

# $\alpha$ -シアン- $\beta$ -メチル- $p$ -置換ケイ皮酸エチル類の紫外吸収 および核磁気共鳴スペクトル

(特にベンゼン環プロトンにおける加成性)

永 井 八

化 学 教 室  
(1968年9月7日受理)

## UV and NMR Spectrum Studies of Ethyl $\alpha$ -Cyano- $\beta$ -Methyl- $p$ -Substituted Cinnamates, The Additivity of their Aromatic Proton Signals

Wakatu NAGAI

Department of Chemistry  
(Received September 7, 1968)

NMR spectrum of ethyl  $\alpha$ -cyano- $\beta$ -methyl- $p$ -substituted cinnamates ( $X = \text{NO}_2, \text{Br}, \text{Cl}, \text{Me}, \text{MeO}$ ) shows that the  $\beta$ -Me and ester- $\text{E}_t$  signals of the *cis* isomer appear at higher field than those of the *trans* isomer.

The chemical shifts of aromatic protons of the ester are determined to  $A_2B_2$  type by strength and direction of the substituent effect of  $T_M$  (ethyl  $\alpha$ -cyanoisocrotonate),  $C_M$  (ethyl  $\alpha$ -cyanocrotonate) and  $p$ -substituent.

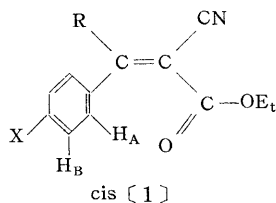
A difference ( $\Delta H_{AB}$ ) of the chemical shifts for ring proton between  $H_A$  and  $H_B$  showed additivity. Consequently, the difference of the *cis*  $\Delta H_{AB}$  and the *trans*  $\Delta H_{AB}$  gives a constant value (about 12~13 cps in  $\text{CDCl}_3$ ).

On these facts, it can be concluded that aromatic proton  $H_A$  suffers diamagnetic anisotropy of the twisted carbonyl group of the *cis* isomer.

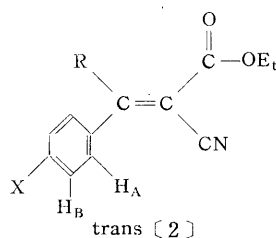
The results of UV absorption gives the twisted conformation of the benzene rings, and the twisted angle is larger in the *cis* isomer than the *trans* isomer.

### 1. 緒 論

$\alpha$ -シアン- $\beta$ -メチル- $p$ -置換ケイ皮酸エチル類のシス-トランス異性に関する研究は Carriè<sup>1)</sup> により赤外および紫外吸収によりなされている。Carriè は  $p$ -置換アセトフェノンとシアン酢酸エチルとの Cope-Knoevenagel 反応<sup>2)</sup> で  $p$ -H, Cl, Me, MeO,  $\text{NO}_2$  の物質につき、一連の縮合物、 $\alpha$ -シアン- $\beta$ -メチル- $p$ -置換ケイ皮酸エチルを得ており、



シス体 [1] ( $R = \text{CH}_3$ ) の  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  は短波長 (例  $X = \text{NO}_2$  1735 $\text{cm}^{-1}$ ) であり、トランス体 [2] ( $R = \text{CH}_3$ ) では



長波長 (例  $X = \text{NO}_2$  1728 $\text{cm}^{-1}$ ) にあられることを述べている。また、紫外吸収  $\lambda_{\text{max}}$  290~340 $\text{m}\mu$  の吸光係数 ( $\epsilon$ ) はトランス体の方がシス体のそれより大きいことを記している。

Hayashi<sup>3)</sup> は Cope-Knoevenagel 反応で生成した一連の物質 (主としてメチルエステル) の塩基触媒平衡下における NMR スペクトルを測定して、トランス体の  $\beta$ -位のメチル基およびエステルアルキル基はシス体のそれらより低磁場側にあられることを明らかにした\*1。ま

\*1 Hayashi の帰属は Jackmann et. al. *J. Chem. Soc.*, 1960, 2886 を根拠とする NMR だけの方法による。

