触媒として種々の第四級アンモニウム塩を用いた エポキシ化合物とアルデヒド類との 付加環化反応

(1991 年 9 月 13 日 受理)

佐藤 和也・金 仁 華・西久保忠臣*

種々の第四級アンモニウム塩を触媒とし、エポキシ化合物とベンズアルデヒド類の付加環化反応による 2,4-置換-1,3-ジオキソランの合成とその立体選択性を検討した。この結果、エポキシ化合物と電子求引基を有する芳香族アルデヒドとの付加環化反応は良好に進行して、トランス体の 2,4-置換-1,3-ジオキソランが優先的に生成することが明らかとなった。またこの反応はトルエン、キシレンなどの極性の低い溶媒中で、より速やかに進行した。アルキル基の炭素数が 3 以上の第四級アンモニウム塩が高い触媒活性を示した。さらに、この反応における第四級アンモニウム塩の触媒活性は対アニオンの求核性に大きく影響を受けることも判明した。

1 緒 言

エポキシ化合物はアミン、アルコール、フェノール、カルボン酸などのプロトン性の求核試薬と反応する¹⁾ことはよく知られている。これらの反応はいずれも、有機合成や高分子合成に広く利用されており、とくにエポキシ樹脂の硬化反応²⁾は工業的に重要である。また、エポキシ化合物は適当な触媒を使用すると、種々のカルボン酸エステル³⁾⁴⁾、酸クロリド⁵⁾、カルボン酸無水物⁶⁾、ハロゲン化アルキル⁷⁾、二酸化炭素⁸⁾、イソシアナート⁹⁾、カルボニトリル¹⁰⁾などの非プロトン性の求電子試薬と反応することも報告されている。

著者らはこれまで、触媒として第四級オニウム塩やクラウンエーテル錯体を使用して比較的温和な反応条件下で、エポキシ化

合物とカルボン酸エステル類またはカルボン酸クロリドの付加反応や、この反応を用いて高分子の合成を検討し、いくつかの興味ある結果を見いだしている³⁾⁴⁾¹¹⁾¹²⁾。

また最近、エポキシ化合物とアルデヒドとの付加環化反応は *N*-ベンジルピリジニウム塩¹³⁾などの触媒を用いると容易に進行し、対応する 1,3-ジオキソラン誘導体を生成することが報告された。しかしながら、この反応系ではエポキシ化合物の開環重合が競争的に進行する。したがって、この反応系でエポキシ化合物の付加環化反応を選択的に進行させるためには、過剰のアルデヒドを用いる必要がある。また Nerdel¹⁴⁾ らは、触媒としてテトラエチルアンモニウムブロミドを用いた高温・高圧下での、エポキシ化合物とアルデヒドやケトン類との付加環化反応について報告している。しかし、比較的温和な条件下でのエポキシ化合物とアルデヒドの反応は報告されていない。さらに、これらの研究においては、生成するジオキソラン誘導体の立体選択性については全く検討されていない。

本研究では、これまでの第四級アンモニウム塩を触媒とした、エポキシ化合物と種々の非プロトン性の求電子試薬との付加反応の一環として、アルデヒド類との付加環化反応について詳細な検討を行い、触媒効果や生成したジオキソラン化合物の立体選択性などについて種々の興味ある結果を見いだしたので報告する。

神奈川大学工学部応用化学科, 221 横浜市内 神奈川区 六角橋 3-27

- 1) E. L. Gutus, D. G. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 382(1933).
- 2) I. Ikeda, T. Takeda, K. Komori, *J. Org. Chem.*, **35**, 2353(1970).
- 3) 西久保忠臣, 有合化, **49**, 218(1991).
- 4) T. Nishikubo, K. Sato, *Chem. Lett.*, **1991**, 697.
- 5) For example, R. Nomura, A. Ninagawa, H. Matsuda, *J. Org. Chem.*, **45**, 3735(1980).
- 6) For example, V. Trappe, W. Burchard, B. Steinmann, *Macromolecules*, **24**, 4738(1991).
- 7) T. Takeda, S. Yasuhara, S. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 2566(1980).
- 8) G. Rokieki, W. Kuran, B. P. Marciniak, *Monatsh. Chem.*, **115**, 205(1984).
- 9) G. F. Spearanza, W. J. Peppel, *J. Org. Chem.*, **23**, 1922(1958).
- 10) J. L. Smith, R. O. C. Norman, M. R. Stillings, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*, **1975**, 1200.

