不飽和結合へのメルカプタン類, 酸化窒素類の付加反応

山 岸 和 夫*

Addition Reaction of Mercaptans, Nitrogen Oxides to Unsaturated Bonds.

Kazuo YAMAGISHI*

炭素-炭素結合に対する付加反応としてはハロゲン, ハロゲン化水素等の反応がよく知られており, 合成的ならびに反応機構の研究も多く, これらに関する総説も多々見られる。しかしながらその他の付加反応については単独の報文が見られるのみでまとまった解説が少ないので今回メルカプタン類, 酸化窒素類の付加反応について従来の文献をまとめて紹介する。

I. メルカプタン類の付加反応

1. 緒言 オレフィンとメルカプタンの付加反応は1905年 Posner¹⁾ によって最初に試みられ, 二種類の反応生成物が単離されている。1928年 Ashworth, Burkhardt²⁾ らはスチレンとチオフェノールの付加反応を試み, 光や空気が反応を促進することを認めているが反応条件を変えても一種類の生成物が得られたのみである。その後 Holmberg³⁾, Burkhardt⁴⁾, Jons⁵⁾, Ipatieff⁶⁾ らにより Markownikoff の異常付加反応が起ることが明らかにされてきた。そして1938年 Kharasch⁷⁾ により現在一般に知られているメルカプタンの連鎖的ラジカル付加反応機構が提出された。すなわちスチレン, イソプレンに対するチオグリコール酸の反応を行ない, 酸素, 過酸化物が存在する際には次式のようなラジカル連鎖機構で説明している。

これらの初期の研究に引続き最近に至るまでメルカプタンの付加反応に関して, 理論的には酸素, 過酸化物, 光, 触媒等の作用, 反応機構の解明, 立体化学的研究等数多くの研究がなされ, 一方工業的にはメチオニンの合成, 重合反応における連鎖移動剤, その他の応用が見られるようになった。

2. 反応機構 上述の如くメルカプタンのオレフィンへのラジカル付加反応は Kharasch らにより連鎖機構で説明されたが, その後 Sivertz 一派により動力学的研究がなされ, より定量的に解明されてきた^{8~12)}。すなわち彼らは *n*-ブチルメルカプタンと各種のオレフィンのアゾビスイソブチロニトリルを開始剤とする光化学的付加反応を行ない, 下記の速度式および速度定数を得ている。

$$-d[\text{RSH}]/dt = kd[\text{RSH}](\text{Ri}/2kt)^{1/2}$$

表1 *n*-ブチルメルカプタンの付加反応速度定数

オレフィン	<i>ka</i>	<i>kd</i>	<i>kt</i> × 10 ⁻⁸	<i>E</i> _{overall}
1-ペンテン	7,000,000	1,400,000	6,000	2.4 Kcal
スチレン	8 × 10 ⁹	2,600	5	6.2 Kcal
イソプレン	—	93	1.4	—

註) *ka*, *kd* = [2][3] 式の速度定数, *kt* = 停止反応の速度定数

これらの結果より連鎖停止反応はチイルラジカル (RS $\cdot$) より R'CHCH $_2$ SR ラジカルの影響を多く受けやすく, [R'CHCH $_2$ SR] $\gg$ [RS $\cdot$], *ka* $\gg$ *kd* といえることが

* ダイセル (株) 中央研究所 (埼玉県入間郡大井町鶴ヶ岡)

* Central Research Laboratory, Daicel Ltd. (Tsurgaoaka, Ohi-machi, Iruma-gun, Saitama, Japan)

提示された。そして表1に示されるように ka , kd の値が非常に大きく、また ka が増加すると kd が減少することがその他の例からも実験的に証明された。たとえばチオフェノールは S-H 結合が弱く、かつ生成した $C_6H_5S\cdot$ ラジカルは共鳴安定化するため反応性は小さくなり ka の値は減少し、これに対して kd の値は増加することが認められている¹²⁾。

一方山岸ら¹³⁾は n -ブチルメルカプタンの酢酸ビニルに対する光化学的付加反応を行ない、主生成物以外の微量成分を検索し、開始反応ならびに停止反応機構を明らかにした。すなわち主生成物 β -ブチルチオエチルアセテート(3)以外に水素(1)ならびに酢酸エチル(2)を検出し、また停止反応生成物として予測していたジブチルジスルフィド(5)は得られず、 α , β -ジブチルチオエチルアセテート(4)が得られたことより、この光化学的付加反応は下記の素反応により進行するものと推論した。

(1)

(2)

(3)

(4) $\dot{S}C_4H_9$

(5)

また荒木ら^{14,15)}は ^{60}Co の γ 線照射による n -ブチルメルカプタンの酢酸ビニルに対する付加反応を試み、光化学反応との対比を行なっている。その結果 γ 線照射の場合には長時間の照射によりメルカプタンの S-H 結合の開裂が起こり微量の H_2S の生成を認めている。さらに停止反応生成物としては光化学反応の場合と異なりジブチルジスルフィド(5)の生成が確認された。また反応速度式はメルカプタンを10倍モル用いた条件では[13]式の如くなり、光化学反応の場合に成立した反応速度式[14]と対比すると約58倍に達することが明らかとなった。

$$k_{rad} = ka(G_R \cdot D/kt)^{1/2} = 1.53 \times 10^{-1} \text{min}^{-1} \quad \cdots [13]$$

$$k_{light} = ka(gIabs/kt)^{1/2} = 2.61 \times 10^{-3} \text{min}^{-1} \quad \cdots [14]$$

3. 反応性と構造との関連性 メルカプタンのオレフィンに対する反応性に関しては、主として重合反応における連鎖移動剤としての観点より研究がなされ連鎖移動定数として表2に示される如く、その反応性は tert-メルカプタン < n -メルカプタン < チオグリコール酸 < チオフェノールの順となる。