たそのエステルのメチルシグナルの積分強度比からシス-トランスの平衡比を測定した。

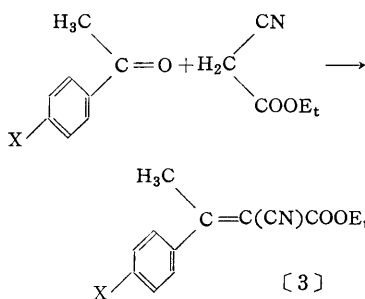
永井・三輪<sup>4)5)</sup>は  $\alpha$ -シアン- $\beta$ -メチル-*o*-ニトロケイ皮酸エチルを接触水素化して閉環し、シス体からは1-オキシ-3-シアン-4-メチルカルボスチリルが、トランス体からは2-アミノ-3-カルボエトキシ-4-メチルキノリン-N-オキシドが生成することから、一連の  $\alpha$ -シアン- $\beta$ -メチルケイ皮酸エチル類の赤外、紫外および NMR スペクトルと関係づけて、NMR における Hayashi<sup>3)</sup> のシス、トランスの帰属および赤外吸収や紫外吸収にもとづく Carriè<sup>1)</sup> の帰属の正しいことを明らかにした。さらに永井・三輪<sup>5)</sup> は Cope-Knoevenagel 反応が反応条件下における縮合エステルの熱力学的平衡比としてシス、トランスの生成比を与えることを明らかにした。

本報においては、Hayashi<sup>3)</sup> の報文にない  $\alpha$ -シアン- $\beta$ -メチル-*p*-置換ケイ皮酸エチル類の NMR スペクトルの解析とその立体化学的考察について述べる。

## 2. 実験結果の考察

### 2.1. $\alpha$ -シアン- $\beta$ -メチル-*p*-置換ケイ皮酸エチル類の作製

$\alpha$ -シアン- $\beta$ -メチル-*p*-置換ケイ皮酸エチル類は Cope の条件<sup>2)</sup>により合成した。すなわち、*p*-置換アセトフェノンとシアン酢酸エチルをベンゼン溶媒中で酢酸アンモニウムと酢酸とを触媒として、連続水分離器をつけて浴温140~160°Cに18時間還流し、水層<sup>2)</sup>を分取して縮合物を得た。



式1

$X=\text{NO}_2$  体は蒸留不能であり、溶媒およびシアン酢酸エチルを留去ののち、粗生成物につき NMR スペクトルを測定した。この条件下で本品は異性化せず、 $\beta$ -位メチルシグナルの強度比によりシス、トランスの生成比を求めることが出来る。さらに分別再結晶により、すでに Carriè<sup>1)</sup>により得られている純粋なシス体 mp 144°C と純粋なトランス体 mp 94°C を得て、NMR スペクトルを粗生成物の NMR スペクトルと比較して、トランス体の一組がシス体の一組より低磁場側であることを認めた。その結果は *o*- $\text{NO}_2$  体における永井・三輪<sup>4)5)</sup>の化学的な

シス、トランスの証明と NMR スペクトルの帰属とに一致している。

$X=\text{Br}$  体においてはシアン酢酸エチルを留去して得た残留粗結晶は *p*- $\text{NO}_2$  体よりも早くトランス $\rightarrow$ シスの異性化がみられるので、反応終了物はベンゼンを留去後シアン酢酸エチル溶液のまま NMR を測定して生成比を求めた。本品の純シス体は mp 84°C の結晶として得たが、純トランス体は単離していない。

$X=\text{Cl}$ ,  $\text{MeO}$  体については蒸留、加熱、および純粋な状態での放置においてもシス、トランス比の変化はみられないので、縮合反応生成物を蒸留して精製したものにつき NMR を測定した。

これらの収量および生成比は表1に示した。

Table I. Yield and Isomeric Ratio of the Products of Cope-Knoevenagel Condensation of *p*-Substituted Acetophenones

Ketones	Products b. p.	Yield	cis/trans	Condition of NMR Measurement
$X=\text{NO}_2$	5 <sup>g</sup>	— °C	11 <sup>g</sup>	1/2.03 in Bzl
Br	21	b <sub>8</sub> 180-4	29.7	1/1.83 in $\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$
Cl	13.9	b <sub>4</sub> 164-8	15.5	1/1.42 in $\text{CCl}_4$
$\text{MeO}$	15	b <sub>4</sub> 180	15	1/1.62 in $\text{CCl}_4$

	cis m.p.	trans m.p.	Secondary Products m. p., Yield
$X=\text{NO}_2$	114°C	94°C	249—252°C, 492mg
Br	84	—	253—254, 726
Cl	88	44	218—220, 267
$\text{MeO}$	—	—	190—191, 858

### 2.2. $\alpha$ -シアン- $\beta$ -メチル-*p*-置換ケイ皮酸エチル類の NMR スペクトルおよび紫外吸収スペクトル

図1には  $X=\text{NO}_2$ , Br, Cl,  $\text{Me}^*3$ ,  $\text{MeO}$  の物質につき、[3]の NMR スペクトルを示した。また、いろいろな溶媒中で測定した化学シフトは表2に示した。とくにベンゼン環プロトンの化学シフトについては  $H_A$  と  $H_B$  との差を求めて表3に示した。また紫外吸収は図2と表4に示した。

