Triphenylphosphonium Allylide 類と塩基との反応

古川 淳, 菅原正典, 木下敏夫, 渡辺三明

長崎大学薬学部¹⁾

Reactions of Triphenylphosphonium Allylides with Bases

SUNAO FURUKAWA, MASANORI SUGAHARA, TOSHIO KINOSHITA,
and MITSUAKI WATANABE

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Nagasaki University¹⁾

(Received September 20, 1977)

The reaction of 3,3-diacetyl-1-acyltriphenylphosphonium allylides (4) with bases gave 5-substituted 2-acetyl-4-triphenylphosphoniophenolates (5) and 5-substituted 4-acetyl-2-triphenylphosphoniophenolates (6). These structures were established by chemical and ultraviolet spectral methods. On the other hand, deacetylation occurred by the treatment of 4 with 10% hydrochloric acid to give 3-acetyl-1-acyltriphenylphosphonium allylides (18). 3,3-Diacetyl-1-benzoyltriphenylphosphonium allylide (4a) was pyrolyzed to 1,1-diacetyl-4-phenylbutenyne (17).

Keywords—ylides; 3,3-diacetyl-1-acyltriphenylphosphonium allylides; 2 (and 4)-triphenylphosphoniophenolates; deacetylation; pyrolysis; 1,1-diacetyl-4-phenylbutenyne; 2-acetyl-4-diphenylphosphinyl-5-substituted phenols; (5-acetyl-2-methoxy-4-substituted-phenyl)triphenylphosphonium iodides; (5-acetyl-4-methoxy-2-substituted-phenyl)triphenylphosphonium iodides

著者らは、イリド炭素にカルボニル基およびビニル基を有するイオウ-イリド類を系統的に合成し、²⁾ それらの反応性を利用して、thiabenzene-oxide 誘導体、³⁾ methylthio 基を有する benzene 誘導体、ならびに、 α -acylfuran 誘導体⁴⁾ などの合成について報告した。

ビニル基を有するリン-イリド類の広範な合成化学的な応用については、すでに Schweizer ら⁵⁾ のピロリジン核の合成などがある。今回、著者らはアセチル基とビニル基で安定化された種々の phosphonium allylide 類を合成し、その反応性について、対応する sulfonium allylide 類との比較検討を行なったところ、塩基との反応ではイリド構造を保持した分子内閉環化合物が生成するという興味ある結果が得られた。

Triphenylphosphonium Allylide 類の合成

安定リン-イリド (3a, b, c), 類は, Ramirez,⁶⁾ Denny⁷⁾ らの方法に従って, triphenylphosphine と α -bromo-ketone 類から塩 (2) をつくり, それを炭酸ナトリウムで処理して合成した。ついで 3a, b, c はトリエチルアミン存在下, 過剰の 1,1-diacetyl-2-ethoxyethylene とクロロホルム中で加熱還流すると, いずれも高収率でカルボニル基, およびビニル基を有する安定なリン-イリド (4a, b, c) 類が得られた (Chart 1)。

4a, b, c の構造は, 赤外線吸収 (IR) スペクトル, 紫外線吸収 (UV) スペクトル, 核磁気共鳴 (NMR) スペクトル, 質量分析 (MS) スペクトル, および元素分析により決定した (Table 1)。すなわち IR スペクトルではカルボニルの吸収はイリドカルボニルの特徴的な吸収を示し, いずれも通常のカルボニル基より低波数側へ移動している。さらに, 4a, b の NMR スペクトルではビニルプロトンは芳香環プロトンと重なり, 明確に観察する

1) Location: 1-14, Bunkyo-machi, Nagasaki, 852, Japan.

2) M. Watanabe, T. Kinoshita, S. Furukawa, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **23**, 82 (1975).

3) M. Watanabe, T. Kinoshita, S. Furukawa, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **23**, 258 (1975).

4) M. Watanabe, M. Baba, T. Kinoshita, S. Furukawa, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **24**, 2421 (1976).

5) a) E.E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2744 (1964); b) E.E. Schweizer, K.K. Light, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2963 (1964); c) E.E. Schweizer, J.G. Liehr, *J. Org. Chem.*, **33**, 583 (1968).

6) F. Ramirez, S. Dershowitz, *J. Org. Chem.*, **22**, 41 (1957).

7) D.B. Denny, S.T. Ross, *J. Org. Chem.*, **27**, 998 (1962).

