4.6 2-フェニルプロピオン酸エチル (II) のラセミ化

II はエタノール溶媒中、塩酸の存在下ではほとんどラセミ化しなかったが、水酸化ナトリウムの存在下では比較的速やかにラセミ化した。水酸化ナトリウムを含むエタノール溶媒中、10°C の II のラセミ化に対する経時変化を図 6 に示した。

(1962 年 4 月, 日本化学会第 15 年会 (一部) 講演)

本研究にあたり、直径 0.027 mm のニッケル線を引いて下さった東北大学名誉教授、仙台精密研究所所長増本量先生ならびにラネー合金を提供下さった川上研究所に感謝申し上げます。

アセトニル型ラジカルによるグリシッド酸エステルの開環反応

(昭和 40 年 2 月 15 日 受理)

奥 彬*・岡野正弥**・庄野達哉*・小田良平*

環上に水素を持たない α, β, β -トリメチルグリシッド酸のメチルエステル (Ia) およびエチルエステル (Ib) 中で過酸化ジ-*t*-ブチル (DTBP) を熱分解させ、その生成物を調べ、アセトニルラジカルのエポキシ環への攻撃における二、三の特性について考察を行なった。反応生成物としては Ia からアセトニルアセトン (II), アセトニルラジカル (X) と Ia との 1:1 付加物から脱メチルによって生じたと思われる α, β -ジアセチル- α -メチルプロピオン酸メチル (III), 同様に α, α -ジメチルアセトニルラジカル (K) と Ia との 1:1 付加物に由来する α, β -ジアセチル- α -メチルイソバレリアン酸メチル (IV), さらに 1:2 付加物に由来するエステル (V) を単離し、また Ib から X と Ib の 1:1 付加物、1:2 付加物に由来する二つのエステル (V' と V'') を単離した。ここで攻撃ラジカルと思われる K はエステル基からの水素引き抜き、脱アルデヒド、脱一酸化炭素、転位により生じたものと考えられ、Ia では水素引き抜きがやや困難で、併行してアセトンから X が生成したものと解釈される。またこのラジカル付加がエステルの α -位環炭素上に起こっていることから、遷移状態でのカルボニル基の関与が考えられる。

1 緒 言

エポキシドの液相でのラジカル反応に関しては未だ研究報告が少ないが、つぎの二つの反応様式が知られている。1. エポキシ環上の水素引き抜き反応¹⁾ (熱時では続いて生成エポキシラジカルのアシルメチル型ラジカルへの転位を伴う^{2,3)})。2. 環炭素へのラジカル攻撃による付加開環反応^{2,3)}。1 の反応は線状エーテルで既に良く知られており、興味深いのはむしろ 2 の付加開環反応である。これはエポキシドの炭素-酸素結合の解離エネルギーが環の歪のため低い (約 50 kcal·mol⁻¹⁴⁾) ことに由来するもので、炭素-炭素二重結合と同様に比較的容易にラジカル付加をうけるものと思われる。しかし一般のエポキシドにおいては 2 の反応よりもさらに容易な 1 の反応が同時に起こり、付加開環反応の検討には適当でなく、環上に水素を持たないエポキシドを用いるのが望ましい。さらに炭素-炭素二重結合へのラジカル付加で共役性の基が配向に影響を与えることが認められているのにかんがみ⁵⁾、合成の容易な点も考慮に入れ、トリメチルグリシッド酸エステル (Ia, Ib) を用いることにした。

Ia: R=CH₃
Ib: R=C₂H₅

2 実験結果

Ia および Ib と過酸化ジ-*t*-ブチル (DTBP) との反応は、エポキシエステルを溶媒兼用で過剰に用い (過酸化物 1 mol に対し 4 mol) 両者の混合物を 140~142°C で 8 時間加熱し、その後反応生成物中から蒸留で単離可能な生成物を分ちとり、それらの構造決定と確認を行なった。DTBP は分解温度が適当でしかも分解生成物にともにイオン反応を有利にするものがなく、開始剤として好都合であるが、他の中性開始剤アゾビスイソプロクロニトリルは水素引き能力が弱く、不適当である²⁾ ことを著者らは前に実験的に立証済みである。なお空実験として、Ia あるいは Ib を DTBP の分解生成物であるアセトン、*t*-ブタノールと同一条件下で加熱したが、何ら反応生成物は得られなかった。

