極性多重結合間の付加反応

岡 野 正 弥*

Addition Reactions between Two Polar Unsaturated Bonds.

Masaya OKANO

$>C=O$, $-N=C=O$ などヘテロ原子・炭素原子多重結合をふくむ基への活性水素化合物の付加は非常によく知られているが、これら極性多重結合（類似構造のものをふくむ）同志の付加については、一部の反応を除いてまとまった総説もなくあまり知られていない。しかし文献を調べるとすでに 1900 年前後からこの種の反応について研究が始まっており、その後一時下火になったが、ここ数年来再び活発になってきている。とくにこれらの中には合成的に（低分子，高分子とも）重要なものが少ない。そこで本稿ではこの種の反応を整理かたがた幾つかのグループに分け，最近の研究を中心に述べてみたいと思う。なお反応の性質上イオンのものを取りあげ，ラジカルと思われるものは注の形で付記するに止める。またポリマー関係についてはすでに本誌特別号に主要点が紹介されているのでここでは省略する。

I. 概 観

個々の反応を論ずる前に，これら極性多重結合間の反応を基盤目整理法で整理してみた²⁾。幾らか見落しもあると思うが，表 1 中丸でかこんだものは現在までにこれらの基の間のイオン付加が既知であることを示す。一

方生成物から分類したのが表 2 で，表 1 の対角線の欄からは当然であるが環状二，三量体，反応条件によってはホモポリマーが得られ，他の組合せでは一般に四，五員環（さらにモル比により六員環も），あるいはコポリ

表 2 生成物より見た組合せの分類

生 成 物	組 合 せ 番 号
環状二，三量体	1,3,6,10,15,21,36,55
五 員 環	2,4,7,11,16
四 員 環	6,12,13,18,20,39,41,50,51,55
六 員 環	13,18,47,50
三 員 環	22,52
二重結合化合物	5,12,17,21,23,24,26,27,30,33,34,41,42,43
線 状 付 加 物	25,43,44,45,54,

マーが生成する。また生成環中の相隣る基で CO_2 , N_2 , R_3PO など安定分子をつくりうる場合はこれらが脱離し三員環，二重結合化合物を与える。そのほか線状付加またはこれに類するものが少数ある。

なおエポキシドの O の代りに N, S の入ったもの，シッフ塩基の代りにカルボジイミド，ケテンの代りにスルフェン (sulfene, $>C=S\begin{smallmatrix} O \\ \parallel \end{smallmatrix}$)，イソシアナートの代りにチ

表 1 極性不飽和結合同志の反応の組合せ

	$\begin{smallmatrix} -CH-CH_2 \\ \\ O \end{smallmatrix}$	$>C=O$	$>C=N-$	$-C\equiv N$	$>C=C=O$	$-N=C=O$	$>P=C<$	$>P=N-$	$-N=O$	$>C=C<$
$\begin{smallmatrix} -CH-CH_2 \\ \\ O \end{smallmatrix}$	①									
$>C=O$	②	③								
$>C=N-$	④	⑤	⑥							
$-C\equiv N$	⑦	8	9	⑩						
$>C=C=O$	⑪	⑫	⑬	14	⑮					
$-N=C=O$	⑯	⑰	⑱	19	⑳	㉑				
$>P=C<$	㉒	㉓	㉔	㉕	㉖	㉗	28			
$>P=N-$	29	㉚	31	32	㉛	㉜	35	㉞		
$-N=O$	37	38	㉟	40	㊱	㊲	㊳	㊴	㊵	
$>C=C<$	46	㊶	48	49	㊷	㊸	㊹	53	㊺	㊻

* 京都大学化学研究所（大阪府高槻市大学町 1）

オニルアミン ($-N=S=O$), P-イリドの代りに S-, N-イリド, $C=C$ の代りに $C\equiv C$ など類似の挙動を示すものをふくめるとその組合せは非常に多くなり, まだまだ開拓の余地が残されていることに気がつく。

II. 環状二, 三量体化と関連反応

1. ケテン, イソシアナートの環状二, 三量体 一般にケテン類は放置するだけで二量体化し, アルドケテンはおもにラクトン型(1)で, ケトケテンはジケトン型(2)で存在することがよく知られている³⁾。最も簡単なケテン ($R=R'=H$) の二量体で(2)に該当するものは未だ単離されていないが, メチルケテン ($R=CH_3$, $R'=H$)

二量体の(2)は, すでに古く(1)の長時間放置による異性化で単離され, その存在が確認されている。他方ケトケテンでの(1)型は最近に至り Hasek ら⁴⁾, Anet⁵⁾ により $R=R'=CH_3$ および C_6H_5 のものが始めて単離された。たとえばジメチルの(1)型のものは(2)型を 0.1% (重量) の $AlCl_3$ 共存下ようゆうすることにより 87% の高収率で得られる⁴⁾。このものはアルドケテンの(1)型のものに性質が類似し, しげき性の液体で[(2)型は一般に非しげき性の固体], また(2)型のものより反応性にとむ^{6,7)}。

