

メソイオン化合物〔I〕

3-フェニルシドノニルアルケンの合成

堀 卓也*, 安田伍朗*, 井上真一*, 浅井信好*

Meso-ionic Compounds (I)

Synthesis of 3-Phenylsydnonylalkenes

Takuya HORI, Goro YASUDA, Shinichi INOUE, Nobuyoshi ASAI

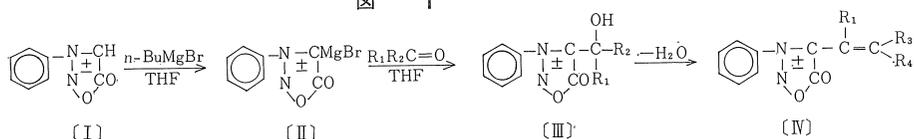
photochromic なシドノニルアルケンを合成するため、シドノニルマグネシウムブロマイド〔II〕とケトンおよびアルデヒドとの反応を行い、二級、三級アルコール〔III-1〕～〔III-5〕を得、続いてこれらのアルコールを酢酸あるいはピリジン-オキシ塩化リンにより脱水して、シドノニルアルケン〔IV-1〕～〔IV-4〕を得た。これらのアルケンのうち、〔IV-2〕は太陽光線により、photochromismを示したが、他のアルケン中にphotochromismを示すものはなかった。

1. 緒言

1955年 3-ピリジルシドノンがphotochromismを示す報告¹⁾が出されて以来、数々の研究者^{2) 3)}が 3-ピリジルシドノンのこの効果について検討している。Metz⁶⁾らはESRの研究結果から 3-ピリジルシドノンのphotochromismはUV励起による準安定な中間体の形成によるものであると報告している。しかしGreco⁵⁾らはphotochromismはメソイオン化合物一般に見られる現象であり、3-ピリジルシドノンの構造とは関連がない

とし、この仮定を支持する新しいphotochromicな、シドノニルアルケンの合成を報告している。Greco⁵⁾らはこれらのアルケン、3-フェニルシドノニルリチウムにケトンを付加させ、得られるカルビノールを脱水して得ている。著者らもphotochromicなシドノニルアルケンの合成を目的として、グリニヤール試薬を使う方法で合成を行い、新たにアセトアルデヒド、デソキシベンゾイン、ジベンジルケトンの付加、およびこれらの付加体の脱水を試みた。

図 1



	R ₁	R ₂
〔III〕-1	H	CH ₃
〔III〕-2	CH ₃	CH ₃
〔III〕-3	- (CH ₂) ₅ -	
〔III〕-4	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂
〔III〕-5	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂

	R ₁	R ₃	R ₄
IV-1	H	H	H
IV-2	CH ₃	H	H
IV-3	- (CH ₂) ₄ -		H
IV-4	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H

2. 実験

試薬

N-フェニルグリシンは De Moulpied⁶⁾の方法によ

り、3-フェニルシドノンはC. J. Thoman⁷⁾の方法により合成した。n-ブチルマグネシウムブロマイドは、J. M. Petersen⁸⁾の方法により合成した。他の試薬は

* 応用化学科

市販品を用いた。またグリニャール反応はすべて窒素気流下で行った。

メチル-4-(3-フェニルシドノニル)-カルピノール (III-1)

n-ブチルマグネシウムブロマイド 30ml (0.050 mole) に 3-フェニルシドノン 3.2g (0.02mole) を THF 80ml に溶解したものを氷冷下 2~3°C で加え 1 時間攪拌した。これにアセトアルデヒド 3.2ml (0.056mole) を THF 10 ml に溶かした溶液を 5°C で滴加し、攪拌しながら 5~10°C で 2 時間反応させた。反応液を希酢酸 (水 270 ml + 酢酸 3ml) 中に投じて分解し、ベンゼン 100ml で 3 回抽出、ベンゼン層を水で 3 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。ベンゼンを減圧下に留去して赤色残渣を得、ベンゼンで数回洗浄して白色結晶 2.30g を得た。収率 56% 融点 97.5~99°C。