表2 スチレンに対するメルカプタンの連鎖移動定数

メルカプタン	連鎖移動定数 ($\times 10^4$)(60°C)
n -ブチル	22 ¹⁶⁾
n -オクチル	19(50°C) ¹⁷⁾
n -ドデシル	19.7 ¹⁸⁾
t -ブチル	3.6 ¹⁹⁾
t -オクチル	4.3(50°C) ¹⁷⁾
チオグリコール酸エチル	58 ¹⁸⁾
β -チイルプロピオン酸	6.0(50°C) ¹⁹⁾
チオフェノール	きわめて大 ¹⁸⁾

一方オレフィンのメルカプタンに対する反応性については Walling²⁰⁾ ら, Gadogan²¹⁾ らによりそれぞれ報告されており、置換スチレンにおいては Hammet-Brown 則²²⁾が成立する。

表3 ラウリルメルカプタンに対するオレフィンの反応性

オレフィン	比反応性 (60°C)
スチレン	17
ビニルブチルエーテル	5.5
メタクリル酸メチル	3.9
アクリル酸メチル	2.4
アリルアルコール	2.04
2-メチル 1-ブテン	1.5
1-オクテン	1.0
アリルベンゼン	0.99
酢酸ビニル	0.81
塩化アリル	0.72
シクロペンテン	0.64
酢酸アリル	0.59
シアニ化アリル	0.37
シクロヘキセン	0.25

表4 チオグリコール酸メチルに対する置換スチレンの反応性

オレフィン	比反応性 (105°C)
α -メチルスチレン	57
4-メトキシ- α -スチレン	13.2
4-メチル- α -スチレン	9.7
α -メチルスチレン	7.0
4-ブロム- α -メチルスチレン	5.5
インデン	3.3
$trans$ - β -メチルスチレン	1.0
オクテン-1	0.8
α , β -ジメチルスチレン	0.27
$trans$ -スチルベン	0.07

塩化ビニル、アリールアルコール等との反応²⁵⁾では1:1付加物が得られるがスチレン²³⁾、アクリル酸メチル²⁴⁾、メタアクリル酸メチル²³⁾等の反応性の大きいオレフィンとメルカプタンの反応では1:1付加物の生成と同時にテロメル化反応が起る。また不飽和カルボニル化合物としてクロトンアルデヒド、メチルビニルケトン、シナムアルデヒドの反応性を比較すると次式の如く反応性ならびに生成物が異なる²⁶⁾。

さらにまた一つの分子に二つの二重結合を有する化合物にあっては反応条件によりその反応性は異なる。たとえば4-ビニルシクロヘキセンとチオフェノールの光化学反応では側鎖のみに付加がおこる²⁷⁾。

またマレイン酸ジアリル、フマル酸ジアリルとメルカプタンの反応²⁸⁾では紫外線の照射のもとではアリル位の二重結合に付加が起るが、トリエチルアミン等の塩基性触媒の存在下では酸基の二重結合に付加がおこる。またアリル位の付加反応の際には少量の異性体の生成が認められている。

メルカプタンのオレフィンに対するラジカルの付加反応における立体選択性に関してはこれまで種々論議されているが分子の自由回転軸を有する鎖状化合物では中間体の異性化により立体特異性は認められていない。この

点について Skell²⁹⁾ らは重水素置換したメルカプタンを用いてその機構を説明している。すなわち *cis* および *trans*-2-ブテンに CH_3SD を光化学的に付加させる際に DBr の存在のもとに反応させると立体選択性よくトランス付加が進行することを見出し、これは中間に環状チールラジカルの生成を推定し、この環状チールラジカル

が立体選択性の原因となりこれに反応性の高い DBr が作用するため立体選択性が起ったものであり、 CH_3SD のみでは選択性の生じないのは中間体である環状チールラジカルと CH_3SD の反応がおそいためであると説明されている。

環状オレフィンの場合には分子内回転がないためトランス付加が主として進行することが認められている。たとえば1-クロル-4-*tert*-ブチルシクロヘキセン(6)とメチルメルカプタンの光化学的付加反応³⁰⁾の場合には主生成物として *trans*-3-メチルメルカプト-*trans*-4-クロル-*tert*-ブチルシクロヘキサン(7)が得られ、その生成機構は次式の如く説明されている。

同様に 4-tert-ブチル-1-メチルシクロヘキセンに対するチオ酢酸の付加では 80% *trans*, *di axial* 体 (8), 20% *cis* 体 (9) が得られている³¹⁾。

4. 架橋環状オレフィンに対する付加反応 架橋環状オレフィン類に対するメルカプタンの付加反応は一般のオレフィン類の場合と類似の反応性を示すが、架橋環状構造に基づく中間体の異性化、転位反応の見地から反応条件により生成物も複雑になる場合がある³²⁾。すなわちノルボルネンと *p*-チオクレゾールの反応では転位反応は起らず *exo*-ノルボルニル-*p*-チオエーテル (10) が 85% の収率で得られている³³⁾。

置換ノルボルネンについても同様 *exo*, *cis* 付加が起っている³⁴⁾。またノルボルナジエンに *p*-チオクレゾールを加えると発熱反応が起こり *exo*-5-ノルボルネン-2-イル-*p*-トリルチオエーテル (11) と 3-ノルトリサイクリル-*p*-トリルチオエーテル (12) が得られている³⁵⁾。

この反応の中間体としては次の三つの構造が考えられるが、(11), (12) 両者の生成比は、*p*-チオクレゾールの濃度に影響を受け、*p*-チオクレゾールの濃度が減少すると (11) の

(12) に対する生成比が増加することから、中間体として (14), (15) の存在を考え次の反応経路を推定している。

また 5-メチレンノルボルネン (16) の如き環状オレフィンと *endo* メチレンを有する化合物にチオフェノールを作用させると発熱反応が起こり 1:1 付加化合物が 77~94% の収率で得られる³⁶⁾。得られた付加化合物を分離し N.M.R. の解析の結果より次の三種, (17), (18), (19) の構造が確認された。これらの三種の生成比はメルカプタンのモル比, 反応温度を変えても大差は認められず予測された (20)(21) の生成はわずかに 1% 程度にすぎなかった。

