(日本化学会誌, 1975, (1), p. 100~106)

γ線照射によるエーテル類のポリフルオロシクロブテン類へのラジカル付加反応

(1974年6月11日受理)

植田 昭男・村松 広重・犬飼 鑑*

ポリフルオロシクロブテン類, $(\text{CF}_2)_2\text{CH}=\text{CCl}$ 〔1〕, $(\text{CF}_2)_2\text{CF}=\text{CCl}$ 〔2〕および $(\text{CF}_2)_2\text{CH}=\text{CF}$ 〔3〕へのエーテル類, テトラヒドロフラン, 1,4-ジオキサンおよびジエチルエーテルのγ線照射によるラジカル付加反応について研究した。

〔1〕および〔2〕の場合には, エーテルラジカルZがそれぞれ二重結合の $=\text{CH}$ 側および $=\text{CF}$ 側から付加した 1:1 付加物のみが得られたが, 〔3〕の場合には $=\text{CH}$ 側から付加した $(\text{CF}_2)_2\text{CFHCHZ}$ と $=\text{CF}$ 側から付加した $(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CFZ}$ が得られた。

この両異性体の生成割合はエーテルの構造と密接な関係にあった。

1 緒 言

含フッ素エーテル類の合成法としてはいろいろな方法¹⁾が知られているが, そのうちもっとも広く研究されているのはアルコールを塩基の存在下で含フッ素オレフィンと求核付加反応²⁾させる方法である。一方, エーテル類と不飽和化合物とのラジカル付加反応については多数報告されているが, このようなラジカル反応を含フッ素オレフィンに適用した例は少ない。

著者らはすでに鎖状クロロフルオロエチレン類³⁾ ($\text{CFCl}=\text{CCl}_2$, $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$ および $\text{CFCl}=\text{CFCl}$) およびペルフルオロプロペン⁴⁾ へのエーテル類の過酸化存在下あるいはγ線照射によるラジカル付加反応を試み, 1:1 付加物が主生成物であり, 非対称エチレンの場合にはエーテルラジカルがフッ素の多い炭素側から付加すること, またプロペンの場合には $=\text{CF}_2$ 側から付加し, 副生する対称 1:2 付加物は主として分子内水素引き抜き反応⁵⁾ により生成することを, さらに環状の含フッ素オレフィン類 (1,2-ジクロロテトラフルオロシクロブテン⁶⁾ およびペルフルオロシクロブテン⁷⁾) においては後者は対応する飽和な 1:1 付加物および対称

な 1:2 付加物が得られるが, 前者の場合には飽和な 1:1 付加物とともに脱塩化水素によって不飽和エーテルが生成し, その両者の生成割合はエーテルの構造により大きく変化することを明らかにした。

本報告ではこの反応の一環として非対称構造のポリフルオロシクロブテン類, 1-クロロ-3,3,4,4-テトラフルオロ-〔1〕, 1-クロロペンタフルオロ-〔2〕, および 1,3,3,4,4-ペンタフルオロシクロブテン〔3〕へのエーテル類, テトラヒドロフラン, 1,4-ジオキサンおよびジエチルエーテルのγ線照射によるラジカル付加反応を試み, 一連の新しいポリフルオロシクロブチル基を含有するエーテル類を合成するとともに, エーテルラジカルの付加の配向性および脱ハロゲン化水素した不飽和エーテルの生成の有無について検討した。

とくにシクロブテン〔3〕へのラジカル付加反応におけるラジカルの配向性は興味ある問題であり, すでにジアルキルホスファイト類⁸⁾, ヒドロシラン類⁹⁾, アルコール類¹⁰⁾ およびアルデヒド類¹¹⁾ においては, 前二者はラジカルが $=\text{CH}$ 側からのみ付加するが, 後二者では $=\text{CH}$ 側および $=\text{CF}$ 側からそれぞれ付加し, アルコール類の場合にはその割合は構造と密接な関係にあり立体効果の影響が認められたが, アルデヒド類の場合にはその構造とは無関係に一定であることを報告した。

* 名古屋工業技術試験所, 462 名古屋市北区平手町

1) たとえば, A. M. Lovelace, D. A. Rausch, W. Postelnek, "Aliphatic Fluorine Compounds", Reinhold Publishing Corp., New York (1958) p. 155.

