

テトラアルキルアンモニウムジクロロブロメート(1-)とアミド類との反応

Reactions of Tetraalkylammonium Dichlorobromate(1-) and Amides

木村 憲 喜 溝 口 善 之 桑 敏 弘
Noriyoshi KIMURA Yoshiyuki MIZOGUCHI Toshihiro KUME

高 田 一 輝 吉 川 晃 生 坂 口 隆 太 郎
Kazuteru TAKADA Akio YOSHIKAWA Ryutaro SAKAGUCHI

福 水 宏 彰 中 村 文 子 根 来 武 司
Hiroaki FUKUMIZU Fumiko NAKAMURA Takeshi NEGORO

(和歌山大学教育学部 化学教室)

2011年7月22日受理

Abstract

The reactions of amides with tetraalkylammonium dichlorobromate(1-) in the presence of DBU (1, 8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) in dichloromethane as a solvent gave the corresponding *N*-substituted acylureas in good yields. In some cases, the reaction gave aniline, aniline derivatives, azobenzene, azobenzene derivatives, and brominated compounds as the by-products.

1. 緒言

アミド類をアルカリ性条件下で、臭素あるいは塩素と処理するとホフマン(Hofmann)転位が起こり、アミン類及びアミン誘導体が得られることが良く知られている。¹⁾ またテトラブチルアンモニウムトリプロマイドを、DBU(1, 8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene)存在下、触媒量のメタノール含むジクロロメタン中でアミド類と反応させると*N*-置換アシル尿素が得られることが報告されている。²⁾

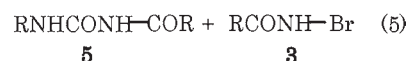
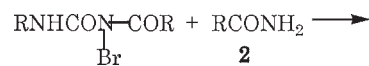
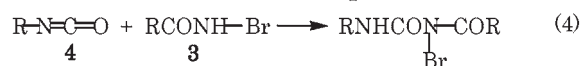
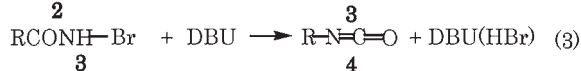
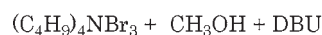
著者等は先にテトラアルキルアンモニウムジクロロブロメート(1-)と種々の有機化合物との研究を行い、この試薬は安定で取り扱いが安易であり、臭素および塩素とはほぼ同様な反応を行うことを報告した。³⁾

そこで本報では、テトラアルキルアンモニウムジクロロブロメート(1-)と有機化合物の反応に関する研究の一環として、DBU存在下テトラアルキルアンモニウムジクロロブロメート(1-)とアミド類との反応について報告する。

2. 結果および考察

緒言で述べたように、テトラブチルアンモニウムトリプロマイドはDBU(1, 8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene)存在下触媒量のメタノールを含むジクロロメタン中でアミド類と反応して*N*-置換アシル尿素を与えることが報告されている。²⁾ この反応の

場合、次の式(1)に示すように、反応に関係する活性種は、テトラブチルアンモニウムトリプロマイドとメタノールの反応で生成した次亜臭素酸メチル(CH₃OBr)であり、このように生成した次亜臭素酸メチルがアミドと反応し*N*-bromoamide(3)を生成し(式2)、続いてイソシアネート(4)(式3)を生じ、生成物(5)(式4および5)が生成する過程が提案されている。²⁾



我々は、同様な反応過程で進行すると仮定されるテトラブチルアンモニウムジクロロブロメート(1-)(1a)とアミド類(2)と反応において、ジクロロメタン(安定剤としてメタノールが添加されている)中のメタノールの影響を見るために、メタノールを除去し精製し

