

芳香族エステルの転位によるジケトンの合成 (III)

伊藤 俊彦・伊勢 健太郎*・畠山 洋子*
佐々木 誠*・半田 芳夫*

Research in the Preparation of Aromatic Diketone by Transformation of Ester (III)

Toshihiko ITO, Kentaro ISE, Yoko HATAKEYAMA
Makoto SASAKI and Yoshio HANDA

(1997年11月18日受理)

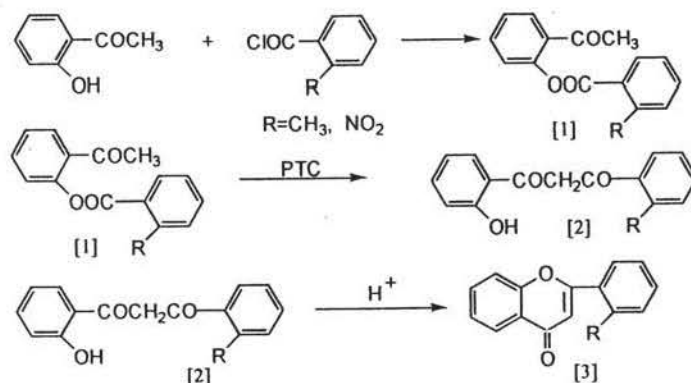
We determined the catalytic effects of phase transfer catalysts on the syntheses of Aromatic Diketone by Baker-Venkataraman Transformation of Aromatic Ester. We obtained interesting results in suitable catalyst and reaction condition of transformation. Steric hindrance of nitro group in o-position is larger than methyl group of o-position. But transformation of substituted benzoyl group was promoted by nitro group of o-position.

1. 緒言

前報¹⁾には2-(4'-メチルベンゾイルオキシ)アセトフェノンの転位反応について検討した結果を報告した。その中でスキーム1に示したように、2-メチルベンゾイルエステル[1]から2-ヒドロキシ-2'-メチルジベンゾイルメタン[2]への転位反応が非常に困難であり、詳細な反応条件の検討を要することが明らかになった。その理由の1つとして2位のメチル基の立体障害が考えられた。したがって本年度はこのような反応性の問題点を解決するため、2位の置換基としてメチル基のほかにニトロ基を取り上げ、化合物[1]から[2]への転位反応条件の検討を行った。

小田²⁾によれば[2]の構造を持った化合物には紫外線吸収作用が期待されており、また、[2]から導かれる[3]には医薬品中間体としての利用が考えられる。

スキーム1に示した化合物の合成は、[1]から[2]への転位反応を除いて比較的高収率である。転位反応は古くから Baker-Venkataraman 反応として知られているが、高い反応率で転位を起こさせる条件は見出されていない³⁾。近年、不均一系で相間移動触媒を用いて転位を起こさせる検討が行われているが、詳細な報告はされていない。我々は高い反応率で化合物[1]を[2]へ転位させるため、適切な相間移動触媒の探索といろいろな反応条件について検討を行った。



Scheme 1

* 秋田高専卒業生

2. 結果および考察

2.1 相間移動触媒の種類と反応率の関係

2-(2-メチルベンゾイルオキシ)アセトフェノン(2-メチルエステル体と略称) および2-(2-ニトロベンゾイルオキシ)アセトフェノン(2-ニトロエステル体と略称)を相間移動触媒(PTCと略称)とアルカリの存在下に転位させて、2-ヒドロキシ-2'-メチルジベンゾイルメタン(2-メチルジケトン体と略称)および2-ヒドロキシ-2'-ニトロジベンゾイルメタン(2-ニトロジケトン体と略称)を高い反応率で得るため、最初に適切なPTCの探索を行った。探索実験に使用したPTCの構造と略記号は表1の通りである。

