

アセヘプチレンの合成

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)

22

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

6

(発行年 / Year)

1986-03

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00004058>

アセヘプチレンの合成

佐藤 耕一*

Synthesis of Aceheptylenes

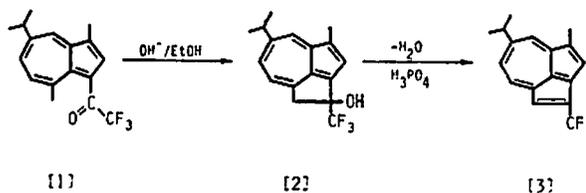
Kouichi SATOH*

Abstract

The reaction of 3-formylguaiazulene (1) with 1,1,1-trifluoroacetone (TFA) using piperidine as catalyst in ethanol gave 3-trifluoroacetylvinylguaiazulene in 62% yield and followed by treatment with NaOH-EtOH solution to give 9-isopropyl-1-methyl-5-trifluoromethylaceheptylene in 53% yield. And also, using NaOH as catalyst, the reactions of (1) with TFA, acetone, 2-methyl-3-butanone, and acetophenone gave aceheptylenes in 3-35% yields, respectively.

§1. 緒言

先に筆者は3-トリフルオロアセチルグアイアズレン〔1〕および3-ペンタフルオロプロピオニルグアイアズレンをエタノール性 NaOH 溶液で加熱還流することにより、3-位のカルボニル炭素と4-位の活性メチル基炭素との間で閉環した Scheme 1 の〔2〕ようなアルコール体を得、さらにこれらをリン酸で脱水処理することにより高収率でシクロペンタ〔cd〕アズレン〔3〕が得られることを報告した¹⁾。ところでトリフルオロアセチル基のビニローグつまりトリフルオロアセチルビニル基をグアイアズレンの3-位に置換させることができれば、〔1〕と同じようにエタノール性 NaOH 溶液の加熱還流で閉環させ、さらに脱水させてアセヘプチレン〔6a〕が得られると考え、3-ホルミルグアイアズレン²⁾〔4〕を出発物質として1,1,1-トリフルオロアセトン (TFA) との反応を試みた。その結果触媒に NaOH を用いればエタノール溶液の加熱還流反応のみでアセヘプチレン〔6a〕が得られ、TFA 以外の活性メチル基を有するケトン類との反応からも種々のアセヘプチレンが生ずることを見いだしたので報告する。



