

## *aci*-形脂肪族第一級および第二級ニトロ化合物の 一電子移動反応

(1981年9月21日受理)

福永 公寿\*・木村 允

種々の脂肪族第一級および第二級ニトロ化合物〔1〕から調製した〔1〕の *aci*-形のアルカリ金属塩 (*aci*[1]) と硝酸銀, ペルオキシ二硫酸カリウム, および対応する  $\alpha$ -プロモニトロアルカン〔2〕との反応をジメチルスルホキシドを溶媒として行なった。*aci*[1] とそれぞれの試薬との反応生成物は同じ化合物であることがわかった。〔1〕のうちニトロエタンおよび 1-ニトロ-2-フェニルエタンは反応しなかった。アリールニトロメタンでは, アリール基がフェニル誘導体では 3,4,5-トリス(置換フェニル)-4,5-ジヒドロオキサゾール *N*-オキシド誘導体〔4〕が生成し, 1-ナフチル誘導体では〔4〕と *trans*-1,2-ジ(1-ナフチル)エチレン誘導体〔5〕とをほぼ 1:1 の生成比で生成した。アリール基が 9-アントリル誘導体および 9-フェナントリル誘導体ではそれぞれ, 9,10-アントラキノン, 9,10-フェナントレンキノンを生成した。その他の〔1〕はすべて *vic*-ジニトロ化合物〔3〕を生成した。

これらの結果は, *aci*[1] から反応試剤への一電子移動反応によって生じたラジカルアニオン [*aci*[1]]<sup>-</sup> がアルキル基の種類によって異なる後続反応を受けるためと解釈し, それらの反応機構についての検討を行なった。

### 1 緒 言

*aci*-形の脂肪族第一級および第二級ニトロ化合物〔1〕のアルカリ金属塩 (*aci*[1]) をペルオキシ二硫酸塩<sup>1)2)</sup> または硝酸銀<sup>3)</sup> と, また対応する  $\alpha$ -ハロニトロアルカン<sup>4)5)</sup> と反応させると酸化二量して *vic*-ジニトロ化合物を生成することは従来から知られている。しかし, 著者らは *aci*-形置換フェニルニトロメタン誘導体のアルカリ金属塩はジメチルスルホキシド (DMSO) 中でそれらの反応を行なうと 3,4,5-トリス(置換フェニル)-4,5-ジヒドロオキサゾール *N*-オキシド誘導体を好収率で生成することを見いだした<sup>6)</sup>。したがって, *aci*[1] 一般のこれらの試薬に対する反応性と反応生成物の種類に興味をもたれる。本報では種々の *aci*[1] を用い, 主として生成物の検索と反応機構について検討を加え新しい知見を得たので報告する。

### 2 結果と考察

#### 2.1 *aci*[1] と $\alpha$ -プロモニトロアルカン〔2〕との反応

いろいろの *aci*[1] と対応する  $\alpha$ -プロモニトロアルカン〔2〕

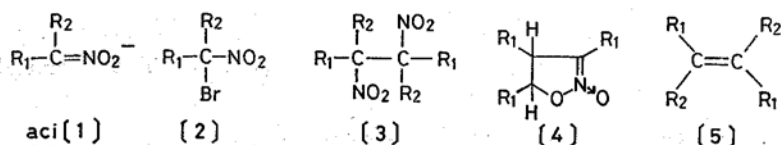
山口大学工学部, 755 宇部市常盤台

- 1) A. H. Pagano, H. Shechter, *J. Org. Chem.*, **35**, 295 (1970).
- 2) A. Dornow, K. J. Fust, *Chem. Ber.*, **90**, 1774(1957).
- 3) H. Shechter, R. B. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3980(1953).
- 4) L. W. Seige, H. B. Hass, *J. Org. Chem.*, **5**, 100(1940).
- 5) N. Kornblum, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **14**, 734 (1975).
- 6) K. Fukunaga, *Synthesis*, 1978, 58.

との反応を 1:1 のモル比で, DMSO 溶媒中室温で行なった。まず, *aci*-形の 2-ニトロプロパン (*aci*[1a]) と 2-プロモ-2-ニトロプロパン〔2a〕との反応についてアルカリ金属の種類の影響について検討した。*aci*-形の〔1〕の金属塩として従来はほとんどリチウム塩が用いられていたが, ナトリウムまたはカリウム塩を用いても反応性に差異はなかったので, 本研究では調製の容易なナトリウムまたはカリウム塩を用いることにした。反応結果を表1に示す。

フェニルニトロメタン系の *aci*[1] の反応 (*aci*[1c] と〔2c〕, *aci*[1e] と〔2e〕) では *vic*-ジニトロ化合物〔3〕の生成は認められず, 3,4,5-トリス(置換フェニル)-4,5-ジヒドロオキサゾール *N*-オキシド (〔4c〕, 〔4e〕) のみが生成した。しかし, 1-フェニル-1-ニトロエタン系での反応 (*aci*[1d] と〔2d〕), およびアリール基を含まない *aci*[1] と対応する〔2〕との反応では予想どおりの〔3〕が生成した。

非対称の〔3〕を得る目的でアリール基を含まない *aci*[1] とアリール基を含む〔2〕, またはその逆の組み合わせの反応を試みたところ, 表1の実験 10~12 に示すように *aci*-形の 9-ニトロフルオレンのカリウム塩 (*aci*[1f]) と 2-アセチル-9-プロモ-9-ニトロフルオレン〔2g〕との反応で 2-アセチル-9,9'-ジニトロ-9,9'-ビフルオレニル〔3f+g〕が得られた以外はすべて一方の成分のみの反応生成物しか得られなかった。Hass ら<sup>4)</sup> は *aci*-形の 2-ニトロプロパンのナトリウム塩と〔2a〕との反応をエタノール中に行ない, 低収率ながら非対称の〔3〕である 2,3-ジメチル-2,3-ジニトロペンタンを得ている。したがって, 〔1〕と〔2〕が類似した構造のアルキル基を含む化合物同志の場合には反応が進行し



