置換ベンゾイルイソシアナートの二量化、三量化反応^{*1,1)}

(昭和40年11月29日受理)

柘植 乙彦^{*2}・水口 隆三^{*3}

種々の触媒を用いてベンゾイル (Ia), *p*-メトキシ- (Ib), *p*-クロール- (Ic) および *p*-ニトロベンゾイルイソシアナート (Id) の二量化、三量化反応を検討した。トリエチルアミン触媒下においては、I の置換基の電気的性質によって生成物の種類が大きく左右され、Ia は 50°C で二量体、80°C で 6-ケト-1,3,5-オキサジアジン体を主として与えるに反し、反応温度に関係なく Ib から三量体を、Ic, Id から好収率でそれぞれ対応する 6-ケト-1,3,5-オキサジアジン体を生成した。ピリジニウム塩触媒下の反応では置換基の効果は現われず、すべての場合に 4-ケト-1,3,5-オキサジアジン体が得られた。しかし、ピリジン 1-オキシドを触媒とした場合には置換基と反応温度の影響をうけ、二量体、三量体あるいは 4-ケト-1,3,5-オキサジアジン体などが生成した。他方、ルイス酸型触媒の塩化第二スズを用いた場合には、Ia と Ib は三量体を与えたが、Ic と Id は反応しなかった。

このような事実をもとにして各触媒下における生成物の生成機構を推定し、本反応におけるベンゾイルイソシアナート類の反応には性 $\phi-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{N}}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O}$ と $\phi-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}=\text{N}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O}$ の共鳴構造の寄与が支配的であり、アリールイソシアナートに比して極めて特徴的である。

1 緒 言

アリールおよびアルキルイソシアナートの反応については古くから多くの研究があり、とくに高分子化学の分野でウレタン系化合物の重要性が認められて以来、イソシアナートの化学は急速に進化した^{2,3)}。しかし、アシルイソシアナートは主として酸塩化物とシアン酸銀から合成されていたので^{4,5)}、近年までアシルイソシアナートの反応はほとんど報告されていない。

最近、Speziale ら⁶⁾によってカルボン酸アミドと塩化オキサリルとの反応による簡便なアシルイソシアナートの合成法が見出されて以来、ベンゾイルイソシアナートの反応について注目すべき研究が報告されるようになった⁷⁻⁹⁾。

著者らは Speziale らの方法によってベンゾイル (Ia), *p*-メトキシ- (Ib), *p*-クロール- (Ic) および *p*-ニトロベンゾイルイソシアナート (Id) を合成し、これらベンゾイルイソシアナート類(I)の反応において、つぎの共鳴構造、とくに 1,4-極性構造 (I-4) の寄与を期待して、種々の触媒下の二量化、三量化反応を検討した。

現在までアシルイソシアナートの二量体、三量体は知られていないが、Terss ら¹⁰⁾はピリジン中 Ia と塩化ベンゾイルの反応によって 2,6-ジフェニル-4-ケト-1,3,5-オキサジアジンを、また、最近 Campbell 一派⁷⁾は Ia とホスホレンオキシド触媒との反応で 2,6-ジフェニル-4-デヒドロベンザミド-1,3,5-オキサジアジンを得ている。前者は2分子の Ia、後者は3分子の Ia から、それぞれ1分子の二酸化炭素が離脱した縮合物に対応するものである。

一般に、イソシアナート類の多量化触媒としては第三アミン、第三ホスフィン類が用いられている。本研究で用いた触媒はトリエチルアミン、塩化 *N*-ベンゾイルあるいは *N*-ベンジルピリジニウム、ピリジン 1-オキシドおよび塩化第二スズである。なお、トリフェニルホスフィン、トリフェニルメチルホスホニウム塩およびトリフェニルホスフィンオキシドなどを触媒として同様な反応を試みたが、その触媒作用は弱いことがわかった。本報では主として前者の五種類の触媒を用いた反応について述べる。

2 結果および考察

2・1 置換ベンゾイルイソシアナート (I) の合成

Speziale らの方法⁶⁾に準じて、対応するベンザミドと塩化オキサリルとの反応によってベンゾイル- (Ia), *p*-メトキシ- (Ib), *p*-クロール- (Ic) および *p*-ニトロベンゾイルイソシアナート (Id) を合成し、収率、物理的性質を表1に示した。なお、文献未知の I は、それぞれエタノールあるいは水との反応によって得られるウレタンおよびジベンゾイル尿素として確認し、それぞれの誘導体の融点、元素分析値を表1に併記した。

10) R. H. Terss, W. E. McEwen, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 580 (1954).

*1 本報を「アシルイソシアナートに関する研究(第1報)」とする。

1) 研究速報として報告 (日化, **86**, 325 (1965)).