Scheme 1

* 機械工学科化学教室

Table 1 Physical Properties and Spectral Data of Products

- [5a]: brown prisms (hexane); mp 100.0-101.0°C^a; 62%^b yield; UV (EtOH) λ_{max} (log ϵ) 483 (4.6), 360 (4.2), 348 (4.8), 319 (4.2), 304 (4.1), 276 (4.1), 234 nm (4.4); IR (nujol) 1675 cm^{-1} (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz) δ =1.38 and ca. 3.12 (6H and 1H, d and sept, J=6.9 Hz, iPr7), 2.59 (3H, s, Me1), 3.12 (3H, s, Me4), 6.68 and 8.97 (1Hx2, d, J=15.0 Hz, CH=CH), 7.31 (1H, d, J=10.9 Hz, H5), 7.54 (1H, dd, J=10.7, 2.1 Hz, H6), 8.01 (1H, s, H2), 8.16 (1H, d, J=2.1 Hz, H8); MS m/z (rel intensity) 320 (M^+ , 100), 305 ($M^+-\text{CH}_3$, 55); Found: F, 17.74%; Calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{O}$: F, 17.79%.
- [5b]: green needles (Et_2O); mp 75.5-76.5°C; 28% yield; UV (EtOH) λ_{max} (log ϵ) 563 (2.9), 536 (4.5), 440 (4.3), 295 (4.2), 267 (4.2), 244 (4.3), 232 (4.3), 204 nm (4.2); IR (nujol) 1640 and 1668 cm^{-1} (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz) δ =1.35 and 3.05 (6H and 1H, d and sept, J=6.9 Hz, iPr7), 2.35 (3H, s, COCH_3), 2.58 (3H, s, Me1), 3.07 (3H, s, Me4), 6.60 and 8.52 (1Hx2, d, J=15.1 Hz, CH=CH), 7.07 (1H, d, J=10.4 Hz, H5), 7.34 (1H, dd, J=10.4, 1.9 Hz, H6), 7.89 (1H, s, H2), 8.07 (1H, d, J=1.9 Hz, H8); MS m/z (rel intensity) 266 (M^+ , 58), 251 ($M^+-\text{CH}_3$, 91).
- [5c]: green needles (hexane); mp 64.3-65.3°C; 52% yield; UV (EtOH) λ_{max} (log ϵ) 590 (2.8), 438 (4.4), 340 (4.2), 295 (4.1), 270 (4.1), 243 (4.2), 232 nm (4.3); IR (nujol) 1664 cm^{-1} (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz) δ =1.21 and 2.91 (6H and 1H, d and sept, J=7.0 Hz, iPr or iPr7), 1.35 and 3.06 (6H and 1H, d and sept, J=6.9 Hz, iPr7 or iPr), 2.60 (3H, s, Me1), 3.09 (3H, s, Me4), 6.72 and 8.66 (1Hx2, d, J=15.4 Hz, CH=CH), 7.08 (1H, d, J=10.9 Hz, H5), 7.39 (1H, dd, J=10.6, 1.8 Hz, H6), 7.95 (1H, s, H2), 8.09 (1H, d, J=1.8 Hz, H8); MS m/z (rel intensity) 294 (M^+ , 62), 279 ($M^+-\text{CH}_3$, 60).
- [5d]⁶): dark brown needles (Et_2O -hexane); mp 88.5-89.5°C; 16% yield; UV (EtOH) λ_{max} (log ϵ) 457 (4.6), 346 (4.2), 293 (4.3), 236 nm (4.5); IR (KBr) 1640 cm^{-1} (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz) δ =1.34 and 2.99 (6H and 1H, d and sept, J=6.6 Hz, iPr7), 2.53 (3H, s, Me1), 3.00 (3H, s, Me4), 6.90 (1H, d, J=10.4 Hz, H5), 7.25 (1H, dd, J=10.8, 2.4 Hz, H6), 7.27 and 8.66 (1Hx2, d, J=14.7 Hz, CH=CH), 7.44 (1H, s, H2), 7.90-7.98 (1Hx5, m, C_6H_5), 8.06 (1H, d, J=2.4 Hz, H8); MS m/z (rel intensity) 328 (M^+ , 38), 313 ($M^+-\text{CH}_3$, 100); Found: C, 88.0; H, 7.5%; Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}$: C, 87.76; H, 7.36%.
- [6a]: brown prisms (hexane); mp 99.0-100.0°C; 53 (from [5a]) and 3% yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz) δ =1.04 and 2.19 (6H and 1H, d and sept, J=6.9 Hz, iPr9), 2.29 (3H, s, Me1), 5.30 (1H, dd, J=10.7, 1.6 Hz, H4), 5.36 (1H, d, J=12.6 Hz, H7), 5.61 (1H, d, J=1.6 Hz, H6), 5.72 (1H, dd, J=12.6, 2.1 Hz, H8), 6.38 (1H, d, J=2.1 Hz, H10), 6.72 (1H, d, J=10.7 Hz, H3), 6.97 (1H, s, H2); MS m/z (rel intensity) 302 (M^+ , 74), 287 ($M^+-\text{CH}_3$, 100); Found: F, 18.70%; Calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{F}_3$: F, 18.85%.
- [6b]: red oil; TNB^c: green needles (acetone); mp 181.5-182.5°C; 39% yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz) δ =1.04 and ca. 2.25 (6H and 1H, d and sept, J=6.9 Hz, iPr9), 1.72 (3H, s, Me5), 2.16 (3H, s, Me1), ca. 5.12 (1H, d, J=10.7 Hz, H4), 5.14 (1H, s, H6), ca. 5.18 (1H, d, J=12.6 Hz, H7), 5.61 (1H, dd, J=12.6, 2.5 Hz, H8), 6.21 (1H, d, J=2.5 Hz, H10), 6.45 (1H, d, J=10.7 Hz, H3), 6.60 (1H, s, H2); MS m/z (rel intensity) 248 (M^+ , 72), 233 ($M^+-\text{CH}_3$, 100); Found: C, 64.86; H, 5.16; N, 8.90%; Calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_6$: C, 65.07; H, 5.02; N, 9.11%.
- [6c]: red oil; TNB: green needles (acetone); mp 212.5-212.7°C; 21% yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz) δ =1.03 and 2.09 (6H and 1H, d and sept, J=7.0 Hz, iPr5 or iPr9), 1.03 and 2.15 (6H and 1H, d and sept, J=6.9 Hz, iPr9 or iPr5), 5.18 (1H, d, J=11.0 Hz, H4), 5.21 (1H, s, H6), 5.28 (1H, d, J=12.6 Hz, H7), 5.62 (1H, dd, J=12.6, 1.7 Hz, H8), 6.23 (1H, d, J=1.8 Hz, H10), 6.59 (1H, d, J=11.1 Hz, H3), 6.64 (1H, s, H2).
- [6d]: red oil; TNB: dark green needles (acetone); mp 183.6-184.4°C; 5% yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz) δ =1.04 and 2.16 (6H and 1H, d and sept, J=7.0 Hz, iPr9), 2.21 (3H, s, Me1), 5.31 (1H, d, J=12.7 Hz, H7), 5.34 (1H, d, J=1.4 Hz, H6), 5.49 (1H, dd, J=10.5, 1.4 Hz, H4), 5.61 (1H, dd, J=12.7, 2.1 Hz, H8), 6.24 (1H, d, J=2.0 Hz, H10), 6.67 (1H, d, J=10.4 Hz, H3), 6.75 (1H, s, H2), 7.27 and 7.34 (1H and 4H, s, C_6H_5); MS m/z (rel intensity) 310 (M^+ , 74), 295 ($M^+-\text{CH}_3$, 100); Found: C, 68.77; H, 4.94; N, 7.93%; Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_6$: C, 68.82; H, 4.81; N, 8.02%.

