2,4 (または 2,5)-ジメチル-5 (または 4)-2',4'-ジヒドロオキシフェニル-1'-アゾイミダゾール (V) の合成

レゾルシン 2.2 g を NaOH 8 g を含む水溶液 50 ml にとかし、2,4 (または 2,5)-ジメチル-5 (または 4)-アミノイミダゾール塩酸塩 7.2 g を常法によりジアゾ化した液を滴下した。反応後中和して口別、水洗し、mp 53~57°C の粗製物 3.8 g をえた。メタノールで数回再結晶して mp 239~240°C の赤茶色の粒状結晶 1.0 g をえた。元素分析の結果モノアゾ体であることがわかった。測定値 C : 56.27%, H : 4.90%, N : 23.68%, 計算値 モノアゾ体 C : 56.90%, H : 4.74%, N : 24.14%, ジスアゾ体 C : 54.24%, H : 5.08%, N : 31.64%。

1-(*p*-2'-イミダゾイルフェニル)アゾ-2-ヒドロキシナフタリン (VI) の合成

β -ナフトール 1.5 g を NaOH 2 g を含む水溶液にとかし、氷で冷した液に 2-*p*-アミノフェニルイミダゾールを常法によりジアゾ化した液を滴下し、反応終了後口別、水洗、乾燥して mp 272~272.5°C の赤茶色の粗製物 3 g (収率 100%) をえた。DMF-エタノールの混合溶媒から再結晶して 1.0 g の緑色の金属光沢を持つプリズム状結晶をえた。2-オキシ-3-ナフトエ酸、ナフトール AS とのカップリングも同様にしておこなった。

(昭和 42 年 4 月, 日本化学会第 20 年会発表)

π -アリル型パラジウム錯体の一酸化炭素下における配位子カップリング反応

(昭和 44 年 11 月 14 日 受理)

高橋康隆・稲垣毅夫・森 洋・榊原満彦・酒井鎮美・石井義郎^{*1}

π -アリル型アセチルアセトナート, アセトキシパラジウム錯体およびクロロ- π -アリル型アニリンパラジウム錯体は一酸化炭素下で分解し、相当する配位子カップリング生成物であるアリル置換アセチルアセトン, 酢酸アリルエステルおよび *N*-アリル置換アニリンが生成した。またシンナミル型パラジウム錯体のアルカリ-メタノール系での分解反応では、主としてプロベニルベンゼン類あるいはプロビルベンゼン類の生成が認められたが、さらに一酸化炭素の共存下では、主生成物はシンナミルメチルエーテル類およびジシンナミル類となり、一酸化炭素の顕著な効果が認められた。また、これらの反応は、極性溶媒中の方がより早く進行する。非対称置換 π -アリル型錯体の反応は一般に 2 種の異性体を生成するが、置換基に二重結合が存在すると、一方の異性体がほぼ選択的に生成し、隣接基の関与が認められた。

1 緒 言

著者らは、前報¹⁾において置換 π -シンナミルアセチルアセトナートパラジウム錯体について報告した。この錯体では、フェニル基の磁気異方性により、アセチルアセトナート基のメチル基による吸収は 2 重線として認められ、かつスチレンなどの添加によりその 2 重線の重なりが生じた。スペクトル測定の後、回収した錯体はまったく出発錯体と同一であることから、溶液中で弱い相互作用しか存在しないことがうかがえた。またその場合のスペクトルの变化から、その相互作用がアリル基とパラジウムとの結合変化 (いわゆる σ - π 相互作用) をひき起こすことがうかがえた。したがって、さらに強い配位子の存在における π -アリル型パラジウム錯体の反応は興味深い。ブタジエンなどの共役ジエンとの反応²⁾では、ジエンのアリル-パラジウム結合への挿入反応が起こる。また一酸化炭素雰囲気下では、 π -アリルアセチルアセトナートパラジウムは配位子間カップリング反応を起こして、アリルアセチルアセトンが生成した^{2b)}。この種の反応はすでに Wilke が³⁾

