二、三のアルキリデンシクロブタンの有機過酸による酸化^{*1}

(昭和39年9月22日受理)

遠藤 彰†・斎藤真澄††・岡田嘉之†・伏崎弥三郎†

メチレン(Ⅰ), エチリデン(Ⅱ), イソプロピリデン-シクロブタン(Ⅲ)を, 過酢酸, および, 過安息香酸で酸化し, これまでに報告した5員環(Ⅳ), 双環(Ⅴ)のメチレン化合物の場合と比較した。反応生成物は, ⅠとⅡの場合, 過酢酸酸化ではグリコールのモノ酢酸エステル, 過安息香酸酸化ではエポキシドであった。Ⅲの生成物は複雑であるが, 過酢酸酸化でグリコールのモノ酢酸エステル, 過安息香酸酸化では5員環ケトンの生成が認められた。動力学的に反応を調べた結果, 反応速度はオレフィンと過酸のおのの1次に比例する2次式として示されることがわかった。反応性は, $I < II < III$ の順に大きくなる。これは過酸の求電子的な反応を考えると理解される。

メチレン化合物について比較すると, ⅠはⅣより反応性が小さく, Ⅴと同程度の反応性を示した。この結果から, 二重結合の反応性が環の大きさによって影響をうけ, その環のヒズミが大きいほど反応性が小さくなることが結論された。

1 緒 言

オレフィンを有機過酸で酸化すると一般にエポキシド, あるいはその開環化合物を生じる¹⁾。末端に二重結合を持つ鎖状オレフィンにおいても同様であるが²⁾, 二、三のアルキリデンシクロアルカンでは有機過酸で酸化したとき, 環の拡大を起すような特異な反応が起ることが報告されている³⁾。著者らはこの種の半環式炭化水素と有機過酸の反応を調べることを試み, すてにカンフェン⁴⁾, メチレンシクロペンタン⁵⁾, メチレンシクロヘキサン⁶⁾について報告した。これらの場合に環の拡大反応は起らないが, シクロアルカンアルデヒドが副生すること, また動力学的に反応を調べた結果, 環外メチレン基の反応性が環の大きさの影響を受けることがわかった。本報ではこれらの反応を調べる研究の一環として, ヒズミのあるメチレンシクロブタン(以下 MCB と略す), エチリデンシクロブタン(以下 ECB と略す), イソプロピリデンシクロブタン(以下 *i*-PCB と略す)を, 過酢酸, 過安息香酸で酸化したときの反応生成物, および反応速度について述べる。

2 実 験

2.1 試料

2.1.1 アルキリデンシクロブタン: MCB は Shand ら⁷⁾の方法を参考にし, つぎの経路で合成した。

ECB および *i*-PCB は, Derfer ら⁸⁾の方法を参考にしてつぎのように合成した。なお, *i*-PCB の場合の出発原料のホリアルコールは, イソバレロアルデヒドとホリマリンから合成した。

得られた粗製の炭化水素は精留によって精製したのち, ガスクロマトグラフィーで分析し, 少なくとも 90% 以上の純度のものを使用した。これら炭化水素の物理定数をつぎに示すが, いずれも文献値とほぼ一致している。

	沸点(°C)	n_D^{20}	d_4^{20}
MCB	40~42	1.4190	0.744
ECB	76~78	1.4345	0.765
<i>i</i> -PCB	107	1.4463	0.780

2.1.2 過 酸: 過酢酸は Findley ら⁹⁾の方法で合成し, 過酢酸を6~9%含む酢酸溶液として用いた。

過安息香酸は Braun⁹⁾の方法で合成したものを精製し, または抽出した溶液を十分乾燥して用いた。

2.1.3 溶 媒: 反応速度の測定に用いた溶媒は常法で精製した。

2.2 酸化反応生成物の検索

過酢酸酸化の場合には, 20°C にたもった恒温槽中で, 約 0.1 mol の試料炭化水素と, それに当量の過酢酸を反応させた。ヨードメトリーで残存過酢酸量を述べ, 80~90%反応が終わったときに反応を停止した。反応液は多量の水に注入し, エーテルで抽出した。抽出液は水洗したのち, 2N 炭酸ナトリウム水溶液で抽出, 常法によって酸成分と中性分に分けた。生成物はガスクロマトグラフィー, 赤外吸収スペクトル, 化学的方法で検索した。過安息香酸酸化の場合にも, 約 0.1 mol の炭化水素と, これに当量の過酸を反応させた。MCB はクロロホルム溶媒で, 5~10°C, ECB と *i*-PCB はエーテル溶媒で 15°C で反応させた。少量の

*1 この報告文は「脂環式不飽和炭化水素の過酸酸化に関する研究(第3報)」とする。

† Akira ENDŌ, Yoshiyuki OKADA, Yasaburō FUSHIZAKI
大阪府立大学工学部, 堺市百舌鳥キャンパス

†† Masumi SAITO 食散紡績株式会社技術研究所, 京都府京田辺市

1) D. Swern, *Chem. Revs.*, **45**, 1(1949).

