フラン環へのカルベンの付加反応^{*1}

(昭和40年8月26日受理)

野市勇喜雄^{*2}・守谷一郎^{*3}・小幡成美^{*3}・藤田英夫^{*3}・川西 勝^{*2}

塩化銅(I)の存在において、ジアゾメタンは2-メチルフランと反応して、2種のモノ付加物、および1種のジ付加物、すなわち、1-メチル-2-オキサ-ビシクロ[3,1,0]- Δ^3 -ヘキセン(II)、3-メチル-2-オキサ-ビシクロ[3,1,0]- Δ^3 -ヘキセン(III)、1-メチル-2-オキサ-トリシクロ[4,1,0,0^{3,5}]ヘプタン(IV)を与えた。IIとIIIの生成比は1.5対1であった。

また、ジアゾ酢酸メチルエステルは銅粉の存在下に2-メチルフランと反応して、6-オキソ-2,4-ヘプタジエン酸メチルエステル(VI)を与えた。この事実はメトキシカルボニルカルベンがメチル基を持たない二重結合を攻撃して、中間体であるシクロプロパン誘導体を与えるが、反応条件下では不安定であって、開環転位して、VIを生成したことを示唆している。

すなわち、2-メチルフランへのメトキシカルボニルカルベンの付加反応はベンゼン環の場合に類似して、立体効果に支配されることが示された。

新化合物II, III, IV, VIの構造はNMR, IR, UVおよび元素分析で確認した。

1 緒 言

フラン誘導体へのカルベンの付加反応において、アルキル基がカルベンの付加方向性に及ぼす影響、および付加物からのフラン環開裂反応についての研究はきわめて少ない¹⁾。

フラン環は元来芳香族型とジエン型の化学反応性を示すので、カルベン付加反応がいずれの反応型を示すか、また付加物の開環生成物について検討することは興味がある。

芳香族化合物たとえばトルエンと光反応によって生成するアルコキシカルボニルカルベンの付加反応のとき、メチル基が立体因子として付加反応性を支配すると考えられ²⁾、またトルエンと銅触媒によって生成するメチレンにおいても同様に立体効果を示唆する結果がある³⁾。ジエン型化合物たとえばイソプレンとアルコキシカルボニルカルベンの付加反応では上例と異なり、メチル基の電子効果によってメチル基の結合している二重結合に選択的にカルベンが付加する⁴⁾。

この結果は一見メチル基の効果が芳香族化合物においては立体効果として、ジエン型化合物においては電子効果として働くことを示しているように考えられる。しかし、以上の反応において用いられたカルベンの生成条件が異なっているので、果してこの結論がフラン環に対して適用できるかどうかは検討する必要がある。

そこで、フラン誘導体として2-メチルフランを選び、カルベンとしては種々の生成条件で生成するメチレンおよびメトキシカ

ルボニルカルベンを選んだ。

2 結 果

ジアゾメタンと2-メチルフランを塩化銅(I)の存在下に35°Cに加熱還流し、生成物を分別ガスクロマトグラフィーで4成分I, II, III, IVに分離した。

Iは未反応2-メチルフランであった。

II, IIIの元素分析結果は2-メチルフランにメチレン1個が付加した生成物に一致し、赤外吸収スペクトルにはフラン環の特性吸収は存在せず、新たにC=C伸縮振動、シクロプロパン環および環状エーテルの吸収が認められた。

さらに、核磁気共鳴スペクトルからII, IIIの構造として図1に示すA, Bが考えられる。IIにおいて $\tau=3.87$ の2重線はジヒドロフラン⁵⁾、2-オキサ-ビシクロ[3,1,0]- Δ^3 -ヘキセン⁶⁾などの値から、Aの酸素に隣接したビニルプロトンに帰属し、またIIIの $\tau=5.67$ の6重線は同様に、Bの酸素に隣接した第三級プロトンに帰属すると考えると、IIはA、IIIはBの構造をもつとして矛盾がない。

図1 生成物II, IIIおよびIVの τ 値(ppm)

*1 本報を「異節環状化合物と活性分子との反応(第1報)」とする。

*2 Yukio NOICHI, Isao KAWANISHI 高田香料株式会社：尼崎市塚口。

*3 Ichiro MORITANI, Naruyoshi OBATA, Hideo FUJITA 大阪大学基礎工学部：豊中市北刀根山字北谷。

1) J. Novák, F. Ššrm, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 23, 1126 (1958).