a) uncorrected. b) using piperidine as catalyst. c) 1,3,5-trinitrobenzene complex.

§2. 実 験

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルは日本電子 JNR-FX-100 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 MJS-D 100 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分析結果は Table 1 に示した。

2.1 3-ホルミルグアイアズレン〔4〕と 1,1,1-トリフルオロアセトン (TFA) とのピペリジン触媒を用いた縮合反応

〔4〕 2.26 g (0.01 mol) と 97% TFA 1.73 g (0.015 mol) を 50 ml のエタノールに溶かし、ピペリジン 2 ml を加えて 2 時間加熱還流した。水で希釈してエーテルとヘキサン 2:1 混合液で抽出した。60~80 メッシュシリカゲルカラムでエーテルとヘキサン 1:2 混合液により赤褐色部〔5a〕 1.20 g (62%) を分取した。さらにエーテルとヘキサン 2:1 混合液により褐色部〔5'a〕を微量分取し、エーテルで未反応の〔4〕を 0.9 g 回収した。〔5a〕はヘキサンから再結晶した。

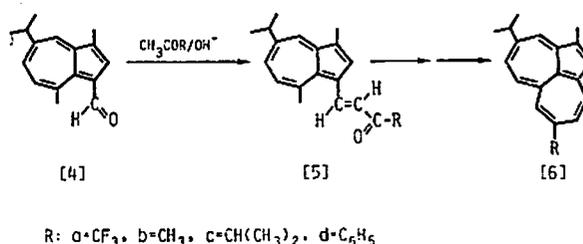
2.2 〔5a〕のエタノール性 NaOH 溶液での反応

〔5a〕 0.25 g をエタノール 100 ml に溶かし、NaOH 1.0 g を含む水溶液 10 ml を加えて 2 時間加熱還流した。生成物は 2.1 の場合と同様に抽出してカラム分離を行なった。ヘキサンにより緑部〔6a〕 0.09 g (53%) を分取し、ついで分解生成物であるグアイアズレン 0.03 g (19%) を分取した。さらにエーテルとヘキサン 2:1 混合液で未反応の〔5a〕を 0.07 g 回収した。〔6a〕はヘキサンから再結晶した。

