(日本化学会誌, 1978, (1), p. 86~92)

アミド-Claisen 転位反応による *N*-メシル-および *N*-トシル-*o*-アリルアニリン類の合成¹⁾²⁾

(1977 年 8 月 31 日 受理)

稲田 正作・平林 茂人・田口 和宏・岡崎 光雄*

核に置換基を含む *N*-アリル-*N*-メシル-および *N*-アリル-*N*-トシルアニリンを、少量のトリフェニルホスフィンを含む *N,N*-ジブチルアニリン中で加熱することによって、Claisen 型の転位生成物、*o*-アリルスルホンアニリド類を高純度、好収率で得た。ただし、*p*-ジメチルアミノスルホンアニリド [Ia] の場合は、脱アリル体 [4a] がかなりの割合で副生する。オルト位にメチル基をもつスルホンアニリドからは、期待されたパラ転位体は生成しない。

パラ位の置換基効果については、電子供与基で転位反応が促進され、電子求引基で抑制される傾向が観察された。

文献上にみられる *N*-アリルアニリン類の熱反応と比較することによって、本転位反応において、アミノ基にスルホニル基を導入したことの意義について考察した。

1 緒 言

N-アリル-*N*-トシルアニリンの熱反応については、Hurd らによる古い報告がある³⁾。しかし、そこでは、分解タール化が観察されているだけで、転位生成物はまったく得られていない。

近年、著者らが追試した結果、確かにこのトシルアニリンのようにフェニル基をビニルセグメントとするアミドは、ナフチル基やフェナントリル基を含むアミドにくらべて転位反応性に乏しく⁴⁾、タール化が優先する。しかし、その反応条件を詳しく検討した結果、*N*-アリル-*N*-トシルアニリンの熱反応を少量のトリフェニルホスフィン (以下 TPP と略記する) を含む *N,N*-ジ

ブチルアニリン (以下 DBA と略記する) 中で行なえば、Claisen 型の転位生成物が 85% の高収率⁵⁾で得られることを見いだした⁶⁾⁷⁾。

このように、分解タール化をきわめて効果的に抑制する手段が見いだされたために、図式 1 に示す置換アニリドについて検討することがはじめて可能となった。本報ではその結果を報告する。

なお、近年、芳香族アミノ-Claisen 転位についても、成功例がいくつか報告されている。たとえば、アニリン類については、1-(*p*-プロモフェニル)-2-イソプロペニルアジリジン⁸⁾、*N*-(1,1-ジメチルアリル)アニリン⁹⁾などの熱転位反応が知られているが、これらはむしろ特殊な例であって、本報のスルホンアニリドに相当するような、構造の単純な *N*-アリルアニリン類 (図式 1 で X=H) の熱反応では、いずれもタール化が起こり、転位生成物はほとんど確認されていない³⁾¹⁰⁾¹¹⁾。本報の結果は、このような熱アミノ-Claisen 転位との比較の意味でも興味深い。

2 実験結果と考察

2.1 転位原料と転位生成物

転位原料 [1] は、相当するアニリンをメシル化あるいはトシル化して [2] としたのち、アリル化する経路によって合成した。収率は各段階ともほぼ定量的であった。それぞれの物性値を表 1

	X	R		X	R
a :	MeSO ₂	<i>p</i> -Me ₂ N	h :	MeSO ₂	3,5-Me ₂
b :	"	<i>p</i> -MeO	i :	"	2,6-Me ₂
c :	"	<i>p</i> -Me	j :	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ SO ₂	<i>p</i> -MeO
d :	"	H	k :	"	<i>p</i> -Me
e :	"	<i>p</i> -Cl	l :	"	<i>p</i> -Cl
f :	"	<i>p</i> -MeCO	m :	"	<i>p</i> -MeCO
g :	"	<i>o</i> -Me			

Scheme 1

1) この報文を“アミド-Claisen 転位反応に関する研究(第7報)”とする。

2) 前報(第6報), 稲田正作, 倉田隆一郎, 岡崎光雄, 日化, 1975, 1257.

* 東京工業大学工学部化学工学科, 152 東京都目黒区大岡山
3) F. L. Carnahan, C. D. Hurd, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 4568 (1930).

4) 稲田正作, 柚山悦利, 岡崎光雄, 日化, 投稿中.

5) この場合, 10% の未反応原料が確認されており, これを考慮すると収率は 94% に達する。

6) S. Inada, S. Ikado, M. Okazaki, *Chem. Lett.*, 1973, 1213.

