

# 大有機化學

## 第十四卷

複素環式化合物I

# 大有機化学 14

複素環式化合物 I

小竹無二雄監修

朝倉書店

## 序

科学全般についていえることなのであろうが、戦前のわが国の化学、わけでも有機化学は、先輩の人々の異常な精進と叡知によって世界の檣舞台に登場して見劣りしないまでになっておったのである。それが思いあがって戦争の渦中に没入して、各国の文化から目も耳も完全に蔽われ結局は一人とりのこされる破目に立入ってしまったのである。ちょうど先輩達が丹精に丹精をつんで育てた花のすでに蕾もすくすくとのび始めたのを、不心得にも雪や霜にあてて蕾ばかりか葉も茎も萎えしぼませてしまったのに似ており、一時は最早枯れて再生は不可能と思ひあきらめた人さえ少なかったのである。いや今度の場合はとり残されたというばかりでなく、この十年余りの鎖国の中に外国の有機化学は言葉にも想像にも絶した空前の進歩と発展をしたのであって、戦後の数年の間は外国の文献を手に入れ、これを人に先んじて読むことに優越感をもつ人が多かったほどで、これすら無理からぬことに思われて来たのである。

しかし幸なことに苦難に堪えうる国民性からか、あるいは若い学徒のたゆまぬ努力と学問に対する愛着の心からか、恐らくはこの双方からであろうがここ数年は着々と恢復の域にむかい立派な研究が続々と完成されて、再び花咲く春がまたれるまでになってきておる。とはいふもののそうでなくてさえ、言葉の上での負目に喘いでおるところへ、学制の変革はこの負担を倍にも三倍にも大きくして、これからの進歩は別としても、この十五年ばかりの各国の文献を整理してなどということは研究の片手間では到底なしうる事柄ではなくなってしまっておるのである。この点を解決するにはいかなる困難を排しても、できるだけ詳細な、少くとも重要な事柄や性質を洩れなく記載した邦書を刊行するよりほかに途がない。

幸い戦後はもはや戦前のような独善主義ではこれからの科学の進歩に追隨

することができないという自覚が醒め、一方六十年の科学的訓練がわが国の科学者の心身を成長させたので、学界に明朗な協調の精神がみなぎり、各方面の研究者が一つになって母国の有機化学の確立と発展のために、この困難を克服しようとする気運が勃興して来た。わが国の有機化学のためには、まことに悦びにたえぬことである。このように、ちょうど溶液が自然に濃度を増して来て、ついに過飽和の状態にまでなつて来ておったところへ、偶然私が一片の種を投じたため一度に結晶にかたまつたとも思えるように、この大有機化学の刊行が決行されることになったのである。その編集の形式などに従来のにきたりとは幾分違ふところがあり、見る人々によっては奇異の感を抱かれるかもしれないが、これは編集委員の非常な熱意と検討の結果であつていくらか理想に走つた傾もあるが、諒としていただきたいと思う。またほとんど日本の有機化学界を総動員しての仕事なのでずい分注意をしては来たが、重複や誤植もさげえないと思う。この点は諸賢の御厚意によって補正して行きたいと考えておる。御叱正をいただくことができれば幸甚である。

昭和32年5月

小 竹 無 二 雄

## 第14卷 複素環式化合物 I

### 執 筆 者

ふじ しん いち ろう  
藤 瀬 新 一 郎

東北大学理学部 教授, 理学博士

ひし だ しん さぶ ろう  
菱 田 真 三 郎

東北大学理学部 助教授, 理学博士

さ さ き しん いち  
佐 々 木 慎 一

東北大学理学部

お ばら へい た ろう  
小 原 平 太 郎

東北大学理学部

う た ひまし  
宇 田 尚

東北大学理学部

こ ばやし てい の すけ  
小 林 貞 之 助

学習院大学理学部 教授, 理学博士

(執筆順)

