—ノ—ト—

(日本化学会誌, 1993, (7), p.893~896)

© 1993 The Chemical Society of Japan

ジメチルアルミニウム化合物を触媒とする エポキシ化合物の簡便な転位反応

(1993年2月12日受理)

長原 滋*・丸岡 啓二†・山本 尚†

1 緒 言

酸触媒によるエポキシ化合物のカルボニル化合物への転位反応は^{1)~5)}, 原料のエポキシ化合物がオレフィン類から容易に合成できるため, 有用な官能基変換の手法である。

最近著者らは, 極めてかさ高い有機アルミニウム化合物, メチルアルミニウム=ビス(4-ブromo-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノキシド) (以下 MABR と略記する) を触媒とするエポキシ化合物からカルボニル化合物への転位反応が, 低温下 (−78~0 °C) ジクロロメタン溶媒中で高選択的に進行することを報告した^{6)~8)}。

さらに, 炭化水素溶媒に難溶な高分子アルミニウム化合物 (2)⁹⁾¹⁰⁾あるいはメチルアルミニウム=ビス(4-ブromo-2,6-ジフェニルフェノキシド) (4) をガラスカラムに触媒量充填したのち, エポキシ化合物を室温下, ヘキサン溶媒で流下させる簡単な操作により, 転位生成物であるカルボニル化合物を良好な収率で単離することができた¹¹⁾。しかし, この不均一系反応に比べて, 有機アルミニウム化合物 (2) および (4) を溶媒に溶かした均一系条件下, 室温でエポキシ化合物を反応させると, 転位反応の進行とともにエポキシ化合物の分解などによる副生成物が生じるため¹¹⁾, 転位触媒として室温下の溶液反応には適用できなかった (図式

1)。

トリメチルアルミニウム (以下 Me_3Al と略記する) は溶液中で自己会合して多量体の混合物として存在し, その Lewis 酸性は単量体に比べて著しく低下していることが知られている。ジメチルアルミニウムフェノキシド (以下 Me_2AlOPh と略記する) でも, 環状二量体と環状三量体との平衡混合物である¹²⁾。一方, 極めてかさ高いフェノキシ基を2個導入したモノメチルアルミニウム化合物, MABR あるいは高分子アルミニウム化合物 (2) の部分構造であるメチルアルミニウム=ビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド) (以下 MAD と略記する)⁹⁾¹³⁾¹⁴⁾は, それらの立体的なかさ高さのため溶液中で単量体として存在し, 強力な Lewis 酸性を示す¹⁵⁾。そこで, ある種の極めてかさ高いフェノキ

鈴鹿工業高等専門学校工業化学科, 510-02 鈴鹿市白子町

† 名古屋大学工学部物質化学科, 464-01 名古屋市千種区不老町

- 1) R. E. Parker, N. S. Isaacs, *Chem. Rev.*, **59**, 737(1959).
- 2) B. Rickborn, R. M. Gerkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1693(1971).
- 3) D. Milstein, O. Buchman, J. Blum, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 2257.
- 4) A. S. Rao, S. K. Paknikar, J. G. Kirtane, *Tetrahedron*, **39**, 2323(1983).
- 5) K. Maruoka, M. Hasegawa, H. Yamamoto, K. Suzuki, M. Shimazaki, G. Tsuchihashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3827(1986).
- 6) K. Maruoka, T. Ooi, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6431(1989).
- 7) K. Maruoka, S. Nagahara, T. Ooi, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 5607(1989).
- 8) K. Maruoka, T. Ooi, S. Nagahara, H. Yamamoto, *Tetrahedron*, **47**, 6983(1991).
- 9) K. Maruoka, S. Nagahara, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6115(1990).
- 10) S. Nagahara, K. Maruoka, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 527(1992).
- 11) S. Nagahara, K. Maruoka, H. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **1992**, 1193.

Scheme 1

- 12) E. A. Jeffery, T. Mole, *Aust. J. Chem.*, **21**, 2683(1968).
- 13) K. Maruoka, T. Itoh, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4573(1985).
- 14) K. Maruoka, T. Itoh, M. Sakurai, K. Nonoshita, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3588(1988).

