オルガノボランを利用する新しい有機合成

——ラジカル反応を主として——

鈴木 章*

New Organic Synthesis by Means of Organoboranes.

——Mainly on Radical Reactions——

Akira SUZUKI*

はじめに

編集委員会よりオルガノボランの化学に関する総説を書くように依頼された。元来、総説には二つのタイプがあると考えられる。その一つは多くの関係論文を集め、これに総合的考察を加え記述する方式のもの、たとえば *Chem. Rev.* 誌的総説と、もう一つは執筆者が行なっている研究を中心として、他の研究をも適宜対照的に引用しながら論説を進めるタイプのもの、たとえば *Accounts Chem. Res.* 誌掲載型の総説である。著者は先に、第一の形式でハイドロボレーション¹⁾ およびオルガノボランの化学^{2,3)} について拙い論説を3度公にしたので、今回は主として第二の形式をとり、著者らのオルガノボランを利用する有機合成に関する研究がどのような意図のもとに行なわれたかをはじめに述べ、さらに予期せぬ実験結果からオルガノボランから容易に得られるアルキルラジカルを用いる新しい有機合成が行なわれるようになってきたことを著者らおよび H.C. Brown 研究室の得た研究結果をもとにしてまとめてみたいと思う。

I. オルガノボランの特性

オルガノボラン（有機ホウ素化合物）は、19世紀の中頃、Frankland⁴⁾ によって有機亜鉛化合物とほう酸エステルとの反応ではじめて作られた。その後、別の合成法が研究発表されたが、いずれも他の有機金属化合物を出発物質として用いる方法であ

ったためオルガノボラン自身を用いて、新しい有機合成を試みようとする研究はほとんどなされなかった⁵⁾。一方不飽和炭化水素とジボラン B_2H_6 との反応でオルガノボランを得ようとする試みはまず、1923年 Stock ら⁶⁾ によるアセチレンとの反応、さらに1948年、Hurd⁷⁾ によるオレフィンとの反応として報告された。しかし得られるオルガノボランの収率は低く有効な合成法とはならなかった。その後 Brown ら⁸⁾ は偶然なことからオレフィンはエーテル系溶媒中では低温下、短時間に定量的収率でジボランと反応して対応するオルガノボランになることを発見した。このようにして容易に得られるようになったためその後オルガノボランの化学的性質もしだいに明らかとなり、他の有機金属化合物にない興味ある性質を持つことが判明してきた⁹⁾。たとえばオルガノボランのホウ素原子は加熱により容易に異性化する。この性質はオルガノボランを有機合成に利用する場合に非常に優れた特性となる。一例として〔1〕式に示されるように一種類のオレフィンを出発物質とし室温でハイドロボレーションを行なってオルガノボランを作り、それをそのまま室温で酸化分解するか、あるいは加熱異性化して酸化するかによってそれぞれ異なったタイプのアルコールを選択的に好収率で作ることができる。

またオルガノボランは他のオレフィンにより容易に交

* 北海道大学工学部合成化学教室 ()

* Department of Chemical Process Engineering, Hokkaido University ()

換反応を行なうことができるので内部オレフィンにハイ

ドロボレーションした後加熱異性化し、ホウ素原子を末端炭素に移した後、さらに他のオレフィンで交換反応することによって内部オレフィンの α -オレフィンへの異性化、すなわち contrathermodynamic isomerization [2] を可能にする。このような興味ある性質をもつ一方、オルガノボランは一般に他の有機金属化合物に比して化学的には不活性である。たとえば、水、アルコール、フェノールだけでなく無機酸に対しても反応性が小さく、またグリニヤ試薬型の反応やアルキルアルミニウムで見られるような側鎖成長反応等は起らない。したがって1963年から1965年にかけて著者がパデュー大学のBrown研究室にいたころはオルガノボランがオレフィンから容易に得られるようになっても特殊な反応（たとえばアルカリ性過酸化水素酸化によるアルコール合成等）は別としてそれ程興味ある有機合成の中間体となるとは考えられていなかったようである。しかししもオルガノボランから興味ある合成法が開拓されるならば、これは取りも直さずオレフィンからの新合成法ということで、学問的に有機合成化学の見地からはもちろんオレフィン化学との関連において有機化学工業的にも興味深い研究分野であることはいうまでもない。

以上の理由から著者は帰国後オルガノボランを利用する有機合成に関する研究を計画した。それらについて述べる前にオルガノボランと他の有機金属化合物との性質の差異はどのような理由によるのかについて考えてみることにする。

オルガノボランの特性をあげると次の3点にまとめることができる。まず第1は他の有機金属化合物に比して

表1 炭素-金属結合間の電気陰性度の差とイオン性

結合 $\delta^- \quad \delta^+$ A—B	$\chi_A - \chi_B$	イオン性%
C—Li	1.5	43
C—Na	1.4	39
C—Mg	1.3	34
C—Al	1.0	22
C—Si	0.7	12
C—P	0.5	6
C—H	0.4	4
C—Cl	-0.5	6

炭素とホウ素原子間の電気陰性度の差が小さいことである。表1に電気陰性度の差から求めたパーセントイオン性⁹⁾を示したが、これからも明かなようにC-B結合では他の金属-炭素結合に比してイオン性が非常に小さい。これがオルガノボランが他の有機金属化合物に比して化学的に安定²⁾である理由の一つと考えられる。第2はC-B間の結合距離の問題であるが、C-B間結合距離はメチルボロキシリン(1)¹⁰⁾やトリメチルボラン(2)¹¹⁾に示されるようにC-C結合距離に非常に近い。この性質

