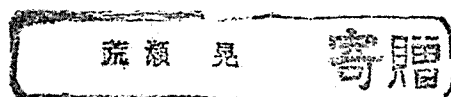


オルガノボランに関する合成化学的研究

(主として α -オレフィンの合成と
 α , β -不飽和カルボニル化合物に対する
付加反応)

昭和47年1月

荒瀬 晃



目 次

序 章	緒 言	1
0・1	オルガノボランの化学の発展	1
0・2	ジボラン	9
0・3	ハイドロボレーション試薬	11
	文 献	12
第 1 編	熱反応による α -オレフィンの合成 と溶媒の挙動に関する研究	16
第 1 章	本研究の基礎となる理論および予備 的実験	16
1・1	ハイドロボレーション反応の立体特 異性と配向性	16
1・2	ジボランのテトラヒドロフラン溶液 の調製	19
1・3	ジボランのテトラヒドロフラン溶液 の標定と保存	23
1・4	エチレンおよびプロピレン等の低級 オレフィンのハイドロボレーション	25
1・5	液状オレフィンのハイドロボレーシ ョン	28
1・6	混合アルキルボランの合成	31
1・7	総 括	35
	文 献	35

第 2 章	ハイドロボレーションを利用した 2-ペンテンから 1-ペンテンへの異性化反応	37
2・1	実験の方針と概要	37
2・2	実験結果と考察	38
2・2・1	プロピレンのハイドロボレーション	40
2・2・2	トリプロピルボランによる 2-ペンテンのハイドロボレーションおよびトリ-2, (3)-ペンチルボランの熱異性化	40
2・2・3	ペンチルボランのプロピレンによる交換反応	42
2・2・4	トリ-1-ペンチルボランと種々のオレフィンとの交換反応	44
2・3	実験	50
2・3・1	試薬	50
2・3・2	プロピレンのハイドロボレーション	51
2・3・3	2-ペンテンのプロピルボランによるハイドロボレーション	52
2・3・4	ペンチルボラン混合物から 1-ペンチルボランへの異性化	53
2・3・5	1-ペンチルボランのオレフィン類による交換反応	54
2・3・6	ダイグライム中でのペンテンの異性化	54

2・3・7	プロピルボラン存在下の2-ペンテンの異性化	55
2・4	総括	55
	文献	57
第 3 章	アルキルボランの異性化反応における溶媒の影響	58
3・1	実験の方針と概要	58
3・2	結果と考察	59
3・2・1	ダイグライム中および無溶媒下の熱安定性	59
3・2・2	種々の溶媒中での異性化反応	65
3・2・3	同系統の溶媒の比較	70
3・3	実験	75
3・3・1	溶媒	75
3・3・2	トリ-1-ペンチルボランの合成	75
3・3・3	トリ-2, (3)-ペンチルボランの合成	76
3・3・4	トリ-1-ペンチルボランの熱安定性	77
3・3・5	トリ-2, (3)-ペンチルボランの熱安定性	78
3・3・6	種々の溶媒中の異性化反応	78
3・4	総括	79
	文献	80

第 4 章	ハイドロボレーション反応を利用した長鎖内部オレフィンの α -オレフィンへの異性化	82
4・1	実験の方針と概要	82
4・2	結果と考察	84
4・2・1	熱異性化反応	84
4・2・2	長鎖アルキルボランの低級オレフィンによるアルキル基交換反応	86
4・2・3	長鎖オレフィンと低級アルキルボランとのアルキル基交換反応	89
4・2・4	ドデシルボランのアルキル基交換反応に対する考察	91
4・3	実験	94
4・3・1	試薬	94
4・3・2	ハイドロボレーション, 異性化反応および交換反応	95
4・4	総括	97
	文献	98
第 5 章	アルキルボランのジメチルスルホキシドによる分解反応	99
5・1	実験の方針と概要	99
5・2	結果と考察	100
5・2・1	トリシクロヘキシルボランの反応	100
5・2・2	直鎖オレフィンから得られるトリ	

	アルキルボランの反応	103
5・2・3	トリ-2, (3)-ペンチルボラン の分解生成物	105
5・2・4	末端アルキル-B結合と内部アルキ ル-B結合の反応性の比較	107
5・2・5	ジメチルスルホキシドに関する検討 および反応機構について	108
5・3	実験	114
5・3・1	試薬	114
5・3・2	トリシクロヘキシルボランの反応	115
5・3・3	トリ-1-ペンチルボランおよびト リ-2, (3)-ペンチルボランの 反応	116
5・3・4	ジシアミル-1-ペンチルボランの 合成と反応	117
5・3・5	ジシアミルボランおよびトリシアミ ルボランの合成と反応	118
5・4	総括	119
	文献	120
第6章	トリアルキルボランの極性化合物存 在下での熱分解反応	122
6・1	実験の方針と概要	122
6・2	結果と考察	122
6・2・1	段階的分解	122

6・2・2	混合トリアルキルボランの分解反応	128
6・2・3	混合トリアルキルボランの分析法と しての利用	130
6・3	実験	137
6・3・1	試薬	137
6・3・2	トリ-1-ペンチルボラン, トリ- 2, (3)-ペンチルボランおよびト リ-1-ヘプチルボランの反応	138
6・3・3	トリシクロヘキシルボランの反応	139
6・3・4	ジシアミル-1-ペンチルボランお よびジ-2-メチルシクロヘキシル -1-ペンチルボランの反応	139
6・3・5	アルキル基交換反応に対する検討	140
6・3・6	トリスチリルボランの反応	141
6・3・7	ガスクロマトグラフィーの条件	142
6・4	総括	144
	文献	144
第2編	オルガノボランと α , β -不飽和カ ルボニル化合物との反応	146
第7章	メチルビニルケトンおよびその誘導 体とオルガノボランの反応	146
7・1	実験の方針と概要	146
7・2	結果と考察	147
7・2・1	メチルビニルケトンと種々のオルガ	

	ノボランとの反応	147
7・2・2	イソプロペニルメチルケトンとオル ガノボランの反応	151
7・2・3	エチリデンアセトンとオルガノボラ ンの反応	153
7・2・4	メチルビニルケトンとイソプロペニ ルメチルケトンの反応性の比較	155
7・2・5	総括	158
7・3	実験	158
7・3・1	試薬	158
7・3・2	イソプロペニルメチルケトンの合成	159
7・3・3	エチリデンアセトンの合成	160
7・3・4	テトラヒドロアセトフェノンの合成	161
7・3・5	トリプロピルボランとメチルビニル ケトンの反応	162
7・3・6	スチレンのハイドロボレーションお よびスチリルボランとメチルビニル ケトンとの反応	163
7・3・7	種々のオルガノボランとメチルビニ ルケトンの反応	164
7・3・8	イソプロペニルメチルケトンとオル ガノボランの反応	165
7・3・9	エチリデンアセトンとオルガノボラ ンの反応	167
7・4	総括	168

第 8 章	α , β - 不飽和カルボニル化合物と オルガノボランの反応におけるガル ビノキシルの効果	171
8・1	実験の方針と概要	171
8・2	結果と考察	171
8・3	実 験	174
8・4	総 括	174
	文 献	175
第 9 章	トリアルキルボランと α , β - 不飽 和カルボニル化合物の反応における 酸素効果	176
9・1	実験の方針と概要	176
9・2	結果と考察	177
9・2・1	酸素の影響	177
9・2・2	クロトンアルデヒドとトリシクロヘ キシルボランの反応における酸素効 果	179
9・2・3	ジアルキルボリン酸の反応	181
9・2・4	既存酸素の影響	185
9・2・5	モノアルキルボロン酸の反応	186
9・2・6	二番目のアルキル基の反応と副反応	186
9・3	実 験	190
9・3・1	試 薬	190

9・3・2	ハイドロボレーション	191
9・3・3	ジシアミルボリン酸の合成	191
9・3・4	モノテキシルボロン酸の合成	191
9・3・5	反 応	192
9・3・6	反応生成物	193
9・4	総 括	195
	文 献	196
第 10 章	トリアルキルボランと α , β -不飽和カルボニル化合物の反応における Fenton 試薬の効果	198
10・1	実験の方針と概要	198
10・2	結果と考察	199
10・2・1	クロトンアルデヒドとトリシクロヘキシルボランの反応における Fenton 試薬の効果	199
10・2・2	種々の条件下におけるトリシクロヘキシルボランの反応	200
10・2・3	アクロレンとトリシクロヘキシルボランの反応における Fenton 試薬の効果	204
10・2・4	メチルビニルケトンとトリシクロヘキシルボランの反応における Fenton 試薬の効果	205
10・3	実 験	208

10・3・1	試 薬	208
10・3・2	Fenton 試薬の調製	208
10・3・3	トリシクロヘキシルボランの合成と そのクロトンアルデヒドとの反応	208
10・3・4	アクロレンおよびメチルビニルケト ンのトリシクロヘキシルボランとの 反応	209
10・4	総 括	209
	文 献	210
第 11 章	環状 α , β -不飽和カルボニル化合 物とトリアルキルボランの反応	212
11・1	実験の方針と概要	212
11・2	結果と考察	212
11・2・1	カルボンの反応	213
11・2・2	ペリルアルデヒドの反応	221
11・2・3	フルフラールおよびシナムアルデ ヒドの反応	221
11・3	実 験	227
11・3・1	機 器	227
11・3・2	試 薬	228
11・3・3	カルボンとトリエチルボランの反応	229
11・3・4	カルボンとトリプロピルボランの反 応	230
11・3・5	カルボンとトリシクロヘキシルボラ	

	ンの反応	230
11・3・6	ペリルアルデヒドとトリプロピルボ ランの反応	232
11・3・7	ペリルアルデヒドとトリシクロヘキ シルボランの反応	232
11・3・8	シンナムアルデヒドおよびフルフラ ールの反応	233
11・3・9	Ⅲ _a とⅢ _b の混合物のエピメリ化反応	233
11・3・10	Ⅸ _a とⅨ _b の混合物のエピメリ化反応	234
11・3・11	5-メチル-2-シクロヘキセノン の合成	234
11・3・12	5-メチル-2-シクロヘキセノン とヨウ化メチルマグネシウムとの反 応	234
11・3・13	5-メチル-2-シクロヘキセノン とトリメチルボランの反応	235
11・4	総括	237
	文献	238
	本論文の総括	240
	後記と謝辞	248

序 章 緒 言

0・1 オルガノボランの化学の発展

オルガノボランは 1859 年に有機金属化学の父とも言われている Frankland¹⁾ によって、ジアルキル亜鉛とホウ酸エステルとから始めて合成された。その後オルガノボランを得ようとする種々の試みがなされて来たが、その多くは有機金属化合物にホウ酸エステルを反応させるか、あるいは現在でもよく用いられる方法であるがグリニヤ試薬に三フッ化ホウ素と反応させる方法であった。

脂肪族オルガノボランは、極性が非常に小さく、その物理的性質は対応する脂肪族化合物に似て居り、その化学的性質は酸素に対して極めて強い反応性と有する他は、他の多くの有機金属化合物に比較して安定であり²⁾、中性の水に対しても可成り安定である³⁾。そのために他の類似した有機金属化合物、例えばグリニヤ試薬、あるいはアルキルアルミニウム等に比較して有機合成への応用が余りなされて居らず、従って工業的な利用も遅れていた。

近年オルガノボランの合成法が開発されるに従って、多くの研究者がその化学的性質の解明、あるいはそれと利用する合成反応の研究を行なうようにな

った。

現在オルガノボランの合成法として最もよく用いられているハイドロボレーションはオレフィンと原料とする方法である。簡単なオレフィンは石油分解中間製品として安価に供給され、また天然に存在する不飽和テルペン類化合物でその利用と待たれているものも多い。著者はオレフィンの利用という見地からオルガノボランと利用する有機合成反応を検討した。

オルガノボランの特性として第一にあげられるのは、他の有機金属化合物に比較して炭素とホウ素の原子間の電気陰性度の差が小さいことである。表0-1に種々の結合について電気陰性度の差から求めたパーセントイオン性⁴⁾を示したが、C-B結合のイオン性は非常に小さい。また表0-2には種々の

表0-1. 炭素-金属結合間の電気陰性度の差とイオン性

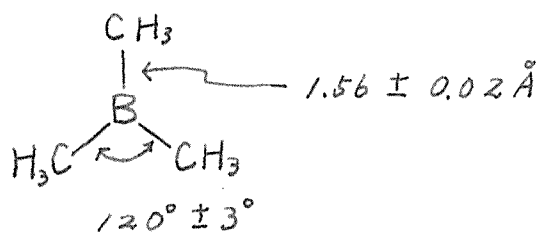
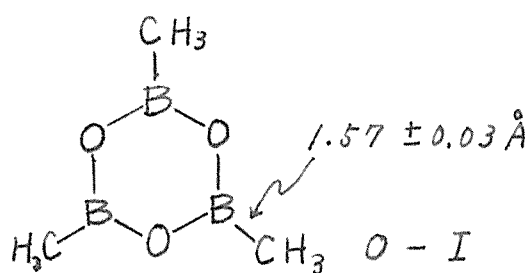
結合 $A^{\delta-}-B^{\delta+}$	$\chi_A-\chi_B$	イオン性(%)
C—Li	1.5	43
C—Na	1.4	39
C—Mg	1.3	34
C—Al	1.0	22
C—Si	0.7	12
C—B	0.5	6

金属と炭素の結合の結合解離エネルギー⁵⁾を示したが、C-B結合のそれはC-H結合、C-C結合のそれに近い値である。

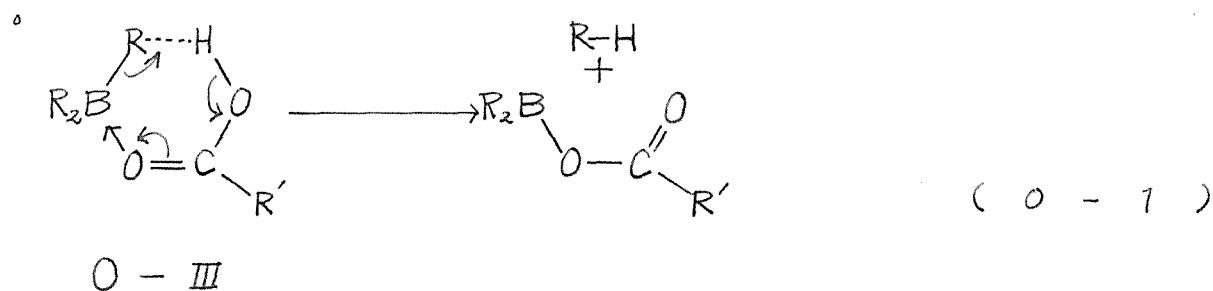
表0-2. 炭素-金属結合の結合解離エネルギー

結 合	結合エネルギー (Kcal/mol)	化 合 物
Zn-C	40	(CH ₃) ₂ Zn
Cd-C	32	(CH ₃) ₂ Cd
Hg-C	27	(CH ₃) ₂ Hg
B-C	89	(CH ₃) ₃ B
Si-C	75	(CH ₃) ₄ Si
Sn-C	54	(C ₂ H ₅) ₄ Sn
As-C	48	(CH ₃) ₃ As
Sb-C	47	(CH ₃) ₃ Sb
Bi-C	31	(CH ₃) ₃ Bi
Se-C	58	(C ₂ H ₅) ₂ Se
Al-C	61	(CH ₃) ₃ Al

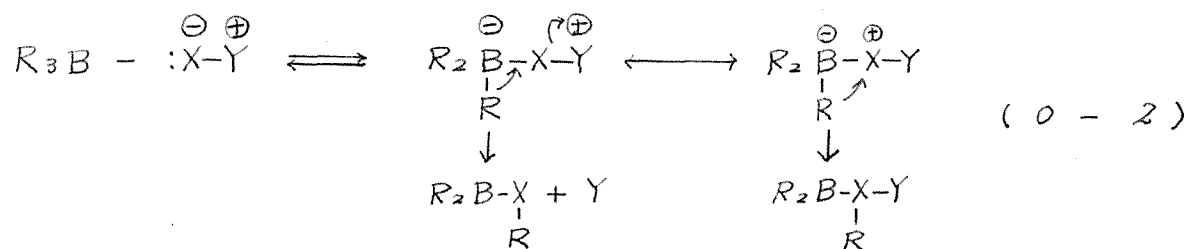
第二には、C-B結合の原子間距離がC-C結合のそれ(1.54 Å)に非常に近いことである。下にメチルボロキシンの⁶⁾およびトリメチルボラン⁷⁾を例示した。この性質もオルガノボランの反応に影響を与えるもので、例えばオルガノボランは無機酸に対



してはほとんど反応性を示さないがカルボン酸とは容易に反応する⁸⁾。Dessyら⁸⁾は δ -ヒドロキシキノリンとこれと同じpHを有するフェノールーピリジン混合物のトリプロピルボランに対する反応を比較し、前者では分解反応が起るにも拘らず後者では全く反応が起らないことを認め、この反応においては(0-Ⅲ)のような擬六員環の遷移状態をとり得るような立体配置が重要であることを明らかにしている。

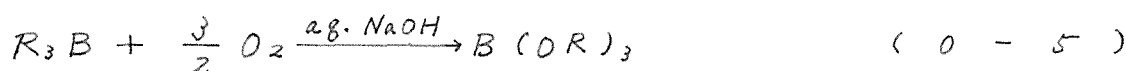


第三は、第三族元素に共通的な性質で、この族の元素は空のp軌道を持っているため親核試薬によって容易に攻撃を受けることである。この場合には(0-2)式に示されるようなアルキル基の転位が起る。

