フラン誘導体の合成化学的研究 (第 54 報¹⁾) β -Substituted Vinyl-2-furylketone 類およびそれら誘導体の合成化学的研究²⁾

西海枝東雄, 杉本広之
九州大学薬学部³⁾

Studies on the Synthesis of Furan Derivatives. LIV.¹⁾ Synthetic Study of β -Substituted Vinyl-2-furylketones and Related Compounds²⁾

HARUO SAIKACHI and HIROYUKI SUGIMOTO
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyushu University³⁾

(Received July 6, 1970)

Reaction of 3-(2-furyl)-3-oxo-1-propenyl-1-trimethylammonium chloride (3) with sodium benzoate, nitrobenzoate, furoate, and 5-nitro-2-furylacrylate afforded the corresponding oxopropenyl esters. *cis,cis*-2,4,6-Trifuroylmethylen-1,3,5-trithiane (12), obtained by the application of sodium hydrosulfide to 1-chloro-3-(2-furyl)-1-propen-3-one (1), was found to exist as thiol thioaldehyde tautomers in the presence of alkali. Application of hydrazine, hydroxylamine, diazomethane, and phenylazide to 1-chloro-3-(5-nitro-2-furyl)-1-propen-3-one (2) afforded the respective pyrazole, isoxazole, acylpyrazole, and acyl-triazole.

β -Chlorovinyl ketones $\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{R}$ ($\text{R}=\text{alkyl, aryl}$) については, さきに Cornillat,⁴⁾ Nesmeyanov⁵⁾ らが, 酸塩化物を Friedel-Crafts 触媒下, アセチレンに直接付加を行ない, 多くの β -chlorovinyl ketone 体を得ている。さらに, これらへの置換, 付加あるいは縮合反応によって, oxopropenyl ester 体,⁶⁾ pyrazole 体, isoxazole 体および triazole 体などを合成している。

Benson ら⁷⁾ は β -chlorovinyl ketone の nuclear magnetic resonance (NMR) および ultraviolet spectrum (UV) および infrared spectrum (IR) の測定から, 2 個の vinylic hydrogens が *trans* configuration を示し, さらに, カルボニル基が隣接するビニール基に対し, *transoid* conformation を示すことを報告している。

今回, 著者らは, β -chlorovinyl ketone 類の付加, 縮合および置換についての反応性に着目し, まずアセチレンと 2-furoyl chloride および 5-nitro-2-furoyl chloride を塩化アルミニウムの存在下で, それぞれ反応を行ない, 前者からは, 1-chloro-3-(2-furyl)-3-propenone (1),⁸⁾ 後者からは, 1-chloro-3-(5-nitro-2-furyl)-3-propenone (2) を合成し, 以下の反応に供した。

3-(2-Furyl)-3-oxo-1-propenyl-1-trimethylammonium Chloride (3) とカルボン酸ナトリウム塩ならびに強アルカリ水溶液との反応

Chart 1 に示すように, まず trimethylamine を 1 に作用させることによって, 無色プリズム晶 (mp 183—184(decomp.)) を得た。このものの IR spectrum は α, β 不飽和ケトンのカルボニル基に起因する伸縮振動 1685 cm^{-1} (Nujol), ビニール結合の伸縮振動 1634 cm^{-1} (Nujol) を示し, また元素分析値は $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2 \cdot \text{NCl}$ に一致す

- 1) 第 53 報: 西海枝東雄, 下条信弘, 小川 晴, 薬誌, 90, 581 (1970).
- 2) 日本薬学会九州支部第 61 回例会, 1969 年 2 月, 九大薬学部で発表.
- 3) Location: Katakasu, Fukuoka,
- 4) R. Alouier, A. Cornillat, *Compt. Rend.*, 201, 837 (1935).
- 5) A.N. Nesmeyanov, N.K. Kochetkov, M.I. Rybinskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 1950, 350 [*C.A.*, 45, 1585 (1951)]; *idem, ibid.*, 1956, 1053 [*C.A.*, 51, 5065 (1957)].
- 6) A.N. Nesmeyanov, M.I. Rybenskaya, *Bull. Acad. Sci. USSR*, 1966, 1704
- 7) W. Benson, A. Pohland, *J. Org. Chem.*, 29, 385 (1964).
- 8) N. Kochetkov, E. Nifantev, L. Nifanteva, *Z. Obshch. Khim.*, 30, 241 (1960) [*Chem. Abstr.*, 54, 22606 (1960)].

