

α -シアアン- β -メチル-*o*-および*p*-置換 ケイ皮酸エチル類の異性化

永 井 八

化学教室
(1969年9月11日受理)

Isomerisation of Ethyl α -Cyano- β -Methyl-*o*- and *p*-Substituted Cinnamates

Wakatu NAGAI

Department of Chemistry
(Received September 11, 1969)

The Cope-Knoevenagel condensations of *o*- and *p*-substituted acetophenones with ethyl cyanoacetate give the stereoisomeric mixtures of ethyl α -cyano- β -methyl-*o*- and *p*-substituted cinnamates. The *cis*/*trans* ratios of those products are fixed by the thermodynamic equilibrium under the reaction conditions. The results are, except *o*-NO₂ ester, as follows; the ratio is *trans* > *cis* in *p*-substituted esters and *trans* \approx *cis* in *o*-substituted esters.

When these reaction products are let alone at room temperature in oily state or in a solution, *cis*/*trans* ratios do not change unless the products crystallize out. *p*-Br ester is isomerized by distillation and mostly crystallize out in *cis* form. *o*- and *p*-NO₂ esters change slowly into crystals of *cis* form when they are allowed to stand.

Under the conditions of the Cope-Knoevenagel reaction, all the pure isomers give the same *cis*/*trans* ratio as the Cope-Knoevenagel condensation product but part of the original ester undergoes the retroaldol condensation.

In the above reactions, *p*-NO₂ ester reacts more easily than *o*-NO₂ ester. Single isomer of either *o*-NO₂ or *p*-NO₂ ester can isomerize by heating, distillation or UV irradiation, but both *p*-Br (*cis*) and *p*-Cl (*cis*) esters do not isomerize by those procedures.

In 0.1M-Et₃N-Bzl solution, all cinnamates isomerize and arrive at equilibrium, where the ratios are very different from those of the Cope-Knoevenagel condensation products, but in 0.1M-HCOOH-Bzl solution, they do not isomerize at all. In Me₂SO solution, *p*-NO₂ ester readily reaches its isomerization equilibrium, while *o*-NO₂ and *p*-Br esters reach the equilibrium very slowly.

The mechanisms of the above transformations are also discussed.

1. 緒 言

前報^{1)*1}においては *p*-置換アセトフェノン類とシアアン酢酸エチルとの Cope-Knoevenagel 反応⁵⁾ で得られる α -シアアン- β -メチル-*p*-置換ケイ皮酸エチル類の立体配置および共役系のねじれの問題を、その紫外吸収およびベンゼン環プロトンの NMR における加減性から論じた。

本報においては、*o*-置換体も含めて、シス、トランス^{*2} 異性体間の異性化または平衡化および安定性につ

いて述べる。

2. 実験結果の考察

2.1. シス、トランス比の測定

図1は α -シアアン- β -メチル-*o*-ニトロケイ皮酸エチル [1]X=*o*-NO₂ について、(a)は Cope-Knoevenagel 反応による生成直後の油状物の、(b)は分別再結晶して得た結晶 (*mp* 77°C) の NMR である。

図1(a)はシス、トランス異性体の混合物であり、(b)はその一方の異性体である。(a)はパラジウム炭素触媒下の酢酸溶液中における接触水素化によって、2-アミノ-3-エトキシカルボニル-4-メチルキノリン-N-オキシドと1-オキシ-3-シアアン-4-メチル-2-キノロン [2] とを与えるが、(b)は [2] のみを与えることから、(b)は [1] *o*-NO₂

*1 α -シアアン- β -メチル-*p*-置換ケイ皮酸エチル類に関する現在迄の研究は R. Carrie²⁾, 林³⁾ 永井・三輪⁴⁾ の研究があるが、その概要は前報¹⁾ において紹介した。