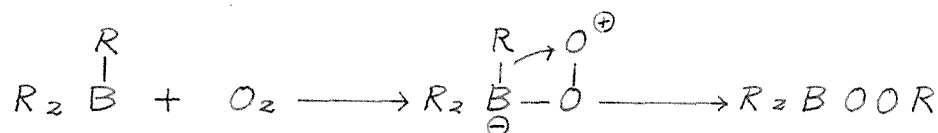


オルガノボランは他の有機金属化合物に比較して一般に反応性は小さいが、酸素による酸化は容易に受ける。水分が存在すると1個のアルキル基が、水

分が存在しないときは2個のアルキル基が⁹⁾、またアルカリ水溶液中では3個のアルキル基が¹⁰⁾酸化されることが報告されている。この酸化の機構につい

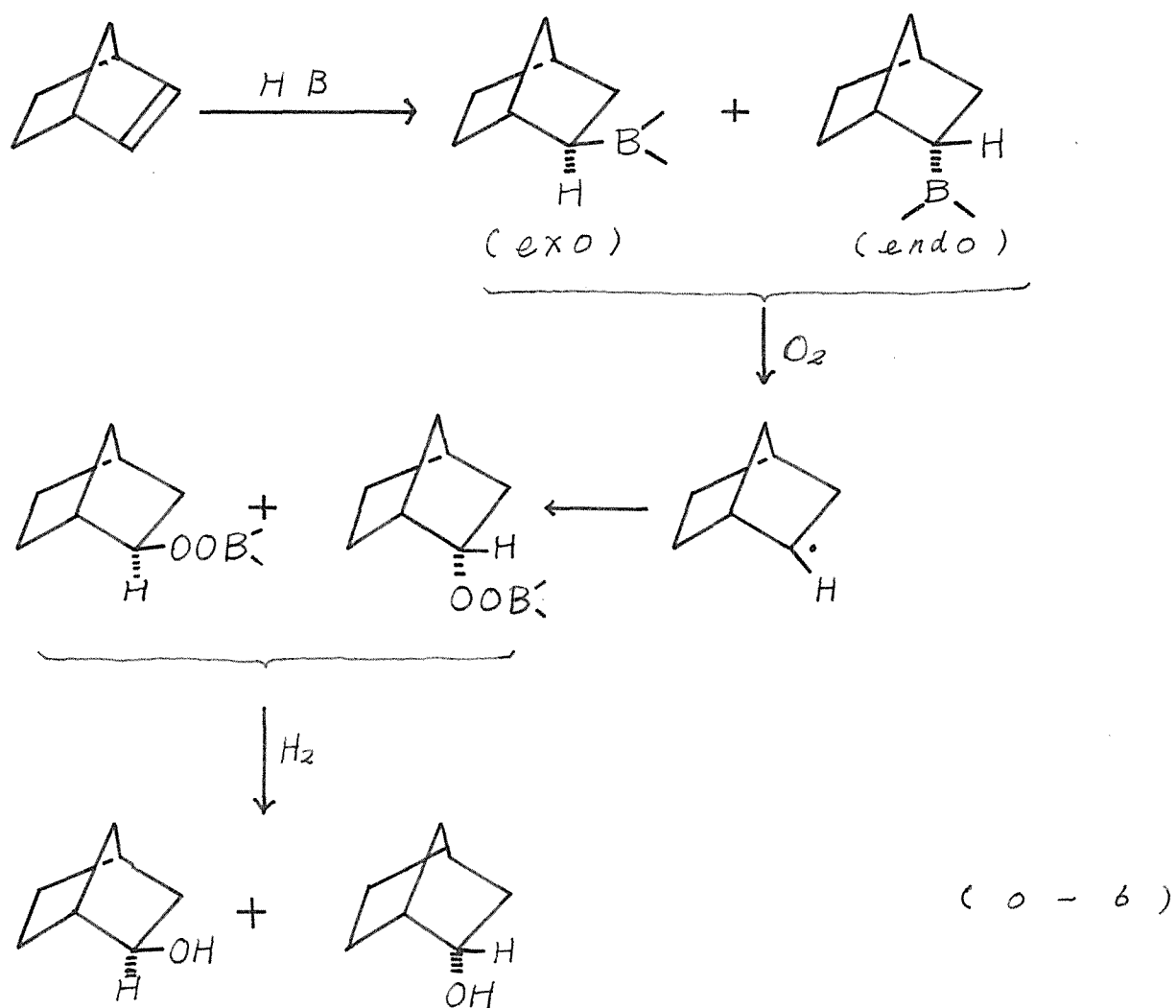


ては、はじめ(0-6)式のような配位機構が考えられていた¹¹⁾が、最近ではラジカル機構で進行すると考えられるようになった^{12)~17)}。

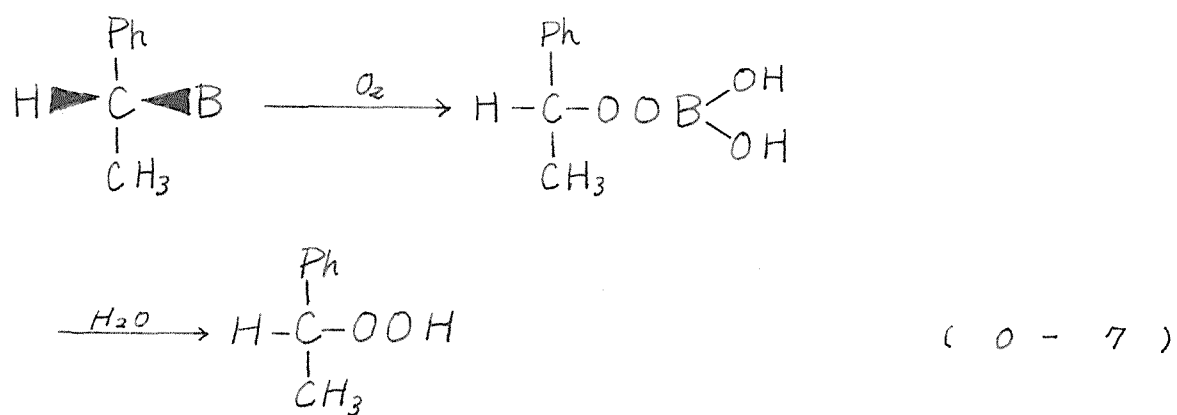


Davies¹⁴⁾は、ノルボルネンエハイドロボレーションして得られる二種類のオルガノボランと、これらの混合比を変えた混合物A(exo:endo=99.2:0.8)、B(66:34)およびC(14:86)をつくり、これらを酸素酸化して得られた酸化物を水添して、いずれの場合にも76:24の比のexoとendoのアルコール体が生成すること、および強力なラジカル捕捉剤であるカルビノキシルを添加すると反応が抑制されることなどから、オルガノボランの酸素による酸化は

ラジカル反応であろうと推論している。また Davies



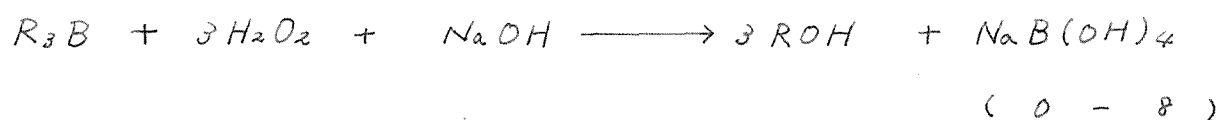
ら¹⁶⁾は、光学活性な1-フェニルエチルホウ酸の酸化でラセミ体が生成することと報告している



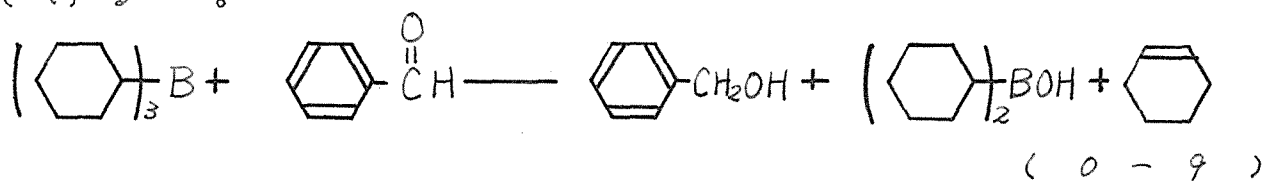
この事実からもラジカル機構で進行するものと考えられる。

著者ら¹⁸⁾は、トリアルキルボランと α , β -不飽和カルボニル化合物の反応がラジカル機構で進行することと明らかにしたが、この反応における酸素の添加効果については第9章において検討する。

オルガノボランはアルカリの存在下で過酸化水素分解を受け、ほぼ定量的にアルコール体を生成する。この反応は立体保持で進行するので¹⁹⁾、オルガノボランの分析の一方法でもある。

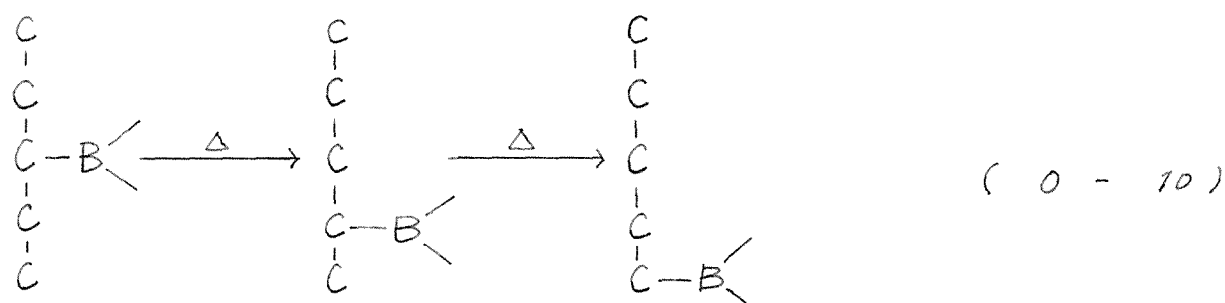


アルデヒドはトリアルキルボランの存在下で加熱すると、カルボニル基が還元され、一方トリアルキルボランからはオレフィンが生成することが知られている²⁰⁾。



著者らは²¹⁾、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アセトフェノン、ベンズアルデヒド、フルフラール等の極性溶媒の存在下の種々のトリアルキルボランの分解反応について検討したが、これについては第5章および第6章に記す。

トリアルキルボランは加熱下において、他の有機金属化合物と異なった化学的性質を示す。その第一は熱異性化反応である。炭素鎖の内部にホウ素原子が位置するトリアルキルボランでは、これを加熱することにより熱力学的安定化の方向とは逆に立体障害の少ない末端炭素原子にホウ素原子が移動する。こ



の場合ハイドライドの存在で著しく異性化反応が促進される²²⁾。第二はオレフィンの存在下トリアルキルボランを加熱した場合に起るアルキル基交換反応である。この場合既存のアルキル基がオレフィンとなって遊離し、 α -オレフィンはホウ素原子と結合してアルキルボランとなる²³⁾。著者らは、異性化反応と交換反応と利用する α -オレフィンの合成²⁴⁾および異性化反応における溶媒の影響²⁵⁾について検討したがこれらについては第2章、第3章および第4章に記す。

その他これらの研究の延長として、酸素存在下でアセチルアセチレンはトリアルキルボランと反応して α , β -不飽和ケトンと生成する²⁶⁾ことが認められ

ている。

0・2 ジボラン

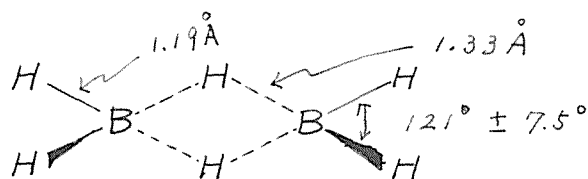
本研究においては、主としてオレフィンとジボランとからハイドロボレーション反応によってオルガノボランを合成した。そこでまずハイドロボレーションに関する既往の研究を紹介し、つぎに著者が行なったハイドロボレーションの結果について述べる。

今世紀前半は、ジボランはそれ自身を研究の対象とする場合にのみ合成されていた時期で、当時合成法としては二三報告があるが有機化合物合成法に利用し得るものはなかった。その後 Schlesinger ら²⁷⁾は、三フッ化ホウ素のエーテル化物がエーテル中で水素化リチウムと容易に反応してジボランが生成することと認めた。その後 Schlesinger 一門による研究が積み重ねられて来たが、Brown ら²⁸⁾はダイグライム（ジエチレングリコールジメチルエーテル，DG と略記する）を溶媒とすると水素化ナトリウムからモジボランが容易に得られることを見出した。またこの反応で生成する水素化ホウ素ナトリウムを原料とする場合には一層容易にジボランが生成することも見出された。かくしてジボランを合成原料としての規模で調

製することが可能となった。

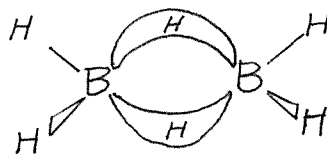
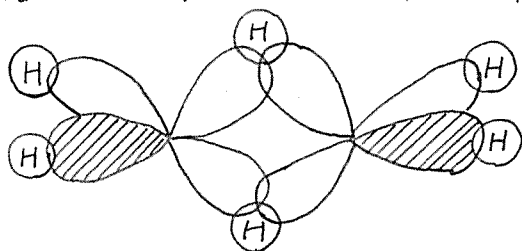


ホウ素原子の電子配置は $1s^2 2s^2 2p^1$ でその共有結合化合物の簡単なもの、例えば BF_3 , BCl_3 は平面構造であって、ホウ素原子は sp^2 混成軌道を使用していることが電子線回折によって明らかにされている²⁹⁾。普通ボランは BH_3 のような単量体でなく、 B_2H_6 のような二量体、すなわちジボランの形で存在している。この二量体の構造については Hedberg ら³⁰⁾ によって下のような橋かけ構造であることが認められている。



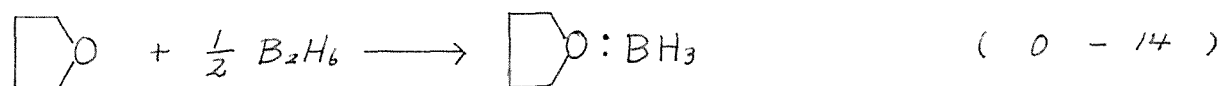
Pauling の電

気陰性度の値は、 $B = 2.0$, $H = 2.1$ であって $B-H$ 結合の双極子能率は非常に小さい。ジボランの内側の水素の電子状態については諸説があるが、現在ではいわゆる“バナナ軌道”であるとされている³¹⁾。



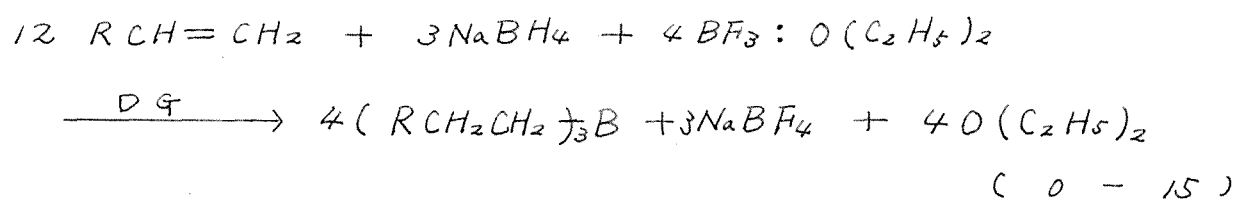
すなわち一つのホウ素原子が内側に二つの軌道と有するが、これらに対して1個の電子が存在する。

ジボランは融点 -165° 、沸点 -92° で強い臭気と有する無色の気体である。強い配位能力と有するルイス塩基とは単量体の状態で1:1の可成り安定な錯合体を形成する³²⁾。ジボランのテトラヒドロフラン (THF と略記する) 溶液においても単量体として存在することが知られている³³⁾



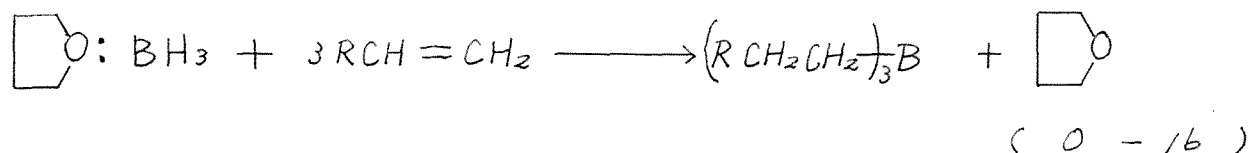
0・3 ハイドロボレーション試薬

水素化ホウ素ナトリウムがダイグライム中で三フッ化ホウ素と反応してジボランを生成することは先に述べた。Brown ら³⁴⁾はこの系にオレフィンが存在すると容易にオルガノボランが生成することを見出した。



現在ハイドロボレーション反応の手法としては、上述したいわゆる内部法と、(O-13) 式等の反応で発生するジボランをTHF中に導き溶液としてお

き、この溶液をオレフィンと反応させる外部法とがよく用いられている。本研究に当ってはほとんど外部法を用いた。



その他水素化リチウムアルミニウム³⁵⁾、水素化リチウムホウ素³⁶⁾および水素化ナトリウム³⁷⁾にエフツ化ホウ素をオレフィンの存在下で反応させる方法が報告されている。またアミンボランによるハイドロボレーション³⁸⁾も報告されている。

文 献

- 1) a) E. Frankland, B.F. Duppá., Proc. Roy. Soc. (London), 10, 568 (1862).
 b) E. Frankland, J. Chem. Soc., 15, 363 (1862).
 c) E. Frankland, Proc. Roy. Soc. (London), 12, 123 (1863).
- 2) H. Gilman, K.E. Marple, Rec. trav. Chim., 55, 76, 133 (1963).
- 3) J.B. Honeycutt Jr., J.M. Riddle, J. Am. Chem. Soc., 81, 2593 (1936).
- 4) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bonds",

Cornell Univ. Press, New York (1960) p. 98.

- 5) T.L. Cottrell, "The Strength of Chemical Bond" 2nd ed., Academic Press, New York (1958).
- 6) S.H. Bauer, J.Y. Beach, J. Am. Chem. Soc., 63, 1934 (1941).
- 7) H.A. Levy, L.O. Brockway, J. Am. Chem. Soc., 59, 2085 (1937).
- 8) L.H. Topcer, R.E. Dessy, S.I.E. Green, J. Am. Chem. Soc., 87, 1236 (1965).
- 9) J.R. Johnson, M.G. VanCampen, J. Am. Chem. Soc., 60, 121 (1938).
- 10) H.C. Brown, M.M. Midland, G.W. Kabalka, J. Am. Chem. Soc., 93, 1024 (1971).
- 11) a) L. Parts, J.T. Miller, Inorg. Chem. 3, 1483 (1964).
 b) A.G. Davies, "Organic Peroxides", Butterworth, (London) (1961).
- 12) A.G. Allies, P.B. Brindley, Chem. Ind. (London) 319 (1964).
- 13) S.B. Mirviss, J. Org. Chem., 32, 1713 (1967).
- 14) A.G. Davies, B.P. Roberts, J. Chem. Soc., (B), 17 (1967).
- 15) L. Parts, J.T. Miller, Jr., U.S. Cleaning house Fed. Sci. Tech. Information, 1967, A.D 66, 1345; Chem. Abstr. 69, 27469 (1968).
- 16) A.G. Davies, B.P. Roberts, J. Chem. Soc., (B) 311 (1969).
- 17) D.J. Pasto, S.K. Arora, J. Chow, Tetrahedron, 25, 1571 (1969).
- 18) G.W. Kabalka, H.C. Brown, A. Suzuki, S. Honma, A. Arase

- M. Itoh, J. Am. Chem. Soc., 92, 710 (1970).
- 19) H.C. Brown, "Hydroboration", W.A. Benjamin Inc., New York (1962) Ch. 8.
- 20) a) H. Meerwein, G. Hinz, H. Mayart, H. Sbnke, J. Prakt. Chem., 147, 226 (1936).
- b) 大串恒夫, 真鍋修, 檜山八郎, 吉田善一, 工化誌, 72, 1702, 1707 (1969).
- 21) a) 荒瀬晃, 増田弦, 伊藤昌明, 伊藤光臣, 鈴木章, 工化誌, 74, 134 (1971).
- b) 荒瀬晃, 増田弦, 伊藤昌明, 伊藤光臣, 鈴木章 日化誌 印刷中.
- 22) H.C. Brown, B.C. Subba Rao, J. Am. Chem. Soc., 81, 6436 (1959).
- 23) a) R. Köster, Angew. Chem., 68, 2831 (1956).
- b) R. Köster, Ann., 518, 31 (1958).
- c) H.C. Brown, B.C. Subba Rao, J. Org. Chem., 22, ¹¹³⁶ (1957).
- 24) 伊藤光臣, 荒瀬晃, 鈴木敬二, 鈴木章, 工化誌 71, 1653 (1968).
- 25) 荒瀬晃, 木原國男, 増田弦, 伊藤光臣, 鈴木章, 工化誌 73, 1155 (1970).
- 26) 野沢清一, 北大工学部 学位論文, 1970年, 第8章.
- 27) H.I. Schlesinger, H.C. Brown, J.R. Gilbreath, J.T. Katz, J. Am. Chem. Soc., 75, 195 (1953).
- 28) H.C. Brown, P.A. Tierney, J. Am. Chem. Soc., 80, 1552 (1958).

