

複素環閉環条件の検討-2

(1,4-ベンゾオキサジン誘導体)

三 浦 恵 美*・伊 藤 俊 彦

Research in the Preparation of Heterocycles-2

Emi MIURA* and Toshihiko ITO

(2002年11月 7日受理)

We were interested in 1,4-benzoxazines because of their pharmacological and antimicrobial properties. We examined the preparation of 1,4-benzoxazines by the effects of phase transfer catalysts. We found tetrabutylammoniumhydrogensulfate as the best phase transfer catalyst and the best reaction condition in our investigation.

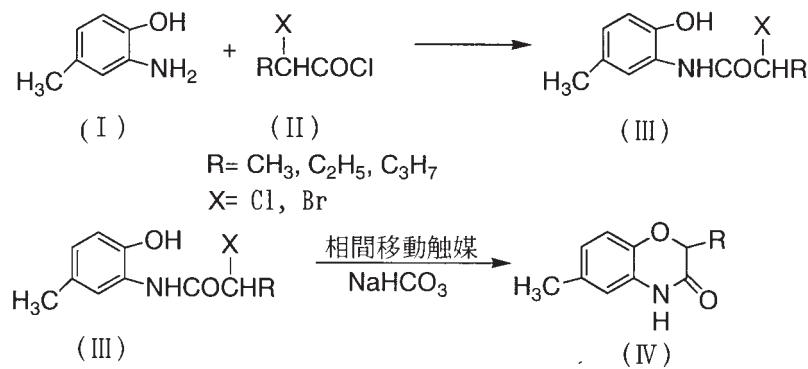
1. 緒 言

複素環はいろいろな反応によって合成できる。例えば、分子内あるいは分子間の脱水反応、脱アルコール反応あるいは脱ハロゲン化水素反応などによって複素環が形成されることが多い。しかし、近年、このような反応では複素環合成が進みにくい場合、相間移動触媒を利用するこことによって、複素環合成が促進される研究例が報告されている^{1,2)}。

我々はこのような反応に興味をもち、相間移動触媒の作用による3-フェニルクマリン誘導体合成の条件検討について報告した³⁾。引き続き我々はスキーム1に示すように、相間移動触媒の作用による1,4-ベンゾオキサジン誘導体(IV)合成条件の検討を行った。

1,4-ベンゾオキサジン誘導体(IV)はいろいろな方法で合成されるが^{1,2,4)}、相間移動触媒(略称:PTC)を使用した合成法²⁾について、本研究化合物(IV)の合成を試みたところ、目的物(IV)は低収率でしか得られなかった。低収率の要因の一つには、反応式に示した化合物(I)と化合物(II)から化合物(III)を合成する反応と化合物(III)から目的の1,4-ベンゾオキサジン誘導体(IV)を合成する反応を同時にしていることがあるのではないかと考えた。

化合物(III)を合成する反応はよく知られた反応で容易に進むことが考えられるが、PTCの作用による化合物(IV)の閉環反応は、研究例が少なく詳細な反応条件を検討する必要があるものと考えられる。したがって我々は化合物(III)をあらかじめ



* 秋田高専専攻科修了生（現：秋田大学大学院）

合成し、これを原料として化合物(IV)への閉環条件の検討に絞って研究を行った。さらに化合物(II)についてはRがメチル、エチルおよびプロピルの3種類について反応性の違いを検討した。

2. 結果および考察

化合物(III)から(IV)への閉環条件を見出すため、反応条件としてまず適切なPTCの種類と量について検討を行って(IV)の生成率との関係を調べた。つぎに高い生成率が得られたPTCについて、アルカリ、反応温度および反応時間と生成率の関係について実験を行った。

2.1 PTCの種類と生成率

表1に示した10種類のPTCについて実験を行った。表2以降では記号を使用した。

表1のPTCを使用してつぎの基本反応条件で実験を行い、閉環反応に適切なPTCを探査した。なお、化合物(IV)のRがメチルの化合物をメチル体、Rがエチルの化合物はエチル体、プロピルの化合物はプロピル体と略称した。

[基本反応条件]

