(日本化学会誌, 1978, (9), p.1310~1312)

シドノン化合物のニトロ化 —シドノニル基の電子効果における二元性¹⁾²⁾—

(1978 年 4 月 27 日 受理)

田 憲 儒*・野 中 勉**・淵 上 寿 雄**・関 根 太 郎**・大 田 正 樹***

1 緒 言

シドノンは特異な電子構造を有する複素環化合物としてその反応性はきわめて興味あるものである。すなわち、シドノン環は芳香族性を有し、4 位への種々の求電子置換反応が起こることが知られている³⁾。シドノン環の電子構造についてはすでにいくつかの提案がなされているが、メソイオン構造とベタイン構造に大別される³⁾。シドノン環の電子構造がいずれであれ⁴⁾、いくつかの極限構造の寄与を考慮すると置換可能な 3 位 (窒素) および 4 位 (炭素) はそれぞれ陽分極および陰分極性であると考えられる。したがって、3-シドノニル基(I)および 4-シドノニル基(II)はそれぞれ電子求引性基および電子供与性基として挙動すると予想される。

本研究では主としてベンジルあるいはフェニル置換シドノンのニトロ化反応を通じて、このようなシドノニル基の電子効果における二元性を明らかにするとともに、シドノン化合物の新しいニトロ誘導体⁵⁾を合成した。

2 結果および考察

表 1 は各種シドノン化合物を濃硫酸中で硝酸カリウムによりニトロ化⁶⁾した結果をまとめたものである。

1~2 mol 当量の硝酸カリウムによる 3-ベンジルシドノンのニ

トロ化ではニトロ基はベンジル基のメタ位にのみ導入された。このことは 3-シドノニルメチル基が電子求引性を示したためと考えられ、3-シドノニル基の電子求引性基としての性質を間接的に示唆するものであろう⁸⁾。なお、硝酸カリウムを大過剰に用いても、また 3-(*m*-ニトロベンジル)あるいは 3-(*p*-ニトロベンジル)シドノンを出発原料としてニトロ化してもベンジル基のジニトロ化は起こらずシドノン環の 4 位がニトロ化された。

シドノン環の 4 位のニトロ化については既報⁷⁾および Baker ら¹⁰⁾によって 3-フェニルシドノンを用いて検討されているが、本研究でもこれを拡張する目的をもって二三の 3-置換シドノンの 4 位のニトロ化を試みた。その結果、3-シクロヘキシルシドノンは相応するニトロ体を与えたが、3-メチルおよび 3-(3-ピリジル)シドノンではニトロ体を取得できなかった¹¹⁾。

3,4-ジフェニルシドノンのニトロ化では 4 位のフェニル基のパラ位がニトロ化されたが、このことは 4-シドノニル基の電子供与性を示唆するものと考えられる。同様のことは最近 Inoue ら¹²⁾によって 3-(3-ピリジル)-4-フェニルシドノンのニトロ化においても見いだされている。

前に述べたように 3-フェニルシドノンのニトロ化においてはシドノン環のニトロ化が起こりフェニル置換基はニトロ化されない。しかし、このフェニル基のパラ位にメチルまたはメトキシ基などの電子供与性基を導入しておくともニトロ化はシドノン環ではなくフェニル基上のこれらの置換基に対してオルト位(3-シドノニル基に対してメタ位)に起こることが Weintraub ら¹³⁾によって報告されている。本研究の結果に加えてこれらの事実は必ずしも単純明瞭ではないにしてもシドノニル基の電子効果の強度をある程度相対的に示したものとして興味深い。もちろん、収率との関連下で定量的な考察を加えることは現段階では困難であろう。

本研究で得られたニトロ体は 3-(*m*-ニトロベンジル)シドノ

- 1) この報文を“シドノン化合物に関する研究(第 8 報)”とする。
- 2) 前報(第 7 報)、田 憲儒、葉 茂栄、林 孝道、大田正樹、化学 (Hau-Hsueh), 1978, 7.
- * 国立成功大学化学系, 700 中華民國台湾省台南市大学路
- ** 東京工業大学大学院総合理工学研究科, 227 横浜市緑区長津田町
- *** 茨城大学工学部, 316 日立市中成沢町
- 3) M. Ohta, H. Kato, “Non-Benzenoid Aromatics”, Vol. 1, Academic Press, Inc., New York, N. Y. (1967) p.117.
- 4) 本論文では便宜的にメソイオン構造で表現した。
- 5) 後で述べるようにニトロ誘導体の合成法としてはシドノン化合物の直接ニトロ化のほか相応する *N*-ニトロソ- α -アミノ酸の脱水環化などもあるが、従来合成されたニトロ誘導体 (5 種) は少ない。
- 6) 既報⁷⁾において 3-フェニルシドノンの 3-フェニル-4-ニトロシドノンへのニトロ化法を種々検討した結果を考慮して本研究ではこのようなニトロ化条件を適用した。