ビス π -アリルニッケル錯体で認めているが、著者らはさらにこの反応を一般化し、アリル誘導体の合成を試みた。本報では、その結果についてまとめた。

2 結 果

2.1 アセチルアセトナート- π -アリル型パラジウム錯体

アセチルアセトナート- π -アリルパラジウム錯体 (I_a) は、それ自体かなり不安定であるが、ベンゼン溶液中空気下、短時間では分解は認められない。しかし、この系に常圧で一酸化炭素 (以下 CO と略記) を導入すると、ただちに金属パラジウムが遊離した。生成物はアリルアセチルアセトンのみであった。生成物の構造は標品とのスペクトルの比較、あるいは銅キレート誘導体の融点、スペクトル、元素分析などにより決定した。この反応の一般性を確認するため、種々のアセチルアセトナート- π -アリル型錯体を合成し、ついでそれらの分解反応を行なった。反応に用いた錯体および生成物の収率、銅キレート錯体の融点などを表 1 にまとめた。対称アリル型錯体では生成物は 1 種であるが、非対称錯体では予期されるように 2 種類認められた。生成物 II (あるいは II + III) の収率は、対称アリル型の場合高い傾向がある。生成物に II および III が存在する系 (非対称 π -アリル型錯体を出発原料としたとき) から銅キレート錯体 (IV) を合成する場合、IV は選択的に II から由来するもののみであった。このことは、IV の塩酸分解生成物の分析により確認した。クロチル錯体 (I_b) についてさらに詳しく検討した。 I_b 分解生成物のガスクロマトグラフ分析

3) G. Wilke, *Angew. Chem.*, 75, 10 (1965).

^{*1} Yasutaka TAKAHASHI, Takeo INAGAKI, Hiroshi MORI, Mitsuhiro SAKAKIBARA, Shizuyoshi SAKAKI, Yoshio ISHII 名古屋大学工学部合成化学教室: 名古屋市千種区不老町。

1) 高橋康隆, 稲垣毅夫, 森 洋, 酒井鎮美, 石井義郎, 工化, 73, 760 (1970)。

2) a) Y. Takahashi, S. Sakaki, Y. Ishii, *Chem. Commun.*, 1967, 1092; b) *idem.*, *J. Organometal. Chem.*, 16, 177 (1969)。

ニトロフェニルヒドラジン試験で確認した)。もしこのとき、COが存在する(XIにおいてSはCO)とすれば、メトキシ基とシンナミル基のカップリングが優先すると仮定できる。また後者の反応において、カルボン酸(X)約10%が生成していることは、COの挿入反応が起きていることを示すものであり、この事実は、COのPd原子への配位が反応過程に含まれていることを示している。ジシンナミル類(X)については、その生成メカニズムは明らかではないが、早い配位子交換の結果ジシンナミル錯体が生成し、配位子カップリング反応により得られたとも解釈できよう。

2・2・2 ジ- μ -アセトキシジシンナミルパラジウム錯体(XII)

反応中間体(XI)と同様にPd-O結合を持ち、安定な錯体(XII)を合成し、ベンゼン溶液中CO下の反応を試みた。この錯体(XII)は空気下ではかなり安定であるが、CO雰囲気下におくとただちに金属パラジウムが遊離した。20時間放置後、溶液を分析し、生成物はシンナミルアセテート(XIII)であることを確認した(式4)。

したがって、アセトキシ錯体においてもCO下で分解し、配位子間カップリング生成物を与えることが明らかとなった。

2・3 クロロ- π -アリル型-アニリンパラジウム錯体

クロロ- π -アリルアニリンパラジウム錯体(XIV)のメタノール溶液をCO雰囲気下におくと容易に分解し、金属パラジウムが遊離した。反応は2時間以内で完了した。溶液をシリカゲルを用いるカラムクロマトグラフィーで分析し、5式に示すような生成物の存在を確認した。しかし、反応のさい生成する塩酸とXIVとの反応により、錯体(XV)が生成するので、アリルアニリ

ン(XV)およびジアリルアニリン(XVI)の生成収率は低い。したがって、さらに等量のアニリンを加えて反応を行なうことにより、XVおよびXVIの生成率は上昇すると考えられる。またあらかじめ錯体(XIV)を合成せず、ハロゲン2量体(XX)とアニリンとの混合物を処理することにより、上記と同様に反応することを認めたので、ジアリルアニリンの生成を避けるため、*N*-メチルアニリンを用いて同様に反応を行なった(式6)。

