

## *o*-アシロキシ-β-ニトロスチレンの異性化

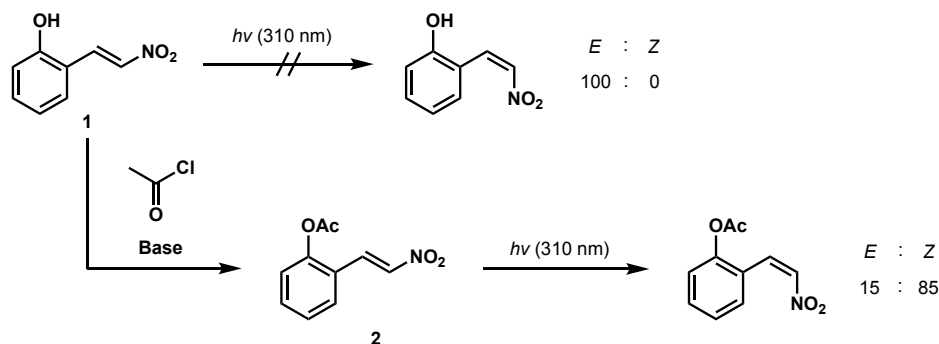
(高知工大環境理工) ○和田 貴巳也・岩井 健人・西脇 永敏

Isomerization of *o*-Acyloxy-β-nitrostyrene (*School of Environmental Science and Engineering, Kochi University of Technology*) ○Khimiya Wada, Kento Iwai, Nagatoshi Nishiwaki

The *E/Z* photoisomerization of β-nitrostyrene is a well-known reaction in the organic chemistry. Since the nitro group and benzene ring were close to each other in the *Z* form, intramolecular cyclization could be performed by using versatile reactivity of nitro group. Based on this strategy, β-nitrostyrene **1** bearing an *o*-hydroxy group was conducted under light irradiation (310 nm); however, no isomerization occurred. Meanwhile, when β-nitrostyrene **2** of which the hydroxy group is protected by an acetyl group was used, the photoisomerization efficiently proceeded under the same conditions. In comparison of UV-Vis. absorption spectra of **1** and **2**, a specific absorption band of **1** at 350 nm was confirmed besides a common absorption band at 310 nm. The common absorption band was also observed in that of β-nitrostyrene possessing no substituent. These results suggest that **1** probably exhibits different excited structure. The steric effect of acyl group for the isomerization was also studied by changing bulkiness of acyl group. Moreover, application of these reactivity for organic synthesis was attempted.

**Keywords** : Nitrostyrene; Isomerization; Acyloxy group

β-ニトロスチレンに適切な波長の光を照射すると *E* 体から *Z* 体への異性化が進行することがよく知られている<sup>1)</sup>。また、ニトロ基の高い反応性を利用すれば、*Z* 体に異性化させた後に、ベンゼン環上の官能基と反応させることで新規な環化反応が開発できると考えられる。そこで、オルト位にヒドロキシ基を有する β-ニトロスチレン **1** に 310 nm の紫外光を照射したところ、予想に反して、ほとんど異性化しないことを見出した。それに対して、**1** のヒドロキシ基をアシル基で保護した **2** を用いた場合には、同一条件下で効率よく異性化が起きることを確認した。両者の紫外-可視吸収スペクトルを比較した結果、**1** には **2** と共通する 310 nm の吸収帯に加えて 350 nm に特徴的な吸収帯が観察された。また、310 nm の吸収帯は無置換の β-ニトロスチレンでも観察された。これらの結果から、ヒドロキシの効果により、**1** が励起状態において、他の β-ニトロスチレンと異なる構造を示すことが示唆された。また、アシロキシ基の嵩高さによる異性化効率の比較を行なうとともに、この反応性の違いを利用した有機合成反応についても検討を行なったので、その結果も併せて報告する。



- 1) Hostmann, T.; Molloy, J. J.; Bussmann, K.; Gilmour, R. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 10164–10168.