各種ノルボルネン誘導体に対するメルカプタンの反応性を表 5 に示す³⁷⁾。

表 5 ノルボルネン類のチオフェノールに対する反応性

オレフィン	ノルボルネンに対する反応速度比
2-メチレンノルボルネン	0.027
ノルボルネン	1.00
5-メチレンノルボルネン-2	1.77
2,3-ジメチレンノルボルナン	31.7
5,6-ジメチレンノルボルネン-2	4.47
ノルボルナジエン	22.5

5. ジオレフィンならびにアセチレン類に対する付加反応 共役二重結合に対するメルカプタンの付加反応はまず 1 モルのメルカプタンの付加が起こり, 生じたモノ付加物にさらに 1 モルのメルカプタンが反応するものであり, 反応の中間体としてアリルラジカルの生成が考えられている³⁸⁾。たとえば 1,3-ブタジエンとメルカプタンの反応は次式の如きアリルラジカル中間体を経て, 1,4-付加反応が進行するものと推定されている³⁹⁾。

ジメチルブタジエン (22) イソブレン (23) も同様の経路で反応が起こりそれぞれ 1,4-付加生成物が得られている。

一方 2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエンとメルカプタンの反応では 1,2-付加が主として進行する⁴⁰⁾。

ピペリレン (24) に対するメルカプタンの付加反応の場合には中間に生成する安定なアリルラジカルが二つ存在するため 1,2-付加と 1,4-付加が同時に起り二種の付加生成物が得られる⁴¹⁾。市販の *cis*:*trans* 比が 2:1 の混合物のピペリレンの反応でも 1,2-付加 (25) ならびに 1,4-付加生成物 (26) はほぼ等量得られる⁴²⁾。

純粋な *cis*-および *trans*-ピペリレンにチオフェノールの如き芳香族メルカプタンを付加させると中間に生成する安定なラジカルが立体配置を保持するため 1,2-付加が立体選択的に起る。これに反して脂肪族メルカプタンの場合には立体選択性は認められない⁴¹⁾。

ジクロロペンタジエン, シクロヘキサジエン等の環状

ジエンに対するメルカプタンの付加は直鎖ジエンと類似の反応が進行する^{43,44)}。

アレンに対するメルカプタンの付加はチルラジカルがアレンのどの炭素を攻撃するかで方向づけられる。すなわちチルラジカルが中心の炭素を攻撃すれば次式の如く(27)が生成し、末端の炭素を攻撃すれば(28)が生成することが推測される。

メチル⁴⁵⁾、エチル⁴⁶⁾、プロピル⁴⁷⁾-メルカプタン、チオフェノール⁴⁸⁻⁴⁹⁾等の付加反応が報告されているが、反応条件によりかなり相違があり、低温で反応させた場合には次式の如き反応経路が推定されメチルメルカプタンの場合生成物の比率は(27):(29):(30)=10:6.4:1という結果が得られている⁴⁵⁾。

またアレンの置換体の場合には末端炭素へのチルラジカルの反応に対する中心炭素への反応性は次のようになる⁴⁶⁾。

アセチレン類に対するメルカプタンの付加は容易に段階的に進行し、主としてジ付加体が得られる。たとえばメチルメルカプタンとメチルアセチレン⁴⁵⁾、エチルメルカプタンとメチルアセチレン⁴⁶⁾、1-ブチン⁴⁷⁾および1-

ヘキシン⁴⁸⁾等の反応ではそれぞれジ付加体が得られている。プロパルギルアルコールとメチル、ブチル、メルカプタン等の光化学的付加反応でもそれぞれジ付加物が得られている^{49,51)}。

チオ酢酸の付加反応の場合には反応条件によりモノ付加体が容易に単離される。たとえばプロパルギルアセテートとチオ酢酸の反応は次式の如く段階的に進行し付加体が得られる⁵⁰⁾。

1-ヘキシンにチオ酢酸を付加させてモノ付加体 1-ヘキセニルチオアセテートを得る際、1-ヘキシン/チオ酢酸の比率を大きくすると選択性よく *cis*-1-ヘキセニルチオアセテートが得られる⁵²⁾。

フェニルアセチレンにメルカプタンを付加させる際には脂肪族アセチレンの場合と異なり過酸化物等の触媒を加えなくても急激な反応が起こり相当する 1,2-モノ付加体を生成する⁵³⁻⁵⁵⁾。

この反応に際してフェニルアセチレンをメルカプタンの 20 倍過剰に使用すると選択的にシス体が得られる⁵⁶⁾。

またメルカプタンを過剰に用い長時間反応させると *gem*-ジ付加体の生成が認められている^{48,56)}。

6. メルカプタン以外の含イオウ化合物の付加

i. 塩化スルフェニル化合物 オレフィンに対するアルキル、フェニルスルフェニルクロライドの付加反応については従来から多くの研究がなされ、たとえばプロピレンとの反応⁵⁷⁾では $CH_3CHClCH_2SR$ 、スチレンとの反応⁵⁸⁻⁶⁰⁾では $RSCH_2CHClC_6H_5$ 、アクリル酸メチルとの反応⁶⁰⁾では $RSCH_2CHClCO_2CH_3$ 、等が得られることが報告されている。その反応機構についても種々検討され、主としてトランス付加が起り^{61,62)}、Markownikoff 則による付加生成物が得られるといわれてきた^{63,64)}。最近 Mueller⁶⁵⁾ らはこれら反応を詳細に研究し酢酸溶液中 $-20 \sim -25^\circ C$ の低温で反応させると表 6 に示す如く選択性よく異常 Markownikoff 則の付加生成物が得られ、これを常温に放置すると転位反応により正常 Markownikoff 生成物を生ずることを明らかにした。

