(日本化学会誌, 1977, (2), p. 290~292)

gem-ジクロロシクロプロパンの水素化アルミニウム リチウムによる還元

(1976年9月17日受理)

楠山 吉明・池田 芳次*

1 緒 言

シクロプロパンは他のシクロアルカンやアルカンとは異なり、アルケンに類似した化学的性質を有することはよく知られている¹⁾。*gem*-ジクロロシクロプロパン類 (以下 DCCP と略記する) の水素化アルミニウムリチウム (以下 LAH と略記する) によるエーテル中の還元速度は塩化ビニルやクロロベンゼンの場合と同様に非常に遅い。著者らは DCCP が沸騰テトラヒドロフラン (THF) 中で LAH によりすみやかに還元されることを見いだした。この反応について若干の知見を得たので報告する。

2 実 験

すべての試薬は GLC²⁾ または核磁気共鳴スペクトル³⁾ によって不純物の混入していないことを確認した。

2.1 DCCP の合成

アルケンとクロロホルムのヘキサン溶液へナトリウム *n*-ブトキシドを加えて相当する DCCP を得た。実験操作についてはすでに報告した⁴⁾。沸点を表 1 にまとめて示した。

2.2 DCCP の還元

THF は市販品にナトリウムを加え、5日間放置したのち蒸留したものを用いた。LAH は Hans Heinrich または Metallgesellschaft のもの (純度約 90%) を用いた。

LAH 6g (0.15 mol) を THF 50 ml に加え、はげしくかきまぜながら 7,7-ジクロロノルカラン 18.5g (0.11 mol) を一度に加えて3時間加熱、還流した。一夜放置後水冷し、氷水および希硫酸を加えて錯体を分解したのちエーテルで抽出した。GLC の保持時間が 7,7-ジクロロノルカランより短い2種類の生成物が 80% 得られた。この2種の化合物の GLC 保持時間はそれぞれ Closs らの報告した方法⁵⁾により合成した *trans*-および *cis*- (多量生成物, GLC 保持時間がトランス体より長く容易にトランス体と識別できる) 7-クロロノルカランの GLC 保持時間とそれぞれ一致し、少量生成物がトランス体, 多量生成物がシス体である

ことが確認された。またクロロノルカラン (bp 92~98°C/70 mm Hg, 文献値⁶⁾ 94~97°C/70 mmHg) の構造に相当する NMR シグナルを得た^{5), 6)}。

シス体とトランス体の GLC における面積比は 2.68:1 で、これをシス体とトランス体の生成比とした。他の DCCP について

Table 1 Boiling points (uncorrected, °C/mmHg) of *gem*-dichlorocyclopropanes

	Obsvd.	Lit. (selected)
[1] 6,6-Dichlorobicyclo [3.1.0]hexane	62/15	69/20 ^{a)} , 58~64/20 ^{b)} , 60~62/15 ^{c)} 72~74/12 ^{d)} , 78~79/15 ^{d)} , 77~78/13 ^{d)} , 76~78/13 ^{d)}
[2] 7,7-Dichloronorcarane	104/43	103~103.5/15 ^{b)} , 80~83/3.5 ^{d)} , 109~112/20 ^{d)}
[3] 9,9-Dichlorobicyclo [6.1.0]nonane	110/11	64.3~64.7/47 ^{a)}
[4] 1,1-Dichloro-2,2,3-trimethylcyclopropane	78/80	68~72/0.4 ^{b)}
[5] 1-Benzyl-2,2-dichlorocyclopropane	105/18	125/9
[6] 1-Phenethyl-2,2-dichlorocyclopropane	125/9	103/11
[7] 2,2-Dichlorocyclopropylbenzene	103/11	95~96/6 ^{a)} , 120/20 ^{b)}
[8] 1,1-Dichloro-2,2-diphenylcyclopropane	[112~114] ^{d)}	[112~113] ^{d), a)} , [115~116] ^{d), a)}
[9] 2-(2,2-Dichlorocyclopropyl)naphthalene	152~153/3 [55] ^{d)}	
[10] 2,2-Dichlorocyclopropyl ethyl ether	68/60	53.5~53.6/28 ^{d)}

a) E. Bergman, *J. Org. Chem.*, 28, 2210 (1963).

b) K. Isogai, K. Katsura, N. Yoshihara, Y. Kawamura, T. Kazama, *Nippon Kagaku Zasshi*, 91, 561 (1970).

c) T. Ando, H. Hosaka, H. Yamanaka, W. Funasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42, 2013 (1969).

