論文特集「有機金属化合物とその応用」

(日本化学会誌, 1985, (3), p. 451~457)

© 1985 The Chemical Society of Japan

ヘキサカルボニルモリブデン存在下における α -アジドスチレン誘導体および 3-アリール-2H-アジリンの反応¹⁾

(1984 年 7 月 2 日 受理)

小林 知重・新田 信*

α -アジドスチレン誘導体 [13] を $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 存在下加熱すると 2,5-ジアリールピロール [15] およびアセトフェノン誘導体 [16] が得られた。また 3-アリール-2H-アジリン [14] は $\text{Mo}(\text{CO})_6$ と加熱すると [15], [16] のほかに 2,4-ジアリールピロール [17] や 2,5-ジアリールピラジン [18] を与えた。[15], [16], [17] の生成には共通の中間体ビニルナイトレン錯体 [22] が存在するものと推定され, [15] は [22] の二量化, [17] は [22] と [14] のカップリングさらに [16] は [22] の還元-加水分解による生成物であると考えられる。ナイトレン錯体が還元される経路を明確にするためにアジドベンゼン [19] と $\text{Mo}(\text{CO})_6$ のプロトン性溶媒中での反応を検討しアニリン [20] が収率よく生成することも明らかにした。

1 緒 言

従来アジリン誘導体と種々の遷移金属錯体の反応は, その合成化学の見地や反応機構の観点から興味をもたれている²⁾。それらの中で金属カルボニル化合物を用いた反応は例が多くまた反応も多様である。3-フェニル-2H-アジリンは, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 存在下非プロトン性溶媒中での反応において, 錯体 [1], [2], [3] および 2,5-ジアリールピロールやアセトフェノンを与え³⁾, これらの化合物は, いずれもアジリンの C-N 結合が開裂して生成するビニルナイトレン錯体 [4] ($\text{M}=\text{Fe}$, $m=4$) を経て生成するものと考えられている。錯体 [4] は α -アジドスチレンと $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ³⁾ または $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ⁴⁾ の反応においてもその存在が推定され, [1], [2] のほかにアセトフェノンや 3,6-ジフェニルピリダジンが生成することが見だされているが, このさい錯体 [3] や 2,5-ジフェニルピロールの生成は確認されておらず反応の多様性が示唆される。また (Z)-2-(2-ベンゾイルビニル)-2H-アジリンも $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ との反応で, ビニルナイトレン錯体を經由すると思われる分子内反応でピラジン誘導体および種々のピロール誘導体を与えることが報告されている⁵⁾。

一方, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を用いた反応では, 2-ホルミル-2H-アジリン

誘導体はイソオキサゾール誘導体を好収率で与え⁶⁾, (Z)-2-(2-ベンゾイルビニル)-2H-アジリンは種々のピロール誘導体を与えることが報告されており⁷⁾, これらの生成物も [4] ($\text{M}=\text{Mo}$, $m=5$) 型のビニルナイトレン錯体を経る分子内反応で生成するものと説明されている。しかしながら 2-位に水素やアルキル基またはフェニル基をもつ 2H-アジリンが, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ との反応により C-C 結合が開裂して生成するニトリルイリド型錯体 [6]⁸⁾, あるいは炭素-窒素二重結合間のメタセシス型反応⁹⁾ を経る二量

Scheme 1

早稲田大学理工学部化学科, 160 東京都新宿区大久保

- 1) 速報: M. Nitta, T. Kobayashi, *Chem. Lett.*, 1983, 1715.
- 2) V. Nair, "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", John Wiley and Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto and Singapore (1983) p. 215; Y. Ohshiro, T. Hirao, *Heterocycles*, 22, 859 (1984).
- 3) H. Alper, J. E. Prickett, *Inorg. Chem.*, 16, 67(1977).
- 4) Y. Nakamura, K. Bachmann, H. Heimgartner, H. Schmid, J. J. Dely, *Helv. Chim. Acta*, 61, 589

(1978).

- 5) F. Bellamy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, 998.
- 6) H. Alper, J. E. Prickett, S. Wollowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4330(1977).
- 7) F. Bellamy, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 4577.
- 8) H. Alper, S. Wollowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 4682 (1975).
- 9) A. Inada, H. Heimgartner, H. Schmid, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 2983; A. Inada, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta*, 65, 1489(1982).

