(日本化学会誌, 1973, p. 99~105)

鎖状および環状ヘキサジエンの酢酸水銀(II)による アセトキシ化反応

(1972 年 7 月 31 日 受 理)

松 田 勲*・山 田 善 三**

6 種の鎖状および環状ヘキサジエンを酢酸中, 130~140°C において当モル量の酢酸水銀(II)と反応させ, アセトキシ化生成物と原料ジエンの構造との関連を検討した。1,5-, 1,4- および 1,3-ヘキサジエンからはモノおよびジアセタートの混合物が得られ, モノアセタート対ジアセタートの生成比は酢酸水銀(II)に対するジエンの割合を増すと増加した。2,4-ヘキサジエン, 1,3-シクロヘキサジエンからはジアセタートのみが生成し, 1,4-シクロヘキサジエンからの生成物はベンゼンのみであった。1,5-ヘキサジエンから少量の 4-アセトキシシクロヘキセンと 1,4-ジアセトキシシクロヘキサンが, 1,3-シクロヘキサジエンからはフェノールが副生したが, 主なるアセトキシ化物の構造上の特長はつぎのとおりであった。1) 1,5-, 1,4-ならびに 1,3-ヘキサジエンから得られたモノエステル, ならびに前二つの非共役ジエンからのジエステルは 2 個の二重結合を含む。2) 共役ジエンからは $\text{--}\overset{\text{OAc}}{\underset{|}{\text{C}}}(\text{OAc})\text{--CH=CH--}\overset{\text{OAc}}{\underset{|}{\text{C}}}(\text{OAc})\text{--}$ あるいは $\text{--}\overset{\text{OAc}}{\underset{|}{\text{C}}}(\text{OAc})\text{--}\overset{\text{OAc}}{\underset{|}{\text{C}}}(\text{OAc})\text{--CH=CH--}$ の構造単位をもつモノエンのジアセタートが生成する。

このようなアセトキシ化物が生成することは, Winstein らの提案している, アリル型水銀化合物の生成, ひきつづく σ -frozen 型反応およびアリル型アセタートの部分の異性化を含む経路によってうまく説明できた。

1 緒 言

酢酸水銀(II)ならびにその他の水銀塩の炭素炭素二重結合への付加反応は従来からよく知られているが¹⁾, Treibs ら²⁾によって見いだされた, 酢酸水銀(II)に特有なオレフィンのアリル位への置換反応によるアリル型エステルの生成(式(1))の経路に

ついてはいろいろの論議がなされてきた。とくに付加生成物としてはほとんど 1 種の, 酢酸水銀基がもっとも立体障害の少ない位置についた生成物が得られるにもかかわらず, アリル位置換生成物は通常 2 種の異性体の混合物であることから, 付加生成物と置換生成物との関連を示すことが焦点となっていた。Treibs²⁾や Kergomard³⁾その他によりこの生成経路に対する提案がなされたのち, Winstein ら⁴⁾はクロチル酢酸水銀の加酢酸分解についての研究に基づいて, アリル型酢酸水銀がこの置換反応における中

間体であろうと推論している。最近さらにオレフィンと酢酸水銀(II)との反応と比較検討して, アリル型酢酸水銀を中間体とする考えを支持する証拠をあげ, またオレフィンと酢酸水銀(II)から直接にこの中間体ができるとしている⁵⁾。著者らはこの置換反応の特長についての知見を得ることを一つの目的として, 6 種の鎖状および環状ヘキサジエンと酢酸水銀(II)との反応を行なったところ, 2 個の二重結合の相対的な位置によって置換反応の反応性, とくに生成物の種類にかなりの変化があることが明らかとなった。ジエンに対する酢酸水銀(II)の付加については二三の研究があり⁶⁾, とくに Brown ら⁷⁾はジエンを含むいろいろの不飽和化合物について詳しい研究を行なっている。本報文では置換

- 4) Z. Rappoport, P. D. Sleezer, S. Winstein, W. G. Young, *Tetrahedron Lett.*, 1965, 5119; W. Kifching, Z. Rappoport, S. Winstein, W. G. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 2054(1966).
- 5) Z. Rappoport, S. Winstein, W. G. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 2320(1972).
- 6) a) K. H. McNeeley, G. F. Wright, *ibid.*, 77, 2553(1955).
b) V. G. Spengler, M. Wilderotter, T. Frommer, *Brennstoff Chem.*, 45, 182(1964).
c) W. C. Baird, Jr., M. Boyd, *J. Org. Chem.*, 33, 4105(1968).
d) S. Moon, J. M. Takakis, B. H. Waxman, *ibid.*, 34, 2951(1969).
- 7) H. C. Brown, P. J. Geoghegan, Jr., J. T. Kurek, G. J. Lynch, *Organometallics Chem. Syn.*, 1, 7(1970).