*2 本論文において、シス、トランスの配置はケイ皮酸の立体配置を示す。

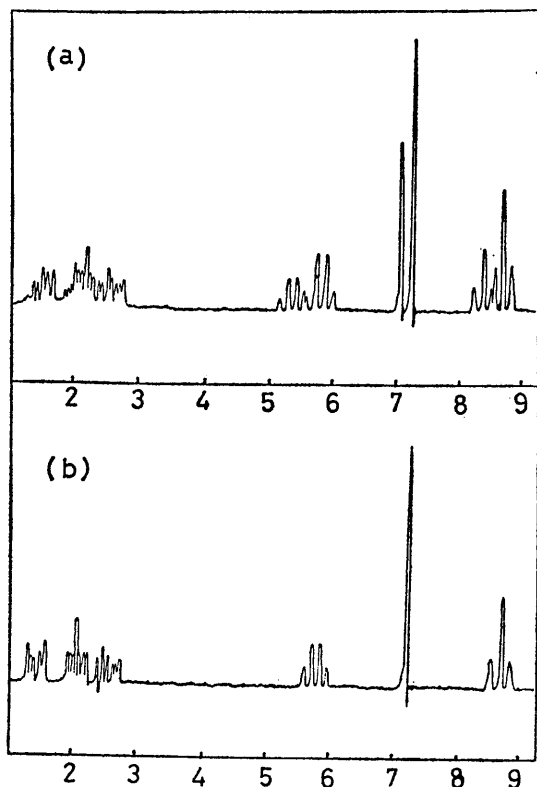
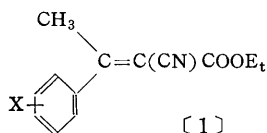


Fig. 1. NMR Spectra of Ethyl β -Cyano- β -Methyl-o-Nitrocinnamate

(a).....cis, trans mixture in CCl_4
 (b).....cis pure in CDCl_3
 60 Mc τ Value, TMS Standard

のシス体であり、(a)はシス、トランス体の混合物であると考えられる。



このことから、NMRにおいて β -Me(s)、エステル CH_2 (q)、 CH_3 (t)のシグナルのうち、低磁場側の一組がトランス体であることがわかる。この結果は p -置換体[1] $\text{X}=\text{p-Cl, H, MeO, NO}_2, \text{Br}$ 等における異性体間のUV, IRの挙動とも一致する。そして、 o -置換体[1] $\text{X}=\text{o-Me, MeO, NO}_2$ 等と p -置換体をも含め、低磁場側の一組がトランス体であると帰属することが出来る。

そこで著者はいろいろな条件下におけるシス、トランス比を検討するに際して、シグナルの積分によることなく、 β -位メチル基の強度をその高さの比でもって幾何異性体の混合比とした。

念のため標準溶液としてアセトフェノン 0.5mmol と

p -メトキシアセトフェノン 0.5mmol の混合四塩化炭素溶液を作り、一重線のメチル基の部分を10~15回記録して平均した。その結果、高磁場対低磁場の比は同一日において

1 : 1.08, 1 : 1.03, 1 : 1.06, 1 : 1.05 となり、他の同一日においては

1.03 : 1, 1.05 : 1, 1.02 : 1 を示した。

また、ジメチルスルホキシド溶媒中では β -位メチル基の強度は測定出来ないで、他の独立したシグナル(シス、トランスの重複または強めあうことのないシグナル)につき、エステルの CH_2 , CH_3 またはベンゼン環の A_2B_2 型シグナルにつき、シス体、トランス体それぞれのプロトンシグナルの強度を長さの合計として比較しても良い近似の得られることから、この値を混合比として記録した。

2.2. Cope-Knoevenagel 反応による生成直後の比

縮合反応終了物は一般に α -シアン- β -メチル- o -および p -置換ケイ皮酸エチル[1]の他に、過剰のシアン酢酸エチルや触媒を含むベンゼン溶液である。このものから炭酸ナトリウム水溶液や水で洗って、触媒を除去し、さらにベンゼンを留去し、シアン酢酸エチル溶液として[1]のシス、トランス比を測定したものと、さらにシアン酢酸エチルを留去したものについて四塩化炭素溶液またはベンゼン溶液として[1]のシス、トランス比を測定したものと、さらに蒸留によって精製した[1]について四塩化炭素溶液としてシス、トランス比を測定したものとがある。

どんな置換基の[1]がどのような後処理によってNMRを測定するのが真の生成比に最も近い値を示すかは次のような経験にもとづいた。

p - NO_2 体は蒸留不能であり、結晶しやすい。本品は結晶化においてシス体に富んだものとなり、四塩化炭素に対する溶解性はトランス体の方が易溶である。ゆえに本品ではシアン酢酸エチル留去直後の物質をベンゼン溶液として測定したシス1/トランス 1.18の値が生成比として妥当であろう。

p - Br 体は蒸留の途中においても結晶化しやすい。その結晶はほとんどシス体である。ゆえに本品は蒸留することなく、シアン酢酸エチル溶液のまま生成比を測定した。

o - NO_2 体は 180°C 以上の加熱や蒸留によっても異性化してシス体からはトランス体を生じるので、真の生成比は表1の値よりもさらに幾分シス体に富んだものであろう。

