

α -シアン- β -(1-および2-ナフチル) アクリル酸エチル類の紫外吸収スペクトル

永 井 八

化 学 教 室
(1970年9月2日受理)

Ultraviolet Spectral Studies on Ethyl α -Cyano- β -(1-and 2-naphthyl) acrylates

Wakatu NAGAI

Department of Chemistry
(Received September 2, 1970)

UV spectra of ethyl α -cyano- β -(1- and 2-naphthyl)acrylates [1], [2] and ethyl α -cyano- β -methyl- β -(1-and 2-naphthyl)acrylates [3], [4] were measured in neutral, basic and acidic solutions.

From the UV spectra, it is clear that retroaldol condensation of [1] and [2] proceeds in weakly basic solution, and affords 1-naphthaldehyde [5] and 2-naphthaldehyde, respectively, but retroaldol condensation of [3] and [4] do not proceed in the same condition.

The comparison of the UV spectra of [1], [2], [3], [4], [5], 1-acetonaphthone [6] and 2-acetonaphthone [7] revealed that those absorption bands can be classified by the Clar's classification.

Consequently, the spectra of [1], [2], [3] and [4] were assigned to β -bands caused by the transitions of naphthalene nucleus plus $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions in the side chain double bonds, (β +A) bands caused by the long axis transitions of ethyl α -cyano- β -naphthylacrylates, (P+A) bands caused by the short axis transitions of ethyl α -cyano- β -naphthylacrylates, and weak (α +A) bands caused by another long axis transitions of ethyl α -cyano- β -naphthylacrylates, respectively.

The spectra of [5], [6] and [7] were assigned to β -bands of naphthalene nucleus, (β +C) bands caused by the long axis transitions of naphthoyls, and (P+C) bands caused by the short axis transitions of naphthoyls, respectively. In [7] exists a strong P-band of naphthalene nucleus.

The wave lengths and strengths of those bands are discussed with steric effects by the side chains and with the differences of the planeness of those molecules.

1. 結 言

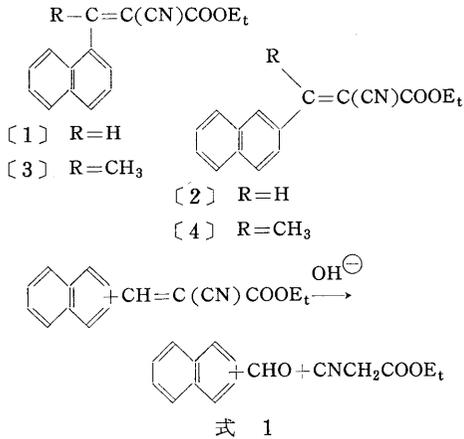
既報¹⁾においては、Cope-Knoevenagel 反応により得られる α -シアン- β -(1-および2-ナフチル)アクリル酸エチル [1], [2]; α -シアン- β -メチル- β -(1-および2-ナフチル)アクリル酸エチル [3], [4] について、NMR スペクトルの比較からエステルエチル基に対するナフタリン環の遮弊効果にはその Δ_{tc} (トランス体^{*1}エチル基の化学シフトとシス体エチル基の化学シフトとの差) において、ナフタリン環のねじれの差異に依存した加成性が成立することを述べた。

また、これら化合物の紫外吸収スペクトルにおける挙動は分子の平面性と関連しており、分子の平面性の良い [1], [2] は、微弱なアルカリ性^{*2}の条件においても逆アルドール縮合を起こして分解し、[1] では1-ナフトアルデヒド [5] の、[2] では2-ナフトアルデヒドの紫外吸収スペクトルと一致したものになるが、ナフタリン環のねじれが大きいと考えられる [3], [4] では逆アルドール縮合は起こり難く、同じアルカリ性の条件においても、中性の場合と変わらないことを示した。

本報においては、1-アセトナフトン [6] および 2-アセトナフトン [7] もあわせて、紫外吸収スペクトルに

*1 以下本論文において、シス、トランスの名称は、いずれも芳香環とエトキシカルボニル基との配置に基づく。

*2 試料 $4 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ エタノール溶液 3 ml に対し、0.1N-水酸化ナトリウム 10 μl を加える。