2.3 〔4〕と活性メチル基をもつケトン類との反応

ケトン類として TFA, アセトン, 2-メチル-3-ブタノンおよびアセトフェノンの 4 種類を用いて〔4〕と反応させたが、反応条件はいずれも同じためアセトンにいてのみ述べる。

〔4〕 2.26 g (0.01 mol) およびアセトン 0.87 g (0.015 mol) をエタノール 50 ml に溶かし、NaOH 1.0 g を含む水溶液 10 ml を加えて 2 時間加熱還流した。抽出およびカラム分離は 2.1 の場合と同様に行なった。ヘキサンにより緑部〔6b〕 0.97 g (35%) を分取し、エーテルとヘキサン 2:1 混合液で第 2 の緑部〔5b〕 0.73 g (28%) を分取した。さらにエーテルで未反応の〔4〕を 0.07 g 回収した。〔6b〕はヘキサンから、〔5b〕はエーテルからそれぞれ再結晶した。



Scheme 2

§ 3. 結果および考察

3-ホルミルグアイアズレン [4] と 1,1,1-トリフルオロアセトン (TFA) を縮合させて 3-トリフルオロアセチルビニルグアイアズレン [5a] を合成するために、先に Scheme 1 の反応で閉環作用を示さなかったピペリジンを縮合触媒としてエタノール中で2時間加熱還流した。生成物をシリカゲルカラムで分離・精製すると [5a] が 52% の収率で得られ、さらに MS およびフッ素分析値から [4] の 2 分子と TFA 1 分子の縮合した化合物 [5'a] が得られた。[5a] は IR で 1675 cm^{-1} にカルボニル基 (C=O) の吸収を示し、Fig. 1 に示すように $^1\text{H-NMR}$ では 6.68 および 8.97 ppm にカップリング定数 $J=15.0\text{ Hz}$ のそれぞれ水素原子 1 個分の二重線のシグナルが見られ、これはトランス型のビニル基を意味しており、他のシグナルは [4] に類似している。