(III) : 10mmol, PTC : 10mmol

炭酸水素ナトリウム : 40ml

クロロホルム : 30ml

反応温度 : 50°C

反応時間 : 60min

エチル体とプロピル体についてはメチル体の結果からPTCを4つに絞って実験した。実験結果を表2, 3および4に示した。

表1 PTCの種類

記号	構造式
A	$(CH_3)_4N^+Br^-$
B	$(C_2H_5)_4N^+Br^-$
C	$(n-C_3H_7)_4N^+Br^-$
D	$C_{10}H_{21}N^+(CH_3)_3Cl^-$
E	$C_6H_5CH_2N^+(C_2H_5)_3Cl^-$
F	$(n-C_4H_9)_4N^+Br^-$
G	$(n-C_4H_9)_4N^+HSO_4^-$
H	$(n-C_4H_9)_4P^+Br^-$
I	$C_6H_5CH_2N^+(n-C_4H_9)_3Cl^-$
J	$CH_3N^+(C_8H_{17})_3Cl^-$

メチル体については10種類のPTCについて実験

表2 PTCの種類と生成率(メチル体)

PTC	収量(g) ^{a)}	含有率(%) ^{b)}	生成率(%) ^{c)}
A	---	---	---
B	1.85	9.6	1.0
C	2.06	9.5	11.1
D	2.28	18.4	23.7
E	2.28	12.7	16.3
F	3.18	8.3	14.8
G	1.70	94.6	90.9
H	4.20	6.7	15.9
I	2.26	17.1	25.7
J	5.35	12.3	37.1

a) 5.実験の項に記載した方法で処理した重量

b) 収量中に含まれる(IV)の分析値

c) (IV)の理論収量に対する割合

を行った。表2によればGの触媒効果が非常に高いという結果が得られた。Gと同じテトラブチル基を持っていてもFやHのように構造が少し異なるだけで触媒効果に大きな差が出るという興味深い結果となった。エチル体とプロピル体は触媒Gの他に3種類選択して実験を行った。

表3 PTCの種類と生成率(エチル体)

PTC	収量(g)	含有率(%)	生成率(%)
E	2.05	14.6	15.8
G	1.78	94.6	90.9
I	3.28	17.1	25.7
J	6.25	12.3	37.1

表4 PTCの種類と生成率(プロピル体)

PTC	収量(g)	含有率(%)	生成率(%)
E	2.55	25.7	30.2
G	2.50	81.8	99.7
I	---	---	0
J	8.08	6.8	25.2

表3および4の結果からわかるようにエチル体およびプロピル体ともメチル体と同じように触媒Gの効果が非常に高いという特徴的な結果となった。この結果から、この後のいろいろな反応条件検討では、PTCはGに固定して実験することにした。

2.2 PTCの量と生成率

PTCをGに固定してこれまでと同じ実験条件で、PTC量を変化させて生成率との関係を調べ、結果を表5, 6および7に示した。

複素環閉環条件の検討-2

表5 PTCの量と生成率（メチル体）

PTC (mmol)	収量 (g)	含有率 (%)	生成率 (%)
0	---	---	0
5	2.16	48.6	59.3
10	1.70	94.6	90.9
15	1.65	96.6	90.0
20	1.68	94.3	89.5
30	2.01	76.7	87.1
40	2.72	16.3	5.0

表6 PTCの量と生成率（エチル体）

PTC (mmol)	収量 (g)	含有率 (%)	生成率 (%)
1	2.92	8.3	12.7
2	2.68	15.4	21.5
5	2.48	37.7	48.9
10	2.07	82.5	89.4
20	3.45	34.1	61.5

表7 PTCの量と生成率（プロピル体）

PTC (mmol)	収量 (g)	含有率 (%)	生成率 (%)
0	---	---	0
1	2.74	9.0	12.1
5	2.89	48.5	68.3
10	2.50	81.8	99.7
20	3.16	67.3	100.0

表からわかるように触媒 G の量が増えるにしたがってメチル体、エチル体およびプロピル体とともに生成率は大きく上昇し、10mmol 以上でほぼ 90% を越えることがわかった。特にプロピル体では生成率はほぼ 100% になり、反応は定量的に進むことがわかった。ただし触媒をあまり増やしすぎると生成率は低下する傾向を示した。