2) D. Swern, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1504(1946).

3) S. H. Graham, A. J. S. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 4066.

4) 遠藤, 斎藤, 伏崎, 日化 **85**, 593(1964).

5) 前報(第2報), 遠藤, 斎藤, 和田, 伏崎, 日化 **85**, 797(1964).

6) W. Shand, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 636(1944).

7) J. M. Derfer, et al., *ibid.*, **71**, 175(1949).

8) T. W. Findley, D. Swern, J. T. Scanlan, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 412(1945).

9) G. Braun, "Organic Syntheses" Col. Vol. **I**(1941)p. 431.

未反応過安息香酸を分解したのち、2N 炭酸ナトリウム水溶液で安息香酸を除き、中性部は無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち溶媒を留去したが、この際熱による変化を防ぐため 45°C 以下の温度で行なった。得られた中性物質については、過酢酸酸化の場合と同様にして検索した。

2.3 反応速度の測定

反応速度の測定は既報¹⁾と同様にして行なった。反応温度は、過酢酸酸化では 20°, 25°, 30°, 35°C, 過安息香酸酸化では、5°~20°C の範囲で行なった。いずれの場合も、反応は所定温度の $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 以内に調節された恒温槽中で行なわれた。反応速度定数は、2 次反応速度式(1)によって計算した。

$$k = \frac{2.303}{(a-b)t} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (1)$$

a , b は試料炭化水素、および過酸の初濃度、 x は反応開始後、時間 t までに消費された過酸量である。

3 実験結果と考察

3.1 反応生成物

MCB の過酢酸酸化で少量の酸物質が得られた。これは酪酸のような特異な臭いがあり、ガスクロマトグラムは単一のピークを示した。また赤外吸収スペクトルは、シクロブタンカルボン酸のものとよく一致した。これは反応中にシクロブタンアルデヒドが生成し、これがさらに酸化されてきたものと推定される。しかし反応生成物の中性物質のなかには、シクロブタンアルデヒドは認められず、このアルデヒドは生成するとともに容易に酸にまで酸化されるのであろう。一方、中性物質の赤外吸収スペクトルは、3450 cm^{-1} に水酸基、1745 cm^{-1} にカルボニル基の吸収があり、この結果から中性物質としてはグリコールのモノ酢酸エステルがおもに生成していると結論した。

この結果は、Roberts¹⁰⁾が MCB の過酢酸酸化でグリコールの酢酸エステルを得たのと同様である。クロロホルム中での過安息香酸酸化では酸物質は得られなかった。中性部は溶媒を留去したのち、bp 100°C までの留分とそれ以上の留分にわけた。低沸点の留分は、塩酸で処理したとき塩酸が消費され、また赤外吸収スペクトルでは、1240, 900, 820 cm^{-1} にエポキシドの特性吸収があり、メチレンシクロブタンオキシド(文献値¹¹⁾ bp 90°~92°C)であると推定される。

高沸点留分のガスクロマトグラムは単一のピークを示し、その赤外吸収スペクトルは、3500 cm^{-1} に水酸基、1730 cm^{-1} にカルボニル基の吸収があり、はじめに生成したオキシドと反応によってできた安息香酸とが反応してグリコールのモノ安息香酸エステルをつくったと思われる。ECB の過酢酸酸化では、エポキシドは得られず、グリコールのモノ酢酸エステルが、また過安息香酸酸化では、エチリデンシクロブタンオキシド(特性吸収、1235, 905, 845 cm^{-1})が生成することがわかった。

i-PCB の過酢酸酸化で得られた中性物質は、やや複雑であることがガスクロマトグラムからわかったが、その混合物の赤外吸収スペクトルには、MCB などと同様に、水酸基、カルボニル基の吸収があり、グリコールのモノ酢酸エステルの生成が推定される。過安息香酸酸化の生成物である中性物質の赤外吸収スペクトル

にはエポキシドの吸収は見られず、一方 1750 cm^{-1} に鋭い 5 員環ケトンの吸収が見られた。このことは *i*-PCB の場合にかぎって、4 員環から 5 員環への環拡大が起っていることを示しているものと思われる。

3.2 反応速度

残存する過酸量をヨードメトリーで測定し、 $\log[b(a-x)/a(b-x)]$ を計算から求め、これを時間に対してプロットすると直線関係が得られた。過酢酸酸化の場合を図 1 に示した。試料濃度をかえて求めた速度定数を表 1 に示した。