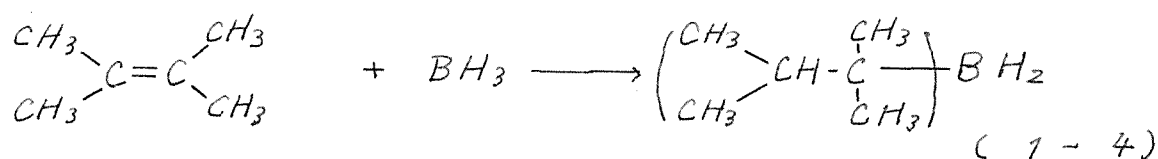
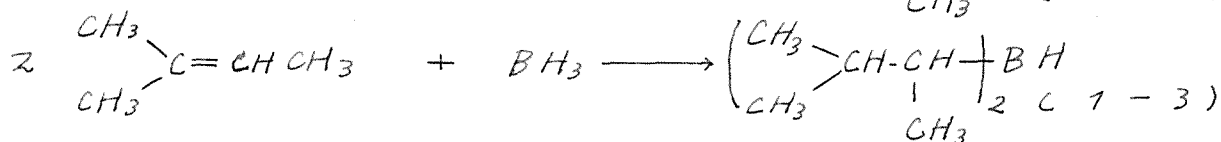
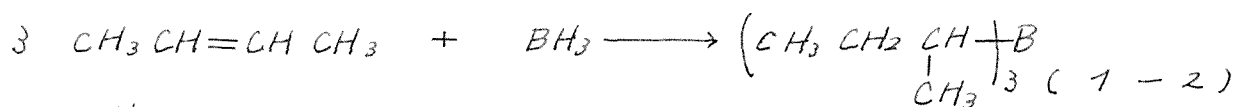
- 29) H. A. Levy, L. O. Brockway, J. Am. Chem. Soc., 59, 2085 (1937).
- 30) K. Hedberg, V. Schomaker, J. Am. Chem. Soc., 73, 1482 (1951).
- 31) R. P. Bell, H. J. Emelius, Quart. Rev. (London), 2, 132 (1948).
- 32) a) H. C. Longuet, J. Chim. Phys., 46, 268 (1949).
 b) H. I. Schlesinger - A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc., 62, 290 (1938).
- 33) H. C. Brown, H. I. Schlesinger, Z. Carbon., J. Am. Chem. Soc., 64, 325 (1942).
- 34) H. C. Brown, B. C. Subba Rao, J. Org. Chem., 22, 1136 (1957).
- 35) S. Wolfe, M. Nassin, Y. Mazar, F. Sondheimer, J. Org. Chem. 24, 1034 (1959).
- 36) J. R. Elliot, E. M. Boldeback, G. F. Roedel, J. Am. Chem. Soc., 74, 5047 (1952).
- 37) a) H. C. Brown, P. A. Tierney, J. Am. Chem. Soc., 80, 1552 (1958).
 b) H. I. Schlesinger, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 75, 186 (1953).
- 38) R. Köster, K. Ziegler, Angew. Chem., 69, 94 (1957).

第 1 編 熱反応による α -オレフィンの合成と溶媒の挙動に関する研究

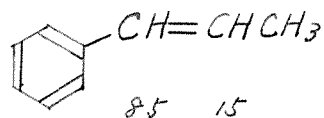
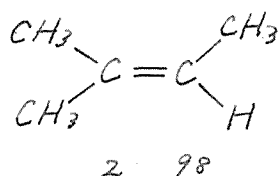
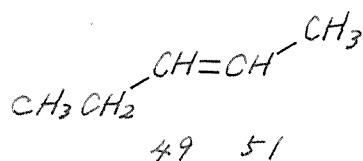
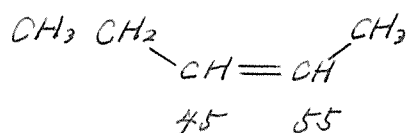
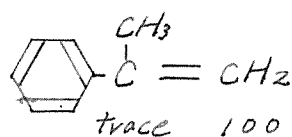
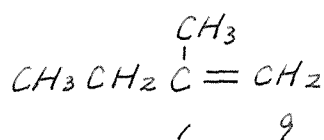
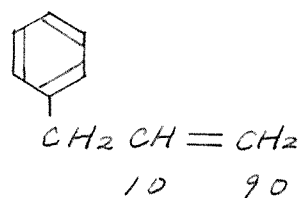
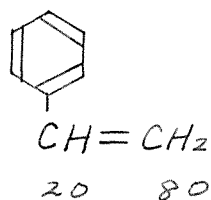
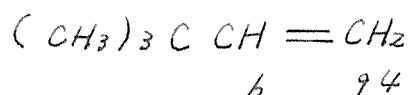
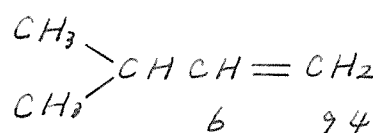
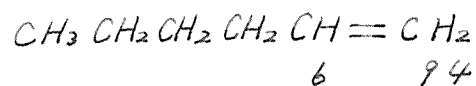
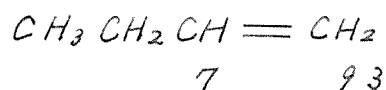
第 1 章 本研究の基礎となる理論および予備的実験

1 : 1 ハイドロボレーション反応の立体特異性と配向性

ハイドロボレーションは、立体障害が小さい末端オレフィンや直鎖状の内部オレフィンではトリアルキルボランの段階まで進行する(1-1)、(1-2)が、立体障害が大きいオレフィンでは障害の大きさの程度によって反応の進行の様子が異なり、ジアルキルボラン(1-3)やモノアルキルボラン(1-4)の段階で反応が停止してしまう場合¹⁾がある。

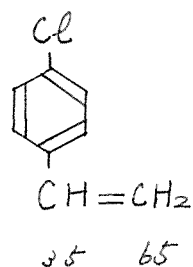
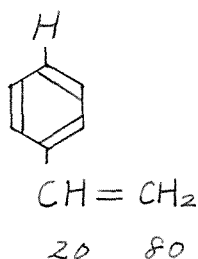
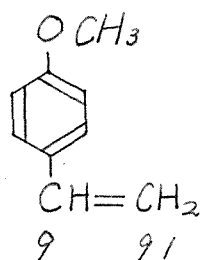


これらの例で示されるようにこの反応はホウ素原子が炭素-炭素二重結合の立体障害の少ない方に付加するが、付加の傾向はオレフィンの立体障害の程度によつて若干の差異がある。以下に代表例を示す。なお二重結合の下に記した値はホウ素原子が付加する際の比率である。

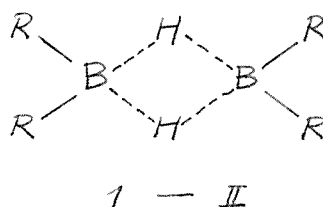
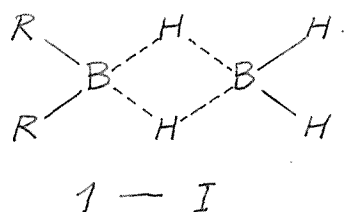


この反応はいわゆる Anti-Markownikoff 則に起る

。



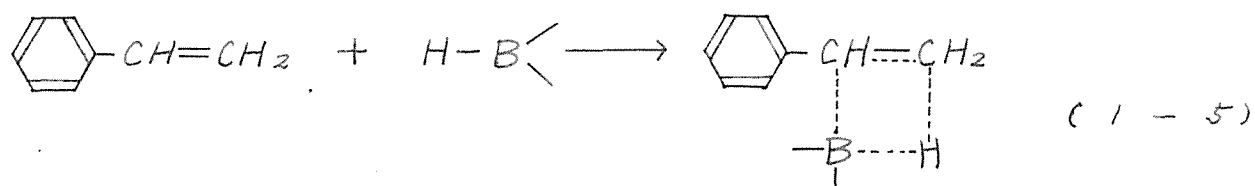
この事実の説明としては、第一には立体障害による効果が考えられる。ボランが二量体、 B_2H_6 としてオレフィンを攻撃する場合には、それ自身、または中間に生成すると考えられる I-I や I-II の立体障害が大きいためと考えられている²⁾。



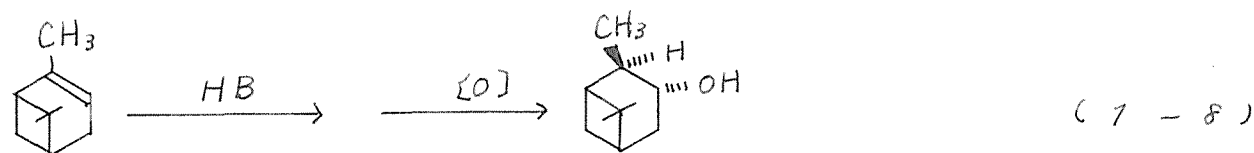
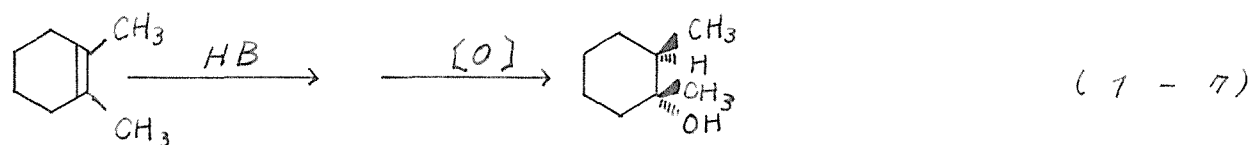
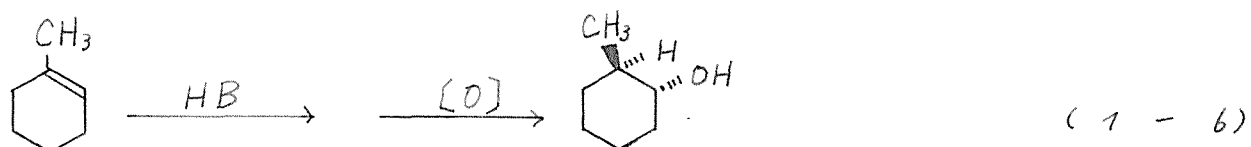
第二には電子的な効果が考えられる。p-置換スチレン誘導体のハイドロボレーションの研究では、それらの α 付加および β 付加について $\log \beta/\alpha$ と Brown-Okamoto の ρ^+ がよい直線関係にあることが知られているので電子的な効果が果す役割も大きいと考えられる。

これらの事実から Brown らは反応機構をつぎのように考えている。すなわちオレフィンの二重結合の π 電子に対してホウ素原子がより立体障害が少ない

側から、ハイドライド性と有する水素原子が反対側から接近すると言う四中心型の反応機構を提案している。この提案はハイドロボレーションによってcis付加生成物が生成すると言う事実からも支持される。



以下にcis付加の例を示す。

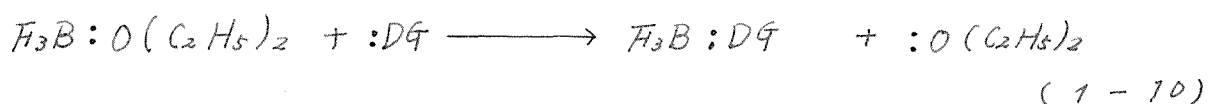
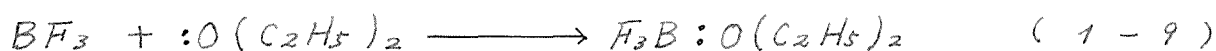


1・2 ジボランのテトラヒドロフラン溶液の調製

本研究においては、ジボランを予めTHF溶液にしておき、これにオレフィンを加えてハイドロボレ

ーションを行なう外部法を専ら用いた。以下にこの溶液の調製法を記す。

まず金属ナトリウムで乾燥したエチルエーテルに三フッ化ホウ素ガス^{*1}を氷冷下、徐々に吹き込んで三フッ化ホウ素のエーテル化物を得た。この場合は γ の吸収量になるまでは完全な吸収があり、飽和以後は系外へ三フッ化ホウ素の放出が起り空气中で白煙を生じるのでその終点は容易に判る。反応の一例を示すと、エチルエーテル 740g (10 mol) に対して三フッ化ホウ素 750g (10.5 mol) が吸収された。この付加物を減圧蒸留^{*2}によって精製し、その 500 ml に 1 l のダイグライム^{*3}を加え、15°C 以下に冷却しながら減圧下でエーテルを留去し、三フッ化ホウ素のダイグライム化物を得た。



*1 三フッ化ホウ素は橋本化成製のボンベに充填されたものを濃硫酸で洗滌の上使用した。

*2 このエーテル化物の沸点は 125.7°C であるが、この温度では若干の分解が起るので減圧蒸留によった。

*3 ダイグライムは Ansul 社製のものを水素化リチ

つぎに図 1-1 の装置を用いてジボランの THF 溶液を調製した。まず系内を精製窒素^{*5}の雰囲気にした後、水素化ホウ素ナトリウム^{*6}上に三フッ化ホウ素のダイグライム化物を滴下した。文献記載の方法^{*4}では水素化ホウ素ナトリウムのダイグライム溶液を用いているが、水素化ホウ素ナトリウムのみでも十分にジボランの発生は行ない得る。発生ガス中に混在している三フッ化ホウ素は、丁において水素化ホウ素ナトリウムと反応させて改めてジボランとして THF ^{*7}中に導いた。ダイグライム化物の滴下終了後、ジボランの発生が少なくなつてから浴温を 120° に上げ、僅かに窒素を流しながら反応を完結させた。

ウムアルミニウムで一夜乾燥した後、窒素雰囲気中で減圧蒸留して用いた。

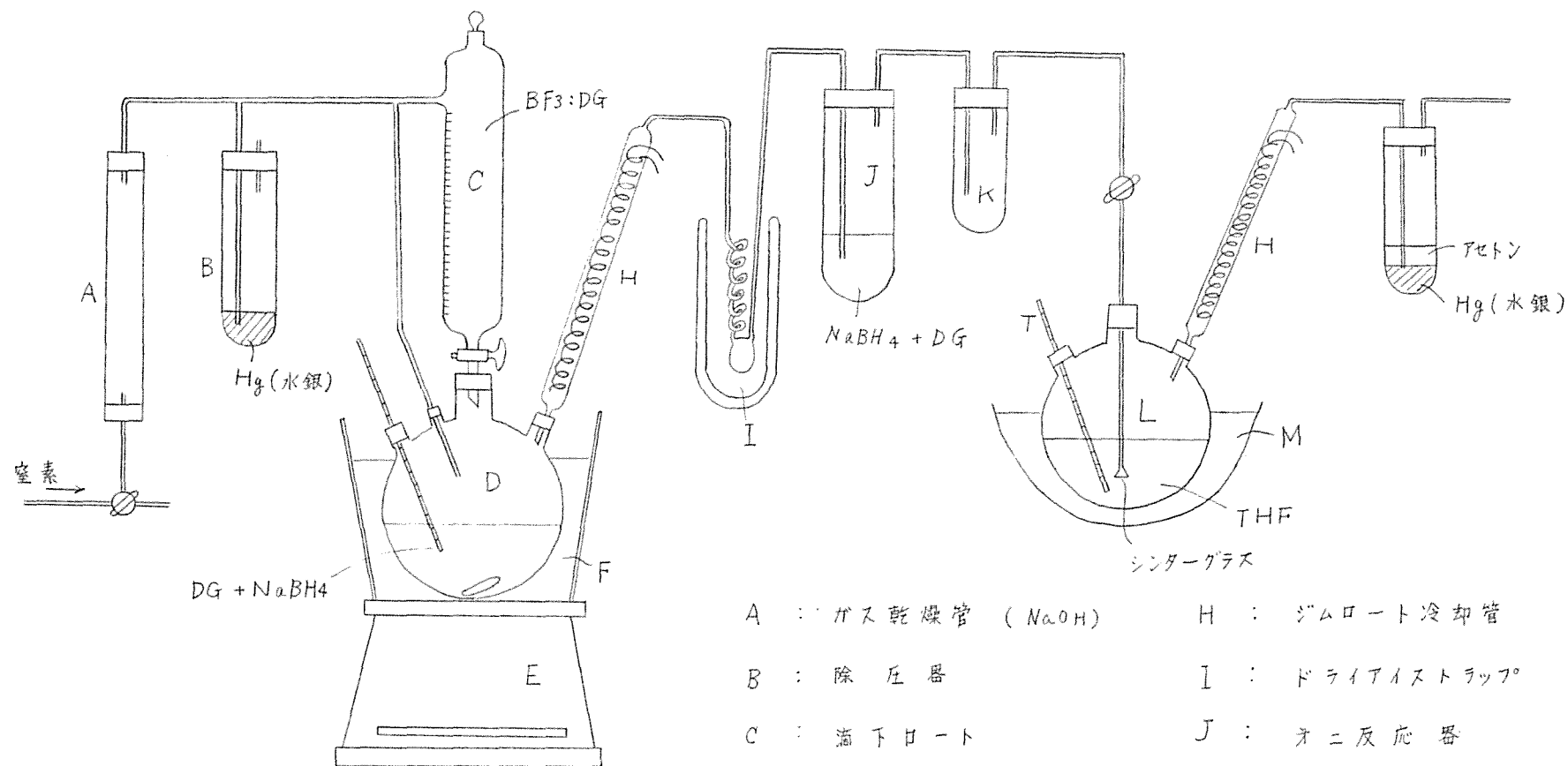
*4 ダイグライム化物は比較的不安定である。

*5 ボンベから取り出した窒素を還元銅 (650°C .) および Fieser 溶液を通して精製した。この溶液の調製法は [L.F. Fieser, "Experiments on Organic Chemistry" (1955), p. 299] と参照にした。

*6 真空デシケーターで2日間乾燥の上使用した。

*7 和光 "一級" を金属ナトリウムおよび水素化リチウムアルミニウムで乾燥の上、窒素気流中で蒸留してから用いた。

図1-1 ジボラン-テトラヒドロフラン溶液生成装置

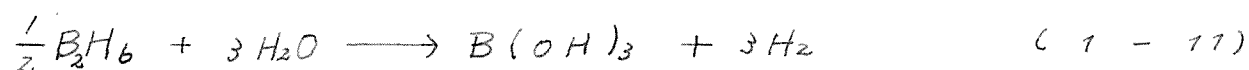


- | | |
|-----------------------------|-------------------------------|
| A : ガス乾燥管 (NaOH) | H : ジムロート冷却管 |
| B : 除圧器 | I : ドライアイストラップ |
| C : 滴下ロート | J : オニ反応器 |
| D : ジボラン生成容器 | K : 逆流トラップ |
| E : マグネテックスターラー | L : BH ₃ ·THF 生成容器 |
| F : 電熱式湯浴 | M : 氷入り水浴 |

つぎに T と溶液保存用のフラスコ^{*8}を連結し、真空圧をかけながら溶液を移した。

1・3 ジボランのテトラヒドロフラン溶液の標定と保存

ジボランが水と反応して定量的に水素を発生するので、この水素量からボラン濃度を標定した。測定に



は図 1-2 のような装置を用いた。セラムキャップを付けた試料導入口を有する丸底フラスコの中に水と、グリセリンと、THF との割合の混合液を入れ、これにジボランの THF 溶液の一定量を注射器から滴下し、発生する水素をガスビュレットに導き、その体積を測定した。この発生水素量から (1-12) 式を用いてジボランの濃度^{*9}を定めた。

$$M = \left\{ \frac{(P_1 - P_2) V_{H_2}}{273 + t} \times \frac{273}{760} \right\} \frac{1000}{22.4} \times \frac{1}{3} \quad (1-12)$$

P_1 : 測定時の大気圧 (mmHg)

P_2 : 測定時の温度の水蒸気圧 (mmHg)

t : 測定時の温度 (°C)

V_{H_2} : 発生水素量 (ml / 溶液 1ml)

調製直後のジボランのTHF溶液の濃度は通常2.3～2.4モル濃度(BH_3 として)であるが、この濃度は高過ぎ、実際に取り扱う場合、注射器の器壁で水素が発生して取り出しが不能になったり、また溶液の保存中にフラスコのゴム栓の老化が早かったりして不便であるので、THFで希釈しておよそ2.0モルの濃度としてから冷暗所に保存した。