- 7) 橋本睦子, 大田正樹, 日化, 78, 181(1957).
- 8) 類例として α -クロロトルエンのニトロ化がメタ配向性であることがあげられる⁹⁾.
- 9) L. F. Fieser, M. Fieser, “Advanced Organic Chemistry”, Reinhold Publishing Co., New York (1961) p.631.
- 10) W. Baker, W. D. Ollis, V. D. Poole, *J. Chem. Soc.*, 1950, 1542.
- 11) 3-メチルシドノンはイソシアニ化メチルへの分解が容易に起こり、また 3-(3-ピリジル)シドノンでは同様の分解も若干起こったが、大部分未反応のまま回収された。
- 12) S. Inoue, N. Asai, G. Yasuda, T. Hori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50, 3268(1977).
- 13) P. M. Weintraub, R. E. Bambury, *Tetrahedron Lett.*, 1969, 579.

Table 1 Nitration of sydnones

Sydnone	KNO ₃ (mol/mol of sydnone)	Temperature (°C)	Reaction time (hr)	Product (Yield, %)
3-Benzylsydnone	1.0	0~5	0.5	3-(<i>m</i> -Nitrobenzyl)sydnone (27)
3-Benzylsydnone	2.0	-10~-12	1.0	3-(<i>m</i> -Nitrobenzyl)sydnone (59)
3-Benzylsydnone	6.0	-7~-9	1.5	3-(<i>m</i> -Nitrobenzyl)-4-nitrosydnone (55)
3-(<i>m</i> -Nitrobenzyl)sydnone	2.5	-7~-9	1.0	3-(<i>m</i> -Nitrobenzyl)-4-nitrosydnone (37)
3-(<i>p</i> -Nitrobenzyl)sydnone	1.0	-3~-7	1.0	3-(<i>p</i> -Nitrobenzyl)-4-nitrosydnone (20)
3-Cyclohexylsydnone	1.2	-3~-7	1.0	3-Cyclohexyl-4-nitrosydnone (28)
3-Methylsydnone	1.5	-5~-10	1.0	No nitrated product
3-(3-Pyridyl)sydnone	1.0	-5~-10	1.0	No nitrated product
3,4-Diphenylsydnone	1.0	-5~-10	1.0	3-Phenyl-4-(<i>p</i> -nitrophenyl)sydnone (35)

Table 2 Physical and chemical properties of nitrated sydnone compounds

Compound	mp (°C)	Appearance	Spectra		Found (Calcd.)		
			IR (cm ⁻¹)	NMR ^{a)} (δ, ppm)	C (%)	H (%)	N (%)
3-(<i>m</i> -Nitrobenzyl)sydnone	111~112 ^{b)}	Yellow plates	3110(C-H ^{c)} 1740(C=O) 1528, 1358(NO ₂)	5.46(s, 2H) 6.27(s, 1H) 7.70~8.35(m, 4H)	48.87 (48.70)	3.91 (3.05)	19.00 (19.28)
3-(<i>m</i> -Nitrobenzyl)-4-nitrosydnone ^{d)}	136~137	Yellow powder	1790(C=O) 1530, 1385(NO ₂)		40.53 (40.61)	2.32 (2.27)	20.95 (21.05)
3-(<i>p</i> -Nitrobenzyl)-4-nitrosydnone ^{d)}	146~147	Yellow plates	1790(C=O) 1520, 1350(NO ₂)	5.67(s, 2H) ^{f)} 7.78~8.62(m, 4H)	41.69 (40.61)	2.33 (2.27)	20.76 (21.05)
3-Cyclohexyl-4-nitrosydnone ^{d)}	144~145	Yellow needles	1785(C=O) 1510, 1400(NO ₂)	1.50~2.48(m, 10H) 5.73(m, 1H)	45.13 (45.03)	5.28 (5.20)	19.66 (19.71)
3-Phenyl-4-(<i>p</i> -nitrophenyl)sydnone ^{d)e)}	162~164	Yellow needles	1775(C=O) 1510, 1345(NO ₂)	7.6~8.1(m, 9H)	58.93 (59.36)	3.15 (3.20)	15.16 (14.84)

a) Measured in chloroform-*d* at room temperature. b) Mp of the sydnone synthesized in the previous work²⁾, 111~112°C. c) Sydnone ring. d) New compound. e) Mass spectrum; *m/e*(M⁺), 283. f) Measured in DMSO-*d*₆.