2) たとえば, 村松広重, 犬飼 鑑, 有合化, 22, 861(1964).

3) H. Muramatsu, K. Inukai, T. Ueda, *J. Org. Chem.*, 29, 2220(1964); 名工試報告, 14, 213(1965).

4) H. Muramatsu, K. Inukai, T. Ueda., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 40, 903(1967); 名工試報告, 16, 311(1967).

5) H. Muramatsu, H. Kimoto, K. Inukai, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 42, 104(1969); 名工試報告, 18, 57(1969).

6) H. Muramatsu, K. Inukai, *J. Org. Chem.*, 30, 544(1965); 名工試報告, 14, 299(1965).

7) H. Muramatsu, S. Moriguchi, K. Inukai, *J. Org. Chem.*, 31, 1306(1966); 名工試報告, 15, 327(1966).

8) T. Ueda, K. Inukai, H. Muramatsu, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 42, 1684(1967); 名工試報告, 19, 96(1970).

9) 植田昭男, 犬飼 鑑, 村松広重, 工化, 74, 1676(1971); 名工試報告, 21, 15(1972).

10) 植田昭男, 犬飼 鑑, 村松広重, 日化, 1972, 602; 名工試報告, 21, 282(1972).

11) 植田昭男, 村松広重, 犬飼 鑑, 日化, 1974, 92.

12) 植田昭男, 村松広重, 犬飼 鑑, 日化, 1974, 97.

2 実験結果および考察

2.1 付加反応

ポリフルオロシクロブテン類とエーテル類とを約 1:3 のモル比でガラスアンプル中に封入し、室温で 20~30 Mr の γ 線を照射した。照射後アンプルを開封し、蒸留して未反応の原料を回収後、さらに残留物を減圧蒸留して生成物を分離した。蒸留による分離が困難な場合には分取ガスクロマトグラフを用いて単離した。

得られた付加物の構造は赤外吸収スペクトル (IR), ^1H および ^{19}F 核磁気共鳴スペクトル (NMR)¹³⁾, 質量スペクトル (MS)¹⁴⁾, 元素分析および化学反応の結果などから決定した。

2.2 非対称ポリフルオロシクロブテン類へのテトラヒドロフランのラジカル付加反応

非対称ポリフルオロシクロブテン類へのテトラヒドロフランのラジカル付加反応では、一般に好収率 (70~90%) で飽和な 1:1 付加物のみが得られ、不飽和エーテルおよび 1:2 付加物の生成は認められなかった。

付加反応の条件および結果は表 1 に示した。

(F_2C は F_2C を意味する。以下同様)

シクロブテン [1] および [2] へのテトラヒドロフランのラジカル付加反応においては、式 (1), (2) に示したように 1:1 付加物 [4] および [5] のみがそれぞれ得られた。[4] および [5] のガスクロマトグラム¹⁵⁾は 4 本のピークからなりトランス、シス異性体¹⁶⁾のそれぞれに diastereomer の存在が認められたが、アルコール類の付加の場合とは異なりラジカルの塩素-水素交換反応は観察されなかった。

異性体のトランス体およびシス体への帰属は 2.5 で述べるが、diastereomer についての帰属は行なわなかった。

シクロブテン [3] へのテトラヒドロフランの付加反応では [1] および [2] の場合とは異なり、式 (3) に示したようにエーテル

13) JNM-C-60 型高分解能核磁気共鳴分光器 (^1H 60 MHz, ^{19}F 56.4 MHz) を用い、 ^1H には内部基準としてテトラメチルシラン、 ^{19}F には外部基準としてトリフルオロ酢酸を用いた。

14) 日立 RMU 7 型二重収束質量分析計を用い、電子衝撃エネルギー 70 eV, 加圧電圧 1800 V, イオンソース温度 200 °C, 試料導入部温度 150~200 °C を用いた。

15) 充テン剤: Silicon DC 550, PEG 4000; キャリヤーガス: He.

