(日本化学会誌, 1972, p. 92~95)

ベンジルフェニルエーテルの光転位反応

(1971 年 7 月 12 日 受理)

橋本 静信・野村 正治・加納 航治*

ベンジルフェニルエーテルの光転位反応の機構につき検討した。ベンジルフェニルエーテルの 2-プロパノール溶液に紫外線を照射すると、フェノール、*o*-ベンジルフェノール、および *p*-ベンジルフェノールが生成した。溶媒粘度の影響、DPPH、あるいはニトロソベンゼンをラジカル捕捉剤として用いた反応結果、および三重項消光剤の影響などより、 π, π^* 励起最低一重項のベンジルフェニルエーテルが、ベンジラジカルとフェノキシラジカルとに開裂し、“溶媒カゴ”内でラジカル再結合し、オルトおよびパラ転位物を与え、カゴ外の反応により、フェノールおよびビベンジルを与えることが推察された。

1 緒 言

アリルフェニルエーテルの 2-プロパノール (IPA) 溶液に、紫外線を照射すると、フェノールおよび *p*-アリルフェノールが生成することが、Kharasch ら¹⁾により見いだされて以来、この光 Claisen 転位に関する研究はさらに詳しく検討された^{2)~5)}。現在では、パラ転位物以外に、オルト転位物も生成することが知られており、アリルフェニルエーテルの *o*-および *p*-アリルフェノールへの光転位機構は、交差反応⁴⁾、1,3-ペンタジエンへのエネルギー移動実験⁵⁾、溶媒粘度の影響⁶⁾などの実験結果から明らかにされており、光励起一重項エーテルのホモシスにより生じたラジカル種が“溶媒カゴ”内で再結合することにより、光転位物を与えると考えられている。

一方、ベンジルフェニルエーテル (BPE) も、水素供与性アルコール中で光転位し、*o*-および *p*-ベンジルフェノールを与えることが知られている⁷⁾が、その光転位機構に関する報告は現在のところまったく見られない。著者らは、アリルフェニルエーテルの光転位機構と、BPE のそれとを比較することにより、芳香族エーテル類の光 Claisen 転位反応につき、系統だった知見が得られるものと考え、BPE の光転位反応に関し、“溶媒カゴ”効果、消光効果、ラジカル捕捉剤の影響などにつき検討し、光転位の機構を明らかにせんとした。

2 実 験

2.1 試薬の調整

BPE は、常法によりナトリウムフェノラートと塩化ベンジルから合成、得られた粗製品はメタノールから再結晶した。mp 39.8~40.5°C。*p*-ベンジルフェノール⁸⁾およびニトロソベンゼン⁷⁾は、文献記載の方法により合成した。*o*-ベンジルフェノールは、フェ

ノールと塩化ベンジルとの Friedel-Crafts 反応により、*p*-ベンジルフェノールを合成するさいに副生成物として得られるが、オルトおよびパラ体は、リグロインからの分別再結晶および減圧蒸留をくり返すことにより単離した。得られた *p*-ベンジルフェノールは、ガスクロマトグラフィー (GLC) により純品であることを認めた。mp 85~86.5°C (文献値⁸⁾ mp 84°C)。一方、オルト体は GLC から若干量のパラ体が混在していることが明らかとなった。bp 123°C/0.9 mmHg (文献値⁸⁾ bp 121~123°C/1.0 mmHg)。1,3-ペンタジエンは市販品をさらに蒸留し、bp 42~45°C の留分を使用した。その他の試薬は、市販品をさらに蒸留あるいは再結晶することにより精製した。

2.2 反応および分析方法

代表的反応例をつぎに示す。溶媒 100 ml に BPE 184 mg (1×10^{-3} mol) を溶解し、この溶液を反応フラスコに注いだのち、系内を脱気、窒素置換した。光源には大科工業社製 15 W 低圧水銀灯 (2537 Å) を用い、15°C で 5 時間内部照射した。反応後、溶媒の大部分を留去し、残留物の GLC を行ない、生成物の定性および定量を行なった。なお定量は、ベンゾフェノンを用いた内部標準法により各成分を記録紙から切り取り、その重量を秤量することにより行なった。

3 結果および考察

3.1 BPE の光反応生成物

BPE の IPA あるいはエタノール中における光転位生成物に関しては、Kharasch ら¹⁾および Kelley ら⁹⁾の報告があり、フェノール以外に光転位生成物である *o*-および *p*-ベンジルフェノールが確認されている。著者らは、まず BPE の IPA 中における光反応を追試し、上記フェノール以外の生成物を検索した。

