料：VII_a.

c) 反応した原料基準収率。

場合にも転位生成物の生成は確認されず、生成物のほとんどはフェノールで、場合により *o*-エチルフェノールおよび *p*-エチルフェノールが生成した。反応中、著しい気体の発生がみられたが、その分析および定量は行なわなかった。炭酸エチル *p*-クレシルを三フッ化ホウ素エーテル化物で処理すると、*p*-クレゾールのみが生成した。これらの結果を表2にまとめた。

X = Cl または Br

2.3 種々の炭酸エチルアリの光転移反応

上に記したように、ルイス酸による EPC のフリース転位類似反応は起こらず、光反応によって容易に転位の起こることが確認された。そこで、この光転移反応の適応範囲を知る目的で、EPC のフェニル基にメトキシ、メチル、フェニル、クロル、アセチル、エトキシカルボニルおよびニトロなどの置換基を有する炭酸エステルの光反応を行なった。その結果を表3に示す。

置換基としてメトキシおよびメチル基がある場合、転移生成物の収率はかなり良く (45~65%)、フェニル基の場合で 32% と若干低くなっており、アセチル基の場合は 8~12% とかなり低い。

表3 炭酸エチルアリの光反応

VII	濃 度 ^{a)} (モル/l)	光 源 ^{b)}	照 射 時 間 (hr)	転 化 率 (%)	収 率 ^{c)} (%)		
					IX	X	XI
VII _a	{ 0.2 0.53	HP	70	100	45	—	8
VII _b	{ 0.2 0.53	LP	120	50	50	—	20
VII _c	{ 0.2 0.53	HP	70	75	32~36 ^{d)}	40	5
VII _d	{ 0.2 0.53	HP	70	80	15	50	5
VII _e	{ 0.2 0.53	HP	70	100	50	—	2~4
VII _f	{ 0.2 0.53	LP	120	50	50	—	2~4
VII _g	{ 0.2 0.53	HP	70	62	32	—	9~10
VII _h	{ 0.2 0.53	HP	120	90	8~9	—	11~13
VII _i	{ 0.2 0.53	LP	120	83	12	—	13~15
VII _j	{ 0.2 0.53	HP	70	23	—	—	微 量
VII _k	{ 0.2 0.53	LP	120	13	—	—	微 量
VII _l	{ 0.2 0.53	HP	100	56	—	—	—
VII _m	{ 0.53 0.53	HP	66	25	—	—	—
VII _n	{ 0.53 0.53	LP ^{f)}	240	30	—	—	14
VII _o	{ 0.53 0.53	HP	66	50	—	—	40
VII _p	{ 0.53 0.53	LP ^{f)}	240	30	—	—	10~15

a) 指定なき場合、酢酸溶液。

b) HP: 600W 高圧水銀灯。LP: 指定なき場合、100W 低圧水銀灯。

c) 反応した原料基準収率。

d) エタノール溶液。

e) IXb+IX'b の収率。

f) 60W 低圧水銀灯。

12) P. Kovacic, S. T. Marneweck, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1566 (1965).

13) M. J. S. Dewar, N. A. Putnam, *J. Chem. Soc.*, 4080, 4086, 4090 (1959).

R = *p*-CH₃ (a), *m*-CH₃ (b), *o*-CH₃ (c), *p*-CH₃O (d),
p-C₆H₅ (e), *p*-CH₃CO (f)

なお *p*-位に置換基を有する VII_a, VII_d, VII_e および VII_f の場合, *p*-位に転位した生成物 X はない。K_{a~d} および X_{a~d} の収率はガスクロマトグラフィー分析 (以下 GLC) により決定したが, 残りの生成物の収率は, そのものおよびカルボン酸として単離した収率である。

VII_b の転位生成物 K には K_b と K'_b の 2 種類が可能である。事実, GLC 分析によってオルト位転位生成物と思われるものが 2 種類認められた。K_b および K'_b はカラムクロマトグラフィーによって分離されず, 加水分解によって得られた混合カルボン酸

も再結晶により分離することができなかった。ただ, 水-エタノールより 10 数回再結晶することによって, 2-オキシ-*p*-トルイル酸に富んだカルボン酸が得られた。しかし, 6-オキシ-*o*-トルイル酸については何ら情報を得ることができなかった。