表4において、 $\lambda_{\text{max}}$  280~330<sup>m $\mu$</sup>  の吸収はベンゼン環と側鎖の  $\alpha$ -シアニクロトン酸エチル基 ( $C_M$ ) または  $\alpha$ -シアンイソクロトン酸エチル基 ( $T_M$ ) とが共役して生じた吸収であり、 $\lambda_{\text{max}}$  220~225<sup>m $\mu$</sup>  の吸収は  $C_M$  または  $T_M$  にもとづく吸収である。

\*2 水層には酢酸アンモニウムおよび酢酸を含む

\*3  $X=\text{Me}$  体は関学院大林章司氏から供与をうけた。

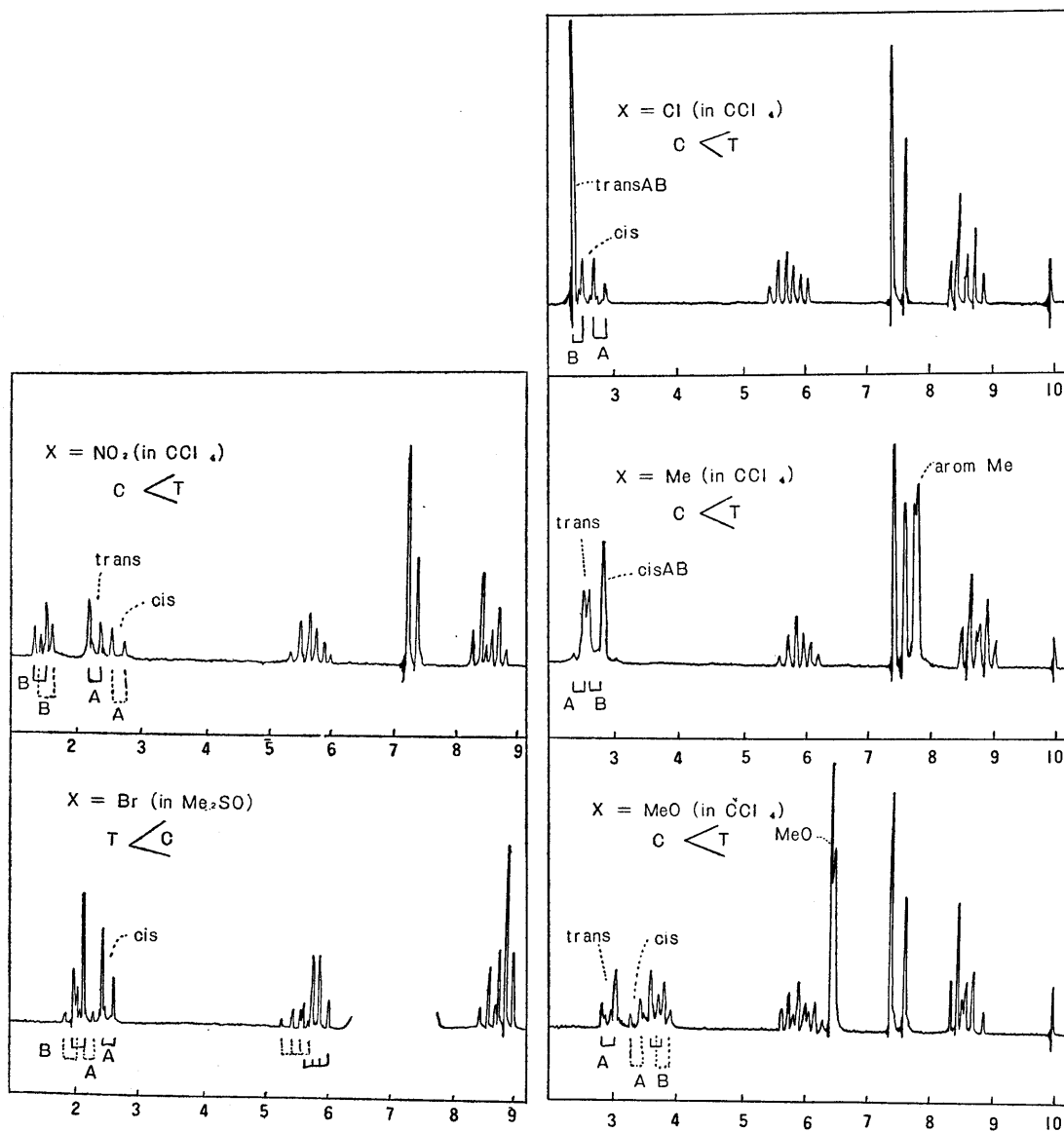


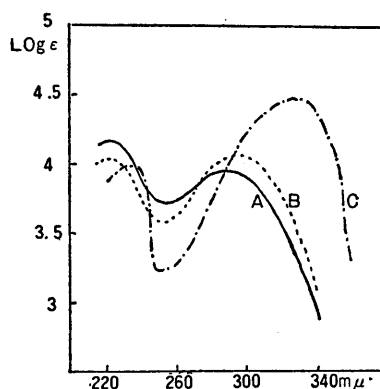
Fig 1. NMR Spectra of Ethyl  $\alpha$ -Cyano- $\beta$ -Methyl- $p$ -Substituted Cinnamates  
 60  $M_c \tau$  Value, TMS Standard