Substituent

- a:  $R_1=R_2=CH_3$       b:  $R_1, R_2=cyclo-C_6H_{11}$       c:  $R_1=C_6H_5, R_2=H$   
 d:  $R_1=C_6H_5, R_2=CH_3$       e:  $R_1=p-CH_3C_6H_4, R_2=H$       f:  $R_1, R_2=$    
 g:  $R_1, R_2=$    
 h:  $R_1=CH_3, R_2=H$       i:  $C_6H_5CH_2, R_2=H$   
 j:  $R_1=C_6H_5CH_2, R_2=C_6H_5$       k:  $R_1=$   $, R_2=H$       l:  $1=$   $, R_2=H$   
 m:  $R_1=$   $, R_2=H$       n:  $R_1=$   $, R_2=H$       o:  $R_1=$   $, R_2=H$

Table 1 Reaction of alkali metal salt of the *aci*-form of primary and secondary nitroalkanes (*aci*[1]) with  $\alpha$ -bromonitroalkanes [2]<sup>a)</sup>

Exp. No.	<i>aci</i> [1]	[2]	Product	Isolated yield (%)
1	<i>aci</i> [1a](Na <sup>+</sup> )	[2a]	[3a]	77
2	<i>aci</i> [1a](Li <sup>+</sup> )	[2a]	[3a]	79
3	<i>aci</i> [1a](K <sup>+</sup> )	[2a]	[3a]	76
4	<i>aci</i> [1b](Na <sup>+</sup> )	[2b]	[3b]	76
5	<i>aci</i> [1c](Na <sup>+</sup> )	[2c]	[4c]	56
6	<i>aci</i> [1d](Na <sup>+</sup> )	[2d]	[3d] <sup>b)</sup>	38
7	<i>aci</i> [1e](Na <sup>+</sup> )	[2e]	[4e]	58
8	<i>aci</i> [1f](K <sup>+</sup> )	[2f]	[3f]	89
9	<i>aci</i> [1g](K <sup>+</sup> )	[2g]	[3g]	80
10	<i>aci</i> [1c](Na <sup>+</sup> )	[2a]	[4c]	48 <sup>c)</sup>
11	<i>aci</i> [1g](K <sup>+</sup> )	[2f]	[3f+g] <sup>d)</sup>	41
12	<i>aci</i> [1a](Na <sup>+</sup> )	[2f]	[3a]	57 <sup>e)</sup>

a) Reaction conditions:

*aci*[1]; 33 mmol, [2]; 33 mmol, DMSO; 25 cm<sup>3</sup>,

Temp.; Room temperature, Time; 5 h.

b) *dl*: *meso*=73:27. c) Based on *aci*[1c]. d) Mixture of *threo* and *erythro* isomers. e) Based on *aci*[1a].やすく、非対称の [3] が得られるものと考えられる<sup>7)</sup>。

非対称の [3] の立体構造についてはいままで明白にされていないが、*aci*[1f] と [2g] との反応で得た [3f+g] の NMR スペクトルでメチル基のシグナルが 4 本にわかれていることから *treo*, *erythro* 体の混合物であることがわかった。一方、対称性の [3] はほとんど *dl* 体である。

## 2.2 *aci*[1] と硝酸銀またはペルオキシ二硫酸カリウムとの反応

*aci*[1] を水性溶媒中で硝酸銀またはペルオキシ二硫酸塩と反応させると [3] を生成するので、さきの *aci*[1] と [2] との反応との機構的類似性が示唆される。そこで *aci*[1] と硝酸銀またはペルオキシ二硫酸カリウムとの反応を DMSO 中で行なった。反応は *aci*[1] の DMSO 溶液または懸濁液に室温でこれらの試薬を加え、そのままかきまぜるだけで進行した。反応結果を表 2 に示す。

7) Kornblum はアリール基を含まない [1] から非対称の [3] を得るには [2] のかわりに *gem*-ジニトロアルカンまたは  $\alpha$ -スルホニルニトロアルカンを用いる必要があることを報告している。文献 5)。

アリール基を含まない *aci*[1] は [3] を生成するが、*aci*-形のニトロエタン (*aci*[1h]) と *aci*-形の 1-ニトロ-2-フェニルエタン (*aci*[1i]) は反応時間を延長しても反応しなかった。*aci*[1c] と *aci*[1e] は [3] ではなく [4c], [4e] をそれぞれ好収率で生成した。*aci*[1d] は [3d] を生成した。アリール基を含む *aci*[1] においてアリール基が 1-ナフチル誘導体の *aci*[1k] および *aci*[1l] では、それぞれ [4k] と *trans*-1,2-ジ(1-ナフチル)エチレン [5k], [4l] と *trans*-1,2-ジ(4-メチル-1-ナフチル)エチレン [5l] をほぼ半量ずつ生成した。*aci*-形の 1,2-ジフェニル-2-ニトロエタン (*aci*[1j]) はオレフィン [5j] のみを生成した。アリール基が 9-フルオレニルの *aci*[1f] では [3f] の生成に加えて酸化物である 9-フルオレノンのかかりの副生があった。*aci*-形の 9-(ニトロメチル)アントラセン (*aci*[1m]) と *aci*-形の 10-メチル-9-(ニトロメチル)アントラセン (*aci*[1n]) では 9,10-アントラキノンが生成し、*aci*-形の 10-メチル-9-(ニトロメチル)フェナントレン (*aci*[1o]) では 9,10-フェナントレンキノンが生成した。

したがって、ほぼ定量的なイソオキサゾール環の生成は *aci*-形置換フェニルニトロエタン誘導体に特有の反応<sup>8)</sup>であり、*aci*

Table 2 Reaction of alkali metal salt of *aci*-form of primary and secondary nitroalkanes (*aci*[1]) with silver nitrate or potassium peroxodisulfate<sup>a)</sup>