ることから, 3-(2-furyl)-1-oxo-2-propenyl-1-trimethylammonium chloride (3) であることが確認できた. また 1-chloro-3-(5-nitro-2-furyl)-3-propenone (2) についても, 同様な反応を試みたが, 多くの樹脂化を伴って, 予期の物質を単離することができなかった. さらに, 3 と sodium benzoate, sodium *p*-nitrobenzoate, sodium furoate および sodium(5-nitro-2-furyl)acrylate とを, それぞれ水溶液中で反応を試み, 各々から, 相当する 4 種の新規な oxopropenylester 類, すなわち, 3-(2-furyl)-3-oxo-1-propenyl benzoate (4), 3-(2-furyl)-3-oxo-1-propenyl *p*-nitrobenzoate (5), 3-(2-furyl)-3-oxo-1-propenyl furoate (6) および 3-(2-furyl)-3-oxo-1-propenyl-1-(5-nitro-2-furyl)acrylate (7) を導くことができた (Table I).

Chart 1

ここに興味あることに、4, 5, 6 および 7 の反応と同様な条件で、3 と sodium 5-nitro-2-furoate との反応を試みたが、予期した oxopropenylester 体が得られなかったので、さらに 3 と sodium 5-nitro-2-furoate および 5-nitro-2-furoic acid の各当モル量の混合水溶液中で作用させたところ、淡黄色プリズム晶 (mp 161—163°) 8 を得た。このものの元素分析値は $C_{20}H_{19}O_{12}N_3$ に一致し、また IR spectra (cm^{-1}), (KBr) (Fig. 1 参照) では oxopropenyl ester 体 4 および 6 は α, β 不飽和ケトンならびにエステルのカルボニル基に相当する位置に、鋭い吸収を示すのに対し、8 はエステルのカルボニルに相当する位置に、幅広い吸収を示すのをはじめ、他の吸収

TABLE I. 3-(2-Furyl)-3-oxo-1-ethenylester

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{O} - \text{C} - \text{R}^1 \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{O} \qquad \qquad \text{O} \end{array}$$

Compd. No.	R ¹	Yield ^{a)} (%)	Appearance (Recryst. solvt.)	mp (°C)	IR spectra (Nujol)	
					$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ cm ⁻¹ of $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{O} - \end{array}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ cm ⁻¹ of $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ - \text{CH} = \text{CH} - \text{O} - \text{C} - \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
4	C ₆ H ₅ -	77	colorless prisms (pet. ether)	129—130	1669	1740
5	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₅ -	75	colorless needles (EtOH)	181—182	1680	1740
6	2-C ₄ H ₉ O-	43	colorless prisms (pet. ether)	109—113	1665	1750
7	5-NO ₂ -(2-C ₄ H ₉ O)- CH=CH-	64	yellow scales (CH ₃ CN)	189—191	1680	1730
9	5-NO ₂ -(2-C ₄ H ₉ O)-	70	colorless prisms (EtOAc)	179—182	1670 ^{b)}	1765 ^{b)}

Compd. No.	Formula	Analysis (%)					
		Calcd.			Found		
		C	H	N	C	H	N
4	$C_{14}H_{10}O_4$	69.42	4.16	—	69.68	4.09	—
5	$C_{14}H_9O_6N$	58.54	3.16	4.88	59.15	3.05	4.73
6	$C_{12}H_8O_5$	62.07	3.47	—	62.33	3.74	—
7	$C_{14}H_9O_7N$	55.45	2.99	4.62	55.72	2.92	4.57
9	$C_{12}H_7O_7N$	52.00	2.55	5.05	51.88	2.49	4.95

a) Calcd. on the basis of **3** in Chart 1

b) KBr disc.

