—論 文—

(日本化学会誌, 1982, (8), p. 1371~1375)

© 1982 The Chemical Society of Japan

ジメチル-4-クロマノン類の合成と ^{13}C -NMR スペクトル

(1981 年 12 月 18 日 受 理)

松 井 隆 尚*・菅 原 輝 明・中 山 充**

ポリリン酸の存在下, 2-メチル-2-ブテン酸とフェノール類とから 2,3-ジメチル-4-クロマノン誘導体を合成した。これらの 2,3-ジメチル-4-クロマノンとさきに合成した 2,2-ジメチル-4-クロマノンのメトキシおよびアセトキシ誘導体の ^{13}C -NMR スペクトルを測定し, すべてのシグナルの帰属を行なった。またその構造と化学シフトとの関係や 2,3-ジメチル-4-クロマノン誘導体の 3-位のメチル炭素の高磁場シフトから, その立体配置についての考察を行なった。

1 緒 言

ノールと

4-クロマノンの 2-位あるいは 3-位にアルキル基 (たとえばメチル基) が置換した化合物は天然有機化合物やその部分構造にみられ, 現在もいくつかの合成化学的, 立体化学的な研究が報告されている。最近, 4-クロマノン類の ^{13}C -NMR スペクトルが調べられて, その構造と化学シフトが関係づけられているがその報告はまだ少ない¹⁾。

著者らはフェノール類と α,β -不飽和酸とをポリリン酸の存在下反応して, 2,2-ジメチル-および 2,3-ジメチル-4-クロマノン類の合成を行なった。そしてこれらの生成物およびそのメトキシ体やアセトキシ体の ^{13}C -NMR スペクトルを測定し, それぞれのスペクトルの帰属を以下に記述した芳香環炭素の化学シフトの加成性を応用した計算方法および既知のデータとの比較によって行なった。その結果, この方法による化学シフトの計算値と実測値とがかなりよく一致し, 一般に帰属が困難である置換基のついた芳香環炭素や縮合環炭素の化学シフト値を予測することができた。また ^{13}C -NMR スペクトルデータから *cis*-および *trans*-2,3-ジメチル-4-クロマノンの立体配置についての考察も行なった。

2 実 験

2.1 試料の合成および NMR スペクトルの測定

この研究に使用した化合物 ([1], [4]) は既報の方法により^{2)~5)} 3-メチル-2-ブテン酸とレスルシノールまたはフロログル

1 R ¹ =OH, R ² =H	6 R ¹ =OMe, R ² =OH
2 R ¹ =OMe, R ² =H	7 R ¹ =R ² =OMe
3 R ¹ =OAc, R ² =H	8 R ¹ =OMe, R ² =OAc
4 R ¹ =R ² =OH	9 R ¹ =OAc, R ² =OMe
5 R ¹ =OH, R ² =OMe	10 R ¹ =R ² =OAc

11 R=OH
12 R=OMe
13 R=OAc

14 R=OH
15 R=OMe
16 R=OAc

17(<i>cis</i>) R ¹ =OH, R ² =H	19(<i>cis</i>) R ¹ =R ² =OH
18(<i>trans</i>) R ¹ =OH, R ² =H	20(<i>trans</i>) R ¹ =R ² =OH

Fig. 1

シをポリリン酸を縮合剤とする反応によって合成し, [11] と [14] は [4] と 3-メチル-2-ブテン酸をポリリン酸の存在下反応することによって合成し, [17]~[20] は以下に記述した方法により合成した。またこれらのメチルエーテルはヨウ化メチル炭酸カリウム法によって, アセタートは無水酢酸-無水酢酸ナトリウム法や無水酢酸-ビリジン法によって合成した。

