で述べた*8。すなわち、前報図2ではメチル基と *n*-アルキル基（エチル基、*n*-プロピル基など）とに対応する点を結んだ直線はシクロヘキシル基やイソプロピル基に対応する点を通過した。これはマイケル型付加反応の律速段階がアニオンのβ攻撃であり、遷移状態における立体配座が酸加水分解のそれに比較的似ているためであろうと解釈したのであった。

しかし、Diels-Alder 反応の場合には、シクロヘキシル基やイソプロピル基に対応する点は図4に示すようにメチル基-*n*-アルキル基直線から大きく偏倚し、活性化エントロピーが異常に小さくなっている。これは Diels-Alder 反応の遷移状態においてジェノフィルとジエンとの重なり合った構造を支持する実験結果ではないかと思われる。すなわち、重なり合った構造では活性化エントロピーに及ぼすα置換基の影響も、二重結合に対する単純なβ攻撃の場合とはいじむしく異なってくるのであろう。始原系においてはアクリルエステルの二重結合と置換基を結ぶ単結合のまわりの置換基の運動自由度は立体的に妨げられてはいないが、遷移状態においては両端のベンゼン環のためにα-アルキル置換基が大きくなるにつれて自由度がより小さくなり、さらに反応中心の近くに分岐を持つアルキル基ではこの効果はとくにいじむしくなるのであろう。Diels-Alder 反応の機構については、いまだに同時付加¹⁶⁾か、二段階付加¹⁷⁾かについて議論のわかれていているところであるが、上に述べた実験結果

*8 ただし、イソブチルおよび *sec*-ブチル置換体に対応する点は直線からはずれる。前報図2を参照

図4 $\Delta\Delta S^\ddagger$ (Diels-Alder 反応) と E_s との関連性

からして、筆者らはやはり同時付加の可能性の方が大きいものと考えている。

本研究を行なうに当り助言をいただいた藤尾亮太氏に感謝します。

- 16) S. Seltzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1534 (1965); J. A. Berson, A. Remanick, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 4947 (1961).
- 17) M. J. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2673 (1963); R. B. Woodward, T. J. Katz, *Tetrahedron*, 5, 70 (1959).

cis-, *trans*-1, 2- および 1, 1-ジフタルイミドエチレンの臭素付加反応*1

(昭和40年11月29日受理)

柘植 乙彦・柳

澄・福原 正司*2

cis- および *trans*-1, 2-ジフタルイミドエチレンの臭素付加反応を種々の条件下に検討したが、本付加反応は誘電率の低い溶媒中では *cis* 体からも *trans* 体からも主として *meso*-1, 2-ジブロム体を与え、溶媒の誘電率が高くなるにつれて DL-1, 2-ジブロム体の生成比が増加して、一般の不飽和結合の臭素付加反応のような立体特異性を示さなかった。このような現象は Roberts, Kimball らによって提唱されたプロモニウムイオン中間体説では説明できず、著者らはフタルイミド基によるカルボニウムイオンの安定化とフタルイミド基の立体的効果を考慮して、本反応に対してカルボニウムイオン中間体を経る機構を提唱した。

他方、1, 1-ジフタルイミドエチレンの臭素化では不飽和結合への臭素の付加反応は認められず、臭素が置換した 1, 1-ジフタルイミド-2-ブロムエチレンが生成して芳香族性類似の性質を示した。

1 緒 論

不飽和結合への臭素のイオン付加反応では *cis* 体からは DL 体を、*trans* 体からは *meso* 体を立体特異的に生成することが認められ、一般に Roberts, Kimball らによって提唱されたプロモニウムイオン中間体説¹⁾ により説明されている。

さきに、著者らは *cis*-, *trans*-1, 2- および 1, 1-ジフタルイミドエチレンなどの合成や二、三の性質について報告したが²⁾、今回、これら化合物の臭素付加反応について検討したところ立体特異性を示さず、所謂プロモニウムイオン中間体説によっては説明できないで、むしろカルボニウムイオン中間体を経る機構の方が妥当であるという結果を得た。また、1, 1-ジフタルイミドエチレ

*1 本報を「*N*-不飽和化合物に関する研究(第2報)」とする。前報は文献2)

*2 Otohiko TSUGE, Kiyoshi YANAGI, Shōji FUKUHARA 九州大学生産科学研究所：福岡市箱崎。

1) I. Roberts, G. E. Kimball, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 947 (1937).