装 幀 原 弘

## 大有機化学編集委員

|           |                  |
|-----------|------------------|
| 井 本 稔     | 大阪市立大学教授・工学博士    |
| 久 保 田 尚 志 | 大阪市立大学教授・理学博士    |
| 後 藤 良 造   | 京 都 大 学 教 授・理学博士 |
| 目 武 雄     | 大阪市立大学教授・理学博士    |
| 島 村 修     | 東 京 大 学 教 授・理学博士 |
| 湯 川 泰 秀   | 大 阪 大 学 教 授・理学博士 |

(五十音順)

# 目 次

## 含酸素複素環式化合物

藤瀬新一郎・菱田真三郎・佐々木慎一

小原平太郎・宇田 尚

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| 1. フランおよびその誘導体                       | 1   |
| 1.1 フ ラ ン                            | 1   |
| 1.2 2,3-ジヒドロフラン                      | 26  |
| 1.3 2,5-ジヒドロフラン                      | 28  |
| 1.4 テトラヒドロフラン                        | 31  |
| 2. ベンゾフラン, イソベンゾフラン, ジベンゾフランおよびその誘導体 | 38  |
| 2.1 ベンゾフラン                           | 38  |
| 2.2 ク マ ラ ン                          | 47  |
| 2.3 クマラノン                            | 49  |
| 2.4 ア ウ ロ ン                          | 58  |
| 2.5 クマラン-2-オン                        | 64  |
| 2.6 イソベンゾフラン                         | 65  |
| 2.7 フ タ ラ ン                          | 70  |
| 2.8 フ タ リ ド                          | 74  |
| 2.9 ジベンゾフラン                          | 82  |
| 3. ピランおよびピロン                         | 89  |
| 3.1 ピ ラ ン 類                          | 89  |
| 3.2 ピ ロ ン 類                          | 95  |
| 4. ベンゾピリリウム塩, クロメノール, クロメン           | 115 |
| 4.1 ベンゾピリリウム塩                        | 115 |
| 4.2 アントシアニン                          | 130 |
| 5. クロモン, フラボン, フラボノールおよびイソフラボン       | 142 |
| 5.1 総 論                              | 142 |

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| 5.2 各 論                       | 166 |
| 6. クロマノン類                     | 188 |
| 6.1 合 成 法                     | 188 |
| 6.2 性 質                       | 195 |
| 6.3 各 論                       | 205 |
| 6.4 ロテノン類                     | 212 |
| 7. クロマン, カテキンおよび 3,4-ジオキシフラベン | 214 |
| 7.1 クロマン類                     | 214 |
| 7.2 カテキン類                     | 226 |
| 7.3 3,4-ジオキシフラベン類             | 232 |
| 8. クマリンおよびイソクマリン              | 241 |
| 8.1 クマリン類                     | 241 |
| 8.2 イソクマリン類                   | 265 |
| 9. キサントンおよび関連化合物              | 270 |
| 9.1 キサントン類                    | 270 |
| 9.2 キサンテン                     | 278 |
| 9.3 キサントヒドロール                 | 282 |
| 9.4 キサンチリウム塩                  | 286 |
| 9.5 フルオラン, フルオレセインおよびローダミン    | 290 |

## 含窒素複素五員環式化合物 (I)

——ピロール系化合物——

小林貞之助

|                     |     |
|---------------------|-----|
| 1. ピロール類            | 299 |
| 1.1 総 論             | 299 |
| 1.2 各 論             | 316 |
| 1.3 ジビリル化合物         | 321 |
| 1.4 トリ-およびテトラピリル化合物 | 324 |
| 1.5 ピロリン            | 326 |
| 1.6 ピロリジン           | 328 |
| 1.7 ピロロン誘導体         | 336 |

