有機過酸によるメチレンシクロヘプタンの酸化*

(昭和39年11月20日受理)

遠藤 彰†・斎藤 真澄††・小倉 竹二†・伏崎 弥三郎†

メチレンシクロヘプタンを過酢酸、過安息香酸で酸化し、他のメチレンシクロアルカンの場合と比較した。反応生成物は過酢酸酸化の場合にはグリコールのモノ酢酸エステル、過安息香酸酸化の場合にはエポキシドであり、環拡大反応などは認められなかった。動力学的に反応を調べた結果、反応速度は2次反応速度式で表わすことができ、種々の条件で2次反応速度定数が得られた。過安息香酸酸化の場合には溶媒による影響が認められ、極性の小さい溶媒中で反応がはやいことから分子機構が考えられた。また、メチレンシクロヘプタンの反応性がメチレンシクロペンタンよりは小さいが、メチレンシクロブタンやカンフェンなどより大きいことから、メチレンシクロアルカンと過酸の反応では環の大きさが反応速度に影響し、環のヒズミが大きいほど反応性が小さいことがわかった。これはF型のヒズミによる障害ではなく反応中間体の安定性の相異に基づくものと考えられる。

1 緒 言

炭素間二重結合と有機過酸の反応のなかで、アルキリデンシクロアルカンは環拡大のような特異な反応を行なう。この種の反応を詳しく調べるために、単環および双環のアルキリデンシクロアルカンについて、過酢酸および過安息香酸酸化を行ない、二、三の結果を前報¹⁾までに報告した。そのなかで環の大きさによって反応性が異なり、同じ環外メチレン基を持つものでも、環にヒズミのあるものはないものより反応性が小さいことを指摘した。反応はオレフィンおよび過酸の濃度のおおの1次に比例する2次反応であるが、反応速度に対し立体的な効果が小さいことから、超共役効果などによる反応中間体の安定化のようすが環によって相異なるために、反応速度の違いを生じるものと考えられる。著者らは環の大きさと反応性の関係をさらに調べるために、メチレンシクロヘプタンを合成し、これと過酢酸、過安息香酸の反応を行なった。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 メチレンシクロヘプタン: Backer³⁾の方法で、シクロヘキサノンとジアゾメタンからシクロヘプタノン²⁾を合成し、これとブrom酢酸エチルエステルを縮合させ、加水分解したのち熱分解し、粗製のメチレンシクロヘプタンを得た。精留によって精製し、ガスクロマトグラフィーにより分析し、少なくとも純度95%以上のものを用いた。その物理定数をつぎに示すが文献値とよく一致している。

bp 134°C, n_D^{20} 1.4600, d_4^{20} 0.816赤外吸収スペクトル $\nu_{C=C}$ 1640 cm^{-1} , $\delta_{>C=CH_2}$ 883 cm^{-1}

2.1.2 過 酸: 過酢酸は無水酢酸と過酸化水素水から、Findley⁴⁾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。

過安息香酸は過酸化ベンゾイルとナトリウムメチラートからBraun⁵⁾の方法で合成したものを精製して用いた。

2.1.3 溶 媒: 溶媒は常法で精製した。

2.2 反応生成物

過酢酸酸化の場合には、約0.08 molのメチレンシクロヘプタン(以下MCHpと略す)を少量の酢酸に溶解したのち、これに合成した過酢酸を滴下し反応させた。反応は恒温槽中20°Cで行なった。反応の進行をヨードメトリーで追跡したが、3時間で約90%の過酢酸の消費が認められた。反応終了後、酸成分と中性成分に分離、生成物を検索した。

過安息香酸酸化では、0.08 molのMCHpをクロロホルムに溶解、これをかきまぜながらオレフィンと当量の過安息香酸を含むクロロホルム溶液を滴下し反応させた。反応を5~6°Cで行なったとき2.5時間で95%の過安息香酸が消費された。

反応終了後、これまでと同じ方法で酸成分と中性成分にわけ生成物を検索した。

2.3 反応速度の測定

過酢酸酸化の場合には、試料炭化水素の酢酸溶液と別に合成した過酢酸の酢酸溶液を、それぞれ所定の反応温度にたもったのち、両者を手ばやく混合して反応を開始させた。反応開始後、適時、反応液の一部を取りだし、0.1N過マンガン酸カリウム水溶液で残存している過酸化水素を、またヨードメトリーで過酢酸を定量した。反応速度の測定は20°, 25°, 30°, 35°Cの各温度で、所定温度の $\pm 0.1^\circ C$ 以内に調節された恒温槽中で行なった。