- 11) T. Nishikubo, T. Iizawa, E. Takahashi, F. Nono, *Macromolecules*, **18**, 2131(1985).
- 12) T. Iizawa, A. Goto, T. Nishikubo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 597(1989).
- 13) S. B. Lee, T. Takata, T. Endo, *Chem. Lett.*, **1990**, 2019.
- 14) F. Nerdel, J. Buddrus, G. Scherowsky, D. Klamann, M. Fliggs, *Libeigs Ann. Chem.*, **710**, 85(1967).

2 実 験

2.1 試 薬

フェノキシメチルオキシラン(PMO)と溶媒は、市販品をCaH₂で乾燥した後、蒸留したものを使用した。テトラブチルアンモニウムブロミド(TBAB)は、酢酸エチルで再結晶したものを用いた。その他のエポキシ化合物、アルデヒドなどの試薬は市販品をそのまま使用した。カラムクロマトグラフィー用のシリカゲルは、Kieselgel 60 (Merck 社製)を使用した。

2.2 エポキシ化合物と置換ベンズアルデヒドとの付加環化反応

代表的な反応を以下に示し、他の結果は表1にまとめた。また、反応生成物の¹H-NMRスペクトルと元素分析の結果は表2に示した。

反応容器にPMO(0.601 g; 4 mmol), *m*-ニトロベンズアルデヒド(*m*-NBA, 0.604 g; 4 mmol), 触媒としてTBAB(0.064 g; 0.2 mmol)をとり溶媒トルエン(2 ml)に溶かして乾燥窒素雰囲気下、90 °Cで6日間反応を行った。トルエンを留去した後に反応生成物は展開溶媒としてCH₂Cl₂を用いてカラム展開を行い精製した。

2-(*m*-ニトロフェニル)-4-フェノキシメチル-1,3-ジオキソラン(**1a**)の収率: 86.6%

さらに、このトランス体、シス体の混合物はエーテルを用いて再結晶を行い、トランス体のみを単離した。

trans-[2-(*m*-ニトロフェニル)-4-フェノキシメチル-1,3-ジオキソラン](**1a-t**)の収率: 60%

mp: 108~109 °C。

また、これらの付加環化反応の反応率と立体選択率の決定は、それぞれ反応前と反応後のGLC分析を行い、原料と生成物のピーク面積から決定した。結果は表3~5および図1, 2にまとめた。

2.3 PMOを用いた脂肪族アルデヒドの反応

反応容器にPMO(6.01 g; 40 mmol)と、ヘプタナール(HPA,

4.568 g; 40 mmol), 触媒としてTBAB(0.645 g; 2.0 mmol)を溶媒トルエン(20 ml)に溶かし、乾燥窒素雰囲気下、90 °Cで行った。反応はGLC分析から追跡を行い、HPAの転化率が100%で反応終点とした。反応溶液をそのまま減圧蒸留することにより、生成物を単離した。

2-ペンチル-2-ノネナール(**3**)の収率: 31.9%

bp: 80~85 °C/1~2 mmHg。

IR(KRS)(cm⁻¹): 1690(C=O), 1640(C=C)

¹H-NMR(CDCl₃ 内部標準 TMS) δ(ppm): 0.9~2.5 (m, 24 H, Alkyl H), 6.47(t, *J*=7.5 Hz, 1 H, HC=C), 9.32(s, 1 H, -CHO)

2.4 HPAのアルドール縮合

反応容器にHPA(4.568 g; 40 mmol)をとり、メタノール(40 ml)に溶かし、触媒としてNaOH(0.10 g; 2.5 mmol)を加えて室温で1日間反応を行った。反応後、メタノールを濃縮し、エーテルで希釈した後、これを少量の水を加えてNaOHを除去した。エーテル層に無水MgSO₄を加えて一晩乾燥させた後、エーテルを留去し、蒸留精製を行った。