Chart 1

TABLE I. Carbonyl-vinyl Stabilized Phosphonium Allylides

Compound	Formula	mp (°C)	Yield (%)	Appearance	Analysis (%)			
					Calcd.		Found	
					C	H	C	H
4a	C ₃₂ H ₂₇ O ₃ P	198—199 ^{a)}	73.5	Yellow needles	78.35	5.55	78.50	5.98
4b	C ₂₇ H ₂₅ O ₃ P	197—198 ^{a)}	99.0	Yellow prisms	75.68	5.88	75.65	6.20
4c	C ₂₇ H ₂₅ O ₄ P	198—199 ^{a)}	95.5	Yellow prisms	72.96	5.67	72.97	5.60

Compound	IR(KBr) cm ⁻¹	UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm(log ϵ)	MS m/e (M ⁺)	NMR ^{b)} (ppm in CDCl ₃)
4a	ν_{CO} 1662 1610	221(4.72) 269(4.32) 276(4.33) 420(4.22)	447 (M ⁺ - 43)	1.75 6H (s) 7.12—7.93 21H (m)
4b	ν_{CO} 1630 1578	221(4.56) 268(4.00) 275(4.03) 305(4.02) 398(4.29)	428	2.04 3H (s) 2.16 6H (s) 7.40—7.80 16H (m)
4c	ν_{CO} 1673 1647	268(3.92) 275(3.96) 291(3.91) 361(4.35)	444	2.09 6H (s) 3.29 3H (s) 6.80 1H (d, J=19Hz) 7.40—8.04 15H (m)

a) recrystallized from ethyl acetate-methanol.

b) Signal multiplicities are represented by s (singlet), d (doublet), m (multiplet).

ことはできなかったが、4c のビニルプロトン、6.80 ppm に doublet ($J=19$ Hz) で確認された。このビニルプロトンは、対応する sulfonium allylide 類、例えば 3,3-diacetyl-1-ethoxycarbonyldimethylsulfonium allylide では、8.17 ppm に singlet として確認されているので²⁾ この分裂は P-H の long range coupling によるものと思われる。

Triphenylphosphonium Allylide 類と塩基との反応

3,3-Diacetyl-1-benzoyltriphenylphosphonium allylide (4a) とエタノール性水酸化ナトリウムとの反応では、mp 275—276° の (5a) (91%) が得られた。同様な条件で 1,3,3-triacetyltriphenylphosphonium allylide (4b) を処理すると、mp 294—295° の 5b (82.9%) が得られるが、4b をメタノール中当量の CH₃ONa と還流すると 5b は 6% しか得られず、主生成物として、mp 278—279° の 6b (44%) が得られた。また 3,3-diacetyl-1-

methoxycarbonyltriphenylphosphonium allylide (**4c**) をメタノール中, CH_3ONa と反応させると, mp 258—259° の **6c** が 73% の収率で得られた (Chart 2).

生成物の組成式は, MS スペクトルおよび, 元素分析値より **5a** は $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{P}$, **5b** と **6b** は同組成の $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$ (**5b** は 1 分子の結晶エタノールを含む) に, **6c** は $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{P}$ におおの一致した (Table II).

TABLE II. Reaction Products of Carbonyl-vinyl Stabilized Phosphonium Allylides with Bases

Compound	Formula	mp (°C)	Yield (%)	Appearance	Analysis (%)			
					Calcd.		Found	
					C	H	C	H
5a	$\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{P}$	275—276 ^{a-1)}	91.0	Pale yellow prisms	81.34	5.33	81.41	5.33
5b	$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	294—295 ^{a-11)}	82.9	Colorless prisms	76.30	6.40	76.13	6.21
6b	$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$	278—279 ^{a-1)}	44.0	Colorless needles	79.01	5.65	78.98	5.85
6c	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{P}$	258—259 ^{a-1)}	73.0	Colorless flakes	75.70	5.13	75.89	5.10

Compound	IR(KBr) cm ⁻¹	UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm(log ϵ)	MS m/e (M^+)	NMR ^{d)} (ppm in CDCl_3)
5a	ν_{CO} 1638	230 (4.64) 288 (4.29) 354 (3.83)	470 ($\text{M}^+ + 2$)	2.74 3H (s) 6.60—7.00 6H (m) 7.40—8.02 16H (m) 1.18 3H (t, $J=7$ Hz) ^{d)} 1.65 3H (s) 2.64 3H (s)
5b	ν_{CO} 1635	233 (4.67) 285 (4.31) 350 (3.80)	410	3.64 2H (q, $J=7$ Hz) ^{d)} 6.63 1H (d, $J=6$ Hz) 7.40—7.86 16H (m)
6b	ν_{CO} 1627	240 (4.31) ^{b)} 316 (4.37)	410	2.03 3H (s) 2.72 3H (s) 6.47 1H (d, $J=6$ Hz) 7.42—7.83 16H (m)
6c	ν_{CO} 1606	226 (4.62) 268 (4.12) 330 (4.36)	413 ($\text{M}^+ + 1$)	2.00 3H (s) 5.98 1H (d, $J=6$ Hz) 7.04 1H (d, $J=16$ Hz) 7.40—7.80 15H (m) 12.36 1H (s)

a) Recrystallized from i) ethyl acetate-methanol, ii) ethyl acetate-ethanol.

b) Shoulder.

c) Signal multiplicities are represented by s (singlet), d (doublet), q (quartet), m (multiplet).

d) Ethanol of crystallization.

