DMSO-SbCl₅ (1 : 1) 錯体と対称型ジメチル
ベンゾピナコールとの反応^{注1)}

山本 二郎*・片山 昌弘・高原 元秀・吉田 裕司

* 鳥取大学工学部物質工学科 (〒680 鳥取市湖山町南4丁目101)

Reactions of Symmetrically Dimethylsubstituted Benzopinacols
with the DMSO-SbCl₅ (1 : 1) Complex

Jiro YAMAMOTO*, Masahiro KATAYAMA, Motohide TAKAHARA, and Yuji YOSHIDA

*Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tottori University
(Koyama-chio, Tottori-shi, 〒680)

Reactions of symmetrically dimethylsubstituted benzopinacols and 1,2-diphenyl-1,2-bis (*p*-chlorophenyl)-1,2-ethanediol (**5**) with the DMSO-SbCl₅ (1 : 1) complex (Sb complex), afforded two Pinacol rearrangement products, ([A] and [B]), were obtained in the case of except for the reaction of 1,2-diphenyl-1,2-di-*m*-tolyl-1,2-ethanediol (**3**) in nitroethane.

X : *o*-Me (2), *m*-Me (3), *p*-Me (4), *p*-Cl (5)

Higher product ratios ($[B]/[A]$) were achieved in the Pinacol rearrangement of **(3)** and 1,2-diphenyl-1,2-di-*p*-tolyl-1,2-ethanediol **(4)** with the Sb complex in nitroethane, compared to ($[B]/[A]$) using benzene as the solvent. ($[B]/[A]$), values were lower in the reaction of 1,2-diphenyl-1,2-di-*o*-tolyl-1,2-ethanediol **(2)** and **(5)** with the Sb complex in nitroethane. ($[B]/[A]$) in the Pinacol rearrangement of these benzopinacols in nitroethane were essentially the same as those for the Pinacol rearrangement using iodine-acetic acid.

The Pinacol rearrangement of benzopinacols with the Sb complex appeared to proceed *via* an intramolecular pathway.

1 緒 言

1,1,2,2-テトラフェニル-1,2-エタジオール (ベンゾピナコール, 1) と DMSO-SbCl₅ (1 : 1) 錯体 (以下 Sb 錯体と略す) との反応で Pinacol 転位が進行し, 1,2,2,2-テトラフェニルエタノン (7) が高収率で得られている¹⁾。この反応は 1,1,2,2-テトラフェニルエチレン

オキシドを経由して進行している¹⁾。

本報では、(1) の対称型ジメチル誘導体と 1,2-ビス(*p*-クロロフェニル)-1,2-ジフェニル-1,2-エタンジオール (5) および 1,1,2,2-テトラ-*p*-トリル-1,2-エタンジオール (6) を基質として取りあげ、Pinacol 転位を期待した Sb 錯体との反応を検討した結果について示す。

溶媒としてベンゼンとニトロエタンを用い、溶媒の極性が生成物比 ($[B]/[A]$) に及ぼす影響について検討を行った。また、Sb 錯体を用いた場合とヨウ素-酢酸法²⁾では、生成物比 ($[B]/[A]$) が異なることについても示す。

注 1) この論文を, 金属錯体の反応性に関する研究 (第 5 報) とする

前報：山本二郎，日化，1992，1508

連絡者：山本二郎

次いで、(1) と (3) および (1) と (6) の等モル混合物をそれぞれニトロエタン中 Sb 錯体と反応させたところ、交差化合物が見られないことにより、この転位反応が分子内で進行していると結論づけた。

2 実 験

2.1 DMSO-SbCl₅ (1 : 1) 錯体 (Sb 錯体) および原料の合成

Sb 錯体は、等モルの DMSO および SbCl₅ のそれぞれの四塩化炭素溶液を混合して合成した³⁾。

いずれも無水のエーテルとベンゼンの混合溶媒にマグネシウムの薄片、ヨウ素および 2-メチルベンゾフェノンを加えて還流し、1,2-ジフェニル-1,2-*o*-トリルエタンジオール (2) を合成した²⁾。1,2-*m*-トリル体 (3)、1,2-*p*-トリル体 (4)、1,2-ジ-*p*-クロロ体 (5) および 1,1,2,2-テトラ-*p*-トリル体 (6) もこの方法にしたがって合成した。以上のベンゾピナコール類の mp は、文献値³⁾ に示された mp と一致した。(1) は市販品をそのまま使用した。

