

### 3-アシルグアイアズレンの4-位のメチル基の反応性

SATOH, Kouichi / 佐藤, 耕一

---

(出版者 / Publisher)

法政大学工学部

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

Bulletin of the Faculty of Engineering, Hosei University / 法政大学工学部  
研究集報

(巻 / Volume)

24

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

11

(発行年 / Year)

1988-03

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00003956>

# 3-アシルグアイアズレンの4-位のメチル基の反応性

佐藤 耕 一\*

## Reactivities of 4-Methyl Groups of 3-Acylguaiazulenes

Kouichi SATOH\*

### Abstract

3-Acylguaiazulenes reacted with benzaldehydes to form substitution products having styryl groups at 4-position. 3-Formyl- and 3-trifluoroacetylguaiazulenes reacted with formaldehyde to give dioxane derivatives, but 3-acetyl- and 3-propionylguaiazulenes did not react with it. These results and their analytical data show that reactivities of 4-methyl groups of 3-acylguaiazulenes become greater as the both values of IR absorptions (in  $\text{cm}^{-1}$ ) and  $^{13}\text{C}$ -NMR chemical shifts (in ppm) of their carbonyl groups become smaller.

### §1. 緒 言

最近、アズレンの持つ消炎作用や抗潰瘍性とその穏やかな作用と副作用の少ない点から注目されており、医薬用<sup>1)</sup>に多く使用されて来ている。さらに、アズレンのビスアズレニウム塩<sup>2)</sup>は光導伝性があることから乾式コピー機械の電子写真感光体として使用され、またジアセチレン誘導体やアズレン誘導体<sup>3)</sup>の一つであるアセヘプチレン<sup>4)</sup>はレーザー光に対して選択的に大きな吸収を持つことから、従来真空中でのスパッタリング法しか製造方法がなかった光記録ディスクにおいて、ディスクに直接塗布することのできる光記録媒体として用いられようとしている。

ところで、アズレンの双極子モーメントは  $1\text{D}^5$  と比較的大きく、その方向は七員環から五員環に向いているので、七員環が正にそして五員環が負に分極した構造(アズレニウムイオン構造)に成りやすいことを意味している。しかし、アルキルアズレンの一種であるグアイアズレン〔1〕では、共鳴構造から推測してアズレニウムイオン構造の寄与は七員環の側鎖のアルキル基(4-位のメチル基と7-位のイソプロピル基)を活性化させる程大きくないと考えられ、実験からも〔1〕の4-位のメチル基の反応性が著しく小さいことを確認した。一方、Hafner ら<sup>6)</sup>は4, 6, 8-トリメチルアズレンに N, N-ジメチルホルムアミド(DMF)と塩化ホスホリル( $\text{POCl}_3$ )のから成る Vilsmeier

\* 機械工学科化学教室

## 2 (昭63. 3) 3-アシルグアイアズレンの 4-位のメチル基の反応性

試薬を反応させて1-位に N,N-ジメチルイミノメチル基 (-CH=N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) を導入し、これを強塩基で処理することにより図1のような8-位のメチル基との間で閉環した化合物(A)を得ている。さらに、Kurokawa ら<sup>7)</sup>は3-ホルミルグアイアズレン[2a]を高温に加熱して2分子の[2a]が4-位のメチル基で縮合した化合物(B)<sup>9)</sup>を得た。また、1-ニトロアズレンの双極子モーメントは6.06D<sup>9)</sup>とアズレンより著しく大きくなっている。これらの事実から、*o*-または*p*-ニトロトルエンにおけるメチル基が活性を持ち、反応性が高いように[1]のアルキル基に対して二つの環にまたがって共役しうる位置(例えば4-位のメチル基に対しては3-位)に電子吸引性の置換基が存在している場合は、そのアルキル基のα-位が活性化されて反応性が高くなると考えられる。

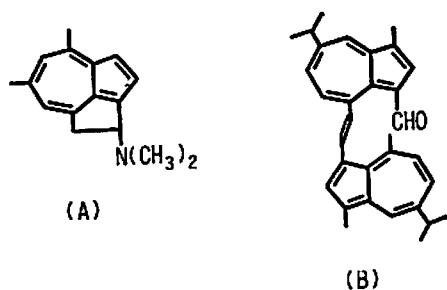


Fig. 1 Compounds (A) and (B)

筆者が報告<sup>10)</sup>したアセヘプチレンを[2a]とメチルケトとを反応させ効率良く合成する方法はその一例であり、3-アシルグアイアズレン[2]の4-位のメチル基が活性を持っている事を利用した反応である。しかし、この4-位のメチル基に関する反応に関する研究はほとんど成されておらず、[2]でも4-位のメチル基の反応性が低い化合物もあり、その4-位のメチル基の