|                                          |     |
|------------------------------------------|-----|
| 1.8 ピロリドン類                               | 336 |
| 2. インドール類                                | 342 |
| 2.1 総 論                                  | 342 |
| 2.2 インドール各論                              | 373 |
| 2.3 インドレニン類                              | 435 |
| 2.4 インドリン類                               | 439 |
| 3. インドールのオキシ誘導体                          | 444 |
| 3.1 オキシインドール類                            | 444 |
| 3.2 インドキシル類                              | 453 |
| 3.3 オキシルインドール                            | 460 |
| 3.4 ジオキシインドール                            | 460 |
| 3.5 イ サ チ ン                              | 462 |
| 3.6 $\alpha$ 位または $\beta$ 位に酸素をふくむインドリル類 | 476 |
| 4. イソインドール類                              | 483 |
| 4.1 イソインドール                              | 483 |
| 4.2 フタルイミジン                              | 488 |
| 4.3 $\beta$ -イソインジゴ                      | 489 |
| 5. カルバゾール                                | 491 |
| 5.1 総 論                                  | 491 |
| 5.2 各 論                                  | 502 |
| 6. 多環状含窒素五員環式化合物                         | 505 |
| 7. ポルフィリン類                               | 515 |
| 7.1 テトラアザポルフィリン                          | 515 |
| 7.2 フタロシアニン                              | 516 |
| 7.3 種々の核をもつテトラアザポルフィリン                   | 520 |
| 7.4 モノアザ-, ジアザ-, またはトリアザポルフィリン           | 520 |
| 7.5 ポルフィリン                               | 521 |
| 7.6 ヘモグロビン                               | 526 |
| 7.7 ウロポルフィリン                             | 528 |
| 7.8 クロロフィル                               | 528 |

|          |                            |     |
|----------|----------------------------|-----|
| 7.9      | フィロエリトリン.....              | 531 |
| 7.10     | バクテリオクロロフィル-I.....         | 531 |
| 7.11     | ビタミン B <sub>12</sub> ..... | 532 |
| 索 引..... |                            | 535 |

# 含酸素複素環式化合物

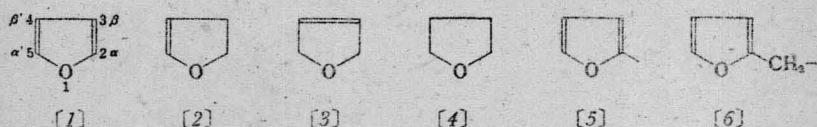
藤瀬新一郎・菱田真三郎

佐々木慎一・小原平太郎

宇田 尚

## 1. フランおよびその誘導体

酸素原子1個をふくむ不飽和五員環化合物〔1〕はフランとよばれ糖ときわめて密接な関係にあって、その名称も糖 (furfur) に因んでつけられている。その誘導体は工業的に重要であるばかりでなく、天然にもかなり多くの誘導体が存在している。その置換位置は図

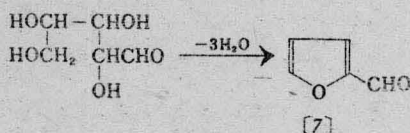


のように番号を付して示され、また〔5〕はフリル基 (furyl), 〔6〕はフルフリル基 (furfuryl) とよばれる。ヒドロ体としては 2,3-ジヒドロフラン〔2〕, 2,5-ジヒドロフラン〔3〕およびテトラヒドロフラン〔4〕がある。

### 1.1 フラン類

#### 1.1.1 合成法

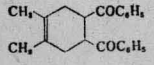
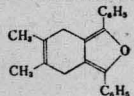
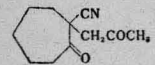
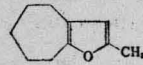
**a. 炭水化物より** ペントース類を酸とともに加熱、または水蒸気蒸留すればフルフラール〔7〕が得られる。工業的にはペントサン(ペントースポリマー)を含有するオートムギや米のもみおよびトウモロコシの芯などから、加水分解と脱水を同時に行なって製造さ



$$\begin{array}{c}
 \text{HOCH} \text{---} \text{CHOH} \\
 | \quad \quad | \\
 \text{HO}_2\text{CCH} \quad \text{CHCO}_2\text{H} \\
 | \quad \quad | \\
 \text{OH} \quad \text{HO}
 \end{array}
 \xrightarrow{[9]}
 \begin{array}{c}
 \text{HO}_2\text{C} \quad \text{CO}_2\text{H} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{O}
 \end{array}
 \xrightarrow{[10]}
 \begin{array}{c}
 \text{CO}_2\text{H} \\
 | \\
 \text{O}
 \end{array}$$
[illegible]
$$\begin{array}{c} \text{ClCH}-\text{CHCl} \\ | \qquad \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \quad \text{COC}_6\text{H}_5 \end{array}$$

