- 7) H. Gilman, J. F. Nelson, *Rec. trav. chim.* **55** 520 (1936)
- 8) W. Borsche, A. Herbert, *Ann.* **546** 283 (1941)
- 9) D. P. Evans, V. G. Morgan, H. B. Watson, *J. Chem. Soc.* **1935** 1167
- 10) P. Pfeiffer et al., *Ann.* **383** 141 (1911)
- 11) H. Rupe, K. Majewsky, *Ber.* **33** 3407 (1900)
- 12) J. E. Eijkman et al., *Chem. Zentralblatt* **1905** 814
- 13) H. J. Lucas, W. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **51** 2535 (1929)
- 14) H. Gilman, F. Schultze, *J. Am. Chem. Soc.* **47** 2002 (1925)
- 15) C. S. Marvel, R. E. Allen, C. G. Overberger, *J. Am. Chem. Soc.* **68** 1089 (1946)

(昭和36年2月15日受理)

4,4'-位に異なる置換基をもつ α, α' -ジメチルスチルベンの合成

永井 洋一郎*

Syntheses of the α, α' -dimethylstilbenes with different substituents in 4- and 4'-positions.

Yōichirō NAGAI

The *trans*-isomers of 4-bromo (2)-, 4-chloro-4'-nitro (3)-, 4-methyl-4'-nitro- (4)-, and 4-methoxy-4'-nitro (5) -dimethylstilbene were prepared from 4-substituted thioacetophenones and 1-(4-substituted phenyl)-diazooethanes by Schönberg's method. Attempt of separation of *cis*-form of compounds (2) to (5) was unsuccessful. The spatial configurations of resulting olefins (2) to (5) were deduced from their reaction rates with perbenzoic acid in benzene solution. The ultraviolet absorption spectra of these compounds were investigated. *trans*-4-Amino-4'-nitro- α, α' -dimethyl-stilbene was obtained by partial reduction of *trans*-4,4'-dinitro- α, α' -dimethylstilbene by sodium sulfide and hydrogen sulfide.

前報¹⁾において、対称的に置換された 4,4'-および 3,3'-二置換- α, α' -ジメチルスチルベンの Vargha および Kovács の方法²⁾による合成について述べたが、本報では非対称的に置換されたジメチルスチルベン (1) の合成について報告する。

Schönberg ら³⁾はキサンチオンに置換ジフェニルジアゾメタンを作用させ、得られたエチレンスルフィドに銅を働かせてオレフィンを得た。筆者はこの方法を改

良応用して目的物を得ることに成功した。すなわち 4-置換チオアセトフェノンに 1-(4-置換フェニル)-ジアゾエタン溶液を加え、生成したエチレンスルフィドを過剰の銅粉とともにキシレン中で 5 hr 還流して、4-ブロム- α, α' -ジメチルスチルベン (2), mp 67.5~68.5°C; 4-クロル-4'-ニトロ- α, α' -ジメチルスチルベン (3), mp 144.5~145.5°C; 4-メチル-4'-ニトロ- α, α' -ジメチルスチルベン (4), mp 130.0~131.5°C; 4-メトキシ-4'-ニトロ- α, α' -ジメチルスチルベン (5), mp 142.0~143.5°C を得た。これらに対応するもう一方の幾何異性体も反応混合物中に存在することが予想されるが、それらを単離することはできなかった。この合成経路を図に示す。

*東京大学理学部化学教室 (東京都文京区本富士町)

かくして得られた(2)~(5)の立体配置に関する知見を得る目的でこれらの物質の紫外吸収スペクトルをエタノール中で測定したが(図1), この図から上の目的に関して明確な結論を引き出すことは困難である。

図1 紫外吸収スペクトル(エタノール中)

- (2): 4-ブロム- α, α' -ジメチルスチルベン
 (3): 4-クロム-4'-ニトロ- α, α' -ジメチルスチルベン
 (4): 4-メチル-4'-ニトロ- α, α' -ジメチルスチルベン
 (5): 4-メトキシ-4'-ニトロ- α, α' -ジメチルスチルベン
 使用器械 Beckman スペクトロホトメーター DU 型