表1 PTCの構造と記号

記号	構造式	炭素数 ^{a)}
A	C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₃ Br	6
B	(C ₄ H ₉) ₄ NBr	16
C	(C ₄ H ₉) ₄ PBr	16
D	(C ₄ H ₉) ₄ NHSO ₄	16
E	C ₆ H ₅ CH ₂ N(C ₄ H ₉) ₃ Br	19
F	CH ₃ P(C ₆ H ₅) ₃ Br	19
G	C ₄ H ₉ P(C ₆ H ₅) ₃ Br	22
H	(C ₆ H ₅) ₄ PBr	24
I	C ₆ H ₅ CH ₂ P(C ₆ H ₅) ₃ C ₁	25
J	(C ₁₀ H ₂₁) ₄ NBr	40

a) PTCの総炭素数

本研究のすべての実験は10mmolスケールで行ったので、2-メチルジケトン体の理論収量は2.54g、2-ニトロジケトン体の理論収量は2.85gである。

基本となる実験条件はベンゼン40mlおよび飽和炭酸カリウム水溶液30mlを使用し、スキーム1の2-メチルエステル体[1]あるいは2-ニトロエステル体[1]10mmol、PTC10mmolを加えて60°Cで60min反応させた。反応終了後、生成物を高速液体クロマトグラフィーで定量分析して、2-メチルジケトン体あるいは2-ニトロジケトン体を高い反応率で得るために適切なPTCを探索した。2-メチルエステル体の転位実験結果を表2に2-ニトロエステル体の結果を表3に示した。

表2の結果から、DとJのPTCで比較的反応率が高く、ついでB、CおよびEではほぼ同じ約45%であった。この3つのPTCではBとEは反応後の処理でエマルジョンを形成して精製が非常に困難であった。F、G、HおよびIはほとんど触媒効果がな

表2 PTCの種類と2-メチルジケトン体の反応率

PTC	収量(g)	含有率(%)	反応率(%)
A	1.62	26.1	16.6
B	3.83	29.6	44.6
C	4.80	23.6	44.7
D	3.75	33.8	49.8
E	4.94	23.2	45.0
F	< 5 ^{a)}
G	< 5
H	< 5
I	< 5
J	9.96	12.5	48.9

a) ジケトン体の生成は少量であった

表3 PTCの種類と2-ニトロジケトン体の反応率

PTC	収量(g)	含有率(%)	反応率(%)
A	0.72	33.2	8.4
B	5.52	43.6	84.4
C	6.69	34.0	79.8
D	4.88	22.6	38.6
E	4.69	40.7	67.0
F	5.10	34.8	62.2
G	< 5 ^{a)}
H	< 5
I	< 5
J	8.92	27.9	87.2

a) 表2と同じ結果

かった。したがって今後のいろいろな反応条件検討に使用するPTCとしてC、DおよびJの3つを選択することにした。表3の結果によればB、CおよびJのPTCで転位が高い反応率で進むことがわかった。したがってこれからのいろいろな反応条件検討にはこの3つのPTCを比較検討することにした。G、HおよびIのPTCはほとんど効果がなかった。

2.2 触媒量と反応率の関係

2-メチルエステル体および2-ニトロエステル体の転位反応に適切な触媒として、それぞれ3種類のPTCを選択した。つぎにPTCの量を変えて触媒量と反応率の関係について実験した。実験条件は触媒量を0、2.5、5.0、10、20および30mmolに変化させた以外は、2.1項と同じである。最初にC、DおよびJのPTCを使用した2-メチルエステル体の結果を表4、5および6に示した。

3つの表の結果から触媒Cでは、触媒を増やすと

芳香族エステルの転位によるジケトン合成 (III)

表4 PTC-Cの量と2-メチルジケトン体の反応率

PTC(mmol)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
0	0	0
2.5	3.04	18.1	21.7
5.0	4.07	21.8	34.9
10.0	4.80	23.6	44.7
20.0	5.88	21.0	48.5

表5 PTC-Dの量と2-メチルジケトン体の反応率

PTC(mmol)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
0	0	0
2.5	2.79	26.4	29.2
5.0	3.41	38.2	50.8
10.0	3.75	33.8	49.8
20.0	2.75	36.6	39.7