Scheme 2

Scheme 3

化によってピラジン誘導体のみを与える事実は、C-N 結合のみが開裂しビニルナイトレン錯体を与える $Fe_2(CO)_9$ との反応とまったく異なっている。

著者らは、イソオキサゾール誘導体 [6] と $Fe(CO)_5$ や $Fe_2(CO)_9$ ¹⁰⁾, または $Mo(CO)_6$ ¹¹⁾ との水存在下での反応を検討し、 β -アミノエノン誘導体 [8] が収率よく得られることを報告した (図式 2)。また 2-イソオキサゾリン誘導体 [9] も $Fe(CO)_5$ や $Fe_2(CO)_9$ とのメタノール中での反応で、N-O および C_4-C_5 結合が開裂しケトン [11] とアルデヒド [12] を与えることを報告した¹²⁾。ある種のイソオキサゾリンは $Mo(CO)_6$ との反応においても同様の開裂を起こすことも見いだされている¹³⁾¹⁴⁾ (図式 3)。これらの反応においては、ビニルナイトレン錯体 [7] または [10] が中間体として存在しプロトン性溶媒中で還元または還元-加水分解を受けて [8] または [11] にいたるものと考えている。従来このようなビニルナイトレン錯体のプロトン性溶媒中での挙動に関する研究例は見られなかった。そこでこれらの点を明確にするために 3-フェニル-2H-アジリンおよび α -アジドスチレンと $Fe_2(CO)_9$ とのプロトン性溶媒中での反応を検討した。その結果、ビニルナイトレン錯体 [4] ($M=Fe$, $m=4$) はメタノール中において非プロトン性溶媒中で得られる錯体 [1], [2], [3] は与えずに、[4] の窒素に配位子である一酸化炭素が挿入して生成するイソシアナートのメタノール付加体であるカルバミド酸エステル、およびアセトフェノンを与え、また水存在下ではアセトフェノンのみを与えた¹⁵⁾。したがってこれらの事実は、[6] や [9] の反応において [7] から [8] お

よび [10] から [11] への反応経路の妥当性を支持するものと思われる。

一方、 $Mo(CO)_6$ と α -アジドスチレンおよび他の有機アジド化合物との反応に関してはいまだ研究例がない。本反応は、[6] と $Mo(CO)_6$ の反応で推定されているビニルナイトレン錯体 [7] ($M=Mo$, $n=6$) の挙動に対して重要な知見を与えるのみならず、さきに検討されている $Mo(CO)_6$ と 2H-アジリンの反応⁶⁻⁹⁾ や鉄カルボニル化合物とアジド化合物の反応³⁾⁴⁾¹⁵⁾ との比較、さらにナイトレン-モリブデン錯体の反応性の解明などの観点から多くの興味をもたれる。そこで著者らは、 α -アジドスチレン誘導体と $Mo(CO)_6$ の反応を種々の溶媒を用いて行ない、さらに同様の条件下での 3-アリール-2H-アジリンと $Mo(CO)_6$ の反応も検討し、2,5-ジアリールピロールや 2,4-ジアリールピロールのほか、ナイトレン錯体の還元-加水分解を経て生成するアセトフェノン誘導体が見いだしたのでここにその詳細を報告する。

2 実験

2.1 試薬および装置

1H -NMR は日立 R-24, IR は島津 IR-400, 質量分析は日立 RMU-60 を用いてそれぞれ測定した。 $Mo(CO)_6$ は Strem Chemical 社製品を購入した。各溶媒は常法にしたがい乾燥精製したものをを用い、反応はすべて窒素雰囲気下で行なった。融点は未補正である。

α -アジドスチレン誘導体 [13 a-c] および 3-アリール-2H-アジリン [14 a, b] はいずれも Hortmann らの方法にしたがって合成した¹⁶⁾。アジドベンゼン [19] は文献既知の方法で合成した¹⁷⁾。

