アミニルラジカルとアンモニウムミルラジカルの化学

小川 桂一郎*・野村 祐次郎*

Chemistry of Aminyl and Ammoniumyl Radicals

Keiichiro OGAWA* and Yujiro NOMURA*

Generations, structures, and reactivities of aminyl and ammoniumyl radicals, especially the differences between these radicals, have been surveyed.

はじめに

アミニルラジカル (1) には簡単な発生法がなく、また発生反応も限られているために、アルキルラジカルやアルキルオキシラジカルなどに較べて研究例が少なかった。しかし、1970年代の前半に Danen および Ingold らによって集中的な研究が行われた結果、基本的な性質については一応理解されるようになり、その内容は 1975 年に出版された Danen と Neugebauer の総説¹⁾ によくまとめられている。その後のアミニルラジカルに関する研究^{2,3)} は非常に少なく、未解明の問題はそのまま残されて現在に至っている。

一方、アンモニウムミルラジカル (2) については、それが合成反応の中間体としてしばしば登場するために、合成化学的な研究は多いが、反応機構的な研究は比較的少ない⁴⁻⁶⁾。

本総説では、アミニルラジカルとアンモニウムミルラジカルの発生法、構造および反応性について概観し、とくに両者の性質の違いを明らかにすることに重点をおいた。なお、ここで扱うアミニルラジカルおよびアンモニウムミルラジカルは、ヘテロ原子がラジカル中心の窒素に隣接しないものに限り、また *N*-アシルアミニルラジカルおよび *N*-アシルアンモニウムミルラジカルについても省略した。

1. 発生法

1.1. アミニルラジカル 1911年に Wieland によって、テトラフェニルヒドラジンがトルエン中で熱的に解離してジフェニルアミニルラジカルの生成することが確かめられたのが、アミニルラジカルの最初の報告である⁷⁾。以後、次に列挙するような発生法が報告されている。

1) ヒドラジンの光または熱分解

この平衡はヒドラジン側に片寄っており、X が電子供与基の場合にのみ ESR でラジカルが検出された^{8,9)}。テトラアルキルヒドラジンからはアミニルラジカルは得られないが、ジフルオロアミニルラジカルは二量体と平衡にある¹⁰⁾。

2) テトラゼンの光または熱分解¹¹⁻¹³⁾

アミニルラジカルの最もきれいな、そして一般的な発生法であるが、テトラゼンの合成がやつかいである。

3) 過酸化ジ-*tert*-ブチル存在下の *N,N*-ジアルキルアミド亜リン酸ジエチルの光分解¹⁴⁾

テトラゼンの光分解よりも低温で、高濃度のアミニルラジカルが得られる。また原料合成もテトラゼンよりも容易である。

* 東京大学教養学部化学教室 ()

* Department of Chemistry, College of General Education, The University of Tokyo ()

4) ヒドロキシルラジカルまたは *tert*-ブトキシルラジカルによるアミンの N-H 水素の引き抜き反応
アジリジンと過酸化ジ-*tert*-ブチルのシクロプロパン溶液に、 -100°C で光照射することにより、1-アジリジニルラジカル (3) の ESR スペクトルが得られた。同様にして 1-アゼチジニルラジカル (4) の ESR スペクトルも得られている¹⁵⁾。

また、2-アミノ-2-メチルプロパン酸に、pH 13 で $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ti}^{3+}$ によって生じたヒドロキシルラジカルを作用させると、ラジカル (5) とともにアミニルラジカル (6) が生じる¹⁶⁾。

5) アミンへの光、X線または γ 線照射
ピロリジンのアダマンタンマトリックスに X 線照射¹⁷⁾、アニリンのアダマンタンマトリックスに γ 線照射¹⁸⁾、2, 4, 6-トリ-*tert*-ブチルアニリンの閃光分解^{19,20)} あるいはアンモニアのアルゴンマトリックスに光照射²¹⁾ することによって、それぞれ対応するアミニルラジカルが得られている。

