シクロプロパン環を含むビスクロ型ラクトン、ウレタン、およびそれらに対応するトランス異性体の合成^{*1}

(昭和41年2月24日受理)

庄野達哉・鳴井 衛・奥 彬・小田 良平^{*2}

シス-1,2-シクロプロパンジカルボン酸塩化物をソジウムボロハイドライドで還元して、2-ケト, 3-オキサビシクロ [3.1.0] ヘキサン [I] を合成した。しかし、この還元においては、1,2-ジメチロールシクロプロパンが副生した。次にシス-1,2-シクロプロパンジカルボン酸モノメチルエステル、モノ酸塩化物を同様に還元して [I] を良い収率で得た。[I] は重合性を示さないが、これは5員環ラクトンの一般的性質である。またこのラクトン [I] を、ヒドラジンヒドレートで処理して得られるヒドラジドから、クルチウス法により環状ウレタン [V] を合成した。さらにこれらと同様な操作をトランス異性体について行ない、[I] に相当するオキシ酸エステル [VII] および [V] に対応するポリウレタンを合成した。このポリウレタンの対数粘度は0.23であった。また [VII] から得られたポリエステル対数粘度は0.14であった。

シクロプロパン誘導体において、その1および2位置に同じ置換基を持つもの(対称型)は、既報¹⁾のようにシスおよびトランス異性体のいずれにおいても比較的容易に1,2-ジカルボン酸から合成することができるが、二つの置換基が異なる場合(非対称型)には合成は容易ではない。しかし、ある種の二塩基酸において、その酸塩化物あるいはモノエステルを、ソジウムボロハイドライドで還元すると、ラクトンを与えることが認められている²⁾。著者らはこの反応を1,2-シクロプロパンジカルボン酸に応用してシス異性体からラクトン (I)、トランス異性体からオキシ酸エステル (VII) を合成し、これらを出発物質としてさらに若干の非対称型誘導体を合成した。

I は2種類の方法により合成した。すなわち第一の方法は(1)式に示すように、対応する酸塩化物の還元による一段階ラクトン化である。

この方法においては、一方の置換基の還元で生成したメチロール基が残った塩化アシル基との反応で、ラクトン化が起こる訳であるが、収率は良好でなく、常にさらに還元の進んだジメチロール誘導体を多量生成した。これは還元が必ずしも段階的に進んでいないことを示している。結果は表1に示す。この結果によれば溶媒としてはテトラヒドロフランが最も適当と思われるが、しか

表 1

番号	NaBH ₄ /酸塩化物	溶 媒	温度 (°C)	時間 (hr)	収率 (%)
1	1	テトラヒドロフラン	67	3.5	3.1
2	2	"	"	6	18.4
3	2	"	"	10	8.5
4	2	"	"	24	10.4
5	1	ジエチングリコール ジメチルエーテル	100	2	6.1
6	2	ジオキサン	60	3	0
7	2	"	100	24	7.7

^{*1} 本研究を「小員環化合物 (第10報)」とする; 前報 (第9報), 奥 彬, 庄野達哉, 小田良平, *Makromol. Chem.* 投稿中。

^{*2} Tatsuya SHONO, Mamoru NARUI, Akira OKU, Ryohei ODA 京都大学工学部合成化学科: 京都市左京区吉田。

1) T. Shono, T. Morikawa, R. Okayama, R. Oda, *Makromol. Chem.*, 81, 142 (1965).

2) S. W. Choikin, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 122 (1949).

し還元条件と収率の関係を検討するには収率が十分でなく、むしろ還元剤の品質が最も大きな因子であると思われる。

一方、第二の方法は(2)式に示すように、モノエステルを経由する方法である。

この方法においては、恐らく中間に生成するオキシ酸エステルの分子内エステル交換によりラクトン化が進むと考えられるが、一般にカルボン酸エステルは、通常の条件ではソジウムボロハイドライドによってアルコールにまで還元されないもので、ジメチロール誘導体を副生することなくかなり良い収率でラクトン (I) を得ることができた。結果は表2に示す。この結果は、還元剤の品質が一定でないために、反応条件を吟味するのに必ずしも十分ではないが、溶媒としてテトラヒドロフランを用い、還元剤と (II) のモル比、1~2、反応温度はテトラヒドロフランの沸点、そして反応時間 0.5~1 時間のような条件が最適と思われる。

表 2

番号	NaBH ₄ /(II)	溶 媒	温度 (°C)	時間 (hr)	収率 (%)
1	0.5	テトラヒドロフラン	67	1	10.6
2	"	"	"	5	7.2
3	1	"	"	0.5	21.1
4	1	"	30	1	34.8
5	1.5	"	67	0.5	51.8
6	"	"	30, 60	1, 1	43.6
7	"	"	30	3	33.4
8	2	"	67	0.5	54.7
9	4	"	"	"	23.1
10	2	ジオキサン	90	"	0
11	"	エーテル	30	"	0

一般に5員環ラクトンは開環重合の困難なことが知られているが (I) も予期されたように、ラクトンの開環重合条件で全く安定であった。またブチロラクトンはトリエチルアルミニウム-水系の触媒を使用してプロピオラクトンと共重合するが³⁾、(I) はこの条件においても安定であった。(I) の配置がシス型に固定されていることがこの様な安定化の一つの原因となっていると思

3) K. Tada, Y. Numata, T. Saegusa, J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, 77, 220 (1964).