*2 Otohiko TSUGE 九州大学生産科学研究所: 福岡市箱崎。

*3 Ryuzo MIZUGUCHI 現在日本ペイント(株)研究所: 大阪大淀区大淀町。

2) R. G. Arnold, J. A. Nelson, G. J. Verbanc, *Chem. Revs.*, **57**, 47 (1957).

3) 向山, 有機合成協会誌, **19**, 775 (1961).

4) O. C. Billeter, *Ber.*, **36**, 3218 (1903).

5) A. J. Hill, W. M. Degnan, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1595 (1940).

6) (a) A. J. Speziale, L. R. Smith, *J. Org. Chem.*, **27**, 4361 (1962); (b) A. J. Speziale, L. R. Smith, *ibid.*, **28**, 1805 (1963).

7) L. A. McGrew, W. Sweeny, T. W. Campbell, V. S. Foldi, *ibid.*, **29**, 3002 (1964).

8) R. Neidlein, *Angew. Chem.*, **76**, 596 (1964).

9) R. Neidlein, *Chem. Ber.*, **97**, 3476 (1964).

表1 置換ベンゾイルイソシアナートおよびそのウレタン、尿素誘導体

R	R- CONCO (I)						R- CONHCOOC ₂ H ₅						R- -CONHCONHCO- -R						
	收率 (%)	沸 点 (°C/ mmHg)	融 点 (°C)	ν _{NCO} ^{a)} (cm ⁻¹)	ν _{CO} ^{a)} (cm ⁻¹)	融 点 (°C)	分析値(%)			計算値(%)			融 点 (°C)	分析値(%)			計算値(%)		
							C	H	N	C	H	N		C	H	N	C	H	N
H	90	100/2.5 ^{b)}	28~29 ^{b)}	2270 ^{b)}	1705	108 ^{d)}							218 ^{e)}						
OCH ₃	79	143/25	40	2260	1705	118	59.45	6.06	6.27	59.18	5.87	6.28	214	62.10	4.85	8.61	62.22	4.88	8.54
Cl	92	140/35	38	2250	1705	128	53.07	4.49	6.17	52.80	4.40	6.16	249 (分解)	53.45	3.08	8.54	53.44	2.97	8.32
NO ₂	92	185/35	93 ^{c)}	2260	1705	145	50.66	4.03	11.58	50.42	4.23	11.76	223 (分解)	50.38	2.87	15.63	50.27	2.79	15.67

a) KBr 錠剤にて測定

b) 文献値⁹⁾: 沸点 98°C/23 mmHg, mp 25.5~26°C, ν_{NCO} (クロロホルム溶液) 2225 cm⁻¹c) C. L. Arcus, B. S. Prydal (*J. Chem. Soc.*, 1957, 1091) によると 209~211°Cd) 文献値⁴⁾: 110~111°Ce) 文献値⁴⁾: 208°C

2.2 置換ベンゾイルイソシアナートの多量化反応

I の置換基 R が電子吸引性であれば、電子供与基の場合に比してイソシアナート基の炭素原子の求電子性は増大し、ルイス塩基の攻撃を受け易くなり、かつ、R の電気的性質の差異によって I (あるいは I にルイス塩基が配位した化合物) の共鳴構造の寄与の程度が異なるので、R の種類によって違った構造の生成物を与えることが期待される。

他方、R が電子供与性であればイソシアナート基の窒素または酸素原子の求核性は大となるので、ルイス酸型触媒の攻撃を受け易くなる。

2.2.1 トリエチルアミン触媒との反応 種々の溶媒中での I とトリエチルアミン触媒の反応の結果を表2に示した。表2からわかるように、R の電気的性質によって生成物の種類、収率などは大きく影響される。

比較的低温での Ia の反応では、無色針状晶 (IIa), mp 164°C が主生成物である。本物質の元素分析値は C₁₆H₁₀O₄N₂ に一致し、ベンゼン中水と加熱するとジベンゾイル尿素とベンザミドの混合物を与える。また、赤外スペクトル(図1)*4 には 1815, 1730 および 1710 cm⁻¹ に ν_{C=O}, 1600~1620 cm⁻¹ に ν_{C=N} にもとづく吸収があり、高波数領域 1815

図1 二量体 (IIa, IIb) の赤外吸収スペクトル

と 1730 cm⁻¹ の ν_{C=O} はジケト-1,3,5-オキサジアジン環の6-ケトと4-ケト基にそれぞれ帰属できる。これらの事実をもとにして、本物質は二量体、2-フェニル-5-ベンゾイル-4,6-ジケト-1,3,5-オキサジアジン (IIa) であると推定した。なお、IIa は I-3 と I-4 型構造の付加体に相当している。