無置換、 p - Cl , p - MeO , o - MeO , o - Me 体については蒸留によっても異性化を認めないので、蒸留物を四塩化炭素溶液として測定した。

図2(a)は無置換体, (b)は *p*-Cl 体の GLC である。(c)は α -シアノ- β -イソプロピルケイ皮酸エチルの GLC である。GLC で二つのピークを示すように, 蒸留においてもシス体とトランス体とは幾分沸点を異にし, 一般にシス体の方がトランス体よりも先に留出する。このことは表2の *p*-MeO 体の再蒸留において明確であるが, 同様な挙動は *p*-Cl 体においても測定された。これはまた, 蒸留によって〔1〕を得る場合には, 留分を充分に採取しなければ真の生成比を得難いことを示す。

Table I. The cis/trans Ratios of Ethyl α -Cyano- β -Methyl-*o*- and *p*-Substituted Cinnamates.

X	Yield %	Product bp °C	cis/trans *3	Condition of NMR Measurement
H	58.1	b ₄ 139-141	*1/1.46	dist. in CCl ₄
"	65.3	b ₁₀ 163-165	1/1.59	"
<i>p</i> -Cl	69.2	b ₄ 164-168	*1/1.42	"
"	64.9	b ₁₀ 182-185	1/1.05	"
<i>p</i> -Br	70	b ₈ 180-184	*1/1.83	Bzl \nearrow in CNCH ₂ COOEt
<i>p</i> -MeO	61.2	b ₄ 180	1/1.42	dist. in CCl ₄
"	88.8	b ₁₀ 195	1/2.04	"
"	83.1	b ₁₀ 197-200	1/1.06	"
"	Crude	—	*1/2.76	Bzl \nearrow in CNCH ₂ COOEt
<i>p</i> -NO ₂	Crude	—	*1/1.18	CNCH ₂ COOEt \nearrow in Bzl
"	45	—	1/1.18	"
"	Crude	—	1/2.03	CNCH ₂ COOEt \nearrow in CCl ₄
<i>o</i> -NO ₂	84.2	b ₄ 183-185	*1.83/1	dist. in CCl ₄
<i>o</i> -MeO	77.7	b ₇ 195-197	*1.03/1	"
<i>o</i> -Me	25	b ₁₀ 160-161	*1.04/1	"

Table II. The Redistillations of Ethyl α -Cyano- β -Methoxycinnamates. Ratio.....cis/trans

Before Redistillation			After Redistillation			
Sam-ple	Ratio	bp °C	Disti-llate	bp °C	Yield	Ratio
8.5 ^g	1/1.45	b ₄ 180	First	b ₃ 130-165	269 ^{mg}	8.25/1
			Second	b ₃ 180	810 ^{mg}	1.15/1
			Third	b ₃ 185-189	5.361 ^g	1/1.41
			Residue	b ₃ 190-	2.044 ^g	1/2.53