1: MCB 25°C, 2: MCB 35°C, 3: ECB 20°C, 4: ECB 25°C, 5: *i*-PCB 20°C

図 1 過酢酸酸化

表 1 種々の濃度における過酢酸酸化の 2 次反応速度定数

1A 酢酸中 25°C

MCB 初濃度 ($\times 10^{-2}$ mol/l)	過酢酸初濃度 ($\times 10^{-2}$ mol/l)	$k \times 10^3$ (l/mol·sec)
2.94	2.72	1.14
6.10	3.24	1.15
6.10	5.50	1.15
6.10	10.38	1.10
12.20	2.56	1.13
平均		1.13

1B 酢酸中 20°C

ECB 初濃度 ($\times 10^{-2}$ mol/l)	過酢酸初濃度 ($\times 10^{-2}$ mol/l)	$k \times 10^3$ (l/mol·sec)
2.41	1.74	10.5
2.64	1.43	9.9
2.64	11.00	9.6
5.28	2.73	10.4
10.56	2.63	9.7
平均		10.0

これらの結果から反応が炭化水素と過酢酸の濃度のおおの 1 次に比例する 2 次反応であることがわかった。*i*-PCB については反応がいわゆるしくはやく、20°C における値のみが得られた。

過安息香酸酸化についても同様に、 $\log[b(a-x)/a(b-x)]$ と反応時間の関係をプロットすると直線関係が得られた。この関係は溶媒をかえても同様であった。その一例を図 2 に示した。また

10) J. D. Roberts, C. W. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* 71, 3925(1949).

11) J. G. Traynham, O. S. Pascual, *Tetrahedron* 7, 165(1959).

表2 種々の濃度における過安息香酸化の2次反応速度定数

炭化水素	溶媒	反応温度 (°C)	炭化水素初濃度 ($\times 10^{-2}$ mol/l)	過安息香酸初濃度 ($\times 10^{-2}$ mol/l)	$10^3 k$ (l/mol·sec)
MCB	ベンゼン	15	3.27	6.65	4.92
		15	6.55	3.31	4.97
MCB	クロロホルム	15	6.55	2.82	10.3
		15	10.56	2.38	10.0
ECB	エチルエーテル	5	3.91	2.13	0.923
		5	6.08	4.35	0.925
<i>i</i> -PCB	エチルエーテル	5	1.14	2.54	8.96
		5	2.67	1.03	9.01

- 1: MCB クロロホルム中 10°C
 2: MCB ベンゼン中 15°C
 3: ECB エチルエーテル中 15°C
 4: *i*-PCB エチルエーテル中 10°C
 5: *i*-PCB エチルエーテル中 15°C

図2 過安息香酸化

試料濃度をかえて求めた速度定数の一例を表2に示した。

これらの結果は、過安息香酸による酸化も2次反応であることを示している。過酢酸、および過安息香酸の2次反応速度定数を表3に示した。

表3 種々の条件における2次反応速度定数 k

反応温度 (°C)	$10^3 k$ (l/mol·sec)		
	MCB	ECB	<i>i</i> -PCB
20	0.770	10.0	25.4
25	1.13	14.9	—
30	1.78	21.8	—
35	2.74	—	—

3B 過安息香酸化

溶媒	反応温度 (°C)	$10^3 k$ (l/mol·sec)		
		MCB	ECB	<i>i</i> -PCB
ベンゼン	10	3.44	—	—
	15	4.94	—	—
	20	6.62	—	—
クロロホルム	5	7.84	76.2	—
	10	10.3	97.7	—
	15	14.6	138	—
エチルエーテル	5	—	0.924	9.00
	10	—	1.39	13.7
	15	—	2.38	20.7

オレフィンと過酸の反応は一般に両者の濃度のおおの1次に比例する2次式で表わされるが¹²⁾¹³⁾、表題のような特異な構造を持つオレフィンにも2次反応速度式が適用できることがわかった。また過安息香酸化で溶媒の影響が大きく、ベンゼン、クロロホルム中ではエーテル中よりも反応がいはるしくはやいことがわかったが、これは前報までもに述べたようにこの反応がオレフィンと水酸陽イオンが反応するのではなく、Lynch ら¹²⁾の説のようにオレフィンと過酸から分子機構によって中間体が生成し、その生成が律速段階であると考えられる。エチルエーテル中で反応速度が小さくなるのは、ベンゼン中などでは過酸分子は分子内水素結合で活性化されているが、エーテル中では分子間水素結合を行なうようになり、過酸の活性が低下するためであろうと推定される。

