

琉球大学学術リポジトリ

1、3、5-トリアリル-2-ピラゾリンの光酸化反応

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学理工学部 公開日: 2012-02-28 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 外間, 宏三, 与儀, 誠一, Hokama, Kozo, Yogi Seiichi メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/23463

1, 3, 5-トリアリル-2-ピラゾリンの光酸化反応

外間 宏三* 与儀 誠一*

Photochemical Oxidation of 1,3,5-triaryl-2-pyrazoline.

Summary

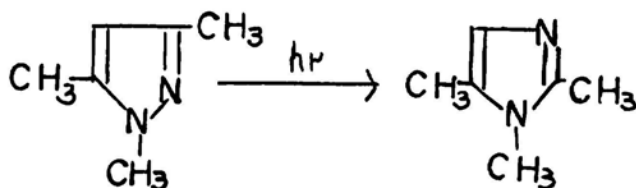
1,3,5-triaryl-2-pyrazoline was irradiated with an ultraviolet light in ethanol under an oxygen atmosphere. The main products were 1,3,5-triaryl-pyrazole (1,3,5-triphenyl-2-pyrazoline to give 1,3,5-triphenyl-pyrazole in a 65% yield, 1,5-diphenyl-3-(p-methylphenyl)-2-pyrazoline to give 1,5-diphenyl-3-(p-methylphenyl)-pyrazole in a 82% yield, 1,5-diphenyl-3-(p-methoxyphenyl)-2-pyrazoline to give 1,5-diphenyl-3-(p-methoxyphenyl)-pyrazole in a 65% yield and 1,5-diphenyl-3-(p-chlorophenyl)-2-pyrazoline to give 1,5-diphenyl-3-(p-chlorophenyl)-pyrazole in a 56% yield). The reaction were followed by the determination of the disappearance of pyrazoline and that of the formation of pyrazole. Same reactions of these compounds are described.

I 概 要

1,3,5-トリアリル-2-ピラゾリンの光酸化反応について研究し, 1,3,5-トリフェニル-2-ピラゾリン, 1,5-ジフェニル-3-P-メチルフェニル-2-ピラゾリン, 1,5-ジフェニル-3-P-メトキシフェニル-2-ピラゾリン, 1,5-ジフェニル-3-P-クロロフェニル-2-ピラゾリンのエタノール溶液に紫外線を照射すると相当するピラゾールが50~82%の収率で得られた。ピラゾリンを二酸化マンガン, 四酢酸鉛, 酸化クロム等で酸化しピラゾールを得る報告があるが光酸化によりピラゾールを得る報告は見あたらないのでこれらの反応についての検討を行った。

II 諸 言

ヘテロ五員環において二個のヘテロ原子が隣接しているものに紫外線を照射すると1,2から1,3の五員環に異性化されることが報告されている。たとえば1,3,5-トリメチルピラゾールに光照射すると1,2,4-トリメチルイミダゾールが得られる。^{1) 2) 3)}



受付: 1971年9月30日

*理工学部化学科

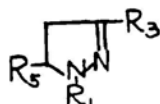
著者らはこれらの反応に興味を持ちピラゾールの前駆体であるピラゾリンについて光照射を行ない二、三の知見を得たのでここに報告する。 $\alpha\beta$ -不飽和ケトンとヒドラジンにより容易にピラゾリンを得ることが出来るがピラゾリンの1位に置換基のないものは空気酸化を受けやすいのでフェニルヒドラジンをを用いて1位にフェニル基を持ったピラゾリンを合成した。 $\alpha\beta$ -不飽和ケトンとしてカルコン類を用いた。これらの原料を用いて得られる1, 3, 5-トリアリル-2-ピラゾリンは強いケイ光を持ち Scintillation solutesとして分光学的研究の報告⁴⁾⁵⁾がなされているが光酸化反応についての報告はなされていない。

