薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
88 (4) 410—416 (1968)

UDC 547.727.03.04.07 : 615.778

ヘテロ環化合物の研究 (第4報¹⁾) 2-(2-Furyl)vinylbenzene 類および
2-(2-Furyl)vinylfuran 類の紫外線吸収スペクトルについて

吉名重多賀, 田中 昭

名城大学薬学部²⁾

Studies of Heterocyclic Compounds. IV.¹⁾ Ultraviolet Spectra of
2-(2-Furyl)vinylbenzenes and 2-(2-Furyl)vinylfurans

SHIGETAKA YOSHINA and AKIRA TANAKA

Faculty of Pharmacy, Meijo University²⁾

(Received July 22, 1967)

Ultraviolet spectra of 2-(2-furyl)vinylbenzenes and 2-(2-furyl)vinylfurans were measured, and relationship between the absorption maxima of these derivatives and the Hammett rule was examined. It was found that substituted 4-[2-(5-nitro-2-furyl)vinyl]benzenes, 2-(4-substituted phenyl)-3-(5-nitro-2-furyl)acrylic acids, and 2-substituted 5-[2-(5-nitro-2-furyl)vinyl]furans followed the Hammetts rule but not 2-(5-substituted 2-furyl)vinylbenzenes.

著者等は過去数回にわたって, 2-(2-furyl)vinyl 誘導体の Wittig 反応による合成などについて報告し, 前報³⁾においてはとくに 2-(2-furyl)vinylbenzene 類の合成ならびに抗菌力と半波還元電位との関係について検討を加え, 今回さらにこれら誘導体の物理化学的性質と抗菌力との関連性を究明する目的で著者等の合成した 2-(2-furyl)vinyl 誘導体すなわち, 2-(2-furyl)vinylbenzene 類および 2-(5-nitro-2-furyl)vinylfuran 類 (C) の約 40 種^{4,5)} の化合物の紫外線吸収 (UV) スペクトルの測定を行ない, それらの化学構造による共役性の違い, $\lambda_{\max}$ と Hammett 則との関係ならびに $\lambda_{\max}$ と抗菌性との関連性などについて, 若干の検討を加えたのでそれについて報告する. さて本研究の関連文献⁷⁾は少なく西海枝等⁶⁾の 5-nitrofuryl polyene aldehyde 類ならびにその誘導体の合成ならびにエチレン結合の増加による UV スペクトルの変化の報告は興味あるものである.

TABLE I. $\lambda_{\max}$ of Ultraviolet Spectra

R	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	R	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$
-OH	{ 412 284	{ 8300 29300	-NO ₂	{ (470) 380 275	{ (3800) 6600 13800
-CH ₃	{ 390 277	{ 12500 18500	-CN	{ (406) 374 274	{ (5000) 15000 18000
-H	{ 384 275	{ 24500 18600	(mp 165—167°)	{ 375 278	{ 25500 27500
-Cl	{ 384 278	{ 24500 27000	(mp 196—197°)		

1) 第3報: 薬誌, 88, (1968).

2) Location: Tenpaku-cho, Showa-ku, Nagoya.

3) 吉名重多賀, 田中 昭, 薬誌, 88, 398 (1968).

4) 吉名重多賀, 田中 昭, 山本勝美, 薬誌, 88, 65, (1968).

5) 吉名重多賀, 田中 昭, 泉喜八郎, 薬誌, 88, 405 (1968).

6) H. Saikachi, H. Ogawa, J. Am. Chem. Soc., 80, 3642 (1958).

7) 佐々木正, 学位論文「ニトロフラン誘導体の合成ならびにその抗菌機作に関する研究」1956, p. 26.

