論文特集「ヘテロ原子の有機化学」

(日本化学会誌, 1987, (7), p.1267~1273)
© 1987 The Chemical Society of Japan

トリフェニルアンチモンジブロミドによる α -ケトアルコール類の酸化反応 ——五価有機アンチモンの関与——

(1986 年 10 月 31 日 受理)

大方 勝男・大成 英之・秋葉 欣哉*

トリフェニルアンチモンジブロミド [2a] により α -ケトアルコール類を酸化した。この酸化反応は、まず最初塩基によりアピカル位の配位子 (臭素) がアルコキシル基に交換し hypervalent アンチモン化合物 [D] またはスチボニウム塩 [E] が生じ、つぎに α -カルビニル水素が引き抜かれてトリフェニルスチビンが生じるとともに α -ジケトンが生成する経路 (1) と五員環中間体 [F] を経由して酸化する経路 (2) が考えられる。一方、アピカル位の基を 2-ピリジニルオキシ基で置換した五価アンチモン化合物 [2d] を合成した。この化合物を用いると塩基を加えることなしに非常にすみやかにかつ収率よく α -ケトアルコールを α -ジケトンに酸化できた。

トリフェニルスチビン [1a] の脱臭素反応と [2a] の酸化能を組み合わせることにより、触媒量のアンチモン化合物 [1a] または [2a] で α -ケトアルコールを α -ジケトンに酸化できることを見いだした。

1 緒 言

アンチモンは古くから知られている元素であり、その単体および化合物の性質については、今日ではかなり理解されているが^{1a)}、有機アンチモン化合物の反応性については、いまだほとんど検討が行われていないようである。アンチモンは V_B 族第五周期に位置し、その電気陰性度は窒素 (3.0)、リン (2.1) に対してアンチモンは 1.9 とビスマスと同様、金属的な傾向が増した元素である^{1b)}。

一般に IV, V, VI, および VII 族の典型元素は、その周期により共有結合性に大きな違いがあることが知られている。とくに第三周期以下の元素では、オクテット則を超える、いわゆる hypervalent 化合物をつくることができる。第三周期ではスルフランやホスホランの化学として盛んに研究されている²⁾。第五周期のアンチモンはその電子配置だけでなく大きな原子半径のために、容易

に五価の化合物を生じ、ある種の有機アンチモン化合物は三方両錐型構造で存在する場合が多く認められている³⁾。三方両錐型構造のアピカル位はエクアトリアル位よりも結合距離が長く、結合も弱い。また電気陰性度の大きい基はアピカル位を占有するという hypervalent 分子の性質を示している。実際、トリメチルアンチモンジブロミドについてみると、メチル基がエクアトリアル位を臭素がアピカル位を占めた三方両錐型構造を示し、その Sb-Br 結合距離は 2.67 Å でそれらの共有結合半径 (2.47 Å) より長くなっている⁴⁾。

このようにアンチモンは三、四、五、さらに六配位の化合物を容易に形成することができること、また五価のアンチモン化合物の特異な結合様式などから、これらの特性を利用した興味ある有機反応が期待できる。本論文では、各種の有機アンチモン試薬 [1a, b], [2a~d] を合成し、五価の化合物におけるアピカル配位子の容易に交換できる能力に起因した α -ケトアルコールの酸化反応、およびこれらと三価の有機アンチモン化合物の脱臭化反応を組み合わせることによるアンチモンの触媒作用について述べる⁵⁾。

広島大学理学部化学科, 730 広島市中区東千田町

- 1) a) J. D. Smith, "Comprehensive Inorg. Chem.", J. C. Bailar, H. J. Emeléus, Sir R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson Eds., Pergamon Press, Vol. 2, p. 622 (1973).
- b) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 3rd ed., Cornell University, Ithaca, N. Y. (1960); 小泉正夫訳, "化学結合論", 共立出版, p. 81 (1962).
- 2) J. C. Martin, *Science*, 221, 509(1983); K-y. Akiba, K. Takee, Y. Shimizu, K. Ohkata, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 6320(1986); K-y. Akiba, K. Okada, K. Ohkata, *Tetrahedron Lett.*, 27, 5221(1986).