反応性の程度を知ることは反応生成物を予想する上で重要である。そこで、[1]の3-位にホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、トリフルオロアセチル基、トリクロロアセチル基など電子吸引基が置換した3-アシルグアイアズレン[2a]~[2g]<sup>9,11)</sup>にベンズアルデヒドやホルムアルデヒドのように反応性の高いカルボニル基を持つ試薬を反応させて、それらとの反応性および生成物の解析からカルボニル基の IR スペクトルと <sup>13</sup>C-NMR スペクトルの数値がともに小さい程4-位のメチル基が反応性を持つことを知ったので、以下に報告する。

## §. 2 実 験

<sup>1</sup>H-NMR スペクトルは日本電子 JNR-FX-200 で内部標準としてテトラメチルシランを用いて測定した。MS スペクトルは日本電子 JMS-D100 を用い、IR スペクトルは日立 215 を、電子スペクトルは日立 200-10 を用いてそれぞれ測定した。また融点はヤマト MP-21 を用いて測定したが、未補正である。また、それぞれの生成物の構造を図2に、そしてそれらの <sup>1</sup>H-NMR スペクトルデータを表1に示した。

### 2.1 3-アシルグアイアズレン[2]とベンズアルデヒド類との反応

[2]とベンズアルデヒド類との反応は、いずれの反応においても同じ条件で行ったので、3-ホルミルグアイアズレン[2a]とベンズアルデヒドとの反応のみを以下に述べる。

[2a]5.0g(0.02mol)、ベンズアルデヒド 2.1g(0.02mol) およびピペリジン 3ml をエタノール 50ml に溶かし、3時間加熱還流した。水で希釈したのち2mol/l 塩酸で酸性にしてエーテル100ml

で抽出した。減圧下溶媒を除去し、60~80メッシュのシリカゲルカラムでヘキサンとエーテルの1:1混合液により緑色部を分取した。ヘキサンから再結晶して mp98.0~99.2°C の緑色針状晶 [3a]1.3g(19%) を得た。

[3a] の IR(nujol) : 964(trans CH=CH), 1618cm<sup>-1</sup>(C=O)

[3a] 分析値 : C, 87.55; H, 7.31%

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O としての計算値 : C, 87.85; H, 7.05%

[3a] の MS(m/e) : 314(M<sup>+</sup>).

同様に 3-アセチルグアイアズレン [2b] とベンズアルデヒドとの反応から mp116.3~118.3°C の緑色プリズム晶 [3b] を収率7%で得た。

[3b] の IR(nujol) : 964(trans CH=CH), 1632cm<sup>-1</sup>(C=O)

[3b] の分析値 : C, 87.7; H, 7.5%

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O としての計算値 : C, 87.8; H, 7.4%

[3b] の MS(m/e) : 328(M<sup>+</sup>).

同様に 3-プロピオニルグアイアズレン [2c] と *p*-アニスアルデヒドとの反応から mp 132.0~132.5°C の緑色板状晶 [3c] を収率7%で得た。

[3c] の IR(nujol) : 975(trans CH=CH), 1628cm<sup>-1</sup>(C=O)

同様に 3-トリフルオロアセチルグアイアズレン [2d] と *p*-アニスアルデヒドとの反応から mp 134.7~135.5°C の暗緑色プリズム晶 [3d] を収率63%で得た。

[3d] の IR(nujol) : 970(trans CH=CH), 1644cm<sup>-1</sup>(C=O)

[3d] の分析値 : F, 13.09%

C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub> としての計算値 : F, 13.81%

[3d] の MS(m/e) : 412(M<sup>+</sup>).

同様に 3-トリクロロアセチルグアイアズレン [2g] と *p*-アニスアルデヒドとの反応から mp 136.0~137.0°C の緑色プリズム晶 [3g] を収率69%で得た。

[3g] の IR(nujol) : 965(trans CH=CH), 1673cm<sup>-1</sup>(C=O)

[3g] の分析値 : C, 65.22; H, 5.11; Cl, 23.01%

C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>2</sub> としての計算値 : C, 65.02; H, 5.01; Cl, 23.03%

[3g] の MS(m/e) : 461(M<sup>+</sup>).

## 2.2 [2a] とホルムアルデヒド (HCHO) との反応

[2a] 5.0g(0.02mol), 37%水和ホルムアルデヒド 20ml をメタノール 70ml に溶かし, 2mol/l NaOH 水溶液 5ml を加えて1時間加熱還流した。水で希釈したのちエーテル 200ml で抽出した。青色の水層を分取したのちエーテル層を水洗中和した。エーテル層からは60~80メッシュのシリカゲルカラムでヘキサンにより緑青色部を分取し, ヘキサンとエーテルの1:2混合溶液により青

4 (昭63. 3) アシलगアイアズレンの 4-位のメチル基の反応性

色部と暗青色部を分取した。緑青色部からは青白色の mp 189.0~190.0°C (文献値<sup>12)</sup> mp 187~189°C) のプリズム晶の 3,3'-メチレンビス (グアイアズレン) [6] を微量得た。青色部からは微量の青色油状の 3-ヒドロキシメチलगアイアズレン [5] を、そして暗青色部からはエタノールから再結晶して mp 141.5~142.5°C の青色プリズム晶 [7a] 5.6g(94%) を得た。また青色水層を硫酸で酸性にして結晶を析出させ、エーテルから再結晶して mp 80.8~81.0°C の青色プリズム晶の (グアイアズレン-3-イル) カルボン酸 [8] を微量得た。

[7a] の IR(nujol) : 1167cm<sup>-1</sup>(エーテル結合)

[7a] の分析値 : C, 80.8; H, 7.6%

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> としての計算値 : C, 80.6; H, 7.5%

[7a] の MS(m/e) : 268(M<sup>+</sup>).