2.2 α -アジドスチレン誘導体 [13 a-c] と $Mo(CO)_6$ の反応

2.2.1 α -アジドスチレン誘導体 [13 a-c] と $Mo(CO)_6$ の反応: α -アジドスチレン誘導体 [13 a-c] 1 mmol と $Mo(CO)_6$ 264 mg (1 mmol) を溶媒 10 ml 中 60°C で 24 時間加熱した。反応液にヘキサン 10 ml を加え Celite を通して濾過し不溶物を取り除いた。溶媒を減圧下留去して得られた油状物質をシリカゲル-TLC (展開溶媒: ベンゼン) によって分離し各生成物を得た。含水アセトリトリル中の反応は上記条件に水 18 mg (1 mmol) を添加することにより行なった。各反応溶媒、生成物および収率を表 1 に示した。アセトフェノン誘導体 [16 a-c] は標品とのスペクトルデータが一致することにより、また 2,5-ジアリールピロール [15 a-c] は以下のスペクトルデータおよび文献の融点と一致することにより構造決定を行なった。

2,5-ジフェニルピロール [15 a]: mp 142~143°C (再結晶溶媒: ベンゼン-四塩化炭素 1:1) (文献値³⁾, 142~144°C)。

IR(CHCl₃) (cm⁻¹): 3470, 1603, 1483, 1269, 911

1H -NMR(CCl₄) δ (ppm): 6.55 (2 H, m), 7.15~7.65 (10 H, m), 8.40~8.60 (1 H)

2,5-ビス(4-メチルフェニル)ピロール [15 b]: mp 195~197°C

16) A. G. Hortmann, D. A. Robertson, B. K. Gillard, *J. Org. Chem.*, **37**, 322 (1972).

17) R. O. Lindsay, C. F. H. Allen, "Org. Synth., Col.", Vol 3 p. 710, John Wiley and Sons, Inc., New York (1965).

10) M. Nitta, T. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3925 (1982).

11) M. Nitta, T. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 877.

12) M. Nitta, T. Kobayashi, *Chem. Lett.*, **1983**, 51; M. Nitta, T. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1984**, 2103.

13) T. Kobayashi, M. Nitta, *Chem. Lett.*, **1983**, 1233.

14) M. Nitta, A. Yi, T. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 991 (1985).

15) M. Nitta, T. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1035 (1984).

Table 1 Hexacarbonylmolybdenum-induced reaction of α -azidostyrenes [13 a-c]

α -Azidostyrene	Solvent	Products (Yield/%)			
		[13]	[14]	[15]	[16]
[13 a]	CH ₃ CN ^{a)}	—	—	64	23
[13 b]	CH ₃ CN ^{a)}	—	—	54	21
[13 c]	CH ₃ CN ^{a)}	—	—	57	17
[13 a]	CH ₃ OH ^{a)}	—	—	63	34
[13 a]	CH ₃ CN-H ₂ O ^{a)}	—	—	53	37
[13 a]	THF ^{a)}	—	—	40	13
[13 a]	PhH ^{a)}	58	8	—	10
[13 a]	CH ₃ CN ^{b)}	81	11	—	—

a) Heated at 60°C for 24 h.

b) Heated at 60°C for 24 h in the absence of Mo(CO)₆.Table 2 Hexacarbonylmolybdenum-induced reaction of 3-aryl-2 *H*-azirines [14 a, b]

Azirine	Solvent	Reaction time/h	Products (Yield/%)				
			[14]	[15]	[16]	[17]	[18]
[14 a]	THF ^{a)}	24	97	—	—	—	—
[14 b]	THF ^{a)}	24	85	—	—	—	—
[14 a]	THF ^{b)}	2	—	—	10	39	3
[14 b]	THF ^{b)}	2	—	—	3	36	5
[14 a]	CH ₃ CN ^{b)}	2	—	4	3	17	2
[14 a]	CH ₃ CN-H ₂ O ^{b)}	2	—	—	35	4	5
[14 a]	CH ₃ OH ^{b)}	2	—	0.5	12	—	9

a) The reactions were carried out at ambient temperature.

b) The reactions were carried out under reflux.