反応速度定数は、2次反応速度式(1)または(2)によって計算した。

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

$$k = \frac{x}{a(a-x) \cdot t} \quad (a=b \text{ の場合}) \quad (2)$$

a, b は試料炭化水素および過酢酸の初濃度, x は反応開始後、時間 t までに消費された過酢酸量である。過安息香酸酸化の場合には、試料炭化水素、過安息香酸、それぞれのクロロホルム、ベンゼン、エチルエーテルの溶液をつくり、過酢酸酸化の場合と同様の方法で反応させた。反応液の一部を適時取りだし、酢酸-クロロホルム混合溶液に注入し、残存する過安息香酸をヨードメトリーで定量した。反応は0°, 5°, 10°, 15°, 20°Cで行なった。速

*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4報)”とする。

† Akira ENDŌ, Takeji OGURA, Yasaburō FUSEZAKI 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, 寝屋川市大字本田

1) a) G. Cauquil, J. Rouzand, *Compt. rend.* **237**, 1729(1953); *Chem. Abst.* **49**, 1645(1955).

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

2) 前報(第3報), 遠藤, 斎藤, 岡田, 伏崎, 日化 **86**, 108(1965).

3) H. J. Backer, et al., "Organic Syntheses" **34**(1954)p. 24.

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

5) G. Braun, "Organic Syntheses Col. Vol. 1" (1941)p. 431.

速度定数は上述の(1)または(2)式を用いて計算した。

3 実験結果と考察

3.1 反応生成物

過酢酸酸化の場合、反応液を多量の水に注入し、未反応の過酢酸をヨウ化カリウムで還元、チオ硫酸ナトリウム水溶液で洗ったのちエチルエーテルで抽出した。抽出液をよく水洗したのち、2 N 炭酸ナトリウム水溶液で処理し、少量の酸物質を分離した。これは蒸留、ガスクロマトグラムから大部分が酢酸であり、それ以外に約 500 mg の高沸点物質が得られたが構造の確認はできなかった。アルカリ処理後の中性部分は乾燥したのち減圧下でエーテルを留去し、中性物質 4.5 g を得た。ガスクロマトグラムはほぼ単一のピークを示し、赤外吸収スペクトルには 3600 cm^{-1} に水酸基、 1720 cm^{-1} にカルボニル基の吸収が認められたことから、これは 1-オキシメチル-1-シクロヘプタノールのモノ酢酸エステルと思われる。Schiff 試薬による呈色がなく、塩酸-ジオキサン溶液で処理したとき塩酸の消費が認められないことから、シクロヘプタンアルデヒドやメチレンシクロヘプタンオキシドは生成していないと考えられる。このことはアルデヒドが主として生成するカンフェン、メチレンシクロペンタンの結果とは異なっているが、メチレンシクロペンタンにおける結果や一般のオレフィンに見られる結果と同様であり、環状化合物の特異性が小さくなっているといえよう。

過安息香酸酸化の場合には、2 N 炭酸ナトリウム水溶液で酸物質を分離し、大部分の安息香酸を除いたのちにメチルエステルとし、ガスクロマトグラフィーを行なったが、安息香酸メチル以外のピークは認められず、シクロヘプタンカルボン酸などは生成していないことがわかった。中性部分を含むクロロホルム液は、乾燥後減圧下にクロロホルムを留去し中性物質を得た。減圧蒸留によって、bp₁₂ $60^{\circ}\sim 65^{\circ}\text{C}$ の留分 7 g が得られ、ガスクロマトグラムはほぼ単一とみなせるピークを示した。赤外吸収スペクトルには、カルボニル基の吸収は見られず、またエポキシドの特性吸収である $11, 12\text{ }\mu$ の吸収帯も明瞭ではない。しかし塩酸-ジオキサン法⁶⁾でエポキシドを定量すると、約 60% のメチレンシクロヘプタンオキシドの含有を示す計算値が得られた。メチレンシクロアルカンオキシド類は、酸処理によりシクロアルカンアルデヒドに転位する反応⁷⁾も行なうので、この計算値は実際のエポキシド量より小さい値を与えるものと考え、主生成物はエポキシドであると結論される。

3.2 反応速度

過酸の消費速度の測定から、 $x/a(a-x)$ または $\log[b(a-x)/a(b-x)]$ を計算で求め、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、過安息香酸酸化の場合を図 2 に示した。これは表題の反応が試料炭化水素と過酸濃度のおおの 1 次比例する 2 次反応であり、過安息香酸酸化において生成する安息香酸の反応速度への影響はないことを示している。試料濃度をかえて測定された速度定数の例を表 1 に示したが、このような結果は反応温度、溶媒をかえても得られ、反応が 2 次反応として進むことを示す。

