二、三のエチリデン-, およびイソプロピリデンシクロアルカンの過安息香酸による酸化^{*1}

(昭和40年6月18日受理)

遠藤 彰[†]・斎藤 貞澄^{††}・高橋 幹雄[†]・長田 健三[†]・伏崎 弥三郎[†]

5, 6, 7 員環のエチリデン-, およびイソプロピリデンシクロアルカンを合成し, 過安息香酸との反応を検討した。反応生成物はグリコールのモノエステルとエポキシドであるが, その量比は環の大きさによって異なり, 5, 7 員環では前者が, 6 員環では後者が比較的多いことがわかった。この相違は中間体の安定化のようすが環の大きさによって違うことに基づくと思われる。環拡大反応や水素陰イオンの転位などから推定されるケトンの生成は認められなかった。エチルエーテル溶媒中での反応を動力学的に調べ, メチレンシクロアルカンと比較した。反応速度はメチレンシクロアルカンと同様に, オレフィンと過酸のおのおの1次に比例する2次式として示されることがわかった。メチル基を順次導入することにより反応性は大きくなり, これは過酸の求電子的な反応を考えると理解される。しかしその効果の大きさは環によって若干の違いがあり, 立体的な因子も同時に考慮されねばならないことが結論された。

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。末端に二重結合をもつ鎖状オレフィンにおいても同様であるが, 二, 三のアルキリデンシクロアルカンでは環拡大のような特異な反応が起こることが報告されている。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, 前報²⁾までに二, 三の結果を報告した。これまでにに行ったメチレンシクロアルカン類では環拡大は起らず, イソプロピリデンシクロブタンにおいてわずかにシクロペンタノンの生成が認められた。本報ではこれらの反応を調べる研究の一環として, 5, 6, 7 員環のエチリデン-, およびイソプロピリデンシクロアルカンの過安息香酸酸化を行ない, 反応生成物を検索するとともに反応を動力学的に調べ, 環の大きさ, メチル基の効果などについて検討した結果について報告する。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 シクロアルカノン: シクロペンタノンはアジピン酸の乾留³⁾により合成したもの (bp 127°~130°C, n_D^{20} 1.436), シクロヘキサノンは市販品を蒸留したもの (bp 154°~156°C, n_D^{20} 1.450), シクロヘプタノンはシクロヘキサノンとジアゾメタンから⁴⁾合成したもの (bp₁₂ 63°~65°C, n_D^{20} 1.458)を用いた。

2.1.2 α -ブrom酸エステル: α -ブromプロピオン酸は, プロピオン酸に三塩化リンの存在で臭素を滴下して, α -ブromイソ酪酸は Smith⁵⁾の方法により合成した。これらは硫酸触媒によりエチルエステルとした。

α -ブromプロピオン酸 エチルエステル bp₂₀ 57°~60°C, n_D^{20} 1.444。

α -ブromイソ酪酸エチルエステル bp₃₀ 68°~70°C, n_D 1.466。

2.1.3 アルキリデンシクロアルカン: シクロアルカノンと α -

ブrom酸エチルエステルを, Wallach⁶⁾の方法にしたがい, 亜鉛触媒で縮合させたのち酸で分解, 脱水, 加水分解したものを熱分解し粗製の炭化水素を得, 炭酸ナトリウム水溶液で洗い乾燥したのち精留した。精製した炭化水素はいずれも過マンガン酸カリウムで酸化され相応するケトンを生じた。またガスクロマトグラフィーで分析し, 純度を検定した。試料の物理定数を表1に示す。

		表 1				
略号	R ₁	R ₂	沸点(°C)	n_D^{20}	純 度
R ₁ ECP	H	CH ₃	115~118	1.4479	95%以上	
R ₂ IpCP	CH ₃	CH ₃	136~137	1.4580	95%以上
R ₁ ECH	H	CH ₃	136~137	1.4650	90%	
R ₂ IpCH	CH ₃	CH ₃	160~161	1.4720	95%以上
R ₁ ECHp	H	CH ₃	160~162	1.4743	95%以上	
R ₂ IpCHp	CH ₃	CH ₃	180~183	1.4755	90%	

2.1.4 過安息香酸: 過酸化ベンゾイルから Braun⁷⁾の方法で合成したものを精製し, またはエーテル抽出した溶液を十分乾燥して用いた。

2.1.5 過酢酸: 無水酢酸と 30% 過酸化水素水から Findley⁸⁾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。