表 6 メチルフェニルスルフェニルクロライドの付加反応

原 料		付 加 物 生 成 %					
		反応直後の生成物			転位反応生成物		
		CH ₂ -C<	CH ₂ -C<	CH ₂ -C<	CH ₂ -C<	CH ₂ -C<	CH ₂ -C<
CH ₂ =C<	RSCl	Cl	SR	SR	Cl	SR	SR
CH ₂ =CHCH ₃	CH ₃ SCl	85	15	12	88		
CH ₂ =C(CH ₃) ₂	CH ₃ SCl	80	20	17	83		
CH ₂ =CHCH· (CH ₃) ₂	CH ₃ SCl	94	6	10	90		
CH ₂ =CHC(CH ₃) ₂	CH ₃ SCl	95	5	11	89		
CH ₂ =CHC ₆ H ₅	CH ₃ SCl	2	98				
CH ₂ =CHCH ₃	C ₆ H ₅ SCl	68	32	15	85		
CH ₂ =CHCH· (CH ₃) ₂	C ₆ H ₅ SCl	87	13	15	85		

転位反応の起る理由としては環状中間体 (31) を推定している。

また Beverly⁶⁶⁾ らは 2,4-ジニトロベンゼンスルホニルクロライドの 3,3-ジメチルブテン-1 に対する付加反応について詳細に検討し反応温度, ならびに反応時間を調整することにより付加生成物の種類を調節できることを見だし, 環状構造の中間体を経て反応が進行するこ

表 7 反応温度, 反応時間による生成物の比率

温 度	25°C	100°C	100°C	100°C	118.5°C	118.5°C
時 間	2 日	15 分	60 分	180 分	15 分	180 分
生 成 物 %	(32)	94	84	65	50	4
	(33)	4	9	19	37	63
	(34)	1	4	9	8	29
	(35)	—	3	8	6	4

とを推論している。

共役ジェンに対するベンゼンスルフェニルクロライドの付加に際しては主として 1,2-付加が進行する⁶⁷⁾。しかしながら生成物を常温に放置すると熱力学的に安定な 1,4-付加物に転位することが認められている。

i. *o,o'*-ジアルキルチオリン酸 *o,o'*-ジエチルチオリン酸のオレフィンへの付加反応は S 原子の陰性度が強いいためイオン反応により C-S 結合を有する付加生成物が得られる^{68,69)}。

iii. **チオ硫酸塩** アクリル酸エステル, アクリロニトリル, メチルビニルケトン等の二重結合にチオ硫酸塩は直接付加してチオ硫酸エステルを生成することが認められている。この反応はチオ硫酸イオンの求核的反応により中間にカルボニウムイオンを生成し, これに溶媒のプロトンが反応して進行するものと考えられている⁷⁰⁾。

iv. **無水硫酸** オレフィンにジオキサン溶媒中で無水硫酸を作用させると付加反応と同時に環化反応が起こりサルトンが得られる⁷¹⁾。ジオレフィンとの反応では 1,4-付加が進行する。

II. 酸化窒素類の付加反応

1. **三二酸化窒素の付加** オレフィンに対する三二酸化窒素の付加反応は古くより試みられ白色固体の付加生成物が得られることが知られている。その付加物の構造ならびに反応性については Wieland らにより研究さ

れ、フェニル基と共役している二重結合をもつ化合物、たとえばスチレン、アネオール等に三二酸化窒素を反応させた場合にはニトロ-ニトロソ化合物の二量体(36)を生じ、ニトロ基は β -位炭素に、ニトロソ基は α -位炭素に入ることが確認されている^{72,73}。

その後 Bruckner^{74,75}, Fodor^{76,77} らにより合成的研究が行なわれた。また栗原らはシンナミルアセテートに対する三二酸化窒素の反応においてはニトロ-ニトロソ二量体(37)の白色固体以外に黄色油状物を得ており、その構造はニトロ-ニトリット体(38)であることを明らかにしている⁷⁸。(38)は室温に放置すると徐々に分解して β -ニトロシンナミルアセテート(39)を生成する。

なお(37)と(38)の生成比率は反応条件により異なり、特に溶剤の種類の影響が大きいことを認めている。すなわちトルエンを用いた場合に(37)の生成が最高となり(37)/(38)生成比は次の順序で減少する。トルエン>シクロヘキサン>エーテル。

エチレン^{79,80}, プロピレン⁸⁰, ブチレン⁸¹, およびトリメチルブチレン⁸²等の末端に二重結合を有するオレフィンに対する三二酸化窒素の付加反応の場合にも主生成物としてはニトロ基が末端の炭素に結合したニトロ-ニトロソ二量体⁸³が得られているが、同時にニトロ-ニトリット体、その他の副生成物が認められている。

メタクリル酸メチル、ならびにアクリル酸メチルに三二酸化窒素を付加させた際には末端にニトロ基の結合したニトロ-ニトロソ二量体(40)の生成のみが認められている⁸³。

しかしながらクロトン酸メチルに三二酸化窒素を付加させた場合にはニトロ-ニトロソ二量体は得られず(41)

および(42)の二種の化合物の生成が確認された⁸⁴。

三二酸化窒素の二重結合への付加に際しては Markownikoff 則に従う生成物が得られることから、 NO_2^+ , NO^- の攻撃によるイオンの付加反応が進行すると考えられていた^{97,10}。Shechter らはこれに反しラジカル機構で反応が進行すると述べている¹²。クロトン酸メチルの付加反応に際して(41)および(42)の二種の生成が認められたことはクロトン酸メチルの二重結合の分極が小さいため選択性が現われず、三二酸化窒素の付加反応によりまずニトロ-ニトリット体(43), (44)が生成し、これらが不安定なため直ちに分解して(41), および(42)を得たものと考えられる。

2. 四二酸化窒素の付加反応 オレフィンと四二酸化窒素との反応は古くから試みられていたが反応条件により生成物が異なり、かつ生成物の二次反応も起りやすく分離精製も困難なものが多かったため、1940年代以前の研究は混んとしていた。Levy, Scaife^{80,81,85} らにより1946年以降詳細な研究がなされ、反応の様子が明らかにされてより、反応機構の面でも、合成化学の面でも多くの発展が見られるようになった。すなわち Levy, Scaife らはエーテル溶液中低温(25°C以下)でプロピレンと四二酸化窒素の付加反応を行ない、次の4つの生成物を単離している。

