331. 中澤浩一, 松浦 信: 縮合剤としてのポリリン酸の応用に関する研究 (第5報)

カルボン酸によるフロログルシン及びそのメチルエーテル類の核アシル化反応

Koichi Nakazawa and Shin Matsuura: Studies on the Application of Polyphosphoric Acid as a Condensing Agent. V. Nuclear Acylation of Phloroglucinol and its Methyl Ethers by Means of Carboxylic Acids.

(Gifu College of Pharmacy*)

本研究第4報¹⁾によればレゾルシンは石炭酸よりも容易にカルボン酸によつて核アシル化され、例えば温和な条件の下に好収率で resacylophenone 類が得られ、レゾルシンのモノ及びメジメチルエーテルもレゾルシン程ではないが比較的容易にアシル化された。resacylophenone 或いはそれらのモノメチルエーテル類にアシル化反応を繰返せば核ジアシルレゾルシン類を生成するが、レゾルシン或いはそのモノメチルエーテルより直接これらのジアシル化合物を合成する反応は収率がよくない。又レゾルシン、resacylophenone 類の各ジメチルエーテルを核ジアシル化することはできなかつた。要するにレゾルシンはよくアシル化されるが、その反応性は OH 基のメチル化によつて次第に減少し、又レゾルシン及びそのメチルエーテル類の第1次アシル化反応は容易であるに反し、第2次反応は困難である。著者等は今回レゾルシンよりも更に反応性に富むフロログルシン及びそのメチルエーテル類の酢酸及びプロピオン酸による核アシル化を研究したのでその結果をここに報告する。

フロログルシンは氷酢及びプロピオン酸の各 3 mol と容易に反応して完全アシル化合物 (2, 4, 6-triacetylphloroglucinol) I, II を生成した。phloracylophenone (III) を得るためカルボン酸を 1 mol 作用させても、或いは III をアシル化しても同じく (I, II の化合物を生成し、フロログルシンの反応性の著しいことが証明された。これら化合物は総て橙赤色の Fe 反応を呈する。

フロログルシンモノメチルエーテルもフロログルシンのように両カルボン酸と反応して完全アシル化合物 IV, V を生成した。これらも橙赤色の Fe 反応を有する。

フロログルシンジメチルエーテルと氷酢 1 mol の反応物は油状を呈し、結晶性とならなかつたが、氷酢の過剰によつて mp 126° のアセチル化合物を生じ、フロログルシントリメチルエーテルと塩化アセチルよりのフリーデル・クラフツ反応生成物²⁾との一致よりジアセチル化合物 VI と判明した。即ちこの際異性体 VIII (mp 153°)³⁾は得られなかつた。この反応に氷酢の代りにプロピオン酸を用い対応するプロピオニル化合物 VII が得られた。

(I) R=COCH₃ mp 155°
(II) R=COC₂H₅ mp 143°

(III) n=1~2

(IV) R=COCH₃ mp 109°
(V) R=COC₂H₅ mp 104°

(VI) R=COCH₃ mp 126°
(VII) R=COC₂H₅ mp 101°

(VIII)

(IX) R=COCH₃ mp 102°
(X) R=COC₂H₅ mp 89°

* Kokonoe-cho, Gifu.

1) 中沢: 本誌 74, 836 (1954).

2) F. Tutin, F. W. Caton: J. Chem. Soc. 97, 2065 (1910).

3) 篠田: 本誌 47, 834 (1927).

最後にフロログシントリメチルエーテルよりは過剰のカルボン酸を用いても phloracylphenone trimethyl ether IX, X を生成し, フロログシントリメチルエーテルとアシルニトリルよりの常法による各合成品と比較してそれらの構造を確めた。

以上を要するにポリ燐酸存在のカルボン酸による核アシル化反応においては, フロログルシン及びそのモノメチルエーテルは容易に完全アシル化され, ジメチルエーテルよりジアシル置換体, トリメチルエーテルよりモノアシル置換体を生じ, OH 基のメチル化に伴いフロログルシンの反応性は次第に低下することが明らかになった。