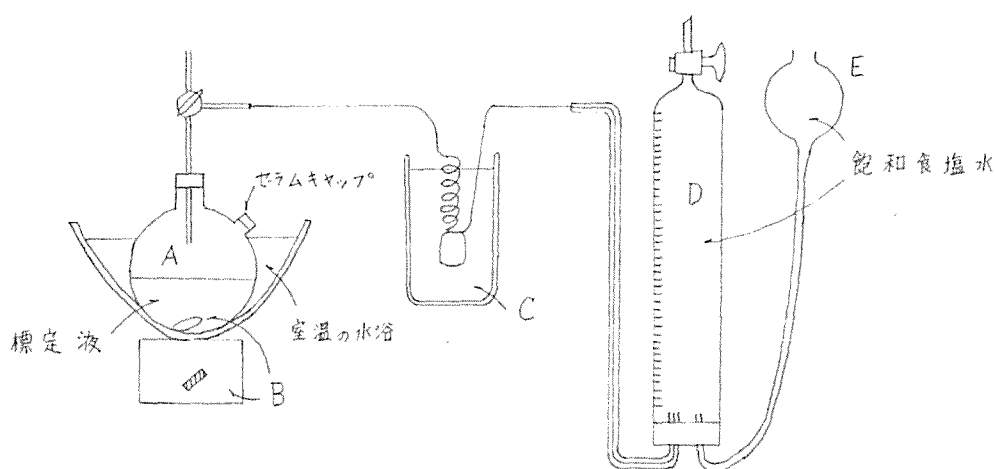


図 1-2

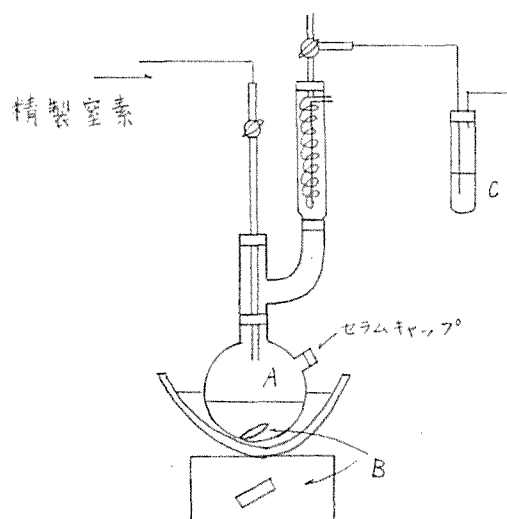
- | | |
|---------------------|-----------|
| A: 丸底フラスコ (注入孔付き) | D: ガスメーター |
| B: マグネティックスターラー及びバー | E: 水準管 |
| C: ドライアイス・エタノールトラップ | |

*8 溶液の取り出し口にセラムキャップを付しておき、予め十分空素置換しておいた。

*9 BH_3 として計算した。

イ・４ エチレンおよびプロピレン等の低級オレフィンのハイドロボレーション

エチレンおよびプロピレンのような低級オレフィンのハイドロボレーションは、通常はジボランのTHF溶液にオレフィンガスを吹き込む方法によつた。すなわち図1-3に示すように、セラムキャップを付した試料導入口、フラスコ底部に開口しているガス導入管および水銀シールを通して外部につながるジムロート冷却器を具備したフラスコ内部を精製窒素雰囲気にした後、ジボランのTHF溶液の所定量を注射器を用いてフラスコ内に注入した。つぎに氷冷しながら予めガス貯めに捕集しておいたオレフィンを静かに送入レアルキルボランを合成した。所



- A: 丸底フラスコ (注入孔付き)
- B: マグネテックスターラー及びバー
- C: 水銀シール

図 1-3

定の条件で反応後、溶液をアルカリ性過酸化水素分解し、生成するアルコールをガスクロマトグラフィーによって定量し、この値を生成アルキルボランのC-B結合の量とした。オレフィンの送入に際してジボランの逃散があるため、溶液のアルキルボラン濃度が実験によって必ずしも一定でないもので、これらの溶液の使用に際しては予め溶液の一部をアルカリ性過酸化水素分解しアルキルボランの濃度を定めておいて使用した。なお特に希薄な場合には、原溶液を窒素気流下で蒸留し、濃縮した後使用した。



二三の例を表1-1に示す。

表1-1 エチレンおよびプロピレンのハイドロボレーション（開放系）

オレフィン	BH ₃ の使用量 × 10 ⁻³ mol	オレフィン送入量 × 10 ⁻³ mol	生成したC-B 使用したB-H, (%)
エチレン	40.2	240	69.4
	38.2	350	60.2
	38.2	290	64.5
プロピレン	40.2	350	74.1
	39.0	480	79.0

反応温度 当量のオレフィン送入まで0°C（1時間）、以後18~20°C。

第2章でアルキルボランのアルキル基のオレフィンによる交換反応について述べるが、この場合オートクレーブ中でプロピレンのハイドロボレーションを行ないトリプロピルボランを合成した。実験方法は二法試みた。第一の方法(A)では、まず薄いがラス製のアンプル中にジボランのTHF溶液の一定量を封入し、これをオートクレーブの底部に静置する。オートクレーブを静かに密閉した後、内部を1 mmHgの減圧にし、つぎにガス導入口に取り付けた風船から窒素ガスを導入して充す。この操作を4回繰り返して内部を十分に窒素置換してから、計量したプロピレン^{*10}を圧入した。オートクレーブのかくはん棒と上下すると同時にアンプルが破壊され、直ちに内部圧の減少が認められたが、18~20°Cの室温で約5分間後には減少は停止した。その後なお1時間かくはんを続けてから溶液をフラスコに移し、アルカリ性過酸化水素分解し、生成したプロピルアルコール量を定量してC-B量を求めた。第二の方法(B)は、まずオートクレーブを密閉してから内部を第一の方法と同様にして窒素置換後、内部を100 mmHgの減圧状態にし、これにジボランのTHF溶液を吸入させた。つづいて計量したプロピレンを圧入しその後1時間室温(18~20°C)でかくはん反応させた。反応後の溶液の処理は第一の方法と同じ

*10 液状で体積を測定した。

である。これらの結果を表 1-2 に示す。

表 1-2 加圧下のプロピレンのハイドロボレーション

実験法	BH ₃ の使用量 × 10 ⁻³ mol	プロピレン 圧入量 × 10 ⁻³ mol	生成した C ₃ -B 量 使用した B-H 量 (%)	C ₃ -B の組成 (%)	
				$\begin{array}{c} \text{C-C-C} \\ \\ \text{B} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C-C-C} \\ \\ \text{B} \end{array}$
A	20	180	97.3	94	6
B	20	180	96.7	94	6
B	20	180	97.7	95	5

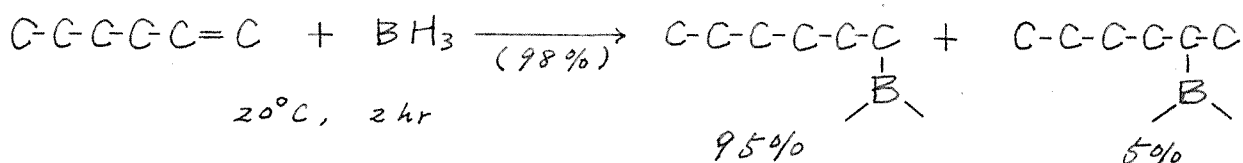
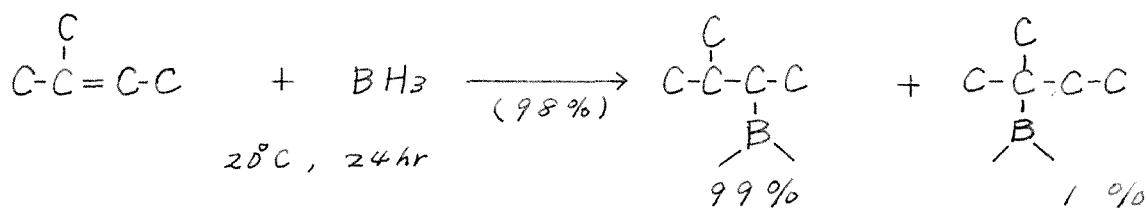
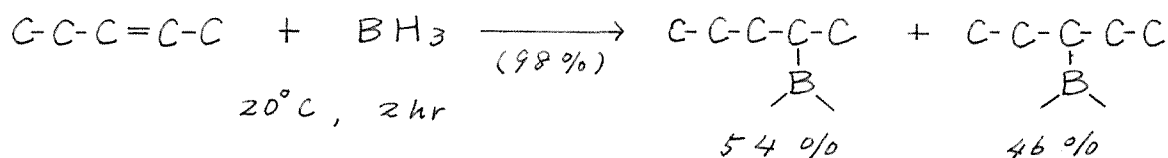
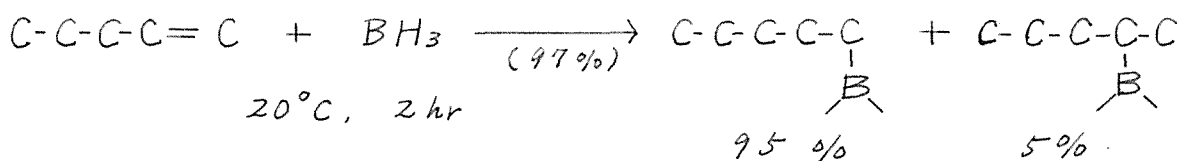
反応温度 18 ~ 20°C

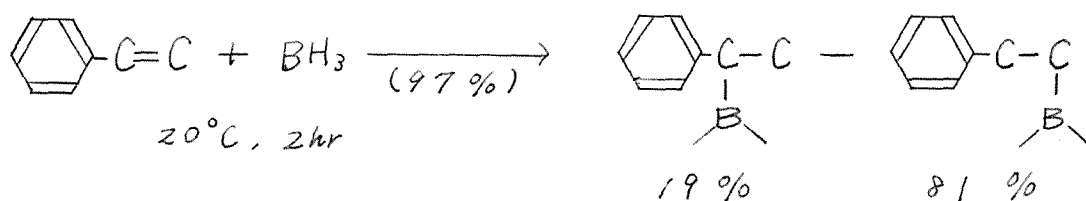
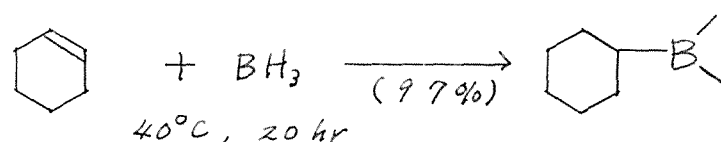
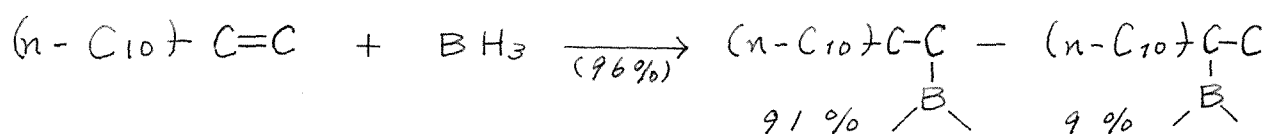
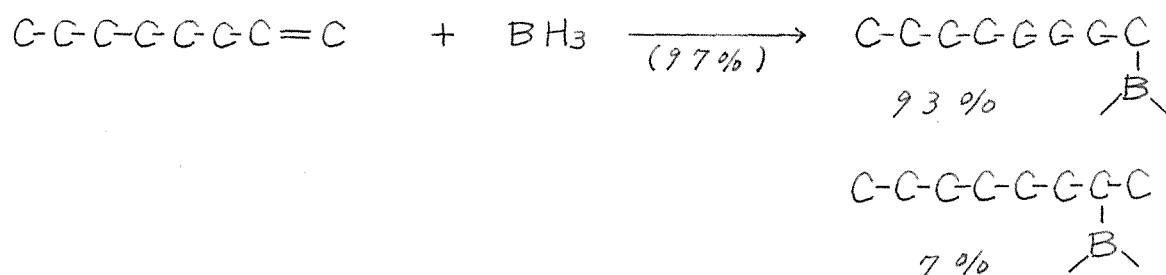
反応時間 1 時間 15 分

1.5 液状オレフィンのハイドロボレーション

1-ペンテン, 2-ペンテン, 2-メチル-2-ブテン, 1-ヘキセン, 1-オクテン, オクテン混合物, 1-ドデセンおよびスチレン等の液状のオレフィンのハイドロボレーションは、文献記載の方法⁴⁾で行なった。すなわち 1.4 のガス状オレフィンのハイドロボレーションに使用した装置 (図 1-3) のガス導入管の下端をフラスコの上部まで引き上げて使用した。系内を窒素雰囲気にしてから、フラ

スコにジボランのTHF溶液をとり、水冷下かきまぜながら所定量のオレフィンを注射器によって徐々に加え、その後所定時間、所定温度に保ってハイドロボレーションを行なった。反応後溶液を常法⁴⁾によってアルカリ性過酸化水素分解し、炭酸カリウムで塩析の上、上澄液にガスクロマトグラフィーの内部標準物質を加えてから、アルコールの定量を行ないこのアルコール量より原溶液のC-B量を決定し、以後の実験に供した。結果をつぎに示す。なお()内に示した数値は、過酸化水素分解によって生成したアルコールの原料ジボラン中のB-H量に対する割合である。

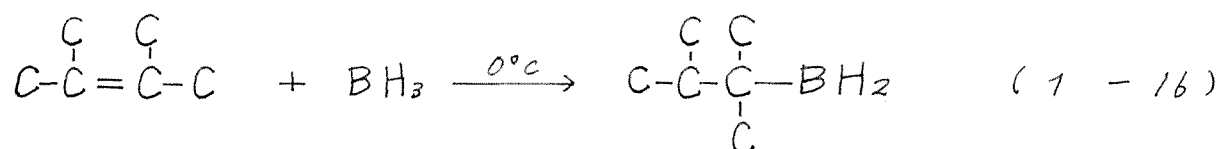
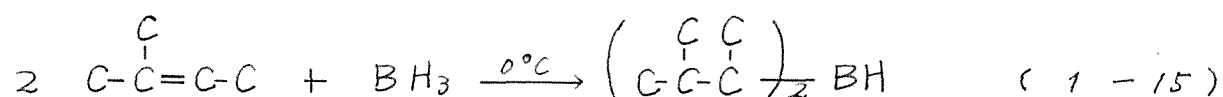




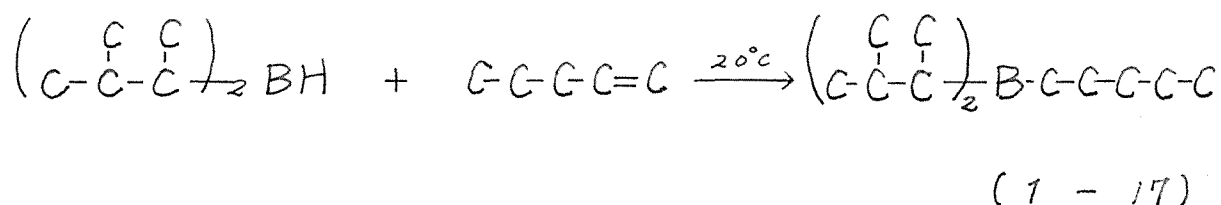
これらの結果はおおむね文献記載のものと一致するが、実際にこれらの値を得るには個々の実験についてある程度の積み重ねが必要な場合もある。シクロヘキセンのハイドロボレーションでは、 0°C で行なうとシクロヘキセンを計算量の $\frac{2}{3}$ 加えたところで R_2BH と思われる白色の固体を生じ、この固体はさらに $\frac{1}{3}$ 量のシクロヘキセンを加えても溶解することがないので、ハイドロボレーションを完結させるためには 40°C で20時間、あるいは 50°C で3時間保っておくことが必要である。

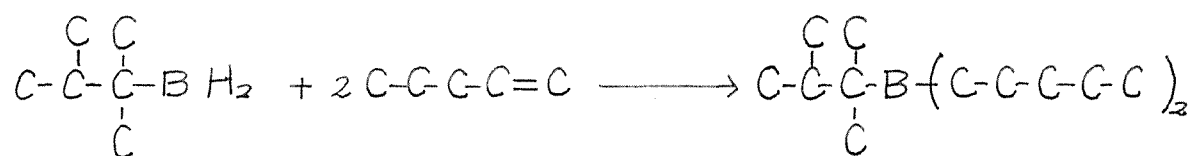
1・6 混合アルキルボランの合成

第5章のジメチルスルホキシドによるトリアルキルボランの分解反応や第6章のトリアルキルボランの分析法の検討などの研究において、 R_2BR' の型の混合アルキルボランが必要であつたので、まず種々の混合アルキルボランの合成を検討した。Brownらの報告によれば、立体障害の大きいオレフィンではその障害の程度によつて、ジアルキルボランの段階やモノアルキルボランの段階以降のハイドロボレーションは極度に遅くなり、ジアルキルボランやモノアルキルボランの段階で反応を停止させることが出来る(1-15), (1-16)。



つぎに立体障害が小さいオレフィンを加えると混合アルキルボランが生成する(1-17), (1-18)。





(1-18)

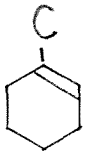
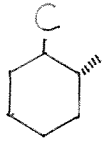
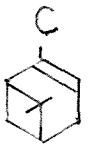
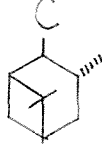
著者らは立体障害が大きいオレフィンとして、2-メチル-2-ブテン、2-メチル-2-ペンテン、1-メチルシクロヘキセンおよびα-ピネンを用いて混合アルキルボランを合成した。

実験法の一例として、ジシアミル^{*11}-1-ペンチルボランの合成法(1-15)および(1-17)について述べる。図1-3の装置を使用し、同様の手順でまず2-メチル-2-ブテンのハイドロボレーションを行なった。すなわちフラスコに 4.0×10^{-3} mol の BH_3 と含む THF 溶液をとり、これに氷冷下かきまぜながら2-メチル-2-ブテン 0.56 g (8.0×10^{-3} mol) を静かに加え、その後 0°C で4時間かきまぜジシアミルボランを合成した。つぎに1-ペンテン 0.28 g (4.0×10^{-3} mol) を加え 20°C で2時間反応させてジシアミル-1-ペンチルボランを合成した。常法によつてアルカリ性過酸化水素分解し生成した3-メチル-2-ブタノールおよび1-ペンタノールをガスクロマトグラフィーによつて定量し、C-B結合の組成を調べた。同様の方法で合成した混合ア

*11 $\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ | \quad | \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}- \end{array}$ をシアミル基と呼ぶ

ルキルボランの分析結果を表 1 - 3 に示す。

表 1-3 混合アルキルボランの合成 (T H F 中 4×10^{-3} モルの BH_3 を用いた)

$\text{BH}_3 + 2 \text{ オレフィン}$		$\text{R}_2\text{BH} + \text{オレフィン}$		生成 C-B の組成 (%)	
モル比 ($\text{BH}_3/\text{オレフィン}$) = $1/3$		モル比 ($\text{R}_2\text{BH}/\text{オレフィン}$) = 1			
オレフィン	反応条件	オレフィン	反応条件		
$\text{C}-\text{C}=\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}$	0°C , 4hr	$\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}$	20°C , 2hr	$\text{C}-\underset{65}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}$	$\text{C}-\underset{33}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\underset{ }{\text{C}}$
$\text{C}-\text{C}=\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}$	0°C , 4hr	$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}$	20°C , 2hr	$\text{C}-\underset{64}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}$	$\text{C}-\underset{33}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\underset{ }{\text{C}}$
$\text{C}-\text{C}-\text{C}=\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}$	0°C , 4hr	$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}$	20°C , 8hr	$\text{C}-\underset{63}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}$	$\text{C}-\underset{33}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\underset{ }{\text{C}}$
	40°C , 12hr	$\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}$	20°C 2hr		$\text{C}-\underset{29}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\underset{ }{\text{C}}$
	40°C , 12hr	$\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}$	20°C 2hr		$\text{C}-\underset{28}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\underset{ }{\text{C}}$

1. 7 総 括

まず本研究の基礎実験であるハイドロボレーシオン反応の既往の研究について、特に本研究に關係深いものすなわちジボランの生成、ハイドロボレーシオンの立体特異性、配向性の問題について解説した。

つぎに著者が行なったハイドロボレーシオン反応について紹介した。ガス状オレフィンでは、ジボランのTHF溶液に解放系にしてエチレンおよびプロピレンと吹き込んだ場合にはジボランに対して60~70%のアルキルボランが生成したが、オートクレーブ中のジボランのTHF溶液にプロピレンと圧入した場合には97~98%のプロピルボランが生成した。

液状オレフィンの場合には、ほぼ定量的にアルキルボランが生成した。

R_2BR' の型の混合アルキルボラン合成では、ほぼ満足すべき結果が得られた。

文 献

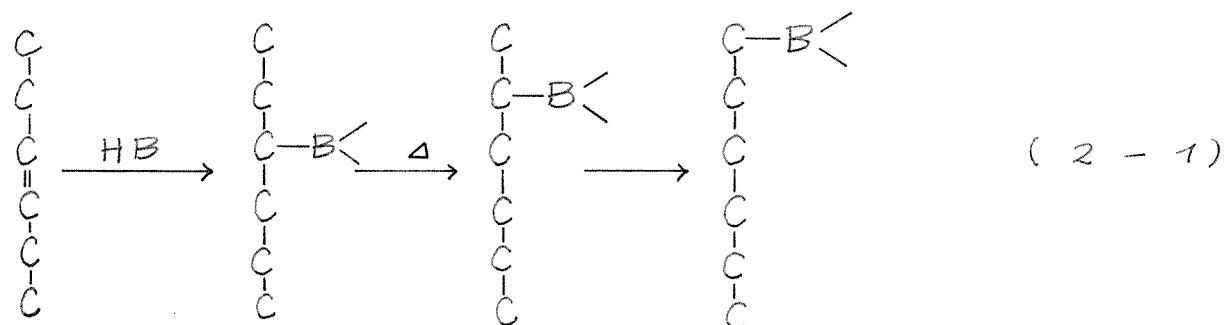
- 1) H.C. Brown, "Hydroboration", W.A. Benjamin Inc., New York (1962) Ch. 7, 10.
- 2) H.C. Brown, A. Tsukamoto, D.B. Bigley, J. Am. Chem. Soc., 82, 4703 (1960).