種々の条件における 2 次反応速度定数 k を表 2 に示した。

図中の数字は温度($^{\circ}\text{C}$)を示す

図 1 過酢酸酸化

1: クロロホルム中 10°C
2: " 0°C
3: ベンゼン中 10°C
4: エチルエーテル中 20°C

図 2 過安息香酸酸化

オレフィンと過酸の反応は、一般に両者の濃度の 1 次比例する 2 次式で表わされるが^{8,9)}、表題のオレフィンのように特異な構造のものにも、2 次速度式が適用できることがわかった。過安息香酸酸化では、前報までに述べたような溶媒の影響がみられた。すなわちベンゼン、クロロホルム中での反応にくらべエチルエーテル中での反応はいちじるしく遅い。これは Lynch ら⁹⁾の説の

6) G. King, *Nature* **164**, 706(1949).

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

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

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

表 1 種々の初濃度における2次反応速度定数 k

1A 過酢酸酸化 酢酸中, 25°C

MCHp 初濃度 ($\times 10^{-2}$ mol/l)	過酢酸初濃度 ($\times 10^{-2}$ mol/l)	$10^3 k$ (l/mol ·sec)
4.95	1.05	3.70
9.90	2.05	3.70
4.95	3.31	3.60
4.95	5.01	3.45
4.95	7.30	3.57
4.95	9.91	3.50
		平均 3.59

1B 過安息香酸酸化 クロロホルム中, 10°C

MCHp 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)
4.95	2.02	33.8
2.43	2.08	35.4
1.24	2.23	33.7
4.95	9.80	34.6
		平均 34.4

表 2

2A 過酢酸酸化 酢酸中

反応温度 (°C)	$10^3 k$ (l/mol·sec)	反応温度 (°C)	$10^3 k$ (l/mol·sec)
20	2.37	30	5.35
25	3.59	35	7.65

2B 過安息香酸酸化

溶 媒	反応温度 (°C)	$10^3 k$ (l/mol·sec)
クロロホルム	0	17.8
	5	23.3
	10	34.4
	15	41.6
ベンゼン	6	10.8
	10	13.0
	15	19.7
エチルエーテル	10	0.648
	15	1.09
	20	1.67

ように反応中間体の生成が水酸陽イオンとオレフィンの反応ではなく、過酸分子による分子機構によるものであることを示すものと考えられる。またエチルエーテルの場合に反応速度が低下するのは、分子内水素結合で活性化されている過酸分子が溶媒エーテルとの間に分子間水素結合をつくるようになり、その活性を低下させるためである。

速度定数の対数と反応温度の逆数をプロットすると、図3のような直線関係が得られ、これから活性化エネルギー E_A を求めると表3の値が得られた。

MCHp の反応性について、前報までに報告した二、三のメチレンシクロアルカンと比較すると表4のようになる。

k , E_A の比較から、反応性の順は 5員環 > 7員環 > 4員環であることがわかった。環にヒズミの少ないものは、ヒズミの大きいものより反応性があるようで、このことは双環構造をとるカンフェンの反応が小さくメチレンシクロブタンと同程度であることから裏づけられる。MCHp の反応性がメチレンシクロブタン

- 1: 過酢酸酸化, 酢酸中
2: 過安息香酸酸化, クロロホルム中
3: " , ベンゼン中
4: " , エチルエーテル中

図 3 $\log k$ と $1/T$

表 3

溶 媒	E_A (kcal/mol)
過酢酸酸化	13.7
過安息香酸酸化	9.6
クロロホルム	9.6
ベンゼン	10.0
エチルエーテル	15.1

表 4

	過酢酸酸化 酢酸中		過安息香酸酸化 クロロホルム中	
	$10^3 k_{20^\circ\text{C}}$ (l/mol·sec)	E_A (kcal/mol)	$10^3 k_{10^\circ\text{C}}$ (l/mol·sec)	E_A (kcal/mol)
	0.770	14.2	10.3	9.8
	7.19	11.2	32.9	8.7
	2.37	13.7	32.0 ^{a)}	9.6
	0.862	15.0	12.3	11.2

注 a) 図3から得られる活性化エネルギーから求めた計算値。

より大きいことから上に述べた一連の反応では、F型のヒズミによる影響はないといえる。MCHp の反応性も5員環と同様に4員環より大きいのはオレフィンと過酸からできる反応中間体の安定化に対する超共役の寄与が環のヒズミの大きい4員環よりも大きくなるためであろうと推定される。

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。