三量体が単離されたのも最近で, メチルケテン単量体からは(3)が得られており, これは(2)のエノール化物にケテン一分子が働いて生じたものであろう⁸⁾。またジメチルケテンの単量体や二量体から対称構造の三量体(4)が酸性または塩基性の触媒存在下合成されている。

すなわち, Mazzanti ら⁸⁾は単量体をキシレン中 -50°C で約 10 モル% の $AlBr_3$ と処理して 72% の収率で (ポリマー少量副生), Erickson ら⁹⁾, Hasek ら⁴⁾ は単量体または二量体((1), (2)型とも)をトルエンまたはキシレン中 100°C 前後に 1~2% の CH_3ONa と加熱し 87~98% の収率で(4)を得ている。そしてアルコール触媒による環化の機構はつぎのように考えられている^{6,9)}。

ところが Hasek ら⁴⁾ はまた別に単量体または(1)型二量体を CH_3ONa を分散させたエーテル中で加温するとポリエステル(7)が生成することを認めている。この不一致を解く目的で Pregaglia ら¹⁰⁾ はトルエン中アルコールによる重合を再検討し, 触媒量が少なく反応時間が短い時は(7)が主生成物になるが, 触媒量を増し反応時間を長くすると(7)が減り(4)が増すこと, さらに(7)〔(他の型のポリマー, ポリケトン(8)やポリアセタール(9)でも同様*)〕をアルコール存在下加熱すると(4)

に変化することなどから, 一たん(7)が生じこれが解重合して(4)になるものと考えている。しかし(7)から直接(4)が生ずることは考え難く, おそらく前述の機構で最終段階が比較的遅い反応で, このため(6)を経て(7)になっていたものが, 可逆反応で(6)および単量体を再生し(4)になったものと解釈されよう。他方 $AlBr_3$ 触媒の時はおそらくつぎのような陽イオン機構をとるものと思われる。

つぎにジケテン [(1); $R=R'=H$] を第三アミンなど塩基触媒で処理すると二量体化でデヒドロアセト酸(10)が得られることは大分以前に知られているが, われわれ¹¹⁾は最近二塩化エチレン中 5~10 モル% の $AlBr_3$ と処理すると(10)のほかにその異性体である(11)が同時

* ただしトルエン中アルコール触媒で単量体から(8)や(9)が生ずる可能性はない〔山下, 布本, *Makromol. Chem.* **58** 244 (1962); 工化 **66** 467(1963) 参照〕

(10) (11)

(12)

イソシアナートはケテンと異なりもっぱら塩基で活性化され、アルキルホスフィン類や第三アミン触媒によって環状二、三量体(いずれも対称構造)を与えることはすでによく知られている。最近おもしろいことに LiAlH_4 や NaBH_4 を芳香族イソシアナート ArNCO に対し1モル%程度加えることにより容易に三量体化が起ることが認められている(例, $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$, ジオキサン中, 15°C 以下, NaBH_4 触媒添加, 収率 84%)¹²⁾。触媒を多量用いると還元生成物を与え三量体は得られない。また立体障害のため *o*-置換体では環化が起らない。環化機構と、しては、アミンの場合と同様、 $\text{H}^\ominus$ による活性化でまず $\text{Ar}-\overset{\ominus}{\text{N}}-\text{CH}=\text{O}\cdot\text{MH}_2$ が生じ、これに二分子の ArNCO が逐次付加、あと環化、 $\text{MH}_2^\ominus$ の脱離する経路が考えられている。

テンの時と異なりイソシアナートではウレタン型二量体 (13) (ケテン二量体の (1) に相当する) が未だ単離されていない。しかしこれから脱 CO_2 によって生じたと思われるカルボジイミドが、イソシアナートを封管中高温に加熱した際少量ながら得られることが古い報告に記されている。Campbell ら¹³⁾ はこの反応を詳細に研究し、収率が低いのは反応が可逆であるためで、開管中 N_2 を

いることが必要である (例, $R=n-C_4H_9$, デカリン中, 還流, 触媒 15% 添加, 収率 60%)。さらに速度論的研究¹⁴⁾でベンゼン核に電子吸引基が入ると反応が速く, 逆に電子供給基が入ると遅いこと, 速度がイソシアナート,

触媒に関しともに一次であることがわかり、これより反応は二段階よりなり、触媒の陰性O原子がイソシアナートの陽性Cを攻撃し環状体(15)を生ずるところが遅く、これの分解と第二段の反応は速やかとされている。第二段の反応はすでに古くから知られている反応である(後述イリドの項参照)。

このほかアルコラート、炭酸アルカリ、第三アミン、カルボン酸の重金属塩なども有効で¹⁵⁾、とくにこれらは *o, o'*-置換フェニルイソシアナートのような立体障害の大きなものから相対応するカルボジイミドを得るのによいとされている。