Ia および Ib と DTBP の反応で得られた生成物を、それぞれ表 1、表 2 にまとめて示した。

低沸点生成物は反応器からの流出ガスをドライアイス-メタノール浴で冷却液化させ、これを直接ガスクロマトグラフィーで分析し表に示す組成比を得た。いずれの場合にもアセトン、*t*-ブタノールが主成分であるが、Ib からはアセトアルデヒドを少量確認した。一酸化炭素は前記ドライアイストラップを経て流出したガスを五酸化ヨウ素管に導き酸化して炭酸ガスとして確認した。

高沸点生成物は次のようにして確認した。まず II は回収 Ia の留分中に含まれ、2,4-ジニトロフェニルヒドラジンでヒドラゾン (2,4-D) として固定した。このヒドラゾン (mp 258~260°C) は標品アセトニルアセトンのそれ (mp 263~264°C) と混融しても融点降下を示さなかった。また元素分析値もほとんど計算値と一

* Akira OKU, Tatsuya SHONO, Ryohei ODA 京都大学工学部合成化学教室: 京都市左京区吉田。

** Masaya OKANO 京都大学化学研究所: 高槻市大学町。

1) (a) T. J. Wallace, R. J. Gritter, *Tetrahedron* 19, 657 (1963); (b) C. Walling, P. S. Fredricks, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 3326 (1962)。

2) 奥, 岡野, 小田, *Bull. Chem. Soc. Japan* 37, 570 (1964)。

3) R. J. Gritter, T. J. Wallace, *J. Org. Chem.* 26, 282 (1961)。

4) P. Gray, A. Williams, *Chem. Revs.* 59, 239 (1959)。

5) M. Szwarc, R. Buckley, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 5696 (1956)。

表1 Iaからの反応生成物

{Ia: 74.5 g (0.52 mol)}
{DTBP: 18.9 g (0.13 mol)} 140~142℃, 8時間

生成物	収量† g (%)	沸点 (℃/mmHg)
アセトン	6.2 (42)*	
t-ブタノール	4.7 (24)*	
CH ₃ COCH ₂ CH ₂ COCH ₃ (II)	0.3 (2)*	80~85/23
CH ₃ COCH ₂ C(CH ₃)COCH ₃ (III)	1.5 (1.6)	82~85/0.5
COOCH ₃		
CH ₃ COC(CH ₃) ₂ C(CH ₃)COCH ₃ (IV)	1.8 (3.4)	110~113/0.5
COOCH ₃		
CH ₃ COC(CH ₃) ₂ C(CH ₃)C(CH ₃) ₂ O·		
COOCH ₃		
C(CH ₃)COCH ₃ (V)	1.1 (1.6)	131~132/0.03
COOCH ₃		
蒸留残分 (半固体)	9.2 (10)	

注 1) この場合発生 CO の検出は行なわなかった。
注 2) t-ブタノール/アセトン(生成モル比)=0.56
† Ia 基準の収率 (ただし * は DTBP 基準)

表2 Ibからの反応生成物

{Ib: 102 g (0.65 mol)}
{DTBP: 23.4 g (0.16 mol)} 140~142℃, 8時間

生成物	収量† g (%)	沸点 (℃/mmHg)
アセトン	10.0 (53)*	
t-ブタノール	7.6 (35)*	
アセトアルデヒド	0.3	
一酸化炭素	1.2	
CH ₃ COC(CH ₃) ₂ C(CH ₃)COCH ₃	3.2 (4.4)	63~65/0.01
COOC ₂ H ₅ (N')		
CH ₃ COC(CH ₃) ₂ C(CH ₃)C(CH ₃) ₂ O·		
COOC ₂ H ₅		
-C(CH ₃)COCH ₃ (V')	5.0 (6.2)	103~105/0.01
COOC ₂ H ₅		
蒸留残分 (半固体)	14.5 (18)	

注 1) t-ブタノール/アセトン(生成モル比)=0.66
† Ib 基準の収率 (ただし * は DTBP 基準)

致した。III, IV は蒸留によって単離した。それらの元素分析値および 2,4-D の元素分析値はいずれも計算値とほぼ一致した。さらにアセト酢酸メチルから標品を別途合成し、それらの IR 図および 2,4-D の IR 図が III, IV のそれとよく一致することを認めた (図1参照)。