III 実験方法

1 試薬

i 1, 3, 5-トリアリル-2-ピラゾリンおよび1, 3, 5-トリアリルピラゾール相当する $\alpha\beta$ -不飽和ケトンとフェニルヒドラジンを酢酸中加熱することによって得た。合成法の一例を1, 3, 5-トリフェニル-2-ピラゾリンによって示す。カルコン 6.2g (0.03 mole)を氷酢酸 45ml に溶解しフェニルヒドラジン3.9g(3.5mole)を加え1時間加熱した。冷却し析出した結晶をとりエタノールより再結晶した。収量6.2g (60.5%)。同様にして1.5-ジフェニル-3-(*p*-メチルフェニル)-2-ピラゾリン, 1.5-ジフェニル-3-(*p*-メトキシフェニル)-2-ピラゾリン, 1.5-ジフェニル-3-(*p*-クロルフェニル)-2-ピラゾリンを合成した。結果を表 I に示す。このようにして合成したピラゾリン類を四酢酸

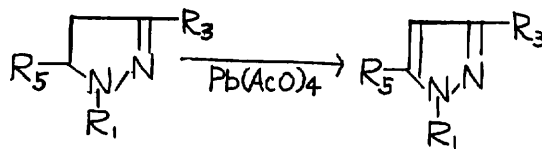
Table. 1. The per cent yield of 1,3,5-triaryl-2-pyrazolines in the condensation of $\alpha\beta$ -unsaturated ketones with phenylhydrazine.



R ₁	R ₃	R ₅	m. p.	Yield	λ_{\max} (log ϵ) in EtOH	
Phenyl	Phenyl	Phenyl	135—6°	60.5%	242(4.20)	355(4.31)
Phenyl	<i>p</i> -methylphenyl	Phenyl	153—4°	64.0%	240(4.27)	350(4.33)
Phenyl	<i>p</i> -methoxyphenyl	Phenyl	140—141°	50.0%	240(4.24)	352(4.34)
Phenyl	<i>p</i> -chlorophenyl	Phenyl	147—8°	61.0%	246(4.31)	360(4.35)

Table. 2. Oxidation of 1, 3, 5-triaryl-2-pyrazolines by lead tetra-acetate,

R ₁	R ₃	R ₅	m.p.	Yield	λ _{max} (log ε) in EtOH
Phenyl	Phenyl	Phenyl	139—140°	80%	250(4.56)
Phenyl	p-methylphenyl	Phenyl	129—130°	72	554(4.51)
Phenyl	p-methoxyphenyl	Phenyl	136—137°	70	260(4.58)
Phenyl	p-chlorophenyl	Phenyl	130—140°	80	260(4.57)



鉛を用いて酸化し、比較試料としての1, 3, 5-トリアリルピラゾールを得た。結果を表2に示す。

ii 溶媒 市販の特級エタノールおよび特級ベンゼンをそのまま用いた。

2 分析法

i 赤外吸収スペクトル (IR) 日立EPI-S₂型を使用した。

ii 紫外吸収スペクトル (UV) 日立139型を使用した。

iii 核磁気共鳴スペクトル (NMR) 日立-Perkin-Elmer R-20型を使用した。

3 実験操作 理工科学産業社製高圧水銀ランプを用い内部照射を行なった。反応生成物の定量は紫外吸収スペクトル法によって行なった。必要に応じIR, NMR, で定性を行なった。

IV 実験結果

1. 酸素存在下ピラゾリン類の光照射

1, 3, 5-トリフェニル-2-ピラゾリン (I_a) 300mgを250mlエタノールに溶解し、35°Cにて酸素存在下、4時間光照射を行なった。減圧にてエタノールを留去すると融点139°C-140°の白色針状結晶200mgが得られた。

分析値 C 84.28%; H 5.54%; N 9.25%

C₂₁H₁₆N₂ としての

計算値 C 85.1%; H 5.4%; N 9.5%

(I_a) をGladstone⁶⁾らの四酢酸鉛を用いて酸化して得られる1, 3, 5-トリフェニル-2-ピラゾール (I_b) と赤外吸収スペクトル、紫外吸収スペクトル等が一致したので白色針状結晶は1, 3, 5-トリフェニル-2-ピラゾールであることを確認した。(I_b) のほかに生成物が得られたが分離確認することが出来なかった。反応生成物のTLCを表3に示す。

