2 種の官能基 (アミド基とエステル基) をもつ有機スズ化合物の直接合成^{*1}

(昭和 42 年 7 月 10 日 受理)

林 隆 俊・吉 川 彰 一・松 田 住 雄・藤 田 和 秀^{*2}

N-(β-ハロアルキルカルボニル)グリシンエチル $XCH(R)CH(R')CONHCH_2COOC_2H_5$ ($X=I, Br$; $R, R'=H, CH_3$) とスズとを、添加剤 (Mg, THF, etc.) の存在下に 120~140°C で反応させ、2 種の官能基 (アミド基とエステル基) を分子内にもつ有機スズ化合物 $X_2Sn[CH(R)CH(R')CONHCH_2COOC_2H_5]_2$ (A) を合成し、その性質などについて検討した。

IR スペクトルの観察から、このスズ化合物 (A) のアミド基のカルボニル酸素はスズと配位しているが、エステル基のカルボニル酸素はスズと配位していないと推察した。

スズ化合物 (A) は、水中で加熱すると、アミド基と $Sn-X$ 結合の両者が加水分解されるが、*n*-オクタノール中で加熱するとアミド基も $Sn-X$ 結合も、ともに加溶媒分解をおこさず、エステルのエチル基がエステル交換されて *n*-オクチル基と入れかわることを認めた。

すなわち、スズ化合物の官能基の性質は、官能基がスズ原子に配位することによって特異性を示すもので、立体的な分子構造からみて、スズ原子に配位できないような位置にある官能基は、そのような特異性を示さないことが観察できた。

1 緒 言

さきに報告した直接合成法¹⁾にもとづいて官能基を炭素上にもつ多くの有機スズ化合物²⁻⁵⁾を合成してきたが、これらの官能基をもつ有機スズ化合物では、官能基がスズとの相互作用によって特異的な性質を示すことが認められている。今回は、1 分子中に 2 種の官能基 (アミド基とエステル基) を導入した有機スズ化合物の合成を試みた。

上式に示す反応によって、得られたスズ化合物 (A) の諸性質をしらべるとともに、官能基とスズとの相互位置のちがいが官能基の性質にどのような影響をあたえるかを、すでに報告ずみの官能基をもつ有機スズ化合物³⁻⁵⁾の場合と対比しながら検討した。

2 実験および結果

2.1 原料 *N*-(β-ヨードアルキルカルボニル)グリシンエチル $ICH(R)CH(R')CONHCH_2COOC_2H_5$ ($R, R'=H, CH_3$) の合成

かきまぜ棒、温度計および 2 個の分液漏斗をつけた四つ口フラスコに市販のグリシンを入れ、少量の水と、指示薬フェノールフタレインを加え、フラスコ内の温度を -5~-10°C に保ち、よくかきまぜながら、一方の分液漏斗からは β-ブロムカルボン酸クロリド ($BrCH_2CH_2COCl^{4)}$, $BrCH(CH_3)CH_2COCl^{5)}$ または、 $BrCH_2CH(CH_3)COCl^{5)}$ を、他の分液漏斗からは、濃水酸化ナトリウム水溶液を、反応混合物をわずかにアルカリ性に保ちつつ滴下した。

グリシンに対して計算量の 80% の酸クロリドを滴下し、約 30 分間かきまぜ、反応を完結させた後、反応混合物をビーカーに出し、塩酸を過剰に加えると、生成物が白沈した。得られた沈殿物は乾燥後、ベンゼンと大過剰のエタノールを加え、*p*-トルエンサルホン酸を触媒とし、常法によってエステル化した。反応後、低沸点物を追出し、得られたエステルはそのまま Finkelstein 反応によってヨウ素置換した。

得られたヨードアミドエステルはメタノール、エタノール、アセトン、エーテル、ベンゼンなど多くの有機溶媒に可溶で、水には不溶の結晶であり、再結晶溶媒としては、水-アセトン、水-エタノール、四塩化炭素などが適当のように思われた。四塩化炭素から再結晶して得たヨードアミドエステルの融点および分析値を表 1 に示す。

