電極酸化により発生した活性ハロゲン種の

1,3-ジエン類への位置選択的反応¹⁾²⁾

(1984年3月26日受理)

庄野達哉*・津幡健治・中村善貞

1,3-ジエン類をメタノール中直接電極酸化すると1,4-ジメトキシ化合物を主生成物として与えることをすでに報告しているが、支持塩としてハロゲン化ナトリウムを用いることにより、位置選択的に1,2-付加した1-ハロ-2-メトキシ化合物を与えることを見いだした。また、シクロペンタジエンのような環状ジエンの場合、立体選択的にトランス付加することも明らかとなった。

本反応生成物から脱臭化水素することにより2-メトキシ-1,3-ジエン類が得られ、これは加水分解することにより α,β -不飽和ケトンへ変換できた。そこで本反応を利用して、 α,β -不飽和アルデヒドおよび飽和のアルデヒドからそれぞれ炭素鎖を炭素1原子および3原子伸長した α,β -不飽和ケトンへの変換を達成することができた。すなわち、Wittig反応によりアルデヒドから炭素鎖を伸長しつつ1,3-ジエンを合成し、これに対して電極酸化を利用したブロモメトキシル化を行ない、さらに脱臭化水素および加水分解を行なうことにより α,β -不飽和ケトンを合成できた。

1 緒言

共役ジエン類はそれに対して種々の官能基を導入でき、有機合成反応の出発原料あるいは中間体として重要である。本論文では、電極酸化を用いる1,3-ジエン類への選択的なハロメトキシル化反応およびその有機合成への応用について報告する。

著者らはすでに1,3-ジエン類の直接電極酸化によるジメトキシ化およびジアセトキシ化反応(式(1))³⁾、およびジエノールエステル類の直接電極酸化による γ -メトキシル化反応(式(2))⁴⁾を報告しているが、ハロゲニドイオンの電極酸化による1,3-ジエンの単量体への官能基導入を目的とする報告はない。式(1)の反応は[2], [3], および[4]の混合物を与えるが、[2]を主生成物として与える1,4-付加選択的な反応である。また、式(2)の反応は生成物として[6]のみを与える選択的な γ -メトキシル化反応であり、これも1,4-付加反応と言える。

このように、1,3-ジエン類を直接酸化することにより選択的な1,4-付加を達成することができたが、今回著者らはハロゲニドイオンの電極酸化で生成する活性なハロニウムイオン([X]⁺)⁵⁾が選択的に1,2-付加することを見いだした(式(3))。さらに、この位置選択的な1,2-付加反応の有機合成への応用についてもあわせて報告する。

2 結果と考察

2.1 ハロゲン化ナトリウムを支持塩とする1,3-ジエン類の電極酸化反応

ハロゲン化塩を支持塩としてシクロヘキセンを酢酸中電極酸化

3) T. Shono, A. Ikeda, *Chem. Lett.*, 1976, 311.4) T. Shono, S. Kashimura, *J. Org. Chem.*, 48, 1939 (1983).5) フッ素以外のハロゲニドイオンあるいはハロゲン分子の電極酸化により陽電荷を有するハロゲン活性種が生成することに関しては多くの研究報告がある⁶⁾。この活性種は、単なるハロゲン陽イオンではなく電子供与体とのコンプレックスを形成して安定化されたハロニウムイオンであり、本論文においては以後[X]⁺ (X=Brの場合[Br]⁺)と記す。

京都大学工学部合成化学教室, 606 京都市左京区吉田本町

- 1) この報文を“エレクトロ有機化学ミストリー(第85報)”とする。
- 2) 前報(第84報), 庄野達也, 松村功啓, 津幡健治, 杉原芳博, 日化, 1984, 1782.