*4 本報の赤外スペクトルは KBr 錠剤にて測定。

ジベンザミドを与える。また、図2に示した本物質の赤外スペクトルは特徴的であって、1770 cm⁻¹ に強い ν_{C=O} と 1580~1620 cm⁻¹ に数本にスプリットした ν_{C=N} の吸収が認められ、これら ν_{C=O} と ν_{C=N} の吸収強度と波数の相関関係は、α-ピロン体における ν_{C=O} と ν_{C=N} のそれらの関係¹¹⁾ とよい類似性を示している。これらの事実をもとにして、本物質は 2,4-ジフェニル-6-ケト-1,3,5-オキサジアジン (IIIa) であろうと推定した。なお、IIIa は先に Teress ら¹⁰⁾ によって報告された 2,6-ジフェニル-4-ケト-1,3,5-オキサジアジンと異性体の関係にあって、後述のようにこれら両異性体の ν_{C=O} と ν_{C=N} の強度と波数の関係は、それぞれ α-と γ-ピロン体の ν_{C=O} と ν_{C=N} の関係とそれぞれよい類似性を示していることは、IIIa の構造を支持するものである。

図2 2,4-ジアリール-6-ケト-1,3,5-オキサジアジン(III)の赤外吸収スペクトル

—: IIIa, - - -: IIIb,: IIIc, - · - · -: IIId

11) “赤外線吸収スペクトル第7集”, 南江堂 (1959) p. 106

また、80°C の反応で Va, VIa が主生成物である場合があるが、これら化合物は元素分析値、赤外スペクトルおよびそれぞれの標品との同定によってトリベンザミド (Va), トリフェニル-s-トリアジン (VIa) であった。IIa をジオキサラン中トリエチルアミンと加熱すると Va を, IIIa をベンゼン中加熱するのみで VIa が好収率で生成するので、本反応における Va, VIa の生成は二次的なものと考えられる。

つぎに電子供与基をもつ Ib の反応においては、反応条件に余り左右されずに比較的低収率で無色針状晶 (IVb), mp 222°C (分解) が生成する。本物質の赤外スペクトル (図3) には、1740 cm⁻¹ に環内 ν_{C=O}, 1710 cm⁻¹ にベンズイル基の ν_{C=O} に帰属される吸収がそれぞれ認められるが、ν_{C=N} 吸収は現われていない。かつ、シアヌレート環にもとづく吸収を除くと対応するトリベンザミドの赤外スペクトルによく類似し、元素分析値からも本物質は三量体、トリ(p-メトキシベンズイル)イソシアヌレート (IVb) であろうと推定される。

他方、電子吸引基をもつ Ic と Id の場合には、表2に示したように反応条件にかかわらず高収率で、それぞれ無色板状晶 (IIIc), mp 240°C (分解)、淡黄色針状晶 (IIId), mp 230°C (分解) が得られる。これら化合物は、元素分析値および IIIa の赤外スペクトルとの類似性から (図2), それぞれ 2,4-ジ(p-メトキシフェニル)- (IIIc), 2,4-ジ(p-ニトロフェニル)-6-ケト-1,3,5-オキサジアジン (IIId) であると推定した。

このように R の電気的性質によって生成物の種類や収率が大きく影響されるが、これ

図3 三量体 (IVa, IVb) およびトリベンザミド (Va, Vb) の赤外吸収スペクトル

表2 I とトリエチルアミン触媒との反応

I	溶媒 ^{a)}	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	生成物の収率 (%)					
				II	III	IV	V	VI	
Ia	B	50	20	50	—	—	—	—	
	B	80	20	—	+	—	46	17	
	CH	50	20	90	—	—	—	—	
	CH	80	20	—	9	—	43	16	
	H	50	20	40	—	—	—	—	
	H	還流	20	—	79	—	10	—	
Ib	E	還流	20	85	—	—	—	—	
	B	50	20	—	—	23	—	—	
	B	80	20	—	—	23	—	—	
	CH	50	20	—	—	37	—	—	
	CH	80	20	—	+	47	—	—	
Ic	b)	b)	1~3	—	90~93	—	—	—	
Id	b)	b)	1~3	—	90~100	—	—	—	

a) B: ベンゼン, CH: シクロヘキサン, H: n-ヘキサン, E: エチルエーテル

b) 上記の溶媒の種類および反応温度 (20~80°C) は生成物の種類、収率にほとんど影響なし。

図 4

らの現象はつぎのように説明できる。ただし、ここで Va, VIa の生成は二次的なものであるので除外する。

図4に示したように、本反応における IIa, IIIa~IIId および IVb の生成はそれぞれ VII-1 → VIII-1 → II, VII-1 → VIII-2 → X → III および VII-2 → IX → IV の経路によると考えた。すなわち I とトリエチルアミンの配位化合物 (VII)*5 には、数種の極限構造が考えられるが、VII は主として極限構造 VII-1 と VII-2 の共鳴混成体からなるとした。ここで、R が電子吸引性の場合にはアシル基のカルボニル炭素原子の求電子性は増大して隣接窒素原子からの電子の移動が容易となって VII-1 構造、R が電子供与性であればこのような電子の移動は抑えられて VII-2 構造の寄与がそれぞれ大となる。