**Table I.** Chemical Shifts of Ethyl  $\alpha$ -Cyano- $\beta$ -Methyl-*p*-Substituted Cinnamates (60  $M_C$   $\tau$  Value) C...cis, T...trans

Ester	Solvent	Isomer	Arom. Me or MeO	$\beta$ -Me	Ester CH <sub>2</sub>	Ester CH <sub>3</sub>	
X=NO <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	C	—	7.42	5.74	8.75	
		T	—	7.27	5.59	8.57	
	CDCl <sub>3</sub>	C	—	7.39	5.78	8.79	
		T	—	7.24	5.54	8.59	
	Bzl	C	—	7.89	6.14	9.13	
		T	—	7.64	5.85	8.85	
	Me <sub>2</sub> SO	C	—	—	5.92	8.95	
		T	—	—	5.62	8.65	
	X=Br	CCl <sub>4</sub>	C	—	7.45	5.84	8.82
			T	—	7.29	5.60	8.59
CDCl <sub>3</sub>		C	—	7.47	5.82	8.84	
		T	—	7.30	5.60	8.62	
Me <sub>2</sub> SO		C	—	—	5.80	8.92	
		T	—	—	5.55	8.62	
X=Cl	CCl <sub>4</sub>	C	—	7.50	5.89	8.84	
		T	—	7.35	5.67	8.62	
	CDCl <sub>3</sub>	C	—	7.44	5.80	8.82	
		T	—	7.12	5.57	8.60	
	Me <sub>2</sub> SO	C	—	—	5.89	8.97	
		T	—	—	5.62	8.69	
X=CH <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	C	7.67	7.57	6.00	8.90	
		T	7.69	7.42	5.77	8.65	
	CDCl <sub>3</sub>	C	7.65	7.49	5.87	8.89	
		T	7.65	7.34	5.64	8.65	
X=MeO	CCl <sub>4</sub>	C	6.20	7.52	5.90	8.84	
		T	6.19	7.37	5.75	8.64	
	CDCl <sub>3</sub>	C	6.17	7.45	5.85	8.84	
		T	6.17	7.34	5.60	8.64	
	Bzl	C	6.67	7.89	6.14	9.17	
		T	6.67	7.59	5.94	8.95	
	Me <sub>2</sub> SO	C	6.15	—	5.90	8.90	
		T	6.15	—	5.70	8.67	

**Table II.** Chemical Shifts of Aromatic Protons of Ethyl  $\alpha$ -Cyano- $\beta$ -Methyl-*p*-Substituted Cinnamates (60  $M_C$   $\tau$  value,  $\Delta$  ppm)

Solvent	X	cis			trans			$\Delta \Delta_{ct}$
		H <sub>A</sub>	H <sub>B</sub>	$\Delta_C$	H <sub>A</sub>	H <sub>B</sub>	$\Delta_t$	
CCl <sub>4</sub>	NO <sub>2</sub>	2.16	1.64	0.97	2.29	1.52	0.77	0.20
	Cl	2.84	2.62	0.22	2.52	2.52	0.00	0.22
	Br	2.79	2.39	0.40	2.52	2.27	0.25	0.15
	MeO	2.84	3.19	-0.35	2.50	3.07	-0.57	0.22
	Me	3.04	2.97	0.07	2.72	2.85	-0.13	0.20
CDCl <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	2.53	1.57	0.96	2.27	1.53	0.74	0.22
	Cl	2.75	2.52	0.23	2.47	2.47	0.00	0.23
	Br	2.82	2.37	0.45	2.55	2.29	0.26	0.19
	MeO	2.85	3.12	-0.27	2.54	3.07	-0.53	0.26
	Me	2.84	2.75	0.09	2.57	2.69	-0.12	0.21
Me <sub>2</sub> SO	NO <sub>2</sub>	2.33	1.65	0.69	2.11	1.54	0.57	0.12
	Cl	2.52	2.40	0.12	2.25	2.25	0.00	0.12
	Br	2.52	2.20	0.32	2.29	2.12	0.17	0.15
	MeO	2.72	3.02	-0.30	2.45	2.95	-0.50	0.20