* 九州大学工学部合成化学教室, 福岡市東区箱崎町

** 現在 ブリジストンタイヤ株式会社, 東京都小平市小川東町

- 1) D. Seyferth, *Organometall. Chem. Rev.*, 6, 239(1970).
- 2) W. Treibs, H. Bast, *Ann.*, 561, 165(1949); W. Treibs et al., *ibid.*, 581, 59(1953); W. Treibs, M. Weissenfels, *Chem. Ber.*, 93, 1373(1960).
- 3) A. Kergomard, *Ann. Chim. (Paris)*, 8, 153(1953).

反応と並行して行なった付加反応の結果とあわせて、ヘキサジエン類の置換反応生成物の特長を述べ、それらの生成経路について考察した。

2 実 験

2.1 試 料

酢酸水銀 (II) : 酸化水銀 (II) を過剰の精製酢酸と加熱して得たものを酢酸から2回再結晶し、光を遮って保存した。

1,5-ヘキサジエン : 既知の方法⁸⁾ により合成し精密蒸留して得た bp 58.5~59.5°C のものを用いた。

1,3- および 2,4-ヘキサジエン⁹⁾ : ヘキセン-2-オール-4-アセタートを 400°C で熱分解して得たジエン混合物を分留し、bp 71.0~71.5°C の 1,3-ヘキサジエンと bp 82.0~82.4°C の 2,4-ヘキサジエン (いずれもシス, トランスの混合物) を得た。なおヘキセン-1-オール-3-アセタートを 400°C で熱分解すると 1,3-体約 80% を含む混合物が得られた。

cis-1,4-ヘキサジエン : 旭化成株式会社から供与されたものを蒸留して用いた。

1,3-シクロヘキサジエン¹⁰⁾ : 3-エトキシシクロヘキセンを脱エタノールする方法で合成し精密蒸留した。bp 78.5~79.0°C。

1,4-シクロヘキサジエン : 液体アンモニア中でベンゼンをナトリウムとエタノールで還元して合成し、精密蒸留し 91.5~92.0°C で留出するものを用いた。

2.2 アセトキシル化反応

200 ml の耐圧ガラス製反応器に酢酸水銀 (II) 31.8 g (0.1 mol), 精製酢酸 150 ml をとり、ジエン 0.1 mol を加え室温でかきまぜると透明な溶液となった。これを 130~140°C にたまった油浴中でかきまぜながら加熱 (ゲージ圧約 1 kg/cm²) し、10~12 時間反応させた。2,4-ヘキサジエンのような共役ジエンではほぼ2時間程度で水銀の析出が終ったが、1,5-あるいは1,4-ジエンでは水銀の析出が終るのに7~8時間を要した。淡褐色の反応混合物から水銀を除き、200 ml のエーテルを加えて飽和炭酸水素ナトリウム溶液で中和し、水層を3回エーテル抽出した。抽出液とエーテル層を合わせふたたび中和したのち乾燥して蒸留した。常圧でエーテルと回収ジエンを除いたのち減圧蒸留して生成物を得た。

0.1 mol の規模でジエンと酢酸水銀 (II) を 1:1 の割合で反応させて得られた生成物の収量はつぎのとおりであった。

1,5-ヘキサジエン : 80~105°C/80 mmHg ; 2.7 g, 83~148°C/21 mmHg ; 1.3 g

1,4-ヘキサジエン : 107.5~116°C/82 mmHg ; 5.0 g, 125~140°C/12 mmHg ; 1.2 g

1,3-ヘキサジエン : 87~121°C/71 mmHg ; 3.1 g, 107~125°C/5 mmHg ; 2.3 g

2,4-ヘキサジエン : 107~121°C/22 mmHg ; 3.5 g

1,3-シクロヘキサジエン : 33~45°C/81 mmHg ; 0.85 g, 118°C/15 mmHg~106°C/6 mmHg ; 9.58 g

1,4-シクロヘキサジエン : 60~90°C ; 2.8 g

これらはいずれも混合物であるので、ガスクロマトグラフにより生成物の種類と生成比を調べ、おもなる成分をガスクロマトグラフィーにより分取し、IR, 元素分析, NMR およびベンゼンの氷点降下法による分子量測定によって構造を調べた。

