ジアゾ酢酸エチルの熱分解における銅粉の影響

(昭和40年11月29日受理)

竹林松二・新垣忠男・鳥本 昇・稲垣正夫^{*1}

カルボエトキシカルベンの反応性をしらべるために、窒素中、カルボン酸エステルを溶媒として、ジアゾ酢酸エチルの熱分解を行ない、生成物の生成機構を考察すると共に、これに対する銅粉の影響を検討した。

ジアゾ酢酸エチルの分解で生ずるカルボエトキシカルベンは親電子性を有し、カルボン酸エステルの α 位 C-H 結合よりも β 位 C-H 結合へ速かに挿入する。またこのカルベンはジアゾ酢酸エチルを誘発的に分解して、マレイン酸ジエチルおよびフマル酸ジエチルを生成する。

銅粉はジアゾ酢酸エチルの誘発反応を促進し、マレイン酸ジエチルやフマル酸ジエチルの生成を容易にすると共に、カルボン酸エステルの C-H 結合に対するカルボエトキシカルベンの挿入反応に選択性を与える。

酢酸エチルが生成することから、カルボエトキシカルベンが水素の引き抜きを行なうことが考えられる。

1 緒 言

ジアゾ酢酸エチル (I) は熱約 (150°C) または光 (2600~3650 Å) の作用で、窒素を放って分解し、カルボエトキシカルベン (II) を生成する¹⁾。

ここに生じたカルベン (II) は一重項状態にあるものと考えられ、オレフィンに対しては立体特異的にシス付加を行ない²⁾ C-H 結合³⁾、C-Cl 結合⁴⁾ および C-N 結合⁴⁾ に対しては挿入反応を行なう。ところが銅粉が存在すると、ジアゾ酢酸エチルの分解は比較的低い温度 (90~100°C) でも起こり生じたカルベンの C-H 結合への挿入反応は抑制され、これに対してカルベン (II) の二量体に相当するフマル酸ジエチルが主生成物として得られることが報告されている⁵⁾。

一般に C-H 結合に対するカルベンの挿入反応には多くの場合、飽和炭化水素が用いられている。そこで著者らは極性置換基をもつ化合物として飽和カルボン酸エステルを用い、これを溶媒としてジアゾ酢酸エチルの熱分解を行ない、これに対する銅粉の影響を検討した。

2 実 験

2.1 試 料

ジアゾ酢酸エチルはグリコール・エチルエステルの塩酸塩に亜硝酸を作用させて合成し⁵⁾、使用直前に減圧蒸留して精製した。bp 45°C/12mmHg。

溶媒として用いたカルボン酸エステルのうち、酢酸エチルは市

販品を精留し、プロピオン酸エチル、イソ酪酸エチルはそれぞれ相当するカルボン酸とエチルアルコールから製し、シクロヘキサン・カルボン酸エチルはグリニヤール反応によってシクロヘキシル・プロミドをシクロヘキサン・カルボン酸に変えて後エステル化して得た⁶⁾。沸点はそれぞれ 77°C, 99°C, 110°C および 83°C/12 mmHg。これらのエステルの純度はガスクロマトグラフィーによって確認した。

銅粉は硫酸銅の水溶液に鉄粉を加えて遊離させた金属銅を用い、塩酸で処理して鉄を除いた後、水およびアルコールで十分洗ってから減圧乾燥した。

2.2 一般的操作

ジアゾ酢酸エチル 0.1 mol (11g) をモル比にしてその5倍量のカルボン酸エステルにとかし、オートクレープに入れ、容器内の空気を窒素で置換した後、電磁攪拌しながら 200°C で2時間加熱した。ただし銅粉の存在下では 3g の銅粉を加えて行ない、また封管中の実験では硬質ガラス管を使用して窒素中で行なった。

加熱後、一夜放冷し、反応生成物を減圧下で分留した。この際、揮発性液体生成物の捕集にはドライアイス-エタノールで冷却した受器を使用した。

つぎに各留分中に含まれる生成物の定量にはガスクロマトグラフを用い、コハク酸ジメチルを標準物質として内部標準法に従った。また生成物の確認には吸着剤としてアビエングリースLおよびコハク酸ポリエステルの2種を使用して、別途に合成した標準品のガスクロマトグラムによる同定、ならびに分取した成分の赤外吸収スペクトルによる同定を行なった。