Table 3. TLC of Reaction products

Rf	Detection			Compound
	VS	UV	H ₂ SO ₄	
0.11	Yellow	—	Brown	(?)
0.30	Yellow	—	Brown	(?)
0.71	—	—	White	Pyrazole
0.90	—	Blue	Blue	Pyrazoline

Developer; Ethylacetate : n-Hexane(9:1)

光照射による主生成物がピラゾールであるのに注目し、その他の生成物が280m μ および360m μ 付近に影響をおよぼさないことを確認した後、これらの波長でピラゾリンおよびピラゾールの時間的変化を検討した。すなわち 10×10^{-4} モル濃度のエタノール溶液に高圧水銀燈にて光照射し15分間隔で0.25mlの試料を採取しエタノールにて40倍に希釈して280m μ および360m μ にて吸光度を測定した。あらかじめ別途合成したピラゾールおよびピラゾリンを用いて検量線を作成しこれを用いて定量を行なった。その結果を図2に示す。同様にして、1,5-ジフェニル

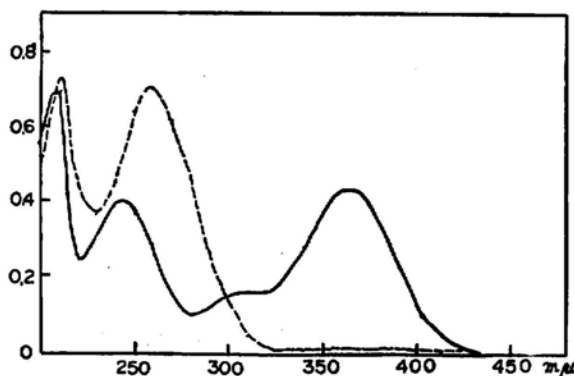


Fig. 1. Absorption spectra of 1,3,5-triphenyl-2-pyrazoline(Ia) and 1,3,5-triphenylpyrazole (Ib).
 ———: (Ia) in EtOH: (Ib) in EtOH

—3-P—メチルフェニル-2-ピラゾリン (IIa), 1,5-ジフェニル-3-P—メトオキシフェニル-2-ピラゾリン (IIIa), 1,5-ジフェニル-3-P—クロルフェニル-2-ピラゾリン (IVa) の光照射を行ない 1,5-ジフェニル-3-P—メチルフェニル-ピラゾール (IIb), (収率82%) 1,5-ジフェニル-3-P—メトオキシフェニル-ピラゾール (IIIb) (収率65%), 1,5-ジフェニル-3-P—クロルフェニル-ピラゾ-

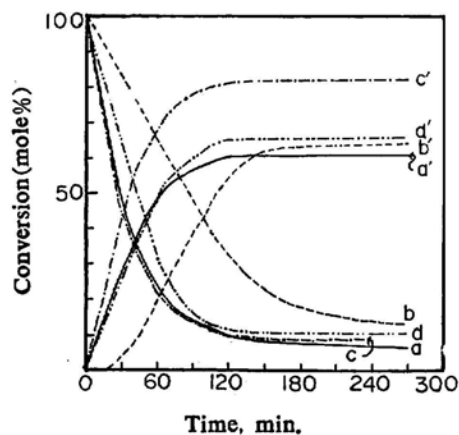


Fig. 2. The disappearance of pyrazoline at $35 \pm 1^\circ\text{C}$ and the formation of pyrazole at $35 \pm 1^\circ\text{C}$. (initial concn. of pyrazoline, $10.0 \times 10^{-4}\text{M}$ in EtOH.)

- a: 1,5-diphenyl-3-(p-chlorophenyl)-2-pyrazoline
 a': 1,5-diphenyl-3-(p-chlorophenyl)-pyrazole
 b: 1,5-diphenyl-3-(p-methoxyphenyl)-2-pyrazoline
 b': 1,5-diphenyl-3-(p-methoxyphenyl)-pyrazole
 c: 1,5-diphenyl-3-(p-methylphenyl)-2-pyrazoline
 c': 1,5-diphenyl-3-(p-methylphenyl)-pyrazole
 d: 1,3,5-triphenyl-2-pyrazoline
 d': 1,3,5-triphenyl-pyrazole