d) W. E. Doering, A. K. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 6162 (1954).

e) W. E. Doering, W. A. Henderson, Jr., *ibid.*, 80, 5274 (1958).

f) F. Nerdel, J. Buddrus, *Tetrahedron Lett.*, 1965, 3585.

g) T. Mukaiyama, M. Shiono, K. Watanabe, M. Onaka, *Chem. Lett.*, 1975, 711.

h) J. C. Anderson, D. G. Lindsay, C. B. Reese, *J. Chem. Soc.*, 1964, 4874.

i) Ref. 4).

j) Melting point.

k) L. Skatterboel, *Acta Chem. Scand.*, 17, 1683 (1963).

6) S. J. Cristol, R. M. Sequeira, C. H. Depuy, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4007 (1965).

* 和歌山大学教育学部化学教室, 640 和歌山市真砂町

1) たとえば, M. Charton, "The Chemistry of Alkenes", ed. by J. Zabicky, Wiley-Interscience (1970) Vol.2, Chap. 10, p.566.

2) 柳本ガスクロマトグラフ Model GCG 3 および Model 550 T, カラム: シリコン DC 550, 2 m.

3) 日本電子社製 Model C60-HL, 60 MHz.

4) Y. Kusuyama, Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46, 204 (1973).

5) G. L. Closs, L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5723 (1960); G. L. Closs, J. J. Coyle, *ibid.*, 84, 4986 (1962).

Table 2 Isomer ratios of chlorocyclopropanes obtained by the reduction of dichlorocyclopropanes with lithium aluminium hydride in THF

Chlorocyclopropanes	<i>cis/trans</i>
6-Chlorobicyclo[3.1.0]hexane	1.08
7-Chloronorcaradiene	2.68
9-Chlorobicyclo[6.1.0]nonane	1.42
1-Chloro-2,2,3-trimethylcyclopropane	1.8
1-Benzyl-2-chlorocyclopropane	1.16
1-Phenethyl-2-chlorocyclopropane	1.1
2-Chlorocyclopropylbenzene	3.36
2-(2-Chlorocyclopropyl)naphthalene	3.32
2-Chlorocyclopropyl ethyl ether	1.75

は DCCP 約 0.01 mol と LAH 約 0.08 mol を上記と同様に反応させてシス体-トランス体の生成比を決定した (表 2)。

2.3 2,2-ジクロロシクロプロピルベンゼンと 1,1-ジフェニル-2,2-ジクロロシクロプロパンの LAH に対する競争反応

LAH 4g (0.1 mol) の THF (30 ml) 溶液中へ 2,2-ジクロロシクロプロピルベンゼン 9.35g (0.05 mol) と 1,1-ジフェニル-2,2-ジクロロシクロプロパン 13.16g (0.05 mol) を同時に加え、4時間加熱還流しながらかきまぜた。水冷し、含水エーテル、希塩酸を加えて中性としたのちエーテルで抽出し、常圧でエーテルと THF を大部分留去したのち GLC で生成量を決定した。

trans-2-クロロシクロプロピルベンゼン: 0.009 mol

cis-2-クロロシクロプロピルベンゼン: 0.028 mol

1-クロロ-2,2-ジフェニルシクロプロパン: 0.019 mol

2.4 2,2-ジクロロシクロプロピルベンゼンと重水素化アルミニウムリチウムの反応

2,2-ジクロロシクロプロピルベンゼン 9.5g (0.05 mol) を重水素化アルミニウムリチウム 2.5g (0.06 mol) で還元した。上記と同様の操作を行なったのち減圧蒸留して bp 80~110°C/38 mmHg の留分を得た。 δ 2.7~3.3 の領域 (塩素原子のついた炭素に結合した水素原子の共鳴領域) にシグナルを検出できなかった⁷⁾。

2.5 その他の関連反応

水素化リチウムを THF 50 ml に懸濁し、7,7-ジクロロノルカラン 20g (0.12 mol) を加えて 2時間加熱、還流したが還元生成物は得られなかった。LAH を少量加えて加熱しても加えた LAH に相当する量のみ還元された。

7,7-ジクロロノルカラン 18.5g (0.11 mol) と LAH 2g (0.052 mol) のエーテル (100 ml) 溶液を 3時間加熱還流した。GLC にコン跡 (未反応物の 1%程度) の 7-クロロノルカランが認められた。

3 結果と考察

実験の項で記述したように DCCP は THF 中 LAH によって容易に還元される。この反応において LAH はモルあたり 2 当量の還元を行なう。2,2-ジクロロシクロプロピルベンゼンを重水素