おける吸収帯の変化と、共役系の帰属について考察する。

2. 実験結果と考察

化合物 [1], [2] の紫外吸収スペクトルは著者¹⁾により, [3], [4] の吸収は LeMoal ら²⁾ および著者¹⁾により, [5] の吸収は Bloar ら³⁾ により, [6], [7] の吸収は Huisgen ら⁴⁾ により, [5], [6], [7] の吸収は Warwick ら⁵⁾ により報告されているが, 著者¹⁾ の場合を除いてはいずれも吸収波長と強度とを示しているに過ぎない。

本報においては, [1], [2], [3], [4] の逆アルドール縮合における吸収帯の変化が [5], [6], [7] の吸収帯に一致することから, [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7] の液性による紫外吸収スペクトルの 200~400m μ に及ぶ吸収曲線の形を掲げて比較し, ナフタリンの吸収帯に対する Clar⁶⁾ の分類に従って分類すること¹⁾ の詳細を述べる。そのため, 以下のデータのすべては著者の測定による。

[5], [6], [7] の紫外吸収スペクトルは図1 ⑧, ⑨, ⑩に, [1], [2] のそれは図2 ②, ③に, [3], [4] のそれは図3 ④, ⑤に示した。また, これらの結果は Clar の分類に従って以下のように帰属し, 表1にまとめた。

[5], [6], [7] の化合物は微弱なアルカリ性^{*2}や微弱な酸性の条件において吸収曲線に変化がない。[5] の $\lambda_{max}215\sim223m\mu$ の吸収はナフタリン環の長軸方向の電子遷移による β -吸収帯と, 側鎖二重結合における独立した $\pi\rightarrow\pi^*$ 遷移が加成されて, 強い吸収になっているものと解釈される。これはまた, Klevens ら⁷⁾ の (1B_u ← 1A) 吸収帯に相当するものである。

[5] $\lambda_{max}245m\mu$ の吸収はナフトイル (C₁₀H₇CO) 発色団の長軸方向の遷移 [8] であり, 著者はこれを (β +C) 発色団として表1に示した。

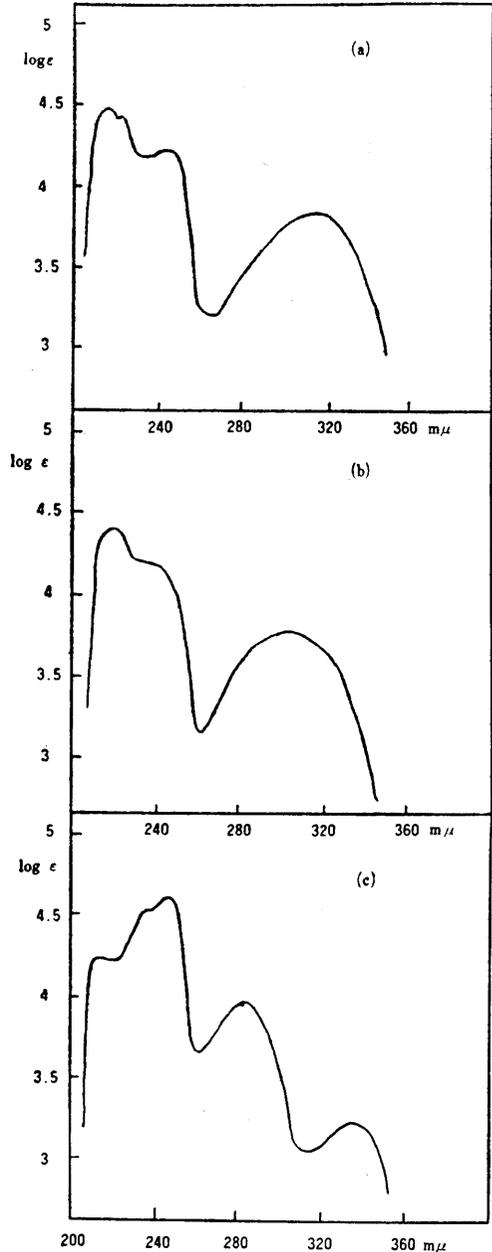
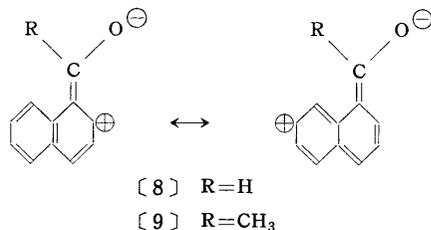


