果と考える。Werner の原報により H_2O を溶媒とし直接 I_2 と $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ とから合成したものは mp 78° 。分析値は 14.90, この方はまだ誤差が小さい。両者の混融で融点の降下はない。

ベンゼン中ヨウ素とチオ尿素との反応 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 7.6 g をよく砕き細粉とし, これに I_2 15 g をベンゼン 50 cc に溶かした液を加え, よく攪拌すると $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ は黄金色となる。吸引濾過しベンゼンで洗浄して減圧乾燥, mp 89° , H_2O に溶け易く, 一般の有機溶媒には溶けない。picrate mp 154° 。分析値は N 10.73, $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2\text{I}_2$ としても $\text{CS}(\text{NH}_2)_2\text{I}_2$ としても一致しない。

本研究に当り, 終始御懇篤な御指導を賜わった 東京大学 石館教授に謹謝します。また実験上有益な御助言と御助力とを下さった 東京工大 太田教授, 星薬大 乙益助教授に, また本研究を許容されさらに御鞭撻下さった当社 上野社長, 林生産部長, 川畑技術部長ならびに実験に御協力下さった大島久美子, 船越慎の諸氏に深謝します。

中外製薬株式会社

UDC 547.381 : 543.422.6

田鹿義雄: α, β -不飽和ケトン類の紫外外部吸収スペクトル

Yoshio Tajika: Ultraviolet Absorption Spectra of α, β -Unsaturated Ketones.

(Chugai Pharmaceutical Industries Ltd.*1)

Ketones with a double bond in α, β -positions show characteristic ultraviolet absorption spectrum by substitution of these positions. Attempts were made to determine the position substituted with bromine in the monobromoketone obtained by bromination of ethyl alkyl ketone. Dehydrobromination of the bromoketone was carried out and the α, β -unsaturated ketone thereby obtained was submitted to ultraviolet spectral measurement, which gave values satisfying the so-called Woodward rule. It was found from this result that the bromoketone examined had the structure of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH-R}$.

Br

(Received February 14, 1961)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{R}$ のような ethyl alkyl ketone をブロム化する時, モノブロムケトンとジブロムケトンとを生成することは前報¹⁾ に報告した。このモノブロムケトンは $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH(R)-Br}$ の構造をもつことは, 硝酸酸化により明らかにしたが, 今回これを脱プロム水素を行なつて α, β -不飽和ケトンとしその紫外吸収スペクトルを測定しブロムの置換位置決定の一助としたのでその結果を報告する。

Woodward²⁾ によれば $\begin{matrix} \beta & & \alpha & & \text{R} \\ & \diagdown & \text{C}=\text{C} & -\text{C}=\text{O} \\ & \diagup & \beta \end{matrix}$ で示される一般式の不飽和ケトンにおいて, α, β が置換された場合, それぞれ特有な紫外吸収スペクトルを示すという。すなわち未置換, モノ置換 (α または β), トリ置換 ($\alpha, \beta\beta$) の場合によつて Table I に示すような λ_{max} を与える。この値を Woodward value と称し不飽和ケトンの二重結合の位置決定に利用している。

Table I. Substitutional Effects on the Ultraviolet of α, β -Unsaturated Ketones

$\begin{matrix} \beta & & \alpha & & \text{R} \\ & \diagdown & \text{C}=\text{C} & -\text{C}=\text{O} \\ & \diagup & \beta \end{matrix}$	Mean $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ maximal derivation ± 5 (m μ)
Monosubstituted (α or β)	215
Disubstituted ($\alpha\beta$ or $\beta\beta$)	225
Trisubstituted ($\alpha\beta\beta$)	235

*1 Takadaminami-cho, Toshima-ku, Tokyo.

1) 田鹿: 本誌, 81, 1519(1961).

2) R.B. Woodward: J. Am. Chem. Soc. 63, 1123(1941); 64, 72, 76(1942).

前報に報告した 4-bromo-3-hexanone (I) および, 4-bromo-5-methyl-3-heptanone (II) の脱ブrom水素を行なうと, それぞれ 4-hexen-3-one (III), 5-methyl-4-hepten-3-one (IV) となる.

これを前記の一般式にあてはめてみると, (III) は $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\alpha=\text{H}$, $\beta=\text{H}$, $\beta=\text{CH}_3$ であるから λ_{max} は 225 $\text{m}\mu$ に, また (IV) は $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\alpha=\text{H}$, $\beta=\text{CH}_3$, $\beta=\text{C}_2\text{H}_5$ であるから 235 $\text{m}\mu$ に吸収が現われるはずである.

そこでまず脱ブrom水素を行なう必要がある. 脱ブrom水素法としては, 酢酸中で加熱するかピリジン中煮沸する方法³⁾, Matton-Kendall 法⁴⁾ 等がある. 前 2 者は操作は簡単であるが, 収量が悪かったり, またしばしば反応が進行しないことが多い^{*2} ので Matton-Kendall 法を行なうことにした.

