

メソイオン系化合物〔2〕

3-(3-ピリジル)シドノン誘導体の合成

堀 卓也*1, 安田伍朗*1, 井上真一*1, 浅井信好*1

Meso-ionic Compounds (II)

Synthesis of 4-Aryl substituted 3-(3-Pyridyl) syndones

Takuya HORI, Goro YASUDA, Sinichi INOUE and Nobuyoshi ASAI

要旨 photochromic として知られる 3-(3-ピリジル)シドノンの一連の 4-(*p*-置換フェニル)誘導体として, [IV_a] 3-(3-ピリジル)-4-(*p*-クロロフェニル)シドノン, [IV_b] 3-(3-ピリジル)-4-(*p*-トリル)シドノン, [IV_c] 3-(3-ピリジル)-4-(*p*-ニトロフェニル)シドノン, [IV_d] 3-(3-ピリジル)-4-(*p*-アミノフェニル)シドノン, [IV_e] 3-(3-ピリジル)-4-(*p*-(アセトアミド)フェニル)シドノンの合成を行なった。IV_a, IV_b, IV_d, IV_e は UV 照射 (3650Å) により蛍光を示したが, いずれのシドノンも可視的な photochromism は示さなかった。

1. 緒言

1955年に 3-(3-ピリジル)シドノンが合成され¹⁾、予想外にも photochromism²⁾を示したことから興味もたれ、現在までに種々の誘導体が合成されている。しかし 4-アリアル誘導体としては 4-フェニル体が報告されているだけである。そこで、著者らは photochromism および置換基のシドノン環におよぼす効果について知見が得られるものと考え、電子供与基および吸引基を含む一連の 4-(*p*-置換フェニル)誘導体 (IV_a~IV_e) の合成を行なった。

本報では IV_a~IV_e の合成と各種スペクトルについて得られた結果を報告する。

2. 合成法

IV_a, IV_b は経路 1, IV_c, IV_d, IV_e は経路 2 により合成した。

合成経路 1: 3-アミノピリジンと *p*-置換ベンズアルデヒド、シアン化カリウムからニトリル I_{a,b} を合成し、I_{a,b} を塩酸で加水分解しグリシン塩酸塩 II_{a,b} とした。ついで II_{a,b} を亜硝酸ナトリウムでニトロソ化し、ニトロソグリシン III_{a,b} とし、III_{a,b} を無水酢酸により脱水

閉環して、[IV_a] 3-(3-ピリジル)-4-(*p*-クロロフェニル)シドノン, [IV_b] 3-(3-ピリジル)-4-(*p*-トリル)シドノンを合成した。

合成経路 2: シドノン [V] を発煙硝酸によりニトロ化し、[IV_c] 3-(3-ピリジル)-4-(*p*-ニトロフェニル)シドノンを合成した。さらに IV_c を鉄と酢酸を用いて還元し、[IV_d] 3-(3-ピリジル)-4-(*p*-アミノフェニル)シドノンを合成した。また、[IV_e] 3-(3-ピリジル)-4-(*p*-(アセトアミド)フェニル)シドノンは IV_d をアセチル化して得た。

