α -ブロムアルデヒドエチレンアセタールのラジカル転位反応†

(昭和40年6月14日受理)

鵜飼 哲雄・宗像 秀明*

2-(1,2-ジブロムエチル)-1,3-ジオキソラン, 2-(1-ブロムエチル)-1,3-ジオキソランを, ジ-*tert*-ブチルペルオキシド (DTBP) 存在下, 130~135°C で反応させた結果, 3-ブロムプロピオン酸-2-ブロムエチル, プロピオン酸-2-ブロムエチルが, それぞれ高収率で得られることを見出した。この反応に対して, アセタールラジカルの強い求核的性質および臭素ラジカルの強い求電子の性質を考慮して, 分子内の臭素転位を伴った, エステルへの転位機構を考えた。

1 緒 言

一般に, アセタールの2つのアルコキシ基の置換している炭素原子上の水素は, 反応性が大きく, ラジカルのにも引きぬかれやすい¹⁾。例えば, 自動空気酸化²⁾

R = アルキル, アリール, ビニル

および, エステルへの転位反応^{3~7)}等が知られている。

(2) の反応の過程は次のように考えられている。

この反応の速度はかなりおそく, 種々の副反応も認められている。

われわれは, これらの反応とは若干性格が異なるが, 類似の転位反応を見出したので報告する。

† この報文を「環状アセタールの転位反応 (第1報)」とする。

* Tetsuo UKAI, Hideaki MUNAKATA 東洋紡績株式会社 繊維技術研究所: 滋賀県滋賀郡堅田町。

- 1) C. Walling, "Free Radicals in Solution" (1957), p. 297.
- 2) A. Rieche, E. Schmitz, E. Beyer, *Chem. Ber.* 91, 1935 (1958); K. K. Ikeda, B. A. Braun, B. E. Sorenson, *J. Org. Chem.* 29, 286 (1964).
- 3) L. P. Kuhn, C. Wellman, *J. Org. Chem.* 22, 774 (1957).
- 4) E. S. Huyser, *J. Org. Chem.* 25, 1820 (1960).
- 5) E. S. Huyser, Z. Garcia, *J. Org. Chem.* 27, 2716 (1962).
- 6) Dor Elad, R. D. Youssefyeh, *Tetrahedron Letters* No. 30, 2189~2191 (1963).
- 7) E. S. Huyser, D. T. Wang, *J. Org. Chem.* 29, 2720 (1964).

われわれは, 2-ビニル-1,3-ジオキソラン (IV) の臭素化反応において, 2-(1,2-ジブロムエチル)-1,3-ジオキソラン (V) の他に, 常に少量の 3-ブロムプロピオン酸-2-ブロムエチル (VI) の生成することを認めた。(V) を蒸留すると, さらに (VI) が増加した。

この副生成物は (V) のラジカル反応によって生成したものと考えて, DTBP 存在下, 130°C, 1 時間反応させたところ (V) は約 95% の収率で (VI) に変化した。

このような転位反応は, 2-(1-ブロムエチル)-1,3-ジオキソラン (VII) でも, 同様な条件下で起こり, (VII) は約 90% の収率でプロピオン酸-2-ブロムエチル (VIII) に転位した。

(9) の反応から, (8) の反応において, (V) の β 位の臭素は, 反応に直接関与していないものと考えられる。

(8), (9) の反応は, ヒドロキノンの存在するときはほとんど起こらず, DTBP の存在しないときは非常に反応がおそいことから, ラジカル反応と考えられる。(8), (9) の反応は, 2-アルキル-1,3-ジオキソランの反応 (2) に比べて, 非常に速く, しかも選択的である。このような転位反応は, 未だ知られていない。

一般にアセタールラジカル (X) は, 相当するアセタールカチオン (X) がかなり安定なことから, 電子供与性 (求核性) が強いと考えられている^{1,8)}。

カチオン (X) は ambident であって, C₂, C₄, C₅ の位置をアニオンが攻撃する⁹⁾。

8) H. Noguchi, S. Kambara, *J. Polymer Sci. Pt. B* 3, 271 (1965).

9) S. Hünig, *Angew. Chem.* 76, 400 (1964).