炭酸エステル VII の置換基 R が *p*-Cl (g), *p*-CO₂C₂H₅ (h), *m*-NO₂ (i) および *p*-NO₂ (j) などの場合, 光転位は認められなかった。VII_g の場合, 転位生成物は認められず, かつフェノール XI_g も微量しか生成しなかった。VII_i および VII_j の場合も, 転移生成物は認められず, 単にフェノール XI_i および XI_j が認められたのみであった。VII_h の場合, 異なった生成物がえられた。転位生成物 K_h およびフェノール XI_h を単離確認することはできなかったが, カルボン酸 XIII がかなりの収率でえられた。XIII は, さらに加水分解し, *p*-オキシ安息香酸として確認した。XIII は酢酸を

溶媒とした場合, 約 41% の収率でえられ, エタノールを溶媒とした場合は 10% 以下となり, 非プロトン溶媒であるテトラヒドロフランの場合には XIII を認めることはできなかった。この光加水分解反応は, サリチル酸エチルの場合にも見られた。暗黒下では加水分解は起こらなかった。

3 考 察

光フリース転位は, 分子間反応でないという点では, 多くの見解は一致しているが, その反応機構については, いくつかの提案がなされている。Anderson および Reese らは, ピラジカル XIV および XV を経る分子内転位としている¹⁴⁾が, 積極的な証拠はな

い。また, このようなピラジカルを経ない分子的な分子内転位とする提案もあるが¹⁵⁾, 一般にはカゴ溶媒反応機構とするのが最も多い¹⁶⁾。

炭酸エチルアリの光転位反応においても, 分子間反応は重要でないことが確かめられた。すなわち, 炭酸メチル *p*-クレシルと炭酸エチル *p*-アニシルとの混合物の酢酸溶液を光照射すると, おのおの炭酸エステルからの転位生成物はかなり生成していたが, 交差生成物のひとつである 5-メトキシサリチル酸メチルの生成が確認されたが, その生成量は微量であった。しかし, もうひとつの交差生成物である 6-オキシ-*m*-トルイル酸エチルの生成

は認められなかった。また, ヒドロキノモノメチルエーテルと EPC との混合物溶液に光照射すると, EPC の転位生成物がかなり生成している条件下で, ごく微量の 5-メトキシサリチル酸エチルが GLC 分析によって検出された。

- 15) G. M. Coppinger, E. R. Bell, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3479 (1966).
- 16) H. Kobsa, *J. Org. Chem.*, **27**, 2293 (1962); F. L. Bach, J. C. Barclay, Abstracts of Papers presented at the 150th Meeting, ACS, Division of Organic Chemistry, Atlantic City, N. J. September, p. 9 s. (1965); R. A. Finnegan, J. J. Mattice, *Tetrahedron*, **21**, 1015 (1965).

14) J. C. Anderson, C. B. Reese, *J. Chem. Soc.*, 1963, 1781.

以上の結果から、炭酸エチルアリの光転位反応において、分子間反応は何ら重要な役割を果たしていないと結論する。しかし、この光転位反応機構がカゴ溶媒反応機構なのか、それとも分子の分子内転位であるのかについては、積極的な証拠を得ていない。Dewarによれば、芳香族転位反応においては、一般にオルト位転位生成物が主である場合は、分子内転移であり、パラ位生成物が主であれば、分子間反応であろうといっている¹⁷⁾。しかし、励起状態において、転移が進行するとすれば、基底状態におけるそのような経験が適用しうるものかどうかはわからない。炭酸エステルの光転移も、カゴ溶媒反応とすれば、説明は容易であるが、EPCおよび炭酸エチル 2,6-キシリルの閃光光分解において、フェノキシラジカルの生成を認めることができなかったのも、さらに検討を要するものと思われる。

炭酸エチルアリの光転移反応において、明らかに置換基効果が認められた。一般に、光反応は発光過程、失活過程および他の反応過程などとの競争反応によって、その効率がきめられる。本反応の置換基効果が、他の競争過程に発現した結果なのか、転位過程において現われたものなのかは、興味のある所である。まだ予備的な結果であるが、Ⅷ_aおよびⅧ_bの転位によって生成するⅨ_aおよびⅨ_bの生成量子収量は、おのおの約0.03および0.005であった。酢酸 *p*-トルイルの光フリース転位における、2-オキシ-5-メチルアセトフェノンの生成量子収量は0.17であると報告されている¹⁸⁾。この量子収量に比し、Ⅸ_aのそれはかなり低い。これら反応機構に関する詳細は、目下検索中である。