しかし(2)~(5)の反応速度からこれらの立体配置を推定することはできる。すなわち対称的に置換された4, 4'-二置換- α, α' -ジメチルスチルベンの過安息香酸によるエポキシ化⁷⁾では, シスおよびトランス両系列においてそれぞれハメット則が満足され各置換体の速度定数の対数とその置換基に関するハメットの置換基定数の和との間には満足な直線関係が成立しているが, (2)~(5)の同じ反応におけるデータはシス系列に関する直線から外れるのに対しトランス系列に関する直線の上によく乗ることを考慮すれば, おそらくこれらの物質はトランス配置を有しているものと想像される。この関係を図2に示した。

またtrans-4, 4'-ジニトロ- α, α' -ジメチルスチルベン⁸⁾を硫化ナトリウムで部分還元⁹⁾して4-アミノ-4'-ニトロ- α, α' -ジメチルスチルベン(6), mp 148.5~150.0°C, を得たが, このアミノ基を他の官能基で置換して目的物を得る経路をたどることは, 出発物の合成が容易でないので得策ではなくその実現を断念した。

図2 ベンゼン中, 20°Cにおける, 置換-trans- α, α' -ジメチルスチルベンと過安息香酸との反応の速度定数と, ハメットの置換基定数との関係

実験の部

4-ブロム- α, α' -ジメチルスチルベン(2) チオアセトフェノン三量体⁷⁾ 12gを枝付きフラスコに入れ, 3 mmの減圧下にフラスコを200~20°Cに保った油浴中に浸して加熱した。チオアセトフェノン単量体と思われる不快臭ある青紫色の液体10gが留出してきたが, この液体は一定の沸点を示さず, かつ不安定であるため精製できなかった。

これに4-ブロムアセトフェノンヒドラゾンを二酸化鉛で酸化して得た1-(4-ブロムフェニル)-ジアゾエタン¹⁾の石油エーテル溶液を室温で滴下した。滴下が進むにつれて液の青紫色は薄れ, 液は淡黄色を呈するに至る。それを越えてジアゾエタンが過剰になると赤色を呈するようになる。それゆえ, 液がわずかに赤色を帯びてきたところを当量点とした。

混合液からは気体が発生し, かつ液の温度はわずかに上昇した。室温で一夜放置した後, 反応液から溶媒を湯浴上で蒸発し, 得られた油状物をキシレン30ccに溶解して過剰の銅粉とともに5hr加熱して還流した。冷却後, 液から固体をろ別して除きろ液からキシレンを減圧下に湯浴上で加熱して留去した。残留物を石油エーテルを溶媒としてアルミナ層に吸着させたのち, 同じ溶媒で溶出した。溶出液の初めの部分から溶媒を蒸発して得た無色油状物を減圧で蒸留し, 8gの無色液体(bp 100~130°C/3 mm)を得た。この液体は冷凍室で一夜放置することにより部分的に固化した。これを素焼板に押しつ

けて油状部分を除き, 3.1 g の無色針状晶 (mp 65.5~67.0°C) を得た。この結晶はエタノールから再結晶することにより 67.5~68.5°C の融点を示した。

分析値 $C_{16}H_{15}Br$ としての計算値: C 66.91%, H 5.26%; Br 27.83%, 実測値: C 66.63%, H 5.49%, Br 27.56%。

4-クロルチオアセトフェノン三量体 4-クロルアセトフェノン 60 g, 無水エタノール 300 cc を 500 cc三口フラスコに入れ容器を水浴に浸して冷却しつつ, 乾燥塩化水素および硫化水素をそれぞれの口から溶液に同時に激しく通じた。数分後液は紫色に着色しはじめ時間の経過とともに着色は濃厚となってきた。2 hr 後塩化水素を通じるのを中止し, 硫化水素のみをなお 15 hr 通じた。この間液中の塩化水素の濃度の低下を防ぐため, 時折塩化水素を液に通じた。無色の沈殿として液中に生じた粗 4-クロルチオアセトフェノン三量体をろ別し (31 g), ベンゼン-エタノール混合溶媒から再結晶して純品を得た。無色針状晶, mp 160.5~162.5°C。

分析値 $C_{24}H_{21}Cl_3S_3$ としての計算値: C 56.30%, H 4.13%, Cl 20.78%, S 18.79%, 実測値: C 56.59%, H 4.15%, Cl 20.70%, S 18.64%。

