(昭和45年5月14日)

トリエチルホスファイトとN-ブロムアセトアミドの反応

中 里 敏*・樋 口 勝 彦*

The Reaction between Triethyl Phosphite and N-bromoacetamide.

Satoshi NAKASATO* and Katsuhiko HIGUCHI*

An attempt to prepare N-acetylphosphoramidate by the reaction of triethyl phosphite with N-bromoacetamide in ether was unsuccessful, and the reaction did not produce acetonitrile. In this reaction it was found that diacetamide hydrobromide and triethyl phosphate were formed nearly quantitatively. It seemed reasonable to assume that the phosphonium intermediate in this reaction is extremely unstable against moisture. The infrared and mass spectra of diacetamide hydrobromide were also determined.

I. 概 要

トリエチルホスファイトと N-ブロムアセトアミドの反応により N-アセチルホスホロアミデート誘導体を得ようとしたが目的物は得られなかった。またアセトニトリルも生成しなかった。

この反応ではジアセトアミドハイドロブロミドとトリエチルホスフェートがほとんど定量的に得られることを知った。この原因は恐らく反応で生成するホスホニウム中間体が水分に対して不安定なためと思われる。ジアセトアミドハイドロブロミドの IR およびマススペクトルを示した。

II. 緒 言

N-P 結合をもつ有機リン化合物については非常に多くの研究がなされているが、その多くはアミンを原料として合成したもので、アミドから出発した誘導体の報告は少ない。

酸アミドと五塩化リンの反応で N-アシルホスホロア

ミド酸塩化物を得た報告¹⁾はあるが、酸アミドは芳香族酸アミドあるいはハロゲン置換アルキル鎖をもつ脂肪族酸アミドに限られ、それら以外からは相当するニトリルしか生成しない。

三価のリン化合物による N-ハロアミドの求核置換としては、N-ハロアミドとホスフィンの反応でニトリルを生ずること²⁾が知られており、また一方 N-ブロムコハク酸イミドとトリブチルホスファイトの反応では P-N 結合をもつ N-(ジブチルホスホロ)サクシンイミドが生成した報告³⁾がある。

著者らは N-ブロムアセトアミドとトリエチルホスファイトの反応から N-アセチルホスホロアミデートが得られないかと考え実験をおこなったが、目的とする N-アセチルホスホロアミデートは得られず、またニトリルも生成せず、ジアセトアミドハイドロブロミドとトリエチルホスフェートがほとんど定量的に得られることを知った。

III. 実 験

1. 試薬 N-ブロムアセトアミドはアセトアミドから Oliveto ら⁴⁾の方法により合成した。収率、48%、純度 98.5%, mp 103~106°C。

* 工業技術院東京工業試験所 ()

* Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo ()

トリエチルホスファイトは試薬 1 級を蒸留して bp 44 ~45°C/11 mmHg の留分を使用した。

2. 反応 N-ブromアセトアミド 34.5 g (0.25 モル) をエーテル 200 ml に懸濁させ、これにトリエチルホスファイト 41.5 g (0.25 モル) をエーテル 200 ml に溶かした溶液を徐々に滴下する。反応液は十分かきまぜながら 10°C 以下に保つように冷却した。ホスファイトを滴下すると激しく反応し臭化水素と思われる白煙を生じた。滴下とともに反応液は赤、黄、無色と順次変化し、黄色が淡くなる頃白色の沈殿を生成した。反応終了後、沈殿をろ別し、ろ液からエーテルを留去すると淡黄色液体を得た。この沈殿部と液状部について検討した。

3. 測定 IR スペクトルは日立 EPI-S 赤外分光器を用い、固体試料は KBr 錠剤法、液体試料は薄膜法で求めた。マスペクトルは C.E.C.-110B 型マスペクトロメーターを用い、80°C, 70 eV, 100 μ A で測定した。

IV. 結果および考察

1. 沈殿部 ろ過した沈殿をアセトンから再結晶し白色針状結晶を得た。アセトン-ヘキサンから再結晶すると板状結晶となる。この結晶は水、アルコールに易溶、アセトンには熱時可溶、その他の有機溶剤には不溶で、わづかに吸湿性を示した。アセトン再結晶をくり返した結晶は 125~130°C で昇華、封管中では 145~146°C で融解した。

重水溶液で NMR スペクトルを求めると T 値 7.45 ppm にメチル基によるシグナルのみを示し、メチレン基は示さない。したがってこの結晶のアルキル鎖としてはメチル基だけでホスファイトからのエチル基は含まれていないと思われる。

IR スペクトルを 図 1 に示した。3300 cm^{-1} , 3200 cm^{-1}

図 1 結晶 (ジアセトアミドハイドロブロミド) の IR スペクトル

に NH 対称、非対称伸縮による 2 本の吸収、1690 cm^{-1} にアミド I の吸収を示し -CONH₂ の存在が考えられる。

結晶のマスペクトルをアセトアミドと比較して 図 2 に示した。HBr フラグメントによる m/e 80, 82 の 2 本のピークが強いことは Br は C-Br でなく HBr として存在すると思われる。親イオンのピークは現れず、その他の質量数のピークはアセトアミドのピークと極めてよく一致している。