表 1 $ICH(R)CH(R')CONHCH_2COOC_2H_5$ の融点および分析値

	ハロアミドエステル	融 点 (°C)	分 析 値		
			C(%)	H(%)	分子量 ^{a)}
I	$ICH_2CH_2CONHCH_2COOC_2H_5$	75~76	29.33 (29.49)	4.41 (4.25)	298 (285)
II	$ICH(CH_3)CH_2CONHCH_2COOC_2H_5$	72~73	32.52 (32.12)	4.74 (4.73)	292 (299)
III	$ICH_2CH(CH_3)CONHCH_2COOC_2H_5$	65.5~67	32.08 (32.12)	4.63 (4.73)	309 (299)

a) ベンゼンを用いる氷点降下法によった。() : 計算値

2.2 原料ハロアミドエステルとスズとの反応

三つ口フラスコにスズ箔 10 g と原料ハロゲン化合物 (表 1 に示す) とをスズに対して計算量の 1.2 倍加え、添加剤として Mg 0.2 g, テトラヒドロフラン (THF) 1.5 ml を追加して、よくかきまぜながら 120~140°C で反応させた。

反応条件とスズ反応率および粗収率を表 2 に示す。

表 2 原料ハロゲン化合物とスズとの反応条件^{a)}とスズ反応率および粗収率

原料ハロゲン化合物	反応温度 (°C)	反応 時間 (hr)	スズ反 応率 (%)	粗収 率 ^{c)} (%)
1 $ICH_2CH_2CONHCH_2COOC_2H_5$	120~130	0.5	80	68
2 "	130	1.5	88	68
3 $ICH(CH_3)CH_2CONHCH_2COOC_2H_5$	135~140	0.75	99	41
4 "	130	1.5	80	37
5 $ICH_2CH(CH_3)CONHCH_2COOC_2H_5$	130	1.5	87.5	46
6 $BrCH_2CH_2CONHCH_2COOC_2H_5^{b)}$	140~150	1.0	63	37

a) 添加剤として Sn 10 g に対し Mg 0.2 g, THF 1.5 ml を使用した。

b) 添加剤として a) 以外にさらにヨウ化ブチルを 0.5 ml 添加した。

c) 反応スズに対する粗収率を示す。

*1 本報告を「有機金属化合物の研究 (第 24 報)」とする。

*2 Takatoshi HAYASHI, Shōichi KIKKAWA, Sumio MATSUDA, Kazuhide FUJITA 大阪大学工学部応用化学教室：大阪市都島区東野田。

1) 松田ら, 工化, 63, 114, 1958, 1965 (1960); 64, 541, 1948, 1951 (1961)。

2) 松田, 吉川ら, 工化, 67, 852 (1964); 69, 256, 646, 1036 (1966)。

3) 松田, 吉川, 野村, 工化, 69, 649 (1966)。

4) 林, 内村, 松田, 吉川, 工化, 70, 714 (1967)。

5) 林, 吉川, 松田, 工化, 70, 1389 (1967)。

実験 No. 2, 4, 5 は同一反応条件で行なったもので、いずれも、高いスズ反応率を示しているが、その粗収率は、枝分かれしていない $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ (I) の方が側鎖メチル基をもつもの [表 1 の (II), (III)] よりも相当高かった。表 2 の $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ (IV) では 2・1 で合成した原料を精製せずにそのまま反応に用いた。またスズ反応率および粗収率は次のようにして求めた。すなわち反応混合物を放冷後、できるだけ少量の熱エタノールを加えて析出した結晶を溶かし、残ったスズは、さらに過剰のエタノールで洗浄し乾燥後、秤量してスズ反応率を求め、熱エタノール溶液を 1 昼夜放置し析出した結晶をろ過して乾燥後、秤量し反応スズに対する粗収率とした。粗結晶はエタノールを用いて再結晶法で精製した。これらの融点および分析値を表 3 に示す。

これらの分析値は、得られたスズ化合物 $\text{X}_2\text{Sn}[\text{CH}(\text{R})\text{CH}(\text{R}')\text{CONHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3$) の計算値とよく一致し、予期のジハロゲン化物であることを確認した。

これらのスズ化合物は、いずれも融点の高い結晶で、ジメチルホルムアミド (DMF), THF, アセトンに溶け、水、エーテル、四塩化炭素、ベンゼンなどにはほとんど溶けなかった。