X^- がハロゲンの場合には、 X^- は C_4 , C_5 を攻撃してエステル (XIII) が生成し、(XI) は不安定なために生成しないと考えられている^{9,10,11)}。反応 (8), (9) を考えてみると、反応速度が速く、しかも選択的に転位が起こっているので、中間に少なくとも (XII) のような性質の、極性効果の大きいラジカル過程を通じて進行しているものと考えた。

次に (8), (9) の反応において、臭素の転位が分子間で起こっているのか、分子内で起こっているのかを調べるために、(VI) と 2-イソプロピル-1,3-ジオキソラン (XIV) をモル比、1:1 で、DTBP 存在下、135°C、1.5 時間反応させた。反応生成物のガスクロマトグラムを図 1 に示す。

図 1 2-(1-ブロムエチル)-1,3-ジオキソランと 2-イソプロピル-1,3-ジオキソランの反応生成物のガスクロマトグラム
反応条件 モル比 1:1, 135°C, 1.5 hr, DTBP 10% (by wt.)

(測定条件: カラム, シリコン D. C. 550, 6 mmφ×2 m; キャリヤーガス ヘリウム 32 ml/min, カラム温度 170°C)

この場合、主反応は (VI) 自身の転位による (VIII) の生成であるが、(XIV) に臭素が転位して生成したと考えられる (XV) も少量認められた。また (XVI) は (XIV) が反応 (2) のように転位して生成したものであり、(XVII) は (VI) から臭素が引きぬかれ

た結果生じたものと考えられる。

(10) 著者は、アセタールラジカルの求核的性質、臭素ラジカルの求電子的性質、および反応 (11) を考慮して、(8) および (9) の反応は主として、分子内の臭素転位を伴った、次のような機構で行なわれているものと推定している。

$\text{I}^\bullet$ は開始剤から生じたラジカルを示す。

(XVIII) の Br の分子内 1-2 shift¹²⁾ を考えて、アセタールラ

ジカルから臭素ラジカルへ電子の移動した構造 (XX) となり、これが直ちに式 (10) のように転位して、ラジカル (XXI) を生じる。

さらに (XXI) が (VI) から水素を引きぬいて、(XVIII) を再生し転位生成物 (VIII) を生ずる。

このような機構によって 2-(1-ブロムエチル)-1,3-ジオキソランの転位反応の選択性を説明できる。しかし (XX), (XXI) のような構造にも問題がある。また、反応 (11) における (XV) の生成についても、以上の実験から、明らかでなく、さらに検討を要する。後者の問題については次報¹³⁾で検討する。

2 実験の部

2.1 転位反応実験法

a) 内容積 20 ml のガラスアンブルに試料溶液を所定量 (1~5 ml) 入れ、液体窒素で固化、窒素置換し、真空にする。融解、脱気後再び固化させて、十分系内を真空にし、アンブルを封じる。

130°C または 135°C の恒温槽中で所定時間反応させる。反応後、液体窒素で固化し、開封 (注意を要する) し、すばやくとかして共栓フラスコに移し、ガスクロマトグラフ、赤外吸収スペクトル分析する。

b) 200 ml 2 ロフラスコに 還流冷却器を付して窒素を通じ、内部を窒素置換する。試料溶液を入れ、窒素気流中 130°C の恒温槽中で反応し、所定時間後冷却し、クライゼン管またはガラス環を充填した 20 cm カラムで減圧蒸留する。各留分をガスクロマトグラフ、赤外吸収スペクトル分析する。

2.2 試薬および実験

10) E. N. Marvell, M. J. Concich, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 973 (1951).

11) L. A. Cort, et al., *J. Chem. Soc.* 1960, 1682.

12) P. S. Skell, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2849 (1963).

13) 鶴飼, 宗像, 工化 68, 1893 (1965).

① 2-(1,2-ジブロムエチル)-1,3-ジオキソラン: アクロレインとエチレングリコールより合成した 2-ビニル-1,3-ジオキソラン¹⁴⁾ (bp 115~116°C, n_D^{20} 1.4300) 50 g, 四塩化炭素 100 ml, ヒドロキノン 1 g を四つ口フラスコに入れ, 氷冷下にかきまぜながら, 滴下漏斗から 80 g の臭素を滴下する。加え終って完全に臭素の色が消えてから, ロータリーエバポレーターで, 四塩化炭素を蒸発させる。残った液体を, 20 cm のガラス環充填カラムを用いて減圧蒸留する。bp 93~94°C/3 mmHg, n_D^{20} 1.5350, 収率 90%, 赤外吸収スペクトルを図 2 (a) に示す。わずかにカルボニルの吸収が認められるが, 蒸留を繰り返しても, 除くことができなかった。