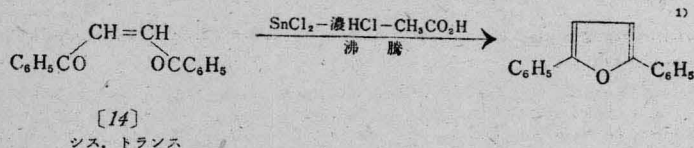
1) H. S. Isbell, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **32**, 45 (1944) [*C. A.*, **38**, 2319 (1944)]. 2) R. Adams, V. Voorhees, "Organic Syntheses", Coll. Vol. 1, p. 280 (1941). 3) E. E. Hughes, S. F. Acree, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **21**, 327 (1938) [*C. A.*, **33**, 578 (1939)]. 4) E. E. Hughes, S. F. Acree, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **23**, 293 (1939) [*C. A.*, **33**, 9320 (1939)]. 5) M. Maquenne, *Ann. chim. phys.*, [6] **22**, 76 (1891); M. M. Runde et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1284 (1930). 6) W. N. Haworth, W. G. M. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1944**, 667. 7) I. J. Rinkes, "Organic Syntheses", Coll. Vol. 2, p. 393 (1943). 8) P. A. Yoder, B. Tollens, *Ber.*, **34**, 3446 (1901). 9) R. G. Jones, E. C. Kornfeld, *J. Org. Chem.*, **19**, 1671 (1954); *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4969 (1955). 10) R. E. Lutz, F. N. Widler, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1987 (1934).

表 1.1 1,4-ジカルボニル化合物の脱水閉環

| 1,4-ジケトン                                                                          | 脱水剤, および条件                    | 収率%            | 生成物                                                                               | 文献    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------|
| アセトニルアセトン                                                                         | 塩化亜鉛または五塩化リン: 蒸留無水酢酸-塩化亜鉛: 沸騰 | 46<br>71       | 2,5-ジメチルフラン                                                                       | 1, 2) |
| ジフェナシル                                                                            | 濃塩酸: 140°<br>ポリリン酸: 130~140°  | 定量的<br>95      | 2,5-ジフェニルフラン                                                                      | 2~4)  |
| フェナシルアセトン                                                                         | 無水酢酸-濃硫酸<br>無水酢酸: 100°        | 60~70<br>40~50 | 2-メチル-5-フェニルフラン                                                                   | 5)    |
| 2,3-ジアセチルブタン                                                                      | 無水酢酸-塩化亜鉛: 沸騰                 | 49             | 2,3,4,5-テトラメチルフラン                                                                 | 2)    |
| $\alpha, \beta$ -ジアセチル酪酸エステル                                                      | 10% 硫酸: 沸騰                    | 94.5           | 3-エトキシカルボニル-2,4,5-トリメチルフラン                                                        | 6)    |
| ジベンゾイルコハク酸エステル                                                                    | 濃硫酸: 室温                       | 定量的            | 3,4-ジエトキシカルボニル-2,5-ジフェニルフラン                                                       | 7)    |
| $\alpha, \alpha'$ -ジオキシモン酸メチルエステル                                                 | " : "                         | 95             | 2,5-ジメトキシカルボニルフラン                                                                 | 8)    |
| 1,2-ジベンゾイルプロパン                                                                    | 濃塩酸: 沸騰                       | 定量的            | 3-メチル-2,5-ジフェニルフラン                                                                | 9)    |
|  | 無水酢酸-シロップリン酸: 沸騰              | 99             |  | 10)   |
|   | 20% 塩酸: 沸騰                    | 32             |  | 11)   |