(再結晶溶媒；ベンゼン-ヘキサン 1:1) (文献値³⁾, 196~198°C).IR(CHCl₃)(cm⁻¹): 3468, 1505, 1275¹H-NMR(CDCl₃) δ (ppm): 2.30 (6 H, s), 6.55 (2 H, m), 7.13 (4 H, d, *J*=7.8 Hz), 7.37 (4 H, d, *J*=7.8 Hz), 8.50~8.70 (1 H)2,5-ビス(4-ブロモフェニル)ピロール [15 c]: mp 213~214.5°C (再結晶溶媒；ベンゼン) (文献値³⁾, 213~215°C).IR(CHCl₃)(cm⁻¹): 3448, 1485, 1275¹H-NMR(アセトン-*d*₆) δ (ppm): 6.55 (2 H, m), 7.43 (4 H, d, *J*=8.2 Hz), 7.57 (4 H, d, *J*=8.2 Hz)2.2.2 α -アジドスチレン [13 a] と Mo(CO)₆ の酢酸ビニル中での反応: [13 a] 145 mg (1 mmol) と Mo(CO)₆ 264 mg (1 mmol) を酢酸ビニル 5 ml 中 60°C で 24 時間加熱した。常法にしたがって後処理を行ない得られた油状物質をシリカゲル-TLC (展開溶媒；ベンゼン) により分離し, [15 a] 54 mg (49%) および [16 a] 8 mg (7%) を得た。2.2.3 α -アジドスチレン [13 a] と Mo(CO)₆ のアクリロニトリル中での反応: [13 a] 145 mg (1 mmol) と Mo(CO)₆ 264 mg (1 mmol) をアクリロニトリル 5 ml 中 60°C で 10 時間加熱した。常法にしたがって後処理を行ない得られた油状物質をシリカゲル-TLC (展開溶媒；ベンゼン) により分離し, [15 a] 17 mg (16%) および [16 a] 22 mg (18%) を得た。2.2.4 α -アジドスチレン [13 a] と Mo(CO)₆ のブチルビニルエーテル中での反応: [13 a] 145 mg (1 mmol) と Mo(CO)₆ 264 mg (1 mmol) をブチルビニルエーテル 5 ml 中 60°C で 24 時間加熱した。常法にしたがって後処理を行ない得られた油状物質をシリカゲル-TLC (展開溶媒；ベンゼン-四塩化炭素 1:1) により精製し, [13 a] 90 mg (62%) を回収した。2.2.5 α -アジドスチレン [13 a] と Mo(CO)₆ のアセチレンジカルボン酸ジメチル (DMAD) 存在下での反応: [13 a] 145 mg (1 mmol), Mo(CO)₆ 264 mg (1 mmol) と DMAD 284 mg (2 mmol) をアセトニトリル 10 ml 中 60°C で 24 時間加熱した。常法にしたがって後処理を行ない得られた油状物質をシリカゲル-TLC (展開溶媒；ベンゼン) により分離したが, 反応が複雑で同定可能な生成物を得ることができなかった。2.2.6 α -アジドスチレン [13 a] と Mo(CO)₆ の 1-ピロリジニル-1-プロペン存在下での反応: [13 a] 145 mg (1 mmol), Mo(CO)₆ 264 mg (1 mmol) と 1-(1-ピロリジニル)-1-プロペン

222 mg (2 mmol) をアセトニトリル 5 ml 中 60°C で 24 時間加熱した。常法にしたがって後処理を行ない得られた油状物質をシリカゲル-TLC (展開溶媒；ベンゼン-四塩化炭素 1:1) により精製し [13 a] 72 mg (50%) を回収した。

2.2.7 α -アジドスチレン [13 a] の熱反応: [13 a] 145 mg (1 mmol) をアセトニトリル 10 ml に溶かし 60°C で 24 時間加熱した。溶媒を減圧下留去し得られた油状物質をフロリジルカラムクロマトグラフィー (溶媒；ヘキサン) により分離し, [13 a] 117 mg (81%) および [14 a] 13 mg (11%) を得た。2.3 アジドベンゼン [19] と Mo(CO)₆ の反応2.3.1 アジドベンゼン [19] と Mo(CO)₆ の含水アセトニトリル中での反応: [19] 119 mg (1 mmol), Mo(CO)₆ 264 mg (1 mmol) と H₂O 18 mg (1 mmol) をアセトニトリル 10 ml 中 1 時間加熱還流した。反応液にヘキサン 10 ml を加え Celite を通して濾過し不溶液を取り除いた。溶媒を減圧下留去し得られた油状物質をシリカゲル-TLC (展開溶媒；ベンゼン) により精製しアニリン [20] 80 mg (86%) を得た。[20] の構造は標品とスペクトルデータが一致することにより決定した。2.3.2 アジドベンゼン [19] と Mo(CO)₆ のメタノール中での反応: [19] 119 mg (1 mmol) と Mo(CO)₆ 264 mg (1 mmol) をメタノール 10 ml 中 9 時間加熱還流した。常法にしたがって後処理を行ない得られた油状物質をシリカゲル-TLC (展開溶媒；ベンゼン) により精製し [20] 75 mg (81%) を得た。2.4 3-アリール-2 *H*-アジリン [14 a, b] と Mo(CO)₆ の反応2.4.1 3-アリール-2 *H*-アジリン [14 a, b] と Mo(CO)₆ の THF 中室温での反応: 3-アリール-2 *H*-アジリン [14 a, b] (1 mmol) と Mo(CO)₆ 264 mg (1 mmol) を THF 10 ml 中室温で 24 時間かきまぜた。溶媒を減圧下留去しシリカゲル-TLC (展開溶媒；ベンゼン) により精製し [14 a] (97%) または [14 b] (85%) を回収した。2.4.2 3-アリール-2 *H*-アジリン [14 a, b] と Mo(CO)₆ の加熱条件下での反応: 3-アリール-2 *H*-アジリン [14 a, b] (1 mmol) と Mo(CO)₆ 264 mg (1 mmol) を溶媒 10 ml 中 2 時間加熱還流した。反応液にヘキサン 10 ml を加え Celite を通して濾過し不溶物を取り除いた。溶媒を減圧下留去して得られた油状物質をシリカゲル-TLC (展開溶媒；ベンゼン) により分離し各生成物を得た。含水アセトニトリル中の反応は上記条件に水 18 mg (1 mmol) を添加することにより行なった。各反応溶媒、生

