The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ニトレンおよびその類似中間体の生成とその反応性に関する研究
Author(s)	鳥本, 昇
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2819
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

ニトレンおよびその類似中間体の生成とその反応性に関する研究

1979

鳥　本　　昇

目　　次

緒　　論 …… 1

第1章　エーテル中におけるアジドギ酸エチルの光分解 …… 5
第1節　環状エーテル中における直接光分解 …… 5
1.　緒　　言 …… 5
2.　結果と考察 …… 6
2－1　環状エーテル中におけるアジドギ酸エチルの直接分解 …… 6
2－2　相対反応性 …… 7
2－3　挿入反応における立体化学 …… 9
3.　実験の部 …… 15
第2節　鎖状エーテル中における直接光分解 …… 21
1.　緒　　言 …… 21
2.　結果と考察 …… 21
2－1　鎖状エーテル中におけるアジドギ酸エチルの直接光分解 …… 21
2－2　相対反応性 …… 22
3.　実験の部 …… 25
第3節　環状および鎖状エーテル中における光増感分解 …… 30
1.　緒　　言 …… 30
2.　結果と考察 …… 31
3.　実験の部 …… 34
第4節　第1章の総括 …… 34
引用文献 …… 35

第2章　アルコール中におけるアジドギ酸エチルの光分解および熱分解 …… 38
第1節　アルコール中における直接光分解および熱分解 …… 38
1.　緒　　言 …… 38
2.　結果と考察 …… 39

2－1　直接光分解および熱分解 …… 39
2－2　相対反応性 …… 41
3.　実験の部 …… 43
第2節　アルコール中における光増感分解 …… 44
1.　緒　　言 …… 44
2.　結果と考察 …… 44
3.　実験の部 …… 46
第3節　第2章の総括 …… 47
引用文献 …… 48

第3章　炭化水素中におけるメタンスルホニルアジドの光分解 …… 49
1.　緒　　言 …… 49
2.　結果と考察 …… 50
3.　実験の部 …… 56
4.　第3章の総括 …… 59
引用文献 …… 60

第4章　S,S－ジメチル－N－（エトキシカルボニル）
スルフィミドの光分解 …… 62
第1節　炭化水素およびエーテル中における直接光分解 …… 62
1.　緒　　言 …… 62
2.　結果と考察 …… 62
2－1　炭化水素およびエーテル中における光分解 …… 62
2－2　C－H結合に対する相対反応性 …… 64
2－3　立体化学 …… 64
2－4　希釈効果 …… 64
3.　実験の部 …… 66
第2節　アルコール中における直接光分解 …… 70
1.　緒　　言 …… 70
2.　結果と考察 …… 70
3.　実験の部 …… 72

第3節　第4章の総括 …… 72
引用文献 …… 72

第5章　N,N－ジハロアミドの分解 …… 75
第1節　N,N－ジクロロメタンスルホンアミドの分解 …… 75
1.　緒　　言 …… 75
2.　結果と考察 …… 76
2－1　銅存在下における分解 …… 76
2－2　塩化銅(I)の存在下における分解 …… 80
2－3　N,N－ジクロロメタンスルホンアミドの分解の反応機構 …… 81
2－4　塩化銅(I)の存在下におけるメタンスルホニルアジドの光分解 …… 83
3.　実験の部 …… 84
第2節　N,N－ジクロロウレタンの分解：アジドギ酸エチルの光分解との比較 …… 88
1.　緒　　言 …… 88
2.　結果と考察 …… 89
2－1　銅存在下におけるN,N－ジクロロウレタンの分解 …… 89
2－2　銅の存在下、ラジカル禁止剤の添加におけるN,N－ジクロロウレタンの分解 …… 93
2－3　銅存在下におけるN－クロロウレタンの分解 …… 94
2－4　塩化銅(I)の存在下におけるN,N－ジクロロウレタンおよびN－クロロウレタンの分解 …… 95
2－5　各種金属の存在下におけるN,N－ジクロロウレタンとジオキサンとの反応 …… 97
2－6　N,N－ジクロロウレタンの分解反応の機構 …… 97
3.　実験の部 …… 98
第3節　第5章の総括 …… 102
引用文献 …… 104

第6章　エーテルおよび炭化水素中におけるハロアミド塩の熱分解 …… 107
1. 緒　　言 …… 107
2. 結果と考察 …… 108
2－1　N－クロロ－N－ソジオウレタンと環状エーテル
および炭化水素との反応 …… 108
2－2　銅の存在下におけるN－クロロ－N－ソジオウレタン
と環状エーテルおよび炭化水素との反応 …… 110
2－3　N－クロロ－N－ソジオウレタンとアルコール
との反応 …… 111
2－4　ラジカル禁止剤の存在下におけるN－クロロ－
N－ソジオウレタンの反応 …… 111
2－5　テトラクロロエチレンの存在下における反応 …… 112
2－6　N－クロロ－N－ソジオウレタンと
オレフィンとの反応 …… 113
2－7　N－クロロ－N－ソジオウレタンと *cis*－および
trans－2,5－ジメチルテトラヒドロフランとの反応 …… 113
2－8　N－クロロ－N－ポッタシオウレタンと
ジオキサンとの反応 …… 116
3. 実験の部 …… 116
4. 第6章の総括 …… 120
引用文献 …… 121

総　　括 …… 122

緒　　言

一価の窒素化合物（R－N）を総称してニトレン（nitrene）と呼ぶ。ニトレンは二価の炭素化合物（R－C－R，Carbene）と等電子構造をもつ電子欠損不安定中間体である。ニトレン中間体に関する研究は１９６０年代に始まり、その合成面への応用ならびに反応の機構に関して数多くの研究が行なわれてきた。

ニトレン中間体の主な反応は、不飽和結合への付加ならびにC－H結合やO－H結合への挿入である。不飽和結合への付加は、含窒素３員環化合物（アジリン，アジリジン）の合成、芳香環への付加は環拡大を経て７員環化合物（アゼピン）の合成に利用される。また、単結合への挿入は、官能基の導入、分子内挿入による環状化合物の合成に利用される。これらの付加や挿入反応においては、ニトレンの電子構造（電子の多重度）が反応の機構を支配する。したがって、ニトレン反応はニトレンの種類やそれらの生成条件の選択により立体特異的合成や絶対配置の決定に利用される。また、逆にニトレン反応における立体、非立体特異反応はニトレンの電子構造を明らかにし、反応機構の解明に多大の知見を与える。

ニトレンの示す反応のうちでも、特に単結合への挿入反応は合成面においても興味が持たれる。挿入は飽和炭化水素のような不活性なC－H結合にも起り、他の方法では導入困難な不活性分子に一段階で官能基を導入することができる。そして、この反応における種々のC－H結合に対する配向選択性および立体特異性の研究は反応機構の解明だけにとどまらず、合成化学における新分野の開拓にも大きな意義をもつ。

本研究では、この挿入反応をとり挙げ、ニトレンの生成源としては、従来用いられてきたアジドの他にイリドおよびハロアミドを用い、基質として炭化水素およびヘテロ化合物（酸素化合物）を用いた。生成条件として、熱分解（金属の存在下を含む）、直接光分解および光増感分解などの方法を用いた。これらニトレンの生成源や生成条件の差異に基づく挿入反応の配向選択性や立体特異性に関して得られた知見から、ニトレン生成の可否および機構を考察するとともに、これらの反応の合成面への応用を検討した。その結果、ニトレン中間体の生成源と考えられてきた化合物が、ニトレンそのものを生

成しないで、ニトレン類似中間体を生成する場合もあることが判明した。また、このニトレン類似中間体の示す配向選択性ならびに立体特異性を利用して、官能基の導入にさらに大きな効果をあげることができた。

第1章では、アジドギ酸エチルを環状エーテルおよび鎖状エーテル中で直接光分解および光増感分解を行ない、得られた挿入生成物からエトキシカルボニルニトレンのC－H結合への挿入の機構について考察した。

第2章では、アジドギ酸エチルをアルコール中で直接光分解および光増感分解を行ない、ニトレンのO－H結合への挿入の機構を検討した。

第3章では、メタンスルホニルアジドを炭化水素中で光増感分解を行ない、アジドの直接光分解結果と比較して、ニトレン中間体の生成の可否ならびにその挿入の機構について検討した。

第4章では、イリドをエーテル、炭化水素およびアルコール中で光分解し、生成するエトキシカルボニルニトレンの挿入反応における挙動を、アジドの光分解で生成するニトレンの挙動と比較検討した。

第5章では、ハロアミドを銅存在下でエーテルならびに炭化水素中で熱分解し、得られた生成物からニトレン中間体の生成の可否ならびに挿入における機構について検討した。

第6章では、ハロアミドを、銅の存在下ならびに非存在下で分解し、得られた生成物からニトレン中間体の生成の可否ならびに挿入の機構について検討した。

なお、本論文のなかで、研究報文として学会誌に発表したものはつぎのとおりである。

1. Photolyses of Ethyl Azidoformate in Cyclic Ethers

   Noboru Torimoto, Tadao Shingaki, and Toshikazu Nagai

   Bull. Chem. Soc. Jpn., **49**, 2572 (1976).

2. Photolysis of Ethyl Azidoformate in Ethers and in Alcohols

   Noboru Torimoto, Tadao Shingaki, and Toshikazu Nagai

   Bull. Chem. Soc. Jpn., **50**, 1517 (1977).

3. Copper-initiated Decomposition of N,N-Dichloromethanesulfonamide

   Noboru Torimoto, Tadao Shingaki, and Toshikazu Nagai

   Bull. Chem. Soc. Jpn., **50**, 2780 (1977).

4. Sensitized Photolyses of Methanesulfonyl Azide in Hydrocarbons

   Noboru Torimoto, Tadao Shingaki, and Toshikazu Nagai

   J. Org. Chem., **43**, 631 (1978).

5. Photolyses of S,S-Dimethyl-N-(ethoxycarbonyl)-sulfimide in Hydrocarbons and in Oxygen Compounds

   Noboru Torimoto, Tadao Shingaki, and Toshikazu Nagai

   Bull. Chem. Soc. Jpn., **51**, 1200 (1978).

6. The Decomposition of N,N-Dichlorourethane by Copper: A Comparison with the Photolysis of Ethyl Azidoformate

Noboru Torimoto, Tadao Shingaki, and Toshikazu Nagai

Bull. Chem. Soc. Jpn., **51**, 2983 (1978).

7. α-Elimination of N-Chloro-N-sodiourethane in Ethers and in Hydrocarbons

Noboru Torimoto, Tadao Shingaki, and Toshikazu Nagai

J. Org. Chem., **44**, 636 (1979).

8. Reactivity of Ethoxycarbonylnitrene toward Alcohols

Noboru Torimoto, Tadao Shingaki, and Toshikazu Nagai

J. Org. Chem., **44**, 2585 (1979).

第１章　エーテル中におけるアジドギ酸エチルの光分解

第１節　環状エーテル中における直接光分解

1. 緒　　言

炭化水素各級C－H結合に対する種々のニトレン中間体の配向選択性は、ニトレン安定性の目安とされる。また、C－H結合に対するニトレンの反応性の比較は、挿入反応における機構の解明に役立つ。さらに配向選択性は、合成化学の分野においてC－H結合への官能基の導入に利用される。

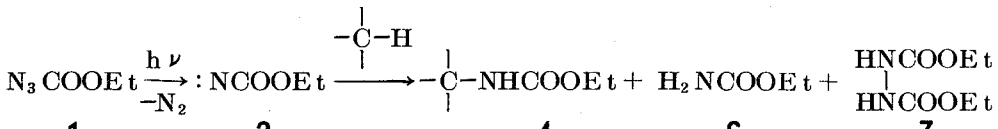
ニトレンの各種C－H結合、すなわち飽和炭化水素の１級：２級：３級C－H結合[1,2]、ノルボルナンにおける２－exo；２－endo C－H結合、[3,4]ノルボルナン、アダマンタンおよびビシクロ〔2.2.2〕オクタンの橋：橋頭C－H結合、[3,4]そして置換シクロヘキサンのaxial:equatorial C－H結合[5]に対する配向選択性が求められているが、もっぱら炭化水素が基質として用いられてきた。野崎等[6]は、アジドギ酸エチルの光分解で生成したエトキシカルボニルニトレンは５員環および６員環のαC－H結合に優先的に挿入されることを見い出している。これらのC－H結合への挿入は、一重項ニトレンの直接の挿入か、あるいは三重項ニトレンによる水素原子引き抜き一再結合の機構で進行すると考えられている。他方、シクロヘキサノンエチレンアセタール中におけるアジドギ酸エチルの光および熱分解で[7]シクロヘキサン環C－H結合への挿入は、O－Nイリドを中間体とするか、もしくは一重項ニトレンの直接の挿入によるものと考えられている。

著者は、環状エーテル中アジドギ酸エチルの直接光分解で、生成したエトキシカルボニルニトレンのαC－H結合への反応性は炭化水素の相当するC－H結合に対する反応性にくらべて異常に大きく、またα－位にアルキル基を有する環状エーテルとニトレンとの反応では、環のC－O結合開裂による不飽和アルコキシウレタンが生成することを見い出した。これからニトレンのαC－H結合への挿入は、炭化水素C－H結合への挿入[8]とは異なった機構で進行するものと考えられる。さらに、立体化学的研究をも付け加えて、エーテルのαC－H結合に対するニトレンの挿入機構について論ずる。

2. 結果と考察

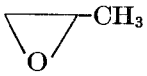
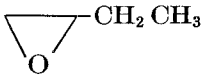
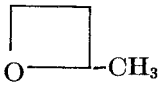
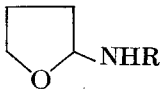
2－1　環状エーテル中におけるアジドギ酸エチルの直接光分解

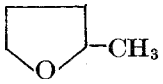
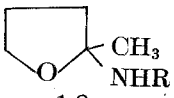
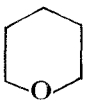
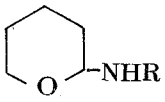
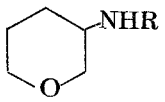
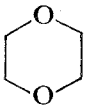
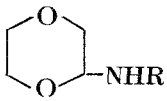
アジドギ酸エルル（**1**）の環状エーテル（**3**）溶液を０℃に保ち、窒素雰囲気下、攪拌しながら低圧水銀灯（主波長２５３７Å）で内部照射した。生成したエトキシカルボニルニトレン（**2**）のＣ－Ｈ結合への挿入生成物（**4**）、水素原子引き抜き生成物であるウレタン（**6**）および少量（０.５～２％）のアミドラジカル（$H\dot{N}COOEt$）の二量体ヒドラゾギ酸エチル（**7**）が得られた。また、α－位にアルキル基を有する環状エーテルを用いた場合には、さらに不飽和アルコキシウレタン（**5**）が得られた。



これらの生成物の収率を表１－１に示す。

表１－１　環状エーテル中に於ける**1**の直接光分解

エーテル **3**	生成物(%)[a] 挿入生成物 **4**	環開裂生成物 **5**	引き抜き生成物 **6**
(a) 		(a) $CH_2{=}CHCH_2ONHR$[b] 21	12
(b) 		(b) $CH_3CH{=}CHCH_2ONHR$ 13	10
(c)		ND[c]	9
(d) 		(d) $CH_2{=}CHCH_2CH_2ONHR$ 28	23
(e)	(e)  25		21

(f) 	(f)  12	(f) $CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_2ONHR$ 7	34
(g) 	(g$_1$)  25 (g$_2$)  5		16
(h) 	(h)  32.8		22.2

a） 使用したアジドを基準に計算　b） R：COOEt　c） ND：検出されなかった

3員環および4員環エーテルとニトレンの反応では、環C－H結合への挿入生成物が得られなかった。5員環および6員環エーテルとの反応では、環C－H結合への挿入生成物が得られたが、この場合αC－H結合への挿入が優先的に起っている。α－位にアルキル基を有するエーテルではC－O結合の開裂がみられた。3級水素原子をもつ2－メチルテトラヒドロフランとの反応では、テトラヒドロフランあるいはテトラヒドロピランとの反応にくらべて、ウレタン（**6**）の収率が増加している。これは、3級水素原子は三重項ニトレンによりラジカル的に引き抜かれやすいためである。[9] 3員環および4員環などの小員環エーテルとの反応では、環C－H結合への挿入生成物が得られないばかりではなく、引き抜き生成物であるウレタンも比較的低収率であった。その代りに、無色粘稠性物質が比較的多量得られた。この化合物は三重項ニトレンもしくはアミドラジカルによる開環重合物であろうと思われる。

2－2　相対反応性

環状エーテル中における**1**の分解より、αC－H結合は他のC－H結合にくらべてニトレンに対する反応性に富んでいることがわかった。すなわち、αC－H 結合の反応性は大きく高められている。そこで、環状エーテ

ルのC－H結合に対するニトレンの反応性をシクロヘキサンのC－H結合と比較するために、環状エーテルとシクロヘキサンの等モル混合物中で**1**の光分解を行なった。得られた生成物の収率とそれから求めた相対反応性を表1－2に示す。

表1－2　環状エーテルとシクロヘキサンの混合物中に於ける**1**の直接光分解

	生成物(%) a)		C－H 結合の種類	相対反応性 b)
	挿入生成物 **4**	シクロヘキシルウレタン		
(e)	18.1	10.8	2° (α)	5.0 (±0.1) c)
(f)	6.9	7.0	3° (α)	11.7 (±1.1)
(g_1)	13.3	13.5	2° (α)	3.0 (±0.2)
(g_2)	2.6		2° (β)	0.6 (±0.1)

a）　使用したアジドを基準に計算
b）　シクロヘキサンC－H結合1個に対する相対反応性
c）　カッコ内は相対誤差

これらの結果を、同一条件下で行なった実験より求めた数種の炭化水素のC－H結合[10]の反応性と共に、図1－1に示す。

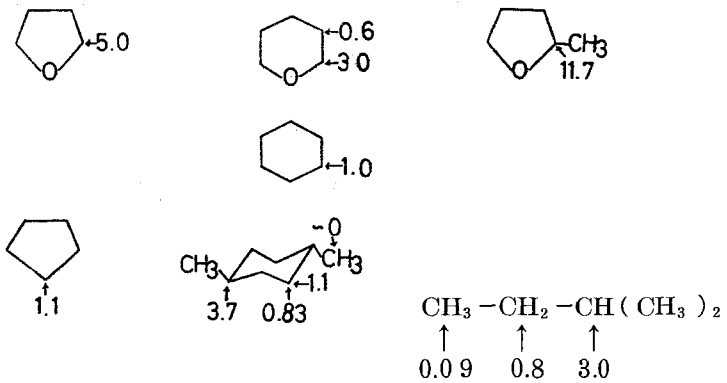


図1－1　各種C－H結合のニトレンに対する相対反応性

脂肪族環状炭化水素の１級（1°）、２級（2°）および３級（3°）C－H結合のエトキシカルボニルニトレンに対する反応性は1°≪2°＜3°の順位であり、これらの値は鎖状炭化水素の相当するC－H結合のニトレンに対する反応性にほぼ等しい。ところが、環状エーテルのαC－H結合は炭化水素の相当するC－H結合よりも異常に反応性に富んでいる。このような反応性における異常は、ニトレンのαC－H結合への挿入が、炭化水素のC－H結合への挿入において提出されている一段階機構[3,8,11]とは異なった機構で進行していることを示している。そこで、この機構解明の糸口を探るために、立体化学的観点から**1**と環状エーテルとの反応を試みた。

２－３　挿入反応における立体化学

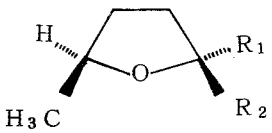
cis－および*trans*－２，５－ジメチルテトラヒドロフラン中で**1**の直接光分解を行なった。結果を表１－３に示す。

表１－３　シスーおよびトランス－２，５－ジメチルテトラヒドロフラン中に於ける**1**の直接光分解

エーテル(**3**)	生成物 (%) a)			
	挿入生成物 **4**		開裂生成物 **5**	引き抜き生成物 **6**
	4i₂	**4**i₂	(j) $CH_2=CH(CH_2)_2CH(CH_3)NHR$ b)	
(i) R_1 d): H, R_2 : CH_3	8	13	ND c)	54
(j) R_1 : CH_3, R_2 : H	8	11	12	53
混合物 e)	11	15	8	34

a) b) c) 表１－１　脚注に同じ

d)

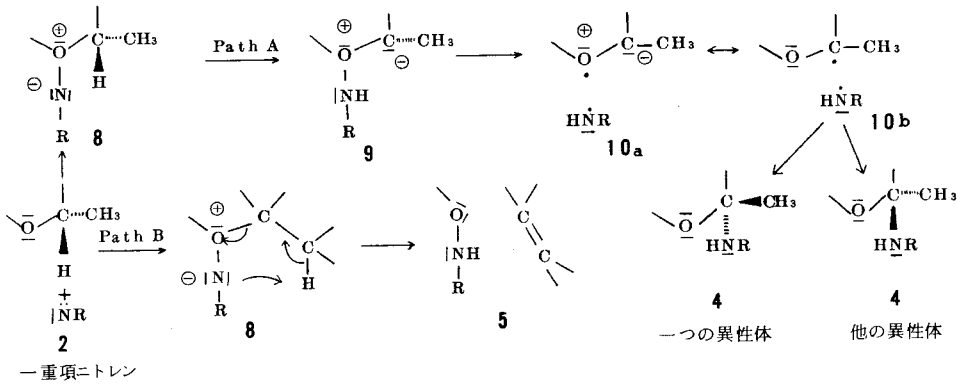


e) **3i**：**3j**＝45：55の混合物を使用

cis 体を用いても *trans* 体を用いても、α C－H結合への挿入生成物として二種類（立体異性体）が得られ、さらに *trans*体を用いた場合、C－O結合開裂生成物が得られた。環状エーテルのα C－H結合へはニトレンが非立体特異的に挿入されることが示された。これは、エトキシカルボニルニトレンが炭化水素のC－H結合に立体特異的に挿入される事実[3,8,11]と対照的である。*cis*および *trans*挿入生成物の立体配座の決定については後述する。

ニトレンのα C －H結合の反応性が異常に大きいこと，およびC－O結合開裂生成物が得られたことから、α C －H結合への挿入およびC－O結合開裂反応はスキーム１－１に示すように、一重項ニトレンによるO－Nイリド中間体を経て進行するものと考えられる。

ニトレン(**2**)は、その窒素原子でチオエーテル[12,13]およびスルホキシド[13,14]のイオウ原子に配位すると同じように、エーテル酸素原子へ配位することができる。したがって、エーテルとニトレンの反応は、エーテル酸素原子への

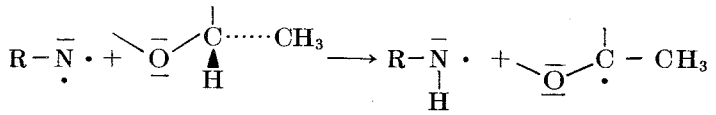


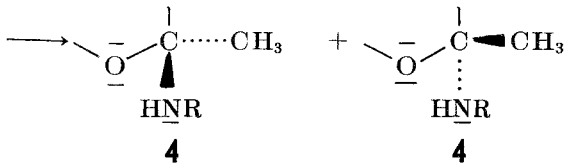
スキーム１－１

R：COOEt
path A α C－H 結合への挿入
path B C－O 結合の開裂

ニトレンの親電子的攻撃により開始され、O－Nイリド（酸素－イミン中間体）(**8**)を形成する。**8**はα－炭素から窒素原子へのプロトン移動により**9**に変り、つづいてO－N結合の開裂によりラジカル種**10**となる。**10**bにおけるラジカル再結合はαC－H結合への挿入生成物として二種の立体異性体(**4**)を与える（path A）。他方、**8**はα－メチルもしくはα－メチレンからプロトンを引き抜き、協奏的なC－O結合の開裂を経て不飽和アルコキシウレタン(**5**)が生成する（path B）。

エトキカルボニルニトレンによる環状エーテルのαC－H結合への非立体特異的挿入について、O－Nイリド中間体を経る機構以外に、スキーム1－2に示されるような三重項ニトレンによる水素原子引き抜き—再結合機構も除外することはできない。すなわち、三重項エトキシカルボニルニトレンが、





一つの異性体　　他の異性体

スキーム1－2

環状エーテルのα－位から水素原子を引き抜いてアミドラジカルとなり、生じたα－炭素ラジカル**11**との再結合により二種類の立体異性体(**4**)が生成する。

スキーム1－2に示した水素原子引き抜き－再結合機構は、炭化水素のC－H結合[8,11]へのカルボニルニトレンの挿入反応においては適用されない。ところが、ラジカル**11**には炭化水素ラジカルと違って、隣接酸素原子による共鳴安定化が期待される。したがって、α－炭素ラジカルとアミドラジカルの再結合の可能性を否定することはできない。

O－Nイリド(**8**)から挿入生成物(**4**)への異性化において、ニトレンの窒素原子とニトレンが挿入するC－H結合との距離が重要な要因をなしていると考えられる。テトラヒドロピランの場合、イリドの窒素原子の近くに位置しているαC－H結合へのニトレンの挿入は、イリド中間体を経て進行するが、窒素原子から離れた位置にあるβC－H結合にはイリド中間体を経ることなく、炭化水素において提出された一段階機構[8)]により挿入される。この挿入機構の相違がαおよびβC－H結合のニトレンに対する反応性の差異(表1－2)となって現われている。

cis－および*trans*－2,5－ジメチルテトラヒドロフランとニトレンの反応により得られた二種の異性体(**4**i_1および**4**i_2)に関する立体配座の決定について述べる。

立体異性体(**4**i_1および**4**i_2)は、ガスクロマトグラフィーにより互いによく分離されるが、両者のIRおよびNMRスペクトルは酷似している。そこで、生成物をできるだけ簡単にするとともに、シフト剤を添加してNMRを測定した。生成物を簡単にするために、アジドギ酸エチル(**1**)の代りに、アジドギ酸メチル(**12**)を用いた。**12**と*cis*－2,5－ジメチルテトラヒドロフランとの反応で、挿入生成物(立体異性体の混合物**13**および**14**)ならびに引き抜き生成物がそれぞれ19％および53％の収率で得られた。立体異性体**13**および**14**の生成比、ガスクロマトグラムの保持時間、IRおよびNMRスペクトルなどの関係は、立体異性体、**4**i_1および**4**i_2のそれらの関係ときわめて類似している。したがって、**13**および**14**の立体配座が決定されると**4**i_1および**4**i_2の立体配座が判明する。**13**と**14**の混合物(45：55)のNMRスペクトルを図1－2に示す。

図1－2において、挿入生成物の各プロトンはスペクトルの各ピークa～eに帰属され、ピーク面積の比較から、小さい方を少量成分の**13**、大きい方を**14**によるピークとすることができる。同図(i)において、5－メチルプロトンのピークa(doublet)が分離したので、**13**a、**14**aとした。つぎに、この混合物の四塩化炭素溶液にシフト剤Eu(fod)$_3$を添加した後、測定したNMRスペクトルが同図(ii)である。**14**の2－メチルプロトンのsingletピーク(**14**b)は**13**の相当するピーク(**13**b)よりも低磁場へシフトすることが観察された。シフト剤をさらに添加することにより、同図

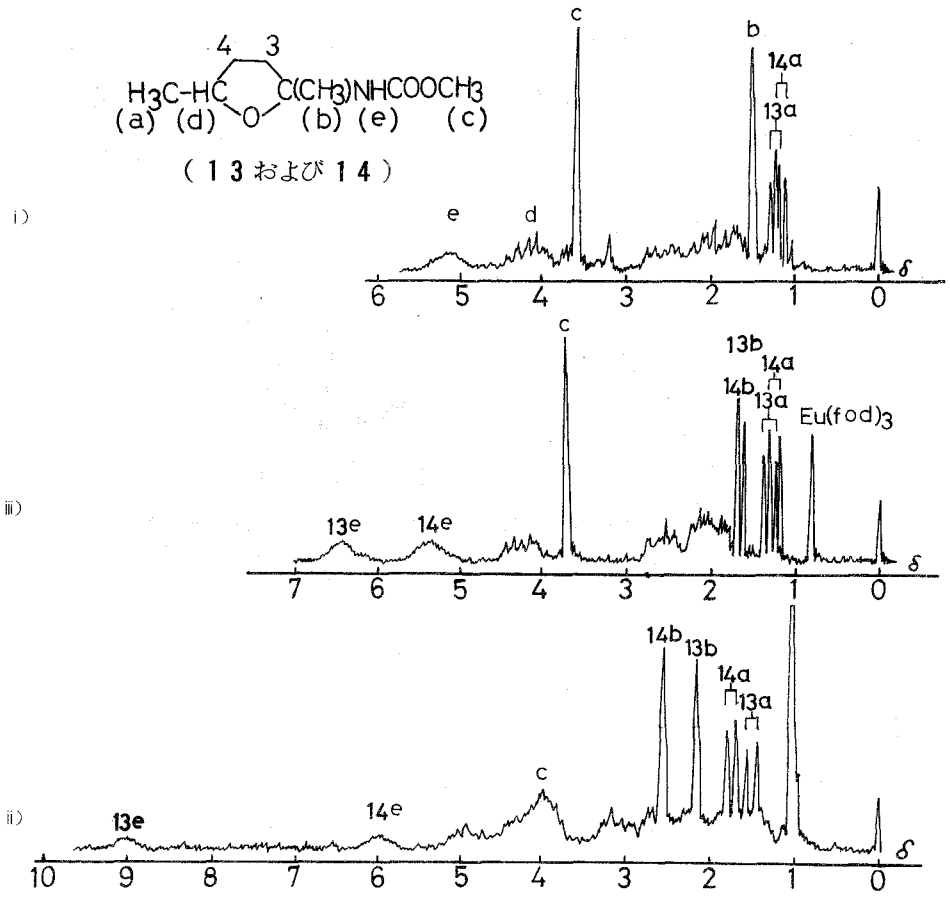
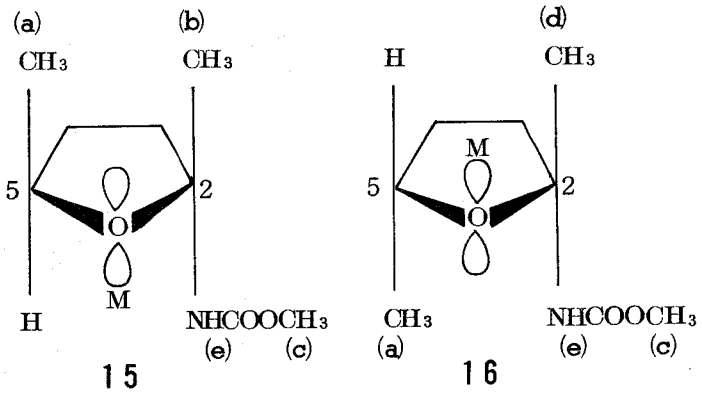


図１－２　**3**ｉとの反応生成物**13**および**14**の混合物（４５：５５）のＮＭＲスペクトル

ｉ）１３および１４の混合物２０㎎を含むＣＣl$_4$溶液０.２㎖
ii）溶液(i)にＥｕ（ｆｏｄ）$_3$を３㎎を加える
iii）溶液(i)にＥｕ（ｆｏｄ）$_3$を９㎎を加える

(iii)に示すように、この２つのピークはより分離される。他方、**14**のＮＨプロトン（**14**ｅ）の低磁場へのシフトは、**13**のＮＨプロトン（**13**ｅ）よりも小さい。また、ピーク**13**ａおよび**14**ａについて、シフト剤の添加により**13**のピークよりも**14**のピークの方が、より低磁場へシフトする。以上述べたシフト剤の添加による**13**および**14**の各ピークのシフトの差異はつぎのように説明される。大きな空間を占めるシフト剤は、２個のメチル基および１個のＮＨＲグループが位置するなかで、できるだけ反撥の少ない空間を経てエーテル酸素原子に接近する。かくして、２個のメチル基が同じ側にある*cis*－



Ｍ：Ｅｕ（ｆｏｄ）$_3$

異性体では、シフト剤はＮＨＲグループの方から酸素原子に配位し**15**の構造をとる。他方、*trans*－異性体では、ＮＨＲグループの反対側から酸素原子に配位し**16**となる。**16**の２－メチルプロトンのｓｉｎｇｌｅｔピークは、**15**のピークよりも低磁場へシフトし、逆にＮＨプロトンのピークは**15**の方が**16**より低磁場へシフトする。したがって、**15**は**13**の配位化合物であり、**16**は**14**の配位化合物と決めることができる。配位化合物**15**および**16**において、それぞれの５－メチル基とシフト剤との距離が等しいにもかかわらず、**14**ａピークの方が**13**ａピークよりも低磁場へシフトするのは、配位化合物**16**は、**15**よりも迅速に形成される。すなわち、*trans*－異性体における**14**と配位化合物**16**との間の配位平衡は大きく**16**の方へ片寄っている。他方、*cis*－異性体における**13**と配位化合物**15**との間の配位平衡は*trans*－異性体における程配位化合物の方へは片寄っていない。**13**e

のピークは**14**eのピークよりも大きく低磁場へシフトするのは、シフト剤とNHプロトンとの間の距離の差が、2つの配位化合物**15**および**16**の濃度の差よりも強くシフトに影響するためである。

先に述べたように、**13**および**14**はそれぞれ**4**i_1および**4**i_2に相当するので、アジドギ酸エチル(**1**)と**3**iとの反応で生成した2つの異性体のうち、**4**i_1は**13**と同じ立体配座すなわち*cis*－型、**4**i_2は**14**と同じ立体配座すなわち*trans*－型をとる。

シフト剤とNHもしくは$COOCH_3$グループとの間に配位化合物は形成されない。もし、シフト剤とNHグループ間で配位化合物が形成されると、NHプロトンのピーク(**14**e)は**13**eピークと全く同じように低磁場へシフトしなければならない。また、シフト剤と$COOCH_3$グループとの間で配位化合物が形成されるとすると、エステルメチルプロトン(ピークc)には、2－メチルプロトン(ピークb)にくらべて大きな低磁場シフトがみられることになる(図1－2)。