2) O. Tsuge, K. Yanagi, S. Fukuhara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 投稿中

ンの臭素化では臭素付加体は得られず、置換体である 1, 1'-ジフタルイミド-2-ブromエチレンが生成し、芳香族性類似の性質を示した。これらの結果について報告する。

2 結果および考察

2.1 cis-および trans-1, 2'-ジフタルイミドエチレンの臭素化
cis- および trans-1, 2'-ジフタルイミドエチレン (以下 cis 体, trans 体と略記) の臭素化反応は種々の溶媒中窒素雰囲気下に行なった。通常, 2 種の二臭化物 (mp 303°C と mp 297°C) の混合物が得られるが, これらの二臭化物は溶媒とくにテトラクロルエタンまたはジクロルエタンに対する溶解性が著しく異なるので, 容易に分離できた。

Winstein らにより提唱された ヨウ化カリウムによる脱臭素の機構³⁾ が支持されるものとすれば, これら二臭化物に対する同様な脱臭素の結果から, mp 303°C で難溶性物質が meso 体であり, mp 297°C の易溶性物質が DL 体であると結論される。さらに, これら二臭化物の融点, 溶解性の関係および後述のように trans 体からよりも cis 体からの方が低融点の二臭化物の収率が高いこと, また高融点の二臭化物の場合に比して低融点の二臭化物のヨウ化カリウムによる脱臭素の収率が低いことなどからも, これら二臭化物はそれぞれ meso 体 (mp 303°C), DL 体 (mp 297°C) であることが支持される。

種々の溶媒中での臭素化の結果を表 1 に示した。誘電率の高いジクロルエタン溶媒中では cis 体, trans 体ともにほぼ等量の meso 体と DL 体とを与えるが, 誘電率の低い四塩化炭素中では cis 体からも trans 体からもほとんど meso 体のみを与えた。protic 溶媒である酢酸を除けば上記の両溶媒の中間の誘電率をもつ溶媒を用いた場合には, cis 体, trans 体からの生成物の組成は異なり, かつ, meso 体と DL 体の生成比はジクロルエタンと四塩化炭素の場合の中間の値を示している。

表 1 各種溶媒中での臭素化

溶 媒 (誘電率)	原 料 生成物 反応温度 (°C)	cis 体		trans 体	
		meso 体 (%)	DL 体 (%)	meso 体 (%)	DL 体 (%)
1, 2-ジクロルエタン (10.36)	0	49	51	48	52
	50	43	57	46	54
メチレンジクロリド (9.08)	0	53	47	60	40
	50	43	57	35	65
テトラクロルエタン (8.20)	0	55	45	70	30
	50	47	53	59	41
クロロホルム (4.80)	0	63	37	94	6
	50	80	20	96	4
1, 1, 2-トリクロル- 1, 2, 2-トリフルオル エタン	0	90	10	97	3
	50	89	11	99.3	0.7
四塩化炭素 (2.24)	0	99.7	0.3	99.3	0.7
	50	99.6	0.4	99.5	0.5
酢 酸 (6.15)	25	94	6	94	6
	50	97	3	94	6

つぎに, 本付加反応がイオンのあるいはラジカルの反応であるかを明らかにするために, まず, ラジカル禁止剤としてテトラブromヒドロキノン, ラジカル開始剤としてベンゾイルペルオキシドの存在下に, それぞれ臭素付加反応を行ない, その結果を表 2 に示した。表 2 を表 1 と対比すれば明らかなように, 生成物の組成は両触媒の存在によってほとんど影響を受けていない。