以上の結果から PTC 量のみを変化させ、それ以外の条件を固定して実験した結果から、化合物 (IV) の生成率は PTC の量によって大きく向上することがわかった。また、PTC が無い場合には反応は全く進まないことも明らかになった。

つぎに PTC の量をできるだけ少なくして (IV) の生成率を上げるために、これまで固定してきた PTC 以外の条件を変えて生成率との関係を調べた。PTC 以外の反応条件を変えたときに生成率の変化が明確になるように、G の量を 0.5mmol に固定し

て実験を行った。

2.3 アルカリと生成率

(1) 炭酸水素ナトリウム量と生成率

PTC に関する検討では基本条件として、炭酸水素ナトリウムを 40mmol に固定してきたが、適切な PTC の G は 0.5mmol に固定して、適切な炭酸水素ナトリウム量を検討した。実験結果を表 8, 9 および 10 に示した。

表8 炭酸水素ナトリウム量と生成率（メチル体）

NaHCO ₃ (mmol)	収量 (g)	含有率 (%)	生成率 (%)
0	---	---	0
10	1.93	43.2	47.2
15	2.06	45.2	52.6
20	2.05	49.8	57.7
40	2.16	48.6	59.3

表9 炭酸水素ナトリウム量と生成率（エチル体）

NaHCO ₃ (mmol)	収量 (g)	含有率 (%)	生成率 (%)
0	---	---	0
10	1.93	43.2	47.2
15	2.06	45.2	52.6
20	2.05	49.8	57.7
40	2.16	48.6	59.3

表10 炭酸水素ナトリウム量と生成率（プロピル体）

NaHCO ₃ (mmol)	収量 (g)	含有率 (%)	生成率 (%)
0	---	---	0
10	2.96	37.7	54.5
20	2.89	40.6	57.3
30	2.97	40.1	58.0
40	3.89	48.5	68.3

表8～10 からわかるように原料 (III) 10mmol に対して炭酸水素ナトリウムを過剰に使用すると生成率も高くなり、メチル体、エチル体およびプロピル体ともに40mmol で最も最も高くなった。さらに閉環反応に炭酸水素ナトリウムは必須であることがわかった。したがってこの後の実験では40mmol に固定して実験することにした。

(2) アルカリの種類と生成率

これまでの実験ではアルカリは全て炭酸水素ナトリウムを使用してきた。ここでは炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムについて実験を行い、炭酸水素ナトリウムとの比較検討を行った。実験はメチル体についてのみ行った。結果を表11に示した。

表11 アルカリの種類と生成率（メチル体）

種類	収量 (g)	含有率 (%)	生成率 (%)
NaOH	1.89	51.4	54.8
Na ₂ CO ₃	2.06	13.7	16.0
NaHCO ₃	2.16	48.6	59.3

表11の結果から炭酸ナトリウムでは生成率が非常に低く、水酸化ナトリウムでは炭酸水素ナトリウムに近い生成率の結果が得られた。しかし、水酸化ナトリウムの場合には反応液の着色が強く、副生成物が多い傾向が見られた。また、アルカリの強さと生成率には特に一定の傾向は見られなかった。これらの結果から今後の実験では、アルカリは炭酸水素ナトリウムに固定して実施することにした。

2.4 反応温度と生成率

反応温度は基本反応条件の50°Cに固定して全ての実験を行ってきた。ここでは適切な温度を見出すための実験を行った。最初は反応溶媒を基本反応条件のクロロホルムに固定して、メチル体、エチル体およびプロピル体について実験を行った。

(1) クロロホルム溶媒

結果を表12、13および14に示した。

表12、13および14の結果から、プロピル体の60°Cを除きほぼ反応温度の上昇とともに生成率も上昇することがわかった。このことから本閉環反応には反応温度がかなり影響を与えることが考えられる。

つぎに反応温度は反応溶媒の沸点とも密接な関係にあることから、メチル体について溶媒を変えて50°Cの基本反応条件で実験を行い表15に示した。

結果からわかるように、この反応条件ではクロロホルムが最もいい溶媒であることがわかった。しかし、高い反応温度と生成率の関係をさらに解明するため、生成率は低かったが、反応温度を高くできるトルエンによる反応を行った。