ル (IVb) (収率56%) が得られた。図2より光照射によりピラゾリン類の酸化反応が起っていることが確認される。

2, ピラゾリン類の光酸化反応の温度の影響,

(Ia) および (IIIa) を35°Cおよび65°Cにて4時間光照射を行いピラゾリンの変化量およびピラゾールの生成量について検討したところほとんど変化は見られなかった。その結果を図3に示す。

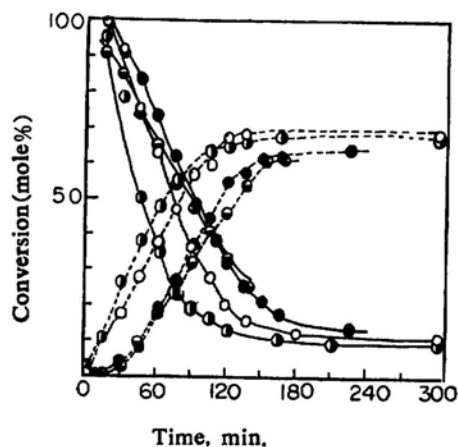


Fig. 3. Temperature dependence of the photochemical oxidation of 1, 3, 5-triaryl-2-pyrazolines.

- : 1, 3, 5-triphenyl-2-pyrazoline (Temp. 60±1°C)
- : " (Temp. 35±1°C)
- : 1, 3, 5-triphenyl-pyrazole (Temp. 60±1°C)
- : " (Temp. 35±1°C)
- : 1, 5-diphenyl-3-(p-methoxyphenyl)-2-pyrazoline (Temp. 60±1°C)
- : " (Temp. 5±1°C)
- : 1,5-diphenyl-3-(p-methoxyphenyl)-pyrazole (Temp. 60±1°C)
- : " (Temp. 35±1°C)

3, 窒素気流中ピラゾリン類の光照射

上述 I の実験と同様に行った。その結果を図4に示す。すなわち酸素がない場合、ピラゾールの生成は見られない。ヨウ素を存在させるとピラゾールが生成した。窒素気流中1,3,5-トリフェニル-2-ピラゾリン (Ia) のエタノール溶液に35°Cで30分間光照射を行い光照射を遮断した後、ただちに酸素を導入してもピラゾールの生成は見られなかった。その結果を図5に示す。

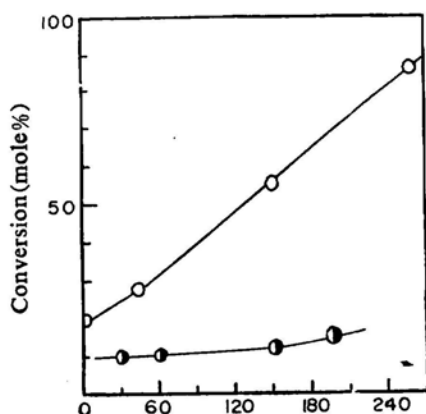


Fig. 4. Conversion of 1,3,5-triphenyl-pyrazole.
 ●: irradiated with an ultraviolet light
 in EtOH under a nitrogen atmosphere
 ○: contain 10×10^{-3} M of I_2 in N_2

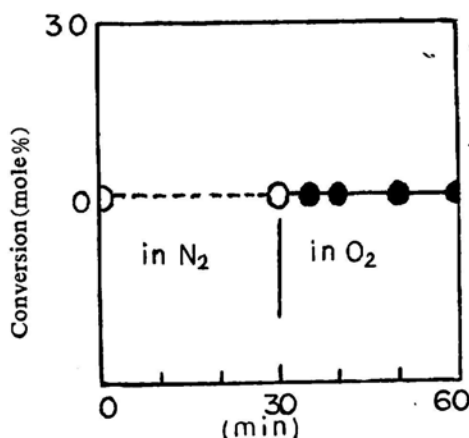


Fig. 5. Irradiation of 1,3,5-triphenyl-2-pyrazoline
 ○: irradiated with an ultraviolet light in EtOH under a nitrogen atmosphere
 ●: in the dark, under an oxygen atmosphere