2.2 酸化反応生成物の検索

試料炭化水素(約 0.05 mol)にそれと 当量の 過安息香酸を含むエーテル溶液を加え, 0°~5°C で反応させた。エチリデンシクロアルカン類は1夜放置後, またイソプロピリデンシクロアルカン類は約5時間反応後, 少量の未反応過酸をヨウ化カリウムで分解し, チオ硫酸ナトリウム水溶液で洗ったのち, 2N 炭酸ナトリウム水溶液で洗いエーテル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥, エーテルを留去して中性物質を得た。

2.3 反応速度の測定

反応速度は既報²⁾と同様にヨウ素滴定法で測定した。過酢酸酸化, およびベンゼン, クロロホルム溶媒中での過安息香酸酸化の速度はいちじるしくはやく測定困難であった。エーテル溶媒の場

*1 この報文を“不飽和脂環炭化水素の過酸酸化に関する研究(第5報)”とする。

[†] Akira ENDO, Mikio TAKAHASHI, Kenzō NAGATA, Yasaburō FUSHIZAKI 大阪府立大学工学部, 堺市百舌鳥梅町

^{††} Masumi SAITŌ 倉敷紡績株式会社技術研究所, 豊屋川市大字木田

1) a) G. Cauquil, J. Rouzand, *Chem. Abst.* **48**, 1645(1955).

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

2) 前報(第4報), 遠藤, 斎藤, 小倉, 伏崎, 日化 **88**, 420(1965).

3) J. F. Thorpe, A. R. Kon, “Organic Syntheses” Coll. Vol. I(1941)p. 187.

4) H. J. Backer, et al., “Organic Syntheses” **34**(1954)p. 24.

5) C. W. Smith, D. G. Norton, “Organic Syntheses” **33**(1953)p. 29.

6) O. Wallach, *Ann.* **347**, 325(1905).

*2 カラム, シリコン DC-550 3m, キャリヤーガス, 水素.

7) G. Braun, “Organic Syntheses” Coll. Vol. I(1941)p. 431.

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

合には 0°, 5°, 10°, 15°C での速度を測定した。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, および過安息香酸の初濃度, x は反応開始後, 時間 t までに消費された過安息香酸量である。

3 実験結果と考察

3.1 反応生成物

反応液を処理して得られた液状の中性物質について誘導体によるケトンの検出を試みたが, いずれの場合にもケトンの生成を確認できなかった。この結果から二重結合の切断や, Cauquil ら¹⁰⁾が報告しているような環拡大反応 (A) あるいはエチリデンシクロアルカンの場合において, アルキル置換シクロヘキセン¹⁰⁾やカンフェンのカルボニル体生成過程 (B)⁹⁾ から類推される (C) の反応も起らないと思われる。

環拡大反応の反応機構については明らかではないが, 著者らの結果と合わせ考えると, 反応中間体の構造におよぼすフェニル基とメチル基の影響に違いがあり, フェニル基の方がより有利に転位反応を行なうのであろうと推定される。

中性物質の赤外吸収スペクトルを図 1 に示した。いずれの炭化水素においても 2.8~2.9 μ に水酸基, 5.8~5.9 μ にカルボニル基の吸収を示したが, 環員数により若干の相違がみられた。ECP の場合には, 水酸基, カルボニル基の吸収に比較してエポキシドの吸収 (11, 12 μ) は明らかでない。ECHp の場合は ECP に似たスペクトルを与えた。ECH の場合には, これらとは逆にエポキシドの吸収が顕著である。イソプロピリデン系においても同様な傾向が認められた。ケン化価から求めたエステル量を相当する炭化水素の α -グリコールモノ安息香酸エステルとして, また塩酸付加法¹¹⁾により求めたエポキシド量を同じく相当する炭化水素のオキシドとして計算し, 中性物質中のおおのの含量を求めると表 2 のようになる。

直鎖状のオレフィンと異なり, エステル量がかなり多いが, これはエポキシドがスピロ構造となるためにヒズミの影響で開環生成物をつくる経路も有利になるのであろうと推定されるがさらに検討を要する。赤外吸収スペクトル, 化学分析から, 5, 7 員環

図 1 中性物質の赤外吸収スペクトル (CCl₄ 溶液)

表 2
エステル含量(%) エポキシド含量(%)

ECP	51.2	18.1
IpCP	65.8	16.0
ECH	41.9	44.6
IpCH	31.6	61.4
ECHp	51.1	28.2
IpCHp	56.7	34.2

では開環生成物が主生成物であり, 一方 6 員環ではエポキシドの生成が多い, このような環員数による生成物の相違はつぎのように説明できよう。すなわち, Brown ら¹²⁾が指摘したように, 5, 7 員環はほぼ平面に近い構造をとるため I のような中間体は非結合原子間の相互作用のために不安定であり, そのため II になりやすくエステル生成が優勢に起ると考えられる。

6 員環の中間体では, 5, 7 員環のような非結合原子間の相互作用はなく, また環のヒズミも I の構造の方が II よりも少ないので I もかなり安定に存在しエポキシドの生成が優勢になるものと思われる。メチレンシクロペンタン, およびメチレンシクロヘキサンの場合¹³⁾には, このような非結合原子間の相互作用は小さい

9) 遠藤, 斎藤, 伏崎, 日化 85, 593(1964).

