フラン誘導体とアンモニアの反応 (第3報)*

2-フリルエチルケトンとアンモニアの反応

杉 沢 博, 麻 生 清 (東北大学農学部農芸化学科)

昭和 33 年 8 月 22 日 受 理

前報⁽¹⁾に於て 2-acetylfuran とアルコール・アンモニアを加圧加熱するか、或いは触媒として塩化アンモニウムを用い、2-acetylfuran と液安とを加圧加熱する事により、2-methyl-3-hydroxy-pyridine 並びに 2-acetylpyrrole を好収量で得た事を報告した。

一般にフラン誘導体の核開裂は置換基により非常に異なり、電子吸引基を有するものが、一般に塩基性開裂が可能であり前報⁽¹⁾からもその事が認められる。それでフラン核に negative radical の置換した化合物、即ち 2-furyl alkyl ketone 等は大体同様に開裂出来ると考えられるので 2-furyl-ethylketone (2-propionylfuran) (I) とアンモニアの反応を行った。その結果は第1表に示す通りで 2-ethyl-3-hydroxy-pyridine (II) 並びに 2-ethyl-pyrrolylketone (2-propionyl pyrrole) (III) が好収量で得られた。亦 Dunlop et al.⁽²⁾ は (I) とアン

モニア水との反応により (II) 20%, Gruber⁽³⁾ は (I) とアルコール・アンモニアより (II) 9% を得たと報告しているが、(II) (III) の両者が同時に生成する事についてはまだ報告がない。

第1表 反応条件と生成物の収量

Reactant	Yield % (Theoretical)	
	2-Ethyl-3-hydroxy-pyridine	2-Ethyl-pyrrolylketone
i) 2-Furyl-ethylketone 2 g, Liq. NH ₃ 10 ml, NH ₄ Cl 0.5 g	20	70
ii) 2-Furyl-ethylketone 2 g, Liq. NH ₃ 10 ml, Ethanol 10 ml	40	25
iii) 2-Furyl-ethylketone 2 g, 28% NH ₄ OH 20 ml, Ethanol 20 ml	20	17
iv) 10% Alcoholic ammonia 25 ml NH ₄ Cl 0.5 g	45	25

(II) の赤外線吸収スペクトルは第1図の如く波数 3400 cm⁻¹ 附近に OH 伸縮振動がみられず 2500 cm⁻¹, 1800 cm⁻¹ 附近に幅広い吸収が現われ、これは前報⁽¹⁾に於て報告した 2-methyl-3-hydroxy-pyridine と同様に分子間水素結合に由来するものである。

実 験 の 部

(1) 2-Furyl-ethylketone (I) の合成^(3,4) 2-Furyl-ethylketone は Friedel-Crafts 反応により触媒として ZnCl₂、並びに 85% H₃PO₄ を用いて合成した。

a) フラン 25 g, 無水プロピオン酸 97 g を三口コルベンに入れ、冷却管並びに CaCl₂ 管を附し脱水した ZnCl₂ 1.4 g を加えて室温にて3時間攪拌し、その後水 100 ml 加えて更に 20 分間攪拌を続け反応液をエーテル抽出し、抽出液を Na₂CO₃ 溶液にて振りプロピオン酸を除去し、脱水芒硝を用いて脱水し更にエーテルを回収した後、残液を減圧蒸溜する。b. p. is 75~77° で目的の (I) が溜出する。これは冷却すると無色の結晶になる。m. p. 28°, 収量 20 g (45%)。

b) フラン 25 g, 無水プロピオン酸 91 g を上と同様に装置した三口コルベンに入れ、充分攪拌し乍ら加温し内容液が 40° になった時一旦加熱を停止、直ちに触媒として 85% H₃PO₄ 6 g を加える。この時急激な温度の上昇をさけ徐々に温度を上げ 60° にて約 2.5 時間攪拌した後、冷却し水 100 ml 加えて上と同様の処理をし減圧蒸溜して (I) を得た。収量 30 g (55%)。

(2) 反応条件と生成物の分離 第1表の如き条件で各試料を小型オートクレイブ中 180°, 20 時間 (但し

* Reaction of Furan Derivatives with Ammonia. Part III. On the Reaction of 2-Furyl Ethyl Ketone with Ammonia.