Fig. 1 UV Spectra of 1-Naphthaldehyde [5], 1-Acetonaphthone [6] and 2-Acetonaphthone [7]
(a).....[5], (b).....[6], (c).....[7]



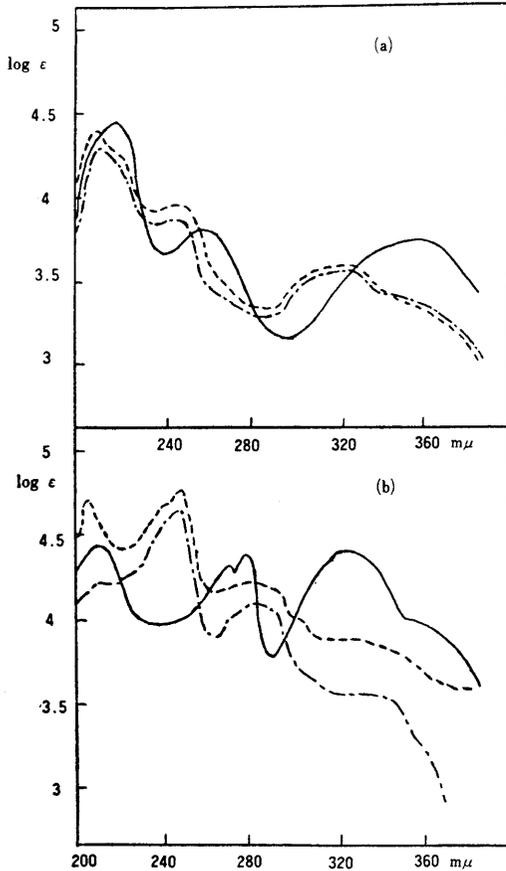


Fig. II UV Spectra of Ethyl α -Cyano- β -(1-and 2-naphthyl)acrylates [1], [2]
 — : neutral. - - - : basic, - · - : acidic
 (a) ····· [1], (b) ····· [2]

この遷移は吸収曲線の比較から 1-体〔8〕,〔9〕では困難であり、2-体〔12〕の方が容易であると考えられる。

〔5〕 λ_{max} 313m μ の吸収はナフトイル発色団の短軸方向の遷移〔10〕であり、著者はこれを(P+C)発色団として表示した。これは Klevens ら⁷⁾のナフタリン環における($^1L_a \leftarrow ^1A$)遷移による吸収帯を含むものと考えられる。それゆえにナフタリン自身(260~290m μ に4ピークの吸収がある)より長波長であり、($^1L_a \leftarrow ^1A$)遷移による吸収帯を巾広く覆っているものと解釈される。

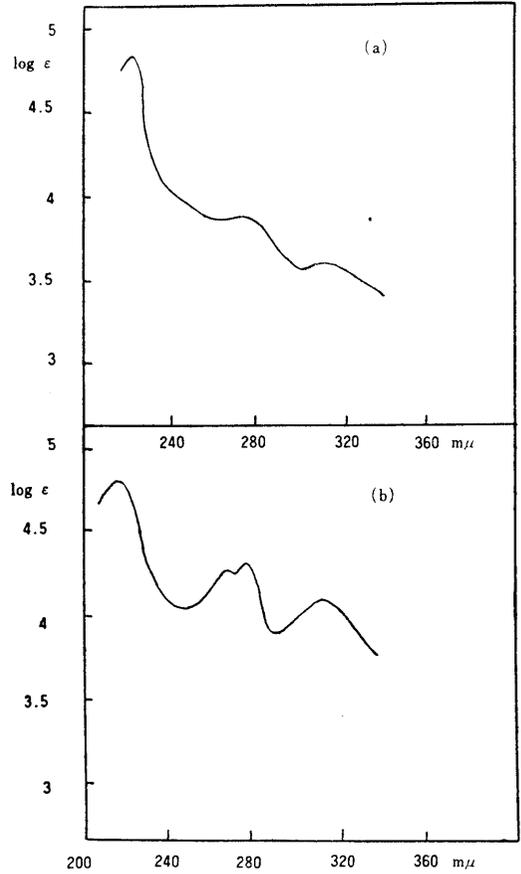
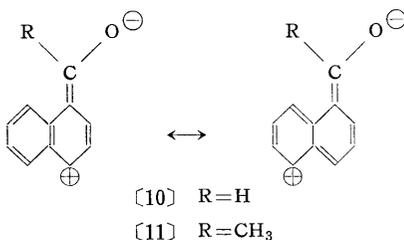