- 1) F. Dietrich, C. Paal, *Ber.*, **20**, 1077 (1887); I. M. Heilbron et al., *J. Chem. Soc.*, **1946**, 54.  
 2) R. Gaertner, R. G. Tonkyn, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5872 (1951). 3) K. Kapf, C. Paal, *Ber.*, **21**, 1485, 3057 (1887). 4) G. Nowlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5754 (1950). 5) C. Paal, *Ber.*, **17**, 913, 2756 (1884). 6) T. Reichstein et al., *Helv. Chim. Acta*, **15**, 1112 (1932). 7) W. H. Perkin, A. Calman, *J. Chem. Soc. Trans.*, **49**, 166 (1886); W. H. Perkin, A. Schlosser, *ibid.*, **57**, 944 (1890). 8) R. Kuhn, K. Dury, *Ann.*, **571**, 44 (1951). 9) W. M. Lauer, M. A. Spielman, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4923 (1933). 10) R. Adams, M. H. Gold, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 56 (1940).  
 11) C. Iwanoff, *Chem. Ber.*, **87**, 1600 (1954).

### c. 不飽和 1,4-ジカルボニル化合物の閉環 ジアロイルエチレン誘導体 [14] は還元剤または付加剤によって閉環し, フラン誘導体をあたえる. 還元剤として塩化第一スズ



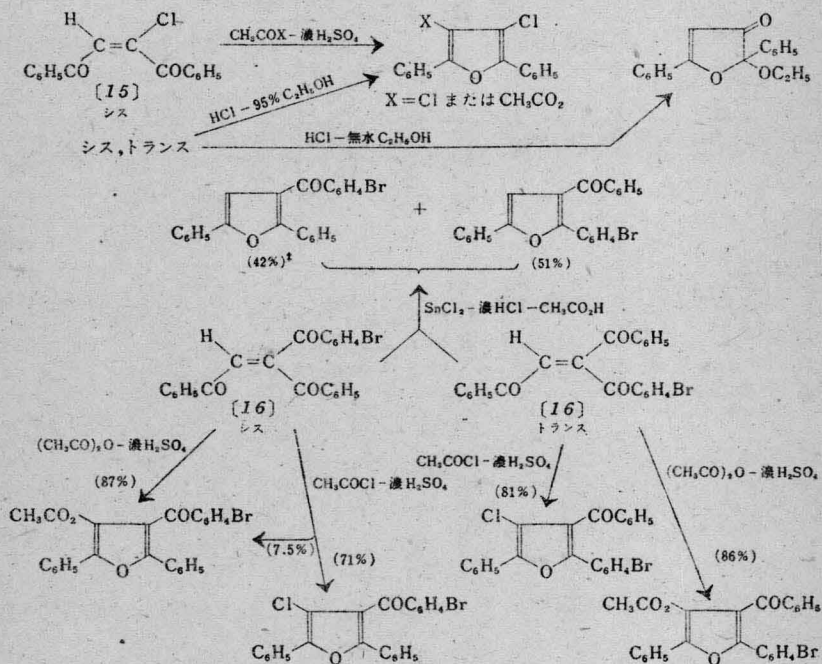
ズ-濃塩酸<sup>2,3)</sup>, 亜鉛末-塩酸<sup>3-5)</sup> が一般にもちいられる\*. 還元環化においてはアロイル

\* スズ-濃塩酸-氷酢酸, ヨウ化水素酸,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ( $\text{CrCl}_2$ )-希エタノール, 接触還元によっても得られる.

1) R. E. Lutz, R. J. Rowlett, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1359 (1948); E. Campaigne, W. O. Foya, *J. Org. Chem.*, **17**, 1405 (1952). 2) R. E. Lutz, C. E. McGinn, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, (次頁へ)

基のシス, トランスによる閉環の難易性は特に認められないが, 1-フェニル-1,2-ジベンゾイルエチレンはトランス体のほうが好収率で閉環する<sup>1)\*</sup>のに対して, ジベンゾイルスチルベン<sup>2)†</sup>はシス体のほうが閉環する<sup>2)†</sup>。

付加閉環においては不飽和ジケトン<sup>3)</sup>の構造, 付加剤, 反応条件によって強く影響される。例として 1-クロル-1,2-ジベンゾイルエチレン [15]<sup>3,4)</sup> および 1-(*p*-ブロムベンゾイル)-1,2-ジベンゾイルエチレン [16]<sup>5)</sup> の閉環をつぎに示す。



- (前頁より) 2585 (1942). 3) Chi-Kang Dien, R. E. Lutz, *J. Org. Chem.*, **21**, 1492 (1956). 4) R. E. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 3008 (1929); P. S. Bailey et al., *J. Org. Chem.*, **21**, 297 (1956). 5) R. E. Lutz, C. R. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3456 (1951).