表 1 にすべての化合物の物理的, スペクトルデータを示した。融点は未補正である。IR スペクトルは JASCO IRA-1 型スペクトロメーター, 日立 260-50 型赤外分光光度計を使用して測定した。 ^1H -NMR スペクトルは JEOL JNM MH-100 スペクトロメーター (100 MHz) により測定し, ^{13}C -NMR スペクトルは JEOL JNM-FX 60 Fourier 変換スペクトロメーター (60 MHz, 共鳴周波数 15.1 MHz) を使用して, 室温 (約 22°C), CDCl_3 中で測定した ([1] [4], [5] は DMSO 中で, [17]~[20] は $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 中で測定)。化学シフトはテトラメチルシランを内部基準として δ 値で示した。カラムクロマトグラフィーの充填剤は Merck

宮崎大学工学部, 880 宮崎市霧島

** 広島大学理学部化学科, 730 広島市東千田町

- 1) a) Y. Senda, A. Kasahara, T. Izumi, T. Takeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50, 2789(1977).
- b) A. Pelter, R. S. Ward, T. I. Gray, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1976, 2475.
- 2) 松井隆尚, 金子菊造, 塚本二郎, 宮崎大学工学部研究報告, 19, 19(1973).
- 3) T. Matsui, S. Nishimura, M. Nakayama, S. Hayashi, K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50, 1975(1977).
- 4) 松井隆尚, 今田清久, 中山 充, 日化, 1981, 1134.
- 5) A. Jefferson, I. Moore, F. Scheinman, *J. Chem. Soc., C*, 1967, 151.