Fig. III UV Spectra of Ethyl α -Cyano- β -methyl- β -(1-and 2-naphthyl)acrylates [3], [4]
 (a) ····· [3], (b) ····· [4]

この遷移は吸収曲線図 1 ②との比較から 2-体〔13〕よりは容易であると考えられる。

〔6〕の紫外吸収スペクトルは〔5〕のそれとほとんど一致したものであるが、($\beta+C$)吸収帯は極く僅か〔5〕より浅色シフトしており、吸収強度も小さい。(P+C)吸収帯においては8m μ 浅色シフトしており、吸収強度も明らかに小さい。

この差異は〔8〕,〔9〕におけるRの差異にあり、R=HよりはR=CH₃の方が立体障害が大きく、カルボニル基をナフタリン環との共役平面に置くことに幾分の困難を伴うものと考えられる。

〔7〕の紫外吸収スペクトルは〔5〕,〔6〕のそれらとは明らかに異なる形を示す。〔5〕について述べたように、〔7〕の λ_{max} 212m μ の吸収は β -吸収帯、247m μ のそれは($\beta+C$)吸収帯として帰属する。

($\beta+C$)の遷移は〔12〕のように考えられ、これは1-体〔8〕,〔9〕よりも容易であろう。それ故に、〔9〕237m μ より幾分深色シフトしており、吸収強度ははる

Table. I UV Spectra of Ethyl α -Cyano- β -(1-and 2-naphthyl)acrylates and Related Compounds, λ_{\max} m μ , (log ϵ)

T.....trans, M.....cis 1.43/trans 1

n.....neutral, b.....basic, a.....acidic

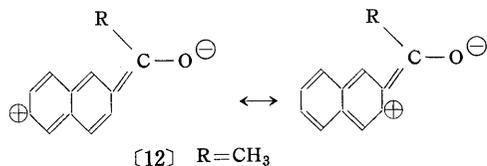
 β +C, p+C, α +C.....naphthoyl chromophore β +A, p+A, α +Aethyl α -cyano- β -naphthylacrylate chromophore

* Those bands are caused by retroaldol condensation products

**.....The basic solutions were changed into the acidic

s shoulder

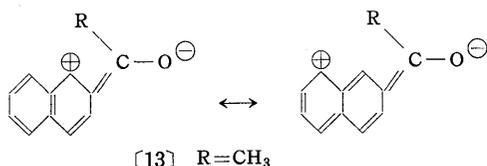
Compd.	Config.	Condi- tion	β -Group			P-Group			α -Group		
			β	β +C	β +A	P	P+C	P+A	α	α +C	α +A
[5]		n	215 (4.46) 223 (4.41)	245 (4.19)			313 (3.80)				
[6]		n	220 (4.40)	237 (4.19)			305 (3.77)				
[7]		n	212 (4.23)	247 (4.62)		283 (3.97)				340 (3.24)	
[1]	T	n	219 (4.70)		260 (4.05)			360 (3.95)			obscure
		b	211* (4.62)	247* (4.22)			328* (3.85)			360** (3.59)	
		a**	211* (4.56)	245* (4.12)			328* (3.81)			360** (3.59)	
[2]	T	n	211 (4.47)		270 (4.31) 279 (4.38)			328 (4.40)			370 ^s (3.89)
		b	205* (4.73)	242** (4.71) 249* (4.77)		280* (4.23) 295** (4.17)				355** (3.77)	
		a**	213* (4.26)	249* (4.69)		283* (4.12)				340** (3.56)	
[3]	M	n	222 (4.87)		260~ 270 (3.89)			310 (3.62)			
[4]	T	n	217 (4.73)		267 (4.22) 275 (4.24)			310 (4.03)			
		b	207 (4.70) 217 (4.68)		267 (4.25) 275 (4.25)			315 (3.90)			
		a**	217 (4.68)		265 (4.18) 275 (4.20)			310 (3.98)			