もまたオルガノボランの反応に影響を与えるもので、たとえばオルガノボランは前記のように、水、アルコールはもちろんのこと無機酸に対しても安定である²⁾のに有機カルボン酸とは容易に反応して分解するが、この反応は[3]のようにカルボニル酸素がホウ素に配位し擬六環式遷移状態を経て分解することが明らかにされている¹²⁾。さらに Dessy らはこの点を確実にする目的でカルボン酸だけでなく同じような配位構造を取り得る8-ヒドロキシキノリンでも同様の分解反応を起すことができることを確かめ報告している¹²⁾。

第3の性質はホウ素化合物にのみ特有なものではなく第3族元素に共通なものであるが、空の p -電子構造を持っているため親核試薬によって容易に攻撃を受け易い。したがって[4]のような反応様式によってホウ素に付いているアルキル基が転位する可能性が考えられる。

以前に見出されたオルガノボランの反応、たとえば酸素酸化¹³⁾、アルカリ性過酸化水素酸化¹⁴⁾、酸化窒素との反応¹⁵⁾、イソニトリルとの反応¹⁶⁾、キノンの反応¹⁷⁾等はいずれもそのように考えるとよく説明される。詳細につい

さらにこの反応をジエン類から得られる環状オルガノ
ボランに利用すると容易に ω -ヒドロキシケトンの合成
法とすることができる〔6〕²³⁾。

一方 Brown らはクロトンアルデヒド (10) に対する反応を調べていたが、反応が進行しないとの私信連絡があったので前記の著者らの結果を連絡すると同時に Brown らの方法および当方の方法を互に追試することを提案し、著者らはクロトンアルデヒドについての反応を行なったところ反応が順調に進行することを確認した。他方 Brown らは著者らの方法を追試したが反応を

表 3 酸素存在下オルガノボランとアセチルアセチレンとの反応による 4-アルキル-3-ブテン-2-オンの合成

R ₃ B	生成物 RCH=CHCOCH ₃	収率 %
Et ₃ B	EtCH=CHCOCH ₃	77
<i>n</i> -Bu ₃ B	<i>n</i> -BuCH=CHCOCH ₃	72
<i>sec</i> -Bu ₃ B	<i>sec</i> -BuCH=CHCOCH ₃	47
<i>iso</i> -Bu ₃ B	<i>iso</i> -BuCH=CHCOCH ₃	34
63
65

a 用いたオルガノボランを基準とし、ガスクロマト法による分析結果

IV. オルガノボランと酸素との反応 (アルキルラジカルの生成)

III. で述べたように偶然なことからオルガノボランは酸素と反応して容易にアルキルラジカルを生成することが明らかになったが、実はこのようなラジカル生成の可能性については近年いくつかの報告がある。そこで次にそのようなオルガノボランと酸素との反応について現在まで報告されている研究について述べてみよう。

オルガノボランの自動酸化ははじめ Johnson ら²⁸⁾によって報告され、その機構に対して Davies ら²⁹⁾ははじめ配位機構説〔11〕で説明していた。丁度その頃、古川、

鶴田ら³⁰⁾および荻刈³¹⁾、Kolesnikov^{32a)}の三つのグループがそれぞれ独立してオルガノボランがビニル重合を誘起することを発見した。はじめトリアルキルボラン自身が触媒になると考えたが^{30, 32a)}、その後少量存在する酸素から作られるアルキルボロン過酸化物が作用していることが明らかにされた^{31, 32b, 33)}。古川、鶴田ら^{34, 35)}によると〔12〕に示されるようにして生成した過酸化物(恐らく (18), (19), (20))が活性の強い触媒であろうと考え

られた。さらに古川、鶴田ら³⁰⁾は、はじめアニオン重合機構を提唱したがその後 Fordham ら³⁶⁾はラジカル機構であると報告し、また古川、鶴田ら^{35, 37)}はその時の重合開始ラジカルはアルキルボロン過酸化物のホモリシスに

よって生成することを示した。

その後もオルガノボラン酸素系触媒によるビニル重合については Zutty³⁸⁾、Welch³⁹⁾、Hansen⁴⁰⁾、Arimoto⁴¹⁾、Kern⁴²⁾、Grotewold⁴³⁾、Brindley⁴⁴⁾ら多くの研究者によって報告がなされている。たとえば Welch³⁹⁾によるとオルガノボランによって触媒されるビニル重合では恐らくアルキルボランの酸化によって過酸化物が先ず生成し、これが過剰に存在するアルキルボランにより分解を

起してできるラジカルが開始ラジカルとなるのであろうと考えられている〔13〕。

それに対し Brindley ら⁴⁴⁾は〔14〕〔15〕に示されるようにオルガノボランの自動酸化は長い鎖長を持つラジカル機構で進行し⁴⁵⁾、そのようにして生成したアルキルラジカルが前記の重合反応を起すのであり、Welch の機構でみられる過酸化物の分解によるラジカルを考える必要はないと報告している。