- 3) V. K. Jain, R. Bohra, R. C. Mehrotra, *Structure and Bonding*, 52, 147(1982); J. L. Wardell, "Comprehensive Organometal Chem.", Pergamon Press, Vol. 2, p. 681 (1982).
- 4) A. F. Wells, *Z. Kristallogr.*, 99, 367(1938).
- 5) この報文内容は一部速報として発表した⁶⁾。
- 6) K-y. Akiba, H. Ohnari, K. Ohkata, *Chem. Lett.*, 1985, 1577; K-y. Akiba, A. Shimizu, H. Ohnari, K. Ohkata, *Tetrahedron Lett.*, 26, 3211(1985).

2 結果と考察

2.1 四臭化炭素-トリフェニルスチビン試薬の反応

以前、著者らはトリブチルスチビンやトリフェニルスチビン〔1a〕を用いて各種の臭化ベンジルや臭化フェナシル誘導体の脱臭素化反応について報告した⁶⁾。その研究につづいて、四臭化炭素と〔1a〕から調製した試薬 ($\text{CBr}_4/\text{Ph}_3\text{Sb}$) の反応を検討した。

この試薬とトルアルデヒドを 75°C で 44 時間反応させると、収率 41% でトリブromoメチル基の導入した〔3〕とともにトリフェニルアンチモンジブロミド〔2a〕が得られた。

一方、 $\text{CBr}_4/\text{Ph}_3\text{Sb}$ 試薬に当量のトリフェニルホスフィンを添加すると各種のカルボニル化合物と Wittig 型の反応をして、ジブromoメチレン基の導入された化合物〔4a, b〕〔5〕が得られた。この反応は Corey らの開発した $\text{CBr}_4/\text{Ph}_3\text{P}/\text{Zn}$ や $\text{CBr}_4/2\cdot\text{Ph}_3\text{P}$ 試薬⁷⁾の変法であり、過剰のトリフェニルホスフィンや亜鉛などの脱臭素化剤のかわりに〔1a〕がその役割を果たしている。しかし、トルオン〔8a〕は、 $\text{CBr}_4/2\cdot\text{Ph}_3\text{P}$ 試薬で主として対応する α -ブromoケトン〔6〕に変換されたのに対し、 $\text{CBr}_4/\text{Ph}_3\text{Sb}/\text{Ph}_3\text{P}$ 試薬ではかなりの収率でトリル〔8b〕に酸化された。

これらの結果は図式 1 のようにまとめることができる。すなわちこの反応では、四臭化炭素とトリフェニルホスフィンがまず反応し、ジブromoメチレンホスホラン〔A〕とトリフェニルホスフィンジブロミド〔B〕が生じ、系内でこの臭素はすみやかに〔1a〕に移動し〔2a〕となる。これは〔2a〕の特徴的な $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにより確認した。単純なカルボニル化合物では〔A〕と反応してジブromoメチレン基の導入された〔4a, b〕〔5〕となるが、

α -ケトアルコール〔8a〕においては〔A〕が塩基として作用しアルコキシスチボニウム塩〔C〕となり、ついで α -水素が〔A〕により引き抜かれると同時に〔1a〕が脱離して〔8b〕が生じたものと考えられる。

以上のように、有機アンチモン化合物は有機リン化合物と多くの点で類似しているけれども、アンチモンの電子供与能力や五価化合物のアピカル位の官能基が容易に変換できる性質を利用して有機リン化合物とは異なる反応性をもっていることを示した。またアンチモン化合物はリン化合物と比較して臭素に対する親和性が高いが、酸素とはリンほどに親和性がないようである。最近この種のアンチモンの特性を利用してベンゾインの酸化^{8a)}や Reformatsky 型反応が各種アルデヒドに起こることが報告されている^{8b)}。