表 2 テトラブromヒドロキノン (TBH) またはベンゾイルペルオキシド (BPO) 存在下の臭素化^{a)}

溶 媒	原 料 生成物 触媒 反応温度 (°C)	cis 体		trans 体	
		meso 体 (%)	DL 体 (%)	meso 体 (%)	DL 体 (%)
1, 2-ジクロルエタン	TBH	0	42	58	46
	BPO	50	41	59	57
メチレンジクロリド	TBH	0	41	59	64
	BPO	50	43	57	35
テトラクロルエタン	TBH	0	48	52	68
	BPO	50	49	51	50
クロロホルム	TBH	0	54	46	93
	BPO	50	70	30	92
1, 1, 2-トリクロル- 1, 2, 2-トリフルオル エタン	TBH	0	80	20	99
	BPO	50	95	5	99.3
四塩化炭素	TBH	0	94	6	99
	BPO	50	99.6	0.4	99.3
酢 酸	TBH	25	94	6	92
	BPO	50	96	4	94

a) 原料 1.0 g に対して TBH, BPO は 10 mg 使用

表 3 塩化アルミニウムまたはフッ化ホウ素存在下の臭素化 (0°C)^{a)}

溶 媒	原 料 生成物 触媒	cis 体		trans 体	
		meso 体 (%)	DL 体 (%)	meso 体 (%)	DL 体 (%)
1, 2-ジクロルエタン	AlCl ₃	25	75	49	51
	BF ₃	15	85	15	85
	BF ₃ ^{b)}	29	71	32	68
メチレンジクロリド	AlCl ₃	38	62	54	46
	AlCl ₃	53	47	67	33
テトラクロルエタン	AlCl ₃	53	47	67	33
	AlCl ₃	71	29	93	7
クロロホルム	AlCl ₃	71	29	93	7
1, 1, 2-トリクロル- 1, 2, 2-トリフルオル エタン	AlCl ₃	89	11	94	6
	AlCl ₃	99	1	99.9	0.1
四塩化炭素	AlCl ₃	20	80	20	80
	BF ₃	93	7	95	5
酢 酸 ^{c)}	AlCl ₃	81	19	79	21
	BF ₃	81	19	79	21

a) 原料 1.0 g に対して AlCl₃ は 10 mg, BF₃ は等モル使用

b) BF₃ 10 mg

c) 反応温度 25°C

しかし, 表 3 に示したように塩化アルミニウムやフッ化ホウ素のようなルイス酸存在下の臭素化では, 二臭化物の meso 体と DL 体の生成比が大きく影響を受けている。

このようにラジカル禁止剤や開始剤の影響をほとんど受けずに, ルイス酸の存在に生成物の組成が大きく左右されていることは, 本臭素付加反応がイオン反応であってラジカル反応でないことを示している。本反応がイオンの付加反応であるにもかかわらず立体特異性を示さないことは異常なことであって, Roberts, Kimball らのプロモニウムイオン中間体ではなくカルボニウムイオン中間体を経る機構を考える必要があることを暗示している。

興味あることは表 1 の結果から分るように, 臭素化に用いた溶媒の誘電率が高い程 DL 体の meso 体に対する生成比が大となることである。従って, 溶媒の誘電率の影響をみるために種々の誘電率をもつ四塩化炭素とジクロルエタンの混合溶媒を調製し, これら混合溶媒中で臭素化を行ない, その結果を表 4 に示した。

表 4 四塩化炭素-ジクロルエタン混合溶媒中での臭素化 (0°C)

CTC(ml)/ DCE(ml)*	原 料 生成物 誘電率	cis 体		trans 体	
		meso 体 (%)	DL 体 (%)	meso 体 (%)	DL 体 (%)
5.0	2.90	98	2	99.5	0.5
2.0	3.86	87	13	98	2
1.0	4.96	69	31	96	4
0.5	6.48	55	45	87	13
0.2	8.38	48	52	74	26

* CTC: 四塩化炭素, DCE: 1, 2-ジクロルエタン

3) S. Winstein, B. K. Morse, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1134 (1952).