2・3 生成物の性質

2・3・1 ハロゲン交換 今回得られたスズ化合物 [表 3 の (B) ~ (E)] では、既報のアミド基をもつスズ化合物^{4,5)}の場合と同様に、有機スズオキシドが水溶性であって、アルカリ処理によってオキシドを単離することができなかった。アミド基をもつ化合物の場合と同様に、アルカリ処理したものに他のハロゲン化水素酸を作用させ、ハロゲン種の $\text{I} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{Cl}$ 方向への変換を行なうことと再結晶とをくりかえし行なう必要があった。

ハロゲン交換を行なって得られた生成物の融点および分析値を表 4 に示す。

これらの化合物は、その合成の経路ならびに、IR スペクトルなどから判断して、所期の化合物に間違いはないと考えられるが、念のため、スズ、ハロゲンの分析を行ない、計算値と一致することから、目的のハロゲン交換生成物が得られたと判断した。

(I) は (E) (表 3) と同一化合物であることを、混融によってたしかめた。(G), (H) では、生成物がわずかしき得られなかったため、C, H 分析を行なえなかった。

今回合成したスズ化合物 (A) 中のアミド基 ($-\text{CONH}-$) は既報のアミド基をもつスズ化合物 $\text{X}_2\text{Sn}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{CONRR}')_2$ ^{4,5)} (J) の CONH_2 型アミド基よりはアルカリに対して安定で (J) 化合物の CONHCH_3 , $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CONH}-\langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle$ などの *N*-アルキルまたは、フェニル置換アミドと同様な安定性もち、エステル基は、既報のエステル基をもつスズ化合物 $\text{X}_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOR})_2$ ⁹⁾ (K) 中のエステル基 (常温で 2 規定の水酸化ナトリウム水を加えただけで加水分解を受けた) と異なり、アルカリに対して比較

表 3 直接反応によって得た有機スズ化合物の融点および元素分析値

スズ化合物	融点 (°C)	元素分析値 (%) [*]			
		Sn ^{a)}	X ^{b)}	C	H
(B) $\text{I}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	207~208	17.40 (17.23)	37.4 (36.8)	24.36 (24.41)	3.52 (3.52)
(C) $\text{I}_2\text{Sn}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$	218~219	16.79 (16.55)	36.0 (35.4)	26.49 (26.80)	3.93 (3.94)
(D) $\text{I}_2\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CONHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$	190~191.5	16.86 (16.55)	35.8 (35.4)	26.90 (26.80)	4.18 (3.94)
(E) $\text{Br}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	212.5~214	20.17 (19.95)	27.3 (26.9)	28.50 (28.26)	4.00 (4.07)

*: () 内の数値は計算値を示す a) 発煙硫酸-濃硝酸法による重量法で求めた b) 中和滴定法で求めた。

表 4 ヨウ化物からハロゲン交換によって得た有機スズ化合物の融点および分析値

スズ化合物	融点 (°C)	分析値 [*] (%)			
		Sn ^{a)}	X ^{b)}	C	H
(F) $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CONHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$	195~197	22.37 (22.22)	13.8 (13.3)	35.71 (35.98)	5.30 (5.26)
(G) $\text{Br}_2\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CONHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$	198~199	19.05 (19.05)	25.0 (25.7)	—	—
(H) $\text{Br}_2\text{Sn}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$	208.5~210.5	18.81 (19.05)	26.0 (25.7)	—	—
(I) $\text{Br}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	212~214	19.70 (19.95)	27.2 (26.9)	—	—

*: () 内の数値は計算値を示す。 a), b) は表 3 と同じ。

表 5 エステル交換によって得たスズ化合物の融点と元素分析値

エステル交換生成物	融点 (°C)	分析値 (%) () 内は計算値			
		Sn	C	H	I
(L) $\text{I}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2$	140~141.5	13.83 (13.85)	36.63 (36.43)	5.77 (5.66)	29.6 (29.6)

的安定であり、アルカリ処理によってアミド基もエステル基も、ともに加水分解を受けていないことを認めた。

スズ化合物 (A) のエステル基のアルカリに対する安定性は、エステル基がスズからかなり離れているためで、(K) 化合物の場合とは相当に異なっていると思われる。

2・3・2 加溶媒分解 スズ化合物 $\text{X}_2\text{Sn}[\text{CH}(\text{R})\text{CH}(\text{R}')\text{CONHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$ (A) の 2 種の官能基が、水中または、アルコール類の中で、どのような性質を示すかを検討した。試料は $\text{I}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ (B) を用いた。