VII-1 がさらに1分子の I に配位した化合物 (VIII) にも多くの極限構造が考えられるが、二量体 (II) は I-3 と I-4 構造の極性付加体の構造をもつので、VIII-1 構造から触媒の離脱と同時に安定な六員環を形成して生成し、III は 6-ケト-1,3,5-オキサジアジン環すなわち、2分子の I-4 構造から脱炭酸した縮合物であるから、VIII-2 構造からまず、脱触媒して八員環中間体 (X) が生成し、ついで脱炭酸により六員環構造をもつ III が生成したものと考えた。

電子吸引基をもつ Ic, Id の場合に好収率で III のみを得られるが、R が電子吸引性であればルイス塩基のイソシアナート基の炭素原子への攻撃が容易であり、かつ VII, VIII においては VII-1, VIII-

*5 M. Pestmer ら (Angew. Chem., 72, 612 (1960)) はフェニルイソシアナートと第三アミンとが VII 型の付加体を生成することを赤外スペクトルから認めている。

2 構造の寄与がそれぞれ大となることから理解できる。

置換基をもたない Ia の場合に比較的低温では IIa, 80°C では IIIa が主生成物であるが, このことは低温では VII-1 構造, 高温では VII-2 構造の寄与が大であることを示している。

他方, R が電子供与基の場合には上述のように VII-2 構造の寄与が優勢であり, 三量体(IV)は3分子の I-3 構造の付加体であるので, VII-2 にさらに2分子の I が配位した構造(IX)から脱触媒, 六員環形成の経路によって, IVb は生成したものと考えられる。なお, IVb の収率が低いのは Ib へのトリエチルアミンの攻撃が弱いためであろう。

トリフェニルホスフィンを触媒とした場合には, トリエチルアミンに比して求核性が弱く, キシレン溶媒中 120°C, 20 時間反応して Ic, Id の場合にのみ IIIc, IIId をそれぞれ 23, 16% 収率で与えたにすぎなかった。

2・2・2 ビリジニウム塩触媒との反応 Terss ら¹⁰⁾ はビリジン中 Ia と塩化ベンゾイルとを反応させ^{*6}, 無色針状晶, mp 158°C を 22% 収率で得, 本物質は 2,6-ジフェニル-4-ケト-1,3,5-オキサジアジン (XIa) であろうと推定している。

著者らは N-ベンゾイルビリジニウム塩のほかに N-ベンジル体を Ia と反応して比較的好収率で, Terss らと同一物質を得た。また, Ib~Id についても同様な反応を行ない, その結果を表 3 に示した。

表 3 I とビリジニウム塩との反応 (室温, 20 時間)

I	ビリジニウム塩	生成物(XI)の収率(%)
Ia	塩化 N-ベンゾイル	51~66
Ia	塩化 N-ベンゾイル	70
Ib	塩化 N-ベンゾイル	23
Ic	塩化 N-ベンゾイル	86
Id	塩化 N-ベンゾイル	50

さて, 本反応で得られた生成物の元素分析値はいずれの場合にも 2 分子の対応する I から 1 分子の二酸化炭素が離脱したものに一致し, 酸加水分解によってそれぞれ対応する尿素体を与える。また, 図 5 に示したこれら化合物の赤外スペクトルは図 2 に示した III のそれらと対象的である。すなわち, 1710~1730 cm⁻¹ に強度の弱い $\nu_{C=O}$ (1890 cm⁻¹ 付近にスプリットして認められることもある) と 1730~1750 cm⁻¹ に異常に強い $\nu_{C=N}$ の吸収が現われ, さらに後者の吸収は 1550~1600 cm⁻¹ 領域に数本にスプリットして認められる。これら $\nu_{C=O}$ と $\nu_{C=N}$ の強度, 波数の相関関係は γ -ピロン体の $\nu_{C=O}$ と $\nu_{C=N}$ のそれらとよい類似性を示している¹¹⁾。これらの事実は本物質は III の異性体の 2,6-ジアリール-4-ケト-1,3,5-オキサジアジン (XIa~XIId) であることを示すものである。

なお, トリフェニルメチルホスホニウム塩を触媒とした場合には, 全く反応は起こらなかった。

2・2・3 ビリジン 1-オキシド触媒との反応 上述のトリエチルアミンとビリジニウム塩の中間的性質を現わすと考えられるビリジン 1-オキシド触媒との反応をベンゼン中で行ない, その結果を表 4 に示した。

表 4 から分るように, 本反応においても R の電気的性質や反応温度によって生成物が大きく左右される。すなわち, 室温での反応では Ia は二量体 (IIa) と微量の 4-ケト-1,3,5-オキサジアジン