[8] の IR(nujol) : 1670(C=O), 3190cm<sup>-1</sup>(OH)

[8] の分析値 : C, 79.0; H, 8.1%

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> としての計算値 : C, 79.3; H, 7.5%

2.3 3-トリフルオロアセチलगアイアズレン [2d] と HCHO との反応

先の [2a] と同様に [2d] 5.9g(0.02mol) と HCHO 20ml を反応した。あとの処理は [2a] と

Table 1 <sup>1</sup>H-NMR Spectral Data of Products<sup>a, b)</sup>

Compound	Chemical Shift (ppm from TMS)								
	1-Me	2-H	4-Me	5-H	6-H	8-H	CH=CH	Others	
[3 a]	2.59	7.73	—	7.22 <sup>d</sup> (12.9) <sup>d)</sup>	7.60 <sup>dd</sup>	8.16 <sup>d</sup> (1.9)	6.94 <sup>d</sup> (16.3)	7.15 <sup>d</sup>	7.22-7.74 <sup>m</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 10.5(CHO)
[3 b] <sup>c)</sup>	2.59	7.94	—	7.20 <sup>d</sup> (11.7)	7.59 <sup>dd</sup>	8.20 <sup>d</sup> (1.8)	7.30 <sup>d</sup> (12.0)	7.74 <sup>d</sup>	2.65(COMe), 7.30-7.98 <sup>m</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
[3 c]	2.59	7.86	—	7.67 <sup>d</sup> (11.4)	7.55 <sup>dd</sup>	8.18 <sup>d</sup> (2.0)	7.17 <sup>d</sup> (16.2)	7.70 <sup>d</sup>	1.18 <sup>t</sup> and 2.97 <sup>q</sup> (Et), 3.81(COMe), 6.90 <sup>d</sup> and 7.49 <sup>d</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) (8.6)
[3 d]	2.58	8.04 <sup>q</sup> (2.1) <sup>e)</sup>	—	7.99 <sup>d</sup> (10.5)	7.73 <sup>dd</sup>	8.23 <sup>d</sup> (2.1)	7.26 <sup>d</sup> (18.0)	7.73 <sup>d</sup>	3.86(OMe), 6.92 <sup>d</sup> and 7.56 <sup>d</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) (10.0)
[3 g]	2.61	8.30	—	7.80 <sup>d</sup> (11.4)	7.66 <sup>dd</sup>	8.23 <sup>d</sup> (1.9)	7.19 <sup>d</sup> (15.4)	7.34 <sup>d</sup>	3.82(OMe), 6.88 <sup>d</sup> and 7.49 <sup>d</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) (11.4)
[7 a] <sup>c)</sup>	2.57	7.40	—	6.51 <sup>d</sup> (10.2)	7.17 <sup>dd</sup>	7.98 <sup>d</sup> (1.8)	—	—	3.13 <sup>t</sup> (CH), 4.24 <sup>d</sup> and 4.51 <sup>dd</sup> (CH <sub>2</sub> ×2) (4.8) (9.6)
[7 d]	2.59	7.63	—	6.79 <sup>d</sup> (10.7)	7.36 <sup>dd</sup>	8.11 <sup>d</sup> (1.7)	—	—	3.22 <sup>t</sup> (CH), 4.29 <sup>d</sup> and 4.56 <sup>dd</sup> (CH <sub>2</sub> ×2) (5.0) (9.1)
[ 9 ]	2.54 <sup>d</sup> (1.3)	7.22 <sup>n</sup>	2.60 <sup>n</sup> (4.0) <sup>e)</sup>	8.20 <sup>d</sup> (9.6)	7.94 <sup>d</sup>	8.15	—	—	

a) In CDCl<sub>3</sub> at 400MHz.

b) Every 7-positionated isopropyl residue's signals of products were appeared at about 1.33~1.47<sup>d</sup> and 2.91~3.38<sup>pp</sup>ppm.

c) In CDCl<sub>3</sub> at 60MHz.

d) Coupling constant.

e) Coupled with Fluorine atoms.