表1の結果と同様に誘電率の増加と共に DL 体の *meso* 体に対する生成比が増大し、溶媒の誘電率がこれら二臭化物の生成比に対して重要な因子であることを示している。

なお、上記の実験条件下においては、*cis* 体、*trans* 体および *meso* 体、DL 体の異性化は認められなかった。

これらの実験事実からプロモニウムイオンの攻撃によって炭素-炭素結合が自由に回転しうるカルボニウムイオンを生成し、ついでプロミドイオンの攻撃を受けると考えれば *cis* 体、*trans* 体いずれからも DL 体、*meso* 体を生成する。さらにカルボニウムイオン中間体は、つぎのような共鳴の寄与によって安定化するので、炭素-炭素結合の自由回転に十分な寿命を有すると考えてよい。

DL 体の *meso* 体に対する生成比が溶媒の誘電率の高低に依存することは、カルボニウムイオン中間体のコンホーメーションとカルボニウムイオンに対するプロミドイオンの攻撃の際における立体的効果とを考慮すれば合理的に説明できる。

図 1

すなわち、図1に示したように *cis* 体、*trans* 体はプロモニウムイオンの攻撃によってそれぞれカルボニウムイオン I および II となる。これら中間体においてフタルイミド基のかさだかさを考慮すれば、2個のフタルイミド基が互に遠く離れた構造をもつ IIの方が I よりも安定であろうと考えられる。

もし中間体が図2のような所謂プロモニウムイオンであれば、炭素-炭素結合の自由回転は阻止される。

しかし、カルボニウムイオンであれば *cis* 体から生成した I は炭素-炭素結合の回転によって、より安定なコンホーメーションをもつ II へ変えることができる。

無極性溶媒の四塩化炭素中では *cis* 体からも *trans* 体からと同様に主として *meso* 体を与えたが、I から II へ変換後プロミドイオンの攻撃を受けるものとすれば理解できる。

一方、極性溶媒中では DL 体の生成量が増大する現象は上述の説明では理解できない。しかし、溶媒の極性が大になるにつれてカルボニウムイオン I、II を攻撃するプロミドイオンの溶媒和度が大きくなる。すなわち、溶媒の誘電率が高くなるにつれてカルボニウムイオンへの攻撃種がかさだかくなると考えてよい。

さて、カルボニウムイオン I、II の構造模型を見ると、明らかに II よりも I の方が立体的な障害が少ない。従って、極性の大き

図 2

いジクロルエタンのような溶媒中ではカルボニウムイオンのコンホーメーションと同時に上述の立体的効果が重要な因子となるために、カルボニウムイオン I を経て反応が進む割合が大となり、DL 体の生成比が増大するものと考えられる。

換言すれば、四塩化炭素のような非極性溶媒中ではプロミドイオンの溶媒和はほとんど考えられないので、反応経路はもっぱらカルボニウムイオン中間体のコンホーメーションの安定性に依存するが、溶媒の誘電率が高くなると攻撃種およびカルボニウムイオン中間体のかさだかさによる立体障害も考慮しなければならない。なお、酢酸は比較的極性の大きい溶媒であるが、四塩化炭素の場合と同様に *meso* 体の生成比が大であって、含ハロゲン溶媒とは異なった効果があるものと考えられるが、これについては別に検討したい。

2.2 1,1-ジフタルイミドエチレンの臭素化

1,1-ジフタルイミドエチレンの臭素化はテトラクロルエタン溶液中、0°C で行なった。生成物は付加反応による二臭化物ではなく置換生成物の 2-ブロム-1,1-ジフタルイミドエチレンであった。このような例は Pfeiffer らによって報告された⁴⁾ 1,1-ジアリルエチレン類においてみられ、不飽和結合の特性である付加反応を行なわず芳香族化合物様の特性、すなわち、臭素の置換反応が起こるということは興味あることである。

その反応の機構に関してはさらに検討を要するが、1,1-ジフタルイミドエチレンにまずプロモニウムイオンが付加してカルボニウムイオン中間体(III)を生成する。図2に示すように本中間体 III は共鳴構造の寄与によって安定化すること、および III

図 3

4) P. Pfeiffer, R. Wizinger, *Ann.*, 461, 132 (1928).

