

有機合成化学協会誌 第34巻 第12号 別刷

cis- α -ニトロスチルベン

福 永 公 寿

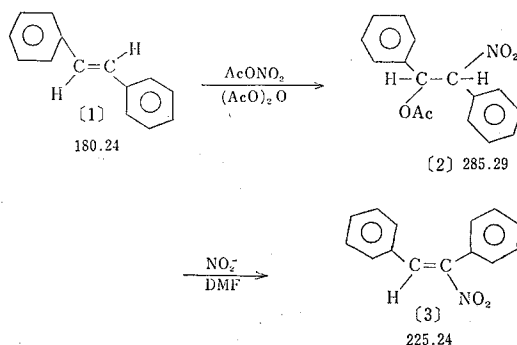
(昭和51年12月発行)

cis- α -ニトロスチルベン

福永公寿
(山口大・工)

cis- α -ニトロスチルベン〔3〕はニトロ基で活性化されたオレフィン化合物の一例として興味をもたれている。〔3〕の合成法としてはこれまでに、塩基触媒存在下でのベンズアルデヒドとフェニルニトロメタンとの Knoevenagel 縮合反応¹⁾による方法、*meso*-あるいは *dl*-1,2-ジニトロ-1,2-ジフェニルエタンをアミン類²⁾で、または酢酸ナトリウム³⁾で処理して合成する方法が報告されている。これらの方法はいずれもフェニルニトロメタンを必要としているが本法は出発物質を入手の容易な *trans*-スチルベン〔1〕として、これに硝酸アセチルを付加させて〔1〕の α -アセトキシ- β -ニトロ化合物〔2〕を合成したのち⁴⁾、脱酢酸して〔3〕を得る方法で *trans* 異性体の混入もなく通算収率も良好である。

製法〔付加, 脱離反応〕



1. *threo*-1-アセトキシ-2-ニトロ-1,2-ジフェニルエタン〔2〕の合成

温度計, かきまぜ機をつけた内容 300 ml の三ッロフラスコに無水酢酸 180 ml を入れ, かきまぜながら 69% 濃硝酸 18.3 g (0.2 モル) をゆっくりと滴加する。この間反応温度は 5~30°C に保つ (注 1)。滴加後 10 分間かくはんして -10°C に冷却する。2~3 滴の 96% 濃硫酸を添加したのち 18.0 g (0.1 モル) の *trans*-スチルベン〔1〕を少量ずつ加える。添加後, 温度をじょじょに上げて 10°C で 20 分間反応させる。反応液を大量の氷水に

注いで過剰の無水酢酸を加水分解すると油状物質を含む結晶が析出してくる。これをロ別, 水洗したのちメタノールから再結晶する。収量 20.0 g (収率 70.1%); mp 132°C [文献値⁵⁾ 135°C]; IR(KBr): 1728, 1222 (OAc), 1543, 1370 cm^{-1} (NO_2); NMR (CDCl_3): δ 2.06 (d, 3H, CH_3), 5.73 (d, H, $J=11.0$ Hz, CH), 6.46 (d, H, $J=11.0$ Hz, CH), 7.10~7.20 (m, 10 H, $2\text{C}_6\text{H}_5$)。 (注 2)。

2. cis- α -ニトロスチルベン〔3〕の合成

10.0 g の〔2〕(0.035 モル) を 100 ml の DMF にとかし, 磁気かくはんしながら亜硝酸ナトリウムを 1.0 g (0.014 モル) 加える。30 分間室温でかくはんしたのち 250 ml の冷水に投じてしばらく放置しておく黄色の結晶が分離してくる。これをロ別して冷水でよく洗い, 風乾したのち *n*-ヘキサンから再結晶すると黄色針状結晶が得られる。収量 7.4 g (収率 93.9%); mp 73~74°C [文献値¹⁾ 75°C]。

(注 1) 硝酸アセチルは 60°C 以上に加熱すると爆発的に分解するので注意を要する。しかし, あまり低温で反応させると硝酸アセチルの生成率は悪くなる。

(注 2) 同様に無水酢酸の代りにプロピオン酸無水物を用いれば *threo*-1-ニトロ-1,2-ジフェニル-2-プロピオニルオキシエタン (mp 81~82°C) が収率 68% で合成できる⁴⁾。これを次の脱離反応に用いても〔3〕が合成できる。

文 献

- 1) E. Knoevenagel, L. Walter, *Ber.*, **37**, 4502 (1904); F. Heim, *ibid.*, **44**, 2016 (1911)
- 2) J. Meisenheimer, F. Heim, *Ann.*, **355**, 269 (1907); J.P. Freeman, T.E. Stevens, *J. Org. Chem.*, **23**, 136 (1958)
- 3) A.H. Pagano, H. Shechter, *J. Org. Chem.*, **35**, 295 (1970)
- 4) 福永公寿, 日化, **1974**, 2231
- 5) F.G. Bordwell, E.W. Gardisch, Jr., *J. Org. Chem.*, **27**, 2322 (1962)