2.3 付加物およびアルコールへの還元

1,5-ヘキサジエン 0.2 mol (あるいは 0.1 mol) と酢酸水銀 (II) 0.1 mol の混合物に硝酸2滴を加え、50°C で3時間加熱すると淡黄色粘稠体となった。エーテル 20 ml を加え一夜 -20°C に冷却すると全体が固化した。これをエタノールから再結晶して mp 138~139.5°C の白色結晶を得た。水銀分析値 : 二付加物として計算値 48.37%, 分析値 48.06%。

酢酸水銀 (II) 3.18 g (0.01 mol) とジエン 0.01 mol を 50% THF 水溶液 20 ml に溶かし、Brown らの方法¹¹⁾ により水素化ホウ素ナトリウム-水酸化ナトリウム水溶液を加えて還元した。反応混合物から水銀を除いて濃縮し残留物に 50 ml のエーテルを加え、水洗したのち炭酸カリウムを加えて乾燥後エーテルを除き、残留物をガスクロマトグラフィーにより分析し、主成分を分取して構造を調べた。

3 結果と考察

3.1 生成物の種類

表1に示したようにいろいろのヘキサジエンから生成したアセトキシル化物は類似の構造をもっており、アセトキシル基のメチルプロトン (δ : 2.0~2.2 ppm) を基準として $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$, 末端メチル, >CH-OAc などのプロトン比を比較し、化学シフト, 結合定数の値などを考えることにより、これらの生成物の構造を比較的容易に決定することができた。また分子量の測定値は、低沸点留分に含まれるものは 140 (ヘキサジエンのモノアセタート $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ として計算値 140.18) 付近, 高沸点留分中の成分は 200

Fig. 1 Gaschromatograms of the products from 1,5-hexadiene

Column : Reoplex 400 10%-Celite 545, 4 mm×2 m

A : lower fraction, 95°C, He 60 ml/min

B : higher fraction, 170°C, He 30 ml/min

8) A. Turk, H. Chanan, *Org. Syns.*, 27, 7(1949).

9) 松田 勲, 本田博也, 工化, 74, 919(1971).

10) N. A. Domin, A. S. Beletshaya, *Zur. Obskei. Khim.*, 24, 1636(1954); *Chem. Abstr.*, 49, 8827^o(1954).

11) H. C. Brown, M. H. Rei, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 5646 (1969).

Table 1 Analytical data of the products

Compound	Anal (%)		NMR δ (ppm)	MW
	C	H		
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OAc})\text{CH}=\text{CH}_2$ [1]	68.67 (68.54)	8.69 (8.63) ^{a)}	2.01(3H), 2.20~2.5(2H) 4.85~6.12(7H)	141 (140.2) ^{a)}
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OAc})\text{CH}=\text{CH}_2$ [2]	68.32	8.59	2.01(3H), 2.65~2.9(2H) 4.27~4.51(2H), 4.80~5.0(2H)	143
[3]	68.23	8.70	1.52~2.40(6H), 2.01(3H) 4.73~5.10(1H), 5.60(2H)	138
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OAc})\text{CHCH}_3$ [4]	67.96	8.64	1.18~1.33(3H), 1.98(3H) 4.85~6.35(6H)	—
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}(\text{OAc})\text{CH}_2$ [5]	68.37	8.75	1.57~1.79(3H), 1.98(3H) 4.27~4.60(2H), 5.30~6.28(4H)	142
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ [6] ^{b)}	—	—	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OAc})\text{CHCH}_2\text{OAc}$ [7]	60.71 (60.59)	7.22 (7.12) ^{c)}	1.95~2.10(6H), 3.98~4.45(3H) 5.05~6.65(5H)	—
[8]	—	—	1.43~1.82(8H), 1.99~2.02(6H) 4.60~4.98(2H)	—
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OAc})=\text{CHCH}(\text{OAc})\text{CH}_2$ [9]	60.82	7.31	1.98~2.01(6H), 3.97~4.19(4H) 5.75~6.42(4H)	203 (198.2) ^{c)}
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OAc})=\text{CHCH}_2\text{OAc}$ [10]	60.05 (59.98)	8.08 (8.05) ^{d)}	0.85~1.23(3H), 1.85~2.14(2H) 1.98~2.0(6H), 3.67~4.38(3H) 5.08~6.0(2H)	206 (200.2) ^{d)}
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OAc})=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ [11]	60.20	8.12	0.72~1.08(3H), 1.40~1.80(2H) 1.98~2.02(6H), 4.27~4.48(2H) 5.0~5.35(1H), 5.48~5.78(2H)	203
$\text{CH}_3\text{CHCH}(\text{OAc})=\text{CHCH}_3$ [12] ^{e)}	—	—	probable structure	—
$\text{CH}_3\text{CHCH}(\text{OAc})=\text{CHCH}_2\text{OAc}$ [13]	59.73	8.23	1.10~1.34(6H), 1.98~2.02(6H) 5.0~5.35(2H), 5.50~5.96(2H)	199
[14] ^{f)}	—	—	1.75~2.46(4H), 2.0~2.10(6H) 4.90~5.98(4H)	—
[15] ^{f)}	60.45	7.18	1.68~1.88(4H), 1.98~2.05(6H) 4.95~5.25(2H), 5.80~5.91(2H)	201