すなわち、これらの組成式から **5a**, **b**, **6b** は原料 **4a**, **b** より 1 分子の水が脱離したもの、**6c** は **4c** より 1 分子のメタノールが脱離したものに相当する。

5a の NMR スペクトルは、アセチル基が 2.74 ppm に singlet で 1 個だけ認められ、原料 **4a** の 2 個のアセチル基のうち 1 個のアセチル基が消失していることは明らかである。同様に **5b**, **6b** においても、**4b** における 3 個のアセチル基のうち 1 個のアセチル基は消失し、1 個はメチル基へと変化している。また **6c** においても、原料 **4c** の 3.29 ppm にみられたエステルメチル基プロトンが消失し、2.00 ppm に 1 個のアセチル基のみが確認された。

さらに、**5a**, **b**, **6b**, **c** の UV スペクトルの詳細については後述するが、**5a** と **5b**, **6b** と **6c** が類似の吸収曲線を示すことを確認した (Fig. 1, 2 を参照)。これらの諸点を考慮して、**5a**, **b**, **6c** の生成は Chart 2 に示したように、イリド構造を保持したまま、塩基により形成された末端アニオンによる path A のルートで閉環が進行し、**6b** では path B による閉環反応が進行したものであることが予想され、上述したスペクトルデータから **5a**, **b** は 4-oxo 体、**6b**, **c** は 2-oxo 体であると推定した。

生成物 (**5a**, **b**, **6b**, **c**) の構造を確認するために、Chart 3 に示した諸反応をおこなった。

一般に、triphenylphosphonium methylide のような不安定イリドは、水により容易に加水分解され phosphine oxide を生成するが、安定なイリド、例えば triphenylphosphonium benzolymethylide は水では加水分解されず、アルカリにより加水分解され、アセトフェノンと triphenylphosphine oxide が生成することが知られている。⁸⁾

そこで、生成物 **5a** および **5b** の加水分解を試みた。

5a をメタノール中、 CH_3ONa と長時間還流したところ、mp 186—187° の **7a** を 10%、mp 91° の **8a** を 27%、および少量の triphenylphosphine oxide (**9**) を得た。また **5b** を同条件下、加水分解を行なったところ、**7b** のみが 35.2% の収率で分離できた。**7b** の組成式は元素分析値、MS スペクトルより、 $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{P}$ に一致し、その IR スペクトルは 3040 cm^{-1} に水酸基、 1637 cm^{-1} にカルボニル基、 1180 cm^{-1} に $\text{P}=\text{O}$ 二重結合の伸縮振動が強く現われている。NMR スペクトルは、2.19 ppm にメチル基、2.33 ppm にアセチル基、6.92 ppm に芳香環プロトンが 1 個分 doublet ($J=4\text{ Hz}$)、で、7.44—7.88 ppm に芳香環プロトンが 11 個分 multiplet に、12.76 ppm に水酸基プロトンが singlet で 1 個分現われている。この水酸基のプロトンは、 D_2O 添加により消失した。これらのスペクトルデータより、**7b** は **5b** のフェニル基の 1 個が加水分解的に脱離して生成した 2-acetyl-5-methyl-4-diphenylphosphinylphenol であると推定した。また、**7a** の元素分析値、およびスペクトルデータを検討した結果、前の **7b** に相当する 2-acetyl-4-diphenylphosphinyl-5-phenylphenol であると推定した。**8a** の組成式は $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$ に一致し、そのスペクトルデータなどから、**5a** のイリド結合が加水分解を受けた 2'-hydroxy-4'-phenylacetophenone であると推定した。これらの実験結果から、**5a**, **b** の $\text{P}-\text{C}$ 結合は非常に安定なものと推察される。そこで、 $\text{P}-\text{C}$ 結合をより容易に開裂させるために、4-oxo 体 (**5a**, **b**)、2-oxo 体 (**6b**, **c**) をそれぞれヨウ化メチルと処理し、phosphonium 塩とした後に、これらの加水分解をおこなった。

すなわち、**5a** または **5b** の tetrahydrofuran (THF) 溶液にヨウ化メチルを加えると、定量的にそれぞれの塩 (**10a**, **b**) が得られた。**10a**, **b** の NMR スペクトルでは、メトキシ基の signal がそれぞれ 4.13 ppm, 4.20 ppm に確認された。この塩 **10a** をメタノール中、10% 水酸化ナトリウム溶液と処理すると、mp 79° の 2'-methoxy-4'-phenylacetophenone (**11a**) と triphenylphosphine oxide (**9**) が、それぞれ高収率で得られた。**11a** の構造は、元素分析値、および各種スペクトルデータにより決定した。同様にして、**10b** の加水分解では、mp 36—37° の 2'-methoxy-4'-methylacetophenone (**11b**) と **9** が得られた。**11b** は文献既知物質⁹⁾ であるが、その構造は元素分析、および各種スペクトルデータにより決定した。

また、2-oxo 体 (**6b**, **c**) についても同様に THF 中、ヨウ化メチルと処理すると、定量的にそれぞれの塩 (**12b**, **c**) が得られた。**12b** を先と同様、10% 水酸化ナトリウム溶液で加水分解すると、4'-methoxy-2'-methylacetophenone (**13b**) と **9** が得られた。**13b** は無色液体で、セミカルバゾン¹⁰⁾ とし、標品と同定した。**12c** の加水分

8) F. Ramirez, S. Dershowitz, *J. Org. Chem.*, **22**, 41 (1957).

