(日本化学会誌, 1976, (11), p.1787~1790)

芳香族アルコール類のヘキサフルオロプロペンへのラジカル付加反応

(1976年5月14日受理)

木本 博・村松 広重・犬飼 鑑*

1 緒 言

アルコール類はヒドロキシル基のα位炭素に結合している水素が引き抜かれたあとに生成するラジカルが次式のように共鳴安定

化されるため、多くのオレフィン類とラジカル付加反応することが知られている。ヘキサフルオロプロペン（以下 HFP と略記する）を始めとするフルオロオレフィン類は脂肪族アルコール類と付加反応し 1:1 付加物を好収率で与えることが報告されている¹⁾。しかし芳香族アルコール類の付加反応については報告がない。さきに著者らはアルキルベンゼン類²⁾、ベンズアルデヒド³⁾、フェニルアルキルエーテル類⁴⁾などの芳香族化合物と HFP との付加反応を行ない、1:1 付加物および付加環化物を合成した。本報では芳香族化合物とフルオロオレフィンとのラジカル付加反応による新規含フッ素化合物の合成研究の一環として、芳香族アルコール類（ベンジルアルコール [1a]、α-メチルベンジルアルコール [1b]、フェネチルアルコール [1c]）と HFP との付加反応を行なったのでその結果を報告する。

2 結果と考察

反応は過剰の HFP と多量の過酸化ジ-tert-ブチル (DTBP) を用いて主として溶媒中で行なった (方法A)。

[1a] の反応ではベンズアルデヒドの付加反応生成物と同じであるフェニル=1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル=ケトン [2] (収率 9.3%) と 2, 2, 3-トリフルオロ-3-(トリフルオロメチル)-1-インダノン [3] (収率 3.9%) とが得られた。ベンズアルデヒド (収率 23.6%) も生成することから、まず [1a] の酸化反応が起こるものと考えられる。

[1b] の反応ではアセトフェノン (収率 93.6%) が生成し、大部分の HFP が回収された。付加環化物として少量 (収率 0.9%)

の [4] が単離されたが、この構造は [3] と CH_3MgI との Grignard 反応による別途合成品と IR, MS を比較して確認した。

[1c] の反応では付加環化物 3, 3, 4-トリフルオロ-4-(トリフルオロメチル)テトラリン-2-オール [5] (収率 12.4%) とともにトルエンとの反応生成物と同じである 2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロプロピルベンゼン [6] (収率 16.4%) と 1, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)インダン [7] (収率 7.8%) とが得られた。

* 名古屋工業技術試験所, 462 名古屋市北区平手町

- 1) J. D. LaZerte, R. J. Koshar, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 910(1955); H. Muramatsu, K. Inukai, *J. Org. Chem.*, **27**, 1572(1962); **31**, 1306(1966); 工化, **65**, 1992(1962).
- 2) 木本 博, 村松広重, 犬飼 鑑, 日化, 1975, 112, 665.
- 3) H. Kimoto, H. Muramatsu, K. Inukai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1642(1976).
- 4) H. Kimoto, H. Muramatsu, K. Inukai, *ibid.*, **48**, 1135(1975).

鎖状の 1:1 付加物 3, 3, 4, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-1-フェニル-2-ペンタノールも微量生成しているのが GC-MS によって検出された。アルキルベンゼン類との反応において 1:1 付加物の合成に適していた反応条件と同様に過剰の [1c] と少量の DTBP を用いて反応を試みた (方法 B) が少量 (収率 0.7%) の [5] が得られただけであった。DTBP が [1c] の酸化に消費されてしまうためであると考えられる。

[6] と [7] とは中間に生成したフェニルアセチルラジカルから脱一酸化炭素して生じたベンジルラジカルが HFP に付加して生成したものと考えている。

以上のように本研究に用いた芳香族アルコール類の場合には、脂肪族アルコールと異なり、いずれも DTBP による酸化反応が起こるため HFP との付加物の収率は低かった。また酸化により生成したアルデヒド類を中間体とする生成物 [2], [3], [6], [7] が得られた。

GLC によると [5] は 2 種類の異性体 [5-1], [5-2] の混合物であったので、分別結晶と分取 GLC により分離し構造を調べた。[5] の構造としては [1c] のヒドロキシル基の α -位あるいは β -位の炭素が HFP に付加するかによってつぎの二つの可能性があ