かに強い。これは R=CH₃ の立体障害が [12] においては [9] のそれよりもはるかに小さい事実¹⁾と一致する。

[7] の λ_{\max} 283m μ の吸収帯はナフタリン環の短軸方向の遷移によるものと考えられる。これはナフタリンにおける Platt の分類⁷⁾ の ($1L_a \leftarrow 1A$) 遷移による吸収帯 (λ_{\max} 260~289m μ に 4 ピークと 289m μ に ϵ 9300⁸⁾) と波長も吸収強度もほとんど一致している。

これに対して、(P+C) 吸収帯は [13] のような遷移と考えられる。



この吸収帯は p-吸収帯に覆われて、そのピークは吸収極大としては表われていないと考えられる。すなわち、[13] の遷移は 1-体 [10], [11] では容易であるが、[13] では比較的困難であると考えられる。

[7] λ_{\max} 340m μ の吸収は、これが [5] 313m μ および [6] 305m μ の吸収よりはるかに長波長であることから、[7] における長軸方向のもう一つの遷移による ($\alpha + C$) 吸収帯であると考えられる。

これは β と ($\beta + C$) 吸収帯の例にみるように、ナフタリン環のみの α -吸収帯 (312m μ) よりも 2-ナフトイル基の吸収帯の方がはるかに強いと考えられるからである。($\alpha + C$) 吸収帯はその α -吸収帯を覆い、巾広く、 α -吸収帯よりはるかに強い吸収帯となっているが、他の吸収帯 (β , $\beta + C$, P 吸収帯) よりもはるかに弱い吸収帯である。

第2図①は [1] の紫外吸収スペクトルである。逆アルドール縮合によって変化したスペクトルは [5] の吸収スペクトルに一致することから、1-ナフトアルデヒドが生成していることがわかる。それはさらに液性を酸性に変えても最早や変化しない。

逆アルドール縮合によってシアン酢酸エチルも生成しているはずであり、そのカルボニル基の $n \rightarrow \pi^*$ 遷移による吸収は 280~290m μ 付近にみられるはずであるが、その吸収強度は非常に小さい。それは上記ナフトイルカルボニルの $n \rightarrow \pi^*$ 遷移が無視されることと相通じる。

[1] の中性における λ_{\max} 219m μ の吸収は、ナフタ

リン環のみの β -吸収帯として帰属出来る。

[1] 中性 λ_{\max} 260m μ の吸収は、液性の変化による逆アルドール縮合によって消失するものであるから、 α -シアンアクリル酸エチル残基を含めた共役系であることが考えられるが、それは [5] の (P+C) 吸収帯より短波長であり、 α -シアン- β -ナフチルアクリル酸エチルの長軸方向の遷移 [14] による吸収帯、すなわち、($\beta + A$) 吸収帯であると推定される。これは逆アルドール縮合の結果、($\beta + C$) 吸収帯になると考えられる。

[1] 中性 λ_{\max} 360m μ の吸収も逆アルドール縮合によって消失するから、 α -シアン- β -ナフチルアクリル酸エチルの吸収帯である。その波長と強度とから、これは短軸方向の遷移 [15] による (P+A) 吸収帯として帰属できる。

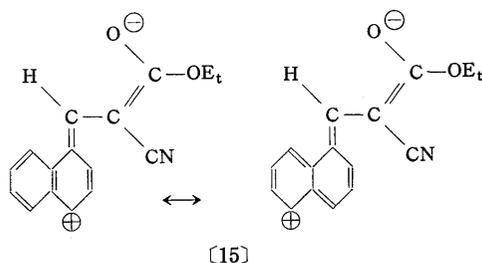
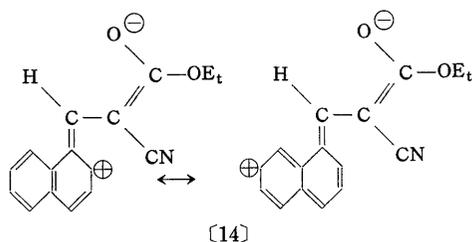
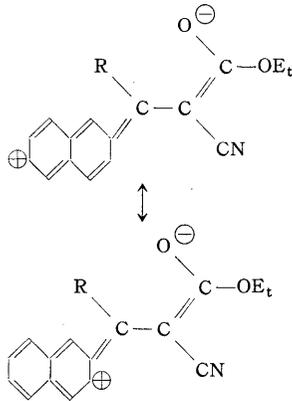