Exp. No.	<i>aci</i> [1]	Reagent	Product	Isolated yield (%)
13	<i>aci</i> [1a](Na <sup>+</sup> )	AgNO <sub>3</sub>	[3a]	46
14	<i>aci</i> [1a](Na <sup>+</sup> )	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	[3a]	48
15	<i>aci</i> [1b](Na <sup>+</sup> )	AgNO <sub>3</sub>	[3b]	42
16	<i>aci</i> [1c](Na <sup>+</sup> )	AgNO <sub>3</sub>	[4c]	64
17	<i>aci</i> [1c](Na <sup>+</sup> )	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	[4c]	65
18	<i>aci</i> [1d](Na <sup>+</sup> )	AgNO <sub>3</sub>	[3d] <sup>b)</sup>	34
19	<i>aci</i> [1e](Na <sup>+</sup> )	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	[4e]	62
20	<i>aci</i> [1f](K <sup>+</sup> )	AgNO <sub>3</sub>	[3f] 9-Fluorenone	19 53
21	<i>aci</i> [1h](Na <sup>+</sup> )	AgNO <sub>3</sub>	No reaction	
22	<i>aci</i> [1i](Na <sup>+</sup> )	AgNO <sub>3</sub>	No reaction	
23	<i>aci</i> [1j](Na <sup>+</sup> )	AgNO <sub>3</sub>	[5j]	29
24	<i>aci</i> [1k](Na <sup>+</sup> )	AgNO <sub>3</sub>	[4k] [5k]	45 45
25	<i>aci</i> [1k](Na <sup>+</sup> )	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	[4k] [5k]	36 45
26	<i>aci</i> [1l](Na <sup>+</sup> )	AgNO <sub>3</sub>	[4l] [5l]	33 45
27	<i>aci</i> [1m](Na <sup>+</sup> )	AgNO <sub>3</sub>	9,10-Anthraquinone	87
28	<i>aci</i> [1m](Na <sup>+</sup> )	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	9,10-Anthraquinone	85
29	<i>aci</i> [1n](Na <sup>+</sup> )	AgNO <sub>3</sub>	9,10-Anthraquinone	84
30	<i>aci</i> [1o](Na <sup>+</sup> )	AgNO <sub>3</sub>	9,10-Phenanthraquinone	85

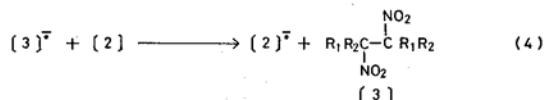
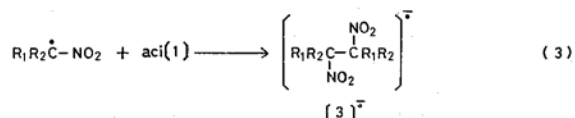
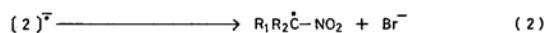
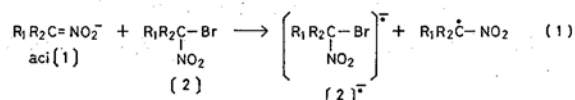
a) Reaction conditions:

*aci*[1]; 25 mmol, AgNO<sub>3</sub>; 28 mmol, DMSO; 25 cm<sup>3</sup>, Temp.; Room temperature, Time; 5 h.*aci*[1]; 25 mmol, NaHCO<sub>3</sub>; 12.5 mmol, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; 15 mmol, DMSO; 25 cm<sup>3</sup>, Temp.; Room temperature, Time; 5 h.b) *dl*: *meso*=75:25.

[1] と硝酸銀またはペルオキシ二硫酸塩との反応生成物は [1] の種類によっていちじるしく異なることがわかった。

## 2.3 反応機構

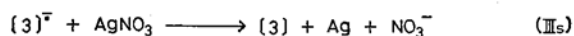
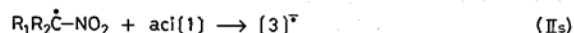
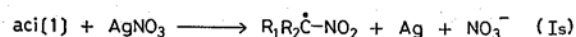
2.3.1 *aci*[1] と [2] との反応: *aci*[1] と [2] との反応による [3] の生成は Kornblum ら<sup>5)</sup> が提出したような式(1)~(4)に示す連鎖機構(S<sub>RN</sub> 反応)で説明できる。



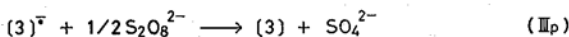
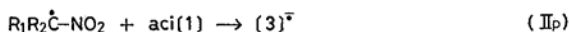
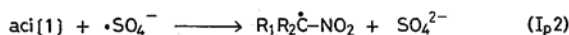
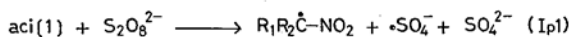
ニトロ基で安定化されたフリーラジカル R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>ĊNO<sub>2</sub> は二量化するよりも求核試剤(ここでは *aci*[1])が存在すると求核試剤とむしろ反応して長い連鎖系を形成するので, 反応が円滑に進行する系では R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>ĊNO<sub>2</sub> の直接カップリングによる [3] の生成は無視できると思われる。しかし, たとえば *aci*[1a] と [2f]

との反応などにおいては短い連鎖系しか形成できず, 一方の成分の反応生成物である [3a] しか得られない。このように連鎖が円滑に進行しないような反応系では, 当然遊離基の直接カップリングが無視できないものと思われる。

2.3.2 *aci*[1] と硝酸銀またはペルオキシ二硫酸塩との反応: 反応結果が同一であることから *aci*[1] と硝酸銀またはペルオキシ二硫酸カリウムとの反応も S<sub>RN</sub> 機構で進行すると考えられ, 硝酸銀の場合は



のように, またペルオキシ二硫酸塩の場合は



のように反応が進行すると考えられる。

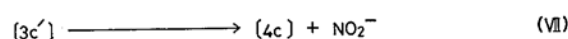
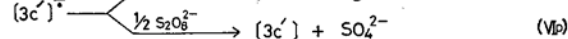
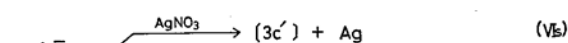
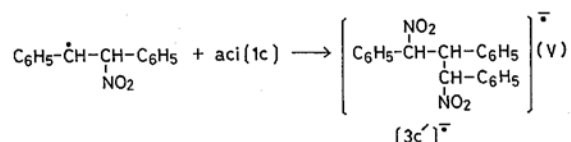
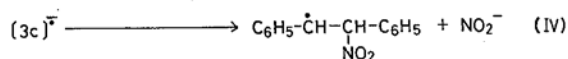
2.3.3 フェニルニトロメタン誘導体の反応: *aci*[1c] の場合, 水溶液中でのペルオキシ二硫酸カリウムとの反応<sup>2)</sup> および水性アルコール類中でのヨウ素との反応<sup>9)</sup> ではいずれの場合も [3c] を

8) *o*-メチル, *o*-クロロ, および *m*-ニトロ基をフェニル基に有する *aci*-形のフェニルニトロメタン誘導体の反応でも対応する [4] が得られることはすでに報告した。文献6)。

9) G. B. Brown, R. L. Shriner, *J. Org. Chem.*, 2, 376(1938).