成物および収率を表2に示した。2,4-ジアリールピロール [17 a, b] および 2,5-ジアリールピラジン [18 a, b] は以下のスペクトルデータおよび文献の融点と一致することにより構造決定を行なった。ただし [17 b] は未知化合物である。

2,4-ジフェニルピロール [17 a]: mp 177~178°C (再結晶溶媒; 四塩化炭素) (文献値¹⁸⁾, 178~179°C)。

IR(CHCl₃) (cm⁻¹): 3460, 1605, 1484, 1121, 924

¹H-NMR(CDCl₃) δ (ppm): 6.90 (1 H, m), 7.05 (1 H, m), 7.10~7.60 (10 H, m)

2,4-ビス(4-メチルフェニル)ピロール [17 b]: mp 221~222°C (再結晶溶媒; ベンゼン)。

分析値 C 87.60%, H 6.81%, N 5.48%

C₁₈H₁₇N としての

計算値 C 87.41%, H 6.93%, N 5.66%

MS(m/z): 247(M⁺, base peak), 246, 232, 231

IR(CHCl₃) (cm⁻¹): 3472

¹H-NMR (アセトン-d₆) δ (ppm): 2.30 (6 H, s), 6.88 (1 H, m), 7.10~7.69 (9 H, m)

2,5-ジフェニルピラジン [18 a]: mp 196~197°C (再結晶溶媒; エタノール) (文献値¹⁹⁾, 196~198°C)。

IR(CHCl₃) (cm⁻¹): 1470, 1451, 1328

¹H-NMR(CDCl₃) δ (ppm): 7.30~7.50 (6 H, m), 7.90~8.20 (4 H, m), 9.00 (2 H, s)

2,5-ビス(4-メチルフェニル)ピラジン [18 b]: mp 198~200°C (再結晶溶媒; エタノール) (文献値²⁰⁾, 201°C)。

IR(CHCl₃) (cm⁻¹): 1608, 1470

¹H-NMR(CDCl₃) δ (ppm): 2.40 (6 H, s), 7.30 (4 H, α), J=9.0 Hz), 7.95 (4 H, d, J=9.0 Hz), 9.00 (2 H, s)

2.4.3 3-フェニル-2H-アジリン [14 a] と α-アジドスチレン誘導体 [13 b] の Mo(CO)₆ 存在下での反応: [14 a] 117 mg (1 mmol), [13 b] 159 mg (1 mmol) および Mo(CO)₆ 528 mg (2 mmol) をアセトニトリル 10 ml 中加熱還流した。このさい、反応を TLC により追跡すると [14 a] は2時間で消失したことを確認した。さらに [13 b] が消失するまで22時間加熱還流をつづけた。常法にしたがって後処理を行ない得られた油状物質をシリカゲル-TLC (展開溶媒: ベンゼン-四塩化炭素 1:1) により分離し, [15 a] 7 mg (6%), [15 b] 9 mg (7%), [16 a] 6 mg (5%), [16 b] 19 mg (14%), [17 a] 40 mg (37%) および [18 a] 4 mg (3%) を得た。これらの化合物はいずれも [14 a] と Mo(CO)₆ または [13 b] と Mo(CO)₆ の反応のみに由来する化合物であり, [14 a] と [13 b] が交差して生成すると思われる化合物 [35] などは得られなかった。