フィンのイオンの二量体化は例が少なく*, 強塩基存在下で $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-COR}$ や $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC})\text{CH=CH-CHY}$ (COOC_2H_5) ($\text{Y}=\text{COOC}_2\text{H}_5, \text{CN}$) が環化することが古く報告されている¹⁷⁾程度である。最近, マロンニトリルやシアノ酢酸を触媒に用い $\text{ArCH=C(CN)COOC}_2\text{H}_5$ ($\text{Ar}=\text{o-CH}_3, \text{C}_6\text{H}_4$) の二量体化で (17) が低収率ながら得られること¹⁸⁾⁺ や, 金属カリウム触媒を用い $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=CHCH}_3$ や $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=C(CH}_3)_2$ をメチルシクロヘキサン中で 100° に加熱すると収率よく (18) が得られることが報ぜられ

ている。前者では $\ominus\text{CH}(\text{CN})_2$ が単量体の Ar のついて

* ラジカル的二量体化の例は多い〔J.D. Roberts, *Org. Reactions*, 12 (1962); 妹尾, 大有機化学, 第6巻, 39頁, 朝倉 (1958)〕

† $C_6H_5-CH=CH-CO-$ 型のもは光で二量体化しやすく、これも光照射では定量的に (17) を与える。

いる方のCを攻撃, 生成陰イオンがもう一分子の単量体を攻撃, 環化, 脱 $\text{CH}(\text{CN})_2$ の経路をとるものと思われ, これは古い例の始めの場合と類似している。一方, 後者では脱 $\text{H}^\oplus$ で生じた $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{H})=\text{CH}-\text{CH}_2$ の攻撃に続いてと環化が起るものと考えられ, 条件によっては線状二量体 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CHCH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ が多く生成することもこれを支持しており, さきの例の後の場合と機構の点で類似している。またアセチレン類では Reppe の $\text{Ni}(\text{CN})_2$ による環状四量体化, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ による環状三量体が著名であるが¹⁹⁾, 最近では Ziegler 触媒による三量体化が報ぜられている²⁰⁾。条件により線状ポリマーが多く副生し, たとえば $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$ の重合では, ベンゼン中 10°C 以下で $\text{Al}/\text{Ti}=2\sim3$ の時 1, 2, 4-と 1, 3, 5- $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_5$ の収率が最高で, $\text{Al}/\text{Ti}>5$ はポリマーが多くなるということである。普通ホスフィンイミンは一般に単量体の形で単離されるが, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NR}(\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5)$ は環状二量体の形で単離されることが最近報告されている²¹⁾。

このほか, エポキシドの環状二量体 (β -ジオキサン), アルデヒド, シッフ塩基の環状三量体, あるいはニトリルの環状三量体 (トリアジン) などが知られているが, これらの生成に関し目新しい報告はほとんどないので, これについてはふれない。なおニトロソ化合物の二量体は線状構造 ($\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$) で, 環状構造のものは知られていない。

III. エポキシドを一成分とする環状付加

1. エポキシドとアルデヒド, シッフ塩基による環形成 エポキシドとアルデヒドやケトンがルイス酸触媒存在下反応して環状アセタールを与えることはかなり前から知られている²²⁾。たとえば,

カルボニル成分として 脂肪族エステル, γ -, δ -ラク톤を用いた場合も同様の生成物が得られる²³⁾ことは興味ぶかい。エチレンイミンとアルデヒドの反応では触媒は不要でオキサゾリジン (19) が得られる (例, $\text{R}=\text{CH}_3$, エ

ーテル中, $5\sim35^\circ\text{C}$ 収率 56%)²⁴⁾。われわれも最近エポキシドとシッフ塩基²⁵⁾やニトリル²⁶⁾との環状付加を酸性触媒存在下試み, それぞれオキサゾリジン, 2-オキサゾリンを得た。一般に酸性触媒でこれらの反応の収率が低いのはエポキシドの重合や開裂が併行して起るためである。一, 二の例を示すと

前者の反応はシッフ塩基の塩基性が強い時無触媒でも反応が進む。たとえば, プロピレンオキシドと $\text{CH}_2=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ の反応は無触媒では収率が 4%, SnCl_4 添加で 24% に増大する。これより触媒の配位で陽性活性になったエポキシドとシッフ塩基のNが Sn^{2+} 様の攻撃を行なう機構を考えると, 第一級Cが攻撃を受けるはずで上に示したような生成物を与えることも理解できる。一方比較的不活性なニトリルの場合は H_2SO_4 触媒が必要でルイス酸では反応が起らない。しかもこの場合生成物は二成分よりなり, その多量の成分はエポキシドの開裂方向がシッフ塩基の時と逆になったものである。このことは $\text{SN}1$ 様機構, すなわちプロトン化したエポキシドが開裂後 (この場合第一級CとOの間より第二級CとOの間で多く切れる), ニトリルと反応することを暗示しているように思われる。事実, 上の例でアセトニトリルの代りにベンズニトリルを用いた時も異性体の比率は同じであることを認めた。

Gulbins ら²⁷⁾はおもしろいことに LiCl がエポキシドとシッフ塩基やカルボジイミドの環状付加の触媒になることを見出している。たとえば,

2. エポキシドとケテン, イソシアナートによる環形

ドケテンとシッフ塩基の環状付加がここ数年前に報告されている。またケテンとシッフ塩基のモル比 1:2 の付加³⁸⁾やケテンと共役シッフ塩基との付加³⁹⁾による六員環形成も可能である。すなわち、