生成するが、これらの反応を DMSO 溶媒で行なうと [4c] を生成することがわかった (実験の部参照)<sup>10)</sup>。

したがって、上述の反応機構において一電子移動により生じた遊離基  $R_1R_2\dot{C}NO_2$  と  $aci[1c]$  との結合 (段階 II) まではどの溶媒系でも共通の過程であるが、DMSO 中ではラジカル、ラジカルアニオンとも非常に安定化され、II の段階の  $[3c]^-$  がさらにつきのように分裂し、生成した二量体ラジカルがさらに  $aci[1c]$  と反応して 1,3-ジニトロ-1,2,3-トリフェニルプロパン [3c'] を生成し、これが環化して [4c] を生成するものと考えられる。



段階 IV のような二量体ラジカルアニオンの分裂は Norris ら<sup>11)</sup> が定義した  $E_{RC}$  反応の、また [3c] の一電子移動による還元脱離反応<sup>12)</sup> の第 1 段階であり、ベンジル型ラジカルがきわめて安定なために起こり得るものと思われる。段階 VI の環化反応は迅速に起こることが知られている<sup>13)14)</sup>。

$S_{RN}$  反応は電子移動および求核置換反応過程を含むため、一般に DMSO, *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF), ヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPA) などの極性非プロトン溶媒が最適であることが知られている<sup>5)</sup>が、本研究では DMF 中では  $aci[1c]$  が十分に溶解しないのでほとんど反応は進行しないが、HMPA 中では DMSO 中と同様に反応が進行することを確認した (実験の部参照)。

一方、水性溶媒中では段階 (I)~(VI) の過程を経て生成したと考えられる 3,4,5-トリフェニルイソオキサゾールの生成が微量しか認められていない<sup>1)</sup>ので、段階 II で生成した  $[3c]^-$  のほとんどはすみやかに周囲に電子を放出して [3c] を生成するか、また

Table 3 Reaction of  $aci[1c]$  with [2c]<sup>a)</sup>

Exp. No.	$aci[1c]$ (mmol)	[2c](mmol)	Isolated of [4c](%)
31	33.3	66.6	59
32	50	50	56
33	70	50	71
34	66.6	33.3	75

a) DMSO; 30cm<sup>3</sup>, Temp.; Room temperature, Time; 5h.

- 10) Pagano らは DMSO 中の  $aci[1c]$  と硝酸銀との反応では 35% の収率で [3c] が得られ、[4c] は生成しないことを報告しているが実験の詳細は示していない。文献 1)。  
 11) D. J. Girdler, R. K. Norris, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 2375.  
 12) K. Fukunaga, M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52, 1107(1979).  
 13) A. T. Nielsen, T. G. Archibald, *Tetrahedron Lett.*, 1968, 3375.  
 14) H. Feuer, S. Markofsky, *J. Org. Chem.*, 29, 935(1964).

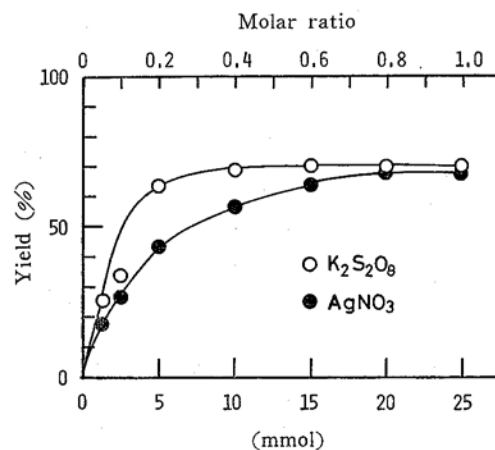
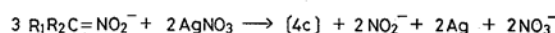
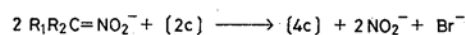


Fig. 1 Effect of the amount of the reagent in the reaction of  $aci[1c]$  with silver nitrate or potassium peroxydisulfate

は [3c] のほとんどが遊離基の直接カップリングにより生成するものと考えられる。

2.3.4 量論の検討:  $aci[1c]$  と [2c] および  $aci[1c]$  と硝酸銀、ペルオキシ二硫酸カリウムとの反応において、反応試剤のモル比の影響を調べた結果をそれぞれ表 3 および図 1 に示す。前に述べた [4c] の生成機構に関する反応図式を整理すると



となり、量論的に [2c]/ $aci[1c]$ ,  $K_2S_2O_8/aci[1c]$ ,  $AgNO_3/aci[1c]$  の値はそれぞれ 0.50, 0.33, 0.67 である。実験では量論比がそれぞれ約 1.4, 0.4, 0.7 以上で一定の収率を得た。[2c]/ $aci[1c]$  にとくに誤差が大きい、これらの値は試薬の純度を考慮すればほぼ一致しており、提出した反応機構が妥当であることを示している。

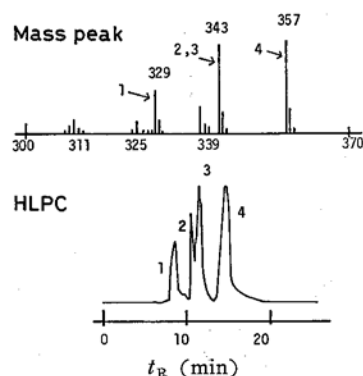
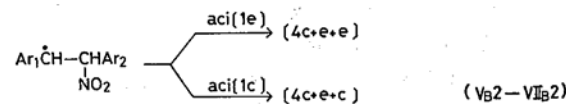
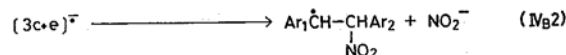
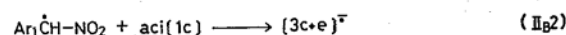
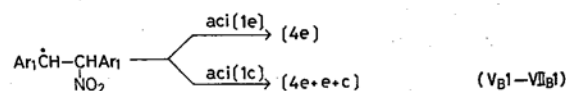
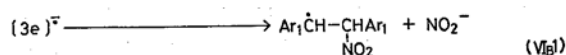
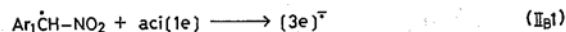
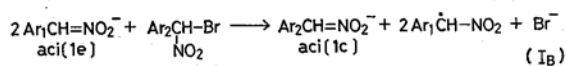