4 励起一重項酸素による1,3,5-トリフェニル-2-ピラゾリン (Ia) の酸化

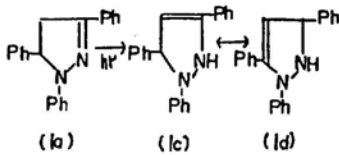
メタノール60mlに (Ia) 3,4gを溶解しこの溶液に30%の過酸化水素4mlを加え10°Cにて1.03Mの次亜塩素酸ソーダ29mlを加え攪拌した。10分攪拌後、水で希釈しエーテルで抽出したが (Ia) は酸化されなかった。

5, Iaのベンゼン溶液の光照射

1,3,5-トリフェニル-2-ピラゾリン (Ia) 300mgをベンゼン250mlに溶解し空気存在下4時間室温にて光照射すると1,3,5-トリフェニル-ピラゾール180mgが得られた。その他の反応生成物もエタノール溶液の場合と同じであった。

V 考 察

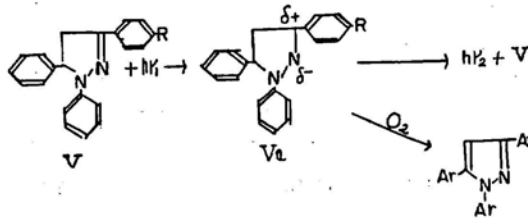
ピラゾリン類の光酸化がどのように起っているか検討するため、まず暗所において空気中の酸素で酸化が起らないことを確かめた後、窒素気流中高圧水銀ランプで光照射を行なったが、ほとんど変化がなかった。これらのことよりピラゾリンの酸化には光および酸素が必要である。酸素存在下、光照射すると励起一重項酸素が生成し、これが酸化に関係すると考えられるが、実験4の結果より励起一重項酸素による酸化は起っていないと考えられる。次にピラゾリンが光照射により酸化されやすい中間体に転位し、これが酸素によって酸化されるか、または光照射によって酸化されやすい励起状態になっていることが考慮されるが実験2の結果より転位生成物は生成しないと思われる。すなわち光照射により (Ia) が (Ic) および (Id) に変化するなら温度によってピラゾールの生成量に変化があると思われるが実験の結果図3のようになった。



また四塩化炭素に1,3,5-トリフェニル-2-ピラゾリンを溶解し石英セルに入れて窒素置換後、高圧水銀ランプで照射し、N-H伸縮振動の変化が見られる3000~3500cm⁻¹の赤外吸収スペクトルを検討したが3000~3500cm⁻¹の領域で変化は見られなかった。

光照射により転位生成物が生成し酸素によってピラゾールに酸化される場合、窒素気流中照射し、光遮断後、酸素を導入すればピラゾールの生成が見られると思われるが、図5に示されるように変化はなかった。これらのことより (l) および (d) のような転位は起ってないと考えられる。

Stomley⁴⁾らの1,3,5-トリアリル-2-ピラゾリンの蛍光スペクトルの研究によれば、励起状態はピラゾリン環の3位の炭素に正電荷を持った (Va) であることを推定している。



3-位のフェニル基のRで電子索引基はVaの形成を高めることが予想され、3-位のフェニル基の置換基RのBrown's σ_p と蛍光波長の変化とは直線関係がある実験結果より、励起状態はVaの構造をとり、VaはVの構造より酸化されやすいと推定される。図2に示すように電子反撥効果を持つメトキシ基が電子索引効果を持つクロル基より酸化されやすいことより光酸化反応はVaの励起状態より起きていると考えられるが、溶媒効果、量子収率などの関係を検討中である。

- 1) 小田, 横田, 薬誌 85 69(1965)
- 2) H. Tiefenthaler, W. D rscheln, H. Schmid, Tetrahedron Letter 2999(1964)
- 3) H. Tiefenthaler, W. D rscheln, H. Schmid, Helv. chim. Acta 50 2244(1967)
- 4) Stanley R, Sandler, K. C. Tsouy J. chem. physics, 39 (4) 1062(1963)
- 5) Richard H. Wiley, C. H. Jarboey J. Chem. physics 23 732(1958)
- 6) W. A. F. Gladstone, R. O. C. Norman., J. Chem. Soc. (C), 1966 1536