マンガン(Ⅲ)塩による酸化

岡野正義*・荒谷孝昭*

Oxidation by Manganese (Ⅲ) Salts

Masayoshi OKANO* and Takaaki ARATANI*

はじめに

マンガン(Ⅲ)塩による酸化に関する研究は1950年頃から盛んになり、三酢酸マンガン、ピロリン酸マンガンおよび硫酸マンガンなどが用いられたが、特に、有機化学的に最も興味の対象となったのは三酢酸マンガンである。これは、ピロリン酸マンガンおよび硫酸マンガンが水溶液として使用されるのに対し、三酢酸マンガンは有機溶媒中で使用しうるからである。以下、三酢酸マンガンを中心に、主としてこれら3種類のマンガン(Ⅲ)塩による酸化について述べる。

I. 三酢酸マンガン

三酢酸マンガンには無水物と二水塩とがあり、二水塩は沸騰酢酸中で二酢酸マンガンを経過マンガン酸カリで酸化¹⁾するか、二酢酸マンガンを電解²⁾して調製し、無水物は硝酸マンガンと無水酢酸とから調製する³⁾。

1. 芳香族化合物に対する反応 Zonis⁴⁾は、酢酸中100℃で(1)を酸化して(3)を得たが、少量の三酢酸マンガンを用いたさいには(2)を得たことから、(2)が(3)の中間体であることを明らかにした。

Andrulis ら⁵⁾, Gilmore ら⁶⁾, および Heiba ら⁷⁾は、

* 広島大学教養部化学教室 ()

* Department of Chemistry, Faculty of General Education, Hiroshima University ()

酢酸中で(4)を酸化し(5)を得た。この反応について

Andrulis ら⁵⁾は速度論的に検討し、全反応として〔1〕を与え、素反応としては〔2〕を提案した。

荒谷ら⁷⁾は、酢酸中100℃で芳香族炭化水素、エーテルおよびアミンを酸化し、その反応生成物および速度論的研究から、Andrulis ら⁵⁾の提案した電子移動型の酸化反応を支持した。荒谷ら⁷⁾は(6)および(7)を酸化して

(8) および (9) を得、さらに Andrulis ら⁵⁾は、この反応を速度論的に検討して〔3〕の機構を提出した。

ここで、 Ar^+ はカチオンラジカル、 R は中性ラジカルを示す。(6) および (7) から生成したカチオンラジカルと中性ラジカルとは、それぞれ (10), (11) および (12), (13) で示される。(11) はマンガン(III) への電子移動によらず、直接水素原子の移動により (8) を生成する

→ [4]。また、(13) は電子移動反応によって (14) を生成したのち (15) を経て (9) を生成すると報告している [5]。

Heiba ら⁹⁾ は (16) を酸化し (17), (18) を得たほか (19) を主生成物として得、(18) が (19) の前駆体であることを明らかにした。この反応は遊離基機構で進行す

ると考えられるが、キシレンが得られなかったことから四酢酸鉛による酸化と異なり、三酢酸マンガン酸化においてはメチルラジカルが生成しないことを明らかにした。一般に、カルボン酸マンガン(III) の熱分解機構として [6] または [7] が考えられるが、いずれの機構で進行するかは R_1 と R_2 の構造によってきまる。

すなわち、 $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$ のときは [6], R_1 または R_2 が CH_3 , Ar などのときは [7] の機構で進行する。

Kooyman ら¹⁰⁾ は三酢酸マンガンの熱分解によるカルボキシメチルラジカルの生成は、被酸化物の存在とは無関係であると報告した。Heiba ら⁹⁾ は、以上の結果を総括して、(17), (19) の生成機構を [8], (18) の生成機構を [9] で示した。

一方、Heiba ら⁹⁾ は (20) を酸化して (22) を得、Andrulis ら⁹⁾ が提唱した電子移動反応を支持して [10] の機構を提出した。

Heiba ら⁹⁾は遊離基反応あるいは電子移動反応のいずれが優先するかについて、被酸化物のイオン化ポテンシャルの相違を指摘し、(16)は 8.82 eV, (20)は 7.96 eV であり、一般に 8 eV 以上では遊離基反応が、これ以下では電子移動反応が優先するとした。また、Heiba ら⁹⁾は (20) の酸化において、酢酸カリを添加すると (22) が減少し、 $-\text{CH}_2\text{OAc}$ 付加物の生成量が増加したことから、アセテートイオンと三酢酸マンガンのから生成した錯体 $\text{Mn}(\text{OAc})_4^-$ が熱分解して、カルボキシメチルラジカルを生成し、遊離基反応が起りやすくなったと述べた。