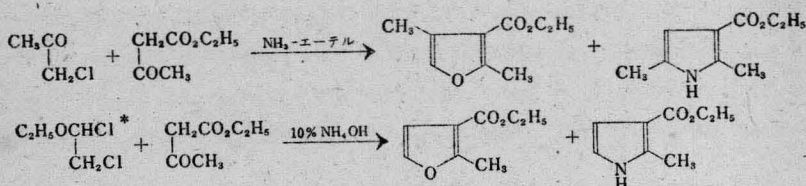
\* 亜鉛末-水酢酸による。

† 水素化アルミニウムリチウム, 水素化ホウ素ナトリウムおよびアルミニウムイソプロピレートによる。

‡ ( ) 内は収率。

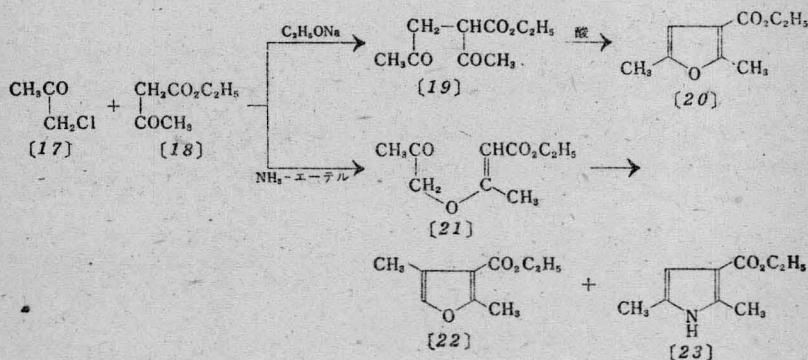
- 1) R. E. Lutz, C. R. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3456 (1951). 2) R. E. Lutz et al., *J. Org. Chem.*, **20**, 218 (1955). 3) R. E. Lutz et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1980 (1934); **59**, 2314 (1937); R. E. Lutz, F. N. Wilder, *ibid.*, **56**, 1193 (1934). 4) R. E. Lutz, C. E. McGinn, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2585 (1942). 5) Chi-Kang Dien, R. E. Lutz, *J. Org. Chem.*, **21**, 1492 (1956).

d.  $\alpha$ -ハロケトンと  $\beta$ -ケトエステルとの縮合 アンモニアまたはアンモニア水の存在で  $\alpha$ -ハロケトンと  $\beta$ -ケトエステルを縮合させてフランカルボン酸誘導体を合成することができる (Feist-Benary 合成法)<sup>1,2)</sup>.



この反応においてはピロール誘導体も生成する<sup>†</sup>ので、水酸化ナトリウム<sup>3,4)</sup>またはピリジン<sup>5)</sup>の水溶液ももちいられている。 $\alpha$ -ハロケトンとしてエチルクロルメチルケトン<sup>6)</sup>、メチルクロルエチルケトン<sup>7)</sup>、 $\beta$ -ケトエステルとしてアセトンジカルボン酸エステル<sup>1,8)</sup>、イソブチリル酢酸エステル<sup>4)</sup>、フロイル酢酸エステル<sup>9)</sup>がもちいられている。

$\beta$ -ケトエステルをあらかじめナトリウム化合物とし、これと  $\alpha$ -ハロケトンとを縮合し



\*  $\alpha, \beta$ -ジクロルエーテルはクロルアセトアルデヒドとして反応する。

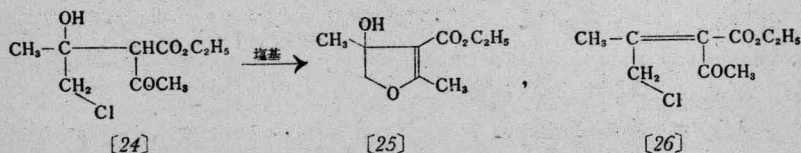
† Hantzsch のピロール合成法の研究からフラン誘導体も生成することがみいだされた [A. Hantzsch, *Ber.*, 23, 1474 (1890)].