Table 1 Physical properties of dimethyl-4-chromanones

Compd.	mp(°C)	Recrystn. solvent ^{a)}	IR(cm ⁻¹) ^{b)}	¹ H-NMR (ppm) ^{c)}
[1] ²⁾	179~181	AE	3570, 1670, 1605, 1580	1.41(6 H, s), 2.62(2 H, s), 6.25(1 H, d, <i>J</i> =3.0), 6.37(1 H, dd, <i>J</i> =3.0, 8.0), 7.66(1 H, d, <i>J</i> =8.0)
[2]	80~81	AE	1675, 1610, 1580	1.49(6 H, s), 2.69(2 H, s), 3.85(3 H, s), 6.43(1 H, d, <i>J</i> =3.0), 6.60(1 H, dd, <i>J</i> =3.0, 9.0), 7.87(1 H, d, <i>J</i> =9.0)
[3]	93~95	M	1765, 1685, 1615, 1580	1.48(6 H, s), 2.32(3 H, s), 2.72(2 H, s), 6.76(1 H, d, <i>J</i> =3.0), 6.77(1 H, dd, <i>J</i> =3.0, 9.0), 7.94(1 H, d, <i>J</i> =9.0)
[4] ²⁾	197~199	AE	3125, 1640, 1604, 1582	1.38(6 H, s), 2.73(2 H, s), 5.84(2 H, s), 12.12(1 H, s)
[5] ³⁾	221~222	E	3570, 1665, 1610, 1595	1.32(6 H, s), 2.51(2 H, s), 3.71(3 H, s), 5.83, 5.99(each 1 H, d, <i>J</i> =3.0)
[6] ⁴⁾	75~76	E	1640~1580	1.47(6 H, s), 2.74(2 H, s), 3.90(3 H, s), 6.02, 6.09(each 1 H, d, <i>J</i> =3.0), 12.31(1 H, s)
[7]	109.5~110	AE	1670, 1610, 1575	1.44(6 H, s), 2.64(2 H, s), 3.84, 3.88(each 3 H, s), 6.04(2 H, s)
[8] ⁴⁾	53~55	C	1765, 1678, 1620, 1570	1.41(6 H, s), 2.24(3 H, s), 2.49(2 H, s), 3.78(3 H, s), 6.08, 6.20(each 1 H, d, <i>J</i> =3.0)
[9]	oil	C	1770, 1670, 1615, 1595	1.42(6 H, s), 2.26(3 H, s), 2.64(2 H, s), 3.86(3 H, s), 6.27, 6.34(each 1 H, d, <i>J</i> =3.0)
[10]	oil	C	1770, 1690, 1620, 1580	1.44(6 H, s), 2.28, 2.36(each 3 H, s), 2.65(2 H, s), 6.49, 6.71(each 1 H, d, <i>J</i> =3.0)
[11] ⁵⁾	161~165	AM	1690, 1620~1640, 1570	1.42(12 H, s), 2.60(4 H, s), 5.97(1 H, s), 13.22(1 H, s)
[12]	188~192	AM	1690, 1595, 1550	1.49(12 H, s), 2.67(4 H, s), 3.98(3 H, s), 6.24(1 H, s)
[13] ⁴⁾	183~184	M	1763, 1690, 1602, 1550	1.45(12 H, s), 2.40(2 H, s), 2.64(4 H, s), 6.29(1 H, s)
[14] ⁵⁾	144~145	M	1765, 1630, 1580	1.44, 1.56(each 6 H, s), 2.60, 2.68(each 2 H, s), 6.01(1 H, s), 12.20(1 H, s)
[15]	222~223	M	1675, 1590, 1560	1.49, 1.54(each 6 H, s), 2.67(4 H, s), 3.94(3 H, s), 6.03(1 H, s)
[16]	161~163	M	1770, 1680, 1600, 1565	1.50, 1.55(each 6 H, s), 2.37(3 H, s), 2.66, 2.70(each 2 H, s), 6.19(1 H, s)
[17]	142~143	H-EA	3600, 1680, 1620, 1590	1.12, 1.40(each 3 H, d, <i>J</i> =6.4), 2.58, 4.50(each 1 H, m, <i>J</i> =4.0, 6.4), 6.44(1 H, d, <i>J</i> =2.0), 6.60(1 H, dd, <i>J</i> =2.0, 8.6), 7.76(1 H, d, <i>J</i> =8.6)
[18]	165~166	H-EA	3600, 1680, 1620, 1590	1.18, 1.50(each 3 H, d, <i>J</i> =6.4), 2.48, 4.30(each 1 H, m, <i>J</i> =6.4, 11.0), 6.42(1 H, d, <i>J</i> =2.0), 6.56(1 H, dd, <i>J</i> =2.0, 8.6), 7.74(1 H, d, <i>J</i> =8.6)
[19]	173~174	H-CH	3590, 1640, 1600	1.10, 1.34(each 3 H, d, <i>J</i> =6.4), 2.56, 4.58(each 1 H, m, <i>J</i> =4.0, 6.4), 5.78(2 H, s), 12.18(1 H, s)
[20]	171.5~172	H-CH	3590, 1640, 1600	1.20, 1.48(each 3 H, d, <i>J</i> =6.4), 2.60, 4.26(each 1 H, m, <i>J</i> =6.4, 11.0), 5.94(2 H, s), 12.30(1 H, s)

a) AE: aqueous ethanol, AM: aqueous methanol, C: purified by column chromatography on silica gel, E: ethanol, H-CH: hexane-chloroform, H-EA: hexane-ethyl acetate, M: methanol.

b) Taken in chloroform except that of [4] was performed with nujol.

c) Chemical shifts, δ values and coupling constants, Hz in CDCl₃ except [4], [5], [17]~[20], using TMS as an internal standard ([4] and [5] in DMSO, [17]~[20] in (CD₃)₂CO).