3. 実験の部

IRスペクトルは日立EP－S分光器および日本分光(JASCO)Model IR－E分光器で、またNMRスペクトルは日立R－20および日立R－24を用いTMSを内部標準物質として測定した。ガスクロマトグラフィー(VPC)は島津GC－2Cおよび日本電子(JEOL)JGC 20Kを使用し、吸着剤として、A：20％Ucon Oil 5HB 2000(Celite担体、60－80mesh),B：10％ Polyethylene Glycol Succinate (Neopak 1A担体、60－80mesh)を用いた。生成物をガスクロマトグラフィーで分取し、その構造決定は元素分析、IRおよびNMRスペクトルの測定および標品との同定等により行なった。生成物の定量分析は、ガスクロマトグラフィーによる内部標準法で行なった。ガスクロマトグラフィー中において生成物が分解していないことを確かめるために、留出分をドライアイスーメタノール浴でトラップし、再びガスクロマトグラフィーに注入した。そして、新しいピークの出現もなく、ピーク面積比もほとんど変化していないことを確認した。

3－1 原料および標品

アジドギ酸エチル(**1**)はLwowskiとMattingly[15]の方法により合成した。

アジドギ酸メチル（**12**）は、アジドギ酸エチルの合成と同じ方法で、クロロギ酸メチルとナトリウムアジドから合成した。bp 24℃/40mmHg，収率83%。オキセタン（**3c**および**3d**）を除く環状エーテル、ジクロロメタンおよびシクロヘキサンは、市販品を常法[16]にしたがって精製したものを実験に用いた。オキセタンは1,3－プロパンジオール[17]をモノアセチル化[18]して得られた酢酸3－クロロプロピル[19]をアルカリ存在下における閉環で合成した。2－メチルオキセタンの合成は、オキセタンの合成に準じた。1,3－ブタンジオール（500g、5.6モル）に乾燥塩化水素を通じクロロヒドリン[20]（314g、3モル）を得た。 bp 63～65℃／11mmHg，収量54%。このクロロヒドリン（314g）と酢酸（240g、4モル）からエステル[21]（260g、1.7モル）を得た。bp 70～74℃／13mmHg，収量57%。このエステル（260g）を水酸化カリウムで環化し、2－メチルオキセタン（42g、0.6モル）を得た。bp 60℃，[22～24]収量35%。NMR（CCl_4，τ）：4.8－5.4（CH，m）、5.5（ring γ－CH_2，m）、7.0－8.0（ring β－CH_2，m）、8.65（CH_3，d）。シクロヘキシルウレタンは、Lwowskiの方法[15]によりシクロヘキシルアミンとクロロギ酸エチルより合成した。*cis*－2,5－ジメチルテトラヒドロフラン（**3i**），bp 90℃（文献値90～91℃）は、*dl*－および*meso*－2,5－ヘキサンジオール[25]の混合物から分離した*dl*－2,5－ヘキサンジオール[26]を環化して得た。*trans*－2,5－ジメチルテトラヒドロフラン（**3j**）、bp 93℃（文献値92～94℃）は、*meso*－2,5－ヘキサンジオールを環化して得た。これらの異性体のIRおよびNMRスペクトルは、文献値[27]とよく一致した。*cis*－および*trans*－2,5－ジメチルテトラヒドロフランの混合物は、同じ方法で、*dl*－および*meso*－ヘキサンジオールの混合物を環化して得た。bp 92～94℃、収量86%。*cis*－および*trans*－2,5－ジメチルテトラヒドロフランの光による相互異性化は、反応条件下では観察されなかった。

3－2　環状エーテル中における**1**の直接光分解

1（5.0g、0.043モル）を環状エーテル（0.5モル）に溶かした溶液を、窒素雰囲気下、0℃で攪拌しながら窒素の発生が認められなくなるまで、低圧水銀灯で内部照射を行なった。使用したアジドを基準にして、窒素がほとんど定量的に発生した。過剰の基質を25～30 mmHgの減圧下、25～

75℃で留去し、残渣をカラムAおよびBを用いてガスクロマトグラフィーを行なった。ウレタン(**6**)はIRおよびNMRスペクトル、ならびにVPC保持時間は標品のそれらとよく一致した。また、標品との混融試験では融点の降下は認められなかった。ヒドラゾギ酸エチル(**7**)は、それぞれの実験において0.02g～0.08gの収率で得られた。**7**：mp 132℃[28] IR (Nujol, cm^{-1})：3240(NH), 1754および1693(C=O)、1260(C−O)。NMR($CDCl_3$, τ)：3.24(NH, 2H, s)、5.80(CH_2, 4H, q)、8.73(CH_3, 6H, t)。元素分析値C, 40.96；H, 6.73；N, 15.98%。$C_6H_{12}O_4N_2$としての計算値C, 40.90；H, 6.87；N, 15.90%。

(a) プロピレンオキサイド(**3a**)、1,2−エポキシブタン(**3b**)および2−メチルオキセタン(**3d**)中における分解で、*N*−アリルオキシウレタン(**5a**, 1.3g), *N*−2−ブテンルオキシウレタン(**5b**, 0.9g)および*N*−3−ブテニルオキシウレタン(**5d**, 1.9g)を得た。**5a**：IR(neat, cm^{-1})：3250(NH), 1718(C=O), 1260(C−O)。NMR(CCl_4, τ)：2.13(NH, 1H, bs), 3.80−4.35(=CH, 1H, m), 4.70(=CH, 1H, m)、4.80(=CH, 1H, m)、5.73(CH_2, 2H, d)、5.86(ester−CH_2, 2H, q), 8.75(ester−CH_3, 3H, t)。元素分析値C, 50.03；H, 7.29；N, 9.60%。$C_6H_{11}O_3N$としての計算値C, 49.64；H, 7.64；N, 9.65%。**5b**：IR(neat, cm^{-1})：3260(NH), 1720(C=O), 1266(C−O)。NMR(CCl_4, τ)：1.85(NH, 1H, bs), 4.1−4.4(2CH=, 2H, m), 5.72(CH_2, 2H, bd), 5.76(ester−CH_2, 2H, q), 8.17(CH_3, 3H, bs), 8.62(ester−CH_3, 3H, t)。元素分析値C, 52.56；H, 8.20；N, 8.95%。$C_7H_{13}O_3N$としての計算値C, 52.81；H, 8.23；N, 8.80%。**5d**：IR(neat, cm^{-1})：3260(NH), 1716(C=O), 1262(C−O)。NMR(CCl_4, τ)：2.04(NH, 1H, bs), 3.8−4.5(=CH, 1H, m), 4.83(=CH, 1H, m), 4.90(=CH, 1H, m), 5.76(ester−CH_2, 2H, q), 6.08(OCH_2, 2H, t), 7.60(CH_2, 2H, m), 8.71(CH_3, 3H, t)。

(b) テトラヒドロフラン(**3e**)中での分解で、2−テトラフリルカル

バミン酸エチル（**4e**，1.7g）を得た。**4e**：IR（neat，cm^{-1}）：3300（NH），1705（C=O），1260（C−O）。NMR（CCl_4，τ）：4.00（NH，1H，bs），4.4−4.8（ring−CH，1H，m），5.94（ester−CH_2，2H，q），6.0−6.5（ring δ−CH_2，2H，m），7.7−8.5（ring−β および γ−CH_2，4H，m），8.83（ester−CH_3，3H，t）。[29]
元素分析値C，52.63；H，8.45；N，8.70％。$C_7H_{13}O_3N$としての計算値C，52.81；H，8.23；N，8.80％。

(c) 2−メチルテトラヒドロフラン（**3f**）中での分解で、2−メチル−2−テトラヒドロフリルカルバミン酸エチル（**4f**，0.29g）および*N*−4−ペンテニルオキシウレタン（**5f**，0.52g）を得た。**4f**：IR（neat，cm^{-1}）：3310（NH），1760（C=O），1258（C−O）。NMR（CCl_4，τ）：4.50（NH，1H，bs），5.62−6.2（ring δ−CH_2，2H，m），5.87（ester−CH_2，2H，q），7.5−8.5（ring β−および γ−CH_2，4H，m），8.76（ester−CH_3，3H，t），8.80（α−CH_3，3H，s）、元素分析値C，55.03；H，9.04；N，8.21％。$C_8H_{15}O_3N$としての計算値C，55.47；H，8.73；N，8.09％。**5f**：IR（neat，cm^{-1}）：3260（NH），1720（C=O），1260（C−O）。NMR（CCl_4，τ）：2.06（NH，1H，bs），3.75−4.40（=CH，1H，m），4.90（=CH，1H，m），5.03（=CH，1H，m），5.83（ester−CH_2，2H，q），6.07（OCH_2，2H，t），7.80（=C−CH_2，2H，m），8.15（CH_2，2H，m），8.73（ester−CH_3，3H，t）。元素分析値C，55.14；H，8.99；N 8.10％。$C_8H_{15}O_3N$としての計算値C，55.47；H，8.73；N，8.09％。

(d) テトラヒドロピラン（**3g**）中での分解で、2−テトラヒドロピラニルカルバミン酸エチル（**4g**$_1$，1.9g）および3−テトラヒドロピラニルカルバミン酸エチル（**4g**$_2$，0.37g）を得た。**4g**$_1$：IR（neat，cm^{-1}）：3300（NH），1710（C=O），1250（C−O）。NMR（CCl_4，τ）：4.00（NH，1H，bs），5.16（C_2−methine，1H，bt），5.86（ester−CH_2，2H，q），6.0−6.6（C_6−methylene，2H，m），8.0−8.9（C_3−，C_4−およびC_5−methyene，6H，m），8.76（ester−CH_3，3H，t）。[29] 元素分析値C，55.01；H，9.15；N，8.06％。

$C_8H_{15}O_3N$としての計算値C，55.47；H，8.73；N，8.09%。**4g**$_2$：IR（neat，cm^{-1}）：3300（NH），1700（C=O），1250（C−O）。NMR（CCl_4，τ）：4.65（NH，1H，bs），5.88（ester−CH_2，2H，q），6.0−6.6（C_2−およびC_6−methylene，4H，m），6.7−6.9（C_3−methine，1H，m），8.0−8.9（C_4−およびC_5−methylene，4H，m），8.77（ester−CH_3，3H，t）。元素分析値C，54.92：H，9.16：N，8.19%。

(e) ジオキサン（**3h**）中での分解で、1,4−ジオキサン−2−イルカルバミン酸エチル（**4h**，2.5g）を得た。**4h**：IR（neat，cm^{-1}）：3300（NH），1705（C=O），1250（C−O）。NMR（CCl_4，τ）：4.37（NH，1H，bs），4.87−5.27（CH，1H，m），5.82（ester−CH_2，2H，q），5.97−6.77（CH_2，6H，m），8.74（ester−CH_3，3H，t）。元素分析値C，47.46；H，7.62；N，8.21%。$C_7H_{13}O_4N$としての計算値C，47.99；H，7.48；N，8.00%。

(f) *cis*−2,5−ジメチルテトラヒドロフラン（**3i**）中での分解で、*cis*−2,5−ジメチル−2−テトラヒドロフリルカルバミン酸エチル（**4i**$_2$，0.64g）および*trans*−2,5−ジメチル−2−テトラヒドロフリルカルバミン酸エチル（**4i**$_2$，1.0g）を得た。**4i**$_1$：IR（neat，cm^{-1}）：3300（NH），1710（C=O），1265（C−O）。NMR（CCl_4，τ）：5.25（NH，1H，bs），6.00（ester−CH_2，2H，q），5.55−6.25（ringα−CH，1H，m），7.22−8.42（ringβ−およびγ−CH_2，4H，m），8.50（δ−CH，3H，s），8.75（α−CH_3，3H，d），8.85（ester−CH_3，3H，t）。元素分析値C，57.50；H，9.27；N，7.60%。$C_9H_{17}O_3N$としての計算値C，57.73；H，9.15；N，7.48%。**4i**$_2$：IR（neat，cm^{-1}）：3290（NH），1705（C=O），1260（C−O）。NMR（CCl_4，τ）：5.05（NH，1H，bs），6.00（ester−CH_2，2H，q），5.5−6.2（ringα−CH，1H，m），7.22−8.38（ring β−およびγ−CH_2，4H，m），8.50（δ−CH_3，3H，s），8.85（α−CH_3，3H，d），8.77（ester−CH_3，3H，t）。元素分析値C，57.57；H，9.10；N，7.56%。

(g) *trans*−2,5−ジメチルテトラヒドロフラン（**3j**）中での分解で、

4 i_1（0.64 g），**4** i_2（0.88 g）および*N*－1－メチル－3－ペンテニルオキシカルバミン酸エチル（**5** j，0.96 g）を得た。**5** j：1.95（NH，1H，bs），3.85－4.50（＝CH，1H，m），5.02（＝CH，1H，m）5.09（＝CH，1H，m），5.85（ester－CH_2，2H，q），6.0（O CH，1H，m），7.9（＝C－CH_2，2H，m），8.35（CH_2，2H，m），8.85（CH_3，3H，d），8.73（ester－CH_3，3H，t）。

(h) **3** i および **3** j の混合物中での分解で、**4** i_1（0.88 g），**4** i_2（1.2 g）および **5** j（0.64 g）を得た。

3－3　*cis*－2,5－ジメチルテトラヒドロフラン（**3** i）中におけるアジドギ酸メチル（**12**）の直接光分解

12（4.4 g，0.043モル）を **3** i（0.5モル）に溶かした溶液を、アジドギ酸エチルの直接光分解の場合と同じ方法で照射した。　*cis*－2,5－ジメチルテトラヒドロフリルカルバミン酸メチル（**13**，0.52 g）および*trans*-2，5－ジメチルテトラヒドロフリルカルバミン酸メチル（**14**，0.90 g）を得た。**13**：IR（neat，cm^{-1}）：3290（NH），1710（C＝O），1265（C－O）。NMR（CCl_4，τ）：4.90（NH，1H，bs），5.55－6.12（ring α－CH，1H，m），6.42（ester－CH_3，3H，s），7.20－8.60（ring β－および γ－CH_2，4H，m），8.51（δ－CH_3，3H，d），8.74（α－CH_3，d）。元素分析値C，55.52；H，8.66；N，8.10％。$C_8H_{15}O_3N$としての計算値C，55.47；H，8.73；N，8.09％，**14**：IR（neat，cm^{-1}）：3300（NH），1715（C＝O），1270（C－O）。NMR（CCl_4，τ）：4.90（NH，1H，bs），5.55－6.12（ring α－CH，1H，m），6.42（ester－CH_3，3H，s），7.20－8.60（ring β－および γ－CH_2，4H，m），8.51（δ－CH_3，3H，s），8.83（α－CH_3，3H，d）。　元素分析値C，55.58；H，8.66；N，8.18％。カルバミン酸メチルは、標品とIR およびNMRスペクトル、ならびにVPC保持時間を比較することにより同定した。*cis*－および *trans*－異性体相互間の光異性化はこの実験条件下では認められなかった。

3－4　環状エーテルとシクロヘキサン混合物中における **1** の直接光分解

1（5.0 g，0.043モル）を環状エーテル（0.25モル）およびシクロヘキ

サン（２１g，0.２５モル）の混合物に溶かした溶液を、上述の方法で内部照射した。窒素の発生が認められなくなった後、照射を止めて過剰の基質を減圧蒸留で留去し、残渣についてガスクロマトグラフィーを行なった。N－シクロヘキシルウレタンは、標品と比較することにより同定した。挿入生成物の収率を表１－２に示した。

第２節　鎖状エーテル中における直接光分解

1. 緒　　言

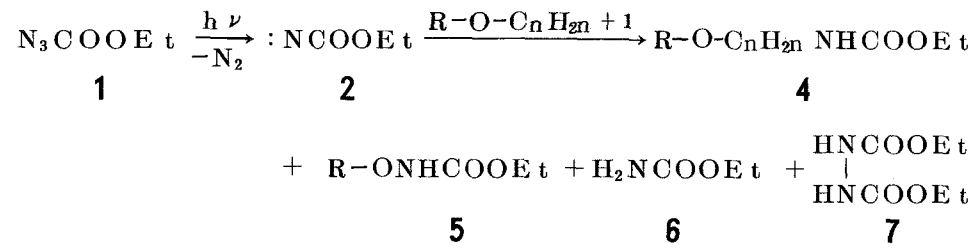
前節では、環状エーテル中におけるアジドギ酸エチル（**1**）の直接光分解について述べた。**1**の直接光分解で生成したエトキシカルボニルニトレンは環状エーテルのα C－H結合に優先的に挿入された。α－位にアルキル基を有する環状エーテルとの反応では、環C－O結合の開裂による不飽和アルコキシウレタンが生成した。さらに、ニトレンのcis－および$trans$－2,5－ジメチルテトラヒドロフランのα C－H結合への挿入は非立体特異的であった。これらの事実から、環状エーテルとニトレンとの反応でO－Nイリド中間体が形成されることを述べた。

本節では、このイリド機構に関するより確実な情報を得るために、鎖状エーテル中で**1**の直接光分解を試み、その結果について考察を行なった。

2. 結果と考察

２－１　鎖状エーテル中におけるアジドギ酸エチルの直接光分解

アジドギ酸エチル（**1**）を鎖状エーテル（**3**）に溶かした溶液を、窒素雰囲気下０℃で攪拌しながら、窒素の発生が認められなくなるまで低圧水銀灯（主波長２５３７Å）で内部照射した。エトキシカルボニルニトレンのC－H結合への挿入生成物（**4**）、引き抜き生成物であるウレタン（**6**）および少量（0.3～1.3％）のヒドラゾギ酸エチル（**7**）が得られた。さらに、いずれの反応においても、C－O結合開裂生成物であるアルコキシウレタン（**5**）が得られた。



これらの化合物の収率を表１－４に示す。

いずれの反応においても、αＣ－Ｈ結合へのニトレンの挿入が優先的に起っている。非対称エーテル、イソブチルメチルエーテルとの反応では、ニトレンの２級αＣ－Ｈ結合への挿入は１級αＣ－Ｈ結合への挿入にくらべて起りやすい。しかしながら、２－メトキシエタノール（メチルセルソルブ）との反応では、Ｃ－Ｈ結合挿入生成物は得られず、Ｏ－Ｈ結合への挿入生成物が得られた。*N*－アルコキシウレタン（**5**）の生成はＣ－Ｏ結合の開裂によるもので、対生成物としてオレフィンが考えられるが検出できなかった。しかし、オレフィンの生成は、環状エーテルとニトレンとの反応における不飽和アルコキシウレタン[30,31]の生成によって証明された。

２－２　相対反応性

ニトレンの挿入反応において、上述のように、鎖状エーテルのαＣ－Ｈ結合は他のＣ－Ｈ結合にくらべて反応性に富んでいる。そこで、鎖状エーテルのαＣ－Ｈ結合に対するニトレンの反応性を、シクロヘキサンのＣ－Ｈ結合のそれと比較するために、鎖状エーテルとシクロヘキサンの等モル混合物中で**1**の直接光分解を行なった。得られた生成物の収率とそれから求めた相対反応性を、２－メチルブタン[32]の１級（1°）、２級（2°）および３級（3°）Ｃ－Ｈ結合に対する反応性と共に表１－５に示す。

表１－４　鎖状エーテル中における**1**の直接光分解

エーテル **3**	挿入生成物 **4**	生成物 (%)[a]	C－O結合開裂生成物 **5**	引き抜き生成物 **6**	
(k) ジエチル	(k) $CH_3CH(NHR)OC_2H_5$	31.2	(k) CH_3CH_2ONHR[b]	3.9	17.6
(l) ジプロピル	(l$_1$) $CH_3CH_2CH(NHR)OC_3H_7$	32.3	(l) $CH_3CH_2CH_2ONHR$	5.6	20.5
	(l$_2$) $CH_3CH(NHR)CH_2OC_3H_7$	3.1			
(m) ジブチル	(m$_1$) $CH_3CH_2CH_2CH(NHR)OC_4H_9$	25.0	(m) $CH_3CH_2CH_2CH_2ONHR$	4.1	17.4
	(m$_2$) $CH_3CH_2CH(NHR)CH_2OC_4H_9$	3.8			
	(m$_3$) $CH_3CH(NHR)CH_2CH_2OC_4H_9$	3.9			
(n) ジイソペンチル	(n$_1$) $(CH_3)_2CHCH_2CH(NHR)OC_5H_{11}$	17.1	(n) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2ONHR$	2.4	15.1
	(n$_2$) $(CH_3)_2C(NHR)CH_2CH_2OC_5H_{11}$	5.7			
(o) イソブチルメチル	(o$_1$) $(CH_3)_2CHCH(NHR)OCH_3$	16.5	(o$_1$) $(CH_3)_2CHCH_2ONHR$	2.6	
	(o$_2$) $(CH_3)_2CHCH_2OCH_2(NHR)$	5.7	(o$_2$) CH_3ONHR	*trace*	20.3
(p) 2－メトキシエタノール	ND[c]		(p) $CH_3OCH_2CH_2ONHR$[d]	37.8	21.2

a）使用したアジドを基準に計算　b）R：COOEt　c）ND：検出されなかった　d）O－H結合挿入生成物

表１－５　鎖状エーテルとシクロヘキサンの混合物における**1**の直接光分解

生成物(%)[a]			C－H結合の種類	相対反応性[b]	2－メチルブタンの相対反応性[b]		
挿入生成物 **4**		シクロヘキシルウレタン			1°	2°	3°
(m_1)	17.8	12.0	2°(α)	4.5			
(m_2)	2.8		2°(β)	0.7			
(m_3)	3.0		2°(γ)	0.8			
(n_1)	13.2	9.2	2°(α)	4.4			
(n_2)	4.5		3°(γ)	2.9			
					0.09	0.8	3.0

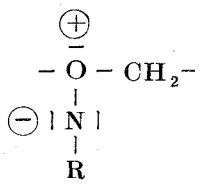
a）使用したアジドを基準に計算
b）シクロヘキサンC－H結合1個に対する相対反応性

ニトレンの挿入反応において、鎖状エーテルのαC－H結合は炭化水素の相当するC－H結合にくらべて極めて反応性に富む。このように異常に高い反応性ならびにN－アルコキシウレタン(**5**)の生成は、第1節で述べた環状エーテルとニトレンの反応に極めて類似している。それ故、鎖状エーテルとニトレンの反応は、環状エーテルとニトレンとの反応において提出されたO－Nイリド中間体（**17**）を経て進行するものと考えられる。

1の直接光分解で生成した一重項ニトレンは、エーテル酸素原子とO－Nイリドを形成する。このイリドは、第1節スキーム1－1に示したように、αC－H結合から窒素原子へのプロトン移動、C－O結合の開裂、ラジカルの再結合によりα－位挿入生成物になる。

ニトレンのβおよびγC－H結合に対する反応性は、αC－H結合に対する反応性にくらべて著しく小さく、しかも2－メチルブタンの相当するC－H結合の反応性とほぼ一致している。これはβおよびγC－H結合への挿入は、O－Nイリド中間体を経るのではなく、炭化水素C－H結合の場合と同じく、ニトレンの一段階挿入機構[3,8,11]をとっていることを示す。β－およびγ－炭素ラジカルには、α－炭素ラジカルにみられる酸素原子のローンペ

アによる共鳴安定化は期待できない。それ故、$H\dot{N}R$ラジカルとβ－あるいはγ－炭素ラジカルとの再結合は起り得ないであろう。



17

表１－４に示したように、イソブチルメチルエーテルとの反応において、α－メチルよりもα－メチレンのＣ－Ｈ結合への優先的挿入は、$-\dot{C}HOCH_3$ラジカルと$-CH_2O\dot{C}H_2$ラジカルの安定性の差異に基づくものと考えられる。

鎖状エーテルのα Ｃ－Ｈ結合へのニトレンの挿入は、第１節環状エーテルで述べたように、三重項ニトレンによる水素原子引き抜き―再結合機構を除外する根拠はない。三重項ニトレンだけが生成する条件下での反応を検討する必要がある。

3. 実 験 の 部

測定装置ならびに測定方法については、第１節で述べた。本実験においては、ガスクロマトグラフィーの吸着剤として、さらに２０％ Apiezon Grease L（Neosorb NC担体，60－80mesh）も使用し、ＩＲスペクトルの測定には日本分光（JASCO）Model A－３分光器を用いた。

３－１　原料および標品

アジドギ酸エチル（**1**）はLwowskiおよびMattinglyの方法[15]により合成した。シクロヘキサン、ジオキサン、各種アルコールおよび大部分のエーテルは市販品を常法[16]にしたがって精製したものを実験に用いた。エーテルはすべて金属ナトリウムを加えて還流冷却下で加熱した後、蒸留し精製した。そして、エーテル中にアルコールが存在しないことをガスクロマトグラフィーにより確認した。イソブチルメチルエーテルは、ヨウ化メチルとナトリウムイソプロポキシドからWilliamsonの方法により合成した。　bp 58.5℃（文献値[33] 59℃）、収率７３％、ジイソブチルエーテルは、イソ

ブチルアルコールと濃硫酸とから合成した。イソブチルアルコール（４００mℓ）と濃硫酸（１００mℓ）の混合物を、蒸留塔を取り付けたフラスコ内で加熱し、沸点８２～９１℃の留分を集めこれを無水塩化カルシウムで乾燥した。濾過して脱水剤を除き、水洗乾燥後蒸留した。ｂｐ１２０～１２３℃（文献値122～１２４℃）、収率５３％。標品**4m**2を合成するために、２－アミノ－1－ブタノールとヨウ化ブチルからWilliamsonの合成法によりアミノエーテルを得た。ｂｐ９６℃／２５mmHg、収率７６％。このアミノエーテルのエーテル溶液を氷冷し、これに７ｇのクロロギ酸エチルを滴下した。滴下後、溶液を１０％炭酸ナトリウム水溶液で洗い、つづいて水洗、エーテル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣を蒸留、ｂｐ124℃／3 mmHg、収率５６％。

３－２　鎖状エーテル中における**1**の直接光分解

1（5.0ｇ、0.０４３モル）を鎖状エーテル（0.5モル）に溶かした溶液を、窒素雰囲気下０℃で攪拌しながら、窒素の発生が認められなくなる迄低圧水銀灯で内部照射した。理論上の窒素の発生が認められた。２０～３０mmHgの減圧下、２５～８５℃で過剰の基質を留去し、残渣についてガスクロマトグラフィーにより分析を行なった。ヒドラゾギ酸エチル（**7**）は各実験において、0.０１～0.０５ｇの収率で得られた。**7**のＩＲおよびＮＭＲスペクトルについては第１節に記した。*N*－アルコキシウレタンのＩＲ、ＮＭＲスペクトル、およびＶＰＣ保持時間は、**1**のアルコール中での分解におけるニトレンのＯ－Ｈ結合への挿入生成物のそれらとよく一致した。挿入生成物（**4**）および*N*－アルコキシウレタン（**5**）のＩＲスペクトルは、いずれも３２６０～３３６０ cm^{-1} にＮＨに帰属する吸収および１７００～１７３０ cm^{-1} にＣ＝Ｏに帰属する吸収を示す。

(a)　ジエチルエーテル（**3k**）中での分解で、*N*－（１－エトキシエチル）ウレタン（**4k**、2.１６ｇ）および*N*－エトキシウレタン（**5k**、0.２２ｇ）を得た。**4k**：NMR（CCl_4, τ）：4.２５（NH，1H，bs），5.００（CH，1H，m）、5.９４（ester－CH_2，2H，q），6.５０（OCH_2，2H，m），8.７０（CH_3，3H，d），8.７６（ester－CH_3，3H，t），8.８６（CH_3，3H，t）。元素分析値Ｃ，５2.５８；Ｈ，9.５１；Ｎ，8.４６％。$C_7H_{15}O_3N$としての計算値Ｃ，５2.１５；Ｈ，9.３８；Ｎ，8.６９％。**5k**：NMR（CCl_4，

τ）：1.97（NH，1H，bs），5.85（ester−CH_2，2H，q），6.14（CH_2，2H，q），8.70（CH_3，3H，t），8.73（ester−CH_3，3H，t）。元素分析値C，45.62；H，8.08；N，10.91％。$C_5H_{11}O_3N$としての計算値、C，45.10；H，8.33：N，10.52％。

(b) ジプロピルエーテル（**3l**）中での分解で、*N*−（1−プロポキシプロピル）ウレタン（**4l**$_1$，2.62g），*N*−〔1−（プロポキシメチル）エチル〕ウレタン（**4l**$_2$，0.25g）および*N*−プロポキシウレタン（**5l**，0.35g）を得た。**4l**$_1$：NMR（CCl_4，τ）：4.65（NH，1H，bs），5.25（CH，1H，m），5.93（ester−CH_2，2H，q），6.57（OCH_2，2H，m）8.40（CH_2，4H，m），8.76（ester−CH_3，3H，t），9.08（CH_3，6H，t）。元素分析値C，56.98；H，10.01；N，7.62％。$C_9H_{19}O_3N$としての計算値C，57.11；H，10.12；N，7.40％。**4l**$_2$：NMR（CCl_4，τ）：5.29（NH，1H，bs），5.97（ester−CH_2，2H，q），6.06（CH，1H，m），6.64（OCH_2，2H，bt），6.68（CH_2，2H，m），8.40（CH_2，2H，m），8.84（CH_3，3H，d），8.78（ester−$3H_3$，3H，t），9.07（CH_3，3H，t）。元素分析値C，57.37；H，10.28；N，7.15％。**5l**：NMR（CCl_4，τ）：2.00（NH，1H，bs），5.86（ester−CH_2，2H，q），6.25（OCH_2，2H，t），8.37（CH_2，2H，six），8.71（ester−CH_3，3H，t），9.03（CH_3，3H，t）。元素分析値C，49.15；H，9.12；N，9.81％。$C_6H_{13}O_3N$としての計算値C，48.96；H，8.90；N，9.52％。

(c) ジブチルエーテル（**3m**）中での分解で、*N*−（1−ブトキシブチル）ウレタン（**4m**$_1$，2.33g），*N*−〔1−（ブトキシメチル）プロピル〕ウレタン（**4m**$_2$，0.35g），*N*−（3−ブトキシ−1−メチルプロピル）ウレタン，（**4m**$_3$，0.36g）および*N*−ブトキシウレタン（**5m**，0.28g）を得た。**4m**$_1$：NMR（CCl_4，τ）：5.15（NH，1H，bs），5.16（CH，1H，m），5.94（ester−CH_2，2H，q），6.56（OCH_2，2H，t），8.53（CH_2，8H，m），8.74（ester−CH_3，3H，t），9.05（CH_3，6H，t）。元素分析値C，61.08；H，10.35；N，6.18％。$C_{11}H_{23}O_3N$としての計算値C，60.80；H，10.67；N，6.45％。**4m**$_2$：NMR（CCl_4，τ）：5.30（NH，1H，bs），5.96（ester−CH_2，2H，q），6.40

（CH，1H，m），6.62（OCH_2，4H，bt），8.25（$CHCH_2$，2H，m），8.52（CH_2，4H，m），8.77（ester－CH_3，3H，t），9.06（CH_3，6H，t）。元素分析値C，61.18；H，10.42；N，6.08％。

4m₃：NMR（CCl_4，τ）：4.85（NH，1H，bs），5.98（ester－CH_2，2H，q），6.33（CH，1H，m），6.56および6.65（OCH_2，4H，t），8.50（CH_2，6H，m），8.58（CH_3，3H，d），8.79（ester－CH_3，3H，t）。元素分析値C，60.98；H，10.38；N，6.11％。

5m：NMR（CCl_4，τ）：1.97（NH，1H，bs），5.86（ester－CH_2，2H，q），6.22（OCH_2，2H，t），8.20－8.90（CH_2，4H，m），8.71（ester－CH_3，3H，t），9.05（CH_3，3H，t）。元素分析値C，52.51；H，9.19；N，8.44％。$C_7H_{15}O_3N$としての計算値C，52.15；H，9.38；N，8.69％。挿入生成物**4m₂**のIR、NMRスペクトル、およびVPC保持時間は標品のそれらとよく一致した。

(d) ジイソペンチルエーテル（**3n**）中での分解で、*N*－（3－メチル－1－イソペンチルオキシブチル）ウレタン（**4n₁**，1.80g）、*N*－（1,1－ジメチル－3－イソペンチルオキシプロピル）ウレタン（**4n₂**，0.60g）および*N*－イソペンチルオキシウレタン（**5n**，0.18g）を得た。**4n₁**：NMR（CCl_4，τ）：5.14（NH，1H，bs），5.14（OCH，1H，t），5.94（ester－CH_2，2H，q），6.57（OCH_2，2H，t），8.15および8.30（CH，2H，m），8.70（CH_2，4H，m），8.75（ester－CH_3，3H，t），9.06および9.10（CH_3，12H，d）。元素分析値C，63.69；H，10.92；N，5.58％。$C_{13}H_{27}O_3N$としての計算値C，63.64；H，11.09；N，5.71％。**4n₂**：NMR（CCl_4，τ）：4.55（NH，1H，bs）6.04（ester－CH_2，2H，q），6.50および6.60（OCH_2，4H，t），8.39（2CH_2およびCH，5H，m），8.66（CH_3，6H，s），8.80（ester－CH_3，3H，t），9.08（CH_3，6H，d）。元素分析値C，63.23；H，10.98；N，5.95％。**5n**：NMR（CCl_4，τ）：2.08（NH，1H，bs），5.85（ester－CH_2，2H，q），6.18（OCH_2，2H，t），8.1－8.6（CH_2およびCH，3H，m），8.71（ester－CH_3，3H，t），9.06（CH_3，6H，d）。元素分析値C，54.52；H，9.54；N，8.27％。$C_8H_{17}O_3N$としての計算値C，54.83；H，9.78；N，7.99％。

