アミノトロポンおよびアミノトロポロン類の塩基性度について¹⁾

瀬戸秀一, 平塚利勝, 戸田絃子

東北大学非水溶液化学研究所²⁾

Studies on Basicities of Aminotropone and Aminotropolone Derivatives¹⁾

SHUICHI SETO, TOSHIKATSU HIRATSUKA and HIROKO TODA

Chemical Research Institute of Non-Aqueous

Solutions, Tohoku University²⁾

(Received June 20, 1969)

It has been clarified that tropone⁴⁾ (Ia) is stabilized by the resonance effect of the structure Ib, from some experimental data, for example, dipole moment,⁵⁾ electron diffraction,⁶⁾ and IR spectrum.⁷⁾ In aminotropone and aminotropolone derivatives, contribution of the structure Ib should result in the decrease of basicity of the amino group. The pK_a values of aminotropones and aminotropolones¹¹⁻¹⁸⁾ (III to XIII) were measured by the spectroscopic method⁸⁾ in order to investigate the contribution of the structure of Ib type for stabilization of the compounds III to XIII. It was found that the basicity of aminotropones and aminotropolones (Table II) tends to rise as the distance between the amino group and the carbonyl group increases, and is comparable to those of cyanoaniline,¹⁹⁾ chloroaniline,²⁰⁾ and bromoaniline.²¹⁾

Tautomerism of asymmetric aminotropolones was also discussed. By comparison of the UV spectra of aminotropolones with those of aminotropones, it was concluded that 3-aminotropolone (XI) and 4-aminotropolone (XII) exist predominantly as the tautomeric structure of 2-aminotropone type (XIa) and 3-aminotropone type (XIIa), respectively, in water.

結 言

平面環状の共役不飽和化合物において π 電子の数が $(4n+2)$ のものが芳香族性をもつことは Hückel³⁾ 等の指摘したところであるが、トロポン⁴⁾ (Ia) は Ib のような構造, すなわち, カルボニル基の酸素に 1 つの電子が移り 7 つの炭素に 6 つの π 電子が分布したような構造の寄与によって安定化することが予想される。事実 dipole moment は $4.17D-4.30D$ ⁵⁾ であり, 電子回折は C-O の結合距離 $1.26 \pm 0.02 \text{Å}$, C-C の結合距離 $1.405 \pm 0.005 \text{Å}$ を示している。⁶⁾ また, 赤外吸収スペクトルにおいては $1635-1651 \text{ cm}^{-1}$ と $1580-1613 \text{ cm}^{-1}$ に吸収が認められ, これは通常の不飽和カルボニル化合物に比べて低波数である。⁷⁾ これらの事実はいずれも Ib の構造の寄与の大きいことを示している。こ

Chart 1

のことから, 7 員環上のある位置がアミノ基で置換されたアミノトロポン誘導体においてはそのアミノ基の塩基性度は一般の芳香族アミンに比して弱まっているものと期待され, その弱まりの程度はカルボニル基の酸素への電子の移動の程度を示し, またそれら誘導体の反応性の目安となりうるものと考えられる。このことを実験的に

- 1) この研究の一部は第 1 回非ベンゼン系芳香族化合物に関する討論会, 1966 年 12 月仙台, において発表された。
- 2) Location: 75, Katahira-cho, Sendai.
- 3) E. Hückel, *Z. Physic.*, **70**, 204 (1931).
- 4) a) H.J. Dauben, H.J. Ringold, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 876 (1951); b) W. Von E. Doering, F.L. Detert, *ibid.*, **73**, 876 (1951).
- 5) Y. Kurita, S. Seto, T. Nozoe, M. Kubo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 272 (1953).
- 6) K. Kimura, S. Suzuki, M. Kimura, M. Kubo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 1051 (1958).
- 7) 池上雄作, “化学の領域,” (増刊 38 号), 南江堂, 1959, p. 33.

の研究から証明されているが、II において $R=NH_2$ の場合には紫外スペクトルの比較によって IIa, IIb いずれの寄与が大きいかを推定することが出来ると考えられる。

実験の部

1. 塩基性度の測定 a. 測定試料——測定試料はすべて文献記載の方法により得られたものを以下に述べる方法で調製して用いた。

b. 測定方法——塩基性度は Albert 等の分光法⁸⁾ によって求められた。紫外吸収スペクトルの測定にはキャリー 14 型自記式分光光度計, pH の測定には日立-堀場 pH メーター M-4 型を用い, 測定室およびセル室の温度を 20° に保って行なった。実際の測定例として 2-アミノトロポン (III)¹¹⁾ の場合について詳細に述べる。精製された 2-アミノトロポン (III) を $1.8N-H_2SO_4$, $0.2N-H_2SO_4$, $0.01N-HCl$, H_2O , $1.8N-NaOH$ 中で測定すると Fig. 1 のような紫外吸収スペクトルが得られる。これを見ると $1.8N$ -, $0.2N-H_2SO_4$ 中および H_2O , $1.8N NaOH$ 中ではそれぞれ同一のスペクトルを示すことがわかり, 前者はプロトン化した分子種の, 後者はプロトンのついていない中性の分子種のスペクトルであると考えられる。このことは, $0.01N-HCl$ 中でちょうどその中間のスペクトルを示すことおよび等吸収点が認められることから明らかである。