図 5 2,6-ジアリール-4-ケト-1,3,5-オキサジアジン (XI) の赤外吸収スペクトル

表 4 I とビリジン 1-オキシドとの反応

I	反応温度 (°C)	生成物の収率 (%)			
		II	IV	V	XI
Ia	室温	20	—	—	+
	50	—	86	—	—
	80	—	—	20	—
Ib	室温	60	—	—	—
	50	43	—	—	—
	80	—	—	—	—
Ic	室温	—	—	—	16
	50	—	—	42	11
	80	—	—	71	+
Id	室温	—	—	80	—
	50	—	—	81	+
	80	—	—	96	—

ン (XIa) を与えるが, 50°C の反応では上記触媒との反応で生成しなかった無色針状晶 (IVa), mp 261°C (分解) が好収率で得られた。本物質は元素分析値およびさきに得た三量体 (IVb) の赤外スペクトルとの対比から (図 3), 三量体トリベンゾイルイソシアヌレート (IVa) であろうと推定した。しかし, さらに高温での反応では IIa の分解生成物のトリベンザミド (Va) が得られるにすぎない。

電子供与基をもつ Ib の場合には, 反応温度が比較的低いときに無色針状晶 (IIb), mp 125~135°C (分解) が生成した。本物質は IIa と同様な化学的挙動を示し, 赤外スペクトル (図 1) および元素分析値から二量体, 2-*p*-メトキシフェニル-5-*p*-メトキシベンゾイル-4,6-ジケト-1,3,5-オキサジアジン (IIb) であろうと推定した。

他方, 電子吸引基をもつ Ic と Id からは微量のそれぞれ対応する 4-ケト-1,3,5-オキサジアジン体 (XIc, XIId) と二量体からの二次的生成物である対応するトリベンザミド (Vc, Vd) が多量

*6 Terss らは反応途中で微量の水を加えているが, 著者らは無水の状態で行った。

生成する。

なお、トリフェニルホスフィンオキシド触媒下、キシレン中、140°C に加熱しても I は反応しなかった。

このようにピリジン 1-オキシドを用いた場合、6-ケト-1,3,5-オキサジアジン (III) は全く生成せず、二量体 (II)、三量体 (IV) または 4-ケト-1,3,5-オキサジアジン (XI) が得られる。

本触媒下の反応経路を図 6 に示した。すなわち、I とピリジン 1-オキシド ($\text{Py}^{\oplus}\text{-O}^{\ominus}$ で表わす) との配位化合物 (XII)*7 には、数種の極限構造が考えられるが、XII は主として XII-1 と XII-2 の共鳴混成体からなるとした。

図 6

上述のように二量体 (II) は I-3 と I-4 構造の極性付加体に対応するので、XII-1 がさらに 1 分子の I に配位した中間体 (XIII) から、三量体 (IV) は 3 分子の I-3 構造の極性付加体であるので、XII-1 がさらに 2 分子の I に配位した中間体 (XV) から、それぞれ脱触媒と同時に六員環を形成したものと考えられる。

他方、4-ケト-1,3,5-オキサジアジン (XI) は異性体 III と同様に 2 分子の I-4 構造から 1 分子の二酸化炭素が脱炭した構造をもつが、III の生成の場合とは異なる中間体から脱炭酸が起こる。ベンゾニトリルと I との反応では XI は生成しないが、XI はベンゾニトリルと I-4 構造との付加体に対応している。

従って、XI の生成はつぎのような経路によるものと考えられる。すなわち、XII-2 から XV を経、XV が 1 分子の I-4 構造に配位

*7 アリールイソシアナートと $\text{R}_3\text{P} \rightarrow \text{O}$ との反応では $\text{R}_3\text{P}^{\oplus}\text{-O}^{\ominus}$ 型中間体を経ることが知られている (T. W. Campbell ら, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 1493 (1962))。しかし、 $\text{Py}^{\oplus}\text{-O}^{\ominus}$ では、窒素は 5 価になり得ないから XII 型の配位化合物中間体を経ると考えられる。

した中間体 (XVI) から脱触媒して八員環中間体 (XVII) を形成する。ここで、脱触媒の際にアシル基のカルボニルが離脱する。ついで、XVII から脱炭酸が起きて安定な六員環を形成し、XI が生成する。

ピリジニウム塩触媒下の反応では XI のみが生成するが、その経路は明らかでない。

2・2・4 塩化第二スズ触媒との反応 塩化第二スズは求電子試薬であるので、反応性はイソシアナート基の窒素原子の求核性に支配される。従って、電子供与性の大きい置換基をもつ I 反応性が強いことが期待される。ベンゼン中、80°C、20 時間の本触媒との反応の結果を表 5 に示した。

