2-(アルキルアミノ)エタノールの *N,O*-二金属誘導体と 硫化カルボニルとの反応

(1982 年 9 月 20 日 受理)

酒井 鎮美*・重高 俊郎・泉 和雄・池谷 之良・藤波 達雄

1 緒 言

典型金属のアルコキシド、アミドなどに対するヘテロクムレンの付加反応は比較的良好に研究されているが¹⁾、硫化カルボニル(COS)をヘテロクムレンとして用いている例¹⁾²⁾は少ない。一方、二官能性化合物をジスタニル化し、これに二硫化炭素あるいはイソチオシアナートを付加させたのち、金属硫化物を脱離させて複素環化合物を合成する方法については以前報告した¹⁾³⁾。これらの付加および脱離反応では、金属とヘテロ原子の親和性がおもな反応駆動力となっていると考えている¹⁾。しかし、金属の種類によっては、付加体の構造がそのまま脱離生成物の構造に反映されるとはいえない。本報では第Ⅵ族ヘテロ原子をもつ非対称ヘテロクムレンである COS と各種の 2-(アルキルアミノ)エタノールの *N,O*-二金属誘導体 (以下ジメタロエタノールアミンと略記する) との反応の付加および脱離過程におよぼす金属の影響を検討し、また、COS のカルボニル化試薬としての応用について報告する。

2 実 験

金属アミド類⁴⁾、 PhBCl_2 ⁵⁾、 EtMgBr 、 BuLi は常法で合成した。反応はすべて乾燥雰囲気下で行なった。沸点は補正していない。IR は JASCO A-1 あるいは A-3、¹H-NMR は Hitachi-24 型スペクトロメーターを用いて測定した。

2.1 ジメタロエタノールアミンと COS との反応

代表的な反応例を示す。窒素雰囲気下、20 ml 二つ口フラスコにビス(ジエチルアミノ)ジブチルスタナン 7.05 g (18.7 mmol) と乾燥した 2-(メチルアミノ)エタノール 1.28 g (17.1 mmol) を室温で加え、さらに、減圧下、50°C に加熱してジエチルアミンを留去し、ジメタロエタノールアミン[1] ($\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{M}=\text{Bu}_2\text{Sn}/2$ 、したがって、この場合 [1] は 2,2-ジブチル-3-メチル-1,3,2-オキサザスタノリジンの構造である可能性⁶⁾ が大きい、単離お

よび分子量測定していないので [1] の表示にとどめた) を生成させた。ついで、10 ml のトルエンを加え、電磁かきまぜしながら溶液が飽和するまで COS を吹き込んだ。反応混合物の一部の IR スペクトルは 1555 cm^{-1} に ν_{CO} の強い吸収を示し、1350~1200 cm^{-1} 領域の ν_{CS} に相当する吸収は示さず、付加体 [2a] の生成が示唆された。つぎに、12 時間加熱還流後、蒸留し、3-メチル-1,3-オキサゾリジン-2-オン 1.23 g ([3a]; 収率 70%) を得た。bp 87~92°C/2 mmHg。

IR (cm^{-1}): 1771 (ν_{CO})NMR (CCl_4) δ (ppm): 2.79 (s, NCH_3 , 3 H), 3.52 (t, $J=7.2$ Hz, NCH_2 , 2 H), 4.25 (t, $J=7.2$ Hz, OCH_2 , 2 H)これらの値は別途合成した標品⁷⁾ と一致した。

他の反応も同様に行なった。ただし、金属化試薬として、ケイ素化、ホウ素化、マグネシオ化、リチオ化では、 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NEt}_2)_2$ 、 PhBCl_2 ⁸⁾、 EtMgBr 、および BuLi をそれぞれ使用した。生成物は別途合成した標品⁷⁾ のスペクトルとの一致により同定した。

3 結果および考察

3.1 COS の付加反応

ジメタロエタノールアミン [1] は M-N および M-O 結合をもっている。したがって、COS がそのいずれか一方あるいは両方に付加する可能性があるが、一般にヘテロクムレンに対する付加反応性は $\text{M-N} \gg \text{M-O}$ であることが知られており、使用量もほぼ 1 当量としたので、COS の付加は M-N 結合に対する付加として示した (図式 1 の k_1)。COS は、ともに第Ⅵ族のヘテロ原子である酸素および硫黄原子を有するので、生成する付加体の構造は、金属元素の酸素あるいは硫黄原子に対する親和性により変化し、[2a] あるいは [2b] となる。

Scheme 1

8) R. H. Cragg, A. F. Weston, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1975, 93.

静岡大学工学部工業化学科, 432 浜松市城北

1) 伊藤健児, 酒井鎮美, 石井義郎, 有合化, 24, 729(1966); 酒井鎮美, 化学, 32, 451(1977).

2) 森 小五郎, 清水正道, 金沢定一, 有合化, 29, 609(1971).

3) S. Sakai, H. Niimi, Y. Kobayashi, Y. Ishii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50, 3271(1977).4) K. Jones, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, 1965, 1944.5) K. Niedenzu, J. W. Dawson, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4223(1960).6) S. Sakai, Y. Fujimura, Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.*, 50, 113(1973).7) Y. Ueno, T. Nakai, M. Okawara, *ibid.*, 43, 162(1970).