‡ ジフリルが合成される。1. 1. 3, a (xii) 参照。

1) F. Feist, *Ber.*, 35, 1537, 1545 (1902). 2) E. Benary, *Ber.*, 44, 493 (1911). 3) H. Gilman, et al., *Rec. trav. chim.*, 51, 407 (1932). 4) T. Reichstein et al., *Helv. Chim. Acta*, 15, 1118 (1932). 5) E. W. Scott, J. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 2549 (1932). 6) T. Reichstein, A. Grüssner, *Helv. Chim. Acta*, 16, 6 (1933). 7) T. Reichstein et al., *Helv. Chim. Acta*, 15, 1112 (1932); T. Reichstein, A. Grüssner, *ibid.*, 16, 28 (1933). 8) T. Reichstein, H. Zschokke, *Helv. Chim. Acta*, 14, 1270 (1931); I. J. Rinkes, *Rec. trav. chim.*, 50, 1127 (1931). 9) T. Reichstein et al., *Helv. Chim. Acta*, 15, 1966 (1932).

ついで酸と処理\* すれば、同様にフランカルボン酸誘導体を合成することができる。

クロルアセトン [17] とアセト酢酸エステル [18] との縮合においてナトリウム化合物をもちいたときは C-アルキル化された中間体 [19]<sup>†</sup> を経て 2,5-ジメチルフラン-3-カルボン酸エステル [20] を得る<sup>1,2)</sup> のに対して、前述のアノミアによる縮合生成物は、O-アルキル化された中間体 [21] を経て閉環した形の 2,4-ジメチルフラン-3-カルボン酸エステル [22] である<sup>2,3)</sup>。副生するピロールは C-アルキル化された 2,5-ジメチルピロール-3-カルボン酸エステル [23] である。O-アルキル化中間体 [21] のほか、 $\alpha$ -ハロケト



ンのカルボニル基と  $\beta$ -ケトエステルの活性メチレンとの塩基によるアルドール縮合した中間体 [24] および [25]<sup>4)</sup>、あるいは Knoevenagel 形縮合物 [26]<sup>5)</sup> も中間体として考えられている。

ナトリウム化合物をもちいる反応において、ブロムピルビン酸エステルとオキサロ酢酸エステル<sup>6)</sup>、 $\beta$ -ケトスベリン酸エステル<sup>7)</sup> およびアセトンジカルボン酸エステル<sup>7)</sup> との縮合は、O-アルキル化された形のフラン誘導体を、アセト酢酸エステルとブロムアセトン<sup>8)</sup> およびエチルクロルメチルケトン<sup>9)</sup> との縮合は、C-アルキル化されたフラン誘導体をあたえる。