7) 稲田正作, 井門修平, 岡崎光雄, 有合化, 33, 56(1975).

8) P. Scheiner, *J. Org. Chem.*, 32, 2628(1967).

9) S. Jolidon, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta*, 60, 978 (1977).

10) F. B. Dains, R. Q. Brewster, J. B. Blair, W. C. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 44, 2638(1922).

11) S. Marcinkiewicz, *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chem.*, 19, 603(1971).

Table 1 *N*-Mesityl- and *N*-tosylanilines[4]

Compd.	mp(°C) (lit)	Recrystn. solvent	Formula	N(%)		IR(cm ⁻¹)	
				Found	Calcd.	ν_{N-H}	ν_{S-O}
[4a]	169~169.5	Ethanol	C ₉ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	13.08	13.10	3250	1330, 1145
[4b]	117~117.5 (116 ^a)	"	"			3275	1335, 1155
[4c]	103~103.5 (102.5 ^a)	"	"			3300	1330, 1155
[4d]	100~100.5 (100.5 ^a)	"	"			3300	1330, 1155
[4e]	150~150.5 (148 ^a)	"	"			3300	1325, 1145
[4f]	156~156.5 (150~152 ^a)	"	"			3250	1325, 1130
[4g]	104~104.5 (103 ^b)	Methanol/ Water	"			3300	1335, 1155
[4h]	105.5~106	Ethanol	C ₉ H ₁₃ NO ₂ S	7.08	7.03	3275	1330, 1140
[4i]	126.5~127	"	"	7.16	7.03	3300	1320, 1150
[4j]	114.5~115	"	C ₁₄ H ₁₈ NO ₂ S	5.23	5.05	3275	1335, 1160
[4k]	117~118	"	C ₁₄ H ₁₈ NO ₂ S	5.44	5.36	3250	1335, 1160
[4l]	94~95 (95 ^a)	Methanol/ Water	"			3250	1330, 1150
[4m]	204.5~205	Ethanol/ Dioxane	C ₁₅ H ₁₉ NO ₂ S	4.86	4.84	3250	1340, 1160

a) C. S. Marvel, M. D. Helfrick, J. P. Belsley, *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 1272(1929).b) A. G. Kostsova, *Zh. Obshch. Khim.*, 31, 2241(1961); *Chem. Abstr.*, 56, 2320 i (1962).c) J. Ratcliffe, *J. Chem. Soc.*, 1951, 1140.Table 2 *N*-Allyl-*N*-mesyl- and *N*-allyl-*N*-tosylanilines[1]

Compd.	mp(°C)	Formula	N(%)		Cl(%)		IR(cm ⁻¹)	
			Found	Calcd.	Found	Calcd.	ν_{C-O}	ν_{S-O}
[1a]	120.5~121 ^a	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₂ S	11.20	11.02			1645	1335, 1160
[1b]	54.5~55 ^a	C ₁₁ H ₁₇ NO ₂ S	5.96	5.81			1645	1340, 1155
[1c]	60.5~61 ^b	C ₁₁ H ₁₇ NO ₂ S	6.17	6.22			1645	1335, 1155
[1d]	61~61.5 ^a	C ₁₀ H ₁₅ NO ₂ S	6.77	6.63			1645	1340, 1160
[1e]	58.5~59 ^a	C ₁₀ H ₁₅ ClNO ₂ S	5.85	5.70	14.51	14.43	1645	1335, 1155
[1f]	75.5~76 ^a	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂ S	5.67	5.53			1650	1340, 1160
[1g]	50.5~51 ^b	C ₁₁ H ₁₇ NO ₂ S	6.39	6.22			1645	1335, 1155
[1h]	59.5~60 ^b	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂ S	5.99	5.85			1645	1320, 1160
[1i]	49~49.5 ^a	"	5.92	5.85			1645	1335, 1150
[1j]	55.5~56 ^b	C ₁₇ H ₁₉ NO ₂ S	4.39	4.41			1650	1340, 1160
[1k]	53.5~54 ^a	C ₁₇ H ₁₉ NO ₂ S	4.69	4.70			1650	1345, 1165
[1l]	57.5~58.5 ^b	C ₁₆ H ₁₉ ClNO ₂ S	4.55	4.35	11.12	11.02	1650	1340, 1160
[1m]	67.5~68 ^a	C ₁₈ H ₁₉ NO ₂ S	4.33	4.25			1650	1350, 1160

a) Recrystallized from methanol.

b) Recrystallized from methanol/water.