なお N の NMR スペクトル図 (図3参照) は明らかにメトキシメチル, メチルケトンのメチル, 他に三つのメチル基の存在をそれぞれ $\tau=6.45, 8.0, 8.6, 8.7, 8.8$ の位置に示している。ここで N の α, α -ジメチルアセトニル基の二つのメチル基が非等価であることは, ある程度立体障害が存在しており自由回転が妨げ

図1 生成物 III, IV, V の IR スペクトル

—: III, ---: IV, ···: V

図2 生成物 N', V' の IR スペクトル図

—: N', ---: V'

図3 生成物 N の NMR スペクトル図

(60 Mc, 四塩化炭素中 TMS 内部基準)

られているものと考えられる。つぎに V は高真空蒸留により単離し, その元素分析値および IR 図 (図1) より N に類似の構造と推定した。蒸留残分はベンゼンに溶かしてから石油エーテル可溶分と不溶分とに分別したが, いずれの IR 図も N, V のそれと酷似しており, 同様の構造を有するオリゴマーと思われる。また N' は蒸留で単離した。N と同様そのものおよび 2,4-D の元素分析値はよく計算値と一致した。さらに標品をアセト酢酸エチルより別途合成し, このものおよび 2,4-D の IR 図はいずれも N' からのそれらと一致した。V' は高真空蒸留で単離し, 元素分析値は計算値とよく一致した。IR 図は V のそれと極めて類似しており V と同様の構造と考えられる。またベンゼン中氷点降下法で求めた分子量の値 (379) は計算値 (386) とほぼ一致した。以上において III の 2,4-D の標品との混融試験では明確に同一物であることが確認できたが, N および N' の 2,4-D およびそれらの標品の 2,4-D はいずれも融点幅が極めて広く, 混融試験による確認を行なうことができなかった。

3 論 議

以上の結果からつぎの四つの注目すべき点が見出される。

- (i) エポキシ環への最初のラジカル攻撃は, アシルメチル型ラジカルに限られる。
 - (ii) グリシッド酸メチルエステルの反応ではアセトニルラジカルの生成が認められるが, エチルエステルの反応ではこれほどと認められない。
 - (iii) アシルメチル型ラジカルとグリシッド酸エステルの 1:2 付加物およびオリゴマーが単離され, t-ブトキシ型ラジカルの攻撃による連鎖成長が僅かながら見られる。
 - (iv) アシルメチル型および t-ブチル型ラジカルの攻撃は, もっぱらエステル基のついた炭素上に起こっている。
- つぎの各項でこれらの点を詳細に論ずることとする。

4.3 の場合と全く同じ条件および操作法で反応させた。カセイソーダ粒管の重量増加は 2.0 g、トラップ中の捕捉留分は 15.5 g で、気-液クロマトグラフィーにより、アセトアルデヒド、アセトン、*i*-ブタノール、DTBP の混合物であることを確認した。一方反応液はそのまま蒸留し、低沸点留分のアセトン、*i*-ブタノールはトラップ中のものと合一した。高沸点留分は減圧蒸留により 75 g (74%) の原料エステルを回収したあと、*N'*、*V'* を蒸留で分離した (データは表 2 参照)。蒸留残渣 14.5 g はベンゼンに溶かしてから石油エーテルにて再沈殿精製し、分子量 658 (ベンゼン溶液の氷点降下法による) のものを 6 g 得た。なお *N'* の標品を次の方法で合成し、IR で同定を行なった。

a, β -ジアセチル- α -メチルイソバレリアン酸エチル (*IV'*): 26 g (0.2 mol) のアセト酢酸エチルより、*N* の標品合成と同様な操作法で α -メチルアセト酢酸エチルを合成した。収量 17 g (60%)、

表 3 元素分析値 (カッコ内は計算値)

II の 2,4-D	C 46.32(45.57),	H 4.45(3.82),	N 23.63(23.62)
III	C 58.47(58.05),	H 8.08(7.58)	
III の 2,4-D	C 46.91(46.15),	H 4.46(4.06),	N 20.73(20.51)
<i>IV</i>	C 60.84(61.66),	H 8.91(8.47)	
<i>IV</i> の 2,4-D	C 47.29(48.08),	H 4.49(4.56),	N 20.02(19.51)
<i>V</i>	C 60.58(60.31),	H 8.10(8.44)	
<i>N'</i>	C 63.15(63.13),	H 9.10(8.83)	
<i>N'</i> の 2,4-D	C 49.11(48.98),	H 4.96(4.80),	N 18.98(19.04)
<i>V'</i>	C 62.15(62.00),	H 8.87(9.10)	

bp 91.5~92.0°C/34 mmHg。つぎにこれを 4.3 g (0.03 mol) としそのナトリウム塩を調製してから 5 g (0.03 mol) のアセチルイソプロピルブロミドを加え、反応させてから蒸留により *N'* を 0.3 g (5%) 得た。bp 92~93°C/2 mmHg。