Fig. 1. Infrared Spectra of **4**, **6** and **8** (KBr disc.)

にも、明らかに相異が認められる。以上の結果から **8** は、少なくとも oxopropenylester 体ではないことが確証された。ところが、**8** に 1-chloro-3-(2-furyl)-3-propenone (**1**) を作用させると、初期の目的物である 3-(2-furyl)-3-oxo-1-propenyl 5-nitro-2-furoate (**9**) を得ることができた (Table I)。

なお、ここに得た **8** の詳細については、今後の研究にゆずる。

次いで、**3** に強アルカリ水溶液を作用させたところ、淡黄色プリズム晶 (mp 191—192°, **10**) を得た。このものの IR spectrum (KBr) の示すカルボニル基の伸縮振動の吸収 1645 cm^{-1} はベンゼンおよびフラン環と共役するケトンに起因するものであり、NMR スペクトル ($CDCl_3$) はベンゼン環のプロトンを 8.82 ppm (3H) の singlet signal として示すこと、および元素分析値は $C_{21}H_{12}O_6$ に一致することから **10** は、1,3,5-tri-(2-furoyl)

benzene⁹⁾であることが明らかとなった。

cis, cis-2,4,6-Trifuroylmethylen-1,3,5-trithiane (12) の合成とその反応性

Schmidt ら¹⁰⁾は 1-chloro-1-*n*-butyl-3-propenone に NaSH をエタノール中反応させて, *bis*[3-*n*-butyl-3-oxo-1-propenyl]sulfide を得ている。そこで 1 にエタノール中 NaSH を作用させたところ予期に反して, oxopropenylthiol (11a) の thiol のプロトンが β 炭素に容易に prototropy をおこして, 極めて重合性の強いチオホルミル体¹¹⁾ (11b) の生成と同時に trimerization したものと考えられる淡黄色プリズム晶 (mp 148—150°) を得た。

このものは, 次の理由から *cis, cis*-2,4,6-trifuroylmethylen-1,3,5-trithiane (12) であることが証明¹²⁾された。すなわち, NMR (CDCl₃) はフラン環の β プロトンが 7.24 ppm (3H^c) に doublet signal を 6.56 ppm (3H^d) に quartet signal を, また α プロトンは 7.61 ppm (3H^e) の doublet signal を示した。その他, $J=6.3$ cps で 3.26 ppm (6H^b) に doublet signal および 4.93 ppm (3H^a) に triplet signal からなる A₂B type signal が認められた。以上のことから 1,3,5-trithian の 2,4,6-位の炭素に negative の置換基を有する場合には, chair form をとり, しかもそれらの置換基は equatorial と考えられる。したがって, trithian 環の 3 個の水素は all *cis* axial に結合し, その NMR からは, 上記のように trithian 環の 3 個の水素が, ただ 1 つの環水素のピークとして認められ, しかも cyclohexane の axial プロトンと異なって, 硫黄原子の電子吸引効果および C-S 単結合の反磁性異方現象によって, 予想外に低磁場に現われていることが認められた。また分子量測定 (Mechrolab, Vapor pressure osmometer model 301A) の結果 433 (理論値 462) を与えた。以上のことから, 少なくとも 12 はクロロホルム溶液中および固体では, chair form *sym*-1,3,5-trithiane 体の構造を有していることが明らかである。

Chart 2

- 9) T. Sasaki, Y. Suzuki, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 3137.
 10) U. Schmidt, F. Geiger, *Ann. Chem.*, **664**, 168 (1963).
 11) A. Wagner, "Methoden der Organischen Chemie," Band IX, Eugen Müller, Tübingen, 1955, p. 699.
 12) E. Campaigne, N.F. Chamberlain, B.E. Edwards, *J. Org. Chem.*, **27**, 135 (1962).