6) *N*-クロロアミンの光分解または銀 (I) イオンないし金属銀を触媒とする分解

N-クロロアミンのメタノール中の光分解では、ヘテロリスも部分的に起こっていることが最近報告された²⁵⁾。

7) ペルオキシカルバミド酸 *tert*-ブチルの熱分解

1-ピロリジニルラジカル²⁶⁾や、*cis*-2, 3-ジフェニル-1-アジリジニルラジカル (8)²⁷⁾などがこの方法により生じている。

8) *N*-ニトロアミンの中性メタノール中での光分解²⁸⁾
酸性条件では、ピペリジニウムミルラジカルが生成する。

9) ピロール類の酸化銀 (Ag_2O)、二酸化鉛 (PbO_2)、ヘキサシアノ鉄 (III) 酸カリウム ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)、臭素またはヨウ素による酸化^{1, 29)}

テトラフェニルピロールの場合、生じたラジカルは容易に二量化し、二量体が結晶として得られるが、これを光照射あるいは加熱すると解離してもとのラジカル (10) を生ずる。

10) アルカリ性水溶液中におけるピロリジンの銀 (I) 塩存在下のペルオキシ二硫酸塩による酸化³⁰⁾

ピロリジンを上記の条件で酸化すると、1-ピロリン三量体 (12) のみが選択的に生成するが、これはおそらく途中に 1-ピロリジニルラジカル (11) を生成しているものと考えられる。これは、最も容易な 1-ピロリジニルラジカルの新しい発生法といえる。

1.2. アンモニウムミルラジカル アンモニウムミルラジカルの発生法は、アミニルラジカルにくらべてはるかに容易である。以下今までに知られている発生法を列挙する。

1) アンモニウム塩への X 線または γ 線照射

NH_4ClO_4 ^{31, 32)}, Me_4NCl ³³⁾ に室温で X 線または γ 線を照射して、それぞれ NH_3^+ および MeN^+ の ESR スペクトルが測定されている。

2) 酸性溶媒中での *N*-クロロアミンの光分解

Danen らはこの方法により、一連のジアリルアンモニウムミルラジカルの ESR スペクトルを測定した³⁴⁾。

3) 酸性溶媒中での *N*-クロロアミンのラジカル開始剤による分解

開始剤として、 α, α' -アゾジイソブチロニトリル (AIBN) や α, α' -アゾジシクロヘキサニトリル (ACHN) などが用いられる³⁵⁾。

4) 酸性溶媒中での *N*-クロロアミンの金属イオンによ

る還元^{4~6)}

- 5) 酸性溶媒中でのヒドロキシルアミンおよびヒドロキシルアミン *O*-スルホン酸の金属イオンによる還元^{4~6)}

- 6) 酸性溶媒中でのアミノオキシドの金属イオンによる還元^{36~38)}

- 7) 酸性溶媒中での *N*-ニトロソアミンおよび *N*-ニトロアミンの光分解^{28, 39, 40)}

- 8) アミンの電気化学的酸化^{41, 42)}

- 9) トリフルオロ酢酸中におけるジアリールアミンの四酢酸鉛による酸化⁴³⁾

- 10) *N, N'*-ジメチルアニリンと過酸化ジアシルとの反応⁴⁴⁾

これはアンモニウムラジカルを得る目的で使われる反応ではないが、とにかくアンモニウムラジカルが発生するという事であげておいた。

酸性溶媒中でのテトラゼンの光または熱分解によっても、アンモニウムラジカルは発生すると思われるが、そのような報告はない。

2. 構造

アミールラジカルおよびアンモニウムラジカルの構

造については、それを確立した Danen 自身によるすぐれた総説¹⁾があるので、ここではごく簡単に触れるにとどめる。

アミールラジカルは、ラジカル中心に非共有電子対と不對電子の両方をもつので、基底状態において不對電子が *p* 軌道に入っている π -ラジカルか、 sp^2 軌道に入っている σ -ラジカルかの二通りの可能性がある。ESR による研究および INDO 法による計算から、現在ではジアリールアミールラジカルはすべて π -ラジカルであることが確立されている¹³⁾。すなわち、中心の窒素原子は sp^2 混成をとり、非共有電子対は sp^2 軌道に、不對電子が *p* 軌道に入っている構造である。1-アジリジニルラジカル (3) においても、不對電子が純粋な *p* 軌道に入っている¹⁵⁾のは、シクロプロピルラジカルの中心炭素がピラミッド型であるのと対照的である⁴⁵⁾。