本研究に対して御鞭撻を賜った学長宮道悦男博士に謹謝し, 一部の原料製造を担当した本学学生新田幸子及び元素分析を御願ひした京大薬学科岩田秀子の両氏に感謝する。

実 験 の 部

反応を行うにはフェノール成分, カルボン酸及びそれら合計量の 5~10 倍のポリ燐酸 (PPA) ($n=2.5$) を混和し, 煮沸水浴上に 5~20 分間加熱。

2,4,6-Triacetylphloroglucinol (I) (a) フロログルシン (P) (無水) 0.63 g, 氷酢 0.9 g, PPA 10 g. 10 分. 暗赤色. 無色細針晶 (エタノール). 0.15 g. mp 154°. (b) フロルアセトフェノン (無水, 粉末) 0.84 g, 氷酢 0.9 g, PPA 10 g. 10 分. 暗赤色. 無色細針晶. 0.2 g. mp 155°.

2,4,6-Tripropionylphloroglucinol (II) P 0.63 g, プロピオン酸 1.1 g, PPA 10 g. 10 分. 橙黄色. 無色細針晶 (エタノール). 0.3 g. mp 143°. $C_{15}H_{18}O_6$ 計算値 C 61.2, H 6.1, 分子量 294, 実験値 C 61.1, H 5.9, 分子量 309.

2,4,6-Triacetylphloroglucinol monomethyl ether (IV) P モノメチルエーテル 0.7 g, 氷酢 0.9 g, PPA 15 g. 5 分. 橙赤色. 無色細針晶 (エタノール). 0.45 g. mp 109°. $C_{13}H_{14}O_6$ 計算値 C 58.6, H 5.2, 分子量 266, 実験値 C 58.5, H 4.9, 分子量 253.

2,4,6-Tripropionylphloroglucinol monomethyl ether (V) P モノメチルエーテル 0.7 g, プロピオン酸 1.1 g, PPA 15 g. 10 分. 橙色. 無色針晶 (エタノール). 0.5 g, mp 104°. $C_{16}H_{20}O_6$ 計算値 C 62.3, H 6.5, 分子量 308, 実験値 C 62.1, H 6.2, 分子量 294.

2,4-Diacetyl-3,5-dimethoxyphenol (VI) P ジメチルエーテル 0.77 g, 氷酢 1.0 g, PPA 15 g. 15 分. 褐色. 無色稜柱晶 (エタノール). 0.6 g. mp 126°. Fe 反応: 紫赤色.

2,4-Dipropionyl-3,5-dimethoxyphenol (VII) P ジメチルエーテル 0.77 g, プロピオン酸 1.0 g, PPA 15 g. 20 分. 暗赤色. 水で分解し, 橙黄色の析出物を炭酸カリ溶液で洗う. 無色稜柱晶 (リグロイン) 0.4 g. mp 101°. $C_{14}H_{18}O_5$ 計算値 C 63.1, H 6.8, 分子量 266, 実験値 C 63.2, H 6.7, 分子量 274.

Phloracetophenone trimethyl ether (IX) P トリメチルエーテル 0.84 g, 氷酢 1.0 g, PPA 10 g. 15 分. 赤褐色. 無色稜柱晶 (エタノール) 0.8 g. mp 102°.

Phloropropiophenone trimethyl ether (X) P トリメチルエーテル 0.84 g, プロピオン酸 1.0 g, PPA 10 g. 15 分. 暗赤色. 無色稜柱晶 (石油エーテル). 0.6 g. mp 89°. $C_{12}H_{16}O_4$ 計算値 C 64.3, H 7.1, 実験値 C 64.1, H 6.8.

岐阜薬科大学

Summary

Phloroglucinol and its methyl ethers undergo nuclear acylation when heated with acetic or propionic acid, in the presence of polyphosphoric acid, for 5~20 minutes on a boiling water bath, yielding 2,4,6-triacetylphloroglucinol (I, II) and its monomethyl ethers (IV, V) from phloroglucinol and its monomethyl ether, 2,4-diacetyl-3,5-dimethoxyphenol (VI, VII) from phloroglucinol dimethyl ether, and phloracylphenone trimethyl ether (IX, X) from phloroglucinol trimethyl ether.

(Received July 26, 1954)