Table 2 ^{13}C Chemical shifts of dimethyl-4-chromanones^{a)}

	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]
C ₂	79.11	79.35	79.74	78.59	78.07	78.83	78.70
C ₃	47.81	48.57	48.56	46.51	49.50	47.60	50.00
C ₄	189.75	190.65	191.02	195.41	187.54	195.83	189.33
C ₅	127.81 (127.8)	128.04 (127.4)	127.78 (127.7)	161.05 (154.7)	161.70 (159.2)	161.29 (154.9)	161.80 (159.4)
C ₆	109.76 (109.8)	109.08 (108.1)	114.54 (116.1)	95.08 (97.1)	95.86* (95.4)	94.28 (96.4)	93.76* (94.7)
C ₇	164.55 (163.0)	166.09 (165.8)	156.61 (157.4)	163.00 (162.7)	162.36 (162.3)	167.91 (167.5)	165.83 (167.1)
C ₈	102.74 (105.6)	101.16 (101.0)	111.03 (109.0)	95.08 (95.4)	92.61* (95.0)	94.28 (93.9)	92.33* (93.5)
C _{4a}	112.74 (113.3)	114.02 (112.3)	117.91 (117.7)	100.80 (100.0)	103.52 (98.3)	102.33 (101.3)	105.06 (99.6)
C _{8a}	161.31 (161.4)	160.81 (164.2)	161.77 (164.5)	166.50 (166.0)	164.17 (165.6)	163.76 (163.2)	163.24 (162.8)
OCH ₃		55.45			55.34	55.45	55.49 55.97
COCH ₃			21.04 168.04				
C ₂ -(CH ₃) ₂	26.12	26.62	26.49	25.99	25.94	26.62	26.49

a) The calculated values are in parentheses and those with an asterisk may be interchanged.

Table 3 ^{13}C Chemical shifts of dimethyl-4-chromanones^{a)}

	[8]	[9]	[10]	[17]	[18]	[19]	[20]
C ₂	79.35	79.09	77.35	77.45	80.18	76.93	79.66
C ₃	49.35	50.13	49.35	45.48	47.04	44.83	46.26
C ₄	189.07	189.99	189.59	194.79	193.10	201.28	199.34
C ₅	151.55 (151.0)	161.29 (159.2)	150.77 (150.8)	129.82	129.69	163.74	163.86
C ₆	103.76 (102.7)	97.66 (100.1)	109.08* (108.1)	111.11	110.98	96.68	96.68
C ₇	165.44 (167.4)	156.61 (157.6)	155.84 (157.9)	163.74	164.00	165.55	165.29
C ₈	99.73 (98.9)	103.63 (103.3)	109.47* (108.7)	103.31	103.31	95.51	95.51
C _{4a}	107.27 (107.6)	108.44 (103.5)	111.03 (111.5)	113.70	114.48	101.62	102.40
C _{8a}	162.59 (163.1)	162.33 (161.8)	161.68 (162.1)	165.03	165.03	167.24	167.24
OCH ₃	55.71	56.23					
COCH ₃	21.04	21.17	21.77				
	169.21	168.17	167.08				
C ₂ -(CH ₃) ₂	26.49	26.36	26.36				
C ₂ -CH ₃				16.37	20.01	16.13	19.88
C ₃ -CH ₃				9.36	10.53	9.49	10.27

a) The calculated values are in parentheses and those with an asterisk may be interchanged.

社製シリカゲル (Kieselgel 60) を用いた。ポリリン酸はリン酸と五酸化ニリンの重量比が 2:1 の混合物を 95~100°C で約 3 時間かきまぜて調製した。

2.2 *cis*-および *trans*-7-ヒドロキシ-2,3-ジメチル-4-クロマノン [17], [18]

レスルシノール (1.1 g), チグリン酸 (1.0 g) とポリリン酸 (25 g) の混合物を 85~95°C で 1.5 時間かきまぜた。冷却後、赤色油状物に氷水と 6 mol/l 塩酸を加え、ポリリン酸を分解したのち、生成した粘性油状物を酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄、乾燥 (無水硫酸ナトリウム) し、溶媒を留去した。粗成油状物を酢酸エチル-ヘキサン (5:95 から 15:85) を溶離剤としたカラムクロマトグラフィーを行ない [17] (0.92 g) と [18] (0.55 g) を得た。

[17]: 分析値 C 68.74%, H 6.34%

C₁₁H₁₂O₃ としての計算値 C 68.73%, H 6.29%

[18]: 分析値 C 68.96%, H 6.30%

C₁₁H₁₂O₃ としての計算値 C 68.73%, H 6.29%

2.3 *cis*-および *trans*-5,7-ジヒドロキシ-2,3-ジメチル-4-クロマノン [19], [20]