ただし共役系で必ず 1,4-付加が起るとは限らない。たとえば、上の例でジフェニルケテンを用いた時は 1,2-付加による四員環体を与えるし³⁹⁾、またケテンとメチルビニルケテンの反応で無触媒では六員環、酸性触媒存在下では 1,2-付加による四員環化合物を与えることが知られている⁴⁰⁾。

イソシアナートへアルデヒド、シッフ塩基が環状付加すると四員環のウレタン、尿素が得られるはずであるが、前者では脱 CO_2 生成物であるシッフ塩基が単離され⁴¹⁾、後者では予期通りのものを与える⁴²⁾ことが古く報告されている。前者の反応に前述のホスフィンオキシド触媒が有効であることが見出されており¹³⁾、これを用いたつぎの例は分子内反応として興味ぶかい。

また ZnCl_2 触媒を用いイソシアナート、チオイソシアナートへシッフ塩基分子が付加した六員環化合物がかなりの収率で合成されている⁴³⁾。

ケテンとイソシアナートの反応⁴⁴⁾は生成物から見てシッフ塩基への付加と同様に考えることができる。

しかしこの反応をもしホスフィンオキシド触媒存在下行えばおそらくケテンイミン ($>\text{C}=\text{C}=\text{N}-$) を生ずるであろう。というのは中間体のホスフィンイミンとケテンの反応でこのものが得られることがすでに知られているからである (後述イリドの項参照)。イソシアナートと類似構造を有するチオニルアミンも上式と同様に反応する⁴⁵⁾。すなわち、

またイソシアナートとカルボジイミドの環状付加はイソシアナートとシッフ塩基の反応と同様に考え得るが、つぎの交換反応 (たとえば $\text{R}=\text{q}-\text{C}_{10}\text{H}_7$, $\text{R}'=\langle \text{H} \rangle-$; $\text{R}=\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ いずれも右へ) は興味ぶかい¹⁵⁾。

2. ジケテンとケテン、シッフ塩基などによる環形成
ジケテン (19) の構造から考え、このエステル結合が切れ不飽和化合物に付加する際二つの様式が考えられる*。

Carrole ら⁴⁶⁾はケテンとの環状付加で、Lagey ら⁴⁷⁾はカルボジイミドとの環状付加で、Millward,⁴⁸⁾ Hünig ら⁴⁹⁾はエナミンとの環状付加で、いずれもこれらの不飽和基がカルボニル C と O の間に挟った化合物を得ている。一方、われわれ⁵⁰⁾は最近シッフ塩基との環状付加ではカルボニル C とエチレン C の間にこの基が挟った化合物を得た。すなわち、

* 重合においてもポリエステルを与えるときとポリケテンを与えるときがある。(古川, 三枝ら, *Makromol. Chem.* **39** 243 (1960); 工化 **65** 254 (1962); 小田, 岡野ら, *Makromol. Chem.* **43** 149 (1961))

V. シッフ塩基, ニトロソ化合物を一成 分とする環状付加

1. シッフ塩基とアルデヒド, 他のシッフ塩基との反応
シッフ塩基とアルデヒドは無触媒で反応するが, 環状付加物は単離できずアルデヒド成分の交換したシッフ塩基が得られる^{51, 52)}。反応は可逆で, 生成物のいずれかが系から分離する場合や共役系生成の場合は収率が良い。一例をあげると,

この交換速度とシッフ塩基の加水分解速度を比較すると前者の方が速く, したがって元のシッフ塩基が微量の水で加水分解を受け再結合するといった可能性はない⁵²⁾。

異なったシッフ塩基間の交換反応も古くから知られており, ある場合には中間の四員環が単離されている⁵³⁾。

よく似た例としてカルボジイミドの熱不均斉化⁵⁴⁾が最近報告されている。

2. ニトロソ化合物とケトン, シッフ塩基, ケテン, イソシアナート, オレフィンとの反応* ニトロソベンゼンとベンゾフェノン, チオベンゾフェノンとの反応が最近試みられ, ケテンは反応しないが, チオケテンからは予想される四員環化合物でなくシッフ塩基が単離されている⁵⁵⁾。すなわち,

またシッフ塩基との反応では古く環状付加物 (20) が単離されている⁵⁶⁾が, この場合も付加方向は正常でな

い。一方ジフェニルケテンとの反応で芳香族ニトロソ化合物の *p*-置換基と生成物の関係が調べられた結果, 次例のごとく電子供給効果の大きい $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, OCH_3 のときは反応も比較的容易で, しかも正常付加物から二次的に生成したと思われる β -ラクタムが得られるのに対し, CH_3 , H , Cl など電子供給性の小さいものや電子吸引性の基のときは, さきと同様, いずれも異常方向付加物 (21) を与えることがわった^{57, 58)}。

これより $p\text{-NR}_2$, $p\text{-OR}$ のものでは明らかに $-\text{M}$ 効果で $\text{R}_2\text{N}^+=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}-\text{O}^-$ のとき寄与があり O の陰性活性が増し, ケテンの陽性 C を求核攻撃する機構が考えら