ジアリールアミールラジカルの共役酸であるジアリールアンモニウムラジカル (13) も、同様に π -ラジカルであることが、やはり Danen らの ESR の研究により明らかにされている。

ジアリールアミールラジカルが π -ラジカルであることは、ラジカルの塩基性度からも示唆されている。ジメチルアミールラジカル (14) の共役酸 (15) の pK_a は 7.0 $\pm$ 0.5 と求められているが⁴⁶⁾、この値をジメチルアミンの共役酸 (17) の pK_a = 10.7 と比較すると、(15) の方が (17) よりも酸性度の大きいことがわかる。これは、アミールラジカルの非共有電子対の軌道 (ほぼ sp^2) の *s* 性がアミンの非共有電子対の軌道 (ほぼ sp^3) の *s* 性より大きいことを示すものである。

一方アリールアミールラジカルでは、ジアリールアミールラジカルに較べて事情はやや複雑である。フェニル基についた置換基がラジカル中心の不對電子密度に及ぼす影響の仕方には、次の二通りの可能性が考えられる。

第一の場合には、フェニル基についた置換基が電子供与性か電子求引性にかかわらず、不對電子を非局在化する場合で、どちらのタイプの置換基も窒素原子上の不對電子密度を減少させる。このような挙動をするラジカルは、Walter⁴⁷⁾によってClass S (“same”)に属すると定義された。第二の場合は、フェニル基についた置換基が電子供与性のときには不對電子が非局在化されるが、電子求引性のときには非共有電子対が非局在化される場合である。この場合、窒素原子上の不對電子密度は電子供与基によって減少し、電子求引基によって増加することになり、こうした挙動をするラジカルをWalterはClass O (“opposite”)のラジカルと定義した。ESRによる研究から、今までに知られているアリアルアミニルラジカルはすべてClass Sのラジカルであり、従って π -ラジカルであることが結論されている¹⁾。

アリアルアンモニウムミルラジカルでは、非共有電子対は窒素原子上にないから、明らかにClass Sの π -ラジカルである⁴⁷⁾。

3. 反 応 性

アミニルラジカルとアンモニウムミルラジカルの行う反応を、アミニルラジカルと等電子の構造をもつアルキルオキシラジカルのそれと対比してみたのが表1である。

Table 1 A comparison of the reactivities of aminyl $R_2N\cdot$ and ammoniumyl $R_2\overset{+}{N}H$ radicals with those of alkyloxy radicals^{a)}

Reaction	$RO\cdot$	$R_2N\cdot$	$R_2\overset{+}{N}H$
1) Bimolecular radical association	○	○	○
2) Fragmentation	○	×	○
3) Rearrangement (1,5-hydrogen shift)	○	×	○
4) Hydrogen abstraction	○	○	○
5) Displacement	○	○	×
6) Addition	○	×	○

a) ○ and × denote reactive and unreactive, respectively.

b) It is reactive in some cases.

アミニルラジカルの行う代表的な反応は、会合三量化と不均化、水素引き抜き反応および有機金属化合物の中心金属上での SH_2 (Bimolecular homolytic substitution) 反応であり、開裂反応は行わず、分子内1,5水素移動および孤立炭素-炭素二重結合ないしベンゼン環に対する付加反応も通常行わないとされている。不飽和結合へ付加せず、水素引き抜きをしやすなのは、アルキルオキシラジカルに似ているといえる。また有機金属化合物の中心金属上で SH_2 反応をすることもアルキルオキシラジカルに似ている。これに対し、アミニルラジカルがブ

ロトン化したアンモニウムミルラジカルになると、その反応性はがらりと変わって、開裂反応や転移反応を行うようになり、さらに不飽和結合に対する付加活性が、水素引き抜き活性に較べて圧倒的に高くなる。通常化学的に最も簡単にアミニルラジカルとアンモニウムミルラジカルを区別するのに、この不飽和結合への付加活性が判定の根拠となるほどである。以下、表1の項目に沿って、アミニルラジカルおよびアンモニウムミルラジカルの反応を、アルキルオキシラジカルのそれと比較しながら述べてみよう。