置換基としてエトキシカルボニル基を有する炭酸エステルⅧ_bは、酢酸およびエタノール中で光加水分解を受け、カルボン酸ⅩⅢを与えた。非プロトン溶媒であるテトラヒドロフラン中では、ⅩⅢは生成しない。これと類似した光加水分解として、安息香酸アニリドの光照射による安息香酸の生成があげられる^{19,20)}。Kanらはこの反応の機構を中間に生成するベンゾイルラジカルの溶存酸素による酸化であるとした²⁰⁾。しかし、Ⅷ_bの場合、非プロトン溶媒中ではⅩⅢが生成しないことから、Kanらの機構とは異なったものではないかと推測する。

以上、本研究の結果は、一定の制限はあるが炭酸エチルアリの光転位反応が芳香族オキシカルボン酸の合成法として、十分使用しうることを示していると思われる。特に、原料の炭酸エステルが相当するフェノールとクロルギ酸エチルより高収率で簡単に得られること²¹⁾、および反応に触媒等他の試剤を用いないので、後処理が簡便であることなどの特質は合成面で利用しうるものであろう。例えば、生成物を単離する場合、光照射後、溶媒を留去せしめ、次に減圧蒸留によって留出部(Ⅷ、ⅨおよびⅩの混合物)と残分とに分ける。留出部を10%カセイソーダ水溶液で処理することによって中性部とフェノール性部とに分け、中性部より原料Ⅷが回収される。フェノール性部より生成物ⅨおよびⅩが得られるが、Ⅸは加水分解されカルボン酸ⅩⅢとなり、フェノール

Ⅹより分離される。残分をシリカゲルのクロマトグラフィーにかけるとⅩが単離される。

4 実 験^{*5}

4.1 炭酸エチルアリの合成

EPC および炭酸エステルⅧは文献記載の方法²¹⁾で合成した。得られた炭酸エステルの物理常数を表4に示す。炭酸エステルの合成をEPCを例にとって示す。

フェノール (9.4 g, 0.1 mol) およびピリジン (9.5 g, 0.12 mol) の無水エーテル溶液 150 ml に、氷冷下でかきまぜながらクロルギ酸エチル (14.1 g, 0.13 mol) の無水エーテル溶液 100 ml を約 30 分で加えた。室温に戻し、さらに3時間かきまぜ続けた後、一夜放置した。エーテル層を2N塩酸で2回洗浄、続いて5%カセイソーダ水溶液で2回洗浄、最後に水洗を2回行ない、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。エーテル留去後、残った油分を減圧蒸留すると、無色透明のEPCが12 g (約70%) 得られた。

4.2 炭酸エチルアリの光反応

光源は高圧水銀灯または低圧水銀灯を用い、フィルターは使用しなかった。光照射前に、反応溶液に窒素気流を10~20分通過せしめた。光源は反応溶液に挿入する内部照射方式であった。高圧水銀灯は水冷式であった。

表4 炭酸エチルアリの沸点(融点)および屈折率

炭酸エステル	沸 点 (°C/mmHg)	融 点 (°C)	n_D^{25}
EPC	128~130/30		1.4861 ^{a)}
Ⅷ _a	141~142/26		1.4850
Ⅷ _b	114~116/5		1.4855
Ⅷ _c	105~107/5		1.4838
Ⅷ _d	165~167/26		1.4990
Ⅷ _e		73~74	
Ⅷ _f	121~123/0.35	46~47	
Ⅷ _g	120~121/5		1.5005
Ⅷ _h	137~138/0.35		1.4929
Ⅷ _i		54~55	
Ⅷ _j		68~69	

a) 25°C での値。

表5 元素分析値および融点

	分析値(%)		計算値(%)		融 点 ^{a)} (°C)	文 献 値
	C	H	C	H		
サリチル酸	60.67	4.41	60.80	4.30		
Ⅳ	65.04	5.90	65.05	6.07		
ⅩⅢ _a	63.57	5.52	63.15	5.30	149.5~150.5	146.5~149 ¹⁾
ⅩⅢ _b	63.06	5.69	63.15	5.30	174~175.5	176 ^{b)} , 2) 167 ^{c)} , 3)
ⅩⅢ _c	63.11	5.11	63.15	5.30	164~165	167 ³⁾
ⅩⅢ _d	57.28	5.09	57.14	4.80	143~143.5	145~146 ⁴⁾
ⅩⅢ _e	73.09	4.72	72.89	4.71	210~211	210 ⁵⁾
ⅩⅢ _f	60.22	4.43	60.00	4.48	211~212	210 ⁶⁾
Ⅹ _b	66.48	6.54	66.65	6.71	97~98	98 ⁷⁾
Ⅹ _c	66.94	6.57	66.65	6.71	96.5~97.5	98~99 ⁸⁾