9) K.v. Auwers, M. Lechner, H. Bundesmann, *Chem. Ber.*, **58**, 43 (1925): bp 261° と報告。

10) G. Stadnikow, A. Baryshewa, *Chem. Ber.*, **61**, 1996 (1928)).

解では 9 は生成せず, mp 243—244° の安定な 4-oxo 体 (5c) が 94% の収率で得られた.

5c の UV スペクトルは, 5a, b のそれと類似の吸収曲線を示し, 加水分解は進行せず, 塩基により脱ヨウ化水素してイリド型となり, 安定化したものと推定された. したがって, この 5c をさらにヨウ化エチルと処理すると, あらたに塩 (14c) が得られた. 14c をメタノール中, 10% 水酸化ナトリウム溶液と処理すると容易に加水分解がおこり, mp 66—67° の 2'-ethoxy-4'-methoxyacetophenone (15c) と 9 が得られた. 15c は文献既知物質¹¹⁾ であり, 融点, スペクトルデータともに標品と完全に一致した.

以上, triphenylphosphonium allylide (4a, b, c) 類は, 塩基で処理することにより, イリド性を保持したまま分子内閉環反応が進行し, 5a, b, 6b, c を生成することを確認した. 一方, 同様な置換基を有するイオウ-イリド, 例えば 3,3-diacetyl-1-benzoyldimethylsulfonium allylide の塩基処理では, 2'-hydroxy-5'-methylthio-4'-phenylacetophenone が得られるという報告⁹⁾ と比較すると, 興味深い挙動である.

Triphenylphosphonium Allylide の熱分解

先に, sulfonium allylide 類の熱分解, あるいは光照射においては, 収率よくフラン誘導体が生成することを報告した.⁴⁾ これは, ビニル基に結合するアセチル基の酸素がイリド炭素を攻撃し, 協奏的に $\text{S}-\text{C}$ のイリド結合が開裂する反応である. 著者らは, 先に得た phosphonium allylide 類のうち 4a の熱分解について検討した (Chart 4).

まず, 4a を 180° 油浴中, 無溶媒で窒素気流中加熱したところ, 定量的に 9 のみが得られた. そこで, 少量のキシレンを溶媒とし, 窒素気流中, 加熱還流を 8 時間おこなったところ, 9 (63.1%) と 1,1-diacetyl-4-phenylbutenyne (17) (8%) が得られた.

11) J. Tanbor, *Chem. Ber.*, **43**, 1884 (1910).

TABLE III. Triphenylphosphonium Iodides

Compound	Formula	mp (°C)	Yield (%)	Appearance	Analysis (%)			
					Calcd.		Found	
					C	H	C	H
10a	C ₃₃ H ₂₈ O ₂ PI	220—223 ^{a)}	97.9	Colorless flakes	64.50	4.59	64.47	4.71
10b	C ₂₈ H ₂₆ O ₂ PI	213—214 ^{a)}	74.7	Colorless needles	60.88	4.75	60.49	4.63
12b	C ₂₈ H ₂₆ O ₂ PI	247—257 ^{a)}	97.0	Colorless needles	60.88	4.75	60.73	5.02
12c	C ₂₇ H ₂₄ O ₃ PI	190—191 ^{a)}	81.8	Pale yellow flakes	58.52	4.37	58.63	4.34
14c	C ₂₉ H ₂₈ O ₃ PI· CH ₃ COOC ₂ H ₅	207—208 ^{b)}	61.7	Colorless needles	59.11	5.41	59.10	5.32

Compound	IR (KBr) cm ⁻¹	UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ)	NMR ^{c)} (ppm in CDCl ₃)
10a	ν_{CO} 1680	224 (4.53)	2.68 3H (s) 4.13 3H (s) 6.75—8.02 22H (m)
10b	ν_{CO} 1670	230 (4.53) 257 (3.92) ^{b)} 277 (3.39) ^{b)} 303 (3.24)	2.20 3H (s) 2.56 3H (s) 4.20 3H (s) 7.48—7.90 17H (m)
12b	ν_{CO} 1683	226 (4.92) 266 (4.29) 300 (3.98) ^{b)}	2.25 3H (s) 2.67 3H (s) 3.66 3H (s) 7.42—8.04 17H (m)
12c	ν_{CO} 1628	233 (4.79) 269 (4.20) 275 (4.16) ^{b)} 304 (3.79) ^{b)}	2.36 3H (s) 3.66 3H (s) 6.81 1H (d, $J=6\text{Hz}$) 7.40—8.00 16H (m) 12.96 1H (s)
14c	ν_{CO} 1665	235 (4.82) 269 (4.23) 304 (3.68) ^{b)}	1.24 3H (t, $J=8\text{Hz}$) ^{d)} 1.56 3H (t, $J=8\text{Hz}$) 2.02 3H (s) ^{d)} 2.54 3H (s) 3.88 3H (s) 4.10 2H (q, $J=8\text{Hz}$) ^{d)} 4.61 2H (q, $J=8\text{Hz}$) 7.15 1H (d, $J=5\text{Hz}$) 7.44—8.00 16H (m)

a) Recrystallized from ethyl acetate-methanol.

b) Shoulder.

c) Signal multiplicities are represented by s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), m (multiplet).

d) Ethyl acetate of crystallization.

