

N-ク ロ ル ア ミ ン の 化 学

Chemistry of N-chloramines

浅原 照三*・大谷 規隆*・妹尾 学*

Teruzo ASAHARA, Noritaka OOTANI, Manabu SENŌ

N-クロルアミンは19世紀末に発見されて以来、多くの人々によって研究されてきたが、とくに最近電気陰性度の共に大きな塩素と窒素の結合が示す種々の反応性が再び注目を集めている。ここでは、はじめに N-Cl 結合の切断の形式の違いによるさまざまな反応を紹介し、次に N-クロルアミンを用いる重合反応について述べる。とくに N-クロルアミンは非常に連鎖移動定数が大いと考えられるので、われわれの研究室の一つの中心テーマであるラジカルテロメリゼーションへの応用を考察する。

1. N-クロルアミンの合成と物性

(1) N-クロルアミンの合成

N-クロルアミンの合成には相当するアミンに陽性塩素を作用させればよい。N-クロルアルキルアミンの合成法には大別して次の三つがある。

(1) アルキルアミンを炭酸水素ナトリウム溶液に溶かし、塩素ガスを吹き込む方法¹⁾。これは N,N-ジクロルアルキルアミンおよび N-クロルジアルキルアミンの合成に有用である。

(2) アルキルアミン水溶液に次亜塩素酸ナトリウム水溶液を作用させる方法。これはすべての N-クロルアルキルアミンに有用であるが、N-クロルモノアルキルアミンの合成には、相当するアミンの塩酸塩を用いる方が収率はよい。

(3) アルキルアミンに t-ブチルハイポクロリド²⁾あるいは N-クロルサクシニイミド³⁾を作用させる方法。

その他の方法としては、N置換アミノトリメチルシランに塩素ガスを作用させる合成法がある⁴⁾。

(2) N-クロルアミンの物性

N-クロルアミンは一般に不快臭を有し毒性がある。またアルキル基が小さくなると爆発性に豊み、合成あるいは反応の際にはかなりの注意を必要とする。

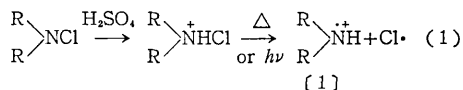
N-クロルアルキルアミンは一般に紫外領域に吸収を示し、分子吸光係数は 250~420 である。吸収位置は N,N-ジクロルアルキルアミンでは 310 m μ 付近、N-クロルジアルキルアミンでは 275 m μ 付近、N-クロルモノアルキルアミンでは 265 m μ 付近である。赤外領域では N-Cl 伸縮振動による特有な吸収がみられ、N,N-ジクロルアルキルアミンでは 500~600 cm⁻¹ に一般に二つのピークに分かれる吸収がある。N-クロルジアルキルアミンでは 590~650 cm⁻¹ に一つの吸収を示し、アルキル基が大きくなるに従って短波長側に移動する。N-クロルピ

ペリジン類では 660~680 cm⁻¹ にエカトリアル N-Cl 伸縮、および 610 cm⁻¹ 付近にアクシャル N-Cl 伸縮の二つの吸収がみられる⁵⁾。N-クロルモノアルキルアミンでは 620~680 cm⁻¹ の N-Cl 伸縮吸収のほか 3200~3300 cm⁻¹ に N-H 伸縮による吸収がある。N-クロルモノアルキルアミンの N-H の NMR は約 4.5 ppm にブロードな吸収を示すが、濃度変化あるいは不純物の存在によって大きく移動する。

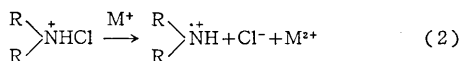
2. N-クロルアミンの反応

(1) アミニウムラジカルあるいはアミノラジカルを経る反応

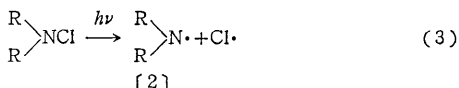
N-クロルジアルキルアミンは硫酸中では塩を形成しているが、これは光あるいは熱によってアミニウムラジカル〔1〕を生成すると考えられている。また



鉄(II)あるいは銅(I)などの酸化還元触媒の存在でやはりアミニウムラジカルを生成する⁶⁾⁷⁾。



一方、遊離の N-クロルアミンに光照射するか⁸⁾、酸化還元触媒を作用させる⁹⁾と、アミノラジカル〔2〕を生成する。

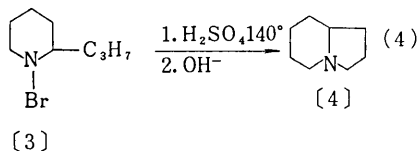


これらのラジカルは、N-クロルアミンの構造あるいは反応条件によって、次に示すように種々の反応を行なう。

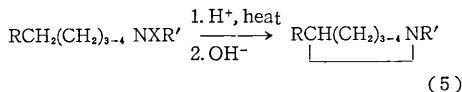
1) Hofmann-Löffler 反応 (分子内水素引抜反応)

A. W. Hofmann は 1883 年に 1-ブロム-2-プロピルピペリジン〔3〕を硫酸中で加熱すると三級アミンが得られることを報告したが¹⁰⁾、その生成物の構造は後に K. Löffler らによってオクタヒドロインドリジン〔4〕と同定された¹¹⁾。

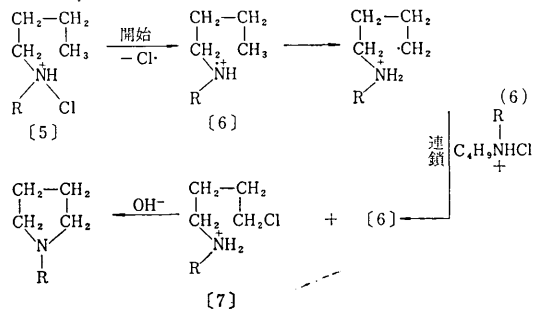
* 東京大学生産技術研究所 第4部



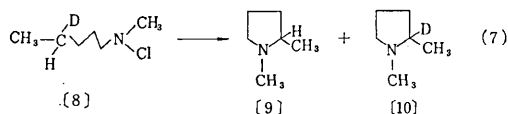
この反応はさらに種々の N-クロルアミンに拡張され、ピロリジンあるいはピペリジン誘導体の合成法として確