2) K. Alder, R. Munders, W. Krane, P. Wirtz, *Ann.*, 627, 59 (1959).

3) E. Müller, H. Fricke, H. Kessler, *Tetrahedron Letters*, 22, 1501 (1963).

4) I. A. D'yakonov, V. F. Myznikova, *Sbornik Statei Obshchei Khim., Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1, 489 (1953); *Chem. Abst.*, 49, 883 (1955).

5) L. M. Jackmann, “核磁気共鳴(清水博訳)”, 東京化学同人(1962) p. 128.

6) E. Müller, H. Kessler, H. Fricke, H. Suhr, *Tetrahedron Letters*, 16, 1047 (1963).

N の元素分析, 赤外吸収スペクトルおよび核磁気共鳴スペクトルは N が構造 C をもつとして矛盾がない。なお, N には 2 種類の立体異性体が考えられるが, そのどちらであるかは未決定である。

なお, ガスクロマトグラムによるそれぞれのジアゾメタンに対する収率は II 30%, III 20%, N 7% であった。

2-メチルフランとジアゾ酢酸メチルを銅粉の存在下に 65°C で加熱還流し, 微量の V および主生成物 VI を得た。

V は赤外吸収スペクトルおよび標準試料との混融試験からフマル酸ジメチルエステルであることを確認した。VI は黄色結晶であって, 紫外吸収スペクトルは 274 mμ (log ε_{max} 4.3) に極大吸収を示した。赤外吸収スペクトルは α, β-不飽和エステル, α, β-不飽和ケトン, C=C 共役二重結合の存在を示した。さらに, 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの生成, およびヨードホルム反応からアセチル基の存在を確認した。また元素分析および分子量測定

図 2 結晶 VI の核磁気共鳴スペクトル

図 3 結晶 VI およびフマル酸ジメチルエステルの τ 値

一方, 2-メチルフランと銅触媒を用いて生成するメトキシカルボニルカルベンの付加方向性については生成物の構造決定から, カルベンの付加がメチル基の結合しない二重結合に選択的に付加したと考えられる。すなわち, メトキシカルボニルカルベンがいったん二重結合に付加するとき, つぎの (a) と (b) の経路が可能である。(a) の経路ではケトンを与え, (b) の経路ではアルデヒドの生成が予想される。この反応ではアルデヒド VII が得られず, ケトン VI が得られた。したがって, 反応は (b) 経路でなく, (a) 経路すなわち, メトキシカルボニルカルベンはメチル基をもたない二重結合に付加したものと考えられる。

結果は 2-メチルフランにメトキシカルボニルカルベン 1 個が付加した値に一致した。

VI の核磁気共鳴スペクトルには $\tau=7.77$ および 6.28 に二つの 1 重線があって, それぞれ 3 個のプロトンに相当しケトンおよびエステルのメチル基に帰属することが合理的である。 τ 値 1.5 から 4.2 のスペクトルは図 2 に示す。このスペクトルの解析は VI が図 3 A の構造をもつことを支持した。b プロトンがビニルプロトンとして異常に低い磁場に吸収を示しているのは, 2 個のカルボニル基の強い遠隔しゃへいをうけているためであると考えられ, このことは図 3 B⁷⁾ の例からも支持される。

以上の結果から, VI は 6-オキソトランス, 2-シス, 4-ヘプタジエン酸メチルエステルであると推定した。

3 考 察

2-メチルフランと銅触媒を用いて生成したメチレンとの付加反応では, メチレンがメチル基側にやや多く付加している。

このように, メチレンとメトキシカルボニルカルベンの 2-メチルフランへの付加反応において, 前者と後者とは付加方向性が異なっていて, メチル基の影響が異なっていることは興味のあることである。

この相違についてはつぎのように考えられる。同じメトキシカルボニルカルベンがイソプレン または 2-メチルフランに付加したときを比較すると, 前者ではメチル基をもつ二重結合に付加する。

カルベンは親電子的試剤⁸⁾ であるから, 通常は電子密度の高い二重結合に付加する。したがって, イソプレンへの付加において

7) L. M. Jackmann, “核磁気共鳴(清水博訳)”, 東京化学同人 (1962) p. 177.