a) Calcd. for $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$: [1]~[5].

b) This agreed well with an authentic sample, prepared as the intermediate for the preparation of 1,3- and 2,4-hexadienes.

c) Calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$: [7], [9] and [15].d) Calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$: [10], [11] and [13].

e) Incomplete separation from the neighboring component prevented from obtaining sufficient analytical data.

f) Hydrogenation afforded *cis-trans* mixtures of 1,2- and 1,4-cyclohexandiol diacetates, respectively.

前後 (ヘキサンのジアセター $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ として計算値 200.24) であって、それぞれモノエステル、ジエステルと考えることに矛盾はなかった。1,5-ヘキサジエンから得られた低沸点留分、高沸点留分のガスクロマトグラムを図1に示した。この中の成分のうち[3]はモノエンのアセター、[8]は飽和のジアセターであって、いずれもアセトキシル基以外のメチル基あるいは末端ビニル基を含まず、 δ 1.6~2.1 ppm に幅広い多重線を示すことから六員環化合物であることが推定された。[3]のアセトキシル基の位置を確かめるため、1-, 3-, 4-位にアセトキシル基をもつアセトキシクロヘキセン¹²⁾と比較した結果 (IR, GC, NMR), 4-アセトキシクロヘキセンであることがわかった。一方、[8]は1,3-シクロヘキサジエンからの生成物[15]を水素添加したものに一致し、さらに別途合成した試料¹³⁾と比較して1,4-ジアセ

トキシクロヘキサン (シス-トランス混合物) であることを確かめた。なお Julia ら¹⁴⁾は過塩素酸の存在下、1,5-ヘキサジエンと酢酸水銀(II)との反応によって[3]と[8]が生成することを報告している。1,5-ヘキサジエン 8.2 g (0.1 mol) と酢酸水銀(II) 7.9 g (0.025 mol) を反応させると、低沸点留分 1.8 g, 高沸点留分 0.1 g が得られ、ジエンの量を増すと低沸点留分の生成比が増加したが、各留分における生成物の種類、組成にはあまり

12) 1-, 3-, 4-アセトキシクロヘキセンは、それぞれシクロヘキサノンのアセチル化、シクロヘキセンと酢酸水銀(II)との反応、およびシクロヘキセンと酢酸パラジウムとの反応により得られたものを精製し比較試料とした。

13) W. Ried, H. I. Schmidt, *Chem. Ber.*, 90, 2499(1957).

14) M. Julia, E. Colomer, S. Julia, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1966, 2397.

Table 2 Acetoxyated products from straight-chain and cyclic hexadienes

	1,5-Hexa- diene	1,4-Hexa- diene	1,3-Hexa- diene	2,4-Hexa- diene	1,3-Cyclo- hexadiene	1,4-Cyclo- hexadiene
Lower fraction ^{a)}	{ [1], 50 [2], 14 [3], 10	{ [4], 29 [5], 61	{ [6], 14 [4], 22 [5], 50	— — —	— — —	benzene — —
Higher fraction ^{a)}	{ [7], 29 [8], 8 [9], 51	{ [7], 31 [9], 51	{ [10], 12 [11], 69 —	{ [12], 15 [13], 62 —	{ [14], 10 [15], 87 phenol, 2	— — —

a) The value shows weight percent of the component in each fraction obtained from the relative peak areas of gaschromatograms.