彼等らは四二酸化窒素の付加は次式のような経路によるイオン反応を提唱している。まず NO_2^+ , NO_2^- とプロピレンの反応によりジニトロ化合物 (45) とニトロニトリット化合物 (46) が生成し、(46) が N_2O_4 あるいは酸素により酸化されてニトロニトラート体 (47) を生ずる。また (46) が水、アルコール等により加水分解を受けてニトロアルコール (48) を生ずると説明している。

その後 Shechter らはアクリル酸メチルに対する四二酸化窒素の付加反応によりイオンの付加反応機構では説明し得ない 3-ニトロアクリル酸メチル (49)、2-ヒドロキシ-3-ニトロプロピオン酸メチル (50) 等が得られたことよりラジカル反応機構を提出している⁸⁶⁾。

また Stevens らは四二酸化窒素の付加反応に際し BrCCl_3 のような連鎖移動剤を共存させた場合に得られる生成物の構造からもラジカル連鎖機構を支持している^{87, 89)}。さらにハロゲンの共存下の四二酸化窒素の付加反応の結果も同様ラジカル反応機構で説明されている⁸⁹⁻⁹²⁾。

最近 Bonetti らはオレフィンと四二酸化窒素の付加反応を高温 (50°C以上) で行なうとジニトロ化合物 (52) とニトロ-ニトリット化合物 (53) が合わせて収率 95% ほど得られることを見出し、オレフィンと $\cdot\text{NO}_2$ の

反応によるラジカル機構により進行する説を提出している⁹³⁾。また二次反応生成物であるニトロ-ニトラート化合物(54)は(53)と四二酸化窒素、あるいは酸素の反応で生成するのではなく、中間体のラジカル(51)と四二酸化窒素、あるいは酸素との反応により生成すると説明している。

四二酸化窒素の付加反応における立体化学については数種のオレフィンについて検討されているが、ラジカル機構による *cis*-付加が優先するとされている。すなわち 1-メチルシクロヘキセンの場合には *trans*-1-メチル-2-ニトロシクロヘキシルニトリット (55) が選択的に生成する⁸⁸⁾。

また *trans*-スチルベンへの付加においては *meso*-および *dl*-ジニトロジフェニルスチルベンの生成比は 2:3 となり同時に得られる *erythro*-および *threo*-1-ヒドロキシ-2-ニトロ-1,2-ジフェニルエタンの生成比は約 1:2 となった。一方 *cis*-スチルベンの場合には四二酸化窒素の作用により *trans*-スチルベンに転位することが認められている。これらの結果より Shechter らは中間に生成するジニトロ-1,2-ジフェニルエチルラジカル (56) が $\cdot\text{NO}_2$ と迅速に反応して *dl*-ジニトロ体 (57) を生成するため、立体選択性を示すと説明している⁹⁴⁻⁹⁶⁾。

アセチレン類に対する四二酸化窒素の付加反応では主としてジニトロオレフィンを生ずるが、反応はオレフィンの場合よりも複雑であり各種の副生成物が認められている。たとえば 3-ヘキシンの反応の場合には次式に示すような生成物が認められている⁹⁷⁾。

四二酸化窒素の付加反応においては反応条件の影響が大きく、ことに溶媒の選択が重要な要因となり、一般にエーテル類が適当とされている。四二酸化窒素とエーテルは分子化合物を生成し⁹⁸⁾、この分子化合物の生成能が反応性と関連があるとされている⁹⁹⁾。

また酸素の存在はニトロ-ニトラート体の生成を促進するのみならず、ニトロケトン類等の生成の原因ともなることが認められ、次の生成機構が提出されている^{99, 100)}。

またイソブチレンと四二酸化窒素の反応によるメタクリル酸の合成は工業的にも検討されており、付加反応と酸化反応が併発するものと推定されている¹⁰¹⁾。

3. 五二酸化窒素の付加反応 五二酸化窒素の塩化メチレン、ニトロメタン等の不活性溶媒にオレフィンを加えると発熱して反応することが知られている¹⁰²⁾。主生成物としてはニトロ-ニトラート体とニトロオレフィンの生成が証明されている。なお NO_3^- イオンの存在のもとに反応させると主生成物の収率が向上することが認められている。たとえばシクロヘキセンの反応の場合には各種の反応生成物が得られるが、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{NO}_3^-$ 存在のもとに反応させると 3-ニトロシクロヘキセン、(59) と *cis*-2-ニトロシクロヘキシルニトラート (60) がそれぞれ 61%、21% の収率で得られ、その他の副生成物は得られなかった。

五二酸化窒素の付加反応は *cis*-付加が立体選択的に進行し、*trans*-2-ブテンからは *dl*-*threo* ニトロ-ニトラート (61)、*cis*-2-ブテンからは *erythro* 体 (62) が得られることが確認されている。

なお *cis*-付加が選択的に起る原因としては、次のような中間体を経て反応するものと推論されている。

カンフェンに対する五二酸化窒素の付加反応の場合にもシクロヘキセンの場合と同様主生成物としてはニトロオレフィンとニトロ-ニトラート化合物の生成が認められている¹⁰³⁾。

4. アセチル硝酸の付加反応 無水酢酸と無水硝酸とから得られるアセチル硝酸はオレフィンとの付加反応によりニトロ-アセチル体ならびにニトロオレフィンを生成することが知られている¹⁰⁴⁾。スチルベンおよびその誘導体との反応により *cis*-付加が選択的に進行することが認められている¹⁰⁵⁾。さらにまたプロペニルベンゼンとアセチル硝酸の付加反応生成物 (62) より、*dl*-4-ノルエフェドリン (63) が誘導されたことから *cis*-付加の起ることが証明されている¹⁰⁶⁾。

