

一電子および二電子還元試薬を用いた *vic*-ジハロゲン化物 および β -ハロニトロアルカンの脱離反応による 不飽和化合物の生成反応

(1982年11月18日受理)

福永 公寿*・岡本 昭彦**・木村 允

vic-ジハロゲン化物 [1a~f] からの脱ハロゲン化試薬として硫化ナトリウムがすぐれていることを見だし、硫化ナトリウムは *vic*-ジニトロ化合物の脱ニトロ化試薬としても知られていることから、ニトロ基とハロゲン原子を *vicinal* 位に有する β -ハロニトロアルカン [2a~f] を合成してその硫化ナトリウムとの反応を行なった。また [2] とその他の種々の還元試薬との反応も行なった。その結果、 β -ハロ- β -(置換フェニル)ニトロアルカン [2c, d, g] は硫化ナトリウムと反応して E2 型アンチ脱離機構によりハロゲン原子を含む不飽和化合物 [4c, d] またはニトロ基を含む不飽和化合物 [5g] を生成するが、塩化スズ(II), カルシウムアマルガム, ナトリウムアマルガム, および亜ジチオン酸ナトリウムのような還元試薬では E_{RO} 機構によりニトロ基とハロゲン原子とを同時に脱離して不飽和化合物 [3c, d] を生成することと, [1] と硫化ナトリウムとの反応は E2 型のアンチ脱離機構を経由することが明らかにされた。[2] から [3], [2] から [4] を生成する還元試薬は Mathai らの分類による一電子還元試薬, 二電子還元試薬にそれぞれ属していることがわかった。

1 緒 言

vic-ジニトロ化合物からの一電子試薬によるニトロ基の還元的脱離反応は不飽和化合物の新規合成法として興味をもたれている¹⁾。脱ニトロ化反応に対する一電子試薬としては硫化ナトリウムがもっともよく知られている²⁾が、著者らは硫化ナトリウムを *vic*-ジハロゲン化物 [1] の脱ハロゲン化試薬として用いて、反応が容易に進行することを見だした³⁾。そこで、ニトロ基とハロゲン原子とを *vicinal* 位に有する β -ハロニトロアルカン [2] を合成し、[2] に対しても硫化ナトリウムがニトロ基とハロゲン原子に対する良好な脱離試薬となることを期待して [2] と硫化ナトリウムとの反応を試みたが、硫化ナトリウムは一電子試薬としてでなく二電子試薬としての挙動を示すことがわかった。一方、塩化スズ(II)およびカルシウムアマルガムなどの還元試薬は [2] に対するニトロ基とハロゲン原子の同時脱離に有効な一電子還元試薬であることがわかった。

このように [2] からニトロ基もハロゲン原子も含まない不飽和化合物が得られ、また [2] と種々の還元試薬との反応生成物から還元試薬の反応特性に関する知見が得られるという興味ある結果が得られたので、[1] と硫化ナトリウムとの反応の詳細お

よび [2] と種々の還元試薬との反応について検討した結果を報告する。

2 結果と考察

2.1 *vic*-ジハロゲン化物 [1] と硫化ナトリウムとの反応

vic-ジハロゲン化物 [1] として *dl*- および *meso*-スチルベンジプロミド *dl*-[1a] および *meso*-[1a], *meso*-スチルベンジクロリド *meso*-[1b], *trans*-1, 2-ジプロモシクロヘキサン [1c], *trans*-1, 2-ジクロロシクロヘキサン [1d], コレステロール=ジプロミド [1e], スチレンジプロミド [1f], *erythro*-2, 3-ジプロモ-3-フェニルプロピオン酸エチル [1g], (*E*)-1, 2-ジプロモ-1, 2-ジフェニルエチレン [1h], および *meso*-2, 3-ジプロモコハク酸ジエチル [1i] を用いて *N, N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 溶媒中、室温で硫化ナトリウム九水合物 (以下単に硫化ナトリウムと記す) と反応させた結果を表1に示す。

meso-[1b] の場合を除いて脱臭素および脱塩素反応が容易に進行した。脱ハロゲン化試薬についてはステロイド化合物をはじめとする不飽和化合物の精製に有用であることから数多くの研究がなされており、金属化合物をアルコールまたは酸溶媒中で作用させるのがもっとも一般的である⁴⁾。金属化合物を脱ハロゲン化試薬に用いる場合は比較的苛酷な反応条件を必要とし、反応後の目的物の分離精製にも手間がかかる。その点、本反応は穏和な条件下で短時間内に終了し、後処理も容易であるので、硫化ナトリウ

山口大学工学部, 755 宇部市常盤台

** 大島商船高等専門学校, 742-21 山口県大島郡大島町小松

1) N. Kornblum, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14, 734(1975); 小野 昇, 加治有恒, 有合化, 35, 165(1977).2) N. Kornblum, S. D. Boyd, H. W. Pinnick, R. G. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 4316(1971).3) K. Fukunaga, H. Yamaguchi, *Synthesis*, 1981, 879.4) H. Bretschneider, N. Ajtai, *Monatsh. Chem.*, 74, 57 (1941); D. H. R. Barton, E. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1066(1950).

Table 1 Reactions of vicinal dihalides [1] with sodium sulfide in DMF^{a)}

Run No.	[1]	Product	Yield ^{b)} (%)	mp(°C)(Solvent) or bp(°C) (Torr) of product (Reported)
1	meso-[1a]	trans-Stilbene	89(100)	123~124(EtOH) (123~124(EtOH) ^{c)})
2	dl-[1a]	cis-Stilbene	— (92)	— (122(4) ¹⁸⁾)
		trans-Stilbene	— (8)	— (123~124(EtOH) ^{c)})
3	meso-[1b]	α-Chlorostilbene	— (18)	— (53~54(EtOH) ^{d)})
4	meso-[1b] ^{e)}	α-Chlorostilbene	— (96)	— (53~54(EtOH) ^{d)})
5	[1c]	Cyclohexene	76 (98)	81~83(760) (81~83(760) ^{f)})
6	[1d]	Cyclohexene	74 (96)	80~82(760) (81~83(760) ^{f)})
7	[1e]	Cholesterol	96 (—)	148~149(EtOH) (149.5~150(MeOH) ^{g)})
8	[1f]	Styrene	86(100)	47~48(20) (52~53(28) ^{h)})
9	[1g]	Ethyl trans-cinnamate	83 (—)	142~143(15) (128~132(6) ^{h)})
10	[1h]	Tolan	97 (—)	60~61(EtOH) (60~61(EtOH) ¹⁹⁾)
11	[1i]	Diethyl fumarate	90(100)	100~102(10) (99(12) ^{j)})

a) Fifteen mmoles of [1] and 45 mmoles of sodium sulfide in 20 cm³ solvent (DMF) at room temp.

b) Isolated yields of pure products, once recrystallized or distilled. Yields given in parenthesis are determined by GLPC.

c) R. L. Shrine, A. Berger, "Organic Syntheses", Coll. Vol. III, p.786(1955).

d) J. J. Sudborough, *J. Chem. Soc.*, 1897, 218.

e) Ten mmoles of 18-crown-6 was added to the reaction system.

f) B. B. Corson, V. N. Ipatieff, "Organic Syntheses", Coll. Vol. II, p.152(1950).

g) L. F. Fieser, "Organic Syntheses", Coll. Vol. IV, p.195(1963).

h) I. Heilbron, H. M. Bunbury, "Dictionary of Organic Compounds", Vol. 5, Eyre and Spottiswoode Ltd., London (1965) p.2924.

i) C. S. Marvel, W. B. Kings, "Organic Syntheses", Coll. Vol. I, p.252(1956).

j) I. Heilbron, H. M. Bunbury, "Dictionary of Organic Compounds", Vol. 3, Eyre and Spottiswoode Ltd., London (1965) p.1476.