本報で合成したシドノン類 (IV_a~IV_e) はすべて新化合物で、元素分析、UV、IR、NMR および質量スペクトルの測定により構造を確認した。

3. 結果および考察

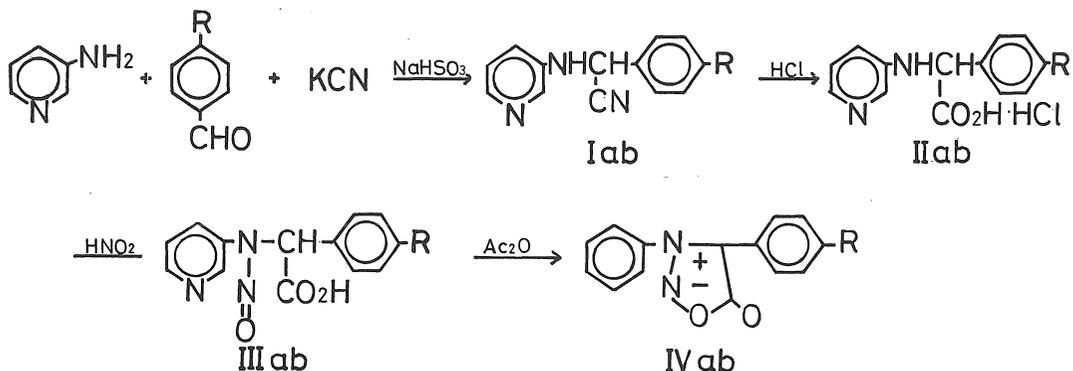
3.1 合成について

II_a の合成に際し、I_a は濃塩酸に対する溶解度が小さく、濃塩酸だけでは加水分解は困難で、等量のエタノールを加えて加水分解を行なった。I_b の濃塩酸に対する溶解度は大きく、すみやかに加水分解がおこり、熱時においても II_b の沈殿が生じる。IV_{a,b} の合成では III_{a,b} を無水酢酸とただちに加熱しても目的物は得られるが、油状成分の生成が多く収率は低下する。

合成経路 2 は、I のニトロ置換体が経路 1 からでは得

*1 応用化学教室

合成経路 1



a; R=Cl, b; R=CH₃

合成経路 2

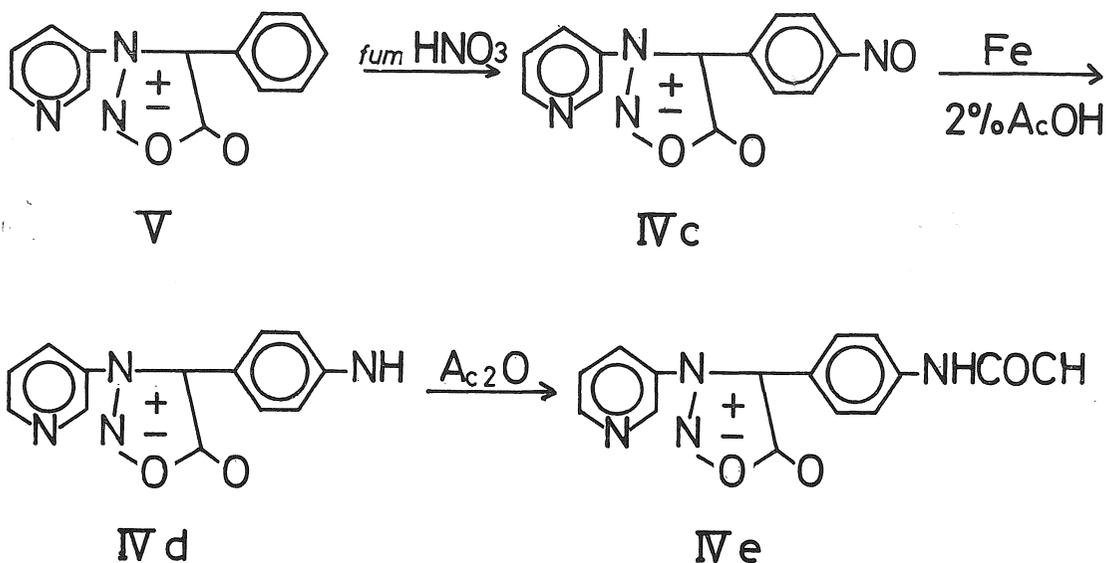
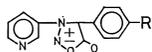


図 1 合成結果



IVa R = -Cl
 IVb R = -CH₃
 IVc R = -NO₂
 IVd R = -NH₂
 IVe R = -NHCOCH₃

compd	yield(%)	m.p.(°C)	colour
IVa	64	141~3	淡黄緑色
IVb	56	142~3	淡黄緑色
IVc	52	162~3	黄 色
IVd	45	1945~6	橙黄色
IVe	82	242~4	黄 色

られないため、原料としてシドノンVを用い発煙硝酸により -5°C でニトロ化を行なった。ニトロ化反応による生成物は *p*-ニトロフェニル体だけで、IR, NMR スペクトルおよび TLC により支持された。確認できる程度のオルト異性体が生成しなかったのは、ベンゼン環に対するエキソ酸素とピリジン環の立体障害のためであろう。なおニトロ化反応は、A) 濃硝酸-酢酸 (1:1),