2.2 α -ケトアルコールの酸化反応

前節で $\text{CBr}_4/\text{Ph}_3\text{Sb}/\text{Ph}_3\text{P}$ 試薬による α -ケトアルコールの酸化反応について述べた。それによると、〔2a〕やその類縁体を塩基性条件下で用いれば、 α -ケトアルコールは α -ジケトンへ酸化できると予想される。実際、表 1 に示してあるように反応時間や収率にまだ問題があるにせよ、2 当量のトリエチルアミンや 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン (以下 DBU と略記する) などの塩基の存在下、〔2a〕により各種の α -ケトアルコール〔7a〕~〔14a〕が α -ジケトン〔7b〕~〔14b〕へ酸化された。いずれの場合にもトリフェニルスチビン〔1a〕が酸化生成物の収率にほぼ対応して単離されたことから、アンチモンの五価から三価への還元がこの酸化反応の推進力となっていると考えられる。この酸化反応は 1 当量の塩基では完全には進行せず、いずれの場合にも 2 当量以上の塩基が必要であった。カルボニル基の α -位に活性メチレンを有する〔12a〕、〔14a〕では他の副反応が併発して望む反応の収率は 50% 以下と低くなった。同様の酸化反応は、ヨウ化物 (Ph_3SbI_2) でも起こったがフッ化物 (Ph_3SbF_2) ではまったく起こらなかった。ベンジルアルコールやアリルアルコールなどは、この条件ではほとんど酸化されず原料が回収された。

ここでこの酸化反応の反応機構の知見について述べる。上に述べた酸化反応条件下で、 α -ケトアルコールのかわりにアニソールを加えてもまったく臭素化されず原料が回収された。したがって反応系内で臭素分子が遊離して、それが酸化反応に関与しているとは考えられない。つぎに 2 当量の DBU と〔2a〕を 3 日間反応後、これに〔8a〕を加えた場合には、酸化反応が非常に遅く 3 日

8) a) Y. Huang, Y. Shen, C. Chen, *Synthesis*, 1985, 651.

b) Y. Huang, Y. Shen, C. Chen, *Tetrahedron Lett.*, 27, 2903(1986).

7) E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 3769.

Table 1 Oxidation of α -keto alcohols and its related compounds with tertiary antimony dibromide in the presence of base

Entry	Compound	R_3SbX_2	Base	Reaction conditions (solvent, r. t., time)	Product ^{a) b)} (α -diketone/ R_3Sb ; yield, %)
1	[7 a]	Ph_3SbBr_2	$2 \times Et_3N$	$CDCl_3$, 17 h	[7 b]; 98/ Ph_3Sb ; 60
2	[8 a]	Me_3SbCl_2	$2 \times DBU$	$CDCl_3$, 19 h	[8 b]; 89/(Me_3Sb) ^{c)}
3	[9 a]	Ph_3SbBr_2	$1 \times DBU$	CH_2Cl_2 , 2 d	[9 b]; 34/ Ph_3Sb ; 33
4	[9 a]	Ph_3SbBr_2	$2 \times DBU$	CH_2Cl_2 , 20 h	[9 b]; 94/ Ph_3Sb ; 84
5	[10 a]	Ph_3SbBr_2	$2 \times DBU$	CH_2Cl_2 , 20 h	[10 b]; 61/ Ph_3Sb ; 65
6	[11 a]	Ph_3SbBr_2	$2 \times DBU$	CH_2Cl_2 , 18 h	[11 b]; 94/ Ph_3Sb ; 81
7	[12 a]	Ph_3SbBr_2	$2 \times DBU$	CH_2Cl_2 , 18 h	[12 b]; 44/ Ph_3Sb ; 74
8	[13 a]	Ph_3SbBr_2	$2 \times DBU$	CH_2Cl_2 , 2 h	[13 b]; 65/ Ph_3Sb ; 65
9	[14 a]	Ph_3SbBr_2	$2 \times DBU$	CH_2Cl_2 , 1 d	[14 b]; 46/ Ph_3Sb ; 26

a) Isolated yield by TLC on silica gel (hexane-ethyl acetate; 7~8:2~3).

b) Products were all known and identified by NMR, IR, and Mass spectra as well as by direct comparison with authentic samples.

c) As trimethylstibine is a very volatile and unstable material, the compound was not isolated.