表6 PTC-Jの量と2-メチルジケトン体の反応率

PTC(mmol)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
0	0	0
2.5	3.93	18.9	29.2
5.0	6.09	23.1	55.4
10.0	9.96	12.5	48.9

表7 PTC-Bの量と2-ニトロジケトン体の反応率

PTC(mmol)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
0	0	0
2.5	< 5
5.0	2.80	23.9	23.5
10.0	5.52	43.6	84.4
20.0	5.08	27.7	49.2
30.0	5.12	9.46	17.0

表8 PTC-Cの量と2-ニトロジケトン体の反応率

PTC(mmol)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
0	0	0
2.5	< 5
5.0	2.88	18.0	18.2
10.0	6.69	34.0	79.8
20.0	5.67	31.8	63.3
30.0	6.29	27.5	60.7

表9 PTC-Jの量と2-ニトロジケトン体の反応率

PTC(mmol)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
0	0	0
2.5	3.03	8.6	9.1
5.0	5.67	20.2	40.1
10.0	8.92	28.4	87.2
20.0	16.0	15.3	85.8

反応率は次第に高くなったが、原料エステル体の倍に相当する20 mmol 使用したときに48.5%で、10 mmol と大きな差がないことから触媒の効果が大きいとは必ずしもいえない。PTCとしてDを使用した場合もあまり大きな反応率向上はなく、5および10 mmol で約50%であった。

表6の結果からわかるように、触媒Jの効果が比較的高く5 mmol 使用で反応率は約55%になった。ついでPTC-Jであった。なお、PTC-Jの20 mmol はデータのばらつきが大きかったので表示していない。

つぎに、B、CおよびJのPTCによる2-ニトロエステル体の結果を表7、8および9に示した。

表の結果からわかるように3触媒とも触媒の増加とともに反応率は上昇し、10 mmol の使用で最も反応率が上がっていることがわかる。10 mmol 以上では反応率が大きく低下しているが、これはPTC量を増やした場合も溶媒のベンゼンや飽和炭酸カリウム水溶液の量を一定にしているため、かく拌が困難になるなど物理的要因も関与しているものと考えられる。10 mmol でかなり高い反応率が得られたこ

とから、これ以上触媒量を増やすことはあまり意味がないと考え、溶媒量を増やすなどの条件検討は行わないことにした。

PTCを使用しなかった場合、転位反応はほとんど進まなかったことから、エステル体からジケトン体への転位にはPTCは必須であることがわかった。

2.3 炭酸カリウム水溶液の濃度と反応率の関係

PTCの探索実験およびPTCの量と反応率の関係を検討した実験では、炭酸カリウム水溶液は飽和濃度(約50%)を使用してきた。前報¹⁾でも述べたように一般的には炭酸カリウム水溶液は濃い濃度で反応率は高い傾向を示している。しかし、2-メチルエステル体および2-ニトロエステル体では詳細は不明なので検討することにした。2.1項に記載した実験条件の中で、炭酸カリウム水溶液濃度だけを0、15、30%および飽和濃度(約50%)に変化させてそれぞれ30 ml 使用し、反応率との関係を調べた。最初は2-メチルエステル体についてPTCのDとJを使用した結果を表10と11に示した。

表10 炭酸カリウム濃度と反応率 (PTC: D)^{a)}

濃度 (%)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
0	0	0
15	2.01	26.0	20.6
30	2.31	30.9	28.0
50	3.75	33.8	49.8

a) 2-メチルエステル体の実験

表11 炭酸カリウム濃度と反応率 (PTC: J)^{a)}

濃度 (%)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
0	0	0
15	8.98	10.5	37.1
30	8.63	12.8	43.3
50	9.96	12.5	48.9

a) 2-メチルエステル体の実験

2つの表からわかるように炭酸カリウムを加えない実験では転位反応が起こらないことから、2-メチルエステル体の2-メチルジケトン体への転位にはアルカリが必須条件であることが確認された。濃度はこれまでの実験と同じように飽和濃度(約50%)で最も転位反応率が高かった。なお、PTCの量を10 mmolで実験したため表6の反応率よりは低い結果となっている。