*3 *印の方が真の生成比に近いと考えられる。

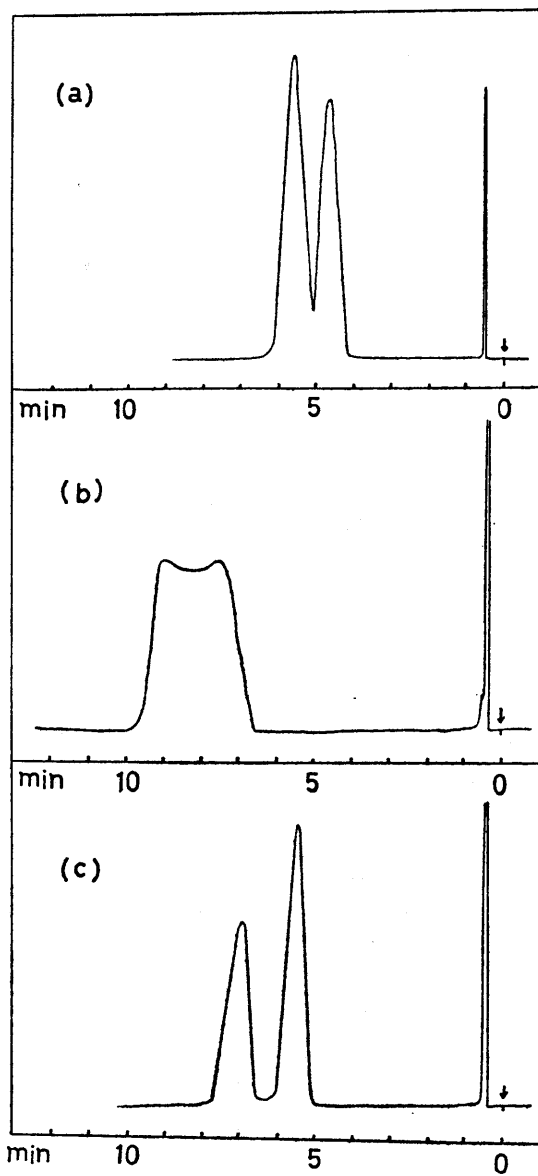


Fig. I. GLC of Ethyl α -Cyano- β -Alkyl-*p*-Substituted Cinnamates

- (a).....Ethyl α -Cyano- β -Methylcinnamate
 (b).....Ethyl α -Cyano- β -Methyl-*p*-Chlorocinnamate
 (c).....Ethyl α -Cyano- β -Isopropylcinnamate

蒸留またはこれに近い操作*4によって得られた油状の〔1〕を室温に130日~210日間放置して, シス, トランス比の変化を調べ, その結果を表3に記した。その結果は結晶の析出しない限り, 比の変化は起らないと考えられる。

表4は〔1〕を生成直後からベンゼンまたは四塩化炭

*4 *p*-NO₂ 体では シアン酢酸エチルを 留去した後の油状物につき NMR を測定した。

Table III. Changes of the cis/trans Ratios of Ethyl α -Cyano- β -Methyl-o- and *p*-Substituted Cinnamates, in their Oily States. (Leaving Alone at Room Temperature)
Ratio.....cis/trans

Su- bst. Days	none	<i>p</i> -MeO	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -NO ₂	o-NO ₂	<i>p</i> -Br
0	1/1.46	1/1.42	1/1.42	1/2.03	1.83/1	Obscu- rity
130	1/1.43	1/1.41	1/1.51	cis pure Cryst.	cis pure Cryst.	cis pure Cryst.
210	1/1.50	1/1.45	1/1.51	—	—	—

素溶液として (約 50mg/0.5ml) NMR 測定管に封管して放置したものである。この結果も結晶の析出しな限り比の変化は起らないものと考えられる。しかし、*p*-

Table IV. Changes of the cis/trans Ratios of Ethyl α -Cyano- β -Methyl-o- and *p*-Substituted Cinnamates, in their Solutions. (Leaving Alone at Room Temperature)
Ratio.....cis/trans

X	Sol- vent	Days	0	1	6	7	12	13	14	31	54
<i>p</i> -NO ₂	Bzl	1.17						1.17			
<i>p</i> -MeO	CCl ₄	2.04						2.02			2.04
〃	〃	1.62				1.62					1.64
H	〃	1.59						1.60			1.58
〃	〃	1.46								1.43	
<i>p</i> -Cl	〃	1.05		1.05			1.04				1.05
o-Me	〃	0.96	0.95								0.96
o-NO ₂	〃	0.54							0.52	0.52	

NO₂ 体の四塩化炭素溶液では シス体の結晶を生じ、比の変化がみられ、次第にシス体に富んだものとなる。また、後述の如く、これらの溶液中に異性化の触媒となる物質 (塩基またはジメチルスルホキシド) が存在する時は異性化を起して平衡比に達する。

2.3. 異性化による比の変化

Cope-Knoevenagel 反応による α -シアン- β -メチル-o-および *p*-置換ケイ皮酸エチル類 [1] のシス、トランスの生成比がその反応時の平衡比であるかどうかを知るため、いろいろな [1] の純粋なシス体またはトランス体につき、いろいろな条件で異性化を試み、平衡比を検討した。

Table V. Isomerization of Ethyl α -Cyano- β -Methyl-o-Nitrocinnamate (cis form), Containing NH₄ OA_c, A_cOH in Bzl.
Ratio.....cis/trans

Time	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)
Water					
None Separated	5.42	4.67	2.17	2.10	2.09
Separated	3.21	2.95	2.10	2.13	2.07

- (i) 6 hrs refluxed
- (ii) 6 hrs refluxed and 40 hrs leaving alone
- (iii) 12 hrs refluxed and 55 hrs leaving alone
- (iv) 18 hrs refluxed and 70 hrs leaving alone
- (v) 24 hrs refluxed and 86 hrs leaving alone

純粋な [1] X=o-NO₂ (シス) 体は蒸留 (b₅195 ~199°C) においてシス 2.00/トランス 1 の比に異性化を示した。しかし、無触媒 ベンゼン中、浴温 140~160°C に 6 時間還流し、蒸留せずにとり出したものでは異性化を示さない。