3.1. ラジカル間の結合反応 他の反応物が存在しないときには、ジメチルアミニルラジカル(14)は会合二量化してヒドラジン(18)を生成すると同時に、不均化によってメチレンイミン(19)とジメチルアミン(16)を生成する^{11, 12, 48)}。メチレンイミン(19)は、さらに反応して三量体やポリマーを与える。

ジメチルアミニルラジカルの結合反応の反応速度定数は、アルキルオキシラジカルのそれとほぼ等しく、拡散律速の程度($2 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$)である^{48, 49)}。従って、ジメチルアミニルラジカルでは、窒素の非共有電子対の間の反発は小さいと思われる。

不均化と会合二量化は、ジメチルアミニルラジカルの場合、ほぼ同じ割合で起こる。しかし、立体障害が大きくなるにつれて会合二量化はしにくくなり、ジイソプロピルアミニルラジカルでは不均化のみがゆつくり起こるようになる($1 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$)。立体障害が大きく、かつ α 水素のない2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルラジカル(7)は、無酸素雰囲気下では安定である⁴⁸⁾。

相異なるアミニルラジカル間の結合反応についての報告はない。

一方、アンモニウムミルラジカルについては、Ingoldらの速度論的研究から、酸性溶媒中においてジメチルアンモニウムミルラジカルあるいは1-ピペリジニウムラジカルが会合することが結論されており、会合の絶対反応速度定数は $6 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$ と求められている³⁵⁾。しかし、生成物の構造は確認されていない。

パラ位に置換基のないアリアルアンモニウムミルラジカルの場合には、炭素-炭素カップリングをしてベンジンが生成する⁴²⁾

3.2. 開裂反応 アルキルオキシラジカルは容易に β -開裂をして、アルキルラジカルとアルデヒドまたはケトンを与えるが、アミニラジカルの開裂反応は知られていない。一方、アンモニウムラジカルについては、 β -開裂が報告されている⁵⁰⁾。

3.3. 転移反応 アルキルオキシラジカルは、六員環遷移状態を経て分子内1,5-水素移動するが、アミニラジカルは知られていない。これに対しアンモニウムラジカルは分子内1,5-水素移動は、Hofmann-Löffler 反応として、とくに天然物合成に用いられてきた。これは酢酸-硫酸混合溶媒中で、*N*-クロロアミンに照射または金属塩(主に FeSO_4)を作用させたのち、塩基で処理してピロリジンを生ずる反応で、次のような機構で進行するものと考えられている⁵¹⁾。

Hofmann-Löffler反応については多くの総説がある⁴⁾、6, 52~55)。

Hofmann-Löffler 反応以外のアンモニウムラジカルは、複素芳香族塩基のアミノアルキル化をあげることができる。これは、アンモニウムラジカルは分子内1,5-水素移動によって生じたアミノアルキルラジカルが求核性を有し、プロトン化された複素芳香族塩基に効率よくトラップされることを利用したもので、次のような反応機構が考えられている³⁸⁾。

アミニラジカルは転移反応としては、1,2-水素移動および1,3-水素移動が報告されている^{48, 55, 56)}。

3.4. 水素引き抜き反応 アミニラジカルは水素引き抜き能力は小さく、ベンジル水素やアリル水素などの活性水素しか引き抜かない^{57~59)}。しかし、会合反応をしにくい2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルラジカル

(7)では、水素引き抜き活性は高く、種々の溶媒から水素を引き抜く。トルエンからの水素引き抜き反応の反応速度定数は、 $0.69 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (24℃)であり、これは*tert*-ブチルペルオキシラジカルやベンジルペルオキシラジカルよりも大きい⁴⁸⁾。しかし、アルキルオキシラジカルに較べればはるかに小さく、約 10^{-5} 倍である⁶⁰⁾。

一方アンモニウムラジカルはシクロヘキサンからの水素引き抜き反応の反応速度定数は、ジメチルアンモニウムラジカルおよびピペリジニウムラジカルについて $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (30℃)と求められている³⁵⁾。シクロヘキサンからの

tert-ブチルラジカルは水素引き抜き反応の速度定数は $\sim 1 \times 10^5 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ であるから⁶⁰⁾、アンモニウムラジカルは水素引き抜き活性は、アミニラジカルにそれよりもはるかに大きい、アルキルオキシラジカルよりも少し小さいことがわかる。