By Hiroshi SUGISAWA and Kiyoshi ASO (Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Tohoku University, Sendai, Japan)

i) は 6 時間) 加圧加熱後アンモニアを蒸発除去し 50 ml のエタノールを加え活性炭を用いて脱色, 濾別後, 減圧にてエタノールを除去し残液を減圧蒸溜する. b. p_{12} 105~110° で (III) が溜出し蒸溜残渣を 2 N-NaOH にて加熱溶出し冷却後 CO_2 を吹込んで重曹アルカリ性となしてエーテルで 48 時間連続抽出する. エーテル抽出液より (II) が得られる.

(3) 2-Ethyl-3-hydroxy-pyridine (II) エーテル抽出して得た (II) を乾燥後, 減圧下昇華法により精製しクロロホルムエーテル混液より再結, 無色稜形結晶を得た. m. p. 134°. その収量は第 1 表の通りである. 分析値 $\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}$ 計算値: C 67.76, H 7.43, N 11.57; 実測値 C 68.21, H 7.42, N 11.74, FeCl_3 にて深紅色を呈し, Folin-Denis 試薬にて深緑色を呈する. 又 (II) のピクリン酸塩は水より再結, 黄色針状結晶 m. p. 173~174°. 分析値, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_4$ 計算値; N 15.90, 実測値; N 15.98. 得たる (II) 及びそのピクリン酸塩の融点は既報^(2,3)の 2-ethyl-3-hydroxy-pyridine 及びそのピクリン酸塩のそれと一致する.

(II) の赤外線吸収スペクトルを KBr 錠剤法により測定, 第 1 図の如くで波数 1580 cm^{-1} にピリジン核の環状 $\text{C}=\text{N}$ 吸収を有し 1463, 1368 cm^{-1} にエチル基の吸収を有しており 2-methyl-3-hydroxy-pyridine の吸収⁽¹⁾と比較してみると殆んど似ており, 1380 cm^{-1} にピリジンの骨格振動, 1173 cm^{-1} に β -置換体, 970 cm^{-1} に α -置換体の特性吸収がみられる. 又 797, 763 cm^{-1} の吸収は 2-methyl-3-hydroxy-pyridine のそれと同じである. この (II) も既報⁽¹⁾の 2-methyl-3-hydroxy-pyridine と同様分子間水素結合の吸収が認められる.

(4) 2-Ethyl-pyrrylketone (III) 減圧蒸溜により分離した (III) は水より再結. 無色針状結晶, m. p. 120°. その収量は第 1 表の通り. 分析値, $\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}$ 計算値: C 67.76, H 7.43, N 11.57; 実測値 C 68.21, H 7.31, N 11.70. この (III) は Oddo⁽⁶⁾ の報告した 2-ethyl-pyrrylketone と一致しており, 赤外線吸収スペ

第 1 図 (II) の赤外線吸収スペクトル

第 2 図 (III) の赤外線吸収スペクトル

クトルは第 2 図の通りである。

要

約

2-Furyl ethyl ketone を液安 10%, アルコール・アンモニア又は 28% アンモニア水等と 180°, 20 時間加圧加熱する事により 2-ethyl-3-hydroxy-pyridine 及び 2-ethyl-pyrrylketone を好収量で合成する事が出来た。又 2-methyl-3-hydroxy-pyridine も 2-methyl-3-hydroxy-pyridine と同様に分子間水素結合をしている事を認めた。

終りに臨み、元素分析の労を煩わした本学理学部化学科有機微量分析室並びに赤外線吸収スペクトルをお願いした本学非水溶液化学研究所分光分析室の方々に深謝する。

(1) 杉沢 博, 麻生 清 : 本誌, 33, 259(1959).	(1953).
(2) A. P. Dunlop, S. Swadesh : U. S. Pat., 2, 636, 882 (1953).	(4) B. L. Emling, J. E. Beatty, J. R. Stevens : J. Am. Chem. Soc., 71, 703 (1949).
(3) W. Gruber : Can. J. Chem., 31, 564	(5) B. Oddo : Ber., 43, 1012 (1910).