れる⁵⁸⁾。しかし一般のニトロソベンゼン類では, 求電子的に働く (ジエンと容易に反応, 後述) ことは予想できても, 現在のところ異常付加に対する十分な説明がなく, あるいはラジカル機構をとるのかも知れない。ニトロソとイソシアナートの反応も知られているが, この場合は無置換のニトロソベンゼンでも正常付加物から生じたと思われるアゾ化合物が得られている⁴¹⁾。

またオレフィン類との反応例も一, 二あり, たとえばスチレンからは (22) のとき 2 : 1 付加物を経てニトロソ (nitron) (23) を生成することが明らかにされている⁵⁹⁾。

比較的新しい反応としてニトロソトリフルオルメタンと含フッ素オレフィン類との環状付加がある^{60)*}。たとえ

* これらの反応が全部イオニックであるか否かは疑わしいが, 特定の場 (本文参照) イオン機構であることがわかっているため, 便宜上ここでまとめて述べる。

* 極低温では共重合も可能で, この場合は異常付加の開環体と考えられる配列をとる。重合機構はラジカル的とされている。[文献 61]

始めの例では、(25) がたまたま固体で単離可能であるが熱をかけるとケトンに変わる。あとの例のように両 α -位に H があるシクロブタノンを生ずる場合は、当然開裂は二方向に起る。

ケテンと類似構造のスルフェンもエナミン^{74,75}やケテンアセタール⁷⁶と環状付加物を与えることが報告されている。たとえば、

活性オレフィンとイソシアナートの環状付加については最近まで報告がなかったが、Opitz ら⁷⁷はエナミンを用いてこの反応を試み成功している。一例を示すと、

また Graf ら⁷⁸は開環重合に供する N-無置換の β -ラクタムを合成する目的で、N に ClSO_2 基を持つイソシアナートとスチレンや分岐オレフィンとの環状付加を行なっている。たとえば、

同じ付加物はつぎの経路によって合成できる。

3. 陰性活性オレフィンと陽性活性オレフィン、アセチレンによる環形成 異なったオレフィン同志の反応でシクロブタンを得る例はかなりある*が、確実にイオン機構と思われる反応例は比例的最近報告されたものが多い。求核的オレフィンとしてはこれまで述べたビニルエーテル、ケテンアセタール、エナミンなどがあり、求電子的オレフィンとしては α, β -不飽和カルボニル化合物^{79,80}やテトラシアノエチレン^{81,82}が用いられる。つぎに一、二の例を示す。

テトラシアノエチレンの環状付加では溶媒効果がきわめて大きく、たとえば *p*-メトキシスチレンとの反応で、極性の大きいニトロメタン中では1分位で反応が完了するのに、トルエン中では7日、四塩化炭素中では1ヵ月以上もかかる⁸¹。またスチレンとの環状付加では(25)のごとき 1:2 付加物が単離されている⁸¹。またテトラシアノエチレンを共役ジエンと反応させたとき 1,4-付加が起れば Diels-Alder 反応に相当する訳であるが、これは無極性溶媒を用い四員環の生成を抑制することにより達せられる^{81,82}。(たとえば 1-メトキシブタジエンとの Diels-Alder 反応、ジクロルエタン中、収率 76%)。なお電子吸引基1個または2個のオレフィンが求ジエン体となる Diels-Alder 付加については一般によく知られているのでここではふれない。

アセチレンジエステルの求電子的性が比較的強い (Diels-Alder 反応の求ジエン体としてよく用いられる) ことから、Brannock ら⁸³は最近これとエナミン、ケテンアセタール、ジ (アルキルアミノ) エチレンなどとの環状付加を試み、いずれの場合もシクロブテン環を持つも

* 大部分が熱的環化で、これについては総説がある。[J. D. Roberts, C. M. Sharts, *Org. Reactions* 12 1 (1962)]

のは単離できないがその開環体が収率良く生成することを見出している。一例を示すと、

これに関連し β -位にアシル基を持つエナミンとアセチレンジエステルとの反応でベンゼン環が生成するおもしろい例がある⁸⁴⁾。

VII. イリドを一成分とする付加型の反応

1. ホスホニウムイリドとアルデヒド、エポキシド、ニトロソ化合物、オレフィンなどとの反応 このグループで第一にあげられるのはアルデヒド、ケトンとホスフィンアルキレン (P-イリド) の反応 (Wittig 反応) で、これについてはすでに多くの総説⁸⁵⁾があるので、ここでは他の成分との反応を考察するのに必要な程度に構造と反応性、および機構についてふれることにする。P-C イリドの構造はいわゆる“イリド (ylid)” (26) と“イレン (ylene)” (27) の共鳴で示されるが、CやPに共役

系の基を持つものでは共鳴安定化で (27) の構造の寄与が多く反応性が劣る。したがって R, R' が共にアルキルのときは (26) の寄与が多く反応性が大でよい訳であるが、実際上不安定で単離も困難なので、R, R' の一部が共役基であるようなものがよく用いられる。反応に際してイリドは求核的に働くことがわかっている。すなわち、イリドのCの陰性が強い程 (たとえば R'=OCH₃>