たジクロロメタン中および少量のメタノールを加えたジクロロメタン中で反応を行い、この反応の反応過程を検討した。

図1に示すように、**1a**に対して2モル量のベンズアミド(**2a**)を使用し、DBU存在下、メタノールを除去した純粋なジクロロメタン中で反応を行った。反応は発熱的に起こり、収率69.0%で*N*-benzoyl-*N'*-phenylurea(**5a**)が得られた。一方同じ実験条件下で1μℓのメタノールを20cm³のジクロロメタンに添加して、反応を行ったが反応時間、生成物の収率にあまり変化がなく、*N*-benzoyl-*N'*-phenylurea(**5a**)が71.6%で得られた(表1、Entry 2)。またジクロロプロモート(1-)としてベンジルトリメチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(**1b**)を使用して反応を行ったが**1a**の反応と同じような収率で**5a**が得られた(表1、Entry 3)。これらの結果を表1に示す。

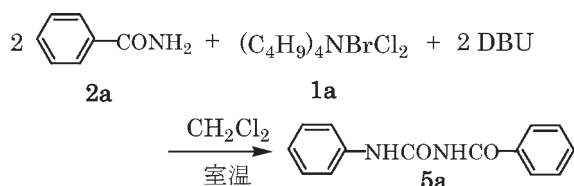
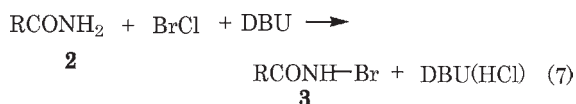
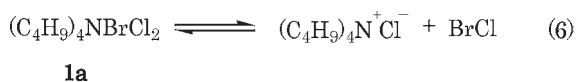


図1. $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBrCl}_2$ (**1a**)とbenzamide (**2a**)の反応

このように**1**による反応では、テトラブチルアンモニウムトリプロマイドの反応とは異なり、触媒としてメタノールが必要でないと結論できる。従って、触媒のメタノールが存在しない時の反応種は、次の式(6)で示されるように、臭素分子より反応性が高い塩化臭素(BrCl)であると結論できる。すなわち**1a**が式(6)で示すように、テトラブチルアンモニウムクロライドと塩化臭素に解離し、臭素分子より反応性の高い塩化臭素がアミド水素と反応し、*N*-bromoamide(**3**)を生成し、上の式(3)、(4)、(5)に示したような反応が進行すると結論できる。一方、多くのアミド類との反応で、アミン類、アミンが酸化的カップリングして生成したアゾベンゼン類、ベンゼン環が臭素化された化合物が副生成物として得られた。これらの副生成物はこの反応で生成するイソシアネート(4)が、系内に含まれる微量の水、あるいは反応において生成するハロゲン化水素と反応してアミン類が生成し、それがジクロロプロモート(1-)と反応して生成したものである。^{1,4)}



3. 実験

スペクトルは次の装置より得られた。日本電子JNM-EX90型核磁気共鳴装置、日本電子JNM-LA400FTNMR装置、日本電子JMS-AX505HA型質量分析装置。ガスクロマトグラフは柳本製作所製(Yanako Gas Chromatograph GCG 550T)を使用し、カラム充填剤としてSilicon DC 550(25%)-Chromosorb WAW(1m)カラムを使用し、キャリアガスとしてヘリウムガスを使用した。融点は柳本製作所製微量融点測定装置で測定された。

テトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(**1a**)及びベンジルトリメチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(**1b**)は既報の方法で合成した。^{3a)}

1. ベンズアミド(**2a**)とテトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(**1a**)の反応(1)。

ベンズアミド(**2a**)0.610g(5.00mmol)およびDBU0.810g(5.26mmol)のジクロロメタン(20cm³)溶液に室温で攪拌しながら、テトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(**1a**)1.020g(2.59mmol)を加えると、溶液の色が無色から黄色を経て褐色になった。攪拌を24時間続けたのち、溶媒のジクロロメタンを除去し、残留物を水で洗浄し、濾過した。濾過後の固体をヘキサン(200cm³)で洗浄し、残った固体をアセトンで再結晶すると収量0.415g(収率69.0%)で白色結晶*N*-benzoyl-*N'*-phenylurea(**5a**)が得られた。Mp203~206℃(文献値、²⁾206~207℃)。¹HNMR(DMSO-*d*6)δ=7.09(1H, t, J=7.3Hz), 7.33(2H, t, J=7.3Hz), 7.50(2H, t, J=7.6Hz), 7.60(2H, d, J=8.1Hz), 7.61(1H, t, J=6.8Hz), 8.06(2H, d, J=7.6Hz), 10.92(1H, s), 10.98(1H, s)。¹³C NMR(DMSO-*d*6)δ=119.9, 123.6, 128.2, 128.3, 128.8, 132.3, 132.8, 137.6, 151.3, 168.6。MS(30eV) *m/z*(相対比)240(M⁺; 100), 119(24)。水層から少量の原料のベンズアミド(**2a**)がガスクロマトグラフ(カラムオープン温度: 200℃; インジェクタ温度: 200℃; キャリアガス流速: 25ml/min)測定によって検出された、またヘキサン層からアゾベンゼンがガスクロマトグラフ(カラムオープン温度: 200℃; インジェクタ温度: 200℃; キャリアガス流速: 25ml/min)測定および質量分析によって検出された。