16) 付加物 [4] および [6] の場合はハロゲン原子とエーテル残基とがたがいなトランス位にあるものをトランス体、付加物 [5] の場合にはハロゲン原子同士がたがいなトランス位にあるものをトランス体とする。

ラジカルが二重結合の水素原子を含む炭素側から付加した付加物 [6] とフッ素原子を含む炭素側から付加した付加物 [7] とが得られた。

2.3 1,3,3,4,4-ペンタフルオロシクロブテン [3] へのエーテル類の付加反応

シクロブテン [3] への 1,4-ジオキサンおよびジエチルエーテルのラジカル付加反応においては 2.2 でテトラヒドロフランの場合について述べたように、二重結合の =CH 側および =CF 側からそれぞれ付加した付加物 [8], [9], [12] および [13] が得られ、そのほかに 1:2 付加物も生成していたが、不飽和エーテルは見いだされなかった。付加反応の条件および結果は表 1 にまとめて示した。

1:2 付加物 [10] の構造は (i) か (ii) か明らかではないがシクロブチル基同士の立体障害を考慮すれば (i) のように思われる。

ジエチルエーテルの場合には立体異性体のほかにごく少量ではあるがその IR スペクトル (ν_{CO} 1730 cm^{-1}) にカルボニル基の存在を示す吸収があり、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン試薬で黄色沈殿を生ずる化合物の存在が認められた。これは既報⁹⁾におけると同様 γ 線によりジエチルエーテルからアシルラジカルが生成し、これがシクロブテン [3] にラジカル付加して生成したものであろう。

たがいに立体異性体であることは NMR スペクトルおよび元素分析のほかに、水酸化カリウム水溶液でトランス体、シス体、または両者の混合物 ([4], [5] の場合)、ないし diastereomer の混合物 ([7] の場合) を脱ハロゲン化水素しそれぞれ同一構造のシクロブテンが生成することより決められた。

1:2 付加物は 1 で述べたように既報⁹⁾と同様テトラヒドロフランの場合にはまったく生成せず、ジエチルエーテルの場合多量に生成した。1:2 付加物はジエチルエーテルとシクロブテン [3] の付加によって生じた 1:1 付加物 [12] あるいは [13] が再度シクロブテン [3] に付加して生成したのではなく、ジエチルエー

Table 1 Irradiation conditions and product yields in the addition reactions of ethers to cyclobutenes

Cyclo- butenes	Ethers	Molar ratio of ethers/ butenes	Total dosage (Mr)	Yield ^{a)} (%)	Composition of the adducts (%)			
					1 : 1 Adducts		1 : 2 Adducts	
					=CH side (<i>t</i> ; <i>c</i>) ^{b)}	=CF side	<i>t-t</i> <i>t-c</i> <i>c-c</i> ; <i>t</i> -=CF ^{c)}	<i>c</i> -=CF)
[1]		3.2	28	86.8	[4] 100 (28, 57 ^{d)} ; 6, 9 ^{d)})			
[2]		3.0	24	90.6	[5] 100 (13, 45 ^{d)} ; 26, 16 ^{d)})			
[3]		3.0	20	70.9	[6] 64 (34 ; 66) [7] 36	(40, 60 ^{d)})		
[3]		3.1	20	57.8	[8] 70 (34 ; 66) [9] 23	(48, 52 ^{d)})	[10] 7 (—	[11] 70 — ; 30 —)
[3]	(C ₂ H ₅) ₂ O	3.0	20	34.9	[12] 49 (43 ; 41, 16 ^{d)})	[13] 6(100)	[14] 45 (7	[15] 26 21 ; 20 26)

a) Based on amounts of the polyfluorocyclobutenes added.

b) *t* : *trans* isomer, *c* : *cis* isomer.c) *t*-=CF : *trans* isomer—The radicals attacked the =CF side.

d) Diastereomer.