B) 混酸〔濃硝酸—濃硫酸 (1:1)〕でも試みたが, A) は原料回収, B) では同定不能の赤色ガム状物質を得ただけであった。

3.2 各種スペクトルについて

UV, IR, NMR および質量スペクトルデータは表 1 に示した。

表 1 IV_a~IV_e のスペクトルデータ

Compound	UV λ ^{MeOH} _{max}	IR ¹⁾	NMR ²⁾		MS
	m μ (log ϵ _{max})		cm ⁻¹	δ	
IV _a	254 (4.09) 351 (4.02)	1750	7.60~9.15 (m, 4, Py) 7.35 (S, 4, C ₆ H ₄)	A	273
IV _b	251 (3.90) 341 (3.79)	1745	7.50~9.05 (m, 4, Py) 7.22 (S, 4, C ₆ H ₄) 2.64 (S, 3, CH ₃)	A	253
IV _c	262 (3.85) 362 (4.23)	1760 1520 1353 856	7.55~9.02 (m, PyとC ₆ H ₄ が重複)	B	284
IV _d	266 (4.12) 378 (3.83)	3425 3342 1325 1735	7.35~9.05 (m, 4, Py) 6.65~7.15 (m, 4, C ₆ H ₄) 5.35 (broadS, 2, NH ₂)	C	254
IV _e	269 (3.94) 351 (3.83)	3300 1720 1678	—————	—————	—————

1) KBr錠剤 2) TMS を内部標準とした 3) A=CDCl₃ B=DMSO-d₆ C=Pyridine-d₅

一例として, IV_b と IV_d の UV スペクトルを図 2 に示す。3・4-ジフェニルシドノンに観測されたように, 2つの吸収帯が現われた。3・4-ジフェニルシドノンの芳香族環系の吸収は, 340m μ と報告されており, IV_b では 341m μ に現われたが, IV_d が 378m μ にまで長波長シフトしているのは注目される。

IV_a~IV_d の IR スペクトルは, 1735 ~ 1760cm⁻¹ にシドノンカルボニルの吸収がみられ, ピークの先端は, いずれの場合にも 2つに分裂して現われた。図 3 に IV_c の IR スペクトルを示した。