1×10^{-2} mol/l BPE の IPA 溶液 100 ml に、窒素雰囲気下、15°C で 15 W 低圧水銀灯を内部照射したところ、未反応 BPE (4.5%)、フェノール (15.8%)、*o*-ベンジルフェノール (28.5%)、*p*-ベンジルフェノール (16.9%) 以外に、少量のビベンジルの生成が認められた⁹⁾。本反応における *o*-および *p*-ベンジルフェノ

7) G. H. Coleman, C. M. McCloskey, F. A. Stuart, "Organic Syntheses", Coll. Vol. III, p. 668 (1955).

8) フェノール類の収率は、BPE のはじめのモル数に対する対理論収率を示した。

* 同志社大学工学部工業化学科、京都市上京区烏丸今出川

1) M. S. Kharasch, G. Stampa, *Science*, 116, 309 (1952).

2) K. Schmid, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, 36, 687 (1953).

3) D. P. Kelly, J. T. Pinhey, *Tetrahedron Lett.*, 1965, 5953.

4) G. Koga, N. Kikuchi, N. Koga, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 41, 745 (1968).

5) N. Shimamura, A. Sugimori, *ibid.*, 44, 281 (1971).

6) D. A. Shirley, "Preparation of Organic Intermediates", John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y., (1951) p. 178.

ールの生成比 (*o*-/*p*-) は 1.7 であり, Kelley ら⁹⁾の報告している値 (1.3) よりもかなり大きな値を示した。GLC から *p*-ベンジルフエノールの見かけの感度は, オルト体のそれよりもかなり小であることが著者らの実験から確かめられたが, Kelley らは, 内部標準を用いない GLC から定量しているため, *o*-/*p*- 値が小さく見積られたものと考えられる。

一方, 生成物中にビベンジルが認められたことは, BPE の IPA 中における光反応が, ラジカル的に進行する要素を含むことを示唆する。

3.2 *o*-ベンジルフエノールの光反応

アリルフェニルエーテル類の熱 Claisen 転位⁹⁾においては, 一般にオルト転位物のみが得られ, 2-位あるいは 6-位が置換されたエーテルからのみ, パラ転位物が生成する。またパラ転位物が生成する場合には, アリル基が, まず 2- あるいは 6-位に転位したのち, さらに 4-位に移動するものであることが明らかにされている¹⁰⁾。

BPE の光転位反応においても, パラ転位物は, いったんオルト体を経て生成する可能性が考えられるため, *o*-ベンジルフエノールの IPA 溶液に紫外線を照射した。

1×10^{-2} mol/l *o*-ベンジルフエノールの IPA 溶液 100 ml に, 3.1 で述べたと同様条件下, 15 W 低圧水銀灯を内部照射した。反応後, 光照射溶液の GLC を行なったところ, *o*-ベンジルフエノールはほぼ定量的に回収され, このものが *p*-ベンジルフエノール生成の中間体でないことが明らかとなった。

3.3 種々の溶媒中での BPE の光転位反応

光 Fries 転位反応における溶媒効果は, Finnegan ら¹¹⁾あるいは Rao ら¹²⁾により報告されており, 溶媒の極性あるいは基質と水素結合性等が複雑に転位反応に影響することが知られている。しかし光 Claisen 転位に関する溶媒効果についてはあまり研究されておらず, そこで著者らは, つぎに BPE の種々の溶媒中における光転位反応を試みた。

反応は, 各種溶媒中の BPE (1×10^{-2} mol/l, 100 ml) に, 窒素雰囲気下 15°C で 15 W 低圧水銀灯を 5 時間内部照射して行なった。結果をまとめて表 1 に示した。

表 1 の結果から, つぎのような傾向が認められる。(1) いずれの場合においてもオルト転位物が, パラ転位物より多く生成し

Table 1 Solvent effect on the photochemical rearrangement of benzyl phenyl ether in various solvents

Solvent	Recovered BPE (%)	Yield of products ^{a)} (%)			Ratio of <i>o</i> -/ <i>p</i> -
		Phenol	<i>o</i> -Benzyl-phenol	<i>p</i> -Benzyl-phenol	
Acetonitrile	42.2	5.9	31.3	11.6	2.7
Tetrahydrofuran	13.6	18.5	23.0	6.5	3.6
Dioxane	11.4	15.5	35.1	8.8	4.0
Benzene	58.8	19.3	49.3	35.4	1.3
Cyclohexane	23.8	8.0	24.5	13.0	1.9
<i>n</i> -Hexane	51.9	6.2	14.9	11.8	1.3
Ether	11.0	29.2	17.8	5.9	3.0
Ethanol	6.2	22.4	31.9	24.2	1.3
Methanol	7.3	14.9	31.7	24.4	1.3

a) Yield was based on BPE.