2.4.4 3-フェニル-2H-アジリン [14 a] と Mo(CO)₆ の p-メチルアセトフェノン [16 b] 存在下での反応: [14 a] 117 mg (1 mmol), [16 b] 134 mg (1 mmol) と Mo(CO)₆ 528 mg (2 mmol) を THF 10 ml 中2時間加熱還流した。常法にしたがって後処理を行ない得られた油状物質をシリカゲル-TLC (展開溶

Scheme 4

媒; ベンゼン) により分離し, [16 a] 2 mg (2%), [17 a] 40 mg (37%), および [18 a] 4 mg (3%) を得, さらに [16 b] 124 mg (94%) を回収した。このさい [14 a] と [16 b] の交差して生成すると思われる化合物 [35] などは得られなかった。

3 結果と考察

3.1 α-アジドスチレン誘導体 [13 a-c] と Mo(CO)₆ の反応

α-アジドスチレン誘導体 [13 a-c] は 1 mol 当量の Mo(CO)₆ 存在下 60°C で 24 時間加熱することにより, 2,5-ジアリールピロール [15 a-c] およびアセトフェノン誘導体 [16 a-c] を与えた (図式 4)。反応溶媒および各生成物の収率を表1に示した。アセトニトリルを溶媒として用いた場合に [15] の生成が向上し [16] の生成が抑制された。一方メタノールや含水アセトニトリルのようなプロトン性溶媒を用いた場合には [16 a] の収率が増加した。テトラヒドロフラン (THF) 中の反応では [15 a], [16 a] とともにその収率が低下し, さらにベンゼン中においては [15 a] の生成は認められずわずかに [16 a] と 3-フェニル-2H-アジリン [14 a] が得られるのみであった。本反応では Mo(CO)₆ から CO が解離した Mo(CO)₅ が反応活性種となっているものと考えられるが²¹⁾, 通常この CO 解離には 150°C 程度の温度が必要である²¹⁾。しかし CO に代わる配位子が存在する場合には CO 解離が容易となり, とくにアセトニトリル中では 80°C で Mo(CO)₅(CH₃CN)₃ が生成し単離されることが知られている²²⁾。このような効果によって, この反応はアセトニトリル, メタノール, THF 中では容易に進行するが, ベンゼン中では活性種の生成が遅く反応が進行しないものと思われる。従来 [13a] は室温で一か月放置することにより [15 a] および 3,6-ジフェニルピラジンを与え²³⁾, 1-アジド-1-(2-ピリジル)エチレンも同様に室温でピラジン誘導体の副生をとめない 2,5-ビス(2-ピリジル)ピロールを与えることが知られている²⁴⁾。しかし本反応において Mo(CO)₆ なしに [13 a] のみを 60°C で加熱しても [14 a] がわずかに得られるのみであり [15 a] または [16 a] の生成は見られなかった。したがって Mo(CO)₆ は [15] および [16] の生成にとって必要不可欠であることが明らかである。

この反応の推定される機構を図式 5 に示した。[13] は Mo(CO)₆ との反応で錯体 [21] を生成し脱窒素を経てビニルナイトレン錯体 [22] を与えるものと思われる。ピロール誘導体 [15] の生成には Path A および Path B の二つの経路が考えられる。

18) S. Sato, H. Kato, M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 1014, 2936(1967).

19) L. Wolff, *Ber. Deu. Chem. Ges.*, **20**, 432 (1887).

20) D. Demus, K. H. Kolz, H. Sackmann, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **249**, 217(1972).

21) G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, "Comprehensive Organometallic Chemistry", Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris and Frankfurt, Vol. 3(1982) p. 1080.

22) D. P. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.*, **1**, 433(1962).