つぎに2-ニトロエステル体の転位反応と炭酸カリウム濃度との関係について実験したが、昨年の実験および2-メチルエステル体と同じような結果になることが予想されたのでPTCとしてCのみについて実施した。結果を表12に示した。

表12 炭酸カリウム濃度と反応率 (PTC: C)^{a)}

濃度 (%)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
0	0	0
15	4.20	11.8	17.3
30	5.31	51.8	51.8
50	6.69	34.0	79.8

a) 2-ニトロエステル体の実験

アルカリの濃度が高くなると転位反応率は急激に上昇し、飽和濃度(約50%)では約50%になることがわかった。また、2-ニトロエステル体の転位にもアルカリは必須であることがわかった。

2.4 反応温度と反応率の関係

2.1項から2.3項までの実験は全て反応温度を60°C

に固定して実施したが、転位反応に適切な温度を見つけるため、さらに反応を解析する目的で、ベンゼン溶媒で20, 40, 60, refluxおよびトルエン溶媒でrefluxについて実験した。PTC-Cは20 mmol, DとJは10 mmol使用した。他の反応条件は2.1項と同じである。最初に2-メチルエステル体の結果を表13, 14および15に示した。

PTC-Cは95°Cのデータはないが、3つの触媒ともこれまで固定してきた60°Cよりも、ベンゼン溶液の還流温度74°Cで反応率が高いことがわかった。中でも触媒Jで反応率は最も高く60.4%になった。表6の結果を考慮してPTCの量を20 mmolに増やせば反応率をさらに高められる可能性がある。

つぎに2-ニトロエステル体の転位温度を検討した

表13 反応温度と反応率 (PTC: C)^{a)}

温度 (°C)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
20	5.11	5.1	10.3
40	4.22	17.6	29.3
60	4.80	23.6	44.7
74 ^{b)}	5.33	24.7	51.8

a) 2-メチルエステル体の実験

b) ベンゼンと飽和炭酸カリウム水溶液の共沸温度

表14 反応温度と反応率 (PTC: D)^{a)}

温度 (°C)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
20	3.48	30.8	42.1
40	4.06	32.1	51.3
60	3.75	33.8	49.8
74 ^{b)}	4.02	36.4	57.5
95 ^{c)}	3.64	34.6	49.6

a) 2-メチルエステル体の実験

b) ベンゼンと飽和炭酸カリウム水溶液の共沸温度

c) トルエンと飽和炭酸カリウム水溶液の共沸温度

表15 反応温度と反応率 (PTC: J)^{a)}

温度 (°C)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
20	9.92	4.0	10.3
40	9.33	10.7	39.2
60	9.96	12.5	48.9
74 ^{b)}	9.62	16.0	60.4
95 ^{c)}	10.23	13.5	54.4

a) 2-メチルエステル体の実験

b) ベンゼンと飽和炭酸カリウム水溶液の共沸温度

c) トルエンと飽和炭酸カリウム水溶液の共沸温度

芳香族エステルの転位によるジケトンの合成 (III)

表16 反応温度と反応率 (PTC: C)^{a)}

温度 (°C)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
20	……	0	0
40	5.19	16.2	29.4
60	6.69	34.0	79.8
74 ^{b)}	5.62	30.0	59.0
95 ^{c)}	4.89	22.5	38.5

- a) 2-ニトロエステル体の実験
 b) ベンゼンと飽和炭酸カリウム水溶液の共沸温度
 c) トルエンと飽和炭酸カリウム水溶液の共沸温度

表17 反応温度と反応率 (PTC: J)^{a)}

温度 (°C)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
20	10.41	6.5	23.5
40	9.20	21.5	70.8
60	8.92	27.9	87.2
74 ^{b)}	9.53	18.1	60.5
95 ^{c)}	8.49	18.8	56.3