Table 2 (CF₂)₂CHX^{a)}CHZ [4], [6], [8], [12] ; (CF₂)₂CHY^{b)}CFZ [5], [7], [9]
and (CF₂)₂CH=CZ [17], [18], [19]

Z	Adducts	bp (°C)	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Analyses (%)	
					Found	Calcd.
<i>trans</i> { [4]	177	1.4081	1.376	41.21(41.31)	3.84(3.90)
	[4]	184	1.4100	1.382	41.13(41.31)	3.80(3.90)
	<i>cis</i> { [4]	189	1.4168	1.402	40.90(41.31)	3.81(3.90)
	[4]	202	1.4180	1.406	40.95(41.31)	3.75(3.90)
	<i>trans</i> { [5]	167	1.4030	1.463	38.00(38.34)	3.02(3.22)
	[5]	(49~50) ^{c)}			38.12(38.34)	3.16(3.22)
	<i>cis</i> { [5]	178	1.3997	1.448	38.01(38.34)	3.09(3.22)
	[5]	186	1.4028	1.459	38.11(38.34)	3.15(3.22)
	<i>trans</i> [6]	162	1.3807	1.349	44.25(44.45)	4.02(4.20)
	<i>cis</i> [6]	166	1.3810	1.359	44.33(44.45)	4.05(4.20)
	{ [7]	155	1.3800	1.347	44.50(44.45)	4.10(4.20)
	[7]	178	1.3863	1.375	44.37(44.45)	4.09(4.20)
[17]	139 (dec.)	1.4063	1.337	48.74(48.99)	4.06(4.11)
	<i>trans</i> [8]	(29~31)			41.23(41.39)	3.82(3.91)
	<i>cis</i> [8]	(39~40)			41.30(41.39)	3.85(3.91)
	[9]	viscous			41.10(41.39)	3.84(3.91)
	[18]	180	1.4135	1.384	45.00(45.29)	3.75(3.80)
	[19]	143	1.4053	1.192	48.05(48.49)	4.98(5.09)
CH ₃ CHOC ₂ H ₅	<i>trans</i> [12]	128	1.3535	1.197	43.81(44.04)	5.00(5.08)
	<i>cis</i> [12]	136	1.3579	1.217	43.85(44.04)	4.99(5.08)
	[19]	143	1.4053	1.192	48.05(48.49)	4.98(5.09)

a) X : Cl or F. b) Y : H or Cl. c) mp °C.

テルがシクロブテン [3] に付加したさいに生ずる中間ラジカル [16] が図に示した六員環構造の中間体を通して分子内で水素を引き抜き、ついでシクロブテン [3] に付加して 1 : 2 付加物が生成したものと考えられ、1 : 1 付加物が生成するか 1 : 2 付加物が生成するかは中間ラジカル [16] の分子間水素引き抜き反応と分子内水素引き抜き反応との競争によって決まるものと推定される。

テトラヒドロフランや 1,4-ジオキサンなど環状エーテルにおいて 1 : 2 付加物がほとんど生成しないのは、分子内水素引き抜き反応をするためには、1,4-ジオキサンではかなり無理な立体構造をとらねばならず、テトラヒドロフランでは立体的に不可能であることによって説明できる。

得られた付加物の物理的性質および元素分析値を表 2 および表 3 に示した。

2.4 付加生成物の構造

2.4.1 飽和 1 : 1 付加物および 1 : 2 付加物：付加物の構造は既報¹⁰⁾¹¹⁾と同様主として ¹H および ¹⁹F NMR スペクトルにより決められた。すなわち付加物 [4] および [5] の ¹H NMR スペクトルにおいて、そのメチン基 $\begin{pmatrix} \text{H} \\ | \\ -\text{C}-\text{Cl} \end{pmatrix}$ のプロトンの吸収が τ 値 5.5 付近に多重線として、一方、エーテル残基のついた炭素

Table 3 $[(CF_2)_2CHFCCH]_2Z$ [14] and $(CF_2)_2CHFCCHZCFCH_2(CF_2)_2$ [11], [15]

Z	Adducts	bp (°C)	n_D^{20}	d_4^{20}	Analyses (%)	
					Found	Calcd.
					C	H
	$t=CF$ [11]	(77~79)			38.11(38.31)	2.59(2.68)
$CH_3\dot{C}HO\dot{C}HCH_3$	$t-t$ [14]	200	1.3670	1.429	40.02(39.79)	3.40(3.34)
	$t-c$ [14]	207	1.3640	1.430	39.54(39.79)	3.31(3.34)
	$c-c$ [14]	205	1.3639	1.431	39.10(39.79)	3.29(3.34)
	$t=CF$ [15]	216	1.3671	1.440	39.12(39.79)	3.30(3.34)
	$c=CF$ [15]	218	1.3685	1.435	39.58(39.79)	3.24(3.34)