またシクロヘキセンとアセチル硝酸の反応では次式のような生成物が得られている^{107,108}。

5. 塩化ニトリルの付加反応 塩化ニトリルとオレフィンとの付加反応は四二酸化窒素の付加反応⁸⁸⁾と同様ラジカル機構で進行することが知られている。すなわちアクリル酸メチルと塩化ニトリルの反応では主生成物として 2-クロル-3-ニトロプロピオン酸 (65) が得られ、同時に少量の 2,3-ジクロルプロピオン酸 (66) ならびに 2-クロル-4-ニトロメチルペンタン酸ジメチル (67) が副生することが認められている^{109,110}。

反応は中間に $\text{NO}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCO}_2\text{CH}_3$ ラジカル (68) を経由するラジカル反応で進行し、(68) と塩化ニトロシルが反応して主生成物 (65) を生成し、(68) とアクリル酸メチルとの反応が進行するとテロマー体の (67) を生成するものと説明されている¹¹⁰。またシクロヘキセンとの反応についても $\cdot\text{NO}_2$ ラジカルの二重結合への攻撃による反応機構で説明されている⁸⁸⁾。一方電子供給置換基を有する二重結合へは NO_2^+Cl^- 構造をとリイオン的に付加するとする説^{111,112)}もあるがこの説ではこれまでの全ての反応結果を説明することは出来ない。

塩化ニトリルの付加反応はハロゲンの共存における四二酸化窒素の反応との関連においても論じられているが、反応条件によりかなり異なったデータが得られ、その反応機構についても一義的に結論が下せないようである。

6. 塩化ニトロシルの付加反応 塩化ニトロシルとオレフィンとの反応については古くからテルペン類の識

別に用いられ、青緑色の油状物または固体が得られることが知られていた^{113,114)}。またオレフィンの種類によっては付加物は得られずジクロル化合物、あるいはニトロ化合物が生成することが認められている¹¹⁵⁾。最近 Oglobin らはオレフィン類の置換基の影響による反応性の相異について詳細な研究を行なっている^{116~118)}。すなわち反応機構はオレフィンの構造によって異なるが主反応は Markownikoff 則にしたがって進行し、 Cl^- は二重結合の水素の少ない炭素に付加してまず安定なニトロソ二量体を生成し、さらに二次反応によりオキシムへの転位反応、あるいはニトロクロル体を生成する。

またシンナミルアセートと塩化ニトロシルの付加反応ではまず緑色のニトロソ体 (69) を生成するが、直ちに転位して無色のオキシム体 (70) が得られている¹¹⁹⁾。

シクロヘキセンと塩化ニトロシルの付加反応で得られるニトロソ二量体は反応条件により二種の異性体が存在する。すなわち液体亜硫酸中の反応では M.P. 152~153°C の結晶体 (71) が得られ¹²⁰⁾、塩化メチレン、あるいはクロロホルム中の反応では M.P. 133~135°C の結晶体 (72) が得られている。これらの構造は赤外吸収、N.M.R 等の解析により次式のような立体異性体であることが明らかにされた¹²¹⁾。

(71)

(72)

塩化ニトロシルの付加反応と類似の反応として最近ギ酸ニトロシルの反応が報告されている¹²²⁾。すなわちシ

クロヘキセン, スチレン, ノルボルネン等とギ酸ニトロシルの反応では次式のようにニトロソホルミル体が単量体, または二量体として得られている。

たとえばノルボルネンの場合には *exo-cis* 体 (73) の生成が認められている。

(昭和42年5月9日受理)

文 献

- 1) T. Posner, *Chem. Ber.* **38** 646 (1905)
- 2) F. Ashworth, G.N. Burkhardt, *J. Chem. Soc.* **1928** 1791
- 3) B. Holmberg, *J. Prakt. Chem.* **141** 93 (1934)
- 4) G.N. Burkhardt, *Trans. Faraday Soc.* **30** 18 (1934)
- 5) S.O. Jones, E.E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **60** 2452 (1938)
- 6) V.W. Ipatieff, B.S. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.* **60** 273 (1938)
- 7) M.S. Kharasch, A.T. Read, F.R. Mayo, *Chem. & Ind.* **57** 752 (1938)
- 8) R. Back, C. Sivertz, *Can. J. Chem.* **32** 1061 (1954)
- 9) R. Back, G. Trick, C. McDonald, C. Sivertz, *Can. J. Chem.* **32** 1078 (1954)
- 10) M. Onyszchnk, C. Sivertz, *Can. J. Chem.* **33** 1034 (1955)
- 11) C. Sivertz, *J. Phys. Chem.* **63** 34 (1959)
- 12) R. Pallen, C. Sivertz, *Can. J. Chem.* **35** 723 (1957)
- 13) K. Yamagishi, K. Araki, T. Suzuki, T. Hoshino, *Bull. Chem. Soc. Japan* **33** 528 (1960)
- 14) 荒木邦夫, 星野敏雄, 志田正二, 山岸和夫, “第2回原子力シンポジウム報文集” B17, p 158 (1958)
- 15) 荒木邦夫, 日化 **81** 807 (1960)
- 16) C. Walling, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 2561 (1948)
- 17) E.J. Meehan, I.M. Kolthoff, P.R. Sinha, *J. Polymer Sci.* **17** 221 (1955)
- 18) R.A. Gregg, D.M. Alderman, F.R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 3740 (1948)
- 19) R.A. Pieson, A.J. Costanza, A.H. Weinstein, *J. Polymer. Sci.* **17** 221 (1955)
- 20) C. Walling, W. Helmreich, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 1144 (1959)
- 21) J.I.G. Cadogan, I.H. Sadlen, *J. Chem. Soc. (B)* **1966** 1191
- 22) H.C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 4979 (1958)
- 23) 山岸和夫, 日化 **80** 1361 (1959)
- 24) M.S. Kharasch, *J. Org. Chem.* **13** 97 (1948)
- 25) 星野敏雄, 山岸和夫, 市川 祐三郎, 日化 **74** 510 (1953)
- 26) 山岸和夫, 日化 **80** 764 (1959)
- 27) J.R. Shelton, A.E. Champ, *J. Org. Chem.* **30** 4183 (1965)
- 28) A.A. Oswald, W. Naegele, *J. Org. Chem.* **31** 830 (1966)
- 29) P.S. Skell, R.G. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 1511 (1960)
- 30) P.D. Readio, P.S. Skell, *J. Org. Chem.* **31** 759 (1966)
- 31) F.G. Bordwell, P.S. Landis, G.S. Whitney, *J. Org. Chem.* **30** 3764 (1965)
- 32) N. Kharasch 編 “*The Chemistry of Organic Sulfur Compounds*” Vol. I. p. 121 (1961) Pergamon Press
- 33) S.J. Cristol, G.D. Brindell, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 5699 (1954)
- 34) S.J. Cristol, R.P. Argambright, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 6039 (1957)
- 35) S.J. Cristol, G.D. Brindell, J.A. Reeder, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 635 (1958)
- 36) S.J. Cristol, T.W. Russell, D.I. Davis, *J. Org. Chem.* **30** 207 (1965)
- 37) J.A. Claiss, D.I. Davies, *J. Chem. Soc. (C)* **1966** 1045
- 38) N. Kharasch 編 “*The Chemistry of Organic Sulfur Compounds*” Vol. II. p. 233 (1966) Pergamon Press
- 39) A.A. Oswald, K. Griesbaum, W.A. Thaler, B.E. Hudson, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 3897 (1962)
- 40) A.A. Oswald, B.E. Hudson, G. Rodgers, F. Noel, *J. Org. Chem.* **27** 2439 (1962)
- 41) W.A. Thaler, A.A. Oswald, B.E. Hudson, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 311 (1965)
- 42) G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 334 (1955)
- 43) J.A. Claise, D.I. Davier, *J. Chem. Soc.* **1965** 4895
- 44) J.M. Locke, E.W. Duck, *Chem. Communication* **1965** 151
- 45) K. Griesbaum, A.A. Oswald, E.R. Quiram, W. Naugele, *J. Org. Chem.* **28** 1952 (1963)
- 46) T.L. Jacobs, G.E. Illigworth, *J. Org. Chem.* **28** 2692 (1963)