17 の NMR スペクトルは、2.35 ppm と 2.55 ppm に 2 個のアセチル基、7.00—7.60 ppm に 5 個の芳香環プロトンと 1 個のビニルプロトンが multiplet に確認された。IR スペクトルは 2170 cm⁻¹ に三重結合の特性吸収が観察された。

先に Märkl¹²⁾ らが安定リン-イリドの熱分解をおこない、アセチレン誘導体が生成することを報告しているが、これと同じく、著者らの実験においても phosphonium allylide の場合、Chart 4 に示したように分子内 Wittig 反応が進行し、二重結合が共役したアセチレン誘導体が生成することを確認した。

Triphenylphosphonium Allylide 類と塩酸との反応

著者らは、前に sulfonium allylide 類を希塩酸あるいは希硫酸と加温することによって、ビニル基に結合したアセチル基の 1 個が選択的に脱離することを明らかにした。²⁾ そこで、4a, b, c の酸に対する反応を検討した (Chart 5)。

すなわち、4a をメタノールに溶解し、10% 塩酸を加え室温で 2 時間攪拌すると、mp 172—173° の 18a (98%) を得た。18a の組成式は元素分析値、MS スペクトルより C₃₀H₂₅O₂P に一致し、IR スペクトルは 1565

12) G. Märkl, *Chem. Ber.*, **94**, 3005 (1961).

Chart 4

cm^{-1} と 1618 cm^{-1} にカルボニル基の吸収を示している。NMR スペクトルは 1.73 ppm にアセチル基, 4.91 ppm にビニルプロトンが 1 個分 doublet ($J=15 \text{ Hz}$), $7.24\text{--}8.04 \text{ ppm}$ に芳香環プロトンと 1 個のビニルプロトンが 21 個分 multiplet にあらわれている。これらのことから, **18a** は 3-acetyl-1-benzoyltriphenylphosphonium allylide と決定した。なお, ビニル基上の 2 個の水素はカップリング定数が 15 Hz であることから, トランス配置である。

同様に, **4b, c** の塩酸処理では, **18b, c** が生成することを確認した。 **18b, c** の物理恒数は, Table IV に示した。

このように, phosphonium allylide 類の塩酸処理においては, sulfonium allylide 類同様, ビニル基に結合するアセチル基が選択的に脱離することが明らかとなった。

Chart 5

5a, b, 6b, c の紫外線吸収スペクトル

4a, b, c から生成した **5a, b** の UV スペクトルを Fig. 1 に, **6b, c** のそれを Fig. 2 に示した。

先に, Ramirez らは *p*-benzoquinone と triphenylphosphine との反応により生成した 1:1 付加物の構造について UV スペクトルにより詳細に検討し, ベタイン構造の寄与が大きいことを報告している。¹³⁾

5a, b の構造についても下式で示されるように, ベタイン (A), イリド (B), イレン (C) の共鳴式が推定される。

5a のエタノール中での吸収極大は 354 nm , 288 nm および 230 nm にあり, これに 10% 水酸化カリウム溶液を加えてもほとんど変化はない。しかし, 10% 塩酸溶液を加えると著しい浅色効果を示し, 230 nm と 310 nm (shoulder) をもつ特異な吸収を示す, この吸収は **5a** をヨウ化メチルで処理した **10a** のエタノール中の吸収とほ

13) F. Ramirez, S. Dershowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5614 (1956).

TABLE IV. Reaction Products of Carbonyl-vinyl Stabilized Phosphonium
Allylides with 10% HCl

Compound	Formula	mp (°C)	Yield (%)	Appearance	Analysis (%)			
					Calcd.		Found	
					C	H	C	H
18a	C ₃₀ H ₂₅ O ₂ P	172—173 ^{a-i)}	97.8	Yellow powder	80.34	5.62	80.53	5.51
18b	C ₂₅ H ₂₃ O ₂ P	170—171 ^{a-ii)}	23.0	Colorless needles	77.70	6.00	77.70	6.01
18c	C ₂₅ H ₂₃ O ₃ P	168—169 ^{a-i)}	53.0	Colorless powder	74.62	5.76	74.78	5.75

Compound	IR (KBr) cm ⁻¹	UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ)	MS $m/e(M^+)$	NMR ^{c)} (ppm in CDCl ₃)
18a	ν_{CO} 1618 1565	222(4.55) 310(4.02) ^{b)} 366(4.29)	448	1.73 3H(s) 4.91 1H(d, $J=15\text{Hz}$) 7.24—8.04 21H(m)
18b	ν_{CO} 1632 1612 1578	220(4.47) 356(4.53)	386	1.86 3H(s) 2.40 3H(s) 5.61 1H(d, $J=15\text{Hz}$) 7.13 1H(d, $J=15\text{Hz}$) 7.36—7.88 15H(m)
18c	ν_{CO} 1665 1628 1608	227(4.49) 352(4.55)	402	1.92 3H(s) 3.48 3H(s) 6.60 1H(d, $J=16\text{Hz}$) 7.04 1H(dd, $J_{\text{PH}}=19\text{Hz}$, $J_{\text{CH=CH}}=16\text{Hz}$) 7.40—7.84 15H(m)

a) Recrystallized from i) ethyl acetate, ii) acetone.

b) Shoulder.

c) Signal multiplicities are represented by s (singlet), d (doublet), dd (double doublet), m (multiplet).