(e) イソブチルメチルエーテル(**3O**)中での分解で、*N*－(1－メトキシ－2－メチルプロピル)ウレタン(**4O₁**, 1.24g),*N*－(イソブトキシメチル)ウレタン(**4O₂**, 0.43g)および*N*－イソブトキシウレタン(**5O₁**, 0.18g)を得た。**4O₁**：NMR(CCl_4, τ)：4.68(NH, 1H, bs) 5.45(OCH, 1H, m), 5.90(ester－CH_2, 2H, q), 6.71 (OCH_3, 3H, s), 8.26(CH, 1H, m), 8.75(ester－CH_3, 3H, t), 9.08(CH_3, 6H, d)。元素分析値C, 55.12; H, 9.92; N, 7.69%。$C_8H_{17}O_3N$としての計算値C, 54.83; H, 9.78; N, 7.99%。**4O₂**：NMR(CCl_4, τ)：4.19(NH, 1H, bs), 5.14(NCH_2, 2H, d), 5.87(ester－CH_2, 2H, q), 6.77(OCH_2, 2H, d), 8.10(CH, 1H, m), 8.74(ester－CH_3, 3H, t), 9.10(CH_3, 6H, d)。元素分析値C, 55.05; H, 9.98; N, 7.70%。**5O₁**：NMR(CCl_4, τ)：2.04(NH, 1H, bs), 5.85(ester－CH_2, 2H, q), 6.42(OCH_2, 2H, d), 7.63－8.57(CH, 1H, m), 8.71(ester－CH_3, 3H, t), 9.05(CH_3, 6H, d)。元素分析値C, 52.51; H, 9.12; N, 8.81%。$C_7H_{15}O_3N$としての計算値C, 52.15; H, 9.38; N, 8.69%。*N*－メトキシウレタン(**5O₂**)のVPC保持時間は標品のそれと一致した。

(f) 2－メトキシエタノール(**3p**)中での分解で、*N*－(2－メトキシエトキシ)ウレタン(**5p**, 2.39g)を得た。**5p**：NMR(CCl_4, τ)：1.37(NH, 1H, bs), 5.84(ester－CH_2, 2H, q), 5.81－6.21(CH_2ON, 2H, m), 6.26－6.58(CH_2, 2H, m), 6.62 (CH_3, 3H, s), 8.72(ester－CH_3, 3H, t)。元素分析値C, 49.25; H, 9.12; N, 9.28%。$C_6H_{13}O_3N$としての計算値C, 48.96; H, 8.90 N, 9.52%。

3－3 鎖状エーテルとシクロヘキサン混合中における**1**の直接光分解

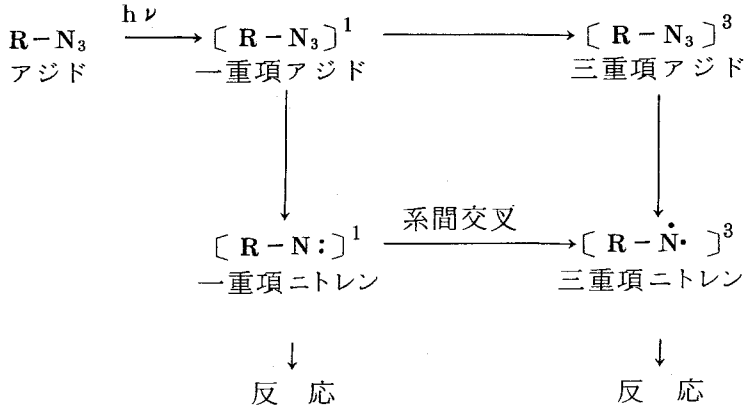
1(5.0g, 0.043モル)をエーテル(0.25モル)およびシクロヘキサン(0.25モル)の混合物に溶かした溶液を第1節で述べた方法で照射した。過剰の基質を留去した後、残渣をガスクロマトグラフィーで分析した。生成物の収量を表1－5に示した。

第3節　環状および鎖状エーテル中における光増感分解

1. 緒　　言

第1節および第2節では、それぞれ環状エーテルおよび鎖状エーテル中におけるアジドギ酸エチルの直接光分解について述べてきた。エーテルのαC－H結合は他のC－H結合にくらべて、エトキシカルボニルニトレンに対して異常に高い反応性を示すこと、およびC－O結合開裂生成物が得られることから、αC－H結合へのニトレン挿入はO－Nイリドを中間体としていると結論した。ところが他方、エーテルのα－炭素ラジカルにはβ－およびγ－炭素ラジカルと違って、酸素原子による共鳴安定化が期待できる。それ故に、三重項ニトレンによる水素原子引き抜き一再結合機構によるαC－H結合への挿入の可能性も考えられる。この点を明らかにするには、三重項ニトレンだけが生成する条件下でエーテルとの反応を試みる必要がある。

三重項ニトレンは、一重項ニトレンの溶媒衝突に伴なう脱活性により生ずることから、三重項ニトレンを得るには一重項状態から三重項状態への系間交叉を促進させればよい（スキーム）。



この方法として、溶媒希釈効果[11,34]溶媒重原子効果[35]が利用されてきた。また、三重項ニトレンの直接生成法として、三重項増感剤によるアジドの分解も知られている。[6,12]

本研究では、一重項ニトレンによる反応を排除するのが望ましいので、増感作用を利用した三重項ニトレンの直接の生成法を採用した。

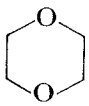
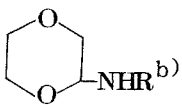
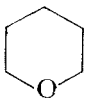
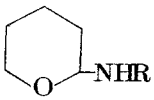
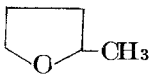
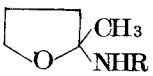
1の紫外吸収は２８００Å以上の長波長測ではほとんどなく（２５００Åにおいてε＝８８.１），３２００Åではε＝０.０１である。[15]そこで、３２００

～３６００Åに強い吸収をもつベンゾフェノン（Ｅｔ＝６８.６ kcal／mol[36]、フェナンスレン（Ｅｔ＝6.1.9 kcal／mol[36]）およびアセトフェノン（Ｅｔ＝７3.7 kcal／mol[36]）が炭化水素中における１の光増感分解を用いられたが、前二者は効果はなかった。[15] したがって、エーテル中における１の光増感分解にはアセトフェノンを使用した。

2. 結果と考察

アジドギ酸エチルをエーテル（**3**）に溶かした溶液に、増感剤としてアセトフェノンを加え、２５℃で攪拌しながら、窒素雰囲気下高圧水銀灯で内部照射した。この場合、アジドの直接励起を完全に阻止するために、飽和硫酸銅溶液をフィルターとして循環させた。得られた生成物の収率を、直接光分解で得られた収率とともに、表１－６に示す。表の右端には、引き抜き生成物（**6**）の挿入生成物（**4**）に対する比を示している。

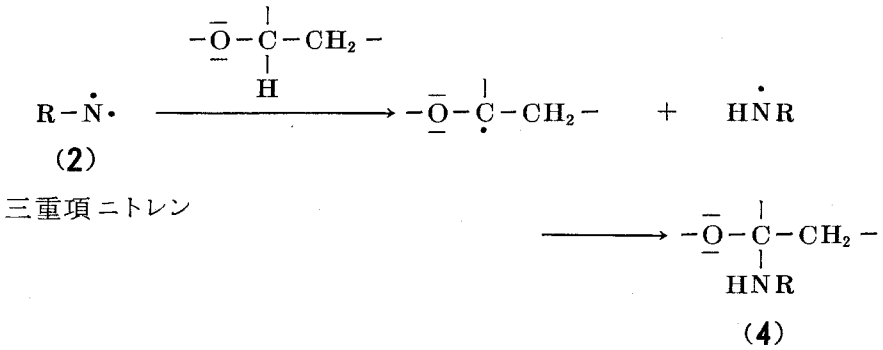
表１－６　エーテル中における１の光増感分解

エーテル **3**		生成物 (%)[a] 挿入生成物 **4**	引き抜き生成物 **6**	比 **6**／**4**
(f) 	(f) 	27.0 (32.8)	44.6 (22.2)	1.7 (0.7)
(g) 	(g) 	27.8 (25.0)	72.5 (16.0)	2.6 (0.6)
(h) 	(h) 	16.5 (12.0)	65.2 (34.0)	1.7 (0.7)
(m) $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2O$	(m_1) $C_4H_9OCH(NHR)CH_2CH_2CH_3$	8.4 (25.0)	50.5 (17.4)	6.0 (0.7)

（　）内は直接光分解の値を示す
a）使用したアジドを基準に計算
b）R：$COOC_2H_5$

光増感分解におけるモル比**6**／**4**は、直接光分解における比にくらべて大きい。この事実は、また野崎等[6]によりジオキサンとの反応において報告されている。光増感分解では三重項ニトレンが生成し、それによる水素原子引き抜きが優先している。光増感分解の直接光分解にくらべて特徴のある点はジブチルエーテル（**3m**）との反応では、前者の場合、βおよびγC－H結合への挿入生成物ならびにC－O結合開裂生成物は得られない。エーテルの酸素原子に隣接するC－H結合に三重項エトキシカルボニルニトレンが挿入されるということは新しい知見である。これは、炭化水素C－H結合へのエトキシカルボニルニトレンの挿入は一重項状態[3,8,11]だけで進行することと大きく異なる点である。

三重項ニトレンは、スキーム１－３に示すように、エーテルα位からまず

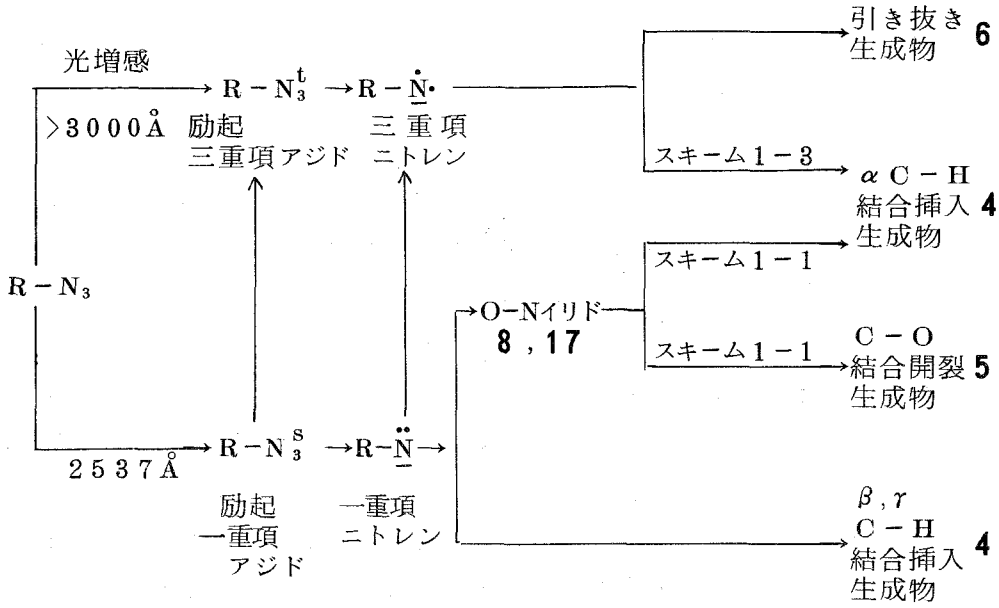


スキーム１－３

水素原子を引き抜く。そして、生成したアミドラジカルとα－炭素ラジカルとの再結合によりαC－H結合への挿入生成物（**4**）が形成される。

炭化水素のC－H結合への挿入に関しては、三重項ニトレンによる挿入生成物は得られないので、[3,8,11] このようなラジカルの再結合機構は除外されてきた。しかしながら、エーテルにおいては、α－炭素ラジカルは隣接する酸素原子により共鳴安定化されているため、HṄRラジカルとの再結合が起り、その結果αC－H結合への挿入生成物が得られる。

第１章で述べたアジドギ酸エチルのエーテ中における光分解結果は、スキーム１－４に要約できる。



スキーム1－4

ところで、Lwowski等[15]は、シクロヘキセン中1の光増感分解において、シクロヘキセン二重結合へのニトレンの付加物がわずか1％の収率で得られるにすぎないことから、アセトフェノン増感剤による1の光増感分解における三重項エトキシカルボニルニトレンの生成に疑問を残している。オレフィンへはエトキシカルボニルニトレンが一重項および三重項の両状態で付加することが知られている。[9]

野崎等[6]は、ジオキサン中アセトフェノンによる1の光増感分解において、生成するニトレンは三重項であり、この三重項ニトレンによるα－位水素原子の引き抜きにつづくラジカルの再結合でαC－H結合への挿入が進行すると報告している。さらに、シクロヘキサノンエチレンアセタール中1の光増感分解において、三重項ニトレンもしくは三重項アジドによるラジカル機構で、アセタールのαC－H結合への挿入が進行する。[7]

安藤等[12]は、アルキルスルフィド中アジドギ酸メチルを直接光分解すると、アルキルイミノスルフラン（イリド）が生成するが、光増感分解ではイリドが生成せず、引き抜き生成物が主であることから、三重項ニトレンはイ

リド形成の中間体になり得ないと報告している。

以上述べたように、光増感分解における三重項ニトレン生成については、なお検討する余地がある。

3. 実験の部

測定装置および測定方法については第1節および第2節で述べた。

アジドギ酸エチル（**1**，2.3g，0.02モル）およびアセトフェノン（3.12g 0.026モル）をエーテル（0.5モル）に溶かした溶液を、窒素雰囲気下25℃で攪拌しつつ、窒素の発生が認められなくなるまで、飽和硫酸銅水溶液のフィルターを通して高圧水銀灯で内部照射した。反応終了後、反応混合物を直接光分解の場合と同じ方法で処理した。

ジブチルエーテル（**3m**）、ジオキサン（**3h**）、テトラヒドロピラン（**3g**）および2－メチルテトラヒドロフラン中での分解で、**4m**（0.36g）、**3h**（0.95g）、**4g**（0.96g）および**4f**（0.57g）を得た。各化合物のIRおよびNMRスペクトルは第1節および第2節に示した。

第4節　第1章の総括

アジドギ酸エチルの直接光分解で生成したエトキシカルボニルニトレンは、鎖状エーテルおよび環状エーテルのαC－H結合に優先的に挿入される。ニトレンのエーテルαC－H結合に対する反応性は、炭化水素のC－H結合ならびにエーテルのβおよびγC－H結合に対する反応性にくらべて著しく大きい。ニトレンと鎖状エーテルおよび側鎖をもつ環状エーテルとの反応では、C－O結合の開裂によるアルコキシウレタンならびに不飽和アルコキシウレタンがそれぞれ生成する。ニトレンの挿入に対するエーテルのαC－H結合の異常に大きな反応性およびC－O結合の開裂から，アジドの直接光分解で生成した一重項エトキシカルボニルニトレンが、エーテルの酸素原子とO－Nイリド中間体を形成する。このイリド中間体から、αC－H結合挿入生成物のラジカル的な形成と、C－O結合開裂生成物のイオン的な形成が競合して起る。エーテルのβおよびγC－H結合には、一重項ニトレンが一段階機構

で挿入される。一方、 *cis*－および *trans*－2,5－ジメチルテトラヒドロフラン中でのアジドの直接光分解では、3級C－H結合への挿入生成物が非立体特異的に形成される。この非立体特異的挿入は、上述のO－Nイリド中間体からαC－H結合への挿入生成物の形成がラジカル的であることを示している。

エーテル中でアジドギ酸エチルを光増感分解すると、αC－H結合への挿入生成物が優先的に得られる。しかしながら、βおよびγC－H結合への挿入生成物ならびにC－O結合開裂生成物は得られない。すなわち、エーテルのαC－H結合には三重項ニトレンが水素原子引き抜き－再結合機構で挿入される。したがって、エーテルのαC－H結合には一重項および三重項ニトレンともに挿入される。しかし、エーテルのβおよびγC－H結合には一重項ニトレンだけが挿入される。

ニトレンとエーテルとの反応は、一段階でα－位へアミノ誘導体を導入する合成法として利用することができる。

引　用　文　献

1) M.F.Sloan, T.J.Prosser, N.R.Newburg, and D.S.Breslow, Tetrahedron Lett., **1964**, 2945; D.S.Breslow, T.J.Prosser, A.F.Marcantonio, and C.A.Genge, J.Am.chem.Soc., **89**, 2384(1967).

2) W.Lwowski and T.J.Maricich, J.Am.Chem, Soc., **86**, 3164(1964); **87**, 3630(1965).

3) D.S.Breslow, E.I.Edwards, R.Leone, and P.von R.Schleyer, J.Am.Chem.Soc., **90**, 7097(1968).

4) J.Meinwald and D.H.Aue, Tetrahedron Lett., **1967**, 2317.

5) T.Shingaki, M.Inagaki, N.Torimoto, and M.Takebayashi, Chem.Lett., **1972**, 155.

6) H.Nozaki, S.Fujita, H.Takaya, and R.Noyori, Tetrahedron, **23**, 45(1967).

7) T.Hiyama, S.Fujita, and H.Nozaki, Bull.Chem Soc.Jpn. **45**, 3500(1967)

8) W.Lwowski, "Carbonylnitrenes", in "Nitrenes", ed.by Lwowski, Interscience Publishers, New York(1970), p.185, and references quoted therein.

9) J.S.McConaphy, Jr. and W.Lwowski, J.Am.Chem.Soc., **89**, 4450(1967).

10) Presented in part at the 24th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, April(1971); Abstract, Vol.3 p.1133.

11) W.Lwowski, Angew.Chem., **79**, 922(1967); Angew.Chem.Int. Ed.Engl. **6**, 897(1967).

12) W.Ando, N.Ogino, and T.Migita, Bull.Chem.Soc.Jpn., **44**, 2278(1971).

13) L.Horner and A.Christmann, Chem.Ber., **96**, 388(1963).

14) L.Horner, G.Bauer, and J.Dorges, Chem.Ber., **98**, 2631(1965); P.Robson and P.H.R.Speakman, J.Chem. Soc., B., **1968**, 463.

15) W.Lwowski and T.W.Mattingly, J.Am.Chem.Soc., **87**, 1947(1965).

16) J.A.Riddic and W.B.Bunger, "Organic Solvents", in "Techniques of Chemistry", Vol.Ⅶ, ed.by A.Weissbeger, Wiley-Interscience, New York, N.Y.(1970).

17) C.S.Marvel and H.O.Calvery, Org.Synth., Coll.Vol. I, 533(1956).

18) C.F.H.Allen and F.W.Spangler, Org.Synth., Coll. Vol.Ⅲ, 203(1955).

19) C.R.Noller, Org.Synth., Coll.Vol.Ⅲ, 835(1955).

20) The Chlorohydrin obtained by this method is composed of two isomers, 3-chloro-1-butanol and 4-chloro-2-butanol.[22] The former has a bp of 74℃/16mm Hg, while the later has a bp of 61℃/10mm Hg or 67℃/20mmHg.[23]

21) 3-chlorobutyl actate: bp 74-76℃/14mm Hg.[22] 3-chloro-1-

metylpropyl acetate: bp 70℃/16mm Hg.[22,23]

22) S. Searles, Jr., K. A. Pollart, and F. Block, J. Am. Chem. Soc., **79**, 952(1957).

23) F. Sondheimer and R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5438(1953).

24) N. G. Gaylord, J. H. Crowdle, W. A. Himmler, and H. J. Pepe, J. Am. Chem. Soc., **76**, 59(1954).

25) R, M. Dadson and V. C. Nelson, J. Org. Chem., **33**, 3966(1968).

26) D. D. Reynolds and W. O. Kenyon, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1955(1950).

27) M. Lj. Mihailović, R. I. Mamzić, Lj. Žigić-Mamujić, T. Bošnjak, and Ž. Čekovic, Tetrahedron, **23**, 215(1967).

28) N. Rabjohn, Org. Synth., Coll. Vol. III, 375(1955).

29) The NMR spectra of 4e and $4g_1$ were in good agreement with those in Ref. 6,

30) N. Torimoto, T. Shingaki, and T. Nagai, Bull. Chem. Soc., Jpn., **49**, 2572(1976).

31) The reaction of methylene with ether gave methyl ether and an Olefin. G. Ayrey, E. Buncel, and A. N. Bourns, Proc. Chem. Soc., **1961**, 458. F. Weygand, H. Daniel, and H. Simon, Ann, **654**, 111(1962).

32) T. Shingaki, M. Inagaki, N. Torimoto, and M. Takebayashi, Chem. Lett., **1972**, 1181.

33) A. W. Smith and C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc., **48**, 1512(1926).

34) J. H. Hall, J. W. Hil, and J. M. Fargher, J. Am. Chem Soc., **90**, 5313(1968).

35) A. G. Anastassiou, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2322(1966).

36) S. L. Murov, "Hand book of Photochemistry", Marcel Dekker Inc. New York, 1973.

第２章　アルコール中におけるアジドギ酸エチルの光分解および熱分解

第１節　アルコール中における直接光分解および熱分解

1. 緒　　言

アジドギ酸エチル(1)の分解で生成するエトキシカルボニルニトレンと炭化水素の反応は、系統的にそして広範囲に研究されてきた。[1] しかしながら、ヘテロ原子を含む化合物とニトレンとの反応はほとんど研究されていず、また僅かに得られているデータはそれ程よく一致していない。ヘテロ原子を含む化合物として、環状エーテルおよび鎖状エーテルがあり、これらの化合物とエトキシカルボニルニトレンとの反応[2,3] については第１章で論じた。アルコール中におけるアジドギ酸エチルの分解については、光分解の報告が時を同じくして３個所から速報で出されているに過ぎない（表２－１）。しかも、結果の統一性を欠いている。これはアルコール中におけるアジドの分解が反

表２－１　アルコール中における１の光分解

アルコール	生成物 (%)		文献
	ＯＨ結合挿入生成物	$NH_2COOC_2H_5$	
CH_3OH	28	52	5
	44	20	6 [a)]
CH_3CH_2OH	3	90	4
		97	5
$(CH_3)_2CHOH$		98	4
	10	90	5

a）メタノール中での分解で、さらに移転生成物（ＥｔＯ－ＮＣＯ）が１３％の収率で得られている。

応条件により非常に影響されることにもよる。引き抜き生成物ウレタンは、いずれのアルコール中における分解でも得られているが、Ｏ－Ｈ結合への挿

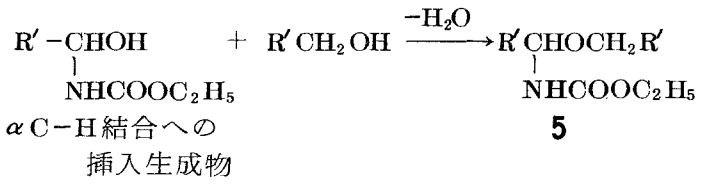
入生成物は文献によって異なる。さらに、メタノール中における分解では、O－H結合への挿入生成物は得られず、C－H結合への挿入生成物として、*N*－(ヒドロキシメチル)ウレタンを得たことが報告されている(収率の記載はない)。[4] また、メタノール中におけるCurtius転位も文献6で見い出されている。エタノール中におけるO－H結合への挿入生成物3％の収率に対し、イソプロパノール中10％の収率は理解し難い。アルコール中における**1**の熱分解についての報告は今迄になされてこなかった。

本章では、アルコール中でアジドギ酸エチルの光分解および熱分解を行ない、その結果について詳細に検討を行なった。さらに、エトキシカルボニルニトレンのアルコールのO－H結合に対する反応性をエーテルおよび炭化水素のC－H結合に対する反応性と比較検討した。

2. 結果と考察

2－1 直接光分解および熱分解

1のアルコール溶液を、窒素雰囲気下0℃で攪拌しながら、窒素の発生が認められなくなるまで低圧水銀灯(主波長2537Å)で内部照射した。熱分解の場合は、この溶液を封管内で110℃に加熱した。生成物として、エトキシカルボニルニトレン(**2**)のO－H結合への挿入生成物および引き抜き生成物であるウレタンが得られた。これらの生成物以外に、各反応においてアルデヒドあるいはケトンが得られた。さらに、興味ある生成物として*N*－(アルコキシアルキル)ウレタン(**5**)が得られた。この化合物は前章の鎖状エーテル中における**1**の分解で、主生成物として得られたαC－H結合への挿入生成物と一致した。**5**は、おそらくニトレンのαC－H結合への挿入生成物[4]から二次的に生成したものと考えられる(スキーム2－1)。



スキーム2－1

これらの生成物の収率を表2－2に示す。

表２－２　アルコール中における**1**の直接光分解および熱分解

アルコール	生成物 (%)[a] 挿入生成物 **4**		挿入生成物 **5**		引き抜き生成物	
(a) CH_3OH	(a) CH_3ONHR[b]	55 (69)	a) CH_3OCH_2 | NHR		ND[c] (ND)	34 (25)
(b) CH_3CH_2OH	(b) CH_3CH_2ONHR	11 (4)	b) $CH_3CH_2OCHCH_3$ | NHR		4 (trace)	71 (72)
(c) $CH_3(CH_2)_2OH$	(c) $CH_3(CH_2)_2ONHR$	15 (8)	c) $CH_3(CH_2)_2OCHCH_2CH_3$ | NHR		2 (2)	46 (52)
(d) $CH_3(CH_2)_3OH$	(d) $CH_3(CH_2)_3ONHR$	27 (16)	d) $CH_3(CH_2)_3OCH(CH_2)_2CH_3$ | NHR		3 (2)	47 (52)
(e) $(CH_3)_2CHOH$	(e) $(CH_3)_2CHONHR$	ND	e) $(CH_3)_2CHOC(CH_3)_2$ | NHR		ND	95
(f) $(CH_3)_2CHCH_2OH$	(f$_1$) $(CH_3)_2CHCH_2ONHR$	28 (22)	f) $(CH_3)_2CHCH_2OCHCH(CH_3)_2$ | NHR		0.5 (2)	40 (34)
	(f$_2$) $(CH_3)_2CCH_2OH$ | NHR	3.8 (ND)				
(g) $(CH_3)_2CH(CH_2)_2OH$	(g) $(CH_3)_2CH(CH_2)_2ONHR$	18 (16)	g) $(CH_3)_2CH(CH_2)_2OCHCH_2CH(CH_3)_2$ | NHR		0.7 (2)	65 (54)

（　）は熱分解の値を示す。

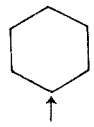
a）　使用したアジドを基準に計算　　b）　R＝$COOC_2H_5$　　c）　ND：検出されなかった

2－2　相対反応性

エトキシカルボニルニトレンのアルコールのO－H結合に対する反応性と鎖状エーテルおよびシクロヘキサンのC－H結合に対する反応性を比較するために、0℃で混合基質中1の直接光分解を行なった。生成物の収率および相対反応性を表2－3に示す。

表中実験AおよびBの結果から、シクロヘキサンのC－H結合に対するエーテルのαC－H結合の相対反応性は4.5の値となる。この測定値は、鎖状エーテル ― シクロヘキサン混合物（実験C）中における分解で得られた値とよく一致している。さらに、実験BおよびCから求められた相対反応性O－H／αC－H＝5.5は、実験Aから得られた値とよく一致している。

3級C－H結合に対するO－H結合の反応性は、イソブチルアルコール（表2－2）中の光分解の結果から7.4の値が得られる。この値（7.4）は、O－H／cyclC－H＝25と3級C－H／cyclC－H＝3.0[2)]から求められる値に極めて近い。そこで、エトキシカルボニルニトレンのアルコールのO－H結合に対する相対反応性を図2－1に要約する。



1.0

R－O－H

↑

25

R－CH_2－O－CH_2－R

↑

4.5

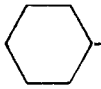
CH_3－CH_2－CH（CH_3）$_2$

↑　↑　↑

0.09　0.8　3.0

図2－1　0℃におけるエトキシカルボニルニトレンのO－H結合およびC－H結合に対する相対反応性

表２－３　混合基質中における１の光分解

	混合基質	挿入生成物(%)[a]		C－H結合１個に対する相対反応性	
A	$CH_3(CH_2)_2OH$	$CH_3(CH_2)_2ONHR$[b]	15	$\frac{O\text{-}H}{\alpha C\text{-}H}=5.5$	
	$CH_3(CH_2)_2CH_2OC_4H_9$	$CH_3(CH_2)_2CH(NHR)OC_4H_9$	11		$\frac{\alpha C\text{-}H}{cyclC\text{-}H}=4.5$
B	$CH_3(CH_2)_2OH$	$CH_3(CH_2)_2ONHR$	18	$\frac{O\text{-}H}{cyclC\text{-}H}=25$	
		-NHR	8.7		
C	$CH_3(CH_2)_2CH_2OC_4H_9$	$CH_3(CH_2)_2CH(NHR)OC_4H_9$	18	$\frac{\alpha C\text{-}H}{cyclC\text{-}H}=4.5$	$\frac{O\text{-}H}{\alpha C\text{-}H}=5.5$
		 -NHR	12		

a）使用したアジドを基準に計算
b）R＝$COOC_2H_5$

3. 実験の部

測定装置および測定方法は前章に述べた通りである。[2,3,7] 原料のアルコールは市販品を常法[8]にしたがって精製したものを実験に使用した。

3－1 アルコール中における**1**の直接光分解および熱分解

1（5.0 g，0.043モル）をアルコールに溶かした溶液を、窒素雰囲気下0℃で攪拌しながら、窒素の発生が認められなくなるまで低圧水銀灯（主波長2537Å）で内部照射した。熱分解の場合は、**1**（1.15 g，0.01モル）をアルコール（0.2モル）に溶かした溶液を封管に入れ110℃で8時間加熱した。過剰の基質および揮発性物質であるアルデヒドおよびケトンを減圧下で留去し、ドライアイス－メタノール浴でトラップした。このトラップした溶液を2,4－ジニトロフェニルヒドラジン溶液に加え、アルデヒドおよびケトンをヒドラゾンに変えて単離した。残渣をガスクロマトグラフィーにより分析した。

挿入生成物**4b**，**4c**，**4d**，**4g**，**5b**，**5c**，**5d**および**5g**のIRおよびNMRスペクトルは第1章第2節に示した。挿入生成物**4a**，**4f**$_1$および**4f**$_2$のIRスペクトルは、それぞれ3260～3360 cm^{-1}にNHグループに帰属する吸収および1700～1730 cm^{-1}[1]にC＝Oグループに帰属する吸収を示す。**4a**，**4f**$_1$および**4f**$_2$のNMRスペクトルおよび元素分析値をつぎに示す。

N－メトキシウレタン（**4a**）：NMR（CCl_4，τ）：1.75（NH，1H，bs），5.85（CH_2，2H，q），6.35（CH_3，3H，s），8.71（ester－CH_3，3H，t）．元素分析値C，40.23；H，7.56；N，11.69％。$C_4H_9O_3N$としての計算値C，40.33；H，7.62；N，11.76％。*N*－イソブトキシウレタン（**4f**$_1$）：NMR（CCl_4，τ）：2.15（NH，1H，bs），5.86（ester－CH_2，2H，q），6.43（CH_2，2H，d），7.71（ester－CH_3，3H，t），8.40－7.85（CH，1H，m），9.06（2CH_3，6H，d）。元素分析値C，52.07；H，9.25；*N*，8.76％。$C_7H_{15}O_3N$としての計算値C，52.15；H，9.38；N，8.69％。*N*－（1,1－ジメチル－2－ヒドロキシエチル）ウレタン（**4f**$_2$）：NMR（CCl_4，τ）：5.10（NH，1H，bs），5.99（ester－CH_2，2H，q），6.54（OH，1H，s），6.54（CH_2，2H，s），8.75（ester－CH_3，3H，t），8.75（2CH_3，6H，s）。元素分析値C，52.11；H，9.28；N，8.80％。*N*－（2－メチル－1－イソブトキシプロピル）ウレタン（**5f**）：NMR

(CCl_4, τ)：4.68（NH，1H，bs），5.45（NCH，1H，m），5.85（ester-CH_2，2H，q），6.43（CH_2，2H，d），8.26（CH，2H，m），8.71（ester-CH_3，3H，t），9.08（4CH_3，12H，d）。元素分析値 C，60.76；H，10.59；N，6.52％。

3－2　混合基質中での**1**の直接光分解

1（5.0g，0.043モル）を混合基質（各0.25モル）に溶かした溶液を、3－1と同じ方法で照射し、処理した。生成物の収率を表2－3に示した。

第2節　アルコール中における光増感分解

1. 緒　　言

第1節では、アルコール中におけるアジドギ酸エチル（**1**）の直接光分解および熱分解について述べた。エトキシカルボニルニトレンのアルコールのO－H結合に対する反応性は、鎖状エーテルのαC－H結合あるいは炭化水素のC－H結合に対する反応性にくらべて著しく大きい。ニトレンのO－H結合への挿入は、炭化水素のC－H結合への挿入における機構と異なるものと考えられる。ニトレンのO－H結合への挿入に関する知見を得るために、アルコール中で**1**の光増感分解を試み、直接光分解および熱分解の結果を合わせ検討した。

2. 結果と考察

1のアルコール溶液に光増感剤としてアセトフェノンを加え、窒素雰囲気下25℃で攪拌しながら、飽和硫酸銅水溶液のフィルターを通して高圧水銀灯（波長＞3000Å）で照射した。結果を、直接光分解の場合と共に表2－4に示す。

表２－４　アルコール中における**1**の光分解

アルコール	収量 (%)[a]			
	O－H結合挿入生成物		引き抜き生成物	
	光増分解	直接光分解	光増感分解	直接光分解
CH_3CH_2OH	ND[b]	11.0	64.6	71.0
$CH_3CH_2CH_2OH$	ND	15.0	80.5	46.0
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	ND	27.0	74.9	47.0