2-ペンチル-2-ノネナールの収率: 64.4%, bp: 109 °C/5 mmHg。

3 結果および考察

3.1 エポキシ化合物と芳香族アルデヒド類との付加環化反応における基質の置換基効果

始めに、触媒として第四級アンモニウム塩:テトラブチルアンモニウムブロミド(TBAB)を用いた、エポキシ化合物と種々の*m*-または*p*-置換ベンズアルデヒド類の付加環化生成物は単離し、結果をその反応条件とともに表1に示した。なお生成物の¹H-NMR、元素分析の結果は表2にまとめた。表1から明らかに種々のエポキシ化合物と芳香族アルデヒドの付加環化反応は、比較的温和な条件下で進行し、対応する1,3-ジオキソラン誘導体が高収率で得られた。また、いくつかの反応をエポキシ過剰系で行ったが、エポキシ化合物の重合は全く進行しなかった。表2の¹H-NMRスペクトルからこの付加環化反応の生成物

Table 1 Cycloaddition reaction of PMO with substituted benzaldehyde^{a)}

Product	Epoxide (mmol)	Aldehyde (mmol)	Solvent	Time (d)	Yield ^{b)} (%)	Ratio ^{c)} [T/(T+C)]
1a	PMO (4)	<i>m</i> -NBA (4)	Toluene	6	86.6	0.76
1b	PMO (4)	<i>p</i> -CYBA (4)	Toluene	6	80.7	0.76
1c	PMO (4)	<i>p</i> -BBA (4)	Toluene	14	56.2	0.93
1d	PMO (4)	<i>p</i> -CBA (4)	Toluene	14	50.3	0.80
1e	PMO (4)	BA (4)	None	14	37.9	0.83
2a	MAOMO (4)	<i>m</i> -NBA (4)	Toluene	6	82.0	0.74
2b	CMO (12)	<i>m</i> -NBA (4)	None	1	89.7	0.73 ^{d)}
2c	AOMO (12)	<i>m</i> -NBA (4)	None	2	79.3	0.82
2d	MMO (12)	<i>m</i> -NBA (4)	None	1	84.1	0.79
2e	PO (4)	<i>m</i> -NBA (4)	Toluene	14	73.8	0.56

a) The reaction was carried out using epoxide and substituted benzaldehyde in solvent (2 ml) using TBAB (0.2 mmol) at 90 °C.

b) Isolated yield (*trans-cis* mixture).

c) Determined by ¹H-NMR. Ratio=*trans* product (%) / [*trans* product (%) + *cis* product (%)].

d) Determined by GLC.

Table 2 ¹H-NMR propaties and elemental analysis of (1a-e, 2a-e)