立している¹²⁾。S. Wawzonek ら¹³⁾はこの反応を詳しく検討し、次のような機構を提出した。N-クロルアミンは



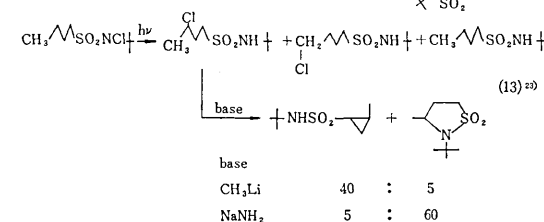
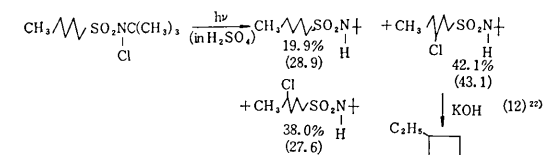
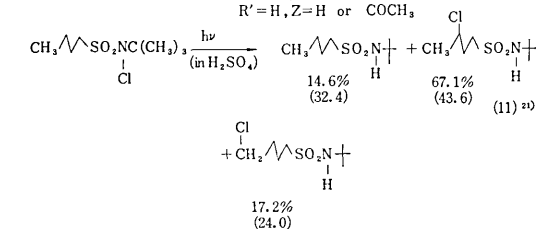
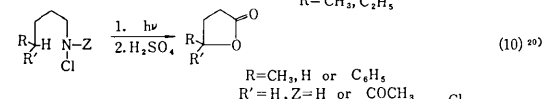
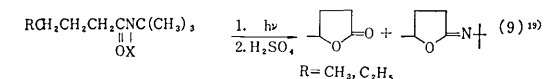
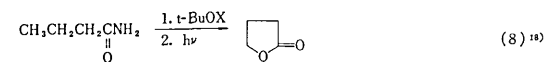
まず酸と塩〔5〕をつくり次に熱や光⁷⁾あるいは過酸化水素などの他の開始剤¹³⁾の作用によってホモリティックに分解し、アミニウムラジカル〔6〕と塩素原子となる。アミニウムラジカルは分子内アルキル基の δ 位置水素を選択的に引き抜き炭素ラジカルを生成し、これが連鎖的に〔5〕から塩素を引き抜き塩化アルキルアンモニウムイオン〔7〕となり、かつ〔6〕を再生する。〔7〕は塩基の作用で閉環し、ピロリジン誘導体となる。この機構は種々の実験事実によって支持されている。たとえば、N-クロルジエチルアミンの K_b は 1.06×10^{-13} であることから¹⁴⁾、N-クロルアミンは硫酸強酸性溶液中ではほぼ完全に塩を形成していると推定されること、開始剤の存在しない系を冷暗所に置くと反応が起こらないこと、また N-クロルジ-*n*-ブチルアミンの硫酸中光反応で 4-クロルジ-*n*-ブチルアミンの単離が可能であること¹⁵⁾ などはすべて上の機構の正当性を示すものである。さらに E. J. Corey らの研究によりこの機構は決定的なものとなされた⁷⁾。彼らは (-)N-メチルペンチルアミン-4-d〔8〕などを用いて、立体化学、同位体効果、開始機構、禁止効果、触媒などについて検討した。〔8〕からの生成物は〔9〕と〔10〕であるが、両者とも光学不活性である。また〔9〕と〔10〕との生成速度比は $k_H/k_D = 3.54$ で、同位体効果がみられる。この系に酸素あるいは N-クロ



ルジエチルアミンなどの炭素ラジカル捕捉剤を加えると反応の進行は阻害され、逆に開始剤および禁止剤の存在しない系に、レドックス触媒である塩化鉄(II)を加えると暗所でも容易に反応が起こる。また δ 水素の引き抜きの容易さは三級 > 二級 > 一級の順になり、一般のラジカルの水素引抜傾向と同様であることを示している。N-クロルアミン硫酸塩自体は紫外可視領域に顕著な吸収を示さないで、光照射の場合の開始種については二、三の議論がなされており、たとえば硫酸中でもきわめて微量にある遊離のクロルアミンがホモリティックに分解し、すぐに硫酸と作用してアミニウムラジカルを生成するという説⁷⁾、あるいは N-クロルアミンと硫酸とのイオニック副反応で生じる N,N-ジクロルアミンが真の開始種であるという説がある¹⁶⁾。

N-クロルモノアルキルアミンからは、同様にしてピロリジンが得られる¹⁷⁾。また硫酸が存在しない場合にも光あるいはレドックス的に反応が開始され、同様の生成物を与える。しかしこの場合には δ 水素引き抜きの選択性は落ちるようである。

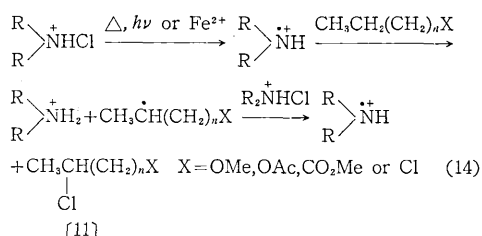
この反応は種々のクロルアミンについて応用されている。N-ハロカルボキシアミドおよび N-ハロスルホンアミドについての実験例を下に示しておく。



これらの反応はいずれも Wawzonek の機構が進むと考えられるが、硫酸中でない場合には中間体としてアミノラジカルが考えられる。

2) 分子間水素引反復

Hofmann-Löffler 反応と同様な条件で、分子内水素引き抜きの起こらないような N-クロルアミン、たとえば N-クロル-ジメチルアミンを用いると、生じるアミニウムラジカルは他のアルカンから水素原子を引き抜く。そして同様な連鎖反応が起こり、末端メチル基の隣りのメ



(11)

チレンに塩素の置換した生成物 [11] が得られる。N-ブロムアミンでも同様な反応が起こり、臭化アルキルが生成する。この反応の一例を表 1 に示す²⁴⁾。この反応機構に対して Tanner らにより反論がなされたが²⁵⁾、Spanwick らの速度論的研究から上記の機構の正当性が再確認されている²⁶⁾²⁷⁾。

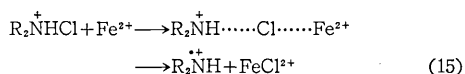
表 1 N-ハロアミンによる 1-置換ブタンおよびヘキサンのハロゲン化

反応試剤	異性体分布 (%)
(CH ₃) ₂ N ⁺ HCl/Fe ²⁺ Cl ₂ , H ₂ SO ₄ /HOAc	Cl-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ trace 6.6 87.7 5.4
	4.3 17.8 48.8 29.1
(CH ₃) ₂ N ⁺ HCl/Fe ²⁺	Cl-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ — trace 6.8 19.4 71.6 2.2
	(CH ₃) ₂ N ⁺ HBr/Fe ²⁺ — trace 4.7 19.8 73.0 2.2
(CH ₃) ₂ N ⁺ HCl/Fe ²⁺ Cl ₂ /CCl ₄	CH ₃ OCO-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ — 13.3 79.9 6.7
	3.5 26.9 42.5 26.7
(CH ₃) ₂ N ⁺ HCl/Fe ²⁺ Cl ₂	CH ₃ OCO-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ — 0.9 4.7 19.2 72.2 2.9
	1.8 9.4 21.3 23.9 26.5 17.2