(2) トルエン溶媒

反応温度50°Cのトルエン溶媒では生成率が50%以

表12 反応温度と生成率（メチル体）

温度 (°C)	収量 (g)	含有率 (%)	生成率 (%)
10	2.61	15.5	22.9
30	2.28	26.2	33.7
50	2.16	48.6	59.3
60 ^{a)}	1.96	58.4	64.6

a) クロロホルムのほぼ沸点

表13 反応温度と生成率（エチル体）

温度 (°C)	収量 (g)	含有率 (%)	生成率 (%)
10	2.75	19.6	28.3
30	2.64	32.9	45.5
50	2.48	37.7	48.9
60	2.45	38.8	49.6

表14 反応温度と生成率（プロピル体）

温度 (°C)	収量 (g)	含有率 (%)	生成率 (%)
10	3.13	25.1	38.4
30	2.94	41.9	60.1
50	2.89	48.5	68.3
60	2.76	44.1	59.3

表15 反応溶媒と生成率（メチル体）

反応 溶媒	収量 (g)	含有率 (%)	生成率 (%)
クロロホルム	2.16	48.6	59.3
ベンゼン	1.90	47.4	50.9
ヘキサン	1.93	49.6	54.0
トルエン	1.63	50.0	46.1

下であったが、クロロホルム溶媒では実験できなかった65°C以上の反応温度でメチル体、エチル体およびプロピル体ともに生成率が大きく向上し、反応温度が生成率に大きく関与していることがわかった。特にメチル体とプロピル体で温度の効果が大きいことが明らかになった。したがってつぎの反応時間の検討では、60°Cのクロロホルム溶媒と95°Cのトルエン溶媒について検討した。

2.5 反応時間と生成率

反応条件検討のまとめとして反応時間の検討を行った。これまで60minに固定してきた反応時間を変

複素環閉環条件の検討-2

表16 反応温度と生成率（メチル体）

温度 (°C)	収量 (g)	含有率 (%)	生成率 (%)
50	1.63	50.0	46.1
65	1.64	65.0	60.2
80	1.70	76.3	73.9
95	1.65	94.6	88.2
110	1.64	95.5	88.5

表17 反応温度と生成率（エチル体）

温度 (°C)	収量 (g)	含有率 (%)	生成率 (%)
50	2.11	49.2	54.4
65	2.09	51.0	55.8
80	2.02	53.3	56.3
95	1.99	60.9	63.4
110	1.99	65.6	68.3

表18 反応温度と生成率（プロピル体）

温度 (°C)	収量 (g)	含有率 (%)	生成率 (%)
50	2.29	60.5	67.5
65	2.33	59.0	67.0
80	2.33	76.0	86.4
95	2.17	87.1	92.2
110	2.13	85.2	88.6

化させて生成率との関係を調べた。反応時間以外についてはこれまでの検討で得られた適切な条件を組み合わせて、メチル体とエチル体は15minから120minまで、プロピル体は60minと120minについてのみ実験した。クロロホルム溶媒の結果を表19～21に示した。

(1) クロロホルム溶媒

クロロホルム溶媒では反応時間が長くなると3つの誘導体とも生成率が高くなる傾向を示し、メチル体では90minで78%、エチル体では120minで54%、プロピル体では120minで77%になった。特にメチル体とプロピル体で生成率が基本条件の60minよりもかなり高くなかった。

(2) トルエン溶媒

メチル体は95°C、エチル体とプロピル体は110°Cで実験した。

表22～24の結果によれば、3つの誘導体とも時間

表19 反応時間と生成率（メチル体）

時間 (min)	収量 (g)	含有率 (%)	生成率 (%)
15	2.06	48.1	55.9
30	1.92	54.5	59.1
60	1.96	58.4	64.6
90	1.88	73.4	78.0
120	2.01	67.3	67.4

表20 反応時間と生成率（エチル体）

時間 (min)	収量 (g)	含有率 (%)	生成率 (%)
15	2.77	31.9	46.2
30	2.77	33.0	47.9
60	2.45	38.8	49.6
90	2.81	35.7	52.5
120	2.78	37.2	54.2