ジメチル-4-(3-フェニルシドノニル)-カルピノール (III-2)

III-1 と同様の操作を行った。

n-ブチルマグネシウムブロマイド 30ml (0.05mole)

3-フェニルシドノン 3.2g (0.02mole)

アセトン 4.4ml (0.061mole)

収量 1.8g 収率 42% 融点 144~145°C 白色結晶

シクロヘキシル-4-(3-フェニルシドノニル)-カルピノール (III-2)

III-1 と同様の操作を行った。

n-ブチルマグネシウムブロマイド 30ml (0.02mole)

3-フェニルシドノン 3.2g (0.02mole)

シクロヘキサノン 5.8ml (0.061mole)

収量 2.1g 収率 40% 融点 130~131°C 白色結晶

フェニルベンジル-4-(3-フェニルシドノニル)-

表 1

化合物	IR, ν cm ⁻¹	UV λ nm (log ϵ)	化合物	IR, ν cm ⁻¹	UV λ nm (log ϵ)
III-1	3400 (OH) 1720 (C=O)	233 (4.03) 307 (4.13)	IV-1	1742 (C=O) 892 (C=CH ₂)	213 (3.65) 236 (3.69) 291 (3.90)
III-2	3395 (OH) 1695 (C=O)	308 (4.25)	IV-2	1730 (C=O) 890 (C=CH ₂)	232 (4.36) 323 (4.07)
III-3	3375 (OH) 1690 (C=O)	309 (4.07)	IV-3	1700 (C=O) 831 (C=CHR) 792 (C=CHR)	235 (4.09) 333 (4.03)
III-4	3480 (OH) 1720 (C=O)	311 (4.12)	IV-4	1735 (C=O) 853 (C=CHR)	231 (4.05) 351 (3.92)
III-5	3375 (OH) 1692 (C=O)	216 (4.35) 307 (4.09)			