ムは脱ハロゲン化試薬として非常にすぐれている。meso-[1b]の場合は脱塩化水素反応が起こった。その反応率が低いのは硫化ナトリウムと meso-[1b] の両化合物とも溶媒の DMF に難溶のためと考えられ、反応系に 18-クラウン-6 を固-液相間移動触媒として少量添加して反応を行なったところ円滑に反応が進行した(表1, 実験4)。

meso-[1b] や [1g] では脱離試薬の種類によって2種類の E2 型脱離反応が起こる可能性があり、meso-[1b] の脱塩素反応 (E2(2Cl)) によりスチルベンが生成する例は杉田ら⁵⁾のエーテル中でのブチリチウムとの反応(収率 62~99%)、伊藤⁶⁾のテトラヒドロフラン中でのテトラヒドロ 2-フリル=ヒドロペルオキシドとの反応(収率、微少)および Buckles ら⁷⁾のエタノール

中でのヨウ化ナトリウムとの反応(収率 1~4%)が報告されているにすぎない。

一方、脱塩化水素反応 (E2(HCl)) はエタノール中水酸化ナトリウムとの反応で容易に進行する⁸⁾。また、[1g] で脱臭素反応 (E2(2Br)) が起こるのは分極率が大きくて求核性の強い試薬にかざられることが知られている⁹⁾。したがって、硫化ナトリウムに対する meso-[1b] および [1g] との反応結果から硫化ナトリウムは [1] に対しては求核性の強い E2 型のアンチ脱離反応を起こす脱離試薬であることが示唆される。

2.2 β-ハロニトロアルカン [2] と硫化ナトリウムとの反応 vic-ジニトロ化合物および [1] に対して DMF 中の硫化ナトリウムはすぐれた脱離試薬であることがわかったので、硫化ナトリウムは [2] に対しても有効な脱離試薬となるという予想のも

5) T. Sugita, J. Nakagawa, K. Nishimoto, Y. Kasai, K. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52, 871(1979).

6) 伊藤邦明, 日化, 1977, 1359.

7) R. E. Buckles, J. M. Bader, R. J. Thurmaier, *J. Org. Chem.*, 27, 4523(1962).

8) S. J. Cristol, R. S. Bly, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 142(1960).

9) A. J. Speziale, C. C. Tung, *J. Org. Chem.*, 28, 1353(1963).

Table 2 Reactions of β -halo nitroalkanes [2] with sodium sulfide in DMF^{a)}

Run No.	Substrate	Product	Yield (%) ^{b)}
12	[2 a]	$C_6H_5CH=CHC_6H_5$ (<i>trans</i>) (<i>trans</i> -[3 a]) $C_6H_5CH=CHC_6H_5$ (<i>cis</i>) (<i>cis</i> -[3 a])	84(91) 0(9)
13	[2 b]	$C_6H_5CH=CHC_6H_5$ (<i>trans</i>) (<i>trans</i> -[3 b]) $C_6H_5CH=CHC_6H_5$ (<i>cis</i>) (<i>cis</i> -[3 b])	81(88) 0(12)
14	[2 c]	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CH=C(CH ₃) ₂ ([3 c] ^{e)} <i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CBr=C(CH ₃) ₂ ([4 c] ^{d)}	0(3) 87(97)
15	[2 d]	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CH=C(CH ₃) ₂ ([3 d] ^{e)} <i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CCl=C(CH ₃) ₂ ([4 d] ^{f)}	0(2) 86(98)
16	[2 e]	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CH=C(CH ₃) ₂ ([3 e] ^{e)} <i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CCl=C(CH ₃) ₂ ([4 e] ^{g)}	0(1) 85(99)
17	[2 f]	undefined	—
18	[2 g]	$C_6H_5CH=C(NO_2)CH_3$ ([5 g] ^{h)}	73(—)

a) In 15 cm³ DMF at room temp. using 1 mmol of [2] and 2.5 mmol of sodium sulfide.

b) Yields reported are for isolated pure product, once recrystallized or distilled. Yields given in parenthesis are determined by GLPC.

c) bp 91~92°C/4 Torr. NMR (CDCl₃) δ (ppm): 1.77(3 H, d, CH₃, $J=10.6$ Hz), 1.93(3 H, d, CH₃, $J=9.41$ Hz), 6.20(1 H, s, CH), 7.1~7.8(4 H, m, C₆H₄).

d) NMR(CDCl₃) δ (ppm): 1.63(3 H, s, CH₃), 1.94(3 H, s, CH₃), 7.2~7.7(4 H, m, C₆H₄).

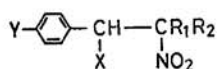
e) bp 84~85°C/3 Torr. NMR(CDCl₃) δ (ppm): 1.78(3 H, d, CH₃, $J=8.82$ Hz), 1.95(3 H, d, CH₃, $J=11.8$ Hz), 6.21(1 H, s, CH), 7.1~7.6(4 H, m, C₆H₄).

f) NMR(CDCl₃) δ (ppm): 1.73(3 H, s, CH₃), 2.00(3 H, s, CH₃), 7.1~7.7(4 H, m, C₆H₄).

g) bp 115~116°C/6 Torr. NMR(CDCl₃) δ (ppm): 1.69(3 H, s, CH₃), 1.94(3 H, s, CH₃), 7.12~7.63(4 H, m, C₆H₄). IR(neat)(cm⁻¹): 1630, 813(-C=C-).

h) mp 63~64°C(MeOH). NMR(CDCl₃) δ (ppm): 2.43(3 H, s, CH₃), 3.62(1 H, s, CH), 7.2~8.5(5 H, m, C₆H₅). IR(KBr)(cm⁻¹): 1645, 765(-C=C-).