の陽荷電をもつ炭素原子は2個のフタルイミド基を有するためにかなり立体的にこみあっており、さらにかさだかいブロミドイオンが攻撃し、結合することは立体的にこみあいを一層大にするという効果があることなどによって、図3のようにブロミドイオンの付加よりもプロトンの離脱が起こるものと考えられる。

2・3 1,2-ジブロム-1,2-ジフタルイミドエタンの脱臭素反応

1,2-ジフタルイミドエチレンの臭素化によって得られた二臭化物の DL 体, *meso* 体は種々の塩基, たとえばピリジン, ジメチルアニリン, キノリン, ジメチルホルムアミド, ホルムアミドおよびジオキサンなどによって脱臭素して 1,2-ジフタルイミドエチレンにもどる。これらの実験結果を表5に示した。

表5 *meso*- および DL-1,2-ジフタルイミド-1,2-ジブロムエタンの脱臭素反応^{a)}

二臭化物	試薬 (ml)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	生成物	収率 (%)
<i>meso</i>	ピリジン (10)	還流	2.5	<i>cis</i>	82
DL	ピリジン (10)	還流	2.5	<i>trans</i>	45
<i>meso</i>	キノリン (10)	還流	2.5	<i>trans</i>	80
<i>meso</i>	ジメチルアニリン(10)	還流	2.5	<i>trans</i>	93
<i>meso</i>	ジメチルアニリン(10)	150	5	<i>cis</i>	100
<i>meso</i>	ジメチルアニリン(10)	100	5	— ^{b)}	—
DL	ジメチルアニリン(10)	還流	2.5	<i>trans</i>	83
DL	ジメチルアニリン(10)	150	5	<i>trans</i>	75
DL	ジメチルアニリン(10)	100	5	— ^{b)}	—
<i>meso</i>	ジメチルホルムアミド (20)	還流	0.5	<i>trans</i>	100
<i>meso</i>	ジメチルホルムアミド (20)	100	7.5	<i>cis</i>	60
DL	ジメチルホルムアミド (20)	還流	0.5	<i>trans</i>	100
DL	ジメチルホルムアミド (20)	100	7.5	<i>trans</i>	15
<i>meso</i>	ホルムアミド (20)	210	1.5	フタルイミド	65
<i>meso</i>	ホルムアミド (20)	150	1	<i>cis</i>	75
DL	ホルムアミド (20)	150	8	フタルイミド	88
<i>meso</i>	ジオキサン (20)	還流	10	<i>cis</i>	100
DL	ジオキサン (20)	還流	6.5	<i>trans</i>	70
<i>meso</i>	テトラクロロエタン+Zn 末 (3g) (10)	140	5	<i>cis</i> 混合物	75
DL	テトラクロロエタン+Zn 末 (3g) (10)	140	1	<i>cis</i> 混合物	21

a) 二臭化物 1.0 g を使用

b) 未反応二臭化を回収

このように塩基の処理によって脱臭化水素せずに脱臭素が起こり、かつジメチルホルムアミドやジオキサンなどによっても脱臭素することは興味ある性質であり、イミド基をもつ炭素原子についている臭素原子は反応性に富んでいるものと思われる。

3 実験

3・1 原料

cis-, trans-1, 2- および 1, 1-ジフタルイミドエチレンは前報²⁾の方法によって合成したものを用いた。

3・2 cis- および trans-1,2-ジフタルイミドエチレンの臭素化

1.0 g の微粉碎した cis- または trans-1,2-ジフタルイミドエチレンに臭素 0.55 g を含有する 5.5 ml の各溶液を加え、窒素雰囲気下に 24 時間反応する。溶媒が 1,2-ジクロロエタン, メチレンクロリド, テトラクロロエタンの場合には沈殿 (*meso* 体) を口取りし, 口液を *n*-ヘキサン 500 ml 中に注ぎ析出する沈殿 (DL 体) を口取る。クロロホルム, 四塩化炭素, 1,1,2-トリクロロ 1,2,2-トリフルオロエタンを溶媒に用いた場合には反応後溶媒を留去し, 約 10 ml のジクロロエタンを加えて DL 体を溶解した