側のメチン基 $\left(\begin{smallmatrix} H \\ | \\ -C-Z \end{smallmatrix}\right)^{17)}$ のプロトンの吸収は τ 値7付近に多重線となって現われる。とくに付加物[6],[8]および[12]の場合にはメチンプロトン $\left(\begin{smallmatrix} H \\ | \\ -C-F \end{smallmatrix}\right)$ の吸収が τ 値5付近に多重線の二重線(カップリング定数 51 Hz)として現われることより確認された。一般に geminal な H-F に関するカップリング定数 J_{HF}^{gem} は 50 Hz¹⁸⁾ 前後と報告されている。

MS スペクトルも有効な手段であり, たとえば付加物[6]および[7]においてはそれぞれ親イオン(M^+)が現われ, さらに環が開裂した式(6)に示したフラグメントが主要ピークとして現われる。

1:2 付加物は前に述べた 1:1 付加物におけると同様に, それぞれのカップリング定数および化学シフトより $=CH$ 側あるいは $=CF$ 側のいずれから付加しているかを推定した。MS スペクトルでは, 1,4-ジオキサンの場合 M^+ イオンが現われるが, ジエチルエーテルの場合は現われずシクロブタン基1個が脱離したフラグメントが大きく現われ, ついで 1:1 付加物にはほぼ準じた開裂を示す。

2.4.2 不飽和エーテル: 2.3 で述べたように飽和の 1:1 付加物を脱フッ化水素して不飽和エーテル $(CF_2)_2CH=CZ$ [17], [18] および [19] を合成したが, その脱フッ化水素する方向により4種類の構造が考えられる。得られた不飽和エーテルの IR スペクトルには 3100 cm^{-1} 付近にビニル基 $(-C=C-H)$ の C-H 伸縮振動に基づく吸収が認められ, 1H NMR スペクトルにおいてはビニルプロトンの吸収が τ 値3.5付近に三重線として現われる。さらに ^{19}F NMR スペクトルにおいて CF_2 基の吸収以外フッ素に基づく吸収はないことなどから不飽和エーテルの構造が決められた。

17) Z: エーテル残基。

18) たとえば, J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Pergamon Press (1966) 2, p. 886.

その MS スペクトルは飽和 1:1 付加物の場合とは異なり, 2.4.1 で述べたような環が開裂して生じたフラグメントは観察されなかった。

2.5 付加生成物の立体異性体

さきに飽和 1:1 付加物[4],[5],[6],[8],[12]および1:2 付加物[10],[11],[14],[15]には立体異性体が存在することを述べたが, これをそれぞれ単離しトランス体, シス体に帰属することを試みた。

従来 rigid な環状化合物では vicinal な H-F のカップリング定数 J_{HF}^{vic} ¹⁹⁾²⁰⁾ について J_{HF}^{vic} と同様な傾向が認められており, また ^{19}F の化学シフトもシス位の水素はトランス位の水素よりも deshielding 効果²¹⁾²²⁾ が大きいことが報告されている。

シクロブタン誘導体は必ずしも rigid な環状化合物でなく²³⁾, J_{HF}^{vic} の値はトランス体とシス体ではっきりした差異のない場合が⁹⁾¹¹⁾多い。しかしながら付加物[5]においてはその ^{19}F NMR スペクトルよりシクロブチル基の 1-位についたフッ素について

トランス体: δ_{CF} 102 ppm, J_{HF}^{vic} 28.5 Hz

シス体: δ_{CF} 115 ppm, J_{HF}^{vic} 21.0 Hz

の値を得た。1:1 付加物[6],[8],[12]においては既報⁹⁾¹¹⁾と同様 ^{19}F NMR における化学シフトの値より, また[4]の場合には, 立体的な影響を考慮して表1の異性体の割合から推定した。