後でも約 60% しか反応しなかった。したがってこの酸化反応はまずアルコキシ-アンチモン結合が生じ [D] または [E] となり、つづいて α -プロトンが塩基により引き抜かれるとともにアンチモンが還元される経路 (1) か、環状中間体 [F] を經由してそれが分解して酸化反応が完了する経路 (2) が考えられる (図式 2)。カテコールを同一条件で処理すると定量的に五価アンチモン化合物 [15] が生じることから推定すると、五員環中間体 [F] を経る機構が妥当かもしれない。

つぎに、この酸化反応の加速やとくに [12 a, b] と [14 a, b] の場合における塩基によるアルドール縮合などの副反応を抑制する

ために、[2 a] の臭素にかわる置換基として 2-ピリジニルオキシ基 (または 1,2-ジヒドロ-2-オキソ-2-ピリジル基) を有する化合物 [2 d] を合成した。[2 d] は分子内に塩基部位を有し DBU やトリエチルアミンなどより塩基の強さも低いと考えられる。この基はトリル基と比較して電子求引性であるため、三方両錐構造のアピカル位を占有していると思われる。各種スペクトルデータの比較検討により、[2 d] はアンチモンと酸素あるいは窒素で結合した異性体の混合物であると結論した。

この UV スペクトルは 2-ピリドンに類似しており、IR スペクトルには 1640 cm^{-1} にカルボニル基の伸縮振動に由来する強い吸収が観測されたが、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、2-ピリドンと 2-ヒドロキシピリジン誘導体の特徴的な吸収がそれぞれ δ 6.26, 8.03~8.10 に現われたことから、少なくとも溶液中では両異性体が平衡で存在しているものと思われる。この $^1\text{H-NMR}$ スペクトルのピーク面積から、O-Sb 体と N-Sb 体の存在比は溶媒によって変動するが、重クロロホルム中で 1:2.43, 重ベンゼン中で 1:1.92 とピリドン形が有利であった。

この試薬 [2 d] を用いた α -ケトアルコール [8 a], [9 a], [11 a]~[13 a] の酸化反応について表 2 にまとめている。いずれの場合にも特別に塩基を加えることなく容易に短時間で酸化反応が進行し、それとともに [1 b] が生成した。とくに [12 a] の酸化は前に述べた方法と比較していちじるしく収率が向上した。これは、アンチモン試薬 [2 d] の分子内に塩基性部位が存在するために、アピカル位の基が交換しやすくなっただけでなく、つぎのプロトン引き抜きのさいもエントロピー的に有利となり、この大きな反応加速やカルボニル基の α -メチル基からの脱プロトンが抑制されたものと思われる (図式 3)。

2.3 トリフェニルスチビン触媒による α -ケトアルコールの酸化反応

すでに報告したようにトリフェニルスチビン [1 a] による脱臭素化反応でその二臭化物 [2 a] が効率よく生じた⁹⁾。一方、[2 a] は塩基性条件下で、 α -ケトアルコールを α -ジケトンに酸化し、[1 a] が再生することを認めた。そこで、これらの両反応すなわちアンチモンの三価と五価の間の酸化還元反応を同一系内で行なえば触媒量のアンチモン化合物で α -ケトアルコールを酸化でき

Scheme 2

Scheme 3

Table 2 Oxidation of α -keto alcohols and its related compounds with bis(2-pyridyloxy)tris(*p*-tolyl)antimony(V) [1d].

Entry	Compound	Reaction conditions (solvent, r. t., time)	Product ^{a) b)} (α -diketone/ R_3Sb ; yield, %)
1	[8a]	CH_2Cl_2 , 1.5 h	[8b]; 97/(<i>p</i> -tol) $_3Sb$; 80
2	[9a]	CH_2Cl_2 , 2 h	[9b]; 79/(<i>p</i> -tol) $_3Sb$; 65
3	[11a]	CH_2Cl_2 , 4 h	[11b]; 84/(<i>p</i> -tol) $_3Sb$; 71
4	[12a]	CH_2Cl_2 , 3.5 h	[12b]; 96/(<i>p</i> -tol) $_3Sb$; 57
5	[13a]	CH_2Cl_2 , 6.5 h	[13b]; 58/(<i>p</i> -tol) $_3Sb$; 38

a) Isolated yield by TLC on silica gel (hexane-ethyl acetate; 7~8:2~3).

b) Products were all known and identified by NMR, IR, and Mass spectra as well as by direct comparison with authentic samples.