長い炭素鎖をもつアンモニウムラジカルでは、分子内水素引き抜き反応(1,5-水素移動)と分子間水素引き抜き反応が競争的に起こるが^{35, 60)}、Hofmann-Löffler 反応をみれば明らかなように、分子内水素引き抜き反応の

方が優先して起こる。アルキルオキシミルラジカルにおいても、分子内水素引き抜き反応が分子間水素引き抜き反応や β -開裂よりもずっと優先して起こる^{62, 63)}。

さて、アンモニウムミルラジカルの水素引き抜き反応について特記すべきことは、濃硫酸中における反応において水素引き抜きの選択性が非常に高いことである。Minisciらは、濃硫酸中において、Hofmann-Löffler反応を行わない炭素鎖の短いアンモニウムミルラジカルが、電子求引基をもつ飽和化合物の($\omega-1$)位(鎖端から2番目)の水素を、選択的に引き抜くことを見出した⁵⁾。これを利用して、長鎖($C_5 \sim C_8$)のアルコール、エーテル、カルボン酸、エステル、アミドならびにハロゲン化アルキルは、96%硫酸中で硫酸鉄(II)の存在下に*N*-クロロアミンを作用させることにより、($\omega-1$)位が選択的に収率よく塩素化されるが、これは次のような機構で進行している。

また、ヘキシルアミンと*N*-クロロジメチルアミンからのピペリジン類の生成も、巧みな応用例である⁶⁴⁾。

N-クロロヘキシルアミンのHofmann-Löffler反応からはピペリジンのみが生成するのと対照的である。この反応の機構は次のように考えられる。

次亜塩素酸 *tert*-ブチルと*N*-クロロアミンの飽和炭化水素に対する反応熱はほぼ同じであるのに、*tert*-ブチルラジカルによる水素引き抜きは非選択的であり、アンモニウムミルラジカルによるそれが選択的であるのは、カチオンラジカルの方が中性ラジカルよりも極性効果に敏感なためと考えられる³⁵⁾。極性効果のためにこのような高い選択性を有するラジカルは、アンモニウムミルラジカル以外には知られていない³⁸⁾。

3.5. 置換反応 アミニルラジカルは有機金属化合物の中心金属上で $\text{S}_\text{H}2$ 反応を行う。たとえば、トリブチルボラン存在下にテトラメチルテトラゼンを光分解すると、ブチルラジカルのESRスペクトルが観測され、ジブチル-*N,N*-ジメチルアミノボランとオクタンが主生成物となる⁶⁵⁾。

また、ジメチルアミニルラジカルを*N*-クロロジメチルアミンから発生させた場合には、置換反応によって生じたアルキルラジカルが塩素を引き抜いて、ジメチルアミニルラジカルを再生することになる⁶⁶⁾。

アルキルオキシミルラジカルも同じ型の反応を行う⁶⁷⁾。過酸化ジ-*tert*-ブチルを用いた場合には；

次亜塩素酸 *tert*-ブチルを用いた場合には；

アミニルラジカルとグリニャール試薬, 有機水銀化合物, あるいは有機アルミニウム化合物との反応も報告されている^{67, 68)}。

このようにアミニルラジカルはアルキルオキシラジカルと同じように, 有機金属化合物の中心金属上でSH2反応をするが, アンモニウムラジカルの例は知られていない。

3.6. 付加反応 アミニルラジカルは一般に, 孤立炭素-炭素二重結合には付加しないとされているが^{28, 57-59, 69)}, これは, アルキルオキシラジカルにおいて水素引き抜き反応が付加反応よりもずっと有利に起こるのに似ている。

Ab initio 法による計算からは, アミニルラジカルの窒素の非共有電子対とオレフィン中心との間に反発的相互作用のあることが示されており, これがアミニルラジカルがオレフィンに付加しないことの原因であろうと考えられている。計算によると, $\cdot\text{NH}_2$ のエチレンへの付加の活性化エネルギーは35~40 kcal/mol である⁷⁴⁾。