**Fig 1.** Ultraviolet absorption Spectra of Ethyl  $\alpha$ -Cyano- $\beta$ -Methyl-*p*-Bromocinnamate (cis...A, trans...B,) and Ethyl  $\alpha$ -Cyano-*p*-Bromocinnamate (trans...C) (in EtOH)

**Table IV.** Ultraviolet Absorption Maximum of Ethyl  $\alpha$ -Cyano- $\beta$ -Methyl-*p*-Substituted Cinnamates (in EtOH)  
M...mix, C...cis, T...trans, N...Calcd. from NMR Signal

X	Isomer	$\lambda$ max (log $\epsilon$ )	$\lambda$ max (log $\epsilon$ )	Remarks
Cl	M	—	290m $\mu$ (4.00)	C 1/T 1.42
	C	217m $\mu$ (4.14)	288 (3.19)	
	T	—	290 (4.06)	N
Br	M	223 (4.06)	293 (4.09)	C 1/T 3.20
	C	219 (4.16)	288 (3.93)	
	T	223 (4.03)	293 (4.13)	N
MeO	M	224 (4.14)	322 (4.11)	C 1/T 1.26
	C	224 (4.26)	322 (4.10)	N
	T	225 (4.01)	327 (4.12)	
NO <sub>2</sub>	C	—	280 (4.10)	
	T	245 (3.89)	282 (4.15)	

Howes ら<sup>6)</sup>は  $\alpha$ -シアン-*o*-置換ケイ皮酸について幾何異性構造を研究し, Zabicky ら<sup>7)</sup>は  $\alpha$ -シアン-*p*-置換ケイ皮酸エチル類 (R=H) [4] の生成における Cope-Knoevenagel 反応の動力学的および赤外, 紫外吸収について研究した。いづれも [4] においてはトランス体のみが存在していることを明らかにしている。また, Patai ら<sup>8)</sup>は cis- $\alpha$ -シアン- $\beta$ -*o*-メトキシフェニルアクリル酸エチルをその酸の銀塩から合成し, そのトランス体への異性化を研究した。Patai らの紫外吸収の比較は  $\lambda_{\max}$  300m $\mu$  付近においてトランス体の方が強いことを述べている。

著者は Braude<sup>9)</sup>の式を用いて [4] の  $\lambda_{\max}$  300m $\mu$  付近の吸光係数と [1] および [2] の  $\lambda_{\max}$  280~300m $\mu$  付近の吸光係数との比較から, [1] および [2] のベンゼン環のねじれの角 ( $\theta$ ) を推定した。この場合, [4] においてはベンゼン環と側鎖の  $\alpha$ -シアンアクリル酸エチル基 (T<sub>H</sub>) とは同一平面にあり,  $\theta=0$  であると推定している。この結果を表5に示した。

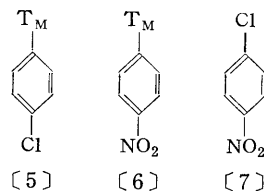
表5の結果, ベンゼン環はいづれの分子中においても溶液状態では自由回転しているが, その回転の速度は NMR でベンゼン環プロトンが AB 型に近似する程早く, しかも紫外吸収で側鎖 (T<sub>H</sub>) とは共役する程電子移動の速度よりは遅い。そして  $\theta$  は確率的に最も多く存在するベンゼン環のねじれの位置を示すものと考えられる。

**Table V.** The Twisted Angles of Benzene Ring in Ethyl  $\alpha$ -Cyano- $\beta$ -Methyl-*p*-Substituted Cinnamates which are Calculated from UV Max.  $\epsilon/\epsilon_0 = \cos^2 \theta$

X	$\beta$ -H [11]	$\beta$ -Me [1] and [2]			
	trans	cis		trans	
	$\epsilon_0$	$\epsilon$	$\theta$	$\epsilon$	$\theta$
MeO	29200	12000	50	13200	48
Cl	21800 <sup>7)</sup>	8000	53	11400	44
Br	26800	8550	56	13500	44
NO <sub>2</sub>	18300 <sup>7)</sup>	12550	34	13950	29

### 2.3. ベンゼン環プロトンの化学シフトの加成性

図1の NMR スペクトルにおいて, X=Cl(mix)のベンゼン環 H が 449 cps に異常に強いのは, トランス体のそれが一本にあらわれることによる。すなわち, [5] において T<sub>M</sub> と Cl とがベンゼン環 H の化学シフトに対して同じ効果をもたらしていると考えられる。それを無置換ベンゼン (2.734  $\tau$  in CCl<sub>4</sub><sup>10)</sup> を基準として, 置換基の共鳴効果, 誘起効果, 異方性等にもとづく低磁場シフトの効果と考えるならば, X=NO<sub>2</sub> トランス体 [6] における H<sub>A</sub> と H<sub>B</sub> との化学シフト差  $\Delta H_{AB}$  (著者実測値 46 cps in CCl<sub>4</sub>, 34 cps in Me<sub>2</sub>SO) と *p*-ニトロクロロベンゼン [7] の  $\Delta H_{AB}$  (著者実測値 40 cps in CCl<sub>4</sub>, 30 cps in Me<sub>2</sub>SO) とが等しくなり, 加成性が成立するはずである。実測値はその推定値に近い。