図 2

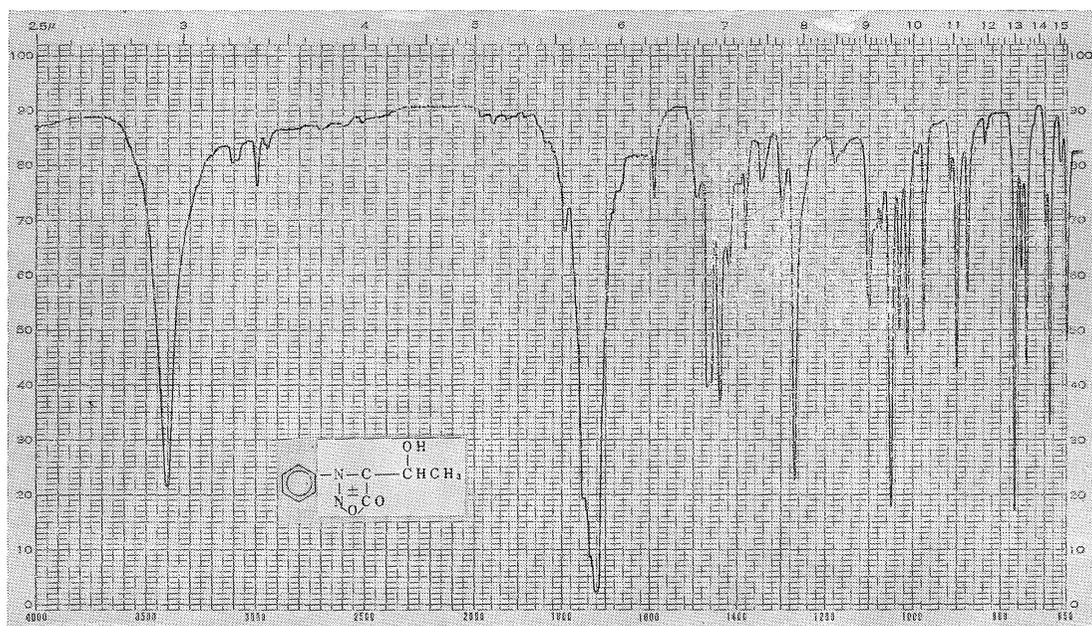


図 3

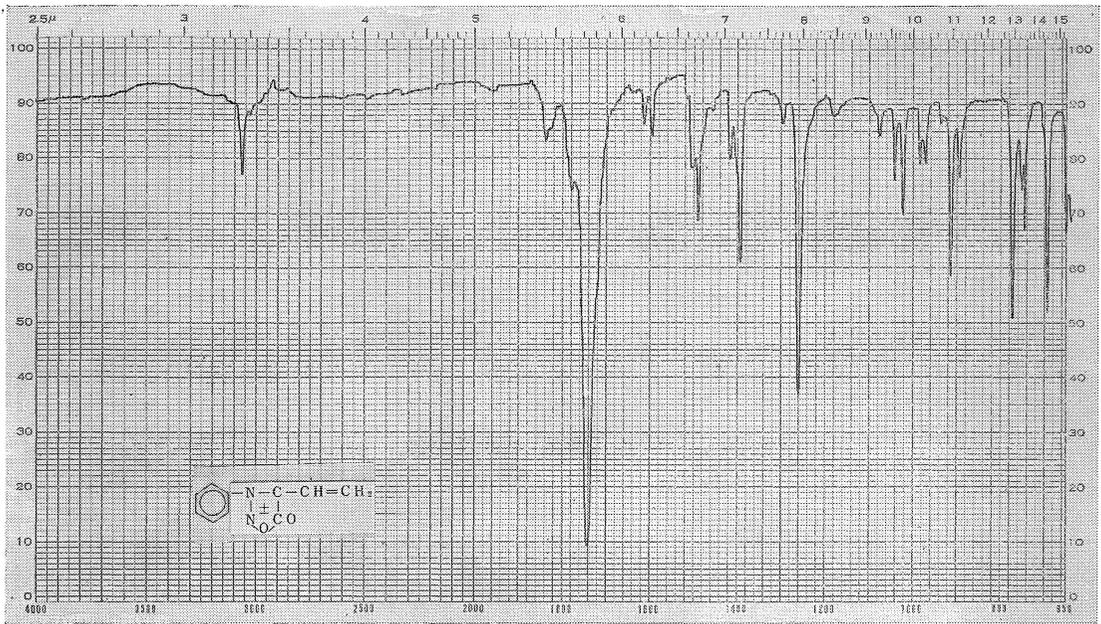
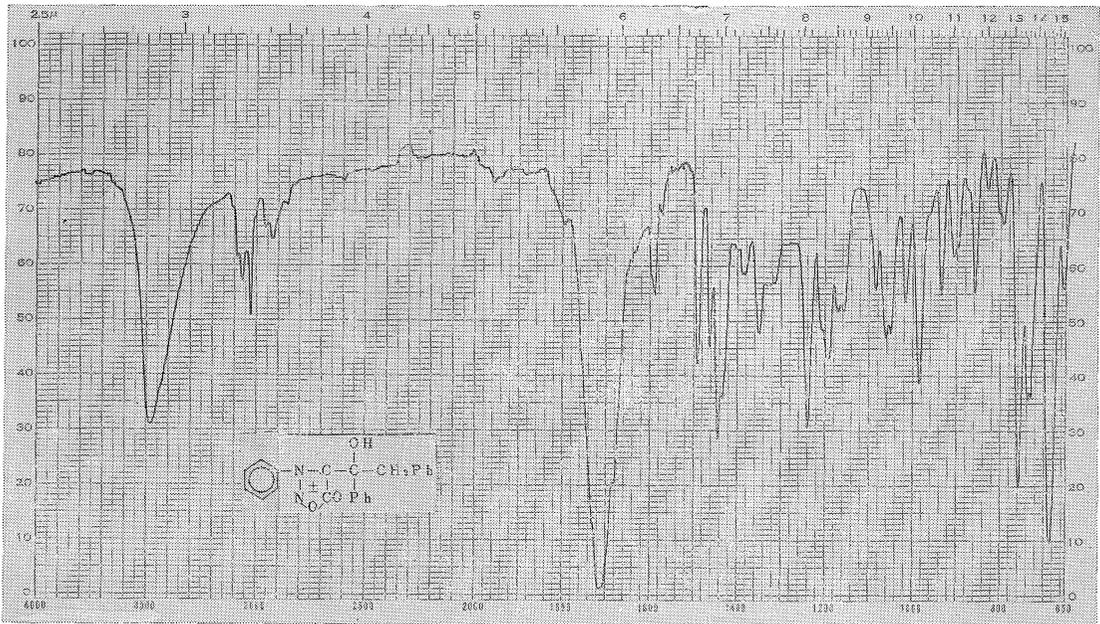