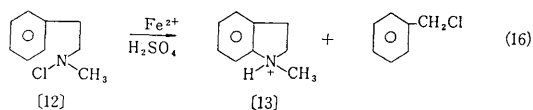
3) 芳香族化合物のアミノ化反応

N-クロルジアルキルアミンを芳香族化合物と反応させると、N,N-ジアルキル芳香族アミンが生成する。この反応は二つの研究グループによって独立に研究された。Bock と Kompa は硫酸中熱あるいは光照射によって反応を行ない、熱反応の場合には Na₂SO₄, CuCl, NiCl₂, FeSO₄·H₂O あるいは HgCl が存在すると生成物の収率が增大する²⁸⁾ことを明らかにし、クロルベンゼン、ベンゼン及びトルエンの相対速度比は <0.1 : 1 : 9.3 となることを示した。光反応の方がわずかに収率はよく、トルエンに対する配向性は熱反応 (CuCl 存在) では o : m : p = 21 : 46 : 33, 光反応では 9 : 53 : 38 である。反応機構については深くふれてはいないが、アミノ化剤

は恐らくアミニウムラジカルあるいはナイトレニウムイオンであろうとしている。一方 Minisci らは主に FeCl₂ を用いたレドックス系での反応を研究している。彼らはヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン-o-スルホン酸および N-クロルジメチルアミン硫酸塩との反応性の比較からラジカル機構を推定し²⁹⁾、さらにベンゼンに対する m-キシレン、トルエン、クロルベンゼンなどの相



対速度比を求め、Bock らの結果とほぼ同様な値を得ている。また、トルエンとの反応では、副反応として塩化ベンジルを生成する (恐らく Hofmann-Löffler 反応と類似の機構で進むと思われる) が、N-クロルアミンのアルキル基がかさだかになるにしたがって塩化ベンジルの生成が増大することを示している³⁰⁾。この反応の応用例として N-メチル-2-フェニル-N-クロルアミン [12] を硫酸中 FeCl₂ で処理するとインドリン [13] が生成する³¹⁾。この副反応として塩化ベンジルを得るが、これは β 開裂



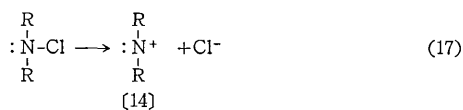
によりベンジルラジカルの生成によると説明している。この開裂の起こらない N-メチル-3-フェニルプロピル-N-クロルアミンでは収率よく N-メチルテトラヒドロキノリンを得ることができる。芳香族のラジカルのアミノ化の反応に関する報告は数多く出されているが、依然その機構は十分には解明されていない。今後の明確なる実験事実の報告が期待される。

4) オレフィンに対する付加反応

この問題については N-クロルアミンを用いる重合反応の項で詳しく述べることにする。

(2) ナイトレニウムイオンを経る反応

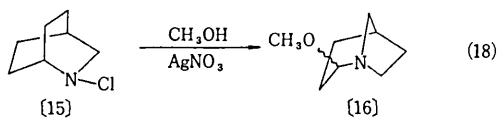
N-クロルアミンは加溶媒分解で、ナイトレニウムイオン [14] を生成すると考えられている³²⁾。2 価の電子不足の不安定中間体であるナイトレニウムイオンは、3 価の電子不足中間体のカルボニウムイオンと対比することができ、カルボニウムイオンと同様な反応が予想される。



(14)

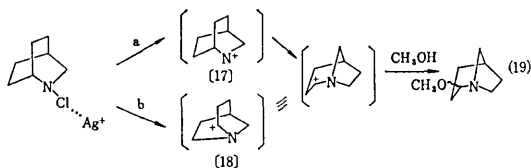
1) Wagner-Meerwein 転位類似の反応

Wagner-Meerwein 転位はカルボニウムイオンにフェニル基やアルキル基が、多くの場合橋かけ構造をとって転位する反応であるが、Gassman らの研究によって N-クロルアミンも類似の反応を示すことが明らかにされた。2-クロル-2-アザビシクロ [2.2.2] オクタン [15] を

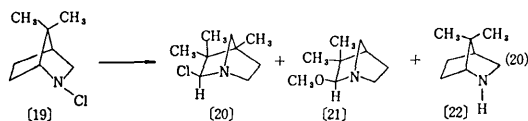


硝酸銀存在下にメタノール中で分解すると、2-メトキシ-1-アザビシクロ [3.2.1] オクタン [16] が得られる³³⁾。

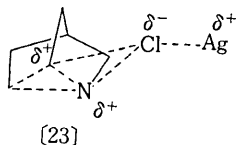
[16] の生成する機構としては、(a) 銀イオンによって塩素アニオンが脱離しナイトレニウムイオン [17] が生じ、アルキル基の転位の後、溶媒の親核的付加が起る機構、(b) 銀イオンによる塩素の脱離とアルキル基の転位が協奏的に起りカルボニウムイオン [18] が生じる機構が考えられる。さらに詳しく 4.7.7-トリメチル-2-クロ



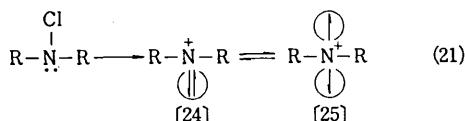
ル-2-アザビシクロ [2.2.1] ヘプタン [19] の加溶媒分解が調べられた³⁴⁾³⁵⁾。[19] のメタノール中 70° での反応では、[20]、[21] 及び [22] が、59、20 及び 7% の収率で得られる。この系に過塩素酸銀を加えると、室温でも



反応は 2×10^3 倍加速され、[20]、[21] 及び [22] が、77、8 及び 4% の収率で生成する。また、銀イオンが存在するにもかかわらず塩化銀の析出はあまりみられず、しかも含塩素化合物 [20] の収率が増加し、メトキシ化合物 [21] が減少していることは注目に値する。反応加速現象から遷移状態における溶媒和が銀塩存在下ではそれほど重要でないこと、[21] の収率減少は立体的に溶媒の配向が制限されているという仮定から、[23] のよう

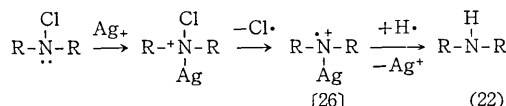


な遷移状態が提出されている³⁵⁾。N-クロルアミンがメタノールリシスでヘテロリティックに開裂し生成するナイトレニウムイオンは [24] のような一重項で表わされるが、この寿命が十分長ければ [25] のような三重項となりう