することにより 1-ハロ-2-アセトキシシクロヘキサン〔7〕が得られることを著者らはすでに報告している⁷⁾ (式(4))。〔7〕は、

ハロゲンドイオン(X⁻)の二電子酸化によって生成する[X]⁺がオレフィンを攻撃し、生じた中間体〔8〕を酢酸が攻撃して生成するものと考えられる (式(5))。この考えを 1, 3-ジエンに適用

すると、〔8〕に対応する中間体〔9〕および〔10〕に溶媒 ROH が攻撃して 1, 2-付加体〔11〕および〔12〕が選択的に生成すると考えられる (式(6))。

そこでまずイソプレンを基質とし、ハロゲン化ナトリウムを支持塩として酸化反応を試みた。結果を式(7)および表 1 に示した⁸⁾。

この結果からつぎのことが明らかとなった。

(1) C(1), C(2)に位置選択的にハロメトキシル化が起こる。すなわち、C(3), C(4)-位への 1, 2-付加および C(1), C(4)-位への 1, 4-付加はほとんど見られない。また、Markownikoff 則にしたがって付加する。

(2) ハロゲン塩として臭化ナトリウムを用いる場合が〔13〕をもっとも高い収率で与える。

そこで種々の 1, 3-ジエン類に対し、臭化ナトリウムを支持塩としてメタノール中電極酸化反応を行なった。その結果を表 2 に

Table 1. Halomethoxylation of isoprene

X in NaX	Electricity (F/mol)	Yield of [13]
Cl	4.1	[13 a] 41
Br	4.5	[13 b] 64
I	4.0	[13 c] 39

Table 2. Bromomethoxylation of 1, 3-Dienes

Entry	1, 3-Diene	Electricity (F/mol)	Products	Yield (%)
1		4.1		40
2		4.5		64
3		4.0		66
4		4.0		52
				12
5		4.0		41
6		4.0		45

示す。

この結果から、本反応は高い位置および立体選択性を有していることがわかる。すなわち、さきに述べたように C(1), C(2) 位に選択的に 1, 2-付加し、さらに entry 5, 6 に見られるように、付加の立体選択性はトランス付加である。

以上のことから、本反応はイソプレンを例にとるとつぎのような反応機構により進行しているものと考えられる (図式 1)。

まず、臭化物イオンの二電子酸化で生成する [Br]⁺⁹⁾ がイソプレレンに付加するが、このさい C₁₋₂ および C₃₋₄ のどちらの二重結合に付加するかにより 2 種類の間体〔20〕および〔21〕が考えられる。〔20〕は〔22〕から〔24〕の極限構造式が考えられ、〔21〕は〔25〕から〔27〕の極限構造式が考えられる。〔20〕および〔21〕のそれぞれの極限構造式の対応するものどうしの安定性を比較すると、〔22〕と〔25〕および〔24〕と〔27〕とではカチオンの安定性の差はほとんどないと考えられるが、〔23〕と〔26〕を比較すると第三級カチオンである〔23〕の方が第二級カチオンである〔26〕より安定である。したがって〔20〕は〔21〕よりエネルギー的に有利であるので、まず臭素陽イオンは C₁₋₂ の二重結合に付加すると考えられる。

つぎに、〔20〕の三つの極限構造式のうち、寄与の大きなものは〔22〕あるいは〔23〕と考えられ、この二つは極限構造式〔28〕として考えることもできる。これにメタノールが攻撃して〔13〕が選択的に生成すると考えられる。〔28〕のように、付加した臭

6) たとえば [I]⁺ について (a) A. I. Popov, D. H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1340 (1958); (b) L. L. Miller, E. P. Kujawa, C. B. Campbell, *ibid.*, **92**, 2821 (1970); [Br]⁺ について (c) J. Y. Becker, D. Zemach, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 1981, 336.

7) T. Shono, A. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7892 (1972).

8) X = Cl, I の場合、〔13〕のほか数種類の少量の副生成物が GLC にて検知された。X = Br の場合は、微量の副生成物が GLC にて検知されたが、ほぼ〔13〕のみを選択的に得た。

9) Br⁻ の電極酸化で Br₂ が生成し、これが活性種として作用するという可能性も考えられるが、Br₂ と 1, 3-ジエンとの反応では通常ジブロミドが多量に生成することが知られている。たとえば、V. L. Heasley, P. H. Chamberlain, *J. Org. Chem.*, **35**, 539 (1970)。したがって活性種は [Br]⁺ で表現されるハロニウムイオンと考えるのが妥当である。

Scheme 1

素が隣接カチオンに関与していることは、表2の entry 5, 6 の場合にトランス体のみを与えることから明らかである。

さらに式(8)に示すようにこの種の反応は、たとえば *N*-ブromoアセトアミド (NBA) を用いても可能であるが、この場合 1,4-付加物もかなり生成する。したがって、詳細は不明ではあるが、電極酸化で生成する活性ハロゲン種は NBA とは異なる $[X]^+$ で表現されるハロニウムイオンでありそれが高い選択性に寄与していると考えられる。