および2に示す。

さきに報告した *N*-アリル-*N*-トシルアニリンの熱反応においては、*o*-アリル体[2]のほかに、少量の *o*-プロベニル体[3]、脱アリル体[4]および2-メチル-1-トシルインドリン(この型の化合物を以下インドリンと略記する)が生成した⁹⁾。このうち、[2]、[3]および[4]は希水酸化ナトリウム水溶液に可溶で、反応溶液中から定量的に抽出することができる。したがって、本報ではこれに相当するアルカリ可溶成分のみを問題とし、インドリンについての検討は行なわなかった。

また、生成する[3]と[4]はいずれも微量のため、とくに転位生成物中から単離することなく、TLCあるいは高速液体クロマトグラフィーにおいて、別途合成した標準品の *R_f* 値と比較することによって確認した。なお、[3]は[4]を塩基処理するこ

とによって得られるが、転位生成物としての[3]も、インドリンとともに、[2]を経由して逐次的に生成することが確認されている⁹⁾。[2]の物性値と NMR データを表3および表4に、[3]のそれらを表5および表6に示す。

2.2 転位反応

転位反応は、転位原料と TPP を含む DBA 溶液を、試験管中窒素気流下に、245.0±0.5°C にたもった恒温油槽中で加熱する方法によった。前に述べたように、生成物[2]、[3]および[4]がいずれも希水酸化ナトリウム水溶液に可溶であることを利用し、反応混合物からこれらアルカリ可溶成分を抽出し、その組成比を高速液体クロマトグラフィーにより測定した。結果を表7に示す。

p-ジメチルアミノスルホンアニリド[1a]の転位反応において

Table 3 *N*-Mesityl- and *N*-tosyl-*o*-allylanilines[2]

Compd.	mp(°C)	Recrystn. solvent	Formula	N(%)		Cl(%)		IR(cm ⁻¹)		
				Found	Calcd.	Found	Calcd.	ν_{N-H}	$\nu_{C=O}$	ν_{S-O}
[2a]	86~87	Methanol/Water	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₂ S	10.99	11.02			3250	1640	1320, 1140
[2b]	94.5~95	{ Ethanol/ Petr. ether }	C ₁₁ H ₁₈ NO ₂ S	5.77	5.81			3275	1640	1315, 1155
[2c]	73.5~74	"	C ₁₁ H ₁₈ NO ₂ S	6.33	6.22			3300	1640	1335, 1160
[2d]	33~33.5	{ Ethyl ether/ Petr. ether }	C ₁₀ H ₁₈ NO ₂ S	6.79	6.63			3325	1645	1330, 1160
[2e]	73.5~74	Methanol/Water	C ₁₀ H ₁₂ ClNO ₂ S	5.85	5.70	14.48	14.43	3325	1640	1335, 1160
[2f]	64~64.5	{ Ethanol/ Petr. ether }	C ₁₂ H ₁₈ NO ₂ S	5.63	5.53			3350	1640	1335, 1160
[2g]	88.5~89.5	{ Diisopropyl ether/Hexane }	C ₁₁ H ₁₈ NO ₂ S	5.93	6.22			3300	1640	1320, 1145
[2h]	100.5~101	Ethanol/Water	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂ S	5.72	5.85			3300	1640	1325, 1160
[2j]	74~74.5	Cyclohexane	C ₁₇ H ₁₉ NO ₂ S	4.28	4.41			3250	1640	1325, 1160
[2k]	60~61	Methanol	C ₁₇ H ₁₉ NO ₂ S	4.57	4.70			3250	1640	1330, 1160
[2l]	85.5~86.5	Methanol/Water	C ₁₆ H ₁₈ ClNO ₂ S	4.51	4.35	11.00	11.02	3250	1640	1335, 1160
[2m]	104~104.5	"	C ₁₈ H ₁₉ NO ₂ S	4.25	4.25			3300	1645	1340, 1165

Table 4 NMR spectra^{a)} of *N*-mesityl-*o*-allylanilines[2]