一方先に述べたオルガノボランの液相空気酸化に対して Davies らが配位機構〔11〕²⁹⁾として報告した後 Zutty⁴⁶⁾、Mirviss⁴⁷⁾らも研究を行なったが Zutty らは配位機構説を取り、オルガノボランと酸素との付加物がまず生成すると考えた。しかしこの考えは Mirvis⁴⁸⁾、Davies ら⁴⁹⁾によって否定され、これに替って Davies ら⁵⁰⁾は〔15〕の成長反応のステップを含むラジカル連鎖機構を提出したが、その反応開始に関しては報告されていない。

Davies らはその後もこの研究を継続報告⁵¹⁾しているが、その根拠とするところは自動酸化生成物の立体化学的理由ともう一つはこの反応がガルビノキシル等のラジカル捕捉剤により反応が進行しないと理由からである。たとえばノルボルネンをハイドロボレーション〔16〕すると *exo*-(21) と *endo*-ノルボルニルボラン誘導体 (22) が生成するが、この両者を適当にまぜた混合物、A (*exo*:*endo*=99.2:0.8)、B (66:34) および C (14:86) を作り、そのおのおのを THF 溶液中酸素と反応させたところ、A、B、C いずれの混合物からも 76% の *exo*-(24) および 24% の *endo*-過酸化物 (25) が得られることを明らかにした〔17〕。もしも〔11〕のような配位機構で進行するならばアルキル基の酸素原子への転位は電子対を持って移るから立体配置保持の形でなされなければ

ならない。実際に後記するように過酸化水素酸化はそのようにして進む。したがって酸素酸化の場合には先ずノルボルニルラジカル (23) が生成し、これに酸素分子が付加するが *exo* 側と *endo* 側の立体障害の程度の差により *exo*-過酸化物が優先して生成したと結論した。

また、この研究の初期の頃配位機構説の一つの根拠として普通のラジカル捕捉剤によって反応が禁止されることがあげられていたが、その後、ガルビノキシルやフェノチアジン等によって顕著な禁止作用が報告された^{41, 51, 52}。トリ-*exo*-ノルボルニルボランの場合の禁止効果を図 2 に示す⁵¹。

以上述べたことからオルガノボランは酸素と反応するとラジカル連鎖機構によりアルキルラジカルを生成することは明らかであるが、なお反応開始のステップについては明らかでない。

図 2 トリ-*exo*-ノルボルニルボランの自動酸化における禁止剤効果。(i) 捕捉剤なし。(ii) 2.0モル%ガルビノキシル。(iii) 1.5モル%フェノチアジン。

一方オルガノボランはアルコキシラジカルと反応して対応するアルキルラジカルを生成することが ESR 法により Davies ら⁵³ および Kochi ら⁵⁴ によって直接証明されている〔18〕。

またトリアルキルボランだけでなく、トリアルキルボロキシンも同様 *t*-ブトキシラジカルによりアルキルラジカルを発生するとの報告⁵⁵もある〔19〕。

オルガノボランと酸素との反応で前記のようなアルキルラジカルを直接 ESR によって証明しようとする実験を著者らも現在研究中であるが今のところ検出されていない。したがってこの反応で最初に得られる化学種は Parts ら⁵⁶がはじめに検出される化学種として報告しているアルキルほう素過酸化物 $\text{R}_2\text{BO}_2\text{R}$ であるかも知れない。さらに Sharkey らの研究⁵⁷によるとアルキルほう素過酸化物 $\text{R}_2\text{BO}_2\text{R}$ のアルキル基と異なったアルキル基を持つトリアルキルボラン $\text{R}'_3\text{B}$ を反応させると $\text{R}'\cdot$ から得られたと考えられる炭化水素が生成すること $\text{R}_2\text{BOOR} + 2\text{R}'_3\text{B}$

が認められている〔20〕。これらの実験結果を合せ考えると、以下は著者の推論に過ぎないが、まずはじめにできるのは過酸化物 $\text{R}_2\text{BO}_2\text{R}$ であり、これが分解して得られる $\text{RO}\cdot$ あるいは $\text{ROO}\cdot$ が開始剤になって、他のオルガノボランと反応し、さらに〔15〕のラジカル連鎖によって反応が進行すると考えるべきであろう。オルガノボランの気相自動酸化についての報告⁵⁸もある。

V. IV 以外の方法によるオルガノボランからのアルキルラジカル生成反応

IV. ではオルガノボランが酸素と反応して容易に対応するアルキルラジカルを生成することを述べたがオルガノボランは酸素以外の化学種とも反応してラジカルを発生する。

1. アルコキシあるいはアシロキシラジカルとの反応 先にも述べたようにオルガノボランは $\text{RO}\cdot$ あるいは $\text{RCOO}\cdot$ と反応してアルキルラジカルを生成する。

2. 中性条件下で過酸化水素との反応 オルガノボランを利用する有機合成の代表的な例としてアルカリ性過酸化水素酸化によるアルコール合成反応〔23〕⁵³があるが、この反応では立体配置の保持で生成アルコールが得られることからその機構は〔24〕のように配位機構で

以上オルガノボランから容易にアルキルラジカルが生成することに関する最近の報告を述べた。これらの研究は現在もなお Davies, Grotewold, Pasto, Bigley らによって積極的に研究されているが、このアルキルラジカルを新しい有機合成に利用しようとする研究は今のところ Brown らおよび著者らの研究室において主に行なわれている。したがってそれらの研究の紹介が主なることを前もってお断りしておきたい。