図 4



カルピノール (Ⅲ-4)

Ⅲ-1と同様の操作を行い、ベンゼン-ヘキサン (1:1) から再結晶を行った。

n-ブチルマグネシウムブロマイド 30ml (0.05mole)

3-フェニルシドノン 3.2g (0.02mole)

デソキシベンゾイン 10.0g (0.05mole)

収量 3.84g 収率 53.6% 融点 195~196°C 白色結晶

ジベンジル-4-(3-フェニルシドノニル)-カルピノール (Ⅲ-5)

Ⅲ-1と同様の操作を行い、ベンゼン-ヘキサン (1:1) から再結晶を行った。

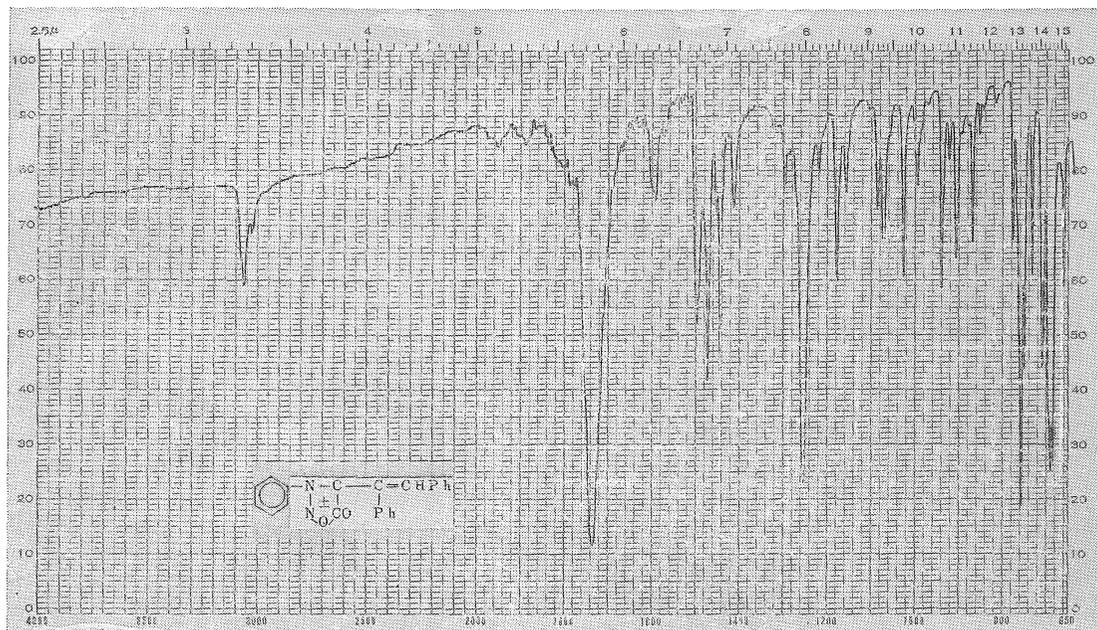
n-ブチルマグネシウムブロマイド 30ml (0.05mole)