(1964 年 10 月 19 日、第 15 回有機反応機構討論会講演)

アイソタクチックポリブテン-1 の結晶変態と捕捉ラジカルの挙動†

(昭和 40 年 1 月 16 日 受理)

楠本 直*・福田建二**・河野岩造**・高柳素夫***

アイソタクチックポリブテン-1 の溶融結晶化試料 2 種 (Natta¹⁾) の結晶変態, Mod. I および Mod. II, 溶液結晶化試料 (Mod. III) および急冷試料 (ほぼ無定形) について -196°C 真空中で γ 線を照射したのち ESR 測定を行なった。ラジカルの反応性と分子運動との関連を調べるため、NMR および動的粘弾性の測定も同時に行なった。-120°C 以下の ESR スペクトルはすべてばやけた 6 本構造を含んでいるが、-70°C 以上では 8 重項スペクトルを示す Mod. I, II のグループと、4 重項スペクトルを示す Mod. III および無定形試料のグループに分かれる。一方、-196°C から順次昇温したときのラジカル量の変化を測定すると、各温度でラジカルの比残存量は常に Mod. I > Mod. III > 無定形の順であった。ラジカルの減少は -120°C 付近からゆっくり始まり、-50°C から -30°C 付近で急になり、無定形試料では -20°C、Mod. III の試料では -10°C 付近でラジカルが消滅する。Mod. I の試料は 70°C 付近で、8 重項を示すラジカルが消滅する。

Mod. I および無定形試料では、-35°C のガラス転移温度と -80°C とに非晶領域の局所的な分子運動に基づく NMR 吸収線幅の狭化があり、さらに -180°C 以下に側鎖の運動に基づく狭化が認められた。粘弾性測定の結果にもこれらの狭化に対応する分散領域を認めた。ガラス転移温度での分子運動はラジカルの急速な消滅を招く。一方、ガラス転移温度以下の領域では、局所的な分子運動はラジカルの消滅に直接関係しないと推論した。

1 緒 言

アイソタクチックポリブテン-1 は、他のいくつかのポリ α -オレフィン類にも見られると同様にその側鎖の配位、あるいは分子鎖ラセンの方向性などに基づくと思われる三つの結晶変態¹⁾を持っている。これらの結晶変態は、その物性を種々の面から比較検討するときには、一面において結晶構造と分子鎖の熱運動性、さらにいけば分子間相互作用に関する知見を得るために有用な材料となるだろう。著者らは、すでにアイソタクチックポリブテン-1 の最も安定な結晶変態¹⁾ (Modification I) と無定形物と

について、 γ 線照射したときに捕捉されるラジカル種が熱処理によってそれぞれ全く異なったものに変るという ESR の観測結果を報告した²⁾。ここではさらに溶解物を高温で結晶化して得られる準安定な結晶変態 (Modification II), および溶液から結晶化して得られる結晶変態 (Modification III) について検討を加えた結果を報告する。この際、ラジカルの反応性は分子鎖の熱運動とも密接な関係を持っていることから、ブロードライン NMR と動的粘弾性を測定し、ラジカル挙動を分子運動性の面からも併せて検討することにした。

2 実験方法

2.1 試料

試料 (a) および (d) は (Petro-tex, Petro-tex 社製アイソタクチックポリブテン-1) からすでに報告した方法²⁾ により作成したもので、(a) は最も安定した結晶変態 (Mod. I) を含む部分結晶化試料、(d) はほぼ無定形と見なされる急冷試料である。

2) 福田, 楠本, 河野, 高柳, 工化 67, 2163 (1963).

† 本報告を「ポリオレフィンの磁気共鳴に関する研究 (第 2 報)」とする。

* Naoshi KUSUMOTO 九州大学工学部原子核工学教室: 福岡市箱崎町。

** Kenzi HUKUDA, Iwazo KAWANO 九州大学 教養部物理学教室: 福岡市大坪町。

*** Motowo TAKAYANAGI 九州大学工学部 応用化学教室: 福岡市箱崎町。

1) G. Natta, *Makromol. Chem.* 65, 139 (1963).