Finkbeiner ら¹²⁾は、無水酢酸を含む酢酸中で芳香族化合物を酸化し、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 付加物を得、また酢酸の酸化によりコハク酸を得た。

2. オレフィンに対する反応 Finkbeiner ら^{12, 13)}は無水酢酸を含む酢酸中でオレフィン類を酸化して γ -ラクトンを得、無水酢酸が反応速度の増大および収率の向上に著しい影響を与えると述べている。

Heiba ら¹⁴⁾は氷酢酸-酢酸カリ混液中でオレフィンを酸化し、好収率で γ -ラクトンを得た。かれらは四酢酸鉛による酸化¹⁵⁾によっても γ -ラクトンを得たが、両反応の相違点として炭酸ガスとメタンの生成量が三酢酸マンガンの場合はきわめて少ないことを指摘した。

著者ら^{16, 17)}は (23) および (24) を酢酸中 100°C で酸化し、(25) および (26) を得た。また、(24) はジオキ

サン中 100°C で酸化されないが、プロピオン酸中 100°C では α 位にメチル基をもつ γ -ラクトンが得られた^{18, 19)}。著者ら¹¹⁾は 1-メチル-1-シクロヘキセンを $\text{CH}_3^{14}\text{COOH}$ を含む酢酸中で酸化し、C-14 を含む γ -ラクトンを得た。これらの結果を総合し、 γ -ラクトンの生成にはカルボン酸が関与していることを明らかにした。

オレフィンと三酢酸マンガンの反応において、芳香族化合物の場合にみられる $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 付加物を得たという報告は見当たらない。著者ら¹¹⁾は酢酸-酢酸カリ-無水酢酸混液中で (23), (24) および 1-メチル-1-シクロヘキセンを酸化し、対応する γ -ラクトンのほかにアルケニル酢酸を得た。この結果は $\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ の生成およびこれの二重結合への付加さらに中性ラジカルからマンガニウム(Ⅲ)への電子移動によるカルボニウムイオンの生成などを示唆する。さらに、著者ら¹¹⁾はシクロヘキセンおよ

び 1-デセンから γ -ラクトン以外に飽和カルボン酸を得たが、このことは二置換および末端二重結合の反応が、中性ラジカルからマンガニウム(Ⅲ)への電子移動と、中性ラジカルによる酢酸からの水素引き抜き(遊離基反応)との競争反応であることを示唆する。

Heiba ら²⁰⁾は、酢酸カリを含む氷酢酸中 85°C でアセ

トンと (27) との混合物を酸化し [11] を提出したが、(28) を得たことは著者らが飽和カルボン酸を得たことと類似している。

この反応の特徴は、 α -ケトラジカルが、カルボニルグループの電子吸引性のために酸化されず、一方 α -ケトラジカルがオレフィンに付加して生成した第 2 級アルキルラジカルが極めて容易に酸化されることである。

Vinogradov ら²¹⁾はアセトンを 70°C で酸化し、アセトニルラジカルの生成を明らかにした。

3. その他の反応 Zonis ら^{22, 23)}は、 α -グリコールの酸化を動力学的に検討してグリコール開裂の機構を提案し、また、 γ -アセチレングリコール²⁴⁾を酸化し、第 2 級水酸基をもつ化合物からジケトン、第 3 級水酸基をもつ化合物から閉環と同時にアセトキシ基が付加したフラン誘導体を得た。Zonis は、ベンゾイン²⁵⁾について速度論的に検討するとともに、第 3 級 α -ケトアルコール²⁵⁾からケトンとカルボン酸を得た。また、Kurosawa²⁷⁾は (29) を酸化して (30) を得た。