図 2 マスペクトル

A: アセトアミド
B: 結晶 (ジアセトアミドハイドロブロミド)

分析値 C 24.13%, H 5.22%, N 13.79%
Br 40.84%

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ としての

計算値 C 24.13%, H 5.58%, N 14.07%
Br 40.14%

中和当量 測定値 199.20

$(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2\text{HBr}$ としての

計算値 199.07

以上の結果からこの結晶はジアセトアミドハイドロブロミド $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2\text{HBr}$ であることを確認した。

アセトアミドとハロゲン化水素の 2:1 分子付加化合物としてはジアセトアミドハイドロ

ロリドの報告⁵⁾がある。ハイドロブロミドについては Mitts ら⁶⁾がアセトブロモグルコースとアセトアミドの反応で得たと報告しているが、昇華温度と融点を示しただけで、その他の性質については記載されていない。

2. 液状部 水に可溶で pH 5, pH 7 に中和点を示し、硝酸銀滴定で HBr 約 0.8%, アルカリ滴定で酢酸約 2% が含まれていることを知ったが、恐らく副反応生成物と思われる。

酸性部を除去した中性部の IR スペクトルはトリエチルホスフェートと一致した。

分析値 P 17.24%

(C₂H₅O)₃PO としての

計算値 P 17.04%

N-ブロムアセトアミドとトリアルキルホスファイトを種々の条件で反応させた結果を 表 1 に示した。エーテル中, 10°C, 1 モル/1モルの反応で 1/2 モルのジアセトアミドハイドロブロミドと 1モルのトリエチルホスフェートがほぼ定量的に生成することを知った。四塩化炭素, ベンゼン中の反応生成物の組成については検討しなかった。

N-ブロムアセトアミドとトリエチルホスファイトの反応では中間に生成するホスホニウム塩がきわめて不安定で、水により HBr が離脱しやすくジアセトアミドハ

表 1 N-ブロムアセトアミドとトリアルキルホスファイトの反応

CH ₃ - CONHBr モル	(RO) ₃ P モル(R)	溶剤, 温度	生 成 物	
			(CH ₃ CO NH ₂) ₂ HBr ^{a)}	(RO) ₃ PO ^{b)}
0.14	0.14(Et)	エーテル, 10	0.06モル	0.13モル
0.26	0.26(")	" , "	0.10	0.24
0.07	0.07(")	" , 20	0.02	0.02
0.03	0.03(Bu)	" , 10	0.005	—
0.04	0.04(Et)	四塩化炭素, "	0.01	0.03
"	" (")	ベンゼン, "	"	"

a) 粗沈殿として。

b) 粗液状部として。

イドロブロミドを生成するものと思われる。

付記 本研究は昭和 44 年 11 月 7 日第 8 回油化学討論会で発表した。

文 献

- 1) J.V. Braun, W. Rudolph, *Ber.* **67** 1762 (1934)
- 2) S. Trippett, D.M. Walker, *J. Chem. Soc.* **1960** 2976
- 3) A.K. Tsolis, W.E. McEwen, C.A. Vander Werf *Tetrahedron Letters* **1964** 3217
- 4) E.P. Oliveto, C. Gerold "Organic Syntheses" Vol. 31, 17 (1951)
- 5) H. Stephen, *J. Chem. Soc.* **1931** 672
- 6) E. Mitts, R.M. Hixon, *J. Am. Chem. Soc.* **66** 483 (1944)

有機合成化学協会誌 バックナンバー在庫表

(昭和 45 年 10 月現在)

下記バックナンバーが在庫しておりますから、ご入用の方は巻・号明記の上代金・送料を添えてお申し込み下さい。なお第 3 巻～第 18 巻のバックナンバーも多少在庫致しておりますからご照会下さい。

Vol. 19 (昭和 36. '61) No.					5	6			10	
" 20 (" 37. '62) "	2	4	5	6			9	10	11	12 記
" 21 (" 38. '63) " 1						6	7	9	10	12
" 22 (" 39. '64) "	2	4				7		10	11	12
" 23 (" 40. '65) "						6		10		
" 24 (" 41. '66) "									11	12*
" 25 (" 42. '67) "						7	9			
" 26 (" 43. '68) "								10		
" 27 (" 44. '69) "	2	3	4	5	6	7	9	10	11	
" 28 (" 45. '70) "							9	10		

頒価: 1 冊 400 円・送料 18 円

記: 20 周年記念号 400 円・送料 24 円 * : 特集号 450 円・" 24 円

(注) バックナンバーの頒価は、すべて 400 円です。