同様に、60~80メッシュのシリカゲルカラムでヘキサンにより赤色部、青色部(1)および緑青色部を分取し、さらにヘキサンとエーテルの1:2混合液により青色部(2)を分取した。赤色部からは赤色油状物〔9〕0.2g(3%)が得られ、そのTNB付加物<sup>13)</sup>はエタノールから再結晶してmp 142.0~143.0°Cの褐色針状晶であった。また青色部(1)からはヘキサンから再結晶してmp 165.5~166.5°Cの青色プリズム晶〔7d〕0.6g(9%)を得、緑青色部からは〔6〕を微量得た。青色部(2)からは青色油状物〔5〕を、そして水層部からは青色プリズム晶〔8〕を共に微量得た。

〔7d〕のIR(nujol) : 1166cm<sup>-1</sup> (エーテル結合)

〔7d〕の分析値 : F, 16.42%

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub> としての計算値 : F, 16.94%

〔7d〕のMS(m/e) : 336(M<sup>+</sup>).

〔9〕のTNB付加物の分析値 : F, 10.71%

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> としての計算値 : F, 11.32%

〔9〕のMS(m/e) : 290(M<sup>+</sup>).

### § 3. 結果および考察

#### 3.1 ベンズアルデヒド類との反応

〔2a〕にベンズアルデヒドをエタノール中でピペリジンを触媒として2時間加熱還流して、収率19%で生成物〔3a〕を得た。IRスペクトルでカルボニル基の吸収が1618cm<sup>-1</sup>にみられ、MS

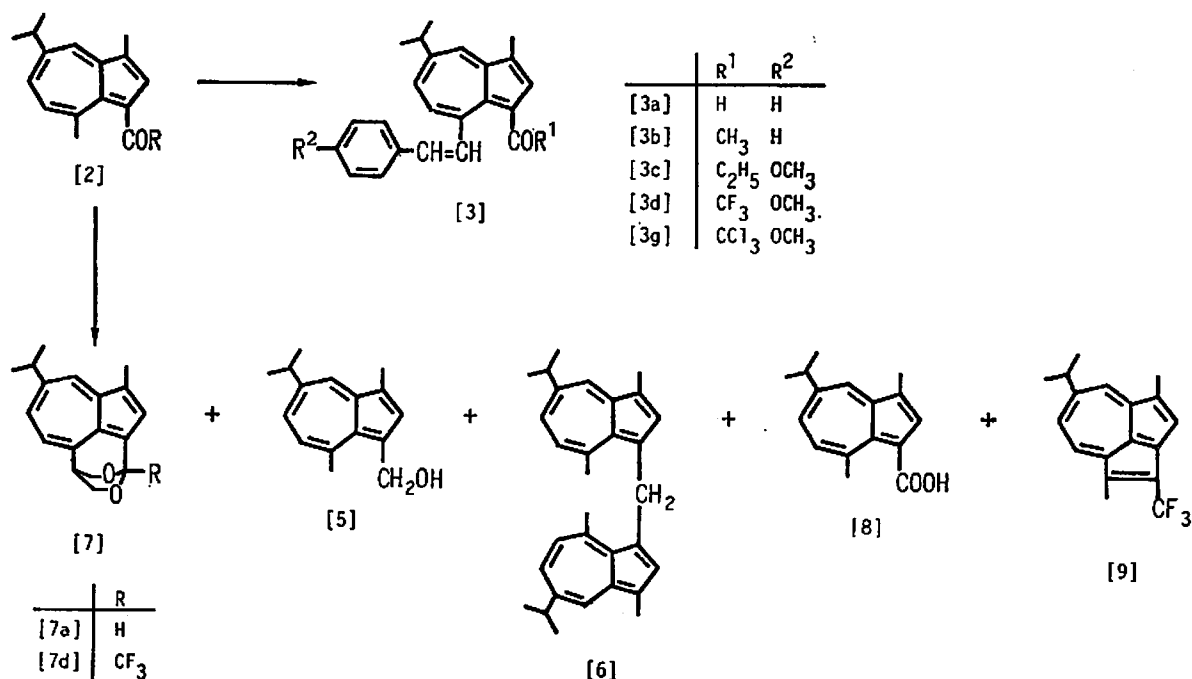


Fig. 2 Structures of Products

スペクトルから分子量が 314 で [2a] とベンズアルデヒドの縮合物のそれに一致した。<sup>1</sup>H-NMR スペクトル (図 3) では [2a] において 3.10ppm にある 4-位のメチル基の単一線シグナル見がいでせず、新たにビニル基の水素原子の二重線シグナルが 7.20 および 8.01ppm に、そしてベンゼン環のシグナルが 7.22~7.74ppm に見い出されたことから、[2a] の 4-位のメチル基とベンズアルデヒドとのホルミル基との間で縮合した化合物 [3a] であると決定した。ところで、ビニル基の 2つの水素原子の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおけるシグナルのカップリング定数が  $J=16.3\text{Hz}$  と大きく、かつ IR スペクトルでトランスアルケンの吸収が  $964\text{cm}^{-1}$  に見い出せることからビニル基はトランス構造<sup>14)</sup>をしていると考えられる。同様に [2b] をベンズアルデヒドと反応させて 4-位のメチル基で縮合した [3b] を 7% の収率で得た。また、[2c], [2d] および [2g] に *p*-アニスアルデヒドを同様の条件下で反応させて、4-位のメチル基と縮合した [3c], [3d] および [3g] をそれぞれ収率 7%, 63% および 69% で得た。