II. ピロリン酸マンガニウム

Waters らは、プロパナールおよびブタナール²⁸⁾の反

応がアルデヒドおよび水素イオンの濃度に関してそれぞれ1次であり、反応初期での水素イオンによるアルデヒドのエノール化を提案した。また、アルデヒド、ケトンなどとの反応³⁹⁾においてアクリロニトリルを添加すると、ポリアクリロニトリルが生成することから、遊離基の生成を明らかにした。

Land ら³⁵⁾は、アリールアルコールとの反応がマンガン(III)濃度が高いときには酸化剤の濃度に関して1次であり、マンガン(II)が反応を妨害すること、また、アクリロニトリルの添加によりポリアクリロニトリルが生成することを報告した。

Waters らはピナコール³⁰⁾についての速度論的検討から、中間体としてピロリン酸マンガンとの錯体(31)を経過する機構を提案した。

その後、酒石酸およびオキシコハク酸にも同様の機構が適用できるとした³²⁾。

Waters ら³³⁾はシクロヘキサノンがアルデヒド²⁸⁾と同様にエノール化したのちに反応するのに対し、ピルビン酸は環状錯体を経て進行するとし、さらにアクロレインとの反応³⁴⁾は酸触媒によるカチオンの生成を経て進行するとした。

Levesley ら³¹⁾は1,2-ジオールのトランス体とシス体との反応性を比較検討し、トランス体はシス体よりグリコール開裂されやすいことを明らかにした。

III. 硫酸マンガン

Waters らは、ホルムアルデヒド、ギ酸、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン³⁷⁾、 α -オキシ酸³⁸⁾およびマロン酸³⁹⁾との反応について、動力学的に研究し、 α -オキシ酸の反応機構については〔12〕を提出した。

Banerji ら⁴¹⁾はアセトンとの反応について動力学的に研究し、反応が硫酸マンガンおよびアセトンの濃度に関してそれぞれ1次であり、またエノール化速度が酸化速度より遅いことから、マンガン(III)は直接ケトンを攻

撃するとして〔13〕の機構を提出した。

さらに、かれらはエチルメチルケトン⁴¹⁾、*p*-オキシアセトフェノン⁴²⁾およびメチルプロピルケトン⁴³⁾についても動力学的に検討し、反応がマンガン(III)とケトンの濃度に関してそれぞれ1次であり、また酸性度に関係であることを明らかにして〔13〕の機構を支持した。

Venkatachalapathy³⁵⁾は *p*-キシレンとの反応、Aijaz-Beg⁴⁰⁾はギ酸との反応について動力学的に検討した。

IV. その他のマンガン(III)塩

庄野らおよび Dewar らはトリス(アセチルアセトナト)マンガン(MTA)とフェノール類との酸化カップリング反応を行なった。庄野ら⁴⁴⁾は(32)の反応において、ピリジン-クロロホルム混液中ではポリフェニレンエーテルを、クロロホルム中では(34)を得た。また、Dewar ら⁴⁵⁾は二硫化炭素またはアセトニトリル中で、(33)を好収率で得たほか少量の(34)を得た。

Nakaya⁴⁶⁾は、二硫化炭素中でチオールとMTAとを反応させジスルフィドを得、〔14〕の機構を提出した。

Wells らは、過塩素酸水溶液中、アコマンガン(III)イオンとピナコール⁴⁷⁾およびメタノール⁴⁸⁾との反応を動力学的に検討し〔15〕および〔16〕の機構を提出した。

おわりに

遷移金属塩による酸化については他の総説⁴⁹⁻⁵¹⁾も参照していただきたい。また、本稿の不備な点については、ご指摘、ご叱正いただくとともにこの方面の研究がさらに発展し、マンガン(Ⅲ)塩が新しい有機合成試薬として重視されることを願ってやまない。

(昭和46年12月4日受理)