Product	NMR (CDCl ₃ , TMS)								Elemental analysis		
	H-a	H-b, H-c	H-d	H-e	H-fc	H-ft	Aromatic H	Others	C	H (%)	N
1a-t^{a)}	4.05 dd $J_{a,d}=8.3$ Hz $J_{a,e}=6.6$	4.15 d $J_{bc,e}=5.1$	4.33 dd $J_{d,a}=8.3$ $J_{d,e}=6.6$	4.65 tdd $J_{e,a}=J_{e,d}=6.6$ $J_{e,bc}=5.1$	—	6.08 s	6.95, 7.30, 7.55, 7.82, 8.22, 8.38 (9H)		63.78 ^{c)} 63.55 ^{d)}	5.02 4.92	4.69 4.54
1b	4.02 dd $J_{a,d}=8.4$ Hz $J_{a,e}=6.4$	4.13 d $J_{bc,e}=4.6$	4.29 dd $J_{d,a}=8.4$ $J_{d,e}=6.4$	4.61 tdd $J_{e,a}=J_{e,d}=6.4$ $J_{e,bc}=4.6$	5.88 s (0.26H : 0.74H)	6.03 s	6.8~7.8 (9H)		72.58 72.38	5.37 5.21	4.98 4.91
1c-t^{a)}	3.98 dd $J_{a,d}=8.3$ Hz $J_{a,e}=6.4$	4.11 d $J_{bc,e}=5.1$	4.29 dd $J_{d,a}=8.3$ $J_{d,e}=6.4$	4.59 tdd $J_{e,a}=J_{e,d}=6.4$ $J_{e,bc}=5.1$	—	5.96 s	6.9~7.6 (9H)		57.33 57.26	4.51 4.26	—
1d	3.97 dd $J_{a,d}=8.2$ Hz $J_{a,e}=6.4$	4.11 d $J_{bc,e}=5.3$	4.30 dd $J_{d,a}=8.2$ $J_{d,e}=6.4$	4.60 tdd $J_{e,a}=J_{e,d}=6.4$ $J_{e,bc}=5.3$	5.81 s (0.21H : 0.79H)	5.97 s	6.8~7.5 (9H)		66.10 66.25	5.20 5.35	—
1e	3.97 dd $J_{a,d}=8.1$ Hz $J_{a,e}=6.4$	4.10 d $J_{bc,e}=5.5$	4.31 dd $J_{d,a}=8.1$ $J_{d,e}=6.4$	4.61 tdd $J_{e,a}=J_{e,d}=6.6$ $J_{e,bc}=5.5$	5.84 s (0.17H : 0.83H)	6.00 s	6.8~7.5 (10H)		74.98 75.21	6.29 6.47	—
2a	3.91 dd $J_{a,d}=8.2$ Hz $J_{a,e}=6.3$	4.35 d $J_{bc,e}=4.4$	4.20 dd $J_{d,a}=8.3$ $J_{d,e}=6.4$	4.59 tdd $J_{e,a}=J_{e,d}=6.2$ $J_{e,bc}=4.4$	5.88 s (0.26H : 0.74H)	6.01 s	7.4~7.8 8.2~8.4 (4H)	1.92 (C-CH ₃) 5.64, 6.18 (CH ₂ =C)	57.34 57.27	5.16 5.24	4.78 4.79
2b	3.98 dd $J_{a,d}=8.5$ Hz $J_{a,e}=6.1$	3.55 d $J_{bc,e}=4.9$	4.17 dd $J_{d,a}=8.5$ $J_{d,e}=6.1$	4.39 tdd $J_{e,a}=J_{e,d}=6.1$ $J_{e,bc}=5.0$	5.91 s (0.27H : 0.73H)	6.07 s	7.2~8.4 (4H)	—	49.30 49.28	4.14 4.00	5.75 5.73
2c-t^{a)}	3.91 dd $J_{a,d}=8.0$ Hz $J_{a,e}=6.5$	3.63 d $J_{bc,e}=4.8$	4.24 dd $J_{d,a}=7.9$ $J_{d,e}=6.5$	4.46 tdd $J_{e,a}=J_{e,d}=6.5$ $J_{e,bc}=4.8$	—	6.02 s	7.3~8.4 (4H)	4.08(=CHCH ₂) 5.22, 5.30, 5.95(CH ₂ =CH)	58.86 58.79	5.70 5.71	5.28 5.28
2d	3.86 dd $J_{a,d}=7.7$ Hz $J_{a,e}=6.2$	3.56 d $J_{bc,e}=5.0$	4.21 dd $J_{d,a}=7.7$ $J_{d,e}=6.2$	4.42 tdd $J_{e,a}=J_{e,d}=6.2$ $J_{e,bc}=5.0$	5.84 s (0.21H : 0.79H)	5.96 s	7.5~8.3 (4H)	3.42 (OCH ₃)	55.23 55.52	5.48 5.47	5.86 5.88
2e-t^{a)}	3.94 dd $J_{a,d}=8.4$ Hz $J_{a,e}=7.7$	—	4.54 dd $J_{d,a}=8.4$ $J_{d,e}=6.4$	5.23 dd $J_{e,a}=7.7$ $J_{e,d}=6.4$	—	6.28 s	7.2~8.5 (9H)	—	66.42 66.26	4.83 4.93	5.16 5.13
2e-c^{b)}	3.94 dd $J_{a,d}=7.9$ Hz $J_{a,e}=7.0$	—	4.43 dd $J_{d,a}=7.9$ $J_{d,e}=7.0$	5.25 dd $J_{e,a}=7.0$ $J_{e,d}=7.0$	6.08 s	—	7.2~8.5 (9H)	—			

a) *trans* cycloaddition reaction product.b) *cis* cycloaddition reaction product.

c) Calcd.

d) Found.