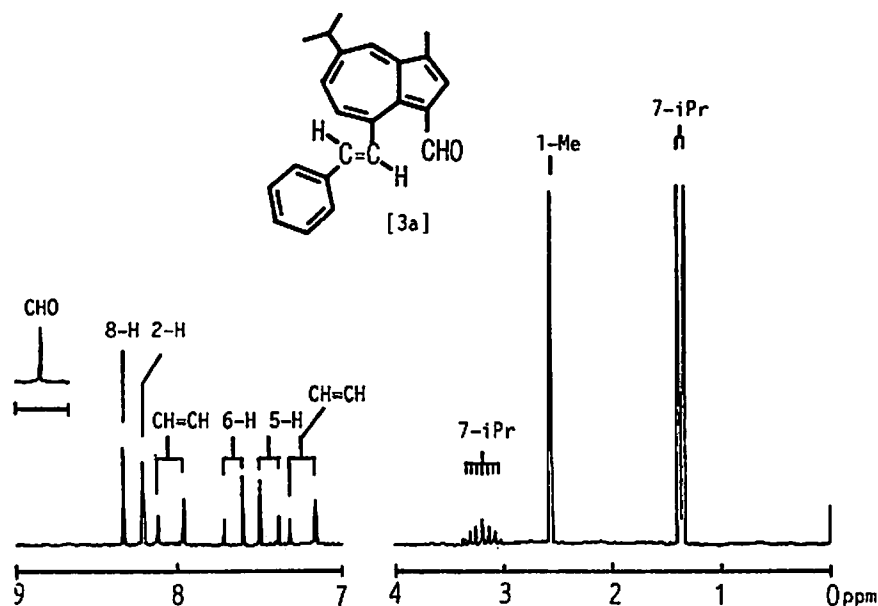


Fig. 3 <sup>1</sup>H-NMR Spectrum of Product [3a]

ところで、共鳴構造からアズレニウムイオン構造の寄与が少なく、4-位のメチル基の反応性がほとんど低いと予想された [1] および 3-メチルグアイアズレン [4a] に *p*-アニスアルデヒドを [2] との場合と同様に反応させたが反応は全く認められず、[1] および [4a] の 4-位のメチル基の反応性の低いことが確認された。

### 3.2 ホルムアルデヒドとの反応

[2a] に 37% 水和ホルムアルデヒド (市販のホルマリン) をエタノール性水酸化ナトリウム溶液中で反応させたところ、MS スペクトルと元素分析値から  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$  なる分子式を持つ化合物 [7a] が収率 94% で得られた。[7a] の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル (図 4) で [2a] における 3.0ppm 付近の 4-位のメチル基のシグナルと 10.6ppm 付近のホルミル基の水素のシグナルが消滅し、新た

に6.09ppm にメチル基の単一線のシグナルが見い出された。さらに、3種類の周波数 (51.344, 51.451 および 51.479kHz) でディカップリングして4.24 および 4.51ppm のシグナルが3.13ppm の隣接するメチン水素とカップリングし、前者は二重線のメチレン基のシグナルであり、後者はさらにゼミナルの水素原子がお互いにカップリングした四重線のメチレン基のシグナルであることを確認した。IR スペクトルではカルボニル基および水酸基(OH)の吸収が見られず、 $1167\text{cm}^{-1}$  にエーテル結合の C-O 伸縮振動の強い吸収<sup>14)</sup>があることおよび4-位のメチル基のシグナルが消滅していることから環が新たに形成されていると考えられ、また  $^{13}\text{C-NMR}$  スペクトルで 93.7ppm に2個の酸素と芳香環に直結した極端に低磁場域にシフトしたシグナルが見られることなどから [7a] は図2に示したような [2a] に HCHO 2分子が反応したジオキサン化合物であることが明らかになった。また [5] はシリカゲルカラムを通過させると 3,3'-メチレンビス (グアイアズレン) [6] に変化する<sup>12)</sup>ことから構造を確認し、さらに [8] は IR スペクトルでの  $1670$  および  $3190\text{cm}^{-1}$  の吸収と元素分析値から 3-カルボン酸誘導体であることを確認した。