- a) 2-ニトロエステル体の実験
 b) ベンゼンと飽和炭酸カリウム水溶液の共沸温度
 c) トルエンと飽和炭酸カリウム水溶液の共沸温度

結果を表16と17に示した。なお、PTC-Bはエマルジョンを形成して後処理が困難なため中止した。

表16と17の結果からわかるように2-ニトロエステル体の転位反応温度は、2つの触媒とも2-メチルエステル体の転位温度よりも低い60°Cが適切であることがわかった。温度が高くなると反応率が大きく低下していることから、生成したジケトン体が分解していることが考えられる。

2.5 反応時間と反応率の関係

これまでの実験によって適切な PTC の選択, PTC の量の検討, 炭酸カリウムの濃度の検討および反応温度の検討を進めてきた。反応時間はこれまで60 min に固定してきたが、適切な反応時間見出すため実験を行った。時間は15, 30, 60, 90および120 min に設定した。

最初に2-メチルエステル体について、PTC-Cは20 mmol, DとJは10 mmol を使用して実験を行った。他の条件は2.1項と同じである。結果を表18, 19, 20に示した。

3つの表の結果によれば、触媒Cでは60 min, DとJではデータにばらつきがあるが90 min で最も高い反応率となった。

つぎに2-ニトロエステル体について反応時間と反

表18 反応時間と反応率 (PTC: C)^{a)}

時間 (min)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
15	5.34	20.0	41.9
30	5.50	19.5	42.1
60	4.80	23.6	44.7
90	5.29	18.4	38.4
120	5.63	16.1	35.6

- a) 2-メチルエステル体の実験

表19 反応時間と反応率 (PTC: D)^{a)}

時間 (min)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
15	3.95	33.4	52.0
30	3.79	35.7	53.3
60	3.75	33.8	49.8
90	3.98	35.8	56.1
120	3.87	33.6	51.1

- a) 2-メチルエステル体の実験

表20 反応時間と反応率 (PTC: J)^{a)}

時間 (min)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
15	8.41	13.4	44.3
30	8.51	13.9	46.4
60	9.96	12.5	48.9
90	9.31	14.9	54.5
120	9.98	12.2	47.8

- a) 2-メチルエステル体の実験

表21 反応時間と反応率 (PTC: C)^{a)}

時間 (min)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
15	5.76	20.5	41.4
30	6.22	23.9	52.1
60	6.69	34.0	79.8
90	5.39	15.5	29.3
120	4.17	14.3	20.8

- a) 2-ニトロエステル体の実験

表22 反応時間と反応率 (PTC: J)^{a)}

時間 (min)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
15	9.09	17.5	55.8
30	9.21	18.7	60.4
60	8.92	27.9	87.2
90	8.50	15.3	45.5
120	10.17	8.10	28.6

- a) 2-ニトロエステル体の実験

応率の関係を検討した。時間は2-メチルエステル体と同じように設定し、PTCはCとJを10 mmol/l 使用した。他の条件は2.1項と同じである。結果を表21と22に示した。

表21および22からわかるように触媒C、Jとも60 minの反応で転位反応率は最も高くなることがわかった。さらに反応時間を長くすると反応率は急激に低下し、生成したジケトン体の分解が考えられた。

3. まとめ

3.1 2-メチルエステル体の転位反応

スキーム1に示したように2-メチルエステル体[1]から2-メチルジケトン体[2]への転位反応について、反応率を高めるためいろいろな反応条件について検討を加えた。その結果をまとめるとつぎの通りである。

(1) 10種類の相間移動触媒の中から転位反応に適切な触媒を探索し、 $(C_4H_9)_4PBr$ (触媒C)、 $(C_4H_9)_4NHSO_4$ (触媒D) および $(C_{10}H_{21})_4NBr$ (触媒J)の3化合物に絞り込んだ。

(2) 3種類の触媒について触媒量と反応率、炭酸カリウム濃度と反応率、反応温度と反応率および反応時間と反応率の関係について、転位反応率を最も高くする条件の検討を行った。