また、紫外線照射下、四塩化炭素中 18 時間還流し、蒸留せずにとり出したところ、シス 3.32/トランス 1 の比に異性化を示した。

また、Cope-Knoevenagel 反応条件下 (ベンゼン中、酢酸および酢酸アンモニウム存在) 長時間還流すると、表 5 のように連続水分離器を用いて水層 (留出する酢酸および酢酸アンモニウムを含む) を分取した場合は、分取しない場合よりも早く平衡点に達する。これは水の無い場合には塩基触媒作用が強く働くためと考えられる。なお (v) において、水分取の場合には o-ニトロアセトフェノンのシグナルが全く無いが、水分取を行わない場合は逆アルドール縮合が行われて、o-ニトロアセトフェノンのメチル基のシグナルが顕著である。さらにこの異性化したものを蒸留してとり出したものではシス 1.86/トランス 1 の比となり、表 1 における [1] X=o-NO₂ の生成比シス 1.83/トランス 1 の値にほぼ一致する。

また、純粋な [1] X=*p*-NO₂ (シス) 体の場合、ベンゼン中 6 時間還流 (浴温 140~160°C) するだけでは異性化しないが、酢酸および酢酸アンモニウムの存在下、浴温 140~160°C に 6 時間還流すると、シス 1/トランス 1.17 (NMR in Bzl) に異性化を示す。これと同時に *p*-ニトロアセトフェノンとシアン酢酸エチルのシグナルが顕著であり、o-NO₂ 体よりはるかに異性化および逆アルドール縮合が起りよい。

またこの平衡比は Cope-Knoevenagel 反応により生じる [1] X=*p*-NO₂ の生成比シス 1/トランス 1.18 と

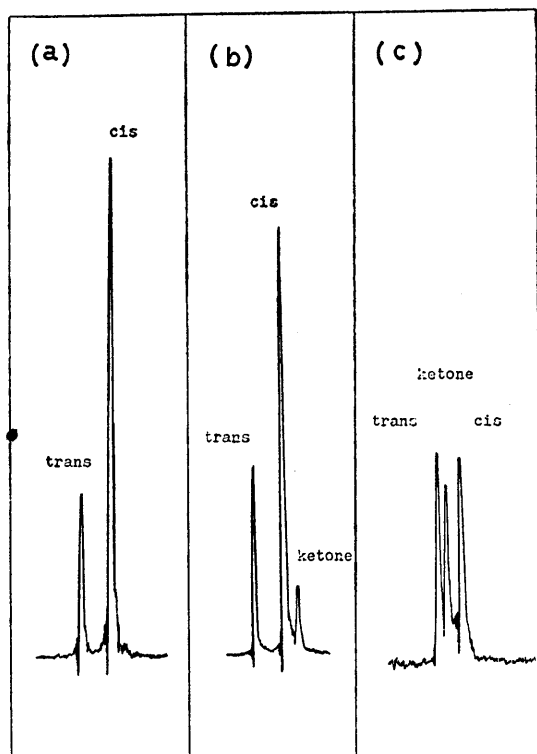


Fig. II. NMR Spectra of the β -Me Signals of the Isomerized Esters Under the Cope-Knoevenagel Condition

- a Ethyl α -Cyano- β -Methyl-*o*-Nitrocinnamate 6 hrs, Water Separated
 b Ethyl α -Cyano- β -Methyl-*o*-Nitrocinnamate 24 hrs, Water Nonseparated
 c Ethyl α -Cyano- β -Methyl-*p*-Nitrocinnamate 6 hrs, Water Separated

良い一致を示す。

o-NO₂ 体, *p*-NO₂ 体において, 純シス体の Cope-Knoevenagel 反応条件下における平衡比と生成比とが一致することから, Cope-Knoevenagel 反応は縮合生成物とその反応条件下において熱力学的安定性によるもの