表21 反応時間と生成率（プロピル体）

時間 (min)	収量 (g)	含有率 (%)	生成率 (%)
60	2.76	44.1	59.3
120	2.06	75.7	77.2

表22 反応時間と生成率（メチル体）

時間 (min)	収量 (g)	含有率 (%)	生成率 (%)
15	1.61	66.4	60.4
30	1.57	92.2	81.7
60	1.65	94.6	88.2
90	1.64	95.1	88.1
120	1.63	95.0	87.5

表23 反応時間と生成率（エチル体）

時間 (min)	収量 (g)	含有率 (%)	生成率 (%)
15	2.13	49.5	55.1
30	2.05	55.1	59.1
60	1.99	65.6	68.3
90	1.92	80.8	81.2
120	1.91	89.9	89.9

表24 反応時間と生成率（プロピル体）

時間 (min)	収量 (g)	含有率 (%)	生成率 (%)
60	2.13	85.2	88.6
120	1.90	100	92.2

が長くなると生成率も高くなることがわかった。生成率は90%前後まで上昇した。

以上の結果から、2つの溶媒で反応時間と生成率の関係を調べた結果、3つの誘導体ともクロロホルムよりも反応温度が高いトルエン溶媒で高い生成率になり、反応温度が生成率に大きく関与していることがわかった。

3. 結果のまとめ

3.1 適切な相間移動触媒

10種類の相間移動触媒について検討した結果、メチル体、エチル体およびプロピル体とともにテトラブチルアンモニウム硫酸水素塩の触媒効果が最も高かった。

3.2 触媒量と生成率

相間移動触媒をテトラブチルアンモニウム硫酸水素塩に固定して触媒量を変化させ、生成率が最も高くなる触媒量を探索した。触媒量以外は研究の最初に設定した基本反応条件である。結果を表25に示した。

表25 触媒量と生成率のまとめ

	メチル体	エチル体	プロピル体
III	10mmol	10mmol	10mmol
(n-C ₄ H ₉) ₄ NHSO ₄	10mmol	10mmol	10mmol
NaHCO ₃	40mmol	40mmol	40mmol
クロロホルム	30ml	30ml	30ml
反応温度	50°C	50°C	50°C
反応時間	60min	60min	60min
生成率(%)	90.9	89.4	100.0

表25からわかるように化合物（III）10mmolに対して相間移動触媒10mmol使用したときに生成率が最も高く、メチル体およびエチル体は生成率が約90%，プロピル体では100%で、ほぼ定量的に反応することがわかった。

3.3 触媒以外の反応条件と生成率

相間移動触媒以外の反応条件を変えることによって生成率を上げる反応条件を見出すため、相間移動触媒をテトラブチルアンモニウム硫酸水素塩0.5mmolに固定して、他の条件を変えて検討した結果のまとめを表26に示した。

表26からわかるように、メチル体、エチル体およ

表26 触媒以外の反応条件と生成率のまとめ

	メチル体	エチル体	プロピル体
III	10mmol	10mmol	10mmol
(n-C ₄ H ₉) ₄ NHSO ₄	0.5mmol	0.5mmol	0.5mmol
NaHCO ₃	40mmol	40mmol	40mmol
トルエン	30ml	30ml	30ml
反応温度	95°C	110°C	95°C
反応時間	60min	120min	60min
生成率(%)	88.2	89.9	92.2

びプロピル体では反応温度と反応時間に少し違いがあるが、生成率はいずれも90%前後で大きな相違はないことがわかった。

表25と26の結果を比較すると、プロピル体の生成率は明らかに相間移動触媒量が多い表25の条件が優れているが、メチル体とエチル体では生成率にほとんど差がないことがわかる。したがって最終的な反応条件決定には、反応生成物を精製して収率を比較し決定する必要があると思う。

4. 反応性の比較

スキーム1において、化合物（III）から化合物（IV）への閉環反応では、Rの大きさによって閉環時に立体障害が影響して反応性に差が出るのではないか、と推定していた。すなわちRがプロピルのプロピル体とRがメチルのメチル体では、メチル体の方が閉環反応が進みやすいのではないかと考えた。