る。しかし [5-1] と [5-2] の IR, MS はたがいに酷似しており、NMR の CH と CH₂ の化学シフト値からはともに α -位炭素で付加し、六員環を形成した構造の立体異性体であることが推定できる。このことをさらに確認するため無水酢酸によりアセチル化物 [8] を合成した。すなわち [5-1] とそのアセチル化物 [8-1] との NMR を比較すると CH₂ の δ 値はほとんど変化がないが、CH は 1.1 ppm も低磁場側に移行する。[5-2] と [8-2] でも同様であり、[5-1] と [5-2] のヒドロキシル基は CH に結合していることを示した。

GLC の面積比から求めた [5-1] と [5-2] の生成割合は 40:60 であったが、これらの立体構造は既報りのクロマン類の場合と同様にして J_{H-F} 値の二面角依存性によって推定した。多く生成した異性体 [5-2] は大きなトリフルオロメチル基とヒドロキシル基とがともにクアシエクアトリアル位を占める立体配位をとって

いるものと考えられる。[5-1], [5-2], [8-1], [8-2] の MS と NMR を表 1 に示した。

五酸化リンと加熱することにより [5] の脱水反応を試みたが、同時に脱フッ素反応が起こり、2-フルオロ-1-(トリフルオロメチル)ナフタレン [9] が得られた。

3 実 験

3.1 芳香族アルコール類と HFP との反応

[1a], [1b], [1c] と HFP との反応を A と B の二方法で行なった。代表例として [1c] の反応を記す。

[1c] と HFP との付加反応 (方法 A): [1c] 49 g (0.40 mol), DTBP 60 g (0.41 mol) を 1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタン 187 g (1.00 mol) に溶かし、500 ml のステンレススチール製オートクレープに入れ、ドライアイスで冷却し液化した HFP 78 g (0.52 mol) を加えた。130° から 150°C まで温度を徐々に上げながら 10 時間加熱した。生成物を蒸留により分離して、未反応 [1c] 4.7 g (変化率 90.4%), [5] 12.1 g (収率 12.4%), [6] 14.4 g (収率 16.4%), [7] 6.8 g (収率 7.8%) と高沸点残留物 34.8 g を得た。[5] は GLC の面積比が 40:60 の割合で 2 種類の異性体 [5-1] と [5-2] とを含んでいたが、数日放置すると [5-2] が結晶として析出した。エタノールで再結晶して無色板状結晶 (mp 106.6°C) を得た。

分析値 C 49.01%, H 3.17%

C₁₁H₈OF₆ としての計算値 C 48.90%, H 2.99%

[5-1] は Varian 920 型分取 GLC により Silicone DC-550 を固定相液体とするカラムを用いて分取し、無色の粘稠な液体 (n_D^{20} 1.4660) を得た。

分析値 C 48.69%, H 2.71%

Table 1 Mass and NMR spectral data of [5] and [8]

Compounds	a)		a)	
X	OH [5-1]	OCOCH ₃ [8-1]	OH [5-2]	OCOCH ₃ [8-2]
NMR Chemical shifts, δ (ppm) ^{b)}				
H ^a	7.1~7.7m	7.0~7.7m	7.1~7.8m	7.1~7.8m
H ^b	3.43 d	3.46 d	3.21 d	3.22 d
H ^c	3.07 d-d	3.08 d	3.19 d-d	3.21 d-d
H ^d	4.54m	5.64m	4.34m	5.41m
X	2.46s(OH)	2.13s(CH ₃)	2.91s(OH)	2.14s(CH ₃)
F ^e	50.2 d-d-q	46.2 d-q	44.9 d-d-q	43.0 d-d-q
F ^f	46.5m	46.2 d-q	55.5 d-d-q	50.9 d-d-q
F ^g	96.2 d-d-q	97.5 d-q	70.6 d-q	71.9m
F ^h	-4.0 d-d-d	-4.1 d-t	-8.9 d-d-d	-8.0 d-d-d
Coupling constants, J (Hz)				
H ^b -H ^c	17	17	—	—
H ^b -H ^d	7	7	7	8
H ^c -H ^d	9	9	9	9
H ^d -H ^e	17	11	5	5
H ^d -H ^f	5	13	20	21
F ^e -F ^f	260	—	260	260
F ^e -F ^h	7	11	13	13
F ^f -F ^h	16	11	14	14
F ^g -F ^h	9	10	9	9
MS Fragmentations, m/e (relative abundance)				
	270 (100)	312 (—)	270 (100)	312 (—)
	252 (27.4)	252 (71.6)	252 (27.1)	252 (64.1)
	201 (42.3)	183 (100)	201 (51.0)	183 (100)
	183 (58.6)	164 (8.9)	183 (60.2)	164 (6.6)
	153 (53.0)	151 (11.1)	153 (62.0)	151 (9.1)
	151 (42.3)	133 (15.1)	151 (46.7)	133 (12.0)
	133 (68.7)	43 (66.4)	133 (72.4)	43 (80.2)