2. ベンズアミド(**2a**)とベンジルトリメチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(**1b**)の反応。

ベンズアミド(**2a**)0.605g(5.00mmol)およびDBU0.806g(5.30mmol)のジクロロメタン(20cm³)溶液に室温で攪拌しながら、ベンジルトリメチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(**1b**)0.783g(2.60mmol)を加えると、溶液の色が黄色から褐色になった。攪拌を24時間続けたのち、溶媒のジクロロメタンを除去し、残留物を水で洗浄し濾過した。濾過後の固

体をヘキサン(200 cm³)で洗浄した。残った固体(0.524 g)をアセトンで再結晶すると0.400g(収率66%)の白色結晶(5 a)が得られた。Mp205~206°C(文献値、²⁾206~207°C)。

3. ベンズアミド(2 a)とテトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(1 a)の反応(2)。

ベンズアミド(2 a)0.610g(5.00mmol)およびDBU0.810g(5.26mmol)のジクロロメタン(20cm³)溶液に室温でメタノール1 μℓをいれ、攪拌しながら、テトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(1 a)1.030g(2.60mmol)を加えると、直ちに溶液の色が黄色から褐色になった。攪拌を24時間続けたのち、ジクロロメタンを除去し、残留物を水で洗浄し、濾過した。濾過後の固体をヘキサン(200cm³)で洗浄した。残った固体をアセトンで再結晶すると0.430g(収率71.6%)の白色結晶(5 a)が得られた。Mp203~206°C(文献値、²⁾206~207°C)。

4. 2-メチルベンズアミド(2 b)とテトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(1 a)の反応。

2-メチルベンズアミド(2 b)0.681g(5.04mmol)およびDBU 0.817g(5.37mmol)のジクロロメタン(20 cm³)溶液に室温で、攪拌しながら、テトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(1 a)1.023g(2.60 mmol)を加えると、直ちに溶液の色が黄色から褐色になった。攪拌を2時間続けたのち、ジクロロメタンを除去し、残留物を水およびジエチルエーテルで洗浄し、濾過した。濾過後の固体をアセトンで再結晶すると0.473g(収率70.0%)の白色結晶*N*-(2-methylbenzoyl)-*N'*-(2-methylphenyl)urea(5 b)が得られた。Mp166~171°C。¹HNMR(DMSO-*d* 6) δ=2.28(6 H, s), 6.70~7.99(8 H, m), 10.36(1 H, s), 11.00(1 H, s)。¹³CNMR(DMSO-*d* 6) δ=18.3, 20.1, 121.7, 124.8, 126.4, 127.2, 128.5, 131.1, 131.5, 131.6, 135.0, 136.5, 150.7, 172.5。MS(30eV) *m/z*(相対比)268(M⁺;82), 240(73), 107(100)。副生成物として少量の臭素置換された尿素が質量分析によって確認された。

5. 3-メチルベンズアミド(2 c)とテトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(1 a)の反応。

3-メチルベンズアミド(2 c)0.676g(5.00mmol)およびDBU0.809g(5.31mmol)のジクロロメタン(20cm³)溶液に室温で、攪拌しながら、テトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(1 a)1.021g(2.60 mmol)を加えると、直ちに溶液の色が黄色から褐色になり、約10分後にはアシル尿素の沈殿が生じた。攪拌を2時間続けたのち、ジクロロメタンを除去し、残留物を水およびジエチルエーテルで洗浄し、濾過した。濾過後の固体をアセトンで再結晶すると0.508g(収率76%)の結晶*N*-(3-methylbenzoyl)-*N'*-(3-methylphenyl)urea(5 c)が得られた。Mp164~165°C。¹HNMR