(Chart 2). なお、この三量体 (12) のアルカリ性エタノール溶液に、それぞれ 2-furoyl chloride, 5-nitro-2-furoyl chloride および 1-chloro-3-(2-furyl)-3-propenone (1) とそれぞれ反応を試み、各々に相当する 3-(2-furyl)-3-oxo-1-propenyl-2-thiolofuroate (13), 3-(2-furyl)-3-oxo-1-propenyl-5-nitro-2-thiolofuroate (14) および bis[3-(2-furyl)-3-oxo-1-propenyl]sulfide (15) を得た (Table II). それらのうち 15 の IR spectrum では、硫黄原子を中心とした 2 個の α, β 不飽和ケトンのカルボニル伸縮振動のカップリング (Fermi 共鳴) に相当する 1640 cm^{-1} および 1634 cm^{-1} が認められた. さらに、その構造を明確にするために NMR (CDCl_3) を測定したところ、フラン環の β プロトンが 7.34 ppm (2H) に doublet signal および 6.60 ppm (2H) に quartet signal を、また α プロトンは 7.64 ppm (2H) に doublet signal を示した. その他に $-\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}^a=\text{CH}^b-\text{S}-$ のプロトンが、 7.15 ppm

(2H^a) および 8.03 ppm (2H^b) を中心に $J=15\text{ cps}$ の AB type quartet signal を示すことから 15 の生成が確認された.

以上の事実から、Chart 2 に示すように、三量体 (12) は室温でエタノール溶液中 KOH の存在下 11a と平衡関係にあると考えられる. 即ち、三量体 (12) は、条件によっては容易にもとの単量体 (11a, 11b) にもどり、両者がさらに平衡関係を保って共存しているものと考えられる. なお、この反応系において potassium oxopropenylthiolate (11a) から 3 分子の KSH が脱離したと思われる 1,3,5-trifuroylbenzene (10) の生成が確認された. このことから、thiol (11a) $\rightleftharpoons$ thioaldehyde (11b) の関係が明らかである.

一方 3 量体 (12) に直接 hydrazine の反応を試みたところ、単量体にもどり、そのうち特に β -ketothiol 型 (11b) と優先的に反応したと思われる無色プリズム晶 (mp $99-101^\circ$) の 3-(2-furyl)pyrazole (16) を得た.

1-Chloro-3-(5-nitro-2-furyl)-1-propenone (2) と Amine 類求核試薬との反応

Chart 3 に示すように、先に得た 2 とアミン類との求核反応を試み、5-nitro-2-furyl 基を有する pyrazole, isoxazole, triazole および propenylamine 誘導体の合成を試みた.

一般に、 β -chlorovinyl ketone 体と hydrazine hydrate, phenyl hydrazine および hydroxylamine とのそ

TABLE II. 3-(2-Furyl)-3-oxo-1-propenyl thiolester

Compd. No.	R^2	Yield ^{a)} (%)	Appearance (Recryst. solvt.)	mp ($^\circ\text{C}$)	IR spectra (KBr)	
					$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ cm^{-1} of	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ cm^{-1} of
					$-\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-$	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$
13	$(2-\text{C}_4\text{H}_3\text{O})-\text{CO}-$	43	pale yellow prisms (AcOEt)	155—157	1625	1660
14	$5-\text{NO}_2-(2-\text{C}_4\text{H}_3\text{O})-\text{CO}-$	66	yellow scales (CH_3NO_2)	218—221	1638	1670
15	$(2-\text{C}_4\text{H}_3\text{O})-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$	70	pale yellow needles (AcOEt)	173—175	(1640 1634)	—