われる。

次に (I) から (3) 式に示すように環状ウレタンを合成した。

(I) とヒドラジンの反応およびクルチウス転移は常法に従って行なった。中間生成物である酸アジド, およびイソシアナート (IV) を単離することは全く試みていないが, しかしクルチウス転移における窒素発生が完全に終了したのちも溶液中に (IV) がかなり長時間存在することが IR スペクトルから認められ, また表 3 に示すように, ウレタン (V) 生成に比較的長時間の加熱を必要とすることから, この (IV) は構造から予期されるよりは安定であると思われる。

表 3

番号	時間 (hr)	温度 (°C)	溶 媒	収率 (%)
1	1	110	トルエン	6.7
2	5	110	"	30.2
3	5	150	アニソール	30.3

次にトランス 1,2-シクロプロパンジカルボン酸を出発点として, (4) 式に示すような反応過程を経て, オキシ酸エステル (VII) およびイソシアナート (K) を合成した。

酸塩化物とメタノールとの反応で得られる (VIa) はジエステルおよび未反応の酸塩化物を相当量混有しており, これらは蒸溜による分離が困難である。従っていったんモノエステルカルボン酸を単離することが不可欠であった。(VIIb) から (VII) への還元はソジウムボロハイドライドを用い, シス異性体と類似の方法で行なった。結果は表 4 に示す。

表 4

番号	NaBH ₄ /VIb	溶 媒	温度 (°C)	時間 (hr)	収率 (%)
1	0.1	テトラヒドロフラン	30	1	7
2	1.5	"	67	5	22.6
3	2	"	"	1	35
4	2	"	"	2	32
5	4	"	"	1	63

この結果から見れば還元は約 1 時間程度で終り, また還元剤は過剰に存在する程良い結果を与えるようである。

VII は適当な条件で処理すればエステル交換によりポリエステルを与える。すなわち VII を封管中, 触媒 (三酸化アンチモンと酢酸カルシウムの混合物) と共に 200°C で 110 時間加熱し, 次に封

管内容物を減圧下 150~200°C で 60 時間加熱すると粘稠なポリエステルを与える。 $\eta_{inh}=0.14$ (温度 32°C, 濃度 0.5 g/100 ml, 溶媒 *N,N*-ジメチルホルムアミド)。

次に (VII) から (K) を常法に従って合成した。(K) を単離することは困難であるが, クルチウス転移の溶媒としてアニソールを用い, 溶液をそのまま, 150°C で 5 時間加熱するとポリウレタンを与える。 $\eta_{inh}=0.23$ (温度 32°C, 濃度 0.5 g/100 ml, 溶媒, *N,N*-ジメチルホルムアミド)。

ここに得られたポリエステル (VIIp) は, 先に著者らが合成したトランス, 1,2-シクロプロパンジカルボニルクロリドとトランス, 1,2-ジメチロールシクロプロパンとからのポリエステル⁴⁾より良い性質を示した。しかし, 一方, ポリウレタンはトランス, 1,2-シクロプロパンジイソシアナートとトランス, 1,2-ジメチロールシクロプロパンとからのポリウレタン¹⁾に比較して, その重合度, 性質とも著しく劣る。これは単量体 (K) の純度が必ずしも良くないことが最も大きな理由と思われる。

実 験 の 部

ラクトン (I) の合成

(A) 法 シス-1,2-シクロプロパンジカルボン酸クロリド 10.9 g (0.07 mol) と 20 ml のテトラヒドロフランの混合溶液を, 50 ml のテトラヒドロフランに 5 g (0.13 mol) のソジウムボロハイドライドを懸濁させた混合物中に温度 0°C で滴下し, 滴下後 6 時間還流煮沸した。次にこの反応混合物を 0°C に冷却し, 未反応の還元剤を分解するために 10 ml の水を徐々に加え, 口過し, 無水硫酸マグネシウムで乾燥後, 分別蒸留して 1.2 g (18.4%) のラクトン (I) を得た。bp 85~86°C/7 mmHg。分析値 (理論値, C₆H₆O₃ として) C 61.22% (61.21%); H 6.51% (6.17%)。

(B) 法 酸無水物 112 g (1 mol) と無水メチルアルコール 39 g (1.2 mol) の混合物を 30°C で, 1 時間反応させてジカルボン酸のモノメチルエステルをほぼ定量的な収率で得た。mp 46~47°C, bp 132~135°C/45 mmHg。分析値 (理論値, C₆H₈O₄ として) C 50.03% (50.00%); H 5.83% (5.60%)。