とに種々の [2] と硫化ナトリウムとの反応を行なった。



[2]

a: X=Br, Y=H, R₁=H, R₂=C₆H₅

b: X=Cl, Y=H, R₁=H, R₂=C₆H₅

c: X, Y=Br, R₁, R₂=CH₃

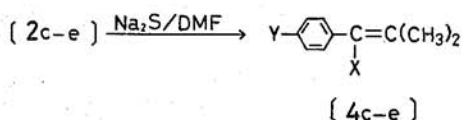
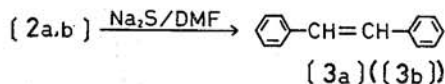
d: X, Y=Cl, R₁, R₂=CH₃

e: X=Cl, Y=Br, R₁, R₂=CH₃

f: X=Cl, Y=NO₂, R₁, R₂=CH₃

g: X=Cl, Y=H, R₁=H, R₂=CH₃

その結果を表 2 に示す。表から硫化ナトリウムは *threo*-1-ブ
ロモ-2-ニトロ-1,2-ジフェニルエタン [2 a] および *threo*-1-ク
ロロ-2-ニトロ-1,2-ジフェニルエタン [2 b] からニトロ基とハロ

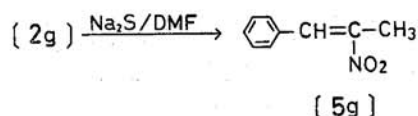


c: X, Y=Br

d: X, Y=Cl

e: X=Cl, Y=Br

ゲン原子を同時に脱離するが, [2 c], [2 d], および [2 e] に対
しては脱亜硝酸 (E 2(HNO₂)) 試薬, [2 g] に対しては脱塩化水
素 (E 2(HCl)) 試薬として作用することがわかる。



これらの硫化ナトリウムの挙動はさきの [1] に対する求核試
薬としての反応挙動と一致する。[2 f] との反応では赤色化合物
を主成分とする樹脂状の化合物 (エタノール中の吸収極大は 423
nm) を生成したが単離不能であった。この生成物は核ニトロ基
が還元されて生成した化合物の混合物と思われ, Kornblum ら¹⁰⁾
も活性な官能基を含む *vic*-ジニトロ化合物に対して硫化ナトリ
ウムを用いると硫化ナトリウムはその官能基に作用してニトロ基
の還元的脱離反応が選択的に進行しないので, そのような基質に
対してはカルシウムアマルガムの使用を推奨している。したが
って, 硫化ナトリウムは [2 a, b] を除く [2] からニトロ基も
ハロゲン原子も含まない不飽和化合物 [3] を得る目的の脱離試
薬としては不適であることがわかった。

2.3 β -ハロニトロアルカン [2] と種々の還元試薬との反応
[2] からのニトロ基とハロゲン原子の同時脱離による [3] の
合成例としては, Norris ら¹¹⁾が 1-クロロ-2-メチル-2-ニトロ-

10) N. Kornblum, L. Cheng, *J. Org. Chem.*, 42, 2944 (1977).

11) D. J. Girdler, R. K. Norris, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 2375; D. J. Freeman, R. K. Norris, *Aust. J. Chem.*, 29, 2631(1976).

Table 3 Reaction of β-halo nitroalkanes [2] with reducing agents

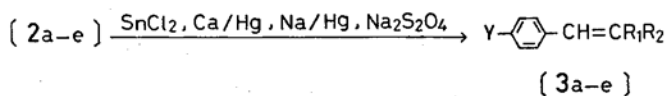
Run No.	Substrate (mmol)	Reducing agent (mmol)	Solvent (cm ³)	Reaction temp.	Reaction time (h)	Product	Yield ^{a)} (%)
19	[2a] (1.0)	SnCl ₂ (4.1)	EtOH (7)	refl.	0.5	C ₆ H ₅ CH=CHC ₆ H ₅ (<i>trans</i>)(<i>trans</i> -[3a]) C ₆ H ₅ CH=CHC ₆ H ₅ (<i>cis</i>)(<i>cis</i> -[3a])	86 (94) 0 (6)
20	[2b] (1.0)	SnCl ₂ (4.1)	EtOH (7)	refl.	0.5	C ₆ H ₅ CH=CHC ₆ H ₅ (<i>trans</i>)(<i>trans</i> -[3a]) C ₆ H ₅ CH=CHC ₆ H ₅ (<i>cis</i>)(<i>cis</i> -[3a])	83 (96) 0 (4)
21	[2c] (1.0)	SnCl ₂ (4.1)	EtOH (7)	refl.	0.5	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CH=C(CH ₃) ₂ ([3c])	—(100)
22	[2d] (1.0)	SnCl ₂ (4.1)	EtOH (7)	refl.	0.5	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CH=C(CH ₃) ₂ ([3d]) <i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CCl=C(CH ₃) ₂ ([4d])	— (98) — (2)
23	[2e] (1.0)	Na ₂ S ₂ O ₄ ^{b)} (5.0)	HMPA (7)	r. t.	24	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CH=C(CH ₃) ₂ ([3e]) <i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CCl=C(CH ₃) ₂ ([4e])	— (96) — (4)
24	[2e] (1.0)	Na ₂ S ₂ O ₄ (5.0)	EtOH (7)	refl.	3	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CH=C(CH ₃) ₂ ([3e]) <i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CCl=C(CH ₃) ₂ ([4e])	— (8) —(0.5)
25	[2e] (1.0)	SnCl ₂ (4.1)	EtOH (7)	refl.	0.5	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CH=C(CH ₃) ₂ ([3e]) <i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CCl=C(CH ₃) ₂ ([4e])	— (99) — (1)
26	[2e] (1.0)	(CH ₃) ₂ C=NO ₂ ⁻ Li ⁺ (20)	DMF (20)	r. t.	5	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CH=C(CH ₃) ₂ ([3e]) <i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CCl=C(CH ₃) ₂ ([4e])	— (48) — (32)
27	[2e] (1.0)	Ca/Hg (8.0)	HMPA (10)	r. t.	12	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CH=C(CH ₃) ₂ ([3e]) <i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CCl=C(CH ₃) ₂ ([4e])	— (97) — (3)
28	[2e] (1.0)	Na/Hg (6.0)	HMPA (10)	r. t.	24	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CH=C(CH ₃) ₂ ([3e]) <i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CCl=C(CH ₃) ₂ ([4e])	— (76) — (3)
29	[2f] (1.0)	SnCl ₂ (4.1)	EtOH (7)	refl.	0.5	undefined	—
30	[2f] (2.5)	Ca/Hg (8.0)	HMPA (10)	r. t.	12	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ CH=C(CH ₃) ₂ ([3f] ^{c)})	82(—)
31	[2g] (2.0)	SnCl ₂ (8.2)	EtOH (15)	refl.	0.5	C ₆ H ₅ CH=C(NO ₂)CH ₃ ([5g])	24(—)

a) Yields reported are for isolated pure products, once recrystallized or distilled. Yields given in parenthesis are determined by GLPC.

b) Irradiation was carried out by the use of a high-pressure mercury lamp (100 W) while nitrogen was slowly passed through the solution.

c) bp 127~130°C/11~12 Torr. NMR (CDCl₃) δ(ppm) : 1.88(3 H, d, CH₃, J=9.74 Hz), 1.95(3 H, d, CH₃, J=9.62 Hz), 6.28(1 H, s, CH), 7.2~8.5(4 H, m, C₆H₄). IR(neat)(cm⁻¹) : 1640, 980, 745(-C=C-), 1505, 1340(NO₂).