Scheme 2

Scheme 3

シル基を1個導入したジメチルアルミニウム化合物であれば、分子間会合が抑制されるか、あるいは Me_2AlOPh と比べるとはるかに会合力が弱くなり、適度の Lewis 酸性を保持することが可能と思われる。したがって、このようなアルミニウム化合物は、室温下でも副反応が起こらない選択的なエポキシ化合物の転位触媒になると予想される。本研究は、エポキシ化合物の転位反応を温和な条件下、簡便な溶液反応として改良するため、各種のかさ高いジメチルアルミニウム化合物を転位触媒として適用することを試みた。

2 結果と考察

エポキシ化合物として、四塩化チタンあるいは三フッ化ホウ素などの Lewis 酸触媒では転位生成物が得られない 2,3-エポキシ-2,3-ジヒドログラニオールの *t*-ブチルジメチルシリルエーテル (5) を用い¹⁵⁾、各種のジメチルアルミニウム化合物を触媒 (20 mol%) とする室温下の転位反応をジクロロメタン溶媒中で行った (表1)。高分子アルミニウム化合物 (2) のジメチルアルミニウム誘導体である、トリス(ジメチルアルミニウム)化合物 (3) を触媒とする転位反応では、極めて短時間 (6分間) に目的の転位生成物、 β -シロキシアルデヒド (6) を高収率 (92%) で得ることができた。転位生成物 (6) は、より安定な構造のカルボカチオン中間体の生成に引き続くシロキシアルキル基の 1,2-転位により生成すると考えられる。MABR および MAD のジメチルアルミニウム誘導体、ジメチルアルミニウム=4-ブromo-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノキシド (7) およびジメチルアルミニウム=2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド (8) でも、それぞれ副反応がほとんど進行せず、良好な収率であった。モノメチルアルミニウム化合物 (4) のジメチルアルミニウム誘導体、ジメチルアルミニウム=4-ブromo-2,6-ジフェニルフェノキシド (9) による転位反応では、収率は低いものの、副反応は起こらなかった。

モノメチルアルミニウム化合物である、2, MABR, MAD および 4 を触媒とするエポキシ化合物 (5) の転位反応を室温下で行うと、それぞれ副反応が進行するため、いずれの場合も目的のカルボニル化合物 (6) は低収率にとどまった。それらの値は表1のカッコ内に示した。一方、溶液中で多量体の混合物として存在する Me_3Al および Me_2AlOPh によるエポキシ化合物 (5) の

Table 1 Catalytic rearrangement of 5 to 6 with various aluminum reagents^{a)}

Aluminum reagent	Yield/% ^{b)}
(3)	92 ^{c)} (70)
(7)	84 (67)
(8)	85 ^{d)} (57)
(9)	50 ^{e)} , ^{f)} (25)
Me_3Al	33 ^{g)}
Me_2AlOPh	24 ^{g)}

- a) Unless otherwise noted, the rearrangement was carried out in CH_2Cl_2 using 20 mol% of various aluminum reagents at room temperature for 0.1 h. The reaction mixture was then worked up by the $\text{NaF-H}_2\text{O}$ method¹⁶⁾.
 b) Isolated yield by column chromatography on silica gel.
 c) Values in parentheses are yields for the rearrangement with the corresponding monomethylaluminum reagents, (2), MABR, MAD, and (4), respectively.
 d) For 0.3 h.
 e) For 0.5 h.
 f) Unrearranged epoxides could be entirely recovered without being changed by other side reactions.
 g) For 6 h.

転位反応は極めて遅く (24~33%, 6時間)、副反応もほとんど進行しなかった (0~10%)。このことから、かさ高いフェノキシ基を導入したジメチルアルミニウム化合物が適度の Lewis 酸性を示すことにより、エポキシ化合物 (5) の室温下での転位反応が選択的に進行したと考えられる。

同様に、各種のエポキシ化合物に対してもジメチルアルミニウム化合物 (3), (7), (8) および (9) を触媒 (20 mol%) とする室温下での転位反応を行い、それらの結果をまとめて表2に示した。エポキシシリルエーテル類の転位にはトリス(ジメチルアルミニウム)化合物 (3)、通常のエポキシ化合物ではジメチルアルミニウム化合物 (9) が触媒として良好な選択性を示すことがわかった。ただし、エポキシ化合物 (10) および (11) の転位に対しては、いずれのジメチルアルミニウム触媒を用いても良好な結果は得られなかったが、同時に副反応もほとんど進行しない

15) K. B. Strarowieyski, S. Pasynkiewicz, M. Skowronska-Ptasinska, *J. Organomet. Chem.*, 90, C43(1975).