た。(2) 水素供与性溶媒中では, BPE の反応率が大きであった。(3) アルコール類を除いて, アセトニトリル, テトラヒドロフラン, ジオキサンおよびエーテルのような, 分子内にヘテロ原子を有する溶媒中で, *o*-/*p*- の値が大きであった。

これらの溶媒効果を, 矛盾なく説明することは, 現在のところ不可能であるが, ヘテロ原子を有する溶媒中で, オルト転位物の生成量が, パラ体のそれよりも大きであったという結果は, ベンジルメチルケトン¹³⁾, あるいは安息香酸フェニル¹⁴⁾の光転位反応とよく類似しており, BPE との溶媒和が, 転位反応になんらかの影響をおよぼすものと考えられる。

3.4 ラジカル捕捉剤の影響

BPE の IPA 中での光反応生成物中に, ビベンジルが含まれていたことから, 本光反応がラジカル機構によって進行することが推察された。このことをさらに確かめる目的で, ラジカル捕捉剤として, 2,2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル (DPPH) およびニトロソベンゼンを用いて BPE のベンゼン中における光反応を試みた¹⁵⁾。

1×10^{-2} mol/l BPE のベンゼン溶液 150 ml に, 1.5 倍モルの DPPH を添加し, 15 W 低圧水銀灯を室温下, 10 時間内部照射した。ただし BPE の光転位反応は酸素分子によりほとんど影響されないため, 反応系内はとくに窒素置換せずに光照射した。反応後, 溶媒を留去し, 残留物のカラムクロマトグラフィー (担体: アルミナ, 溶媒: ベンゼン) を行ない, 溶出物につき, その GLC を行なった。その結果, 光転位物はまったく検出されず, 約 40% の原料と, 他に 1 種の未確認物質を得たのみであった。なお, カラムクロマトグラフィーで不溶出の部分は, かなりの量のタール状物質であった。

つぎに, 1×10^{-2} mol/l BPE のベンゼン溶液 1 l に 1.5 倍モルのニトロソベンゼンを添加し, 室温下, 15 W 低圧水銀灯を 10 時間内部照射した。反応後, 溶媒を留去し, 残留物を減圧蒸留した。留出物につき, その GLC を行なったところ, コン跡量のオルトおよびパラ転位物が認められたが, 大部分の原料を回収し

13) Y. Ogata, K. Takagi, Y. Izawa, *Tetrahedron*, **24**, 1617 (1968).

14) R. A. Finnegan, J. J. Mattice, *ibid.*, **21**, 1015 (1965).

15) IPA 中では DPPH あるいは光助起ニトロソベンゼンの水素引抜き反応が進行する可能性があるため, ベンゼンを溶媒として使用した。

9) D. S. Tabell, "Organic Reactions", R. Adams 編, John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y., (1944) Vol. II, p. 1.

10) H. Schmid, K. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 1879 (1952).

11) R. A. Finnegan, D. Knutson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 1970 (1967); R. A. Finnegan, D. Knutson, *Tetrahedron Lett.*, 1968, 3429.

12) D. V. Rao, V. Lamberti, *J. Org. Chem.*, **32**, 2896 (1967).

Fig. 1 Proposed mechanism for the photorearrangement of benzyl phenyl ether in isopropyl alcohol

Table 2 Photochemical rearrangement of benzyl phenyl ether in a mixture of glycerol-isopropyl alcohol

Solvent ^{a)} Gly : IPA (volume)	Recovered BPE (%)	Yield of products ^{b)} (%)			
		Phenol	o-Benzyl-phenol	p-Benzyl-phenol	o-/p-
1 : 3	24.5	9.2	40.0	24.1	1.7
1 : 1	14.8	13.0	35.6	24.4	1.5
3 : 1	10.2	20.5	33.1	22.0	1.5
IPA ^{c)}	4.5	16.5	29.8	17.7	1.7

a) Gly : glycerol, IPA : isopropyl alcohol.

b) Yield was based on BPE.

c) Photolysis was carried out in isopropyl alcohol.