ることになる。事実、等モルのトルオイン [8a] と 2,3-ジプロモ-3-フェニルプロピオン酸エチルと 2 当量の塩基 (2,6-ルチジン) をクロロホルムに溶解して、10 mol% の [1a] を添加して加熱するとトリル [8b] とケイ皮酸エチルが好収率で得られた。その状況は 1H -NMR スペクトルにより追跡することができ、図 1 に示してある。一般の触媒反応と同様に、その反応速度は触媒量に比例して増加し、アンチモン化合物 [1a] の存在しない場合には、酸化反応も脱臭素化反応もほとんど進行しなかった。

Fig. 1 Antimony-catalyzed oxidation of toluoin [8a] using various amount of Ph_3Sb

Δ: 0.1 eq. Ph_3Sb , □: 0.3 eq. Ph_3Sb , ○: 0.5 eq. Ph_3Sb

Scheme 4

このさい、触媒として [1a] のかわりにその二臭化物 [2a] でも同様の挙動をした。合成的には、ケイ皮酸エステルの分離が必要であるので、ハロゲン供与体として四臭化炭素やヘキサクロロアセトンを用いると脱ハロゲン化合物が容易に除去できより簡便な方法である。この触媒反応の様子は図式 4 のようにまとめて表わすことができる。

2.4 まとめ

トリフェニルスチビン [1a] は四臭化炭素と反応するが、対応するリン化合物よりも反応性は低かった。これらを組み合わせた試薬 ($CBr_4/Ph_3Sb/Ph_3P$) は単純なカルボニル化合物にジプロモメチレン基を導入することができるが、 α -ケトアルコールとの反応では、主として酸化反応が進行した。これらは反応機構の考察

に基づいて、トリアリールスチビンジプロミド [2a, b] と α -ケトアルコール [7a]~[14a] を塩基性条件下で処理すると、[1a, b] とともに α -ジケトン [7b]~[14b] が生じることを認めた⁹⁾。アピカル配位子として 2-ピリドンを導入した [2d] はより効果的な α -ケトアルコールの酸化剤となることもわかった。さらに、アンチモン化合物による脱臭素化反応と酸化反応を組み合わせることにより、触媒量のアンチモン化合物で α -ケトアルコールを酸化する方法を考案した。

トリフェニルホスフィンでも類似の脱ハロゲン化反応や酸化反応が知られているけれども¹⁰⁾、五価のアンチモン化合物は対応するリン化合物と比較して酸素との親和性が弱いため、容易にアンチモン-酸素結合が切断されるようである。また、アンチモンは容易に原子価殻を拡張していわゆる hypervalent 化合物を形成するので、これらの特性を巧妙に利用すればさらに興味ある有機反応の開発が期待できるであろう。

3 実 験

3.1 アンチモン化合物の合成

トリフェニルスチビン [1a]、トリ-*p*-トリルスチビン [1b] は三塩化アンチモンと対応する Grignard 試薬から、文献記載の方法で調製した¹¹⁾。

3.2 トリアリールアンチモンジプロミド [2a, b]

[1a] 1.01 g (2.86 mmol) を 15 ml のジクロロメタンに溶解し、氷冷後、かきまぜながら臭素 (0.15 ml, 2.93 mmol) を滴下した。さらに 10 分間かきまぜたのち、溶媒を留去して淡黄色固体 (1.43 g) を得た。ジクロロメタン-エーテルの混合溶媒から再結晶し mp 224~226°C (文献値 214~215°C)^{12a)} の無色結晶の [2a] を得た (収率 98%)。[1b] についても同様に反応し、[2b] (mp 246~248°C, 文献値 233°C^{12b)}) を収率 90% で合成した。

3.3 トリ-*p*-トリルアンチモンビス(2-ピリジルオキシド) [2d]

2-ピリドン 3.31 g (34.8 mmol) とトリエチルアミン 15 ml (108 mmol) を 20 ml のベンゼンに溶解し、この溶液に、[2b] 9.66 g (17.4 mmol) を 60 ml のベンゼンに溶解した溶液を加えた。窒素雰囲気下で 6 時間加熱還流後、さらにトリエチルアミン 10 ml を追加し、2 時間加熱した。この反応液を冷却後、固体を濾別し、濾液を濃縮して黄色固体を得た。ベンゼンから再結晶し mp 181~182°C の無色結晶の [2d] 9.27 g を得た (収率