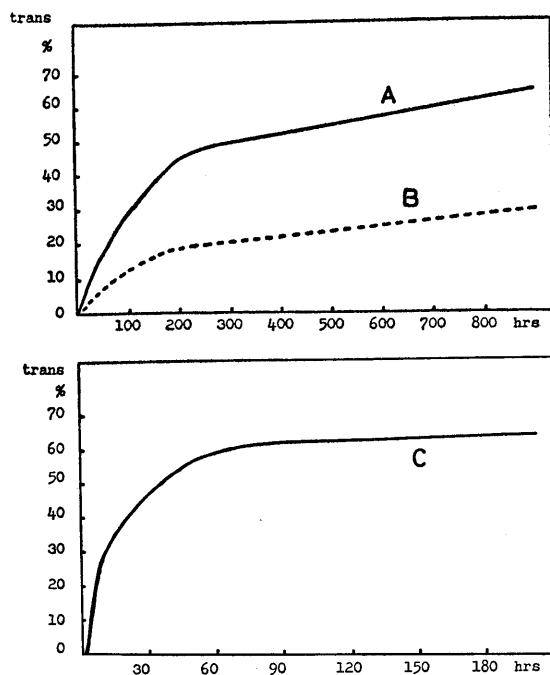


Fig. IV. Isomerization of the Esters in DMSO

- A Ethyl α -Cyano- β -Methyl-*p*-Bromocinnamate
 B Ethyl α -Cyano- β -Methyl-*o*-Nitrocinnamate
 C Ethyl α -Cyano- β -Methyl-*p*-Nitrocinnamate

平衡混合物となって与えられるものと考えられる。

表6にはいろいろな置換基をもった〔1〕の純粋な一方の異性体をその他のいろいろな条件下で異性化を試みた結果をまとめた。

〔1〕は 0.1M-HCOOH-Bzl 中では24時間を経ても異性化を示さないが, 0.1M-Et₃N-Bzl 中では15~30分で速やかに異性化して平衡比に達する。この平衡比は Cope-Knoevenagel 反応直後の生成比と大きな差があるのは, 異性化の遷移状態の立体的な差によるものと考え

Table VI. Isomerization of Ethyl α -Cyano- β -Methyl-*o*- and *p*-Substituted Cinnamates (Pure Isomers) at Various Conditions
 Ratio.....cis/trans

Condition \ X	<i>p</i> -NO ₂ cis mp 144°	<i>p</i> -NO ₂ trans mp 94°	<i>o</i> -NO ₂ cis mp 77°	<i>p</i> -Br cis mp 84°	<i>p</i> -Cl cis mp 88°	<i>p</i> -MeO trans b ₂ 184°
In 0.1M-Et ₃ N-Bzl	1/1.62		2.05/1	1/2.55	1/3.40	1/5.51
In 0.1M-HCOOH-Bzl	none	none	none		none	none
In DMSO d ₆	1/1.21 (8 days)	1/1.18 (6 days)				
In DMSO (purified)	1/1.26 (141 hrs)		3.03/1 (1200 hrs)	1/1.87 (1224 hrs)		
Heating (bath 180 °C)	3.43/1 (3 hrs)		2.00/1 (80 min)	none (3 hrs)	none (3 hrs)	

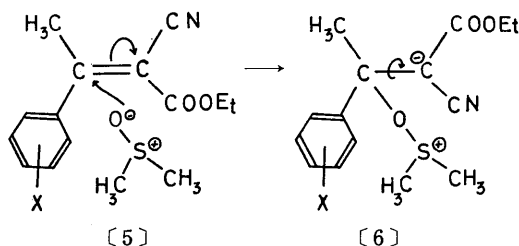
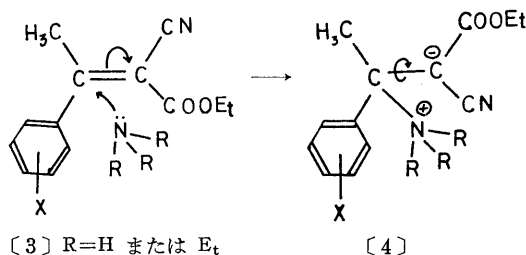
られる。この値は林³⁾のナトリウムエトキシド中での平衡比とも異なる値である。

$p\text{-NO}_2$ 体におけるジメチルスルホキシド中での平衡比がその生成比に近似することは興味深い。

ジメチルスルホキシド中における異性化の速さは図4に示すように $p\text{-NO}_2$ 体が非常に速く平衡点に達するのに、 $o\text{-NO}_2$ 体や $p\text{-Br}$ 体では非常に遅い。

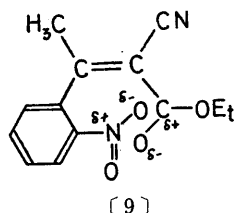
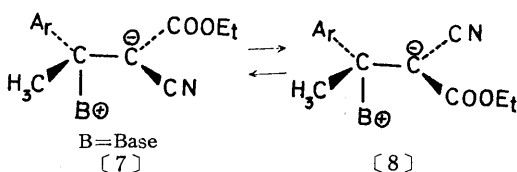
2.4. 異性化における反応機構の考察