- 3) a) H.C. Brown, R.L. Sharp, J. Am. Chem. Soc., 88, 5831 (1966).
b) J. Klein, J. Organometal. Chem., I, 377 (1967).
- 4) G. Zweifel, H.C. Brown, "Organic Reactions" Vol. 13 (1963)
P. 1.
- 5) H.C. Brown, A.W. Moerikofer, J. Am. Chem. Soc., 84, 1478
(1962).

第 2 章 ハイドロボレーシヨンを利用した ーペンテンからイーペンテンへの異性 化反応

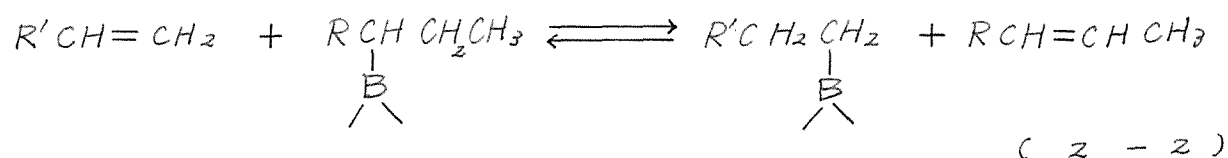
2・1 実験の方針と概要

オルガノボランの化学のなかで非常に興味深く、また重要な性質の一つは熱異性化反応である。例えば、3-ヘキセンのハイドロボレーシヨンによって得られるトリ-3-ヘキシルボランは、ダイグライム中で 160°C に加熱するとホウ素原子は端末炭素原子に移動する¹⁾。



この反応では、反応条件が過酷でない限りホウ素原子が炭素上を移動する以外に他の反応、例えば炭素-炭素結合の切断、それに伴う異性化、そして重合反応などが認められないことが特徴で、他の有機金属化合物と異なっている点である。またオルガノボランをオレフィンの存在下で加熱すると(2-2)

式で示されるようなアルキル基交換反応が起ることが知られている²⁾。

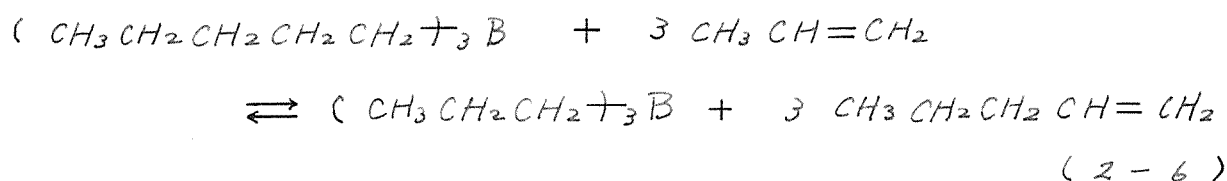
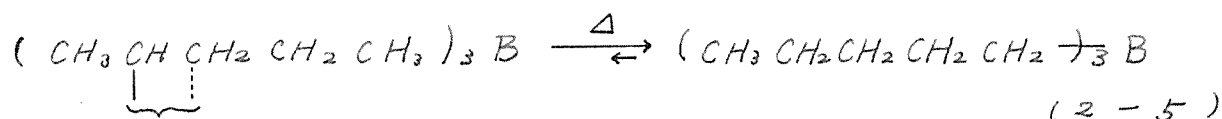
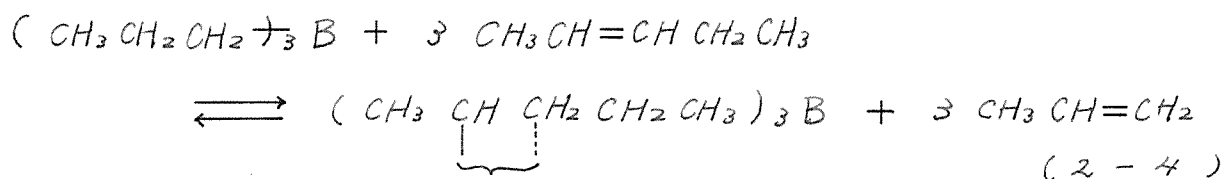
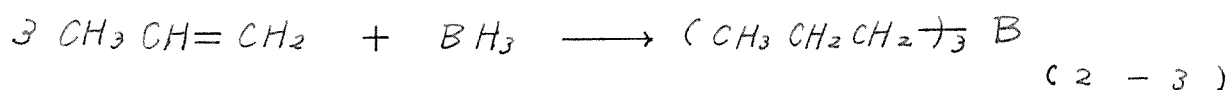


この反応においても異性化反応の場合と同様に、ホウ素原子上のアルキル基の交換が起るのみで、他の副反応が認められない。したがってオルガノボランの異性化反応および交換反応と組み合わせることによって、他の方法では困難な熱力学的に安定な内部オレフィンから不安定なα-オレフィンへの異性化が可能となる。このような組み合わせによって直鎖のα-オレフィンを得ようとする試みもいくつか報告されているが³⁾、オルガノボランをリサイクルして連続的にα-オレフィンを得ようとする研究はまだ報告されていない。

著者は、内部オレフィンからα-オレフィンと合成することを目的とし、基礎実験として、ノルペンテンから得られるペンチルボランの異性化反応を検討し、つぎにこの異性化したペンチルボランをプロピレンと反応させてイ-ペンテンの合成を試みた。

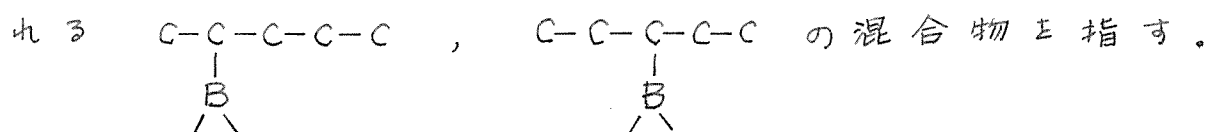
2. 2 実験結果と考察

ハイドロボレーションを利用して、2-ペンテンを次のような方法によって1-ペンテンに異性化することが出来ると考えられる。



すなわち、まず2-ペンテンからトリ-2, (3)-ペンチルボラン*1を合成し(2-4)、次にこれを熱異性化してトリ-1-ペンチルボランにした後(2-5)、プロピレンを用いて交換反応を行ない1-ペンテンへ誘導する(2-6)ことが出来るわけである。さらに(2-6)式で得たトリプロピルボランを(2-4)式のステップに入れることによってホウ素原子をリサイクルすることが可能と考

*1 2-ペンテンをハイドロボレーションして得ら



えられる。アルキルボランは一般に酸素に対する反応性が強いので、反応はすべてオートクレーブ中で空気との接触をさけて行なった。また溶媒としてはダイグライムを用いた。

2・2・1 プロピレンのハイドロボレーション

ジボランのTHF溶液、0.02モルにプロピレン0.18モル(3倍当量)を加え、室温で1時間反応させてトリプロピルボランを合成した。生成物の定量は、常法によってアルカリ性過酸化水素酸化した後、生成するアルコール体をガスクロマトグラフィーによって分析して行なった。その結果によると、反応は定量的に進み、生成したプロピルボランのC-B結合の内訳は文献記載⁴⁾のとおりに $p\text{-C}_3^{*2}$ 94%、 $s\text{-C}_3^{*2}$ 6%であった。

2・2・2 トリプロピルボランによる2-ペンテンのハイドロボレーションおよびトリ-ス、(3)-ペンチルボランの熱異性化

*2 $p\text{-C}_3$ は $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \end{array}$, $s\text{-C}_3$ は $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \end{array}$ を表す。

(2-4) 式の反応は平衡反応であるので、トリプロピルボランに対して2-ペンテンを3倍量加えて、160°, 200°, 250°および300°Cの各温度で反応させ、反応温度のペンチルボラン生成におよぼす影響を調べた。トリプロピルボランは2・2・1の方法で合成し過剰のトリプロレンは減圧除去して用いた。減圧下で2-ペンテンを注入した後、窒素によって常圧に戻してから反応を行なった。各温度で2時間反応後、2・2・1と同様にしてC-B結合の状態を調べた。結果を表2-1に示す。

表2-1. 2-ペンテンとトリプロピルボランのアルキル基交換反応

反応温度 (°C)	反応後のC-Bの組成 ^{a)}					C-B回収率 ^{b)} (%)
	$\begin{array}{c} \text{G-C} \\ \\ \text{B} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{G-G-C} \\ \\ \text{B} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{G-G-C} \\ \\ \text{B} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{G-G-G-G-C} \\ \\ \text{B} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{G-G-G-G-C} \\ \\ \text{B} \end{array}$	
160	7.0	4.3	72.6	13.0 (60.3)	9.1 (39.7)	100.0
200	2.9	2.6	51.9	6.3 (14.7)	36.3 (85.3)	97.1
250	0.9	2.0	43.9	5.6 (10.4)	47.6 (89.6)	92.2
300	20.6	2.1	33.5	2.1 (4.8)	41.7 (95.2)	93.0

反応時間 2hr

トリプロピルボラン 0.02 mol, 2-ペンテン 0.18 mol

a) () 内はペンチルボラン中の比率

b) 全C-Bの合計量

表から明らかのように、プロピルボランからペンチルボランへの交換は 250°C のときに最高値を示す。 300°C になると減少するが、これは一度生成したペンチルボランの炭素骨格が切断し、Kösterらの研究⁴⁾で示されているように、エチレン、プロピレン等のオレフィンと、エチルボラン、メチルボラン等の炭素数の小さいアルキルボランになったためと考えられる。この推論は 300°C でエチルアルコールの生成量が急激に増大することからも支持されるであろう。また 200°C 以上では、交換反応によって得られたペンチルボランのうち約90%が1-ペンチルボランとなっていることから、(2-4)式の交換反応と同時に(2-5)式の熱異性化反応がほとんど進行していることが判明した。前記したように(2-4)式の反応は平衡反応であるので、生成したプロピレンを除去後、さらに3倍量の2-ペンテンを加え、 250°C で同様に処理することにより、全C-Bの87%をペンチルボランとすることが出来た。

2・2・3 ペンチルボランのプロピレンによる交換反応

(2-3)～(2-5)式の反応によって、もちろんペンチルボランを合成することが出来るが、本

研究でははじめに(2-6)式の反応を検討することとを計画したので、ペンチルボランとしては、1-ペンテンおよび2-ペンテンの混合物をジボランでハイドロボレーションした後、加熱異性化し、1-ペンチルボランを約95%含むものを合成しこれを用いた。すなわちこのペンチルボラン混合物に6倍量のプロピレンを加え、 120° 、 160° 、 200° 、 250°C の各温度で2時間反応させた。反応後過剰のプロピレンおよび生成したペンテンを取り出し、ガスクロマトグラフィーによって分析した。一方オートクレーブ内のアルキルボランは2・2・1と同様にして分析しC-B結合の比率を求めた。結果を表2-2に示す。

表から判明することは、生成するペンテンは1-ペンテンおよび2-ペンテンから成り、低温度ほど1-ペンテンの割合が増大し、 160° では81.3%に達した。しかしさらに温度を下げた 120° では1-ペンテンの割合はほとんど変わらないが、ペンチルボランのプロピレンによる交換は余り進行しなくなる。一方高い反応温度では交換反応はよく進行するが、同時に2-ペンテンの割合が大きくなることが判った。

表 2-2 トリ-1-ペンチルボラン^{a)}のプロピレンによる交換反応

反応温度 (°C)	生成ペンテンの組成		反応後の C-B の組成					全 C-B ^{b)} 回収率 (%)
	1-	2-	$\begin{array}{c} \text{C-C} \\ \\ \text{B} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C-C-C} \\ \\ \text{B} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C-C-C} \\ \\ \text{B} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C-C-C-C} \\ \\ \text{B} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C-C-C-C} \\ \\ \text{B} \end{array}$	
120	81.3	18.7	1.2	5.2	52.1	2.2	39.3	93.0
160	81.3	18.7	0.6	4.8	72.0	0.9	21.7	91.2
200	61.8	38.2	2.2	2.8	78.7	4.8	11.5	93.6
250	50.0	50.0	5.1	6.4	67.2	8.5	12.8	84.6

反応時間 2 hr

トリ-1-ペンチルボラン 0.02 mol, プロピレン 0.36 mol

a) C-B 結合中 95% が 1-ペンチルボランである。

b) 全 C-B の合計量

2・2・4 トリ-1-ペンチルボランと種々の オレフィンとの交換反応

オレフィン類のアルキルボランとの交換反応をより詳細に調べるために、トリ-1-ペンチルボランと種々のオレフィンとの交換反応を行なった。この場合に用いたペンチルボランは、90% の 1-ペン

チルボランと10%の2, (3)-ペンチルボランを含むものである。ダイグライム溶液とし、3倍量のオレフィン類を加え160°Cで2時間反応させた。反応後の操作は、2・2・3と同様に行なった。結果を表2-3に示す。

表2-3. トリ-1-ペンチルボランの種々のオレフィンによる交換反応

オレフィン	生成ペンテン (%)		交換率 ^{a)} (%)	反応後のC ₅ -Bの組成	
	1-	2-		$\begin{array}{c} \text{G-G-G-C} \\ \\ \text{B} \end{array}$ (%)	$\begin{array}{c} \text{G-G-G-C} \\ \\ \text{B} \end{array}$ (%)
エチレン	86.3	13.7	75.4	88.2	11.8
プロピレン	82.4	17.6	48.6	89.3	10.7
イソブチレン	48.8	51.2	25.5	94.0	6.0
1-オクテン	69.0	31.0	18.3	91.8	8.2
シクロヘキセン	52.2	47.8	21.1	94.0	6.0
スチレン ^{b)}	83.9	16.1	35.0	88.4	11.6
n-ブチルビニルエーテル	66.8	33.2	26.0	89.5	10.5
i-ブチルビニルエーテル	69.3	30.7	24.4	90.5	9.5
ビニルアセテート ^{b)}	60.5	39.5	21.5	85.1	14.9
i-プロピルアセテート	33.7	66.3	24.8	89.5	10.5
メチルビニルケトン	61.1	38.9	31.1	91.0	9.0

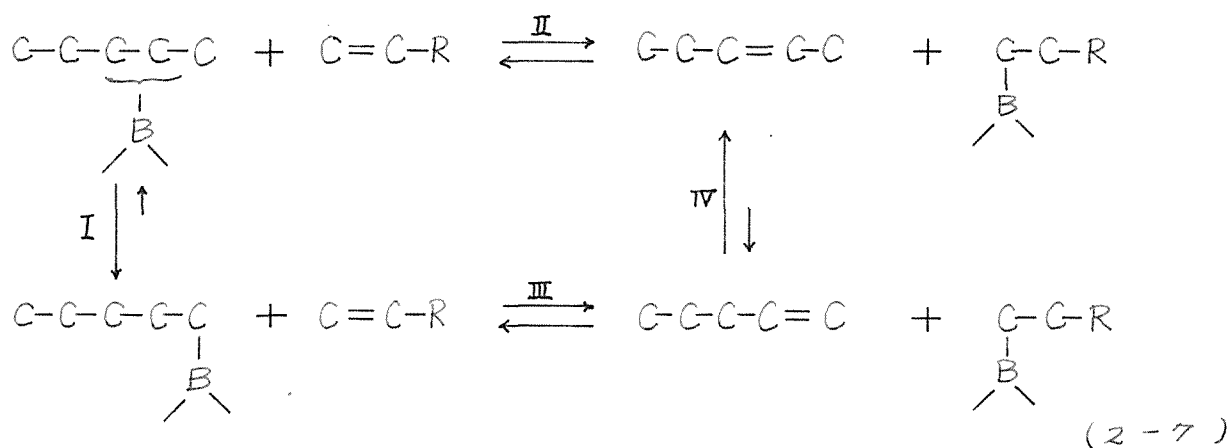
反応時間 2 hr

トリ-1-ペンチルボラン 0.02 mol, オレフィン 0.18 mol

a) C₅-Bの減少量 / 原料 C₅-B

b) 同時に重合物の生成が認められた

表から明らかなように、交換率の大きなオレフィン、例えばエチレン、プロピレン、スチレンの等の場合には、それぞれのイーペンテンとスーペンテンの生成比は、原料のイーペンチルボランとス、(3)ーペンチルボランの混合比に近い値を示すが、交換率の小さな他のオレフィンの場合には、スーペンテンの割合が増大している。この実験事実を定性的に次のようにして説明することが出来る。すなわち、下に示される反応 I では、ペンチルボラン同志が非常に速い平衡の状態にあると考えられる⁶⁾。この二



とは表 2-3 に示されるように、交換率の大小に関係なくすべてのオレフィンの場合に、交換されなかった残存ペンチルボラン中の C-B 結合の比率が、はじめのペンチルボラン中のイーペンチルボランとス、(3)ーペンチルボランの混合比である 90:10 に近い値であることから明らかである。

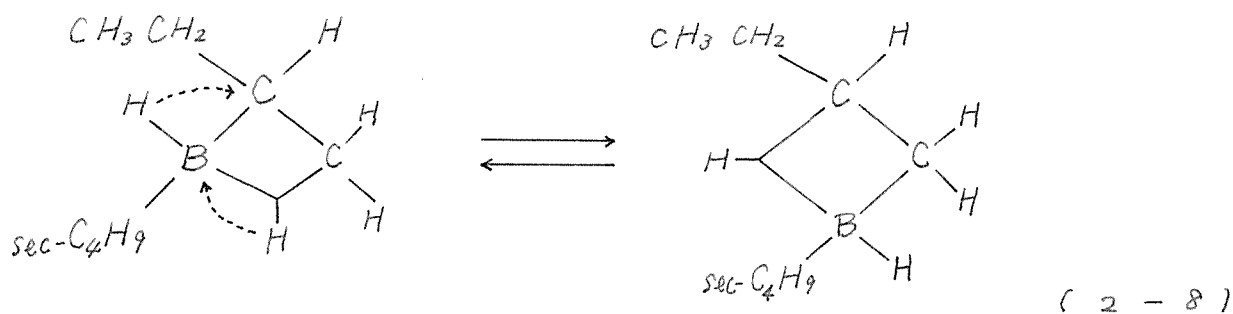
一オ、反応 IV の生成ペンテン間の異性化も考慮さ

れるべきであるが、アルキルボランを存在させずに
 1-ペンテン 95.2%、2-ペンテン 4.8% の混合
 物を、160°で2時間加熱したが、その組成は 95.5%
 、4.5% と変らなかった。またアルキルボランを存
 在させても、同条件下では僅かな変化しか示さな
 かったので、IV の平衡反応は非常に遅いこと、すなわ
 ち、この実験で得られた2-ペンテンは1-ペンテ
 ンが異性化して出来たものではないことが証明され
 た。従って表2-3の結果を説明するためには、エ
 チレンのように交換し易いオレフィンの場合には、
 IIおよびIIIの反応が同程度に速いため、はじめの混合
 比に近い組成のペンテンを生成するものと考えられ
 る。それに対して、n-ブチルビニルエーテル等の
 ように交換率の小さなオレフィンの場合には、Iは
 やはり速い反応として存在するが、IIおよびIIIがI
 に比してかなり遅く、特にIIIが遅いため、2-ペ
 ンテンの生成比が増大するものと考えられる。