2.2 DMSO-SbCl₅ (1 : 1) 錯体 (Sb 錯体) と 1,2-ジフェニル-1,2-*p*-トリル-1,2 エタンジオール (4) との反応

(4) 0.104 g (0.27 mmol) と Sb 錯体 0.051 g (0.14 mmol) をニトロエタン (20 mL) 中 2 h 還流し、反応混合物を水中に注いだ。濾過して残分を除いたのちに濾液をベンゼンで抽出し、ベンゼン溶液を乾燥した。溶媒を留去したのち残留物を TLC [シリカゲル-(ベンゼン-ヘキサン=1 : 1)] にかけ、1,2-ジフェニル-2,2'-ジ-*p*-トリルエタノン 0.960 g (97.4 %) と 2,2'-ジフェニル-1,2-ジ-*p*-トリルエタノン 0.023 g (2.3 %) とに分離した。(1)、(2)、(3)、(5) および (6) と Sb 錯体との反応も同じ方法で行った。

2.3 ベンゾピナコール (1) と 1,1,2,2-テトラ-*p*-トリルエタンジオール (6) の等モル混合物と DMSO-SbCl₅ (1 : 1) 錯体 (Sb 錯体) との反応

(6) 0.057 g (0.14 mmol) と Sb 錯体 0.027 g (0.07 mmol) をニトロエタン (10 mL) 中 5 min 加熱還流したのち、(1) 0.05 g (0.14 mmol)、Sb 錯体 0.027 g (0.07 mmol) およびニトロエタン (10 mL) を加えてさらに 1 h 還流した。2.2 で述べたと同じ方法で反応混合

物をベンゼンで抽出し、ガスクロマトグラフにかけてベンゾピナコロン (7) と 1,2,2,2-テトラ-*p*-トリルエタノン (8) を検出した。(1) と (3) の交差反応もこの方法に準じて行った。ガスクロマトグラフィーは、島津 GC-3 A を用いた。検出器：FID、カラム：OV-17 (5 %), カラム温度：180~280℃、昇温速度：10℃/min、流速：56.9 mL/min、キャリアーガス：He。

2.4 ヨウ素-酢酸法によるベンゾピナコール (1) の Pinacol 転位

(1) 1.00 g (2.7 mmol) とヨウ素 (0.08 mmol) を酢酸 (5 mL) に溶かし、20 min 加熱還流した。冷却時に析出した結晶を濾取し、少量のエタノールで洗って乾燥し、(7) 0.888 g (89.1 %) を得た。(1) の誘導体とヨウ素との反応も同様の方法で行って、生成物は TLC [シリカゲル-(ベンゼン：ヘキサン=1 : 1)] により単離した。Sb 錯体とベンゾピナコール類との反応で得られた生成物の IR は、ヨウ素-酢酸法で生成したピナコロン類の IR と一致し、mp も文献値²⁾ と一致した。

3 結 果

ベンゾピナコール類と Sb 錯体との反応結果を Table-1 に示す。ニトロエタン中における (1) と Sb 錯体との反応は、ニトロメタン¹⁾ を用いたときと同様ほぼ定量的に (7) が得られた (Entry 1)。(2) と Sb 錯体との反応は生成物の収率が低く、原料が 64 % 以上回収され、(3) および (4) と Sb 錯体との反応より遅くなっている (Entries 2~7)。パラ置換体である (4) および (5) と Sb 錯体との反応を比べると、ニトロエタン中ではほぼ定量的に進行したが、ベンゼン中で行った場合の (4) の反応は、(5) より約 4 倍速く反応している (Entries 6~9)。(1) はニトロエタン中 15 min 加熱還流するだけで 100 % の (7) が得られたが、同じ反応条件で (6) から 79 % の (8) が生成し、18 % の (6) を回収した。

ヨウ素-酢酸法による (1) およびその誘導体の Pinacol 転位は、Sb 錯体を用いたときと同様 (2) の反応が遅く、反応の速さは (1), (3), (4) > (5) >> (2) の順であった (Table-2)。

Sb 錯体と (2), (3), (4) および (5) との反応で得られた生成物比 ([B]/[A]) は、著しい溶媒依存性が見られた。(2) と (5) の場合にはベンゼン中で行った反応が、一方 (3) と (4) の場合にはニトロエタン中での反応がより高い生成物比 ([B]/[A]) を与えた。また、ニトロエタン中ベンゾピナコール類と Sb 錯体との反応で得られた生成物比 ([B]/[A]) は、ヨウ素-酢酸法による Pinacol 転位で見いだされた生成物比 ([B]/[A]) と同じ傾向を示した (Table-2)。

(1), (6) および Sb 錯体の混合物を加熱したときの反応混合物から、(7) と (8) のみが検出された。同様に、

Table-1 The pinacol rearrangement of benzopinacols with DMSO-SbCl₅ (1 : 1) complex.