2・3・2・1 アルカリ触媒による加水分解 スズ化合物 (B) 5.0 g, 2 規定の水酸化ナトリウム-メタノール溶液 50 ml をフラスコに入れて、加熱還流させたものに希酸を加えて中和すると白沈が生じた。この白沈は 280°C 以下では融解せず、水または有機溶媒に不溶であり、パイルシュタインテストによってハロゲンの存在を示さなかった。IR スペクトルから、この白沈は、既報⁹⁾ の $\text{Sn}^{2+}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO}^-)_2$ であると推察され、この白沈を塩酸で処理し、既報⁹⁾ の方法でエステル化すると mp 130~132°C の結晶 $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2$ が得られるので、加水分解生成物は $\text{Sn}^{2+}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO}^-)_2$ であると判断した。

2・3・2・2 エステル交換 還流管および温度計をつけた三つ口フラスコにスズ化合物 (B) 5.0 g, *n*-オクタノール 25 ml および *p*-トルエンスルホン酸 (PTS) の少量を加え、水流ポンプの減圧下で加熱 (約 90°C) 還流させた。所定の時間反応させた後、反応液を 1 昼夜放置すると結晶が析出した。原料スズ化合物 (B) は熱四塩化炭素 (CCl_4) に溶けず、冷 CCl_4 よりも比重が大きい。反応後得られた結晶は、熱 CCl_4 に溶け、しかも CCl_4 よりも比重が小さいので、反応後得られた結晶を CCl_4 に懸濁させ、浮遊する結晶をとりだして乾燥し、生成物の粗収率とした。得られた結晶は CCl_4 から再結晶すると、mp 140~141.5°C を示し、IR スペクトルはエチルエステルである (B) とほぼ同様の吸収曲線 (アミド基およびエステル基の特性吸収をもつ) をあたえた。

が、生成物の 2800 cm^{-1} 付近 (CH 伸縮振動) の吸収は、さらに強くなり、エチル基がオクチル基と交換されていることを示している。また、元素分析値 (表 5) などの知見から、このスズ化合物は (B) 化合物のエステル交換を受けたもの [$\text{I}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{CONHCH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2$ (L)] であると認めた。

(B) 化合物のエステル交換反応は、反応時間 6 時間でほぼ平衡に達し、(L) 化合物の収率は約 60% であった。

2.3.2.3 酸触媒による加水分解 前に述べたように (B) 化合物のアルカリ溶液による加水分解では、Sn-X 結合およびアミド基が加水分解を受けたが、*n*-オクタノール中での酸分解反応では、Sn-X 結合およびアミド基は分解しないでエステル交換生成物を単離することができたことから、水媒体中で、酸触媒を用いて、スズ化合物 (B) を加水分解すれば、Sn-X 結合およびアミド基は加水分解を受けず、エステル基のみがケン化され、 $\text{I}_2\text{Sn}\cdot(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOH})_2$ が得られるのではないかと予想される。しかしながら、(B) 化合物 5.0 g、水 50 ml をフラスコに入れ、PTS を少量加えて、加熱還流させたところ、反応の進行に伴って白沈が生じたことからみると、酸触媒を用いても水溶媒中では、Sn-X 結合もアミド基も、ともに加水分解を受け、予期に反した結果となることを認めた。

2.3.2.1~2.3.2.3 で述べた加溶媒分解反応の条件と分解生成物を表 6 に示す。

表 6 加溶媒分解反応の条件と分解生成物

反 応 条 件			主 生 成 物
溶 媒	触 媒	温度(°C)	
水-メタノール	NaOH	80	$\text{Sn}^{2+}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO}^-)_2$
水	PTS	100	$\text{Sn}^{2+}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO}^-)_2$
<i>n</i> -オクタノール	PTS	90/12 mmHg	$\text{I}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2$

2.3.3 中和滴定によるハロゲンの定量 既報^{4,5)} とほぼ同様の中和滴定法によってスズ化合物 (A) のハロゲンを定量した。その結果は表 3~4 に示した。

2.3.4 スズ化合物の IR スペクトル スズ化合物 $\text{X}_2\text{Sn}[\text{CH}(\text{R})\text{CH}(\text{R}')\text{CONHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$ (A) およびその原料ハロアミドエステル $\text{XCH}(\text{R})\text{CH}(\text{R}')\text{CONHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ の IR スペクトルの一部を図 1 に示す。