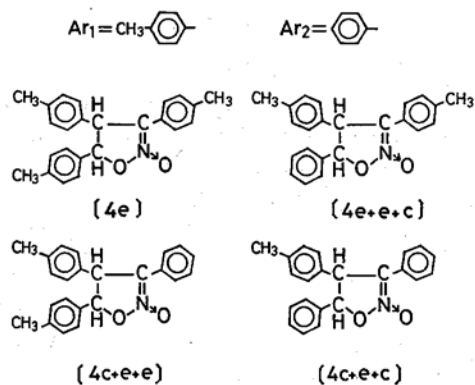
Fig. 2 Mass spectrum and high speed liquid phase chromatogram of [4] formed by the reaction of  $aci[1e]$  with [2c]

- 1: [4c+e+c], 2: [4c+e+e], 3: [4e+e+c],  
 4: [4e]

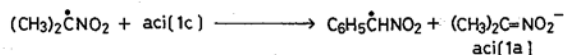
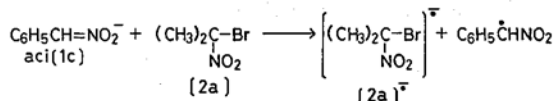
2.3.5 *aci*-形 *p*-トリルニトロメタンナトリウム塩 *aci*[1e] と  $\alpha$ -プロモフェニルニトロメタン [2c] との反応: さらに [4c] の生成機構を確認するため, DMSO 中で *aci*[1e] と [2c] との反応を行なった。反応生成物 (mp 149~152°C) は質量スペクトル分析によると *p*-トリル基がそれぞれ 3, 2, 1 個存在するもの (分子ピーク  $M^+$  はそれぞれ 357, 343, 329) の約 2:2:1 の混合物であり, また高速液体クロマトグラフィーによる分析では 4 種類の成分が存在することがわかった (図 2)。したがって, つぎのように反応が進行したものと考えられる。



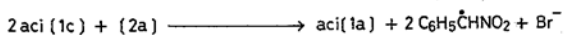
ここで



段階 I<sub>B</sub> のような multi-electron transfer は *aci*[1c] と [2a] との反応などでも起こっていると考えられる。



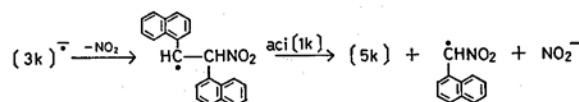
すなわち



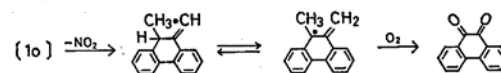
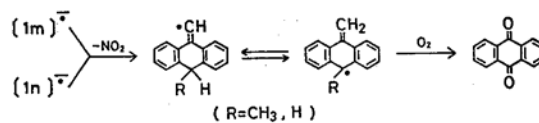
この反応系では結局  $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{HNO}_2$  は *aci*[1c] とのみ反応して [4c] を生成する。非対称の [3] が生成しにくいのはこのような multi-electron transfer が異種構造のアルキル基を含む遊離基とアニオン同志の結合にさいしては起こりやすいのも一因と考えられる。もし, [2c] が *aci*[1e] を *p*-トリルアルデヒドに変化させ, ついで Knoevenagel 縮合を経て  $\alpha$ -ニトロ-4,4'-ジメチルスチルベンを生成して [4] を与えるイオン反応機構で反応が進行するならば, 生成物にはフェニル基はまったく導入されず, *p*-トリル基が 3 個導入された [4], すなわち [4e] だけが得られるはずである。また [2c] の DMSO 溶液に純酸素や空気を吹き込んでベンズアルデヒドはほとんど生成しないことも確認した。これらの実験事実もさきに提出した反応機構を支持している。

2.3.6 *aci*-形アリールニトロメタンのアルカリ金属塩と硝酸銀またはペルオキソ二硫酸カリウムとの反応: *aci*-形アリールニトロメタンのアルカリ金属塩の反応ではアリール基がベンゼン環からナフタレン環, フルオレン環, アントラセンおよびフェナントレン環へと大きくなるにつれ, イソオキサゾール, オレフィン, キノン型化合物へと主生成物に変化している。

*aci*[1k], *aci*[1l], および *aci*[1j] でオレフィン (それぞれ [5k], [5l], [5j]) が生成するのはアリール基分子の大きさが三量化の立体障害となり, 段階 II で生成した [3]<sup>-</sup> は一部亜硝酸イオンを放って遊離基を生じ, このラジカルがアニオンにまで還元されて [5] を副生するものと推定される。



さらに大きなアリール基をもつ *aci*[1f], *aci*[1m], *aci*[1n], *aci*[1o] では段階 I で生じたラジカルアニオンが高活性で, また二量化に対してさえも立体障害があるので, この段階で亜硝酸イオンを放出して炭化水素ラジカルを生成し<sup>15)</sup> (*aci*[1f] では一部), これらのラジカルはつぎのようなキノジメタン構造の寄与によりとくに安定化されており, 周囲の酸素と反応してペルオキソ化合物を経てキノン形化合物になると推定される<sup>16)</sup>。

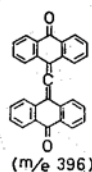


*aci*[1n] および *aci*[1o] の反応生成物には 10-位のメチル基が残存しないことから, メチル基の *ipso* 位の酸化がさきに起

15) Hoffmann らは二,三のニトロアルカンのグライム中における化学的および電気化学的還元について研究し, 一電子移動で最初に生成する不安定なラジカルアニオンは亜硝酸イオンを放って遊離基を生成することを報告している。A. K. Hoffman, W. G. Hodgson, D. L. Marick, W. H. Jura, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 631(1964)。

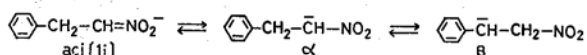
16) 多環芳香族化合物は弱い炭化水素酸であるが, 塩基性触媒の存在下で DMSO などの極性非プロトン溶媒中ではきわめて容易に空気酸化を受ける。J. Yamashita, S. Ishikawa, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 736(1980)。

こっているのではないかと考えられる。また、*aci*[1*m*] および *aci*[1*n*] の反応生成物の質量スペクトルには  $m/e=396$  のピークが微量存在しており、つぎのような化合物が存在すると考えられ、仮定した炭化水素ラジカル中間体が妥当なものと思われる。