(8)

2.2 α, β -不飽和ケトン合成への応用

高い位置選択性を有する本反応を利用して、1,3-ジエン類から α, β -不飽和ケトンの合成を行なった。

まず、1,3-ペンタジエンから得られた [15] を 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン (DBU) で処理することにより 2-メトキシ-1,3-ペンタジエン [30] を得た。これを酸で処理することにより 3-ペンテン-2-オン [31] へ変換できた (式(9))。

(9)

1,3-ジエン類はアルデヒドに Wittig 試薬を反応させて得られるので、図式2に示すように本反応はアルデヒドから炭素鎖を炭素1原子または3原子伸長した α, β -不飽和ケトンの合成法と考えられる。

そこでまず、 α, β -不飽和アルデヒドである 2-ヘキセナルから炭素鎖を炭素1原子伸長した 3-ヘプテン-2-オン [35] を合成した (式(10))。

Scheme 2

(10)

つぎに、飽和のアルデヒドから炭素鎖を炭素3原子伸長する場合について検討した。

ヘプタナールおよびデカナールのいずれからもそれぞれ炭素鎖を炭素3原子伸長した [39a] および [39b] を合成できた (式(11))。

式(10), (11)に示したいずれの場合にも 1,3-ジエン類 [32], [36a], および [36b] のプロモメトキシル化は位置選択的に進行するので、出発物のアルデヒドから対応する α, β -不飽和ケトンへ選択的に変換することができた。

以上述べてきたように、電極酸化で生成する活性なハロゲン種を用いることにより 1,3-ジエン類の位置および立体選択的なハロメトキシル化を達成することができた。さらに本反応は、アルデヒドから炭素鎖を炭素1原子または3原子伸長した α, β -不飽和ケトンの合成にも応用できるなど、有機合成化学上有用と考えられる。

3 実 験

IR スペクトルは日立 215 型赤外分光光度計で測定し、¹H-NMR スペクトルはバリアン EM 360 型および EM 390 型 NMR 装置で TMS を内部標準として測定した。質量スペクトルは日本分光製 JEOL IMS-DX 300 型装置で測定した。元素分析は、京都大学有機微量元素分析総合研究施設で行なった。直流電源は高砂製作所 GPO 50-2 型を用いた。沸点は補正していない。

つぎの生成物については標品または文献データとの比較、一致により同定した：4-クロロ-3-メトキシ-3-メチル-1-ブテン [13a]¹⁰⁾；4-ブromo-3-メトキシ-3-メチル-1-ブテン [13b]¹¹⁾；4-ブromo-3-メトキシ-1-ブテン [14]¹²⁾；2-メトキシ-1,3-ペンタジエン [30]¹³⁾；3-ペンテン-2-オン [31]¹⁴⁾；1,3-ヘプタジエン [32]¹⁵⁾

3-ヘプテン-2-オン [35]¹⁶⁾；1,3-デカジエン [36a]¹⁷⁾。

3.1 1,3-ジエン類の電極酸化反応

一般法をつぎに示す。

1,3-ジエン (20 mmol) および臭化ナトリウム (22 mmol) を 30 ml のメタノールに溶解し、陽極に白金板 (4 cm²)、陰極にニッケル板 (4 cm²) を用い、400 mA (100 mA/cm²) の定電流で 1,3-ジエンに対し 4 F/mol 通電した。反応は 50 ml の単一セル中、外から氷水で冷却しながら行なった。反応液を水 30 ml に加え、生成物をペンタンで抽出し (20 ml×3)、ペンタン層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ過後ペンタンを留去し、残留物をシリカゲルカラム (ヘキサン-酢酸エチル=50:1) で精製することにより生成物を単離した。

[13a] : 収率 41%。

[13b] : 収率 64%。

4-ヨード-3-メトキシ-3-メチル-1-ブテン [13c] : 収率 39%。

IR (neat) : 2970, 2940, 1640, 1465, 1370, 1260, 1100, 1085, 975, 800 cm⁻¹ ;

NMR (CCl₄) δ : 1.35 (s, 3H), 3.14 (s, 3H), 3.20 (s, 2H) 5.05~5.95 (m, 3H)