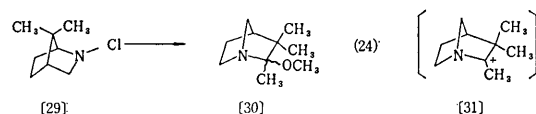
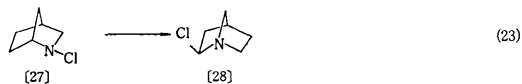


るであろう³²⁾。一般にハロゲン原子のような重元素をもつ溶媒中では電子スピンの遷移が促進される³⁶⁾。[19] のメタノールリシスで四塩化炭素、クロロホルムあるいはブ

ロモホルムを加えると、[20] 及び [21] の収率は極端に下がり、[22] の収率は増大する。たとえば、メタノール: ブロモホルム = 1: 1 では、[20]、[21] および [22] は ~1、極微量および 45% となる³⁷⁾。三重項のナイトレニウムイオン [25] は、アミニウムラジカルと同様きわめて水素引抜能が大きいと考えられるから、[22] は三重項ナイトレニウムイオンを経由して生成すると考えることができる。しかし [22] の生成に関してはアミニウムラジカル類似の機構 [26] による説明も可能であるし、溶媒和された三重項ナイトレニウムイオンが溶媒和され

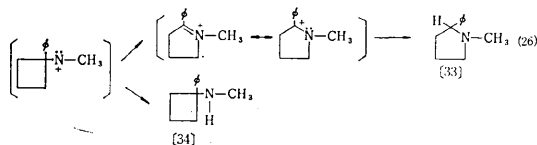
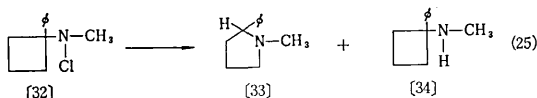


た一重項ナイトレニウムイオンより安定である保証もないので、より明確な実験事実が期待される。同様な反応が、2-クロル-2-アザビシクロ [2.2.1] ヘプタン誘導体について研究されている³²⁾³⁵⁾。[29] の場合には [30] の

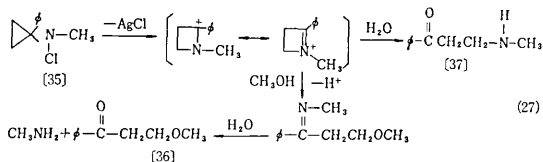


み生成するが、中間体である [31] が安定三級カチオンであるため、 Cl^- は銀イオンによって完全に脱離し、溶媒の付加によって [30] のみ生成すると考えられている。

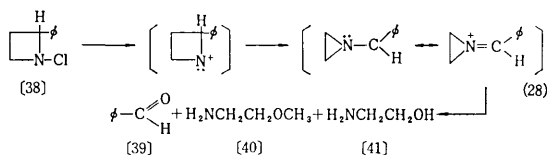
環内にヘテロ原子を含まない脂環式一級アミンについて、亜硝酸でジアゾ化して窒素放出によるカルボニウムイオン生成を経て環の拡大あるいは縮小が起こる反応は、Demjanow 転位として知られているが、N-クロルアミンでも同様な反応が起こる。1-フェニル-N-クロル-N-メチルシクロブチルアミン [32] をトリフルオル酢酸銀の触媒のもとにメタノールリシスを行ない、ナトリウムメトキドによる中和後水素化ホウ素ナトリウムで還元すると、環に窒素を含んだ [33] および出発物質であるアミン [34] とが収率 36 および 24% で得られる³⁸⁾。[33] は一重項ナイトレニウムイオンに隣接した炭素環が開裂した転位生成物であり、[34] は三重項ナイトレニウムイオンによる水素引抜生成物と考えられる。



1-フェニル-N-クロル-N-メチルシクロプロピルアミン [35] の場合には [36] (85%), [37] (7%) 及びメチル



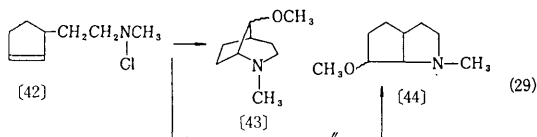
ルアミン (80%) が得られる³⁹⁾. 一方環内に窒素を含んだ N-クロル-2-フェニルアゼチジン [38] のメタノーリシスでは、環の縮小が予想されるが、三員環生成物は安定に単離することはできず、反応溶液を加水分解中和し、塩化ベンゾイルを作用させて反応生成物の同定を行



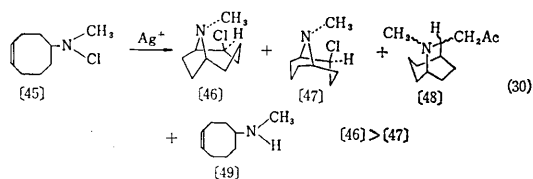
なっている。すなわち、ベンズアルデヒド [39] (2,4-ジニトロフェニルヒドラジン誘導体として単離)、[40] のベンズアミド体および [41] のベンゾエート-ベンズアミド体がそれぞれ 67, 39 および 7% の収率で得られる³⁸⁾.

2) ナイトレニウムイオンの分子内オレフィンへの付加反応

カルボニウムイオンが分子内二重結合に付加する反応はよく知られているが、N-クロルアミンでも同様の反応が起こる。[42] のメタノーリシスを行なうと、8-メトキシ-2-メチル-2-アザビシクロ [3.2.1] オクタン [43] が硝酸銀の有無によらず得られ、[44] は生成しない⁴⁰⁾.



この反応生成物からは反応中間体としてナイトレニウムイオンを推定できるが、この型の反応に関しては反論がある。N-クロル-N-メチルシクロ-オクト-4-エナミン [45] をアセトン中で分解するとビシクロ脂環化合物は得られず、もとのアミン [49] のみ生成する。過塩素酸

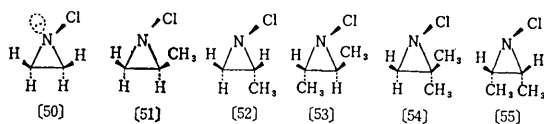


銀存在下アセトン中での分解では、[46] 及び [47] が得られ、しかも銀塩の量が多くなると [46]、[47] の収率は増し、また [48] を生成する。また硫酸第一存在下メタノール中では [46]、[47] および [49] (16 : 5 : 33) を、4M 硫酸一酢酸中では [46]、[47] および [49] (16 : 26 :

trace) を生じる。これから、銀塩の存在しない系においては、N-Cl 結合のホモリテックな分解によるアミノラジカル生成及びそれによる分子間水素引抜反応が起こり、銀塩の存在する系では、アミニウムラジカル類似の中間体 [26] による分子内二重結合付加が起こると推定している⁴¹⁾.