1-(*p*-ニトロフェニル)プロパン [2f] を 2-ニトロプロパンのリチウム塩で処理し β,β-ジメチル-*p*-ニトロステレン [3f] を得た例しか知られていない。彼らの反応系ではフェニル基の *o*-または *p*-位にニトロ基が存在することが必須の条件とされ、それ以外の化合物には適用できない。[2] はアルデヒドと脂肪族ニトロ化合物との縮合¹²⁾で得られる β-ニトロアルコールのハロゲン化で容易に得られるので、[2] から [3] の合成は合成化学上有意義と思われる。そこで、硫化ナトリウム以外の各種の還元試薬を用いて [2] から [3] の合成の可能性を検討した。その結果を表 3 に示した。



a : Y, R₁=H, R₂=C₆H₅

b : Y, R₁=H, R₂=C₆H₅

c : Y=Br, R₁, R₂=CH₃

d : X=Cl, R₁, R₂=CH₃

e : Y=Br, R₁, R₂=CH₃

12) H. B. Hass, M. B. Neher, R. T. Blickenstoft, *Ind. Eng. Chem.*, 43, 2875(1951); M. J. Astle, F. P. Abbott, *J. Org. Chem.*, 21, 1228(1956); J. Dabrowski, A. Ejchart, W. Bienacki, *Org. Magn. Reson.*, 2, 311(1970).

[2] から [3] の生成に効果的な試薬はカルシウムアマルガム、照射下の亜ジチオン酸ナトリウム、塩化スズ(II)、ナトリウムアマルガムなどの穏やかなといわれている還元試薬であり、とくに、塩化スズ(II)の [3] の生成反応に対する選択性はすぐれていることがわかった。しかし、[2f] が基質の場合、塩化スズ(II)で還元しても硫化ナトリウムによる還元の場合と同じ単離不能の赤色樹脂状生成物を与えたが、カルシウムアマルガムでは反応は円滑に進行し [3f] が好収率で得られた。[2f] では核ニトロ基の反応性がきわめて高いためにニトロプロパンのリチウム塩やカルシウムアマルガムのような穏やかな還元試薬が有効なのであろう。また、穏やかな還元試薬により [3] を生成する [2] はニトロ基とハロゲン原子がベンジル基または第三級炭素に結合した構造にかざられることがわかった。

2.4 脱離反応機構

Mathai ら¹³⁾は *dl*-[1a] と各種還元試薬との反応におけるステレン [3a] (= [3b]) の異性体生成比を指標にして脱離反応機構を推測できることを示し、還元試薬を分類した。その分類にしたがうと本研究で [2] から [3] を生成した還元試薬はすべて一電子還元試薬(ラジカル反応機構)に属し、一方、[2] からハロゲン原子またはニトロ基を含む不飽和化合物 [4] を生成

13) I. M. Mathai, K. Schug, S. I. Miller, *J. Org. Chem.*, 35, 1733(1970).

Table 4 Reductive elimination reaction of stilbene dibromides [1a], 1,2-dinitro-1,2-diphenylethanes [6], *threo*-1-bromo-2-nitro-1,2-diphenylethane [2a], and *threo*-1-chloro-2-nitro-1,2-diphenylethane [2b]^{a)}

Run No.	Substrate	Solvent	Reducing agent	Yield (%) ^{b)}	
				<i>cis</i> -[3a]	<i>trans</i> -[3a]
32	<i>meso</i> -[6]	DMF	Na ₂ S	1.0	99.0
33	<i>meso</i> -[6]	DMF	SnCl ₂	1.5	98.5
34	<i>dl</i> -[6]	DMF	Na ₂ S	41.6	58.4
35	<i>dl</i> -[6]	DMF	SnCl ₂	3.8	96.2
36	<i>meso</i> -[1a]	DMF	Na ₂ S	0	100
37	<i>meso</i> -[1a]	DMF	SnCl ₂	0	100
38	<i>meso</i> -[1a]	EtOH	SnCl ₂	0	100
39	<i>dl</i> -[1a]	DMF	Na ₂ S	93.7	6.3
40	<i>dl</i> -[1a]	DMF	K ₂ S	90.2	9.8
41	<i>dl</i> -[1a]	EtOH	K ₂ S	89.8	10.2
42	<i>dl</i> -[1a]	DMF	SnCl ₂	17.4	82.6
43	<i>dl</i> -[1a]	EtOH	SnCl ₂	14.7	85.8
44	[2a]	DMF	Na ₂ S	10.0	90.0
45	[2a]	EtOH	SnCl ₂	6.7	93.3
46	[2b]	DMF	Na ₂ S	27.5	72.5
47	[2b]	EtOH	SnCl ₂	3.8	96.2

a) Reactions in EtOH were carried out under reflux and reactions in DMF were carried out at room temperature.

b) Yields were determined spectrophotometrically at 295 nm and 320 nm.

した還元試薬は二電子還元試薬 (E2 反応機構) に属している。したがって [2] から [3], および [2] から [4] を生成する脱離反応が異なる機構を経て進んでいることが示唆される。

本研究で用いた有効な還元試薬のうち、塩化スズ(II)と硫化ナトリウムを用いて *meso*-[1a], *dl*-[1a], *meso*-1,2-ジニトロ-1,2-ジフェニルエタン *meso*-[6], *dl*-[6], [2a], および [2b] との反応で生成した [3a] の異性体生成比を調べた結果を表4に示す。表中、エタノール溶媒で硫化ナトリウムのかわりに硫化カリウムを用いたのは硫化ナトリウムがエタノールに不溶のため、同じ機構で脱離反応を起こすと考えられる硫化カリウムがエタノールに易溶であるという理由による¹⁴⁾。

[1a] と硫化ナトリウム (硫化カリウム) との反応では, *meso*-[1a] は脱臭素反応により *trans*-[3a] のみを生成したが *dl*-[1a] からは 90~94% の *cis*-[3a] を生成した。

Mathai ら¹³⁾によると二電子還元試薬はアンチ脱離反応を起こすがチオラートイオン (RS⁻), ヨウ化物イオン (I⁻), および水素化物イオン (H⁻) のような二電子還元試薬では臭素が良好な脱離基であるため *dl*-[1a] は協奏型アンチ脱離反応により *cis*-[3a] を主生成物として生成することを報告している。本研究での *dl*-[1a] からの *cis*-[3a] の生成量は Mathai らが分類した二電子還元試薬のそれと一致している。

一方, *dl*-[1a] と塩化スズ(II)との反応では *trans*-[3a] が 83~85%, *cis*-[3a] が 14~17% 得られた。二電子還元試薬による *dl*-[1a] からの *cis*-[3a] の生成率にくらべると大きく減少しており, Mathai らが分類した一電子還元試薬によるそれと一致している。一電子還元試薬で *dl*-[1a] から *trans*-[3a] が主生成物として得られるのは中間に生成するラジカルが比較的安