分析値 C 31.79%, H 5.09%, I 56.41%

C₆H₁₁OI としての

計算値 C 31.88%, H 4.90%, I 56.14%

4-ブromo-3-メトキシ-1-ブデン [14] : 収率 40%。

5-ブromo-4-メトキシ-2-ペンテン [15] : 収率 66%。

IR (neat) : 2950, 2830, 1458, 1117, 1102, 1085, 976 cm⁻¹ ;
NMR (CCl₄) δ : 1.77 (dd, $J=6, 1$ Hz, 3H), 3.35 (s, 3H), 3.37 (d, $J=6$ Hz, 2H), 3.77 (dd, $J=6, 6$ Hz, 1H), 5.12~6.01 (m, 2H)

分析値 C 40.29%, H 6.13%, Br 44.34%

C₆H₁₁OBr としての

計算値 C 40.25%, H 6.19%, Br 44.62%

5-ブromo-4-メトキシ-4-メチル-2-ペンテン [16] : 収率 52%。
IR (neat) : 2990, 2950, 2830, 1457, 1380, 1118, 1083, 980 cm⁻¹ ;

NMR (CCl₄) δ : 1.31 (s, 3H), 1.77 (d, $J=6$ Hz, 3H), 3.13 (s, 3H), 3.26 (s, 2H), 5.21~5.90 (m, 2H)

MS(m/e) : 194, 192 (M^+), 179, 177 (M^+-15), 163, 161 (M^+-31), 153, 151 (M^+-41), 113 ($M^+-81, 79$)

17) A. I. Meyers, M. E. Ford, *J. Org. Chem.*, 41, 1735 (1976)。

10) G. E. Heasley, V. M. McCully, R. T. Wiegman, *J. Org. Chem.*, 41, 644(1976)。

11) M. Tsubota, M. Iso, K. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45, 1252(1972)。

12) V. L. Heasley, P. H. Chamberlain, *J. Org. Chem.*, 35, 539(1970)。

13) E. Taskinem, M. Kuusisto, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, B 24, 571(1980)。

14) 市販品。

15) C. F. Hauser, T. W. Brooks, M. L. Miles, M. A. Raymond, G. B. Butler, *J. Org. Chem.*, 28, 372 (1963)。

16) K. B. Sharpless, R. F. Lauer, A. Y. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 6137(1973)。

分析値 C 43.81%, H 6.80%, Br 41.10%

$C_7H_{13}OBr$ としての

計算値 C 43.54%, H 6.79%, Br 41.38%

1-ブromo-2-メチル-4-メトキシ-2-ペンテン [17]: 収率 12%。

IR (neat): 2975, 2935, 2830, 1455, 1380, 1118, 1086 cm^{-1}

NMR (CCl_4) δ : 1.14 (d, $J=6$ Hz, 3 H), 1.73 (s, 3 H), 3.17 (s, 3 H), 3.88 (s, 2 H), 3.91 (dq, $J=8, 6$ Hz, 1 H), 5.45 (d, $J=8$ Hz, 1 H)

MS (m/e): 194, 192 (M^+), 179, 177 (M^+-15), 163, 161 (M^+-31), 113 ($M^+-81, 79$)

4-ブromo-3-メトキシシクロペンテン [18]: 収率 41%。

IR (neat): 3065, 2980, 2980, 2825, 1620, 1455, 1362, 1200, 1126, 1088, 960, 718 cm^{-1}

NMR (CCl_4) δ : 2.71 (dd, $J=4, 17$ Hz, 1 H), 3.14 (dd, $J=2, 17$ Hz, 1 H), 3.38 (s, 3 H), 4.12 (ddd, $J=2, 4, 7.5$ Hz, 1 H), 4.54 (brs, 1 H), 5.72~6.01 (m, 2 H)

MS (m/e): 178, 176 (M^+), 147, 145 (M^+-31), 97 ($M^+-81, 79$)

[18] の立体化学は、対応する塩化物の NMR データ¹⁸⁾ との比較および [18] を水素添加した生成物が、シクロペンテンにメタノール中 NBA を反応させて生成する化合物と IR, NMR が一致することからトランスであると決定した。

4-ブromo-3-メトキシシクロヘキサン [19]: 収率 45%。

IR (neat): 3040, 2930, 2830, 1440, 1190, 1110, 1070, 955 cm^{-1} ;

NMR (CCl_4) δ : 2.14 (m, 4 H), 3.39 (s, 3 H), 3.70~3.87 (m, 1 H), 4.07~4.30 (m, 1 H), 5.52~5.93 (m, 2 H)

