報 文

モンモリロナイト存在下 1-フェニルエタノール
及びその類似化合物と求核剤との反応

奥田 尚宏・吉原 正邦・前嶋 俊壽・藤井 政幸*・相田 哲夫*

近畿大学理工学部 (〒577 東大阪市小若江 3-4-1)

* 近畿大学九州工学部 (〒820 飯塚市柏の森 1-16)

Reactions of 1-Phenylethanol and its Analogues with Nucleophiles
in the Presence of MontmorilloniteYoshihiro OKUDA, Masakuni YOSHIHARA, Toshihisa MAESHIMA,
Masayuki FUJII*, and Tetsuo AIDA*Faculty of Science and Engineering, Kinki University
(3-4-1 Kowakae, Higashi-Osaka-shi, 〒577)* Faculty of Engineering, Kinki University in Kyushu
(11-6, Kayanomori, Iizuka-shi, 〒820)

The reaction of 1-phenylethanol with alcohols, thiols and carboxylic acids in the presence of the montmorillonite K-10 was found to give the corresponding ethers, sulfides and esters. And diphenylmethanol and triphenylmethanol were also allowed to react with some nucleophiles using K-10 clay to give the substituted products.

1 緒 言

粘土は地球上に広く分布し、安価で比較的簡単に入手することができる無機材料である。一般に、粘土は層状のケイ酸塩からなり、また酸点を有することから、種々の有機反応に用いられてきた¹⁾。近年、さらに粘土に関する研究が盛んに行われ、粘土の関与する反応について多くの興味ある知見が得られている^{2)~4)}。たとえば、Ballantine らは、金属イオン交換した粘土に 1-アルケンを作用させたところ、粘土の包接水と反応し、通常では得にくいと考えられるビス (1-メチルアルキル) エーテルを得たと報告している⁵⁾。

今回、著者らは粘土の一種であるモンモリロナイトを触媒として 1-フェニルエタノール (1) 及びその類似化合物と各種求核剤 (アルコール、チオール、カルボン酸) との反応を行ったところ、好収率で対応する置換生成物 (エーテル、スルフィド、エステル) が得られることを見いだした。

2 実 験

2.1 試 料

試薬は、特に精製を要するもの以外は、特級市販品を

そのまま用いた。また、本実験に用いた粘土は、Aldrich 社製 Montmorillonite K 10 (以下、Mont. と略す) をそのまま用いた。

2.2 分析機器

¹H-NMR スペクトルは日本電子 JEOL-GSX-270 (270 MHz) を用いて測定した。化学シフトは δ ppm (CDCl₃, TMS) で示し、分裂パターンは一重線=s, 二重線=d, 三重線=t, 四重線=q, 多重線=m で示し、幅広いピークは b で示した。GC-MS は日本電子 JEOL-JMS-HX 100 を用い、イオン化電圧 70 eV で測定した。旋光度は、溶媒にクロロホルムを用い、日本分光 JASCO-DIP-140 を使用し測定した。

2.3 (S)-1-フェニルエタノール (1) の反応

S-体の (1) 3.0 mmol, Mont. 1.5 g 及び *n*-ヘキサン (内部標準) 0.1 g をベンゼン 30 mL に加え、かくはん下、50℃に保ち、一定時間ごとに少量を取り出し、GLC (10% PEG 20 M, ϕ 5 mm $\times$ 1 m ガラスカラム) で反応の経時変化及びビス (1-フェニルエチル) エーテル (2) のジアステレオマー比の変化を追った。一定時間反応させた後、反応溶液を冷却、粘土を汙取、汙液を濃縮後、残分をシリカゲルカラム (ワコーゲル C-200, *n*-ヘキサン) にかけてエーテル (2) を単離した。エーテ

ル (2) のジアステレオマーは L.C. (日本クロマト工業社製カラム Diasil 5 C 18, メタノール) により分取し、それぞれ旋光度を測定した。Fig.-1 に (2) の生成量及びジアステレオマー (2 a) 及び (2 b) の旋光度の変化を示した。

ビス (1-フェニルエチル) エーテル (2 a)

$^1\text{H-NMR}$: 1.38(6 H, d, CH_3), 4.27(2 H, q, CH), 7.18~7.35 (10 H, b, Ph)

ビス (1-フェニルエチル) エーテル (2 b)

$^1\text{H-NMR}$: 1.46(6 H, d, CH_3), 4.53(2 H, q, CH), 7.18~7.35 (10 H, b, Ph)

2.4 求核剤と (*R,S*)-1-フェニルエタノール (1) 及びその類似化合物の反応

次の 3 通りの方法で反応させた。

方法 A.