Entry	$\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_6 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$		Reaction conditions		Reaction products (%)		Molar ratio	Recovered
			Solvent	Time/h	[A] ^{a)}	[B] ^{b)}	([B]/[A])	(%)
1	H	(1)	C ₂ H ₅ NO ₂	2.0	≈100			Not detected
2	2-CH ₃	(2)	{C ₆ H ₆ C ₂ H ₅ NO ₂ }	5.0	4.4	14.7	3.3	64.5
3				2.0	15.1	3.8	0.3	75.6
4	3-CH ₃	(3)	{C ₆ H ₆ C ₂ H ₅ NO ₂ }	5.0	26.2	59.3	2.3	5.5
5				2.0	Not detected	95.7	≈∞	Not detected
6	4-CH ₃	(4)	{C ₆ H ₆ C ₂ H ₅ NO ₂ }	5.0	17.0	77.2	4.5	4.3
7				2.0	2.3	97.4	42.3	Not detected
8	4-Cl	(5)	{C ₆ H ₆ C ₂ H ₅ NO ₂ }	5.0	8.8	16.2	1.8	52.8
9				2.0	93.4	3.1	0.03	3.1

The reaction was carried out in indicated solvent (20 mL) at a molar ratio (complex/benzopinacols = 0.5) in boiling temperature

Table-2 The pinacol rearrangement of benzopinacols with iodine-acetic acid.

Entry	$\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_6 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$		Reaction products (%)		Molar ratio	Recovered
			[A] ^{a)}	[B] ^{b)}	([B]/[A])	(%)
H	(1)		89.1			Not detected
2-CH ₃	(2)		17.6	3.3	0.2	77.2
3-CH ₃	(3)		1.3	75.1	57.8	Not detected
4-CH ₃	(4)		2.7	56.0	20.7	2.1
4-C ₁	(5)		72.4	2.3	0.03	16.4

Benzopinacols (2.7 mmol) were treated with iodine (0.08 mmol) in acetic acid (5 mL) for 20 min at reflux temperature.

(1), (3) および Sb 錯体を加熱した場合でも, (7) と 1,2-ジフェニル-2,2'-ビス(*p*-トリル) エタノンのみが見いだされ, 二成分からの交差化合物は生成していなかった。

4 考 察

(3), (4), (5) および (6) と Sb 錯体との反応から, ベンゼン中における (5) と Sb 錯体との反応を除き, Sb 錯体は, (1) および数種の誘導体の Pinacol 転位を円滑に進行させ得る良い触媒であることが明らかとなった。

ニトロエタン中における (2), (3), (4) および (5) の Sb 錯体による Pinacol 転位で見いだされた生成物 ([B]/[A]) は, ベンゼンを用いたときの生成物比 ([B]/[A]) とは異なり, ヨウ素-酢酸法の場合に近い傾向を示した (Table-1, 2)。以上の結果は, Sb 錯体を用いた (2), (3), (4) および (5) の Pinacol 転位において, 中間体とし 1,1,2,2-テトラフェニルエチレンオキシド¹⁾が生成したのちに発生する遷移状態が, 溶媒の極性に大きく依存して, ニトロエタン中ではトリル基が, ベンゼン中ではフェニル基の移動がそれぞれ容易になり得

る遷移状態を経由して進行すると推定される。

Sb 錯体の存在下, (1) と (3) および (1) と (6) の等モル反応から, それぞれの移動成分が交換した交差化合物は検出されてない。このために, Sb 錯体を用いたベンゾピナコール類の Pinacol 転位は, 反応が分子内で協奏的に進行すると考えてよい。

5 総 括

ベンゼンおよびニトロエタン中 (1), (2), (3), (4) および (5) は Sb 錯体と反応し, Pinacol 転位が起きていることが判明した。この中, (2) と Sb 錯体との反応と, ベンゼン中における (5) と Sb 錯体との反応は遅かったが, 他の反応は円滑に進行した。

X : *o*-Me(2), *m*-Me(3), *p*-Me(4), *p*-Cl(5)

生成物比 ([B]/[A]) は, (2) および (5) と Sb 錯体との反応がベンゼンを用いたときが高くなり, ニトロエタンを使用したときの生成物比 ([B]/[A]) は, ヨウ素-酢酸法で得られた生成物比 ([B]/[A]) と同じ傾向を示した。

Sb 錯体で起きている (1) およびその誘導体の Pinacol 転位は, 分子内的に進行していると考えられる。

[平成 6 年 (1994 年) 10 月 27 日受理]

文 献

- 1) 山本二郎, 吉岡正城, 高原元秀, 坪井 隆, 日化, **1990**, 430
- 2) M. Gomberg, W. E. Bachmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 236 (1972)
- 3) J. Yamamoto, S. Ito, T. Tsuboi, K. Tsukihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 470 (1985)