Fig. 1. UV Spectra of 2-Aminotroponone

-----: { $1.8N H_2SO_4$ - · - · - : $0.1N HCl$
 -----: { $0.2N H_2SO_4$
 ————: { H_2O
 ————: { $1.8N NaOH$

Fig. 2. UV Absorption Curves of 2-Aminotroponone in Various pH Values

1: pH 1.78 2: pH 3.06 3: pH 2.57
 4: pH 2.24 5: pH 1.74 6: pH 1.09

8) E. Albert, E.P. Serjeant, "イオン定数," 松浦貞郎訳, 丸善, 東京, 1963.

9) H. Sugiyama, S. Ito, T. Nozoe, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 179.

10) Y. Ikegami, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 1118 (1963).

11) T. Nozoe, S. Seto, H. Takeda, S. Morosawa, K. Matsumoto, *Sci. Repts. Tohoku Univ.* **36**, 126 (1952);
 T. Nozoe, T. Mukai, K. Takase, *ibid.*, **39**, 164 (1956).

III (0.765 mg) に 0.1N-HCl を加えて 100 ml とし pH メーターにセットする。そしてこの溶液の pH を NaOH で少しずつ変化させそのつど紫外吸収スペクトルを測定する。このとき溶液は 0.1N-HCl を中和するに要する NaOH 量 (約 0.4 g) だけ増加するが濃度変化は無視した。このようにして得られたスペクトルを Fig. 2 に示した。分析波長を 392 m μ に選び pH と吸光係数 ϵ の関係を示したものが Fig. 3 であるがこの曲線の変曲点を求めることにより 2-アミノトロポンの pK_a 値はほぼ 2.24 と求められた。さらに pH と吸光係数 ϵ との関係式 (I-a) または (I-b) により正確な値は 2.24 ± 0.02 と決定された (Table I).

$$pK_a = pH + \log \frac{\epsilon - \epsilon_M}{\epsilon_I - \epsilon} \quad (\epsilon > \epsilon_M \text{ のとき}) \quad (I-a)$$

$$pK_a = pH + \log \frac{\epsilon_M - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_I} \quad (\epsilon < \epsilon_M \text{ のとき}) \quad (I-b)$$

ϵ_I : イオン化した分子種の分析波長における分子吸光係数

ϵ_M : 中性分子の分析波長における分子吸光係数

ϵ : イオンと中性分子の混合物の分析波長における分子吸光係数

Fig. 3. Correlation Curve of Molar Extinction Coefficient and pH Value in 2-Aminotropone at 392 m μ

TABLE I. pK_a of 2-Aminotropone

1	2	3	4	5	6	7
pH	$\epsilon \times 10^4$	$\frac{\epsilon - \epsilon_I}{\epsilon_I - \epsilon} \times 10^4$	$\frac{\epsilon_M - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_I} \times 10^4$	$\frac{\epsilon_M - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_I}$	$\log \frac{\epsilon_M - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_I}$	pK_a (pH + column 6)
1.55	0.177	0.167	0.848	5.08	+0.71	2.26
1.74	0.261	0.251	0.764	3.04	+0.48	2.22
2.02	0.396	0.386	0.629	1.63	+0.21	2.23
2.24	0.522	0.512	0.503	0.982	-0.01	2.23
2.39	0.604	0.594	0.421	0.709	-0.15	2.24
2.57	0.696	0.686	0.329	0.480	-0.32	2.25
2.72	0.770	0.760	0.255	0.336	-0.47	2.25
3.06	0.886	0.876	0.139	0.159	-0.80	2.26
						$pK_a = 2.24 \pm 0.02$

temperature: 20°, molar concentration: $6.32 \times 10^{-5} M$, analytical wave length: 392 m μ , length of cell: 1 cm
 molar extinction coefficient of neutral species $\epsilon_M = 1.025 \times 10^4$ (pH 10.8)
 molar extinction coefficient of cationic species $\epsilon_I = 0.010 \times 10^4$ (pH 0.25)

結 果 と 考 察

1. 塩基性度について

2-アミノトロポンの場合と同様にして各化合物の pK_a 値を測定し Table II に示した。この結果から、アミノトロポン類、アミノトロポン類いずれの場合にもアミノ基がカルボニル基から遠ざかるにつれて塩基性度が強くなること、およびトロポン誘導体よりもトロポン誘導体の方が塩基性度が強いことが確められた。さらに