Scheme 5

Path A は, [22] が二量化し [23] となりこれが 1,3-水素移動を起こし [24] となり, さらに CO が挿入し生成する [25] が環化し [15] を与える経路である。Path B は, 前述の熱反応²³⁾²⁴⁾においても推定されているように, [22] が [13] と 1,3-双極付加反応を行ない [26] となりこの脱アジ化水素および水素移動により [15] を与える経路である。しかしながら, [13 a] と Mo(CO)_6 の反応を親双極子剤である酢酸ビニル, アクリロニトリル, プチルビニルエーテル, DMAD および 1-(1-ピロリジニル)-1-プロペンなどの存在下で行なったが, 前二者の場合には [15] と [16] が生成し, DMAD の場合には反応が複雑となりさらに他の場合は原料回収に終わった (実験の部参照)。したがって [15] の生成機構としては Path A の方が Path B よりも妥当であり, また Path A によって 2,5-ジアリールピロール [15] が位置選択的に生成することも説明できると考えられる。

一方, アセトフェノン誘導体 [16] はビニルナイトレン錯体 [22] がプロトン性溶媒中またはわずかな水の存在下で還元を受けエナミン [27] となり, これが加水分解されて生成するものと思われる。事実 [22] のようなビニルナイトレン錯体はプロトン性溶媒中または水存在下で還元されやすいことを著者らは見だしている^{10)~12)15)}。この点をさらに明確にするために Mo(CO)_6 存在下におけるアジドベンゼン [19] の反応を検討した。[19] は Mo(CO)_6 との含水アセトニトリル中またはメタノール中の反応で, フェニルナイトレン錯体中間体 [28] が還元されて生成したアニリン [20] を収率よく与えた (図式 6)。この結果は前に述べた機構をよく支持するものである。[19] と $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ とのメタノール中での反応においては [13 a] と $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ の反応と

Scheme 6

同様に, ナイトレン窒素に CO が挿入して生成するイソシアナートのメタノール付加体が主として得られたが¹⁵⁾, Mo(CO)_6 との反応においては CO 挿入生成物は得られず金属カルボニルの相違によって反応形式も大きく異なることも明らかとなった。

3.2 3-アリール-2 H-アジリン [14 a, b] と Mo(CO)_6 の反応

従来 3-アリール-2 H-アジリン [14] は $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ との反応においてビニルナイトレン錯体を生成し, 図式 5 の Path A と同様な機構にしたがい低収率ではあるが [15] を生成することが知られている⁹⁾。しかし [14] は Mo(CO)_6 との THF 中室温での反応で, 2,5-ジアリールピラジンおよびそのジヒドロ体のみを与え⁹⁾⁹⁾, ビニルナイトレン錯体の生成は示唆されていなかった。そこで著者は鉄カルボニル化合物と Mo(CO)_6 の [14] に対する反応性の相違を明らかにし, また [13] と Mo(CO)_6 の反応との比較を行なうために [14] と Mo(CO)_6 の反応を種々の条件下で再検討した。まず [14 a] または [14 b] と Mo(CO)_6 の THF 中室温での反応を行なったが既報の結果⁹⁾ とは異なり原料回収に終わった。そこで THF 中加熱還流すると 2 時間で原料を消失し, 2,4-ジアリールピロール [17] が主生成物として得られ, また [16] および 2,5-ジアリールピラジン [18] の生成も見られた。反応をアセトニトリル中加熱還流条件下で行なうと [16 a],

Scheme 7

23) J. H. Boyer, W. F. Kruger, R. Modler, *Tetrahedron Lett.*, 1968, 5979.

24) V. Nair, K. H. Kim, *J. Heterocycl. Chem.*, 13, 873(1976).

Scheme 8

[17 a], [18 a] のほかに [15 a] の生成も見られ、含水アセトニトリル中においては [15 a], [17 a] の収率が低下し還元体である [16 a] の収率が増加した。またメタノール中の反応でも [16 a] がおもに生成したが全体の回収量が低下した。このように [15], [16], [17] の収率は溶媒の違いにより変化するが [18] の収率は影響を受けないように思われる。