H>COOC₂H₅)、また相手方のCOのCの陽性が強い程 (アルデヒド>ケトン、置換ベンズアルデヒドでは *p*-NO₂>H>*p*-CH₃O) 反応は起りやすい。したがってイリド自体でなく (28) や (29) のような求核性の強い炭素陰イオンを用いても同様な反応が起り、これらはそれぞれ Wadsworth 試薬, Horner 試薬と呼ばれている。

P-イリドとケトンの反応はつぎの二段階で進み、はじめのベタイン生成の段階が遅いと考えられている。

シッフ塩基も同様に反応してオレフィンを与える⁸⁶⁾。

ところでこの種の反応については古く 1920 年頃に Staudinger らの研究があり⁸⁷⁾、彼らは P-イリドがケテン、イソシアナートと反応してアレンやケテンイミンを与えること、さらにホスフィンイミンがカルボニル、ケテン、イソシアナートと類似の反応を起すことを認めている (次式)。当時 P-イリドとアルデヒドの反応を試みながら、イリドが安定すぎたため不反応に終り、この組合せを逃したことは全く不運であったといえよう。

なお最近つぎのような例⁸⁹⁾も報告されている。

アルデヒドと類似の反応性を示すエポキシドが P-イリドと反応しシクロプロパンを与えることが Denney ら⁸⁹⁾によって見出されている。たとえば、

イリドの代りに Wadsworth Horner 試薬を用いおだやかな条件で合成することもできる⁹⁰⁾。またニトロソベンゼンとの反応⁹⁵⁾においても脱ホスフィンオキドが起リシップ塩基が生成する。

Bestmann ら⁹¹⁾ は次式のように陽性活性オレフィンと P-イリドの反応でシクロプロパン環が生成することを認めている。この反応では付加により生じた C[⊖] が P の隣の C を攻撃、同時に脱ホスフィンが起るものと思われる。見掛け上イリドのアルキル成分がオレフィンへ付加したことになり、カルベン (carbene) の付加によく似ているが、後者は求電子付加で、反応を受けるオレフィンも電子供給基を持つもので、この点において異なる。

P-イリドとニトリルの付加反応⁹²⁾ においても脱ホスフィンが起るようである。

2. スルホニウムイリドとアルデヒド、ニトロソ化合物、オレフィンなどとの反応 S-イリドについても最近 Johnson ら、Corey ら、Franzen らにより研究が進められ興味ある結果が得られている。すなわち、P-イリドの場合は含 O 化合物との反応で必ずその O を P に奪

われたが*, S-イリドでは通常これが見られず S はスルフィドの形で脱離することがわかった。アルデヒドやケトンシッフ塩基との反応^{93,94,95)} の例を一、二示すと、

前者での副生物 (31) は (30) のメチル基から脱 H[⊕] 後 Sommelet 転位によって生じたものとされている。後者の反応における二種の S-イリドは Corey ら⁹⁴⁾ が溶液中で合成に成功したもので、このような簡単なイリドが予想以上に安定で反応に使用できることは大変興味ぶかい。一方 S-イリドと同じ働きをされると思われるスルホキシド炭素陰イオン (32) (前記 Horner 試薬と同型) とケトンの反応⁹⁶⁾ が最近試みられているが、反応温度が高いためか、O が脱離しオレフィンおよび二次生成物が得られており、上述の S-イリドのとときとや、

や異なる。S-イリドとニトロソ化合物の反応⁹⁷⁾ においても O が残りニトロソが (33) 得られる。

* R₃P や (RO)₃P が O を奪う反応は他にもかなり知られている。[たとえば L. Horner et al., *angew. Chem.* 68 473 (1956); 向山ら, *J. Org. Chem.* 27 3651 (1962)]

(34) のような N-イリド*の場合も全く同様に反応する⁹³⁾。

つぎに S-イリドとシッフ塩基の反応⁹⁴⁾であるが、アルデヒドのときに類似して、エチレンイミンが生成する。

また同じイリドのオレフィンへの付加も見出されている^{**94)}。

この反応は $(\text{CH}_3)_2\text{S}^{\oplus}(\text{O})-\text{CH}_2^{\ominus}$ では進行しない。しかし陽性活性の α, β -不飽和カルボニル化合物とは反応し、しかもつぎのような選択性が見られる⁹⁴⁾ のはおもしろい。

本稿執筆に当り種々助言を頂いた小田良平教授に深謝申し上げる。 (昭和38年9月12日受理)

文 献

- 1) 池田, 有合成 20 周年特別号 p.76 (1962)
- 2) 小田, 宗宮, 岡野, *J. Org. Chem.* **26** 1341 (1961)
- 3) W.E. Hanford, J.C. Sauer, *Org. Reactions* **3** 127 (1946)
- 4) R.H. Hasek et al., *J. Org. Chem.* **27** 60 (1962)
- 5) R. Anet, *Chem. & Ind.* **1961** 1313
- 6) R.H. Hasek et al., *J. Org. Chem.* **27** 3106 (1962)
- 7) E. Enk, H. Spes, *Angew. Chem.* **73** 334 (1961)
- 8) G. Mazzanti et al., *Makromol. Chem.* **48** 234 (1961)