3種の錯体を用いたときの生成物の収率などを表5に記した。

クロチル錯体からは、2種の生成物の存在がNMRスペクトルより認められた。スペクトルの面積比からXVII_c/XIX_c=4となり、XVIIの生成割合が大きい。

表5 *N*-メチルアニリンと π -アリル型錯体とのCO下の反応

錯体(XIV)	XVII収率(%)	XIX収率(%)	沸点(°C/mmHg)
a) R ₁ =R ₂ =H	51		80~82/2
b) R ₁ =CH ₃ , R ₂ =H	64		92/7
c) R ₁ =H, R ₂ =CH ₃	54*	14*	101~102/7

* NMRスペクトルによる存在比から計算した値。

この反応における大きな特長は著るしい溶媒効果である。メタノール中で容易に分解するのに対して、ベンゼンを溶媒に用いたとき、その分解速度は非常に遅く、一夜かきまぜ下に放置しても溶液がわずかに黒化する程度であった。置換アニリンを用いても反応は同様に進行するが、定性的なガスクロマトグラフによる競争反応分析の結果では、電子供与性置換基をもつアニリンがより早く反応し、*p*-ニトロアニリンはほとんど反応しない。脂肪族アミンの代表化合物としてジエチルアミンを用いて、アニリンと同様に反応させたが、この系では反応は非常に遅く、アリルジエチルアミンは生成しなかった。この理由については現在不明である。

2・4 アセトキシ- π -アリル型錯体の分解反応における隣接基関与

これまでの一連の分解反応において、特にクロチル錯体では生成物中に常に2種の異性体が存在し、かつその生成割合はどの場合においても常に一級炭素と配位子Lとの結合生成物が主であった。一方著者らは、共役ジエンが π -アリル型錯体に挿入することをすでに発表した^{2a, b)}。例えばイソプレンとメタリル型錯体との反応では錯体(XXI)が生成する(式7)。

前記カップリング反応をXXIの構造決定に利用するため、さらにアセトキシ錯体(XXII)に変換し、単離することなくCO雰囲気下で反応させた。生成物はIRスペクトルからエステルであることが確認されたが、さらに興味あることは、二重結合に基づく吸収は、ビニリデン型(890 cm⁻¹)の他は強い末端ビニルの吸収(930, 990 cm⁻¹)を示し、内部オレフィンの吸収を示さないことである。したがって、反応(8)から生成する不飽和エステルはほとんどXXIIIであり、XXIVの存在はきわめて少量であると考えられる。

ガスクロマトグラフィーによる分析(カラム, シリコングリース DC-550, 2.0 m, 120°C, 120 ml/min·H₂) はほぼ単一であることを示し, NMR スペクトルもよくこの構造と一致した。これはこれまでの一連の研究と逆の置換基効果が存在することを示している。錯体(XXI)とクロチル錯体との相異は, 前者がより長鎖の置換基をもつこと, およびその中に二重結合を有することである。鎖の長さが反応を本質的に変えることは考えられないので, 上記反応生成物の差は鎖体(XXI)に含まれる二重結合の作用に基づくと解釈できる。

3 総括および検討

以上のカップリング反応における特長を記すと, 以下の5点である。

- 1) 反応速度に対して置換基依存性が存在し, かつ α -位置置換アリル錯体は分解し難い。
- 2) 特殊な場合を除いて生成物は, 攻撃基 L が一級炭素と結合した構造を有している。
- 3) 溶媒効果が存在し, 極性溶媒中では分解速度が大きい。
- 4) DMSO, ホスフィン存在下では, 反応は非常に遅いあるいは進行しない。したがって CO がこの反応を促進する最良の化合物である。
- 5) π -アリル基隣接二重結合の関与がある。

このカップリング反応は π -アリル型錯体に特有の反応であると考えられる。アゾベンゼンアセトキシ錯体(XXV)をメタノール中でこれまでと同一の条件下で反応させたとき, 配位子カップリング化合物(XXVI)ではなくて, CO の挿入生成物(XXVII)であった。またベンゼン中では錯体(XXV)はまったく分解しなかった⁶⁾。