3-フェニルシドノン 3.2g (0.02mole)

ジベンジルケトン 12.6g (0.06mole)

収量 4.20g 収率 55.8% 融点 191~192°C 白色結晶

図 5



〔4-(3-フェニルシドノニル)]-エテン (IV-1)

カルピノール (III-1) 0.5 g (0.00024mole) をピリジン10mlに溶かした溶液に, 氷冷下 5°Cでオキシ塩化リン 2mlを加え, 室温で12時間放置した後, スティームバス上で2時間加熱した. 反応後内容物を氷-水中に注いで, 折出した結晶をろ過し, エタノール-水から再結晶 (Norit) して淡黄色結晶0.17 gを得た. 収率37.8% 融点82~83.5°C

1. 2-ジフェニル〔4-(3-フェニルシドノニル)]-エテン (IV-4)

(IV-1)と同様の操作を行った.

カルピノール (III-4) 0.5 g (0.00014mole)

ピリジン 10ml

オキシ塩化リン 2ml

収量0.22 g 収率46.8% 融点172-174°C

淡黄緑色結晶

2-〔4-(3-フェニルシドノニル)]-プロペン (IV-2)⁵⁾

カルピノール (III-2) 1 gを酢酸5mlと水1mlの混合溶液に溶かし, スティームバス上で1時間加熱した. 反応後内容物を冷水中に投じて淡黄色結晶0.8 gを得た. 収率88% 融点110~111°C.

1-〔4-(3-フェニルシドノニル)]-シクロヘキセン (IV-3)⁵⁾

(IV-2)と同様の操作を行った.

カルピノール (III-3) 0.8 g

酢酸5ml, 水1ml

収量0.6 g 収率81% 融点127~129°C

淡黄色結晶

3. 結果および考察

カルピノールの製法として Greco⁵⁾等は 3-フェニルリチウムにケトン を付加し, 粗製カルピノールをベンゼン, またはベンゼン-ヘキサン等から3回再結晶して純品を得ているが, グリニャール試薬 (II)を用いた場合には, ベンゼンで洗浄すればほとんど再結晶の必要を認めない程度の純粋なカルピノールを得ることができる. カルピノール III-2, III-3をスティームバス上で酢酸と1時間加熱すると脱水されて, アルケン IV-2, IV-3が得られる. しかしカルピノール III-1は酢酸では全く脱水されず, III-4も満足な結果は得られなかった. そこで数々の脱水剤で実験を繰り返した結果, Py-POCl₃を用いた場合好結果が得られることが認められた. カルピノール〔III-1〕は 37.8%収率でアルケン〔IV-1〕を, III-4は 46.8%収率でIV-4を与え, シドノン環は POCl₃に対して安定な様である. なおカルピノール III-5の脱水については現在実験中である.

シドニルアルケン IV-2を太陽光線にさらすと, 淡黄色から緑青色に変化し, 暗所に10-15分程放置するともとの色にもどる. しかしこの効果は 3-ピリジルシドノンの場合程顕著ではない. Greco⁵⁾らは IV-3も紫外線の照射で photochromismを示すと報告しているが, 太陽光線ではこの効果は認められなかった.

4. 文献

- 1) J. M. Tien and I. M. Hunsberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6604 (1955)
- 2) M. Ohota and M. Mitsuo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 649 (1960)
- 3) C. V. Greco and I. M. Hunsberger, *J. Heterocyclic Chem.*, **7**, 761 (1970)
- 4) F. I. Metz, W. C. Servos and F. E. Welsh, *J. Phys. Chem.*, 2446 (1962)
- 5) C. V. Greco and B. P. O'Reilly, *J. Heterocyclic Chem.*, **9**, 207 (1972)
- 6) De Mouilpied, *J. Chem. Soc.*, **87**, 438
- 7) J. Thoman and D. J. Voaden, *Org. Syn., Coll. Vol.*, **5**, P. 962
- 8) J. M. Petersen, *Org. Syn., Coll. Vol.*, **5**, P. 763