- 9) J.L.E. Erickson, G.C. Kitchens, *J. Org. Chem.* **27** 460 (1962)
- 10) G.F. Pregaglia, M. Binaghi, *J. Org. Chem.* **28** 1152 (1963)
- 11) 小田, 高島, 岡野, *Bull. Chem. Soc. Japan* **36** 476 (1963)
- 12) S.E. Ellzey, Jr., C.H. Mack, *J. Org. Chem.* **28** 1600 (1963)
- 13) W. Campbell et al., *Angew. Chem.* **74** 127 (1962); *J. Am. Chem. Soc.* **84** 1493, 3673 (1962)
- 14) W. Campbell et al., *J. Am. Chem. Soc.* **84** 4288 (1962)
- 15) E. Dyer, R.E. Read, *J. Org. Chem.* **26** 4677 (1961); W. Neumann, *angew. Chem.* **74** 801 (1962)
- 16) C.K. Ingold et al., *J. Chem. Soc.* **1922** 1765; F. Irving et al., *ibid.* **1927** 1888; **1928** 2324
- 17) S. Patai, Z. Rappoport, *J. Chem. Soc.* **1962** 377
- 18) H. Pines, J. Shabtai, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 2781 (1961)
- 19) 松田, 化学 **17** 956 (1962)
- 20) B. Franzus et al., *J. Am. Chem. Soc.* **81** 1514 (1959); E.F. Lutz, *ibid.* **83** 2551 (1961); A.F. Donda et al., *Rec. trav. chim.* **81** 585 (1962)
- 21) P.A. Fowell and C.T. Mortimer, *Chem. & Ind.* **1960** 444; A.C. Chapman et al., *J. Chem. Soc.* **1961** 1825
- 22) M.T. Bogert, R.O. Robinson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **55** 3741 (1933); G. Willfang et al., *Ber.* **70** 2167 (1937); **74** 145 (1941)
- 23) H. Meerwein, *Angew. Chem.* **67** 379 (1955); K. Bedenbenner, *Ann.* **623** 183 (1959)
- 24) J.B. Doughty et al., *J. Am. Chem. Soc.* **72** 2866 (1950)
- 25) 小田, 岡野, 美安, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35** 1216 (1962)
- 26) 小田, 岡野, 美安, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35** 1219 (1962)
- 27) K. Gulbins, K. Hamann, 学位論文 (Stuttgart, 1959); *Chem. Ber.* **94** 3287 (1961).
- 28) G. Speraza, W.J. Peppel, *J. Org. Chem.* **23** 1922 (1958)
- 29) K. Gulbins, K. Hamann, *Angew. Chem.* **70** 705 (1958); *Chem. Ber.* **93** 1975 (1960).
- 30) 都築ら, *J. Org. Chem.* **25** 1009 (1960)
- 31) M.L. Weiner, *J. Org. Chem.* **26** 951 (1961)
- 32) J. Marton et al., *Chem. & Ind.* **1962** 1427
- 33) H.E. Zaugg, *Org. Reactions* **8** 313 (1954)
- 34) J.C. Sheehan, E.J. Corey, *Org. Reactions* **9** 395 (1957)
- 35) W. Kirmse, L. Horner, *Chem. Ber.* **89** 2759 (1956)
- 36) R. Pflieger, A. Jäger, *Chem. Ber.* **90** 2460 (1957)
- 37) A.M.v. Leusen, J.F. Arens, *Rec. trav. chim.* **78** 551 (1959)