表4および表5に NMR スペクトルの特徴的な吸収を示した。

2.6 ラジカル付加の配向性

シクロブテン[1]とテトラヒドロフランとのラジカル付加反応においてはラジカルが $=CH$ 側から付加した付加物[4]のみが, シクロブテン[2]においては $=CF$ 側から付加した付加物[5]のみが得られた。このことは既報⁹⁾¹¹⁾と同様立体因子および生成した中間ラジカルの安定性から理解できる。

シクロブテン[3]の場合には 2.2 および 2.3 で述べたように $=CH$ 側あるいは $=CF$ 側から付加した2種類の付加物が得られその割合を表6に示した。

19) J. B. Lambert, J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 3891(1965).20) J. D. Park, R. O. Michael, R. A. Newmark, *J. Org. Chem.*, 34, 2525(1969); *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1933(1969).21) L. D. Hall, J. F. Manville, *Chem. Ind. (London)*, 1965, 991.22) T. Ando, H. Yamanaka, E. Namigata, W. Funasaka, *J. Org. Chem.*, 35, 33(1970).23) H. P. Lemaire, R. L. Livingston, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 5732(1952).

Table 4 NMR spectral data of the 1:1-adducts

Z	Adducts	NMR						
		¹ H				¹⁹ F		
		τ_{CH}	τ_{CHCl} (ppm)	τ_{CHF}	$\tau_{=CH}$	J_{HF}^{gem} (Hz)	δ_{CF} (ppm)	δ_{CHF} J_{HF}^{vic} (Hz)
<i>trans</i> { [4] ^{a)} [4]	7.3	5.7					
		7.3	5.8					
	<i>cis</i> { [4] ^{a)} [4]	7.1	5.6					
		7.1	5.6					
	<i>trans</i> { [5] ^{a)} [5]		5.4				102(m)	28.5
			5.5				102(m)	
	<i>cis</i> { [5] ^{a)} [5]		5.5				115(m)	21.0
			5.6				116(m)	
	<i>trans</i> [6]			4.9(d. m) ^{b)}		52.5		123(d. m)
	<i>cis</i> [6]			5.1(d. m)		52.5		126(d. m)
{ [7] ^{a)} [7]						107(m)	
							108(m)	
	[17]				3.5(t) ^{b)}			
	<i>trans</i> [8]			4.8(d. m)		51.0		122(d. m)
	<i>cis</i> [8]			5.0(d. m)		51.0		125(d. m)
	[9]						104(m)	
CH ₃ CHOC ₂ H ₅	[18]				3.4(t)			
	<i>trans</i> [12]			5.0(d. m)		51.0		122(d. m)
	<i>cis</i> [12]			5.2(d. m)		51.0		125(d. m)
	[13]						103(m)	
	[19]				3.5(t)			

a) Diastereomer.

b) t: Triplet, d. m: Doublet of multiplet.

Table 5 NMR spectral data of the 1:2 adducts

Z	Adducts	NMR			
		¹ H		¹⁹ F	
		τ_{CHF} (ppm)	J_{HF}^{gem} (Hz)	δ_{CF} (ppm)	δ_{CHF}
<i>trans</i> [10]	4.6(d. m)	51.0		124(d. m)
	<i>cis</i> [10]				126(d. m)
	<i>trans</i> [11]	4.6(d. m)	51.0		125(d. m)
	=CF			106(m)	
CH ₃ CHOCHCH ₃	<i>trans</i> [14]	5.0(d. m)	51.0		122(d. m)
	<i>trans</i> [14]	5.2(d. m)	51.0		122(d. m)
	<i>cis</i> [14]				125(d. m)
	<i>cis</i> [14]	5.2(d. m)	51.0		125(d. m)
	<i>cis</i> [14]				125(d. m)
	<i>trans</i> [15]	5.1(d. m)	51.0		122(d. m)
	=CF			104(m)	
	<i>cis</i> [15]	5.2(d. m)	51.0		125(d. m)
	=CF			104(m)	
	[15]				

この割合は 1:2 付加物 [15], *t*-=CF および *c*-=CF²⁴⁾ について以下述べるように仮定し計算したものである。

表 1 に示したように 1:2 付加物 [15] と 1:1 付加物 [13] との生成割合の比 (21:6%) が 1:2 付加物 [14] と 1:1 付加物 [12] との比 (24:49%) にくらべて非常に大きい。このことはエーテルラジカルがシクロブテン [3] の =CF 側から付加した