このことは多くの化合物について適用される。例えば *p*-ニトロアセトフェノンの  $\Delta H_{AB}$  は著者実測値 12 cps in CCl<sub>4</sub> であるが, これから *p*-クロロアセトフェノンの  $\Delta H_{AB}$  は

$$N-C=40$$

$$N-A=12 \text{ から}$$

$$\Delta H_{AB}=A-C \text{ となる}$$

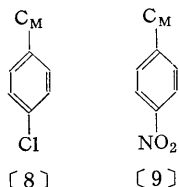
(ただし, N...ニトロの効果, C:クロルの効果, A...アセチルの効果)

$$\Delta H_{AB}=(N-12)-(N-40)=28 \text{ cps と推定される。}$$

実際, 同一溶媒中において *p*-クロロアセトフェノンの実測値<sup>11)</sup>は 26 cps である。

同様なことを  $\alpha$ -シアン- $\beta$ -メチル-*p*-置換ケイ皮酸エチ

ルのシス体〔1〕(R=CH<sub>3</sub>)とトランス体〔2〕(R=CH<sub>3</sub>)について検討すると、X=Clにおいて、〔8〕の $\Delta H_{AB}$ は表2から13 cps (in CCl<sub>4</sub>)であり、それはC<sub>M</sub>がT<sub>M</sub>よりベンゼン環Hを低磁場シフトさせる力が13 cpsだけ弱いことを示す。これはX=NO<sub>2</sub>におけるトランス体〔6〕とシス体〔9〕とにおいても両者の $\Delta H_{AB}$ の差( $\Delta\Delta_{ct}$ )は12 cpsとなる。



このことは、*p*-置換基が同一である場合には、 $\Delta H_{AB}$ の差( $\Delta\Delta_{ct}$ )は次式によってXに無関係となることを示す。

$$\Delta_c = S_{o:c} + S_{m:x} - S_{o:x} - S_{m:c}$$

$$\Delta_t = S_{o:t} + S_{m:x} - S_{o:x} - S_{m:t}$$

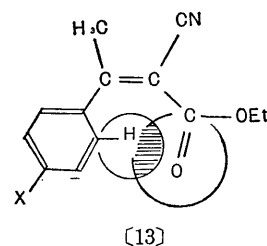
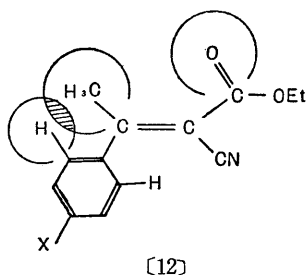
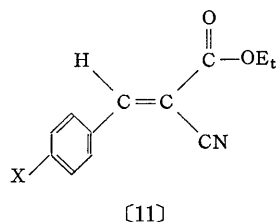
$$\Delta\Delta_{ct} = S_{o:c} - S_{o:t} - (S_{m:c} - S_{m:t}) \quad \text{式2}$$

ただし、 $S_{o:c}$ はシス体におけるオルト位プロトン(H<sub>A</sub>)に対するC<sub>M</sub>の置換基効果、 $S_{m:x}$ は置換基Xのメタ位プロトン(H<sub>A</sub>)に対する置換基効果、 $S_{o:x}$ は置換基Xのオルト位プロトン(H<sub>B</sub>)に対する置換基効果、 $S_{m:c}$ はシス体のメタ位プロトン(H<sub>B</sub>)に対するC<sub>M</sub>の置換基効果、 $S_{o:t}$ はトランス体のオルト位プロトン(H<sub>A</sub>)に対するT<sub>M</sub>の置換基効果、 $S_{m:t}$ はトランス体のメタ位プロトン(H<sub>B</sub>)に対するT<sub>M</sub>の置換効果、 $\Delta_c$ および $\Delta_t$ はシス体およびトランス体におけるH<sub>A</sub>、H<sub>B</sub>の化学シフト差、 $\Delta\Delta_{ct}$ は $\Delta_c$ と $\Delta_t$ との差である。

表2において、 $\Delta\Delta_{ct}$ が同一溶媒中においてはどの置換基の場合も約12~13 cpsと一定した値となっていることを式2は根拠づける。