Shaw ら⁷⁾は 1,1-ジメチルアリル錯体(XXVIII)のクロロホルム溶液中に CO を導入すると, CO が Pd に配位し, しかもそのさ

いにアリル基は π -型から式(XXX)に示されるような, いわゆる σ - π 型に変化することを NMR を用いて確認した。

カップリング反応が CO 下で進行し, かつ, ある場合には CO の挿入生成物が得られることがあることから, 反応過程において CO が Pd に配位した中間生成物が存在すると結論できる。そのさい, アリル基は, たとえば構造(XXX)で代表されるような σ - π 結合様式を有していると考えてよい。ここで, 非対称型アリル錯体の場合, カップリング反応は一級炭素上で優先的に起こることから, σ -(C-Pd) 結合への攻撃が主であると考えられる。クロチル型錯体の場合, カルボニル化反応でクロトン酸誘導体が主生成物である⁸⁾ ことは, 上記の仮定を支持する。一方, 側鎖に二重結合が含まれている錯体(XXII)の場合, 生成物は XXXIII であったが, これは二重結合の関与により, 中間生成物(XXXII)が XXXIII に比してより安定化していることにもとづくのであろう。

これは式 XXXIII で代表される安定錯体が生成していることもそれを支持する⁹⁾。

トリフェニルホスフィン, DMSO ではカップリング反応は非常に遅いが, これは CO と比較して π -結合性の小さいことに基づくのであろう。

4 実験

4.1 スペクトルの測定

NMR は日本電子 C-60 を使い, TMS を内部標準として測定した。赤外吸収スペクトルは日本分光 IR-S を用いて測定した。

4.2 生成物の同定

赤外および NMR スペクトルを用いるとともに, ガスクロマトグラフ分析を併用し, 標品との比較により同定した。また結晶性誘導体に導けるものについては, 元素分析および標品との混融テストによりその構造を決定した。

4.3 溶媒, 試薬および錯体

用いた溶媒は市販品を常法により精製したのち使用した。ビス塩化 π -アリル型パラジウム錯体, およびアセトキシ, アセチルアセトナート, アミン誘導体については, Dent¹⁰⁾, Shaw ら^{11,12)}の方法にしたがって合成した。

4.4 CO 下での分解反応

アセチルアセトナート錯体の場合についてだけ記すが, その他の場合については, これと同様の方法にしたがった。

アセチルアセトナート- π -アリル型パラジウム錯体 (0.5 g) を溶媒 (30 ml) に溶解し, 減圧下で脱気したのち, 常圧で CO を

8) W. T. Dent, R. Long, G. H. Whitefield, *J. Chem. Soc.*, 1964, 1588.

9) A. C. Cope, J. M. Kliegman, E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 287 (1967).

10) W. T. Dent, R. Long, A. J. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1585 (1964).

11) S. D. Robinson, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 4806 (1963).

12) idem., *J. Organometal. Chem.*, 3, 367 (1967).

6) 高橋康隆, 酒井鎮美, 石井義郎, 未発表データ。

7) J. Powell, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)*, 1839 (1967).

導入した。ただちに溶液は黒変し、パラジウム金属が遊離するのを認めた。そのまま約 20 時間放置後、反応混合液を口取し、フインガーを用いて微量蒸留した。またあらかじめ溶液をガスクロマトグラフ分析(カラム条件: PEG 2.4 m, 150°C, H₂ 188 ml/min), アリル置換アセチルアセトンだけが生成物であることを確認した。生成物の構造は、赤外および NMR スペクトルを用い、標品との比較により決定した。またさらに、常法で銅アセチルアセトナート型キレート錯体(N)に導き、標品とのスペクトル比較によるとともに、元素分析によりその構造を確認した。

元素分析値

$\text{N}_a (\text{R}=\text{H}) \quad \text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Cu}$ として	計算値(%) : C 55.88, H 7.06
	実測値(%) : C 56.26, H 6.52
$\text{N}_b (\text{R}=\text{CH}_3) \text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Cu}$ として	計算値(%) : C 58.11, H 7.60
	実測値(%) : C 58.40, H 7.12
$\text{N}_c (\text{R}=\text{Ph}) \text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Cu}$ として	計算値(%) : C 67.78, H 6.49
	実測値(%) : C 67.46, H 6.15

シンナミル錯体のアルカリ分解、およびアニリン錯体の反応混合物の処理については、それぞれ反応終了後水中に投じ、特に後者の場合はアルカリ処理したのち溶媒抽出し生成物の蒸留を行なった。アニリン錯体の反応の場合、原料である *N*-メチルアニリンの混入が避けられないので、フェニルイソシアナートで処理したのち蒸留した。

(昭和 43 年 10 月 16 日, 有機金属討論会(東京)発表)

アントラキノンおよびその置換体によるセルロースの増感光崩壊(II)^{*1,*2}

(昭和 44 年 9 月 16 日 受理)