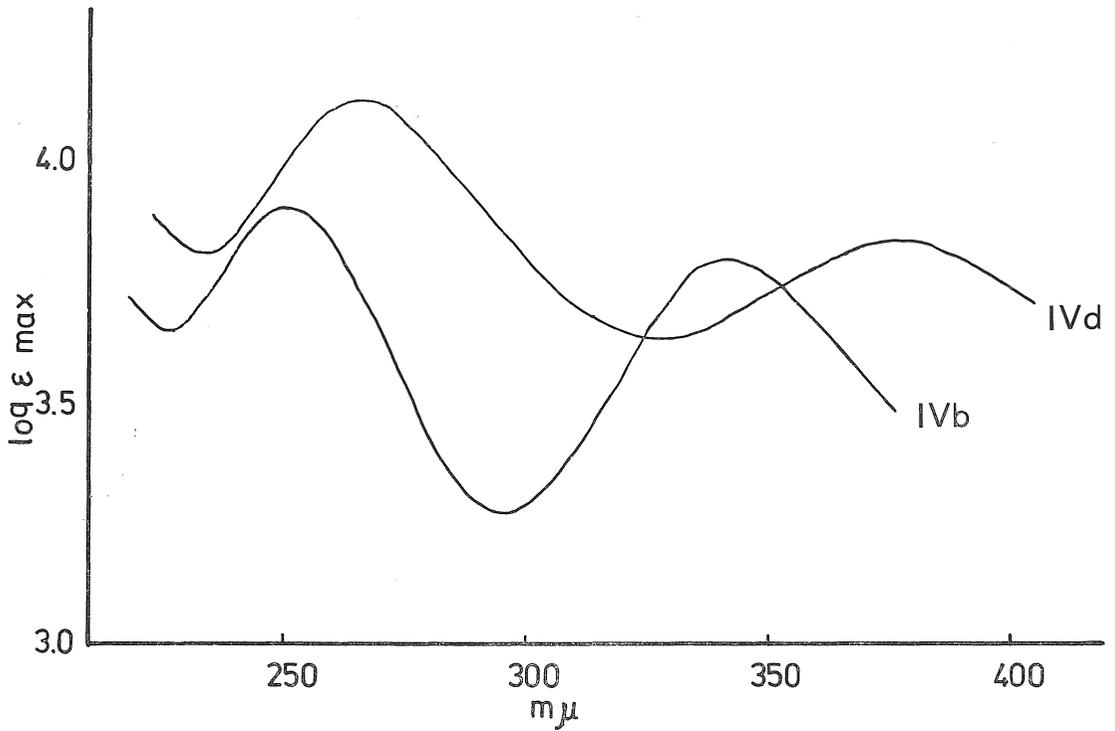
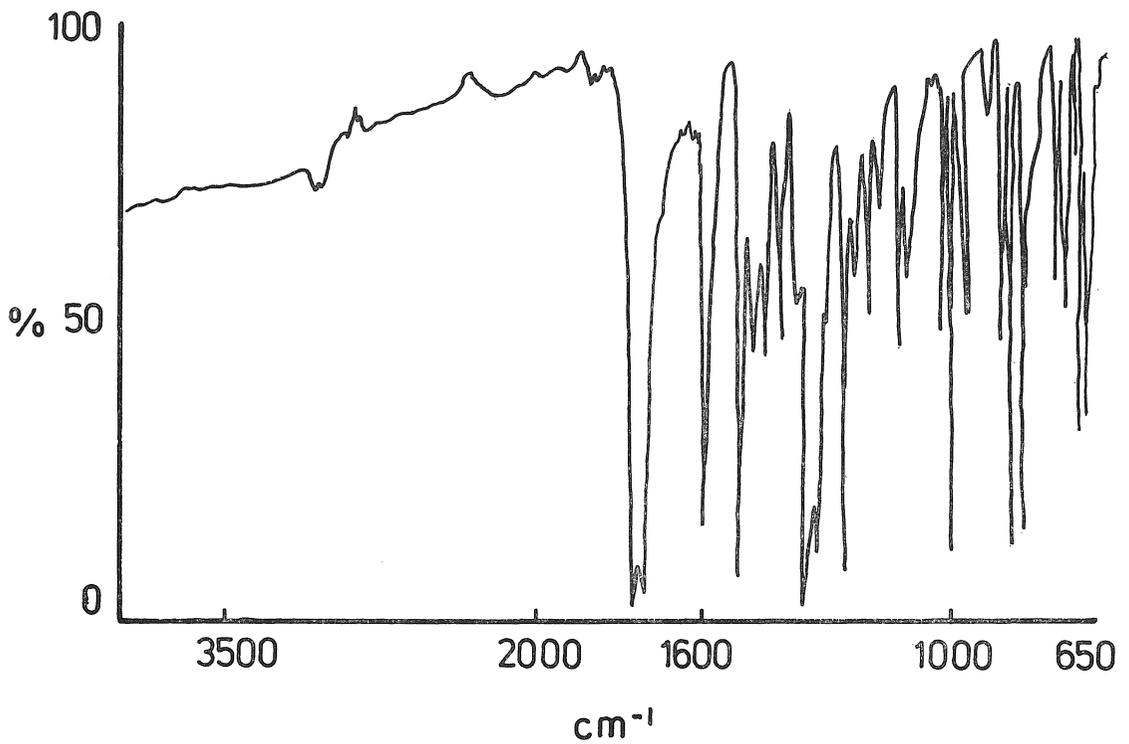
NMR スペクトルではピリジン核プロトンにもとづく吸収を δ 7.35~9.15 に, ベンゼン核プロトンにもとづく吸収を δ 6.65~7.15 に示し(図 4), IV_c ではこれら 2つの吸収は重なった。