フラン誘導体とアンモニアの反応 (第 4 報)*

 β -Hydroxy-pyridine 誘導体の赤外線吸収スペクトルに就いて

杉 沢 博, 麻 生 清 (東北大学農学部農芸化学科)

昭和 33 年 8 月 22 日 受 理

前報^(1,2)に於て 2-furyl alkyl ketone とアンモニアの反応により 2-alkyl-3-hydroxy-pyridine を得た事を報告し、その際それらの β -hydroxy-pyridine を赤外線吸収スペクトルにより検討した結果、Gibson⁽³⁾ が 3-hydroxy-pyridine で認めたと同様に分子間水素結合が存在する事を推定した。 β -hydroxy-pyridine 誘導体の赤外線吸収スペクトルに就いては Gibson⁽³⁾, Mason⁽⁴⁾, 進藤⁽⁵⁾等の 3-hydroxy-pyridine 及び 2-methyl-3-hydroxy-pyridine についての報告があるのみで、これらの化合物の一般的な特性についてはまだ明らかにされていない。我々はここに夫々特徴を有する β -hydroxy-pyridine 誘導体 7 種類を取上げてその吸収を調べ、更にこれらの誘導体の吸収スペクトルと従来報告された結果^(6,7)とを比較してその置換基の位置、性質等と吸収との関係について調べた。その結果 3-hydroxy-pyridine の稀薄溶液並びに互変異性を行う α -hydroxy-pyridine 等には分子間水素結合は認められず、その水素結合はピリジン核の N と β 位の OH 基との間に行われる分子間水素結合である事がわかった。亦核の C-H 面内変角振動、並びに骨格振動を示す領域の吸収は置換基の性質に無関係で殆んど一定して現われ、その置換基の位置により決定され α -置換体は波数 990~1000 cm^{-1} , 1045~1050 cm^{-1} に、 β -置換体は 1020~1030 cm^{-1} 及び 1200 cm^{-1} 附近にその吸収がみられる事を認め、面外変角振動を示す領域に於てはこれらの置換ピリジン誘導体も対応する置換ベンゼン誘導体の吸収と一致しており、800 cm^{-1} 附近の吸収は β -hydroxy-pyridine 誘導体の特性吸収であって、780 cm^{-1} の吸収は α -hydroxy-pyridine 誘導体の特性吸収であると推定した。

実 験 の 部

1) 試料並びに測定法 3-Hydroxy-pyridine (I) (m. p. 127°), 2,3-dihydroxy-pyridine (II) (m. p. 248°), 2-methyl-3-hydroxy-pyridine (III) (m. p. 168°), 2-ethyl-3-hydroxy-pyridine (IV) (m. p. 134°), 2-methyl-3-hydroxy-pyridine (V) (m. p. 167°), 2-carboxyl-5-hydroxy-pyridine (VI) (m. p. 258°), 2-methyl-3,6-dihydroxy-pyridine (VII) (m. p. 245°) の 7 種の試料は夫々既報^(1,2,6)の如く合成したものであって、(I)は KBr 錠剤法並びにクロロホルム溶液 (濃度 0.4 M 及び 0.02 M) で他の化合物はすべて KBr 錠剤法がより Perkin-Elmer 21 型赤外線スペクトルフォトメーターにて測定した。尚各化合物の吸収位置は波数 cm^{-1} にて示し第 1

* Reaction of Furan Derivatives with Ammonia. Part IV. On the Infrared Spectrum of β -Hydroxy-pyridine Derivatives.

By Hiroshi SUGISAWA and Kiyoshi ASO (Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Tohoku University, Sendai, Japan.)