(3) 本研究で得られた転位反応率が最も高い条件はつぎの通りである。

- (a) 2-メチルエステル体[1]: 10 mmol/l
- (b) 相間移動触媒: $(C_{10}H_{21})_4NBr$, 10 mmol/l
- (c) 炭酸カリウム水溶液濃度: 約50% (飽和), 30 ml
- (d) ベンゼン: 40 ml
- (e) 反応温度: 74°C (共沸温度)
- (f) 反応時間: 60 min

(4) 上記の反応条件で得られた2-メチルジケトン体[2]への最も高い反応率は表6に示した60.4%であった。しかし、今後の課題としてテトラデシルアンモニウム触媒20 mmol/lによる還流温度(74°C)による実験および反応時間90 minの実験が未検討なのでさらに実験を続けて60.4%以上の反応率を目指したい。

3.2 2-ニトロエステル体の転位反応

スキーム1に示したように2-ニトロエステル体[1]から2-ニロジケトン体[2]への転位反応について、反応率を高めるためいろいろな反応条件について検討を加えた。その結果をまとめるとつぎの通

りである。

(1) 10種類の相間移動触媒の中から転位反応に適切な触媒を探索し、 $(C_4H_9)_4NBr$ (触媒B)、 $(C_4H_9)_4PBr$ (触媒C)、および $(C_{10}H_{21})_4NBr$ (触媒J)の3化合物に絞り込んだ。

(2) 3種類の触媒について触媒量と反応率、炭酸カリウム濃度と反応率、反応温度と反応率および反応時間と反応率の関係について、転位反応率を最も高くする条件の検討を行った。

(3) 本研究で得られた転位反応率が最も高い条件はつぎの通りである。

- (a) 2-ニトロエステル体[1]: 10 mmol/l
- (b) 相間移動触媒: $(C_{10}H_{21})_4NBr$, 10 mmol/l
- (c) 炭酸カリウム水溶液濃度: 約50% (飽和), 30 ml
- (d) ベンゼン: 40 ml
- (e) 反応温度: 60°C
- (f) 反応時間: 60 min

(4) 上記の反応条件で得られた2-ニロジケトン体[2]への最も高い反応率は87.2%であった。

3.3 総合考察

2-メチルエステル体[1]の転位反応については、昨年度の卒業研究¹⁾で4-メチルエステル体との比較研究において、転位が進みにくいことを見出している。その原因として2位のメチル基の立体障害が予想された。したがって今年度は2-メチルエステル体の転位反応率向上を目標に、2-ニトロエステル体[1]との比較研究とともに実施した。

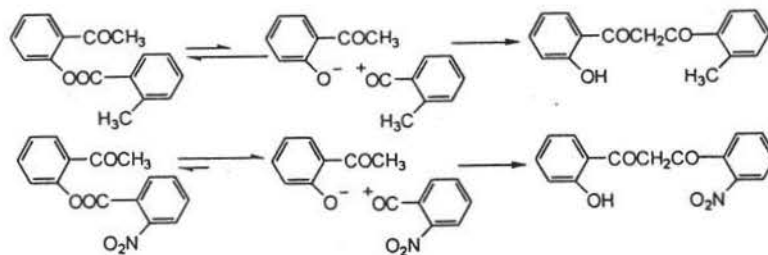
(1) 反応条件をいろいろな角度から検討したが、2-メチルエステル体[1]の転位反応率は60.4%までしか上げることはできなかった。昨年度の4-メチルエステル体の転位反応率が89.3%であったことから、2位のメチル基の立体障害が原因の1つと考えられる。

(2) これに対して比較検討した2-ニトロエステル体[1]の転位反応率は87.2%と非常に高く、ほぼ目的に近い結果が得られたと考えられる。

(3) 2位のメチル基とニトロ基の影響について立体障害の面から考察すると、ニトロ基のかさ高さが7.36であるのに対して、メチル基は5.65⁴⁾であり、どちらかと言えばニトロ基の方が立体障害が大きいことが予想される。これらのことを考慮すると反応率の違いは立体障害だけからは説明できないことは明らかである。

(4) スキーム2に示したように、メチル基とニトロ基の働きについて考えると、メチル基はベンゼン環

芳香族エステルの変位によるジケトンの合成 (III)