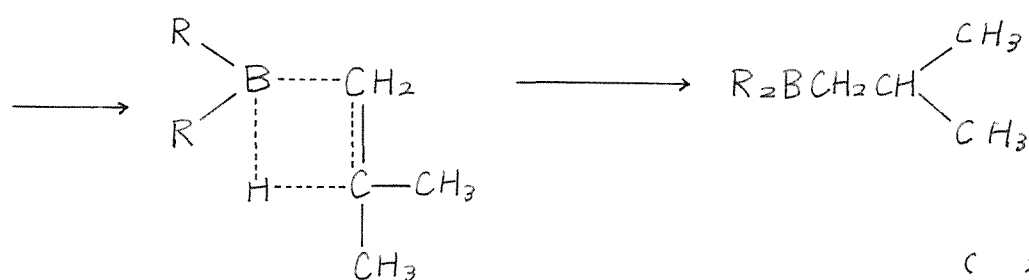
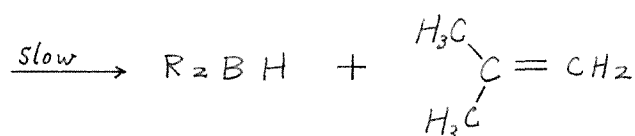
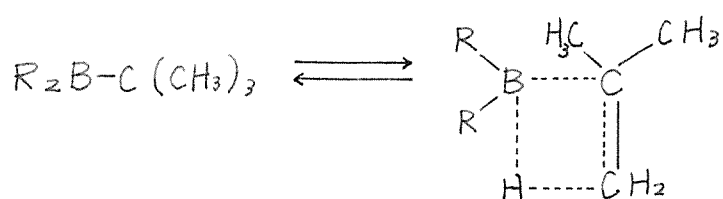
アルキルボラン自身の異性化反応、およびアルキ
 ルボランのオレフィンによる交換反応は、現在のと
 ろ共に *dissociation - association* 機構で説明されてい
 る⁶⁾。表2-3の結果の他に、一般に異性化反応に比
 して交換反応は遅いことが実験的に知られている⁶⁾
 が、この事実は前記の反応機構から言うと矛盾して
 いるように思われる。すなわち異性化反応の場合に

は、脱離と付加がホウ素原子が炭素骨格の端末に行くまで行なわれるのに対して、交換反応では、交換オレフィンと遷移に存在させてあるときは一度の脱離だけで反応は終了することになるから、異性化反応の方が遅くなければならないはずである。これに対して、Brown⁷⁾は異性化反応が速いのは、遊離して存在する B-H 結合の触媒作用によると説明している。

一方、Williams⁸⁾は異性化の機構として(2-8)式に示されるような、架橋水素原子を持った bridged hydrogen tautomerism の機構を提唱している。

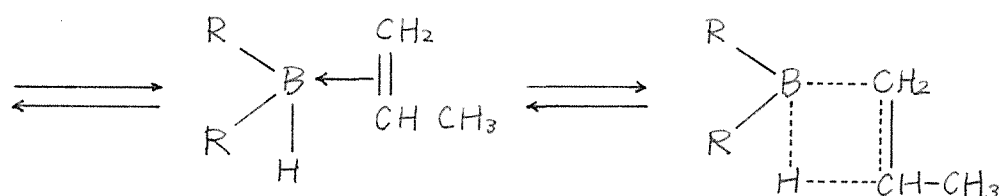
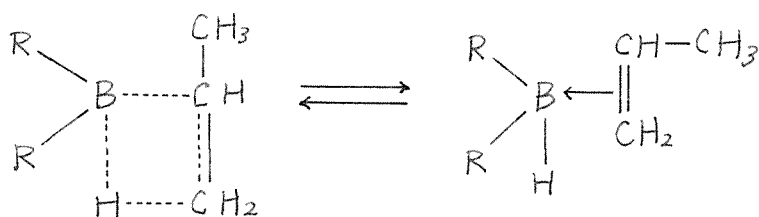


また、McCusker ら⁹⁾はアルキルボランの異性化に関する動化学的研究から、アルキルボランの種類によって異性化の機構が異なり、立体障害の大きいアルキルボラン、例えば *tert*-ブチルジイソブチルボランのトリイソブチルボランへの異性化は非可逆的であり、(2-9)に示される機構で進行すると報告している。それに対して、イソプロピルジ-n-プロ



(2-9)

ピルボランのトリ-*n*-プロピルボランへの異性化の場合には可逆的であり、前例とは異なり四員環が完全に切断することなく、(2-10)式に示されるようにπ-コンプレックスをつくり、これから異性化した環状中間体を経て進行すると結論している。本



(2-10)

研究のトリ-2, (3) ペンチルボランの異性化も後者のように考えられるので、オレフィンの完全脱離後に起る交換反応よりも異性化反応の方が速やかに進行するものと説明されるであろう。

以上のように、(2-3) ~ (2-6) までの各反応を調べた結果から、2-ペンテンをプロピルボラン用いてハイドロボレーションした後、熱異性化し、最後にプロピレンで交換反応をすることにより、1-ペンテン80%程度のものに变化させることが出来、また最後のステップで再生したプロピルボランをリサイクルすることにより、連続的に異性化を進行させ得ることが判った。この方法は内部オレフィンからα-オレフィン合成の有用な方法となり得るものと考えられる。

2.3 実験

2.3.1 試薬

プロピレンは、三菱油化社製のものをそのまま用いた。このプロピレンはガス分析、およびガスクロマトグラフィーの結果、99%以上の純度のものであった。

ペンテンは、和光キーポールのn-アミルアルコール

ルとモレキュラシーブ 5A を触媒とし、固定床流通式反応装置を用いて、 300°C の温度で脱水したものと用いた。このペンテンの組成はイーペンテン 35.0% , cis , trans - 2 - ペンテン 65.0% で、エーメチル - 2 - ブテンなどの骨格が異なる異性体は微量であった。混合ペンテンとして用いる場合は単蒸留してから、また 2 - ペンテンを要する場合にはさらに同心円型精留塔によつて精留し、2 - ペンテン含量を 98% 以上に上げて用いた。

THF は少量の水素化リチウムアルミニウムを加えて乾燥した後蒸留して使用した。

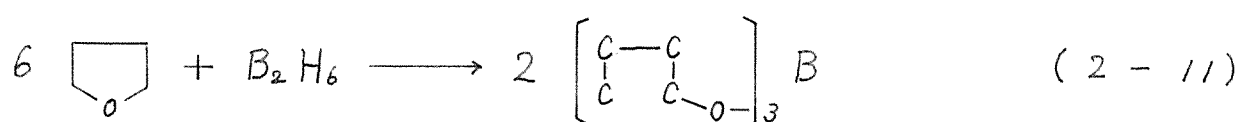
ダイグライムは、AnSu/ 社製のものと少量の水素化リチウムアルミニウムで乾燥した後、減圧蒸留して用いた。

ジボランの THF 溶液は第 1 章に記したようにして調製した。

2. 3. 2 プロピレンのハイドロボレーション

プロピレンのハイドロボレーションおよび生成するプロピルボランの分析は第 1 章 (1. 4) に記したようにして行なつたが、ガスクロマトグラフィーによる定量はイーブタノールを内部標準物質として行なつた。ジボランと THF が反応してイーブタノ

ールのホウ酸エステルが生成し、これが加水分解してイーブタノールになる¹⁰⁾ことが報告されているが(2-11)、著者らが行なった一連の実験の条件下では、イーブタノールの生成はごく少量程度であるので、以後の実験ではすべてイーブタノールを内部標準物質とした。ガスクロマトグラフィの条件はつぎのようである。カラム, $pEG\ 20M$ (15%) - ダイメソリド M , $2m \times 4mm$, 温度, $100^{\circ}C$ 。



2・3・3 2-ペンテンのプロピルボランによる ハイドロボレーション

2・3・2のようにしてプロピレンを除去したオートクレーブ内のプロピルボランのTHF溶液に、セラムキャップを通して10 mlのダイグライムを注入し、5分間かきまぜた後、20分間、100 mm Hgの減圧下で残存しているプロピレンの除去と、THFのダイグライムとの交換をし、つづいて0.18 molの2-ペンテンを注入、加熱反応させた。この場合除去されたプロピレンおよびTHF中のボラン量について過酸化水素分解処理後、生成ホウ酸量を滴定した結果、逃散したボラン量は全ボラン量に対して2%

以下であった。反応後の溶液の処理は2・3・2の場合と同様である。

2・3・4 ペンチルボラン混合物からイーペンチルボランへの異性化

2・3・3と同様の操作によってジボランのTHF溶液(0.03 molの BH_3 を含む)に0.06 molのペンチン混合物を加え、窒素雰囲気下185℃の温度で2時間加熱異性化させた。反応後100 mm Hgの減圧下で過剰のジボランを除いた後、オートクレーブ内に5 mlの水を注入してハイドライドの有無を調べたところ、水素の発生が認められなかった。オートクレーブ内には R_2BH , RBH_2 の型のボランは存在せず、 R_3B の型のみが存在していることが判った。つぎにオートクレーブの内容をとり出し、前記した方法で分析したところ、イーペンチルボランを90%含み、またボラン量は0.18 molであった。よって(2-6)式の交換反応を行なうときは、予めオートクレーブ中で0.067 molのペンチン混合物を0.03 molの BH_3 でハイドロボレーションし、異性化反応後過剰のジボランを除去した場合にボラン量が0.02 molになるようにした。

2・3・5 イーペンチルボランのオレフィン類 による交換反応

2・3・4で述べたようにして得たペンチルボランをオートクレーブから取り出すことなく、これに所定量のオレフィンを加えて加熱反応させた。反応後オートクレーブの試料導入口からペンテンを含むガス状物質を取り出し、 -20°C に冷却してペンテンをトラップした。一方オートクレーブ内に残存しているペンテンは、 -70°C に冷却した蛇管を通して100 mm Hgの減圧下に取り出し、先にトラップしたガス状のペンテンと併せて、ガスクロマトグラフィーによって分析した。ガスクロマトグラフィーの条件はつぎのようである。カラム, スクワラン (ゴレーカラム) 90 m, 温度 35°C 。

2・3・6 ダイグライム中でのペンテンの異性化

内容 5 ml のステンレス製反応管に、ダイグライム 2 ml, ペンテン混合物 1 ml をとり、 160° および 250°C の温度で 2 時間加熱し、その異性化を調べた。反応後のペンテンの組成は、表 2-4 に示されるように反応前の組成から変化していないことが認められ

た。

表 2-4. ダイグライム中での 1-ペンテンの異性化

	1-ペンテン, (%)	2-ペンテン, (%)
原料	95.2	4.8
160°	95.5	4.5
250°	95.0	5.0

2・3・7 プロピルボラン存在下の 2-ペンテンの異性化

プロピルボラン 0.02 mol に 2-ペンテン 0.18 mol と加え、オートクレーブ中、160° および 250°C の温度で 2 時間加熱した。結果を表 2-5 に示す。

表 2-5. プロピルボラン存在下の 2-ペンテンの異性化

	1-ペンテン, (%)	2-ペンテン, (%)
原料	3.0	97.0
160°	3.8	96.2
250°	10.0	90.0

2・4 総括

ハイドロボレーションを利用して熱力学的に安定な内部オレフィンから不安定なα-オレフィンを

連続的に合成する可能性を検討する目的で、アルキルボランとオレフィン類のアルキル基交換反応について検討した。内部オレフィンとして2-ペンテンを用い、これとトリアルキルボランとのアルキル基交換反応を $160^{\circ}\sim 300^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で行なった結果、ペンチルボランの生成は 250°C で最高を示し、C₅-B結合の89.6%がイ-ペンチルボランであり、10.4%が α , (β)-ペンチルボランであった。しかし高温でボランの損失が大きくなるので、この反応の条件としては 200°C が最適温度であった。

同様にトリ-イ-ペンチルボランとプロピレンとのアルキル基交換反応を $120^{\circ}\sim 250^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で行なった結果、高温で交換反応は進行するが、遊離するペンテン中のイ-ペンテンの比率が小さくなり、低温域では逆に交換率は低下するが、イ-ペンテンの比率が大きくなることが判明した。これらの結果からこの反応では 160°C が最適温度であった。

さらにトリ-イ-ペンチルボランと種々の型のオレフィン類との交換反応を試みた結果、得られるペンテンの組成は交換反応の速度に影響され、反応速度が速い場合ほどイ-ペンテンの比率が大きくなることが判った。

文 献

- 1) H.C. Brown, "Hydroboration", W.A. Benjamin Inc., New York (1962). Ch. 9.
- 2) 1) の文献の Ch. 10.
- 3) a) Esso Research and Engineering Co., Brit. P. 874, 507 (1959).
 b) L.W. Hall, C.L. Thomas, U.S.P. 3,065,281 (1962).
 c) A.J. Rutkowski, Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints 8, (2) BB-B-14 (1963).
 d) A.J. Rutkowski, E.J. Inholik, A. Schriesheim, U.S.P., 3,131,225 (1964).
- 4) G. Zweifel, H.C. Brown, "Org. Reactions" Vol. 13, P. 1 (1963).
- 5) R. Köster, W. Rarbig, G.W. Rotermund, Ann., 682, 21 (1964).
- 6) 1) の文献の Ch. 9.
- 7) H.C. Brown, G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc., 82, 4708 (1963).
- 8) R.E. Williams, Inorg. Chem., 1, 971 (1962).
- 9) P.A. McCusker, F.M. Rossi, J.H. Bright, G.F. Hennion, J. Org. Chem., 32, 450 (1967).
- 10) J. Blyholder, P.H. Emmett, J. Phys. Chem., 63, 962 (1959).

第 3 章 アルキルボランの異性化反応における溶媒の影響

3・1 実験の方針と概要

前章においてトリアルキルボランの熱異性化反応およびアルキル基交換反応を利用したエーペンテンからイーペンテンへの異性化反応を検討した¹⁾。従来、アルキルボランの反応は、有機金属化合物の反応の多くがエーテル系の溶媒中で行なわれていること、およびアルキルボランの容易な合成法であるハイドロボレーションがやはりエーテル系の溶媒中で行なわれていることから、ほとんどがエーテル系の溶媒中で進められて来た。アルキルボランの異性化反応に関する報告はいくつかあるが、この反応における溶媒の影響を組織的に検討したものは見当らない。ハイドロボレーションについては、最近炭化水素溶媒中での例が報告されている²⁾。ダイグライムをはじめエーテル系の溶媒のみでなく、これらと性質を異にする他の溶媒についてアルキルボランの加熱異性化反応を検討することは、アルキルボランの加熱下の反応に関する有用な知見が期待されると同時に、アルキルボランの利用範囲を広範なものにする可能性を調べる意味において重要と考えられる。

著者はこのような点を考慮しながら、異性化反応の最適溶媒の開発を目的として、トリ-2, (3)-ペンチルボランを用いて種々の溶媒中でその異性化反応を検討した。

3・2 結果と考察

3・2・1 ダイ²グライム中および無溶媒下の熱安定性

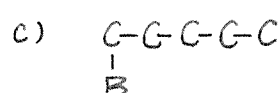
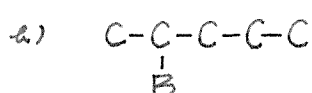
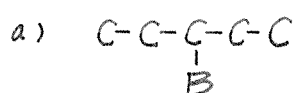
トリ-2, (3)-ペンチルボランを加熱すると主生成物はトリ-1-ペンチルボランであるが、一般に加熱温度が高いとアルキルボランは異性化反応の他にアルキル基の脱離反応、環化反応等による副反応生成物を与えることが知られている³⁾。まず副反応が起らない条件を知るために、異性化反応に先立ってトリ-1-ペンチルボランおよびトリ-2, (3)-ペンチルボランの熱安定性とダイグライム中および無溶媒下で調べ比較した。

まずトリ-1-ペンチルボランを所定温度で加熱した後、生成したトリアルキルボランをアルカリ性過酸化水素分解によってアルコール体とし、これをガスクロマトグラフィーによって分析し、このアルコール体の組成をもつてアルキルボラン中のアルキル

基の組成とれた。結果を表3-1に示したが、表中
表3-1. トリ-1-ペンチルボランのダイグライム
中および無溶媒下の熱安定性

	反応時間 (hr)	反応温度 (°C)	C ₅ -Bの組成			全 C ₅ -B 回収率(%)
			3-C ₅ ^{a)}	2-C ₅ ^{b)}	1-C ₅ ^{c)}	
ダイ グラ イ ム	2	180	2.3	6.9	91.6	100.0
	2	200	2.2	6.0	91.8	100.0
	9	200	2.9	8.1	89.0	100.0
	2	230	2.8	6.0	91.2	95.3
	2	280	3.2	9.3	87.5	70.0
	6	280	3.2	10.0	86.8	65.0
	2	350	3.6	10.7	85.7	35.1
	6	350	4.2	7.9	87.9	17.5
無 溶 媒	2	160	1.2	5.2	93.6	98.2
	2	180	1.6	5.8	92.6	94.3
	2	200	1.2	5.2	93.6	86.8
原料組成			2.0	5.7	92.3	

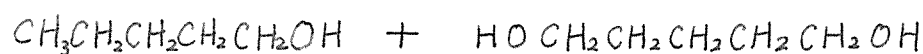
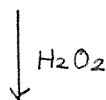
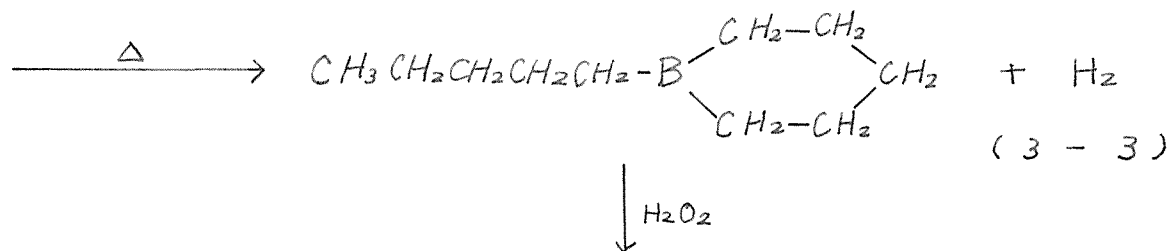
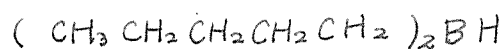
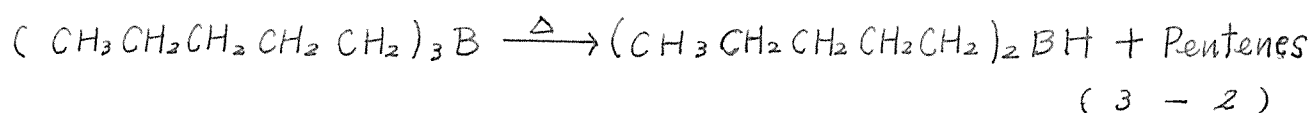
トリ-1-ペンチルボランの濃度 2.5 mol/l



の C₅-B の組成および回収率によつてペンチルボラ

ンの安定性が示される。なお以後の実験結果はすべてこの方法と同様にして得たものである。

ダイグライム中 200°C 以下では 9 時間の加熱後でも 100% のペンチルボランが存在していて熱分解は全く認められないが、無溶媒の場合には 180°C , 2 時間の加熱で 94.3% . 200°C , 2 時間の加熱で 86.8% とペンチルボランの減少が認められ、分解反応が起り易いことが示された。一オアルキル基の組成はダイグライム中および無溶媒下いずれの場合にも原料ペンチルボランのものと変らなかった。また分解生成物はいずれの場合にも水素とペンテンがほとんどであり、また反応後の溶液の過酸化水素分解生成物中に 1,5-ペンタンジオールが存在していることから、高温ではダイグライム中においても Koster の報告³⁾と同様に (3-2) および (3-3) 式の反応が起っているものと思われる。