しかし、本研究のまとめの反応条件からわかるように、同一の反応条件でむしろプロピル体の生成率が高いという予想外の結果が得られた。したがって本研究の閉環反応ではメチル基とプロピル基程度の置換基の大きさの違いは、立体障害を引き起こすほどの違いにはならないことがわかった。

5. 反応機構の推定

相間移動触媒を用いた反応における触媒の役割の解明については、エーテル化反応のように反応機構が解明⁴⁾されているものもあるが、特に本研究のように研究例が少ない複素環合成における相間移動触媒の役割については十分な研究がなされていない。

したがって我々の研究室でこれまで実施してきたエーテル化反応条件の検討結果⁵⁾⁶⁾および文献⁷⁾をもとに反応機構についてつぎのように推定した。

スキーム2からわかるように、化合物（III）から

複素環閉環条件の検討-2

脱塩化水素がスムーズに進めば目的の化合物(IV)が得られる。しかし、本研究で明らかになったように、この閉環反応は相間移動触媒およびアルカリが無ければ進行しない。

エーテル化反応における相間移動触媒の役割は、相間移動触媒が結合した中間体が生成することがキーポイントになって反応が進みやすくなっている。

本閉環反応においてもエーテル化と類似の機構、すなわち相間移動触媒と(III)が反応して(III)'がまず生成し、(III)'の反応性が高いために容易に閉環反応が進み(IV)がスムーズに生成したものと推定している。アルカリは特に(III)'の生成に寄与しているものと推定している。

6. 実験

6.1 原料(III)の合成

(1) 合成法($R = CH_3$)

2-アミノ-4-メチルフェノール(I)0.6mol(73.9g)、粉末炭酸水素ナトリウム2.4mol(201.5g)およびクロロホルム750mlからなる溶液を氷浴でかき混ぜながら冷却した。この中へ2-クロロプロピオニルクロライト(II)0.72mol(133.6g)とクロロホルム250mlからなる溶液を0~5°Cで滴下した。滴下終了後、(I)が薄層クロマトで観察されなくなるまでかき混ぜた。反応終了後、反応液を3回水洗し、塩化カルシウムで乾燥した後、クロロホルムを減圧下に留去した。残さの固体物をヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒から再結晶した。

(2) 物性の測定

1) 2-(2-クロロプロピオニル)アミノ-4-メチルフェノール

mp122.4~123.0°C, NMR(δ): 1.80~1.92(d, 3H), 2.30(s,3H), 4.44~4.78(q,1H), 6.91(s,2

H), 7.25(s,1H), 7.79(s,1H), 8.66(b,1H)

2) 2-(2-ブロモブチリル)アミノ-4-メチルフェノール: R = CH₃と同じ方法で合成して精製した。

mp89.2~90.5°C, NMR(δ): 0.94~1.18(t,3H), 1.94~2.22(m,5H), 4.33~4.55(t,1H), 6.86~6.88(d,2H), 7.29(s,1H), 7.91(s,1H), 8.66(b,1H)

3) 2-(2-ブロモベンタノイル)アミノ-4-メチルフェノール: R = CH₃と同じ方法で合成して精製した。

mp93.7~94.5°C, NMR(δ): 0.94~2.24(m,10H), 4.49(m,1H), 6.89~7.26(m,3H), 7.86(s,1H), 8.63(b,1H)

6.2 閉環反応条件の検討

(1) 一般的な合成法

化合物(III)10mmol, PTC10mmol, 炭酸水素ナトリウム40mmolおよびクロロホルム30mlをナス型ラスコに入れ、50°Cで60min反応した。反応終了後、クロロホルム溶液を3回水洗してから無水塩化カルシウムで乾燥した。つぎに減圧下にクロロホルムを留去し、残さを減圧乾燥機で乾燥して生成物とした。これを高速液体クロマトグラフで定量分析して生成率を算出した。