フロログシノール (1.3 g), チグリン酸 (1.0 g) とポリリン酸の混合物を 85~95°C で 1.5 時間かきまぜた。反応液は上記の場合と同様の処理とカラムクロマトグラフィー精製を行ない、[19] (0.34 g) と [20] (0.27 g) を得た。

[19]: 分析値 C 63.66%, H 5.86%

C₁₁H₁₂O₄ としての計算値 C 63.45%, H 5.81%

[20]: 分析値 C 63.75%, H 5.81%

Table 4 ^{13}C Chemical shifts of dimethyl-4-chromanones^{a)}

	[11]	[12]	[13]	[14]	[15]	[16]
$\text{C}_2, \text{C}_{2'}$	80.00	79.53	80.13	79.87 80.77	79.87 80.13	80.52 80.77
$\text{C}_3, \text{C}_{3'}$	48.57	50.29	49.87	47.01 50.00	49.35 50.00	48.70 49.87
$\text{C}_4, \text{C}_{4'}$	192.45	188.82	188.68	188.04 196.48	187.79 189.07	188.42 188.82
C_5	165.44	163.87	152.07	168.85* (165.5)	166.61 (166.8)	155.45 (155.8)
C_6	102.72	109.68	108.44	97.00 (94.3)	92.85 (93.6)	105.45 (103.8)
C_7	166.35	165.69	165.05	168.04* (168.0)	165.44 (165.9)	166.22 (165.6)
C_8	96.62	101.75	103.50	103.89 (103.4)	104.28 (101.4)	108.44 (108.8)
C_{4a}	102.72	109.68	108.44	102.20 (102.3)	105.06 (105.1)	107.40 (107.3)
C_{8a}	166.35	165.69	165.05	167.27* (163.9)	163.50 (163.3)	162.59 (162.3)
OCH_3		62.90			56.23	
COCH_3			20.99 168.69			21.17 168.82
$\text{C}_2, \text{C}_{2'}-(\text{CH}_3)_2$	26.75	26.64	26.22	26.62	26.62	26.36

a) The calculated values are in parentheses and those with an asterisk may be interchanged.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ としての計算値 C 63.45%, H 5.81%

$$\delta_{\text{C}_{8a}} = 164.55 - ({}^m\text{OH}) + ({}^m\text{OCH}_3)$$

3 結果と考察

3.1 ジメチル-4-クロマノン誘導体の ^{13}C -NMR スペクトルの帰属

ジメチル-4-クロマノン誘導体の ^{13}C -NMR スペクトルの中でメチル、メチレン、メチン炭素やカルボニル炭素のシグナルの帰属は化学シフトの領域、シグナルの強度に特徴があり、また芳香環炭素に対しては一置換ベンゼンの置換基の加成性を利用した化学シフトの予測から、それぞれの炭素の帰属が可能である。しかし、芳香環に多くの置換基を有する場合にはこれらの化合物を通常のベンゼン誘導体とみなして一置換ベンゼンの置換基パラメーターを加えて算出した芳香環炭素の化学シフト値とその実測値との差が一般に大きくなり、スペクトルの帰属が困難である。

そのため本研究では [1] に対するすべての芳香環炭素の化学シフト値を計算値および類似した化合物の文献値を参考にして¹⁶⁾ 帰属を行なったのち、[2] および [3] に対する計算式は [2] および [3] を [1] の 7-位のヒドロキシル基のかわりにメトキシル基、アセトキシル基がそれぞれ置換した化合物とみなし、[1] の各芳香環炭素の化学シフト値 (実測値) にメトキシル基やアセトキシル基の置換基パラメーターを加える方法によって求めた。一例として [2] についての計算式をつぎに示した。