た。

以上述べたように、BPE の光転位反応は、DPPH やニトロソベンゼン¹⁶⁾といったラジカル捕捉剤によりいちじるしく抑制されるため、フェノキシラジカルおよびベンジルラジカルを中間に経るラジカル機構により進行するものと考えられる。

3.5 “溶媒カゴ” 効果

アリルフェニルエーテルの光転位反応は、“溶媒カゴ” 内で進行することが古賀⁴⁾あるいは島村⁵⁾により報告されている。“溶媒カゴ” 内での反応は、溶媒の粘度により影響されることが知られている¹⁷⁾ため、著者らは BPE の光反応を高粘度を有するグリセリンと IPA の混合溶媒中で行ない、“溶媒カゴ” の効果につき検討した。

反応は各容量比のグリセリン-IPA 混合溶媒中の BPE (1×10^{-3} mol/l, 100 ml) に、15°C で窒素雰囲気下、15 W 低圧水銀灯を 5 時間内部照射して行なった。結果をまとめて表 2 に示す。

表 2 から明らかなように、溶媒の粘度が大になるにしたがい、o- および p-ベンジルフェノールの収率は増大し、逆にフェノールの収率は減少する傾向が認められた。この結果は、BPE の o- および p-ベンジルフェノールへの光転位反応が“溶媒カゴ” 内で進行するものであることをよく示しているものと思われる。“溶媒カゴ” から出たフェノキシラジカルは、溶媒から水素を引き抜き、フェノールを生じ、ベンジルラジカルはビベンジルを生成しよう。また、溶媒粘度が大になるにしたがい未反応 BPE の収率が増大するのは、“溶媒カゴ” 内では生じたフェノキシラジ

Table 3 Effect of triplet quenchers for the photorearrangement of benzyl phenyl ether^{a)}

Quencher	Recovered BPE (%)	Yield of products ^{b)} (%)			
		Phenol	o-Benzyl-phenol	p-Benzyl-phenol	o-/p-
Oxygen ^{c)}	8.6	11.2 (10.3)	34.7 (31.7)	21.1 (19.3)	1.6
1,3-Pentadiene ^{d)}	16.2	10.7 (5.6)	40.7 (32.0)	26.1 (23.0)	1.4
Naphthalene ^{e)}	48.5	6.7 (5.5)	38.3 (21.0)	27.1 (13.4)	1.5
—	4.5	16.5 (15.8)	29.8 (28.5)	17.7 (16.9)	1.7

a) In all cases, the 1×10^{-3} mol/l solutions of benzyl phenyl ether in isopropyl alcohol were irradiated with an immersion-type 15 W low-pressure mercury lamp for 5 hr at 15°C.

b) Yield was calculated based on reacted BPE. The value in parentheses was the yield calculated based on the initial concentration of BPE.

c) Photolysis was carried out in the air-saturated isopropyl alcohol.

d) Concentration of 1,3-pentadiene was 0.1 mol/l. Photolysis was carried out under a nitrogen atmosphere.

e) Concentration of naphthalene was 1×10^{-2} mol/l. Photolysis was carried out under a nitrogen atmosphere.

カルとベンジルラジカルとが再結合しやすく、BPE を与えるためとして説明される。

3.6 三重項消光剤の影響

光反応の初期過程を明らかにする目的で、三重項消光剤として酸素、ナフタリン、および 1,3-ペンタジエンを用いて BPE の IPA 中における光反応を試みた。結果を表 3 に示す。

生成物の収率は、添加した消光剤により不規則に変化したがいずれの場合においても顕著な消光効果は認められなかった。ただし、1,3-ペンタジエンおよびナフタリンを用いた反応において BPE の反応率が低下しているが、BPE は 226 および 269 nm に極大吸収を有し、これらの吸収帯が 1,3-ペンタジエンやナフタリンによっても吸収されるため、この内部光効果により、BPE が反応し難くなるものと推察される¹⁸⁾。しかして、BPE の光転位反応は、アリルフェニルエーテルの場合と同様、 π, π^* 励起最低一重項より進行するものと思われる。

18) ただし 1,3-ペンタジエンは $\lambda_{\text{max}}^{\text{IPA}} = 223 \text{ nm}$ にのみ極大吸収を有し、BPE の 269 nm の吸収帯に相当する光は吸収しない。

16) ニトロソベンゼンを添加した光反応では、原料の多くが回収されたことから、このものによる内部光効果も考えられる。

17) D. Booth, R. M. Noyes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1868 (1960).