トリイペンチルボランの熱安定性をダイグラ
イム中で濃度を変えて、 185° 、 280° および 320°C の
各温度で調べた結果を図3-1に示す。

185°C では全く分解の徴候は認められなかったが、
高温度になるに従い濃度が増すと分解反応が顕著に
なることが判った。

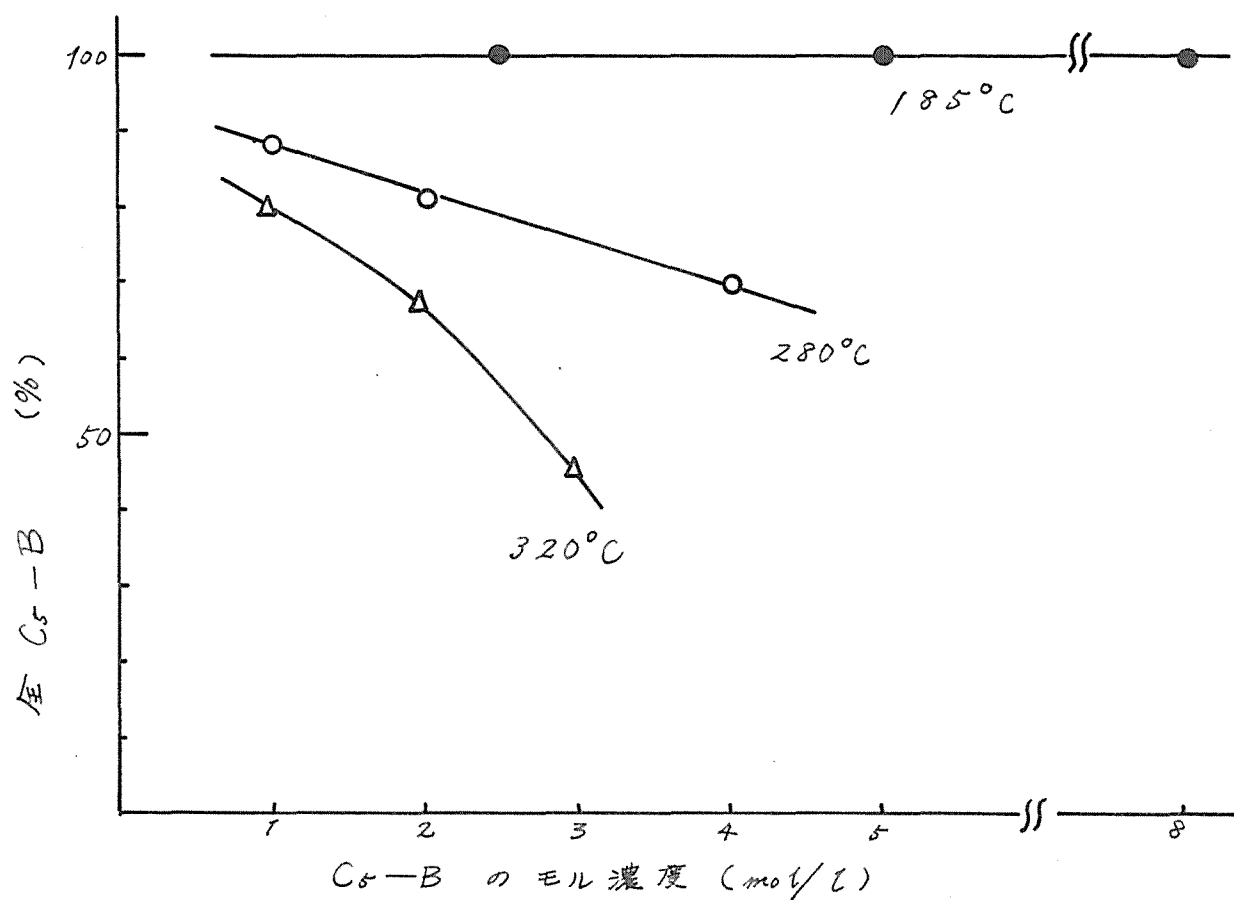
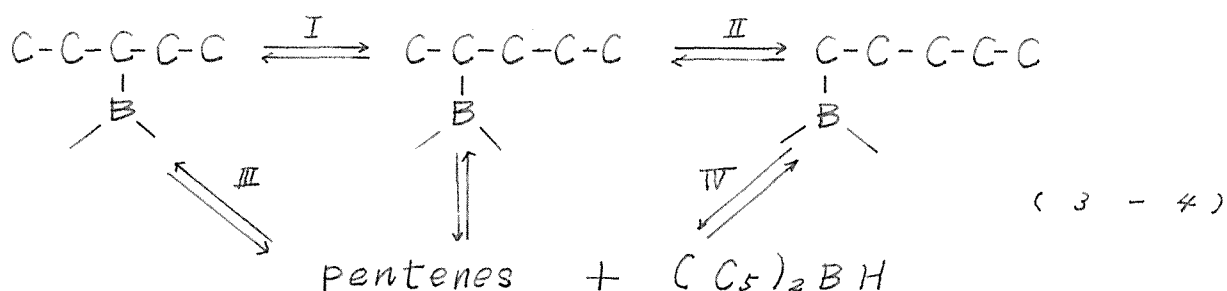


図3-1. トリイペンチルボランのダイグラ
イム中での熱安定性(濃度の影響)

反応時間 2 hr

つぎにトリ-2, (3)-ペンチルボランの異性化とダイグライム中および無溶媒下で試み比較検討した。結果を図3-2a および図3-2b に示す。

ダイグライム中では 200°C 以下の温度で分解反応は全く認められないが、 $\text{C}_5\text{-B}$ の組成は著しく変化しボウ素原子の末端炭素への異性化が進行する。 150°C 以下の比較的低い温度においても異性化は進行するが、その速度は非常に遅い。 200°C の場合、 $\text{C}_5\text{-B}$ の組成は 1- C_5 90.6%, 2- C_5 7.0%, 3- C_5 2.4% であるが、この比率は 230° , 280°C の温度でも変化しない。このことは 200°C , 2時間 で異性化反応は定常状態に達しており、これ以上の温度では定常状態を保ちながら $\text{C}_5\text{-B}$ の分解が起ることも示すものと思われる。これらの事実は第2章で考察したように (3-4) 式の異性化反応 (I, II) がオレフィンの脱離反応 (III, IV) に比べて速いものであるとして説明される。



無溶媒下ではダイグライム中よりも低温度で分解が起り始める。すなわち 160°C 以下では $\text{C}_5\text{-B}$ の損

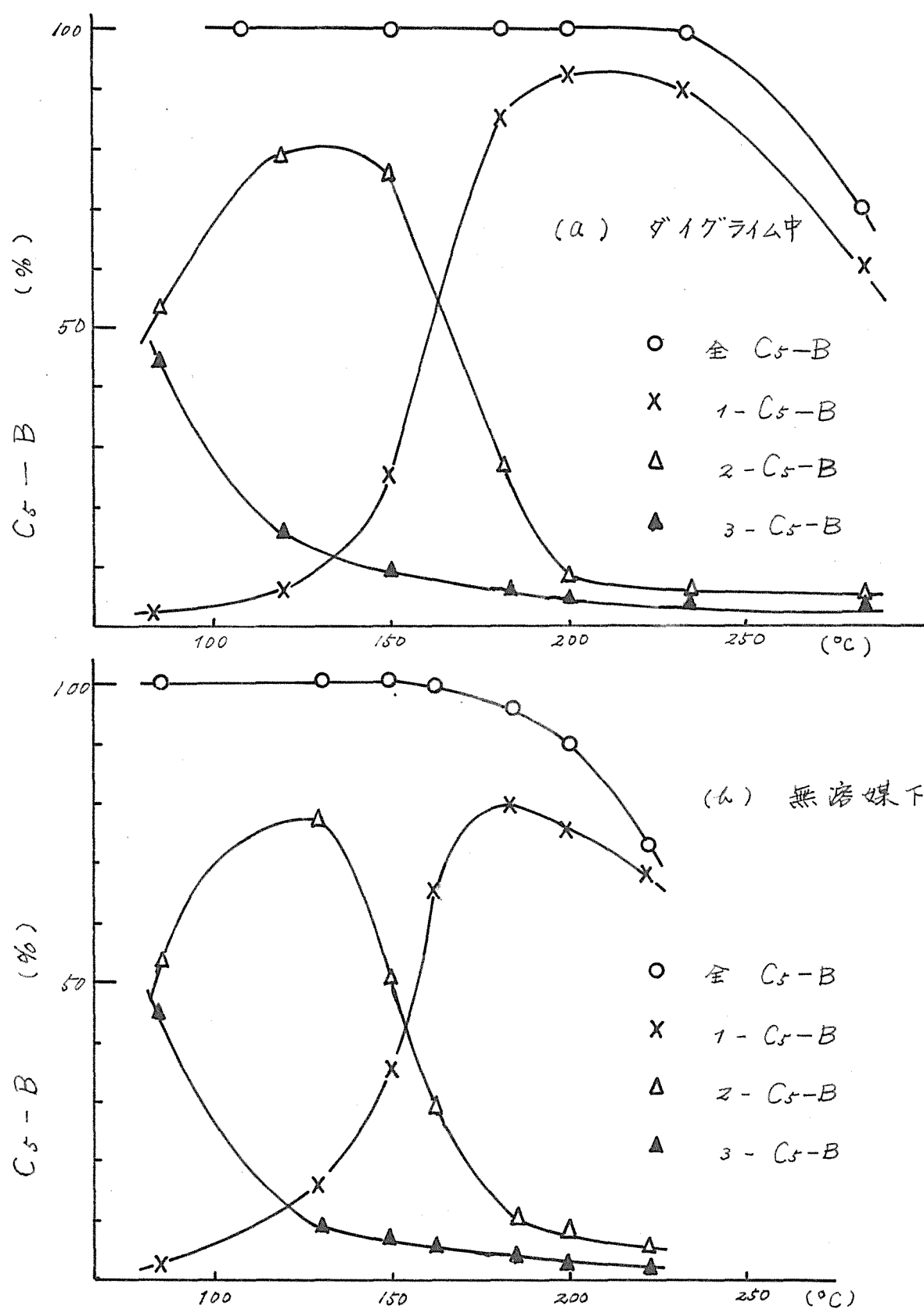


図3-2. トリーズ, (3)-ペンチルボランの熱安定性と異性化反応

反応時間 2hr, C_5-B 初濃度 2.0 mol/l (ダイグライムの場合)

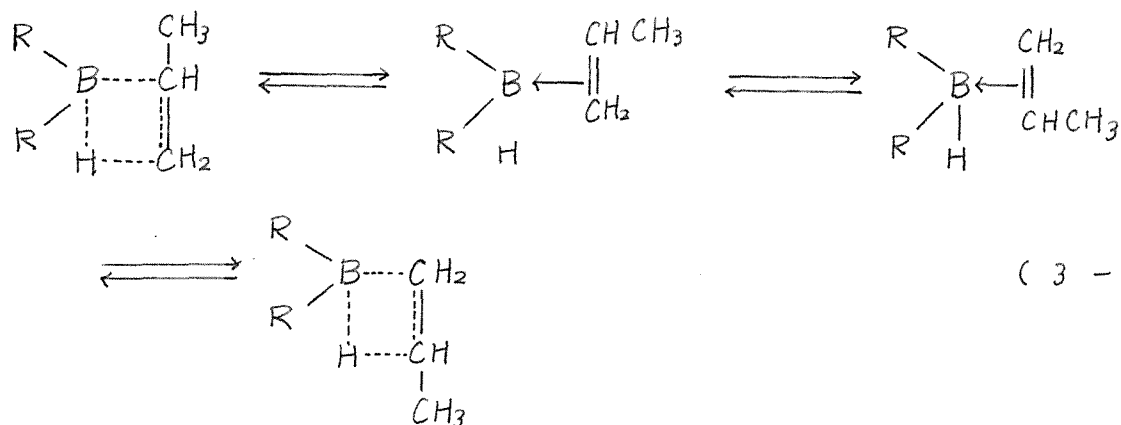
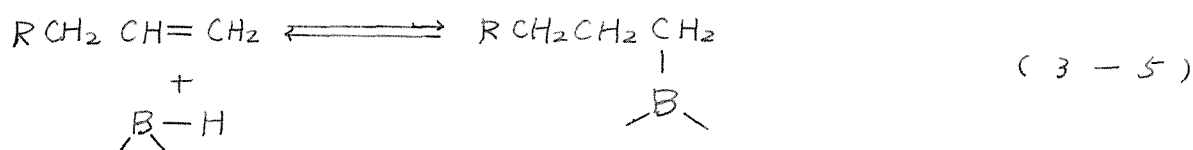
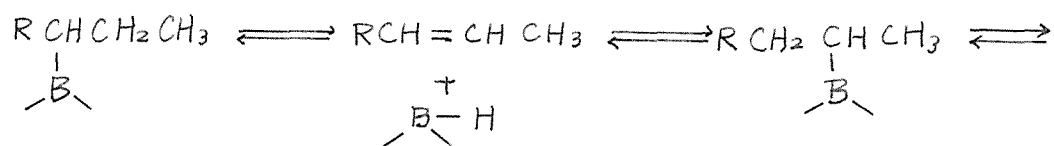
失は認められないが、 180°C では分解が始まっている。一方異性化反応もダイグライム中よりも低温度で進行する。分解反応が起らない温度の最高温度である 160°C において $1-C_5-B$ は61.2%であるが、分解反応が起こり始めている 180°C で84.3%である。しかしこの $1-C_5-B$ の量は温度の上昇と共に減少して行き、ダイグライム中の場合の最高値である90.6%には達することはない。 C_5-B の組成は 180°C において $1-C_5-B$ 89.8%, $2-C_5-B$ 8.3%, $3-C_5-B$ 1.9%であり、この比率が温度を上昇させても変わらない点はダイグライムの場合と同様である。

以上の事実から、トリ-エ, (3)-ペンチルボランを加熱する場合ダイグライム中では無溶媒下よりも分解反応が起り難いが異性化反応は幾分通くなる。しかし $1-C_5-B$ の収率を大きくするためには、分解反応を起し難いダイグライム中で行なう方が有利であることが判った。

3・2・2 種々の溶媒中での異性化反応

アルキルボランの異性化反応の機構としては、Williams^{*)}の bridged hydrogen tautomerism 機構も提唱されているが、より一般的なものとしては Brownら^{*)}の dissociation-association 機構が考えられている。

3-5)。一方 Hennionら⁶⁾ は *tert*-ブチルジイソブチルボランのトリイソブチルボランへの異性化は大きな正の活性化エントロピー変化 (+14 e.u.) を持つから、明らかにオレフィンとジアルキルボランへの解離が起っていると考えられるが、一方トリイソプロピルボランのトリイプロピルボランへの異性化は負のエントロピー変化 (-9 e.u.) であり、したがって解離せずに (3-6) のようなボラン-オレフィンの π -コンプレックスの回転を経て異性化が起ると報告している。また Streitwieserら⁷⁾ はオレフ



インのジボランによるハイドロボレーションの場合

合にもそのような遷移状態をとると指摘している。
 いずれにしてもアルキルボランの異性化を容易にするためには C-B 結合を弱めることが望ましい訳で、ホウ素原子に配位して C-B 結合を弱めるような溶媒は異性化を容易にすると予想される。一方、アルキルボランのホウ素原子の配位のし易さは次のような要素⁸⁾によって決定されると考えられる。

(1) ホウ素原子上の電子密度

(2) sp^2 から sp^3 配位付加体に変るに要するエネルギー変化の程度

(3) 配位付加体の電子分布状態

(4) 立体障害

(5) 隣接原子間の反撥力

これらの点を考慮して、トリ-2, (3)-ペンチルボランの異性化反応の溶媒による違いの概要を知るために、まずタイプの異なる数種の溶媒中での反応を検討した。図3-3aおよび図3-3bに結果を示す。アミン系の溶媒を除いて C₅-B の回収率がほぼ 100% であるので、この値はそのまま系内に存在する i-C₅-B の量とすることが出来る。

図3-3aに示されるように、160°C 2時間の反応では溶媒によって異性化の速度はかなり影響を受ける。例えば i-C₅-B 量がダイグライムの場合では 54.1% であるが、アニソールでは 92% でありクメン

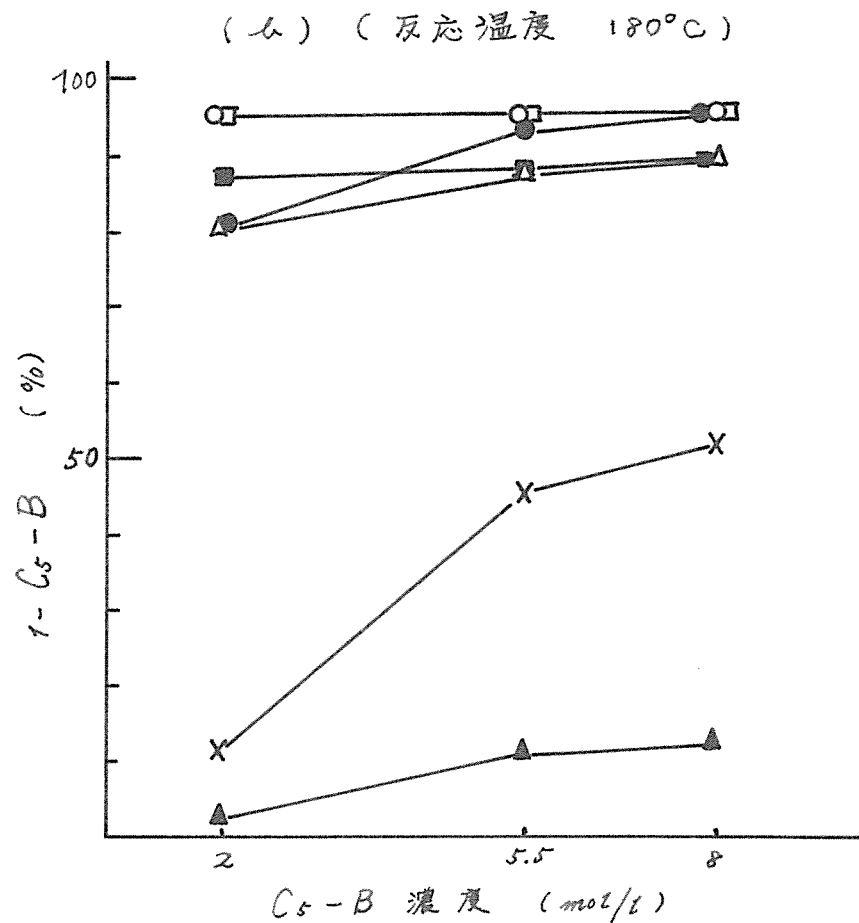
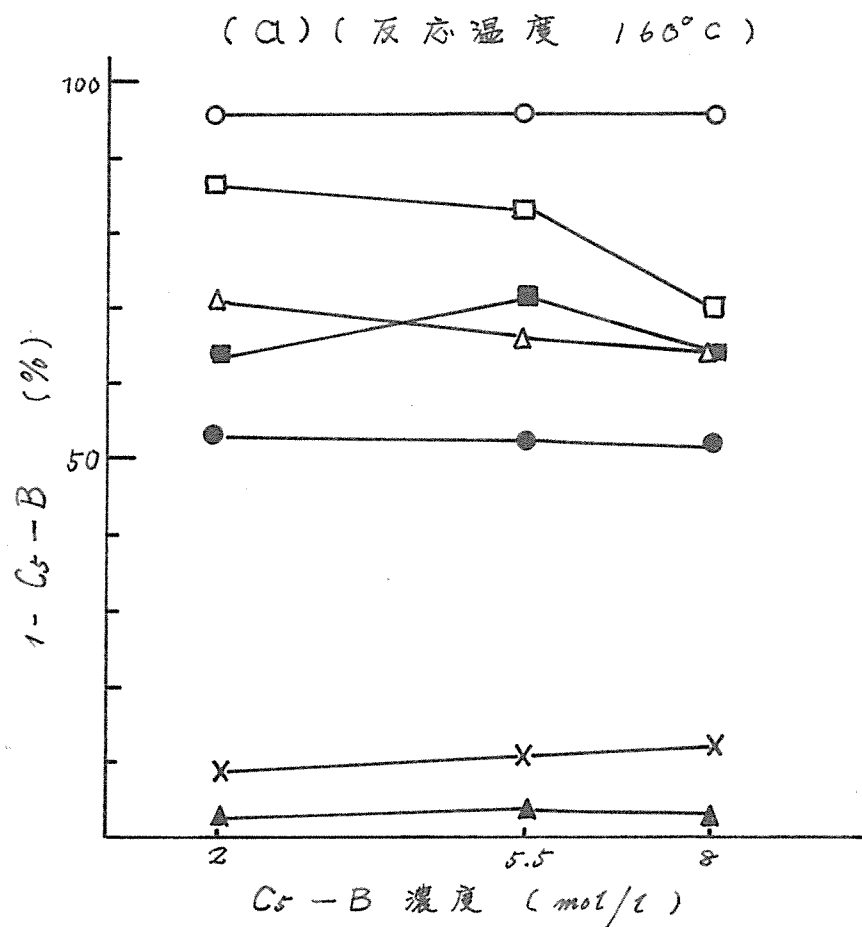