ベンゼン環プロトンの化学シフトにおける加成性の研究はDiel<sup>12)</sup>、Martin<sup>13)</sup>、Smith<sup>14)</sup>の文献があるが、彼らはいずれも個々の置換基について絶対的な置換基効果の数値を求めている。しかし、ケイ皮酸誘導体については未だ扱われていない。著者は本報においては個々の置換基効果や溶媒効果を求めることなく、同一溶媒中における*p*-置換体の $\Delta H_{AB}$ だけを対象とした\*3。この結果は、一連の $\alpha$ -シアン-*p*-置換ケイ皮酸エチル類のベンゼン環プロトンの帰属に役立つ、 $\alpha$ -シアン- $\beta$ -メチル-*p*-メチルケイ皮酸エチル〔10〕のシス体における*p*-位メチル基の効果とC<sub>M</sub>の効果とが近似していることや、X=M<sub>e</sub>O, CH<sub>3</sub>においてはH<sub>A</sub>とH<sub>B</sub>のシグナルの位置がX=NO<sub>2</sub>, Cl, Br体における場合のそれとは高磁場、低磁場が逆になることも裏付けられる。

## 2.4. 立体化学的考察



$\alpha$ -シアン-*p*-置換ケイ皮酸エチル類〔11〕はトランス体が安定で、Pataiら<sup>7)8)</sup>によりKnoevenagel反応(エタノール中ピペリジン触媒)で多く得られているがいずれもトランス体だけであり、著者がCope-Knoevenagel反応(ベンゼン中酢酸アンモニウム-酢酸触媒)で得たものもNMRは単一である。

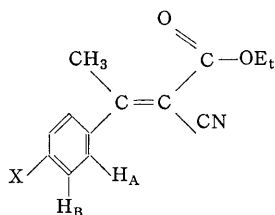
前節の紫外吸収においてこの〔11〕の分子はベンゼン環と $\alpha$ -シアンアクリル酸エチルとが同一面であると仮定している。しかし、 $\beta$ -位がメチルに代ると〔12〕のように $\beta$ -位メチル基とベンゼン環Hとが幾分立体障害を生じ、ベンゼン環はねじれる。さらにシス体〔13〕ではカルボエトキシ基の立体的作用を考えねばならず、カルボエトキシ基もねじれるであろうがベンゼン環も大きくねじれる。したがって立体的に〔13〕は〔12〕よりも不利である。このことは紫外吸収から算出したベンゼン環のねじれの角 $\theta$ にもあらわれている。

また、Cope-Knoevenagel反応では縮合生成物がこの反応条件下でのシス、トランスの熱力学的平衡混合物として得られるものであって、*p*-置換体では生成比はいずれもトランス>シスであることも一致する。

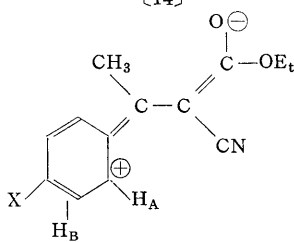
次にこのベンゼン環のねじれをベンゼン環プロトンのNMRから考察する。

\*3 T<sub>H</sub>、T<sub>M</sub>、C<sub>M</sub>を含めて*p*-置換ケイ皮酸エチル類における置換基効果の相対値の研究は統報<sup>15)</sup>の予定

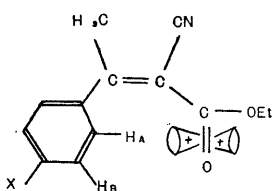
前節のベンゼン環プロトン  $H_A$ ,  $H_B$  の化学シフト差について検討すると,  $p$ -位の置換基を同一とする場合, いずれもシス体の  $H_A$  はトランス体の  $H_A$  に比して高磁場側にシフトを受けている。その理由を分子構造から考察する。



[14]



[15]



[16]

ベンゼン環プロトンを遮蔽または反遮蔽する効果は  $Cl$ ,  $Br$  等の異方性効果<sup>16)</sup> や  $M_eO$ ,  $NO_2$  における共鳴効果がそれらの誘起効果に比して大きいものと考えられる。またオルト位に対する効果の方がメタ位に対する効果よりは置換基効果が大きい。

$\alpha$ -シアンクロトン酸エチル残基が  $H_A$  を低磁場シフトさせる一つの原因として  $T_M$  については [15] のような共鳴効果の寄与が  $C_M$  よりは大きいと考えられる。その理由は表5で示したようにトランス体は  $\lambda_{max}$  300 $\mu$  付近の吸収強度がシス体のそれよりも強いことから, またそれから算出した  $\theta$  から明らかなように, シス体よりは分子全体の平面性が良いことから推定される。

