3-シンナモイルトロポロン類の合成と閉環反応

Synthesis and Cyclization of 3-Cinnamoyltropolones.

今 福 公 明*・山 根 明 男**・松 村 久

Kimiaki IMAFUKU*, Akio YAMANE**, and Hisashi MATSUMURA

熊本大学理学部化学教室 ()

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kumamoto University, ()

Alkaline condensation of 3-acetyltropolone (1) with benzaldehydes gave 3-cinnamoyltropolones (2a-d), which were cyclized with concentrated orthophosphoric acid to afford 2-aryl-2,3,4,9-tetrahydrocyclohepta[b]pyran-4,9-diones (3a-d) and oxidized with selenium dioxide to give 2-aryl-4,9-dihydrocyclohepta[b]pyran-4,9-diones (4a-d).

最近われわれは6,6-ジメチルフルベンとジクロロケテンとの環状付加体の加水分解によってえられる3-イソプロペニルトロポロンのアジ化水素酸処理で3-アセチルトロポロン(1)を容易に得ることができた¹⁾。このアセチル基は活性でかつトロポロン核の3位にあることから2-ヒドロキシアセトフェノン類似の反応性をもつと期待される。

そこで50%メタノール-水混合溶媒中1をベンツアルデヒド類と5%水酸化カリウムの存在下室温で24時間かきまぜると表1に示すように好収率で3-シンナモイルトロポロン類(2a-d)を与えた。

ついでこれらの3-シンナモイルトロポロン類(2a-d)

を常法により1M塩酸あるいは1.5%水酸化カリウム溶液で処理したが閉環しなく、酢酸中95%オルトリン酸と湯浴上15分間加熱すると表1に示すフラバノン類似の2-アリアル-2,3,4,9-テトラヒドロシクロヘプタ[b]ピラン-4,9-ジオン類(3a-d)を与えた。また、2a-dをエタノール中二酸化セレンで酸化するとフラボン類似の2-アリアル-4,9-ジヒドロシクロヘプタ[b]ピラン-4,9-ジオン類(4a-d)を与えた。

各生成物はすべて新規化合物であり、それらの構造は元素分析、IR・UV・NMRスペクトルによって決定された。

Table 1 Yields and Mp's.

Compd	R	Yield (%)	Mp (°C)
2 a	H	89	144 ~ 145
b	<i>o</i> -OCH ₃	80	126 ~ 127
c	<i>m</i> -OCH ₃	86	143 ~ 144
d	<i>p</i> -OCH ₃	53	145 ~ 146
3 a	H	16	116 ~ 118
b	<i>o</i> -OCH ₃	5	139 ~ 141
c	<i>m</i> -OCH ₃	22	145 ~ 146
d	<i>p</i> -OCH ₃	19	117 ~ 118
4 a	H	70	201 ~ 202
b	<i>o</i> -OCH ₃	56	218 ~ 220
c	<i>m</i> -OCH ₃	50	212 ~ 214
d	<i>p</i> -OCH ₃	46	231 ~ 233

(昭和54年11月12日受理)

**現在: ワクナガ薬品株式会社 ()

**Present address: Wakunaga Pharmaceutical Co. Ltd. ()

- 1) A. Yamane, M. Nagayoshi, K. Imafuku, H. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 1972 (1979)

(原報: 英文6ページ, 図式1, 図1, 引用文献7)