I	生成物 (IV) の収率 (%)
Ia	25
Ib	60
Ic, Id	—

予期のように、Ia と Ib はそれぞれ対応する三量体 IVa, IVb を与えるが、電子吸引基をもつ Ic, Id では反応は起らなかった。

本反応における三量体の生成過程を図 7 に示した。イソシアナート基の窒素が酸素原子のいずれかに本触媒が配位することが考えられるが、著者らは窒素原子に配位した構造 (XVIII) から XIX を経る経路の方がより妥当であろうと推定した。

図 7

以上の反応の生成物の構造は形式的につぎのようにまとめられる。すなわち

二量体 (II) : I-3 構造と I-4 構造の極性付加生成物

三量体 (IV) : 3 分子の I-3 構造の極性付加生成物

6-ケト-1,3,5-オキサジアジン体 (III) : 2 分子の I-4 構造から 1 分子の脱炭酸縮合生成物

4-ケト-1,3,5-オキサジアジン体 (XI) : I-4 構造からの脱炭酸生成物 (ベンゾニトリル体) と I-4 構造との付加生成物

一般にアリールイソシアナートの反応性は、つぎの共鳴式で示されるように電子密度の小さいイソシアナート基の炭素原子への求核試薬の攻撃で説明される。

しかし、本反応および多重結合との付加反応の結果¹²⁾から、アリールイソシアナートの反応性は、つぎのように表わされてアリールイソシアナートなどに比して極めて特異的である。

3 実 験^{*8}

3.1 置換ベンゾイルイソシアナート (I)

ベンザミド類と 7~8 倍重量の塩化エチレンの混合物に、冷却下よくかきまぜながらアミドに対して 1.1~1.3 mol の塩化オキサリルを徐々に滴下し、滴下後 30 分間室温でかきまぜる。ついで、3~4 時間加熱還流すると反応液は透明となり、塩化水素の発生が止む。反応後、溶媒を留去し、減圧蒸留により置換ベンゾイルイソシアナート (I) が表 1 に示した収率で得られる。なお、I は極めて不安定であるのでエタノールとのウレタン誘導体あるいはジベンゾイル尿素誘導体として確認し、表 1 にまとめた。

3.2 トリエチルアミンとの反応

代表的な実験操作を挙げる。

Ia 7.0 g を *n*-ヘキサン 20 g に溶かし、トリエチルアミン 10 滴を加えて 20 時間加熱還流する。反応後冷却して析出した結晶をろ取。無色結晶、5.6 g が得られる。ベンゼンから再結晶すると 2,4-ジフェニル-6-ケト-1,3,5-オキサジアジン (IIIa), 無色針状晶, mp 184°C が 5.0 g (79%) 得られる。

再結晶ロ液を濃縮し、ベンゼンから再結晶すると無色針状晶のトリベンザミド (Va), mp 205°C (文献値¹³⁾ 202°C) が 0.5 g (10%) 得られる。

本触媒と Ia~Id の種々の条件下における結果は表 2 に示し、文献未知の化合物については融点、元素分析値などを表 6 にまとめた。

3.3 ビリジニウム塩との反応

ビリジン 8.0 g に塩化ベンゾイル 7.0 g を加えて室温で 10 分かきまぜる。ついで、Ia 4.0 g を加えて室温で 20 時間反応後、反応混合液を 10% 炭酸水素ナトリウム水溶液 200 ml 中に注入。沈殿した結晶をろ取し、ベンゼンから再結晶すると無色針状晶の 2,6-ジフェニル-4-ケト-1,3,5-オキサジアジン (XIa), mp 158°C (文献値¹⁰⁾ 158°C) が得られる。収量 2.2 g (66%)。

Ib~Id についても同様に反応し、収率は表 3 に、各化合物の融点、元素分析値などは表 6 にまとめた。

3.4 ビリジン 1-オキシドとの反応

Ib 3.0 g を 10 g のベンゼンに溶かし、ビリジン 1-オキシド 0.5 g を加えて室温で 20 時間かきまぜる。反応後、析出した結

晶をろ取し、ベンゼンから再結晶すると 2-*p*-メトキシフェニル-5-*p*-メトキシベンゾイル-4,6-ジケト-1,3,5-オキサジアジン (IIb), 無色針状晶, mp 125~135°C (分解) が得られる。収量 1.8 g (60%)。

ビリジン 1-オキシドと Ia~Id との種々の条件下の反応も同様に行ない、生成物の収率は表 4 に、本反応で生成する文献未知の化合物の物理的性質、元素分析値などは表 6 にそれぞれまとめた。

3.5 塩化第二スズとの反応

Ib 2.0 g をベンゼン 10 g に溶かし、塩化第二スズ 1.0 g を加えて 80°C で 20 時間反応する。反応後、放冷、析出した結晶をろ取、ベンゼンから再結晶するとトリ (*p*-メトキシベンゾイル)イソシアヌレート (IVb), mp 222°C (分解) が得られる。収量 1.2 g。