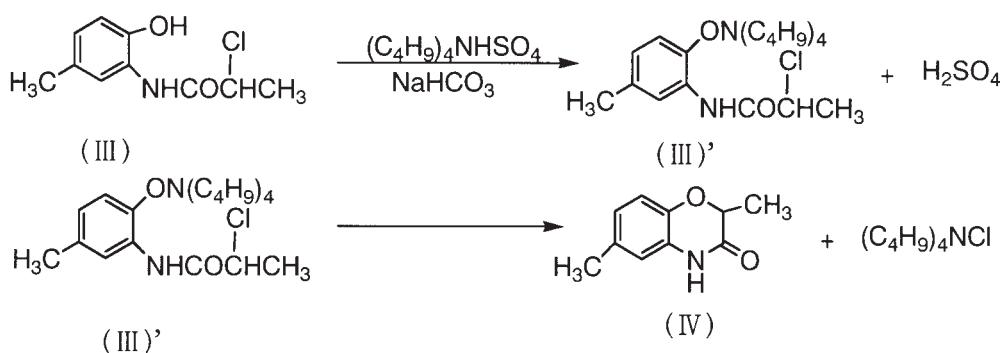
(2) 検量線に使用した1,4-ベンゾオキサジン誘導体精製物の合成

(1)項の合成法でPTCとしてテトラブチルアンモニウム硫酸水素塩を使用して反応し、得られた生成物をヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒から再結晶した。

(3) 物性の測定

1) 2,6-ジメチル-3-オキソ-1,4-ベンゾオキサジン

mp147.8~148.8°C, NMR(δ): 1.51~1.63(d, 3H), 2.26(s,3H), 4.46~4.81(q,1H), 6.81(m,3H), 9.93(b,1H)



Scheme 2

2) 2-エチル-6-メチル-3-オキソ-1,4-ベンゾオキサン
ジン

mp138.7~139.2°C, NMR (δ) : 0.97~1.21 (t,3H), 1.71~2.26 (m,5H), 4.37~4.59 (t,1H), 6.71~6.96 (m,3H), 9.94 (b,1H)

3) 6-メチル-3-オキソ-2-プロピル-1,4-ベンゾオキサン
ジン

mp129.3~130.2°C, NMR (δ) : 0.96~2.26 (m,10H), 4.44~4.54 (m,1H), 6.77~6.80 (m,3H), 9.84 (b,1H)

7. 定量分析法

1,4-ベンゾオキサン誘導体(IV)の定量分析は高速液体クロマトグラフを使用して絶対検量線法を行った。装置、分析条件および分析操作は次の通りである。

(1) 装置および分析条件

ポンプ：日立 L-6000 型

カラム：GL サイエンス社製 Inertsil SIL
4.6 X 150mm

溶媒：ヘキサン/酢酸エチル=6/1

流量：1.5ml/min

測定波長：メチル体 256nm, エチル体および
プロピル体 254nm

サンプル注入口：5 μ l ループ付き

データ処理：日立 L-2500 型インテグレーター

(2) 分析操作

精製した 1,4-ベンゾオキサン誘導体 10, 20, 30, 40

mg をそれぞれ共栓フラスコに精秤し、ホールビペットでクロロホルム 50ml を正確に加えて溶解した。これらの溶液 25ml をマイクロシリジにとり、5ml のループを付けた高速液体クロマトグラフに注入して検量線を作成した。つぎに反応条件検討によって得られた生成物について、検量線の場合と同じようにクロロホルム溶液を作製して高速液体クロマトグラフに注入し、検量線よって 1,4-ベンゾオキサン誘導体(IV)を定量し生成物中に含まれる(IV)の含有率を求めつぎの式によって生成率を算出した。

$$\text{生成率} (\%) = \frac{\text{生成物(g)} \times \text{含有率} (\%)}{\text{理論収量(g)}}$$

8. 文献

- 1) Mrs.G.Sabitha and A.V.Subba Rao, SYNTHETIC COMMUNICATIONS, 17(3), 341~354 (1987)
- 2) XIAN HUANG, CHENG-CHU CHAN, SYNTHESIS, 851~852 (1984)
- 3) 荻原, 伊藤, 秋田高専研究紀要, 第37号, 57~63 (2002)
- 4) D.R.SHRIDHAR, S.S.GANDHI, SYTHESIS, 986~987 (1982)
- 5) 伊藤他, 秋田高専研究紀要, 第35号, 55~63 (2000)
- 6) 伊藤他, 秋田高専研究紀要, 第36号, 30~39 (2001)
- 7) W.P.Weber, G.W.Gokel, 田伏, 西谷 訳, 相間移動触媒, 化学同人 (1978)