Compd.	Chemical shift(τ)						
	Ar-H	N-H ^{b)}	Allyl group			MeSO ₂ ^{f)}	Others
			β -H ^{c)}	γ -H ^{d)}	α -H ^{e)}		
[2b]	2.55~3.33(m, 3H)	3.55	3.81~4.36	4.75~5.10	6.60	7.12	6.28(s, 3H, MeO)
[2c]	2.56~3.03(m, 3H)	3.42	3.80~4.35	4.74~5.13	6.50	7.02	7.67(s, 3H, Ar-Me)
[2d]	2.26~2.83(m, 4H)	3.33	3.75~4.31	4.72~5.09	6.55	7.02	
[2e]	2.45~2.87(m, 3H)	3.35	3.80~4.36	4.68~5.07	6.60	7.00	
[2f]	1.98~2.41(m, 3H)	2.95	3.74~4.28	4.61~5.04	6.65	6.90	7.41(s, 3H, MeCO)
[2g]	2.78(s, 3H)	3.73	3.95~4.45	4.71~5.09	6.39	6.88	7.55(s, 3H, Ar-Me)
[2h]	2.74, 3.03 (s, 1H, resp.)	3.45	3.75~4.29	4.72~5.26	6.53	6.97	7.68(s, 6H, Ar-Me ₂)

a) Measured in CDCl₃ with TMS as an internal standard.

b) broad s, 1H.

c) m, 1H.

d) m, 2H.

e) broad d, 2H.

f) s, 3H.

Table 5 *N*-Mesityl- and *N*-tosyl-*o*-(1-propenyl)anilines [3]

Compd.	mp(°C)	Formula	N(%)		Cl(%)		IR(cm ⁻¹)		
			Found	Calcd.	Found	Calcd.	ν_{N-H}	ν_{S-O}	$\delta_{C-H}^{a)}$
[3a]	134.5~135 ^{b)}	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₂ S	11.11	11.02			3275	1320, 1145	970
[3b]	138.5~139 ^{c)}	C ₁₁ H ₁₈ NO ₂ S	5.89	5.81			3275	1315, 1150	970
[3c]	133~134 ^{c)}	C ₁₁ H ₁₈ NO ₂ S	6.28	6.22			3275	1320, 1150	975
[3d]	111.5~112 ^{b)}	C ₁₀ H ₁₈ NO ₂ S	6.72	6.63			3250	1330, 1150	970
[3e]	120.5~121 ^{c)}	C ₁₆ H ₁₂ ClNO ₂ S	5.74	5.70	14.58	14.43	3250	1325, 1155	970
[3f]	105~106 ^{c)}	C ₁₂ H ₁₈ NO ₂ S	5.63	5.53			3275	1325, 1155	970
[3g]	111.5~112 ^{b)}	C ₁₁ H ₁₈ NO ₂ S	6.01	6.22			3300	1315, 1155	980
[3h]	76~77 ^{d)}	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂ S	5.55	5.85			3300	1320, 1170	970
[3j]	128.5~129.5 ^{c)}	C ₁₇ H ₁₉ NO ₂ S	4.33	4.41			3275	1340, 1160	960
[3k]	139~139.5 ^{c)}	C ₁₇ H ₁₉ NO ₂ S	4.58	4.70			3275	1330, 1160	970
[3l]	138.5~139 ^{c)}	C ₁₆ H ₁₈ ClNO ₂ S	4.45	4.35	11.11	11.02	3300	1340, 1170	965
[3m]	140~141 ^{c)}	C ₁₈ H ₁₉ NO ₂ S	4.28	4.25			3250	1340, 1160	970

a) The trans C=C double bond of the propenyl group.

b) Recrystallized from methanol/water.

c) Recrystallized from methanol.

d) Recrystallized from diisopropyl ether.

Table 6 NMR spectra^{a)} of *N*-mesyl-*o*-(1-propenyl)anilines [3]

Compd.	Chemical shift(τ)						
	Ar-H	N-H ^{b)}	Propenyl group			MeSO ₂ ^{f)}	Others
			α -H ^{c)}	β -H ^{d)}	γ -H ^{e)}		
[3a]	2.77~3.37(m, 3H)	2.34	3.12	3.83	8.13	7.07	7.07(s, 6H, Me ₂ N)
[3b]	2.64~3.25(m, 3H)	2.15	3.09	3.76	8.10	7.08	6.20(s, 3H, MeO)
[3c]	2.67~2.92(m, 3H)	2.08	3.12	3.82	8.13	7.06	7.71(s, 3H, Ar-Me)
[3d]	2.42~2.92(m, 4H)	1.97	3.10	3.82	8.12	7.04	
[3e]	2.40~2.75(m, 3H)	1.84	3.14	3.73	8.09	7.04	
[3f]	1.93~2.52(m, 3H)	1.64	3.12	3.72	8.10	6.93	7.42(s, 3H, MeCO)
[3g]	2.50~2.84(m, 3H)	3.56	3.13	3.78	8.04	6.96	7.57(s, 3H, Ar-Me)
[3h]	2.84, 3.16 (s, 1H, resp.)	2.58	3.57	4.22	8.11	7.09	7.76(s, 6H, Ar-Me ₂)