同一の実験を数回くりかえして、生成物およびその収量を確かめた。

3 実験結果と考察

3.1 反応生成物

オートクレープ中の反応ではどの場合にもタール状物質が生成するが、確認された生成物とその収を表1に示す。

生成物はこれをつぎの3種に大別することができる。

A. メチルコハク酸ジエチル、グルタル酸ジエチルなどは溶媒として用いたカルボン酸エステルの主鎖の C-H 結合にカルベン (II) が挿入した反応生成物である。

B. マレイン酸ジエチルやフマル酸ジエチルはカルベン (II) の

*1 Matsuji TAKEBAYASHI, Tadao SHINGAKI, Noboru TORIMOTO, Masao INAGAKI 大阪大学教養部化学教室：豊中市柴原。

- 1) E. Chinoporos, *Chem. Revs.*, 63, 235(1963); W. Kirmse, "Carbene Chemistry", Academic Press, New York (1964) p. 96; W. Kirmse, "Carbenes" in Cook, "Progress in Organic Chemistry", Vol. 6, Butterworths, London (1964) p. 164.
- 2) P. S. Skell, R. C. Woodworth, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 4496 (1956).
- 3) W. von. E. Doering, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 4947 (1956); *ibid.*, 83, 1989 (1961).
- 4) V. Franzen, *Ann.*, 627, 22 (1959).
- 5) 日本化学会編, "実験化学講座, (第20巻)", 丸善 (1956) p. 374.

6) D. A. Shirley, "Preparation of Organic Intermediates", John Wiley & Sons, Inc., New York (1951) p. 94.

図 1

●: $\text{Cl}_2\text{CHCOOEt}$ 中 (120°C) ○: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOEt}$ 中 (80°C)

び(VII)の生成が著しく促進された。これについては生じたカルベン(II)が銅と錯体を形成して親電子性を増大し、(3)および(4)の反応を促進するものと思われる。この際(VI)の生成が予想外に多いことについては、何らかの形で銅と結合した(I)と

カルベン(II)とが(3)および(4)のコースを経て生成物を与えるものであろう。

なお反応中、(VI)、(VII)相互の異性化が起こるか否かを確かめるために、これらのエステルを別々にプロピオン酸エチルに溶解して、200°Cで2時間加熱したが、ガスクロマトグラフィーによって相互の異性化が事実上起こらないことを確認した。

3・4 酢酸エチルの生成

ジフェニルジアゾメタンの光分解で生ずるジフェニルカルベン: $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ のように三重項状態にあるカルベンは遊離ラジカ的な性質が強く、水素原子の引き抜きを行なう⁷⁾。フェニルカルベン: CHC_6H_5 では一重項状態と三重項状態のエネルギーに大差がないので、一重項としての性質のほかに、三重項として水素原子を引き抜くことができる⁸⁾。またビスカルボエトキシカルベン: $\text{C}(\text{COOEt})_2$ の構造については一重項と三重項の両方が考えられている¹⁰⁾。

カルボエトキシカルベンでは2価炭素原子にカルボニル基が隣接しており、上の事実からみて三重項状態をとる可能性が考えられる。とくに銅粉の存在では一重項から三重項への転換が起こり得る^{*3}。従って酢酸エチルの生成はカルボエトキシカルベンが溶媒分子から水素原子を引き抜いて生じたものであろう。

(昭和40年3月、日本化学会第18年会講演)

終りに臨みガスクロマトグラフによる生成物の分取に協力を頂いた塩野義製薬株式会社研究所の炭本信三郎氏に深甚の謝意を表す。

7) W. Kirmse, L. Horner, H. Hoffmann, *Ann.*, 614, 19 (1958).

8) M. Eisert, *Dissert.* Univ. Heiderberg (1962) [U. Schöllkopf, A. Lerch, J. Paust, *Chem. Ber.*, 96, 2266 (1963) 参照].

9) W. von E. Doering, H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1989 (1961).

*3 銅粉による一重項から三重項への転換はメチレンについて認められる [K. R. Kopecky, G. S. Hammond, P. A. Leermaker, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2397 (1961); 84, 1015 (1962)].