a) Inverse conformation is possible.

b) 10% CDCl₃ Solution for [5-1] and [5-2], and 10% CCl₄ solution for others, using TMS as an internal standard for ¹H and CF₃COOH as an external standard for ¹⁹F; the signals being denoted by s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), m (multiplet) and AB (AB pattern).C₁₁H₉OF₆ としての計算値 C 48.90%, H 2.99%

[1c] と HFP との付加反応 (方法B) : [1c] 122.2 g (1.00 mol), HFP 75 g (0.50 mol), DTBP 7.3 g (0.05 mol) を 300 ml のオートクレーブ中で 130~140°C に 24 時間加熱し反応させた。[1c] 117 g と HFP 72 g が回収され [5] 1.0 g と高沸点残留物が得られた。

3.2 アセチル化反応

[5-1] と [5-2] とをそれぞれ常法により無水酢酸でアセチル化した (収率 90~95%), カラムクロマトグラフィーおよび分取 GLC で精製し無色の粘稠な液体 [8-1] (n_D^{20} 1.4509; $\nu_{C=O}$ 1764 cm⁻¹) と [8-2] (n_D^{20} 1.4527; $\nu_{C=O}$ 1763 cm⁻¹) とを得た。

[8-1] 分析値 C 50.05%, H 3.25%

C₁₉H₁₀O₂F₆ としての計算値 C 50.01%, H 3.23%

[8-2] 分析値 C 49.94%, H 3.32%

C₁₉H₁₀O₂F₆ としての計算値 C 50.01%, H 3.23%

3.3 [5] と五酸化リンとの反応

10 ml のナスフラスコに 3 g の五酸化リンをとり, 減圧下 (3~4 mmHg) 油浴中で 100°C に加熱しながら毛細管を通して [5] を 1.4 g (5.2 mmol) 滴下した。全部加えたのち温度を 140°C まで上げて生成物を追い出し, ドライアイスで冷却した受器に捕集した。0.6 g の液体が得られたので分取 GLC で分離して未反応 [5] 0.2 g と [9] (n_D^{20} 1.5150; NMR: δ_{OH} 7.1~8.3 ppm 多重線, δ_{CF_3} -24.3 ppm 二重線, δ_{CF} 30.4 ppm 四重線, J_{F-F} 33.9 Hz; MS: m/e (相対強度) 214(100)M⁺, 195 (25.3), 165(32.5)) 0.3 g (収率 27%) を得た。

The Radical Addition Reaction of Aromatic Alcohols to Hexafluoropropene

Hiroshi KIMOTO, Hiroshige MURAMATSU and Kan INUKAI

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

Di-*t*-butyl peroxide-induced addition of aromatic alcohols (benzyl alcohol [1a], α -phenylethyl alcohol [1b], β -phenylethyl alcohol [1c]) to hexafluoropropene was carried out as a part of synthetic studies employing free-radical addition of aromatic compounds to fluoroolefins. These alcohols were oxidized readily by the peroxide. Thus [1a] gave phenyl-1,1,2,3,3,3-hexafluoropropyl ketone [2] and 2,2,3-trifluoro-3-trifluoromethylindanone-1 [3], the same products as those obtained with benzaldehyde, and [1b] gave acetophenone. With [1c] the corresponding cyclic adduct [5] was obtained in 12.4% yield, together with [6] and [7], the products formed by the attack of benzyl radical.