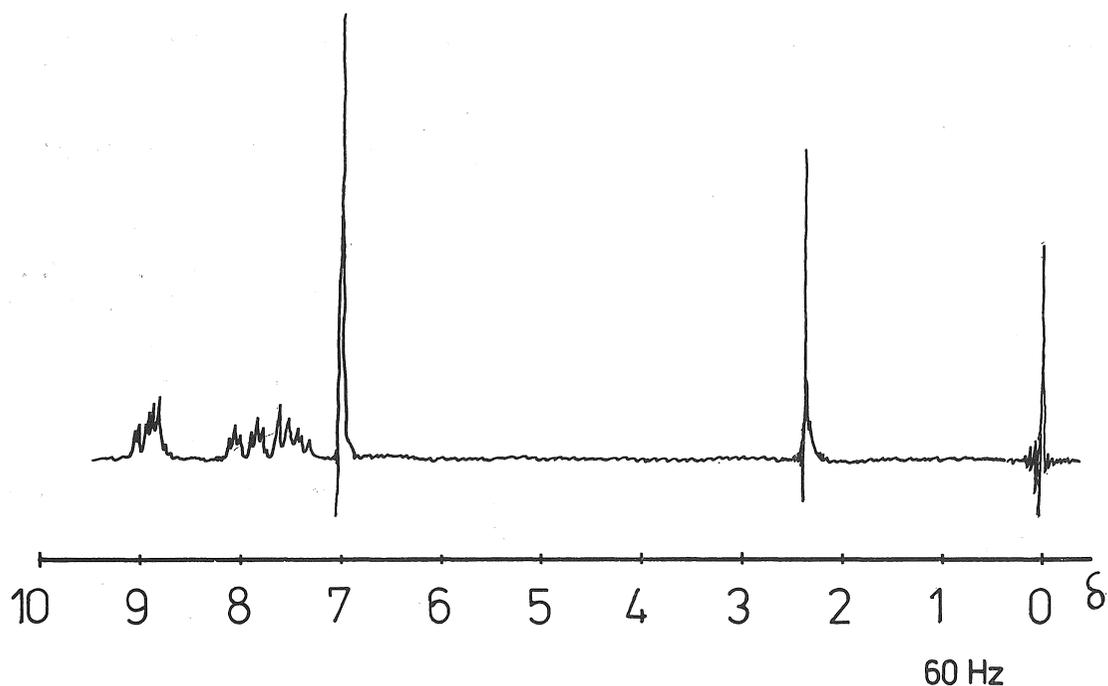
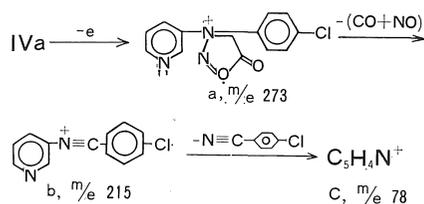
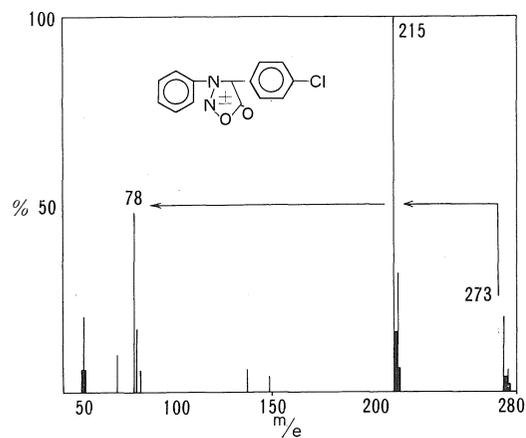
UV, IR, NMR で観測された吸収位置のシフトは, 予想される置換基効果によく一致する。

IV_a ~ IV_d の質量スペクトルはすべて分子イオンを含み, 他のシドノンにもみられる特徴的な開裂様式を示し, ほとんど再配列によるフラグメントはみられなかった。一例として, 図 5 に IV_a の質量スペクトルと予想される開裂機構を示した。また, IV_a ~ IV_d のベースピークは, すべて分子イオンから NO と CO が脱離してできたイオン (M-58) のピークであった。

3.3 photochromism について

IV_a, IV_b, IV_d, IV_e は UV 照射 (3650Å) により強い蛍光を示したが, いずれのシドノンも可視的な photochromism は示さなかった。なお, IV_a~IV_e 中, IV_a は最も光に敏感で, 30分程度の UV 照射で橙黄色に変わるが, 暗所に数日放置しても元の色にはもどらなかった。

図2 IV_b と IV_d の UV スペクトル図3 IV_c の IR スペクトル

図4 IV_b の NMR スペクトル図5 IV_a の質量スペクトルと予想される開裂機構

4. 実験

4.1 UV・IR・NMRおよび質量スペクトルの測定

UV スペクトルは日立分光光度計 EPS-3型, IR スペクトルは日立赤外分光器 215 型, NMR スペクトルは日本電子 J. N. M-C-60H 型, 質量スペクトルは日立質量