後, 上記同様の処理によって *meso* 体と DL 体とを口別する。*meso* 体と DL 体の合計量はいずれの場合にも定量的であり, 反応条件による生成物の組成は表1および表4に示した。

テトラブロムヒドロキノン³⁾, ベンゾイルペルオキシドおよび塩化アルミニウムは精製し, これら化合物 10 mg 存在下上記と同様な条件下に臭素化を行なった。また, フッ化ホウ素は BF₃-エーテレートとして市販品を用い, フッ化ホウ素として原料に対して等モル使用した。これらの結果は表2および表3に示した。

meso 体はテトラクロロエタンから再結晶すれば無色粒状晶, mp 303°C。

分析値 C 45.23%, H 2.03%, N 5.96%

C₁₈H₁₀O₄N₂Br₂ としての計算値

C 45.22%, H 2.11%, N 5.86%

DL 体は四塩化炭素から再結晶すれば無色プリズム晶, mp 297°C。

分析値 C 45.08%, H 2.29%, N 5.99%

C₁₈H₁₀O₄N₂Br₂ としての計算値

C 45.22%, H 2.11%, N 5.86%

なお, DL 体をジオキサンから手早く再結晶すれば白色針状晶が得られ, ジオキサンを結晶溶媒として含有する。mp 243°C (分解)。

分析値 C 46.49%, H 2.97%, N 5.11%

C₁₈H₁₀O₄N₂Br₂・C₄H₈O₂ としての計算値

C 46.67%, H 3.20%, N 4.95%

3・3 ヨウ化カリウムによる二臭化物の脱臭素

二臭化物 DL 体または *meso* 体 1.0 g およびヨウ化カリウム 1.0 g をジエチレングリコール 20 g 中に入れ, 所定の温度で所定の時間反応する。反応後, 内容物をメタノール中に注入し析出した沈殿を口取, 水洗し乾燥する。生成物中の *cis* 体, *trans* 体の含量は前報²⁾で報告した赤外スペクトルによって定量した。230°C, 0.5 時間の反応では *meso* 体からも DL 体からも同様に *trans* 体を生成するが, 100°C, 1 時間の反応では *meso* 体からは *trans* 体のみ, DL 体からは *cis* 体と *trans* 体の混合物を生成する。230°C では *cis* 体は *trans* 体へ熱異性化したものと考えられる。100°C の反応で DL 体から *cis* 体の外に *trans* 体が生成するが, これは一部生成したヨウ素の触媒作用によって *cis* 体が *trans* 体へ異性化したものと考えられる²⁾。

3・4 塩基による二臭化物の脱臭素

DL 体または *meso* 体 1.0 g を表5に示した条件下, ピリジン, キノリンなどの試薬と加熱する。反応後室温まで急冷し, メタノール中に反応混合物を注入し, 析出する沈殿を口取りし, 赤外スペクトルにより生成物を確認, 定量した。

3・5 1,1-ジフタルイミドエチレンの臭素化

1,1-ジフタルイミドエチレン 1.0 g を臭素 0.55 g を含む 5.5 ml のテトラクロロエタン溶液に添加し, 冷蔵庫中に一夜放置後石油エーテル 50 ml 中に反応混合物を注入する。最初油状の物質が沈殿するが次第に固化する。これを口取りし, 酢酸から再結晶すれば mp 225.5~226.5°C の針状晶が定量的に得られる。

分析値 C 54.17%, H 2.16%, N 7.11%

C₁₈H₁₁N₂O₄Br としての計算値

C 54.42%, H 2.29%, N 7.06%

(昭和 40 年 4 月, 日本化学会第 18 年会 (大阪) 一部発表)

(5 E. Sarauw, *Ann.*, 209, 124 (1881).)

*3 元素分析は九大元素分析センターの諸氏によるものであり, 謝意を表する。