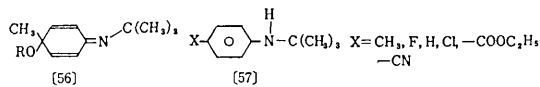
3) ナイトレニウムイオンを経ると考えられる他の反応

最近、Woodward-Hoffman によって提出された分子軌道の対称性と反応の選択性に関する理論によれば、シクロプロピルカチオンの electrocyclic reaction は、熱的には disrotatory に開環し⁴²⁾、2,2,3,3-テトラ置換シクロプロピルトシレートについて実験的にも確かめられている⁴³⁾. N-クロルアジリジン誘導体の分解がもしナイトレニウムイオンを経由するならば、等電子的なシクロプロピルカチオンと同様な開環が期待できる。次の安定な 6 種の N-クロルアジリジンに対して加溶媒分解速度を UV 吸収の変化で測定したところ、[50] : [51] : [52] : [53] : [54] : [55] = 1 : 15 : 210 : 1 490 : 1 860 : 155 000



が得られた。この結果は disrotatory 開環におけるメチル基の立体効果及び加溶媒分解に際しての協奏的イオン化に対するメチル基の誘起効果を考へて、Woodward-Hoffman 則に実によく一致する。

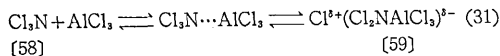
アニリン誘導体の N-クロル化はかなり以前から試みられたが、N-クロルアニリン誘導体は得られず、芳香環の塩素化が起こる。この中間体として N-クロルアニリン誘導体が存在することはほぼ確実である⁴⁵⁾⁴⁶⁾. 各種 N-クロル-N-*t*-ブチル-*p*-置換アニリンの 0.1 N 酢酸-0.1 N 酢酸ナトリウム緩衝エタノール溶液中での加溶媒分解速度は電子吸引置換基によって減少し、log *k* は σ^+ に



対して非常によい直線関係となり、 $\rho = -6.35$ なる値が得られる⁴⁷⁾. また *p*-メチルアニリン誘導体の反応では [56] が単離されているが、すべてのアニリン誘導体についてもとのアニリン [57] が生じ、電子吸引置換基をもつ化合物ほど収量が多い。これらのことから、N-Cl 結合のヘテロリテックな分解によりナイトレニウムイオンが生成し、この陽電荷は芳香環に非局在化しているが、電子吸引性の強い基ほどこの非局在化を妨害し、反応速度の減少をもたらしていると考えられる。

(3) アミドアニオン型中間体を経る反応

トリクロアミン [58] は塩化アルミニウムの作用によって塩素カチオンとアミドアニオン型 [59] の活性種に



分解すると推定されている。[59] の構造はいまだ解明されていないが、カチオンを攻撃しジクロルアミノ基を導入する。

トリクロルアミン-塩化アルミニウムをシクロアルカン⁴⁸⁾、二環式アルカン⁴⁹⁾、三環式アルカン⁴⁹⁾に作用させると、三級炭素にアミノ基が入る(表2)。シクロヘキサンとの反応で、N,N-ジクロルシクロヘキシルアミンが、アダマンタンとの反応でN,N-ジクロル-1-アダマンチルアミンが単離されることは、ジクロルアミドアニオンが攻撃試薬として関与していることを示しており、三級炭素置換体が二級炭素置換体より優先することは、カルボニウムイオンが中間に存在していることを示している。したがって次の反応機構が考えられる。

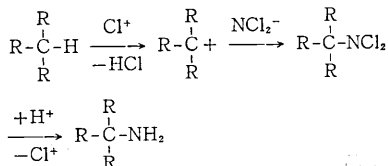
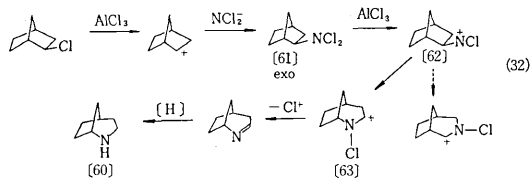


表2 NCl₂-AlCl₃系による環式化合物のアミノ化反応

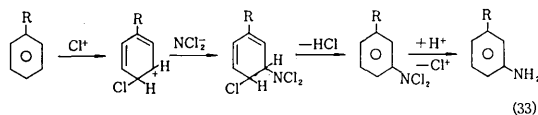
反応物質	生成アミン	収率%
アダマンタン	1-アミノアダマンタン	95
トリメチレンノルボルナン	1-アミノアダマンタン	75
ノルボルナン	exo-2-アミノノルボルナン	39
デカリン	シス-9-アミノデカリン	50
ヒドロインダン	シス-8-アミノヒドロインダン	70
メチルシクロペンタン	1-アミノ-1-メチルシクロペンタン	61
シクロヘキサン	シクロヘキシルアミン	41
	1-アミノ-1-メチルシクロペンタン	49
シクロオクタン	1,3- および 1,4-ジメチル-1-アミノシクロヘキサン	50
メチルシクロヘプタン	1,3- および 1,4-ジメチル-1-アミノシクロヘキサン	50
シス-1,3-ジメチルシクロヘキサン	1,3- および 1,4-ジメチル-1-アミノシクロヘキサン	55
1,4-ジメチルシクロヘキサン	1,3- および 1,4-ジメチル-1-アミノシクロヘキサン	50

この系をハロゲン化アルキルに作用させても同様にアミンが得られる。この場合では、過剰の塩化アルミニウムがハロゲン化物に作用しカルボニウムイオンを与え、それにジクロルアミドアニオンが攻撃すると考えられる⁵⁰⁾。この反応の応用例として、exo-2-クロルノルボルナンより、2-アザビシクロ(3.2.1)オクタン[60]と少量の3-アザ異性体およびexo-2-アミノノルボルナンが得られる⁵¹⁾。アミドアニオンの付加が立体的に有利なexo側からおこり、ジクロル体[61]をつくり、これが塩化アルミニウムの作用によりナイトレニウムイオン[62]となり、さらにイス型構造をとりうようにC₁炭素の転位が起こって[63]が選択的に生成し、これから[60]が