しかしながら, アミニルラジカルが孤立炭素-炭素二重結合に付加するという報告も二報だけ出ている。一つは, ジメチルアミニルラジカルのエチレンに対する付加であり⁷⁰⁾, もう一つは中性溶媒中(メタノール, イソプロピルアルコール)における*N*-クロロアミン(20)の光分解によって, 環状アミン(21)が主生成物になるというものである⁷¹⁾。

一方, アンモニウムラジカルのオレフィンへの付加反応性は, 競争的に起こる水素引き抜き反応に比べて非常に高い。Chow らは, *N*-ニトロソピペリジンの酸性溶媒中での閃光分解から, ピペリジニウムラジカルのシクロヘキセンに対する付加反応の速度定数 k_1 を $2.4 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と求め, メタノールからの水素引き抜き反応の速度定数 k_2 との間に $k_1 \approx 5000 k_2$ であることを報告して

いる^{39*)}。

通常アンモニウムラジカルのオレフィンに対する付加は, *N*-クロロアミンを発生剤として行われ, 次のような機構が確立している⁴⁾。

この反応は, 共役オレフィンあるいはZが電子求引基である場合以外は, Hofmann-Löffler 反応や求電子のクロロ化反応が副反応として起こるために収率は低いが, FeCl_2 などの金属塩を反応系に存在させると, 副反応が除かれ収率は上がる。その場合には中性条件でも*N*-クロロアミンは収率よくオレフィンに付加することが報告されている。これは, 金属イオンに配位したアミニルラジカルが生じ, その性質が強酸中のアンモニウムラジカルとよく似ているためであろうと説明されている。そして, とくに*N*-クロロピペリジンのシクロヘキセンへの付加においては, 酸性条件ではシス体とトランス体の混合物が生じるのに, 中性条件ではシス体が主として生成することが見出されている。この立体選択性は, 次の式に

示すように、中性条件では金属イオンに配位したビペリジニルラジカルが二重結合に付加したあと、塩素原子の移動が起こるためと考えられている。酸性条件では、ビペリジニウムラジカルが金属に配位できないので、立体選択性が生じないのであろう⁷²⁾。

アンモニウムラジカルは、またベンゼン環にも付加する。これを利用したラジカルの芳香族アミノ化は、Minisci らによって精力的に研究され^{5, 73)}、合成反応として確立している。たとえば、*N*-クロロジメチルアミンによるベンゼンのアミノ化では、収率 79% で *N,N*-ジメチルアニリンが得られる。

反応機構は次のように考えられている。

ベンゼン環が電子供与基で活性化されている場合には次の酸化反応〔5〕が〔3〕よりも優先的に起こる。

ラジカルの芳香族アミノ化の開始反応は、酸化還元反応以外でも可能と思われるが、報告があるのは酸化還元反応だけである。

以上見てきたように、アミルラジカルとアンモニウムラジカルの反応性は、とくに炭素-炭素二重結合への付加に関して著しい違いがあるが、最近Chowらはメタノール中シクロヘキセン存在下の*N*-ニトロピペリジンの光分解においては、中性条件では水素引き抜き反応による生成物のみが、酸性条件ではシクロヘキセンへの付加体のみが生成することを見出し、中性条件では1-ピペリジニルラジカルが、酸性条件ではピペリジニウムラジカルが反応種であることを鮮かに示した。

3.7. その他の反応

アミニルラジカルは、ニトロ

ソアミンに付加してニトロキシドを与える。たとえば、1-ピペリジニルラジカルは、2-メチル-2-ニトロソプロパンによりトラップされてニトロキシド(22)を生成し、このESRスペクトルが測定された²⁴⁾。

アミニルラジカルと酸素との反応については、2, 2, 6, 6

テトラメチル-1-ビペリジニルラジカル(7)が酸素と定量的に反応して、ただちに対応するニトロキシドを与えることが見出されており、Ingoldらはこのことから、他のジアルキルアミニルラジカルも同様に酸素と反応するであろうと述べている⁴⁸⁾。

これに関連して最近、ジメチルアミノルラジカルと酸素との反応をオレフィンおよび塩化亜鉛(II)の存在下で行うと、オレフィンのエポキシ化の起こることが、Michejda と Campbell によって報告された⁷⁵⁾。これは次のような機構で進行すると考えられている。

