論文特集「ヘテロ原子の有機化学」——ノート——

(日本化学会誌, 1987, (7), p.1505~1507)

© 1987 The Chemical Society of Japan

ジアルキルテルロニウム=カルバモイルメチリドを用いた

 α, β -不飽和アミドの合成

(1986年10月29日受理)

大須賀篤弘**・花崎保彰・鈴木仁美*

1 緒 言

スルホニウムイリド, スルホキソニウムイリド, およびセロニウムイリドなどは, カルボニル化合物を対応するエポキシドに変換する試剤として, 近年有機合成に広範に利用されているが¹⁾, その同族体であるテルロニウムイリドとカルボニル化合物の反応についてはほとんど知られていなかった²⁾. 著者らは, さきにジアルキル[(エトキシカルボニル)メチル]テルロニウムブロミド [1a] にテトラヒドロフラン (THF) 中で, 塩基を作用させるとジアルキルテルロニウム=(エトキシカルボニル)メチリド [2a] が発生し, これはケトンやアルデヒドなどのカルボニル化合物と円滑に反応して, 対応する α, β -不飽和エステルを高収率で与えることを報告した (図式1)³⁾. 一方, 安定化の程度がやや低いと思われるジアルキルテルロニウムアリリド [2b] もテルロニウム塩 [1b] から同様な方法で発生するが, [2b] はカルボニル化合物と反応して α, β -不飽和エポキシドとジアルキルテルリドを与えることも報告した (図式1)⁴⁾. このように, テルロニウムイリ

ドはカルボニル化合物に求核攻撃をして, 炭素-炭素結合を生成する試剤として有効であるが同時に安定化の程度によって反応形式が変化するという興味ある反応性を示す. 今回, テルロニウムイリドを用いた合成反応の拡張として, カルバモイル基で安定化されたテルロニウムイリド [2c] を発生させ, 同様な反応を試みたところ, α, β -不飽和アミドがかなり好収率で得られたので報告する.

2 実 験

記載の融点はすべて未補正である. IR スペクトルは日立 260-10 型赤外分光光度計を用いて KBr 錠剤法により測定した. ¹H-NMR は日本電子 JNM-MH 60 型核磁気共鳴装置を使用し, クロロホルム-*d* 中でテトラメチルシランを内部標準にとって測定した.

2.1 試料の調製

ジブチルテルリド⁵⁾, *N*-(イソブチル)プロモアセトアミド⁶⁾, は文献記載の方法により合成した. *trans*-2-オクテナール⁷⁾は文

a : Y = CO₂Me. b : Y = CH₂CH=CH₂. c : CONHCH₂CH(CH₃)₂

Scheme 1

愛媛大学理学部化学科, 790. 松山市文京町

** 現在 京都大学理学部化学科, 606 京都市北白川追分町

1) a) B. M. Trost, L. S. Melvin, Jr., "Sulfur Ylides," Academic Press, New York, (1975).

b) W. Dumont, P. Bayet, A. Krief, *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.*, **13**, 274(1974).2) a) K. J. Irgolic, "The Organic Chemistry of Tellurium", Gordon and Breach, London (1974); *J. Organomet. Chem.*, **189**, 65(1980).b) 植村 栄, 化学, **36**, 381(1981).c) L. Engman, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 274(1985).3) A. Osuka, Y. Mori, H. Shimizu, H. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2599(1983).4) A. Osuka, H. Suzuki, *ibid.*, **24**, 5109(1983).5) M. P. Balfe, C. A. Chaplin, H. Phillips, *J. Chem. Soc.*, 1938, 341.6) W. E. Weaver, W. M. Whaley, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 515(1947).7) R. S. Burden, L. Crombie, *J. Chem. Soc., Sect. C*, 1969, 2477.