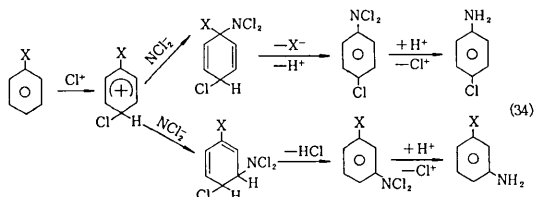


生成する。また、endo-N,N-ジクロル体からは3-アザ体が優先的に生じると考えられる。

N-クロルアミン-塩化アルミニウム系でも芳香族のアミノ化が起こる。Bock と Kompa は各種 N-クロルアミンについてニトロアルカンを溶媒としトルエンとの反応を調べている。前述の光あるいはレドックス系と比較して、*m*-置換体は減少し、かわって *p*-体の収量が増大すると報告している⁵²⁾。一方 P. Kovacic らはトリクロルアミン-塩化アルミニウム系による芳香族のアミノ化を検討している。各種アルキルベンゼンとの反応では、*m*-アミノアルキルベンゼンが収率よくほとんど選択的に得られ、少量の *p*-クロルアルキルベンゼンの生成が見られる⁵²⁾。またトルエンに対するベンゼン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、*o*-キシレン、*p*-キシレン、*m*-キシレンの相対速度は 0.005, 0.8, 0.6, 6, 8, 48 となる⁵²⁾ことから、反応の律速段階において σ -錯体を推定し、下式のような機構を提出している。アニソ-



ルあるいはハロベンゼンとの反応では *m*-体の他に *p*-体が多くみられるが⁵²⁾、これは上式の σ 置換反応(付加・脱離)の競争反応として親核的 σ 置換反応の存在を示している。またベンゼンに結合するアルキル基に三級炭素



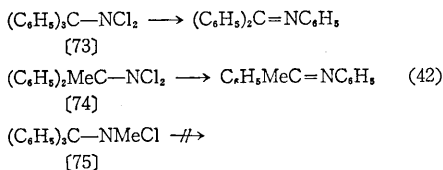
が存在すると、アルキル基のアミノ化も起こる。*p*-シメンでは *t*-ブチルブロミドを加えることによって、8-アミノ-*p*-シメンが80%の収率で得られている⁵³⁾。

(4) N-クロルアミンと塩基との反応

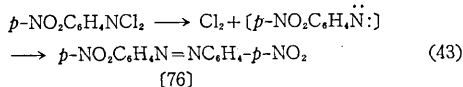
N-クロルアミンに塩基が作用すると種々の反応が起こるが、N-クロルアミンの構造によって反応形式はかなり異なっている。

1) α 水素をもつ N-クロルアルキルアミンと塩基との反応

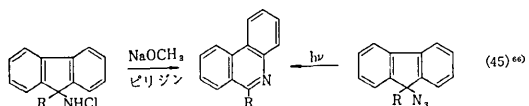
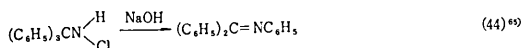
N,N-ジクロルシクロヘキシルアミンをエタノールの還流温度で酢酸カリウムと作用させると、[64]が得られる⁵⁴⁾。N-クロル-ジイソブチルアミンに水酸化カリウ



び (74) では転位が起こるが, (75) では反応が起こらないため, ナイトレンを中間体として考えた⁶³⁾. また *p*-ニトロ-N,N-ジクロルアニリンに塩基を作用させると (76) が生成することから, やはりナイトレンを中間体として考えている⁶⁴⁾.



α 水素をもたない N-モノクロルアミンと塩基との反応でもナイトレンを中間体として考える説が有力である. 下に反応例を示す.



3. N-クロルアミンを用いる重合反応

(1) N-クロルアミン-アミン系による重合

大津らは, N-クロルアニリン-三級アミンの二元系開始剤によりメタクリル酸メチル(MMA)の重合を行ない表 3 の結果を得ている⁶⁷⁾. アミンとしてはジメチルアニリンのときが収率が高くなる. 開始機構としては, 四級アミン塩の形成とそれの分解を推定している. 一級アミンあるいは二級アミンの場合にはほとんどポリマーは得られないが, 四塩化炭素を加えることによりわずかにポリマー収量は増大する. トリエチルアミンの場合にも四塩化炭素の添加によりポリマー収量の増加がみられるが, ジメチルアニリンの場合には変化が認められない. 四塩化炭素の添加によるポリマー収量の増加は, アミンと四塩化炭素によるラジカル生成か, あるいは N-クロルアミン-アミン-四塩化炭素間の相互作用によるかは現在検討されている⁶⁸⁾.

表 3 N-クロルアミン-アミン系における MMA の重合

開始剤系	アミン濃度 mol/l	反応時間 hr	重合率 %
N,N-ジクロル-n-ブチルアミン-ジメチルアニリン	0.1	20	23.4*
N-クロル-n-ブチルアミン-ジメチルアニリン	0.1	20	13.8*
N,N-ジクロル-n-ブチルアミン-トリ-n-ブチルアミン	1.0	20	10.7
N,N-ジクロル-n-ブチルアミン-ピリジン	1.0	20	2.9

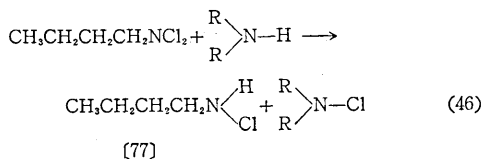
反応温度 60°C (アミン)/[クロルアミン]=1.0 (MMA)=3.7 mol/l * (MMA)=4.7 mol/l ベンゼン溶媒

表 4 N,N-ジクロル-n-ブチルアミン-アミン系によるオレフィンと四塩化炭素とのテロメリゼーション

添加アミン	アミン濃度 四塩化炭素 に対する mol %	オレフィン	圧変化 kg/cm ²	生成テロマー (g)	n=1 (wt%)
ジエチルアミン	2	エチレン	70→51	53	86
ジイソプロピルアミン	2	エチレン	72→52	84	93
ジ-n-ブチルアミン	2	エチレン	68→9	120	91
n-ブチルアミン	2	エチレン	69→65	26	89
トリエチルアミン	2	エチレン	67→63	24	93
N-メチルアニリン	2	エチレン	68→62	21	96
ジフェニルアミン	2	エチレン	69→68	7	100
ジシクロヘキシルアミン	2	エチレン	70→25	123	88
ジ-n-ブチルアミン	1	シクロヘキセン*		44	87
"	1	アリルクロリド*		31	87
"	1	オクテン-1*		63	96
"	1	アリルアルコール*		53	70
"	1	イソブチレン*		56	89
"	1	1-シス-4-ヘキサジエン*		42	69