(DMSO-*d* 6) δ=2.32(3 H, s), 2.39(1 H, s), 6.97~7.91(8 H, m), 10.01(1 H, br. s), 10.97(1 H, br. s)。¹³CNMR(DMSO-*d* 6) δ=20.5, 20.9, 117.4, 121.1, 124.3, 124.8, 128.0, 128.6, 132.6, 133.4, 137.8, 138.1, 137.9, 151.0, 167.7。MS(30 eV) *m/z*(相対比)268(M⁺;85), 133(100), 119(51)。副生成物として、質量分析は臭素置換された尿素化合物を検出した。

6. 4-メチルベンズアミド(2 d)とテトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(1 a)の反応。

4-メチルベンズアミド(2 d)0.675g(5.00mmol)、DBU0.806g(5.29mmol)のジクロロメタン(20cm³)溶液に室温で、攪拌しながら、テトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(1 a)1.036g(2.63mmol)を加えると、直ちに溶液の色が黄色から褐色になった。攪拌を2時間続けたのちジクロロメタンを除去し、残留物を水およびジエチルエーテルで洗浄し、濾過した。濾過後の固体をアセトンで再結晶すると0.524g(収率78%)の白色結晶*N*-(4-methylbenzoyl)-*N'*-(4-methylphenyl)urea(5 d)が得られた。Mp234~235°C(文献値、²⁾230~232°C)。¹HNMR(DMSO-*d* 6) δ=2.30(3 H, s), 2.41(1 H, s), 7.10~7.90(8 H, m), 10.80(1 H, s), 10.90(1 H, s)。¹³CNMR(DMSO-*d* 6) δ=21.3, 21.5, 117.6, 121.0, 125.1, 125.2, 128.7, 128.8, 132.3, 134.0, 137.2, 138.8, 138.9, 152.2, 169.0。MS(30eV) *m/z*(相対比)268(M⁺;98), 133(100), 119(68)。ここで得られた水層を水酸化ナトリウム水溶液で中和し、ジエチルエーテルで抽出、硫酸マグネシウムで乾燥し、ジエチルエーテルを除去すると、0.050gの残留物が得られた。この残留物のガスクロマトグラフ(カラムオープン温度:200°C;インジェクタ温度:200°C;キャリアガス流速:25 ml/min)は14.59分に4,4'-ジメチルアゾベンゼンの存在を示した。また質量分析は、ジプロモメチルアニリン、プロモメチルアニリンの存在を示した。

7. 2-クロロベンズアミド(2 e)とテトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(1 a)の反応。

2-クロロベンズアミド(2 e)0.779g(5.00mmol)およびDBU0.812g(5.30mmol)のジクロロメタン(20cm³)溶液に室温で、攪拌しながら、テトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(1 a)1.025g(2.60 mmol)を加えると、直ちに溶液の色が黄色から褐色になり、約10分後にはアシル尿素の沈殿が生成した。攪拌を2時間続けたのち、ジクロロメタンを除去し、残留物を水およびジエチルエーテルで洗浄し、濾過した。濾過後の固体をアセトンで再結晶すると0.450g(収率45.0%)の白色結晶*N*-(2-chlorobenzoyl)-*N'*-(2-chlorophenyl)urea(5 e)が得られた。Mp220~222°C。¹HNMR(DMSO-*d* 6) δ=7.14~8.34(8 H, m), 11.07(1 H, s), 11.47(1 H, s)。¹³CNMR(DMSO-*d*

6) δ =121.3, 122.4, 124.6, 127.0, 127.7, 129.1, 129.2, 129.7, 130.0, 132.0, 134.3, 134.6, 150.4, 168.8.