献記載の方法により、ヘキサナールから3段階で合成した。

2.2 ジブチル〔(イソブチルカルバモイル)メチル〕テルロニウム

μ=プロミド [1c] の合成

N-(イソブチル)プロモアセトアミド (7.76 g, 40 mmol) とジブチルテルリド (9.64 g, 40 mmol) を乾燥したエーテル中に溶かし、暗所室温で72時間かきまぜる。生成したテルロニウム塩を吸引濾過したのち、乾燥エーテルでよく洗い乾燥する。これをベンゼンから再結晶すると白色板状結晶となる。収量 15.8 g (91%)。mp 94~95°C。

分析値 C 38.86%, H 7.07%, N 3.01%

$C_{14}H_{30}BrNOTe$ としての

計算値 C 38.57%, H 6.95%, N 3.21%

1H -NMR($CDCl_3$): 0.9~2.3 (m, 21 H), 2.8~3.3 (m, 6 H), 3.88 (s, 2 H), 7.89 (t, $J=6$ Hz, 1 H)

2.3 α, β -不飽和アミドの合成

ベンズアルデヒドと [2c] の反応による *N*-イソブチルシンナムアミドの合成を代表例にとって説明する。

窒素置換したフラスコに、水素化ナトリウム (0.040 g, 1.5 mmol) を加え -50°C に冷却する。そこへ [1c] (0.652 g, 1.5 mmol) を加え固体のまま数分間かきまぜる。THF (3 ml) とヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPA, 3 ml) をゆっくり加え、10分間かきまぜると白色の懸濁溶液が得られる。そこへ、ベンズアルデヒド (0.106 g, 1 mmol) の THF (1 ml) 溶液を加え、ゆっくりと室温に戻るまで反応させる。反応混合物を水で処理し、生成物をエーテルで抽出したのち、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて分離・精製する。収量 0.2 g (59%)。

3 結果と考察

テルロニウムイリド [2c] と 3,4-メチレンジオキシベンズアルデヒドとの反応において、溶媒と塩基の効果を調べた (表1)。

Table 1 Reaction of telluronium ylide [2c] with 3,4-methylenedioxybenzaldehyde

Entry	Solvent	Base	Conv. (%)	Yield (%)	E/Z
1	THF	$tBuOK$	87	36	>50
2	THF	NaH	88	62	>50
3	THF/HMPA	$tBuOK$	70	12	>50
4	THF/HMPA	NaH	100	80	>50
5	CH_2Cl_2	$tBuOK$	80	46	>50
6	CH_2Cl_2	NaH	99	58	>50
7	DMF	$tBuOK$	100	trace	>50
8	Toluene	$tBuOK$	41	trace	7
9	Toluene	NaH	100	52	40

[1c] は、THF にはほとんど溶けないが、反応はある程度進行し、対応する不飽和アミドを与えた。HMPA を共溶媒として加え、水素化ナトリウムを塩基として用いた場合に、転化率と収率のいずれもが向上した。HMPA により、[1c] の溶解度が增大するためと思われる。*N, N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 中では、[1c] の溶解度は増大するものの、不飽和アミドはまったく得られなかった。DMF のホルミル基と [2c] が反応してしまうためだと思われるが、詳しい解析は行っていない。THF, THF/HMPA, ジクロロメタン中では、いずれも高いトランス選択性が見られたが、無極性溶媒であるトルエン中では、一部シス体の生成が認められた。

もっともよい結果の得られた条件で、[2c] と種々のカルボニル化合物との反応を行なった (表2)。 $[2c]$ は、分子内にニトロ基やジメチルアミノ基などの反応性の高い官能基をもつ芳香族アルデヒドとも反応して、対応する不飽和アミドを与えた。シンナムアルデヒドとの反応では、共役付加型の生成物はまったく見られず、 α, β ; γ, δ -不飽和アミドのみが得られた。脂肪族アルデヒドも同様に反応するが、ケトンとは反応せず原料回収に終わった。