分析計 RMU-6 型により測定した。

4.2 3-(3-ピリジル)-4-(*p*-クロルフェニル) シドノン〔IV_a〕

4.2.1 *p*-クロルフェニル-(3-ピリジル)-アミノアセトニトリル〔I_a〕

亜硫酸水素ナトリウム 5.6g (0.054mol) と水 12ml の溶液に, *p*-クロルベンズアルデヒド 6.7g (0.048mol) を加え, 50°C で 30 分かきませ, さらに, 3-アミノピリジン 5g (0.047mol) を加えて, 70°C で 30 分かきませた。ついで, 反応液を約 30°C に冷却し, シアン化カリウム 3.65g (0.056mol) を少量の水に溶かして加え, 室温で 3 時間かきませた。析出した結晶を濾取し, エーテルで洗浄, 乾燥後, エタノール-水 (4:1) から再結晶して, 白色針状結晶, mp 152~3°C の〔I_a〕 8.1g (収率 71%) を得た。

4.2.2 N-(3-ピリジル)-*p*-クロルフェニルグリシン塩酸塩〔II_a〕

濃塩酸 18ml とエタノール 18ml の混合液に〔I_a〕 2g (0.008mol) を加え, 2 時間還流した。0°C で 3 時間冷却し, 析出する塩化アンモニウムを濾過して除去し, 濾液の溶媒を減圧下で留去, 残渣を濃塩酸と 15 分間加熱することにより, 塩酸塩を得た。濃塩酸で洗浄し, 濃塩酸から再結晶して, 淡黄色粒状結晶, mp 223~7°C の〔II_a〕 2.1g (収率 85%) を得た。

4.2.3 N-ニトロソ-N-(3-ピリジル)-*p*-クロルフェニルグリシン〔Ⅲ_a〕

〔Ⅱ_a〕 4.4 *g* (0.015mol) を水 45*ml* に懸濁させ、0°C で〔Ⅱ_a〕が完全に溶解するまで濃水酸化ナトリウム水溶液を加えた。ついで、亜硝酸ナトリウム 1.2 *g* (0.017 mol) を除々に加えた後、溶液を 0°C に保ちながら濃塩酸を滴下して pH2 にし、30分間かきまぜると、一部油性の結晶が析出した。0°C 以下で一夜放置すると完全に結晶化した。結晶を濾取し、冷水で洗浄して、黄白色結晶、mp140~1°C_{dec} の〔Ⅲ_a〕 3.4 *g* (収率 79%) を得た。Liebermann ニトロソ試験陽性。

4.2.4 3-(3-ピリジル)-4-(*p*-クロルフェニル)シドノン〔Ⅳ_a〕

〔Ⅲ_a〕 1.0 *g* (0.003mol) と無水酢酸 20*ml* を室温で 2時間かきまぜた後、50°C で 5分間加熱した。ついで、無水酢酸を N₂ 気下で減圧留去し、油状残渣にエタノール-水 (1:1) を加えてしばらく放置すると、結晶化した。結晶を濾取し、エタノールで洗浄後、エタノールから再結晶して、淡黄緑色板状結晶、mp141~2°C の〔Ⅳ_a〕 0.60 *g* (収率 64%) を得た。

分析値 C 57.25%, H 2.78%, N 15.13%

C₁₃H₈N₃O₂Cl としての

計算値 C 57.14%, H 2.90%, N 15.38%

4.3. 3-(3-ピリジル)-4-(*p*-トリル)シドノン〔Ⅳ_b〕

4.3.1 *p*-トリル-(3-ピリジルアミノ)アセトニトリル〔Ⅰ_b〕

亜硫酸水素ナトリウム 5.5 *g* (0.052mol), 3-アミノピリジン 5 *g* (0.047mol), *p*-トリルアルデヒド 5.6 *g* (0.047mol), シアン化カリウム 3.67 *g* (0.056mol) を使用し、4.2.1 と同様の操作を行なった。淡黄色針状結晶、mp 145.5~6.5°C の〔Ⅰ_b〕 8.25 *g* (収率 78%) を得た。

4.3.2 N-(3-ピリジル)-*p*-トリルグリシン塩酸塩〔Ⅱ_b〕

〔Ⅰ_b〕 5 *g* (0.022mol) を濃塩酸 50*ml* に溶かし、2.5 時間還流した。冷却後、結晶を濾取し、濃塩酸で洗浄して、淡黄色粒状結晶、mp 224~8°C の〔Ⅱ_b〕 5.4 *g* (収率 88%) を得た。