Ia から同様な反応により 25% 収率で IVa が得られるが、Ic, Id では反応は起こらない。

3.6 二量体 (II) の反応

i) IIa 1.0 g を 10 ml のベンゼンに溶かし、水 10 滴を加えて 1 時間加熱還流する。反応後溶媒を減圧下に留去すると、無色結晶が 0.6 g 得られる。本物質は赤外スペクトルからジベンゾイル尿素とベンザミドとの混合物であった。

ii) IIa 2.0 g をジオキサン 10 ml に溶かし、トリエチルアミン 5 滴の存在下に 1 時間加熱還流する。反応後、ジオキサンを減圧留去し、得られた結晶をベンゼンから再結晶すると、トリベンザミド (Va), mp 205°C, 0.7 g を得る。なお、本物質はビリジン中 0.1 mol のベンザミドと 0.2 mol の塩化ベンゾイルとの反応で得た標品と同一物質であった。

3.7 6-ケト-1,3,5-オキサジアジン体 (III) の反応

i) IIIa 1.0 g の 10 ml ベンゼン溶液を 1 時間加熱還流する。放冷後、析出した結晶をろ取し、ベンゼンから再結晶すると無色針状晶のトリフェニル-*s*-トリアジン (VIa), mp 232°C (文献値¹⁴⁾ 232°C) が得られる。収量 0.3 g。

なお、本物質は冷却下、多量のクロルスルホン酸中にベンゾニトリルを徐々に滴下して別途合成した標品と同一物質であった。

ii) IIIc 0.2 g を濃塩酸 3 ml, 水 13 ml の混合液中、50°C で 1 時間かきまぜる。冷却後、結晶をろ取。収量 0.17 g。ベンゼンから再結晶するとジ-*p*-クロルベンザミド、無色針状晶, mp 187

表 6 生成物の性状

化合物	融点 (°C)	外 観	再結晶溶媒	分子式	分 析 値 (%)			計 算 値 (%)		
					C	H	N	C	H	N
IIa	164	無色針状晶	ベンゼン	C ₁₆ H ₁₀ O ₄ N ₂	65.86	3.32	9.67	65.30	3.43	9.52
IIb	125~135 (分解)	無色針状晶	ベンゼン	C ₁₈ H ₁₃ O ₆ N ₂	60.78	4.22	7.97	61.01	3.93	7.91
IIIa	184	無色針状晶	ベンゼン	C ₁₅ H ₁₀ O ₂ N ₂	72.10	3.94	10.77	71.99	4.03	11.20
IIIb	208 (分解)	淡黄色針状晶	ベンゼン	C ₁₇ H ₁₄ O ₄ N ₂	65.28	4.28	8.78	65.80	4.55	9.03
IIIc	240 (分解)	無色板状晶	ベンゼン	C ₁₅ H ₈ O ₂ N ₂ Cl ₂	56.45	2.70	8.55	56.43	2.51	8.78
IIId	230 (分解)	淡黄色針状晶	ベンゼン	C ₁₅ H ₈ O ₆ N ₄	53.14	2.54	16.06	52.95	2.37	16.47
IVa	261 (分解)	無色針状晶	エタノール	C ₂₄ H ₁₅ O ₆ N ₃	65.15	3.53	9.76	65.30	3.43	9.52
IVb	222 (分解)	無色針状晶	ベンゼン	C ₂₇ H ₂₁ O ₆ N ₃	61.13	4.03	7.79	61.01	3.93	7.91
Vc	241	無色針状晶	ベンゼン	C ₂₁ H ₁₂ O ₃ NCl ₃	58.30	2.93	3.50	58.29	2.80	3.23
Vd	186	黄色針状晶	ベンゼン	C ₂₁ H ₁₂ O ₆ N ₄	54.37	2.51	12.09	54.32	2.60	12.07
XIa	158	無色針状晶	ベンゼン	C ₁₅ H ₁₀ O ₂ N ₂	71.65	4.08	11.22	71.99	4.03	11.20
XIb	204 (分解)	淡黄色針状晶	ベンゼン	C ₁₇ H ₁₄ O ₄ N ₂	66.30	4.62	9.15	65.80	4.55	9.03
XIc	209	無色板状晶	トルエン	C ₁₅ H ₈ O ₂ N ₂ Cl ₂	56.26	2.64	8.49	56.43	2.51	8.78
XId	204 (分解)	淡黄色針状晶	DMF- ベンゼン	C ₁₅ H ₈ O ₆ N ₄	52.46	2.30	16.66	52.95	2.37	16.47

*8 元素分析に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。

13) A. W. Titherly, *J. Chem. Soc.*, 79, 395 (1901).

14) A. H. Cook, D. G. Jones, *J. Chem. Soc.* 1941, 278.

