3-(2,2,2-トリフルオロエチル)グアイアズレンのVilsmeier反応

佐藤 耕一*・山口 正雄**・小倉 勲***

Vilsmeier Reaction of 3-(2,2,2-trifluoroethyl) guaiazulenes

Koichi SATOH*, Masao YAMAGUCHI**, and Isao OGURA***

* 法政大学工学部 ()

* Faculty of Engineering, Hosei University ()

** 和歌山県立医科大学 ()

** Wakayama Medical College ()

*** 近畿大学理工学部 ()

*** Faculty of Science and Engineering, Kinki University ()

A major product of the Vilsmeier reaction on 3-(2,2,2-trifluoroethyl)guaiazulene, which was prepared from 3-trifluoroacetylguiaiazulene by reduction using $\text{LiAlH}_4\text{-AlCl}_3$ mixture, was confirmed to be 2-formyl-4-(1-formyl-2-dimethylaminovinyl)-7-isopropyl-1-methy-3-(2,2,2-trifluoroethyl) azulene. And a 4-formylmethyl derivative and four kinds of 2-formyl derivatives were also isolated as minor products.

筆者らは先に 3-メチル-, 3-エチル- および 3-プロピルグアイアズレンの 3 種の 3-アルキルグアイアズレンの *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) と塩化ホスホリル (POCl_3) を用いた Vilsmeier 反応を行い, その反応生成物の構造と反応経路について報告した¹⁾. それらの生成物はすべて 2-ホルミル化合物であったが, 2-位がホルミル化されただけでなく 4-位のメチル基が 2-ジメチルアミノビニル基に変化した塩基性生成物も得られた. また Hafner ら²⁾ は 1,3-ジアルキルアズレンを用いた同様の反応では 1-位もしくは 3-位のアルキル基がかさが高くなると 2-位への *N,N*-ジメチルイミニウム塩の攻撃がさまたげられて 5-位へホルミル基が置換することを報告している. そこでグアイアズレン 1 の 3-位にプロピル基より β -位においてかさ高い置換基を置換させて Vilsmeier 反応を行った場合にどのような生成物が得られるかを知るために, 1 に四塩化炭素中でトリフルオロ酢酸無水物を反応させて 3-トリフルオロアセチル体 2 (mp 51~52 °C) を収率 68 %

で得, これを水素化アルミニウムリチウム-塩化アルミニウム等モル混合物を用いてエーテル中で還元して 3-(2,2,2-トリフルオロエチル)グアイアズレン 3 (mp 64 ~ 65 °C) を収率 89 % で得た.

Fig. 1

3 にベンゼン中で DMF および POCl_3 を反応させ, 氷冷 NaOH 溶液で加水分解すると 6 種類の生成物が得られた. 生成物の構造を図 2 に, そして mp および収率を表 1 に示した. 5 a, 5 b および 8 は塩基性で, 5 a および 5 b はエタノール性 NaOH 溶液で加熱還流するとそれぞれ 6 a あるいは 6 b を生成することが認められ,

「有合化」82-002-2/2

これら4種の生成物は3-アルキルグアイアズレンにおける生成物と同形の化合物であると確認した。7および8と類似の生成物は3-アルキルグアイアズレンの場合には分離されていないことから、これらの生成物の生成

Fig. 2

Table 1

Product	mp (°C)	Yield (%)
5 a	167.0~170.0	1
5 b	183.0~186.0	2
6 a	95.5~ 96.0	4
6 b	88.0~ 91.0	4
7	79.0~ 80.0	1
8	136.5~137.5	24

文 献

- 1) 佐藤耕一, 山口正雄, 小倉 勲, 日化誌, 1982, 1199
- 2) K. Hafner, K. -L. Moritz, *Ann.*, **656**, 40 (1962)
(原報9ページ, 表2, 図4, 引用文献6)

◎本会では会員のための欄が設けられておりますのでご利用下さい。//

会 員 の 声

“こだま” 欄について

会員から開設の要望がありました会員の声欄を「こだま」という愛称名で第34巻から開設しています。

有機合成化学工業および技術に関連した興味ある話題, 有機合成に関した海外事情の紹介, 本会に対する建設的なご意見, ご提案等を歓迎します。

また会員相互の情報交換にもご利用下さい。

1. 原稿は1編2枚(本会規定の原稿用紙)以内を

原則とします。

2. 原稿には必ず氏名, 勤務先(または学校名), 連絡先を明記して下さい。
(匿名希望の場合はその旨をお書き下さい。)
3. 原稿の採否決定は編集委員会にご一任願います。
4. 採用の原稿に対しましては規定の原稿料をお支払いします。
5. 採否にかかわらず原稿は一切返却致しません。
会員諸氏は以上の要項に従って気軽にご利用下さい。