不活性気体雰囲気での反応も試みたが、このような酸化反応を抑制することは不可能であった。

2.3.7 *aci*-形ニトロエタンナトリウム塩 *aci*[1*h*] または *aci*-形 2-フェニル-1-ニトロエタンナトリウム塩 *aci*[1*i*] と硝酸銀またはペルオキシ二硫酸カリウムとの反応: *aci*[1*h*] と *aci*[1*i*] は反応しなかったが、その理由としては、これらのアニオンは超共役によりニトロ基の  $\alpha$ -炭素ではなく  $\beta$ -炭素の方が活性化されている<sup>17)18)</sup>ため、一電子移動反応により最初に生じるべきラジカルがニトロ基による安定化を受けられないために生成しないからと推定される。



### 3 実 験

#### 3.1 試 薬

硝酸銀、ペルオキシ二硫酸カリウム、および炭化水素ナトリウムはそれぞれ市販特級品をそのまま用いた。DMSO、DMF、および HMPA は市販特級品をとくに精製せず脱気して使用した。

#### 3.2 試 料

*aci*[1] は [1] とナトリウムメトキド、カリウムメトキド、またはリチウムメトキドとの反応で得たナトリウム、カリウムまたはリチウム塩を DMSO に溶解することにより調製した。*aci*[1*a*] と *aci*[1*h*] は市販の 2-ニトロプロパンとニトロエタンとからそれぞれ得た。*aci*[1*b*] はシクロヘキサノンオキシムと *N*-ハロスクシンイミドと硝酸との反応<sup>19)20)</sup>で合成したニトロシクロヘキサノンから、*aci*[1*d*] は 1-フェニルエチルプロミドと亜硝酸ナトリウムとの反応<sup>21)</sup>で合成した 1-フェニル-1-ニトロエタンから調製した。*aci*[1*f*] および *aci*[1*g*] はそれぞれフルオレン<sup>22)</sup>、2-アセチルフルオレンとカリウム-*t*-ブトキドおよび硝酸ペンチルとから直接カリウム塩として得た。*aci*[1*i*] はベンズアルデヒドとニトロメタンから合成した 2-フェニル-1-ニトロエ

タン<sup>23)</sup>から、*aci*[1*j*] は (*E*)- $\alpha$ -ニトロステルベンをギ酸塩試薬<sup>24)</sup>で還元して合成した 1,2-ジフェニル-1-ニトロエタンから調製した。

*aci*[1*k*] と *aci*[1*c*] および *aci*[1*e*] はそれぞれ対応するニトリルに硝酸メチルとナトリウムエトキドを作用させて<sup>25)</sup>合成した 1-(ニトロメチル)ナフタレン、フェニルニトロメタン、*p*-トリルニトロメタンから調製した。*aci*[1*l*], *aci*[1*m*], *aci*[1*n*], *aci*[1*o*] はそれぞれ 1,4-ジメチルナフタレン、9-メチルアントラセン、9,10-ジメチルアントラセン、9,10-ジメチルフェナントレンの *ipso* ニトロ化で合成した 1-ニトロメチル-4-メチルナフタレン<sup>26)</sup>、9-(ニトロメチル)アントラセン<sup>27)</sup>、9-ニトロメチル-10-メチルアントラセン<sup>28)</sup>、9-ニトロメチル-10-メチルフェナントレン<sup>29)</sup>から調製した。

$\alpha$ -プロモニトロアルカン [2] は [2*b*] をシクロヘキサノンオキシムと *N*-プロモスクシンイミドとの反応で得た以外に対応する [1] を臭素で臭素化して得た<sup>30)</sup>。

#### 3.3 生成物の同定

反応生成物は単離後、融点測定、沸点測定、赤外吸収スペクトル (IR)、核磁気共鳴スペクトル (NMR)、質量分析スペクトル (MS)、元素分析により同定した。また、既知化合物については文献記載の方法により合成した標品と比較同定も行なった。

#### 3.4 反 応

3.4.1 *aci*[1] と [2] との反応: *aci*[1] (33 mmol) を DMSO 25 cm<sup>3</sup> に溶解または分散させ室温でかきまぜながら [2] (33 mmol) を徐々に添加した。反応の進行とともに溶液は暗赤色となる。5 時間室温でかきまぜたのち反応液を多量の氷水に注ぎ、析出した油状物を含む固体をとり再結晶した。結果を表 1 に示す。

2,2'-ジアセチル-9,9'-ジニトロ-9,9'-ビフルオレン [3*g*] : mp 165°C (水酢酸)。

IR(KBr)(cm<sup>-1</sup>): 1670(C=O), 1540(NO<sub>2</sub>), 1340(NO<sub>2</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ (ppm): 2.27(s, 6H, COCH<sub>3</sub>), 7.10~7.95(m, 14H, aromatic protons)

分析値 C 71.18%, H 4.09%, N 5.54%

計算値 C 71.42%, H 4.00%, N 5.55%

2-アセチル-9,9'-ジニトロ-9,9'-ジフルオレン [3*f*+*g*] : mp 155~156°C (アルミナカラムクロマトグラフィーで精製した)。

IR(KBr)(cm<sup>-1</sup>): 1670(C=O), 1540(NO<sub>2</sub>), 1340(NO<sub>2</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ (ppm): 2.34 付近 (q, 3H, COCH<sub>3</sub>), 7.0~7.90(m, 15H, aromatic protons)

分析値 C 70.22%, H 3.78%, N 5.88%

- 17) E. McDonald, R. T. Martin, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 1317.
- 18) R. Henning, F. Lehr, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta*, 59, 2213(1976).
- 19) D. C. Iffland, G. X. Criner, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 4047(1953).
- 20) E. J. Corey, H. Estreicher, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 1117.
- 21) N. Kornblum, P. A. Wade, *J. Org. Chem.*, 38, 1418 (1973).
- 22) R. C. Kerber, M. Hodos, *ibid.*, 33, 1169(1968).
- 23) G. B. Bachman, R. J. Maleski, *ibid.*, 37, 2810(1972).

- 24) K. Nanjo, K. Suzuki, M. Sekiya, *Chem. Lett.*, 1976, 1169.
- 25) A. P. Black, F. H. Bakers, "Organic Syntheses", Coll. Vol. II, p. 512(1943).
- 26) R. Robinson, H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 1932, 2015.
- 27) H. Suzuki, H. Yoneda, T. Hanafusa, T. Sugiyama, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 54, 176(1976).
- 28) H. Suzuki, H. Yoneda, T. Hanafusa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 3106(1974).
- 29) H. Suzuki, H. Yoneda, T. Hanafusa, *ibid.*, 48, 2116 (1975).
- 30) H. Wieland, E. Blümich, *Annalen*, 424, 75(1921).