2-(4-クロルフェニル)-2,3-ジメチル-3-(4-ニトロフェニル)-チイラン 4-クロルチオアセトフェノン三量体 15.0 g を枝付きフラスコに入れ 1 mm の圧力下に容器を 200~10°C に保った油浴に浸して加熱し, 青紫色の不快臭ある不安定な液体 6.4 g を留出物として得た。この液体の沸点は 100°C 付近を上下し一定値を示さなかったが, これは蒸留途中で分解が起っているためであろう。またこの青紫色液体は粗製の 4-クロルチオアセトフェノン単量体と思われるが, 非常に不安定であるため精製できず, その構造を確認できなかった。しかし以後の反応には粗製のまゝを用いても支障なかった。すなわち, 上記の液体 6.4 g に 1-(4-ニトロフェニル)-ジアゾエタン⁵⁾の石油エーテル溶液を前と同様な方法で加え, 室温で一夜放置後反応液から湯浴上にて溶媒を留去し残留物を石油エーテル-ベンゼン混合溶媒の中でアルミナ層を通過させると, 溶出液の初めの部分から溶媒を蒸発して粗製の 2-(4-クロルフェニル)-2,3-ジメチル-3-(4-ニトロフェニル)-チイラン 2.8 g が mp 146.0°C の淡黄色針状晶として得られた。これはアセトンから再結晶すれば 148.5~150.5°C の融点を示した。

分析値 $C_{18}H_{14}ClNO_2S$ としての計算値: C 60.09%, H 4.41%, Cl 11.09%, N 4.38%, S 10.03%, 実測値: C 60.31%, H 4.60%, Cl 11.10%, N 4.31%, S 10.01%。

4-クロル-4'-ニトロ- α, α' -ジメチルスチルベン (3)

2-(4-クロルフェニル)-2,3-ジメチル-3-(4-ニトロフェニル)-チイラン 0.6 g をキシレン 10 cc に溶解し, 銅粉 0.5 g とともに 5 hr 還流して反応させた。冷却後, 反応液から固体をろ別して除き, ロ液から溶媒を減圧で留去して mp 141.5~143.5°C の淡黄色結晶 0.5 g を得た。これをエタノールから再結晶して, 純粋な 4-クロル-4'-ニトロ- α, α' -ジメチルスチルベンを mp 144.5~145.5°C の無色柱状晶として得た。

分析値 $C_{18}H_{14}ClNO_2$ としての計算値: C 66.78%, H 4.90%, Cl 12.32%, N 4.87%, 実測値: C 66.77%, H 5.17%, Cl 12.38%, N 4.99%。

4-メチル-4'-ニトロ- α, α' -ジメチルスチルベン (4)

4-メチルアセトフェノンの無水エタノール溶液に乾燥塩化水素および乾燥硫化水素を前と同様な方法で通過させて得られる沈殿は結晶性悪く青紫色の粘潤なシロップであった。これを 1 mm の圧力で蒸留フラスコを 160~80°C に保った油浴中に浸して蒸留し, 青紫色の不快臭ある不安定な液体を得た。この場合も沸点は 90°C 付近を上下し一定値を示さなかった。この粗 4-メチルチオアセトフェノン単量体と思われる液体 10.7 g に 1-(4-ニトロフェニル)-ジアゾエタン⁵⁾の石油エーテル溶液を前と同様な方法で加え, 一夜放置後反応液から溶媒を湯浴上で留去し, 残留物をキシレン 100 cc に溶解し過剰の銅粉とともに 5 hr 還流して加熱した。冷却後, 反応混合物から固体をろ別して除き, ロ液から溶媒を減圧で留去して得た残留物を石油エーテル-ベンゼン混合溶媒中でアルミナ層を通過させた。溶出液の初めの部分から溶媒を蒸発して得た淡黄色針状晶をエタノールから再結晶して純粋な 4-メチル-4'-ニトロ- α, α' -ジメチルスチルベン 1.5 g を mp 130.0~131.5°C の無色柱状晶として得た。

分析値 $C_{17}H_{17}NO_2$ としての計算値: C 76.38%, H 6.41%, N 5.24%, 実測値: C 76.22%, H 6.69%, N 5.25%。