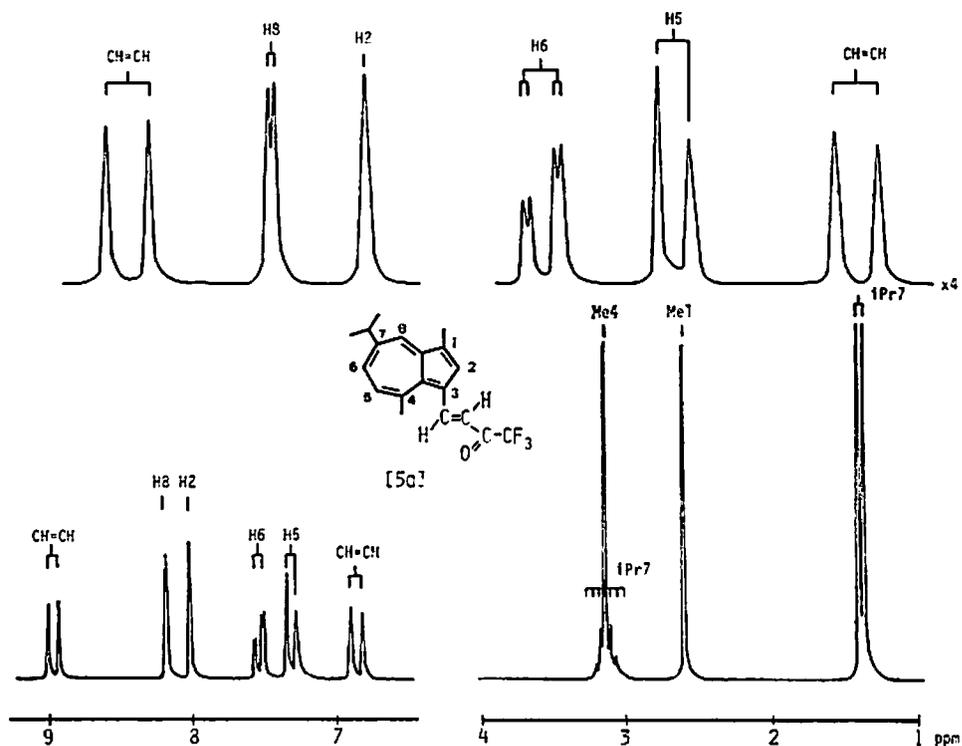
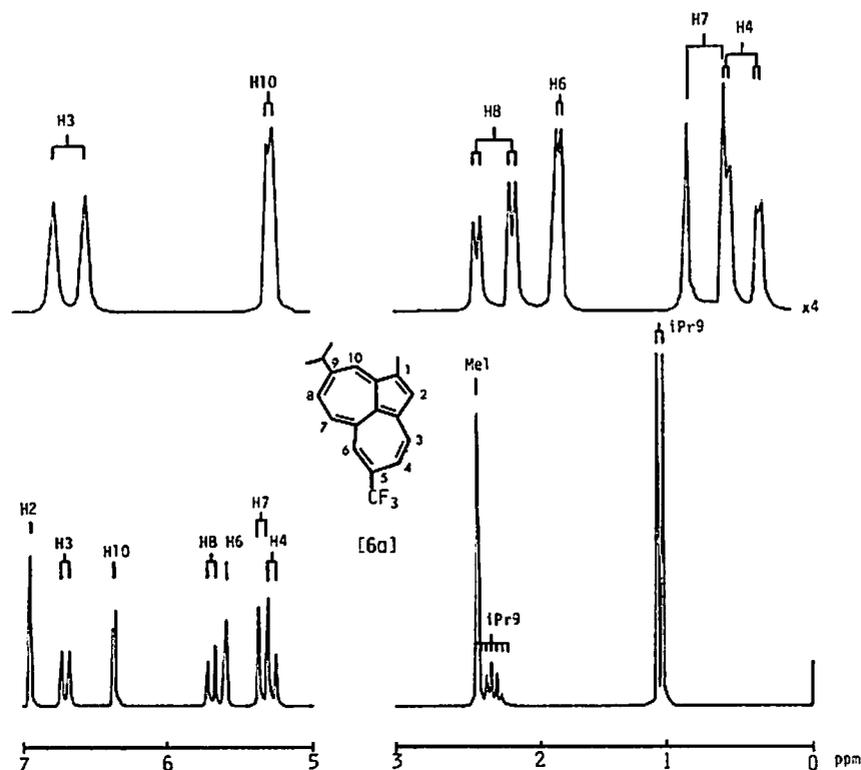


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of [5a] in CDCl_3 at 200 MHz

つぎに [5a] をエタノール性 NaOH 溶液で同じ2時間加熱還流した。生成物は IR で水酸基 (OH) の吸収が見い出せず、MS およびフッ素分析値から $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{F}_3$ なる分子式をもつ化合物であった。Fig. 2 に示すように $^1\text{H-NMR}$ では通常 3 ppm 付近のグアイアズレン類の 4-位のメチル基の単一線シグナルが見い出せず、新たに 5.30 および 6.72 ppm にそれぞれ水素原子 1 個分のカップリングした H4 および H3 のシグナルが認められた。また H4 は H8 と H10 との場合と同じように H6 と遠隔カップリングして四重線になっている。ところで 5.61 ppm の H6 のシグナルは隣接する 5-位のトリフルオロメチル基とのカップリングして一見して幅広い単一線のようにあったが、フッ素原子を照射してデカップリングすると Fig. 2 のように二重線に変

Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of [6a] in CDCl_3 at 200 Mz

化したことから H6のシグナルとして帰属した。以上のことから生成物が9-イソプロピル-1-メチル-5-トリフルオロメチルアセヘプチレン [6a] であると確認した。