8) P. S. Skell, R. M. Etter, *Chem. & Ind.*, 1958, 624; J. Hine, A. M. Dowell, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 2688 (1954); P. S. Skell, A. Y. Garner, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5430 (1956).

表1 銅触媒の存在下におけるジアゾ化合物と不飽和化合物との反応

* [] は反応中間体を示す。

はメチル基の電子効果⁴⁾によって、メチル基側の二重結合に付加したと考えられる。しかるに、2-メチルフランへの付加が同様に電子効果に支配されるならば、つぎに示すVIIIおよびIXの生成物を与えなければならない。さてVIIIにおいてはメトキシカルボニル基とメチル基がシス位になり、またIXにおいては、メトキシカルボ

ニル基と二重結合とがシス位にあるから当然立体障害が予期される⁹⁾。一方メチル基の結合しない二重結合に付加するときはこのような立体障害は少ない。したがって、VIII, IX が得られなかった結果は、立体効果が電子効果により優先することを示唆している。さらに、メトキシカルボニルカルベンのかわりにメチレンを用いたときは後者は前者に比べて当然立体効果が小さいので、むしろ電子効果に支配された方向性を示し、メチル基側にも、またメチル基をもたない側にもほぼ同量の付加生成物を与え、実験事実とも一致する。

このような立体効果はメチレンとトルエンとの付加反応においても認められるが、このときの立体効果はトルエンのオルト効果として作用し、オルト位の付加がおこりにくい³⁾。

4 実験

ガスクロマトグラフは島津製作所製 1B 型を用い、つぎの条件で分析した。カラム：カルボワックス 6000, 2.25 m×3 mmφ, カラム温度：53°C, キャリヤーガス：水素, 100 ml/min. 赤外吸収スペクトルの測定には日立製作所製 EPI-S 2 型を、紫外吸収スペクトルの測定には日立製作所製 EPS-2 U 型を、また核磁気共鳴スペクトルの測定には日本電子製 100 Mc を用いた。融点および沸点はすべて未補正である。

4.1 2-メチルフラン¹⁰⁾

フルフラールを気相還元して調製した。収率 84.5~90.5%,

*4 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ においてはメチル基は 3 位の二重結合と 1 位の二重結合のみと超共役できる。

9) P. S. Skell, R. M. Etter, *Proc. Chem. Soc.*, 1961, 443.

10) L. W. Burnette, I. B. Johns, R. F. Holdren, R. M. Hixon, *Ind. & Eng. Chem.*, 40, 502 (1948).

沸点 64~64.5°C (文献値^{11,12)} 63~63.5°C), n_D^{20} 1.4342 (文献値¹²⁾ 1.4344), 赤外吸収スペクトル (cm^{-1}) 1600, 1508, 1220, 1010, 880。

4.2 2-メチルフランとジアゾメタンとの反応

還流冷却器, カキマゼ機および滴下漏斗を付して三つ口フラスコに 2-メチルフラン 46 g (0.56 mol) および塩化銅(I) 1.4 g をいれ, かきまぜ, 加熱還流しながら, ジアゾメタン¹³⁾ 2.52 g (0.06 mol) を含むエーテル溶液 103 g を徐々に滴下し, 約 1/3 量を滴下すること, さらに 1.4 g の塩化銅(I)を追加した。滴下終了後, しばらくかきまぜを続け, 窒素ガスの発生が認められなくなった時を反応の終点とした。所要時間は 2 時間 45 分, 発生窒素量は 1370 ml (計算量 1344 ml), 塩化銅(I)の所要総量は 4.2 g であった。