4.3.3 N-ニトロソ-N-(3-ピリジル)-*p*-トリルグリシン〔Ⅲ_b〕

〔Ⅱ_b〕 3.7 *g* (0.014mol), 亜硝酸ナトリウム 1.1 *g* (0.016mol), 水 40*ml* を使用し、4.2.3 と同様の操作を

行なった。黄白色結晶、mp 145.5~6.5°C の〔Ⅲ_b〕 3.26 *g* (収率 89%) を得た。Liebermann ニトロソ試験陽性。

4.3.4 3-(3-ピリジル)-4-(*p*-トリル)シドノン〔Ⅳ_b〕

〔Ⅲ_b〕 1.0 *g* (0.004mol) に無水酢酸 10*ml* を室温で 3.5時間かきまぜ、80°C で 5分間加熱した。あとは 4.2.4 と同様の操作を行なった。淡黄緑色板状結晶、mp142~3°C の〔Ⅳ_b〕 0.52 *g* (収率 56%) を得た。

分析値 C 66.34%, H 4.17%, N 16.59%

C₁₄H₁₁N₃O₂ としての

計算値 C 66.39%, H 4.37%, N 16.59%

4.4 3-(3-ピリジル)-4-(*p*-ニトロフェニル)シドノン〔Ⅳ_c〕

3-(3-ピリジル)-4-フェニルシドノン 2 *g* (0.008mol) を -5°C に水冷した発煙硝酸 10*ml* に、除々に加えて溶解し、-5°C で 20分間かきまぜた。内容物を 100 *g* の水中に投じ、析出する結晶を濾取、冷水で数回洗浄し、エタノール-水 (2:1) から再結晶して、黄色針状結晶、mp 162~3°C の〔Ⅳ_c〕 1.2 *g* (収率 52%) を得た。

分析値 C 55.03%, H 2.57%, N 19.71%

C₁₃H₈N₄O₄ としての

計算値 C 54.93%, H 2.83%, N 19.71%

4.5 3-(3-ピリジル)-4-(*p*-アミノフェニル)シドノン〔Ⅳ_d〕

〔Ⅳ_c〕 3.5 *g* (0.012mol) を 90°C の水に懸濁させ、鉄粉 8 *g* と酢酸 10*ml* を加えて、10分間かきまぜた。冷却後、炭酸水素ナトリウムで中和し、固体を濾取、冷水で洗浄後、乾燥し、温テトラヒドロフラン 100*ml* で 3 回抽出した。溶媒を N₂ 気下で減圧留去し、容量 30*ml* とし、石油エーテル 40*ml* を加えて水冷した。析出する固体を濾取、石油エーテルで洗浄し、無水エタノールから再結晶して、橙黄色針状結晶、mp 194.5~6°C の〔Ⅳ_d〕 1.4 *g* (収率 45%) を得た。

分析値 C 61.28%, H 3.80%, N 21.96%

C₁₃H₁₀N₄O₂ としての

計算値 C 61.14%, H 3.96%, N 22.04%

4.6 3-(3-ピリジル)-4-(*p*-アセトアミド)フェニルシドノン〔Ⅳ_e〕

〔Ⅳ_d〕 0.2 *g* (0.001mol) を無水酢酸 1.5*ml*, 酢酸 5*ml* の混合液に溶解し、80°C で 20分間かきまぜた。溶媒を N₂ 気下減圧留去し、油状残渣にエタノール 2, 3 滴加えると結晶化した。結晶を濾取し、エタノール-水 (1:1) から再結晶して、黄色結晶、mp 242~4°C の

〔IV_e〕 0.19 g (収率82%) を得た.

5. 文 献

- 1) J. M. Tien, I. M. Hunsberger, *Chem & Ind.*, 119 (1955).
- 2) M. Ohta, M. Masaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 649 (1960).
- 3) C. V. Greco, I. M. Hunsberger, *J. Heterocyclic Chem.*, 7, 761 (1970).
- 4) J. M. Tien, I. M. Hunsberger, *Chem.*

Abstr., 72, 31681p (1970).

- 5) J. M. Tien, I. M. Hunsberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, (1961).
- 6) W. Baker, W. D. Ollis and V. D. Poole, *J. Chem. Soc.*, 307 (1949).
- 7) C. V. Greco, J. Tobias and L. B. Kier, *J. Heterocyclic Chem.*, 4, 160 (1967).
- 8) J. B. Bowie, R. A. Eade and J. C. Earl, *Aust. J. Chem.*, 21, 1665 (1968).