ところで [8] は酸性溶液で容易に脱炭酸して [1] を生成する。Treibsら<sup>15)</sup>はアズレン類にホスゲンを反応させて1-カルボン酸クロリドを合成し、それを加水分解することで1-カルボン酸を得ている。しかし、1-位のペリ位である8-位に置換基 (メチル基) があるアズレンからはカルボン酸が得られていない。これは8-位にメチル基のある1-カルボン酸誘導体の場合、ペリ位の置換基による立体障害が生じるので、プロトン溶媒ではその障害を少なくするために優先的に1-位にプロトンの付加<sup>16)</sup>が起こって  $\sigma$ -錯体が形成され、さらに脱炭酸が起こり原料のアズレンに戻ると考えられる。

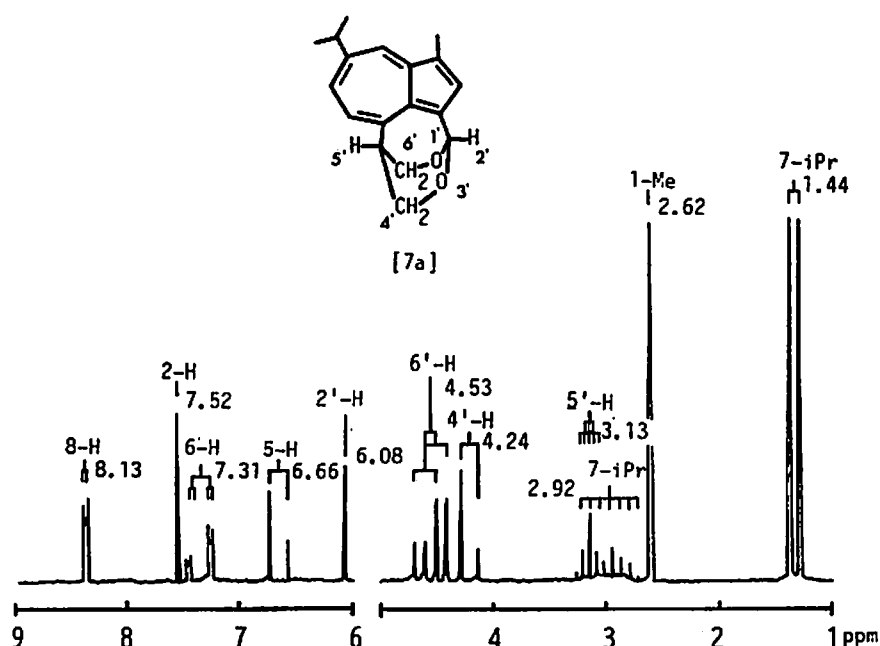
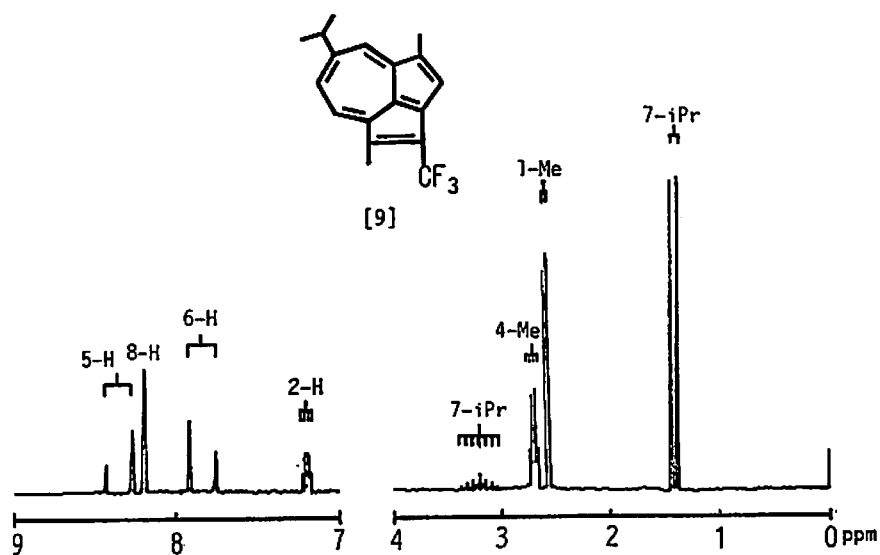


Fig. 4  $^1\text{H-NMR}$  Spectrum of Product [7a]



Fig. 5  $^1\text{H-NMR}$  Spectrum of Product [9]

[2a] の還元生成物の [5] と酸化生成物の [8] の 2 つの化合物が得られたことから, [2a] と  $\text{HCHO}$  との反応ではジオキサン誘導体の生成反応と共に Cannizzaro 反応が起きているように考えられるが, [2a] を Cannizzaro 反応条件下で反応させても全く変化は認められないこと, また  $\text{HCHO}$  により [2a] が還元されて [5] が生成する等の可能性があるため, 生成経路は明らかにすることができなかった。