生成中間ラジカル [16] を経て [15] が生成することを示唆している。すなわち 2.3 で述べたように中間ラジカル [16] は =CH 側から付加生成する中間ラジカルよりも不安定²⁵⁾であるため、分子内水素引き抜き反応がより容易に起こるものと推定される。このため [15] はすべて =CF 側からの付加物と仮定し計算した。

エーテル類の =CF 側への付加のしやすさは

24) *t*-=CF は一方が =CH 側から付加したトランス体であり、他方が =CF 側から付加した 1:2 付加物であることを示す。

25) ラジカルの安定化能力は OR, CF₃, Cl>F>H といわれている。R. N. Haszeldine, B. R. Steele, *J. Chem. Soc.*, 1957, 2193.

Table 6 Directions of ether radical attack

Cyclo-butenes	Radicals	Composition of the adducts (%)	
		=CF side	=CH side
[1]		—	100
[2]		100	—
[3]		36	64
	25	75
	$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOC}_2\text{H}_5$	26	74

となり、いずれも酸素原子に隣接した第二級炭素でありその電子的因子が相違しているとは考え難く、アルコールの場合と同様立体的な因子によりその配向性が支配されているものと思われる。

3 実 験

3.1 試 料

反応に用いた3種のポリフルオロシクロブテン類は文献を参照しつつのようにして合成した。

1-クロロ-3,3,4,4-テトラフルオロシクロブテン [1]²⁶⁾: 1,2-ジクロロ-3,3,4,4-テトラフルオロシクロブテンを diglyme 中水素化ホウ素ナトリウムで還元することにより合成した。bp 57~59°C。

1-クロロ-2,3,3,4,4-ペンタフルオロシクロブテン [2]²⁷⁾: 1-クロロ-1,2,2-トリフルオロエチレンと 1,1-ジクロロ-2,2-ジフルオロエチレンとの熱二量化 (環化) により得た 1,2,2-トリクロロ-1,3,3,4,4-ペンタフルオロシクロブタンを亜鉛末で脱塩素することにより合成した。bp 32~34°C。

1,3,3,4,4-ペンタフルオロシクロブテン [3]²⁸⁾: 1-クロロ-1,2,2-トリフルオロエチレンの熱二量化により得た 1,2-ジクロロ-1,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロシクロブタンを *n*-ジブチルエーテル中水素化アルミニウムリチウムにより還元し、ついで濃水酸化ナトリウム水溶液で脱フッ化水素して合成した。bp 23~26°C。

エーテル類: 市販特級品を使用直前に蒸留し使用した。

3.2 シクロブテン [2] へのテトラヒドロフランのラジカル付加反応

テトラヒドロフラン 38.0 g (0.53 mol) と [2] 29.0 g (0.16

mol) とを硬質ガラスアンブル中に封入し、線量率 $0.365 \times 10^6 \text{ r/hr}$ の γ 線を総線量 23.8 Mr になるまで照射した。照射後窒素気流下未反応の原料を回収し、ついで減圧蒸留して ~104.5°C/59 mmHg, 5.6 g; 104.5~104.8°C/59 mmHg, 19.5 g; 104.8~105°C/59 mmHg, 13.0 g およびタール状残留物 2.2 g を得た。

それぞれのガスクロマトグラムのピーク面積比から *trans*-2-(2-クロロ-1,3,3,4,4-ペンタフルオロシクロブチル) テトラヒドロフラン [5] 4.7 g (0.019 mol, 収率 11.6%), *trans*-[5] の diastereomer 16.6 g (0.066 mol, 収率 40.8%), *cis*-2-(2-クロロ-1,3,3,4,4-ペンタフルオロシクロブチル) テトラヒドロフラン [5] 9.5 g (0.038 mol, 23.3%), *cis*-[5] の diastereomer 6.0 g (0.024 mol, 14.8%) を得た。