8. 4-クロロベンズアミド(2f)とテトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(1a)の反応。

4-クロロベンズアミド(2f)0.779g(5.00mmol)およびDBU0.816(5.40mmol)のジクロロメタン(20cm³)溶液に室温で、攪拌しながら、テトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(1a)1.036g(2.60mmol)を加えると、直ちに溶液の色が黄色から褐色になった。攪拌を2時間続けたのち、ジクロロメタンを除去し、残留物を水で洗浄し、濾過した。さらにこの固体をヘキサンで洗浄した。ヘキサン洗浄後の固体を乾燥すると収量0.621g(収率80%)で *N*-(4-chlorobenzoyl)-*N'*-(4-chlorophenyl)urea(5f)が得られた。Mp248~251°C(文献値、²⁾253~254°C)¹HNMR(DMSO-*d*6) δ =7.35(2H, d, J=8.8Hz), 7.56(2H, d, J=8.5Hz), 7.60(2H, d, J=8.8Hz), 8.02(2H, d, J=8.5Hz), 10.82(1H, s), 11.14(1H, s), ¹³CNMR(DMSO-*d*6) δ =121.4, 127.5, 128.5, 128.7, 130.1, 130.9, 136.4, 138.0, 150.9, 167.6。MS(30eV) *m/z*(相対比)310(M⁺⁺2;55), 308(M⁺;87), 155(74), 153(100)。ここで得られた水層を水酸化ナトリウム水溶液で中和し、ジエチルエーテルで抽出、硫酸マグネシウムで乾燥し、ジエチルエーテルを除去すると、0.081gの残留物が得られた。この残留物のガスクロマトグラフ(カラムオープン温度:200°C;インジェクタ温度:200°C;キャリアガス流速:25ml/min)は1.62分に4-クロロアニリン(28.7%)及び7.13分に4-クロロベンズアミド(71.3%)を示した。またヘキサン可溶の物質の質量分析は4, 4'-ジクロロアゾベンゼン254(M⁺⁺4;25), 252(M⁺;100)の存在を示した。

9. 2-ブロモベンズアミド(2g)とテトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(1a)の反応。

2-ブロモベンズアミド(2g)1.000g(5.00mmol)およびDBU0.819g(5.40mmol)のジクロロメタン(20cm³)溶液に室温で、攪拌しながら、テトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(1a)1.031g(2.60mmol)を加えると、直ちに溶液の色が黄色から褐色になり、約10分後にはアシル尿素の沈殿が生じた。攪拌を2時間続けたのちジクロロメタンを除去し、残留物を水及びジエチルエーテルで洗浄し濾過した。濾過後の固体をアセトンで再結晶すると0.678g(収率68.1%)の白色結晶 *N*-(2-bromobenzoyl)-*N'*-(2-bromophenyl)urea(5g)が得られた。Mp198~200°C(文献値、²⁾211~212°C)。

10. 4-ブロモベンズアミド(2h)とテトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(1a)の反応。

4-ブロモベンズアミド(2h)1.001g(5.00mmol)お

よびDBU0.813g(5.30mmol)のジクロロメタン(20cm³)溶液に室温で、攪拌しながら、テトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(1a)1.022g(2.60mmol)を加えると、直ちに溶液の色が黄色から褐色になった。攪拌を2時間続けたのち、ジクロロメタンを除去し、残留物を水およびジエチルエーテルで洗浄し、濾過した。濾過後の固体を乾燥すると0.670g(収率67.4%)の固体が得られた。ここで得られた水層を水酸化ナトリウム水溶液で中和し、ジエチルエーテルで抽出、硫酸マグネシウムで乾燥しジエチルエーテルを除去すると、0.032gの残留物が得られた。この残留物のガスクロマトグラフ(カラムオープン温度:200°C;インジェクタ温度:200°C;キャリアガス流速:25ml/min)は2.45分に4-ブロモアニリン(39.4%)、5.86分に2, 4-ジブロモアニリン(6.6%)、及び12.06分に4-ブロモベンズアミド(54.0%)を示した。0.670gの濾過後の固体をヘキサンで洗浄し、得られたヘキサン可溶の物質の質量分析は4, 4'-ジブロモアゾベンゼン342(M⁺⁺4;53), 340(M⁺⁺2;100), 338(M⁺;42)の存在を示した。ここで、ヘキサン不溶の残留物をアセトンで再結晶すると0.590g(収率59%)の白色結晶 *N*-(4-bromobenzoyl)-*N'*-(4-bromophenyl)urea(5h)が得られた。Mp261~263°C(文献値、²⁾264~266°C)。¹HNMR(DMSO-*d*6) δ =7.50(2H, d, J=8.8Hz), 7.57(2H, d, J=9.0Hz), 7.73(2H, d, J=8.5Hz), 7.96(2H, d, J=8.9Hz), 10.83(1H, s), 11.16(1H, s), ¹³CNMR(DMSO-*d*6) δ =115.4, 121.7, 127.0, 130.0, 131.3, 131.5, 131.6, 136.9, 150.9, 167.7。MS(30eV) *m/z*(相対比)400(M⁺⁺4;14), 398(M⁺⁺2;31), 396(M⁺;18), 197(100)。ここで得られた濾液(混合物)をカラムクロマトグラフで分取した。0.022gの4, 4'-ジブロモアゾベンゼンと0.053gの4-ブロモベンズアミドが得られた。