1. α, β -不飽和カルボニル化合物との反応 (1,4-付加反応) V. に記したようにオルガノボランからラジカルを作る方法には種々あるが、そのうちで最も簡単な方法は酸素を用いる方法である。著者らはこの方法を利用していろいろな反応を試みているが、一番はじめに行われたのが α, β -不飽和カルボニル化合物、たとえばメチルビニルケトンとの反応で飽和ケトンの合成²⁶⁾あるいはアセチルアセチレンとの反応で α, β -不飽和ケトンの合成²⁷⁾である。これらについては II および III に詳述した。

2. ヨウ化アリルおよびヨウ化ベンジル類との反応 (ヨウ化アルキルの合成とカップリング)⁷⁶⁾ オルガノボランとヨウ素とをアルカリ性の条件下で反応すると対応するヨウ化アルキルを生成することがすでに報告されている⁷⁷⁾。しかしこの方法はアルカリに対して鋭敏なオルガノボランに対して用いることができない。一方オルガノボランから生成するアルキルラジカルはヨウ化アリルやベンジル等のヨウ素を引き抜いて対応するヨウ化物を与える可能性が考えられる。すなわちこの系の反応

として [32]~[37] が考えられる。実際に加える空気量を適当に調節して反応させると表 4 に示されるように定量的収率で対応するヨウ化アルキルが得られた⁷⁶⁾。 α, β -不飽和カルボニル化合物に対するトリアルキルボランの 1,4-付加^{26,27)}の場合には触媒量の酸素でよかったが、本反応の場合には得られるヨウ化アルキルに対して約当量の酸素が必要である。このことは前者がラジカル連鎖機構で進行するのに対し、後者は [34] の連鎖停止が起ることを示唆している。もちろん反応の速度は酸素を加える速さに関係するが、余り過剰に早く加えることは望ましくない。これはラジカル酸化のステップ [35] を起させるためであろう。したがって加える酸素の量と速さ

表 4 酸素存在下オルガノボランとハロゲン化アルキルの反応

R_3B	$R'-X$	生成物 $R-X$	収率 % ^a
Et_3B	$CH_2=CHCH_2I$	EtI	100
$n-Bu_3B$	"	$n-BuI$	97
$n-Hex_3B$	"	$n-HexI$	100
"		75
$n-Hex_3B$	MeI	$n-HexI$	40
"	EtI	"	54
"	$iso-ProI$	"	64
"	$t-BuI$	"	85
"	$CH_2=CHCH_2Cl$	$n-HexCl$	痕跡
"	$CH_2=CHCH_2Br$	$n-HexBr$	12
"		"	24

a 用いたオルガノボランを基準とし、ガスクロマト法による分析値。

表 5 酸素存在下ヨウ化ベンジルおよびヨウ化アリル類のトリエチルボランを用いるカップリング

ヨウ化アルキル	生成物	収率 %
ベンジル	ジベンジル	90
p-ニトロベンジル	4,4'-ジニトロジベンジル	(43) ^a
アリル	ジアリル	97
2-メチルアリル	2,4-ジメチル-1,5-ヘキサジエン	90
ベンジル+アリル(1:1)	4-フェニル-1-ブテン	41
" + " (1:2)	"	60
" + " (1:3)	"	64
" + " (1:4)	"	72

a 生成物を精製遊離した収率。これ以外はガスクロ法による分析値。

とが問題になるが適当量の添加により良好な収率でヨウ化アルキルが得られる。またこの反応の初期には [32]~[34] にしたがって生成 RI 量の約半分の $R'-R'$ ができるが、反応の終期には少なくなる。これは次のようにして説明されるであろう。すなわち反応終期には残存 R_3B と酸素との反応が効果的に進まず、アリルラジカル $R' \cdot$ と酸素との反応が起り、さらに [36] を経るため RI が生成するが $R'-R'$ ができにくい。もしこの考え方が正しいならばカップリング生成物を得るためには R_3B を過剰に使用するとよいことになる。実際に R_3B として Et_3B をヨウ化アリルあるいはベンジルに対して 100% 過剰に使用すると良好な収率でカップリングが起ることが明らかになった (表 5⁷⁶⁾)。

3. 3,4-エポキシ-1-ブテン および 3,4-エポキシ-1-ブチンとの反応 (オレフィンアルコール⁷⁸⁾ およびアレンアルコール⁷⁹⁾ の合成) オルガノボランと 3,4-エポキシ-1-ブテンの混合物に室温で酸素を通ずるとほぼ良好な収率で対応する 4-アルキル-2-ブテン-1-オールが得られる (表 6⁷⁸⁾)。この反応は [38] のようにして進むと考えられる。

なおこの反応で興味あることは前記エポキシブテンに有機金属化合物が付加する場合には一般に (29), (30), (31) および (32) の混合物が得られる^{80, 81)}が, 本反応の場合には (29) のみしか得られないことである。

同様にしてエポキシアセチレン誘導体 (3, 4-エポキシ-3-メチル-1-ブテンとの結果⁷⁹⁾を 表 7 に示す) の場合も同様良い収率で対応するアレンアルコール (33) のみを与える。他の有機金属化合物の場合にはその他の生成物 (34) (35) も得られた (表 7 参照)。

表 6 酸素存在下オルガノボランと 3, 4-エポキシ-1-ブテン (EPB) の反応 (ベンゼン溶液中)