変化はなかった。同様な操作によってモル比 1:1 において *cis*-1,4-ヘキサジエンならびに 1,3-ヘキサジエンと酢酸水銀 (II) を反応させると、いずれも低沸点留分と高沸点留分が生成したが、2,4-ヘキサジエン、1,3-シクロヘキサジエンからはモノエステルに相当するものは生成せず、ジエステルのみが得られた。これら 2 種の共役ジエンは酢酸水銀 (II) 0.1 mol に対し 4 倍量を用いて反応させてもジエステルのみを生成し、モノエステルに相当する低沸点留分はほとんど得られなかった。1,4-シクロヘキサジエンは他と異なり、ベンゼン 83% と 1,4-シクロヘキサジエン 17% を含む炭化水素混合物を与えるのみで、アセトキシル化生成物は生成しなかった。この場合 1,3-シクロヘキサジエンへの異性化は起こっていないことがわかったが、その他のジエンと酢酸水銀 (II) との反応においても、回収されたジエンにおける二重結合の異性化はほとんど認められなかった。いろいろのジエンから得られた生成物の分析値および種類をまとめて表 1 および 2 に示した。

3.2 生成物の特長

表 2 の結果からヘキサジエン類と酢酸水銀 (II) の置換反応生成物にはつぎのような特長が認められる。1) 非共役ジエンおよび末端二重結合をもつ共役した 1,3-ヘキサジエンからはモノエステルとジエステルの混合物が生成し、いずれも酢酸水銀 (II) に対するジエンの割合を増すとモノエステルの生成比が増加する。2) 非共役ジエンから生成するモノエステル、ジエステルはいずれも二重結合を 2 個含み、多くのものが共役ジエン構造をもっている。3) 共役ジエンからは 1,3-ヘキサジエンを除いてジエステルのみが生成し、これらのジエステルは $\text{—}\dot{\text{C}}(\text{OAc})\text{—CH=CH—}\dot{\text{C}}(\text{OAc})\text{—}$ あるいは $\text{—}\dot{\text{C}}(\text{OAc})\text{—}\dot{\text{C}}(\text{OAc})\text{—CH=CH—}$ の構造であって、非共役ジエンからのジエステルと異なり二重結合が 1 個である。これは置換反応とともに酢酸の付加が起こったことを示している。反応の速さの定量的な比較は行っていないが、2.2 に記したようにジエンの種類によって水銀の析出速度には明らかな相違が認められた。これによって定性的に反応の速さをくらべるとつぎの順となった。

2,4-ヘキサジエン, 1,3-シクロヘキサジエン > 1,3-ヘキサジエン, 1,4-シクロヘキサジエン > 1,4-ヘキサジエン, 1,5-ヘキサジエン

オレフィンと酢酸水銀 (II) の反応によって生成するアリル型エステルは、酢酸水銀 (II) の存在下に酢酸中で加熱すると、水銀の析出をともなわずに容易に異性化する。この異性化反応は [C] のような付加物を経て進むものと考えられ、[A]、[B] いずれから両者の混合物を与える⁴⁾。

式 (1) のようにアセトキシル基のつく位置は末端二重結合において二つ、内部二重結合において四つ考えられるので、1,4-ヘキサジエンからは二重結合を 2 個含む 5 種のモノエステルが生成する可能性がある。しかし実際には共役ジエン構造をもつ 2 種のモノエステルのみが得られた。また 1,5-ヘキサジエンからのモノエステル [1]、[2] の末端の二重結合がアセトキシル化されて生ずるジエステルは、考えられる 4 種のうち共役構造をもつ [7] および [9] のみであった。このことは中間に生成したアリル型エステルの部分が異性化して、より安定な共役二重結合をもつ形になるためであり、異なったジエンから同じエステルが生成すること (たとえば 1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエンがいずれも [7]、[9] を与える) も異性化が関与しているためと考えられる。