a) 未補正值。

b) 2-オキシ-*p*-トルイル酸の融点。

c) 6-オキシ-*o*-トルイル酸の融点。

1) G. Wittig, *Ber.*, 57, 93 (1924).

2) V. Prileg, O. Metzler, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta*, 30, 675 (1947).

3) N. V. Sidwick, *J. Chem. Soc.*, 117, 402 (1920).

4) M. Bergmann, P. Dageschat, *Ber.*, 52, 85 (1919).

5) L. F. Fieser, C. K. Bradsher, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1738 (1936).

6) H. Krannichfeldt, *Ber.*, 47, 156 (1914).

7) M. Gomberg, L. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 39, 1679 (1919).

8) K. Auwers, *Ber.*, 39, 3174 (1906).

*5 沸点および融点は補正しなかった。

17) M. J. S. Dewar, "Molecular Rearrangement", Interscience Publisher, New York (1963), Vol.1, p.295.

18) M. R. Sandner, D. J. Trecker, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5725 (1967).

19) D. Elad, D. V. Rao, V. I. Stenberg, *J. Org. Chem.*, 30, 3252 (1965).

20) B. O. Kan, R. L. Furey, *Tetrahedron Letters*, 1966, 2573.

21) G. G. Smith, B. Koster, *Chem. Ber.*, 93, 2401 (1960).

4・2・1 EPC および VIII_{a~d} の光反応 EPC および VIII_{a~d} の光照射, 反応の後処理および生成物の単離確認は, すべてほぼ同一なので, EPC の場合を例にとって記載する。なお, 生成物の元素分析値および融点は表 5 にまとめた。

EPC (13 g, 0.08 mol) の酢酸溶液 150 ml を低圧水銀灯で 120 時間光照射した。酢酸を減圧で留去し, 残油分を減圧蒸留すると次の留分が得られた。

1. 沸点 100~115°C/30 mmHg 1.5 g
2. 沸点 118~125°C/30 mmHg 6.0 g
3. 残留物 約 5 g

留分 1 および 2 は, 塩化第二鉄試験に対し陽性であった。また, これらの IR 図には, EPC による吸収の他にフェノールおよびサリチル酸エステル特有の吸収 (3600, 3300 および 1690 cm⁻¹) がみられた。留分 1 および 2 を混合し, GLC 分析 (カラム; ポリエステル DA, 200°C) をしたところ, このものは約 3.4 g の EPC, 約 1 g のフェノールおよび約 2 g のサリチル酸エチルよりなることがわかった。このものを 100 ml のエーテル溶液とし, 10% カセイソーダ水溶液で処理し, 中性部とフェノール性部とに分けた。中性部からは約 3.2 g の EPC が回収された。フェノール性部のカセイソーダ水溶液層を湯浴上で 3 時間加熱し, 室温で一夜放置した。これを塩酸性にすることによって, 約 1.7 g のサリチル酸が得られた。

残留物 3 は室温に放置すると, 結晶が析出した。これを 10 g のシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって, ベンゼンで留去せしめると, 約 3 g の *p*-オキシ安息香酸エチルが得られた。

4・2・2 VIII_e および VIII_f の光反応 例を VIII_e にとって示す。

VIII_e (8 g, 0.033 mol) の酢酸溶液 170 ml を高圧水銀灯で 70 時間光照射した。酢酸を留去した後, 残留物を 50 g のシリカゲルのカラムクロマトグラフィーにかけ, 次の留分を得た。

1. ベンゼンで留去 5.5 g
2. ベンゼン-エーテル 10 対 1 混合溶媒で留去 0.4 g
3. エーテルで留去 1.7 g

留分 1 をエーテル溶液とし, 10% カセイソーダ水溶液で処理することによって, エーテル層, 白色固体および水層とにわけた。エーテル層より, VIII_e が約 3 g 回収された。固体を希塩酸で処理し, 常法通りに処理すると, 約 1.7 g の結晶がえられた (融点 50.5~51°C)。このものは, サリチル酸エステル特有の IR 図を示し, 加水分解すると, 約 1.5 g の 5-フェニルサリチル酸を与えた。水層を酸性にし, 常法通り処理すると, 約 0.2 g の 5-フェニルサリチル酸がえられた。