Compd. No.	Formula	Analysis (%)					
		Calcd.			Found		
		C	H	N	C	H	N
13	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{S}$	58.07	3.25	—	58.21	3.10	—
14	$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_6\text{SN}$	49.16	2.41	4.78	49.33	2.34	4.79
15	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$	61.32	3.68	—	61.37	3.62	—

a) Calcd. on the basis of 12 in Chart 2

Chart 3

それぞれ反応は、いずれも最初にケトンと縮合したのち、 β 塩素との縮合と同時に閉環するか、あるいは β 塩素と縮合したのち、ケトンとの縮合によって閉環するかによって、各々2種の反応成績体の可能性が考えられる。しかし実際には、aliphatic および aromatic β -chlorovinyl ketone は共に phenyl hydrazine と容易に反応して、1-phenyl-3-alkyl(aryl) pyrazole を形成¹³⁾ し、同様に hydrazine hydrate から 3-置換 pyrazole を好収量で得、¹³⁾ 5-置換異性体は、全く得られていない。また、hydroxylamine を aromatic β -chlorovinyl ketone と反応させて、5-aryl isoxazole のみを高収率¹³⁾ で得ている。以上の文献的事実から、著者らは、2 に hydrazine hydrate, phenyl hydrazine および hydroxylamine を作用させて、それぞれ、相当する 3-(5-nitro-2-furyl)-pyrazole (17) 1-phenyl-3-(5-nitro-2-furyl)pyrazole (18) および 5-(5-nitro-2-furyl)isoxazole (19) を得たものと推定した (Chart 3-A)。

つぎに、 β -chlorovinyl ketone 体と diazomethane および phenylazide との反応は、1,3-dipolar cycloaddition に属するものであるが、diazomethane および phenylazide のとき“sluggisch¹⁴⁾”な化合物においては、二重結合への付加の選択性によって、各々2種の反応成績体が予想されるが、実験的には、冷エーテル中の diazomethane は β -chlorovinyl ketone と容易に反応して、3-acyl pyrazole を形成¹⁵⁾ し、phenylazide はベンゼン中 1-phenyl-4-acyl-1,3,5-triazole のみを生成¹⁶⁾ している。以上のことから、著者らの行なった 2 と diazomethane および phenylazide との反応においては、前者からは、3-(5-nitro-2-furoyl)pyrazole (20)、後者からは、1-phenyl-4-(5-nitro-2-furoyl)-1,3,5-triazole (21) を生成したとするのが妥当と思われる (Chart 3-B)。

最後に、Chart 3-C に示すように、aniline を 2 と作用させて [N-3-(5-nitro-2-furyl)-3-phenyl-imino-1-propenyl]-aniline hydrochloride (22)¹⁷⁾ を得た。このものの IR spectrum (KBr) は、アミンの N-H 伸縮振動の吸収 3295 cm^{-1} とイミノ結合の伸縮振動による吸収 1664 cm^{-1} を示した。

さらに、dimethylamine を 2 と反応させて、1-dimethylamino-3-(5-nitro-2-furyl)-3-propenone (23)¹⁸⁾ を得

13) A. Nesmeyanov, N. Kochetkov, M. Rybinskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, **1950**, 350 [*Chem. Abstr.*, **45**, 1585 (1951)]; N. Kochetkov, E. Khomutova, O. Mikhailova, A. Nesmeyanov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, **1957**, 1181 [*Chem. Abstr.*, **52**, 6324 (1958)].

14) R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 357.

15) N. Kochetkov, I. Ambrush, A. Usov, *Z. Obshch. Khim.*, **29**, 2578 (1957) [*Chem. Abstr.*, **54**, 10998 (1960)]; A. Nesmeyanov, N. Kochetkov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **77**, 65 (1951) [*Chem. Abstr.*, **46**, 497 (1952)].

16) N. Kochetkov, *Z. Obshch. Khim.*, **25**, 1366 (1955) [*Chem. Abstr.*, **50**, 4924 (1956)].