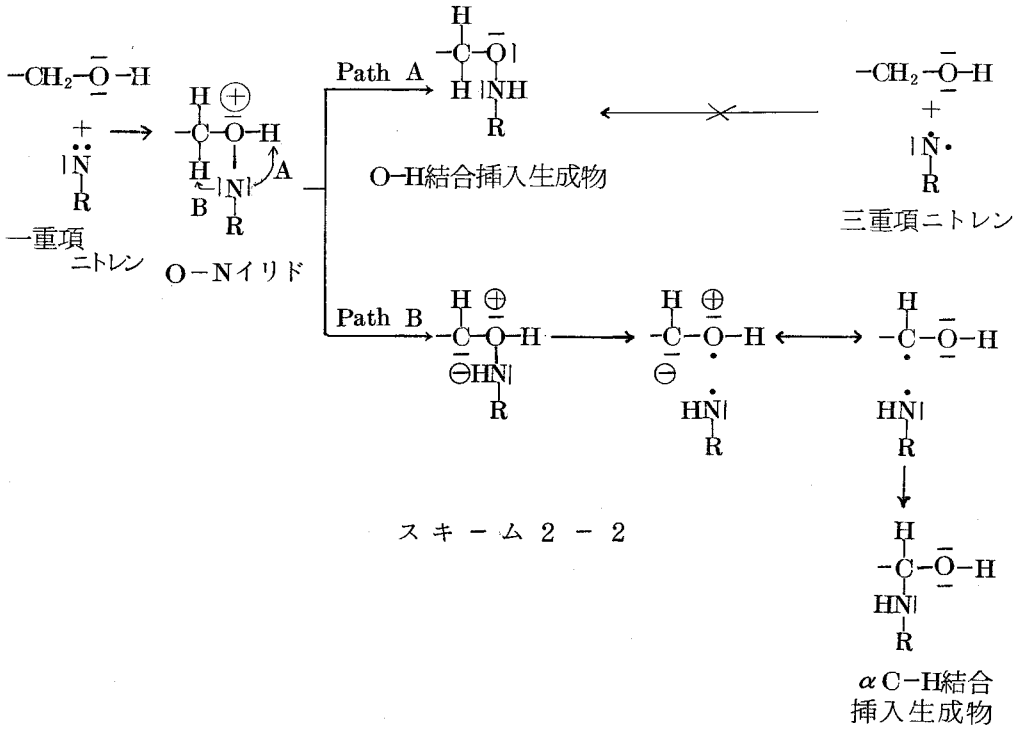
a）使用したアジドを基準に計算
b）ND：検出できない

なお、アセトフェノンを加えないと、本条件下では**1**の直接分解が起こらないことを別に確めた。

光増感分解、直接光分解いずれの場合にも引き抜き生成物およびアルデヒドが検出されたが、O－H結合への挿入生成物（**4**）および*N*－（アルコキシアルキル）ウレタン（**5**）の生成は、光増感分解の場合認められなかった。これより、**4**および**5**の形成は一重項ニトレンによるアルコールへの反応と考えることができる。この場合、第１章で述べたエーテルとニトレンとの反応の場合と同様、O－Nイリド中間体を形成してO－H結合に挿入されると考えるのが妥当である（スキーム２－２）。

これと類似の機構は、ジクロロカルベンのO－H結合への挿入にもみられる。[9]

ニトレンのO－H結合に対する反応性は、エーテルのαC－H結合に対して著しく大きい。これはつぎのように考えられる。両結合にはともにO－Nイリドを形成して挿入されるが、エーテルでは、生成したイリドにおいてα位のプロトンが転位し、さらにラジカルの再結合の過程を経てαC－H結合への挿入生成物が形成される（スキーム１－１）。ところが、アルコールでは、生成したイリドにおいて、C－H結合の水素が窒素原子へ一段階でプロトン転位すると挿入生成物が形成される。この場合、O－H結合の水素はエーテ



スキーム２－２

ルのα位水素にくらべてプロトン性が大となっているため、窒素への転位が容易となる。他方、O－Nイリドが、エーテルの場合にみられたαC－H結合への挿入と同じ機構をとると（Path B)、アルコールのαC－H結合への挿入生成物となり、前節スキーム２－１により**5**を生成する。**5**が**4**にくらべてかなりの低収量であるのは、Path AがPath Bに優先していることを示し、アルコールのO－H結合の反応性がエーテルのαC－H結合の反応性に優っていることに一致する。

3. 実験の部

測定装置および測定方法については第１章第１，２節で述べた通りである。原料であるアルコールは、市販品を常法[8)]にしたがって精製したものを実験に使用した。

アジドギ酸エチル（2.3 g，0.02モル）およびアセトフェノン（3.12 g，0.026モル）をアルコール（0.5モル）に溶かした溶液を、窒素雰囲気下25℃で攪拌しながら、窒素の発生が認められなくなるまで、飽和硫酸銅水溶液のフィルターを通して高圧水銀灯（波長＞3000Å）で内部照射した。過剰の基質および揮発性生成物であるアルデヒドを減圧下で留去し、ドライアイスーメタノール浴でトラップした。このトラップした溶液を2,4－ジニトロフェニルヒドラジン溶液に加え、アルデヒドをヒドラゾンとして単離した。エタノール、1－プロパノールおよび1－ブタノール中での分解で、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドおよびブチラルデヒドをそれぞれ0.43 g、0.58 g および0.53 g を得た。過剰の基質およびアルデヒドを留去させた後、残渣についてガスクロマトグラフィーを行なった。

第3節　第2章の総括

アルコール中でのアジドギ酸エチル（**1**）の直接光分解および熱分解において、生成したニトレンのO－H結合への挿入生成物およびαC－H結合への挿入生成物から二次的に生成したと考えられる*N*－（アルコキシアルキル）ウレタン（**5**）が得られた。ニトレンのアルコールのO－H結合に対する反応性は、エーテルおよび炭化水素のC－H結合に対する反応性にくらべて大きい。また、アルコール中**1**の光増感分解では、ニトレンのO－H結合への挿入生成物および**5**はいずれも得られない。以上の事実から、アルコールのO－H結合へのエトキシカルボニルニトレンの挿入は、エーテルとニトレンとの反応の場合と同じように、一重項状態でアルコールの酸素原子とO－Nイリド中間体を形成した後O－H結合に挿入されるものと考えられる。また、O－Nイリドからα C－H結合へのニトレングループの転位も見い出された。さらに、アルコールとニトレンとの反応では、O－H結合への挿入生成物が比較的良好な収率で得られるので、*N*－アルコキシ酸アミド、またアルコキシアミンの合成方法として応用できることが示された。

引　用　文　献

1) W. Lwowski, "Carbonylnitrenes", in "Nitrenes", ed. by Lwowski, Interscience Publishers, New York (1970), p. 185, and references quoted therein.

2) N. Torimoto, T. Shingaki, and T. Nagai, Bull. Chem. Soc., Jpn., **49**, 2572 (1976).

3) N. Torimoto, T. Shingaki, and T. Nagai, Bull. Chem. Soc. Jpn., **50**, 1517 (1977).

4) R. Puttner and K. Hafner, Tetrahedron Lett., **1964**, 3119.

5) R. Kreher and G. H. Bockhorn, Angew. Chem., **1964**, 76, 681.

6) W. Lwowski and R. DeMauriac, Tetrahedron Lett., **1964**, 3285.

7) T. Shingaki, M. Inagaki, M. Takebayashi and W. Lwowski, Bull. Chem. Soc. Jpn., **45**, 3567 (1972).

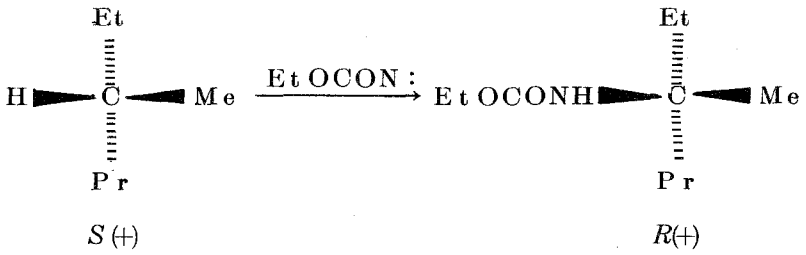
8) J. A. Riddic and W. B. Bunger, "Organic Solvents", in "Techniques of Chemistry", Vol. VII, ed. by A. Weissberger, Wiley-Interscience, New York, N. Y. (1970).

9) D. Alyferth, V. A. Mai, J. Y. P. Mui, and K. V. Darragh, J. Org. Chem., **31**, 4079 (1966).

第３章　炭化水素中におけるメタンスルホニルアジドの光分解

1. 緒　　言

飽和炭化水素のＣ－Ｈ結合にニトレンが挿入される反応において、ニトレン電子の多重度は挿入機構、ひいては合成化学の面に大きな意義をもたらす。フェニルニトレンは三重項状態でＣ－Ｈ結合に挿入される。[1] シクロヘキサン中フェニルアジドの熱分解において、Ｃ－Ｈ結合へのニトレンの挿入生成物と水素原子引き抜き生成物の収率比は、シクロヘキサンを不活性溶媒（ネオペンタン）で希釈してもほとんど変化しなかった。また、光学活性２－フェニルブタンの活性Ｃ－Ｈ結合へのフェニルニトレンの挿入は、立体保持40％で進み、２－メチルプロパンおよび２－メチル－２－デュテリオプロパン中における分解での大きな同位体効果（$k_H/k_D = 4.1$）から、フェニルニトレンは三重項状態でＣ－Ｈ結合に挿入されることが結論された。シアノニトレンは一重項および三重項両状態でＣ－Ｈ結合に挿入される。[2] シアノゲンアジドの熱分解で生成したニトレンは、*cis*－および *trans* －1,2－ジメチルシクロヘキサンの３級Ｃ－Ｈ結合に立体特異的に挿入されるが、重原子を含む溶媒（ジクロロメタン、ジブロモメタン）で希釈していくと、非立体特異的に生成物が得られた。アルコキシカルボニルニトレンは一重項状態でＣ－Ｈ結合に挿入される。[3~6] 光学活性３－メチルヘキサンの活性Ｃ－Ｈ結合には１００％立体保持で挿入され、[5] その他、不活性溶媒による希釈法などの実験から、一重項ニトレンだけがＣ－Ｈ結合に挿入されることが証明された。ところが、第１章で述べたように、エトキシカルボニルニトレンは、エーテルのαＣ－Ｈ結合に一重項および三重項両状態で挿入されることも見い出されている。



メタンスルホニルアジドの熱分解で生成したメタンスルホニルニトレンは、他のニトレンにくらべて、炭化水素の1級、2級、3級C－H結合に対する選択性は小さい。[7] 立体化学的な研究から、メタンスルホニルニトレンのC－H結合への挿入は一重項状態だけで進行していることが知られている。すなわち、メタンスルホニルニトレンの*cis*－および*trans*－1,4－ジメチルシクロヘキサン[8]または*cis*－および*trans*－1,2－ジメチルシクロヘキサン[9]の3級C－H結合への挿入は完全に立体特異的に進行した。

ところで、メタンスルホニルアジドの光分解に関する研究では、アジドを直接励起させる低圧水銀灯（主波長2537Å）がもっぱら用いられてきた。このアジドを高圧水銀灯による光増感分解の例として、僅かにイソプロピルアルコール中での分解がある。[10] イソプロピルアルコール中での光増感分解では、メタンスルホニルニトレンのC－H結合への挿入生成物は得られず、引き抜き生成物が定量的に得られている。著者は、炭化水素中でメタンスルホニルアジドの光増感分解を行なったところ、引き抜き生成物の他に*N*－置換メタンスルホンアミドが得られた。この事実は、ニトレン中間体のC－H結合への挿入という説明では矛盾が生ずる。本章では、この点について種々考察を行なった。

2. 結果と考察

メタンスルホニルアジド(**1**)とアセトフェノンを、炭化水素の1,2－ジクロロエタン溶液に溶かし、その溶液を窒素雰囲気下、高圧水銀灯で飽和硫酸銅水溶液のフィルターを通して内部照射した。なお、アセトフェノンを加えない溶液は同条件下で窒素の発生は認められなかった。各反応において、生成物として*N*－置換メタンスルホンアミド(**4**)およびメタンスルホンアミド(**5**)が得られた。

$$\underset{\mathbf{1}}{CH_3SO_2N_3} + R'\text{-}H \xrightarrow[>3000\text{Å},\ -N_2]{\text{光増感}} \underset{\mathbf{4}}{CH_3SO_2NHR'} + \underset{\mathbf{5}}{CH_3SO_2NH_2}$$

（R′＝炭化水素残基）

これらの生成物の収率を表３－１に示す。

表３－１　炭化水素中における**1**の光増感分解

炭化水素 **3**	生成物(%) a) **4**		RNH_2 **5**
(a)	(a) -NHR b)	17.8	14.5
(b) $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$	(b1) $(CH_3)_2C(NHR)CH_2CH_3$	11.3	23.6
	(b2) $(CH_3)_2CH(NHR)CHCH_3$	1.3	
(c) $(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$	(c) $(CH_3)_2C(NHR)CH(CH_3)_2$	12.2	26.3

a）使用したアジドを基準に計算
b）$R=CH_3SO_2$

生成物**4**は、アジドの熱分解あるいは直接光分解で生成する一重項メタンスルホニルニトレンが、C－H結合に挿入された生成物に相当する。また、生成物**5**は、三重項ニトレンの水素原子引き抜き生成物に相当する。しかし、この実験条件下では、一重項ニトレンの生成は考えられず、したがって**4**の生成には一重項ニトレン以外の反応種が関与していることを示している。2－メチルブタン（**3b**）との反応において、3級および2級C－H結合への反応生成物が得られたが、1級C－H結合への反応生成物は得られなかった。他方、**3b**中における**1**の直接光分解では、生成したニトレンが1級、2級および3級C－H結合に挿入された4種類の生成物が得られる。[7] そこで、光増感分解における反応種の炭化水素の1級、2級C－H結合に対する配向選択性を、メタンスルホニルアジドの直接光分解[7]あるいは熱分解[9]で得られる一重項ニトレンの配向選択性と比較すると、表３－２に示すとおりになる。

1の光増感分解で生成する反応種は、一重項メタンスルホニルニトレンに

表３－２　２－メチルブタンのＣ－Ｈ結合に対する相対反応性

		生成物		
		4b₁	**4b₂**	$C_4H_9-CH_2NHR$[a]
Ｃ－Ｈ結合の種類		3°	2°	1°
相対反応性[b]	光増感分解	18.2	1	
	直接光分解[c]	2.3	1	0.24
	熱分解[d]	2.6	1	0.45

a）R＝CH_3SO_2
b）相対反応性は、２級Ｃ－Ｈ結合を基準に示す
c）文献１１のデータから計算
d）２，４－ジメチルペンタン中１５０℃における熱分解[9]

くらべて、炭化水素のＣ－Ｈ結合に対する選択性は著しく大きい。２－メチルブタンおよび2.3－ジメチルブタン中**1**の光増感分解において、1級Ｃ－Ｈ結合への反応生成物が得られなかったのは、この反応種の高い選択性に原因している。

Ｃ－Ｈ結合に対して一重項ニトレンより高い選択性を有するこの反応種は、一種のラジカルであると考えられる。そこで、**4**が形成される可能な経路として、スキーム３－１の式(7)～(9)が示される。

励　起

$$CH_3COC_6H_5 \xrightarrow[>3000\text{Å}]{\text{光増感}} CH_3COC_6H_5{}^t \qquad (1)$$

エネルギー遷移

$$\underset{\mathbf{1}}{CH_3COC_6H_5{}^t} + CH_3SO_2N_3 \rightarrow CH_3COC_6H_5 + \underset{\text{三重項アジド}\ \mathbf{2}}{CH_3SO_2N_3{}^t} \qquad (2)$$

引き抜き反応

$$CH_3COC_6H_5{}^{t} + RH \rightarrow CH_3\dot{C}(OH)C_6H_5 + \cdot R \quad (3)$$

$$CH_3SO_2N_3{}^{t} \xrightarrow{-N_2} \underset{\text{三重項ニトレン}}{CH_3SO_2\dot{N}\cdot{}^{t}} \xrightarrow{RH} \underset{\mathbf{6}}{CH_3SO_2\dot{N}H} + \cdot R \quad (4)$$

$$\mathbf{2} \xrightarrow{RH} \underset{\mathbf{7}}{CH_3SO_2NH-\dot{N}_2} + \cdot R \xrightarrow{-N_2} \underset{\mathbf{6}}{CH_3SO_2\dot{N}H} + \cdot R \quad (5)$$

5 の生成経路

$$\underset{\mathbf{6}}{CH_3SO_2\dot{N}H} + HR \rightarrow \underset{\mathbf{5}}{CH_3SO_2NH_2} + \cdot R \quad (6)$$

4 の生成経路

$$CH_3SO_2\dot{N}H + \cdot R \rightarrow \underset{\mathbf{4}}{CH_3SO_2NHR} \quad (7)$$

$$\left.\begin{array}{l} \cdot R + CH_3SO_2N_3 \rightarrow CH_3SO_2\dot{N}R + N_2 \\ CH_3SO_2\dot{N}R + RH \rightarrow \underset{\mathbf{4}}{CH_3SO_2NHR} + \cdot R \end{array}\right\} \quad (8)$$

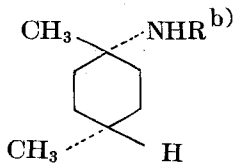
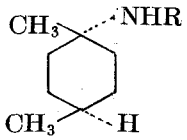
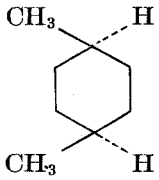
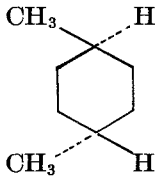
$$\underset{\mathbf{7}}{CH_3SO_2NH-\dot{N}_2} + \cdot R \rightarrow \underset{\mathbf{4}}{CH_3SO_2NHR} + N_2 \quad (9)$$

スキーム 3－1

光増感という条件からみて、先ず最初に、最も可能な中間体として、三重項スルホニルニトレンが考えられる[11]（式(4)～(7)）。**4** の形成における三重項ニトレンの関与を確めるために、1,2－ジクロロエタンで希釈した *cis*－および *trans* －1,4－ジメチルシクロヘキサン（*cis*－**3** および *trans* **3**）中で **1** の光増感分解を試みた。結果を、直接光分解の結果[8]と比較して、表3－3に示す。

なお、この反応で2級axialおよびequatorial C－H結合への反応混合物を一括して、*cis*－**3** から得られた生成物を *cis*－**8**，*trans*－**3** から得られた生成物を *trans*－**8** として付記した。

表３－３　*cis*－および*trans*－1,4－ジメチルシクロヘキサン中における**1**の光増感分解

炭化水素 **3**	生成物(%) a)			
	 b) *trans*－**4**	 *cis*－**4**	*cis*－**8** あるいは *trans*－**8**	RNH_2 **5**
 *cis*－**3**	13.8 (0)	4.3 (3.3)	8.7 (5.8)	21.9 (49.0)
 *trans*－**3**	12.9 (3.6)	2.8) (0)	4.0 (5.0)	21.2 (35.0)

(　)は直接光分解の値を示す
a) 使用したアジドを基準に計算
b) R＝ CH_3SO_2

1と*cis*－**3**あるいは*trans*－**3**のいずれの反応においても、2種類の3級C－H結合への反応生成物*cis*－**4**および*trans*－**4**（立体異性体）が得られた。ところが、**1**の直接光分解においては、三重項ニトレンが存在するにもかかわらず、3級C－H結合への反応生成物として一種類しか得られなかった。これらの反応において、**4**の形成は直接光分解では立体特異的に進むが、光増感分解では非立体特異的に進むという全く異なる結果を生んだ。また、Breslow等[9]により、メタンスルホニルアジドの熱分解で生成するメタンスルホニルニトレンは、*cis*－および*trans*－1,2－ジメチルシクロヘキサンの3級C－H結合に立体特異的に挿入されることが見い出されている。これらの立体特異的挿入反応は、**4**の形成に三重項スルホニルニトレ

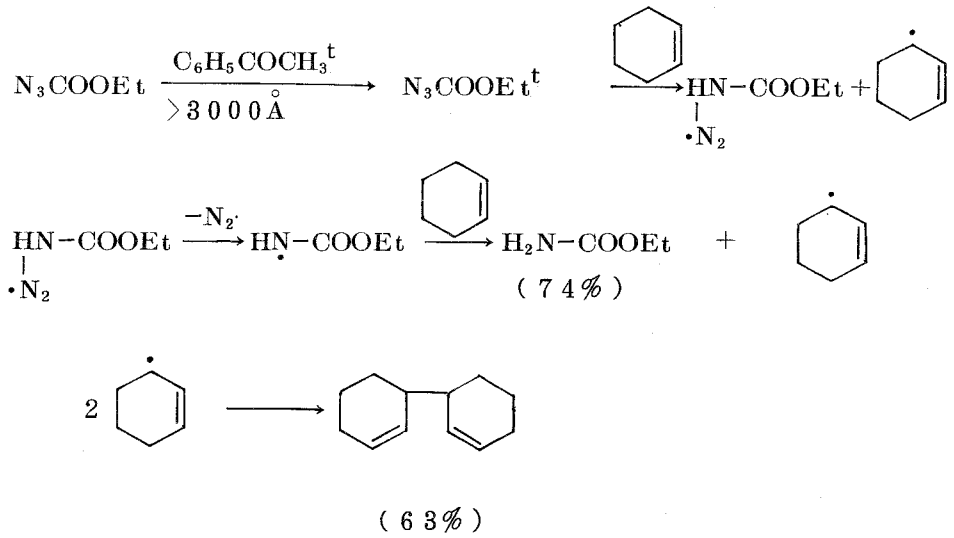
ンが関与していないことを示しており、式(7)による**4**の生成経路は排除される。

つぎに考えられる**4**の生成機構は式(8)で示される誘発分解である。メタンスルホニルアジドは、フリーラジカルにより誘発分解を受ける傾向がある。[12] しかし、このような誘発分解による**4**の形成は除外されなければならない。というのは、誘発分解を引き起すのに必要なラジカル・Rは、**1**の直接光分解においても**6**の形成過程で生成する。ところが、直接光分解においてはそのような誘発分解は観察されない。

三番目に考えられる中間体としては、ラジカル**7**を生成させる励起三重項アジドである（式(9)）。このような三重項アジドとして、アジドギ酸エチルについてLwowskiとMattingly[13]がとり挙げている。シクロヘキセン中におけるアジドギ酸エチルの光増感分解では、シクロヘキセンへのエトキシカルボニルニトレンの付加物が得られなかったことから、励起三重項アジドは三重項ニトレンへの分解前に、溶媒分子から水素原子を引き抜いてウレタンに変る機構が提出された。注)

メタンスルホニルアジド(**1**)の光増感分解における三重項アジド機構はつぎのように考えられる。三重項ニトレンまたはラジカル**7**から生成したアミドラジカル（式(4)と(5)）は、前述のように、炭化水素ラジカル（・R）と再結合（式(7)）することなく、もっぱら引き抜き生成物**5**を生ずる。式(7)によ

注)



るC－H結合への挿入生成物の形成は他のニトレンについては知られている。例えば、三重項フェニルニトレン[1)]や三重項シアノニトレン[2)]から生成するアミノラジカルは、炭化水素ラジカルと再結合して挿入生成物を生ずる。この両アミノラジカルは、窒素原子とフェニルあるいはシアノ基との間の共鳴により安定化しており、炭化水素ラジカルとの再結合が起る。これらのニトレンおよびアミノラジカルの安定化は各級C－H結合に対する配向選択性にも反映している。[1b,2b)]しかしながら、ラジカル**6**では、そのイオウ原子のd－オービタルの拡大以外に窒素原子との間の共鳴安定化はみられず、炭化水素との再結合以前に溶媒分子より水素原子を引き抜く（式(6)）。ところが、三重項アジドより導かれたラジカル**7**（式(5)）には共鳴安定化が期待でき、炭化水素ラジカルとの結合は窒素の脱離を伴なって一重項ニトレンのC－H結合への挿入生成物に相当する**4**を生ずる（式(9)）。

3. 実験の部

IRおよびNMRスペクトルの測定装置および測定方法、ガスクロマトグラフィーによる定量方法は、第1章第1，2節で述べた通りである。ガスクロマトグラフィーの吸着剤；A：20％，Apiezon M（Neopak 1A担体，60－80mesh）；B：20％Ucon Oil 5HB 2000（Celite担体，60－80mesh）；C：10％Polyethylene Glycol Succinate（Neopak 1A担体，60－80mesh）。生成物は、ガスクロマトグラフィーで分取し、その構造を元素分析、IRおよびNMRスペクトルを測定することにより決定した。いくつかの生成物の構造は、標品とIR，NMRスペクトルを比較することにより決定した。ガスクロ分析中の生成物の安定性については、第1章第1節に述べた方法[14)]でチェックした。

3－1　原料および標品

メタンスルホニルアジド（**1**）はReaganとNickonの方法で合成した。[10)]シクロヘキサン、2－メチルブタン、2,3－ジメチルブタンおよび1,2－ジクロロエタンは市販品を常法[15)]により精製した後実験に使用した。

cis－および*trans*－1,4－ジメチルシクロヘキサン（*cis*－**3**および*trans*－**3**）はFeulgenの方法[16)]により合成した。*p*－キシレン（212g，2モル）と酢酸（180g，3モル）の混合物を、白金黒（2g）の存在下で、

室温１気圧の水素に接触させながら攪拌した。減圧下約50℃で留出させ触媒を除去した溶液を１０％炭酸ナトリウム水溶液で洗浄後、水洗し無水炭酸ナトリウムで乾燥。この溶液をくり返し蒸留し異性体を分離した。bp *trans*−**3**，１１９℃；*cis*−**3**，１２４℃[17]。各異性体の純度を、ＶＰＣによりカラムＡを用いてチェックした。カラム温度；９０℃，キャリアーガス$H_2$３０*mℓ*／分，保持時間；*trans*−**3**：10分，*cis*−**3**：１２分，生成モル比；*cis*−**3**：*trans*−**3**＝３：１。光増感分解の条件下では、*cis*−**3**，*trans*−**3**相互の光化学異性化は全く観察されない。

N−シクロヘキシルメタンスルホンアミド（**4a**）は、シクロヘキシルアミンとクロロギ酸エチルから、シクロヘキシルウレタンの合成[13]に準じて合成した。**4a**：mp１０３℃；IR（Nujol，cm^{-1}）；３２００（NH），１３１０および１１５０（SO_2）。NMR（$CDCl_3$，τ）：5.56（NH，1H，bs），6.74（CH，1H，bs），7.05（SCH_3，3H，s），7.6−9.0（ring−CH_2，１０H，m）。

N−（1,4−ジメチルシクロヘキシル）メタンスルホンアミドの混合物（*cis*−**4**および*trans*−**4**，立体異性体）を合成するために、１−メチルシクロヘキシルアミンの合成[18]に準じて、1,4−ジメチルシクロヘキサンから1,4−ジメチルシクロヘキシルアミン（混合物）を合成した。このアミンの混合物と塩化メタンスルホニルから*cis*−**4**と*trans*−**4**の混合物を得た。この混合物はカラムＢを用いたＶＰＣでよく分離した。この分離した異性体の同定は、一重項メタンスルホニルニトレンの*cis*−および*trans*−1,4−ジメチルシクロヘキサンの３級Ｃ−Ｈ結合への立体特異的挿入[8,9]により得られる生成物と、ＶＰＣ保持時間、ＩＲおよびＮＭＲスペクトルを比較することにより行なった。*N*−（*trans*−1,4−ジメチルシクロヘキシル）メタンスルホンアミド（*trans*−**4**）：IR（neat，cm^{-1}）：３２９５（NH），1323および１１５３（SO_2）。NMR（$CDCl_3$，τ）：5.44（NH，1H，bs），7.00（SCH_3，3H，s），8.57（CH_3，3H，s），9.07（CH_3，3H，d），7.67−9.57（ring−CHおよびCH_2，９H，m）。元素分析値Ｃ，52.48；Ｈ，9.29；Ｎ，6.85％．$C_9H_{19}O_2NS$としての計算値Ｃ，52.65；Ｈ，9.32；Ｎ，6.82％。*N*−（*cis*−1,4−ジメチルシクロヘキシル）メタンスルホンアミド（*cis*−**4**）：IR（neat，cm^{-1}）：３２８５（NH），１３２５

および１１５０（SO_2）。NMR（$CDCl_3$, τ）：5.35（NH，1H，bs），6.97（SCH_3，3H，s），8.58（CH_3，3H，s），9.08（CH_3，3H，d），7.90－9.58（ring－CHおよび4CH_2，9H，m）。元素分析値C，52.46；H，9.33；N，6.86％。

3－2　炭化水素中における**1**の光増感分解

1（1.50g，0.0124モル）およびアセトフェノン（1.78g，0.015モル）を、炭化水素（0.15モル）および1,2－ジクロロエタン（0.3モル）の混合物に溶かした溶液を、窒素雰囲気下25℃で、窒素の発生が認められなくなるまで高圧水銀灯で飽和硫酸銅水溶液のフィルターを通して内部照射した。硫酸銅フィルターは、**1**の直接励起を完全に阻止した。過剰の基質を20～30mmHg，50～80℃で留去し、残渣についてカラムBおよびCを用いてガスクロマトグラフィーを行なった。メタンスルホンアミド（**5**）のIR，NMRスペクトルおよびVPC保持時間は、標品のそれらとよく一致した。

a）シクロヘキサン（**3a**）中での分解で、*N*－シクロヘキシルメタンスルホンアミド（**4a**，0.39g）およびビシクロヘキシル（0.8g）を得た。ビシクロヘキシルおよび**4a**のIRおよびNMRスペクトル，およびVPC保持時間は、標品のそれらとよく一致した。

b）2－メチルブタン（**3b**）中での分解で、*N*－（1,1－ジメチルプロピル）メタンスルホンアミド（**4b**$_1$，0.24g）および*N*－（1,2－ジメチルプロピル）メタンスルホンアミド（**4b**$_2$，0.027g）を得た。**4b**$_1$：IR（neat，cm^{-1}）：3320（NH），1325および1150（SO_2）。NMR（CCl_4，τ）：5.10（NH，1H，bs），7.10（SCH_3，3H，s），8.38（CH_2，2H，q），8.70（2CH_3，6H，s），9.08（CH_3，3H，t）。元素分析値C，43.48；H，9.20；N，8.42％。$C_6H_{15}O_2NS$としての計算値C，43.60；H，9.15；N，8.47％．**4b**$_2$：IR（neat，cm^{-1}）：3300（NH），1320および1140（SO_2）。NMR（CCl_4，τ）：4.94（NH，1H，bs），6.30－7.00（NCH，1H，m），7.10（SCH_3，3H，s），8.05－8.60（CH，1H，m），8.80（CH_3，3H，d），9.03（2CH_3，6H，d）。元素分析値C，43.71；H，9.10；N，8.40％。

c）2,3－ジメチルブタン（**3c**）中での分解で、*N*－（1,1,2－トリメ

チルプロピル）メタンスルホンアミド（**4c**，0.27g）を得た。**4c**：IR（neat，cm^{-1}）：3310（NH），1315および1145（SO_2），NMR（$CDCl_3$，τ）：5.59（NH，1H，bs），6.98（SCH_3，3H，s），7.66－8.40（CH，1H，m），8.67（$2CH_3$，6H，s），9.07（$2CH_3$，6H，d）。元素分析値C，46.86；H，9.50；N，7.68％。$C_7H_{17}O_2NS$としての計算値C，46.89；H，9.55；N，7.81％。

d）*cis*－**3**中での分解で、*trans*－**4**（0.35g），*cis*－**4**（0.11g）および*N*－（*cis*－2,5－ジメチルシクロヘキシル）メタンスルホンアミド（*cis*－**8**，0.22g）を得た。*cis*－**8**；IR（neat，cm^{-1}）：3250（NH），1320および1140（SO_2）。NMR（$CDCl_3$，τ）：5.48（NH，1H，bs），7.20（SCH_3，3H，s），8.96（CH_3，3H，d），9.08（CH_3，3H，d），7.80－9.27（ring－3CHおよび3CH_2，9H，m）。元素分析値C，52.43；H，9.27；N，6.78％．$C_9H_{19}O_2NS$としての計算値C，52.65；H，9.32；N，6.82％。

e）*trans*－**3**中での分解で、*trans*－**4**（0.33g），*cis*－**4**（0.07g）および*N*－（*trans*－2,5－ジメチルシクロヘキシル）メタンスルホンアミド（*trans*－**8**，0.1g）を得た。*trans*－**8**：IR（neat，cm^{-1}）：3270（NH），1320および1145（SO_2）。NMR（$CDCl_3$，τ）：5.50（NH，1H，bs），7.06（SCH_3，3H，s），8.98（CH_3，3H，d），9.18（CH_3，3H，d），7.70－9.30（ring－3CHおよび3H_2，9H，m）。元素分析値C，52.51；H，9.30；N，6.80％。

4. 第3章の総括

メタンスルホニルアジド（**1**）を炭化水素中で光増感分解すると、*N*－置換メタンスルホンアミドが得られる。この化合物は、一重項メタンスルホニルニトレンのC－H結合への挿入生成物に相当する。ところが、**1**の光増感分解で生成する反応種の2－メチルブタンのC－H結合に対する配向選択性（3°/2°＝18.2）は、一重項スルホニルニトレンの選択性にくらべて著しく大きい。さらに、*cis*－および*trans*－1,4－ジメチルシクロヘキサン中での**1**の光増感分解では、**1**の直接光分解とは異なり、3級C－H結合への反応生成物が非立体特異的に得られる。

以上の結果および三重項スルホニルニトレンはC－H結合に挿入されない事実を考慮して、メタンスルホニルアジドの光増感分解におけるN－置換メタンスルホンアミドの形成にはニトレンが関与していないことを結論づけた。そこで、スルホンアミド形成に関し、新しい反応種、$CH_3SO_2\dot{N}_3H$ を中間体とするアジドラジカル機構を提出した。

アジドの熱分解は、最も一般的なニトレンの生成法として知られてきた。しかし、本章で明らかにしてきたように、アジドの分解条件を変えるとニトレンとは異なる中間体が生成する。そして、この中間体はニトレンよりも炭化水素C－H結合に対する反応の選択性が大きい。すなわち、優先的に3級C－H結合への反応生成物を得るには、アジドの光増感分解の方が、直接光分解よりも効果的であることが示された。

引　用　文　献

1) a) J.H.Hall, J.W.Hill, and J.M.Fargher, J.Am.Chem.Soc., **90**, 5313(1968).

b) J.H.Hall, J.W.Hill, and H.C.Tsui, Tetrahedron Letts., **1965**, 2211.

2) a) A.G.Anastassiou, J.Am.Chem Soc., **88**, 2322(1966); **89**, 3184(1967).

b) A.G.Anastassiou and H.E.Simmons, J.Am.Chem.Soc., **89**, 3177(1967).