シクロブテン [1] への付加反応も同様にして行なった。

3.3 シクロブテン [3] への 1,4-ジオキサンのラジカル付加反応

1,4-ジオキサン 47.7 g (0.56 mol) と [3] 25.9 g (0.18 mol) とを 3.2 と同様に $2.0 \times 10^6 \text{ r/hr}$ の線量率で総線量 20 Mr の γ 線を照射し処理すれば ~90°C/20 mmHg, 22.1 g; 90~110°C/3 mmHg, 6.4 g およびタール状残留物 4.1 g が得られた。

それぞれのガスクロマトグラムのピーク面積比から *trans*-2-(2,3,3,4,4-ペンタフルオロシクロブチル)-1,4-ジオキサン [8] 5.8 g (0.025 mol, 収率 13.9%), *cis*-2-(2,3,3,4,4-ペンタフルオロシクロブチル)-1,4-ジオキサン [8] 11.5 g (0.048 mol, 収率 26.7%), 2-(1,2,2,3,3-ペンタフルオロシクロブチル)-1,4-ジオキサン [9] 5.4 g (0.023 mol, 収率 13.0%, 2種類の diastereomer), *trans*, *cis*-2,5-ビス(2,3,3,4,4-ペンタフルオロシクロブチル)-1,4-ジオキサン [10] 2.0 g (0.005 mol, 収率 2.9%), *trans*-2-(2,3,3,4,4-ペンタフルオロシクロブチル)-5-(1,2,2,3,3-ペンタフルオロシクロブチル)-1,4-ジオキサン [11] 0.8 g (0.002 mol, 収率 1.2%) および数種の化合物からなる構造不明の化合物 1.0 g を得た。

ほかのエーテル類も同様の方法で付加反応を行なった。

3.4 1:1 付加物の脱フッ化水素反応

cis-2-(2,3,3,4,4-ペンタフルオロシクロブチル)-1,4-ジオキサン [8] 2.0 g (0.009 mol) を 1 ml のエーテルに溶解し、5 ml の水酸化カリウム水溶液 (15 ml の水に水酸化カリウム 22.7 g を溶解) に加え、室温で 1.5 時間反応させた。反応後水を加え有機層をエーテルで抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後エーテルを留去し蒸留すれば、定量的に 2-(3,3,4,4-テトラフルオロシクロブチル)-1,4-ジオキサン [18] が得られた。また *trans*-[8] から同様に [18] を得た。

さらに 2-(2,3,3,4,4-ペンタフルオロシクロブチル) テトラヒドロフラン [6] のトランス、シス混合物および 2-(1,2,2,3,3-ペンタフルオロシクロブチル) テトラヒドロフラン [7] の diastereomer 混合物を同様に処理し、いずれもほとんど定量的に 2-(3,3,4,4-テトラフルオロシクロブチル) テトラヒドロフラン [17] を得た。

26) D. J. Burton, R. L. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 5361 (1964).

27) E. L. Kropa, J. J. Padbury, U. S. P., 2,590,019 (1952).

28) R. N. Haszeldine, J. E. Osborne, *J. Chem. Soc.*, 1956, 61.

The γ -Radiation-induced Radical Addition Reaction of Ethers to Polyfluorocyclobutenes

Teruo UEDA, Hiroshige MURAMATSU and Kan INUKAI

*Government Industrial Research Institute, Nagoya ;
Hirate-machi, Kita-ku, Nagoya-shi 462 Japan*

The γ -radiation-induced radical addition reactions of such ethers as tetrahydrofuran, 1,4-dioxane and diethyl ether to such polyfluorocyclobutenes as $(\text{CF}_2)_2\text{CH}=\text{CCl}$ [1], $(\text{CF}_2)_2\text{CF}=\text{CCl}$ [2] and $(\text{CF}_2)_2\text{CH}=\text{CF}$ [3] were studied.

In the case of [1] or [2], the attack of ether radicals Z to the cyclobutenes occurred exclusively on the =CH or =CF, respectively, of the unsymmetrical double bond, yielding the corresponding 1:1 adducts, while in the case of [3] the radicals attacked either the =CH or =CF, yielding the two isomers, $(\text{CF}_2)_2\text{CHFCHZ}$ and $(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CFZ}$.

The ratio of the two isomers varied markedly with the structure of ethers.