17) M. Julia, *Ann. Chem.*, **5**, 595 (1950); M. Julia, *Compt Rend.*, **228**, 1807 (1949) [*Chem. Abstr.*, **43**, 7937 (1949)].

18) N. Kochetkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, **1953** 991 [*Chem. Abstr.*, **49**, 2308 (1955)]; N. Kochetkov, M. Ivanova, A. Nesmeyanov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, **1956**, 676 [*Chem. Abstr.*, **51**, 1830 (1957)].

TABLE III

Compd. No.	Yield (%)	Appearance (Recryst. solvt.)	mp (°C)	Formula	Analysis (%)					
					Calcd.			Found		
					C	H	N	C	H	N
2	11 ^{a)}	yellow prisms (EtOH)	83—85	C ₇ H ₄ O ₄ Cl	41.71	1.99	6.95	41.65	2.03	7.11
17	45 ^{b)}	red prisms (EtOH)	197—198	C ₇ H ₅ O ₃ N ₃	46.93	2.81	23.46	47.12	2.94	23.33
18	52 ^{b)}	yellow needles (EtOH)	131—132	C ₁₃ H ₉ O ₃ N ₃	61.17	3.55	16.47	61.11	3.34	16.79
19	71 ^{b)}	yellow needles (EtOH)	144—146	C ₇ H ₄ O ₄ N ₂	46.67	2.24	15.55	46.98	2.10	15.68
20	33 ^{b)}	yellow prisms (benzene)	202—205	C ₈ H ₅ O ₄ N ₃	46.38	2.43	20.29	46.82	2.74	19.60
21	79 ^{b)}	pale yellow scales (AcOEt)	255—258	C ₁₃ H ₈ O ₄ N ₄	54.93	2.84	19.71	54.98	2.89	19.66
22	81 ^{b)}	red prisms (MeOH)	203—205	C ₁₉ H ₁₆ O ₃ N ₃ Cl	61.71	4.36	11.36	61.82	4.14	11.71
23	65 ^{b)}	yellow needles (benzene)	183—185	C ₉ H ₁₀ O ₄ N ₂	51.42	4.80	13.33	51.26	4.54	13.19

a) Calcd. on the basis of 5-nitro-2-furoyl chloride

b) Calcd. on the basis of 2 in Chart 3

た。このものの IR spectrum は α, β 不飽和ケトンカルボニル基の伸縮振動の吸収 1642 cm^{-1} (KBr) を示した。

以上の反応によって得た 17, 18, 19, 20, 21, 22 および 23 の物性および元素分析値は Table III に示す。

実 験 の 部

1-Chloro-3-(5-nitro-2-furyl)-3-propenone (2) 5-Nitro-2-furoylchloride 20 g (0.11 mole) を $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 40 ml に溶解し、 0° 以下で AlCl_3 16 g (0.12 mole) を加え、これにアセチレンガスを、 $40\text{--}42^\circ$ で、攪拌しながら、7 hr 通じた後、反応混合物を氷水で分解、 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ で抽出し、これを 5% Na_2CO_3 水溶液で洗浄、水洗、 Na_2SO_4 乾燥後、溶媒を留去、残渣を再結晶 (Table III 参照)。

3-(2-Furyl)-3-oxo-1-propenyl-1-trimethylammonium Chloride (3) 90% N $(\text{CH}_3)_3$, HCl 水溶液 20 ml に、 0° で、40% NaOH 水溶液 20 ml を加え、これを ether で抽出。抽出液を 3-chloro-1-(2-furyl)-2-propenone 10 g (64 mmole) のアセトン溶液 90 ml に加え、析出した結晶を濾取、acetone で洗浄後、少量の水を加えて濃水溶液とし、これに大量の acetone を加えて結晶を析出させる。無色プリズム晶 12 g (87%) を得。Anal. Calcd. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}$: C, 55.69; H, 6.54; N, 6.49. Found: C, 55.70; H, 6.43; N, 6.63.