3) D.S.Breslow, E.I.Edwards, R.Leone, and P.von R.Schleyer, J.Am.Chem.Soc., **90**, 7097(1968).

4) W.Lwowski, Ed., "Nitrenes", Interscience, New York, N.Y., 1970, p 185, and refences queted therein.

5) W.Lwowski, Angew.Chem., **79**, 922(1967); Angew.Chem., Int.Ed.Engl., **6**, 897(1967).

6) S.Yamada, S.Terashima, and K.Achiwa, Chem.Pharm.Bull., **13**, 751(1965).

7) T. Shingaki, N. Torimoto, M, Inagaki, and T. Nagai, Chem. Lett., 1181 (1972).

8) T. Shingaki, N. Torimoto, M. Inagaki, and T. Nagai, Chem. Lett., 1243(1973).

9) D. S. Breslow, E. I. Edwards, E.C. Linsay, and H. Omura, J. Am. Chem. Soc., **98**, 4263 (1976).

10) M. T. Reagan and A. Nickon, J. Am. Chem Soc., **90**, 4096 (1968).

11) H. Nozaki, S. Fujita, H. Takaya, and R. Noyori, Tetrahedron, **23**, 45 (1967).

12) W. F. Sloan, W. B. Renfrow, and D. S. Breslow, Tetrahedron Lett., 2905(1964); J. E. Leffler and Y. Tsuno, J. Org. Chem., **28**, 190(1963); R. Puttner and K. Hagner, Tetrahedron Lett., 3119 (1964), R. Kreher and G. H. Berger, ibid., 369 (1965).

13) W. Lwowski and T. W. Mattingly, Jr., J Am. Chem. Soc., **87**, 1947 (1965).

14) T. Shingaki, M. Inagaki, M. Takebayashi, and W. Lwowski, Bull. Chem Soc. Jpn., **45**, 3567 (1972).

15) J. A. Riddic and W. B. Gunger, in "Techniques of Chemistry", Vol. VII, A. Weissberger, Ed., Wiley-Interscience, New York, N. Y., 1970.

16) F. Feulgen, Ber., **54**, 366 (1921).

17) N. D. Zelinsky and E. I. Margolis, Ber., **65**, 1613 (1932).

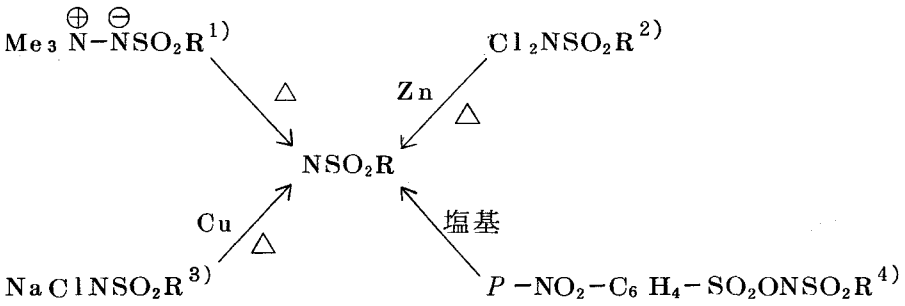
18) P. Kovacic and S. S Chaudhary, "Organic Syntheses", Coll. Voll. V, Wiley, New York, N. Y., 1964, p.35.

第４章　Ｓ，Ｓ－ジメチル－Ｎ－（エトキシカルボニル）スルフィミドの光分解

第１節　炭化水素およびエーテル中における直接光分解

1. 緒　　言

ニトレンの生成法として、有機アジドの分解とならんでα－脱離による方法が種々知られている。スルホニルニトレンの生成を例に、α－脱離方法を以下に要約する。



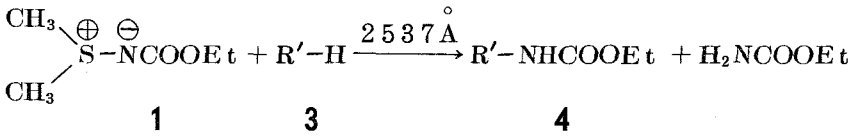
イリドの一種であるS，S－ジメチル－N－（エトキシカルボニル）スルフィミド（**1**）のシクロヘキセン中における光分解は、同じ基質中におけるアジドギ酸エチルの光分解[5]と類似の生成物分布を示したことから、**1**の光分解においてもニトレンが生成すると報告されている。[6] しかしながら、C－H結合に対する相対反応性や立体化学が明らかにされていないため、果して同一の中間体をとるかどうか不明である。この点を確かめるために、各種基質中で**1**を光分解し、アジドギ酸エチルの光分解結果と比較検討した。

2. 結果と考察

2－1　炭化水素およびエーテル中における光分解

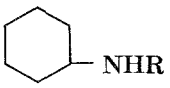
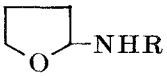
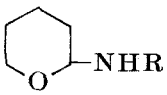
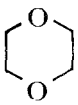
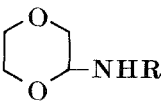
S，S－ジメチル－N－（エトキシカルボニル）スルフィミド（**1**）を1,2-ジクロロエタンで希釈した炭化水素あるいはエーテルに溶かし、その溶液を、窒素雰囲気下０℃で攪拌しながら、低圧水銀灯（主波長２５３７Å）で内部照射した。生成物としてC－H結合への挿入生成物（**4**）および水素原子引き抜き生成物であるウレタンが得られた。

生成物の収率を表４－１に示す。



（R′＝基質残基）

表４－１　炭化水素およびエーテル中における**1**の直接光分解

基質 3	生成物 (%)[a] 4	H_2NR[b]
(a)	(a)  18.1	27.0
(b) $(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)_2$	(b₁) $(CH_3)_2C(NHR)CH_2CH(CH_3)_2$ 14.1	71.4
	(b₂) $(CH_3)_2CH(NHR)CH(CH_3)_2$ 3.6	
	(b₃) $(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_2NHR)CH_3$ 2.4	
(c)	(c)  23.8	27.6
(d)	(d)  20.0	39.5
(e) 	(e)  24.1	7.5

a）　使用したイリドを基準に計算　　b）　R＝$COOC_2H_5$

挿入はエーテルのαC－H結合へ優先的に起る。このαC－H結合への優先的な挿入は、エーテル中におけるアジドギ酸エチル（**2**）の直接光分解においても見い出されてきた。[7~9] 2,4－ジメチルペンタン（**3**b）との反応では、1級，2級，3級各C－H結合へ挿入した3種類の異性体が得られた。

2－2　C－H結合に対する配向選択性

2,4－ジメチルペンタン中での**1**の光分解で得られた挿入生成物の収率から、ニトレンの1級（1°），2級（2°）および3級（3°）C－H結合に対する配向選択性は1：9：35となる。他方、**2**の光分解で生成したニトレンの2-メチルブタンの1°，2°および3° C－H結合に対する配向選択性は1：9：34である。[5] これら2つの実験で用いられた炭化水素は異なるけれども得られた選択性の値は良い一致を示している。

2－3　立　体　化　学

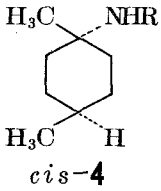
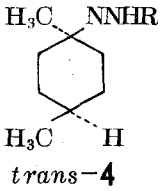
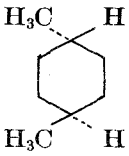
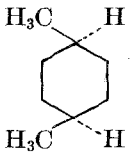
1から生成したニトレンのC－H結合への挿入における立体特異性を調べるために、*cis*－および*trans*－1,4－ジメチルシクロヘキサン（*cis*－**3**および*trans*－**3**）中で**1**の光分解を行なった。結果を、**2**の直接光分解の結果[10]と共に表4－2に示す。

1から生成したニトレンと*cis*－**3**との反応では、ただ一種類の3級C－H結合への挿入生成物（*cis*－**4**）が、*trans*－**3**との反応でも、同じく一種類の3級C－H結合への挿入生成物（*trans*－**4**）が得られた。すなわち、反応は完全に立体特異的である。この点においては、**2**から生成したニトレン[10]と全く同じ挙動を示した。したがって、**1**の分解による**4**の生成は、アジドの分解による**4**の生成と全く同じで、C－H結合への一重項エトキシカルボニルニトレンの一段階挿入機構（スキーム4－1）によるものである。

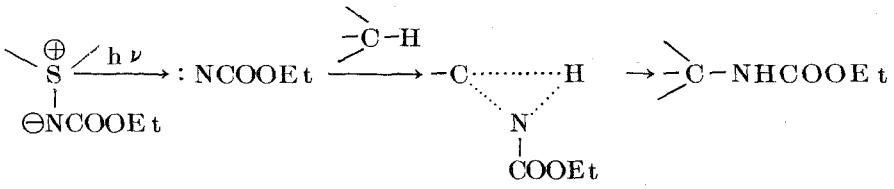
2－4　希　釈　効　果

ニトレンの反応において、基質をジクロロメタンやジブロモメタンのような不活性溶媒で希釈することにより、一重項ニトレンの三重項ニトレンへの系間交叉を促進させる方法がよく用いられる。例えば、第3章で述べたように、シアノゲンアジドの熱分解で生成したシアノニトレンは、*cis*－および*trans*－1,2－ジメチルシクロヘキサンの3級C－H結合に、不活性溶媒で

表4－2　1,4－ジメチルシクロヘキサン中における**1**の直接光分解

3 モル比	生成物 (%) a)			
	 *cis*-**4**	 *trans*-**4**	*cis*-**5** c) あるいは *trans*-**5** c)	H_2NR b)
 $C_2H_4Cl_2$ *trans* 1 : 2	ND d) (ND)	13.1 (11.0)	16.3 (11.7)	34.5 (16.0)
 *cis* 1 : 2	8.4	ND	8.7	27.7
1 : 4	5.2	ND	5.0	37.3
1 : 20	3.9 (14.0)	ND (ND)	4.8 (12.8)	80.4 (18.0)

（　）は、希釈せずにアジドの光分解で得られた値
a）　使用したイリドを基準に計算
b）　R＝$COOC_2H_5$
c）　2級C－H結合への挿入生成物の全収率
d）　ND：検出されなかった



スキーム 4－1

希釈しない場合は立体特異的に挿入される。ところが、不活性溶媒でジメチルシクロヘキサンを希釈すると、3級C－H結合に非立体特異的に挿入され、その結果、*cis*－および*trans*－異性体の混合物が得られる。[11] すなわち、一重項ニトレンが脱活性されて変換された三重項ニトレンが炭化水素のC－H結合に挿入される。 他方、アジドの光および熱分解で生成したエトキシカルボニルニトレン、あるいは*N*－（*p*－ニトロフェニルスルホノキシ）ウレタンのα－脱離により生成したエトキシカルボニルニトレンは、いずれもジクロロメタンで希釈した光学活性3－メチルヘキサンの3級C－H結合に完全に立体特異的に挿入される。[12]

表4－2に示したように、**1**から生成したニトレンは、不活性溶媒である1,2－ジクロロエタンでジメチルシクロヘキサンを5モル％まで希釈しても、完全にC－H結合に立体特異的に挿入される。それ故、*S*，*S*－ジメチル－*N*－（エトキシカルボニル）スルフィド（**1**）から生成したエトキシカルボニルニトレンは、炭化水素のC－H結合に対する配向選択性および立体化学において、他の前駆体から生成したニトレンと全く等しい挙動を示す。そして、三重項エトキシカルボニルニトレンは、シアノニトレンとは異なり、C－H結合に挿入されないと結論できる。この三重項エトキシカルボニルニトレンと三重項シアノニトレンの挙動の差異をつぎのように説明することができる。三重項シアノニトレンが水素原子を引き抜いて生成した$H\dot{N}CN$ラジカルは、三重項エトキシカルボニルニトレンが水素原子を引き抜いて生成した$H\dot{N}COOC_2H_5$ラジカルにくらべて共鳴安定化しているため、$H\dot{N}CN$ラジカルは溶媒から生じたラジカルと再結合することができ、その結果C－H結合への挿入生成物が形成される。

3. 実験の部

測定装置および測定方法については、第1章に述べた通りである。

3－1 原料ならびに標品

テトラヒドロピラン、テトラヒドロフラン、1,4－ジオキサン、シクロヘキサン、2,4－ジメチルペンタンおよび1,2－ジクロロエタンは、市販品を常法[13]にしたがって精製したものを実験に用いた。*S*，*S*－ジメチル－*N*－（エトキシカルボニル）スルフィミド（**1**）は、Whitfield等の方法[14]で

合成した。*cis*－および*trans*－1,4－ジメチルシクロヘキサンの合成については第3章で述べた。

N－シクロヘキシルウレタン（**4a**）は、シクロヘキシルアミンとクロロギ酸エチルから、Lwowski等の方法[15]により合成した。*N*－（*cis*－1,4－ジメチルシクロヘキシル）ウレタン（*cis*－**4**）および*N*－（*trans*－1,4－ジメチルシクロヘキシル）ウレタン（*trans*－**4**）を合成するために、第3章で述べた方法[16]で合成した1,4－ジメチルシクロヘキシルアミン（*cis*－および*trans*－異性体の混合物）にクロロギ酸エチルを作用させた。得られた*cis*－**4**および*trans*－**4**の混合物はガスクロマトグラフィー（カラム吸着剤：20％Ucon Oil,5HB 2000（Celite担体,60－80 mesh）でよく分離した。この分離した異性体の同定は、一重項エトキシカルボニルニトレンの*cis*－および*trans*－1,4－ジメチルシクロヘキサンの3級C－H結合への立体特異的挿入により得られる生成物と、VPC保持時間、IRおよびNMRスペクトルを比較することにより行なった。*cis*－**4**：IR（neat, cm^{-1}）：3340（NH），1710（C＝O），1230（C－O）。NMR（CCl_4, τ）：5.20（NH，1H，bs），5.78（ester－CH_2，2H，q），7.89－8.55（ring－CHおよびCH_2，9H，m），8.62（CH_3，3H，s），8.73（ester－CH_3，3H，t），9.02（CH_3，3H，d）。*trans*－**4**：IR（neat, cm^{-1}）：3360（NH），1710（C＝O），1235（C－O）。NMR（CCl_4, τ）：5.56（NH，1H，bs），5.04（ester－CH_2，2H，q），7.50－8.60（ring－CHおよびCH_2，9H，m），8.69（CH_3，3H，s），8.78（ester－CH_3，3H，t），9.08（CH_3，3H，d）。*N*－（1－イソプロピル－2－メチルプロピル）ウレタン（**4b**$_2$）および*N*－（2,4－ジメチルペンチル）ウレタン（**4b**$_3$）は、Breslowの合成法[17]に準じて合成したアミンと、クロロギ酸エチルとから合成した。**4b**$_2$：IR（neat, cm^{-1}）：3350（NH），1710（C＝O），1250（C－O）。NMR（CCl_4, τ）：5.42（NH，1H，bs），5.95（OCH_2，2H，q），6.51－7.02（NCH，1H，m），7.93－8.60（2CH，2H，m），8.87（ester－CH_3，3H，t），9.09（2CH_3，6H，d），9.14（2CH_3，6H，d）。**4b**$_3$：IR（neat, cm^{-1}）：3350（NH），1710（C＝O），1255（C－O）。NMR（CCl_4, τ）：5.10

(NH，1H，bs），6.00（OCH_2，2H，q），6.92－7.27（NCH_2，2H m），8.04－9.02（2CHおよびCH_2，4H，m），8.81（ester－CH_3，3H，t），9.13（CH_3，3H，d），9.16（2CH_3，6H，d）。

3－2　炭化水素およびエーテル中における**1**の光分解

1（0.45g，3ミリモル）を、炭化水素（0.4モル）と1,2－ジクロロエタン（0.2モル）の混合物に、あるいはエーテル（0.6モル）に溶かした溶液を窒素雰囲気下0℃で攪拌しながら、低圧水銀灯で内部照射した。**1**の*gem*－ジメチル基に基づくτ7.30にNMRシグナルが現われなくなると、光の照射をやめた。過剰の基質を減圧下で留去し、残渣についてガスクロマトグラフィーを行なった。

a）炭化水素中での分解

シクロヘキサン（**3a**）との反応で、**4a**（95mg）を得た。2,4－ジメチルペンタンとの反応で、*N*－（1,1,3－トリメチルブチル）ウレタン（**4b**$_1$，79mg），**4b**$_2$（20mg）および**4b**$_3$（13mg）を得た。**4b**$_1$：IR（neat，cm^{-1}）：3350（NH），1710（C＝O），1260（C－O）。NMR（CCl_4，τ）：5.49（NH，1H，bs），6.05（OCH_2，2H，q），8.02－8.60（CHおよびCH_2，3H，m），8.77（2CH_3，6H，s），8.83（ester－CH_3，3H，t），9.10（2CH_3，6H，d）。元素分析値C，63.98；H，11.26；N，7.35％。$C_{10}H_{21}O_2N$としての計算値C，64.13；H，11.30；N，7.48％。**4a**，**4b**$_2$および**4b**$_3$のIRおよびNMRスペクトル、ならびにVPC保持時間は、標品のそれらとよく一致した。*cis*－1,4－ジメチルシクロヘキサン（*cis*－**3**）との反応で、*cis*－**4**（50mg）および2種類の2級C－H結合挿入生成物（*cis*－**5**，52mg）を得た。*cis*－**4**のIRおよびNMRスペクトル、ならびにVPC保持時間は、標品のそれらとよく一致した。2級C－H結合挿入生成物は、ガスクロマトグラフィーで完全に分離できなかった。したがって、混合物のIRおよびNMRスペクトルを示す。*N*－（*cis*－2,5－ジメチルシクロヘキシル）ウレタン（*cis*－**5**：異性体の混合物）：IR（neat，cm^{-1}）3320（NH），1700（C＝O），1240（C－O）。NMR（CCl_4，τ）：5.2（NH），5.76（OCH_2）7.50－9.23（ring－CHおよびCH_2，ester－CH_3，側鎖CH_3）。元素分析値C，65.99；H，10.48；N，6.98％。$C_{11}H_{21}O_2N$としての分析値

C，66.29；H，10.62；N，7.03%。*trans*－1,4－ジメチルシクロヘキサン（*trans*－**3**）との反応で、*trans*－**4**（66mg）および2種類の2級C－H結合挿入生成物（*trans*－$\mathbf{5}_1$および*trans*－$\mathbf{5}_2$，70mg）を得た。これらの異性体はガスクロマトグラフィーで十分に分離できた。一方の異性体である*N*－（*trans*－2,5－ジメチルシクロヘキシル）ウレタン（*trans*－$\mathbf{5}_1$）：IR（neat，cm^{-1}）：3350（NH），1700（C＝O），1240（C－O）。NMR（CCl_4，τ）：5.22（NH，1H，bs），5.86（OCH_2，2H，q），7.93－9.30（ring－CHおよびCH_2，9H，m），8.73（ester－CH_3，3H，t），9.07（2CH_3，6H，d）。元素分析値C，66.11；H，10.49；N，7.10%．他方の異性体である*trans*－$\mathbf{5}_2$：IR（neat，cm^{-1}）：3320（NH），1690（C＝O），1270（C－O）。NMR（CCl_4，τ）：5.20（NH，1H，bs），5.86（OCH_2，2H，q），7.60－9.36（ring－CHおよびCH_2，9H，m），8.74（ester－CH_3，3H，t），9.05（2CH_3，6H，d）。元素分析値C，66.41；H，10.58；N，6.09%。

b）エーテル中での分解

テトラヒドロフラン（**3c**），テトラヒドロピラン（**3d**）および1,4－ジオキサン（**3e**）との反応で、それぞれ*N*－（2－テトラヒドロフリル）ウレタン（**4c**，113mg），*N*－（2－テトラヒドロピラニル）ウレタン（**4d**，104mg）および*N*－（1,4－ジオキサン－2－イル）ウレタン（**4e**，126mg）を得た。**4c**，**4d**および**4e**のIRおよびNMRスペクトルは第1章で述べた。[7,8]

3－3　ジクロロエタンで希釈した*cis*－**3**中における**1**の光分解

1（450mg，3ミリモル）を*cis*－**3**（14g，0.12モル）および1,2－ジクロロエタン（48g，0.48モル）の混合物に溶かした溶液を光照射し、*cis*－**4**（31mg）および*cis*－**5**（30mg）を得た。**1**（450mg，3ミリモル）を*cis*－**3**（0.03モル）および1,2－ジクロロエタン（0.6モル）の混合物に溶かした溶液を照射し、*cis*－**4**（23mg）および*cis*－**5**（29mg）を得た。

第2節　アルコール中における直接光分解

1. 緒　　言

第1節では、*S*，*S*－ジメチル－*N*－（エトキシカルボニル）スルフィミド（**1**）の直接光分解で生成するニトレンの挙動について述べてきた。

1の光分解において、炭化水素の各級C－H結合への挿入における配向選択性は、アジドギ酸エチルあるいは*N*－（*p*－ニトロフェニルスルホノキシ）ウレタンの分解において得られた値と極めて類似しており、さらに*cis*－および*trans*－1,4－ジメチルシクロヘキサンの3級C－H結合に対する立体特異的反応はアジドの場合と同じであった。

本節では、**1**から生成したニトレンのアルコールに対する挙動を、**2**の光分解で生成したニトレンのそれと比較検討した。

2. 結果と考察

1をアルコールに溶かした溶液を、第1節で述べた方法で照射した。過剰の基質を減圧下で留去し、残渣についてガスクロマトグラフィーを行なった。得られた生成物の収率を、アジドギ酸エチル（**2**）の光分解[7]で得られた収率と共に表4－3に示す。

表4－3　アルコール中における**1**および**2**の光分解

アルコール	生成物 (%)[a]			
	O－H結合挿入生成物		引き抜き生成物	
	1の分解	**2**の分解	**1**の分解	**2**の分解
C_2H_5OH	9.1	11.0	63.0	71.0
n－C_3H_7OH	11.0	15.0	61.8	46.0
n－C_4H_9OH	6.2	27.0	52.4	47.0

a）使用したイリドおよびアジドを基準に計算

アルコール中における光分解で、O－H結合への挿入生成物と水素原子引き抜き生成物であるウレタンが得られた。**1**とアルコールとの反応は、アジド（**2**）とアルコールとの反応と同じであり、共にエトキシカルボニルニトレ

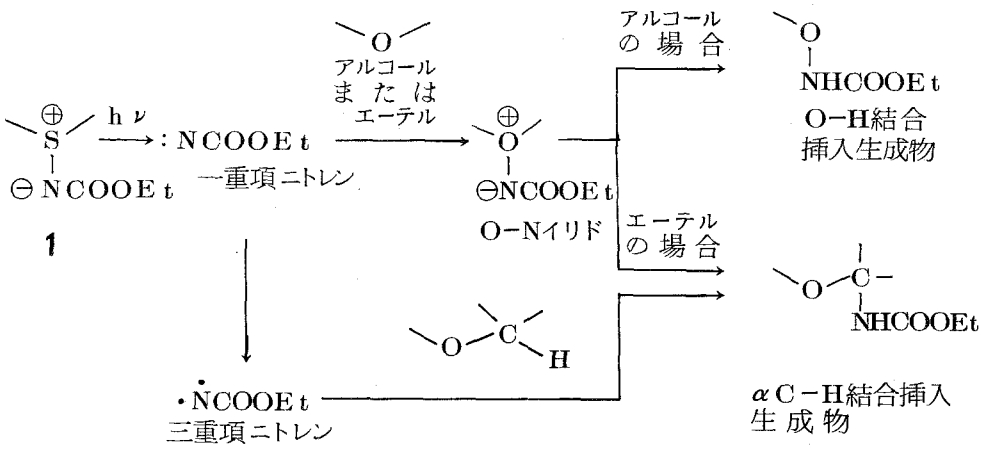
ンに基づく反応である。ただ、引き抜き生成物に対する挿入生成物の比は、**1**の場合、**2**にくらべて減少している。これは、**1**と**2**の両分解におけるニトレンの一重項と三重項の生成比の相違によるものと考えられる。*cis*－および*trans*－4－メチル－2－ペンテン中におけるアジドギ酸エチルの光分解では、一重項と三重項ニトレンの生成比が2：1である[18]が、**1**の分解では少なくとも$^1/_2$以上が三重項状態でニトレンが生成している。[6]

2の光分解では、一重項ニトレンがO－Nイリド中間体を経てO－H結合に挿入されることから、[19] **1**の光分解でも生成したエトキシカルボニルニトレンが、アルコールの酸素原子とO－Nイリドを形成しO－H結合に挿入される。

また、前節で述べたように、環状エーテル中における**2**の光分解の場合と同じく、**1**から生成したニトレンもO－Nイリド中間体を経て、エーテルのαC－H結合に挿入されると考えられる。しかし、第1章第3節で述べたように、三重項ニトレンによるエーテルのαC－H結合への挿入も除外することはできない。

酸素原子を含むヘテロ化合物中での**1**の光分解では、S－Nイリドが切断されて新たにO－Nイリドが形成される。すなわち、S－NイリドからO－Nイリドへの交換が起っている。

1の光分解で生成するニトレンとエーテルおよびアルコールとの反応をスキーム4－2に示す。



スキーム4－2

3. 実験の部

1（3ミリモル）をアルコール（0.6モル）に溶かした溶液を、窒素雰囲気下0℃で攪拌しながら、低圧水銀灯で内部照射した。照射後、第1節で述べた方法で処理した。

エタノール、1－プロパノールおよび1－ブタノール中での分解で、それぞれ*N*－エトキシウレタン（36mg）、*N*－プロポキシウレタン（48mg）および*N*－ブトキシウレタン（30mg）を得た。これらの生成物のIRおよびNMRスペクトルは第1章に示した。[7)]

第3節　第4章の総括

環状エーテル、アルコールおよび炭化水素中における*S*，*S*－ジメチル－*N*－エトキシカルボニルスルフィミド（**1**）の光分解はアジドギ酸エチルの光分解の場合とすべてにわたって類似の結果を示した。これらのことから、**1**の光分解はニトレンを中間体とする反応であるとの確証が得られた。**1**の光分解より生成するエトキシカルボニルニトレンは、エーテルのαC－H結合およびアルコールのO－H結合に優先的に挿入され、2,4－ジメチルペンタンの1級、2級、3級C－H結合に対し、1：9：35の配向選択性を示した。また、*cis*－および*trans*－1,4－ジメチルシクロヘキサンの3級C－H結合へも立体特異的に挿入した。

引　用　文　献

1) R. Robson and P. R. H. Speakman, J. Chem. Soc. (B), **1968**, 463.

2) D. S. Breslow and M. F. Sloan, Tetrahedron Lett., **1969**, 5349.

3) D. Carr, T. P. Seden, and R. W. Turner, Tetrahedron Lett., **1969**, 477.

4) M. Okahara and D. Swern, Tetrahedron Lett,, **1969**, 3301.

5) W. Lwowski and F. W. Mattingly, J. Am. Chem Soc., **87**, 1947 (1965).

6) Y. Hayashi and D. Swern, Tetrahedron Lett., **1972**, 1921.

7) N. Torimoto, T. Shingaki, and T. Nagai, Bull. Chem Soc. Jpn., **50**, 1517(1977).

8) N. Torimoto, T. Shingaki, and T. Nagai, Bull. Chem Soc. Jpn., **49**, 2572 (1976).

9) H. Nozaki, S. Fujita, H. Takaya, and R. Noyori, Tetrahedron, **23**, 45 (1967).

10) T. Shingaki, M. Inagaki, N. Torimoto, and M. Takebayashi, Chem. Lett., **1972**, 155.

11) A.G.Anastassiou, J. Am. Chem. Soc., **89**, 3184 (1967).

12) J. M. Simon and W. Lwowski, J. Am. Chem. Soc., **91**, 5107 (1969).

13) J. A. Riddic and W. B. Bunger, "Organic Solvents", in "Techiques of Chemistry", Voll. VII, ed. by A. Weissberger, Wiley-Interscience, New York, N. Y. (1970).

14) G. F. Whitfield, H. S. Beilan, D. Saika, and D. Swern, Tetrahedron Lett., **1970**, 3543.

15) W. Lwowski and T. W. Mattingly, Jr., J. Am. Chem. Soc., **87**, 1947(1965).

16) F. Feulgen, Ber. Dtsch. Chem. Ges., **54**, 366 (1921).

17) D. S. Breslow, E. I. Edwards, R. Leone, and P. von R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc., **90**, 7097(1968); W. Lwowski, "Carbonylnitrenes", in "Nitrenes", ed. by W. Lwowski, Interscience Publishers, New York (1970), p.185, and references quoted therein.
W. Lwowski, Angew. Chem., **79**, 922 (1967); Angew Chem, Int. Ed. Engl., **6**, 897 (1967).

18) J. S. McConaghy, Jr. and W. Lwowski, J. Am. Chem. Soc., **89**, 4450(1967).

19) N. Torimoto, T. Shinogaki, and T. Nagai, J. Org. Chem., **44**, 2585 (1979).

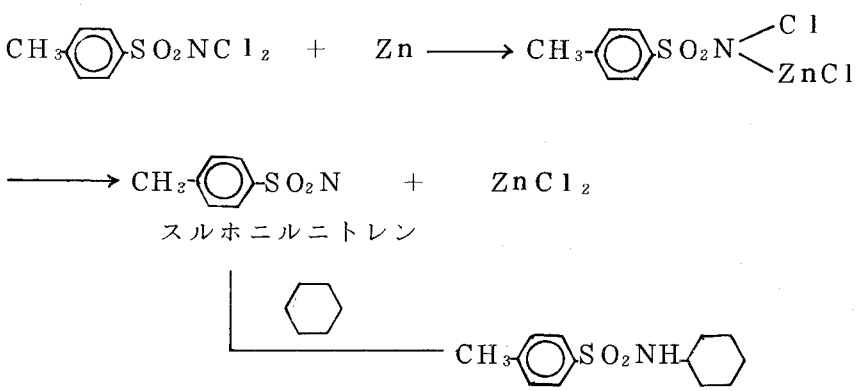
第５章　Ｎ，Ｎ－ジハロアミドの分解

第１節　Ｎ，Ｎ－ジクロロメタンスルホンアミドの分解

1. 緒　　言

異なった反応から同じ生成物ないし類似の生成物分布が得られた場合、これらの反応には互いに共通した中間体の生成が考えられる。例えば、フェニルニトレンはフェニルアジドの熱分解[1)]、光分解[2)]およびオキサジリンの光分解[3)]における中間体であり、ニトロベンゼン[4)]、ニトロソベンゼン[5)]のリン酸トリアルキルによる脱酸素反応における中間体でもある。これらの反応は、いずれもジアルキルアミンの存在下で行なうと、２－ジアルキルアミノ－３*H*－アゼピンが生成する。また、アジドギ酸エチルの光分解[6)]、熱分解[7)]、さらに*S*，*S*－ジメチル－*N*－（エトキシカルボニル）スルフィミドの光分解[8)]、*N*－（*p*－ニトロフェニルスルホニルオキシ）ウレタン[9)]のα－脱離などで生成したいずれの中間体も炭化水素の各級Ｃ－Ｈ結合に対し類似の配向選択性で挿入され、しかも立体特異的反応を示す。これらの結果から、各挿入反応における中間体として一重項エトキシカルボニルニトレンが提唱されてきた。

Ｂｒｅｓｌｏｗおよび Ｓｌｏａｎ[10)]は、シクロヘキサン中ジクロラミン－Ｔと亜鉛末との反応で、ベンゼンスルホニルアジドの分解と同じく、*N*－シクロヘキシル－*p*－トルエンスルホンアミドを得たことから、その生成機構としてスルホニルニトレンのＣ－Ｈ結合に対する挿入反応を考えた。



ところが、ベンゼン中N,N－ジクロロメタンスルホンアミドの熱分解では、82％のメタンスルホンアミドが得られ、またガスクロマトグラフィーでビフェニルが検出された。しかし、この反応では、メタンスルホニルアジドの分解では得られるN－メシルアニリンが得られなかったことから、Abramovitch[11]はジクロロスルホンアミドの分解におけるニトレン中間体の生成に疑問を抱いた。彼の報告に先だって、筆者は銅存在下、N,N－ジクロロメタンスルホンアミドと炭化水素およびエーテルとの反応は、スルホニルニトレンを含まないラジカル機構で進行することを見い出した。[12]

本章では、ハロアミドの分解におけるニトレン生成の可否について詳細に検討する。まず、本節では銅の存在下、N,N－ジクロロメタンスルホンアミド(**1**)と炭化水素、エーテルおよびアルコールとの反応結果を、メタンスルホニルアジドの直接光分解および光増感分解結果と比較して、これらの反応におけるスルホニルニトレン生成の可否について検討する。

2, 結果と考察

2－1 銅存在下における分解

銅粉を基質(**3**)に懸濁させ、窒素気流中攪拌しながら、N,N－ジクロロメタンスルホンアミド(**1**)を少量ずつ加えていった。

各反応において、置換メタンスルホンアミド(**4**)およびメタンスルホンアミド(**5**)が得られた。

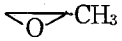
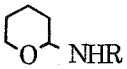
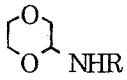
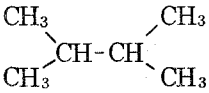
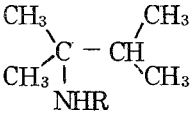
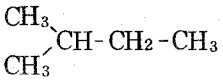
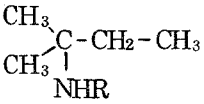
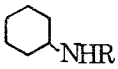
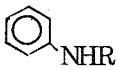
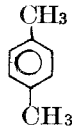
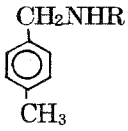
$$\underset{\mathbf{1}}{CH_3SO_2NCl_2} + \underset{\mathbf{3}}{R'-H} \xrightarrow{Cu} \underset{\mathbf{4}}{CH_3SO_2NHR'} + \underset{\mathbf{5}}{CH_3SO_2NH_2}$$

