



Sauerstoffaustauschreaktion des γ -Pyrons in den ^{18}O enthaltenen wasserigen Lösungen

| | |
|-------|--|
| メタデータ | 言語: deu 出版者: 公開日: 2009-08-25 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: ICHIMOTO, Itsuo, KITAOKA, Yoshinori, TATSUMI, Chuji メールアドレス: 所属: |
| URL | https://doi.org/10.24729/00009506 |

Sauerstoffaustauschreaktion des γ -Pyrons in den ^{18}O enthaltenen wässrigen Lösungen

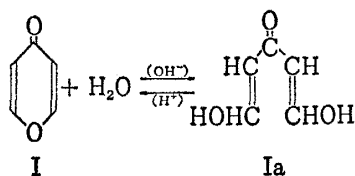
von

Itsuo ICHIMOTO, *Yoshinori KITAOKA und Chuji TATSUMI

Abteilung der Landwirtschaftlichen Chemie, Landwirtschaftliche Fakultät

(Eingegangen am 1, Oktober 1965)

Das γ -Pyron ist eine chemisch beständige Substanz in sauren und neutralen Lösungen, aber es ist ziemlich labil unter den basischen Bedingungen, unter denen das Pyronring wie in der folgenden Weise geöffnet zu sein scheint.^{1,2)}



Die aufgemachte Struktur (Ia) jedoch kann leicht durch Versäuerung umgekehrt geschlossen werden³⁾. Diese Auffassung wendet man auch auf die anderen Derivaten des γ -Pyrons an. Mit verschiedenen Pyronderivaten wurde die Struktur (Ia) durch vielen chemischen Reaktionen (z.B. mit Hydrazin unter Bildung von Pyrazol und Pyridazin-derivaten reagiert^{4,5,6)} und mit konz. Ammoniak unter Bildung von Pyridon-derivaten reagiert^{7,8,9,10)}, die durch die Form (Ia) übergehen können) bewiesen, jedoch ist sie nur mittelbar bewiesen.

In dieser Abhandlung wollten die Autoren die Existenz der Struktur (Ia) in einer noch unmittelbarer Weise verfolgen, wofür das an ^{18}O bereicherte Wasser verwendet wurde.

Kann die Struktur (Ia) in den basischen und ^{18}O bereicherten wässrigen Lösungen vorhanden sein, so wird ^{18}O an dem Ringssauerstoff der γ -Pyrons nachgewiesen werden können. Da γ -Pyron in basischen Medien sehr unbeständig ist, handelt es hier sich um die Auswahl der zugeeigneten Konzentration des Alkalis, um diese Experimenten zu bearbeiten. Als Resultat der Prüfung, wurde gefunden, dass γ -Pyron aus der 0.2 % Natriumhydroxyd wässrigen Lösung befriedigend wiedererlangen wurde.

Man setzte die Reaktionen bei 30°C für zwanzig Stunden fort, danach wurden die Reaktionsgemische mit konz. Chlorwasserstoffsäure neutralisiert und das Wasser wurde beseitigt. Aus dem Rückstand wurde das γ -Pyron destillierend erhalten und das γ -Pyron wurde nach Rittenburg¹¹⁾ von ^{18}O analysiert. Zur Vergleichung, wurde die ^{18}O -Austauschreaktion auch in sauren (p.H. 1.0) und neutralen Lösungen verfolgt. Die Resultate sind auf der Tabelle I angegeben.

Da Tabelle I zeigt den Mittelwert von zwei ^{18}O -Atomen, die gleich in einen γ -Pyronring eintreten, so kann man nicht direkt die Inkorporation von ^{18}O an dem Ringssauerstoff unabhängig behandeln. Um die Stelle und das Verhältnis der in einem γ -Pyronring inkorporierten zwei ^{18}O -Atomen zu bestimmen, ist es notwendig, dass man einen von zwei O-Atomen

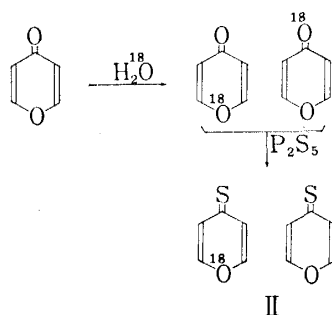
* Gegenwärtige Adresse: Department of Hot Laboratory, Research Reactor Institute, Kyoto University.