この類似の反応としてオキサロ酢酸エステルのナトリウム化合物に臭素を作用させて、フランテトラカルボン酸エステルが得られている<sup>4,6)</sup>。

#### e. アルドースと $\beta$ -ケトエステルより      アルドースは塩化亜鉛によりアセト酢酸エ

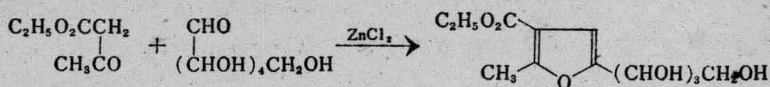
\* ナトリウム化合物をもちいたときは、さらに酸処理を行って環化せしめる。

† C-アルキル化生成物は 1,4-ジケトンであって、この反応は 1,4-ジケトンの合成法である。またこれらの中間体は蒸留精製の際脱水閉環することがある。

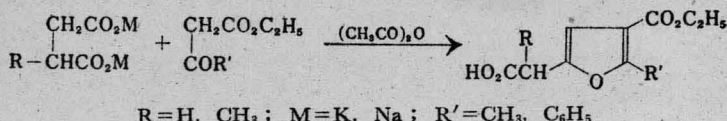
‡ 冷時アノミアにより容易に閉環することを合理的に説明できるといわれる。

1) C. Paal, *Ber.*, **17**, 2756 (1884).    2) C. D. Hurd, K. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 739 (1948).    3) F. Feist, *Ber.*, **35**, 1545 (1902).    4) A. P. Dunlop, C. D. Hurd, *J. Org. Chem.*, **15**, 1160 (1950).    5) G. Plancher, S. Albini, *Atti. reale accad. nazl. Lincei*, [5], **13**, I, 39 (1904) [*Chem. Zentr.*, **1904**, 955]; E. R. Alexander, S. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 356 (1951).    6) H. Sutter, *Ann.*, **499**, 54 (1932); T. Reichstein et al., *Helv. Chim. Acta*, **16**, 276 (1933).    7) S. Archer, M. G. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1656 (1944).    8) H. B. Stevenson, J. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2529 (1937); O. Dann et al., *Chem. Ber.*, **85**, 457 (1952).    9) T. Reichstein, A. Grüssner, *Helv. Chim. Acta*, **16**, 6 (1933).

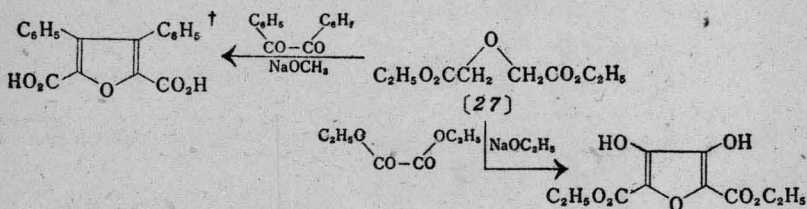
ステルと縮合し、フラン誘導体を生成する<sup>1)</sup>。



f. コハク酸塩と β-ケトエステルより    コハク酸およびその同族体のアルカリ塩と β-ケトエステルとを無水酢酸中加熱すればフラン誘導体を得ることができる<sup>2)\*</sup>。



g. ジグリコール酸エステルより    ジグリコール酸エステル [27] はナトリウムアルコラートの存在で、シュウ酸ジエチルあるいは 1,2-ジケトンと縮合し、フラン-2,5-ジカルボン酸エステルの誘導体をあたえる<sup>3)</sup>。



h. ピロンおよびスルトン誘導体より    イソデヒドロ酢酸 [28] のような α-ピロン誘導体は臭素化後、アルカリ処理によってフラン誘導体をあたえる<sup>4)</sup>。しかしそのエチルエステル [29] は p. 8 に示したようにことなった反応径路をとってブテノリド誘導体となる<sup>5)</sup>。

δ-スルトン誘導体はキノリン-酸化カルシウム、または酸化亜鉛とともに加熱すれば好

\* 酢酸エステルが反応にあずからないので第2のカルボキシル基が反応になんらかの働きをしていると考えられる。

† 条件により種々の生成物をあたえる。

1) T. Széki, E. László, *Ber.*, **73**, 924 (1940); J. K. N. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 116. 2) R. Fittig et al., *Ann.*, **250**, 178, 195, 212 (1888); T. Reichstein, A. Grüssner, *Helv. Chim. Acta.*, **16**, 6 (1933); A. T. Blomquist, H. E. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 146 (1934). 3) T. B. Johnson, C. O. Johns, *Am. Chem. J.*, **36**, 290 (1906); O. Hinsberg, *Ber.*, **45**, 2413 (1912); H. J. Baeker, W. Stevens, *Rec. trav. chim.*, **59**, 423 (1940). 4) F. Feist, *Ber.*, **26**, 747 (1893); **34**, 1992 (1901); H. Gilman, R. R. Burtner, *Rec. trav. chim.*, **51**, 667 (1932); *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2903 (1933). 5) F. Feist, *Ber.*, **25**, 318 (1892); **26**, 747 (1893).