（R'＝基質残基）

生成物の収率を表5－1に示す。

生成物**4**および**5**は、それぞれメタンスルホニルニトレンのC－H結合への挿入生物および水素原子引き抜き生成物に相当する。環状エーテルとの反応では、α－置換体が比較的高収率で得られた。このα－置換体が優先的に生成することは、第1章で述べたように、鎖状エーテル[13]および環状エーテル[14]中におけるアジドギ酸エチルの直接ならびに光増感分解においても見い

表５－１　銅の存在下における１とエーテルおよび炭化水素との反応

	基質 3		生成物 (%)[a] 4		5
(a)		(a)	ND[b]		42
(b)		(b)		46	46
(c)		(c)		52	41
(d)		(d)		46	48
(e)		(e)		7.0	63
(f)		(f)		7.0	65
(g)		(g)		5.4	60
(h)		(h)		5.6	62
(i)		(i)		9.1	53

a) 使用したハロアミドを基準に計算
b) ND：検出されなかった
c) R＝CH_3SO_2

出された。プロピレンオキサイド(3a)との反応では、環Ｃ－Hあるいはメチル基Ｃ－Ｈ結合との反応生成物は得られず、多量の無色粘着性物質が得られた。この化合物のＩＲスペクトルはＯ－Ｈ結合に基づく強い吸収を示したことから、環開裂重合物と考えられる。2,4－ジメチルブタン(3e)および２－メチルブタン(3f)との反応では、メタンスルホンアミド(5)の他に、３級Ｃ－Ｈ結合への反応生成物だけが得られた。この3eおよび3fとの反応は、3f中におけるメタンスルホニルアジド(2)の直接光分解と異なる結果を示した。3f中2の直接光分解では、生成した一重項メタンスルホルニトレンの１級、２

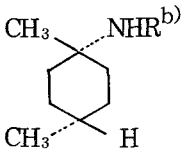
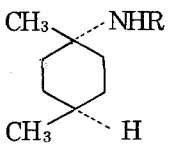
級および3級C－H結合への各挿入生成物が得られ、その配向選択性は1：4.2：9.6[15]である。したがって、1の分解で生成した反応種は各級C－H結合に対して極めて大きな選択性をもっていることになり、1の分解における4の生成は、スルホニルニトレンによるものではないと予想される。

1と芳香族炭水素であるベンゼン(3h)との反応では、2の熱分解と同じく、環C－H結合との反応生成物が得られたが、*p*－キシレンとの反応では、環C－H結合との反応生成物が得られず、側鎖メチル基のC－H結合との反応生成物だけが得られた。これに反して、トルエン中における2の熱分解では、4iに相当する*N*－ベンジルメタンスルホンアミドが生成せず、環C－H結合への挿入生成物としてトルインジン誘導体（異性体の混合物）が76.8％と引き抜き生成物(5)が22.7％の収率で得られている。[16] このような芳香環C－H結合への挿入は、二重結合への一重項ニトレンの付加によるアジリジン中間体もしくはニトレンと芳香環とのある種の遷移状態を経て進行するものと考えられている。[16,17] このように、*p*－キシレン(3i)との反応において4iが生成し、アニリン誘導体が得られなかったことは、1の反応が一重項ニトレンを含まない機構で進行していることを示す。

つぎに、1の反応に関して、立体化学的な観点から情報を得るために、*cis*－および*trans*－1,4－ジメチルシクロヘキサン（*cis*－3および*trans*-3）中で1の分解を行なった。結果を、2の直接光分解[12] および光増感分解[18]結果と比較して、表5－2に示す。

1と*trans*－3の反応においても、また1と*cis*－3の反応においても、ともに2種類の3級C－H結合への反応生成物（*cis*－4および*trans*－4）が得られた。すなわち、反応は非立体特異的である。これとは対照的に、2の直接光分解においては、C－H結合への挿入（*cis*－4もしくは*trans*－4の生成）は完全に立体特異的である。この2の反応におけるC－H結合への挿入の立体特異性は、またBreslow等[19] により、*cis*－および*trans*－1,2－ジメチルシクロヘキサン中における熱分解においても証明されている。この立体特異的反応は、炭化水素のC－H結合へのスルホニルニトレンの挿入が、第4章で述べたエトキシカルボニルニトレンと同じように、一重項状態で一段階機構をとっていることを示している。また、逆に三重項スルホニルニトレンはC－H結合への挿入に関与せず、水素原子引き抜きにより

表５－２　銅の存在下における１と *cis* －および *trans* －１,４－ジメチルシクロヘキサンとの反応

１または２		３	生成物(%)[a]  (*trans*－４)	 (*cis*－４)	５
$RNCl_2$		*trans*	12.4	11.0	61
		cis	12.1	10.3	60
RN_3	直接光分解	*trans*	3.6	0	35
		cis	0	3.3	49
	光増感分解	*trans*	12.9	2.8	22
		cis	13.8	4.3	22

a）使用した１および２を基準に計算

b）$R = CH_3SO_2$

生じた $CH_3SO_2\dot{N}H$ ラジカルは、炭化水素ラジカルと再結合しないことを意味する。したがって、１と *cis* －３あるいは *trans* －３との反応は非立体特異的であるということは、銅存在下１の分解反応において、４の形成には一重項および三重項スルホニルニトレン共に関与していないと結論できる。表５－２中メタンスルホニルアジド（２）の *cis* －３および *trans* －３中における光増感反応において、*cis* －４および *trans* －４が非立体特異的に形成されるのは、第３章で述べたように、三重項アジド機構で説明される。[18]

一重項ニトレンが生成するならば、アルコールＯ－Ｈ結合への挿入生成物が得られる。そこで、１とエタノールおよび１－ブタノールとの反応を行なった。結果を表５－３に示す。

表５－３　銅の存在下における１とアルコールとの反応

アルコール	生成物 (%)[a]			
	O－H結合挿入生成物	アルデヒド		5
CH_3CH_2OH	ND[b]	CH_3CHO	41.1	97.2
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	ND	$CH_3CH_2CH_3CHO$	6.7	97.8

a）使用した１を基準に計算
b）ND＝検出されなかった

本表にみられるように、O－H結合への挿入生成物は得られず、ニトレンの引き抜き生成物に相当する５が定量的に得られた。また、それぞれのアルコールに相当するアルデヒドが生成した。アルコールとの反応におけるアルデヒドの生成は、１の分解反応がラジカル過程で進行することを示唆している。

そこで、１の分解反応を、ラジカル禁止剤であるハイドロキノンの存在下で行なった。ハイドロキノンの存在下、*cis*－３との反応では、生成物である*cis*－４および*trans*－４の混合物の収率は、非存在下の23％から0.3％に減少した。一方、５の収率は、非存在下の60％から77％に増加した。ハイドロキノン存在下、３bとの反応では、α－置換体である４bは検出されず、他方、５の収率は非存在下の45.6％から98.4％に増加した。これらの事実から、１と基質との反応はラジカル機構を含むことは明白である。

２－２　塩化銅（I）の存在下における分解

銅の代りに、塩化銅（I）の存在下で、１の分解反応を試みた。結果を表５－４に示す。

塩化銅（I）の存在下における反応でも、銅存在下の場合と全く同じ生成物が得られた。*trans*－３および*cis*－３との反応では、希釈剤として1,2－ジクロロエタンを用いた場合だけ生成物*trans*－４および*cis*－４が得られた。そして、反応は銅存在下の場合と同様非立体特異的である。

表５－４　塩化銅(Ⅰ)の存在下における１の反応

基質 3	生成物(%)[a] 4				5
3b	4b	57.6			43
trans－3[b]	*trans*－4	9.7	*cis*－4	7.3	60
cis－3[b]	*trans*－4	8.6	*cis*－4	6.1	64

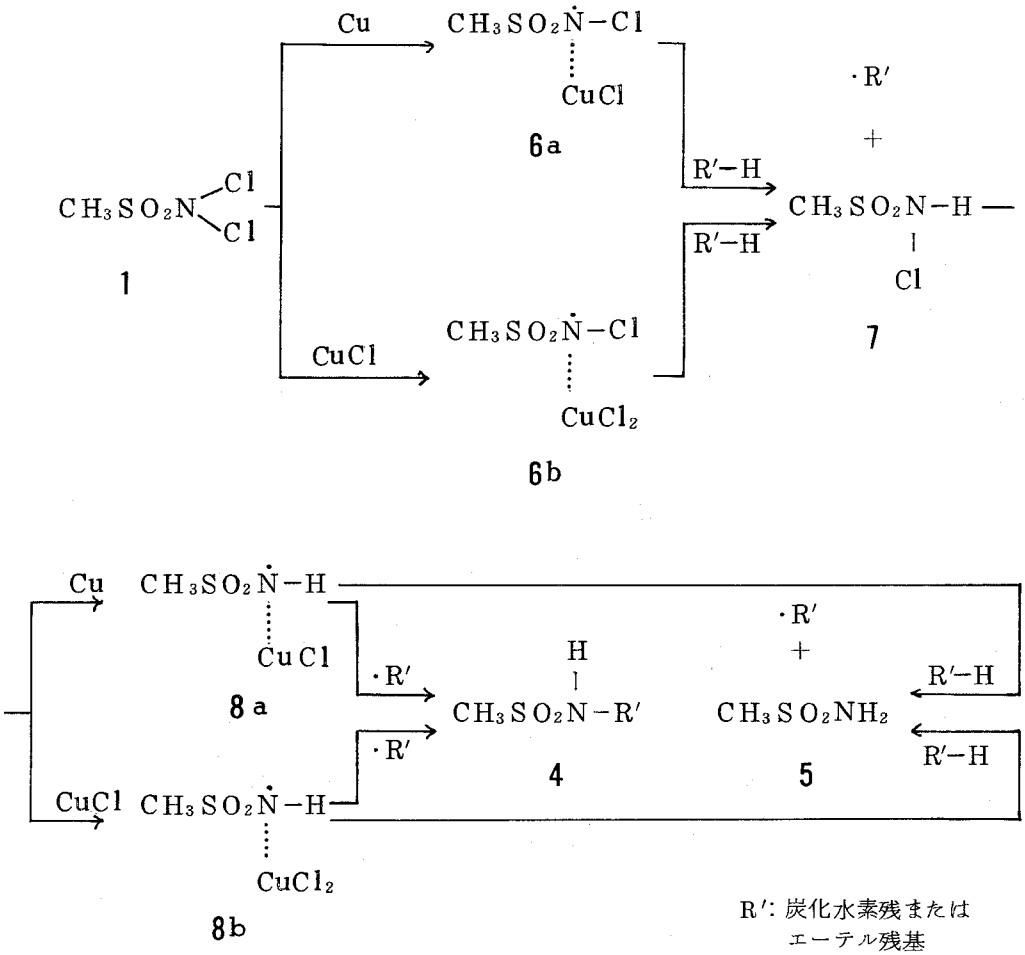
a）使用した１を基準に計算
b）それぞれを1,2ジクロロエタンで70モル%に希釈したものを用いた

２－３　*N,N*－ジクロロメタンスルホンアミドの分解の反応機構

銅存在下、種々の基質中における１の分解反応では、一重項および三重項スルホニルニトレン共に生成している証拠は見い出せない。そこで、この反応は、ニトレンを含まない金属 ― ラジカル錯体機構で進行すると考えられ、この反応の機構をスキーム５－１に示す。

１と基質との反応は、この実験条件下では銅もしくは塩化銅(Ⅰ)が存在しない場合は進行しない。したがって、１の分解は銅もしくは塩化銅(Ⅰ)により開始される。１の塩素原子１個が、銅もしくは塩化銅(Ⅰ)により引き抜かれると同時に、金属－ラジカル錯体（６）が形成される。この錯体６が、さらに基質から水素原子を引き抜いて*N*－クロロメタンスルホンアミド(７)に変る。この７は、さらに銅もしくは塩化銅(Ⅰ)により塩素原子が引き抜かれて、金属－スルホンアミドラジカル錯体(８)が形成される。このスルホンアミドラジカル(８)は基質ラジカル・R′と再結合し４になる。

有機金属化合物との反応により生成するラジカルは、完全に遊離しているのではなく、遷移金属に配位しているか、または遷移金属とかなりの相互作用をしているものと考えられ、通常の過酸化物などの開始剤により生成したラジカルと化学的性質を異にすることが知られている。[20] すでに述べたよう



スキーム５－１

に、炭化水素中メタンスルホニルアジド(2)の分解で生成する $CH_3SO_2\dot{N}H$ ラジカルは、炭化水素ラジカルとは再結合しない。ところが、銅もしくは銅塩の存在下における1の分解で生成する $CH_3SO_2\dot{N}H$ ラジカルは、スキーム５－１に示すように、金属－ラジカル錯体をつくることにより安定化されていると考えられる。その結果、炭化水素ラジカルと再結合し化合物4を生成する。

この機構では、途中にモノクロラミド(7)が生成し、この化合物がさらに銅および塩化銅(I)の存在下で分解が進行すると仮定されている。したがって、7を合成し、この過程を実証する必要がある。

2－4　塩化銅(I)の存在下におけるメタンスルホニルアジドの光分解

メタンスルホニルアジド(**2**)の直接光分解により生成した一重項スルホニルニトレンは炭化水素のC－H結合に一段階機構で挿入される。[19] しかし、三重項ニトレンはC－H結合には挿入されない。すなわち、三重項ニトレンから生成したスルホンアミドラジカルは、炭化水素ラジカルと再結合しない。ところが、**1**の分解で生成するスルホンアミドラジカルは、炭化水素ラジカルと再結合しうる。それは、金属化合物と錯体を形成し安定化しているためである、そこで、**2**の直接光分解に金属化合物を存在させると、$CH_3SO_2\dot{N}H$ラジカルと炭化水素ラジカルの再結合が期待される。塩化銅(I)の存在下で、*cis*－**3**中**2**の直接光分解を試みた。予期に反して、ただ一種類の**3**級異性体*cis*－**4**だけが得られた。すなわち、反応は完全に立体特異的である。つぎに、三重項スルホニルニトレンが生成すると考えられる**2**の光増感分解を、塩化銅(I)の存在下*cis*－**3**および*trans*－**3**中で試みた。光分解が進行するにしたがって、溶液の色は初期の淡黄色から次第に濃くなり、反応の終点では暗緑色に変化した。しかしながら、表5－5に示したように、生成物の

表5－5　塩化銅(I)の存在下における**2**の光増感分解

炭化水素 **3**	生成物 (%)[a]		
	trans－**4**	*cis*－**4**	**5**
trans－**3**	5.9	2.4	22
cis－**3**	12.7	4.3	27

a) 使用したアジドを基準に計算

収率は、金属化合物の非存在下での分解(表5－2)にくらべて、顕著な差異はみられなかった。

Abramovitch等[11]によってもまた**1**の分解反応において、金属または金属化合物の非存在下では、置換メタンスルホンアミドが生成しないと報告されているようにクロラマイド系では金属または金属化合物は重要な役割を

演ずる。しかしながら、それらはアジド系においては影響を及ぼさない。

3. 実験の部

測定装置ならびに測定方法については、第1章で述べた通りである、ガスクロマトグラフィー吸着剤：A, 20％ Ucon Oil 5HB 2000 (Celite担体、60－80 mesh)；B, 10％ Polyethylene Glycol Succinate (Neopak IA 担体, 60－80 mesh)、生成物の構造決定は、元素分析、IRおよびNMRスペクトルを測定することにより行なった。生成物のいくつかは、別途合成した標品とIR、NMRスペクトルおよびVPC保持時間を比較することにより構造を決定した。ガスクロマトグラフィーによる分析法ならびに分析中の化合物の安定性のチェックは第1章で述べた方法で行なった。[21]

3－1 原料ならびに標品

N,N－ジクロロメタンスルホンアミド(**1**)はNewcombeの方法[22]により合成した。メタンスルホニルアジド(**2**)はReaganとNickonの方法[23]により合成した。プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4－ジオキサン、2,3－ジメチルブタン、2－メチルブタン、シクロヘキサン、ベンゼン、*p*－キシレン、エタノール、1－ブタノールおよび1,2－ジクロロエタンは市販品を常法[24]により精製した後実験に使用した。銅、塩化銅(I)、ハイドロキノンおよびアセトフェノンは市販特級品を精製せずにそのまま使用した。*cis*－および *trans*－1,4－ジメチルシクロヘキサン(*cis*－**3**および *trans*－**3**)の合成については、第3章で述べた。

N－シクロヘキシルメタンスルホンアミド(**4g**)、*N*－(*cis*－1,4－ジメチルシクロヘキシル)メタンスルホンアミド(*cis*－**4**)および*N*－(*trans*－1,4－ジメチルシクロヘキシル)メタンスルホンアミド(*trans*－**4**)の合成は、第3章で述べた。[18] N－フェニルスルホンアミド(**4h**)は、アニリンとメタンスルホニルクロリドから、N－シクロヘキシルウレタン[25]の合成に準じて合成した。**4h**：mp 98℃, IR (Nujol, cm^{-1})：3270 (NH), 1330および1155 (SO_2)。NMR ($CDCl_3$, τ)：2.70 (C_6H_5, 5H, s), 2.72 (NH, 1H, bs), 7.00 (SCH_3, 3H, s)。

3－2 銅存在下における**1**とエーテル、炭化水素およびアルコールとの反応

基質（0.6モル）に銅粉（4.8g，0.075モル）を懸濁させ、窒素気流中で攪拌しながら、1（4.1g，0.025モル）を少しずつ加えていった。反応温度は、エーテルおよびアルコールとの反応では5～7℃で、ただしジオキサンとの反応は12℃で、また炭化水素との反応は70℃で行なった。1を加え終った後、さらに5時間攪拌を続け、沪過し沪液を減圧下で濃縮した。炭化水素との反応では、残渣について吸着剤AおよびBを用いてガスクロマトグラフィーを行なった。一方、沪紙上の固型物を3回1モル／ℓ 塩酸50mℓで抽出し、抽出液を合わせて減圧下で塩酸を蒸発させた。この残渣に含まれているメタンスルホンアミド(5)の定量は、吸着剤Aを用いてガスクロマトグラフィーで行なった。また、濃縮した反応溶液に含まれている5の定量は、濃縮物の一部をアルコールに溶かし、ガスクロマトグラフィーを行なった。エーテルおよびアルコールとの反応では、5以外の生成物はガスクロ分析中に熱分解するので、つぎの方法で単離し定量した。濃縮した反応液を3回50mℓのベンゼンで抽出し、これを合わせ減圧下でエーテルを留去すると柱状の結晶が析出する。乾燥後秤量。こうして得られた結晶はいずれも、そのNMRスペクトルの測定から、不純物が混ざっていないことがわかった。一方、ベンゼン不溶物中に含まれている5および沪紙上の固体中に含まれている5については、炭化水素との反応で述べた方法で処理しガスクロマトグラフィーを行なった。各実験で得られたメタンスルホンアミド(5)のVPC保持時間、IRおよびNMRスペクトルは標品のそれらとよく一致した。

a）テトラヒドロフラン（3b）、テトラヒドロピラン（3c）および1,4－ジオキサン（3d）との反応で、それぞれ*N*－（2－テトラヒドロフリル）メタンスルホンアミド（4b，1.90g）、*N*－（2－テトラヒドロピラニル）メタンスルホンアミド（4c，2.32g）、および*N*－（1,4－ジオキサン－2－イル）メタンスルホンアミド（4d，2.08g）を得た。4b：mp 75℃，IR（Nujol，cm^{-1}）：3240（NH），1325および1170（SO_2）。NMR（$CDCl_3$，τ）：4.44（NH，1H，bS），4.48－4.90（ring－CH，1H，m），5.60－6.34（ring δ－CH_2，2H，m），6.93（SCH_3，3H，s）、7.33－8.52（ringβ－およびγ－CH_2，4H，m）。元素分析値 C，36.10；H，6.59；N，8.30％。$C_5H_{11}O_3NS$ としての計算値 C，36.36；H，6.71；N，8.48％。4c：mp102℃。IR（Nujol，cm^{-1}）：3300（NH），

1330および1155（SO_2）。NMR（$CDCl_3$, τ）：3.90（NH, IH, bd），4.82－5.58（ring－CH, IH, m），5.66－6.68（ring ε－CH_2, 2H, m），6.85（SCH_3, 3H, s），7.78－8.74（ring β－, γ－および δ－CH_2, CH, m）。元素分析 C, 39.81；H, 7.05；N, 7.75%。$C_6H_{13}O_3NS$としての計算値 C, 40.22；H, 7.31；N, 7.82%。**4d**；mp 109℃。IR（Nujol, cm^{-1}）：3265（NH），1335および1155（SO_2）。NMR（$CDCl_3$, τ）：4.05（NH, IH, bd），4.76－5.22（ring－CH, IH, m），5.68－6.78（ring－CH_2, 6H, m），6.90（SCH_3, 3H, s）。元素分析値 C, 32.95；H, 6.01；N, 7.62%。$C_5H_{11}O_4NS$としての計算値 C, 33.14；H, 6.12；N, 7.73%。

b）2,3－ジメチルブタン（**3e**）、2－メチルブタン（**3f**）およびシクロヘキサン（**3g**）との反応で、それぞれ*N*－（1,1,2－トリメチルプロピル）メタンスルホンアミド（**4e**, 0.31g），*N*－（1,1－ジメチルプロピル）メタンスルホンアミド（**4f**, 0.29g）および*N*－シクロヘキシルメタンスルホンアミド（**4g**, 0.24g）を得た。**4e**, **4f**および**4g**のIRおよびNMRスペクトルは第3章で述べた。[18]

c）ベンゼン（**3h**）および*p*－キシレン（**3i**）との反応で、4－フェニルメタンスルホンアミド（**4h**, 0.24g）および*N*－（*p*－トリルメチル）メタンスルホンアミド（**4i**, 0.45g）を得た。**4h**のIRおよびNMRスペクトルは、標品のそれらとよく一致した。**4i**；IR（neat, cm^{-1}）：3260（NH），1330および1160（SO_2）。NMR（$CDCl_3$, τ）：2.83（C_6H_4, 4H, s），5.00（NH, IH, bs），5.75（CH_2, 2H, d），7.19（SCH_3, 3H, s），7.66（CH_3, 3H, s）。元素分析値 C, 53.81；H, 6.43；N, 6.92%。$C_9H_{13}O_2NS$としての計算値 C, 54.26；H, 6.58；N; 7.03%。

d）*trans*－**3**との反応で、*N*－（*trans*－1,4－ジメチルクロヘキシル）メタンスルホンアミド（*trans*－**4**, 0.63g）および*N*－（*cis* 1,4－ジメチルシクロヘキシル）メタンスルホンアミド（*cis*－**4**, 0.56g）を得た。*trans*－**4**および*cis*－**4**のIR, NMRスペクトルは第3章で述べた。[18]

e）*cis*－**3**との反応で、*trans*－**4**（0.62g）および*cis*－**4**（0.53g）を得た。

f）エタノールおよびブタノールとの反応で、揮発性物質であるアルデヒドを減圧下ドライアイスーメタノール浴でトラップし、このトラップした溶液を2,4－ジニトロフェニルヒドラジン溶液に加え、ヒドラゾンとしてそれぞれ2.30g（41.1%）および0.42g（6.7%）を単離した。

3－3　銅およびハイドロキノンの存在下における**1**と**3**bおよび*cis*－**3**との反応

3－2で述べた**1**－基質－銅の反応系へ、ハイドロキノン（2.8g，0.025モル）を加えて反応を行なった。**3**bとの反応は5～7℃，*cis*－**3**との反応は70℃で行ない、反応溶液を3－3のハイドロキノン非存在下の反応で述べた方法で処理した。*cis*－**3**との反応では微量（0.01g）の*trans*－**4**および*cis*－**4**の混合物を得た。**3**bとの反応では、引き抜き生成物（**5**）だけが得られた。

3－4.　塩化銅（I）の存在下における**1**とエーテルおよび炭化水素との反応

塩化銅（I）（7.1g，0.75モル）をエーテル（0.5モル）あるいは炭化水素（0.35モル）と1,2－ジクロロエタン（0.15モル）に懸濁させ、窒素の気流中で攪拌しながら、**1**（4.1g，0.025モル）を少量ずつ加えた。**3**bとの反応は5～7℃で、*trans*－**3**および*cis*－**3**との反応は70℃で行なった。**1**を加え終った後、反応混合物を銅存在下における反応で述べた方法で処理した。**3**bとの反応で、**4**b（2.37g）を得た。*trans*－**3**との反応で、*trans*－**4**（0.50g）および*cis*－**4**（0.37g）を得た。*cis*－**3**との反応で、*trans*－**4**（0.44g）および*cis*－**4**（0.31g）を得た。

3－5　塩化銅（I）の存在下におけるメタンスルホニルアジド（**2**）の光増感分解

塩化銅（I）（1.9g，0.019モル）を、**2**（1.5g，0.0124モル）、炭化水素（0.15モル）、1，2－ジクロエタン（0.3モル）およびアセトフェノン（0.015モル）の混合物に懸濁させ、窒素雰囲気下25℃で攪拌しながら、高圧水銀灯で飽和硫酸銅水溶液のフィルターを通して内部照射した。銅化合物を沪過した後、20～30mmHg、50～80℃で過剰の基質を留去した。残渣について、カラムAおよびBを用いてガスクロマトグラフィーを行なった。

trans－**3**中での分解で、*trans*－**4**（0.15g）および*cis*－**4**（0.06g）

を得た。 *cis*－**3**中での分解で、 *trans*－**4**（0.32 *g*）および *cis*－**4**（0.11 *g*）を得た。

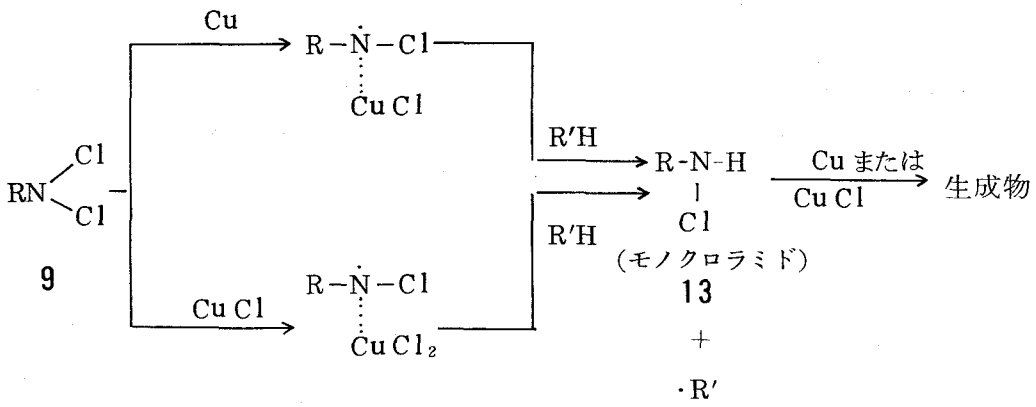
3－6　塩化銅（I）の存在下における *cis*－**3**中での**2**の直接光分解

塩化銅（I）（1.9 *g*，0.019モル）を、**2**（1.5 *g*，0.0124モル）、*cis*－**3**（0.15モル）および1,2－ジクロロエタン（0.3モル）に懸濁させた。 この懸濁液を窒素雰囲気下0℃で攪拌しながら、窒素の発生が認められなくなるまで低圧水銀灯で内部照射した。後、反応混合物を3－5の光増感分解で述べた方法で処理した。 *cis*－**4**（0.12 *g*，4％）を得た。

第2節　*N*,*N*－ジクロロウレタンの分解：アジドギ酸エチルの光分解との比較

1. 緒　言

α－脱離は、アジドの光または熱分解とともに、ニトレンの生成法として知られている。しかしながら、第1節で、銅あるいは銅化合物の存在下における*N*,*N*－ジクロロメタンスルホンアミドの脱離反応では、ニトレン中間体が生成せず、金属－ラジカル錯体が形成されることを述べた（スキーム5－2）。



R：CH_3SO_2 または C_2H_5OCO
R′：基質残基

スキーム5－2

この機構では、反応途中N－モノクロラミドが生成すると仮定した。そして、このモノクロラミドがさらに銅もしくは銅化合物の存在下で反応が進行する。しかし、N－クロロメタンスルホンアミドの合成は困難であるため、この過程の実験的証明はなされなかった。

本節では、ジハロアミド－金属反応系におけるラジカル機構を検討するために、N,N－ジクロロウレタン（**9**）を用いて、銅および銅化合物の存在下で基質と反応させた。**9**を用いると、反応の途中で生成すると仮定されるモノクロラミドを容易に合成することができ、モノクロラミドと基質との反応を実験的に証明することが可能である。また、**9**と各種基質との反応は、アジドギ酸エチル（**10**）の光分解より生成するニトレンと各種基質との反応の場合と同種の生成物を与えることが予想できるので、**9**と**10**を各種基質と反応させ、結果を比較しながら**9**の反応に関する知見を深めた。

2. 結果と考察

2－1　銅の存在下におけるN,N－ジクロロウレタンの分解

銅粉を基質（**3**）に懸濁させ、窒素気流中でN,N－ジクロロウレタン（**9**）を少量ずつ滴下した。各反応において、N－置換ウレタン（**11**）およびウレタン（**12**）が得られた。

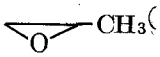
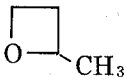
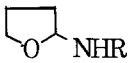
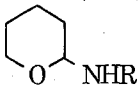
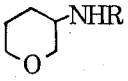
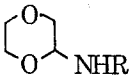
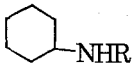
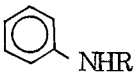
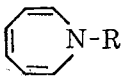
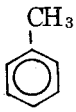
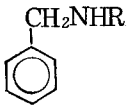
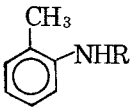
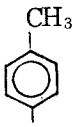
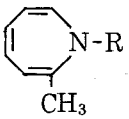
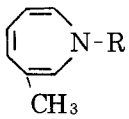
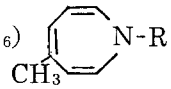
$$\underset{\mathbf{9}}{Cl_2NCOOEt} + \underset{\mathbf{3}}{R'H} \xrightarrow{Cu} \underset{\mathbf{11}}{R'NHCOOEt} + \underset{\mathbf{12}}{H_2NCOOEt}$$

（R′＝基質残基）

生成物**11**および**12**は、それぞれエトキシカルボニルニトレンのC－H結合への挿入生成物および水素原子引き抜き生成物に相当する。結果を、アジドギ酸エチルの直接光分解結果[13,14b)]と比較して、表5－6に示す。

テトラヒドロフラン（**3b**）、テトラヒドロピラン（**3c**）およびジオキサン（**3d**）と**9**との反応では、α－置換誘導体が得られた。α－置換誘導体が優先的に得られることは、アジド（**10**）の直接光分解[13,14c)]および光増感分解[30)]においても観察される。

表５－６　銅粉の存在における９とエーテルおよび炭化水素との反応

基質 3	生成物 (%)[a] 11				12
(a) 	(a) $CH_2=CHCH_2ONHR$[b] ND[c] (21.0)				34.3 (12.0)
(e) 	(e) $CH_2=CHCH_2CH_2ONHR$ ND (28.0)				85.9 (23.0)
(b)	(b)  12.3 (25.0)				32.7 (21.0)
(c)	(c₁)  27.1 (25.0)	(c₂)  ND (4.8)			32.0 (16.0)
(d)	(d)  30.2 (32.8)				68.7 (22.2)
(g)	(g)  1.4 (32.0)				57.2 (15.0)
(h)	(h₁)  5.5 (1.7)	(h₂)  ND (20.8)			38.0 (7.6)
(i) 	(i₁)  21.6 (1.8)	(i₂)  1.4 (2.9)	(i₃)  ND (1.1)		
	(i₄)  ND (6.7)	(i₅)  ND (9.0)	(i₆)  ND (6.2)		31.5 (5.0)

（　）内はアジドの直接光分解の値を示す。[13, 14 b)]

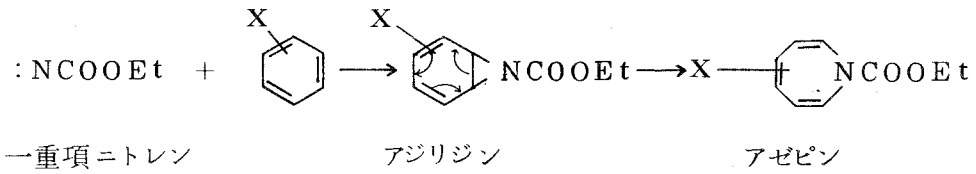
a）使用した９および１０を基準に計算

b）$R=OCOC_2H_5$

c）ND：検出されなかった

9と3員環（3a）および4員環（3e）との反応では、環および側鎖C－H結合への反応生成物は得られず、多量の無色粘稠性の大きい液体が得られた。そして、この生成物はＩＲスペクトルがＯ－Ｈ結合の強い吸収を示すことから開環重合物と考えられる。この9の反応とは対照的に、10と3aおよび3eとの反応では、それぞれ開環生成物11aおよび11eが得られた。芳香族炭化水素と9との反応では、ニトレンの典型的な反応生成物であるアゼピン類は得られなかった。9とトルエン（3i）との反応では、側鎖メチル基のＣ－Ｈ結合への反応生成物が優先的に得られた。

開環生成物11aおよび11eは、一重項エトキシカルボニルニトレンとエーテルの酸素原子との間のＯ－Ｎイリド中間体を経て形成される。[14b] また、一重項ニトレンが芳香族二重結合へ付加すると、アジリジンとなり、つづいてＣ－Ｃ結合の開裂によってアゼピンが生成する[26]（スキーム５－３）。



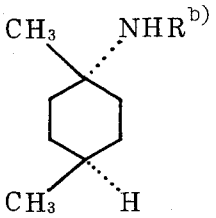
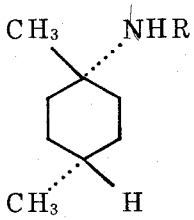
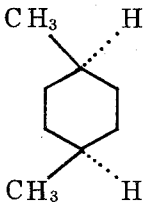
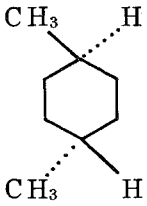
スキーム５－３

したがって、9の反応において、開環生成物ならびにアゼピン類が生成しなかったことは、9の分解過程において一重項エトキシカルボニルニトレンが生成しないことを意味している。