11. 2-ニトロベンズアミド(2i)とテトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(1a)の反応。

2-ニトロベンズアミド(2i)0.416g(2.50mmol)およびDBU0.399g(2.62mmol)のジクロロメタン溶液(20cm³)に室温で、攪拌しながら、テトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(1a)0.500g(1.27mmol)を加えると、直ちに溶液の色が黄色から褐色になり、約10分後にはアシル尿素の沈殿が生成した。攪拌を24時間続けた後、溶媒のジクロロメタンを除去し、残留物を水で洗浄し、濾過した。濾過後の固体をアセトンで再結晶すると0.259g(収率62.8%)の白色結晶 *N*-(2-nitrobenzoyl)-*N'*-(2-nitrophenyl)urea(5i)が得られた。Mp215~216°C(文献値、²⁾213~216°C)。¹HNMR(DMSO-*d*6) δ =7.63~8.59(8H, m), 11.43(1H, br. s), and 12.13(1H, br. s), ¹³CNMR(DMSO-*d*6) δ =123.4, 123.5, 124.2, 125.5,

129.0, 131.1, 131.4, 133.7, 134.0, 134.9, 138.0, 146.0, 151.0, 168.3. MS (30eV) m/z (相対比) 330 (M^+ ; 7), 269 (100), 150 (74). 水層から副生成物として少量の2-ニトロアニリンがガスクロマトグラフ測定(カラムオープン温度: 200°C; インジェクタ温度: 200°C; キャリアガス流速: 25ml/min)から検出された。

12. 3-ニトロベンズアミド(2j)とテトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(1a)の反応。

3-ニトロベンズアミド(2j) 0.830g (5.00mmol) およびDBU 0.810g (5.30mmol) のジクロロメタン (20 cm^3) 溶液に室温で、攪拌しながら、テトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(1a) 1.03g (2.60mmol) を加えると、直ちに溶液の色が黄色から褐色になり、約10分後にはアシル尿素の沈殿が生成した。攪拌を24時間続けたのち、溶媒のジクロロメタンを除去し、残留物を水で洗浄し、濾過した。濾過後の固体をアセトンで再結晶すると0.689g (収率83.4%) の結晶 *N*-(3-nitrobenzoyl)-*N'*-(3-nitrophenyl)urea (5j) が得られた。Mp 205~216°C. ¹H NMR (DMSO-*d* 6) δ =7.63 (1 H, t, *J*=8.2 Hz), 7.85 (1 H, t, *J*=8.1 Hz), 7.92 (1 H, d, d, *J*=7.8 Hz and 1.5 Hz), 7.96 (1 H, d, d, *J*=8.1 Hz and 2.0 Hz), 8.45 (1 H, d, *J*=7.8 Hz), 8.48 (1 H, d, d, *J*=8.2 Hz and 1.7 Hz), 8.68 (1 H, t, *J*=2.1 Hz), 8.87 (1 H, t, *J*=1.8 Hz), 10.98 (1 H, s), and 11.59 (1 H, s). ¹³C NMR (DMSO-*d* 6) δ =114.1, 118.2, 123.2, 126.1, 127.3, 130.0, 130.2, 133.7, 134.5, 138.7, 147.6, 148.0, 150.9, and 166.6. MS (30eV) m/z (相対比) 330 (M^+ ; 12), 166 (74), 150 (100).