Tabelle I. Inkorporation von ^{18}O in Ein Wiedererlangenen γ -Pyrone
 ^{18}O Atomen %

| Basischen | Neutralen | Sauern |
|-----------|-----------|--------|
| 0.51 | 0.24 | 0.27 |

^{18}O -Natur war 0.204 Atomen %.

durch Umsetzung vermindert, oder dass ausführliche ^{18}O Analyse der Zersetzungsprodukte nach der geeigneten Reaktionen ermöglicht wird. Für die erste Methode, z.B. die Synthese des γ -Pyridons, d.h. Ersetzung des Ringssauerstoffs durch Stickstoff würde aufgenommen. Aber hier ist diese Methode nicht gebräuchlich, denn der Austausch des Carbonylsauerstoffatoms des γ -Pyrons mit dem Sauerstoffatom des Wassers im Medium kann leicht entstehen. Andererseits ist es schon bekannt, dass das γ -Pyrone, wenn es mit P_2S_5 im Benzol oder Ligroin erhitzt wird, so ergibt sich 4-Thio- γ -Pyrone (II).^{12,13)} Die Methode wird



vermögen die Menge der im Ringssauerstoff inkorporierten ^{18}O -Atomen zu bemessen. Gleichweise haben die Autoren 4-Thio- γ -pyrone vorbereitet, für das das schon ^{18}O inkorporierte γ -Pyrone verwendet wurde. ^{18}O -Analyse dieser Substanzen ist in Tabelle II angegeben. Aus der Tabelle II kann man verstehen, dass die Inkorporation von ^{18}O in ein γ -Pyrone bei Ringssauerstoff entsteht. Der Sauerstoff der Carbonylgruppe ist bekanntlich mit Sauerstoff des Wassers tauschbar, in jetzigem Fall ist der ^{18}O -Austausch etwas weniger bei der Carbonylgruppe als beim Ringssauerstoff.

Tabelle II ^{18}O -Analyse des γ -Pyrons und 4-Thio- γ -Pyrons
 ^{18}O Atomen %

| | |
|--------------------------|------|
| γ -Pyrone | 0.51 |
| 4-Thio- γ -pyrone | 0.55 |

^{18}O -Natur war 0.204 Atomen %.

Während die Autoren den ^{18}O -Austausch des γ -Pyrons untersuchten, wurde eine gleichartige Arbeit von BEAK und CARLS¹⁴⁾ veröffentlicht, in der sie die offene Struktur des γ -Pyrons durch ^{18}O -Austausch in sauren Lösungen bei 98°C für sechsundzwanzig Stunden beweisen konnten. Wenn man ihre Resultate und unsere jetzigen vergleichend betrachtet, kann man schliessen, dass γ -Pyrone wenigstens in stark sauren und alkalischen Lösungen eine offene Struktur aufnehmen kann.

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Bemerkungen

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die UV-Spektren wurden mit einem Shimazu Spektrophotometer, Modell QR-60, die IR-Spektren mit einem Hitachi IR-Spektrophotometer, Modell EPI-2 aufgenommen. Die gas-chromatographischen Gemischanalysen erfolgten auf einem Toyo Kagaku Gas-chromatograph, Modell M-I.

γ -Pyron.

γ -Pyron wurde durch die Decarboxylation von Chelidon-säure in KC-400 (Kanegafuchi Chem. Indust. LTD) vorbereitet^{15,16}. Die Reinigung des Rohprodukts wurde durch die Destillation gemacht. Schmp. 32-33°C, UV λ_{max} 246 m μ , IR ν C=O 1673, 1662cm⁻¹.

¹⁸O-Austauschreaktion von γ -Pyron.