- 47) H.J. Van der Ploeg, J. Knotnerus, A.F. Bickel, *Rec. trav. Chim.* **81** 775 (1962)
- 48) A.T. Blomquist, J. Wolinsky, *J. Org. Chem.* **23** 551 (1958)
- 49) K. Yamagishi, T. Tanaka, T. Hoshino, *Bull. Chem. Soc. Japan* **29** 447 (1956)
- 50) K. Yamagishi, T. Tanaka, T. Hoshino, *Bull. Chem. Soc. Japan* **30** 455 (1957)
- 51) L.W.C. Miles, L.N. Owen, *J. Chem. Soc.* **1952** 817
- 52) J.A. Kampmeier, G. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 2608 (1965)
- 53) W.E. Truce, H.G. Klein, R.B. Kruse, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 4636 (1961)
- 54) L.I. Smith, H.R. Davis, *J. Org. Chem.* **15** 824 (1950)
- 55) W.E. Truce, J.A. Simms, H.E. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 5411 (1953)
- 56) A.A. Oswald, K. Griesbaum, B.E. Hudson, J. M. Bregman, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 2877 (1964)
- 57) R.C. Fuson, C.C. Price, D.M. Burness, *J. Org. Chem.* **11** 475 (1946)
- 58) H. Brintzinger, M. Langheck, *Chem. Ber.* **86** 557 (1953)
- 59) H. Brintzinger, H. Ellwanger, *Chem. Ber.* **87** 300 (1954)
- 60) H. Brintzinger, M. Langheck, *Chem. Ber.* **87** 325 (1954)
- 61) N. Kharasch, A.J. Havlik, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 3734 (1953)
- 62) S.J. Cristol, R.P. Arganbright, G.D. Brindell, R.M. Heitz, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 6035 (1957)
- 63) R.A. Turner, R. Conner, *J. Am. Chem. Soc.* **69** 1009 (1947)
- 64) N. Kharasch, C.M. Buess, *J. Am. Chem. Soc.* **71** 2774 (1949)
- 65) W.H. Mueller, P.E. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 2866 (1966)
- 66) G.M. Beverly, D.R. Hogg, *Chem. Communication* 138 (1966)
- 67) W.H. Mueller, P.E. Butler, *Chem. Communication* 646 (1966)
- 68) W.H. Mueller, A.A. Oswald, *Preprint Am. Chem. Soc. Div. Petro. Chem.* p. 147, Pittsburgh meeting, March (1966)
- 69) W.H. Mueller, A.A. Oswald, *Preprint Am. Chem. Soc. Div. Petro. Chem.* p. 69, Miami Beach meeting, April (1967)
- 70) R. Kerber, J. Starnick, *Tetrahedron Letters* 3007 (1966)
- 71) F.G. Bordwell, M.L. Paterson, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 2000 (1959)
- 72) H. Wieland, *Ber.* **36** 2558, 3020 (1903)
- 73) H. Wieland, *Ann.* **328** 154 (1903), *ibid.* **329** 239 (1903), *ibid.* **424** 71 (1921)
- 74) V. Bruckner, *Ann.* **518** 226 (1935)
- 75) V. Bruckner, G. Fodor, J. Kiss, J. Kovacs, *J. Chem. Soc.* **1948** 885
- 76) G. Fodor, J. Kiss, M. Szekerke, *J. Org. Chem.* **15** 227 (1950)
- 77) G. Fodor, I. Toth, E. Kovacs, *Izvest. Akad. Nauk, S.S.S.R.* 441 (1955)
- 78) Y. Kurihara, K. Yamagishi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38** 1327 (1965)
- 79) K. Sidorenko, *Chem. Abstr.* **8** 493 (1943)
- 80) N. Levy, C.W. Scaife, *J. Chem. Soc.* **1946** 1093, 1096, 1100
- 81) N. Levy, C.W. Scaife, A.E. Wilder-Smith, *J. Chem. Soc.* **1948** 52
- 82) A. Michael, H. Carlson, *J. Org. Chem.* **4** 169 (1939)
- 83) H. Shechter, D.E. Leg, *Chem. & Ind.* 535 (1955)
- 84) 山岸和夫, 石引良枝, *日化* **81** 971 (1960)
- 85) H. Baldock, N. Levy, C.W. Scaife, *J. Chem. Soc.* **1949** 2627
- 86) H. Shechter, F. Conrad, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 5610 (1953)
- 87) C.D. Brand, I.D.R. Stevens, *Chem. & Ind.* 469 (1956)
- 88) C.D. Brand, I.D.R. Stevens, *J. Chem. Soc.* **1958** 629
- 89) T.E. Stevens, W.D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 338 (1958)
- 90) G.B. Bachman, J.P. Chupp, *J. Org. Chem.* **21** 465 (1956)
- 91) G.B. Bachman, T.J. Logan, *J. Org. Chem.* **21** 1467 (1956)
- 92) G.B. Bachman, T.J. Logan, K.R. Hill, N.W. Standish, *J. Org. Chem.* **25** 1312 (1960)
- 93) G.A. Bonetti, C.B. DeSavrgny, C. Michalski, R. Rosenthal, *Preprint Am. Chem. Soc. Div. Petro. Chem.* p. 135, Atlantic City meeting, Sept. (1965)
- 94) J.J. Gardike, A.H. Pagani, H. Shechter, *Chem. & Ind.* 632 (1958)
- 95) J.J. Gardike, A.H. Pagani, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 5420 (1959)
- 96) T.E. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 3593 (1959)
- 97) J.P. Freeman, W.D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 1712 (1957)
- 98) B. Rubin, H.H. Sisler, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 877 (1952)
- 99) T.E. Stevens, *Chem. & Ind.* 499 (1960)
- 100) D.R. Lachowicz, K.L. Kreug, *Preprint Am. Chem. Soc. Div. Petro. Chem.* p. 85, Miami Beach meeting, April (1967)
- 101) Escambio Chem. Corp. *USP* 2811545, 2811546, 2816921 (1957), 2847453 (1958)
- 102) T.E. Stevens, W.D. Emmons, *J. Am. Chem.*