留分 2 は結晶で, 融点 163~164°C を示した。このものは, 元素分析および混融試験などから, 4-オキシビフェニルと同定された。元素分析結果, C 84.61%; H 6.1%; C₁₂H₁₀O としての計算値, C 84.68%; H 5.92%。

留分 3 は茶褐色のタール状物質であった。

4・2・3 VIII_g の光反応 VIII_g (6.8 g, 0.036 mol) の酢酸溶液 170 ml を低圧水銀灯で 120 時間光照射し, 溶媒を留去し, 残留物を減圧蒸留すると, 沸点 125~130°C/6 mmHg の留分 5.5 g と, 残分 1.2 g が得られた。沸点 125~130°C/6 mmHg の留分は, 原料の IR 図とまったく同一で, GLC 分析 (シリコン DC-550; 190°C) によっても, ほとんどが VIII_g よりなり, 他に微量の *p*-クロロフェノールと未確認物質を含むことが確認された。残分

は, シリカゲルのクロマトグラフィーにかけたが, エーテルなどで留出するタール状物質のみを与えた。

4・2・4 VIII_h の光反応 VIII_h (8 g, 0.032 mol) の酢酸溶液 170 ml を高圧水銀灯で 100 時間光照射し, その後酢酸を留去し, 残留物を 50 g のシリカゲルのカラムクロマトグラフィーにかけ, 次の留分を得た。

1. ベンゼンで留去 3.5 g
2. ベンゼン-エーテル 10 対 1 混合溶媒で留去 1.5 g
3. エタノールで留去 2.7 g

留分 1 は IR 図が原料のそれと完全に一致することから, 原料 VIII_h とされた。

留分 2 は白色結晶で, 融点 152.5~154°C を示した。元素分析結果, C 57.56%; H 4.86; C₁₀H₁₀O₈ としての計算値 C 57.14%; H 4.80%。このものは, IR 図にカルボン酸特有の吸収 (2550, 1690 および 1320 cm⁻¹) を示し, 加水分解すると, *p*-オキシ安息香酸を与えた。

留分 3 は茶褐色のタール状物質であった。

4・2・5 VIII_i および VIII_j の光反応 例を VIII_j にとり記す。

VIII_j (8.5 g, 0.04 mol) の酢酸溶液 75 ml を高圧水銀灯で 65 時間光照射し, その後酢酸を留去し, 残分を 100 g のシリカゲルのカラムクロマトグラフィーにかけ, 次の留分を得た。

1. 石油エーテルで留去 4.6 g
2. ベンゼンで留去 約 1.7 g
3. エーテルで留去 約 1 g

留分 1 は融点 67~68°C を示し, 原料 VIII_j と混融しても融点降下を示さず, かつその IR 図が原料のそれと完全に一致した。

留分 2 は融点 111~114°C を示したが, ベンゼンより再結晶することによって, 融点 113~113.5°C となった。このものは *p*-ニトロフェノールとの混融によっても融点降下を示さず, これより導びいたベンゾエート (融点 141~142°C) も標品との混融によって融点降下を示さなかった。ベンゾエートの元素分析結果, C 64.08%; H 3.73%; C₁₃H₉NO₄ としての計算値 C 64.20%; H 3.73%。

留分 3 は褐色のタール状物質であった。

4・3 ルイス酸による炭酸エステルの反応

4・3・1 塩化アルミニウムによる EPC の反応 反応条件はフリース転移のそれ¹⁾を採用したので, 二硫化炭素を溶媒として用いた場合について記す。

無水塩化アルミニウムを 5 g 二硫化炭素に溶解せしめ, かきまぜながら, これに EPC 5 g を加えた。この間, 若干の発熱が認められた。次に, 反応溶液を 2 時間還流し, 常温にて二日間放置後, 二硫化炭素を留去し, 残留物を 130~140°C に加熱した。常温に戻した後, 氷冷下にて 5 ml の水と 5 ml の濃塩酸を加え, 常法通り処理すると, 次の留分がえられた。