ところで Hafner ら³⁻⁴⁾のシクロペンタ [cd] アズレン類およびアセヘプチレン類の合成やそれらの分子構造についての報告⁵⁾から、後者のアセヘプチレンの方が前者より安定であり、合成も容易であると考えられる。したがって [4] に TFA 以外の活性メチル基をもつケトン類を縮合させ、それをエタノール性 NaOH 溶液で加熱還流すれば、アセヘプチレンが得られる可能性があるので、アセトン (CH_3COCH_3)、2-メチル-3-ブタノン ($\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$) およびアセトフェノン ($\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$)⁶⁾ を [4] と反応させた。

これらのケトン類は [4] とはピペリジン触媒では反応が認められなかったもので、触媒を NaOH にかえて2時間加熱還流した。[4] とアセトンとの生成物は IR でカルボニル基および水酸基の吸収を示さない比較的不安定な赤色油状物と 1640 および 1668 cm^{-1} にカルボニル基の吸収を示す緑色針状晶の化合物の二種類であった。前者は1,3,5-トリニトロベンゼンとの付加化合物(トリニトロベンゾエート)として結晶化させ、分析を行った。MS および元素分析値から赤色油状物は $\text{C}_{19}\text{H}_{20}$ なる分子式をもち、 $^1\text{H-NMR}$ は先の [6a] と同じようなシグナルパターンを示していることから9-イソプロピル-1,5-ジメチルアセヘプチレン [6b] であり、後者も $^1\text{H-NMR}$ で [5a] とほぼ同様のシグナルパターンを示していることから [5b] であることが確認された。この二つの生成物の存在はエタノール性 NaOH 溶液で [4] とアセトンとの縮合反応による [5b] の

6 (昭61. 3) アセヘプチレンの合成

生成、そして〔5b〕の閉環・脱水反応による〔6b〕の生成と一連の反応が起こっていることを示している。また先の〔4〕と TFA との反応をエタノール性 NaOH 溶液で行なうと微量の〔5a〕と〔5'a〕および〔6a〕がそれぞれ5%および3%の収率で得られた。さらに〔4〕と2-メチル-3-ブタノンおよびアセトフェノンの反応をそれぞれ同じ条件で行い、3-ビニルケトン誘導体〔5c〕および〔5d〕とアセヘプチレン〔6c〕および〔6d〕を得た。これらの構造は Table 1 に示した種々のスペクトルおよび分析値から確認した。

§4. 結 言

〔4〕はグアイアズレンより N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) と塩化ホスホリル (POCl₃) を用いた Vilsmeier 反応²⁾で容易に高収率で得ることができる。この〔4〕にアセトンなど活性メチル基をもつケトン類をエタノール中 NaOH 触媒で反応させるとアセヘプチレンが容易に得られることを見出した。アセヘプチレンは光ディスクにおける記録媒体⁷⁾等に用途が広がりつあり、ここに述べてきた合成法は常にアセヘプチレンの5-位に置換基が導入されてしまう欠点はあるが、反応の容易さの点から利用しうる方法であると考えられる。

謝 辞

本研究に当たって終始討論に加わり、御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、元素および質量分析の労を煩わせました株式会社花王・和歌山研究所の札野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、また実験の補助をしてくれた芦間浩並びに高塚敏明の両君に深謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 佐藤耕一・山口正雄・小倉 勲: 日本化学会第50春季年会講演予稿集Ⅱ, p. 1266 (1985).
- 2) 佐藤耕一・山口正雄・小倉 勲: 日化, 1982, 1199.
- 3) K. Hafner, J. Schneider: *Ann. Chem.*, 624, 37 (1959).
- 4) K. Hafner, G. Schneider: *Ann. Chem.*, 672, 194 (1964).
- 5) R. Zahradník: *Angew. Chem.*, 77, 1097 (1965).
- 6) 佐藤耕一・山口正雄・小倉 勲: 近畿大学原子力研究所年報, 18, 51 (1981).
- 7) ダイヤモンド社経営開発情報編集部: 化学と工業, 34, 214 (1985).