図2②に示した [2] の紫外吸収スペクトルも液性によって変化し、逆アルドール縮合の起ることが認められる。2-ナフトアルデヒドは 2-シアンナフタリンの Stephen 還元⁹⁾により作成したもので純粋にすることなく Cope-Knoevenagel 反応に使用した。それゆえ、2-ナフトアルデヒドの紫外吸収スペクトルは測定していないので、[2] のそれと比較することは出来ないが、2-アセトナフトン [7] と比較して考察する。

[2] 中性 λ_{\max} 211m μ の吸収はナフタリン環の β -吸収帯であり、270m μ と 279m μ の吸収は逆アルドール縮合によって消失し、($\beta + C$) 吸収帯 (249m μ) を生じるから ($\beta + A$) 吸収帯であると考えられる。この吸収は [1] のそれより 10m μ 長波長であるが、吸収強度ははるかに大きい。それは [16] の遷移が、分子の平面性が良いため、上述の [14] の遷移に較べてより容易に起るものと考えられる。[14] では β -位水素とナフタリン環 8-位水素との立体障害があって、ナフタリン環は

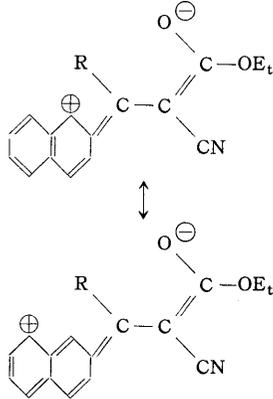
すでに幾分アクリル酸エチルの共役平面からねじれており、共役の阻害がみられることが、既報¹⁾の NMR スペクトルの結果からも推定される。

〔2〕中性 λ_{\max} 328m μ の吸収は逆アルドール縮合により消失し、p-吸収帯となるものであり、これは〔7〕における ($\alpha + C$) 吸収帯より幾分短波長であるから、 α -シアン- β -ナフチルアクリル酸エチルの短軸方向の遷移〔17〕による (P+A) 吸収帯であると推定される。



〔16〕 R = H

〔18〕 R = CH₃



〔17〕 R = H

〔19〕 R = CH₃

この吸収は〔1〕の (P+A) 吸収帯に比し、短波長であるが吸収強度は非常に大きい。

Hirshberg ら¹⁰⁾のナフチルアミンについての報告は、1-ナフチルアミンの p-吸収帯は 320 m μ 付近にあり、2-ナフチルアミンのそれは 280~290 m μ である。両者の吸収強度はほぼ等しい。

しかし、〔1〕と〔2〕の (P+A) 吸収帯の比較は〔1〕360 m μ (log ϵ 3.95),〔2〕328 m μ (log ϵ 4.40) であり、吸収波長はナフチルアミンの場合に似た相違を示すが、吸収強度には非常に差異がある。これは分子の平面

性の差異によるものと考えられる。

〔2〕中性 λ_{\max} 370 m μ の吸収は (P+A) 吸収帯の一部覆われた肩として認められるが、これも逆アルドール縮合により消失する吸収であるので、($\alpha + A$) 吸収帯として帰属される。

〔2〕の逆アルドール縮合によって生じた吸収は主として 2-ナフトアルデヒドによる吸収であるが、 β , $\beta + C$, P, $\alpha + C$ いずれの吸収帯もアルカリ性では濃色シフトしているが、酸性にすると、2-アセトナフトンの場合 (中性) と似た吸収曲線を示す。

1-アセトナフトンとシアン酢酸エチルとの Cope-Knoevenagel 反応で得た〔3〕は油状であって、異性体の一方を単離することが出来なかった。

ここに示した図 3④〔3〕の紫外吸収スペクトルは NMR スペクトルからシス 1.43/トランス 1 の混合物のそれである。

〔3〕の分子の平面性は既報¹⁾で述べたように、〔1〕,〔2〕,〔3〕,〔4〕のうち、〔3〕シス体が最も平面性が悪く、Stuart 模型による考察から、〔3〕トランス体においてもシス体とのエネルギーの差異が余りない程、平面性は悪い。また、ナフタリン環とエトキシカルボニル基との立体障害が後者のねじれによって緩和される〔4〕シス体よりも、 β -位メチル基によって分子のねじれが大きく支配される〔3〕トランス体の方が分子の平面性は悪いものと考えられる。