°C が得られる。

分析値 C 57.30%, H 3.34%, N 4.86%
 $C_{14}H_9O_2NCl_2$ としての計算値

C 57.14%, H 3.06%, N 4.76%

なお、本物質はピリジン中等モルの *p*-クロルベンザミドと塩化 *p*-クロルベンゾイルとの反応で別途合成した標品と同一物質であった。

3・8 4-ケト-1,3,5-オキサジアジン体 (XIc) の加水分解

XIc 0.2 g を濃塩酸 3 ml と水 13 ml の混合液中, 50°C で 1 時間かきまぜる。放冷後, 結晶を口取すると無色結晶, mp 249°C (分解) が 0.14 g 得られる。本物質は *p*-クロルベンゾイルイソシアナートと微量の水との反応で別途合成したジ(*p*-クロルベンゾイル)尿素との赤外吸収スペクトルの同定により, 同一物質であった。

(昭和 39 年 12 月, 日本化学会九州・中国・四国合同常会(高松), 昭和 40 年 4 月, 日本化学会第 18 年会(大阪)発表)

α, β -不飽和アルデヒドの電解還元による二量化機構

(昭和 40 年 12 月 6 日 受理)

御園生 晃・長 哲 郎・山 岸 敬 道^{*1}

α, β -不飽和アルデヒドのアクロレイン, メタクロレインおよびクロトンアルデヒドを *p*-トルエンスルホン酸テトラエチルアンモニウム塩 (McKee 塩) 水溶液中および *p*-トルエンスルホン酸 (*p*-TSA) 水溶液中で定電位電解還元し, 生成物を分離確認した。いずれの場合もアクロレイン, クロトンアルデヒドにおいては生成する二量体は, モノマーの β -炭素間で結合したものが主であるのに対して, メタクロレインの場合には β -炭素とカルボニル基の炭素が結合したものが主成分である。しかしアクロレインの *p*-TSA 水溶液中での反応では, β -炭素間の結合したもののほかに, β -ヒドロキシ体を経た生成物も相当量認められた。ポーラログラフィーによる測定結果, 単純 LCAO-MO 法により求めた全 π 電子密度, フロンティア電子密度などを考慮すると, McKee 塩水溶液中での反応は電極界面でアルデヒドが還元されて生成するアニオンが, 他のアルデヒド分子に求核的に付加するものであり, 一方 *p*-TSA 水溶液中においては電極界面でアルデヒドにプロトンが付加して形成する共役酸を経たラジカル間のカップリング反応が主に起こると考えられる。

1 緒 言

α, β -不飽和アルデヒドを還元して不飽和または飽和のアルコールを得る反応についてはかなり多くの研究がなされているが, 二量化反応特に電解還元による二量化反応に関するものは少ない。Hibbert, Read¹⁾ はクロトンアルデヒドを 2 N-硫酸水溶液中で鉛電極, または 25% 酢酸水溶液中で亜鉛電極を用い 2 A の電流を 8 時間流して電解還元し, β -炭素間の結合による 1-ホルミル-2,3-ジメチル-1-シクロペンテンを得ている。また Read, Freer²⁾ はアクロレインを硫酸水溶液中鉛電極を用いる 3 A の電流で電解還元し, 二量体として 1-ホルミルシクロペンテンと 1-シクロペンテン-1-イルカルビノールを得ている。二量体の生成機構としては両者ともに電極界面に生じた発生機の水素が付加したモノマーラジカルのカップリングによりジアルデヒドを形成し, さらにこれが分子内脱水環化したものと考えている。

*1 Akira MISONO, Tetsuo OSA, Takamichi YAMAGISHI
 東京大学工学部工業化学科: 東京都文京区本郷。

1) H. Hibbert, R. R. Read, *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 983 (1924).

2) R. R. Read, R. M. Freer, *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 1401 (1926).

著者らはアクロレイン, メタクロレイン, クロトンアルデヒドの一連の α, β -不飽和アルデヒドを McKee 塩水溶液および *p*-TSA 水溶液中で定電位電解還元し, 反応生成物, ポーラログラム, LCAO-MO 法による π 電子密度, フロンティア電子密度などから反応機構を検討した結果, McKee 塩水溶液中と *p*-TSA 水溶液中とでは反応機構が異なり, 前者ではイオン機構, 後者ではラジカル機構であることを認めた。

2 実 験

2・1 試 料

アクロレインは Shell 社提供のもの, クロトンアルデヒドは市販の 1 級品, メタクロレインはパラホルムアルデヒド 74 g を 12.6% の硫酸水溶液 425 g に溶解し液温を 95~100°C に保ちながらプロピオンアルデヒド 108 g を滴下し, 縮合させて合成³⁾したものをそれぞれ分留して試料とした。表 1 に各試料の沸点, 純度を示す。

McKee 塩は Baizer⁴⁾ の方法にしたがって合成した。すなわち当量の *p*-トルエンスルホン酸エチルとトリエチルアミンを無水

3) 三井, 北原, 宮武, 日特公, 38-23159.

4) M. M. Baizer, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 215 (1964).