3-(2-Furyl)-3-oxo-1-propenyl Esters (4, 5, 6 および 7) 3 1.4 g (6.5 mmole) を H_2O 7 ml に溶解し、各々相当する有機酸 (6.5 mmole) と Na_2CO_3 0.33 g (3.25 mmole) を H_2O 6 ml に加えて調製した溶液を、室温で注入する。析出した結晶を濾取、水洗後、有機溶媒から再結晶 (Table I 参照)。

3-(2-Furyl)-3-oxo-1-propenyl 5-Nitro-2-furoate (9) 3 1.1 g (5.1 mmole) を H_2O 5 ml に溶解し、5-nitro-2-furoic acid 1.6 g (10.2 mmole) と Na_2CO_3 0.272 g (2.56 mmole) を H_2O 12 ml 溶した溶液を加え、析出した結晶を濾取、水洗後 MeOH から再結晶し、mp $161\text{--}163^\circ$ 淡黄プリズム晶 2.29 g (4.64 mmole) (91%) を得。これと 1-chloro-3-(2-furyl)-3-propenone (1) 0.73 g (4.65 mmole) を無水 THF 100 ml に加え、1.5 hr 還流後、反応混合物を濾過、濾液を減圧留去、残渣を AcOEt に溶解し、これを 5% Na_2CO_3 水溶液で洗浄、水洗、 Na_2SO_4 で乾燥後、溶媒を留去、残渣を再結晶 1 g (70%) を得 (Table I 参照)。

cis, cis-2,4,6-Trifuroylmethylene-1,3,5-trithiane (12) 1 0.5 g (32 mmole) を MeOH 10 ml に溶解し、 -10° 以下に冷却、攪拌する。これに 40% NaSH 水溶液を MeOH 10 ml に溶解した液を滴下。滴下後、室温で 1 hr 攪拌、これを冷水に注ぎ入れ、AcOEt で抽出、水洗、 Na_2SO_4 で脱水、溶媒を減圧留去、残渣を EtOH から再結晶、mp $148\text{--}150^\circ$ を示す。淡黄色プリズム晶 0.33 g (67%) を得。Anal. Calcd. $(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{S})_3$: C, 54.55; H, 3.92. Found: C, 54.55; H, 4.12.

1,3,5-Tri-(2-furoyl)benzene (10) a) 3 を原料とする場合—3 1.4 g (6.5 mmole) と NaOH 0.26 g (6.5 mmole) を H_2O 10 ml に溶解し、室温で、一昼夜放置、析出した結晶を濾取、水洗後、EtOH から再結晶、mp $191\text{--}192^\circ$ を示す淡黄色プリズム晶 0.67 g (86%) を得。Anal. Calcd. $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_6$: C, 70.00; H, 3.36. Found:

C, 69.72; H, 3.32.

b) 12 を原料とする場合——12 0.5 g (1.1 mmole) を MeOH 20 ml. に溶解し, KOH 0.2 g (3.3 mmole) を加え, 室温で数日間放置, 析出物を濾取, EtOH から再結晶. mp 191—192° を示す淡黄色プリズム晶 0.12 g (30%) を得.

3-(2-Furyl)-3-oxo-1-propenyl Thiolester (13, 14) および Bis[3-(2-furyl)-3-oxo-1-propenyl]sulfide (15) 12 0.5 g (1.1 mmole) と MeOH 20 ml からなる懸濁液に, KOH 0.2 g (3.3 mmole) を MeOH 10 ml に溶した溶液を加え, 透明な溶液としたのち, 各々相当する塩化物 (3.9 mmole) を室温で加え, 一昼夜放置後, 0° 以下に冷却. 各々に相当する, 析出した結晶を濾取, 水洗, 再結晶 (Table II 参照).