Ein g γ -Pyron wurde in 10 ml von 0.2 % Natriumhydroxyd wässrigen Lösung (1.5 % ¹⁸O bereicherten wasser) gelöst und zwanzig Stunden lang stehen gelassen bei 30°C. Nach dieser Zeit wurde die Reaktionsmischung mit konz. Chlorwasserstoffsäure neutralisiert und das Wasser wurde beseitigt. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert und das Destillat (γ -Pyron) gas-chromatographisch gereinigt, dessen IR-Spektrum mit einer authentischen Probe identisch war. Das γ -Pyron wurde von ¹⁸O analysiert.

Zur Vergleichung, wurde die ¹⁸O-Austauschreaktion auch in sauren (pH 1.0, mit konz. Chlorwasserstoffsäure) und neutralen Lösungen, in gleicher Weise wie bei basischen Lösungen, bearbeitet. Die Reaktionen wurden während zwanzig Stunden bei 40°C ausgeführt. Dann wurde das Lösungsmittel im Vacuum entfernt und der Rückstand destilliert. Andere Verfahren wurden wie bei der basischen Lösungen gemacht.

4-Thio- γ -Pyron.

Ein g γ -Pyron wurden mit 2.5 g gereinigten P₂S₅ im Mörser verrieben, in 100 ml trockenem Ligroin suspendiert und drei Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die Ligroinlösungen wurden abgegossen, eisgekühlt und filtriert. Die Filtrat, gelbe Ligroinlösung wurde im Vacuum vom Ligroin befreit und der Rückstand zweimal aus Petroläther umkristallisiert, wobei sich lange Nadeln geschieden sind.

Schmp. 49°C, UV λ_{max} 337m μ , IR ν C=S 1156cm⁻¹.

Isotopenanalyse.

Die Analyse von ¹⁸O Gehalt in der Verbindungen wurde nach Rittenburg¹¹) gemacht. Das Apparat für Analyse war Hitachi Mass-Spektrometer, Modell RMG-5G. Die Atomenprozent von ¹⁸O wurde vom Maximum der Masse von 44 und 46 berechnet.

Summary

The oxygen exchange reaction of γ -Pyrone was carried out in aqueous neutral, acidic and basic solutions using H₂¹⁸O. It was found that appreciable amounts of ¹⁸O were incorporated into γ -Pyrone under the basic condition and that the ¹⁸O incorporation into carbonyl oxygen was rather low than that into ring oxygen. The higher value for ¹⁸O incorporation in ring oxygen may be due to facile opening of the pyrone ring in the aqueous alkaline solution.

Literatur

- 1) L. F. CAVALIERI, *Chem. Revs.*, **41**, 525 (1947).
- 2) R. D. BROWN, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 2672.
- 3) A. BEELIK und C. B. PURVES, *Can. J. Chem.*, **33**, 1361 (1955).
- 4) C. AINSWORTH und R. G. JONES, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3172 (1954).

- 5) A. F. THOMAS und A. MARXER, *Helv. Chim. Acta*, **41**, 1898 (1958).
- 6) R. KOTANI und C. TATSUMI, *Bull. Univ. Osaka Pref., Ser. B*, **10**, 33 (1960).
- 7) L. HAITINGER und A. LIEBEN, *Mh. Chem.*, **6**, 279 (1885).
- 8) W. BORSCHKE, *Chem. Ber.*, **54**, 2678 (1921).
- 9) T. YABUTA, *J. Chem. Soc.*, **1924**, 575.
- 10) K. HEYNS und G. VOGELANG, *Chem. Ber.*, **87**, 13 (1954).
- 11) D. RITTENBURG und L. PONTICORVO, *J. Appl. Rad. Isotopes*, **1**, 208 (1956).
- 12) F. ARNDT und P. NACHTWEY, *Chem. Ber.*, **57**, 1908 (1924).
- 13) F. EIDEN, *Arch. pharm. Ber. dtsh. pharmaz. Ges.*, **292/64**, 461 (1959).
- 14) P. BEAK und G. A. CARLS, *J. Org. Chem.*, **29**, 2678 (1964).
- 15) I. ICHIMOTO und C. TATSUMI, *Bull. Univ. Osaka Pref., Ser. B.*, **16**, 105 (1965).
- 16) I. ICHIMOTO, K. FUJII und C. TATSUMI, *Agr. Biol. Chem.*, **29**, 325 (1965).