アンモニウムラジカルと酸素との反応は知られていない。

(昭和53年1月13日受理)

文 献

- 1) W. C. Danen, F. A. Neugebauer, *Angew. Chem. internat. Edit.*, **14**, 783 (1975)
- 2) Y. Miura, N. Makita, M. Kinoshita, *Tetrahedron Lett.*, 127 (1975)
- 3) G. Brunton, J. F. Taylor, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4879 (1976)
- 4) R. S. Neal, *Synthesis*, 1 (1971)
- 5) F. Minisci, *Synthesis*, 1 (1973)
- 6) G. Sosnovsky, D. J. Rawlinson, "Advances in Free Radical Chemistry", Vol. 4, G. H. Williams, Ed., Logos press, London, p.203 (1972)
- 7) H. Wieland, *Liebigs Ann. Chem.*, **381**, 200 (1911)
- 8) G. N. Lewis, D. Lipkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2801 (1942)
- 9) F. A. Neugebauer, S. Bamberger, *Chem. Ber.*, **107**, 2362 (1974)
- 10) C. B. Colburn, *Chem. Brit.*, **2**, 336 (1966)
- 11) J. S. Watson, *J. Chem. Soc.*, 3677 (1956)
- 12) F. O. Rice, C. J. Grelecki, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2679 (1957)
- 13) W. C. Danen, T. T. Kensler, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5235 (1970)
- 14) R. W. Dennis, B. P. Roberts, *J. Organometal. Chem.*, **43**, C2 (1972)
- 15) W. C. Danen, T. T. Kensler, *Tetrahedron Lett.*, 2247 (1971)
- 16) P. Neta, R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.*, **75**, 738 (1971)
- 17) D. W. Pratt, J. J. Dillon, R. V. Lloyd, D. E. Wood, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3486 (1971)
- 18) R. V. Lloyd, D. E. Wood, *Mol. Phys.*, **20**, 735 (1971)
- 19) N. M. Atherton, E. J. Land, G. Porter, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 818 (1963)
- 20) E. J. Land, G. Porter, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2027 (1963)
- 21) S. N. Foner, E. L. Cochran, V. A. Bowers, C. K. Jen, *Phys. Rev. Lett.*, **1**, 91 (1958)
- 22) T. Toda, E. Mori, H. Horiguchi, K. Murayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 1802 (1972)
- 23) O. E. Edwards, D. Vocelle, J. W. Apsimon, *Can. J. Chem.*, **50**, 1167 (1972)
- 24) O. E. Edwards, D. H. Paskovich, A. H. Reddoch, *Can. J. Chem.*, **51**, 978 (1973)
- 25) P. G. Gassman, K. Uneyama, J. L. Hahnfeld, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 647 (1977)
- 26) E. Hedeya, R. L. Hinman, V. Schomaker, S. Theodoropoulos, L. M. Kyle, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4875 (1975)
- 27) S. Sustmann, R. Sustmann, C. Rüchardt, *Chem. Ber.*, **108**, 1527 (1975)
- 28) R. W. Lockhart, R. W. Snyder, Y. L. Chow, *J. C. S. Chem. Comm.*, 52 (1976)
- 29) 講座有機反応機構 **9**, 島村, 右田, 稲本, 徳丸, 「遊離基反応」(上), 東京化学同人, 東京(1969), p.25
- 30) Y. Nomura, K. Ogawa, Y. Takeuchi, S. Tomoda, *Chem. Lett.*, 693 (1977)
- 31) T. Cole, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1169 (1961)
- 32) J. S. Hyde, E. S. Freeman, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1636 (1961)
- 33) A. D. Tench, *J. Chem. Phys.*, **38**, 593 (1963)
- 34) W. C. Danen, R. C. Rickard, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3254 (1972)
- 35) J. Spanswick, K. U. Ingold, *Can. J. Chem.*, **48**, 546, 554 (1970)
- 36) J. P. Ferris, R. D. Gerve, G. R. Gapski, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5270 (1967)
- 37) J. R. L. Smith, R. O. C. Norman, A. G. Rowley, *J. C. S. Perkin I*, 566 (1973)
- 38) F. Minisci, A. Citterio, M. Perchinunno, F. Bertini, *Gazz. Chim. Ital.*, **105**, 1083 (1975)
- 39) Y. L. Chow, *Acc. Chem. Res.*, **6**, 354 (1973)
- 40) A. J. Cessna, S. E. Sugamori, R. W. Yip, M. P. Lau, R. S. Snyder, Y. L. Chow, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4044 (1977)
- 41) K. K. Barnes, C. K. Mann, *J. Org. Chem.*, **32**, 1474 (1967)