* Nの外殻電子収容は最大8個であるからイレン構造はない。
 ** 反応オレフィンの構造から推察して、イリドが分解してカルベンを生成後、付加の可能性がある。

- 38) D.H. Clemens, W.D. Emmons, *J. Org. Chem.*, **26** 949 (1961)
- 39) H. Staudinger, *Ann.* **356** 51 (1907)
- 40) H. Hopff, W. Rapp, *USP* 2,265,165 (1941); H.J. Hagemeyer, Jr., *Ind. Eng. Chem.* **41** 765 (1949)
- 41) H. Staudinger, R. Endle, *Ber.* **50** 1042 (1917)
- 42) A. Senier, F.G. Shephard, *J. Chem. Soc.* **95** 504 (1904)
- 43) D.H. Clemens, W.D. Emmons, *J. Org. Chem.*, **26** 767 (1961)
- 44) H. Staudinger et al., *Ber.* **47** 40 (1914)
- 45) H. Beecken, F. Korte, *Tetrahedron* **18** 1527 (1962)
- 46) M.F. Carrolle, A.S. Bader, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 5400 (1953)
- 47) R.N. Lagey, W.R. Ward, *J. Chem. Soc.* **1958** 2134
- 48) S. Hünig et al., *Chem. Ber.* **94** 486 (1961)
- 49) B.B. Millward, *J. Chem. Soc.* **1960** 26
- 50) 小田, 高島, 岡野, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35** 1843 (1962)
- 51) C.K. Ingold, H.A. Piggott, *J. Chem. Soc.* **19** **25** 1141; V.E. Haury, *USP* 2,765,340 (1956)
- 52) 小田, 浜田, 岡野, 未発表
- 53) C.K. Ingold, H.A. Pigott, *J. Chem. Soc.* **1922** 2793
- 54) I.G. Hinton, R.F. Webb, *J. Chem. Soc.* **1961** 5051
- 55) A. Schönberg, K-H. Brosowski, *Chem. Ber.* **92** 2602 (1959)
- 56) C.K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1924** 87
- 57) H. Staudinger, S. Jelagin, *Ber.* **44** 365 (1911)
- 58) G. Kresze, A. Trede, *Tetrahedron* **19** 133 (1963)
- 59) N. F. Hepfinger, *Tetrahedron letters* **1963** 1361, 1365
- 60) D.A. Barr, R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1955** 1881; **1961** 1351
- 61) G.H. Crawford et al., *J. Polymer Sci. A* **1** 565 (1963)
- 62) S.B. Needleman, M.C. Chang Kuo, *Chem. Revs.* **62** 405 (1962)
- 63) E. Arundala, L. Mikeska, *Chem. Revs.* **51** 505 (1952)
- 64) 小田, 浜田, 岡野ら, 未発表
- 65) J.F. Arens et al., *Rec. trav. chim.* **78** 664 (1959); **79** 875 (1960); **82** 157 (1963)
- 66) J.D. Roberts, C.M. Sharts, *Org. Reactions* **12** 26 (1962)
- 67) M.O. Farooq, N.A. Abraham, *Bull. chem. soc. France* **1958** 832
- 68) R.H. Hasek, J.C. Martin, *J. Org. Chem.* **26** 4775 (1961); **28** 1468 (1963)
- 69) G. Opitz et al., *Angew. Chem.* **73** 654 (1961); **74** 32 (1962)
- 70) J.F. Arens et al., *Rec. trav. chim.* **77** 1153 (1958); **81** 549 (1962)
- 71) J.F. Arens et al., *Rec. trav. chim.* **77** 761 (1958); **80** 810 (1961)
- 72) J.C. Martin, R.H. Hasek, *J. Org. Chem.* **27** 3743 (1962)
- 73) G.A. Berchtold et al., *J. Org. Chem.* **26** 4776 (1961)
- 74) G. Stork, I.J. Borowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 313 (1962)
- 75) G. Opitz, H. Adolph, *Angew. Chem.* **74** 77 (1962)
- 76) W.E. Truce et al., *J. Am. Chem. Soc.* **84** 3030 (1962)
- 77) G. Opitz, J. Koch, *Angew. Chem.* **75** 167 (1963)
- 78) R. Graf, *GP* 941,847 (1956); *Angew. Chem.* **74** 523 (1962); *Ann.* **661** 111 (1963)
- 79) S.M. McElvain, H. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **64** 260 (1942)
- 80) K.C. Brannock et al., *J. Org. Chem.* **26** 625 (1961)
- 81) J.K. Williams et al., *J. Am. Chem. Soc.* **84** 2210 (1962)
- 82) C.A. Stewart, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **84** 117 (1962)
- 83) K.C. Brannock et al., *J. Org. Chem.* **28** 1464, 1697 (1963)
- 84) C.F. Huebner, E. Donoghue, *J. Org. Chem.* **28** 1732 (1963)
- 85) G. Wittig, *Angew. Chem.* **68** 505 (1956); U. Schöllkopf, *ibid.* **71** 260 (1959); S. Trippett, *Advances in Org. Chem.* Vol. 1 p. 83 (1960); 熊田, 新しい有機合成反応(化学臨時増刊, 11号) p. 136 (1962)
- 86) H. J. Bestmann, F. Seng, *Angew. Chem.* **75** 475 (1963)
- 87) G. Lüscher, 学位論文 (Zürich, 1922); H. Staudinger et al., *Helv. Chim. Acta* **2** 635, **4** 861 (1921); *Ber.* **53** 72 (1920)
- 88) H. Ulrich, A.A. Sayigh, *Angew. Chem.* **74** 900 (1962)
- 89) D.B. Denny, H.J. Boskin, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 6330 (1959), **84** 3944 (1962)
- 90) W.S. Wadsworth, Jr., W.D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 1733 (1961); L. Horner et al., *Chem. Ber.* **95** 536 (1962)
- 91) H.J. Bestmann, F. Seng, *Angew. Chem.* **74** 154 (1962)
- 92) C.A. Van der Werf et al., *J. Am. Chem. Soc.* **82** 2646 (1960)
- 93) A.W. Johnson, R.B. LaCount, *Chem. & Ind.* **1958** 1440; *J. Am. Chem. Soc.* **83** 417 (1961)
- 94) E.J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 807 3782 (1962)
- 95) V. Franzen, H-E. Criesan, *Chem. Ber.* **96** 1881 (1963)
- 96) E.J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Org. Chem.* **28** 254 (1963); C. Nalling, L. Bollyky, *ibid.* **28** 256 (1963)
- 97) A.W. Johnson et al., *J. Am. Chem. Soc.* **83** 417 (1961); *J. Org. Chem.* **28** 252 (1963)
- 98) F. Kröhnke, *Chem. Ber.* **83** 253 (1950)