求核剤とアルコール (1) またはジフェニルメタノールの *n*-ヘキサン溶液 30 mL へ Mont. 0.5 g を加えた。反応時に発生する水を取り除くため、反応器にモレキュラーシーブス 3 A を詰めたソックスレー抽出器をとり付け、脱水しながら還流した。反応後、粘土を汙取、汙液を濃縮後、残分をシリカゲルカラム (ワコーゲル C-200, *n*-ヘキサンまたは酢酸エチル : *n*-ヘキサン = 1 : 19) にかけて生成物を単離した。

方法 B.

Fig.-1 Etherification of (*S*)-1-phenylethanol with montmorillonite.

求核剤とアルコール (1) のベンゼン溶液 30 mL へ Mont.1.5 g を加え、50℃でかくはんしながら反応させた。後処理は方法 A と同様にして行い、生成物を得た。

方法 C.

求核剤とトリフェニルメタノール 3.0 mmol のベンゼン 30 mL 溶液へ Mont.0.5 g とモレキュラーシーブス 3 A 3.0 g を加え、室温で 3 d かくはんした。後処理は方法 A と同様にして行い、生成物を得た。

3 結果及び考察

p-トルエンスルホン酸 (PTS) あるいは Mont. 存在下、数種のアルコールの反応をベンゼン中 50℃にて行った (Table-1)。その結果、アルコール (1) の系 (Nos. 5 及び 6) において相当するエーテル (2) が生成した。しかし、PTS の系 (No.5) においては、スチレンが多量に副生するのに対し、Mont. の系 (No.6) においては選択的に (2) が生成し、Mont. がこの種のエーテル合成の触媒として、有効であることが判明した。

光学活性な *S*-(1) を用いると光学活性エーテル (2) が生成するものと考え反応を行ってみたところ、(2) には 2 種類のジアステレオマー (2 a) と (2 b) が存在し、(2 a) の生成量は時間の経過とともに増加するのに対し、(2 b) は反応時間 2 h 以後減少して (2 a) へ変化していることが判明した (Fig.-1)。また、(2 a) は反応初期では旋光性を有する光学活性体であったが、反応の進行とともに急激に光学失活した。一方、(2 b) はいずれの反応時間においても旋光性を示さなかった。

以上の結果から、反応経路は次のように考えられる。反応初期においてエーテル (2 a) と (2 b) が同時に生成していることより、粘土のブレンステッドもしくはルイス酸点の作用により¹⁾、アルコール (1) より生じたカルボニウムイオン中間体 (3) へ未反応の (1) が求核攻撃することにより (2) が生成したのと思われる、初期に生成したエーテル (2 a) は旋光性を有することから *S-S*, (2 b) はメソ体である *R-S* の立体配置を有するものと思われる。生成したエーテル (2) のジアステレオマーの

Table-1 Reaction of several alcohols in the presence of PTS and Mont. at 50℃^{a)}.

No.	Alcohol	Catalyst	Time (h)	Conversion (%)	Yield of (2)
1	1-Octanol	PTS	6	0	0
2	1-Octanol	Mont.	6	0	0
3	Benzyl alcohol	PTS	6	0	0
4	Benzyl alcohol	Mont.	6	0	0
5	1-Phenylethanol	PTS	14	75	53 ^{b)}
6	1-Phenylethanol	Mont.	5	91	90

a) Alcohol (3.0 mmol) ; solvent : benzene (30 mL) ; PTS · H₂O(0.3 mmol) or Mont. (1.5 g).

b) 25% of styrene was yielded.

Table-2 Reaction of 1-phenylethanol and/or other alcohols with nucleophiles using montmorillonite.

Run No.	Alcohol in mmol	Nucleophile (3 mmol)	Method	Time in h	Yield of (3) in %
1	1-Phenylethanol (4.5)	1-Octanol	A	5	87 ^{a)}
2	1-Phenylethanol (4.5)	2-Octanol	A	6	82 ^{b)}
3	1-Phenylethanol (4.5)	1-Methylcyclohexanol	A	0.5	None
4	1-Phenylethanol (4.5)	<i>trans</i> -2-Buten-1-ol	A	1	64 ^{c)}
5	1-Phenylethanol (4.5)	2-Propen-1-ol	A	2.5	60 ^{d)}
6	1-Phenylethanol (6)	(-)-Borneol	A	2	88 ^{e)}
7	1-Phenylethanol (6)	<i>l</i> -Menthol	A	3.5	78 ^{f)}
8	1-Phenylethanol (3)	1-Butanethiol	B	23	57 ^{g)}
9	1-Phenylethanol (3)	2-Propanethiol	B	21	75 ^{h)}
10	1-Phenylethanol (3)	2-Methyl-2-propanethiol	B	21	77 ⁱ⁾
11	1-Phenylethanol (3)	Propionic acid	A	0.5	66 ^{j)}
12	1-Phenylethanol (3)	Methacrylic acid	A	0.5	67 ^{k)}
13	1-Phenylethanol (3)	Octanoic acid	A	2	79 ^{l)}
14	Benzyl alcohol (3)	1-Octanol	A	48	No reaction
15	Diphenylmethanol (3)	1-Octanol	A	0.5	83 ^{m)}
16	Diphenylmethanol (3)	1-Butanethiol	B	1.5	87 ⁿ⁾
17	Diphenylmethanol (4.5)	Propionic acid	A	0.5	67 ^{o)}
18	Triphenylmethanol (3)	1-Octanol	C	72	81 ^{p)}