Fig. 1. UV Spectra of 5a (—),
5b (.....) in EtOH and 5a
(-.-.-) in EtOH+10% HCl Fig. 2. UV Spectra of 6b (—),
6c (.....) in EtOH and 6b
(-.-.-) in EtOH+10% HCl

とほとんど同様な吸収曲線である。すなわち、355 nm の最大値はパラ-ベタイン構造 A に対応することが支持される。

一方、6b のエタノール溶液での吸収極大は 316 nm にあり、5a の場合と同様にアルカリを加えてもほとんど変化はないが、酸を加えることにより著しい浅色効果を示し、267 nm と 300 nm (shoulder) に吸収を示す。これは、6b をヨウ化メチルで処理した 12b のエタノール溶液での吸収に類似している。すなわち、6b はオル

ト-ベタインの型に対応することができる。

6c の構造については主に次のようなオルト-ベタイン (6c) とパラ-ベタイン (6c') の二つの限界式が考えられる。

Fig. 2 における 6c のスペクトルは明らかに 6b のそれに類似しており、パラ-ベタイン (6c') よりもオルト-ベタインの構造が優先していることが推定される。なお、6c のアルカリ性溶液中でのスペクトルは、明らかにフェノール特有の深色効果を示し、塩化第二鉄反応においても褐色に呈色し、フェノール性水酸基の存在が確認される。

一般に、リン原子が酸素に対して、特に強い affinity を持っているという事実からみて、6c が優先的にオルト-ベタイン型として存在していることは妥当なことである。

実験の部¹⁴⁾

3-Acetyltriphenylphosphonium Allylide 誘導体 (4a, b, c) 3a (5m mol) と 1,1-diacetyl-2-ethoxy-ethylene (7.5 m mol) および triethylamine 5 滴を $CHCl_3$ 40 ml に溶解し、水浴上で 3 時間還流後、溶媒を減圧留去する。残留物にエーテルを加え、析出した結晶を $AcOEt$ - $MeOH$ より再結晶。mp 198—199° の黄色微針状晶、3,3-diacetyl-1-benzoyltriphenylphosphonium allylide (4a) を得た。

同様な反応操作で 4b, c を合成 (4c の還流時間は 9 時間) し、それらのデーターを Table I に示した。

3,3-Diacetyl-1-benzoyltriphenylphosphonium Allylide (4a), 1,3,3-Triacetyltriphenylphosphonium Allylide (4b) と 10% NaOH との反応 4a (5m mol) と 10% NaOH 2 ml を $EtOH:H_2O$ (1:1) の混合溶媒 10 ml に溶解し、70° で 6 時間攪拌後、溶媒を留去する。残留物に少量の H_2O を加え、 $CHCl_3$ で抽出。抽出液を無水 Na_2SO_4 で乾燥後、溶媒を留去し、得られた結晶を $AcOEt$ - $MeOH$ より再結晶。mp 275—276° の淡黄色ブリズム晶 2-acetyl-5-phenyl-4-triphenylphosphoniophenolate (5a) を得た。

4b も同様の操作で (4b の還流時間は 2 時間) 処理し 5b を得た。それらのデーターを Table II に示した。

1,3,3-triacetyltriphenylphosphonium Allylide (4b) と CH_3ONa との反応 金属ナトリウム (10 m mol) を無水 $MeOH$ 30 ml に溶解後、4b (1.7 m mol) を加え、水浴上で 30 分還流する。反応後、溶媒を留去し、残留物に少量の H_2O を加え、 $CHCl_3$ で抽出。抽出液を無水 Na_2SO_4 で乾燥後、溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、アセトン:ベンゼン (1:10) で溶出する。最初、2-acetyl-5-methyl-4-triphenylphosphoniophenolate (6b) を、次いで 5b を得た。6b は $AcOEt$ - $MeOH$ より再結晶。mp 278—279°。それらのデーターは Table II に示した。

3,3-Diacetyl-1-methoxycarbonyltriphenylphosphonium Allylide (4c) と CH_3ONa との反応 金属ナトリウム (10 m mol) を無水 $MeOH$ 30 ml に溶解後、4c (1.7 m mol) を加え、水浴上で 12 時間還流する。溶媒を留去し、残留物に少量の H_2O を加え、 $CHCl_3$ で抽出。抽出液を無水 Na_2SO_4 で乾燥後、溶媒を留去し、得られた結晶を $AcOEt$ - $MeOH$ より再結晶。mp 258—259° の白色鱗片晶 4-acetyl-5-hydroxy-2-triphenylphosphoniophenoate (6c) を得た。このデーターは Table II に示した。