9と10の立体化学的な挙動を比較するために、9と *cis*－および *trans*－1，4－ジメチルシクロヘキサン（*cis*－3および *trans*－3）との反応を行なった。結果を、アジドキ酸エチルのそれらと共に、表５－７に示す。

9と *cis*－3との反応、または9と *trans*－3との反応において、収量は低いが、いずれも *cis*－11と *trans*－11との混合物（立体異性体）が得られた。表５－２に示したように、*N,N*－ジクロロメタンスルホンアミドと *cis*－3あるいは *trans*－3との反応においては、アジドの分解にくらべて可成り良い収率で、11に相当する置換スルホンアミドが非立体特異的に

表５－７　銅粉存在下における９と *cis* －および *trans* －1,4－ジメチルシクロヘキサンとの反応

基質 3	生成物 (%)[a]		
	 *cis*－11	 *trans*－11	12
 *cis*－3	1.0(14.0)	2.0(ND[c])	50.8(18.0)
 *trans*－3	1.2(ND)	2.3(11.0)	56.6(16.0)

(　) 内はアジドの直接光分解の値を示す。[27]
a) 使用した９および10を基準に計算
b) R＝$OCOC_2H_5$
c) ND：検出されなかった

得られている。[13, 15] この結果と合わせて、９の反応における11の生成が非立体特異的であると認めてよい。ところで、10の直接光分解においては、11の形成が立体特異的であることから、生成物11の形成には三重項ニトレンが関与していないことになる。したがって、９の反応における11の

非立体特異的生成には、一重項および三重項いずれのニトレンも関係がない。すなわち、ジクロラミド（**9**）の反応においてはエトキシカルボニルニトレンの生成は期待できない。

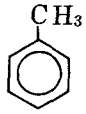
第２章で述べたように、一重項ニトレンはアルコールのＯ－Ｈ結合に挿入される。[13,28] **9**の分解においてニトレンが生成するならば、Ｏ－Ｈ結合への挿入生成物の生成が期待できる。そこで、銅の存在下、**9**とアルコールとの反応を試みた。**9**とエタノールおよび１－ブタノールとの反応では、ウレタン（**12**）がそれぞれ８４％および８６％の収率で得られ、また相当するアルデヒドが得られた。しかし、Ｏ－Ｈ結合への挿入生成物は検出できなかった。**10**のエタノールおよび１－ブタノール中での直接光分解では、Ｏ－Ｈ結合への挿入生成物はそれぞれ**11**％および**27**％の収率で得られている。[13,28] このＯ－Ｈ結合への挿入生成物は、一重項エトキシカルボニルニトレンによるＯ－Ｎイリド中間体を経て形成されるのであり、三重項ニトレンによるラジカル機構で形成されるのではない。[13,28]

２－２，銅の存在下、ラジカル禁止剤の添加における*N,N*－ジクロロウレタンの分解

9とアルコールとの反応では、Ｏ－Ｈ結合への挿入生成物が得られず、もっぱらウレタンとアルデヒドが生成することから、**9**の反応はあるラジカル種を含む過程を示唆する。そこで、ラジカル禁止剤であるニトロベンゼンの存在下で、**9**とトルエン（**3i**）およびテトラヒドロピラン（**3c**）との反応を行なった。結果を表５－８に示す。

ＢreslowおよびＥdwardsは、[29] シクロヘキサン中アジド**10**の分解におけるニトロベンゼン、ｍ－ジニトロベンゼン、イオウなどのラジカル禁止剤の影響について報告している。**10**の分解でラジカル禁止剤を共存させると、*N*－シクロヘキシルウレタンの収率は５２％から５６～７６％に増加し、ウレタン（**12**）の収率は２５％から２１～１２％に減少する。つまり、ラジカル禁止剤を添加すると、挿入生成物が増加し、引き抜き生成物は明らかに減少する。この事実に対して、彼等はつぎのように説明している。三重項エトキシカルボニルニトレンの水素原子引き抜きにより生成した$\dot{N}HCOOC_2H_5$ ラジカルは、ニトレンの一重項から三重項への係間交叉を促進する触媒として作用すると仮定している。ところが、ラジカル禁止剤を添加しておくと、触媒である

表５－８　銅およびニトロベンゼンの存在下における９の反応

基質 3		ラジカル禁止剤	生成物（%）[a] 11		12
(i)		存在	(i₁) 8.4	(i₂) 1.3	31.1
		非存在	21.6	1.4	31.5
(c)		存在	(c₁) 13.8		30.0
		非存在	27.1		32.0

a）使用した９を基準に計算

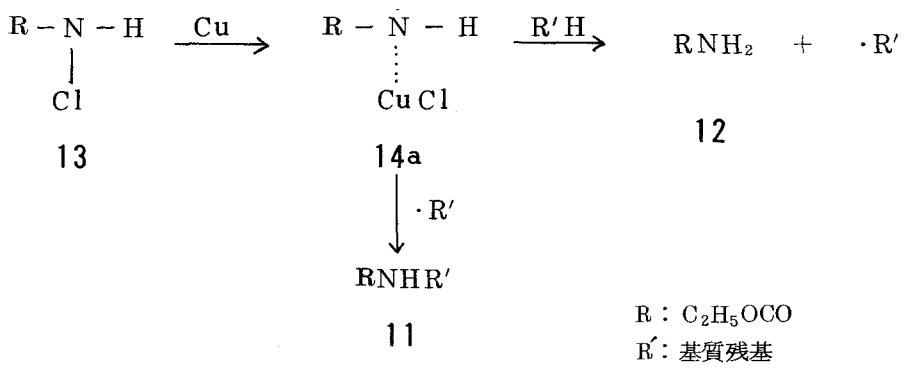
$H\dot{N}COOC_2H_5$ ラジカル が禁止剤に捕促される。その結果、$H\dot{N}COOC_2H_5$ ラジカルの濃度が減少し、ニトレンの一重項から三重項への系間交叉が緩慢となり、一重項ニトレンとしての反応生成物が多くなり、三重項ニトレンの反応生成物が減少する。

アジドの分解とは対照的に、９の分解にラジカル禁止剤を添加すると１１の収率は減少し、ウレタンの収率にはそれ程大きな効果を示さなかった。

２－３　銅の存在下における*N*－クロロウレタンの分解

緒言で述べたように、ジハロアミドの分解反応において、途中モノハロアミドの生成を仮定した。そこで、銅の存在下でクロロウレタン（13）の反応を行なった。銅存在下、１３とジオキサン（3d）との反応では、期待された*N*－置換ウレタン（11d）およびウレタンがそれぞれ１8.1％および７1.2％の収率で得られた。また、銅存在下、１３と *cis*－3 あるいは１３と *trans*－3 との反応で、それぞれ *cis*－１１と *trans*－１１の混合物が、９の場合と同様に、非立体特異的に得られた。

銅および塩化銅（I）の存在下における９の分解は、スキーム５－２で示されたように、*N*－クロロウレタン（13）が生成し、この１３が、スキーム５－４に示すように、銅の存在下で、生成物１１および１２に変る。



スキーム５－４

クロロウレタン（13）の塩素原子が銅に引き抜かれて、金属－ラジカル錯体（14a）が生成する。つづいて、この 14a が基質から水素原子を引き抜いてウレタン（12）と基質ラジカル・R′を与える。他方、14a が ・R′と再結合し *N*－置換ウレタン 11 を与える。

アジド（10）の分解では、三重項ニトレンの水素原子引き抜きにより生じた $H\dot{N}COOC_2H_5$ ラジカルは、炭化水素ラジカルと再結合することなく、さらに水素原子を引き抜いてウレタンになる。すなわち三重項エトキシカルボニルニトレンは炭化水素のＣ－Ｈ結合に挿入されない。しかしながら、ジクロラミド系またはクロラミド系において生成した $H\dot{N}COOC_2H_5$ は・R′ と再結合するのは、このラジカルと金属との間に 14a で示した金属－ラジカル錯体を形成し安定化しているためと考えられる。[30] さらに、金属－ラジカル錯体とフリーラジカルとの挙動の差異は、ラジカル禁止剤であるニトロベンゼンを添加した場合にも現われている。すなわち、9 の反応にニトロベンゼンを加えると、ラジカルの再結合による生成物（11）の収率は減少するが、引き抜き生成物（12）の収率にはそれ程影響はみられない（表５－８）。基質ラジカル・R′（フリーラジカル）は、ラジカル禁止剤に容易に捕促されると考えられる。しかし、金属－ラジカル錯体はラジカル禁止剤の影響をそれ程に受けない。したがって、・R′ラジカルとの再結合は減少するが、引き抜き反応はほとんど変りなく進行する。

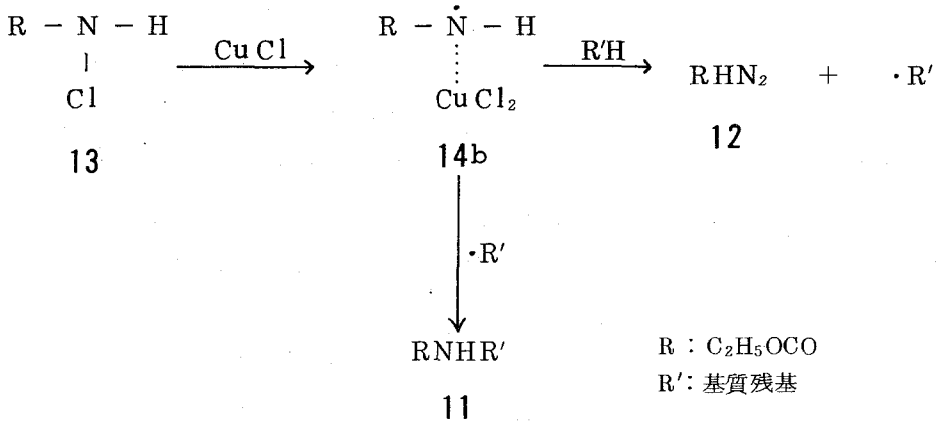
２－４. 塩化銅（Ｉ）の存在下における *N*,*N*－ジクロロウレタンおよび *N*－クロロウレタンの分解

スキーム５－２に示したように、銅によるジクロラミドの分解において、

塩化銅(I)が生成する。こゝに生成した塩化銅(I)がクロラミドの分解に関与することが予想される。そこで、塩化銅(I)の存在下で、**9**および**13**の反応を行なった。塩化銅(I)の存在下、**9**とジオキサン(**3d**)との反応では、**11d**およびウレタンがそれぞれ6%および64.4%の収率で得られた。**9**と*cis*-**3**あるいは*trans*-**3**との反応では、いずれも*N*-置換ウレタンの異性体混合物(*cis*-**11**と*trans*-**11**)が得られた。すなわち、反応は非立体特異的に進行した。

つぎに、塩化銅(I)の存在下、**13**とジオキサン(**3d**)との反応でも、**11d**およびウレタンがそれぞれ9.6%および65.4%の収率で得られた。すなわち、*N*,*N*-ジクロロウレタン、*N*-クロロウレタン共に、銅の場合と同様、塩化銅(I)により分解が起り、生成物**11**および**12**が形成される。

塩化銅(I)の存在下におけるクロロウレタン(**13**)と基質との反応は、スキーム5-5で示すことができる。



スキーム5-5

クロロウレタンの塩素原子が、塩化銅(I)により引き抜かれて金属-ラジカル錯体(**14b**)が生成する。つづいて、この**14b**が基質から水素原子を引き抜いてウレタン**12**と基質ラジカル·R'を与える。他方、**14b**が基質ラジカル·R'と再結合して置換ウレタン(**11**)になる。

2－5　各種金属の存在下における*N,N*－ジクロロウレタンとジオキサンとの反応

9の分解反応は、銅および塩化銅(I)以外の金属の存在下で進行する可能性がある。そこで、各種金属の存在下、50℃で**9**とジオキサンとの反応を試みた。結果を表5－9に示す。

表5－9　各種金属の存在下における**9**と**3d**との反応

金　属	生成物 (%)[a]	
	11	**12**
Zn	0.19	14.7
Mg	10.3	13.4
Fe	ND[b]	21.2
Sn	ND	64.4

a）使用した**9**を基準に計算
b）ND：検出されなかった

低収率ではあるが、亜鉛およびマグネシウムの存在下では*N*－置換ウレタン(**11d**)が得らたが、鉄およびスズの存在下では得られず、ウレタンだけが得られた。

金属の非存在下で、**9**とトルエン(**3i**)およびジオキサン(**3d**)との反応では、それぞれウレタンが68％および36％の収率で生成する。しかし、C－H結合への反応生成物(**11**)は得られなかった。

2－6　*N,N*－ジクロロウレタンの分解反応の機構

銅もしくは塩化銅(I)の存在下において、*N,N*－ジクロロウレタン(**9**)から*N*－置換ウレタン(**11**)およびウレタン(**12**)が生成する反応は、スキーム5－2、5－4および5－5で示される。また、銅もしくは塩化銅(I)の

存在下において、*N,N*－ジクロロメタンスルホンアミドから、*N*－置換メタンスルホンアミド(**4**)およびメタンスルホンアミド(**5**)が生成する反応はスキーム5－1で示される。

3. 実験の部

測定装置および測定方法については、第1章で述べた通りである。ガスクロマトグラフィーの吸着剤：A，20％Apiezon Grease M(Neopak 1A担体、60－80mesh)；B，20％Ucon Oil 5HB 2000 (Celite 担体、60－80mesh)、ガスクロマトグラフィー分析中の化合物の安定性のチェックは第1章で述べた方法で行なった。[21]

3－1 原料ならびに標品

N,N－ジクロロウレタン(**9**)[31]および*N*－クロロウレタン(**13**)[31]は、それぞれ文献に記載されている方法で合成した。2－メチルオキセタンの合成法は、第1章で述べた。[14b] *cis*－および *trans*－1,4－ジメチルシクロヘキサン(*cis*－**3**および *trans*－**3**)の合成法は第3章で述べた。[18] プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4－ジオキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、エタノールおよびブタノールは、市販品を通常の方法[24]で精製した後実験に使用した。

N－シクロヘキシルウレタン(**11g**)はLwowski等の方法により合成した。[25] *N*－フェニルウレタン(**11h**$_1$)、*N*－ベンジルウレタン(**11i**$_1$)、*N*－(2－トリル)ウレタン(**11i**$_2$)および*N*－(4－トリル)ウレタン(**11i**$_3$)は、クロロギ酸エチルと相当するアミンとから、*N*－シクロヘキシルウレタンの合成[25]に準じて合成した。**11g**のIRおよびNMRスペクトルデータは、第4章に述べた。**11h**$_1$：IR(Nujol, cm^{-1})：3350(NH), 1700(C=O), 1240(C－O)。NMR(CCl_4, τ)：2.20(NH, 1H, bs), 2.36－3.25(C_6H_5, 5H, m), 5.80(ester－CH_2, 2H, q), 8.79(ester－CH_3, 3H, t)。**11i**$_1$：IR(Nujol, cm^{-1})：3360(NH), 1690(C=O), 1285(C=O)。NMR(CCl_4, τ)：2.78(C_6H_5, 5H, s), 4.64(NH, 1H, bs), 5.79(CH_2, 2H, d), 5.99(ester－CH_2, 2H, q), 8.33(ester－CH_3, 3H, t)。**11i**$_2$：IR(Nujol, cm^{-1})：3355(NH), 1700(C=O), 1230(C－O)。NMR(CCl_4, τ)：

2.04－3.08（C_6H_4，4H，m），3.32（NH，1H，bs），5.80（ester－CH_2，2H，q），7.79（CH_3，3H，s），1.29（ester－CH_3，3H，t）。**11i₃**：IR（Nujol，cm^{-1}）：3320（NH），1710（C＝O），1230（C－O）。NMR（CCl_4，τ）：2.52－3.36（C_6H_4 およびNH，5H，m），5.90（ester－CH_2，2H，q），7.78（CH_3，3H，s），8.81（ester－CH_3，3H，t）。

cis－**11** および *trans*－**11** のIR、NMRスペクトル[33]は第4章に、また**11b**[14b] **11c**[14b]、および**11d**[13]のIR、NMRスペクトルは第1章に示した。

3－2　銅の存在下における**9**と炭化水素およびエーテルとの反応

銅粉（4.8g、0.075モル）を基質（0.5モル）に懸濁させ、窒素気流中で攪拌しながら、これに**9**（4g、0.025モル）を少しずつ滴下していった。エーテルとの反応は20℃で、炭化水素との反応は50℃で行なった。**9**を滴下し終ってから、さらに5時間攪拌した後沪過、沪液を減圧下で濃縮した。つづいて、残渣をガスクロマトグラフィーで分析した。

a）シクロヘキサン（**3g**）、ベンゼン（**3h**）、およびトルエン（**3i**）との反応で、それぞれ**11g**（0.06g）、**11h₁**（0.22g）、**11i₁**（0.97g）および**11i₂**（0.06g）を得た。

b）テトラヒドロフラン（**3b**）、テトラヒドロピラン（**3c**）および1,4－ジオキサン（**11d**）との反応で、**11b**（0.49g）、**11c₁**（1.17g）および**11d**（1.32g）を得た。

c）*cis*－1,4－ジメチルシクロヘキサンとの反応で、*cis*－**11**（0.05g）および *trans*－**11**（0.10g）を得た。*trans*－1,4－ジメチルシクロヘキサンとの反応で、*cis*－**11**（0.06g）および *trans*－**11**（0.11g）を得た。

3－3　銅の存在下における**9**とアルコールとの反応

銅粉（0.075モル）をエタノール（0.5モル）もしくは1－ブタノール（0.5モル）に懸濁させ、窒素気流中5～7℃で攪拌しながら、これに**9**（4g、0.025モル）を少量ずつ滴下した。**9**を滴下し終ってから、さらに5時間攪拌を続けた。後、沪過し、沪液を減圧下で濃縮、留出物をドライアイス－メタノール浴でドラップした。このトラップした溶液を2,4－ジニトロフェニルヒドラジン溶液に加え、含まれているアルデヒドをヒドラゾンとして単離した。

3－4　ニトロベンゼンの存在下における**9**と**3c**および**3i**との反応

銅粉（0.075モル）を基質（0.5モル）とニトロベンゼン（0.025モル）の混合物に懸濁させ、窒素気流中で攪拌しながら、これに**9**（4g、0.025モル）を少量ずつ滴下した。**3c**との反応は20℃で、**3i**との反応は50℃で行なった。滴下し終ってから、さらに5時間攪拌を続けた後、3－2で述べた方法で処理した。**3c**との反応で、**11c**$_1$（0.6g）を、**3i**との反応で、**11i**$_1$（0.38g）および**11i**$_2$（0.06g）を得た。

3－5.　銅粉存在下における*N*－クロロウレタン（**13**）と**3d**および炭化水素との反応

銅粉（0.075モル）を基質（0.5モル）に懸濁させ、窒素気流中で攪拌しながら、ジオキサンの場合は20℃で、炭化水素の場合は50℃で、N－クロロウレタン（**13**、3.1g，0.025モル）を少量ずつ滴下した。滴下終了後、さらに5時間攪拌を続けた後、3－2で述べた方法で処理した。

3dとの反応で、**11d**（0.8g）を得た。シクロヘキサン（**3g**）との反応で、**11g**（0.08g，1.8％）およびウレタン（**12**，50.0％）を得た。

cis－**3**との反応で、*cis*－**11**（0.06g，1.2％）、*trans*－**11**（0.1g，2.1％）および**12**（50.4％）を得た。*trans*－**3**との反応で、*cis*－**11**（0.05g，1.0％）、*trans*－**11**（0.08g，1.6％）および**12**（63.7％）を得た。

3－6.　塩化銅（I）の存在下における**9**および**13**と、**3d**ならびに炭化水素との反応

塩化銅（I）（7.5g，0.075モル）を基質（0.5モル）に懸濁させ、窒素気流中で攪拌しながら、**3d**の場合は20℃で、炭化水素の場合は50℃で、**9**（0.025モル）もしくは**13**（0.025モル）を少量ずつ滴下した後、3－2で述べた方法で処理した。

a）**9**と**3d**との反応で、**11d**（0.26g）を得た。*cis*－**3**との反応で、*cis*－**11**（0.06g，1.2％）、*trans*－**11**（0.09g，1.8％）および**12**（62.0％）を得た。*trans*－**3**との反応で、*cis*－**11**（0.09g，1.8％）、*trans*－**11**（0.15g，3.0％）および**12**（54.8％）を得た。

b）**13**と**3d**との反応で、**11d**（0.42g）を得た。

3－7　銅の非存下における**9**と**3d**および**3i**との反応

3d（0.5モル）もしくは**3i**（0.5モル）を窒素気流中でそれぞれ20℃および50℃に保ち攪拌しながら、これに**9**（0.05モル）を少量ずつ滴下した後、3－2で述べた方法で処理した。**3d**および**3i**との反応で、ウレタン（**12**）をそれぞれ0.80gおよび1.51gを得た。

3－8　各種金属の存在下における**9**と**3d**との反応

亜鉛、マグネシウム、鉄、スズをそれぞれ0.075モルを**3d**に懸濁させ、窒素気流中20℃で攪拌しながら、**9**（0.025モル）を少量ずつ滴下した後、3－2で述べた方法で処理した。

亜鉛およびマグネシウムの存在下で、**11d**をそれぞれ0.007gおよび0.37gを、**12**をそれぞれ0.33gおよび0.30gを得た。鉄およびスズの存在下で、**12**をそれぞれ0.47gおよび1.43gを得た。

3－9　炭化水素中におけるアジドギ酸エチル（**10**）の直接光分解

10（0.02モル）を炭化水素（0.5モル）に溶かした溶液を、窒素雰囲気下0℃で攪拌しながら、窒素の発生が認められなくなるまで低圧水銀灯（主波長2537Å）で内部照射した。ついで過剰の基質を減圧下で留去し、残渣についてガスクロマトグラフィーを行なった。

3gとの反応で、**11g**（1.36g）を得た。**3h**との反応で、**11h**$_1$（0.07g）および*N*－（エトキシカルボニル）アゼピン（**11h**$_2$，0.86g）を得た。**11h**$_2$ IR（neat, cm^{-1}）：1715（C＝O）。1655および1630（C＝C）。NMR（$CDCl_3$ τ）：3.88－4.82（C_6H_6，6H，m）、5.83（ester－CH_2，2H，q）、8.75（ester－CH_3，3H，t）。元素分析値 C，65.32；H，6.62；N，8.51％。$C_6H_{11}O_2N$としての計算値 C，65.44；H，6.71；N，8.48％。**3i**との反応で、**11i**$_1$（0.08g）、**11i**$_2$（0.13g）、**11i**$_3$（0.05g）、2－メチル－*N*－（エトキシカルボニル）アゼピン（**11i**$_4$，0.3g）、3－メチル－*N*－（エトキシカルボニル）アゼピン（**11i**$_5$，0.4g）および4－メチル－*N*－（エトキシカルボニル）アゼピン（**11i**$_6$，0.28g）を得た。**11i**$_4$：IR（neat，cm^{-1}）：1710（C＝O）、1650および1630（C＝C）。NMR（$CDCl_3$ τ）：3.65－4.37（C_6H_5，5H，m）、5.83（ester－CH_2，2H，q）、7.93（CH_3，3H，s）、8.71（ester－CH_3，3H，t）。元素分析値 C，67.21；H，7.25；N，7.76％。$C_{10}H_{13}O_2N$としての計算値

C，67.02； H，7.31； N，7.82％。**11i**$_5$：IR(neat, cm^{-1})：1715（C＝O），1660および1630（C＝C）。NMR（$CDCl_3$，τ）：3.90－4.70（C_6H_5，5H，m）、5.78（ester－CH_2，2H，q）、8.22（CH_3，3H，d，j＝1.5Hz）、8.68（ester－CH_3，3H，t）。元素分析値 C，66.92； H，7.41； N，7.94％。**11i**$_6$：IR(neat，cm^{-1})：1720（C＝O）、1660および1630（C＝C）。NMR（$CDCl_3$，τ）：3.90－4.86（C_6H_5，5H，m）、5.80（ester－CH_2，2H，q）、8.20（CH_3，3H，s）、8.70（ester－CH_3，3H，t）。元素分析値 C，67.30；H，7.21； N，7.95％。**11i**$_4$，**11i**$_5$，および**11i**$_6$ の1Rならびに NMRスペクトルは、2－、3－、および4－メチル－*N*－（メトキシカルボニル）アゼピン[34] のそれらと比較して決定した。

第3節　第5章の総括

銅および塩化銅(I)の存在下における*N*，*N*－ジクロロメタンスルホンアミド（**1**）あるいは*N*，*N*－ジクロロウレタン（**9**）と、エーテルならびに炭化水素との反応は、それぞれ*N*－置換メタンスルホンアミドおよび*N*－置換ウレタンを与える。環状エーテルと**1**あるいは**9**との反応は、エーテルのα－位置換体を優先的に与える。**1**と2－メチルブタンあるいは2，2－ジメチルブタンとの反応では、*N*－置換体として3級C－H結合への反応生成物だけであるが、メタンスルホニルアジド（**2**）の分解で生成するメタンタンスルホニルニトレンは1級，2級，3級各C－H結合に1：4.2：9.6の配向選択性をもって挿入される。**9**と芳香族炭化水素および環状エーテルとの反応では、アジドギ酸エチル（**10**）の分解でみられるアゼピンの生成およびC－O結合開裂生成物はみられない。*cis*－および*trans*－1，4－ジメチルシクロヘキサンと**1**、または**9**との反応では、いずれも3級C－H結合に対して非立体特異的に反応し、それぞれの*N*－置換アミドが生成する。これは、**2**または**10**の分解におけるニトレンの立体特異的挿入反応と対照的である。また、アルコールと**1**または**9**との反応では、いずれの反応においてもO－H結合への挿入生成物は得られない。この反応もニトレン反応とは

対照的である。以上の結果から、銅または塩化銅(I)の存在下におけるハロアミドの分解反応は、アジドの分解とは異なり、ニトレン中間体を生成せず、金属－ラジカル錯体を経て進行する。特に、1と環状エーテルとの反応では、α－置換スルホンアミドが比較的高収率で得られる。合成の操作は単純であり、副産物としてはメタンスルホンアミド以外にはほとんどなく、生成物の分離が簡単であり、分離したものは殆んど純粋である。2の分解で、これらの化合物を得るには、光照射や封管中100℃以上の加熱などの操作が必要であり、メタンスルホンアミド以外にタール状物質等の副産物が多く、目的物の分離にクロマトグラフィー等の操作が必要である。さらに、α－置換体の収率は1の反応にくらべて劣る。したがって、5員環，6員環エーテルのα－位に優先的にアミノ誘導体－官能基－を導入するには、アジドの分解よりも、合成の操作、生成物の分離ならびに収率の点ですぐれている1の反応の方において、より合成的価値を見い出せる。

ニトレンの示す反応のうちで、飽和炭化水素のC－H結合への挿入は、不活性分子に官能基の導入という点で合成的に価値がある。ニトレンの炭化水素の各級C－H結合への挿入の配向選択性は、ニトレンの種類により異なる。今、ニトレンの選択性の大きい順に並べてみると、フェニルニトレン〉シアノニトレン〉エトキシカルボニルニトレン〉メタンスルホニルニトレンの順になる。[35] 炭化水素の3級C－H結合へ優先的に官能基を導入したい場合は、選択性の大きいニトレンの反応を利用すればよい。しかし、ニトレンの反応では選択性が大きくても、2級，1級C－H結合への挿入はさけられない。その点、ハロアミドの反応では、ニトレン反応よりも選択性は大きく、殆んど3級C–H結合への反応生成物だけが得られるので、3級C－H結合への官能基の導入には、アジドよりもハロアミドを用いる方が一収率よくする工夫が必要であるが一有利なことがわかった。

引　用　文　献

1) R. Huisgen, D. Vossius, and M. Appl, Chem. Ber., **91**, 1, 12(1958).

2) W. von Doering and R. A. Odum, Tetrahedron, **22**, 81(1966).

3) R. A. Odum and M. Brenner, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2074(1966).

4) R. J. Sundberg, W. G. Adams, R. H. Smith, and D. E. Blackburn, Tetrhedron Lett., **1968**, 777.

5) E. Meyer and G. W. Griffin, Angew. Chem., **79**, 648(1967); J. S. Splitter and M. Calvin, Tetrahedron Lett., **1968**, 1445.

6) W. Lwowski and T. W. Mattingly, Jr., Tetrahedron Lett., **1962**. 277.

7) R. J. Cotter and W. F. Beach, J, Org. Chem., **29**, 751(1964); M. F. Sloan, T. J. Prosser, N. R. Newburg, and D. S. Breslow, Tetrahedron Lett., **1964**, 2945.

8) Y. Hayashi and D. Swern, Tetrahedron Lett., **1972**, 1921.

9) W. Lwowski, T. J. Maricich, and T. W. Mattingly, Jr., J. Am. Chem. Soc., **85**, 1200(1963).

10) D. S. Breslow and M. F. Sloan, Tetrahedron Lett., **1968**, 5349.

11) R. A. Abramovitch, T. D. Dailey, T. Takaya and V. Uma, J. Org. Chem., **39**, 340(1974).

12) T. Shingaki, N. Torimoto, M. Inagaki, and T. Nagai, Chem, Lett., **1973**, 1243.

13) N. Torimoto. T. Shingaki, and T. Nagai, Bull. Chem. Soc. Jpn., **50**, 1517(1977).

14) a) H. Nozaki, S. Fujita, H. Takaya, and R. Noyori, Tetrehedron, **23**, 45(1967).

b) N. Torimoto, T. Shingaki, and T. Nagai,

Bull. Chem. Soc. Jpn., **49**, 2572 (1976).

15) T. Shingaki, M. Inagaki, N. Torimoto, and T. Nagai, Chem Lett., **1972**, 1181.

16) R. A. Abramovitch, J. Roy, and V. Uma, Can. J. Chem., **43**, 3407 (1965).

17) J. F. Tilney-Basett, J. Chem. Soc., **1962**, 2517.

18) N. Torimoto, T. Shingaki, and T. Nagai, J. Org. Chem., **43**, 631 (1978).

19) D. S. Breslow, E. I. Edwards, E. C. Linsay, and H. Omura, J. Am. Chem. Soc., **98**, 4268 (1976).

20) 森　与一，辻　二郎，化学の領域　27巻　p.197 (1973).

21) T. Shingaki, M. Inagaki, M. Takebayashi, and W. Lwowski, Bull. Chem. Soc. Jpn., **45**, 3567 (1967).

22) A. G. Newcombe, Can. J. Chem., **33**, 1250 (1955).

23) M. T. Reagan and A. Nickon, J. Am. Chem. Soc., **90**, 4096 (1968).

24) J. A. Riddic and W. B. Bunger, "Organic Solvents" in "Techniques of Chemistry", Vol. VII, ed. by A. Weissberger, Wiley-Interscience, New York, N. Y. (1970).

25) W. Lwowski and T. W. Mattingly, Jr., J. Am. Chem. Soc., **87**, 1947 (1965).

26) W. Lwowski and T. J. Maricich, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3630 (1965).

27) T. Shingaki, M. Inagaki, N. Torimoto, and M. Takebayashi, Chem. Lett., **1972**, 155.

28) N. Torimoto, T. Shingaki, and T. Nagai, J. Org. Chem, **44**, 2585 (1979).

29) D. S. Breslow and E. I. Edwards, Tetrahedron Lett., **1967**, 2123.

30) N. Torimoto, T. Shingaki, and T. Nagai, Bull. Chem. Soc. Jpn. **50**, 2780 (1977).

31) T.A.Foglia and D.Swern, J.Am.Chem.Soc., **31**, 3625(1966)
32) D.Saika and D.Swern, J.Org.Chem., **33**, 4548(1968).
33) N.Torimoto, T.Shingaki, and T.Nagai, Bull.Chem.Soc.Jpn. **51**, 2983(1978).
34) L.A.Paquette, D.E.Kuhla, J.H.Barrett, and R.J.Haluska, J.Org.Chem., **34**, 2866(1969).
35) 竹林松二，新垣忠男　化学　第26巻　p.602(1971).