¹H-NMR δ ppm (CDCl₃, TMS) and MS m/z (rel. intens.%).

- a) 0.88(3 H, t, CH₃), 1.18(10 H, b, CH₂), 1.43(3 H, d, CH₃), 1.48–1.64(2 H, m, CH₂), 3.28(2 H, t, CH₂), 4.38(1 H, q, CH), 7.22–7.38(5 H, m, Ph), m/z 234(M⁺, 0.6), 219(68), 107(100)
- b) 0.81–0.94(3 H, m, CH₃), 1.03–1.62(16 H, m, CH₃ and CH₂), 3.20–3.43(1 H, m, CH), 4.46–4.56(1 H, m, CH), 7.20–7.36(5 H, m, Ph), m/z 219(M⁺ –15, 17), 105(100)
- c) 1.44(3 H, d, CH₃), 1.69(3 H, d, CH₃), 3.68–3.85(2 H, m, CH₂), 4.44(1 H, q, CH), 5.51–5.72(2 H, m, CH=CH), 7.22–7.38(5 H, m, Ph)
- d) 1.46(2 H, d, CH₃), 3.85(2 H, m, CH₂), 4.47(1 H, q, CH), 5.12–5.29(2 H, m, CH₂), 5.91(1 H, m, CH), 7.22–7.38(5 H, m, Ph), m/z 147(M⁺ –15, 53), 105(100)
- e) 0.67–2.20(16 H, m, CH₃ and CH₂), 3.47 and 3.64 (1 H, b, CH), 4.35–4.48(1 H, m, CH), 7.19–7.35(5 H, m, Ph)
- f) 0.23–2.38(21 H, m, CH₃, CH₂ and CH), 2.91 and 3.15 (1 H, m, CH), 4.45–4.61(1 H, m, CH), 7.20–7.37(5 H, m, Ph), m/z 260(M⁺, 0.4), 245(16), 105(100)
- g) 0.84(3 H, t, CH₃), 1.23–1.54(4 H, m, CH₂), 1.57(3 H, d, CH₃), 2.21–2.39(2 H, m, CH₂), 3.94(1 H, q, CH), 7.18–7.36(5 H, m, Ph), m/z 195(M⁺+1, 3), 194(M⁺, 18), 105(100)
- h) 1.12(3 H, d, CH₃), 1.24(3 H, d, CH₃), 1.54(3 H, d, CH₃), 2.60(1 H, m, CH), 4.01(1 H, q, CH), 7.18–7.38(5 H, m, Ph), m/z 181(M⁺+1, 4), 180(M⁺, 29), 105(100)
- i) 1.22(9 H, s, CH₃), 1.56(3 H, d, CH₃), 4.03(1 H, q, CH), 7.15–7.39(5 H, m, Ph), m/z (M⁺+1, 3), 194(M⁺, 24), 105(100)
- j) 1.14(3 H, t, CH₃), 1.53(3 H, d, CH₃), 2.35(2 H, m, CH₂), 5.89(1 H, q, CH), 7.23–7.37(5 H, m, Ph)
- k) 1.58(3 H, d, CH₃), 1.96(2 H, b, CH₃), 5.56(1 H, b, CH), 5.94(1 H, q, CH₂), 6.15(1 H, b, CH₂), 7.23–7.39(5 H, m, Ph)
- l) 0.87(3 H, t, CH₃), 1.18–1.40(8 H, b, CH₂), 1.53(3 H, d, CH₃), 1.55–1.68(2 H, b, CH₂), 2.31(2 H, t, CH₂), 5.89(1 H, q, CH), 7.24–7.38(5 H, m, Ph)
- m) 0.88(3 H, t, CH₃), 1.18–1.44(10 H, b, CH₂), 1.64(2 H, m, CH₂), 3.44(2 H, t, CH₂), 5.32(1 H, s, CH), 7.18–7.37(10 H, m, Ph)
- n) 0.85(3 H, t, CH₃), 1.25–1.60(4 H, m, CH₂–CH₂), 2.38(2 H, t, CH₂), 5.14(1 H, s, CH), 7.17–7.46(10 H, m, Ph)
- o) 1.17(3 H, t, CH₃), 2.45(2 H, q, CH₂), 6.89(1 H, s, CH), 7.22–7.36(10 H, m, Ph)
- p) 0.87(3 H, t, CH₃), 1.17–1.42(10 H, b, CH₂), 1.61(2 H, m, CH₂), 3.04(2 H, t, CH₂), 7.17–7.48(15 H, m, Ph)