R ₃ B	モル比 (EPB/R ₃ B)	生成物 RCH ₂ CH=CHCH ₂ OH 収率 % (trans : cis)
Et ₃ B	1	44 (89 : 11)
Et ₃ B	1.5	58 (89 : 11)
Et ₃ B	3	75 (89 : 11)
n-Bu ₃ B	3	73
iso-Bu ₃ B	3	44
3	46
3	45

表 7 有機金属化合物と 3, 4-エポキシ-3-メチル-1-ブテンとの反応

R-M	生成物および収率 %		
	(33)	(34)	(35)
Et ₃ B(O ₂)	82	0	0
n-Pr ₃ P(O ₂)	81	0	0
n-Bu ₃ B(O ₂)	78	0	0
55	0	0
EtMgBr	15	9	10
EtMgI	7	9	14
Et ₃ CuLi	53	15	痕跡
EtLi	1	3	2

4. 四塩化炭素および臭化三塩化メタンの反応 (塩化アルキルおよび臭化アルキル合成) オルガノボランから対応するヨウ化アルキルを得る方法は前述のように報告^{76, 77)}されている。しかし塩化物, 臭化物を収率よく得る方法は研究されていなかった。もちろんオルガノボランの四塩化炭素溶媒中でのラジカル反応の研究で一部塩化アルキルが生成することはすでに報告されている^{62, 63, 67, 82)}。著者ら⁸³⁾は酸素存在下四塩化炭素および臭化三塩化メタンとオルガノボランを反応させ好収率で対応するハロゲン化物を得た。その結果の一部を 表 8 に示す。

表 8 酸素存在下トリアルキルボランとハロゲン化メタンの反応

R ₃ B	CX ₄	生成物	収率 %
n-Hex ₃ B	CCl ₄	n-HexCl	58
n-Oct ₃ B	"	n-OctCl	47
"		69
"		78
Et ₃ B	BrCCl ₃	EtBr	94
"	CBr ₄	"	94
n-Bu ₃ B	BrCCl ₃	n-BuBr	90
n-Hex ₃ B	"	n-HexBr	96
"		89
"	CBr ₄	"	89

なおオルガノボランから臭化アルキルを得る方法として最近 Brown ら⁶⁹⁾の別法がある。すなわち V-5 に記したようにオルガノボランは用いる溶媒の種類によっては暗反応でさえラジカル的に反応するが塩化メチレンを溶媒として用いると臭素分子が C-B 結合に直接反応して対応する臭化アルキルが得られる。

5. ジスルフィドとの反応 (スルフィドの合成)

最近 Brown ら⁸⁴⁾はオルガノボランのラジカル反応を利用してスルフィドの合成法を報告している。すなわち酸素存在下あるいは光照射下トリアルキルボランとジスルフィドとを反応させるとスルフィドが好収率で得られる。その結果を表 9 に示す。この反応は〔39〕のよう

表 9 トリアルキルボランとメチルジスルフィドとの反応

R ₃ B	O ₂ 存在下		光 照 射 下	
	時間(時)	RSCH ₃ 収率 %	時間(時)	RSCH ₃ 収率 %
<i>n</i> -Bu ₃ B	24	71	2	91
<i>sec</i> -Bu ₃ B	10	83	2	95
<i>n</i> -Oct ₃ B	24	84	2	95
12	81	3	93
5	88	2	93

にして進行すると考えられている。なおスルフィドの合成法としては別に吉田、大串ら⁸⁵⁾が最近オルガノボランとイオウとの反応による方法を報告している。

6. 酸素酸化によるアルコール合成 IV. に述べたようにオルガノボランと酸素との反応は、はじめは理論的研究の興味からなされ、さらにビニル重合の触媒としての特性から研究された。さらに最近ではオルガノボランから容易に得られるラジカルを利用する有機合成の面より調べられているが、オルガノボランを酸素によって直接酸化する方法を合成面に利用しようとする試みはなされていなかった。初期の Johnson ら²⁸⁾の研究によると湿った酸素を用いると R₂B(OR) が、また乾いた酸素を用いると RB(OR)₂ が得られるとされていた。その後 Mirviss の研究⁴⁷⁾によって充分な量の酸素を用いると C-B 結合の3個とも酸化されることがわかったがその反応は複雑で特にテトラヒドロフランを溶媒として用いる時は一層複雑であるとされていた。テトラヒドロフランはハイドロボレーションでよく用いられる溶媒であるから、もしその溶媒中で容易に3個の C-B 結合を全部酸化する方法が見出されるならばオルガノボランの自動酸化によるアルコール合成法として興味ある方法になる〔40〕。

最近 Brown ら⁸⁶⁾は注意深い実験を行なった結果、純度のよい酸素を用いることおよび厳密にオルガノボランに対して1.5当量の酸素を用いることによってテトラヒ

ドロフラン溶液中でも容易に C-B 結合の全部を酸化することができ、これをアルカリ水溶液で処理すると定量的にアルコールが得られることを報告している。またこの機構について次のように推論している。すなわちはじめの C-B 結合の酸化は非常に早く先に述べたようなラジカル連鎖機構で進み R₂BO₂R が生成し、これがさらにもう一分子の酸素と反応〔41〕するか、あるいは〔42〕