MS (m/e): 192, 190 (M^+), 138, 136 (M^+-56), 111 ($M^+-81, 79$)

分析値 C 44.00%, H 5.91%, Br 42.12%

$C_7H_{11}OBr$ としての

計算値 C 44.01%, H 5.80%, Br 41.82%

[19] の立体化学は、[19] を水素添加して得られる生成物が、シクロヘキセンをメタノール中 NBA と反応させて生成する化合物と IR, NMR が一致することからトランスと決定した。

3.2 1,3-ペンタジエンと NBA との反応

1,3-ペンタジエン 1.36 g (1.99 ml, 20 mmol) をメタノール 15 ml に溶解し、メタノール 15 ml に溶解した NBA 2.76 g (20 mmol) を 5°C で滴下した。室温で 2 時間かきまぜ後、水 30 ml を加えペンタン抽出した (30 ml $\times$ 3)。無水硫酸マグネシウムで乾燥し、汙過後エバポレーターでペンタンを除去した。蒸留 (bp 64~66°C) により [15] と [29] の混合物 1.110 g を得た。ガスクロマトグラフィー面積比からそれぞれの収率は [15] 44%, [29] 18% であった。ガスクロマトグラフィー分取によりそれぞれを単離し同定した。

1-ブromo-4-メトキシ-2-ペンテン [29]:

IR (neat): 2980, 2930, 2820, 1440, 1376, 1354, 1205, 1109, 1083, 970 cm^{-1}

NMR ($CDCl_3$) δ : 1.33 (d, $J=6$ Hz, 3 H), 3.37 (s, 3 H), 3.85 (dt, $J=6, 6$ Hz, 1 H), 4.06 (d, $J=6$ Hz, 2 H), 5.61~6.23 (m,

2 H)

MS (m/e): 180, 178 (M^+), 165, 163 (M^+-15), 149, 147 (M^+-31), 99 ($M^+-81, 79$)

3.3 α, β -不飽和ケトンの合成

3.3.1 3-ペンテン-2-オン [31] の合成: 1.61 g (9 mmol)

の [15] と DBU 1.37 g (9 mmol) を DMSO 50 ml に溶解し、50°C で 4 時間かきまぜた。反応溶液に水 30 ml を加えペンタンで抽出した (20 ml $\times$ 3)。無水硫酸マグネシウムで乾燥後汉過し、ペンタンを留去することにより [30] を得た。0.539 g (5.5 mmol) 収率 61%。

メタノール 10 ml に [30] 0.050 g (0.51 mmol) を溶解し、0.1 mol $\cdot$ dm⁻³ 塩酸 0.80 ml を加え室温で 3 時間かきまぜた。炭酸水素ナトリウム水溶液で中和後エーテル抽出し (10 ml $\times$ 3)、エーテルを留去することにより [31] 0.036 g (0.43 mmol) を得た。収率 84%。

3.3.2 3-ヘプテン-2-オン [35] の合成: 窒素雰囲気下、乾燥 DMSO 200 ml に水素化ナトリウム (100 mmol) を加え 75°C で 40 分間かきまぜ、室温まで冷却後メチルトリフェニルホスホニウム=ヨウ化物 40.4 g (100 mmol) を加えた。室温で 40 分間かきまぜ後 2-ヘキセナール 9.82 g (11.6 ml, 100 mmol) を滴下し 60°C で 30 分間かきまぜた。反応液を氷 300 g に注ぎかきまぜ、ペンタン 100 ml を加えさらにかきまぜた。固体を汉過しペンタンで洗浄した (50 ml $\times$ 3)。汉液の有機層を水で洗浄し、(70 ml $\times$ 3)、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。ペンタンをエバポレーターで留去し、蒸留により 1,3-ヘプタジエン [32] 3.46 g (36 mmol) を得た。収率 36%, bp 96~99°C。

[32] 1.92 g (20 mmol) を前に述べたと同様の方法で電極反応することにより [33] 1.98 g を得た。収率 48%。

IR (neat): 2975, 2940, 2860, 2830, 1475, 1385, 1115, 980 cm^{-1} ;