Chart 3

TABLE II. pK_a Values of Aminotropones and Aminotropolones

Compounds	Structures	pK_a
2-Aminotropone ¹¹⁾ III		2.24
3-Aminotropone ¹²⁾ IV		3.33
4-Aminotropone ¹³⁾ V		3.61
3-Amino-2-methoxytropone ¹⁴⁾ VI		2.89
4-Amino-2-methoxytropone ¹⁵⁾ VII		3.53
2-Amino-7-methoxytropone ¹⁴⁾ VIII		2.39
3-Amino-7-methoxytropone ¹⁵⁾ IX		3.08
4-Amino-7-methoxytropone ¹⁶⁾ X		3.42
3-Aminotropolone ¹⁷⁾ XI		1.59
4-Aminotropolone ¹⁸⁾ XII		2.04
5-Aminotropolone ^{17d,18)} XIII		2.62

これらの値を他の芳香族アミンの pK_a 値と比較してみるとシアノアニリン,¹⁹⁾ クロルアニリン²⁰⁾ およびブロムアニリン²¹⁾ などと同程度の値を示し、カルボニル基の酸素原子がシアノ基あるいはハロゲンとほぼ同程度の寄与を有するものと考えられる。

- 12) S. Seto, H. Sugiyama, H. Toda, *Chem. Commn.*, **1968**, 562; H. Toda (Sasaki), H. Sugiyama, S. Seto, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 投稿中.
- 13) K. Doi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 887 (1960).
- 14) N. Soma, J. Nakazawa, T. Watanabe, Y. Sato, G. Sunagawa, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **13**, 457 (1965); S. Seto, K. Ogura, H. Toda (Sasaki), Y. Ikegami, T. Ikenoue, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 2696 (1968).
- 15) 瀬戸秀一, 戸田(佐々木)紘子, 執筆中.
- 16) K. Ogura, H. Sasaki, S. Seto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 306 (1965) において mp 95—105° として報告されたが, その後充分な乾燥により mp 150—151° と確められた.
- 17) a) T. Nozoe, Y. Kitahara, *Proc. Japan Acad.*, **30**, 204 (1954); b) Y. Kitahara, *Sci. Repts. Tohoku Univ.*, **I**, **40**, 83 (1956); c) T. Nozoe, Y. Kitahara, K. Doi, *ibid.*, **I**, **40**, 121 (1956); d) J.W. Cook, J.D. Loudon, D.K.V. Steel, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 530.
- 18) T. Nozoe, S. Seto, S. Ebine, S. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1895 (1951); T. Nozoe, S. Seto, *Proc. Japan Acad.*, **27**, 188 (1951); T. Nozoe, S. Seto, S. Ito, M. Sato, *ibid.*, **27**, 426 (1952); T. Nozoe, T. Mukai, M. Kunori, T. Muroi, K. Matsui, *Sci. Repts. Tohoku Univ.*, **I**, **35**, 242 (1951).
- 19) M.M. Fickling, A. Ficher, B.R. Mann, J. Packer, J. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4226 (1959).
- 20) a) M. Kilpatrick, C.A. Arenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3812 (1953); b) R.G. Bates, G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, **37**, 1069 (1954).
- 21) B. Flürscheim, *J. Chem. Soc.*, **97**, 96 (1910).

Fig. 4. UV Spectra of 2-Aminotropone Derivatives (in H₂O)

-----: 2-aminotropone (III)
 —————: 3-aminotropone (XI)
 - · - · - : 2-amino-7-methoxytropone (VIII)

2. アミノトロポロン類の互変異性について

3-アミノトロポロン (XI) には XIa と XIb の二種類の異性体が考えられる。水溶液中での XI の紫外吸収スペクトルは 2-アミノトロポロン (III), 2-アミノ-7-メトキシトロポロン (VIII), すなわちカルボニル基とアミノ基が隣り合っている化合物のスペクトルとよく似ている (Fig. 4)。このことから 3-アミノトロポロンは水溶液中ではカルボニル基とアミノ基が隣接している分子種 XIa として多く存在していることがわかる。

同様のことが 4-アミノトロポロン (XII) についてもいえる。XII の紫外吸収スペクトルはアミノ基がカルボニル基の 3 位にある化合物 (IV, VI, IX) のそれに類似しており (Fig. 5), このことは XII が水溶液中で XIIa として存在することを示している。

さらに, アミノ基がカルボニル基の 4 位にある化合物 (V, VII, X, XIII) の紫外吸収スペクトルもまた互いに類似している (Fig. 6) ことがわかった。

Fig. 5. UV Spectra of 3-Aminotropone Derivatives (in H₂O)

-----: 3-aminotropone (IV)
 —————: 4-aminotropone (XII)
 - · - · - : 3-amino-7-methoxytropone (IX)
: 3-amino-2-methoxytropone (VI)

Fig. 6. UV Spectra of 4-Aminotropone Derivatives (in H₂O)

-----: 4-aminotropone (V)
 —————: 5-aminotropone (XIII)
 - · - · - : 4-amino-7-methoxytropone (X)
: 4-amino-2-methoxytropone (VII)

謝辞 本研究に際し有益なる御助言をいただきました本研究所 池上雄作博士に深く感謝いたします。