のような分子間のレッドックス反応⁴⁸⁾によってポリネートエステルができ、これがまた酸素と反応〔43〕するのであろう。しかしこれらの詳細についてはわかっていない。いずれにしてもアルカリ水溶液を加えることによって残っている C-B 結合が残っている過酸化物により、たとえば〔44〕のような反応を受けるのであろうとしている。

アルカリ性過酸化水素酸化によるアルコールの生成は立体配置保持で起るのに対し、酸素酸化では前記のようにラジカル酸化の型で進むから立体選択性は悪くなり、たとえばノルボルネンおよび1-メチルシクロペンテンの場合には〔45〕、〔46〕のように14%の *endo*-ノ

ルボルナノールおよび19%の *cis*-2-メチルシクロペンタノールがそれぞれ得られた。この結果は Davies ら⁵¹⁾の結果と若干異なるが、この違いは Davies らの実験では過剰の酸素を用いていること、および最後にアルカリによる処理をしていない等の実験法の違いによるのかも知れない。

7. オルガノボランのラジカル反応で得られる α-ブ

ロムアルキルジアルキルボラン $RCH(Br)B(CH_2R)_2$ の利用 V-5 でオルガノボランはシクロヘキサン等の溶媒中では暗反応でも臭素と反応して α -炭素に臭素化が起る⁶⁹⁾ことを記した。その後 Brown ら⁸⁷⁾はこの α -炭素への臭素化は光照射によって容易に進行し、さらにこの臭素化物が水の存在下、興味ある転位反応を起すことを報告している。たとえばトリエチルボランと2倍量の臭素の塩化メチレン溶液と水との混合物に光を照射し、臭素の色が消えてからアルカリ性過酸化水素酸化したところほとんど定量的収量で3-メチル-3-ペンタノール(36)が得られた〔47〕。この反応は〔48〕のように進行すると考えられている。

この反応で水を共存させたのはオルガノボランのラジカル反応で得られる α -臭化オルガノボランが、同時に生成する HBr によって protonation されることを避けるのが最初の目的であった。予期に反して水の存在が転位反応を起すことが判明したので次に Brown ら⁸⁸⁾は窒素ガスの送入あるいは減圧することによって生成する HBr を除去を試みた。実験結果は期待通り光照射下良好な収率で α -臭化オルガノボランが得られ、またこの化合物は親核試薬が存在しない時には非常に安定であることがわかった。しかしピリジン、水、メタノール、アセトニトリル、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン等の親核試薬があると容易に転位反応を起す〔49〕。また2,6-ルチジンやジエチルエーテルはこの

転位反応に対する活性が小さいことから転位反応では、はじめに親核試薬が臭化オルガノボランのホウ素原子に配位して進行すると考えられる。

さらにこの α -臭化エチルジエチルボランは興味あることに親核試薬とだけでなく、親電子の触媒あるいは試薬 ($AlBr_3$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $ZrCl_4$ 等)とも容易に反応し〔50〕のように転位することも明らかとなった⁸⁹⁾。水の

ような親核試薬の場合には〔48〕に示したように2個のエチル基の転位が起るのに対し、親電子試薬を用いた場合には1個のエチル基の転位しか起らない点が特徴的である。これらの反応は以上のようにオルガノボランのラジカル臭素化反応を利用する新しい炭素骨格合成反応として非常に興味深い。

8. 酸素酸化を利用したアルキル過酸化水素の合成法

オルガノボラン1モルに対して1.5モルの酸素を吸収させた後アルカリで処理するとC-B結合のすべてが酸化され対応するアルコールになることをVI-6で述べた。それに対し2モルの酸素を吸収させ同様にアルカリ処理すると1モルのアルキル過酸化水素が生成する〔51〕が、過酸化水素を反応させると1モルのオルガノボランに対して2モルのアルキル過酸化水素が得られることが最近明らかになった〔52〕⁹⁰⁾。その結果を表10に示す。

表10 オルガノボランの自動酸化を利用するアルキル過酸化水素の合成

R_3B	時間(分) ^a	生成物 ROOH	収率 % ^b
<i>n</i> -Bu ₃ B	20	<i>n</i> -BuOOH	92
<i>n</i> -Oct ₃ B	20	<i>n</i> -OctOOH	81
<i>sec</i> -Bu ₃ B	60	<i>sec</i> -BuOOH	91
-B	45	-OOH	95
-B	60	-OOH	95

a 1モルの R_3B に対し2モルの酸素が吸収されるまでの時間。

b ヨウ素滴定による。 $R_3B \rightarrow 2 ROOH$ を100%とした。

おわりに

H.C. Brown 教授の研究室および著者らの研究室で行なわれた α , β -不飽和カルボニル化合物に対するオルガノボランの1,4-付加反応に関する研究が発端となってオ

ルガノボランを利用する有機合成が今まで考えられていた配位機構(極性機構)で進行すると思われる反応への利用ばかりでなく、オルガノボランから容易に得られるアルキルラジカルを使用する有機合成への道がいかにして開かれ、また現在研究されているかについて紹介した。しかしこの分野の研究はとびらが開かれたばかりであり、未解決の問題が山積していると同時に宝の山がかくされている可能性も多く将来性のある研究分野であると思う。この小文がそのような今後の発展のための一助ともなれば望外な喜びである。

最後に本稿を書くに当り、特にオルガノボラン酸素系触媒によるビニル重合について種々助言をお与え下された東京大学工学部鶴田禎二教授に心から厚くお礼申し上げます。(昭和46年6月21日受理)