NMR (CCl_4) δ : 0.92 (t, $J=7$ Hz, 3 H), 1.40 (qt, $J=7, 7$ Hz, 2 H), 2.08 (dt, $J=7, 7$ Hz, 2 H), 3.13 (d, $J=5$ Hz, 2 H), 3.25 (s, 3 H), 3.63 (dt, $J=5, 6$ Hz, 1 H), 4.77 (m, 2 H)

MS (m/e): 208, 206 (M^+)

[30] の合成法と同様の方法で [32] 2.07 g (10 mmol) から、[34] を 0.606 g 得た。収率 48%。

IR (neat): 2970, 2945, 2880, 1680, 1635, 1445, 1365, 1260, 1105, 1080, 1050, 1020, 985, 880, 810 cm^{-1} ;

NMR (CCl_4) δ : 0.91 (t, $J=7$ Hz, 3 H), 1.41 (qt, $J=7, 7$ Hz, 2 H), 2.07 (td, $J=7, 7$ Hz, 2 H), 3.57 (s, 3 H), 3.92 (brs, 2 H), 5.17~6.30 (m, 2 H)

MS (m/e): 126 (M^+)

[31] の合成と同様の方法で [34] 0.379 g (3 mmol) から [35] を 0.262 g 得た。収率 78%。

3.3.3 3-デセン-2-オン [39a] の合成: 窒素雰囲気下、乾燥 DMSO 100 ml に水素化ナトリウム (110 mmol) を加え 60~70°C で 1 時間かきまぜた。室温まで冷却し、アリルトリフェニルホスホニウム=臭化物 42.2 g (110 mmol) の DMSO (100 ml) 溶液を加え室温で 1 時間かきまぜた。これに新たに蒸留したヘプタナール 11.42 g (13.9 ml, 100 mmol) を滴下し、室温で 1 時間かきまぜ後氷 250 g に注ぎペンタン 200 ml を加えかきまぜた。固体を汉過し、有機層を水-DMSO (50+50 ml) および飽和塩化

18) G. E. Heasley, W. E. Emery III, R. Hinton, *J. Org. Chem.*, **43**, 361 (1978).

ナトリウム水溶液 (50 ml) でそれぞれ 1 回洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後濾過し、アルミナカラムに通したのちベンタンを減圧留去し [36a] を 5.83 g 得た。収率 42%。

さきに述べたと同様の方法で [36a] 2.77 g (20 mmol) を電極反応することにより [37a] を 1.99 g 得た。収率 40%。

IR (neat): 2970, 2940, 2865, 2830, 1660, 1475, 1380, 1215, 1160, 1120, 1090, 980 cm^{-1} ;

NMR (CCl_4) δ : 0.88 (t, $J=7$ Hz, 3 H), 1.30 (brs, 8 H), 2.12 (td, $J=7, 4$ Hz, 2 H), 3.26 (s, 3 H), 3.62 (dt, $J=5, 6$ Hz, 1 H) 3.14 (d, $J=5$ Hz, 2 H), 4.97~5.93 (m, 2 H)

MS (m/e): 169 ($M^+-81, 79$)

分析値 C 53.27%, H 8.21%, Br 32.34%

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{OBr}$ としての

計算値 C 53.02%, H 8.49%, Br 32.07%

[30] の合成と同様の方法で [37a] 1.99 g (8 mmol) から [38a] を 0.687 g 得た。収率 51%。

IR (neat): 2965, 2935, 2855, 1680, 1630, 1465, 1365, 1325, 1260, 1100, 1080, 970, 800 cm^{-1} ;

NMR (CCl_4) δ : 0.92 (t, $J=7$ Hz, 3 H), 1.30 (brs, 8 H), 2.09 (td, $J=7, 7$ Hz, 2 H), 3.61 (s, 3 H), 3.93 (brs, 2 H), 4.77~6.08 (m, 2 H)

MS (m/e): 168 (M^+)

[31] の合成と同様の方法で [38a] 0.505 g (3 mmol) から, [39a] を 0.264 g 得た。収率 57%。

IR (neat): 2965, 2930, 2860, 1685, 1635, 1470, 1435, 1365, 1260, 985 cm^{-1} ;

NMR (CCl_4) δ : 0.90 (t, $J=7$ Hz, 3 H), 1.31 (brs, 8 H), 2.12 (s, 2 H), 2.23 (td, $J=7, 7$ Hz, 2 H), 5.94 (d, $J=17$ Hz, 1 H), 6.69 (dt, $J=17, 7$ Hz, 1 H)

