

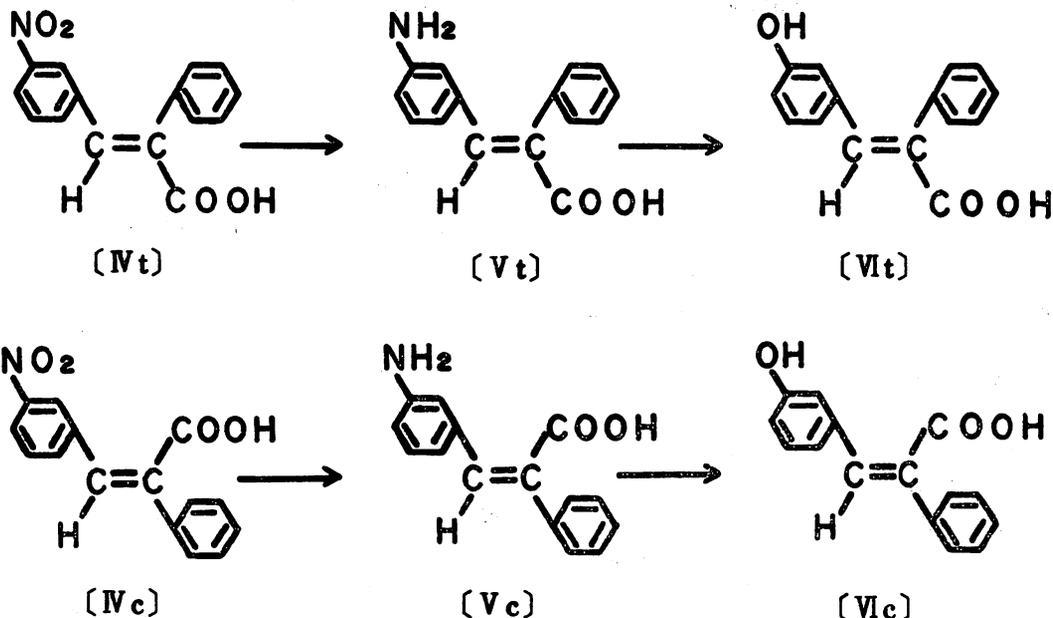


*cis* 構造をとらないことがわかる<sup>1)</sup>。

## 2・2 *trans, cis*- $\alpha$ -フェニル-*m*-ヒドロキシケイ皮酸〔Vt〕, 〔VIc〕の合成

*trans*-*m*-ニトロケイ皮酸〔IVt〕を同様に接触還元して、好収率でアミノ置換体〔Vt〕を得る、〔Vt〕をジア

ゾ化、加水分解してヒドロキシ置換体〔VIc〕を得る。同様に *cis*-*m*-ニトロケイ皮酸〔IVc〕を還元して〔Vc〕とし、〔Vc〕をジアゾ化、加水分解すると、この場合はキノン型の共鳴構造をとらないので *cis*-*m*-ヒドロキシ- $\alpha$ -フェニルケイ皮酸〔VIc〕を得る。



## 3. 実験

生成物の  $\alpha$ -フェニルケイ皮酸類の再結晶溶媒と物性を表1に示す。融点は末補正值である。IRの測定はKBr錠剤法により、日立赤外線分光光度計EPI-G2型を使用した。UVの測定はエタノール溶液により、日立分光光度計124型を用いた。化合物の同程は融点のほか、IRを併用した。

### 3・1 $\alpha$ -フェニルニトロケイ皮酸類の合成

Fieser<sup>6)</sup>およびKetchamら<sup>3)</sup>の方法により、*p*-ニトロベンズアルデヒド20.0gとフェニル酢酸18.8gをトリエチルアミン20ml-無水酢酸20ml中で加熱還流し、抽出後pHにより分離して〔It〕21.7gと〔Ic〕8.9gを得た。〔It〕10.0gをトリエチルアミン80ml-無水酢酸80ml中で24時間加熱還流し、約50%を〔Ic〕に異性化した。

\*文献値 2), 3), 4) mp 192°C, mp 189~190°C, mp 189°C。

\*\*文献値 1.5) mp 170~171°C, mp 174°C)

同様にフェニル酢酸と*m*-ニトロベンズアルデヒドの反応で〔IVt〕18.2gと〔IVc〕16.6gを得た。

### 3・2 $\alpha$ -フェニルニトロケイ皮酸類の還元

$\alpha$ -フェニルニトロケイ皮酸類〔It〕, 〔Ic〕, 〔IVt〕および〔IVc〕10.0gを200mlメタノールに溶解し、10.0gより調製したRa-Ni(W-6)を加え、室温で約5時間接触還元すると2.8~3.0モルの水素を吸収した。触媒をろ過して濃縮し、それぞれ対応するアミノ置換体〔Vt〕, 〔Vc〕, 〔Vt〕および〔Vc〕を7.7~8.2g得た。