シス体においてはカルボエトキシ基とベンゼン環の立体障害のために相互のねじれが大きく, Carriè<sup>1)</sup> や Zabicky<sup>7)</sup> も指摘しているようにシス体の  $\nu_{C=O}$  Nujol はトランス体のそれよりも短波長である。紫外吸収でもベンゼン環のねじれの角  $\theta$  はトランス体のそれよりも大きい。それ故にシス体においては [15] のような寄与は少ないことが考えられる。それがシス体の  $H_A$  をトランス体の  $H_A$  より幾分高磁場シフトさせている一つの原因と

考えられる。

さらに, [16] で示したようにシス体のカルボエトキシ基のねじれはそのカルボニル基の異方性が反磁性効果として  $H_A$  におよぶことも考えられる。シス体の  $H_A$  の化学シフトは, カルボエトキシ基やシアン基の電子吸引性が強い  $H_A$  におよぶと考える [15] の型よりはむしろ, シス体のカルボニル基の異方性が  $H_A$  におよぶとする [16] の寄与の方が大きいのではなからうか。

### 3. 実験

#### 3.1. $\alpha$ -シアン- $\beta$ -メチル- $p$ -置換ケイ皮酸エチル

一般に  $\alpha$ -シアン- $\beta$ -メチル- $p$ -置換ケイ皮酸エチルは次のようにして得た。 $p$ -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 100 $m\ell$  を加えて連続水分離器をつけ, 油浴上, 浴温 140~160°C に 18 時間還流して水層約 10 $m\ell$  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, さらに減圧でシアン酢酸エチルを留去し,  $p$ -ニトロ体は残留物を 95% エタノールから再結晶したが,  $p$ -ブロム,  $p$ -クロル,  $p$ -メトキシ体は残留油状物を蒸留した。純シス体, 純トランス体および二次縮合物<sup>17)</sup> は分別再結晶 (エタノール溶媒) で得た。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 60 $M_c$ ) を使用, 試料は 40~70 $mg$  を溶媒 0.4~0.5 $m\ell$  に溶解し, TMS を内部基準とするか, または溶媒ジメチルスルホキシドの <sup>13</sup>C-H のサイドバンド 221 cps を基準とした。

#### 3.3. UV 測定

日立 EPI-2 型を使用, 試料 100~200 $\gamma$  を 95% エタノール 25 $m\ell$  に溶解して測定した。

本研究において終始御懇篤な御指導と御鞭撻をいただいた大阪市立大学三輪外史郎教授, 終始多大の御助言と御鞭撻をいただいた恩師大阪市立大学目武雄教授に深く感謝致します。また本稿を草するに当り御助言いただいた名古屋工業大学水野三郎教授に厚く御礼申し上げます。

### 文 献

- (1) R. Carriè, M. Delèpine, *Compt. Rend.*, **247**, 287 (1958)  
R. Carriè, *Bull. Soc. Sci. Bretagne*, **37**, 5 (1962)  
R. R. Le Guellec, D. Vandeven, R. Carriè, *Compt Rend.*, **257**, 21, 24 (1963)
- (2) A. C. Cope, C. M. Hoffmann, C. Wyckoff, E. Hardenbergh, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3452 (1941)

- (3) T. Hayashi, *J. Org. Chem.*, **31**, 3253 (1966)
- (4) 永井 八・三輪外史郎, 日本化学第18年会発表, 講演要旨集 p. 242 (1965年)
- (5) 永井 八・三輪外史郎, 日化, **89**, 967 (1968)
- (6) W. Baker, C. S. Howes, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 119
- (7) S. Patai, J. Zabicky, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2030  
J. Zabicky, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 683
- (8) S. Patai, Z. Rappoport, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 396  
Z. Rappoport, C. Degani, S. Patai, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4513
- (9) E. A. Braude, F. Sondeheimer, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 3754
- (10) Tiers, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1151 (1958)  
F. A. Bovey, *NMR Data for Org. Compd.*, Vol. **1**, p. 119 (1967)
- (11) F. A. Bovey, *NMR Data for Org. Compd.*, Vol. **1**, p. 200 (1967)
- (12) P. Diehl, *Helv. Chim. Acta.*, **44**, 829 (1961), **45**, 568 (1962)
- (13) Martin の学位論文であり  
B. P. Dailey, A. Gawer, W. C. Neikam, *Discussions Faraday Soc.*, **34**, 18 (1962) を参照した。
- (14) G. W. Smith, *J. Molecular Spectr.*, **12**, 146 (1964)
- (15) 平田優美子・永井 八・水野三郎, 日本化学会東海支部大会発表 (1968年10月), 講演要旨集 (有機合成化学) p.24
- (16) H. Spiesscke, W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, **35**, 731 (1961)
- (17) 永井 八, 日化, **89**, 819 (1968)