ハロゲンのみが異なる同系のスズ化合物では $4000\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 領域での吸収型は同一であった。

図 1 有機スズ化合物とその原料ハロアミドエステルの IR スペクトル (KBr 法)

(a) : $\text{I}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$
(b) : $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$

図 1 の IR スペクトルでは、スズ化合物 [表 3 の (B)] のエステル基のカルボニル吸収が、原料 [表 3 の (I)] のそれ [図 1 の (b)] と同じ波数に認められたが、アミド基のカルボニル吸収 (アミド第 1 吸収) はスズ化合物の方が、原料のそれよりも約 40 cm^{-1} 長波長側へシフトしており、スズ化合物 (B) の 2 種の官能基の内、アミド基がスズに配位し、エステル基のカルボニルはスズに配位していないことを示していると思われる。

2.3.5 スズ化合物のその他の性質

2.3.5.1 熱安定性 スズ化合物 (A) は一般に 200°C 前後の比較的高い融点をもつものが多いが、どの程度の熱安定性があるかを熱天秤によって検討してみた。その結果を図 2 に示す。

図 2 $\text{I}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ (B) と $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ (I) の熱分解曲線

アルゴン気流中：昇温速度 $50^\circ\text{C}/\text{min}$

測定はアルゴン気流中で行なったが、スズ化合物 (B) は融点以上の温度では不安定で、融点付近に加熱すると、ただちに熱分解を起こすことを認めた。また (B) のヨウ素を臭素と置換したスズ化合物 [表 5 の (E)] を用いて同様の熱分解を試みたが、ハロゲンの違いによる熱安定性の差は認められず、分解開始温度や重量曲線には、ほとんど違いを認めなかった。また原料のアミドエステル (I) と比較すれば、スズ化合物の方が、熱的に安定であることを認めた。

2.3.5.2 溶媒中での安定性 スズ化合物 (A) はエタノール、THF、DMF などの極性溶媒に溶けやすいが、ベンゼン、リグロインなどの無極性溶媒に溶けにくいので、DMF を溶媒として 65°C で Vapor Pressure Osmometer (VPO) による分子量測定を試みた。実測値は計算値よりも大幅に小さく、計算値からの偏差は、臭化物、ヨウ化物の順に大きくなる傾向を示した。またショウノウを用いるラスト法の場合にも計算値より相当小さい測定値しか得られなかった。得られた測定値を表 7 に示す。

表 7 スズ化合物の分子量測定値

スズ化合物	分 子 量		
	VPO 法	ラスト法	計算値
$\text{I}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	384	480	689
$\text{Br}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	501	370	595

この結果は官能基の影響によって Sn-X のハロゲンが極性溶媒中で、簡単に解離するためであると考えられるが、スズ化合物 (A) の溶媒中における不安定性の尺度として、2~3 の溶媒中におけるスズ化合物の電導度をえらび、測定結果を表 8 に示した。

同一溶媒中では、スズ化合物のハロゲンが臭素の場合よりもヨウ素のときの方が大きい比電導度を示し、DMF を用いた分子量測定 (VPO 法) 結果と同じ傾向を示している。またスズ化合物

表 8 室温における $X_2Sn(CH_2CH_2CONHCH_2COOC_2H_5)_2$ 溶液の比電導度 ($\mu\Omega\text{cm}^{-1}$)

X	溶		媒	
	水 ^{a)}	DMF ^{b)}	エタノール ^{a)}	THF ^{b)}
I	2.8×10^3	5.5×10^2	93	0.2
Br	1.9 "	2.4 "	12	0.15
溶媒のみ	2.4	10	0.3	0.0

a) 飽和溶液 (0.01 mol/l 以下) b) 0.01 mol/l 溶液

(A) は極性の強い溶媒を用いるほどハロゲンが電離しやすい傾向を示した。

3 考 察

今回合成した 2 種の官能基—アミド基と、エステル基—をもつ有機スズ化合物 $X_2Sn[CH(R)CH(R')CONHCH_2COOC_2H_5]_2$ (A) をアミド基またはエステル基のうち、いずれか一つしかもっていない有機スズ化合物、 $X_2Sn(CH_2CH_2CONRR')_2$ (J) や $X_2Sn \cdot (CH_2CH_2COOR)_2$ (K) と比較すると、(A) 化合物は多くの点で (J) 化合物に似ており、(K) 化合物との共通性はあまり認められなかった。