91%)。

実測値 C 63.67%, H 5.04%, N 4.82%

C₃₁H₂₉O₂N₂Sb としての

計算値 C 63.83%, H 5.01%, N 4.80%

IR(KBr) $\nu_{\max}$ (cm⁻¹): 1640, 1580, 1460, 1425

UV(Dioxane) $\lambda_{\max}$ (nm) (ϵ): 263 (3200), 306 (9400), 317 (8100), 322 (3550)

¹H-NMR(CDCl₃) δ : 2.32(s, 9H), 6.26(dt, 2H, J =6.6, 1.1 Hz), 6.56(dd, 2H, J =8.8, 1.1 Hz), 7.11(d, 6H, J =6.7 Hz), 7.37(d, 6H, J =6.7 Hz), 7.4~7.7(m, 4H)

その他、[2d]-b に帰属できるピリジン環部分のピークが δ : 6.5~6.6(m, 2H), 7.2~7.6(m, 4H), 8.0~8.1(m, 2H) に現われていた。

3.4 α -ケトアルコール誘導体の合成

ベンゾイン [7a]、フロイン [9a]、マンデル酸エチル [13a]、乳酸エチル [14a] はそれぞれ市販のケトアルコールを精製して使用した。他のケトアルコール [8a], [9a], [10a], [11a], [12a] は文献記載の方法で合成した¹³⁾。

3.5 四臭化炭素/トリフェニルスチビン試薬の反応

3.5.1 *p*-トルアルデヒドと CBr₄/Ph₃Sb 試薬の反応: *p*-トルアルデヒド (101 mg, 0.84 mmol)、四臭化炭素 (279 mg, 0.84 mmol) とトリフェニルスチビン [1a] (297 mg, 0.84 mmol) を 1 ml のアセトニトリルに溶解し、その溶液を窒素雰囲気下 75°C で 44 時間加熱した。その後、反応液を冷却し固体を濾別して 323 mg のトリフェニルアンチモンジプロミド [2a] を得た (収率 89%)。溶液を濃縮後、シリカゲル薄層クロマトグラフィーによりヘキサン、酢酸エチル (7:3) で展開分取して 62 mg のトリプロメタン付加体 [3] を得た (収率 41%)。

MS m/e : 373(M⁺), 355(M⁺-18)

¹H-NMR(CDCl₃) δ : 2.36(s, 3H), 3.43(d, 1H, J =3.5 Hz), 5.14(d, 1H, J =3.5 Hz), 7.19, 7.59(ABq, 4H, J =7.9 Hz)

3.5.2 ベンズアルデヒドと CBr₄/Ph₃Sb/Ph₃P 試薬の反応: 四臭化炭素 (625 mg, 1.88 mmol) と [1a] (665 mg, 1.88 mmol) とトリフェニルホスフィン (494 mg, 1.88 mmol) を窒素雰囲気下氷冷して 5 ml のジクロロメタンに溶解した。その溶液を 15 分間かきまぜ後、ベンズアルデヒド (100 mg, 0.94 mmol) を添加した。その後室温で 30 時間反応後、溶媒を留去し、シリカゲル薄層クロマトグラフィーにより分取し、212 mg の β , β -ジプロモスチレン [4a] を得た (収率 92%)。

¹H-NMR(CDCl₃) δ : 7.3~7.4(m, 5H), 7.52(s, 1H)

同様の反応条件で *p*-プロモアセトフェノンおよびベンジリデンアセトンから、それぞれ 48, 52% の収率でジプロモ体 [4b], [5] を得た。

[4b]: Mass m/e : 355(M⁺)

¹H-NMR(CDCl₃) δ : 2.17(s, 3H), 7.10(d, 2H, J =8.7 Hz), 7.49(d, 2H, J =8.7 Hz)

[5]: Mass m/e : 300(M⁺)

9) 他の α -ケトアルコールの酸化反応: R. T. Rapala, H. L. Herzog, E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2997 (1949); M. Van Dyke, N. D. Pritchard, *J. Org. Chem.*, **32**, 3204(1967); N. Vinot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1971**, 2708; W. Rigby, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 793; T.-L. Ho, *Chem. Ind.*, **1972**, 807; P. Girard, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 4513; J. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 470(1985).