このことから〔3〕純シス体および〔3〕純トランス体のそれぞれの紫外吸収スペクトルはこの図 3④の場合と大差が無いと考えられる。

〔3〕シス、トランス混合物および〔4〕トランス体は〔1〕トランス体および〔2〕トランス体と同じ微弱なアルカリ性²⁾の条件においても逆アルドール縮合は起らず、このような液性の変化においては吸収曲線の変化はみられない。

〔1〕,〔2〕では比較的分子の平面性が良く、OH⁻の β -位炭素への攻撃が容易であるのに、〔3〕,〔4〕では分子のねじれが大きく、その立体障害のために、OH⁻の β -位炭素への攻撃が阻害されるものと解せられる。

〔3〕 λ_{\max} 222 m μ の吸収はナフタリン環の β -吸収帯と側鎖二重結合の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移が加成されたものと考えられる。この吸収強度は〔4〕のそれとほとんど変わらず、むしろ幾分 (6 m μ) 深色であり、濃色である。

($\beta + A$) 吸収帯と考えられる 260~270 m μ の吸収は分子のねじれによる共役の阻害のために非常に微弱なピークとなっている。

〔3〕 λ_{\max} 310 m μ の吸収は〔2〕および〔4〕における (P+A) 吸収帯と一致した波長であるが、その吸収強度ははるかに小さく、分子のねじれによる側鎖との共

役の阻害を考慮する時、この吸収はナフタリン環の短軸方向の遷移 (p -吸収帯) による寄与が大きいものと考えられるが、 p -吸収帯とするよりは、むしろ ($P+A$) 吸収帯として帰属するのが良いと考える。

すなわち、 α -シアンアクリル酸エチル残基の寄与が大きい場合は〔1〕の場合のように、はるかに強い深色効果、濃色効果を示すはずであるが、〔3〕の場合は α -シアンアクリル酸エチル残基の寄与が小さいため、短波長であり、吸収強度も小さいものと解せられる。

〔4〕の紫外吸収スペクトルは〔2〕のそれと大変良く似ている。しかし、 β -吸収帯として帰属される λ_{\max} 216 $m\mu$ の吸収は強度が大きい。

〔4〕 λ_{\max} 265 $m\mu$, 275 $m\mu$ の吸収は ($\beta+A$) 吸収帯として帰属され、波長も吸収強度も〔2〕の場合とほとんど一致している。

〔4〕 λ_{\max} 310 $m\mu$ の吸収は ($P+A$) 吸収帯であるが、これは〔2〕の ($P+A$) 吸収帯より幾分短波長であり、吸収強度も小さい。すなわち、〔4〕では〔18〕の遷移—— ($\beta+A$) 吸収帯を生じる——は容易であるが、〔19〕の遷移—— ($P+A$) 吸収帯を生じる——は分子の平面性に支配されることが大きいと考えられる。云いかえれば、〔18〕の場合より〔19〕の場合の方が、側鎖の寄与が大きく支配するものと解せられる。

3. 実 験

以上の実験において、紫外吸収スペクトルの測定は、Perkin-Elmer 202型分光光度計を使用し、試料100~200 γ を 95% エタノール 25ml に溶解して測定した。

本研究において、紫外吸収スペクトル測定の御便宜をいただいた工業技術院名古屋工業技術試験所第三部長犬飼鑑博士と木本博氏に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 永井 八, 日化, **91**, 362 (1970)
- 2) H. LeMoal, R. Carrié, A. Founcaud, M. Bargain, C. Sevellec, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1966**, 1033
- 3) J. E. Bloar, *Can. J. Chem.*, **39**, 2566 (1961)
- 4) R. Huisgen, U. Riezy, *Chem. Ber.*, **90**, 2768 (1957)
- 5) D. A. Warwick, C. H. J. Wells, *Spectrochim. Acta, Part A*, **24**, 589 (1968)
- 6) E. Clar, *Aromatische Kohlenwasserstoff*, 2nd Ed. Julius Springer-Verlag, Berlin (1952)
- 7) H. B. Klevens, J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **17**, 470 (1949)
- 8) 半田 隆, 相川秀夫, 入門紫外・可視部吸収スペクトル P. 106, 南江堂 (1968)
- 9) J. W. Williams, *Org. Syn., Coll. III*, P. 626 (1955)
- 10) Y. Hirshberg, R. N. Jones, *Can. J. Res.*, **27**, B, 437 (1949)