[2] の計算式: [1] の各炭素の化学シフト値 (実測値) を基準にした。

$$\delta_{\text{C}_5} = 127.81 - ({}^m\text{OH}) + ({}^m\text{OCH}_3)$$

$$\delta_{\text{C}_6} = 109.76 - ({}^o\text{OH}) + ({}^o\text{OCH}_3)$$

$$\delta_{\text{C}_7} = 161.31 - ({}^s\text{OH}) + ({}^s\text{OCH}_3)$$

$$\delta_{\text{C}_8} = 102.74 - ({}^o\text{OH}) + ({}^o\text{OCH}_3)$$

$$\delta_{\text{C}_{4a}} = 112.74 - ({}^p\text{OH}) + ({}^p\text{OCH}_3)$$

- 6) [1] の計算値は 2,2-ジメチル-4-クロマノンの各芳香環炭素の化学シフト値 (実測値) にヒドロキシル基のパラメーターを加えることにより求めた。

上式において、(${}^s\text{OH}$), (${}^s\text{OCH}_3$) は一置換ベンゼンの置換基 (ヒドロキシル基やメトキシル基) がそれらの結合したベンゼン環炭素におよぼす置換基パラメーターを示す。以下添字 o , m , p で示した置換基はそれぞれ、それらの基がオルト位, メタ位, パラ位におよぼす置換基パラメーターであることを示す⁷⁾。

同様に [4] および [5] は [1] の 5-位にヒドロキシル基やメトキシル基が置換した化合物, [6], [7] および [8] は [2] の 5-位にヒドロキシル基, メトキシル基あるいはアセトキシル基がそれぞれ置換した化合物, [9] および [10] は [3] の 5-位にメトキシル基やアセトキシル基がそれぞれ置換した化合物, [14] は [6] の 8-位にアセチル基が置換した化合物, [15] は [7] の 8-位にアセチル基が置換した化合物, [16] は [8] の 8-位にアセチル基が置換した化合物とみなしてそれぞれの基準物質の実測値に置換基パラメーターを加えて計算値を求めた。また [11]~[13] は対称な分子構造のため, [17]~[20] は [1] や [4] に類似した化合物のため、それぞれのスペクトルの帰属は既述した 4-クロマノン誘導体のスペクトルを参考にして容易にできた。以上の 4-クロマノン誘導体の ^{13}C -NMR シグナルの帰属の結果を表 2~4 に示した。

これらの表からわかるように 5-位にヒドロキシル基やメトキシル基が置換した化合物 ([4]~[7], [9]) の C_5 または C_{4a} の化学シフトの計算値は実測値と最大 6.4 ppm の差が現われた。このことは 4-位のカルボニル基の極性と 5-位のヒドロキシル基やメトキシル基の電子供与効果とが C_{4a} や C_5 の共鳴位置のシフトを起こしているものと思われる。その他の 4-クロマノン誘

- 7) 置換基パラメーターはつぎの文献による: G. G. Levy, G. L. Nelson 著, 田中誠之, 他訳, “有機化学者のための炭素-13核磁気共鳴”, 東京化学同人 (1976) p. 78.
またアセトキシル基に対しては ${}^o\text{OA}_0 = +23.0$, ${}^m\text{OA}_0 = -6.4$, ${}^p\text{OA}_0 = +1.3$, ${}^s\text{OA}_0 = -2.3$ を使用した。

導体に対する芳香環炭素の化学シフトは計算値と実測値とがかなりよく一致することから、多置換 4-クロマノン誘導体においても ^{13}C -NMR スペクトルの正確な帰属が可能な 4-クロマノンに基準物質を選び、その測定値に一つの置換基パラメーターを加えて算出する方法により各芳香環炭素の化学シフト値を予測することができると思われる。