10) R. Filler, B. R. Camara, S. M. Naqri, J. Am. Chem. Soc. 81, 658 (1959).

11) G. King, Nature 164, 706(1949).

12) H. C. Brown, M. Borkowski, J. Am. Chem. Soc. 74, 1894(1952).

13) 遠藤, 斎藤, 和田, 伏崎, 日化 85, 797(1964).

と考えられたが、環外メチレン基に電子供与性のメチル基が導入されると中間体(1)は、水素の場合にくらべいちじるしく安定化され¹³、その立体構造の影響があらわれるものと考えられる。

3.2 反応速度

残存する過安息香酸量をヨウ素滴定法で定量し、 $\log b(a-x)/a(b-x)$ を計算から求め、これを反応時間に対してプロットすると直線関係がありいずれの炭化水素についても成立した。図2にその一例を示した。また(1)式を用いて k を求めると各測定時においてほぼ一定と見なせる値が得られた。表3に例を示した。

表3 反応速度測定例

3A

$[\text{IpCP}]_0 = 3.71 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
 $[\text{過安息香酸}]_0 = 1.78 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
 チオ硫酸ナトリウム標準液 = 0.05035N
 定量した試料 = 5 ml 5°C

反応時間 (min)	チオ硫酸ナトリウム 滴定値 (ml)	$10^3 k$ ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)
3	3.08	21.8
6	2.70	21.8
9	2.37	21.8
12	2.10	22.0
15	1.85	22.0
20	1.55	22.2
30	1.15	21.2
40	0.84	21.4

平均 21.8

3B

$[\text{ECH}]_0 = 5.10 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
 $[\text{過安息香酸}]_0 = 2.59 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
 チオ硫酸ナトリウム標準液 = 0.05205N
 定量した試料 = 10 ml 10°C

反応時間 (min)	チオ硫酸ナトリウム 滴定値 (ml)	$10^3 k$ ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)
10	8.92	4.30
20	7.84	4.50
30	6.80	4.83
40	6.20	4.47
50	5.53	4.52
60	4.96	4.65
75	4.32	4.52
90	3.65	4.62
100	3.40	4.50

平均 4.54

3C

$[\text{ECHp}]_0 = 4.14 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
 $[\text{過安息香酸}]_0 = 2.17 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
 チオ硫酸ナトリウム標準液 = 0.02500N
 定量した試料 = 5 ml 10°C

反応時間 (min)	チオ硫酸ナトリウム 滴定値 (ml)	$10^3 k$ ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)
10	8.04	3.30
20	7.44	3.34
30	6.92	3.32
40	6.52	3.09
50	6.06	3.17
60	5.62	3.29
75	5.06	3.30
90	4.68	3.20
120	3.86	3.29

平均 3.27

1: ECP 10°C, 2: IpCP 10°C, 3: IpCH 5°C
 4: ECHp 5°C, 5: IpCHp 5°C

図2 反応時間と $\log[b(a-x)/a(b-x)]$

また、初濃度をかえて測定した反応速度定数の例を表4に示す。

表4以外の炭化水素についても同様に初濃度比に影響されないほぼ一定と見なせる速度定数が得られた。これらの結果から表題の半環式炭化水素についても一般のオレフィンと同様に¹⁴、2次反応速度式が適用できることがわかった。0°C~15°Cにおける2次速度定数を表5に示した。表5には比較のために、メチレンシクロアルカンの値、および参考値として20°Cにおける過酢酸酸化の2次反応速度定数を記した。活性化エネルギー E_A は速度定数の対数と反応温度の逆数をプロットして得られる図3の直線の勾配から求めたものである。

1: ECP, 2: IpCP, 3: ECH
 4: IpCH, 5: ECHp, 6: IpCHp

図3 $\log k$ と $1/T$

*3 二重結合の電子密度の増加とともに、オレフィンと試薬の接近度が高まることも関連するのであろう。

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

表 4 種々の濃度比における 2 次反応速度定数 (5°C)