3.3 付加物の構造

ジエンと酢酸水銀 (II) の付加生成物と置換生成物との間にあるような関連があるかを知るため、ジエン-酢酸水銀 (II) 付加物の構造を調べた。1,5-ヘキサジエンからは mp 138~139.5°C の付加物が得られたが、他のジエンからは粘稠物が生成し付加物を単離することはできなかった。したがって Brown らの方法¹¹⁾により、ジエンと酢酸水銀 (II) を 1:1 のモル比で反応させ、ただちに水素化ホウ素ナトリウムのアルカリ溶液で還元してアルコールに変えて酢酸水銀基の付加した位置を推定した。収率は明らかでないが 80~90% 程度で得られた生成物からおもなる成分を分取し、IR、NMR ならびに既知化合物との比較によって構造を調べ表 3 の結果を得た。1,5-ヘキサジエンについては酢酸水銀 (II) に対し 5 倍量用いて行なったが、単離されるものは二付加物であり、一方、還元するとジオールとともに少量の 1-ヘキセン-5-オールと思われるものが生成した。表 3 の結果は酢酸水銀 (II) が内部二重結合よりも末端二重結合に付加しやすく、また末端二重結合の末端炭素に選択的に酢酸水銀基が付加することを示している。一方、1,3-シクロヘキサジエンが 2 種のシクロヘキセノールを与え、また 2,4-ヘキサジエンでは 2, 4 の位置に酢酸水銀基が付加しているので、内部二重結合のみをもつジエンにおいては酢酸水銀基の付加の方向にあまり選択性がないと思われる。

3.4 ヘキサジエン類のアセトキシル化の経路

以上のように酢酸水銀 (II) との反応によって生成するアセト

Table 3 Structures of hexadiene-mercuric acetate adducts

Hexa- diene	Adduct ^{a)} or Alcohol
1, 5-	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_2$ M OAc AcO M
1, 4-	$\left[\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2 \right] \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2$ AcO M HO H
1, 3-	$\left[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHCH}_2 \right] \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHCH}_2$ AcO M HO H
2, 4-	$\left[\text{CH}_3\text{CHCH}=\text{CHCHCH}_3 \right] \rightarrow \text{CH}_3\text{CHCH}=\text{CHCHCH}_3$ AcO M AcO M HO H HO H
1, 3-cyclo-	$\left[\begin{array}{c} \text{M} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OAc} \end{array} \right] \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}, \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
1, 4-cyclo-	$\left[\begin{array}{c} \text{OAc} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{M} \end{array} \right] \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

a) M=HgOAc.

キシル化物の種類がジエンの構造により強く影響され、回収されたジエンにおいては二重結合の移動が認められないにもかかわらず二重結合位置の変化したエステルを与えることは、置換反応がある定まった特有の径路を経て進むことを強く示唆している。Winstein⁴⁾はオレフィンと酢酸水銀(II)から式(3)に示したように $S_E i'$ あるいは $S_E 2'$ 反応によってアリル型酢酸水銀が生成し、これの σ -frozen 型反応および異性化によって2種のアセトキシル化物が生ずると説明している。最近の彼らの研究⁵⁾はこのようなアリル型酢酸水銀を通る径路を十分に支持するものと考えられ、本研究によって得られた生成物の生成径路の大部分も、アリル型酢酸水銀の生成、 σ -frozen 型反応および異性化を考慮することによってうまく説明できる。以下この考えにしたがって各々のジエンの反応径路を述べる。

1,5-ヘキサジエンのように非共役で末端二重結合をもつジエンでは末端二重結合がオレフィンの場合と同様に反応し、末端に酢酸水銀基をもつアリル型酢酸水銀を経て[1]が生成し、これが異性化して[2]となる(式(4))。

1,4-ヘキサジエンの末端二重結合がアセトキシル化されて生ずる[16]は容易に異性化して[4], [5]になると考えられる(式(5))。この場合、内部二重結合の部分が反応すると[4], [16]のほか[1], [2]が生ずるはずであるが、生成物のガスクロマトグラムに[1], [2]がまったく認められないことは、アセトキシル化反応も末端二重結合が内部二重結合に優先して進むことを示唆している。

1,5-および1,4-ヘキサジエンにおいては酢酸水銀(II)に対するジエンの割合を増すとジエステルの生成比が減少するので、いったん生成したモノエステルがさらに反応してジエステルを生ずると考えられる。この場合、モノエステルは2個の二重結合を含むが、アリル型エステルの部分の二重結合に酢酸水銀(II)が作用すると式(2)にしたがって異性化するのみであるから、ジエステルは他の二重結合のアセトキシル化によって生成する。このように考えると、式(6)に示したように[1], [2]あるいは[5]はいずれも[7], [9]となるので、1,5-および1,4-ヘキサジエンから同じジエステルを生ずることが納得できる。

1,3-ヘキサジエンは共役ジエンであるが、2,4-ヘキサジエン、1,3-シクロヘキサジエンと異なりモノエステルを生ずる。すでに述べたように酢酸水銀(II)による付加反応、アセトキシル化反応のいずれにおいても、末端二重結合が内部二重結合にくらべ優先的に反応する。したがって1,3-ヘキサジエンからは式(7)のように末端炭素に酢酸水銀基をもつアリル型酢酸水銀が生成して