3.2 ジメチル-4-クロマノン誘導体の構造と化学シフトの特徴

ジメチル-4-クロマノン誘導体のカルボニル、メチル、メチレン、メチン、メトキシル、アセトキシル基の炭素や芳香環炭素の化学シフトはそれぞれの構造式や官能基に特異的な値を示すものと共通した値を示すものがある。芳香環につくメトキシル基 (55.3~56.2 ppm)⁸⁾ やアセトキシル基 (20.9~21.7 ppm と 167.1~169.2 ppm) の炭素の化学シフトはそれぞれ、化合物間でほとんど同じ値を示しており、また 2-位のジメチル炭素 (25.9~26.8 ppm)、酸素と結合した 2-位の炭素 (77.3~80.8 ppm)、3-位のメチル炭素 (46.5~50.0 ppm) の化学シフトもそれぞれ、せまい共鳴範囲に現われている。4-位のカルボニル炭素の化学シフトはシグナルの中でもっとも低磁場の 187.5~191.0 ppm に現われ、また peri 位のヒドロキシル基と分子内水素結合をしたカルボニル炭素はさらに 4~5 ppm 低磁場にシフトしていることがわかる ([4], [6], [11], [14], [19] および [20])。

芳香環に置換したヒドロキシル基、メトキシル基、アセトキシル基の置換基効果はさきに述べた一置換ベンゼンの置換基パラメーターを使用した計算値と実測値とがジメチル-4-クロマノン誘導体に対してよく一致していることから、加成性をもって各芳香環炭素にその効果を与えている。しかし、5-位のヒドロキシル基やメトキシル基は置換基の加成性にずれをもたらし、それらが置換した近くの芳香環炭素の共鳴位置を計算値よりはシフトしているように思われる。

つぎに 2,3-ジメチル-4-クロマノンにおいて非常に特徴的なこ

- 8) [12] のメトキシル基の炭素の化学シフトがこれらの化学シフトよりも約 7 ppm 低磁場に現われていることは近接する二つのカルボニル基の磁気異方性効果をうけているものと思われる。

(R=H or OH)

Fig. 2

とは、シス体 ([17], [19]), トランス体 ([18], [20]) とともに 3-位のメチル炭素の化学シフトが 9.4~10.5 ppm の高磁場に現われていることである。同様なメチル炭素の高磁場の化学シフトは 3-メチル-4-クロマノンに対しても報告されており (δ 10.5 ppm)^{1a)}、このようなメチル炭素の高磁場シフトは 3-位のメチル炭素に対して 1-位のエーテル酸素が γ -位にあり、かつ $\text{C}_2\text{-O}$ 結合と $\text{C}_3\text{-CH}_3$ 結合とが antiperiplanar の配置をしていることによるものと考えられる⁹⁾。

これらのことから、2,3-ジメチル-4-クロマノンの立体配置はシス体 ([17], [19]) が図 2 の B のような構造をとり、トランス体 ([18], [20]) が D のような構造をとっているものと考えられ、このことは 3-メチル-4-クロマノンのメチル基が擬エクアトリアル結合をしている場合と一致している¹⁰⁾。

- 9) E. L. Eliel, W. F. Bailey, L. D. Kopp, R. L. Willer, D. M. Grant, R. Bertrand, K. A. Christensen, D. K. Dalling, M. W. Duch, E. Wenkert, F. M. Schell, D. W. Cochran, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 322(1975).
10) K. Kabuto, Y. Kikuchi, S. Yamaguchi, N. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46, 1839(1973) およびその引用文献・脚注。

Synthesis and ^{13}C -NMR Spectra of Dimethyl-4-chromanones

Takanao MATSUI*, Teruaki SUGAHARA and Mitsuru NAKAYAMA**

Faculty of Engineering, Miyazaki University; Kirishima,
Miyazaki-shi 880 Japan

** Department of Chemistry, Faculty of Science, Hiroshima
University; Higashisenda-machi,
Hiroshima-shi 730 Japan

^{13}C -NMR spectra of 2,2- and 2,3-dimethyl-4-chromanone derivatives have been examined. The latter was prepared from 2-methyl-2-butenic acid and the corresponding phenols in the presence of polyphosphoric acid. The NMR signals were assigned by comparing the spectra of closely related compounds and on the basis of the comparison between the calculated and observed chemical shift values for the aromatic ring carbons. The 3-methyl carbon resonance at significantly high field (δ 9.4~10.5) in 2,3-dimethyl-4-chromanones seems to be useful for their conformational assignment.