対応する酸塩化物 (II) は, 塩化チオニルで 3 時間, 30°C, モノエステルを処理して得られた。bp 100°C/25 mmHg (II) の (I) への還元は (A 法) と同様に行なった。最高収率 54.7%。

環状ウレタン (V) の合成

ラクトン (I) 9.8 g (0.1 mol) と 80% ヒドラジンヒドラート 7.5 g (0.12 mol) との混合物を, 80°C で 1 時間加熱したのち, 冷却して, 析出した結晶を口過, エチルアルコールから再結晶して, ヒドラジド (III) 8.5 g (65.6%) を得た。mp 106~109°C, 分析値 (理論値, C₆H₁₀N₂O₂ として) C 46.09% (46.14%); H 7.87% (7.75%); N 21.64% (21.53%)。

次に 13 g (0.1 mol) の (III) を 70 ml の水に溶解し, 10°C 以下で 10 g (0.11 mol) の濃塩酸を加え, 次いで 60 ml のトルエンを加えたのち, 0°C に冷却し, さらに, 8.3 g (0.12 mol) の亜硝酸ナトリウムを 20 ml の水に溶解した溶液を 0°C 以下で滴下した。反応混合物から有機層を分離し, 別に水層をトルエンで数回抽出して, これを先の有機層と合わせ, 0°C に保ちつつ無水硫酸マグネシウムで乾燥した。次にこの溶液を 110°C に加熱し,

4) R. Oda, T. Shono, A. Oku, H. Takao, *Makromol. Chem.*, 67, 124 (1963).

窒素の発生の終了後、さらに数時間 110°C で加熱したのちトルエンを留去し、ウレタン (V) 3.4 g (30.2%) を得た。(V) はエーテルから再結晶して、mp 89~90°C, 分析値 (理論値, $C_5H_7O_2N$ として) C 53.20% (53.09%); H 6.52% (6.24%); N 12.28% (12.38%)。

オキシ酸エステル (VII) の合成

メチルアルコール 32 g (1 mol) とベンゼン 50 ml の混合溶液を、トランス 1,2-シクロプロパンジカルボン酸クロリド, 167 g (1 mol) とベンゼン 200 ml の混合溶液中に 0~4°C で滴下し、さらに、1 時間かきまぜを続けたのち、18 g (1 mol) の水を加えた。次にベンゼン層を分留して、71 g (49.2%) のモノエステルを得た。bp 114~116°C/4 mmHg, mp 40~42°C, 分析値 (理論値, $C_6H_8O_4$ として) C 49.61% (50.00%); H 6.19% (5.60%)。

このモノエステルを 30°C で 2 倍量の塩化チオニルで処理すると、対応する酸塩化物 (VIb) がほぼ定量的に得られた。bp 103°C/27 mmHg。(VIb) から (VII) への還元は、ソジウムボロハイドライドを用いて、シス異性体の場合と同様に行なった。最高収率 63%, bp 82~84°C/4 mmHg, 分析値 (理論値, $C_6H_{10}O_3$ として) C 55.66% (55.31%); H 8.01% (7.75%)。

ポリウレタン (IXp) の合成

(VII) 6.5 g (0.05 mol) を 80% ヒドラジンヒドレート 3.8 g (0.06 mol) と共に 80°C で、1 時間加熱して、4.4 g (67.5%)

のビドラジド (VIII) を得た。mp 111~113°C, 分析値 (理論値, $C_5H_{10}O_2N_2$ として) C 46.36% (46.14%); H 7.95% (7.75%); N 21.41% (21.55%)。

次に (VIII) 1.1 g (0.0085 mol) をシス異性体 (III) の場合と同様にして、亜硝酸ナトリウムで処理し、生成した酸アジドをアニソールで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち、150°C で 5 時間加熱した。この溶液から、アニソールを留去し、残分を *N*-メチルピロリドンに溶解し、それをアセトン中に加えてポリウレタン (IXp) を白い粉末として得た。収量 0.29 g (30.3%)。mp 175~185°C, $\eta_{inh}=0.23$ (32°C, 0.5 g/100 ml, 溶媒, *N,N*-ジメチルホルムアミド)。分析値 (理論値, $(C_5H_7O_2N)_n$ として) C 52.84% (53.09%); H 6.46% (6.24%); N 12.10% (12.38%)。

ポリエステル (VIIp) の合成

重合法は、エステル交換による、重合の常法に従って行なった。触媒量は 2 g (0.015 mol) の (VII) に対して 1.3 mg の酢酸カルシウムと 0.3 mg の三酸化アンチモンである。反応は封管中 200°C で 110 時間、次いで開管して、12 mmHg, 150°C で 20 時間、150°C, 3 mmHg, 7 時間、最後に 200°C, 3 mmHg で 30 時間加熱した。 $\eta_{inh}=0.14$ (32°C, 0.5 g/100 ml, 溶媒, *N,N*-ジメチルホルムアミド)。分析値 (理論値, $(C_5H_6O_2)_n$ として) C 61.43% (61.21%); H 6.27% (6.17%)。