文 献

- 1) 鈴木章, 油化学 **18** 285 (1969)
- 2) 鈴木章, 大塚斎之助編, “金属錯体による新しい合成反応”(化学の領域増刊 **89**) p. 213 南江堂 (1970)
- 3) 鈴木章, 有合化 **28** 288 (1970)
- 4) E. Frankland, *Proc. Roy. Soc. (London)* **10** 568 (1859)
- 5) M.F. Lappert, *Chem. Revs.* **56** 959 (1956)
- 6) A. Stork, E. Kuss, *Chem. Ber.* **56** 786 (1923)
- 7) O.T. Hurd, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 2053 (1948)
- 8) H.C. Brown, B.C. Subba Ras, *ibid.* **78** 2582, 5694 (1956)
- 9) L. Pauling, “The Nature of the Chemical Bond” p. 98, Cornell Univ. Press, New York (1960)
- 10) S.H. Bauer, J.Y. Beach, *J. Am. Chem. Soc.* **63** 1394 (1941)
- 11) H.A. Levy, L.O. Brockway, *ibid.* **59** 2085 (1937)
- 12) L.H. Toporcer, R.E. Dessy, S.I.E. Green, *ibid.* **87** 1236 (1965)
- 13a) A.G. Davies, “Organic Peroxides” Butterworths, London (1961)
- b) L. Parts, J.T. Miller, *Inorg. Chem.* **3** 1483 (1964)
- 14a) I.I.G. Kuivila, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 870 (1954); **77** 4014 (1955); **78** 4830 (1956); **79** 5659 (1957)
- b) H.C. Brown, G. Zweifel, *ibid.* **81** 247 (1959)
- c) W.J. Wechter, *Chem. Ind. (London)* **1959** 294
- 15a) S.J. Brois, *Tetrahedron Letters* **1964** 345
- b) M. Inatome, L.P. Kuhn, *Advan. Chem. Ser.* **42** 183 (1964)
- 16a) G. Hesse, *Angew. Chem.* **75** 791 (1963); *Ann.* **687** 1 (1965); *Tetrahedron Letters* **1966** 2707
- b) S. Bresadola, *ibid.* **1964** 3185
- c) J. Casanova, *ibid.* **1964** 405
- 17) M.F. Hawthorne, M. Reintjes, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 951 (1964); **87** 4585 (1965)
- 18) A. Suzuki, A. Arase, H. Matsumoto, M. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 5708 (1967)
- 19) H.C. Brown, M.M. Rogić, M.W. Rathke, G. W. Kabalka, *ibid.* **89** 5709 (1967)
- 20) H.C. Brown, M.W. Rathke, G.W. Kabalka, M.M. Rogić, *ibid.* **90** 4166 (1968)
- 21) H.C. Brown, G.W. Kabalka, M.W. Rathke, M.M. Rogić, *ibid.* **90** 4165 (1968)
- 22) 総説として H.C. Brown, *Accounts Chem. Res.* **2** 65 (1969)
- 23) A. Suzuki, S. Nozawa, M. Itoh, H.C. Brown, E. Negishi, S.K. Gupta, *Chem. Commun.* **1969** 1009
- 24) G.W. Kabalka, H.C. Brown, A. Suzuki, S. Honma, A. Arase, M. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **92** 710 (1970)
- 25) H.C. Brown, G.W. Kabalka, *ibid.* **92** 712 (1970)
- 26) H.C. Brown, G.W. Kabalka, *ibid.* **92** 714 (1970)
- 27) A. Suzuki, S. Nazawa, M. Itoh, H.C. Brown, G.W. Kabalka, G.W. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **92** 3503 (1970)
- 28) J.R. Johnson, M.G. Van Compen Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **60** 121 (1938)
- 29) A.G. Davies, R.B. Moodie, *Chem. Ind. (London)* **1957** 1622
- 30) J. Furukawa, T. Tsuruta, S. Inoue, *J. Poly. Sci.* **26** 234 (1957)
- 31) N. Ashikari, *ibid.* **28** 250, 641 (1958)
- 32a) G.S. Kolesnikov, L.S. Fedorova, *Izvest. Akad. Nauk SSSR* **1957** 236
- b) *Idem. ibid.* **1958** 906
- 33) J. Furukawa, T. Tsuruta, *J. Poly. Sci.* **28** 227 (1958)
- 34) 古川淳二, 鶴田 禎二, 中山 幸雄, 工化 **63** 876 (1960)
- 35) Y. Nakayama, T. Tsuruta, J. Furukawa, *Makromol. Chem.* **40** 79 (1960)
- 36) J.W.L. Fordham, C.L. Sturm, *J. Polym. Sci.* **33** 503 (1958)
- 37) J. Furukawa, T. Tsuruta, H. Fukutani, T. Imada, *Makromol. Chem.* **31** 122 (1959)
- 38) N.L. Zutty, F.J. Welch, *J. Poly. Sci.* **43** 445 (1960)
- 39) F.J. Welch, *ibid.* **61** 243 (1962)
- 40) R.L. Hansen, *ibid.* **A,2** 4215 (1964)
- 41) F.S. Arimoto, *ibid.* **A-1**, **4** 275 (1966)
- 42) R.J. Kern, J. Schaefer, *ibid.* **B**, **5** 157 (1967)
- 43) J. Grotewold, E.A. Lissi, A.E. Villa, *ibid.* **A-1**, **6** 3157 (1968)
- 44) P.B. Brindley, R.G. Pearson, *ibid.* **B**, **6** 831