には2種類のジアステレオマーが存在し、1,3-ジオキソラン環のC-2炭素に結合する水素の積分強度比から、シス体と比較してトランス体が優先的に生成していることが明らかとなった(式(1))。また反応生成物のGLC分析を行い、そのピーク面積比は¹H-NMRのアセタールプロトンの積分強度比とよく一致した。次に、PGEと種々の*m*-または*p*-置換ベンズアルデヒド類との付加環化反応における芳香族アルデヒドの置換基効果について検討した。その結果、表3に示したように強い電子求引基を有する*m*-ニトロベンズアルデヒド(*m*-NBA)、*p*-シアノベンズアルデヒド(*p*-CYBA)を用いるとこの付加環化反応はよく進行し、*p*-ブロモベンズアルデヒド(*p*-BBA)、*p*-クロロベンズアルデヒド(*p*-CBA)を用いると低収率ながら進行することが明らかとなった。しかしながら同一条件下では、ベンズアルデヒド(BA)や電子供与基を有する*p*-メトキシベンズアルデヒド(*p*-MOBA)との反応は進行しなかった。またベンズアルデヒド類の反応活性の順位はHammettの置換基定数の傾向とよく一致する事も判明した。このことから、ベンゼン環の*m*-および*p*-位の電子求引基はカルボニルの求電子性を増加させ、付加環化反応が促進するものと考えられる。さらに高い反応性を有するベンズアルデヒドを用いた場合には生成物中のトランス体の生成比が若干低下する傾向を示した。

次に、種々のモノ置換エポキシドの置換基効果について検討を行った(表4)。この結果から明らかなように、PMO(メタクリロイルオキシメチル)オキシラン(MAOMO)および(クロロメチル)オキシラン(CMO)のような相対的に電子求引性の高い置換基を有するエポキシドは高い反応性を示し、(メトキシメチル)オキシラン(MMO)や(アリルオキシメチル)オキシラン(AOMO)などのアルキルエーテル結合を有するエポキシドは若干低い反応性を示すことが明らかとなった。また、この反応の立体選択性は、高い反応性を有するエポキシドを用いるとわずかに低下する傾向を示した。一方、エポキシ環に直接フェニル基が結合したフェニルオキシラン(PO)は、反応性が低かったばかりでなく、その立体選択性も低い値を示した。すなわち、エポキシドとしてPOを用いた場合、その反応の中間体はエポキシドに直接結合したフェニル基の共鳴安定化により反応性が、また立体障害により立体選択性が低下したものと考えられる。

3.2 エポキシ化合物と芳香族アルデヒド類との付加環化反応における溶媒および触媒の効果

さらにエポキシ化合物とベンズアルデヒドとの反応について知見を得るために種々の溶媒を用いたPMOと*p*-CYBAとの付加環化反応を行った。その結果、表5に示したように、この反応は非プロトン性極性溶媒であるDMFやDMSOと比較して、トル

Table 3 Cycloaddition reaction of PMO with substituted benzaldehydes^{a)}

Aldehyde	Yield ^{b)} (%)	Ratio ^{b)} [T/(T+C)]	Hammett (σ)
<i>m</i> -NBA	86.9	0.76	+0.71
<i>p</i> -CYBA	77.3	0.79	+0.66
<i>p</i> -BBA	14.7	0.80	+0.23
<i>p</i> -CBA	13.7	0.80	+0.23
BA	4.7	—	0
<i>p</i> -MOBA	0.0	—	-0.27

a) The reaction of PMO (4 mmol) with substituted benzaldehyde (4 mmol) was carried out by using TBAB (0.2 mmol) in toluene (2 ml) at 90 °C for 72 h.

b) Yield and ratio were determined by GLC. Ratio = *trans* product (%) / [*trans* product (%) + *cis* product (%)].