反応液は冷却, 口過後, ウィドマー精留塔を付し, 浴温 80°C 以下でエーテルおよび過剰の 2-メチルフランを留去し, さらに減圧蒸留を行ない, 沸点 32~34°C/99 mmHg の淡黄色液体 3.2 g を得た。ガスクロマトグラフィーの結果 4 成分の混合物であった。そこで分取ガスクロマトグラフィーで成分 I, II, III, IV に分離した。

I は赤外吸収スペクトルおよびガスクロマトグラフィーの保持時間から, 2-メチルフランであることを確認した。

II, III, IV の元素分析, 赤外吸収スペクトルは次に示す。

元素分析

II (分析値)	C	74.59%	H	8.42%
III (分析値)	C	74.71%	H	8.31%
(計算値) ^{a)}	C	74.97%	H	8.39%
IV (分析値)	C	75.92%	H	9.10%
(計算値) ^{b)}	C	76.32%	H	9.15%

^{a)} $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ として

^{b)} $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ として

赤外吸収スペクトル (cm^{-1})

	シクロプロパン環	シクロプロパン環	C=C	C-O-C
II	3060	1015	1650	1105
III	3060	1020	1650	1110
IV	3060	1020		1110

4.3 2-メチルフランとジアゾ酢酸メチルとの反応

カキマゼ機, 還流冷却器, 滴下漏斗を付した三つ口フラスコに 2-メチルフラン 30.0 g (0.36 mol) と銅粉 6.0 g (0.094 mol) をいれ, ジアゾ酢酸メチル¹⁴⁾ 9.5 g (0.095 mol) を滴下した。急激な発熱反応を伴い, 窒素ガスの発生を見た。窒素発生終了後しばらく加熱, かきまぜを続け反応を終了した。放冷後口過し, 銅粉はエーテルで洗浄し, 口液および洗液を合し, エーテルおよび未反応 2-メチルフランを減圧留去した。フラスコ残液を冷却する

11) A. Atterberg, *Ber.*, 13, 881 (1880).

12) C. Harries, *Ber.*, 31, 37 (1898).

13) Th. J. de Boer, H. J. Backer, "Organic Syntheses", Coll. Vol. IV, 250 (1963).

14) L. Gattermann, "Die Praxis des Organischen Chemikers", Walter De Gruyter & Co. (1954) p. 241.

と黄色結晶(融点 41~45°C)を析出した。石油エーテルで再結晶を行ない、4.6 g の黄色結晶Ⅵ(融点 49~50°C)の他、微量の白色結晶Ⅴ(融点 101~102°C)を得た。Ⅴはフマル酸ジメチルエステルとの混融試験で融点降下を示さなかった。また赤外吸収スペクトルもフマル酸ジメチルエステルと全く一致した。

Ⅵはヨードホルム反応が陽性で、2,4-ジニトロフェニルヒドrazon 融点 174~175°C, 紫外吸収スペクトル $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 274 m μ , $\log \epsilon_{\text{max}}$ 4.3, 赤外吸収スペクトル(ヌジヨール)(cm⁻¹) 1715, 1265, 1170 (α, β -不飽和エステル), 1690 (α, β -不飽和ケトン), 1630

(C=C 共役)

元素分析				分子量	
Ⅵ(分析値)	C	62.33%	H	6.55%	161
(計算値) ^{a)}	C	62.32%	H	6.54%	154

^{b)} C₈H₁₀O₃ として

本研究にあたり、終御鞭撻と発表の許可を賜った高田香料株式会社副社長 高田正二氏ならびに常務 大塚敏郎氏に深く感謝します。

アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム含有用水、廃水の発泡の抑制^{*1}

(昭和41年1月24日受理)

斎藤俊英・近藤五郎・小篠善雄・林 正子^{*2}

合成洗剤、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ABS) を含有する用水、廃水の発泡の抑制を目的として、ABS 希薄水溶液の発泡現象について研究を行ってきた。