- (1968)
- 45) P.G. Allies, P.B. Brindley, *Chem. Ind. (London)* **1967** 319
- 46) N.L. Zutty, F.J. Welch, *J. Org. Chem.* **25** 861 (1960)
- 47) S.B. Mirviss, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 3051 (1961)
- 48) S.B. Mirviss, *J. Org. Chem.* **32** 1713 (1967)
- 49) A.G. Davies, D.G. Hare, O.R. Khan, *J. Chem. Soc.* **1963** 1125
- 50) A.G. Davies, B.P. Roberts, *ibid.* B. **1967** 17
- 51) A.G. Davies, B.P. Roberts, *ibid.* B. **1969** 311
- 52) P.G. Allies, P.B. Brindley, *Chem. Ind. (London)* **1968** 1439
- 53) A.G. Davies, B.P. Roberts, *Chem. Commun.* **1969** 699
- 54) P.J. Krusic, J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 3942, 3944 (1969)
- 55) A.G. Davies, B.P. Roberts, *J. Organometal. Chem.* **19** 17 (1969)
- 56) L. Parts, J.T. Miller Jr., *U.S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Information AD* 661345 (1967)
- 57) A.L. Barney, J.M. Bruce Jr., J.N. Coker, H. W. Jacobson, W.H. Sharkey, *J. Polym. Sci. A-1*, **4** 2617 (1966)
- 58) J. Grotewold, E.A. Lissi, J.C. Scaiano, *J. Chem. Soc. B.* **1969** 475
- 59) H.G. Kuivila, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 870 (1954); **77** 4014 (1955)
- 60) H.C. Brown, K.J. Murray, *J. Org. Chem.* **26** 631 (1961)
- 61) A.G. Davies, B.P. Roberts, *J. Chem. Soc. C* **1968** 1474
- 62) D.B. Bigley, D.W. Payling, *Chem. Commun.* **1968** 938; *J. Chem. Soc. B.* **1970** 1811
- 63) A.G. Davies, R. Tudor, *J. Chem. Soc. B.* **1970** 1815
- 64) A.G. Davies, S.C.W. Hook, B.P. Roberts, *J. Organometal. Chem.* **22** C 37 (1970)
- 65) H.C. Brown, W.R. Heydkamp, E. Bruer, W.S. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 3565 (1964)
- 66) J.G. Sharefkin, H.D. Banks, *J. Org. Chem.* **30** 4313 (1965)
- 67) A.G. Davies, S.C.W. Hook, B.P. Roberts, *J. Organometal. Chem.* **23** C 11 (1970)
- 68) J.R. Johnson, H.R. Snyder, M.G. Van Campen Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **60** 115 (1938)
- 69) C.F. Lane, H.C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **92** 7212 (1970)
- 70) C.F. Lane, H.C. Brown, *ibid.* **93** 1025 (1971)
- 71) J. Grotewold, E.A. Lissi, J.C. Scaiano, *J. Organometal. Chem.* **19** 431 (1969)
- 72) D.J. Pasto, K. McReynolds, *Tetrahedron Letters* **1971** 801
- 73) E.A. Lissi, E. Sanhueza, *J. Organometal. Chem.* **26** C 59 (1971)
- 74) M.M. Midland, H.C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 1506 (1971)
- 75) J.T. Keating, P.S. Skell, *J. Org. Chem.* **34** 1479 (1969)
- 76) A. Suzuki, S. Nozawa, M. Harada, M. Itoh, H.C. Brown, M.M. Midland, *J. Am. Chem. Soc.* **93** 1508 (1971)
- 77) H.C. Brown, M.W. Rathke, M.M. Rogić, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 5038 (1968)
- 78) A. Suzuki, N. Miyaura, M. Itoh, H.C. Brown, G.W. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **93** 2792 (1971)
- 79) A. Suzuki, N. Miyaura, M. Itoh, *Abstracts of the 5th International Conference on Organometallic Chemistry, Moscow* Vol. 1, p. 5 (1971)
- 80) R.J. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **92** 4978 (1970)
- 81) R.W. Herr, C.R. Johnson, *ibid.* **92** 4979 (1970)
- 82) A.G. Davies, D.G. Hare, R.F.M. White, *J. Chem. Soc.* **1960** 1040; **1961** 341
- 83) A. Suzuki, H. Harada, unpublished work,
- 84) H.C. Brown, M.M. Midland, *J. Am. Chem. Soc.* **93** 3291 (1971)
- 85) Z. Yoshida, T. Okushi, O. Manabe, *Tetrahedron Letters* **1970** 1641; *工化* **73** 2006 (1970)
- 86) H.C. Brown, M.M. Midland, G.W. Kabalka, *J. Am. Chem. Soc.* **93** 1024 (1971)
- 87) C.F. Lane, H.C. Brown, *ibid.* **93** 1025 (1971)
- 88) H.C. Brown, Y. Yamamoto, *ibid.* 投稿中
- 89) H.C. Brown, Y. Yamamoto, *ibid.* 投稿中
- 90) H.C. Brown, M.M. Midland, *ibid.* 投稿中