MS (m/e): 154 (M^+)

分析値 C 77.69%, H 11.81%

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ としての

計算値 C 77.87%, H 11.76%

3.3.4 3-トリデセン-2-オン [39b] の合成: [38a] の合成と同様の方法で, デカナール 15.6 g (18.8 ml, 100 mmol) から [36b] を 6.58 g (40 mmol) 得た。収率 40%。

IR (neat): 2970, 2935, 2860, 1660, 1615, 1475, 1390, 1010, 910, 730 cm^{-1} ;

NMR (CCl_4) δ : 0.88 (t, $J=7$ Hz, 3 H), 1.29 (brs, 14 H), 2.16 (td, $J=7, 7$ Hz, 2 H), 4.75~6.78 (m, 5 H)

MS (m/e): 180 (M^+)

[36b] 3.61 g (20 mmol) を用いて, さきに述べたのと同様の方法で電極反応することにより [37b] を 2.68 g 得た。収率 46%。

IR (neat): 2965, 2930, 2860, 2830, 1670, 1475, 1385, 1215, 1120, 1095, 980 cm^{-1} ;

NMR (CCl_4) δ : 0.89 (t, $J=7$ Hz, 3 H), 1.32 (brs, 14 H), 2.13 (td, $J=7, 4$ Hz, 2 H), 3.15 (d, $J=5$ Hz, 2 H), 3.27 (s, 3 H), 3.63 (dt, $J=5, 6$ Hz, 1 H), 4.95~5.90 (m, 2 H)

MS (m/e): 211 ($M^+-81, 79$)

分析値 C 57.49%, H 9.30%, Br 27.18%

$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{OBr}$ としての

計算値 C 57.73%, H 9.34%, Br 27.43%

[30] の合成と同様の方法で [37b] 1.44 g (8 mmol) から [38b] を合成し, これをシリカゲルカラム (ヘキサン-酢酸エチル=20:1) を通すことにより [39b] を 0.597 g 得た。収率 38%。

IR (neat): 2970, 2935, 2865, 1685, 1635, 1480, 1365, 1260, 1110, 1080, 1030, 990, 800 cm^{-1} ;

NMR (CCl_4) δ : 0.89 (t, $J=7$ Hz, 3 H), 1.31 (brs, 14 H), 2.13 (s, 3 H), 2.24 (td, $J=7, 7$ Hz, 2 H), 5.95 (d, $J=15$ Hz, 1 H), 6.67 (td, $J=7, 15$ Hz, 1 H)

MS (m/e): 196 (M^+)

分析値 C 79.67%, H 12.51%

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}$ としての

計算値 C 79.53%, H 12.32%

(1983 年 4 月, 日本化学会第 47 春季年会発表)

Special Articles on
the Progress of Generating Active Species in Chemistry

Regioselective Reactions of 1,3-Dienes with Active Halogen
Species Generated by Electrochemical Oxidation†

Tatsuya SHONO*, Kenji TSUBATA and Yoshisada NAKAMURA

*Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering,
Kyoto University; Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606 Japan*

The direct electrooxidation of 1,3-dienes [1] in methanol gave 1,4-dimethoxylated compounds [2] as main products along with 1,2-adducts [3] and [4], whereas anodic oxidation of [1] utilizing sodium halides as supporting electrolytes gave [4] selectively. Sodium bromide gave better results than sodium chloride and sodium iodide (Table 1). The reaction proceeded not only regioselectively (Table 2) but also stereoselectively (Table 2, entries 5 and 6). This reaction was applied to the synthesis of α, β -unsaturated ketones. For example, 5-bromo-4-methoxy-2-pentene [15] synthesized from 1,3-pentadiene by this anodic method was transformed to 3-penten-2-one [31] by the treatment of [15] with DBU followed by acid hydrolysis. Since 1,3-dienes can be synthesized from aldehydes by the Wittig reaction, this procedure is considered to be a new method for the transformation of aldehydes to α, β -unsaturated ketones with elongation of one or three carbon units. The transformation of 2-hexenal to 3-hepten-2-one [35] is a typical example of the one-carbon-unit elongation (eq. 10), while three-carbon elongation is exemplified by the syntheses of 3-decen-2-one [39 a] and 3-tridecen-2-one [39 b] from heptanal and decanal, respectively (Eq. 11).

† Electroorganic Chemistry. LXXXV.