分析値 C 23.27, H 3.09, Br 59.44

$C_6H_8O_2Br_2$ としての計算値 C 23.10, H 3.10, Br 61.49

② 3-ブロムプロピオン酸-2-ブロムエチル: 3-ブロムプロピオン酸メチルとエチレンブロムヒドリンのエステル交換によって合成した。bp 110~115°C/6 mmHg, n_D^{25} 1.5062。

この赤外吸収スペクトルを図 2 (b) に示す。

③ アクリル酸-2-ブロムエチル: 3-ブロムプロピオン酸-2-ブロムエチルをキノリンで脱 HBr して合成した。bp 81~86°C/24 mmHg, n_D^{25} 1.5022。

④ 2-(1-ブロムエチル)-1,3-ジオキソラン: プロピオンアルデヒド, 臭素, エタノールから, Grundmann¹⁵⁾ の方法によって, α -ブロムプロピオンアルデヒドジエチルアセタールを合成し, これとエチレングリコールで, 硫酸触媒存在下, アセタール交換を行なって合成した。少量のヒドロキノンを加え 20 cm ガラス環充填カラムで減圧蒸留する。bp 80.5~82°C/21 mmHg, n_D^{25} 1.4749, 収率 55% (プロピオンアルデヒドから計算)。

ガスクロマトグラフではほぼ純品である。赤外吸収スペクトルを図 3 (a) に, NMR スペクトルを図 4 (a) に示す。

分析値 C 33.21, H 5.07, Br 44.05

$C_6H_8O_2Br$ としての計算値 C 33.17, H 5.01, Br 44.14

⑤ プロピオン酸-2-ブロムエチル: プロピオン酸とエチレンブロムヒドリンから合成した。

bp 79.5~82°C/22 mmHg, n_D^{25} 1.4509, 赤外吸収スペクトル, NMR スペクトルをそれぞれ図 3 (b), 図 4 (b) に示す。

分析値 C 33.05, H 5.00, Br 44.24

$C_6H_8O_2Br$ としての計算値 C 33.17, H 5.01, Br 44.14

⑥ 2-イソプロピル-1,3-ジオキソラン: イソブチルアルデヒドと, エチレングリコールから合成した¹⁶⁾。bp 120~122°C, n_D^{20} 1.4133。ガスクロマトグラフで純品であった。

⑦ イソ酪酸-2-ブロムエチル: イソ酪酸とエチレンブロムヒドリンから合成した。bp 83~85°C/23 mmHg, n_D^{20} 1.4490。

分析値 C 37.09, H 5.70, Br 40.94

$C_8H_{11}O_2Br$ としての計算値 C 36.94, H 5.68, Br 40.97

⑧ ジ-tert-ブチルペルオキシド (DTBP): 試薬 1 級品を蒸留

図 2 2-(1,2-ジブロムエチル)-1,3-ジオキソランおよび 3-ブロムプロピオン酸-2-ブロムエチルの赤外吸収スペクトル
(a) — 2-(1,2-ジブロムエチル)-1,3-ジオキソラン
(b) --- 3-ブロムプロピオン酸-2-ブロムエチル

図 3 2-(1-ブロムエチル)-1,3-ジオキソランおよびプロピオン酸-2-ブロムエチルの赤外吸収スペクトル
(a) — 2-(1-ブロムエチル)-1,3-ジオキソラン
(b) --- プロピオン酸-2-ブロムエチル

図 4 2-(1-ブロムエチル)-1,3-ジオキソランおよびプロピオン酸-2-ブロムエチルの NMR スペクトル

して用いた。bp 62°C/140 mmHg, n_D^{20} 1.3890。

⑨ 2-(1,2-ジブロムエチル)-1,3-ジオキソランのラジカル転位反応: 2-(1,2-ジブロムエチル)-1,3-ジオキソラン 50 g, DTBP 5.7 mol% を用いて, 2・1 (b) の方法で 130°C, 1 時間反応させる。反応開始後, 約 10 分で爆発的に反応が起こり黒かっ色に

14) R. F. Fischer, C. W. Smith, *J. Org. Chem.* 25, 319 (1960).

15) C. Grundmann, *Ber.* 70, 1894 (1937).

16) C. S. Rondstedt Jr., *J. Org. Chem.* 26, 2247 (1961) を参考にした。