[16]となり、これが1,4-ヘキサジエンと同じく[4], [5]に異性化すると考えることができる(式(5))。このように1,3-ヘキサジエンは[6]を除き1,4-ヘキサジエンと同様にモノエステル[4], [5]を生ずるが、後者からのジエステル[7], [9]がいずれも二重結合を2個含んでいることと異なり、1,3-ヘキサジエンからはモノエンのジエステル[10], [11]が生成する。この結果は共役ジエンからのジエステルの生成径路が非共役ジエンの場合とは異なるためと考えざるをえない。酢酸水銀(II)が1,3-ヘキサジエンの末端二重結合に付加して生ずる安定な付加物は

[17]であるが、付加が逆方向に起これば[18]のように付加物自身がアリル型酢酸水銀の構造をもつものとなる。付加反応が室温付近で比較的容易に進むのにくらべ、アセトキシ化反応を行なうには通常酢酸中で100°C以上に加熱することが必要である。したがってアセトキシ化が起こる条件下では[18]を与えるような付加が起こり、これが容易に σ -frozen型反応をしてモノエンのジエステルを与えると考えれば(式(8)), 1,3-ヘキサジエンから[10], [11]が生成することがうまく説明され、2,4-ヘキサジエン, 1,3-シクロヘキサジエンの場合も同様に考えることができる(式(9), (10))。1,5-および1,4-ヘキサジエンのような非共役ジエンでは逆方向の付加が起こってもアリル型酢酸水銀は

生成しない。

上に示した共役ジエンからのジエステルの生成経路では酢酸水銀(II)の1,2-付加を考えた。1,3-ブタジエン^{8a)}, イソプレン^{8b)}では1,2-付加のみが起こるが, Moonら^{8d)}およびBrownら⁹⁾は1,3-シクロオクタジエンに対し酢酸水銀(II)が1,4-付加を示している。したがって等価な共役した二重結合をもつ2,4-ヘキサジエン, 1,3-シクロヘキサジエンにおいては, 1,4-付加をして直接に1,2-ジエステルを与える可能性もある。いずれの共役ジエンからも1,4-ジエステルが1,2-異性体よりも多く生成しその生成比も似ているが, 異性化が容易に起こり1,4-異性体がより安定であると考えられるので, 1,2-付加, 1,4-付加のいずれが主として起こるかについては断定することはできない。

[18]のような逆Markownikov付加をした付加物は不安定なものであるが, 付加物自身がアリル型酢酸水銀の構造となることがアセトキシ化反応に対する大きな推進力となっているため, 共役ジエンのアセトキシ化が非共役ジエンよりも容易に進むものと考えられる。非共役ジエンからジエステルが生成するには2当量の酢酸水銀(II)が必要であるが, 上のような経路では共役ジエンに対し当量の酢酸水銀(II)によってジエステルが生成することになるので, 動力学的な検討を行なえば共役ジエンの反応経路をさらに明らかにすることができるであろう。

以上のようにアリル型酢酸水銀が生成し, これが容易にアリル型エステルを与えるという経路によって多くの生成物を説明することがわかったが, そのほか[3], [6], [8]のようなエステルが認められ, 1,4-シクロヘキサジエンからはおもにベンゼンが, 1,3-シクロヘキサジエンからは少量ながらフェノールが生成している。これらもそれぞれ特定のジエンのみから生成するので, ジエンの構造と密接な関連があると予想される。しかしこれらの生成を説明するためにはどのような中間体を経ているかについてさらに検討を加える必要があろう。

生成物を説明するために異性化を重要な経路の一つと考えているが, アリル型エステルの異性化についてはあまり検討されていないので, 酢酸水銀による異性化を酢酸パラジウム, 酢酸タリウムと比較検討する予定にしている。

(1971年10月, 有機金属化合物討論会発表)

Acetoxylation of Straight-chain and Cyclic Hexadienes with Mercuric Acetate

Tsutomu MATSUDA and Zenzo YAMADA

Department of Organic Synthesis, Faculty of Engineering, Kyushu University;
Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Japan