10) T.-L. Ho, *Synthesis*, **1972**, 697.

11) G. S. Hiers, "Organic Syntheses", Coll. Vol. I, John Wiley & Sons, Inc., N. Y., p. 550 (1941).

12) a) W. J. Lile, R. C. Menzies, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 617.

b) K. W. Shen, W. E. McEwen, S. J. LaPlaca, W. C. Hamilton, A. P. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1718(1968).

13) W. S. Ide, J. S. Buck, *Org. Reaction*, **4**, 269(1948); T. Asano, K. Ohkata, T. Hanafusa, *Chem. Lett.*, **1974**, 1149.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 2.07 (s, 3 H), 6.70 (d, 1 H, $J=16$ Hz), 7.24 (d, 1 H, $J=16$ Hz), 7.2~7.5 (m, 5 H)

3.5.3 α -ケトアルコールと $\text{CBr}_4/\text{Ph}_3\text{Sb}/\text{Ph}_3\text{P}$ 試薬との反応: 四臭化炭素 (551 mg, 1.66 mmol) と [1a] (587 mg, 1.66 mmol) とトリフェニルホスフィン (436 mg, 1.66 mmol) を 5 ml のジクロロメタンに溶解し、窒素雰囲気下でベンゾイン [7a] を加え、 0°C で 5.5 時間反応させた。その後、溶媒を留去し、シリカゲル薄層クロマトグラフィーにより分取して 140 mg のベンジル [7b] を得た (収率 80%)。

同様の反応条件でトルオイン [8a] から収率 85% でトリル [8b] を得た。このさい、[1a] が存在しない場合には、収率 96% で α -プロモケトン [6] を得た。

3.6 トリフェニルアンチモンジプロミド [2a] による α -ケトアルコールの酸化反応

ベンゾイン [7a] (14 mg, 0.078 mmol) と [2a] (40 mg, 0.07 mmol) を 1 ml のクロロホルムに溶解し、この溶液に 2 当量 (0.05 ml, 0.16 mmol) のトリエチルアミンを加え室温で 17 時間放置した。その後、その反応液を濃縮し、残留物をシリカゲル薄層クロマトグラフィーにより精製分取し、13 mg のベンジル [7b] (収率 98%) とともに、17 mg のトリフェニルスチビン [1a] (収率 60%) を得た。

同様の操作によりケトアルコール [8a]~[14a] が酸化されて、それぞれ [8b]~[14b] を表 1 に示した収率で得た¹⁴⁾。

[7b]: mp $92\sim94^\circ\text{C}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.3~7.7 (m, 6 H), 7.9~8.0 (m, 6 H)

[8b]: mp $96\sim98^\circ\text{C}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 2.43 (s, 6 H), 7.29 (d, 4 H, $J=8.4$ Hz), 7.86 (d, 4 H, $J=8.4$ Hz)

[9b]: mp $163\sim165^\circ\text{C}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 6.64 (dd, 2 H, $J=1.6, 3.6$ Hz), 7.64 (dd, 2 H, $J=3.6, 0.7$ Hz), 7.78 (dd, 2 H, $J=0.7, 1.6$ Hz)

[10b]: mp $81\sim83^\circ\text{C}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.19 (dd, 2 H, $J=4.0, 4.8$ Hz), 7.83 (dd, 2 H, $J=1.1, 4.8$ Hz), 8.07 (dd, 2 H, $J=4.0, 1.1$ Hz)

[11b]: mp $41\sim42^\circ\text{C}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 6.61 (dd, 1 H, $J=1.8, 3.5$ Hz), 7.37 (dd, 1 H, $J=0.7, 3.5$ Hz), 7.4~7.7 (m, 3 H), 7.75 (dd, 1 H, $J=1.8, 0.7$ Hz), 7.9~8.1 (m, 2 H)

[12b]: 油状物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 2.51 (s, 3 H), 7.4~7.6 (m, 3 H), 7.9~8.1 (m, 2 H)

[13b]: 油状物。

14) B. Klein, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1474(1941); S. Z. Cardon, H. P. Lankelma, *ibid.*, **70**, 4248(1948)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.41 (t, 3 H, $J=7.0$ Hz), 4.40 (q, 2 H, $J=7.0$ Hz), 7.3~7.7 (m, 3 H), 7.9~8.1 (m, 2 H)