Table 2 Catalytic rearrangement of epoxides with various dimethylaluminum reagents at room temperature

Entry	Epoxide	Product	Yield/%			
			3	7	8	9
1	(5)	(6)	92	84	85 ^{a)}	50 ^{b),c)}
2 ^{d),e)}			88	89	79	49 ^{b),c)}
3 ^{f)}	(10)		0 ^{e)}	0 ^{e)}	0 ^{e)}	66
4			52	70	47	96
5 ^{g)}	(11)		21	30	22	0 ^{e)}
6 ^{h)}	(12)	(13)	74	66	62	84
7			94	92	98	98

a) For 0.3 h.

b) For 0.5 h.

c) Unrearranged epoxides could be entirely recovered without being changed by other side reactions.

d) *Erythro/threo*=3:2 for the starting epoxy silyl ether.e) The *erythro/threo* ratio of the β -siloxy aldehydes is 2:3 by ¹H-NMR analysis.

f) For 2 h.

g) For 4 h.

h) (*E*)/(*Z*)=1:2 for the starting epoxide.

ため, 原料エポキシ化合物の残量をほぼ回収することができた (Entry 3, 5)。また, エポキシ化合物 (12) では, 通常転位しやすいメチル基よりも水素の 1,2-転位が優先したケトン (13) のみが得られた (Entry 6)。

以上のように, 温和な Lewis 酸性を有するジメチルアルミニウム化合物 (3) あるいは (9) を触媒としたエポキシ化合物の転位反応は, 室温下で短時間にカルボニル化合物へ官能基変換する簡便な手法となることがわかった。

3 実 験

3.1 試 薬

トリフェノール (1) は, アデカ・アークス化学(株)から提供を受けたものをそのまま用いた。4-ブromo-2,6-二置換フェノール類は, 相当する市販品の 2,6-二置換フェノール類からジクロロメタン溶媒中で臭素を用いる臭素化により合成した。2,6-ジ-*n*-

ブチル-4-メチルフェノールは市販品をそのまま用いた。 Me_3Al は, 東ソー・アクゾ(株)から提供を受けたものを 0.5 M ヘキサン溶液として用いた。ジクロロメタン溶媒は五酸化リンを加えて蒸留したものを使用した。

3.2 エポキシ化合物の合成

各種のエポキシ化合物は, オレフィンあるいはアリールアルコールより常法にしたがって合成した。

3.3 ジメチルアルミニウム化合物を触媒とする転位反応

三方コックを備えた枝付き丸底フラスコを乾燥, アルゴン置換し, トリフェノール (1) 52 mg (0.067 mmol) あるいは所定量のフェノール類 (0.2 mmol), ジクロロメタン溶媒 10 ml を入れ, マグネチックスターラーでかきまぜながら 0.5 M Me_3Al 溶液 0.4 ml (0.2 mmol) を滴下した。室温で 1 時間かきまぜてジメチルアルミニウム化合物 (20 mol%) を調製後, 室温でエポキシ化合物 (1 mmol) を加えて転位反応を行った。ついで, 反応溶液に

フッ化ナトリウム 34 mg (0.8 mmol), 水 12 μ l (0.6 mmol) の順に加えて 20 分間激しくかきまぜ、混合物を吸引濾過後、減圧濃縮した¹⁶⁾。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製して転位生成物であるカルボニル化合物を ¹H-NMR を用い

て同定した。

- 16) H. Yamamoto, K. Naruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4186(1981).

—Note—

A Convenient Procedure for Rearrangement of Epoxides by Use of Dimethylaluminum Catalysts

Shigeru NAGAHARA*, Keiji MARUOKA† and Hisashi YAMAMOTO†

Department of Industrial Chemistry, Suzuka College of Technology; Shiroko-cho, Suzuka-shi 510-02 Japan

† *Department of Applied Chemistry, Nagoya University; Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi 464-01 Japan*

The modified dimethylaluminum reagents such as tris(dimethylaluminum)aryloxyde (3), dimethylaluminum 4-bromo-2,6-di-*t*-butylphenoxide (7), dimethylaluminum 2,6-di-*t*-butyl-4-methylphenoxide (8), and dimethylaluminum 4-bromo-2,6-diphenylphenoxide (9) can be utilized as mild Lewis acidic catalysts for the selective rearrangement of epoxides to carbonyl compounds under mild conditions. Among these, the catalyst 3 is highly effective for epoxy silyl ether substrates, while 9 is useful for simple epoxides.

~~~~~