13. 4-ニトロベンズアミド(2k)とテトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(1a)の反応。

4-ニトロベンズアミド(2k) 0.830g (5.00mmol) およびDBU 0.810g (5.32mmol) のジクロロメタン (20 cm^3) 溶液に室温で、攪拌しながら、テトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(1a) 1.020g (2.59mmol) を加えると、直ちに溶液の色が黄色から褐色になり、約10分後にはアシル尿素の沈殿が生成した。攪拌を24時間続けたのち、ジクロロメタンを除去し、残留物を水で洗浄し、濾過した。濾過後の固体をアセトンで再結晶すると0.540g (収率65.4%) の白色結晶 *N*-

(4-nitrobenzoyl)-*N'*-(4-nitrophenyl)urea (5k) が得られた。Mp 266~268°C (文献値、²⁰261~263°C). ¹H NMR (DMSO-*d* 6) δ =7.70~8.37 (8 H, m), 11.07 (1 H, br. s), and 11.58 (1 H, br. s). ¹³C NMR (DMSO-*d* 6) δ =119.0, 123.2, 124.8, 128.8, 139.9, 142.0, 144.0, 148.9, 151.0, 166.1. MS (30eV) m/z (相対比) 330 (M^+ ; 21), 164 (59), 150 (100). 水層から副生成物として少量の4-ニトロアニリンがガスクロマトグラフ(カラムオープン温度: 200°C; インジェクタ温度: 200°C; キャリアガス流速: 25ml/min)によって検出された。

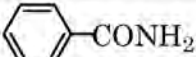

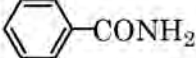
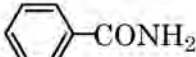
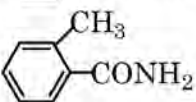
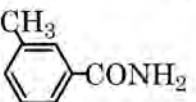
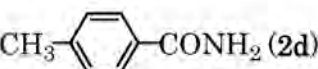

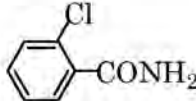
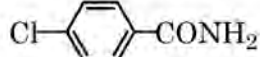

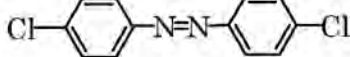
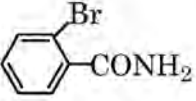
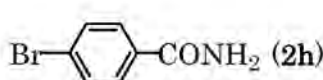
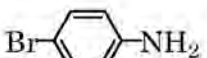
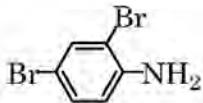

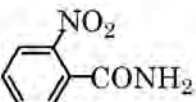
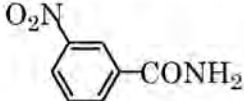
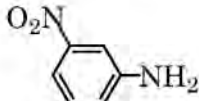
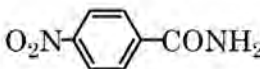
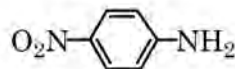
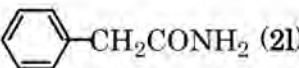
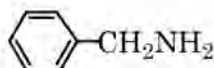
14. 2-フェニルアセトアミド(2l)とテトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(1a)の反応。

2-フェニルアセトアミド(2l) 0.338g (2.5mmol) およびDBU 0.381g (2.50mmol) のジクロロメタン (20 cm^3) 溶液に室温で、攪拌しながら、テトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(1a) 0.492g (1.25mmol) を加えると、溶液の色が黄色から無色になった。攪拌を2時間続けたのち、ジクロロメタンを除去し、残留物を水で洗浄し、濾過した。濾過後の固体をヘキサンで再結晶すると0.184g (収率54.7%) の結晶 *N*-(phenylacetyl)-*N'*-phenylurea (5l) が得られた。Mp 192~195°C. 水層から副生成物として少量のベンジルアミンと原料の2-フェニルアセトアミドがガスクロマトグラフ(カラムオープン温度: 200°C; インジェクタ温度: 200°C; キャリアガス流速: 25ml/min)の分析によって検出された。