本報告では、ABS による発泡に対するアルキルイソチクロニウム塩およびその他の各種薬剤の抑制作用について検討し、さらにイソチクロニウム塩を用いる ABS の発泡の抑制に対する各種因子の影響についても研究した。ついで、ABS とイソチクロニウム塩との反応について研究した。

その結果、(1) 50 ppm ABS 溶液に対して、2 ppm のエチレンジイソチクロニウム臭化水素酸塩または塩化水素酸塩を添加することにより、発泡を完全に抑制しうる。(2) ABS の発泡に対するイソチクロニウム塩の抑制作用は、検水の pH によって大いに影響される。イソチクロニウム塩の作用は、pH 7 以下で著しいが、7 以上では pH の増加につれて低下する。(3) ABS の溶解度は、イソチクロニウム塩の添加量の増大につれて減少する。また、ABS とイソチクロニウム塩混合溶液においては、ABS・イソチクロニウム塩が生成している。(4) ABS の発泡に対するイソチクロニウム塩の抑制作用は、無機塩類の濃度が増加するにつれて低下する。

1 緒 言

近年、ABS 系合成洗剤の使用量は欧米水準に近づきつつある。このため、都市近郊汚染問題、とくに下水処理場における著しい発泡問題が生じている。この問題に関しては最近ハードからソフト ABS への切り替えによってある程度解決されつつあるようであるが、現在まだ十分な効果をあげていない状況である。そこでこの問題の解決に資するために、さきに著者らは、合成洗剤 ABS を含有する用水、廃水の発泡の抑制を目的として、ABS 希薄水溶液の発泡現象について研究を行ってきた^{1,2)}。その結果、ABS 溶液の起泡力および溶解度は、無機塩類の添加によって減少し、さらに微量のアルキルイソチクロニウム塩は、ABS による発泡を著しく抑制する³⁾ことがわかった。そこで本報告においては、ABS の発泡におよぼすイソチクロニウム塩および各種薬剤の影響について検討し、さらに ABS とイソチクロニウム塩との反応およびイソチクロニウム塩による ABS 発泡の抑制機構などについて研究した。おわりにイソチクロニウム塩を用いる ABS 溶液

の発泡の抑制に関して適当な条件を探究する目的で、イソチクロニウム塩の抑制作用に対する各種因子の影響について検討した。

2 実験方法

ABS の標準試料は、プロピレンテトラマー型のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (DBS) を用いた。その組成はつぎのようである。DBS: 97.52%, 未反応油: 0.23%, アルコール不溶分: 痕跡, 水分: 2.25%。アルキルイソチクロニウム塩は、チオ尿素およびジエチレンのハロゲン化物を用いて合成した。その他の薬品は、市販の試薬 1 級またはこれに準ずるものを用いた。起泡力および表面張力は、前報¹⁻³⁾と同様にして測定した。また、アルキルイソチクロニウム塩添加に伴う DBS 溶解度の測定にあたっては、DBS の標準試料および実験操作法その他すべて前報²⁾と同様に、ラジオトレーサー法によって行なった。

3 実験結果および考察

3.1 DBS 溶液の発泡におよぼす各種薬剤の影響

DBS 溶液の発泡に対する各種アルキルイソチクロニウム塩の抑制作用については、さきに本誌に速報³⁾として報告した。これに関して、さらに詳細に検討した結果をつぎに示す。

^{*1} 本報を「用水処理に関する研究(第5報)」とする。

^{*2} Toshihide SAITO, Goro KONDO, Yoshio OZASA, Masako HAYASHI 工業技術院大阪工業技術試験所: 大阪府大淀区大淀町北1丁目。

1) 斎藤, 小篠, 近藤, 土師, 工化, 67, 464 (1964).

2) 斎藤, 中根, 林, 近藤, 小篠, 工化, 67, 1884 (1964).

3) 斎藤, 近藤, 小篠, 土師, 工化, 67, 508 (1964).