- Soc.* **79** 6008 (1957)
- 103) T.E. Stevens, *J. Org. Chem.* **24** 865 (1959)
- 104) G. Drefahl, *Angew. Chem.* **68** 380 (1956)
- 105) G. Drefahl, H. Crahmer, *Chem. Ber.* **91** 745 (1958)
- 106) G. Drefahl, H. Crahmer, W. Thomas, *Chem. Ber.* **91** 283 (1958)
- 107) F.G. Bordwell, E.W. Garbisch, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 3588 (1960)
- 108) A.A. Grisworld, P.S. Starcher, *J. Org. Chem.* **31** 357 (1966)
- 109) H. Brintzinger, K. Pfannsteil, *Z. Anorg. Chem.* **255** 327 (1947)
- 110) H. Shechter, F. Conrad, A.L. Dauton, R.B. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 3052 (1952)
- 111) G.B. Bechman, T.J.L. Logan, K.R. Hill, N. W. Standish, *J. Org. Chem.* **25** 1312 (1960)
- 112) D.R. Goddard, *J. Chem. Soc.* **1958** 1955
- 113) O. Wallach, *Ann.* **245** 246 (1888), *ibid.* **332** 305 (1904), *ibid.* **360** 26 (1908), *ibid.* **389** 185 (1912), *ibid.* **414** 257 (1918)
- 114) J. Schmidt, *Chem. Ber.* **35** 3737 (1902), *ibid.* **36** 1765 (1903)
- 115) H. Reinboldt, O. Schmitz-Dumont, *Ann.* **444** 113 (1925)
- 116) K.A. Oglobilin, *Zhur. Obs. Khim.* **27** 2541 (1957), *ibid.* **28** 3245 (1958)
- 117) K.A. Oglobilin, V.N. Kalikhevich, A.A. Potekhim, V.P. Semmenov, *Zhur. Obs. Khim.* **34** 170 (1964)
- 118) K.A. Oglobilin, V.P. Semmenov, *Zhur. Obs. Khim.* **34** 1522, 1525, 1530 (1964)
- 119) R. Pflieger, F. Landmer, *Ann.* **610** 115 (1957)
- 120) R.K. Allison, *USP* 2485180 (1949)
- 121) M. Ohno, M. Okamoto, K. Nakada, *Tetrahedron Letters* 4047 (1965)
- 122) H.C. Hamann, D. Swern, *Tetrahedron Letters* 3303 (1966)

次 号 予 定

総 説

- 研究開発と電子計算機によるシュミレーション……………長 瀬 徹 夫
- カチオングラフト共重合……………箕 浦 有 二 郎
- オルガノポリシランの合成, 構造および反応Ⅱ……………桜 井 英 樹

報 文

- ヘテロ芳香族性の研究 (第1報)……………佐 々 木 正 郎
- 同 上 (第2報)……………佐 々 木 正 郎
- 4,4-ジメチルアミノジフェニルメタンの酸化による
4,4-ビスジメチルアミノベンズヒドロールの生成について (第1報)……………西 山 隆 三 郎
- 同 上 (第2報)……………西 山 隆 三 郎
- 2-アミノ-4,6-ジクロール-S-トリアジンによる繊維素繊維の
アミン化について……………石 川 俱 通 郎
- メラミン誘導体に関する研究 (第12報)……………北 島 英 彦 郎

資 料

- ペプチッドの固相合成……………鈴 木 紘 一 郎

業 界 情 勢

- 抗生物質工業界の展望……………八 木 沢 行 正 郎

文 献 紹 介

- 協会記事, 他