定なベンジル型であり, 他の還元試薬分子と反応する前に内部回転により熱力学的に安定な *trans*-異性体を生成してしまうからである。

また, [1a] および [6] のそれぞれの脱離基であるハロゲン原子とニトロ基の両方を同一分子に有する [2a] および [2b] の反応では基質が *threo*-体であるにもかかわらず *trans*-異性体の生成が圧倒的に多い。硫化ナトリウムによる反応結果については脱離性に富むハロゲン原子がとれたあと生成するカルボアニオンはフェニル基により安定化され, またニトロ基の脱離性はよくないのでニトロ基の結合の切れるまでに十分内部回転ができる余裕があるため, 熱力学的に安定な *trans*-異性体を生成するものと解釈される。もう一つの可能性は遊離基を通して進む反応であるが, 一電子反応によるラジカル脱離 (E_{RC} 反応) が確認されている *vic*-ジニトロ化合物である [6] との反応で塩化スズ(II) は *dl*-[6] からも *meso*-[6] からも *trans*-[3a] を 96% 以上生成するが, 硫化ナトリウムは *dl*-[6] から 42% もの *cis*-[3a] を生成した。

これらのことから [2a, b] と硫化ナトリウムの反応が完全にラジカル機構で進行しているとは考えにくい。臭素を含む [2a] の方が塩素を含む [2b] よりも少ない *cis*-[3a] を生成するのは, 臭素原子は塩素原子よりも良好な脱離基であり, ニトロ基の脱離速度との差がより大きいためと考えられる。一方, 塩化スズ(II) では [2a] と [2b] との間の反応性の差はほとんど認められず, 反応は完全にラジカル機構で進行しているものと思われる。

このように, 反応生成物の立体化学的知見からも [1] および [2] に対して硫化ナトリウムは二電子還元試薬, 塩化スズ(II) は一電子還元試薬として作用することが説明できる。

2.5 芳香族ニトロ化合物の添加効果

さらに反応機構を明確にするため E_{RC} 反応を抑制するといわれている芳香族ニトロ化合物 (ニトロベンゼン, ジニトロベンゼン

14) DMF 中の硫化カリウムと [2a] との反応で硫化カリウムが硫化ナトリウムと同じ反応生成物を与えることをあらかじめ確認した。

Table 5 Effects of nitroaromatics^{a)} on the reaction of meso-[1a], [2b~e], and meso-[6] with sodium sulfide^{b)}

Run No.	Substrate	Additive (mmol)	Product	Yield ^{c)} (%)
48	[2b]	None	trans-[3a]	92.6
			cis-[3a]	7.4
49	[2b]	p-DNB (0.526)	trans-[3a]	93.2
			cis-[3a]	6.8
50	[2c]	None	[3c]	3.8
			[4c]	96.2
51	[2c]	p-DNB (0.582)	[3c]	14.2
			[4c]	85.8
52	[2d]	None ^{d)}	[3d]	2.0
			[4d]	98.0
53	[2d]	None ^{e)}	[3d]	9.5
			[4d]	90.5
54	[2d]	p-DNB (0.581)	[3d]	12.5
			[4d]	87.5
55	[2e]	None ^{d)}	[3e](=[3c])	0.7
			[4e]	99.3
56	[2e]	None ^{e)}	[3e](=[3c])	12.3
			[4e]	87.7
57	[2e]	None ^{f)}	[3e](=[3c])	1.1 ¹⁾
			[4e]	43.4
58	[2e]	p-DNB (0.238)	[3e](=[3c])	11.2
			[4e]	88.8
59	[2e]	p-DNB (0.617)	[3e](=[3c])	12.6
			[4e]	87.4
60	[2e]	NB (0.98)	[3e](=[3c])	6.0
			[4e]	94.0
61	meso-[1a]	None	trans-[3a]	100
62	meso-[1a]	p-DNB (0.582)	trans-[3a]	100
63	meso-[6]	None	trans-[3a]	98.6
			cis-[3a]	1.4
64	meso-[6]	p-DNB (0.582)	trans-[3a]	97.7
			cis-[3a]	2.3

a) p-DNB=p-Dinitrobenzene, NB=Nitrobenzene.

b) In 7 cm³ DMF at room temp. using 1 mmol of substrate and 3.5 mmol of sodium sulfide for 7 min.

c) Yields are determined by GLPC.

d) Reaction performed in air.

e) Reaction performed in air and irradiated by a mercury lamp.

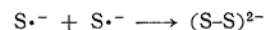
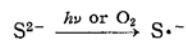
f) Reaction performed in the dark under Ar.

g) [3e]/[4e]=2.4/97.6.

ン類)を硫化ナトリウムの反応系に添加した実験を行なった。結果を表5にまとめた。

いずれの反応系においても従来報告されているような E_{RC} 反応の抑制はみられず, [2d] および [2e] の反応では逆に E_{RC} 反応生成物を増加させた。光を完全に遮断し, アルゴン雰囲気中で [2e] の反応を行なうと反応率が極端に低下し (44%), E_{RC} 反応もほとんど起こらない (E_2 反応 98% に対して 2%) が, 空気中照射のもとでは全反応率 (100%) も E_{RC} 反応率 (12%) も増加した。硫化ナトリウム還元に関与する分子種は硫化物イオン (S^{2-}), 硫化水素イオン (HS^-), および二硫化物イオン (S_2^{2-}) であり, 二硫化物イオンは硫化物イオンまたは硫化水素

イオンよりも還元力が強いので, [1] または [2] との反応で E_2 型脱離反応の真の攻撃種として作用しているものと考えられる。二硫化物イオンはつぎのように硫黄ラジカル ($S\cdot$) の二量化により容易に生成し, 硫黄ラジカルの生成は光や空気存在で促進される¹⁵⁾。



したがって通常の反応条件では硫化物イオンから生成した硫黄ラジカルのごく一部がラジカルの自動酸化により二硫化物イオンを生成する前に連鎖移動を起こして E_{RC} 反応を開始するものと考えられ, 照射のもとでは硫黄ラジカルも二硫化物イオンの生成も増加するので E_{RC} および E_2 型反応生成物ともに生成率が増加することが説明できる。

芳香族ニトロ化合物の存在下では E_{RC} 反応生成物は 6~13% に増加したが, この理由は橋本ら¹⁶⁾が指摘しているように光や酸素がなくても活性な芳香族ニトロ化合物と硫化物イオンが反応して一電子還元型の錯体を経て硫黄ラジカルとニトロ化合物のラジカルアニオンを迅速に与え, この硫黄ラジカルの一部が光や空気存在する場合と同様に E_{RC} 反応のラジカル源となるからと考えられる (図式1)。

最近, 小野ら¹⁷⁾は硫化ナトリウムによる β-ニトロスルホン類の E_{RC} 反応では芳香族ニトロ化合物を添加しても反応は抑制されず, 逆に加速されることを報告しているがその理由については言及していない。著者ら¹⁷⁾もラジカル機構を経由する芳香環を含む vic-ジニトロ化合物と塩化スズ(II)との反応でも芳香族ニトロ化合物の反応抑制効果はみられないことを報告した。したがって E_{RC} 反応における芳香族ニトロ化合物の添加効果については, ニトロ化合物がラジカルの連鎖移動を停止させて反応を抑制する場合と, 速に助長して反応を触媒する場合とがあり, そのどちらになるかは基質の反応性で決まるのではないかと考えられ, 今後速度論的研究も含めた詳細な研究が必要とされる。