15. ヘキサノアミド(2m)とテトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(1a)の反応。

ヘキサノアミド(2m) 0.288g (2.5mmol) およびDBU 0.381g (2.50mmol) のジクロロメタン (10 cm^3) 溶液に室温で、攪拌しながら、テトラブチルアンモニウムジクロロプロモート(1-)(1a) 0.492g (1.25mmol) を加えると、溶液の色が黄色から無色に変化した。攪拌を2時間続けたのち、水を加え、ジエチルエーテルで生成物を抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エーテルを除去し得られた結晶をヘキサンで再結晶すると0.187g (収率65.5%) の白色結晶 *N*-hexanoyl-*N'*-pentylurea (5m) が得られた。Mp 95~96°C (文献値、²¹99~101°C). MS (30eV) m/z (相対比) 228 (M^+ ; 100), 171 (90), 116 (43).

表1 テトラブチルアンモニウムジクロロプロメートとアミドの反応によるアシル尿素(5)の合成^{a)}

Entry	原料	反応時間/h	生成物(5)の 収率/% ^{b)}	確認された副生成物
1	 (2a)	24	5a 69	
2 ^{c)}	 (2a)	24	5a 72	—
3 ^{d)}	 (2a)	24	5a 66	—
4	 (2b)	19	5b 70	臭素化された尿素化合物
5	 (2c)	1.5	5c 76	臭素化された尿素化合物
6	 (2d)	2	5d 78	 臭素化された尿素化合物 臭素化された4-メチルアニリン
7	 (2e)	2	5e 45	—
8	 (2f)	2	5f 80	 
9	 (2g)	2	5g 68	—
10	 (2h)	2	5h 59	  
11	 (2i)	24	5i 63	—
12	 (2j)	24	5j 83	
13	 (2k)	24	5k 65	
14	 (2l)	24	5l 55	
15	C ₇ H ₁₁ CONH ₂ (2m)	24	5m 65	—

a) 実験の項参照。b) 単離収率。c) メタノールを添加して。d) ベンジルトリメチルアンモニウムジクロロプロメート (1-) を使用。

文献

- 1) E. S. Wallis and J. F. Lane, *Org. React.*, 1946, **3**, 267.
- 2) S. Fujisaki, K. Tomiyasu, A. Nishida, and S. Kajigaeshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1401(1987).
- 3) a) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2111(1984); b) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2116(1984); c) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 3655(1985); d) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 2547(1986); e) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3515(1986); f) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3519(1986); g) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **35**, 15(1986); h) T. Negoro and S. Oku, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **41**, 33(1992); i) T. Negoro and N. Nakasuji, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **47**, 17(1997); j) T. Negoro, M. Wada, and M. Someya, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **48**, 1(1998); k) T. Negoro and M. Okada, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **48**, 9(1998); l) T. Negoro, S. Sato, A. Toyota, and H. Yamada, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **49**, 37(1999); m) T. Negoro, H. Yamada, and T. Koizumi, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **50**, 33(2000); n) T. Negoro, T. Tanaka, H. Taketomo, Y. Fujita, and K. Yano, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **53**, 7(2003); o) T. Negoro, K. Zinzai, S. Negoro, M. Maeda, E. Iiboshi, C. Tsujimoto, M. Ayabe A. Matsumoto, H. Matsuoka, and F. Nakamura, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **58**, 19(2008); p) N. Kimura, T. Koizumi, Y. Ohga, T. Demizu, F. Nakamura, and T. Negoro, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **59**, 33(2009); q) N. Kimura, A. Uno, N. Sugie, Y. Nishitsuji, F. Nakamura, and T. Negoro, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **60**, 41(2010)
- 4) S. Kajigaeshi, K. Asano, S. Fujisaki, T. Kakinami, and T. Okamoto, *Chem. Lett.*, 463, **1989**.