3種のオレフィンの反応性を比較すると、MCB < ECB < *i*-PCB であることがわかった。過酢酸化の場合、ECB は MCB の12~13倍の速度定数を示し、*i*-PCB はさらにはやく、20°Cにおける速度定数のみが測定されたが、ECB の約2.5倍の反応性がある。メチル基の導入によって反応性が大きくなるのはメチル基の電子効果によって二重結合の電子密度が増し、過酸の親電的な反応が容易になるためであり、MCB と ECB の反応性の差は、シクロペンテン、シクロヘキセンにそれぞれメチル基を導入したときの反応性の差と同程度の大きさで、4員環の特異性は見られなかった。ECB と *i*-PCB の反応性の差は小さく、2個のメチル基の立体的な反ばつによる障害などが考えられるが、この点についてはさらに検討したい。過安息香酸化においても3者の反応性の差は大きく、MCB のエーテル中での反応、ECB、*i*-PCB のクロロホルム、およびベンゼン中での反応については再現性ある速度定数が得られなかった。速度定数の対数と絶対温度の逆数をプロットすると図3のようになり、各直線の勾配から活性化エネルギーが得られ表4に示した。

メチレンシクロブタンについての結果を、これまでに報告したカンフェン、メチレンシクロペンタンについて E_A を比較するとつぎのようになる。

表4 各反応の活性化エネルギー E_A

過酸	炭化水素	溶媒	E_A (kcal/mol)
過酢酸	MCB	酢酸	14.2
	ECB	酢酸	13.2
過安息香酸	MCB	クロロホルム	9.8
	MCB	ベンゼン	10.8
	ECB	クロロホルム	9.1
	ECB	エチルエーテル	14.5
	<i>i</i> -PCB	エチルエーテル	13.2
	<i>i</i> -PCB	エチルエーテル	13.2

12) B. M. Lynch, K. H. Pausacker, *J. Chem. Soc.* 1955, 1525.

13) 永井, 有機合成化学 19, 527, 533, 537(1961).

1: MCB, 2: ECB
図 3A 過酢酸化の $\log k$ と $1/T$

1: MCB ベンゼン中
2: MCB クロロホルム中
3: ECB クロロホルム中
4: ECB エチルエーテル中
5: *i*-PCB エチルエーテル中
図 3B 過安息香酸化の $\log k$ と $1/T$

酢酸中過酢酸化 (kcal/mol) クロロホルム中過安息香酸化 (kcal/mol)

14.2

9.8

11.2

8.7

14.7

12.0

この比較から、同じ環外メチレン基であっても、その過酸との反応性は環の大きさによって影響を受け、環のヒズミが大きいほ

ど反応性が小さくなることが結論された。

本研究に対して、種々の援助をいただいた荒川林産化学工業株式会社に対し厚く感謝いたします。

(1962 年 4 月, 日本化学会第 15 年会(一部)講演)

DL- α -フェニルザルコシンの合成とその光学分割

(昭和 39 年 9 月 8 日 受理)

荒賀 年 美・斎藤 智 夫・小 竹 宏 志†

L- α -フェニルザルコシン($[\alpha]_D^{+118}$)はエタマイシン構成アミノ酸の一つで光学的に不安定な *N*-メチルアミノ酸である¹⁾。Sheehan ら²⁾は D- α -フェニルグリシンを *N*-トシル化、ついでメチル化したのち、液体アンモニウム-ナトリウム還元して光学活性な D- α -フェニルザルコシン($[\alpha]_D^{+114}$)を得たが、まだ天然型の L- α -フェニルザルコシンは合成されていない。本研究ではベンズアルデヒド(I)から Strecker 法で DL- α -フェニルザルコシン(II)を合成し、この *N*-アセチル誘導体をブルシんで分割して L-および D- α -フェニルザルコシンを容易に合成できた。I の亜硫酸水素ナトリウム付加物に当量のシアン化カリウムと 1.2

当量のモノメチルアミン塩酸塩^{*1)}を反応させ、塩酸で加水分解して DL- α -フェニルザルコシン塩酸塩(mp 241°C 分解)を得た。ついで炭酸水素ナトリウムで中和し水に難溶性の II (約 245°~246°C で昇華)を I からの収率 65% で得た。II を無水酢酸でアセチル化して収率 77% で *N*-アセチル-DL- α -フェニルザルコシン(mp 125°C) (III)とし、この III を酢酸エチルを溶媒としてブルシんで分割した。III: ブルシン=2: 1.1 モル比で両者を混合し、生成した沈殿から (+)-*N*-アセチル- α -フェニルザルコシン・ブルシン塩(IV)を得、炭酸ナトリウムで分解して (+)-*N*-アセチル- α -フェニルザルコシン(mp 129°C, $[\alpha]_D^{+204}$) (Va) を得た。IV のロ液から (-)-*N*-アセチル- α -フェニルザルコシン(mp 129°C,

† Toshimi ARAGA, Tomoo SAITO, Hiroshi KOTAKE 金沢大学理学部化学教室, 金沢市丸の内

1) J. C. Sheehan, H. G. Zachau, W. B. Lawson, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3349(1958).

*1) 使用するモノメチルアミン塩酸塩の量が少ないと相当量の DL-マンデル酸を副生し、II の収率を低下する。