[14b]: 油状物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.37 (t, 3 H, $J=7.0$ Hz), 2.47 (s, 3 H), 4.24 (q, 2 H, $J=7.0$ Hz)

3.7 トリ-*p*-トリルアンチモンビス(2-ピリジルオキシド) [2d] による α -ケトアルコールの酸化反応

ベンゾイン [7a] (109 mg, 0.51 mmol) と [2d] (109 mg, 0.51 mmol) を 3 ml のジクロロメタンに溶解し、その後、室温で 4 時間かきまぜた。溶媒を留去し、シリカゲル薄層クロマトグラフィーにより、精製分取し 96 mg のベンジル [7b] (収率 89%) とともに、トリ-*p*-トリルスチビン [1b] (収率 89%) を得た。

同様の操作により、表 2 に示したように各種ケトアルコール ([8a], [9a], [11a]~[13a]) は α -ジケトンに酸化された。

3.8 [2d] とカテコールの反応

[2d] (448 mg, 0.76 mmol) とカテコール (84 mg, 0.76 mmol) を 4 ml のクロロホルムに溶解し、室温で 7.5 時間かきまぜた。この溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離精製し、367 mg の 2,2-dihydro-2,2,2-tri-*p*-tolyl-1,3,2-benzodioxastibole [15] を得た (収率 95%)。

実測値 C 64.35%, H 5.21%

$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{Sb}$ としての

計算値 C 64.44%, H 5.01%

mp $170\sim171^\circ\text{C}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 2.34 (s, 9 H), 6.5~6.6 (m, 2 H), 6.6~6.9 (m, 2 H), 7.23 (d, 6 H, $J=8.4$ Hz), 7.59 (d, 6 H, $J=8.4$ Hz)

3.9 トリフェニルアンチモンジプロミド [2a] 触媒による α -ケトアルコールの酸化反応

トルオイン [8a] (29 mg, 0.12 mmol) と 2,3-ジプロモ-3-フェニルプロピオン酸エチル (40 mg, 0.12 mmol) と 2,6-ルチジン (26 mg, 0.24 mmol) を 0.5 ml の重クロロホルムに溶解し、これに 6.1 mg (0.012 mmol) の [2d] を加えて、 70°C で 3 日間加熱した。その後、シリカゲル薄層クロマトグラフィーにより分離精製し、28 mg のトリル [8b] (収率 97%) とともにケイ皮酸エチルの 20 mg (収率 95%) を得た。

同様の方法で、ベンジル [9b] (収率 83%), 1-(2-フリル)-2-フェニルエタンジオン [11b] (収率 96%) を得た。また図 1 に示したように、触媒量に比例して速くなった。触媒としては、トリフェニルスチビン [1a] でも同様の結果が得られ、ハロゲン供給剤として四臭化炭素やヘキサクロアセトンなども使用可能であった。

Special Articles on
Organic Chemistry of Heteroatoms

Oxidation of α -Keto Alcohols with Triphenylantimony Dibromide
——Participation of Pentavalent Antimony——

Katsuo OHKATA, Hideyuki OHNARI and Kin-ya AKIBA*

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Hiroshima University;
Higashisenda-machi, Naka-ku, Hiroshima-shi 730 Japan*

α -Keto alcohols were oxidized into α -diketones with triphenylantimony dibromide [2a] in the presence of two equiv. of base. The oxidation is rationalized by the sequence involving the base-catalyzed ligand exchange at apical position from bromine to α -keto alcohol to give hypervalent antimony [D] or stibonium bromide [E], which is followed by deprotonation at carbinyl position to furnish α -diketone directly with loss of triphenylstibine (path 1) or *via* hypervalent antimony [F] (path 2) (Scheme 2). Treatment of tri(*p*-tolyl)antimony dibromide [2b] with 2-pyridone and triethylamine afforded bis(2-pyridyloxy)tri-*p*-tolylsantimony (V) [2d] which was more effective for the oxidation without additional base (Scheme 3).

Finally antimony-catalyzed debromination and oxidation cycle was devised for the system of α -keto alcohols and 2,3-dibromo-3-phenylpropionate (bromine donor) (Scheme 4).

~~~~~