3 実 験

3.1 試薬および装置

硫化ナトリウム九水和物は市販特級試薬を粉碎したのち硫酸デシケーター中に保存して使用した。塩化スズ(II)はその二水和物から既報の方法¹⁷⁾により合成した。cis-スチルベン¹⁸⁾およびトラン¹⁹⁾はそれぞれ meso-1,2-ジフェニル-1,2-エタンジオール, meso-[1a] から文献記載の方法により合成した。その他の試薬は市販品をそのまま使用した。

赤外吸収 (IR) スペクトルは日立 215 型分光光度計, 紫外・可視吸収 (UV・VIS) スペクトルは日立 330 型分光光度計, 核磁気共鳴 (NMR) スペクトルはテトラメチルシランを内部標準として日本電子 PE-100 型核磁気共鳴装置を使用して測定し, ガ

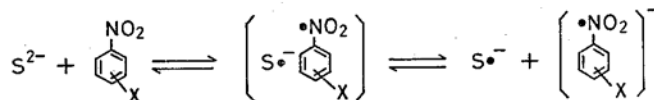
15) 橋本静信, 砂本順三, 化学, 22, 831(1967).

16) N. Ono, R. Tamura, T. Nakatsuka, J. Hayami, A. Kaji, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 3295(1980).

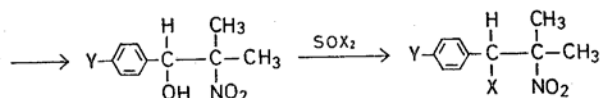
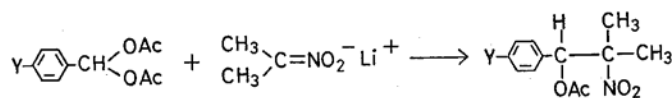
17) K. Fukunaga, M. Kimura, ibid., 52, 1107(1979).

18) J. S. Josan, F. W. Eastwood, Aust. J. Chem., 21, 2013 (1968).

19) L. I. Smith, M. M. Falkof, "Organic Synthesis", Vol. 22, p.50(1942).



Scheme 1



〔2〕

Y=Br, Cl, NO₂

X=Br, Cl

Scheme 2

スクロマトグラフィー (GLPC) 分析は日立 063 型ガスクロマトグラフ (TCD 検出器) を用いて行なった。

3.2 試料

3.2.1 *vic*-ジハロゲン化物〔1〕の合成: *meso*-〔1a〕(mp 236~237°C (キシレン), 文献値¹³⁾ 237~238°C), *dl*-〔1a〕(mp 110~111°C (エタノール), 文献値²⁰⁾ 110~111°C), および〔1h〕(mp 208~209°C (エタノール), 文献値²¹⁾ 209°C) は氷酢酸中, それぞれ *trans*-スチルベン, *cis*-スチルベン, およびトランと三臭化ビリジニウムとの反応で合成した。*meso*-〔1b〕はクロホルム中で *trans*-スチルベンを塩素ガスで塩素化して合成した (mp 186~187°C (エタノール+水), 文献値²²⁾ 190°C)。〔1c〕(bp 100~101°C/14 Torr, 文献値²³⁾ 75~76°C/7 Torr), 〔1g〕(mp 77~78°C (ヘキサン+ベンゼン), 文献値²⁴⁾ 74~75°C), および〔1i〕(mp 55°C (エタノール+水), 文献値²⁵⁾ 55°C) は四塩化炭素中で, それぞれシクロヘキセン, ケイ皮酸エチル, およびコハク酸ジエチルに臭素を反応させて合成した。〔1d〕はシクロヘキセンと塩化スルフルルとから合成した (bp 57~58°C/10 Torr, 文献値²⁶⁾ 79~80°C/22 Torr)。〔1e〕は氷酢酸中でコレステロールに臭素を付加させて合成した (mp 108~109°C (エタノール), 文献値²⁷⁾ 124~125°C)。〔1f〕はスチレンと臭素-ジオキサソニウム錯化合物とから合成した (mp 73~74°C (メタノール+水), 文献値²⁸⁾

73~74°C)。

3.2.2 β -ハロニトロアルカン〔2〕の合成: 一般に〔2〕は β -ニトロアルコールを塩化チオニルまたは臭化チオニルでハロゲン化して得た。 β -ニトロアルコールは 2-ニトロ-1-フェニル-1-プロパノールをベンズアルデヒドとニトロエタンとから直接得た¹³⁾以外に対応する β -ニトロアルコールの酢酸エステルを酸加水分解して合成した。 β -ニトロアルコールの酢酸エステルは *threo*-1-アセトキシ-1,2-ジフェニル-2-ニトロエタンを *trans*-スチルベンと硝酸アセチルとの反応²⁹⁾で得た以外 Norris ら³⁰⁾の方法を参考にして図式 2 にしたがって, 2-ニトロプロパンのリチウム塩と対応する置換ベンジリデン=ジアセター³¹⁾との反応で合成した。

1-(*p*-ブromoフェニル)-2-メチル-2-ニトロプロピルアセター
の合成: *p*-ブromoベンジリデン=ジアセター 14.4g (50 mmol) をジメチルスルホキシド (DMSO) 150 cm³ に懸濁した 2-ニトロプロパンのリチウム塩 9.5g (100 mmol) 中にかきまぜながら添加し室温で3日間反応させた。反応液を大量の水に注ぎ, 沈殿を濾取して十分に水洗した。風乾したのちエタノールから再

- 20) R. E. Buckles, J. M. Bader, R. J. Thurmaier, *J. Org. Chem.*, **27**, 4523(1962).
21) W. C. Kray, Jr., C. E. Castro, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4603(1964).
22) S. J. Cristol, R. S. Bly, Jr., *ibid.*, **82**, 142(1960).
23) H. R. Snyder, L. A. Brooks, "Organic Syntheses", Coll. Vol. II, p. 171(1943).
24) T. W. Abbott, D. Althousen, "Organic Syntheses", Coll. Vol. II, p. 270(1943).
25) R. J. Strunk, P. M. DiGiacomo, K. Aso, H. G. Kuivila, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2849(1970).
26) M. S. Kharash, H. C. Brown, *ibid.*, **61**, 3432(1939).
27) I. Heilbron, H. M. Bunbury, "Dictionary of Organic Compounds", Vol. 2, Eyre and Spottiswoode Ltd., London (1965) p. 702.