Table 2 Synthesis of α, β -unsaturated carboxamide [5c] from [2c] and aldehyde

Aldehyde	Yield (%)	mp (°C)	E. A.	1H -NMR	IR (cm^{-1})
4-Nitrobenzaldehyde	65	145~146	$C_{13}H_{16}N_2O_3$	6.69 (d, $J=16$ Hz, 1 H), 7.76 (d, $J=16$ Hz, 1 H)	1660, 1625, 1560 1350
4-Chlorobenzaldehyde	56	123~124	$C_{13}H_{16}NOCl$	6.48 (d, $J=16$ Hz, 1 H), 7.98 (d, $J=16$ Hz, 1 H)	1655, 1620
Benzaldehyde	59	107~108	$C_{13}H_{12}NO$	6.55 (d, $J=16$ Hz, 1 H), 7.70 (d, $J=16$ Hz, 1 H)	1655, 1620
4-Methylbenzaldehyde	55	110~111	$C_{14}H_{18}NO$	2.35 (s, Me), 6.35 (d, $J=16$ Hz, 1 H), 7.63 (d, $J=16$ Hz, 1 H)	1665, 1615
3,4-Dimethoxybenzaldehyde	45	106~107	$C_{15}H_{21}NO_3$	3.31 (s, 2 Me), 6.48 (d, $J=16$ Hz, 1 H), 7.66 (d, $J=16$ Hz, 1 H)	1665, 1650
3,4-(Methylenedioxy)benzaldehyde	46	117~118	$C_{14}H_{17}NO_3$	6.15 (s, 2 H), 6.26 (d, $J=16$ Hz, 1 H), 7.54 (d, $J=16$ Hz, 1 H)	1650, 1620
4-Dimethylaminobenzaldehyde	40	137~138	$C_{15}H_{22}N_2O$	2.91 (s, 2 Me), 6.23 (d, $J=16$ Hz, 1 H), 7.58 (d, $J=16$ Hz, 1 H)	1655, 1640
Cyclohexanecarbaldehyde	45	107~108	$C_{13}H_{23}NO$	5.72 (d, $J=16$ Hz, 1 H), 6.72 (dd, $J=6$ and 16 Hz, 1 H)	1660, 1630
3-Cyclohexenecarbaldehyde	56	90~91	$C_{13}H_{21}NO$	5.90 (d, $J=16$ Hz, 1 H), 6.93 (dd, $J=7$ and 16 Hz, 1 H)	1665, 1625
<i>trans</i> -Cinnamaldehyde	47	155~156	$C_{15}H_{19}NO$	6.6~6.9 (m, 3 H), 7.50 (dd, $J=8$ and 16 Hz, 1 H)	1645, 1615, 1545
<i>trans</i> -2-Octenal	71	87~88 (lit, 88~89)	$C_{14}H_{25}NO$	3.09 (t, $J=7$ Hz, 2 H), 5.85 (d, $J=6$ Hz, 1 H), 5.94 (d, $J=7$ Hz, 1 H), 5.9 (m, 1 H), 7.00 (dd, $J=10$ and 16 Hz, 1 H), 7.58 (m, 1 H, amido)	1655, 1625, 1615, 1550, 995

本反応の応用として, [2c] と *trans*-2-オクテナールを反応させたところ, キク科植物などの根に含まれ強い殺虫性を有するペリトリン((2*E*, 4*E*)-*N*-イソブチル-2, 4-デカジエンアミド) が 71% の収率で合成できた。

カルバモイル基で安定化されたテルロニウムイリド [2c] は,

[2a] と同様に, アルデヒドと反応してオレフィン生成物をトランス選択的に与えることがわかった。また本反応は, *N*-イソブチル α, β -不飽和アミド骨格を有する天然殺虫剤の合成法として有用であると思われる。

Special Articles on
Organic Chemistry of Heteroatoms—Note—

Synthesis of α, β -Unsaturated Carboxamides Using Dialkyltelluronium
Carbamoylmethylide

Atsuhiko OSUKA**, Yasuaki HANASAKI and Hitomi SUZUKI*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Ehime University;
Bunkyo-cho, Matsuyama-shi 790 Japan

** Present address: Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University;
Kyoto-shi 606 Japan

Reaction of dibutyltelluronium (isobutylcarbamoyl)methylide with aldehydes gave α, β -unsaturated carboxamides with high *E*-selectivity and good yields. When reacted with *trans*-2-octenal, this reagent afforded pellitorine ((2*E*, 4*E*)-*N*-isobutyl-2, 4-dodecadienamide) in 71% isolated yield.

~~~~~