文 献

- O.T. Christensen, *Z. anorg. Chem.* **27** 325 (1901)
- M. Sem, *Z. Fur. Electrochem.* **21** 428 (1915)
- A. Chrétien, G. Varga, *Bull. Soc. Chim. France* [5] **3** 2387 (1936)
- S.A. Zonis, *Chem. Abst.* **49** 5414 (1955)
- P.J. Andrulis, Jr., M.J.S. Dewar, R. Dietz, R.L. Hunt, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 5473 (1966)
- J.R. Gilmore, J.M. Mellor, *J. Chem. Soc. (D)* **1970** 507
- T. Aratani, M.J.S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 5479 (1966)
- P.J. Andrulis, Jr., M.J.S. Dewar, *ibid.* **88** 5483 (1966)
- E.I. Heiba, R.M. Dessau, W.J. Koehl, Jr., *ibid.* **91** 138 (1968)
- R.E. Van Der Ploeg, R.W. DeKorte, E.C. Kooyman, *J. Catalysis* **10** 52 (1968)
- 岡野正義, 荒谷孝昭, 第15回 TEAC 発表 (1971)
- H.L. Finkbeiner, J.B. Bush, Jr., *Ger. Offen* 1,933,683 (1970)
- J.B. Bush, Jr., H.L. Finkbeiner, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 1903 (1968)
- E.I. Heiba, R.M. Dessau, W.J. Koehl, Jr., *ibid.* **90** 5905 (1968)
- E.I. Heiba, R.M. Dessau, W.J. Koehl, Jr., *ibid.* **90** 2706 (1968)
- M. Okano, T. Aratani, *Mem. Fac. Gen. Ed. Hiroshima Univ. III*, **1** 31 (1967)
- M. Okano, T. Aratani, *J. Sci. Hiroshima Univ. A-II* **33** 71 (1969)
- 岡野正義, 第14回 TEAC 発表 (1970)
- 岡野正義, 有機化学反応機構討論会発表 (1970)
- E.I. Heiba, R.M. Dessau, *J. Am. Chem. Soc.* **93** 524 (1971)
- M.G. Vinogradov, S.P. Ve Cenchikov, C.I. Nikishin, *Chem. Abst.* **75** 5162 (1971)
- S.A. Zonis, Yu.K. Kornilova, *ibid.* **45** 10196 (1951)
- S.A. Zonis, V.M. Lebedeva, *ibid.* **55** 25740 (1961)
- S.A. Zonis, *ibid.* **45** 10196 (1951)
- S.A. Zonis, *ibid.* **49** 8207 (1955)
- S.A. Zonis, V.W. Levedeva, *ibid.* **55** 25853 (1961)
- K. Kurosawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42** 1456 (1969)
- A.Y. Drummond, W.A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1953** 435
- A.Y. Drummond, W.A. Waters, *ibid.* **1953** 2836
- A.Y. Drummond, W.A. Waters, *ibid.* **1953** 3119
- P. Levesley, W.A. Waters, A.N. Wright, *ibid.* **1956** 840
- P. Levesley, W.A. Waters, *ibid.* **1955** 217
- A.Y. Drummond, W.A. Waters, *ibid.* **1955** 497
- H. Land, W.A. Waters, *ibid.* **1957** 4312
- H. Land, W.A. Waters, *ibid.* **1958** 2129
- M.S. Venkatachalapathy, R. Ramaswamy, H.V. K. Udupa, *Chem. Abst.* **54** 22461 (1961)
- T.J. Kemp, W.A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1964** 339
- T.J. Kemp, W.A. Waters, *ibid.* **1964** 1192
- T.J. Kemp, W.A. Waters, *ibid.* **1964** 1489
- M. AijazBeg, FirozAhmad, *Chem. Abst.* **68** 77407 (1968)
- K.K. Banerji, P. Nath, G.V. Bakore, *Bull. Chem. Soc. Japan* **43** 2027 (1970)
- P. Nath, K.K. Banerji, *Chem. Abst.* **73** 98226 (1970)
- K.K. Banerji, P. Nath, G.V. Bakore, *ibid.* **75** 4984 (1971)
- 庄野利之, 山野井邦彦, 松下隆之, 新良宏一郎, 工化 **70** 2062 (1967)
- M.J.S. Dewar, T. Nakaya, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 7134 (1968)
- T. Nakaya, H. Arabori, M. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **43** 1888 (1970)
- C.F. Wells, C. Barnes, *J. Chem. Soc. (A)* **1971** 1405
- C.F. Wells, C. Barnes, *ibid.* **1971** 430
- 神谷佳男, 有合化 **26** 957 (1968)
- 御園生晃, 大勝靖一, 幸田清一郎, *ibid.* **26** 975 (1968)
- W.A. Waters, J.S. Littler, "Oxidation in Organic Chemistry" Part A p. 185 (1965) Academic