5a, b と CH_3ONa の反応 金属ナトリウム (10m mol) を無水 $MeOH$ 30 ml に溶解後、5a (2.5 m mol) を加え、水浴上で 5 時間還流する。溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付した。ベンゼン溶出部から白色粉末晶の 2'-hydroxy-4'-phenylacetophenone (8a) を得た。エーテルより再結晶。mp 91° (収率 27%)。Anal. Calcd. $C_{14}H_{12}O_2$: C, 79.22; H, 5.70. Found: C, 79.48; H, 5.81. MS m/e : 212 (M^+). IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 1620 (C=O). UV λ_{max}^{EtOH} nm (log ϵ): 288 (4.35), 334 (3.87). NMR ($CDCl_3$) δ : 2.68 (3H, s), 7.18—7.90 (8H, m).

ついで、 $MeOH$:ベンゼン (1:10) 溶出部から得た白色粉末晶を $AcOEt$ より再結晶し、mp 186—187° の 2-acetyl-5-phenyl-4-diphenylphosphinylphenol (7a) を得た (収率 10%)。Anal. Calcd. $C_{26}H_{21}O_3P$: C, 75.72; H, 5.13. Found: C, 75.69; H, 5.36. MS m/e : 413 (M^++1). IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3040 (OH), 1650 (C=O), 1184 (P=O). UV λ_{max}^{EtOH} nm (log ϵ): 230 (4.72), 274 (4.00). NMR ($CDCl_3$) δ : 2.35 (3H, s); 7.00—8.05 (17H, m). なお、再結晶の母液から少量の triphenylphosphine oxide (9) を得た。

5b を同様の操作で処理し、7b を得た。 $AcOEt$ より再結晶。mp 189.5—190° の白色微針晶 (収率 35.2%)。Anal. Calcd. $C_{21}H_{19}O_3P$: C, 71.99; H, 5.47. Found: C, 72.02; H, 5.45. MS m/e : 350 (M^+). IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3040 (OH), 1637 (C=O), 1180 (P=O). UV λ_{max}^{EtOH} nm (log ϵ): 230 (4.77), 260 (4.08), 320 (3.57). NMR ($CDCl_3$) δ : 2.19 (3H, s), 2.33 (3H, s), 6.92 (1H, d, $J=4$ Hz), 7.44—7.88 (11 H, m), 12.76 (1H, s).

14) 融点はすべて未補正。IR スペクトルは Jasco IR A-2, UV スペクトルは Hitachi 323, MS スペクトルは Jeol JMS-01SG, NMR スペクトルは Jeol JNM-PS-100 (内部標準 $SiMe_4$) により測定した。

5a, b, 6b, c のメチル化 5a, (1.3 m mol) および CH_3I (1—1.5 ml) を無水 THF 50 ml に溶解し、室温で攪拌。4—5 時間攪拌後、析出した結晶をろ取。AcOEt-MeOH より再結晶。mp 220—223° の白色鱗片晶 (5-acetyl-4-methoxy-2-phenylphenyl)-triphenylphosphonium iodide (10a) を得た。同様な操作で 5b, 6b, c から、それぞれ 10b, 12b, c を得た。それらのデータは Table III に示した。

Triphenylphosphonium Iodide (10a, b, 12b) の加水分解 10a (6m mol) を MeOH 50 ml に溶解し、これに 10% NaOH 40 ml を加え、室温で 3 時間攪拌する。反応物を減圧濃縮し、残留物に少量の H_2O を加え、 CHCl_3 抽出。抽出液を無水 Na_2SO_4 で乾燥後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーに付した。ベンゼン溶出部より、2'-methoxy-4'-phenylacetophenone (11a) を収率 74.3% で、ついで MeOH 溶出部より、triphenylphosphine oxide (9) を収率 67.3% で得た。

同様の操作で、10b からは 11b を 76.5%, 9 を 90.6%, 12b からは 13b を 74.3%, 9 を 86.5% (13b は常法により semicarbazone として同定した) の収率でそれぞれ得た。

11a はシクロヘキサンより再結晶。mp 79° の白色プリズム晶。Anal. Calcd. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$: C, 79.62; H, 6.24. Found: c 79.96; H, 6.26. MS m/e : 226 (M^+), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1664 (C=O). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 214 (4.43), 278 (4.28). NMR (CDCl_3) δ : 2.60 (3H, s), 3.92 (3H, s), 7.08—7.70 (7H, m), 7.80 (1H, d, $J=8$ Hz).

11b はシクロヘキサンより再結晶。mp 36—37° の白色プリズム晶。Anal. Calcd. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$: C, 73.15; H, 7.37. Found: C, 72.89; H, 7.37. MS m/e : 164 (M^+). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1665 (C=O). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 216 (4.31), 256 (4.05), 309 (3.70). NMR (CDCl_3) δ : 2.46 (3H, s), 2.57 (3H, s), 3.91 (3H, s), 6.87 (2H, d, $J=8$ Hz), 7.76 (1H, d, $J=8$ Hz).