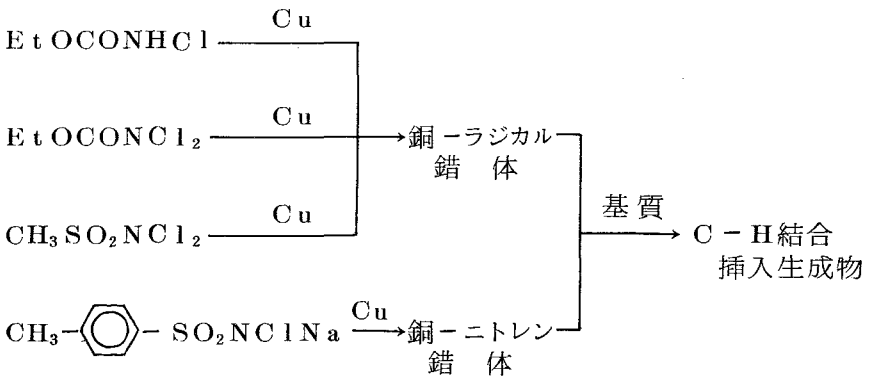
第 6 章　エーテルおよび炭化水素中におけるハロアミド塩の熱分解

1. 緒　　言

第4章で、ニトレン中間体の一般的な生成法について述べた。α－脱離による方法は、アジドの分解と共にニトレンの生成法としてよく知られている。しかし、α－脱離による方法には、ニトレン中間体の生成に疑問がもたれるものもある。第5章では、銅存在下におけるハロアミドの分解について述べた。エーテルおよび炭化水素中でのハロアミドの分解では、ニトレン中間体の生成は観察されず、中間体として銅－ラジカル錯体を経る機構を提出した[1)]。

Carr等[2)]は、銅の存在下におけるクロラミン－Tとジオキサンとの反応で、70％の収率でN－置換スルホンアミドを得たことから、中間体として銅－ニトレン錯体の形成を報告した。これは、ニトレン反応の典型的な反応の一つであるC－H結合への挿入が根拠となっている。しかし、別な観点から、この反応におけるニトレン生成の可否について詳しい研究はなされていない。筆者も、同一条件でクロラミン－Tとジオキサンとの反応を試み、71％の収率でN－置換スルホンアミドを得た。しかしながら、C－H結合への挿入だけではニトレン中間体が生成するという証明としては不十分である。殊に、エーテルのαC－H結合への反応はラジカルの再結合でも、N－置換スルホンアミドの形成が可能である。[3)]

以上述べたハロアミドおよびハロアミド塩の反応をスキーム6－1に要約する。



スキーム 6－1

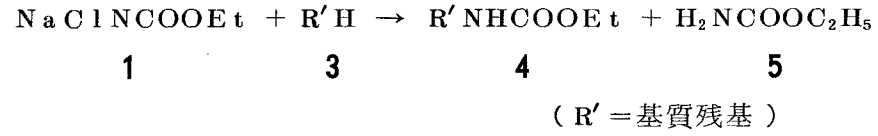
クロラミン－Tを用いた場合は、生成物をガスクロマトグラフィーで詳細に検討できない。そこで、クロラミン－Tに代るハロアミド塩として*N*－クロロ－*N*－ソジオウレタン（**1**）を用いた。この化合物と種々の基質との反応生成物はガスクロマトグラフィーによる分析が可能であり、生成物を詳細に検討することができる。そして、モノクロロウレタンならびにジクロロウレタンの反応生成物と共通の生成物を与えると共に、さらに**1**はニトレンを生成するアジドギ酸エチルと比較できるところに利点がある。

1は、スキーム６－１に示した化合物とは異なり、銅が存在しなくても*N*－置換ウレタンを与える。　本章では、**1**を各種基質中で分解を行ない、アジドギ酸エチル（**2**）の直接光分解結果と比較しながら、**1**の分解におけるニトレン中間体の生成の可否について検討した。

2. 結果と考察

２－１　*N*－クロロ－*N*－ソジオウレタンと環状エーテルおよび炭化水素との反応

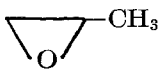
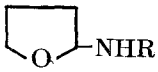
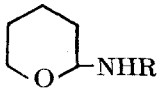
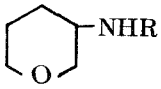
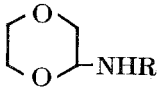
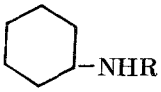
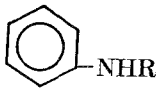
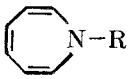
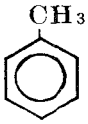
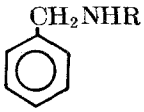
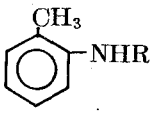
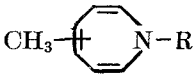
エーテルもしくは炭化水素に*N*－クロロ－*N*－ソジオウレタン（**1**）を懸濁させ、窒素雰囲気下で攪拌した。各反応において置換ウレタン（**4**）およびウレタン（**5**）が得られた。



（R′＝基質残基）

生成物**4**および**5**は、それぞれアジドギ酸エチル（**2**）の分解で生成したエトキシカルボニルニトレンのC－H結合への挿入生成物および水素原子引き抜き生成物に相当する。各反応における生成物の収率を、**2**の直接光分解結果[3~5]と共に表６－１に示す。

表6－1　**1**とエーテルおよび炭化水素との反応

基質 **3**		生成物 (%)[a] **4**		**5**
(a)		(a) $CH_2{=}CHCH_2ONHR$[b]	ND[c] (21.0)	14.3 (12.0)
(b)		(b) 	12.0 (25.0)	65.0 (21.0)
(c)		(c_1) 	15.0 (25.0)	
		(c_2) 	ND (5.0)	63.7 (16.0)
(d)		(d) 	39.6 (32.8)	49.0 (22.2)
(e)		(e) 	1.0 (32.0)	44.7 (15.0)
(f)		(f_1) 	2.0 (1.7)	
		(f_2) 	ND (20.8)	33.0 (7.6)
(g)		(g_1) 	2.6 (1.8)	
		(g_2) 	1.0 (3.6)[d]	
		(g_3) 	ND (21.8)[e]	31.3 (5.0)

（　）内の値はアジドの光分解結果を示す
a）使用した**1**あるいは**2**を基準に計算
b）R＝OCOC$_2$H$_5$
c）ND：検出されなかった
d）さらに、*N*－（*p*－トリル）ウレタンが1.1％の収率で得られる
e）2－（6.7％），3－（8.9％），4－（6.2％）メチル－*N*－カルベトキシアゼピンの合計の収率を示す

テトラヒドロフラン（**3b**），テトラヒドロピラン（**3c**）および1,4－ジオキサン（**3d**）との反応では、α－置換ウレタンが優先的に生成した。この傾向はアジド（**2**）の分解においてもみられる。[3,4] ところが、**3c**との反応で、β－置換ウレタン（**4c**$_2$）が生成せず、また、プロピレンオキサイド（**3a**）と**2**との反応で得られるC－O結合開裂生成物（**4a**）は、**1**との反応では得られなかった。**4a**は一重項エトキシカルボニルニトレンによるO－Nイリド中間体を経て形成される。[3,4] したがって、エーテルのC－O結合開裂生成物は一重項ニトレンの典型反応と考えられる。芳香族炭化水素であるベンゼン（**3f**）および（**3g**）との反応では、アゼピンは検出されなかった。アゼピンは、一重項ニトレンの芳香族二重結合への付加につづくC－C結合の開裂により生成する。[6] したがって、C－O結合開裂生成物およびアゼピンが生成しないことは、**1**の分解反応において、一重項エトキシカルボニルニトレンが生成していないことを意味する。

2－2　銅の存在下における*N*－クロロ－*N*－ソジオウレタンと環状エーテルならびに炭化水素との反応

ジメチルスルホキシド中でクロラミン－Tを熱分解する場合、銅の存在下ではスルホキシイミンが80％の収率で得られるが、銅の非存在下ではその収率は6％に低下する。[2] そこで、**1**の反応における銅の効果を調べるために、銅の存在下で**1**の分解を試みた。結果を表6－2に示す。

表6－2　銅の存在下における**1**と環状エーテルおよび炭化水素との反応

基質 **3**	生成物（％）[a] **4**	**5**
3b	**4b** 26.6	66.2
3c	**4c**$_1$ 28.7	61.4
3d	**4d** 44.8	46.1
3e	**4e** 2.0	50.8
3f	**4f**$_1$ 3.0	41.0
3g	**4g**$_1$ 3.0	
	4g$_2$ 1.0	47.6

a）　使用した**1**を基準に計算

銅の非存在下における反応と同じ生成物が得られた。ただ、銅の存在下における反応の方が僅かに収率は良い。芳香族炭化水素との反応では、銅の非存在下の場合と同じく、アゼピンは生成しない。**1**の反応では、クロラミン－Tの反応[2)] の場合と異なり、銅はそれ程顕著な影響を示さない。

2－3　*N*－クロロ－*N*－ソジオウレタンとアルコールとの反応

アルコールO－H結合への挿入は、一重項ニトレンの典型的な反応の1つと考えられる。そこで、**1**とアルコールとの反応を行なった。**1**とエタノールとの反応では、銅の存在下で73.1％、非存在下では81.8％のウレタンが得られた。また、**1**と1－ブタノールとの反応では、銅の存在下で96.3％、非存在下で 73.1 ％のウレタンが得られた。 エタノールとの反応ではアセトアルデヒドが、1－ブタノールとの反応ではブチラルデヒドが得られたが、O－H結合への挿入生成物は得られなかった。他方、エタノールおよび1－ブタノール中**2**の直接光分解では、O－H結合への挿入生成物である*N*－エトキシウレタンおよび *N*－ブトキシウレタンがそれぞれ11.0％および27.0％の収率で得られる。[4)] このO－H結合への挿入生成物は、一重項ニトレンによるO－Nイリド機構で形成され、三重項ニトレンやその他のラジカルでは形成されない。それ故、アルコールとの反応においても、**1**の分解における一重項ニトレンの生成は否定される。

2－4　ラジカル禁止剤の存在下における*N*－クロロ－*N*－ソジオウレタンの反応

以上述べた結果は、**1**の反応では、ラジカル性をもつ中間体が生成していると考えられる。そこで、ラジカル禁止剤であるニトロベンゼンおよびハイドロキノンを添加して、**1**とジオキサン（**3d**）との反応を行なった。結果を表6－3に示す。

ニトロベンゼンを添加すると、*N*－置換ウレタン（**4d**）およびウレタン共にその収率が減少した。また、ハイドロキノンを添加するとウレタンだけが高収率で得られた。アジド(**2**)の分解では、第5章第2節で述べたように、ニトロベンゼンやイオウなどのラジカル禁止剤を添加すると、一重項エトキシカルボニルニトレンのC－H結合への挿入生成物は増加し、三重項ニトレンの引き抜き生成物であるウレタンは減少する。

ラジカル禁止剤の存在下における反応から**1**の分解反応では一重項ニトレ

表６－３　ラジカル禁止剤の存在下における**1**と**3d**との反応

ラジカル禁止剤	生成物 (%)[a]			
	4d		**5**	
	Cuの非存在	Cuの存在	Cuの非存在	Cuの存在
なし	39.6	44.8	49.0	46.1
ニトロベンゼン	14.3	18.2	28.6	32.3
ハイドロキノン	ND[b]	ND	64.9	77.6

a）　使用した**1**を基準に計算
b）　ND：検出されなかった

ンの生成は認められず、ラジカル性の強い中間体が関与していると考えられる。

２－５　テトラクロロエチレンの存在下における反応

Breslow等[7]により、三重項ニトレンの捕促剤としてテトラクロロエチレンが用いられている。**1**の分解における三重項エトキシカルボニルニトレンの生成の可否に関する知見を得るために、テトラクロロエチレンの存在下で**1**とジオキサン（**3d**）との反応を試みた。結果を表６－４に示す。

表６－４　**1**と**3d**との反応におけるテトラクロロエチレンの効果

モル比		生成物 (%)[a]	
ジオキサン	テトラクロロエチレン	**4d**	**5**
100	0	44.8	46.1
50	50	16.0	24.9
30	70	11.4	9.8
10	90	6.8	5.6

a）　使用した**1**を基準に計算

テトラクロロエチレンの濃度が大きくなるにしたがって、*N*－置換ウレタン（**4d**）の収率は低下する。したがって、**1**の分解において三重項ニトレンが生成しているとみなすこともできる。炭化水素C－H結合には三重項ニトレンは挿入されないが、エーテルのαC－H結合にはラジカルの再結合により挿入される。[3,4]

2－6　*N*－クロロ－*N*－ソジオウレタンとオレフィンとの反応

エトキシカルボニルニトレンは二重結合に対して一重項状態では立体特異的に付加し、三重項状態では非立体特異的に付加してアジリジンとなる。[8]注

そこで、**1**のオレフィンに対する挙動を知るために、銅存在下、**1**とシクロヘキセンとの反応を行なった。結果を**2**の光分解結果と共に表6－5に示す。

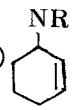
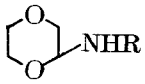
シクロヘキセン中での分解においても、また、ジオキサンあるいはジクロロエタンで希釈したシクロヘキセン中での分解においてもアジリジンは得られなかった。他方、**2**の直接光分解では、高収率でエトキシカルボニルニトレンの付加物が得られた。したがって、**1**の反応における一重項ならびに三重項ニトレン共に、その生成は認められない。

2－7　*N*－クロロ－*N*－ソジオウレタンと*cis*－および*trans*－2,5－ジメチルテトラヒドロフランとの反応

1の反応における立体化学的な知見を得るために、*cis*－および*trans*－2,5－ジメチルテトラヒドロフラン（*cis*－**3**および*trans*－**3**）中での**1**の分解を行なった。結果を**2**の熱分解および光分解[3]の結果と共に、表6－6に示す。

1と*cis*－または*trans*－**3**のいずれの反応においても、αC－H結合への反応生成物である*cis*－**4**と*trans*－**4**の混合物が得られた。しかし、開環生成物（**6**）は得られなかった。他方、**2**の熱分解および光分解においても、*cis*－**4**と*trans*－**4**の混合物が得られる。すなわち、**1**，**2**ともに非立体特異的に生成物を与える。**2**の分解における*cis*－**4**および*trans*－**4**は第1章 第1節で述べたように、一重項エトキシカルボニルニトレンよりO－Nイリド機構を経て生成する。[3]また、三重項ニトレンによるラジカル再結合機構でも生成する。[4]開環生成物（**6**）は、一重項ニトレンによるO－Nイリド機構だけで生成する。[3]

表６－５　銅粉存在下における**1**とシクロヘキセンとの反応

基質ならびに希釈剤	生成物 (%) a)			
	N−R b)			**5**
	ND c)	2.5	−	64.3
	(77.5)	(12.5)	−	(4.1)
+	ND	1.9	1.0	50.0
(1.0 : 0.5)				
$+C_2H_4Cl_2$	ND	痕跡	−	55.1
(0.5 : 0.5)				

(　) 内の値は**2**の直接光分解結果を示す。
a)　使用した**1**および**2**を基準に計算
b)　R＝OCOC_2H_5
c)　ND：検出されなかった

注）

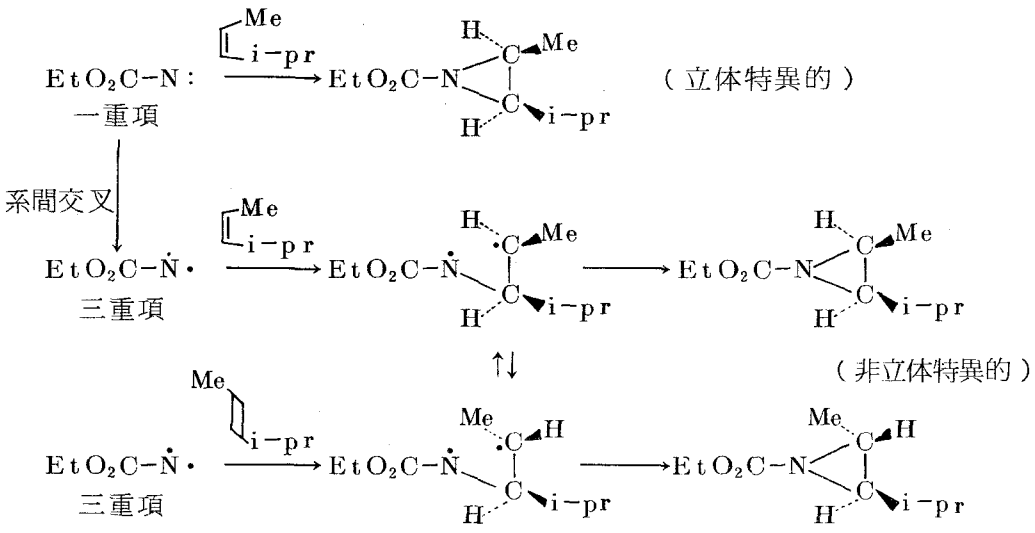
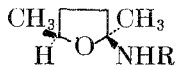


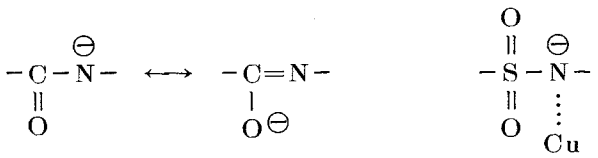
表6－6　**1**および**2**と*cis*－**3**ならびに*trans*－**3**との反応

基質			生成物収量(%)[9]			
3			b) (*cis*－**4**)	 (*trans*－**4**)	$CH_2=CH(CH_2)_2CH(CH_3)ONHR$ **6**	**5**
cis－**3**	**1**		8.2	12.3	ND	63.8
	2	光分解	8.0	13.0	ND	54.0
		熱分解	5.3	7.8	ND	76.4
trans－**3**	**1**		6.0	12.3		61.5
	2	光分解	8.0	11.0	12.0	53.0
		熱分解	5.0	7.1	2.6	53.8

a）　使用した**1**および**2**を基準に計算
b）　R＝$OCOC_2H_5$
c）　ND：検出されなかった

1の反応においては、クロラミン－Tの場合とは異なり、ニトレンの生成は認められず、ラジカル性を強く示す中間体を経て反応が進行する。

1の反応における銅の存在は、クロラミン－Tの場合にくらべてそれ程強く影響をおよぼさない。この違いはつぎのように説明できる。**1**には、**7**に示すような共鳴が考えられる。その結果、**1**の窒素原子は銅に容易に配位することはできない。他方、クロラミン－Tの窒素原子はイオウのd－オービタル拡大以外に共鳴が考えられず、したがって銅へ容易に配位し、錯体**8**を生成する。



7　　**8**

2－8　N－クロロ－N－ポッタシオウレタンとジオキサンとの反応

1.の反応との差異を調べるために、銅の存在下で、N－クロロ－N－ポッタシオウレタン（**9**）と**3**dとの反応を行なった。**4**dおよびウレタンがそれぞれ35.1％および32.2％の収率で得られた。収率においてナトリウム塩とカリウム塩との間に差異は見い出せなかった。

3. 実験の部

測定装置および測定方法は第1章で述べた通りである。

3－1　原　　料

N－クロロ－N－ソジオウレタン（**1**）およびN－クロロ－N－ポッタシオウレタン（**9**）は、Saika等の方法[9]により、それぞれN－クロロウレタンと水酸ナトリウムおよび水酸化カリウムから合成した。このナトリウム塩およびカリウム塩の純度は、ヨードメトリー法により決定した。[9] cis－および$trans$－2,5－ジメチルテトラヒドロフランの合成は第1章で述べた。[3] プロピレンオキサイド，テトラヒドロフラン，テトラヒドロピラン，1,4－ジオキサン，ベンゼン，トルエン，シクロヘキサン，シクロヘキセン，エタノールおよび1－ブタノールは、それぞれ市販品を常法[10]により精製した後

実験に用いた。銅粉，塩化銅(1)，ニトロベンゼンおよびハイドロキノンは、市販特級品を精製せずに用いた。

3－2　**1**と環状エーテルおよび炭化水素との反応

1（0.02モル）を基質（0.5モル）に懸濁させ、窒素雰囲気下で攪拌した。温度は、エーテルの場合50℃で、炭化水素の場合70℃で反応させ、反応液の一部をとってヨウ化カリ溶液に加えてもも早やヨードが析出しなくなった点を反応の終点とした。反応が終ってから、反応混合物を濾過し、濾液を減圧下で濃縮した。得られた残渣についてガスクロマトグラフィーで分析した。

a）テトラヒドロフラン（**3b**），テトラヒドロピラン（**3c**）およびジオキサン（**3b**）との反応で、それぞれ**4b**（0.49g），**4c**$_1$（0.65g）および**4d**（1.72g）を得た。

b）シクロヘキサン（**3e**），ベンゼン（**3f**）およびトルエン（**3g**）との反応で、**4e**（0.03g），**4f**$_1$（0.07g），**4g**$_1$（0.09g）および**4g**$_2$（0.04g）を得た。

生成物**4b**，**4c**および**4d**の1RおよびNMRスペクトルは第1章に示した。[3,4] **4e**，**4f**$_1$，**4g**$_1$，および**4g**$_2$の1RおよびNMRスペクトルは第5章に示した。

3－3　銅粉の存在下における**1**と環状エーテルならびに炭化水素との反応

3－2で述べた**1**と基質との反応に、銅粉（0.02モル）を加えて反応を行なった。反応後、3－2で述べた方法で処理した。

a）**3b**，**3c**および**3d**との反応で、それぞれ**4b**（1.06g），**4c**$_1$（1.24g）および**4d**（1.96g）を得た。

b）**3e**，**3f**および**3g**との反応で、**4e**（0.07g），**4f**$_1$（0.13g），**4g**$_1$（0.013g）および**4g**$_2$（0.05g）を得た。

3－4　**1**とアルコールとの反応

銅粉の非存在下および存在下（0.02モル）で、**1**とエタノール（0.5モル）または1－ブタノール（0.5モル）に懸濁させ、窒素雰囲気下50℃で攪拌した。反応終了後、反応混合物を濾過し、過剰の基質および揮発性物質であるアルデヒドをドライアイス－メタノール浴でトラップしながら減圧濃縮した。トラップした溶液を2,4－ジニトロフェニルヒドラジン溶液に加え、

アルデヒドをヒドラゾンにして単離した。

3－5　ラジカル禁止剤の存在下における**1**と**3d**との反応

1とジオキサン（**3d**）との反応に、ラジカル禁止剤（0.02モル）を加え、銅粉の非存在下および存在下（0.02モル）で反応させた。生成物**4d**が、銅粉の非存在下および存在下でそれぞれ0.62gおよび0.80g得られた。

3－6　**1**とジオキサン－テトラクロロエチレンとの反応

1（0.02モル）と銅粉（0.02モル）を**3d**とテトラクロロエチレンの混合物に懸濁させ、窒素雰囲気下50℃で攪拌した。後、反応混合物を3－2で述べた方法で処理した。テトラクロロエチレン中**3d**の濃度が50％、30％、10％の反応で、**4d**がそれぞれ0.56g、0.40gおよび0.24g得られた。

3－7　**1**とシクロヘキセンとの反応

1（0.02モル）および銅粉（0.02モル）を、シクロヘキセン，シクロヘキセン－ジオキサン混合物あるいはシクロヘキセン－ジクロロエタン混合物に懸濁させ、窒素雰囲気下70℃で反応させた。反応後、3－2で述べた方法で処理した。

シクロヘキセンとの反応で、3－シクロヘキセニルウレタン（0.084g）を得た。シクロヘキセンとジオキサンの1モル：0.5モルの混合物との反応で、3－シクロヘキセニルウレタン（0.04g）および**4d**（0.035g）を得た。3－シクロヘキセニルウレタン：IR（neat，cm^{-1}）：3320（NH），1700（C＝O），1650および1510（C＝C），1240（C－O）。NMR（CCl_4，τ）：4.32（CH＝CH，2H，m），5.30（NH，1H，bs），5.94（CH，1H，m），5.94（ester－CH_2，2H，q），8.02および8.29（ring 4－，5－，6－CH_2，6H，m），8.80（ester－CH_3，3H，t）。元素分析値C，63.68；H，8.81；N，8.26％。$C_9H_{15}O_2N$としての計算値C，63.88；H，8.94；N，8.28％。1RおよびNMRスペクトルはLwowski等[12]のデータとよい一致を示した。

3－8　**1**と*cis*－**3**および*trans*－**3**との反応

銅粉の存在下で**1**と*cis*－**3**および*trans*－**3**との反応を、3－2で述べた方法で行ない処理した。*cis*－**3**との反応で、*cis*－**4**（0.38g）お

および *trans*－**4**（0.58g）を得た。*trans*－**3**との反応で、*cis*－**4**（0.28g）および *trans*－**4**（0.58g）を得た。*cis*－**4**および*trans*－**4**の1Rおよび NMRスペクトルは第1章第1節に示した。[3)]

3－9　シクロヘキセン中におけるアジドギ酸エチル（**2**）の直接光分解

2（5.0g，0.043モル）をシクロヘキセンに溶かした溶液を、窒素雰囲気下0℃で攪拌しながら、窒素の発生が認められなくなるまで低圧水銀灯（主波長2537Å）で内部照射した。反応後、過剰の基質を減圧下で留去し、残渣についてガスクロマトグラフィーを行なった。3－シクロヘキセニルウレタン（0.91g）および7－カルベトキシ－7－アザビシクロ〔4.1.0〕ヘプタン（5.63g）を得た。　7－カルベトキシ－7－アザビシクロ〔4.1.0〕ヘプタン：IR（neat，cm^{-1}）：1720（C＝O），1224（C－O）。NMR（CCl_4，τ）：5.95（ester－CH_2，2H，q），7.47（ring 1－，6－CH，2H，m），8.14（ring 2－，5－CH_2，4H，m），8.38－8.83（ring 3－，4－CH_2，4H，m），8.78（ester－CH_3，3H，t）。元素分析値C，63.64；H，8.79；N，8.24％。1RおよびNMRスペクトルはLwowski等[12)]のデータとよい一致を示した。

3－10　**2**の *cis*－**3**および *trans*－**3**中における熱分解

2（0.013モル）を *cis*－**3**あるいは *trans*－**3**（0.2モル）に溶かした溶液を封管中120℃で8時間加熱した。後、過剰の基質を減圧下で留去し、残渣についてガスクロマトフィーを行なった。

cis－**3**との反応で、*cis*－**4**（0.13g）および *trans*－**4**（0.19g）を得た。*trans*－**3**との反応で、*cis*－**4**（0.12g），*trans*－**4**（0.17g）および開環生成物である *N*－1－メチル－3－ペンテニルオキシカルバミン酸エチル（0.058g）を得た。　この開環生成物の1RおよびNMRスペクトルは第1章第1節に示した。[3)]

3－11　*N*－クロロ－*N*－ポッタシオウレタン（**9**）と**3d**との反応

9（0.02モル）および銅粉（0.02モル）を**3d**（0.5モル）に懸濁させた溶液を、窒素雰囲気下50℃で攪拌した。反応終了後、3－2で述べた方法で処理し、**4d**（1.40g）を得た。

4. 第6章の総括

N－クロロ－*N*－ソジオウレタン（**11**）を環状エーテルおよび炭化水素中で熱分解すると、*N*－置換ウレタン（**4**）およびウレタン（**5**）が生成した。**1**の分解における銅の影響を調べるために、銅の存在下環状エーテルおよび炭化水素中で、**1**の熱分解を試みた。結果は、銅－ニトレン錯体を生成するクロラミン－Tの場合と大きく異なり、**1**の分解における銅の効果は殆んど認められず、僅かに**4**の収率が増加するにすぎない。環状エーテルとの反応では、α－置換ウレタンが優先的に生成したが、側鎖をもつ環状エーテルとの反応ではC－O結合開裂生成物が得られなかった。また、芳香族炭化水素との反応でもアゼピンは得られなかった。これとは対照的に、アジドギ酸エチル（**2**）の光分解におけるニトレン反応では、C－O結合開裂生成物およびアゼピンが生成する。**1**とアルコールとの反応では、**2**におけるニトレン反応とは異なり、O－H結合への挿入生成物は得られなかった。ラジカル禁止剤であるニトロベンゼンの存在下における**1**の反応では、**4**および**5**共に収率は減少し、ハイドロキノン存在下では**4**は生成せず、**5**だけが得られた。三重項ニトレンを捕促するテトラクロロエチレンで、ジオキサンを希釈した種々の濃度の溶液中で**1**を分解すると、ジオキサンの濃度の減少とともに、**4**および**5**の濃度が減少した。シクロヘキセン中での**1**の分解では、二重結合への付加物であるアジリジンは得られなかった。これに対し、**2**の光分解では、ニトレン（一重項および三重項）の二重結合への付加物が高収率で得られる。*cis*－および*trans*－2,5－ジメチルテトラヒドロフラン中での**1**の分解では、**2**の光分解と同様、それぞれの反応においてα－置換ウレタンが非立体特異的に得られた。以上の結果から、銅の存在下および非存在下における**1**の熱分解では、クロラミン－Tの銅存在下における熱分解とは異なり、ニトレン中間体の生成は認められず、ラジカル性を強く示す中間体を経て反応が進行するものと考えられる。

1の反応は、炭化水素のC－H結合に対する反応性は小さいが、エーテルのαC－H結合に対する反応性は、アジドの反応性とそれ程変らず、ジオキサンの場合は、むしろ**1**の方が反応性が大きい。また、アジドの光分解または熱分解ではタール状の副産物が多いが、**1**の分解ではタールなどの副産物は少ない。したがって、エーテルα－位にアミノ誘導体を導入するには、ア

ジドの熱または光分解を利用するよりも、**1**を用いた方が目的物の単離が容易である。また、銅存在下におけるクロラミンーTの分解では、6員環、5員環エーテルのα－置換体が高収率で得られる。したがって、6員環、5員環エーテルのα－位へのアミノ誘導体の導入には、クロラミンーTの分解を利用することができる。

引　用　文　献

1) N. Torimoto, T. Shingaki, and T. Nagai, Bull. Chem. Soc. Jpn., **51**, 2983 (1978).

2) D. Carr, T. P. Seden, and R. W. Turner, Tetrahedron Lett., **1969**, 477.

3) N. Torimoto, T. Shingaki, and T. Nagai, Bull. Chem. Soc. Jpn., **49**, 2572 (1976).

4) N. Torimoto, T. Shingaki, and T. Nagai, Bull. Chem. Soc. Jpn., **50**, 1517 (1977).

5) N. Torimoto, T. Shingaki, and T. Nagai, Bull. Chem. Soc. Jpn., **51**, 2983 (1978).

6) W. Lwowski and T. J. Maricich, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3630 (1965).

7) D. S. Breslow and E. I. Edwards, Tetrahedron Lett., **1967**, 2123.

8) J. S. McConaghy, Jr., and W. Lwowski, J. Am. Chem. Soc., **89**, 4450 (1967).

9) D. Saika and D. Swern, J. Org. Chem., **33**, 4548 (1968).

10) J. A. Riddic and W. B. Bunger in "Techniques of Chemistry", Vol. VII, Weissberger, ed., Wiley-Interscience, New York, 1970.

11) N. Torimoto, T. Shingaki, and T. Nagai, Bull Chem. Soc. Jpn., **51**, 2983 (1978).

12) W. Lwowski and T. W. Mattingly, Jr., J. Am. Chem. Soc., **87**, 1947 (1965).

総　　括

ニトレンの生成源といわれているアジド、イリドおよびハロアミドを、炭化水素およびヘテロ化合物中で、熱分解（銅の存在下を含む）、直接光分解および光増感分解を行ない、それらの反応性を詳細に検討して以下に要約するような知見を得た。

まず第１章では、アジドギ酸エチルをエーテル中で直接光分解および光増感分解を行なった結果、エトキシカルボニルニトレンが生成し、一重項状態で各種エーテルの酸素原子とO－Nイリド中間体を形成して、αC－H結合に優先的に挿入されることを提唱した。この場合、挿入機構はラジカル的であり、一方、三重項ニトレンもラジカル機構でαC－H結合に挿入されることがわかった。

第２章においては、アジドギ酸エチルのアルコール中での直接光分解ならびに光増感分解を行なうことにより、前章のO－Nイリドを経由する機構をさらに確めた。すなわち、アルコールのO－H結合に、ニトレンは一重項状態で選択的に挿入されるが、三重項状態では挿入されないことを確認した。

第３章では、メタンスルホニルアジドの炭化水素中での光増感分解を行なった結果、熱分解や直接光分解におけるニトレン反応と同一生成物である*N*-置換メタンスルホンアミドおよびメタンスルホンアミドが得られたが、この場合、直接光分解よりも配向選択性が大きいことが判明した。この大きな選択性および立体特異性の追求から、この増感分解におけるC－H結合への挿入はニトレン機構を経由せず三重項アジドによるラジカル機構で進行することを認めた。

第４章では、アジドの代わりに、前駆体として*S*，*S*－ジメチル－*N*－（エトキシカルボニル）スルフィミド（イリド）を選び炭化水素および環状エーテル中での直接光分解について検討した。このイリドの直接光分解では、アジドの分解の場合と同じく、エトキシカルボニルニトレンが生成し、このニトレンがエーテルのαC－H結合およびアルコールのO－H結合にO－Nイリド中間体を経て挿入される。すなわち、S－NイリドからO－Nイリドへの交換を経て反応が進行する。さらに、このイリドから生成するニトレンは、炭化水素のC－H結合に立体特異的に挿入されることが判明した。

第5章では、N，N－ジクロロメタンスルホンアミドおよびN，N－ジクロロウレタンの、銅ならびに塩化銅(1)の存在下における熱分解について検討した結果を述べた。これらの反応においては、ニトレン中間体の生成は認められず、C－H結合との反応ならびに水素原子引き抜き反応は、銅－ラジカル錯体により進行する機構を新しく提唱した。このハロアミドの反応を利用すると、アジドの場合よりも、環状エーテルのα－位へ収率よく官能基を導入することができる。さらに、このハロアミドの反応は、ニトレン反応と比較して、炭化水素の各級C－H結合に対する選択性が大きいので、3級C－H結合へ官能基を導入するのに有利である。

第6章では、N－クロロ－N－ソジオウレタンについて、銅の存在および非存在下、炭化水素ならびにエーテル中での熱分解を行ない、第5章の結果と比較検討した。この反応でも、ニトレン中間体の生成は認められず、C－H結合との反応および水素原子引き抜き反応は、ニトレン以外のラジカル性の強い中間体を教て進行し、この場合、銅存在下における反応は、第5章において提唱した銅－ラジカル錯体機構を支持する結果を与えた。

以上述べたように、一般にニトレン生成源と考えられてきたアジドのなかには、反応条件を異にして詳細に検討してみると、ニトレン中間体を経由せずに、他のニトレン類似中間体を教て反応が進行する場合がある。また、アジド以外の前駆体を用いて分解を行なうと、ニトレンだけでなく、ニトレン類似中間体を生成することが判明した。これらのニトレン類似中間体は、いずれもニトレンよりも反応性に優る結果を示した。

本研究で得られたニトレンおよびニトレン類似中間体の示す反応性に関する知見が、有機反応機構のみならず、合成化学の分野にも寄与するところがあれば幸いである。

謝　　辞

本研究について終始御懇切な御指導と御鞭撻を賜わりました大阪大学教養部永井利一教授に謹しんで感謝の意を表します。

本著を完成するにあたり、御高見を賜わりました大阪大学工学部吉川彰一教授，岡原光男教授に心から深く感謝申し上げます。

本研究をはじめるにあたって、その道を開いていただき、終始研究の進め方について御助言や御援助を与えられました大阪大学教養部新垣忠男博士に心から御礼申し上げます。

また、実験に際して数々の御助言をいただきました永井研究室の稲垣正夫氏をはじめ、同研究室の皆様方に厚く御礼申し上げます。

本研究のために種々の御便宜をいただきました大阪府科学教育センター研修第一部長荒川久雄博士，同化学教室長松本昭博士ならびに化学教室の皆様方に心から御礼申し上げます。