### 3・3 $\alpha$ -フェニルアミノケイ皮酸類のジアゾ化と加水分解

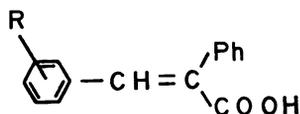
〔Vt〕5.0gに濃塩酸20mlを加え、これを4~5°Cに冷却したNaNO<sub>2</sub>溶液(1.5gを水5mlに溶かす)にまぜながら滴下した、その温度で1時間かきまぜた後500mlの沸とう水にかけた。放冷して析出する〔IIIc〕4.4gを得た。ジメチル硫酸でメチル化し、エタノールから再結晶してmp 188~189°C(文献値<sup>2,3,4)</sup> 192°C, 188~190°C, 189°C)。無水酢酸-ピリジンでアセチル化し、ベンゼンから再結晶してmp 170~171°C(文献値<sup>1,2)</sup> 170~171°C, 174°C)。cis体〔Vc〕を同様に操作して、ほぼ同収

率で〔Ⅲt〕を得た。このものは〔Ⅱt〕から得たものと同じの mp, IR, UV であったうえに、メチルエーテルおよびアセテートも同一であった。

〔Vt〕および〔Vc〕の反応も同様の条件で行ない、ほぼ同様の収率でそれぞれ対応する〔Ⅵt〕および〔Ⅵc〕を得た。〔Ⅵt〕のメチルエーテルはエタノールから再結晶

して mp 189°C (文献値<sup>2)</sup> 195°C)、アセテートはベンゼンから再結晶して mp 143—145°C (文献値<sup>1)</sup> 145—146°C)。〔Ⅵc〕のメチルエーテルはベンゼンから再結晶して mp 85—86°C (文献値<sup>2)</sup> 86°C)、アセテートはベンゼンから再結晶して mp 108—110°C (文献値<sup>1)</sup> 109—110°C)。

表1 α-フェニルケイ皮酸類の物性値



Products No.	R	trans or cis	mp (°C)	Figure	a) Solv.	IR :CO (cm <sup>-1</sup> )	UV	
							λ max (mm)	ε max (x100)
〔Ⅰt〕	p-NO <sub>2</sub>	trans	205—206	Y <sup>b)</sup> , N <sup>c)</sup>	B <sup>d)</sup>	1680	316	127
〔Ⅰc〕	p-NO <sub>2</sub>	cis	139—141	Y, N	B	1715	321	134
〔Ⅱt〕	p-NH <sub>2</sub>	trans	207—208	Y, N	E <sup>e)</sup>	—	331	198
〔Ⅱc〕	p-NH <sub>2</sub>	cis	216—217	Y, N	E	—	331	222
〔Ⅲt〕	p-OH	trans	220—221	C <sup>f)</sup> , N	E	1670	305	222
〔Ⅳt〕	m-NO <sub>2</sub>	trans	180—181	Y, P <sup>g)</sup>	B	1695	266	203
〔Ⅳc〕	m-NO <sub>2</sub>	cis	193—194	C, N	B	1720	266	207
〔Vt〕	m-NH <sub>2</sub>	trans	187—188	Y, P	E	—	288	178
〔Vc〕	m-NH <sub>2</sub>	cis	188—189	C, N	E	1700	288	158
〔Ⅵt〕	m-OH	trans	185—186	C, N	E	1670	284	141
〔Ⅵc〕	m-OH	cis	133—134	C, N	B	1696	286	193

- a) Solvent for recrystallization.
- b) Yellow.
- c) Needles.
- d) Benzene.
- e) Ethanol.
- f) Colorless.
- g) Prisms.

文 献

1) 軽部昭夫, 小野田亮一, 日化, **1973**, 2165.  
 2) M. Crawford, G. W. Moore, J. Chem. Soc., **1955**, 3445.  
 3) R. Ketcham, D. Jambotkar, J. Org. Chem., **28**,

1034 (1963).  
 4) R. Stoermer, L. Prigge, Ann., **409**, 20 (1915).  
 5) T. Zincke, W. Geibel, Ann., **349**, 107 (1906).  
 6) L. F. Fieser, "Organic Experiments", Maruzen Asian Edition, Tokyo (1965) p.224.