4-メトキシ-4'-ニトロ- α, α' -ジメチルスチルベン (5)

4-メトキシアセトフェノンの無水エタノール溶液に乾燥塩化水素および乾燥硫化水素を前と同様な方法で通過させて得た沈殿は赤紫色の粘潤なシロップであった。これを液と分離し, 枝付きフラスコに入れて 1 mm の圧力で 170°C に保った油浴中にフラスコを浸して加熱すると, 粗製の 4-メトキシチオアセトフェノン単量体と思われる赤紫色の不快臭ある不安定な液体が留出してきた。この液体 4.9 g に 1-(4-ニトロフェニル)-ジアゾエタン⁵⁾の石油エーテル溶液を常法にしたがって加えた。

反応液から溶媒を留去して得た残留物をキシレン 50 cc に溶解し、過剰の銅粉とともに 5 hr 還流して加熱した。反応後液から固体をロ別して除き、ロ液から溶媒を減圧で留去して得た残留物を石油エーテル-ベンゼン混合溶媒中でアルミナ層を通過させ、mp 139.0~143.0°C の粗 4-メトキシ-4'-ニトロ- α , α' -ジメチルスチルベン 2.3 g を得た。これをアセトンから再結晶して mp 142.0~143.5°C の純品を黄色柱状晶として得た。

分析値 $C_{17}H_{17}NO_3$ としての計算値: C 72.06%, H 6.05%, N 4.94%, 実測値: C 72.07%, H 6.07%, N 4.77%。

ある実験においては不十分な量の銅粉を用いたため、脱イオウ反応混合物の中から (5) の他に、2-(4-アニル)-2,3-ジメチル-3-(4-ニトロフェニル)-チイランが mp 156.0~157.0°C の無色柱状晶として得られた。

分析値 $C_{17}H_{17}NO_3S$ としての計算値: C 64.74%, H 5.43%, N 4.44%, S 10.17%, 実測値: C 64.95%, H 5.35%, N 4.36%, S 9.98%。

この物質 1.0 g をキシレン 10 cc に溶解し銅粉 0.5 g と 5 hr 還流して mp 142.0~143.5°C の黄色柱状晶 0.7 g を得た。これを先に得た 4-メトキシ-4'-ニトロ- α , α' -ジメチルスチルベン (mp 142.0~143.5°C) と混融しても融点は降下しなかった。

4-アミノ-4'-ニトロ- α , α' -ジメチルスチルベン (6)

粉碎した *trans*-4,4'-ジニトロ- α , α' -ジメチルスチルベン⁵⁾ 5.5 g を 150 cc のエタノールに懸濁させ、これに結晶硫化ナトリウム 4.0 g と水 13 cc からなる溶液に硫化水素を飽和させたものを加えて湯浴上で煮沸した。液は漸次赤色を帯びてきたがこのまま煮沸を継続してエタノールを全部蒸発させた。残留物にアセトンを加えて煮沸し不溶部分をロ別して除いた液から溶媒を留去してオレンジ色の粗結晶 1.2 g を得た。これをベンゼンから再結晶して *trans*-4-アミノ-4'-ニトロ- α , α' -ジメチルスチルベン (mp 148.5~150.0°C) を黄色針状晶 (分析値 $C_{16}H_{16}N_2O_2$ としての計算値: N 10.44%, 実測値: N 10.36%) として得た。

終りに種々教示をいただいた島村修教授に厚くお礼申し上げ、元素分析を担当して下さいった東京大学理学部化学教室増田昭三氏に感謝する。

文 献

- 1) 永井, 有合化 **19** 464,470 (1961)
- 2) L. v. Vargha, E. Kovács, *Ber.* **75** 794 (1942)
- 3) A. Schönberg, A. Fateen, A. Sammour, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 6020 (1957)
- 4) 永井, 有合化 **19** 7月号掲載 (1961)
- 5) R. Ehara, Y. Nagai, O. Simamura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **14** in press (1961)
- 6) M. Calvin, R. E. Buckles, *J. Am. Chem. Soc.* **62** 3324 (1940)
- 7) E. Baumann, E. From, *Ber.* **28** 895 (1895)

お 願 い

正会員会費ご送金の節は必ず会員名 (個人名)
会員番号をご記入下さい。