TABLE II. $\lambda_{\max}$ of Ultraviolet Spectra

NO ₂	R	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	NO ₂	R	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$
<i>o</i>	-CH ₃	{ 310 278 }	{ 14900 12200 }	<i>m</i>	-CONH ₂	{ (352) 331 }	{ (23000) 34400 }
<i>o</i>	-H	{ 301 271 }	{ 26000 26900 }	<i>m</i>	-COOCH ₃	{ (347) 329 }	{ (12000) 17300 }
<i>o</i>	-CONH ₂ (<i>cis</i>) (mp 118—120°)	288	17000	<i>m</i>	-COOH	{ (348) 327 }	{ (22400) 33800 }
<i>o</i>	-CONH ₂ (<i>trans</i>) (mp 195—196°)	{ (350) 314 }	{ (17000) 26000 }	<i>m</i>	-NO ₂	{ 371 265 }	{ (10200) 26300 }
<i>o</i>	-COOCH ₃ (<i>cis</i>) (mp 103—105°)	{ (300) 314 }	{ (9700) 13300 }	<i>p</i>	-CH ₃ (mp 50—52°)	270	35000
<i>o</i>	-COOCH ₃ (<i>trans</i>) (mp 116—118°)	{ (350) 314 }	{ (18200) 27400 }	<i>p</i>	-CH ₃ (mp 110—111°)	{ 383 290 }	{ 24500 29000 }
<i>o</i>	-COOH (<i>cis</i>) (mp 166—168°)	{ (350) 270 }	{ (6000) 19500 }	<i>p</i>	-H	{ 368 288 }	{ 26500 24500 }
<i>o</i>	-COOH (<i>trans</i>) (mp 207—208°)	{ (349) 315 }	{ (14500) 22500 }	<i>p</i>	-COOCH ₃	{ 358 (292)	{ 33000 (6600)
<i>o</i>	-NO ₂	{ 369 (262)	{ 17500 (23700)	<i>p</i>	-COOH	{ 374 290 }	{ 29700 10000 }
<i>m</i>	-CH ₃	{ 325 (280)	{ 39000 (14700)	<i>p</i>	-NO ₂	{ (470) 380 275 }	{ (19000) 6600 13800 }
<i>m</i>	-H	{ 310 271 }	{ 48500 33500 }				

TABLE III. $\lambda_{\max}$ of Ultraviolet Spectra

R	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	R	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$
-CH ₃	{ 419 300 }	{ 25000 1700 }	-CONH ₂	{ 396 302 }	{ 24000 17200 }
-H	{ 403 271 }	{ 34000 29000 }	-COOH	{ 392 300 }	{ 28000 17000 }
-Br	{ 406 300 }	{ 25000 17500 }	-NO ₂	{ (418) 400 275 }	{ (10000) 15000 5200 }
-COOCH ₃ (mp 139—140°)	{ 391 290 }	{ 25000 16000 }			
-COOCH ₃ (mp 189—190°)	{ 391 298 }	{ 25000 16500 }			

TABLE IV. $\lambda_{\max}$ of Ultraviolet Spectra

R	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	R	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$
-OCH ₃	{ 360 281 }	{ 15600 9000 }	-Cl	{ 355 278 }	{ 21100 9200 }
-OCOCH ₃	{ 363 281 }	{ 17000 8600 }	-Br	{ 358 282 }	{ 19000 9600 }
-NHCOCH ₃	{ 360 241 }	{ 17000 21100 }	-I	{ 355 231 }	{ 18000 21200 }
-H	{ 357 279 }	{ 16500 9000 }	-NO ₂	{ 353 270 }	{ 18100 14600 }

Fig. 1. Ultraviolet Absorption Spectra of 2-(5-Methyl-2-furyl)vinyl nitrobenzenes

Fig. 2. Ultraviolet Absorption Spectra of 2-(2-Furyl)vinyl nitrobenzenes

Fig. 3. Ultraviolet Absorption Spectra of 5-[2-(Nitrophenyl)vinyl]-2-furancarboxamides

Fig. 4. Ultraviolet Absorption Spectra of Methyl 5-[2-(Nitrophenyl)vinyl]-2-furoates

Fig. 5. Ultraviolet Absorption Spectra of 5-[2-(Nitrophenyl)vinyl]-2-furoic Acids

Fig. 6. Ultraviolet Absorption Spectra of 2-(5-Nitro-2-furyl)vinylnitrobenzenes

Fig. 7. Ultraviolet Absorption Spectra of 4-[2-(5-Nitro-2-furyl)vinyl]benzenes

Fig. 8. Ultraviolet Absorption Spectra of 4-[2-(5-Substituted-2-furyl)vinyl]nitrobenzenes

Fig. 9. Ultraviolet Absorption Spectra of 2-Substituted-5-[2-(5-nitro-2-furyl)vinyl]furan