7) 2-クロロシクロプロピルベンゼンの NMR: δ (CCl₄) 0.96~1.57 (2H, m, CH₂), 2.00~2.45 (1H, m, PhCH), 2.78~3.42 (1H, m, CHCl), 6.7~7.5 (5H, m, C₆H₅)。

化アルミニウムリチウムで還元したときは塩素原子が重水素置換された生成物のみが得られた。また開環生成物はまったく認められなかった。生成したモノクロシクロプロパンの *cis/trans* 比にはかなり変化がある。双環化合物においてもかなりの変動があり、とくに 7,7-ジクロロノルカランからの生成物異性体比は大きい。7,7-ジクロロノルカランにおいては 2-および 5-位の水素原子がシクロプロパン環の上方、*cis*-塩素原子の近くに接近している。また 9,9-ジクロロビシクロ[6.1.0]ノナンの 2-および 7-位の水素原子は 6,6-ジクロロビシクロ[3.1.0]ヘキサンの 2-および 4-位の水素原子とくらべると *cis*-塩素原子に近接している。

2,2-ジクロロフェニルシクロプロパンはもっとも大きい異性体生成物比を与えた。シクロプロピルベンゼンにおいては安定な立体配座は "bisected" 構造であることが知られている¹⁰⁾。この構造においてはフェニル基のオルト位の水素原子がシクロプロパン環の真上に位置している。2,2-ジクロロシクロプロピルベンゼンにおいても "bisected" 構造が安定と考えられ、オルト位の水素原子が *cis*-塩素原子と近接している。2-(2,2-ジクロロシクロプロピル)ナフタレンも同様な構造をとると考えられるが、2,2-ジクロロシクロプロピルベンゼンの場合と等しい異性体比が得られたことから、*cis/trans* 比は塩素原子近傍の立体障害の差によって決定されることがわかる。2,2-ジクロロシクロプロピルベンゼンと 1,1-ジクロロ-2,2-ジフェニルシクロプロパンの LAH に対する競争反応によって、2,2-ジクロロシクロプロピルベンゼンからの *trans*-2-クロロシクロプロピルベンゼンの生成量と 1,1-ジクロロ-2,2-ジフェニルシクロプロパンからの 1-クロロ-2,2-ジフェニルシクロプロパンの生成量 (統計的に補正) が等しいことがわかった。トランス体生成の遷移状態はシス体生成の遷移状態にくらべてフェニル基の立体障害をうけているものと考えられる。ハロゲン化物の LAH による還元反応の機構については水素原子がハロゲンの背面から攻撃する S_N2 機構⁹⁾と前面から攻撃する S_N1 機構¹⁰⁾が示唆されている。山中ら¹¹⁾は *gem*-プロモフルオロシクロプロパンの LAH による還元を四中心型機構で説明している。DCCP の還元においてもトランス体生成に大きい立体効果が見られることから、還元される塩素原子と同じ側から水素原子が攻撃する S_N1 型機構が妥当と考えられる。

(1963 年 3 月, 日本化学会第 16 年会; 1969 年 4 月, 日本化学会第 22 年会発表)

- G. L. Closs, H. B. Klinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3265 (1965).
- D. J. Cram, B. Rickborn, *ibid.*, **83**, 2178 (1961).
- H. C. Brown, S. Krisnamurthy, *J. Org. Chem.*, **34**, 3918 (1969).
- H. Yamanaka, J. Yagi, K. Teramura, T. Ando, *Chem. Commun.*, 1971, 380.

The Reduction of *gem*-Dichlorocyclopropanes with Lithium Aluminium Hydride

Yoshiaki KUSUYAMA and Yoshitsugu IKEDA

*Department of Chemistry, Wakayama University;
Masagocho, Wakayama-shi 640 Japan*

gem-Dichlorocyclopropanes were reduced easily by lithium aluminium hydride in boiling tetrahydrofuran to afford *cis-trans* mixtures of the corresponding monochlorocyclopropanes. The *cis-trans* ratios were determined by GLC. The relatively high isomer ratios were obtained for the reduction of (2,2-dichloro-cyclopropyl)benzene and 7,7-dichloronorcarane in both of which a hydrogen atom in the substituent is close to the *cis*-chlorine atom. The reduction proceeds presumably *via* a synfacial mechanism in which the attacking hydride and the chlorine atom attacked are on the same side of the cyclopropane plane.

~~~~~