トリエチルアミンおよびジメチルスルホキシド中での異性化には、中間体として〔4〕 $R=E_t$ 、〔6〕の構造を経るものと考えられる。また、Cope-Knoevenagel 反応条件下では〔4〕 $R=H$ である中間体が考えられる。この際の立体的な大きさの関係から一般に〔7〕、〔8〕の間に平衡が成立して、置換基 B (Base) が離脱する際にカルボアニオンの p 電子が π 結合形成へと変化する塩基触媒反応として理解出来る。



Cope-Knoevenagel 縮合反応において、あるいは種々の塩基触媒下の異性化または平衡化において、一般に〔7〕、〔8〕の中間体の立体配置内至は最終生成物の熱力学的安定性が、生成物のシス/トランス比を決定するものであるとすれば、ベンゼン環が回転障害を受けていない p -置換体および無置換体では当然より体積の大きいカルボエトキシ基とベンゼン環との相互作用の少ないトランス体が多く生じるはずであり、 β -位メチル基とベンゼン環とが立体障害を示すと考えられる o -置換体ではシス/トランス比は1に近いはずである。

これらの推論は Cope-Knoevenagel 反応 ($\text{Base}=\text{NH}_3$) の生成比と一致する。しかし、Base がより立体的に量高いトリエチルアミンの場合はシス、トランス比

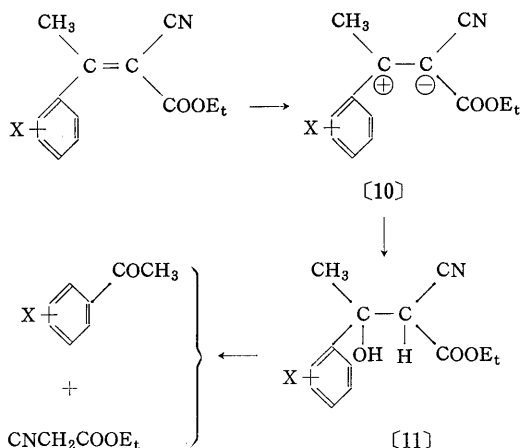


の傾向は変わらないが数値は極端になる。また、 $o\text{-NO}_2$ 体においてはそのシス体は〔9〕式のようにニトロ基とカルボエトキシ基とが静電的に引きあっているため、シス体の方がトランス体よりはるかに生成しよいと考えられる。

〔9〕式の理由はその赤外吸収が $\nu_{C=O}$ Nujol 1710cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ CHCl_3 1730cm^{-1} から、結晶中ではカルボニル基は分極が強くなり、長波長に吸収が移行していると考えられるからである。

異性化の速度において、 $p\text{-NO}_2$ 体ではその電子吸引性のためエチレン結合の分極〔10〕はより容易であり、異性化は早い。が、 $p\text{-MeO}$ 体ではその電子供与性のため分極し難く、 $o\text{-NO}_2$ 体では立体障害によるベンゼン環のねじれが大きくて、エチレン結合の分極に対するニトロ基の効果が少なくなっている、そのためにこれらの場合には異性化速度が遅くなっている。

これはまた、逆アルドール縮合において $p\text{-NO}_2$ 体の方が $o\text{-NO}_2$ 体よりも起りよい事とも一致する。



3. 実験

3.1. α -シアン- β -メチル- α - および p -置換ケイ皮酸エチル〔1〕

一般に α -シアン- β -メチル- α - および p -置換ケイ皮酸エチルは次のようにして得た。 α - または p -置換アセトフェノン0.1モル, シアン酢酸エチル0.6モル, 酢酸アンモニウム0.13モル, 酢酸0.5モルをナス型フラスコに入れ, 無水ベンゼン10mlを加えて連続水分離器をつけ, 油浴上浴温140~160°Cで18時間還流して水層約10mlを分取する。反応終了物は10%食塩水で洗い, 乾燥後ベンゼンを留去し, 残留物を蒸留する。

この結果は表1に示した。

3.2. NMR 測定

日本電子 C-60 (簡易型 60Mc) を使用, 試料は40~70mgを溶媒 0.4~0.5mlに溶解し, TMSを内部基準とした。

3.3. GLC 測定

東洋科学 GC-S7型を使用, α -シアン- β -イソプロピルケイ皮酸エチルの場合はポリエステル DS カラムを使用, ヘリウムガス入口圧力 0.6kg/cm², カラム温度165°C, チャート速度 5mm/minである。この結果, 保持時間 (RT) はシス体5.5分, トランス体7.0分であり, 両者のピークは完全に分離した。