a) Measured in acetone-*d*₆ with TMS as an internal standard, except for [3g] in which CDCl₃ was used as solvent.

b) broad s, 1H.

c) broad d, 1H.

d) dq, 1H.

e) broad d, 3H.

f) s, 3H.

Table 7 The thermal rearrangements of *N*-allyl-*N*-mesyl- and *N*-allyl-*N*-tosylanilines^{a)}

Starting materials			React. time (hr)	Products(%)			
No.	X	R		Total yield	Ratio		
					[2]	[3]	[4]
[1 a]	Mesyl	<i>p</i> -Me ₂ N	5	41.0	68.2	1.4	30.4
			10	56.4	64.2	4.4	31.3
			20	63.1	58.3	7.0	34.7
			10	41.0	99.9	0.1	
[1 b]	"	<i>p</i> -MeO	20	62.5	99.6	0.4	
			30	70.1	99.3	0.7	
			40	76.6	98.9	1.1	
			10	36.9	99.9	0.1	
[1 c]	"	<i>p</i> -Me	20	58.6	99.7	0.3	
			30	67.6	99.5	0.5	
			40	75.3	99.5	0.5	
			10	36.0	99.9	0.1	
[1 d]	"	H	20	56.4	99.9	0.1	
			30	65.0	99.7	0.3	
			40	71.4	99.6	0.4	
			10	30.3	99.7	0.3	
[1 e]	"	<i>p</i> -Cl	20	50.8	99.0	1.0	
			30	59.3	98.6	1.1	0.3
			40	65.8	97.4	1.9	0.7
			10	32.8 ^{b)}	84		
[1 f]	"	<i>p</i> -Ac	20	46.8 ^{b)}	87		
			30	53.6 ^{b)}	93		
			40	53.3 ^{b)}	95		
			10	40.3	99.9	0.1	
[1 g]	"	<i>o</i> -Me	20	60.4	99.2	0.8	
			10	73.0	100		
[1 h]	"	3,5-Me ₂	20	76.5	99.9	0.1	
			40	70.7	97.7	1.4	0.9
[1 j]	Tosyl	<i>p</i> -MeO	40	69.8	99.3	0.7	
[1 k]	"	<i>p</i> -Me	40	54.1	92.4	0.6	7.0
[1 l]	"	<i>p</i> -Cl	40	52.2	97.2	1.3	1.5
[1 m]	"	<i>p</i> -Ac	40				

a) The starting materials (0.3mol/l) in *N,N*-dibutylaniline containing triphenylphosphine (0.03mol/l) were heated at 245.0±0.5°C under nitrogen.

b) Unchanged [1f] and unidentified products were contained.

は、脱アリル体[4a]が30~35%副生し、また、プロペニル体[3a]の生成比も他にくらべて大きい。[4a]の生成は、ジメチルアミノ基が強い電子供与性であることから、アリル基とアニリド窒素間のホモシスによるものと考えられよう。

オキシ-Claisen 転位反応に関する知見から類推して、*o*-メチルスルホンアニリド[1g]からは相当するパラ転位体(4-アリル-2-メチル-*N*-メシルアニリン)の生成も期待された。すなわち、アリル=*o*-トリル=エーテルの転位反応においては、パラ転位体(4-アリル-2-メチルフェノール)がオルト転位体(6-アリル-2-メチルフェノール)に対して18%の割合で生成すると報告されている¹²⁾。このパラ転位体は、 α, α -二置換シクロヘキサジエンからCope型の[3,3]シグマトロピー反応を経て生成すると考えられている。しかし、[1g]からはパラ転位体の生成を認めることができず、もっぱらオルト転位体[2g]のみが得られた。[2g]がオルト転位体であることは、その酸接触反応によってインドリン[5]が生成することから明らかである。