反応条件: 四塩化炭素 1 mol, 反応温度 130°C
 反応時間 2.5 hr
 * オレフィン 0.3 mol

N,N-ジクロル-n-ブチルアミンと各種アミンとの組合せにより, オレフィンと四塩化炭素とのテロメリゼーションが起る⁶⁸⁾. しかもタクソージェン:テロージェンの比が 1 である生成物, すなわち n=1 のテロマーが選択的に生成する. 表 4 に示す通りアミンとしては 2 級アミンの場合テロマー収量は大きく, 芳香族アミンの場合小さい. N,N-ジクロル-n-ブチルアミンと一級アミンあるいは立体障害の小さい二級アミンとの 30°C での反応では, 塩素と水素との交換反応が起り, N-クロル-n-ブチル

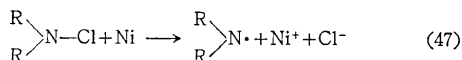


アミン (77) が生じる. (77) のみでもテロメリゼーションを開始し, エチレンと四塩化炭素とのテロメリゼーションではやはり n=1 のテロマーが収率よく生成する⁶⁸⁾. しかし, N-クロル-n-ブチルアミンを生成しない N,N-ジクロル-n-ブチルアミン-トリエチルアミン系あるいは N,N-ジクロル-n-ブチルアミン-ジシクロヘキシルアミン系もテロメリゼーションの開始能をもつことから, すべての開始が N-クロル-n-ブチルアミンによるのではなく, 他の開始種も存在するはずである. また n=

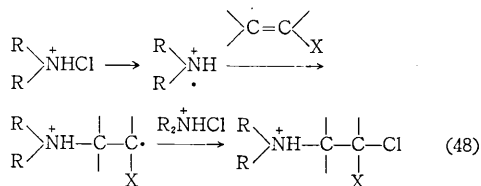
1 テロマーが選択的に得られることから、何らかの形でこの開始剤系が連鎖移動過程に関与すると考えられる。

(2) アミノラジカルあるいはアミニウムラジカルによる重合反応

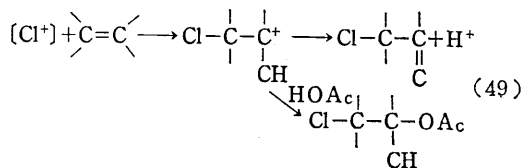
N, N-ジクロール-n-ブチルアミン-還元ニッケル系あるいは N-クロール-ジ-n-ブチルアミン-還元ニッケル系によりメタクリル酸メチルやスチレンなどのビニル化合物の重合が開始される⁶⁹⁾。開始種はクロールアミンとニッケルとのレドックス反応により生ずるアミノラジカルと考えられている。N-クロールアミンを用いる高重合反応は他



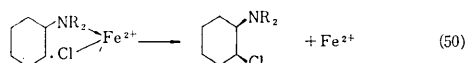
にはあまり研究例がないが、オレフィンに対する付加反応についてはかなりの報告がある。N-クロールジアルキルアミンは種々のオレフィンと硫酸-酢酸中で反応し 1:1 の付加体を生成する⁷⁰⁾⁷¹⁾。この反応の機構は明らかにアミニウムラジカルを経ると考えられるが、興味あること



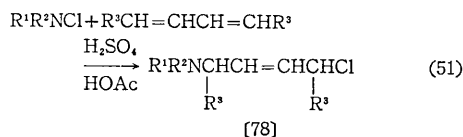
に N-クロールアミンのアルキル基が大きくても、オレフィンが共存すると Hofmann-Löffler 型の水素引抜が起らず、オレフィンに対する付加が優先する。また、この反応ではクロールアセテートも得られるが、これは N-クロールアミン硫酸塩より生ずる塩素カチオンによる競争反応の生成物であると考えられる。N-クロールジアルキルア



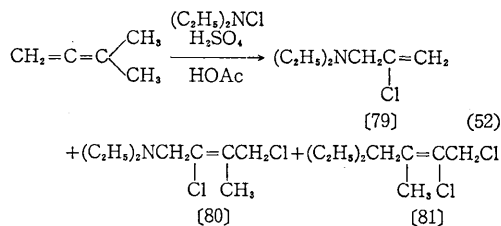
ミンに銅(I)あるいは鉄(II)を作用させてもオレフィンへの付加が起る⁷²⁾。この場合にはアミノラジカルが関与しているのであるが、鉄(II)を用いてシクロヘキセンに付加させると、シス付加体の割合が多く生成する。次式のような説明が考えられている。



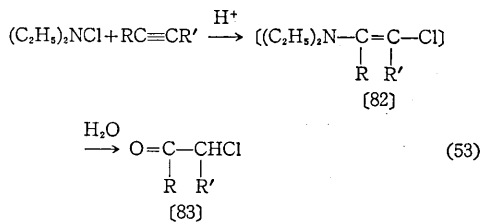
1, 3-ジエンに対して N-クロールアミンは付加体 (78) を与える⁷³⁾。この場合には上のような競争反応がほとんど起こらない。



また N-クロールアミンはアレンあるいはアセチレンに対して付加体を与える⁷³⁾。(79) はアミニウムラジカ



ル付加, (80) および (81) は塩素カチオン付加による生成物と考えられている。アセチレンとの反応ではアミニ



ウムラジカル付加による中間体 β-クロールエナミン (82) が不安定なため、その加水分解生成物 α-クロールアルデヒドあるいはケトン (83) が生成する。

N-クロールモノアルキルアミンも同様にオレフィンやアレンに付加する⁷⁴⁾。

N-クロール-N-メチルシアナミドあるいは N-クロール-N-メチルメタンスルホンアミドもオレフィンや 1, 3-ジエンと反応して付加体を生じる²³⁾。

以上のように、N-クロールアミンは多重結合に対して反応性に豊み、種々の誘導体を得られる。N-クロールアミンの重合反応への応用は、さらに多くの研究が期待されている。

(1971年11月5日受理)

文 献

- 1) L. K. Jackson, G. N. R. Smart, G. F. Wright, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 1539 (1947)
- 2) W. E. Bachmann, M. P. Cava, A. S. Dreiding, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 5554 (1954)
- 3) H. Ruschig, W. Fritsch, J. Schmidt-Thomé, W. Haede, Chem. Ber., **88**, 883 (1955)
- 4) K. Seppelt, W. Sundermeyer, Z. Naturforsch. B, **24**, 774 (1969)
- 5) F. Moll, Z. Naturforsch. B, **20**, 559 (1965)
- 6) F. Minisci, R. Galli, A. Galli, R. Bernardi, Tetrahedron Lett., 2207 (1967)
- 7) Corey, E. J., W. R. Hertler, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1657 (1960)
- 8) S. Wawzonek, J. D. Nordstrom, J. Org. Chem., **27**, 3726 (1962)
- 9) F. Minisci, R. Galli, Tetrahedron Lett., 167 (1964)
- 10) A. W. Hofmann, Ber., **16**, 558 (1883)
- 11) K. Löffler, K. Kaim, Ber., **42**, 94 (1909)
- 12) M. E. Wolff, Chem. Rev., **63**, 55 (1963)
- 13) S. Wawzonek, P. J. Thelan, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 2118 (1950)
- 14) I. Weil, J. C. Morris, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 3123 (1949)