Table 1 Addition reaction of *N,O*-dimetal derivatives of 2-(alkylamino)ethanol with carbonyl sulfide and thermolysis of the adducts

Aminoethanol [1]		Adduct (cm ⁻¹)		Reaction conditions for thermolysis	Product (% yield)
M	R	$\nu_{C=O}$ [2a]	$\nu_{C=S}$ [2b]		
Bu ₃ Sn	CH ₃	1603 s ^{a)}	none	Refluxed for 12 h ^{b)}	[3a] (53)
Bu ₂ Sn	CH ₃	1555 s	none	Refluxed for 10 h	[3a] (90)
Bu ₂ Sn	C ₂ H ₅	1555 s	none	Refluxed for 10 h	[3a] (70)
Bu ₂ Sn	(CH ₃) ₃ C	1550 s	none	Refluxed for 10 h	[3a] (40)
Me ₂ Si	CH ₃	1646 w	1265 m	At 220°C	c)
PhB	CH ₃	1615 vw	1623 w	At 220°C	d)
BrMg	CH ₃	1654 w	1265 m	At 220°C	c)
Li	CH ₃	none	1250 s	At 220°C	[3c] (30)

a) Absorption strength: s>m>w>vw

b) In toluene.

c) The elimination reaction (k_2) did not occurred.d) The aminoethanol ([1]; M=Ph₂B, R=CH₃) was recovered.

付加体は単離していないが, 表1の IR 吸収強度より, 有機スズ誘導体 [1] (M=Bu₃Sn, Bu₂Sn/2) は全部チオールカルバミド酸 *S*-金属塩型 [2a], リチオ体 [1] (M=Li) はチオールカルバミド酸 *O*-金属塩型 [2b] として存在することを示唆しており, ケイ素, ホウ素およびマグネシウム化合物では, [2a] と [2b] との混合物として存在していることがわかった。このように, 主量子数の大きい金属元素ほど酸素よりは硫黄原子と好んで結合をつくる傾向は Soft-Hard Acid-Base の概念よりの予想と一致している。なお, 付加反応 (k_1) は一般に室温で容易に起こるが, 2-フェニル-1,3,2-オキサザボロリジン [1] (M=PhB, R=CH₃; bp 68~69°C/0.5 mmHg) は付加反応性小さく, 室温あるいは 100°C の反応でも COS はわずかしかな付加しないことが反応混合物の $\nu_{C=O}$ および $\nu_{C=S}$ の吸収が弱いことよりわかった。

3.2 付加体の熱分解

有機スズを含むジメタロアミノエタノールと COS との付加体をトルエン中, 加熱還流すると, ブチルスズ硫化物が脱離して, 1,3-オキサゾリジン-2-オン [3a] が生成した。[3a] の収率はアルキル基 (R) が小さいほど大きく, また, 表1に示したように, Mが Bu₃Sn の場合より, Mが Bu₂Sn の [1] を原料とした場合, [3a] の収率は大きであった。このような反応性と構造の関係はブチルスズアルコキシドとヘテロクムレンとの反応でも認められた⁹⁾。なお, COS によるモノーあるいはジアミンあるいはヒド

ロキシ化合物のカルボニル化は通常高温で行なわれ, また, 図式1のような環化反応以外副反応あるいは重合が起こるのに対し¹⁰⁻¹²⁾, 表1に示したように, 比較的容易に環状化合物 [3a] が得られた。

つぎに, M=Me₂Si および BrMg の場合は 220°C で熱分解を試みても, 付加体 [2b] の IR は変化が認められず, [2b] から直接 M₂O が脱離すると生成する 3-アルキル-1,3-オキサゾリジン-2-チオン [3b] あるいはその転移生成物 [3c] は生成しなかった。また, M=PhB の場合は熱分解すると COS が脱離して, [1] (M=PhB) が回収された。それに対し, *N,O*-ジリチオエタノールアミン [1] (M=Li, R=CH₃) と COS との反応は, [2b] のような *O*-金属塩型中間体を經由して, 3-メチル-1,3-チアゾリジン-2-チオン [3c] を生成した。熱分解条件下, [3b] の [3c] への転移⁷⁾ はほとんど起こらなかったもので, [2b] の C(=S)OLi が C(=O)SLi に転移し, CH₂-O 結合開裂をとまなつて [3c] を直接生成する $k_2(b)$ がおもな過程と考えられる。

9) 酒井鎮美, 藤波達雄, 山田 強, 古沢 敏, 日化, 1975, 1789.

10) Signal Oil Gas Co., *Chem. Abstr.*, 64, 17422g, 17424c (1966).11) G. J. M. van der Kerk, G. J. Overmars, G. M. van der Want, *Rec. Trav. Chim.*, 74, 1301(1955).12) J. L. Arnold, C. K. Hall, *Chem. Abstr.*, 56, 628i(1962).

Reaction of *N,O*-Dimetal Derivatives of 2-(Alkylamino)-
ethanol with Carbonyl Sulfide

Shizuyoshi SAKAI*, Toshiro SHIGETAKA, Kazuo IZUMI,
Yukiyoshi IKETANI and Tatsuo FUJINAMI

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Shizuoka University; Johoku, Hamamatsu-shi 432 Japan*

N,O-Dimetal derivatives of 2-(alkylamino)ethanol [1], $\text{MOCH}_2\text{CH}_2\text{NRM}$, reacted with carbonyl sulfide at room temperature to afford thiocarbamic *S*-acid salt type adduct [2a] for $\text{M}=\text{Li}$, and a mixture of [2a] and [2b] for $\text{M}=\text{Me}_2\text{Si}/2$ and BrMg .

Organostannyl adduct [2a] was decomposed under reflux in toluene for about 10 h to give the oxazolidin-2-one [3a] in a moderate yield, while carbonylated product [2a] was not obtained from the reaction of silyl, boryl, and magnesio derivatives, which were presented as a mixture of [2a] and [2b] type adducts. In marked contrast to this, cyclic thiocarbamic *S*-acid ester [3c] was formed by thermolysis of lithio adduct [2b] ($\text{M}=\text{Li}$) having thiocarbamic *O*-acid salt structure. The effect of metallic moiety in [1] on the reactivity is briefly discussed.