ところで, [2d] と  $\text{HCHO}$  の反応では [7a] と同様なジオキサン誘導体 [7d] が 9% の収率で得られ, [5], [6] および [8] も微量得られた。他に赤色の油状物で TNB と反応して TNB 付加物を生成する化合物 [9] が 3% の収率で得られた。[9] の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル (図 5) では [8d] と同じように [2a] における 4-位のメチル基のシグナルが消滅し, 新たに 2.60ppm にトリフルオロメチル基とカップリングした四重線のメチル基のシグナルが見られたことから, シクロペンタ [cd] アズレン誘導体であることが明らかになった。この生成物は [2d] と比較すると炭素が 1 つ増加した化合物であり,  $\text{HCHO}$  との反応後還元され, 脱水して生成したと推定され, 一種の Crossed Cannizzaro 反応が起きていたと考えられる。また, [5] および [6] の生成は, Anderson ら<sup>17)</sup> が 1-トリフルオロアセチルアズレンをエタノール性水酸化ナトリウム溶液で加水分解して 1-カルボン酸を得ていることから, [2d] も  $\text{HCHO}$  を含むエタノール性水酸化ナトリウム溶液で同様に加水分解されて [8] が生成し, ついで [8] が脱炭酸して [1] が生成して, [1] はすみやかに  $\text{HCHO}$  と反応して [5] を生成し, これが精製過程で [6] に変化すると考えられる。

### 3.3 [2] の 4-位のメチル基の反応性について

先に [2a], [2b], [2c], [2d] および [2g] がベンズアルデヒドあるいは *p*-アニスアルデヒドとそれぞれの 4-位のメチル基で縮合反応することが明らかになった。一方, 4-位のメチル基が不活性と考えられる 3-メチルグアイアズレン [4a] および 3-エチルグアイアズレン [4b] ではそれら

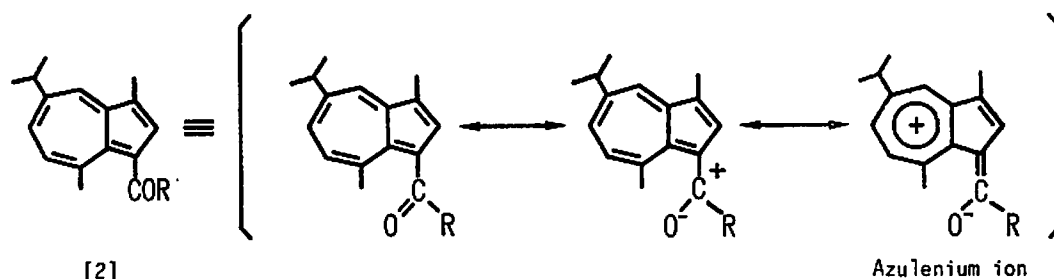


Fig. 6 Resonance Hybrid of [2].

のベンズアルデヒド類との反応は全く認められなかった。また、[2a] および [2b] は HCHO と反応してともにジオキサン誘導体を生成したが、[2b], [2c], [4a] および [4b] は HCHO と全く反応が認められなかった。また [2g] では HCHO との反応で触媒に用いた NaOH によるハロホルム分解<sup>18)</sup>が優先されるため 4-位のメチル基との反応は確認できなかった。

ところで、IR スペクトルにおける [2] のカルボニル基の吸収 ( $\nu_{C=O}$ ) は表 2 のようであるが、[2a] においては他のそれと比べて  $1600\text{cm}^{-1}$  と著しく低波数側にある。Kirby ら<sup>19)</sup>はこの原因をアズレニウムイオン構造の共鳴への寄与が著しく大きいこととしている(図 6)。また、 $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルにおける [2a] のカルボニル炭素原子のシグナル ( $\delta_{C=O}$ ) は  $144.2\text{ppm}$  と通常のカルボニル炭素原子の  $180\sim 220\text{ppm}$  と比べると著しく高磁場側にあり、Stothers<sup>20)</sup>は共役二重結合を経て大きく分極している場合はこのように高磁場側に  $\delta_{C=O}$  が現れるとしている。[2b]~[2g] の

Table 2 IR and  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectral Data of Carbonyl group of [2]

Compound	$\nu_{C=O}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta_{C=O}$ (ppm)
$\text{CH}_3\text{COCF}_3$	1757	187.7
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	1706 <sup>a)</sup>	203.8 <sup>b)</sup>
Benzaldehyde	1703 <sup>a)</sup>	191.0 <sup>b)</sup>
Naphthaldehyde	1689 <sup>a)</sup>	192.5 <sup>b)</sup>
Acetophenone	1681 <sup>a)</sup>	196.9 <sup>b)</sup>
[2g] G-COCCl <sub>3</sub> <sup>c)</sup>	1679	148.7
[2f] G-COC <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	1666	151.8
[2d] G-COCF <sub>3</sub>	1663	150.4
[2c] G-COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1658	200.8
[2e] G-COC <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	1654	150.2
[2b] G-COCH <sub>3</sub>	1647	196.3
[2a] G-CHO	1600	144.2

a) C.J. Pouchert, "THE ALDRICH LIBRARY OF INFRARED SPECTRA," Aldrich Chemical Company Inc., 1970.

b) 戸田英三夫, 大島時生編, 「 $^{13}\text{C}$ -NMR データブック」, p. 82, 三共出版 1971.

c) G: guaiazulene residue.

d) J.B. Stothers and P.C. Lauterbur, *Can. J. Chem.*, 42, 1563 (1964).