3-(2-Furyl)-pyrazole (16) 12 0.5 g (1.1 mmole) と hydrazine hydrate 0.23 g (4.1 mmole) を MeOH 50 ml に加え, 30 min 還流後, 溶媒を減圧留去, 粗結晶性の残渣を石油エーテルから再結晶. mp 99—101°, 淡黄色針状晶 0.4 g (92.5%) を得. Anal. Calcd. $C_7H_6ON_2$: C, 62.68; H, 4.56; N, 20.89. Found: C, 62.97; H, 4.43; N, 21.20.

3-(5-Nitro-2-furyl)pyrazole (17) 2 0.5 g (2.5 mmole) を AcOH 5 ml に溶解し, 冷時, hydrazine hydrate 0.13 g (2.5 mmole) を加え, 室温で一昼夜放置後, 10% KOH 水溶液を加えて, 弱アルカリ性とし, これを ether 抽出. 水洗, Na_2SO_4 で乾燥後, 溶媒留去し, 残渣を再結晶 (Table III 参照).

1-Phenyl-3-(5-nitro-2-furyl)pyrazole (18) 2 0.5 g (2.5 mmole) を EtOH 10 ml に溶解し, 冷却下, phenyl hydrazine 0.27 g (2.5 mmole) の EtOH 溶液 5 ml を加え, 室温で, 一昼夜放置, 析出した結晶を濾取, EtOH で洗浄, 再結晶 (Table III 参照).

5-(5-Nitro-2-furyl)isoxazole (19) 2 0.5 g (2.5 mmole) および hydroxylamine hydrochloride 0.2 g (2.5 mmole) とを MeOH 10 ml に溶解し, 冷時, これに Na 0.6 g を MeOH 5 ml に加えて調製した溶液を注ぎ加え, 室温で一昼夜放置, 溶媒を減圧下留去, 残渣を再結晶 (Table III 参照).

3-(5-Nitro-2-furoyl)pyrazole (20) Nitrosomethylurea 2.06 g (20 mmole) に 50% KOH 6 ml を作用させて得た diazomethane の ether 溶液 20 ml を, 2 0.5 g (2.5 mmole) の ether 溶液 10 ml に, 0° で加え, さらに数日間 5° で放置後, 溶媒を減圧留去し, 残渣を再結晶 (Table III 参照).

1-Phenyl-4-(5-nitro-2-furoyl)-1,3,5-triazole (21) 2 0.8 g (4.0 mmole) および phenylazide 0.7 g (5.8 mmole) からなる乾燥ベンゼン溶液を 17 hr 還流後, 冷却. 析出した結晶を濾取, ベンゼンで洗浄後再結晶 (Table III 参照).

N-[3-(5-Nitro-2-furyl)-3-phenylimino-1-propenylaniline] Hydrochloride (22) 2 0.5 g (2.5 mmole) を溶した MeOH 溶液 20 ml に 0—5° で, aniline 0.5 g (5 mmole') の MeOH 溶液 5 ml を加え, 1 夜放置後, 析出した結晶を濾取, MeOH で洗浄, 再結晶 (Table III 参照).

1-Dimethylamino-3-(5-nitro-2-furyl)-3-propenone (23) 2 1 g (5 mmole) のベンゼン溶液 20 ml に, 氷水で冷却しながら dimethylamine 40% 水溶液 2 ml を加え, 室温で 2 hr 攪拌し, これを 5% K_2CO_3 で洗浄, 水洗, Na_2SO_4 で乾燥後, 溶媒を減圧下留去し, 残渣を再結晶 (Table III 参照).

謝辞 本研究にあたり, 元素分析を担当された本学中央元素分析室ならびに本学部元素分析室, IR および NMR スペクトルの測定をして頂いた本学部器機測定室の方々, 分子量測定をして頂いた武藤博氏に感謝す. なお, 本研究に際して, 貴重な薬品を提供された榎原博士, 三菱化成, 百瀬部長に厚く感謝いたします.