Six hexadienes, straight-chain and cyclic, were allowed to react with equimolar amount of mercuric acetate in acetic acid at 130~140°C, and the relationship between acetoxylation products and the structure of the starting dienes was investigated. Mixtures of mono- and di-acetates were formed from 1,5-, 1,4- and 1,3-hexadienes, and the ratio of monoacetates to diacetates increased depending on the ratio of the amount of dienes to mercuric acetate. However, only diacetates were obtained from other conjugated dienes. On the other hand, from 1,4-cyclohexadiene benzene was only obtained. General features of the acetoxylation products were as follows: 1) Monoacetates from 1,5-, 1,4- and 1,3-hexadienes, and diacetates from the unconjugated dienes were proved to contain two double bonds. 2) Diacetates from conjugated dienes were found to be monoeneiol diacetates, having a structural unit,

The formation of these products can be interpreted by the sequence involving formation of an allylic mercury intermediate, subsequent σ -frozen type reaction and isomerization of the resulting allylic acetate.

(日本化学会誌, 1973, p. 105~109)

ジブノンおよびアセトフェノンと $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の 反応における BF_3 ガス導入の影響

(1972 年 7 月 7 日 受理)

小暮政邦・対馬好文・立藺邦人・藤井修治*

前報¹⁾において, BF_3 -水系錯体のうちジブノンから安息香酸を得る反応(A切断反応)に強い触媒活性をもつものは $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ であることが明らかになった。

本報では, $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を前もって加熱して反応に使用した結果, $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は加熱により BF_3 を遊離して触媒活性が低下することがわかった。さらに, BF_3 の遊離を防止する目的で, ジブノンあるいはアセトフェノンと $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の反応系中に BF_3 ガスを導入した結果, $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に対して2倍モル以上の BF_3 ガスを導入した場合には BF_3 の遊離による触媒活性の低下を防止できた。

また, 上に述べた反応条件下で錯体量の変化を検討した結果, ジブノンと $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の反応では $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 量がジブノンと等モル程度になるまで安息香酸収率が急激に増加するのに対し, アセトフェノンと $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の反応では $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 量がアセトフェノンの 1/2 mol 程度になるまで急激に増加した。これらの結果は, アセトフェノン2分子からジブノン1分子が生成されることを考えあわせるとよく一致する。

1 緒 言

三フッ化ホウ素存在下にベンゼンが酢酸によりカルボキシ化されて安息香酸[1]が得られる反応では, (1)式のように中間体として, ベンゼンの酢酸によるアセチル化反応により生成されたアセトフェノン[2], および[2]が2分子縮合して生成されたジブノン[3]を経て, [3]から BF_3 -水系錯体の存在下で[1]を生ずることが明らかになった²⁾⁻⁴⁾。

さらに前報¹⁾において BF_3 -水系錯体として $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と[3]との反応を詳細に検討した結果, [2]への平衡反応(B切断反応)に対しては, $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ いずれの錯体も触媒活性を示すのに対して, [1]を得る反応(A切断反応)に対しては, $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のみが大きな活性を示すことが明らかになった。

$\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を加熱すると, BF_3 を遊離してより安定な $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ となることが報告されている⁵⁾ので, 本報では前もって $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を加熱した場合の触媒活性におよぼす影響について検討した。さ

らに, BF_3 の遊離による触媒活性の低下を防止する目的で, ジブノンあるいはアセトフェノンと $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の反応系中に BF_3 ガスを導入した実験を行なった。

2 実 験

2.1 試 料

アセトフェノン, クロロベンゼンはいずれも市販特級品を使用し, 三フッ化ホウ素は橋本化成工業製のもの(純度 99.3% 以上)をボンベから直接使用した。ジブノンおよび $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ はいずれも前報¹⁾とまったく同様に調製した。

2.2 反 応

$\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を加熱した場合の触媒活性におよぼす影響を検討する実験では, 100 ml 四つ口フラスコ(かきまぜ装置, 冷却器, 温度計付き)に溶剤(クロロベンゼン) 15 ml を入れ, 120°C に達したのち, $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 5 ml (0.104 mol) を加えて 30 分間加熱する。そののちジブノン 10 ml (0.048 mol) を加え, 120°C で 30

* 早稲田大学理工学部応用化学科, 東京都新宿区西大久保

1) 対馬好文, 藤井修治, 日化, 1972, 1109.

2) 坪井彦忠, 藤井修治, 工化, 72, 2413(1969).

3) 坪井彦忠, 対馬好文, 藤井修治, 工化, 73, 1993(1970).

4) 対馬好文, 藤井修治, 工化, 74, 1644(1971).

5) 米田徳彦, 大塚 博, 工化, 72, 1743(1969).