たとえば、(A) 化合物の融点はいずれも 200°C 前後で比較的高く、(J) 化合物のそれと共通しており、(K) 化合物 (いずれも 150°C 以下) よりもかなり高い。

また (A) 化合物は (J) 化合物と同様にベンゼンや四塩化炭素に溶けにくい、(K) 化合物はベンゼンや四塩化炭素に溶ける。

アルカリに対する性質においても (A) 化合物は (J) 化合物と似ており、常温で水酸化ナトリウム水処理をしてもオキシドは沈殿せず、アミド基およびエステル基はともに加水分解を受けなかったが、(K) 化合物は簡単にエステル基の加水分解を受けて $Sn^{2+}(C_2H_5COO^-)_2$ 塩になった。

また (A) 化合物の IR スペクトルでは、アミド基は (J) 化

合物の場合と同様に、原料のそれよりも約 40cm^{-1} 長波長側へシフトしているが、(K) 化合物のエステル基が、原料のそれよりも約 70cm^{-1} 長波長側へシフトしているのに対し (A) 化合物のエステル基はシフトしていない。

以上のことから、(A) 化合物では、アミド基のカルボニルがスズに配位し、エステル基のカルボニルは配位していないで図 3 に模型的に示したような立体構造をとっているのではないかと思われる、(A) 化合物中のエステル基が、原料エステルと同様な安定性を示す理由は、この分子構造に基づくものと考えられる。

図 3 6 配位構造

n-オクタノール中では (A) 化合物は安定で、長時間加熱しても加溶媒分解をほとんど受けず、エステル交換生成物 $I_2Sn(CH_2CH_2CONHCH_2COOC_8H_{17})_2$ (L) が得られ、また (L) は $ICH_2CH_2CONHCH_2COOC_8H_{17}$ (I') とスズとの反応でも得られるが、原料 (I') は結晶性が悪く、精製が困難であるから (L) 化合物を得るためには直接反応によるよりもエステル交換による方が適当であると思われる。

今回の実験データからみると、スズ化合物 (A) の側鎖メチル基の有無および位置の違いは、スズ化合物の性状にほとんど影響していないようであった。スズ化合物中での官能基の特異性は、スズと官能基との立体的な関係位置によって大きく左右され、官能基とスズとの間に相互作用がある場合にかぎって認められることを知った。

N-置換アミノベンゾフェノン類の新合成法

(昭和 42 年 6 月 30 日 受理)

津 田 稔^{*1}

N,N-ジアルキルアミノベンゾフェノン (DABP) は塩化ベンゾイルと *N,N*-ジアルキルアニリンを無水塩化アルミニウム触媒によって縮合する、いわゆるフリーデル-クラフツ反応によって合成することはできないとされている。本報告では、塩化アルミニウム-エーテル錯化合物を用いるフリーデル-クラフツ反応によって DABP が合成可能であり、反応は定量的に進むことを示した。新しい合成法とその反応条件は次のとおりである。無水塩化アルミニウム 4 mol のエーテル溶液に塩化ベンゾイル 1 mol を加え、これに *N,N*-ジアルキルアニリン 3 mol を滴下したのち、 45°C の水浴上で 30 分間かきまぜる。これを NaOH 水溶液中に落とし、水蒸気蒸留によって *N,N*-ジアルキルアニリンを回収したのち、DABP をエーテルで抽出する。収率は、塩化ベンゾイルに対してほぼ 100% である。同じ方法により、*N,N,N',N'*-テトラアルキルジアミノベンゾフェノンを収率よく合成できる。

1 緒 言

N,N-ジアルキルアミノベンゾフェノン (DABP) は、塩化ベンゾイルと *N,N*-ジアルキルアニリンを無水塩化アルミニウム触媒

によって縮合する、いわゆるフリーデル-クラフツ反応によって合成することはできないと考えられており¹⁾、ベンズアニリド (2.5 mol) と *N,N*-ジアルキルアニリン (8.5 mol) を $POCl_3$ (3.4 mol) の存在下、3 時間加熱する方法がとられている¹⁾。このさい、アニリンおよび過剰のジアルキルアニリンを回収するこ

*1 Minoru TSUDA 工業技術院東京工業試験所第七部：平塚市新宿。

1) 邦訳, "Organic Syntheses", Coll. 1, 229 (昭 18)。