また、2,6-ジメチルスルホンアニリド[1i]からはパラ転位体(4-アリル-2,6-ジメチルスルホンアニリド[6])の生成のみが期待されるが、この場合にもパラ転位体は生成せず、反応溶液から原料[1i]がほぼ定量的に回収された。

なお、相当するアリル=2,6-ジメチルフェニル=エーテルのオキシ-Claisen 転位反応において、その反応性は、たとえば、アリル=*o*-トリル=エーテルのオルト転位より10倍も高いことが報告されている¹³⁾。このように、オルト位にメチル基を含むアニリドの転位反応は、オキシ-Claisen 転位とかなり異なる挙動を示すことがわかったが、その理由は現在明らかでない。

しかし、これら[1a]および[1i]の場合を除いて、相当する*o*-アリル体[2]が高純度で得られ、本転位反応は合成反応として有用であることがわかった。

2.3 置換基効果

メシル体[1a~f]、トリル体[1j~m]ともパラ置換体における転位生成物の収率にあまり差はなく、置換基効果はきわめて小さい。しかし、電子供与基によって転位が促進され、電子求引基によって抑制される傾向がわずかにみられる。この傾向は相当するオキシ-Claisen 転位、すなわち、アリル=*o*-置換フェニル=エーテルにおける置換基効果¹⁴⁾¹⁵⁾と同様である。また、さきに報告したように、アミド-Claisen 転位反応における溶媒効果とも、種々の点でよく類似している¹⁶⁾。

このような事実から、本転位反応の遷移状態は、オキシ-Claisen 転位のそれ¹⁷⁾¹⁸⁾に似た、図のような弱い分極構造[A]をも

つものと考えてよいであろう。すなわち、原系のスルホンアニリ

ドから、より電子求引性の強いイミド中間体に移行する過程において、スルホニルアミノ基の部分で原系より電子密度が高く、その他の部分で電子欠乏となる状態が現われると考えることができる。

なお、*o*-メチルスルホンアニリド[1g]も3,5-ジメチルスルホンアニリド[1h]も、ともに、*o*-メチルスルホンアニリド[1c]にくらべて反応性(部分速度)はかなり高い。オキシ-Claisen 転位でも、理由は明らかにされていないが、*o*-トリルエーテルは*o*-トリルエーテルより反応性が高く¹⁹⁾、この点でも両転位反応は共通している。しかし、メタ位のメチル基がこのような大きな置換基効果をもつことは、オキシ-Claisen 転位の場合²⁰⁾と明らかに異なっている。両転位反応の反応機構にかかわる問題であると思われるので、現在 *m*-置換アニリドについてさらに検討中である。

2.4 アミノ-Claisen 転位との比較

N-アリル-1-ナフチルアミン類の転位反応では、きわめて一般的な現象として、かなりの量の脱アリル化反応が併発する²¹⁾²²⁾。また、これよりはるかに転位速度の遅いことが予想される *N*-アリルアニリン類の転位反応については、緒言で述べたように、特別な例を除いて成功していない。

最近、Egger らは *N*-アリル-*N*-メチルアニリンの気相熱分解反応(300~400°C)を詳細に検討した結果、この反応の第一段階はアリル基と窒素間のラジカル開裂である、と結論している²³⁾。このことは、*N*-アリルナフチルアミン類の転位反応温度(250°C以上)から推定して、*N*-アリルアニリン類の転位反応が実質的に不可能であることを示唆するものであろう。すなわち、後者の熱反応においては、ラジカル開裂の活性化エネルギーが協奏反応のそれより低い状態にあり、協奏機構による転位反応は原理的にもはや不可能であるといえる。

これに対して、アミド-Claisen 転位では、*N*-ナフチルスルホンアミド類はもとより、アニリド類においてさえ、実質的な脱アリル化の併発が観察されるのはまれであり([1a]の場合)、したがって、協奏反応の活性化エネルギーはラジカル開裂のそれよりも若干低いものと考えられる。

このようにみると、アミド-Claisen 転位において、アミノ基にスルホニル基を導入したことの意義は転位反応を若干促進す

- 12) E. N. Marvell, B. Richardson, R. Anderson, J. L. Stephenson, T. Crandall, *J. Org. Chem.*, **30**, 1032(1965).
- 13) D. Y. Curtin, R. J. Crawford, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3156(1957).
- 14) W. N. White, D. Gwynn, R. Schlitt, C. Girard, W. Fife, *ibid.*, **80**, 3271(1958).
- 15) H. L. Goering, R. R. Jacobson, *ibid.*, **80**, 3277(1958).
- 16) 稲田正作, 北条文雄, 岡崎光雄, 有合化, **31**, 648(1973).