この反応の推定される機構を図式 8 に示した。[15], [16] は [13] と Mo(CO)_6 の反応と同様に、[14] と Mo(CO)_6 によって生成したビニルナイトレン錯体 [22] を経て生成したものと考えられる。[17] は、[22] がさらに [14] と反応し [29] を経て [30] となり、これが環開裂し [31] となりさらに CO が挿入して生成する [32] が分解して生成するものと思われる。この経路を確認するために [14 a] と [13 b] を Mo(CO)_6 存在下で反応させ、[13 b] から生じたビニルナイトレン錯体と [14 a] との反応によって [35] が生成するかどうかを検討した。しかし実際には [35] の生成は認められずに [13 b] と Mo(CO)_6 および [14 a] と Mo(CO)_6 の各反応の生成物が得られたのみであった (実験の部参照)。これは [14 a] と Mo(CO)_6 の反応が [13 b] と Mo(CO)_6 の反応にくらべて非常に速いために [35] が生成しなかったものと考えている。また従来アセトフェノンのエノラート陰イオンと [14 a] との反応で [17 a] が生成することが知られており¹⁹⁾、本反応においても [22] の還元-加水分解により生じた [16] と [14] から [17] が生成する可能性も考えられた。そこで [14 a] と Mo(CO)_6 の反応を *p*-メチルアセトフェノン [16 b] 存在下で行なったが期待される [35] は得られず、[16 a], [17 a] および [18 a] のみが生成し [16 b] は定量的に回収された。したがって [17] の生成はやはり [22] と [14] のカップリングによるものと考えるのが妥当であろう。一方ピラジン誘導体

[18] はプロトン性溶媒中の反応でも収率は低下しないことより、ビニルナイトレン錯体は経ずに錯体 [33] または [34] のような中間体を経由して [18] が生成するものと思われるが、その詳細に関しては今後の検討が必要であろう。

4 結 論

α -アジドスチレン誘導体 [13] と Mo(CO)_6 の反応においてはビニルナイトレン錯体 [22] を中間体として 2,5-ジアリールピロール [15] およびアセトフェノン誘導体 [16] が生成すること、また 3-アリール-2*H*-アジリン [14] と Mo(CO)_6 の反応においてもやはりビニルナイトレン錯体 [22] を経て [15], [16] および 2,4-ジアリールピロール [17] が、また他の中間体を経て 2,5-ジアリールピラジン [18] が生成することが明らかとなった。イソオキサゾール誘導体 [6] から生成するビニルナイトレン錯体 [7] ($\text{M}=\text{Mo(CO)}_6$) は水存在下で収率よく還元され [8] を与えたのにくらべて [22] は還元を受けにくく二量化を起こし反応性が異なる。これは [7] において電子求引性基であるカルボニル基が存在するためにモリブデンからナイトレンへの電子移動が容易になっているためであると思われるが詳細の検討は今後の課題となろう。これらナイトレン錯体がプロトン性溶媒中で容易に還元されることはアジドベンゼンと Mo(CO)_6 の反応により一層明確となり、これらの事実は種々の遷移金属-窒素分子錯体の反応性などの観点からも興味をもたれるものと思われる²⁵⁾。

- 25) J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Chem. Rev.*, **78**, 589(1978); H. M. Colquhoun, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 23(1984).

Special Articles on
Chemistry of Organometallic Compounds and Applications

Hexacarbonylmolybdenum-induced Reaction of α -Azidostyrene
Derivatives and 3-Aryl-2 *H*-azirines

Tomoshige KOBAYASHI and Makoto NITTA*

*Department of Chemistry, School of Science and Engineering,
Waseda University; Shinjuku-ku, Tokyo 160 Japan*

The reactions of α -azidostyrene derivatives [13] or 3-aryl-2 *H*-azirines [14] with Mo(CO)_6 in protic or aprotic media were investigated. In the reactions of [13], 2,5-diarylpyrroles [15] and acetophenone derivatives [16] were obtained in good yields. The yields of [15] were found to increase in aprotic media, while those of [16] decreased. Reactions of [14] with Mo(CO)_6 were found to give 2,4-diarylpyrroles [17] and 2,5-diarylpirazines [18] in addition to [15] and [16]. The (1-arylvinyl)nitrene complex [22] was postulated as a common intermediate for the formation of [15], [16], or [17] in the reaction of [13] and [14]. Dimerization of [22] would lead to [15], while simple reduction of [22] in protic solvents or in the presence of stray water followed by hydrolysis would give [16]. The formation of [17] could be explained by an addition of [22] with the azirine [17]. A complexed nitrile ylide intermediate [33] or a metathetic type reaction of [14] seemed to be responsible for the formation of [18]. To elucidate the chemical behavior of the complexed nitrene intermediate in protic media, the reaction of azidobenzene [19] with Mo(CO)_6 in methanol or moist acetonitrile was also investigated. Aniline [20] was obtained in good yield.

~~~~~