- 28) A. V. Dombrovskii, *Zh. Obshch. Khim.*, **24**, 610 (1954); *Chem. Abst.*, **49**, 5484(1955).
29) 福永公寿, 有合化, **34**, 980(1976).
30) D. J. Freeman, P. J. Newcombe, R. K. Norris, *Aust. J. Chem.*, **29**, 327(1976); 電子求引性基を置換したベンジリデン=ジアセターは 2-ニトロプロパンのリチウム塩と反応したがナトリウム塩とは反応しなかった。また, ベンジリデン=ジアセターは 2-ニトロプロパンのリチウム塩と反応することを Norris らは報告しているが追試の結果では反応しなかった。Shechter らはニトロアルカンのアルカリ金属塩の電子スペクトルから, リチウム塩の C-N 結合の二重結合性がナトリウムやカリウム塩のそれよりもっとも大きいことを示しており (M. Fukuyama et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4689(1970)), ジアセターおよび 2-ニトロ-1-プロパニドアニオンの微妙な電荷状態が, この反応に影響していることが想像される。
31) S. Yamada, I. Chibata, R. Tsurui, *Pharm. Bull.*, **2**, 62(1954).

結晶して無色砂状結晶を得た。収量 10.1 g (収率 64%)。mp 94~95°C (文献値³⁰⁾ 96°C)。

1-(*p*-プロモフェニル)-2-メチル-2-ニトロ-1-プロパノールの合成: メタノール 100 cm³ に塩化水素ガスを吹き込んで飽和させたのち, 1-(*p*-プロモフェニル)-2-メチル-2-ニトロプロピルアセタート 6.32 g (20 mmol) を溶解させ, 5時間煮沸還流させた。大量の水-水に注ぎ, 析出した結晶を濾取して水洗した。風乾したのち石油エーテルから再結晶して無色砂状結晶を得た。収量 4.7 g (収率 86%)。mp 100~102°C (文献値³⁰⁾ 98~99°C)。

1-クロロ-2-メチル-2-ニトロ-1-(*p*-プロモフェニル)プロパン [2e] の合成: 1-(*p*-プロモフェニル)-2-メチル-2-ニトロ-1-プロパノール 6.63 g (24 mmol) を脱水ベンゼン 60 cm³ に溶かして蒸留する。水分とともに共沸して留出するベンゼンを 20 cm³ ほど留去したのち, 放冷して DMF 0.8 cm³ と塩化チオニル 3.0 g (25 mmol) を添加し, 12時間煮沸還流した。放冷後, 氷-水に注ぎ, ベンゼン層を分離して2回水洗したのち無水硫酸ナトリウムで乾燥し, 溶媒を減圧留去したのちの残留物を減圧蒸留して bp 164~165°C/6 Torr の留分を集めた。収量 5 g (収率 72%)。mp 65~66°C。

以上の代表例のようにして得られた [2] の物性値を以下に示す。

[2a]: mp 166~167°C (メタノールから再結晶)。

IR(KBr)(cm⁻¹): 1555, 1365(ν_{NO_2})

NMR(CDCl₃) δ (ppm): 5.81(1 H, d, $J=11.94$ Hz, CHBr), 6.08(1 H, d, $J=11.94$ Hz, CHNO₂), 7.1~7.5(10 H, m, 2 C₆H₅)

[2b]: mp 124~125°C (メタノールから再結晶)。

IR(KBr)(cm⁻¹): 1560, 1370(ν_{NO_2})

NMR(CDCl₃) δ (ppm): 5.79(1 H, d, $J=11.94$ Hz, CHCl), 5.96(1 H, d, $J=11.94$ Hz, CHNO₂), 7.1~7.6 (10 H, m, 2 C₆H₅)

[2c]: bp 67~68°C/3 Torr。

IR(nujol)(cm⁻¹): 1570, 1370(ν_{NO_2})

NMR(CDCl₃) δ (ppm): 1.49(3 H, s, CH₃), 1.73(3 H, s, CH₃), 5.60(1 H, s, CHBr), 7.40(4 H, bs, C₆H₄)

[2d]: bp 145~147°C/5 Torr, mp 61~62°C。

IR(KBr)(cm⁻¹): 1560, 1340(ν_{NO_2})

NMR(CDCl₃) δ (ppm): 1.49(3 H, s, CH₃), 1.73(3 H, s, CH₃), 5.57(1 H, s, CHCl), 7.39(4 H, bs, C₆H₄)

[2e]: bp 164~165°C/6 Torr, mp 65~66°C。

IR(KBr)(cm⁻¹): 1540, 1340(ν_{NO_2})

NMR(CDCl₃) δ (ppm): 1.49(3 H, s, CH₃), 1.73(3 H, s, CH₃), 5.57(1 H, s, CHCl), 7.39(4 H, bs, C₆H₄)

[2f]: mp 118~119°C (メタノールから再結晶) (文献値¹¹⁾ 126°C)。

IR(KBr)(cm⁻¹): 1550, 1350(ν_{NO_2})

NMR(CDCl₃) δ (ppm): 1.55(3 H, s, CH₃), 1.79(3 H, s, CH₃), 5.69(1 H, s, CHCl), 7.5~7.8(4 H, m, C₆H₄)

[2g]: bp 124~125°C/4 Torr。

IR(Neat)(cm⁻¹): 1520, 1320(ν_{NO_2})

NMR(CDCl₃) δ (ppm): 1.29(3 H, d, CH₃), 5.07(1 H, d, $J=10.2$ Hz, CHCl), 5.25(1 H, d, $J=10.4$ Hz, CHNO₂), 7.35~7.60(4 H, m, C₆H₄)

3.2.3 vic-ジニトロ化合物 [6] の合成: *dl*-1,2-ジニトロ-1,2-ジフェニルエタン *dl*-[6] および *meso*-[6] は既報の方法¹⁷⁾により合成した。

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, IR スペクトル, および NMR スペクトルにより同定した。記載した融点および沸点はすべて未補正である。また既知化合物についてはできるだけ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 反応操作

3.4.1 [1] と硫化ナトリウムとの反応: 粉末にした硫化ナトリウム九水合物 10.8 g (45 mmol) を 15 mmol の [1] を DMF 20 cm³ に懸濁または溶解した溶液に室温で一度に加えた。室温で1時間かきまぜたのち反応液を大量の水-水に注いだ。生成物をエーテルで抽出し, エーテル層をとって水洗したのち無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。エーテルを留去した残留物を再結晶または蒸留により精製した。実験4では反応系にさらに 18-クラウン-6 を 2.6 g (10 mmol) 添加して反応を行なった。結果は表1にまとめた。

表に記載した収率は単離精製した生成物に対するものと, 化合物によってはキャリアーガスとしてヘリウム, 充填剤として Tenax GC を充填したステンレススチール製カラム (2 m \times 3 mm) を用いた GLPC により未反応物と生成物の各ピークの面積比から収率を測定したものである。カラム温度はそれぞれ *meso*-[1a]: 252°C, *dl*-[1a]: 249°C, *meso*-[1b]: 250°C, [1c]: 115°C, [1d]: 135°C, [1f]: 150°C, [1g]: 240°C とした。