- 17) J. A. Miller, C. M. Scrimgeour, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**, 1973, 1137.
- 18) M. J. S. Dewar, B. D. Nahlovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 460(1974).
- 19) F. Kalberer, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, **40**, 13(1957).
- 20) W. N. White, C. D. Slater, *J. Org. Chem.*, **27**, 2908(1962).
- 21) Y. Ogata, K. Takagi, *Tetrahedron*, **27**, 1573(1971).
- 22) 稲田正作, 倉田隆一郎, 石田寿延, 宇陀泰介, 岡崎光雄, 日化, 投稿中.

Table 8 Syntheses of *N*-mesyl- and *N*-tosyl-*o*-(1-propenyl)anilines [3]

Starting material	Product	Reaction conditions				Yield (%)
		Base	Base/[2] (mole ratio)	Temp. (°C)	Time (hr)	
[2a]	[3a]	<i>t</i> -BuOK	5	r. t. ^{a)}	1	90
[2b]	[3b]	"	5	90	1	90
[2c]	[3c]	"	5	90	1	98
[2d]	[3d]	"	5	90	2.5	80
[2e]	[3e]	MeONa	2	50	4	81
[2f]	[3f]	<i>t</i> -BuOK	5	r. t.	1/6	90
[2g]	[3g]	"	5	r. t.	6.5	91
[2h]	[3h]	"	2.3	r. t.	{Over- night}	94
[2j]	[3j]	MeONa	2	50	11	97
[2k]	[3k]	"	2	50	12	97
[2l]	[3l]	"	2	50	7	93
[2m]	[2m]	<i>t</i> -BuOK	5	r. t.	1/6	94

a) Room temperature.

る¹⁴⁾ということのほか、アミド-Claisen 転位で起こりやすい *N*-C 間のホモリシスを、電子求引性の強いスルホニル基が抑制することにあると考えることができる。

3 実 験

IR スペクトルは島津 IR-27 型赤外分光計により KBr 錠剤法で、NMR スペクトルは日立 R-24 型あるいは日本電子 JNM-MH 60 型高分解能装置により、TMS を内部標準として測定した。

3.1 *N*-アリル-*N*-メシル- および *N*-アリル-*N*-トシルアニリン [1] の合成

相当するアニリンをピリジン中メタンスルホン酸クロリドあるいはカトレンスルホン酸クロリドと処理してスルホンアニリド [4] としたのち、アセトンあるいは DMF 中炭酸カリウム存在下に臭化アリルで *N*-アリル化する経路¹⁵⁾によって合成した。

3.2 *N*-メシル-および-*N*-トシル-*o*-アリルアニリン [2]

[1] と TPP を含む DBA 溶液 (濃度はそれぞれ約 0.3 および 0.03 mol/l) を試験管に入れ、窒素雰囲気下に恒温油槽中で 245.0 ± 0.5°C に加熱した。反応混合物 (一試料約 30 ml) をベンゼン-石油エーテル (1:1) で希釈後、1.25% 水酸化ナトリウム水溶液 100 ml で 2 回、2.5% 水酸化ナトリウム 50 ml で 1 回抽出した。多くの場合、この操作でアルカリ可溶の生成物は完全に水層に移るが、なお有機溶媒層に生成物の存在が認められる場合は、さらにアルカリ抽出をくり返した。水層をあわせて、石油エーテルで洗浄したのち塩酸性とし、クロロホルム 50 ml で 2 回抽出して、水洗、乾燥後、減圧下に溶媒を蒸発乾固した。このようにして得られた生成物から再結晶精製あるいは必要に応じて TLC により分離精製して [2] を得た。

3.3 *N*-メシル-および *N*-トシル-*o*-(1-プロペニル)アニリン [3]

乾燥 DMSO 中、相当する *o*-アリル体 [2] を塩基で処理することにより [3] を得た。反応条件を表 8 に示す。反応混合物を塩酸性とし、得られた結晶を再結晶精製した。物性値および NMR データを表 5 および 6 に示した。