Table 4 Cycloaddition reaction of various mono substituted epoxides with *m*-nitrobenzaldehyde^{a)}

Epoxide	R-	Yield ^{b)} (%)	Ratio ^{b)} [T/(T+C)]
PMO	PhO-	86.9	0.76
MAOMO	CH ₂ =C(CH ₃)COO-	86.6	0.76
CMO	Cl-	82.0	0.74
AOMO	CH ₂ =CHCH ₂ O-	68.1	0.78
MMO	CH ₃ O-	62.9	0.80
PO	(Ph-)	22.0	0.62

a) The reaction of various mono substituted epoxides R-CH₂CHCH₂O (4 mmol) with *m*-nitrobenzaldehyde (4 mmol) was carried out by using TBAB (0.2 mmol) in toluene (2 ml) at 90 °C for 72 h.

b) Yield and ratio were determined by GLC. Ratio = *trans* product (%) / [*trans* product (%) + *cis* product (%)].

エンなどの極性の低い溶媒を用いるとよく進行することが明らかとなった。

次に触媒である第四級アンモニウム塩の対アニオンの効果について検討を行い、その結果を図1に示した。触媒としてテトラブチルアンモニウムフルオリド(TBAF)を用いた場合には、PMOの重合反応が競争的に進行し、付加環化物の収率は低下した。対アニオンとしてCl⁻, Br⁻, I⁻を有する触媒を用いた場合には、付加環化反応が優先的に進行し、対アニオンとしてはCl⁻が最も活性が高く、以下Br⁻, I⁻の順であった。また、反応の立体選択性をCl⁻, Br⁻, I⁻で比較すると、活性の高い触媒を用いると選

Table 5 Solvent effect on cycloaddition reaction^{a)}

Solvent	Polarity (D)	Yield of 1b ^{b)} (%)	Ratio ^{b)} [T/(T+C)]
Toluene	0.4	92.1	0.80
Tetralin	0.4	77.3	0.79
Xylene	0.0	69.1	0.77
Diglyme	2.0	56.2	0.78
DMF	3.9	55.9	0.76
DMSO	4.3	33.2	0.76

a) The reaction of PMO (4 mmol) with *p*-cyanobenzaldehyde (4 mmol) was carried out by using TBAB (0.2 mmol) in solvent (2 ml) at 90 °C for 72 h.

b) Yield and ratio were determined by GLC. Ratio = *trans* product (%) / [*trans* product (%) + *cis* product (%)].

択性が低下することも明らかとなった。これらの結果から、この付加環化反応においては、対アニオンの求核性が反応性に大きく影響し、始めに第四級アンモニウム塩の対アニオンがエポキシ環のメチレン炭素を攻撃して反応中間体を形成し、付加環化反応が進行することが示唆される。さらに第四級アンモニウム塩のアルキル鎖長の効果について検討を行い、その結果を図2に示した。図2に示したように、アルキル鎖がメチルであるテトラメチルアンモニウムブロミドは全く触媒活性を示さなかった。さらにテトラエチルアンモニウムブロミドの触媒活性は低く、アルキル鎖がプロピル以上ではほぼ一定の高い活性を示すことも判明した。これはアルキル鎖が短い第四級アンモニウム塩は基質との親和性が低いために、その触媒活性が低いものと考えられる。これらの結果から、これまで Nerdel¹⁴⁾ らが用いたテトラエチルアンモニウムブロミドは触媒としては活性が低く、エポキシ化合物とベンズアルデヒド類との付加環化反応の触媒としては、アルキル鎖がプロピル以上の第四級アンモニウム塩を用いることが望ましいことが明らかとなった。また立体選択性は、アルキル鎖長の増加に伴ってもいわずかに減少することが明らかとなった。この結果から、反応中間体の生成において、その近傍に存在する触媒の対カチオンのアルキル鎖長が増加すると、立体障害によりトランス体の選択性が低下したものと考えられる。