- 42) R. N. Adams, *Acc. Chem. Res.*, **2**, 175 (1969)
- 43) F. A. Neugebauer, S. Bamberger, *Angew. Chem. internat. Edit.*, **10**, 71 (1971)
- 44) 小方芳郎編著「有機過酸化物の化学」, 南江堂(1971), p.175 および引用文献
- 45) R. W. Fessenden, R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2147 (1963)
- 46) R. W. Fessenden, P. Neta, *J. Phys. Chem.*, **76**, 2857 (1972)
- 47) R. I. Walter, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1924 (1966)
- 48) J. R. Roberts, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3228 (1973)
- 49) J. K. Kochi, "Free Radicals", Vol. 2, J. K. Kochi Ed., Wiley, New York (1973), p.665
- 50) F. Minisci, R. Galli, *Tetrahedron Lett.*, 2531 (1966)
- 51) E. J. Corey, W. R. Hertler, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1657 (1960)
- 52) M. E. Wolf, *Chem. Rev.*, **63**, 55 (1963)
- 53) P. Kovacic, M. L. Lowery, K. W. Field, *Chem. Rev.*, **70**, 639 (1970)
- 54) S. F. Nelsen, "Free Radicals", Vol. 2, J. K. Kochi Ed., Wiley, New York, (1973)
- 55) N. H. Anderson, R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc., B*, 993 (1971)
- 56) P. Wardman, D. R. Smith, *Can. J. Chem.*, **49**, 1869, 1880 (1971)
- 57) B. R. Cowley, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, 1228 (1961)
- 58) D. Mackay, W. A. Waters, *J. Chem. Soc., C*, 813 (1966)
- 59) C. J. Michejda, W. P. Hoss, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6298 (1970)
- 60) J. A. Howard, "Advances in Free Radical Chemistry" Vol. 4, G. H. Williams Ed., Logos press, London (1972), p.49
- 61) F. Minisci, R. Galli, M. Perchinunno, R. Bernardi, *Chimica e Industria (Milano)*, **50**, 453 (1968)
- 62) C. Walling, A. Padwa, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1597 (1963)
- 63) T. Caronna, A. Citterio, L. Grossi, F. Minisci, K. Ogawa, *Tetrahedron*, **32**, 2741 (1976)
- 64) F. Minisci, R. Galli, M. A. Rossetti, *Chimica e Industria (Milano)*, **49**, 947 (1967)
- 65) A. G. Davies, S. C. W. Hook, B. P. Roberts, *J. Organomet. Chem.*, **22**, C37 (1970)
- 66) A. G. Davies, S. C. Hook, B. P. Roberts, *J. Organomet. Chem.*, **23**, C11 (1970)
- 67) A. G. Davies, B. P. Roberts, "Free Radicals" Vol. 1, J. K. Kochi Ed., Wiley, New York (1973)
- 68) K. U. Ingold, B. P. Roberts, "Free Radical Substitution Reactions", Wiley-Interscience, New York (1971), p.20, 45, 67, 145
- 69) R. S. Neal, N. L. Marcus, R. G. Scheppers, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3051 (1966)
- 70) A. Good, J. C. J. Thynne, *J. Chem. Soc., B*, 684 (1967)
- 71) J. M. Surzur, L. Stella, P. Tordo, *Tetrahedron Lett.*, 3107 (1970)
- 72) F. Minisci, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 165 (1975)
- 73) F. Minisci, *Topics in Current Chemistry*, **62**, 1, Springer-Verlag (1976)
- 74) S. Shih, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, C. J. Michejda, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7620 (1972)
- 75) *Chem. Eng. News*, **1976**, Sept. 13, p.18