3.4 組成比の測定

3.2 で述べた方法で得られた生成物を、恒量となるまで減圧デシケター中で乾燥して分析試料とし、高速液体クロマトグラフ

ーによりつぎの条件でその組成比を決定した。

使用機器: Du Pont 840 Liquid Chromatograph

カラム: "Permaphase" ETH 0.5 m × 2.1 mm

移動相: 2-プロパノール/ヘキサン (0.1~2 ml/100 ml)

流速: 0.24~1.0 ml/min

一般に 組成比は混合物のピーク高さ比から、あらかじめ求めた相対重量感度を用いて算出した。不明成分の存在する [1f] の場合には、内標準法 (添加法) によって測定した。なお、このアルカリ可溶成分中には未反応原料の [1f] も含まれていた。

[1f] の混合割合: 10 hr; 14%, 20 hr; 10%, 30 hr; 0.5%, 40 hr; 0.5%

3.5 2,7-ジメチル-1-メシルインドリン [5]

[2g] 0.5 g を硫酸 (2 ml)-酢酸 (10 ml) の混合溶液に溶解し、室温に 5 日間放置した。反応混合物を水にあげ析出した結晶を濾取、希水酸化ナトリウム水溶液でよく洗浄してから水洗、乾燥した。収量 0.275 g, 収率 55%。

mp 95~96°C (ジエチルエーテル)

分析値 N 6.00%

C₁₁H₁₅NO₂S としての計算値 N 6.22%

IR (cm⁻¹): 1340, 1160 (SO₂)

NMR (CDCl₃, τ): 2.82 (s, 3H, Ar-H), 5.32 (dq, J=7.2, 6.6 Hz, 1H, 2-H), 6.46 (dd, J=7.2, 16.2 Hz, 1H, 3-H), 7.19 (s, 3H, MeSO₂), 7.52 (bd, J=16.2 Hz, 1H, 3'-H), 7.54 (s, 3H, Ar-Me), 8.74 (d, J=6.6 Hz, 3H, 2-Me)

3.6 4-アリル-2,6-ジメチル-*N*-トシルアニリン [6]

標準品としての [6] は Elliott らの方法²⁵⁾で得た 4-アリル-2,6-ジメチルアニリンを、常法によりメシル化することによって合成した。

[6]: mp 110~110.5°C (イソプロピルエーテル)

分析値 N 5.84%

C₁₂H₁₇NO₂S としての計算値 N 5.85%

IR (cm⁻¹): 3300 (NH), 1640 (C=C), 1320, 1155 (SO₂)

23) K. W. Egger, P. Vitins, *Helv. Chim. Acta*, 57, 214 (1974).

24) 稲田正作, 有川 晶, 岡崎光雄, 有合化, 31, 597 (1973).

25) M. Elliott, N. F. Janes, *J. Chem. Soc.*, 1967, 1780.

NMR(CDCl₃, τ) : 3.12(s, 2H, Ar-H), 3.60(bs, 1H, NH), Me₂
3.88~4.44(m, 1H, β -H), 4.74~5.35(m, 2H, γ -H), 6.75(bd,
 $J=7.2$ Hz, 2H, α -H), 7.01(s, 3H, MeSO₂), 7.66(s, 6H, Ar-

(1976 年 8 月, 日本化学会第 35 秋季年会講演)

Synthesis of *N*-Mesityl- and *N*-Tosyl-*o*-allylanilines by Amido-Claisen Rearrangement†

Seisaku INADA, Shigeto HIRABAYASHI, Kazuhiro TAGUCHI
and Mitsuo OKAZAKI

*Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology ;
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152 Japan*

The thermal reaction of *N*-allyl-*N*-mesityl- and *N*-allyl-*N*-tosyl-substituted anilines in *N,N*-dibutylaniline containing a small amount of triphenylphosphine gave the Claisen-type rearranged products, *o*-allylsulfonanilides, in highly pure states and excellent yields, except for *N*-allyl-*N*-mesityl-*p*-dimethylaminoaniline. The rearrangement of the latter was accompanied by the formation of a considerable amount of the deallylated product. Anilides, whose methyl groups exist at the *ortho*-position, gave no *para*-rearranged products in contrast to expectation. As to the effect of substituents at *para*-position, it was found that electron donative groups promote the rearrangement and electron attractive groups retard it.

The effect of sulfonyl group on amino nitrogen atom in the rearrangement was discussed in comparison with the thermal rearrangement of *N*-allylanilines.

† Studies on the Amido-Claisen Rearrangement. VII.