13b の semicarbazone は EtOH より再結晶。mp 196—197° の白色粉末晶。Anal. Calcd. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$: C, 59.71; H, 6.83; N, 18.99. Found: C, 59.74; H, 6.92; N, 19.09. MS m/e : 221 (M^+). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3430 (NH), 1684 (C=O). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 266 (4.18).

(5-Acetyl-4-hydroxy-2-methoxyphenyl)-triphenylphosphonium Iodide (12c) の加水分解 12c (6m mol) を MeOH 50 ml に溶解し、これに 10% NaOH 40 ml を加え、室温で攪拌する。5 時間後、析出した結晶をろ取。アセトンより再結晶。mp 243—244° の白色プリズム晶 2-acetyl-5-methoxy-4-triphenylphosphoniophenolate (5c) (収率 94%). Anal. Calcd. $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{P}$: C, 76.05; H, 5.44. Found: C, 75.74; H, 5.37. MS m/e : 426 (M^+). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1625 (C=O). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 232 (4.61), 245 (s, 4.535), 269 (4.24), 277 (4.24), 340 (3.85). NMR (CDCl_3) δ : 2.52 (3H, s), 3.60 (3H, s), 7.40—8.00 (17H, m).

5c のエチル化 12c (1.3 m mol) および $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ (1—1.5 ml) を無水 THF 50 ml に溶解し、室温で攪拌。4—5 時間攪拌後、析出した結晶をろ取。AcOEt-MeOH より再結晶。mp 207—208° の白色針状晶 (5-acetyl-4-ethoxy-2-methoxyphenyl)triphenylphosphonium iodide (14c) を得た。このデータは Table III に示した。

Triphenylphosphonium Iodide (14c) の加水分解 14c (6m mol) を MeOH 50 ml に溶解し、これに 10% NaOH 40 ml を加え、室温で 3 時間攪拌する。反応物を減圧濃縮し、残留物に少量の H_2O を加え、 CHCl_3 抽出。抽出液を無水 Na_2SO_4 で乾燥後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーに付した。ベンゼン溶出部より 2'-ethoxy-4'-methoxyacetophenone (15c) を収率 75.0%, 9 を 70.2% の収率で得た。15c はシクロヘキサンより再結晶。mp 66—67° の白色針状晶。Anal. Calcd. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$: C, 68.02; H, 7.27. Found: C, 68.02; H, 7.54. MS m/e : 194 (M^+). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1650 (C=O). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 229 (4.14), 269 (4.07), 306 (3.89). NMR (CDCl_3) δ : 1.46 (3H, t, $J=7$ Hz), 2.56 (3H, s), 3.79 (3H, s), 4.05 (2H, q, $J=7$ Hz), 7.96 (1H, d, $J=10$ Hz), 6.36—6.56 (2H, m).

3,3-Diacetyl-1-benzoyltriphenylphosphonium Allylide (4a) の熱分解 4a (5m mol) をキシレン 20 ml に溶解し、窒素気流中、8 時間加熱還流後、溶媒を留去する。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付す。ベンゼン溶出部より 1,1-diacetyl-4-phenylbutenyne (17) を得た (収率 8%)。ついでアセトン: ベンゼン (1: 10) 溶出部より 9 を得た (収率 63.1%)。17 はエーテルより再結晶。mp 59—60° の白色針状晶。Anal. Calcd. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$: C, 79.28; H, 5.69. Found: C, 79.22; H, 5.70. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2170 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1668 (C=O), 1665 (C=O). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 230 (4.02), 324 (4.34). NMR (CDCl_3) δ : 2.35 (3H, s), 2.55 (3H, s), 7.00—7.60 (6H, m).

3-Acetyltriphenylphosphonium Allylide 誘導体 (4a, b, c) と HCl の反応 4a (3.3 m mol) を MeOH 60 ml に溶解し、これに 10% HCl 8 ml を加える。室温で 2 時間攪拌後、溶媒を留去。残留物に少量の水を加え、 NaHCO_3 でアルカリ性とし、 CHCl_3 で抽出。抽出液を無水 Na_2SO_4 で乾燥後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーに付す。アントン: ベンゼン (1: 9) で溶出し結晶を得た。AcOEt より再結晶。mp 172—173° の黄色粉末晶 3-acetyl-1-benzoyltriphenylphosphonium allylide (18a) が得られた。

同様の操作により、4c より 18c を得た。

4b は水浴上で 10 時間還流の後、4a と同様の操作によりシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、AcOEt で溶出し、18b を得た。これらのデータは Table IV に示した。

謝辞 本研究にあたり、実験の一部を担当された溝上百合氏、安河内一弘氏、元素分析をお願いした馬詰久子氏、IR, UV スペクトルの測定をお願いした大渡 優氏、NMR スペクトルの測定をお願いした稲田勝博氏、MS スペクトルの測定をお願いした山口憲昭氏に厚く感謝いたします。