Scheme 2

との超共役によって環に電子を送り込む働きを持っているのに対して、ニトロ基はその電子吸引効果によってベンゼン環との共鳴構造で環の π 電子を吸引いると考えられる。本転位反応では、2-メチルベンゾイルカチオンあるいは2-ニトロベンゾイルカチオンが転位をされると考えられることから、ニトロ基の電子吸引効果によって2-ニトロベンゾイルカチオンが2-メチルベンゾイルカチオンよりも生成しやすく、転位しやすいことが考えられる。このことからニトロ基のかさ高さによる立体障害の影響よりも、電子吸引効果が転位反応に大きく寄与したものと推定している。

4. 実験

4.1 2-(2-メチルベンゾイルオキシ)アセトフェノン[1]の合成³⁾

F. Cramer ら方法に準じて合成しエタノールから再結晶して使用した。mp51.5~53°C (文献値54~55°C)

4.2 2-(2-ニトロベンゾイルオキシ)アセトフェノン[1]の合成

F. Cramer ら方法に準じて合成しエタノールから再結晶して使用した。mp121.6~123.2°C (文献値123~125°C⁵⁾)

4.3 2-ヒドロキシ-2'-メチルジベンゾイルメタン[2]の合成

2-メチルエステル体[1] 2.54 g, PTC のテトラデシルアンモニウムブロマイド6.58 g, 飽和炭酸カリウム水溶液30 ml およびベンゼン40 ml を60分加熱還流した。反応終了後、分液ロートでベンゼン相を分離し水洗して乾燥した。減圧下にベンゼンを留去し得られた生成物をカラムクロマトグラフで精製し、メタノールから再結晶して目的物[2]を得た。mp96.5~97.0°C (文献値mp96.0~97.0°C³⁾)、本化合物は別法のピリジン溶媒と粉末水酸化カリウム法⁶⁾でも合成して同一化合物であることを確認した。

4.4 2-ヒドロキシ-2'-ニトロジベンゾイルメタン[2]の合成

2-ニトロエステル体[1] 2.85 g, PTC のテトラデシルアンモニウムブロマイド6.58 g, 飽和炭酸カリウム水溶液30 ml およびベンゼン40 ml を60°Cで60分反応させた。反応終了後、分液ロートでベンゼン相を分離し水洗して乾燥した。減圧下にベンゼンを留去し、得られた生成物をカラムクロマトグラフで精製した後メタノールから再結晶して目的物[2]を得た。mp161.8~163.4 (文献値mp162.0~163.0°C⁵⁾)、本化合物は別法のピリジン溶媒と粉末水酸化カリウム法⁶⁾でも合成して同一化合物であることを確認した。

4.5 高速液体クロマトグラフ (HPLC) 法によるジケトン体[2]含有率の測定と反応率の算出

HPLC の測定条件は次の通りである

装置：日立 L-6000型

ポンプ, UV 検出器, Integrator

溶媒：ヘキサン/クロロホルム = 1.5 : 1.0
2.0 ml/min

カラム：GL サイエンス社製 Inertsil SIL
4.6 mm × 250 mm

内部標準物質：2-クロロ-5-ニトロ-N-ブチルベンズアミド

精製したジケトン体と内部標準物質の重量比と面積比から検量線を作成し、反応物中のジケトン体含有率を定量して、つぎの式によって反応率を算出した。

$$\text{反応率(\%)} = \frac{\text{反応生成物(g)} \times \text{含有率}}{\text{理論収量(g)}} \times 100$$

参考文献

- 1) 伊藤, 秋田工業高等専門学校研究紀要, 第 32 号, 35 (1996)
- 2) 小田良平, 表面, 24, 210 (1986)
- 3) F. Cramer, Berichte, 89, 1 (1956)
- 4) 構造活性懇話会, 薬物の構造活性相関, 96 (1979)
- 5) Doyle, Sci. Proc. R. Dublin Soc., 24, 291 (1948)
- 6) W. Baker, J.C.S., 1294 (1952)