4A			4B		
ECH 初濃度 ($\times 10^{-2}$ mol/l)	過安息香酸初濃度 ($\times 10^{-2}$ mol/l)	$10^3 k$ ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)	IpCH 初濃度 ($\times 10^{-2}$ mol/l)	過安息香酸初濃度 ($\times 10^{-2}$ mol/l)	$10^3 k$ ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)
2.55	5.52	2.94	4.50	3.21	30.0
2.55	1.38	3.07	4.56	2.11	30.6
5.10	2.74	3.00	2.28	1.18	28.3
平均 3.00			2.20	1.12	28.0
			平均 29.3		

表 5 種々の温度における 2 次反応速度定数
過安息香酸酸化(エーテル中)

	$10^3 k (l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1})$				E_A (kcal/mol)	過酢酸酸化(酢酸中) $10^3 k (l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1})$ 20°C
	0°C	5°C	10°C	15°C		
MCp ¹³⁾	—	0.824	1.27	1.77	12.4	7.19
ECP	1.56	2.51	3.74	6.12	13.9	20.8
IpCP	14.4	22.1	33.2	—	12.6	146
MCH ¹³⁾	—	0.236	0.348	0.508	13.1	2.62
ECH	1.90	3.00	4.57	6.85	12.9	19.3
IpCH	20.8	29.7	41.1	63.2	12.1	87.0
MCHp ²⁾	—	—	0.648	1.09	15.1	2.37
ECHp	1.24	2.13	3.28	5.44	14.0	12.4
IpCHp	13.8	21.8	32.8	—	12.8	108

表 5 の過安息香酸酸化の反応速度定数をみると、メチレン同族体では、5 員環 > 7 員環 > 6 員環の順に反応性は小さくなるがエチリデンおよびイソプロピリデン同族体では環の大きさによる反応性の差は小さくなり反応性の順は 6 員環 > 5 員環 > 7 員環となる。いま環外メチレン基にメチル基を導入した効果についてみると、いずれの大きさの環でも反応性の増加が認められる。これはメチル基の電子供与効果のために二重結合の電子密度が増し過酸の親電子的反応¹⁴⁾¹⁵⁾が容易になるものと結論される。しかしメチル基の効果の大きさには相違があり表 6 に過安息香酸酸化における比較をまとめた。表 4 から環外メチレン基にメチル基が 1 個導入されたとき、5, 7 員環では 6 員環に比較して速度の増加が大きいこと、2 個目のメチル基の導入はいずれの環の場合にも 9~10 倍となることがわかる。このように環の大きさによってメチル基の効果が相違することが、メチレン同族体とエチリデンおよびイソプロピリデン体とで反応性と環員数の関係が異なる理由と考えられる。5, 7 員環において第 1 のメチル基の加速効果があるのはメチレン基とエチリデン基の場合では過安息香酸の接近のようすが異なり、エチリデン基ではⅢのような非対称的な接近が考えられる。

このような考慮は、 α -メチルスチレンの過酸酸化においても行われており¹⁶⁾、十分可能性のあるものである。

一方、“I 型ヒズミ”の概念¹²⁾ではⅢのような非対称性が増すと 5 員環の場合には同方向を向く結合数の増加のために 6 員環の場合よりも反応が進み難くなることが期待される。5 員環と同じく環構造が平面に近い 7 員環でも同様な結果が予想され、表 6 の結果をよく説明できる。第 2 のメチル基の導入は各環員数でほぼ同じ効果を示し、第 1 のメチル基の導入においてとくに上の反応経路の差がでるようである。過酢酸酸化の場合にも、メチレン基とエチリデン基の反応性の差に環員数が影響するようであるが結論は差し控えたい。アルキリデンシクロアルカンにおけるメチル基は上述の二、三の場合のほかは、約 10 倍前後の加速効果があるが、Swern¹⁵⁾¹⁷⁾ がまとめた文献では直鎖状オレフィンの場合には約 22 倍、シクロペンテンでは約 11 倍の加速効果があると報告されており、アルキリデンシクロアルカンの二重結合は環式オレフィンの二重結合に近い作用をうけることが明らかとなった。

表 6 メチル基の反応性におよぼす影響
(10°C における相対速度)

置換基	5 員環	6 員環	7 員環
$=\text{CH}_2$	1	1	1
$=\text{CHCH}_3$	2.9	13.1	5.1
$=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	26	118	51

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

(1964 年 4 月、日本化学会第 17 年会講演)

15) D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1692(1947).16) Y. Ogata, I. Tabushi, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3440(1961).17) D. Swern, *Chem. Revs.* **45**, 1(1949).