以上の結果を総括し, BPEの光転位反応をまとめると図1のよう
に書けよう。

終りに, 本研究の実験の一部を担当された岡本 博および小塩
正明の両氏に深謝の意を表します。

Photochemical Rearrangement of Benzyl Phenyl Ether

Shizunobu HASHIMOTO, Masaharu NOMURA and Koji KANO

Department of Applied Chemistry, Doshisha University; Kamikyo-ku, Kyoto-shi, Japan

Photochemical rearrangement of benzyl phenyl ether has been studied. The photolysis of benzyl phenyl ether in organic media gave *o*- and *p*-benzylphenols, phenol and bibenzyl. In the case of photolysis in isopropanol, the yields of *o*- and *p*-benzylphenols and phenol were 28.5, 16.9, and 15.8%, respectively. The hydrogen-donating alcohols, such as methanol, ethanol, isopropanol, and glycerol-isopropanol, were effective as solvents for the photorearrangement. In all cases, the *ortho*-/*para*- ratios of the products were greater than 1.0. The photorearrangement was not quenched by triplet quenchers. Yields of the rearrangement products decreased by the radical inhibitors, such as 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl and nitrosobenzene. On the other hand, the yields increased with the viscosity of solvents. These results suggest that benzyl phenyl ether in π, π^* lowest excited singlet state gives a radical pair, which couples in a solvent cage to form *o*- and *p*-benzylphenols.

(日本化学会誌, 1972, p. 95~99)

触媒存在下におけるウレタン生成

(1971年7月12日受理)

松永勝治・登坂晃浩・佐藤 肇・山下忠孝*

種々の置換アルコール類とフェニルイソシアナートとの反応を, 第三級アミン触媒として1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン (DABCO), 金属触媒としてジ-*n*-ブチルスズジラウレート (DBTDL) を用いてトルエン中で行なった。

トルエン中でのアルコール単独およびアルコール+触媒の IR スペクトルから, アルコール-触媒間に錯体が生成される証拠をえた。ウレタン生成速度は両触媒とも二次依存性を示した。また $[Cat]_0/k_{exp}$ は DABCO 存在下ではアルコール濃度に, DBTDL 存在下ではイソシアナート濃度に比例することが認められた。アルコール-触媒間の錯体生成に基づき, 前者では錯体生成段階が平衡にあり, 後者では錯体濃度がきわめて小さく, 定常状態法が適用できることを示した。それぞれの律速段階の速度定数を計算した。

ウレタン生成におけるアルコール側の置換基効果に関して, E_s/σ^* vs. $(\log k - \log k_0)/\sigma^*$ の Taft プロットは直線関係を示し, ウレタン生成が置換基の極性と立体効果に支配されることが認められた。

1 緒 言

第三級アミンあるいは有機金属化合物存在下でのウレタン生成反応の経路はつぎのように考えられている。

ここで, 基質 [I], [II] は一方がアルコールならば他方はイソシアナートとなる。触媒との錯体生成は, アルコールによるか, それともイソシアナートによるかは, 現在でも明らかにされていない。第三級アミン触媒の場合に, Baker ら¹⁾, 有機金属触媒の場合に, Britain ら²⁾および Smith³⁾によって, イソシアナートに

よる錯体生成が推測されている。一方, Robins⁴⁾は活性化アルコールでは, 錯体はアルコールと金属イオンとから生成されるとしている。Frisch ら^{5,6)}は核磁気共鳴法によって, 両触媒系とも錯体はアルコールによると報告している。

当研究では, 赤外吸収スペクトル法によって, 触媒添加の水酸基あるいはイソシアナート基の吸収帯への影響について検討し, 錯体生成についての有用な知見を得た。これらの結果を基にして, 反応機構を明らかにする目的で, Baker ら⁷⁾の手法にしたがい, 素反応の解析を行なった。

3) H. A. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.*, 7, 85(1963).

4) J. Robins, *ibid.*, 9, 821(1963).

5) K. C. Frisch, S. L. Reegen, W. V. Floutz, *J. Polym. Sci.*, A-1, 5, 35(1967).

6) K. C. Frisch, S. L. Reegen, B. Thir, *ibid.*, C-16, 2191(1967).

7) J. W. Baker, J. Gaunt, *J. Chem. Soc.*, 1947, 9.

* 東洋大学工学部応用化学科, 埼玉県川口市飯井中野台

1) J. W. Baker, J. B. Holdsworth, *J. Chem. Soc.*, 1947, 713.

2) J. W. Britain, P. G. Gemeinhard, *J. Appl. Polym. Sci.*, 4, 207(1960).