ン¹⁴⁾を除きすべて新規化合物であり、表2にそれらの物性を示してある。なお、これらのニトロ体の構造は表2の物性データのほか、酸により相応する置換ヒドラジンとカルボン酸に加水分解する¹⁵⁾ことによって決定した。

3 実験

3.1 原料シドノン化合物

3-ベンジル¹⁰⁾¹⁶⁾¹⁷⁾, 3-(*m*-ニトロベンジル)²⁾, 3-(*p*-ニトロベンジル)¹⁸⁾, 3-シクロヘキシル¹⁰⁾, 3-メチル²⁰⁾, 3-(3-ピリジル)¹⁸⁾, および 3,4-ジフェニルシドノン¹⁰⁾²¹⁾はいずれも文献記載の方法で合成した。

- 14) 前報²⁾において *N*-ニトロソ-*N*-(*m*-ニトロベンジル)グリンから合成された⁵⁾。
 15) J. C. Earl, *Rec. Trav. Chim.*, 75, 1080(1956).
 16) A. T. Mason, G. R. Winder, *J. Chem. Soc.*, 1894, 187.
 17) R. A. Eade, J. C. Earl, *ibid.*, 1948, 2307.
 18) J. M. Jien, H. M. Hunsberger, *J. Chinese Chem. Soc.*, 15, 163(1968).
 19) W. Baker, W. D. Ollis, V. D. Poole, *J. Chem. Soc.*, 1949, 307.
 20) D. L. Hammick, D. J. Vaaden, *ibid.*, 1949, 3303.
 21) E. Knoevenagel, *Chem. Ber.*, 37, 4073(1904).

3.2 シドノン化合物のニトロ化

シドノン化合物 0.01 mol を寒剤で強冷した濃硫酸 25 ml に溶解し、所定量の硝酸カリウム粉末をかきまぜながら 30 分かけて添加した。その後反応液を所定時間かきまぜ氷片中に投入した。析出した沈殿を濾取し、冷炭酸ナトリウム水溶液、つづいて冷水で洗浄して乾燥した。この粗製ニトロ化物は未反応原料を含んでいたもので、いったんエチルメチルケトンに溶解し適量のシクロヘキサンを注加してニトロ化物をほぼ純品として析出させ濾取秤量した。

なお、3-メチルシドノンの場合は反応液はイソシアニ化メチルの悪臭を放ち、氷片中に投入しても沈殿が析出しなかった¹¹⁾。また、3-(3-ピリジル)シドノンの場合は沈殿は析出したが未反応原料であった(回収率 38%)¹¹⁾。

3.3 ニトロ化体の加水分解

ニトロ化体を濃塩酸中で加熱した。たとえば、3-フェニル-4-(*p*-ニトロフェニル)シドノン 0.05 g を濃塩酸 10 ml 中で3時間加熱還流し、冷却後エーテル抽出した。エーテル抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後エーテルを留去して得た残留物を水から再結晶して *p*-ニトロ安息香酸 0.01 g (収率 33%) を得た。mp 241~242°C (文献値²²⁾ 242.4°C)。

- 22) K. Matthews, "Organic Syntheses", Vol. II, p.53 (1922).

Nitration of Sydnone Compounds
—Duality in Electronic Effect of Sydnonyl Group†—

Hsien-Ju TIEN*, Tsutomu NONAKA**, Toshio FUCHIGAMI**,
Taro SEKINE** and Masaki OHTA***

* *Department of Chemistry, National Chen-Kung University; Tainan,
Taiwan, Republic of China*

** *Department of Electronic Chemistry, Tokyo Institute of Technology
at Nagatsuta; Nagatsuta, Midori-ku,
Yokohama-shi 227 Japan*

*** *Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Ibaraki
University; Nakanarusawa-cho, Hitachi-shi 316 Japan*

Several new nitro derivatives of sydnone compounds were synthesized by nitration of the sydnones with potassium nitrate in concentrated sulfuric acid. 3-Benzylsydnone gave 3-(*m*-nitrobenzyl)sydnone and 3-(*m*-nitrobenzyl)-4-nitrosydnone on treatment with 1~2 and 6 eq. moles of the nitrating agent, respectively. The nitration of 3,4-diphenylsydnone occurred only at the *p*-position of the 4-phenyl ring. From these results (summarized in Table 1), the 3- and 4-sydnonyl groups are suggested to be electron-attractive and electron-releasing, respectively, showing a duality in electronic effect of the sydnone ring.

† Studies on the Synthesis of the Sydnone Derivatives and Its Properties. VIII.

~~~~~