Fig. 10. Hammett's Rule Graph of

Fig. 11. Hammett's Rule Graph of

実験の部

UV スペクトルの測定 10^{-4} — 10^{-5} モル濃度エタノール溶液で日本分光 UV-75 (自記) を使用して測定した。その結果は Table I, II, III および IV であり、また、図示すれば Fig. 1—10 のようである。

Fig. 12. Hammett's Rule Graph of

Fig. 13. Hammett's Rule Graph of

考 察

1) $\lambda_{\max}$ と化学構造との関係 a. 2-(5-Nitro-2-furyl)vinylbenzene 類 (A) (Table I, Fig. 6 および Fig. 7) の $\lambda_{\max}$ は全般的に対応する 2-(*p*-nitrophenyl)vinyl furan 類 (B) (Table II および Fig. 8) のそれよりも長波長域にあり, フラン核上 5-位ニトロ基の共役系に及ぼす影響が大である.

b. (A) と 2-(5-nitro-2-furyl)vinylfuran 類 (C) (Table III および Fig. 9) との $\lambda_{\max}$ を比較すると C のそれは A のそれよりもさらに長波長域にあった.

c. 2-(5-Substituted-2-furyl)vinyl nitrobenzene 類 (B) (Table II および Fig. 1—8) のベンゼン核上ニトロ基の置換位置の違いにより, $\lambda_{\max}$ 値は $o < m < p$ の順に長波長域に移行する傾向がある.

d. (A) と 2-(4-substituted-phenyl)-3-(5-nitro-2-furyl)acrylic acid⁸⁾ (D) (Table IV) との $\lambda_{\max}$ を比較すると (A) のそれは長波長側にあった.

以上の結果から, フラン核 5-位の置換基が共役系に及ぼす影響は対応するベンゼン核置換基のそれよりもかなり大きいことが推察される. また, 興味あることには A のエチレン結合のベンゼン核側の炭素の水素の 1 個を $-\text{COOH}$ に置換した (D) ではベンゼン核とフラン核との共役性は若干阻害されるものと思われる.

2) $\lambda_{\max}$ と Hammett's rule 以上測定により得られた $\lambda_{\max}$ 値と置換基との関係が Hammett's rule の $\log K/K_0 = \rho \cdot \sigma$ の式にしたがうかを検討したところ, Fig. 10, 11, 12 および 13 のようであった. すなわち A, C および D は直線関係が成り立ち, 一方 B では直線関係が認められなかった.

3) $\lambda_{\max}$ と抗菌性 過去数回にわたって種々 2-furyl-vinyl 型化合物の合成とその抗菌性を報告^{3-5,9)} したが, それら抗菌性の結果と今回測定した $\lambda_{\max}$ との関係を総合判断すると全般的に, この種化合物では $\lambda_{\max}$ が 370 m μ 前後または, それより長波長域にあるものに抗菌性の強いものが見られる. 例えば 5-[2-(5-nitro-2-furyl)vinyl]furan 類 (C) としては methyl 5-[2-(5-nitro-2-furyl)vinyl]-2-furoate ($\lambda_{\max}$: 391 m μ), 2-carbamoyl-5-[2-(5-nitro-2-furyl)vinyl]furan ($\lambda_{\max}$: 396 m μ), 2-(5-nitro-2-furyl)vinylbenzene 類 (A および B) としては 4-[2-(5-nitro-2-furyl)vinyl]cyanobenzene ($\lambda_{\max}$: 375 m μ), 2-[2-(5-nitro-2-furyl)vinyl]nitrobenzene ($\lambda_{\max}$: 369 m μ), 3-[2-(5-nitro-2-furyl)vinyl]nitrobenzene ($\lambda_{\max}$: 371 m μ) および 4-[2-(5-nitro-2-furyl)vinyl]-nitrobenzene ($\lambda_{\max}$: 380 m μ) などをあげることができる.

4) $\lambda_{\max}$ の Hammett's rule の $\log K/K_0$ 値と抗菌性 Fig. 10, 11 および 13 のような関係の成立する化合物は概して $\log K/K_0 < 0$ のものに抗菌性の強いものが多い.

8) 西海枝東雄, 田中明, 薬誌, **81**, 1513 (1961).

9) 日本薬学会第86年年会発表, 富山, 1966年4月.