$\nu_{C=O}$  も比較的low波数側にあり、アズレニウムイオン構造の寄与がやや大きいと考えられる。さらに、[2d]~[2g]は $\delta_{C=O}$ が150ppm前後と[2a]と同じように著しく高磁場側にあることから、[2b]や[2c]よりアズレニウムイオン構造の寄与は大きく、4位のメチル基が活性であると考えられる。したがって、4位のメチル基における反応性の大きさは[2a]>[2d]~[2g]>[2b]~[2c]の順になると予想される。このことは先に述べた実験事実とはほぼ一致する。したがって3-アシルグアイアズレン[2]における4位のメチル基の反応性は $\nu_{C=O}$ と $\delta_{C=O}$ の数値がともに小さいほど大きくなると考えられる。

#### § 4. 結 言

3位にアズレン環と共役するアシル基が置換した[2]は容易に4位のメチル基でベンズアルデヒド類と縮合反応したが、共鳴構造から予想したように[1]や[4a]はそれらのアルデヒドとは反応しなかった。また、[2a]および[2d]にホルムアルデヒドを反応させ、主生成物として4位のメチル基と反応したジオキサソ誘導体[7]を得た。これらの反応を比較検討することから、[2]のカルボニル基の $\nu_{C=O}$ と $\delta_{C=O}$ の数値が4位のメチル基の反応性の程度を知る上で重要な手がかりとなることが明らかとなった。

#### 謝 辞

本研究に当たって終始討論に加わり、ご指導いただきました和歌山県立医科大学山口正雄教授並びに近畿大学理工学部小倉勲教授、また研究をまとめるに当たり助言をいただきました明治大学工学部吉弘芳郎教授、元素分析および質量分析の労を煩わせました株式会社花王の札幌新太郎氏並びに辻和郎氏、フッ素分析をしていただきましたダイキン工業株式会社の河野俊彦氏並びに奥村綱之氏に、そして分析データの整理をしてくれた坂山浩二及び武重裕之両君に深謝いたします。

#### 参 考 文 献

- 1) 大阪府病院薬剤師会編, 「全訂医薬品要覧」, pp. 530, 566, 薬業時報社 1986.
- 2) 特開 111255.
- 3) 特開 140886~140890, 141536~141537, 142688~142689.
- 4) 特開昭 59-199293.
- 5) G.W. Wheland and D.E. Mann, *J. Chem. Phys.*, **17**, 264 (1949).
- 6) K. Hafner and G. Schneider, *Ann.*, **625**, 108 (1954).
- 7) S. Kurokawa and A.G. Anderson, Jr., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 367 (1985).
- 8) 佐藤耕一, 山口正雄, 小倉勲, 日化, **1982**, 1199.
- 9) A.G. Anderson, Jr. and B.M. Steckler, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4941 (1959).
- 10) 佐藤耕一, 法政大工学部研究集報, **22**, 1 (1986).
- 11) 佐藤耕一, 山口正雄, 小倉勲, 有機合成協会誌, **40**, 956 (1982).
- 12) W. Treibs, *Chem. Ber.*, **92**, 2152 (1959); 小原和子, 大谷靖, 迫田直一, 日化, **1975**, 139; 佐藤耕一, 小倉勲, 山口正雄, 日化, **1982**, 1206, 松原義治, 武隅真一; 井端勝裕, 山本啓司, 野副鉄男, 日化, **1987**, 1555.
- 13) 1,3,5-トリニトロベンゼン錯体.
- 14) R.J. Abraham and P. Loftus 著, 竹内敬人訳, 「<sup>1</sup>H-NMR および <sup>13</sup>C-NMR 概説」, p. 51, 化学同人 1979.

- 15) W. Treibs, H.-J. Neupert, and J. Hiebsch, *Chem Ber.*, **92**, 1216 (1959).
- 16) D. Marche and B.B. Holly, *Helv. Chim. Acta.*, **46**, 2483 (1963); D. Marche, D. Dreyer, K. Hafner, and E. Heibronner, *Helv. Chim. Acta.*, **50**, 1178 (1967).
- 17) A.G. Anderson, Jr., R.G. Anderson, and L.L. Replogle, *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 72; A.G. Anderson, Jr. and R.G. Anderson, *J. Org. Chem.*, **27**, 3578 (1962).
- 18) 佐藤耕一, 山口正夫, 小倉勲, 近大原子力研年報, **18**, 51 (1981).
- 19) E.C. Kirby and D.H. Reid, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 494.
- 20) J.B. Stothers, "CARBON-13 NMR SPECTROSCOPY," p. 280, ACADEMIC PRESS 1972.