この方法は, Matton, Kendall が 3-keto-4-bromosteroid (V) から HBr を離脱して C_4 , C_5 に, 二重結合を導入するために行なつた反応である.

(V) を酢酸に溶かし 2,4-dinitrophenylhydrazine の 1.2 mol を加え反応させると C_4 , C_5 に二重結合をもつた hydrazone (VI) となる. つぎに (VI) をクロロホルムに溶かしピルビン酸を作用させて hydrazone をはずすと, 所望の二重結合をもつた 3-keto-steroid (VII) となる. この方法を 4-bromo-5-methyl-3-heptanone (II) に応用したが, 2,4-dinitrophenylhydrazine のアセチル誘導体と, 構造不明の mp 242~243° の赤色結晶を得たのみで目的を達し得なかつた. したがつてこの Matton-Kendall 反応は steroid には便利な方法であるが, 脂肪族ケトンには適用しがたいことがわかつた. そこでさらに強力と考えられる collidine 法を試みた.

ブromケトン (I) と 2,4,6-collidine (VIII) とを油浴中で加熱還流する. collidine のブrom水素酸塩が析出してくるからこれを汙別し, エーテルで洗浄し洗液と汉液と合しエーテル層を分取し, 水洗乾燥, エーテルをとばすと油状物が残るから, これを減圧蒸留に付す. bp_{3.5} 36~38° を集める. このものの UV スペクトルは $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}=222 \text{ m}\mu$. また (II) を同様に処理して bp_{3.5} 35~37°. その UV スペクトルを測定し $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}} 238.5 \text{ m}\mu$ を得た. この値を $\pm 5 \text{ m}\mu$ の許容誤差を考慮に入れば充分 Woodward value を満足する. したがつてブromの位置は予期通りであることが確認できる.

Fig. 1 はこれらの UV スペクトルを示す.

*2 実際行なつてみたが不成功に終つた,

3) A. Butenandt : Ber. 67, 1901(1934).

4) U.R. Matton, E.D. Kendall : J. Am. Chem. Soc. 70, 882(1948).

Fig. 1.
Ultraviolet Absorption Spectra of
 α,β -Unsaturated Ketones

dibromoketone についても同様な手法を用いて検討中であるが、その結果は次報に譲ることにする。

実 験 の 部

4-Bromo-5-methyl-3-heptanone の脱ブロム水素の試み bromoketone 2 g を AcOH 20 cc に溶かし、計算量の 2,4-dinitrophenylhydrazine を加え水浴上で 1 hr 加熱。放置すれば多量の黄色針状結晶析出。mp 196°. $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_4$ Anal. Calcd. N 23.33. Found N 23.37. 2,4-dinitrophenylhydrazine の acetate に一致する。

母液を $\frac{1}{3}$ 量に濃縮すると赤色の板状結晶を析出する。mp 242~243°, 収量 0.5 g. Anal. Found C 47.18, H 4.36, N 23.41. (組成不明)。

4-Bromo-3-hexanone の脱ブロム水素反応 bromoketone 6.2 g, および 2,4,6-collidine 12.4 g を油浴中で 30 min 還流。加熱中 collidine のブロム水素酸塩が析出。冷後これを濾別し、結晶を Et_2O で洗い、 Et_2O 洗液は母液と合し、これを 10% HCl で数回ふる。 Et_2O 層を分取し水洗、 Na_2SO_4 で乾燥、 Et_2O を留去、残留物を減圧蒸留に付す。bp_{3.6} 36~38°, 収量 2.5 g. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 222 mμ ($\epsilon=3400$)。

4-Bromo-5-methyl-3-heptanone の脱ブロム水素反応 bromoketone 7.5 g および 2,4,6-collidine 15 g を油浴中で 30 min 還流。加熱中 collidine のブロム水素酸塩析出。冷後これを濾別、 Et_2O で洗い、 Et_2O 洗液は母液に合し、これを 10% HCl で振り、 Et_2O 層を分取、水洗後 Na_2SO_4 で脱水、 Et_2O を留去する。残留物を減圧で蒸留。bp_{3.5} 35~37°. 収率 2.6 g. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 238.5 mμ ($\epsilon=7150$)。

本研究に当り終始御懇篤なる御指導を賜わった 東京大学 石館教授に謹謝します。また実験上有益な御助言と御助力を賜わった 東京工大 太田教授、星薬大 乙益助教授に、本研究を許容されさらに御鞭撻下さった 当社 上野社長、林生産技術部長、ならびに実験に協力された大島久美子、船越 慎の諸氏に深く感謝します。

中外製薬株式会社