鯨井忠五・椿山教治・本堂尚典・戸田建一郎^{*3}

セルロース光崩壊に対するアントラキノン(AQ)およびその置換体の π - π^* および n - π^* 遷移の増感能を比較するために、まず、AQ- β -SO₃Na についてそれらの相対量子収率(r)を間接的計算法によって決定し、 $r(\pi$ - $\pi^*) : r(n$ - $\pi^*) = 1 : 100$ を得た。次に、直接光崩壊と増感光崩壊の収率を比較するために、上記増感剤の絶対量子収率(ϕ)を π - π^* , n - π^* 遷移について測定した。結果として、これらの遷移について異なった効果が発見された。すなわち、直接光崩壊に比較して、 π - π^* 遷移はむしろ光崩壊を抑制するのに対して、 n - π^* 遷移は促進する。AQ の β 位に種々の基を置換した時の ϕ も調べた。 n - π^* 遷移による増感光崩壊の場合には、電子吸引基を置換しても、AQ そのものに比してあまり影響されないが、電子供与基を置換すると ϕ は著しく減少する。一方、 π - π^* 遷移による増感効果は置換基の種類にはほとんど無関係であった。AQ- β -SO₃Na によるセルロースの増感光崩壊は、酸素中で強い後効果を示す。実験条件のもとでは、この効果は少なくとも 4 日間続いた。この効果のあることは、増感光崩壊は酸素の存在のもとでは、連鎖反応で進行することを暗示している。真空中では、この現象は観察されない。

1 緒 言

前報^{*2}においては、アントラキノンおよび主としてスルホン酸基を種々な位置に置換した場合の、K 吸収帯域における光によるセルロースの増感光崩壊の機構について報告した。

本報告においては、K 吸収帯の光とともに R 吸収帯域の光による増感光崩壊の量子収率を求め、それらを比較検討し、 n - π^* 遷移による光崩壊の量子収率は、 π - π^* 遷移のそれと比較して桁違いに大であることを認め、さらに、電子的挙動を異にする種々の置換基をもつアントラキノン- β -誘導体による増感光崩壊およびその後効果についての実験結果から、 n - π^* , π - π^* 遷移それぞれによる増感の機構を考察した。

2 実 験

2.1 試 料

基質としては、前報^{*2}と同様セルロース繊維およびセルロース

皮膜を用いた。繊維の場合は精製木綿単糸(22.5 番手, $\bar{P}=2030$)を用い、精製法も前報と同じであった。セルロース皮膜の場合は、市販セロハン(厚さ 50 μ , $\bar{P}=273 \pm 1$)を繊維の場合と同様に精製したもの、および比較的高重合度のセルロース皮膜を得るために、Thomas¹⁾の方法により前述の精製単糸をアセチル化してトリアセテートとし、これを濃度 4.5% で塩化メチレン-エタノール(9:1)混合溶媒中に完全溶解させ、硝子板上に流し、溶媒を蒸発させて透明な皮膜を形成させ、次いで Dorée²⁾の方法によりケン化し、中和、洗浄、乾燥することによりセルロース皮膜としたもの(厚さ 40 μ , $\bar{P}=421 \pm 2$)を用いた。後者の紫外吸収スペクトルは波長 200 m μ までほとんど透明であり、ケン化が完全に行なわれたことを示した。

増感剤としては、アントラキノン以外に、表 1 に示すように電子的挙動を異にする 7 種の基で置換した β 誘導体を用いた。これらの増感剤のうち、 β -ヒドロキシアントラキノンは Perkin ら³⁾の方法、 β -メトキシアントラキノンは Graebe ら⁴⁾の方法によ

*1 この報文を「セルロースの光崩壊に関する研究(第 9 報)」とする。

*2 前報(第 8 報), 鯨井忠五, 清水富之祐, 橋谷茂雄, 細野幸三郎, 工化, 72, 270 (1969)。

*3 Chugo KUJIRAI, Kyoji TSUBAKIYAMA, Naonori HONDO, Kenichiro TODA 福井大学工学部: 福井市文京 3 丁目。

- 1) J. C. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 5346 (1953).
- 2) C. Dorée, "The Method of Cellulose Chemistry", New York (1933) p. 285.
- 3) A. G. Perkin, T. W. Whattam, *J. Chem. Soc.*, 121, 289 (1922).
- 4) C. Graebe und H. Bernhard, *Ann.*, 349, 222 (1906).