3.3 エポキシ化合物と脂肪族アルデヒドとの反応

これまで芳香族アルデヒドを用いて種々の検討を行ってきたが、さらにエポキシ化合物 PMO と脂肪族のヘプタナール (HPA) との反応についても検討を行った。この結果、この反応では付加環化生成物は得られず、HPA のアルドール縮合生成物である 2-ベンチル-2-ノネナールが選択的に得られた。この構造は NaOH を触媒として用いた HPA のアルドール縮合により別途合成した標準化合物のスペクトルデータの一致から確認した。またこの反応は、ジグライムや、1,4-ジオキサンを溶媒として用いても PMO 不在下では進行しなかった。また PMO を反応系中に触媒量添加してもこの反応は進行しなかった。これらの結果から、HPA の α -水素の引き抜きは TBAB のみでは進行せず、TBAB によって活性化された PMO のエポキシ環の酸素によって進行することが示唆される。

以上の結果から、第四級アンモニウム塩存在下でのエポキシ化合物とアルデヒドとの反応は、式(2)のような機構で進行すると考えられる。まず第四級アンモニウム塩とエポキシ化合物が中間

Fig. 1 Effect of counter anion in tetrabutylammonium salts

The reaction of PMO (4 mmol) with *p*-cyanobenzaldehyde (4 mmol) was carried out by using tetrabutylammonium halides (0.2 mmol) in tetralin (2 ml) at 90 °C for 72 h

Yield and ratio were determined by GLC

Ratio = *trans* product (%) / [*trans* product (%) + *cis* product (%)]

Fig. 2 Effect of chainlength in symmetric tetraalkylammonium bromide

The reaction of PMO (4 mmol) with *p*-cyanobenzaldehyde (4 mmol) was carried out by using various quaternary ammonium bromides (0.2 mmol) in tetralin (2 ml) at 90 °C for 72 h

Yield and ratio were determined by GLC

Ratio = *trans* product (%) / [*trans* product (%) + *cis* product (%)]

体(4)を形成し、ここに芳香族アルデヒドが存在すると活性化された(4)のエポキシドの酸素がアルデヒドの炭素を攻撃し、付加環化体が生成する。これに対して、脂肪族アルデヒドが存在すると(4)はアルデヒドの α -水素を攻撃しアルドール縮合反応が進行するものと考えられる。このように第四級アンモニウム塩を触媒として用いた、エポキシ化合物とベンズアルデヒド類との付加環化反応は比較的温和な条件下でエポキシ化合物の重合をとまなわずに進行し、トランス付加環化体を優先的に生成すること

が明らかとなった。

(本研究の一部は日本化学会第 61 春季年会 (1991. 3, 横浜) で発表した。)

Cycloaddition Reaction of Epoxide with Aldehyde using Quaternary Ammonium Salts as Catalysts

Kazuya SATO, Ren-Hua JIN and Tadatomi NISHIKUBO*

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University;
Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi 221 Japan

Cycloaddition reaction of mono-substituted epoxides with benzaldehydes was investigated using quaternary ammonium salts as catalysts. The reaction of phenoxymethyloxirane (PMO) and benzaldehydes with electron withdrawing groups proceeded smoothly to give the corresponding 2,4-substituted-1,3-dioxolanes in high yield, while benzaldehydes with electron donating groups did not react. Furthermore, it was found that the reaction proceeded stereoselectively, and *trans*-dioxolanes were preferentially obtained. The cycloaddition reaction was smoothly proceeded in nonpolar solvents such as toluene or tetralin. The catalytic effect on the cycloaddition reaction was shown in Figs.1 and 2. It was found that the tetrabutylammonium chloride (TBAC) has the highest catalytic activity in cycloaddition reaction of PMO with *p*-cyanobenzaldehyde. However, when tetrabutylammonium fluoride (TBAF) was used, the polymerization of PMO was mainly occurred. The stereoselectivity of *trans*-isomer decreased with increasing of the length of alkyl chains in symmetric tetraalkylammonium salt. On the contrary, the reaction of PMO with aliphatic aldehyde such as heptanal (HPA) led to aldol condensation of HPA in the presence of TBAB, but cycloaddition reaction did not proceed (Scheme 2).