計算値 C 70.29%, H 3.79%, N 5.85%

表1中, [3g] と [3f+g] 以外の生成物はすべて既知化合物である。

[3a]: mp 212~213°C (エタノール) (文献値<sup>12)</sup> 212~213°C)

[3b]: mp 215~216°C (アセトン) (文献値<sup>12)</sup> 215~216°C)

[4c]: mp 160~161°C (氷酢酸) (文献値<sup>6)</sup> 160~161°C)

[3d]: mp 118~126°C (メタノール+水) (文献値<sup>12)</sup> 118~126°C)

[4e]: mp 173~174°C (エタノール) (文献値<sup>6)</sup> 173~174°C)

[3f]: mp 175°C (ベンゼン) (文献値<sup>31)</sup> 181~182°C)

3.4.2 *aci*[Ic] と [2c] との反応における量論の検討: *aci*[Ic] と [2c] とのモル比を 0.5, 1.0, 1.4, 2.0 と変化させて 3.4.1 と同様に反応を行ない表3の結果を得た。

3.4.3 *aci*[I] と硝酸銀またはペルオキシ二硫酸カリウムとの反応: *aci*[I] (25 mmol) を DMSO 25 cm<sup>3</sup> に溶解または分散させ室温でかきまぜながら硝酸銀 (28 mmol), またはペルオキシ二硫酸カリウム (15 mmol) を一度に加えた (ペルオキシ二硫酸カリウムを用いたときは pH 調節の目的であらかじめ 12.5 mmol の炭酸水素ナトリウムを加えておいた)。5時間室温でかきまぜたのち反応液を氷水に注ぎ, 析出した生成物をベンゼンまたはクロロホルムで抽出し, カラムクロマトグラフィーと再結晶により精製した生成物を得た。結果を表2に示す。

*aci*[Ij] と硝酸銀との反応生成物: mp 165~166°C (クロロホルムを用いたアルミナカラムで精製しベンゼン+エタノールで再結晶した)。

IR(KBr)(cm<sup>-1</sup>): 3060~2900(CH<sub>2</sub>), 1550(-C=C-), 1420(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 4.18(q, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 6.75~7.88(m, 20H, aromatic protons)

MS(*m/e*): 360(M<sup>+</sup>), 269(M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)

*aci*[Ik] と硝酸銀との反応生成物: mp 146~148°C (クロロホルムを用いたシリカゲルカラムで精製し氷酢酸で再結晶した)。

IR(KBr)(cm<sup>-1</sup>): 1610(∠C=C∠), 1315(∠C=C∠), 960(∠C=C∠), 1210(-O-)

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 5.74(bs, CH), 6.62(bs, CH), 7.12(-CH=CH-), 7.20~8.48(m, aromatic protons)

<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 116.9(d), 123~129(m), 131~136(m), 133.7(s)

MS(*m/e*): 466(M<sub>1</sub><sup>+</sup>), 448(M<sub>1</sub><sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 281(M<sub>2</sub><sup>+</sup>)

解析の結果から生成物は [4k] と [5k] の 49.6 : 50.4 の混合物であった。

*aci*[Ik] とペルオキシ二硫酸カリウムとの反応生成物: mp 146~147°C (クロロホルムを用いたシリカゲルカラムで精製しエタノールで再結晶した)。

分析スペクトルは硝酸銀との反応物と同様であるが, [4k] と [5k] の生成比は 40.2 : 59.8 であった。

*aci*[Il] と硝酸銀との反応生成物: mp 143~145°C (クロロホルムを用いたアルミナカラムで精製しエタノールから再結晶した)。

IR(KBr)(cm<sup>-1</sup>): 1620(-CH=CH-), 1340(-CH=CH-), 960

(-CH=CH-), 1220(-O-)

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 2.42~2.79(m, CH<sub>3</sub>), 5.72(bs, CH), 6.63(bs, CH), 7.03(s, -CH=CH-), 7.10~8.60(m, aromatic protons)

<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 117.3, 141.7

MS(*m/e*): 489(M<sub>1</sub><sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 308(M<sub>2</sub><sup>+</sup>), 293(M<sub>2</sub><sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 278(M<sub>2</sub><sup>+</sup>-2CH<sub>3</sub>)

解析の結果から生成物は [4l] と [5l] の 38.0 : 62.0 の混合物であった。

*aci*[Im] と硝酸銀またはペルオキシ二硫酸カリウムおよび *aci*[In] と硝酸銀との反応生成物: mp 285°C (クロロホルムを用いたシリカゲルカラムで精製し氷酢酸から再結晶した)。

IR(KBr)(cm<sup>-1</sup>): 1680(C=O)

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 7.80~8.06(m, 4H), 8.36~8.55(m, 4H)

MS(*m/e*): 208(M<sup>+</sup>), 180(M<sup>+</sup>-CO), 152(M<sup>+</sup>-2CO)

解析の結果この化合物は 9,10-アントラキノンであった。

*aci*[Io] と硝酸銀との反応生成物: mp 206~207°C (クロロホルムを用いたシリカゲルカラムで精製しエタノールから再結晶した)。IR および標品との混融試験から 9,10-フェナントレンキノンであると確認した。

3.4.4 *aci*[Ic] と硝酸銀またはペルオキシ二硫酸カリウムとの反応の量論の検討: *aci*[Ic] に対する反応試薬の相対量を種々変化させて 3.4.3 と同様に反応を行ない, 単離精製した [4c] (エタノールから再結晶) の収率の変化を調べた。結果は図1に示した。

3.4.5 DMF および HMPA 溶媒での *aci*[Ic] とペルオキシ二硫酸カリウムとの反応: *aci*[Ic] (25 mmol) および炭酸水素ナトリウム (12.5 mmol) を DMF または HMPA (25 cm<sup>3</sup>) に分散させ室温でペルオキシ二硫酸カリウム (15 mmol) を一度に加えた。5時間反応させたのち, 氷水中に投じ生成した油状物を含む固体をエタノールから再結晶した。[4c] の収率は DMF, HMPA 中でそれぞれ 9.1, 63.5% であった。DMF 中では *aci*[Ic] と [2c] または硝酸銀との反応でも [4c] の収率はそれぞれ 11, 3.8% と低かった。

