3-および4-スチリルトロポンの合成

今 福 公 明*

Synthesis of 3- and 4-Styryltropones.

Kimiaki IMAFUKU*

3- and 4-*trans*-Styryltropones were obtained by the oxidative decomposition of 6- and 4-styryl-2-hydrazinotropones, respectively.

コルヒチン合成の有用な中間体としてスチリルトロポン誘導体についての多くの研究がなされてきた¹⁻³⁾。しかしながら、これら誘導体の母核である2-, 3-および4-スチリルトロポン類は興味ある化合物でありながら従来知られていなかった。その後、それらのうち2-スチリルトロポンは(2-トロポニル)メチレンホスホランとベンツアルデヒドとの Wittig 反応によって合成された⁴⁾。ここでは他の位置異性体である3-スチリルトロポン1と4-スチリルトロポン2の合成について報告する。

2-ヒドラジノトロポン類が塩酸中硫酸銅(II)によって酸化的に分解されて2-クロロトロポン類を与え、一方酢酸中での酸化分解ではトロポン類を与えることはよく知られている⁵⁾。そこで、4-スチリルトロポンからそのメチルエーテルを経てえられる6-スチリル-および4-スチリル-2-ヒドラジノトロポンを酢酸中硫酸銅(II)と湯浴上加熱するとそれぞれ3-スチリルトロポン1(18%)と4-スチリルトロポン2(26%)を与えた。これらの構造は元素分析および各種スペクトルによって確認された。

IR スペクトルはいずれも 1625 cm^{-1} にトロポンカルボニルの吸収を示した。また 960 cm^{-1} および 955 cm^{-1} の吸収からエチレン結合は *trans* 型と考えられる。UV スペクトルは図1に示すが、トロポンカルボニルの寄与により *trans*-スチルベン [λ_{max} : $228(\log \epsilon 4.21)$, 296 nm (4.46)]⁶⁾ とは異なりより長波長部に吸収を示し、3-1 および4-スチリルトロポン2のスペクトルはそれぞれ3-スチリルトロポン⁷⁾ および5-スチリルトロポン⁸⁾ のスペクトルに似ている。

Fig. 1 The electronic spectra of 3- and 4-styryltropones.

— 3-Styryl
 4-Styryl

さらに、これらスチリルトロポン類1および2の反応についても検討中である。

実 験

融点は柳本微量融点測定装置(MP-S2型)を用いて測定した。IR は日本分光光度計(IRA-1型)、UV は

* 熊本大学理学部化学教室 ()

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

日立分光光度計 (EPS-3T型), NMR は日立核磁気共鳴装置 (R-24型) を用いて測定した。

3-スチリルトロポン 1 2-ヒドラジノ-6-スチリルトロポン (2g) の酢酸-水 (30 ml+15 ml) への熱溶液に硫酸銅 (II) 五水和物 (6g)/水 (6 ml) の熱溶液を一度に加え湯浴上 15 分間加熱する。反応混合物は放冷し水を加えた後クロロホルムで抽出する。抽出液は水洗乾燥後クロロホルムを留去する。残査はワコーゲル C-100 (100g) のカラムを用いてクロロホルムで展開する。溶離液は濃縮後ベンゼンから再結晶すると 3-スチリルトロポン 1 がえられる。黄色板状結晶; 収量 320 mg (18.3%); mp. 91~92°C; 分析値 C 86.37, H 5.89%; $C_{15}H_{12}O$ としての計算値 C 86.51, H 5.81%; IR ($CHCl_3$): ν 1625 (C=O), 1560 (C=C), 960 cm^{-1} (CH); UV (MeOH): λ_{max} 319 nm ($\log \epsilon$ 4.43); NMR ($CDCl_3$): δ 6.9~7.4 ppm (m)。

4-スチリルトロポン 2 2-ヒドラジノ-4-スチリルトロポン (2g) を硫酸銅 (II) 五水和物 (6g) で同様に処理すると 4-スチリルトロポン 2 がえられる。黄色結晶; 収量 450 mg (25.7%); mp 89~91°C; 分析値 C 86.79, H 5.53%; $C_{15}H_{12}O$ としての計算値 C 86.51, H 5.81%; IR ($CHCl_3$): ν 1625 (C=O), 1560 (C=C),

955 cm^{-1} (CH); UV (MeOH): λ_{max} 277 ($\log \epsilon$ 4.10), 374 nm (4.40); NMR ($CDCl_3$): δ 6.9~7.4 ppm (m)。

(昭和 55 年 4 月 11 日受理)

文 献

- 1) T. Nozoe, Y. Kitahara, K. Doi, M. Endo, *Proc. Jpn. Acad.*, **28**, 32 (1952); T. Nozoe, Y. Kitahara, K. Doi, S. Masamune, M. Endo, M. Ishii, J.-G. Shin, *Sci. Repts. Tohoku Univ.*, **I**, **38**, 257 (1955)
- 2) W. D. Crow, R. D. Haworth, P. R. Jefferies, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3705
- 3) D. S. Tarbell, R. F. Smith, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2470 (1954); D. S. Tarbell, K. I. H. Williams, E. J. Shem, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3443 (1959)
- 4) I. Kawamoto, Y. Sugimura, Y. Kishida, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 877
- 5) 野副鉄男, 高瀬嘉平, 松村 久, “大有機化学”, 小竹無二雄編, 朝倉書店, 東京 (1960), Vol. 13, p. 345
- 6) R. N. Beale, E. M. F. Roe, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2755
- 7) 松村 久, 日化, **81**, 1763 (1960)
- 8) 松村 久, 日化, **82**, 774 (1961)

会 費 ご 送 金 方 お 願 い

本年も半ばを過ぎましたが未だ会費の未納者が多く会務遂行に支障を来しますので、会務が円滑に行えます様に本年度会費を急ぎ納入下さるべくご協力の程お願い申し上げます。

会則で「会員は会費を前納すること」となっております。

昭和 55 年度 (1 月 ~ 12 月) 会費

正 会 員	7,000 円/年
学生会員	3,000 円/年

◎ご送金は・現金書留・小為替

・振替口座 (東京 0-157690 番 用紙は昨年 12 月号綴込をご利用頂くか、郵便局の窓口でご請求下さい。)

・銀行振込 (第一勧業銀行飯倉支店普通預金口座 No. 058-1000014)

◎お願い 銀行振込みをご利用の方は事前に会員番号、氏名、所属等をお知らせ下さい。