- 15) S. Wawzonek, T. P. Culbertson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 3367 (1959)
- 16) R. S. Neale, M. R. Walsh, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1255 (1965)
- 17) E. Schmitz, D. Murawski, *Z. Naturforsch. B*, **17**, 127 (1962)
- 18) D. H. R. Barton, A. L. J. Beckwith, A. Goosen, *J. Chem. Soc.*, 181 (1965)
- 19) R. S. Neale, N. L. Marcus, R. G. Schepers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3051 (1966)
- 20) R. C. Petterson, A. Wambsgans, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1648 (1964)
- 21) M. Okahara, T. Ohashi, S. Komori, *Tetrahedron Lett.*, 1629 (1967)
- 22) M. Okahara, T. Ohashi, S. Komori, *J. Org. Chem.*, **33**, 3066 (1968)
- 23) R. S. Neale, N. L. Marcus, *J. Org. Chem.*, **34**, 1808 (1969)
- 24) F. Minisci, G. P. Gardini, *Can. J. Chem.*, **48**, 544 (1970) および引用文献
- 25) D. D. Tanner, M. W. Mosher, *Can. J. Chem.*, **47**, 715 (1969)
- 26) J. Spanswick, K. U. Ingold, *Can. J. Chem.*, **48**, 546 (1970)
- 27) J. Spanswick, K. U. Ingold, *Can. J. Chem.*, **48**, 554 (1970)
- 28) H. Bock, K. L. Kompa, *Chem. Abstr.*, **64**, 19453—19454 (1966)
- 29) F. Minisci, R. Galli, M. Cecera, *Tetrahedron Lett.*, 4663 (1965)
- 30) F. Minisci, R. Galli, R. Bernardi, *Tetrahedron*, 699 (1966)
- 31) F. Minisci, R. Galli, *Tetrahedron*, 2531 (1966)
- 32) P. G. Gassman, *Accounts of Chem. Res.*, **3**, 26 (1970)
- 33) P. G. Gassman, B. L. Fox, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 338 (1967)
- 34) P. G. Gassman, R. L. Cryberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 1355 (1968)
- 35) P. G. Gassman, R. L. Cryberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 2047 (1969)
- 36) A. G. Anastassiou, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2322 (1966)
- 37) P. G. Gassman, R. L. Cryberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 5176 (1969)
- 38) P. G. Gassman, A. Carrasquillo, *Tetrahedron Lett.*, 109 (1971)
- 39) P. G. Gassman, A. Carrasquillo, *Chem. Commun.*, 495 (1969)
- 40) P. G. Gassman, F. Hoyda, J. Dygos, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 2716 (1968)
- 41) J. D. Hobson, W. D. Riddell, *Chem. Commun.*, 1178 (1968)
- 42) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem. internat. ed.*, **8**, 781 (1969)
- 43) P. von R. Schleyer, T. M. Su, M. Saunders, J. C. Rosenfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 5174 (1969)
- 44) P. G. Gassman, D. K. Dygos, J. E. Trent, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 2084 (1970)
- 45) R. S. Neale, R. G. Schepers, M. R. Walsh, *J. Org. Chem.*, **29**, 3390 (1964)
- 46) P. Haberfield, D. Paul, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 5502 (1965)
- 47) P. G. Gassman, G. A. Campbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 2567 (1971)
- 48) K. W. Field, P. Kovacic, T. Herskovitz, *J. Org. Chem.*, **35**, 2146 (1970)
- 49) P. Kovacic, P. D. Roskos, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 6457 (1969)
- 50) P. Kovacic, M. K. Lowery, *J. Org. Chem.*, **34**, 911 (1969)
- 51) P. Kovacic, M. K. Lowery, P. D. Roskos, *Tetrahedron*, **26**, 529 (1970)
- 52) V. L. Heasley, P. Kovacic, R. M. Lange, *J. Org. Chem.*, **31**, 3050 (1966)
- 53) P. Kovacic, J. A. Levisky, C. T. Goralsi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 100 (1966)
- 54) P. Kovacic, J. A. Levisky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 1000 (1966)
- 55) P. Kovacic, R. J. Hopper, *Tetrahedron*, **23**, 3977 (1967)
- 56) G. H. Alt, W. S. Knowles, *J. Org. Chem.*, **25**, 2047 (1960)
- 57) A. Berg, *Ann. Chim.*, [7], **3**, 289 (1894)
- 58) V. Migrdichian "The Chemistry of Organic Cyanogen Compounds"
- 59) H. E. Baumgarten, F. A. Bower, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 4561 (1954)
- 60) 大谷, 未発表
- 61) H. E. Baumgarten, J. E. Dirks, J. M. Petersen, D. C. Wolf, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 4422 (1960)
- 62) H. E. Baumgarten, J. M. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 459 (1960)
- 63) S. Oue, N. Furukawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **38**, 62 (1965)
- 64) L. Horner, A. Christman, *Angew. Chem.*, **75**, 707 (1963)
- 65) I. Vosburgh, *J. Amer. Chem. Soc.*, **38**, 2081 (1916)
- 66) S. Goldschmit, L. Strohmenger, *Ber.*, **55**, 2450 (1922)
- 67) A. F. Morgan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **38**, 2095 (1916)
- 68) L. A. Pinck, W. A. Waters, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 8 (1937)
- 69) T. Otsu, S. Aoki, K. Itakura, *J. Polymer Sci., A-1*, **8**, 445 (1970)
- 70) T. Asahara, T. Sato, *工化誌*, **74**, 1845 (1971); 一部未発表
- 71) T. Otsu, S. Aoki, M. Nishimura, M. Yamaguchi, Y. Kusuki, *Polymer Lett.*, **5**, 835 (1967)
- 72) R. S. Neale, *Tetrahedron Lett.*, 483 (1966)
- 73) R. S. Neale, N. L. Marcus, *J. Org. Chem.*, **32**, 3273 (1967)
- 74) F. Minisci, R. Galli, M. Cecere, *Tetrahedron Lett.*, 3163 (1966)
- 75) R. S. Neale, *J. Org. Chem.*, **32**, 3263 (1967)
- 76) R. S. Neale, N. L. Marcus, *J. Org. Chem.*, **33**, 3457 (1968)