その他の試料においては同条件においても分離出来ず, DC550 カラムを使用, ヘリウムガス入口圧力1.0kg/cm², 流速 48ml/min, カラム温度 240°C, チャート速度 10mm/minとした。この結果, 〔1〕X=H体においては, シス RT4.4分, トランス RT5.6分であり, 分離は不完全である。〔1〕X=p-Cl体では, シス RT7.6分, トランス RT9.0分と考えられるが, 分離は出来ない。

3.4. 〔1〕X=o-NO₂ 純シス体の Cope-Knoevenagel 反応条件下での異性化……水を分取しない場合:

30ml 容量のナス型フラスコに〔1〕X=o-NO₂ mp 77°C, 207mgを入れ, 酢酸 1.5g, 酢酸アンモニウム1g, 無水ベンゼン 20mlを入れ, 40cmの空気冷却管とその先端に塩化カルシウム管をつけた還流冷却器をつけて, 浴温150~160°Cに還流し, 所定の時間毎に反応混合物 0.4mlを採取し, そのまま NMR を測定した。

〔1〕X=p-NO₂ 純シス体 mp 144°Cについても同様に実験した。これらの結果は表5に示した。

3.5. 〔1〕X=o-NO₂ 純シス体の Cope-Knoevenagel 反応条件下での異性化

……水を分取する場合:

ナス型フラスコに〔1〕X=o-NO₂ mp 77°C 898mgを入れ, 酢酸 3g, 酢酸アンモニウム 2g, 無水ベンゼン 50ml を入れ, 連続水分離器をつけて, 浴温150~160°Cに還流し, 所定の時間において反応溶液 0.4ml づつを採取し, NMR を測定した。

〔1〕X=p-NO₂ mp 144°Cについても同様に実験した。これらの結果は表5に示した。

3.6. 〔1〕X=o-NO₂ 純シス体の紫外線照射による異性化

〔1〕X=o-NO₂ 純シス体 mp 77°C 395mgを50ml容量のナス型フラスコに入れ, 四塩化炭素 40mlを加え紫外線ランプ照射下, 19時間還流する。反応終了物は四塩化炭素を留去して 8mlに濃縮し, この溶液のまま NMR を測定した。結果シス 3.32/トランス1の比に異性化を示した。同条件において, 紫外線を照射しない場合は異性化を示さない。

紫外線照射は東芝理化学用水銀ランプ SHL-100UV 型および東芝理化学用水銀ランプ起動装置 SHL-1002型を使用し, 反応容器はカリ硝子製を用いた。

3.7. 〔1〕純シス体 X=p-NO₂ mp 144°C, o-NO₂ mp 77°C, p-Br, mp 84°C, p-Cl mp 88°Cの加熱による異性化

試料 0.1gを NMR 測定管に入れ, 180°Cの油浴中に浸して所定の時間加熱し, 溶媒 0.5mlに溶かして NMR を測定した。その結果は表6に記した。

3.8. 〔1〕X=p-MeO トランス体⁶⁾

α -シアン- p -メトキシケイ皮酸エチル mp 82~84°C 3gをエーテル 80mlに溶解し, ニトロソメチル尿素 2gから作ったジアゾメタン⁷⁾のエーテル溶液 10mlを加えて1時間30分室温に放置し, エーテルを留去してのち蒸留した。〔1〕X=p-MeO b₂ 184°C 収量 1.400g (収率45%), 本品は NMR からシス1/トランス14.1の比である。

本研究において終始御懇篤な御指導をいただいた大阪市立大学三輪外史郎教授に厚く御礼申し上げます。

文 献

- (1) 永井八, 名古屋工業大学学報, **20**, 153(1968)
- (2) R. Carrié, M. Dèlepine, *Compt. Rend.*, **247**, 287 (1958)
R. Carrié, *Bull. Soc. Sci. Bretagne*, **37**, 5(1962)

- R. R. Le Guellec, D. Vandeven, R. Carriè, *Compt. Rend.*, **257**, 21, 24(1963)
- (3) T. Hayashi, *J. Org. Chem.*, **31**, 3253(1966)
- (4) 永井八, 三輪外史郎, 日本化学会第18年会発表, 講演要旨集 P.242(1965)
- 永井八・三輪外史郎, 日化, **89**, 967(1968)
- (5) A. C. Cope, C. M. Hoffmann, C. Wyckoff, E. Hardenbergh, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3452(1941)
- (6) R. Carriè, *Compt. Rend.*, **260**, 3102(1965)
- (7) *Org. Syn. Coll I*, P.165