3.4.2 β -ハロニトロアルカン [2] と硫化ナトリウムとの反応: 粉末にした硫化ナトリウム九水合物 3.6 g (15 mmol) を 5 mmol の [2] を DMF 15 cm³ に溶解した溶液に加えて室温で3時間反応させた。生成物の処理は [1] の反応の場合とまったく同様にした。反応の結果を表2に示す。GLPC 分析を行なった反応系ではそれぞれ [2] を 1 mmol, 硫化ナトリウムを 2.5 mmol, DMF を 50 cm³ 使用して反応を行なった。分析カラム温度をそれぞれ [2a]: 250°C, [2c], [2d], [2e]: 195°C とした以外は [1] の場合と同様である。

3.4.3 β -ハロニトロアルカン [2] と各種還元試薬との反応: [2] と各種還元試薬との反応はつぎに示す反応方法で行なった。反応物の処理は 3.4.1 および 3.4.2 の場合とほぼ同様にした。GLPC の分析条件も各基質に対して 3.4.1 および 3.4.2 に記載したとおりである。

塩化スズ(II): 基質 1 mmol, SnCl₂ 0.78 g (4.1 mmol), エタノール 7 cm³ の混合液を 0.5 時間煮沸還流し, 反応液を冷却下で 1 mol \cdot dm⁻³ の水酸化ナトリウム水溶液 20 cm³ でトリチュレートしてからエーテル抽出した。

亜ジチオン酸ナトリウム: Na₂S₂O₄ 0.87 g (5.0 mmol) をヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPA) 7 cm³ に溶解し, 紫外線ランプからの光を外部照射しながら基質 1 mmol を加え, 24 時間室温で反応させた。エタノール溶媒の場合は 7 cm³ のエタノール中で3時間煮沸還流した。

2-ニトロプロパンのリチウム塩: アルゴン雰囲気中で (CH₃)₂C=NO₂-Li⁺ 0.29 g (3 mmol) を DMF の 20 cm³ に懸濁しておき, 基質 1 mmol を加えて室温で5時間反応させた。

カルシウムアマルガム: アルゴン雰囲気中で粒状カルシウム

0.32 g (8 mmol) を HMPA 5 cm³ に分散させ、HgCl₂ 0.675 g (2.5 mmol), DMF 1 cm³, HMPA 5 cm³ の混合溶液を加えたのち室温でカルシウムが灰色のスラリーになるまで1日かきまぜた。基質 2.5 mmol を投入してアルゴン雰囲気下で室温で12時間反応させた。

ナトリウムアマルガム：ナトリウム含量 3% の Na/Hg 4.6 g (ナトリウム 6 mmol) を HMPA 10 cm³ に分散させ、基質 1 mmol を加えたのち室温で1日反応させた。

その他、アルミニウムイソプロポキシド、トリプチルスズ水素化合物、塩化チタン(II)などの還元試薬との反応も試みたが円滑に反応が進行しなかった。

3.4.4 立体化学的研究を目的とした *meso*-[1a], *dl*-[1a], *meso*-[6], *dl*-[6], [2a], および [2b] と硫化ナトリウムまたは塩化スズ(II)との反応：基本的には 3.4.3 および 3.4.4 の実験操作とほぼ同様にして反応を行なったが、未反応物を残さないようにするため還元試薬を基質 1 mmol に対し 5 mmol 使用し、反応時間も硫化ナトリウムで5時間、塩化スズ(II)では1時間とした。硫化ナトリウムによる反応液は 10 wt% 硫酸水溶液に、また塩化スズ(II)による反応液は 1 mol·dm⁻³ の水酸化ナトリウム水溶液のそれぞれ 25 cm³ に注ぎ、ジエチルエーテルで抽出したのちエーテル溶液を無水硫酸ナトリウムで脱水し、エーテルを減圧留去した全残留物をエタノールで希釈して 1 dm³ とし、その溶液をさらにエタノールで適当に希釈して生成物 ([3a]) 中の *cis*, *trans*-異性体比を吸光度定量した。定量は 295 および 320 nm の波長での吸光度 (それぞれ E_1 , E_2) を測定し、次式からそれぞれ *cis* および *trans*-異性体濃度 (それぞれ C_{cis} , C_{trans}) を求めることにより行なった。

$$C_{cis} = \frac{16300 E_1 - 27000 E_2}{8.124 \times 10^7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$C_{trans} = \frac{7800 E_2 - 1700 E_1}{8.124 \times 10^7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

なお、すべての実験条件下で [3a] の *cis*-体から *trans*-体への異性化は起こらない (2% 以下) ことを確認した。

結果は表 4 にまとめた。

3.4.5 芳香族ニトロ化合物存在下での *meso*-[1a], [2b, c, e], および *meso*-[6] と硫化ナトリウムとの反応：25°C の恒温浴に浸した反応フラスコに 1 mmol の基質とそれに対して約 20~100 mol% の *p*-ジニトロベンゼンまたはニトロベンゼンを添加し、DMF (7 cm³) に溶解させる。硫化ナトリウム九水合物 0.84 g (3.5 mmol) を加え、25°C でかきまぜながら7分間反応させたのち反応液を 25 cm³ の 10 wt% 硫酸水溶液に注ぎ、ベンゼンで抽出しベンゼン層をとって無水硫酸ナトリウムで脱水後、適当に濃縮したのち GLPC 分析した。

分析条件は 3.4.1 および 3.4.2 に記載したのと同じである。また [2d] および [2e] と硫化ナトリウムとの反応では光や空気 (酸素) の影響をみるため紫外線ランプからの光を外部照射しながら空気中で反応させたり、暗室中でフラスコをアルミニウムホイルでおおい完全に光を遮断し、アルゴン雰囲気での反応も試みた。結果は表 5 にまとめた。

本研究に関していろいろ御助言をいただいた福山大学薬学部山口八郎教授ならびに広島大学工学部小倉文夫教授に感謝の意を表します。

Formation of Alkenes from Vicinal Dihalides and β -Halo Nitroalkanes by Elimination Reactions with One-electron and Two-electron Reducing Agents

Kimitoshi FUKUNAGA*, Akihiko OKAMOTO** and Makoto KIMURA

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

** Oshima National Mercantile Marine College; Komatsu, Oshima-
cho, Oshima-gun, Yamaguchi 742-21 Japan

Reactions of vicinal dihalides [1a, c~f] with sodium sulfide in DMF at room temperature afforded halogen-free alkenes in good yields. Several β -halo nitroalkanes [2a~f] were prepared and treated with sodium sulfide in DMF. β -Halo- β -(substituted phenyl)nitroalkanes [2c, d, g] gave α -haloalkenes [4c, d] or α -nitroalkene [5g] via the E2-anti elimination mechanism. When [2c, d, g] were allowed to react with mild reducing agents such as tin(II) chloride, amalgamated calcium, amalgamated sodium, and sodium dithionite, however, synchronous elimination of the nitro group and the halogen atom took place via the elimination radical chain (E_{RC}) mechanism to produce halogen- and nitrogen-free alkenes [3c, d~f]. The reducing agents which gave [3] and [4] from [2] were found to belong to one-electron and two-electron reducing agents, respectively, generalized by Mathai et al.