3.4.6 *aci*[Ie] と [2c] との反応: *aci*[Ie] (47 mmol) と [2c] (23.6 mmol) とを 3.4.1 とまったく同様に反応させ, 粗生成物を氷酢酸から, ついでエタノールから再結晶して白色針状晶 3.6 g (mp 149~153°C) を得た。

IR(KBr)(cm<sup>-1</sup>): 3040~2950(CH<sub>3</sub>), 1210(-O-)

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 2.27~2.34(t, CH<sub>3</sub>), 4.73(bd, CH, *J*=4.48 Hz), 5.33(bd, CH, *J*=4.48 Hz), 7.10~7.82(m, aromatic protons)

MS(*m/e*): 357(M<sub>1</sub><sup>+</sup>), 343(M<sub>2</sub><sup>+</sup>), 339(M<sub>1</sub><sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 329(M<sub>3</sub><sup>+</sup>), 325(M<sub>2</sub><sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 311(M<sub>3</sub><sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O)

IR は標品の [4c] および [4e] のそれに類似しており <sup>1</sup>H-NMR からイソオキサゾリン *N*-オキシド環があるが, プロトン数から単一化合物ではなく, また MS からフェニル基にメチル基がそれぞれ 3, 2, 1個導入された [4c] のおよそ 40 : 40 : 20 の混合物であることがわかった。

3.4.7 高速液体クロマトグラフィーによる *aci*[Ie] と [2c] との反応生成物の分析: 3.4.6 で得た化合物を東洋曹達工業製

31) R. B. Kaplan, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3535 (1961).

HLC 802 型高速液体クロマトグラフを用いて分析した。分析条件はつぎのとおりである。

カラム：ステンレススチール管 (4 mm i. d. × 30 cm) LS 410-ODS-SIL, 温度：35°C, 圧力：70 kg/cm<sup>2</sup>, 流速：0.8 cm<sup>3</sup>/min, 移動相：アセトニトリル (70%) + 水 (30%), 検出器：UV フォトメーター (254 nm)

高速液体クロマトグラムを図2に示した。標品 [4e] および 3,4-ジ-*p*-トリル-5-フェニル-4,5-ジヒドロオキサゾール *N*-オキシド [4e+e+c] を用いての保持時間 ( $t_R$  値), 添加法による同定の結果 No. 3 と No. 4 のピークはそれぞれ [4e+e+c], [4e] と同定できた。一方, No. 1 と No. 2 のピークについては [4c] のフェニル基にメチル基が1個導入された 3,4-ジフェニル-5-*p*-トリル-4,5-ジヒドロオキサゾール *N*-オキシド (mp 163~164°C, エタノールから再結晶) [4c+c+e] が No. 1 のピークに近い  $t_R$  値をもつことと, ピーク面積と MS ピーク面積との関連から No. 1 のピークが [4c+e+c] で No. 2 のピークが [4c+e+e] であると推定した。

ここで用いた標品の [4e+e+c] (mp 130~131°C, エタノール

ルから再結晶) と [4c+c+e] はそれぞれ対応する  $\alpha$ -ニトロスチルベン誘導体と *aci*[1] との反応<sup>32)</sup> により合成した。標品としての [4e] は 3.4.1 で単離したものをを用いた。

### 3.5 *aci*[1c] とヨウ素との反応

*aci*[1c] (20 mmol) を DMSO (30 cm<sup>3</sup>) に懸濁させ 5.4 g (20.3 mmol) のヨウ素を加えた。室温で12時間かきまぜ、反応液を大量の水に注いで生成した油状物をクロロホルムで抽出し、アルミナカラムクロマトグラフィーで精製したのちエタノールで再結晶して 0.5 g (収率 24%) の [4c] を得た。

本研究に関して御助言をいただいた広島大学工学部山口八郎教授ならびに宇部興産株式会社中央研究所の高光永明, 石田嘉明両博士に感謝の意を表します。また本研究の一部は昭和 55 年度文部省科学研究補助金 (奨励研究 A) を用いた。ここに謝意を表します。

(1980年10月, 日本化学会中国四国支部設立30周年記念中国四国・九州支部合同大会発表)

32) E. P. Kohler, *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 1733(1924).

## One Electron Transfer Reaction of Alkali Metal Salt of the *aci*-Form of Primary and Secondary Nitroalkanes

Kimitoshi FUKUNAGA\* and Makoto KIMURA

Faculty of Engineering, Yamaguchi University;  
Tokiwadai, Ube-shi 755 Japan

The reactions of alkali metal salts of the *aci*-form of nitroalkanes (*aci*[1a~o]) with silver nitrate, potassium peroxodisulfate, and/or corresponding  $\alpha$ -bromonitroalkanes ([2a~g]) in dimethyl sulfoxide (DMSO) have been studied. Alkali metal salts of *aci*-2-nitropropane (*aci*[1a]) and *aci*-nitrocyclohexane (*aci*[1b]) gave the corresponding *vic*-dinitro compounds ([3a, b]). The salts of nitroethane (*aci*[1h]) and 2-phenyl-1-nitroethane (*aci*[1i]) did not react. Alkali metal salts of *aci*-(substituted phenyl)nitromethanes (*aci*[1c, d]) gave 3,4,5-tris(substituted phenyl)-4,5-dihydrooxazole *N*-oxides ([4c, d]). Alkali metal salts of *aci*-1-naphthyl-nitromethane (*aci*[1k]) and *aci*-1-(4-methylnaphthyl)nitromethane (*aci*[1l]) gave a mixture of the corresponding 3,4,5-tris(substituted naphthyl)-4,5-dihydrooxazole *N*-oxides ([4k, l]) and *trans*-1,2-di(substituted naphthyl)-ethylenes ([5k, l]) in the product ratio of *ca.* 1:1. Alkali metal salts of *aci*-9-(nitromethyl)anthracene (*aci*[1m]) and *aci*-9-methyl-10-(nitromethyl)anthracene (*aci*[1n]) gave 9,10-anthraquinone, and the salt of 9-methyl-10-(nitromethyl)-phenanthrene (*aci*[1o]) gave 9,10-phenanthrenequinone, respectively.

The results imply that an anion radical of *aci*[1] formed by one electron transfer may lead to free radicals, and the subsequent reactions of the free radicals to give final products, however, differ among the several series of *aci*[1]. Reaction mechanisms involving  $S_{RN}$  and  $E_{RO}$  processes have been proposed.