1. 沸点 70~71°C/5 mmHg 1.5 g
2. 沸点 75~80°C/5 mmHg 0.5 g
3. 残分 1.2 g

留分 1 は融点 41~43°C を示し, その IR 図および GLC の保持時間がフェノールのそれと完全に一致した。

留分 2 を GLC 分析 (シリコン DC-550; 182°C) することによって, ほとんどがフェノールよりなり, 他に少量の *o*-エチルおよび *p*-エチルフェノールを含むことがわかった。

残分3をシリカゲルの薄層クロマトグラフィー分析したところ、 R_f 0, 0.4, 0.9 および 1 の未確認成分のあるのがわかった。なお、*p*-オキシ安息香酸エチルの R_f は 0.95 であった。

4・3・2 臭化アルミニウムによる反応 EPC (13 g, 0.08 mol) を室温でかきまぜながら、これに 30 g のクロルベンゼンに 25 g の無水臭化アルミニウムを溶かした溶液を1時間かけて滴下した。一夜放置後、70°C に加熱し、その温度に1時間保った。室温にもどした後、30 ml の氷水を加え、中性部とフェノール性部にわけた。中性部より、EPC が 3.5 g 回収された。フェノール性部を常法通り処理することによって、6 g のフェノールと 0.5 g の蒸留残分を得た。残分を薄層クロマトグラフィーで分析したが、*p*-オキシ安息香酸エチルを確認することはできなかった。

4・3・3 三フッ化ホウ素エーテル化物による VIII_a の反応 VIII_a (5.5 g, 0.03 mol) と三フッ化ホウ素エーテル化物 (4.3 g, 0.03 mol) との混合物をかきまぜ、100°C に1時間保ち、その後、150°C に5時間保った。常温にて一夜放置後、反応液に希塩酸を加え、エーテル抽出した。エーテル層を 10% カセイソーダ水溶液で処理することによって、フェノール性部と中性部とにわけた。

フェノール性部からは、沸点 96~98°C/15 mmHg の留分が 1.5 g 得られた。蒸留残分はなかった。この留分は GLC 分析により、*p*-クレゾールであることがわかった。

中性部からは 2.5 g の VIII_a が回収された。蒸留残分はなかった。

4・4 混合物光照射

4・4・1 EPC とヒドロキノンモノメチルエーテルとの混合物光照射 EPC (5.2 g, 0.034 mol) とヒドロキノンモノメチルエーテル (4.2 g, 0.033 mol) との混合物の酢酸溶液 170 ml を低圧水銀灯で 120 時間光照射した。溶媒留去した後、残留物を減圧蒸留することによって次の留分がえられた。

1. 沸点 100~122°C/8 mmHg 4 g
2. 沸点 85~98°C/0.5 mmHg 1.5 g
3. 沸点 98~100°C/0.5 mmHg 0.5 g
4. 残留物 4.3 g

留分1および2は GLC 分析 (シリコン DC-550 ; 170°C) によって、フェノール、EPC、サリチル酸エチルおよびヒドロキノンモノメチルエーテルよりなっていることがわかった。留分3は GLC 分析 (シリコン DC-550 ; 191°C) によって、留分1および2の成分の他に、ごく微量の 5-メトキシサリチル酸エチルと同じ保持時間を有する成分を含むことがわかった。また、この他にごく微量のもう一成分を含んでいた。

残留物4より、シリカゲルのカラムクロマトグラフィーによって、*p*-オキシ安息香酸エチルを約 1 g 単離した。

4・4・2 VIII_d と炭酸メチル *p*-クレシルとの混合物光照射 VIII_d (8 g, 0.04 mol) と炭酸メチル *p*-クレシル (6.6 g, 0.04 mol) との混合物の酢酸溶液 150 ml を低圧水銀灯で、145 時間光照射した。4・4・1 と同じく処理することによって、次の留分が得られた。

1. 沸点 95~100°C/5 mmHg 2 g
2. 沸点 100~115°C/5 mmHg 2 g
3. 沸点 115~135°C/5 mmHg 4 g
4. 残留物 6 g

留分1および2は GLC 分析 (シリコン DC-550 ; 177°C) によって、各炭酸エステルからの生成物以外のものは検出されなかった。留分3は、GLC 分析 (シリコン DC-550 ; 180°C) によって、原料および各炭酸エステルからの生成物以外に、5-メトキシサリチル酸メチルと同じ保持時間を有する微量の成分を含むことがわかった。