比が変化すること、(2 a) が時間とともにラセミ化することより、Scheme-1 のように一度生成した (2) が

Scheme-1

粘土により活性化されて再度カルボニウムイオン中間体 (3) とアルコール (1) に戻り、再結合の際にラセミ化して *S-S* 及び *R-R* の混合した (2 a) へ変化するものと思われる。カルボニウムイオン (3) が安定であるために、このような平衡が生じたものと考えられる。

このように、粘土によって容易に (1) 及び (2) からカルボニウムイオン (3) を発生させることができるならば、反応系内に求核剤を存在させると相当する置換生成物を合成することができるはずである。そこで、(1) と 1.5 倍モルの 1-オクタノール存在下、方法 B によって反応を行ったところ (Fig.-2), 反応初期では (2) 及び オクチル=1-フェニルエチル=エーテルが競争的に生成するが、時間の経過と共に (2) が減少して、反対に後者が増大してくることが判明した。明らかに、Scheme-1 の平衡が存在することがわかる。

Ballantine ら⁵⁾ は、金属イオン交換した含水粘土を用いて 1-アルケンを反応させると、粘土の層間で反応が進行してビス (1-メチルアルキル) エーテルが生成するという事を述べている。そこで、未処理の Mont. を用いて、方法 B によってスチレンと 1-オクタノールとの反応を試みたところ、ほとんど反応は進行せず、置換生成物が得られなかった。これは、未処理の粘土を用いた場合、オレフィンが粘土の層間に取り込まれにくいに対し、アルコール (1) は極性基を有するため、粘土

Fig.-2 Reaction of (1) with 1-octanol in the presence of Mont. at 50°C.

の層間へより効果的に取り込まれるものと思われる。

次に、この知見をもとにして、(1) 及び安定なカルボニウムイオンを生成する数種のアアルコールを用いて、各種の求核剤共存下反応を行った。Table-2 に示すように第一級、第二級、第三級のアアルコール及びチオールと、

Scheme-2

と、カルボン酸を求核剤として反応させたところ、第三級アルコール (No. 3) を除いて、いずれも良好な収率で対応する置換生成物 (4) を与えた。(−)-ボルネオール及び *l*-メントールの系 (Nos. 6 及び 7) では、生成したエーテルには 20~30% のジアステロマー過剰率が ¹H-NMR スペクトルにより観測された。このことは求核剤がカルボニウムイオンのエナンチオ面の見極めを行っているということを示唆している。また、容易にカルボニウムイオンを与えられられるジフェニルメタノール及びトリフェニルメタノールなども 1-オクタノールや 1-ブタンチオール、プロピオン酸との反応において対応する置換生成物 (4) を良い収率で与えた (Nos.15~18)。

以上、Mont. を触媒として 1-フェニルエタノール、ジフェニルメタノール及びトリフェニルメタノールのようなアルコールから相当するエーテル、スルフィド、エステルが好収率で生成することが判明した。ジフェニルメチル基及びトリフェニルメチル基などは、有機合成においてアルコールやチオール、カルボキシル基の保護基⁶⁾ として用いられており、また 1-フェニルエチル基も Pd/C による接触還元や、通常の酸によるエーテル分解反応及びエステル加水分解反応により除去できることから、有機合成においての応用が期待されるものである。

(昭和 63 年 9 月 30 日受理)

文 献

- 1) D.H. Solomon, J.D. Swift, A.J. Murphy, *J. Macromol., Sci.-Chem.*, A 5 (3), 587 (1971)
- 2) P. Laszlo, J. Lucchetti, *Tetrahedron Lett.*, 25, 1567 (1979); *ibid.*, 25, 2147 (1984)
- 3) S. Hoyer, P. Laszlo, M. Orlovic, E. Polla, *Synthesis*, 1986, 655
- 4) 山岸皓彦, 中村勇児, 日化, 1987, 372
- 5) J.M. Adams, J.A. Ballantine, S.H. Graham, R.J. Laub, J.H. Purnell, P.I. Reid, W.Y.M. Shaman, J.M. Thomas, *J. Catal.*, 58, 238 (1979)
- 6) 泉屋信夫, 加藤哲夫, 青柳東彦, 脇 道典, “ペプチド合成の基礎と実験” 丸善 (1985)