図3-3. 種々の溶媒中でのトリ-2, (3)-ペンチルボランの異性化

反応時間 2hr

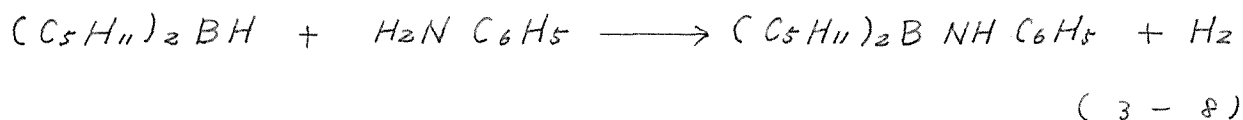
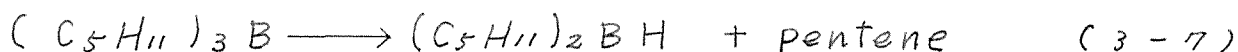
○ アニソール, □ o-ジクロロベンゼン, Δ クメン, ■ n-パラフィン

● ダイグライム ▲ アニリン X β-ピコリン

、パラフィン、 α -ジクロロベンゼンの場合にもダイグライムの場合よりも良好な結果が得られた。しかし 180°C では、 β -ピコリン、アニリンの場合を除いて一般にアニソールの場合と余り違わない結果が得られた。

これらの結果から、従来異性化反応に使用されて来たダイグライムが必ずしも最善の溶媒ではなく、特にアニソールの場合の、 B-H が通利でない状態で 160°C 、2時間の条件で異性化が十分進行すると言う事実は極めて興味深い結果と考えられる。また $2.0, 5.5, 8.0 \text{ mol/l}$ の異った濃度においても異性化反応の進行に差がなく、 $\text{C}_5\text{-B}$ の損失も認められぬ点からもアニソールは優れた溶媒であると言うことが出来るであろう。

β -ピコリンの場合には、 160°C では異性化反応は抑制されるが、温度の上昇、濃度の増大とともに異性化反応は進行するようになる。アニリンやベンジルアミンでは異性化反応が全く進行しない上、全 $\text{C}_5\text{-B}$ の回収率は $60\sim 70\%$ であった。またこの場合 C_5 オレフィンの生成が認められ、さらに初めの $\text{C}_5\text{-B}$ 量に対して $1/3$ 量の水素の発生があることから、これらの場合 Wiber ら⁹⁾、Becher¹⁰⁾ が報告しているようなアミノホランが生成し、このため異性化反応が阻害されているものと思われる(3-7), (3-8)。

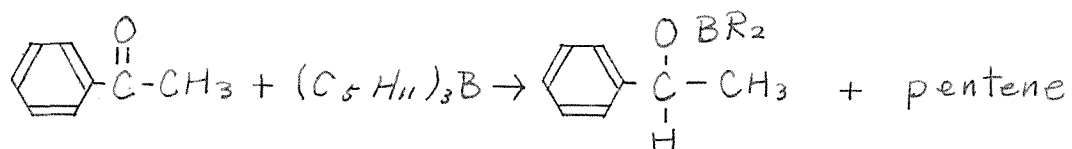


他にアセトフェノン^{*1}、ジメチルスルホキシド^{*2}を用いたが、両者とも全く異性化の進行はなく、 C_5-B の約35%が損失していた。

3・2・3 同系統の溶媒の比較

これまでの実験で異性化反応は比較的低い温度で溶媒の違いによる影響をよく受けることが判ったが、つぎに同系統の溶媒での差異を検討した。

^{*1}この場合過酸化水素分解生成物中にイ-フェニルエチルアルコールが生成していたので下のような反応が起きていると考えられる。この反応に類似したベンズアルデヒドの場合については、大串らの報告がある。〔大串恒夫，真鍋修，檜山八郎，吉田善一，工化誌，72，1702，1707（1969）〕



^{*2}ジメチルスルホキシドとアルキルボランの反応については第5章で検討する

まずエーテル系の溶媒として、アニソール、エチルフェニルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ジベンジルエーテル、ジフェニルエーテルおよびダイグライムを選び比較した。結果を図3-4に示す。

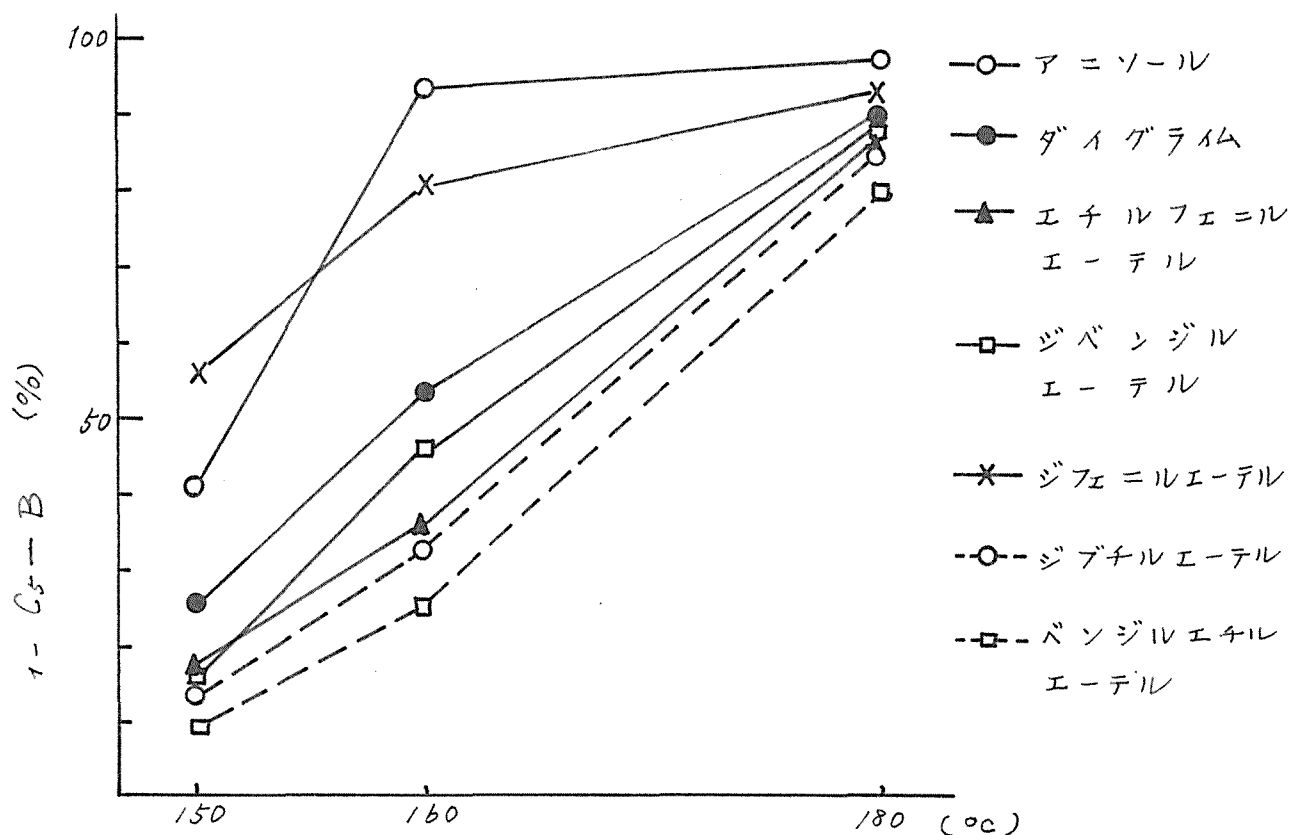


図3-4. エーテル系溶媒中でのトリ-2, (3)への
シチルボランの異性化

反応時間 2hr, C_5-B 初濃度 5.5 mol/l

図から明らかなように、エーテル系の溶媒が必ずしも異性化反応を促進するものではなく、 150° 、 160° Cではアニソールおよびジフェニルエーテルだけが無溶媒の場合よりも異性化が促進されることが判明

した。また 180°C になると溶媒の違いによる差異は小さくなるが、このことは少なくともこの温度では溶媒による影響が少なく、無溶媒の場合と同様に異性化が進行することも示すものと考えられる。

つぎに数種のハロベンゼン類を溶媒として用いた結果を図3-5に示す。

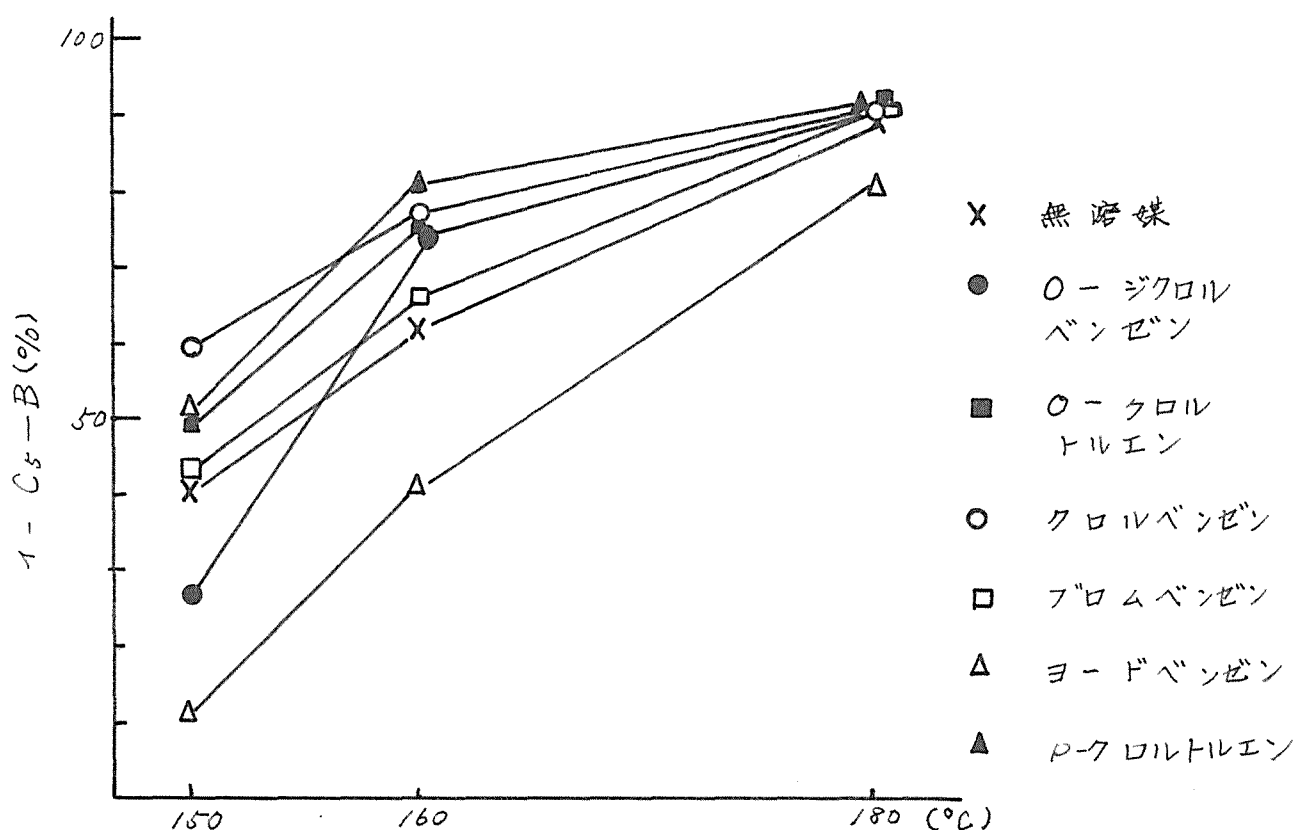


図3-5. ハロベンゼン中でのトリ-2, (3)-ペンチルボランの異性化

反応時間 2hr $\text{C}_5\text{-B}$ 初濃度 5.5 mol/l

180°C では余り差はないが、 150° 、 160°C ではかなりの差が認められた。モノハロベンゼンでは、ク

ホルベンゼン>ブロムベンゼン>ヨードベンゼンの順で異性化が容易であるが、この順序はハロゲン原子の電気陰性度および原子半径の大きさの順に一致する。エーテル系の場合と同様に低温では配位が関係し、高温ではこれが消失するものと考えられる。

ピリジン系溶媒についての結果を表3-2に示す。

表3-2. ピリジン系溶媒中でのトリ-2, (3)-ペンチルボランの異性化

溶媒	C ₅ -B 濃度 (mol/l)	加熱温度 (°C)	反応後の C ₅ -B の組成 (%)		
			3-C ₅	2-C ₅	1-C ₅
ピリジン	5.5	160	12.1	81.8	6.1
	5.5	180	8.4	58.5	33.1
	8.0	180	4.9	36.4	58.7
γ-ピリジン	5.5	160	9.5	50.4	40.3
	5.5	180	3.8	14.2	82.0
	8.0	180	3.6	15.0	81.4
α-ピコリン	5.5	160	8.9	55.1	36.1
	8.0	160	8.7	52.8	38.5
	5.5	180	3.3	13.4	83.3
	8.0	180	4.3	20.7	75.0
β-ピコリン	5.5	160	10.9	80.0	9.1
	8.0	160	19.1	70.6	10.3
	5.5	180	7.1	47.7	44.6
	8.0	180	6.0	32.7	61.3
原料組成			0.5	53.6	45.9

反応時間 2hr

いずれの場合にも無溶媒下の反応よりも異性化は少ない。α-ピコリンとγ-コリジンでは濃度による差異は余りなく、また温度の影響も比較的少ない。一方β-ピコリンとピリジンでは低濃度ほど、また低温度ほど異性化は少なく、高濃度、高温度になると異性化が可成り進行することが示された。ピリジンはアルキルボランと安定な配位化合物をつくることが知られているが¹¹⁾、β-ピコリンも同様の安定付加体をつくると考えられる。Stoneら¹²⁾はNMRの研究から、アルキルボランと親核試薬から生成する配位付加体の安定性は、 $N(CH_3)_3 > N(CH_3)_2 \cdot C_2H_5 > N(C_2H_5)_3 > S(C_2H_5)_2 \approx O(C_2H_5)_2$ であることを報告している。この事実を考慮すると、余り安定すぎる付加体をつくるような溶媒は異性化を阻害することが判る。前記したように付加体の安定性を決めるいくつかの要因の一つとして立体障害が考えられるが、α-ピコリンとγ-コリジンではα-位のメチル基の立体障害のため配位が弱められ、異性化に必要なある程度の配位を行なうため異性化が進められるものと考えられる。

以上の実験結果から見てでは、溶媒の性質と異性化の関係を明らかにすることは出来ないが、180°C以下の温度では異性化に対する溶媒の影響が大きく、特にフェニルエーテル類が良好な溶媒であること

が明らかとなった。これはこの種の溶媒が適当にホウ素原子に配位してC-B結合を弱め異性化を促進するためと考えられる。ハイドロボレーションにおいてもアニソールが良好な溶媒であることが報告されている¹³⁾が、これも同様な理由によるのかも知れない。

3.3 実験

3.3.1 溶媒

ダイグライム等のエーテル系の溶媒およびフメシ等の炭化水素系の溶媒は金属ナトリウムで、含窒素溶媒は水酸化カリウムで、含ハロゲン溶媒は無水硫酸マグネシウムで乾燥したものを用いた。

3.3.2 トリ-イ-ペンチルボランの合成

フラスコ内を窒素雰囲気にした後これにジボランのTHF溶液150 ml (3.0×10^{-1} molの BH_3 を含む)を入れ、氷冷下にかきまぜながらペンテン混合物¹⁴⁾ 4.9 g (1.70×10^{-1} mol)を滴下し、その後20°Cで2時間かきまぜ続けた。つぎにダイグライム50 mlを加えてから減圧にしてTHFを除いた後、160°Cで4時間加熱

異性化した。異性化後のペンチルボランの組成はアルカリ性過酸化水素分解によって生成するアルコールをガスクロマトグラフィーによって分析して、 $1-C_5-B$, 92.5%, $2-C_5-B$, 6.8%, $3-C_5-B$ 1.7% であることが判った。つぎに過剰のハイドライドを除くため 1 -ペンテン 14g ($2.0 \times 10^{-1} \text{ mol}$) を冷却下、かきまぜながら加え、 20°C で 2 時間反応させた後、窒素雰囲気下で素早く蒸留した。沸点 $100^\circ\text{C}/2.2 \text{ mmHg}$ の留分 42g を得た。収率 81%, この蒸留によって得たペンチルボランの組成は $1-C_5-B$, 92.3%, $2-C_5-B$, 5.7%, $3-C_5-B$, 2.0% であった。

3・3・3 トリ-2, (3)-ペンチルボランの合成

3・3・2 と同様にしてジボランの THF 溶液 110 ml ($2.2 \times 10^{-1} \text{ mol}$ の BH_3 を含む) に 2-ペンテン 50g ($7.14 \times 10^{-1} \text{ mol}$) を加えて 20°C で 24 時間かきまぜた後、素早く蒸留した。沸点 $78.5^\circ\text{C} \sim 79.5^\circ\text{C}/3 \text{ mmHg}$ の留分 34.8g を得た。収率 70.6%。このペンチルボランの組成は、3・3・2 と同様にして分析した結果、 $1-C_5-B$, 0.5%, $2-C_5-B$, 53.6%, $3-C_5-B$ 45.9% であった。

3・3・4 トリ-イ-ペンチルボランの熱安定性

内容 18 ml の小型オートクレーブを十分に乾燥、窒素雰囲気にした後、内部を軽い減圧状態にしてガス入口に取り付けけたセラムキャップを通して 10 ml のトリ-イ-ペンチルボランのダイグライム溶液を注入した。反応後約 15 分間で冷却し、つぎに出口を静かに開いて出て来るガス状物質をドライアイスで冷却したトラップを通過させた後水上捕集した。このガスは主に窒素であるが、その他には水素が含まれるのみであった。つぎにドライアイストラップを通して系内を 100 mm Hg の減圧に 30 分間保って生成した低沸点物を取り出した。このトラップ液と先にトラップした液体を併せてガスクロマトグラフィーを行なった結果、主としてペンテン混合物であった。ガスクロマトグラフィーの条件はつぎのようである。日立 HGL-II A 型ガスクロマトグラフ, カラム, スクワラン (ゴレーカラム) 45 m。オートクレーブ内の溶液はフラスコに移し、40°C で 3 時間アルカリ性過酸化水素分解を行ない、生成したモノオールをシクロヘキシルアルコールを内部標準物質としてガスクロマトグラフィーによって分析した。ガスクロマトグラフィーの条件はつぎのようである。日立 HGL-II A 型ガスクロマトグラフ, カラム, PEG

20M (ゴレーカラム) 25m 温度 100°C。またジオール類の検索には、100°C で4時間アルカリ性過酸化水素分解してからガスクロマトグラフィーを行なった。ガスクロマトグラフィーの条件は下記のようである。日立KGL-IIA型ガスクロマトグラフ, カラム, FFA P (ゴレーカラム) 20m, 温度, 180°C。

3・3・5 トリ-2, (3)-ペンチルボランの熱安定性

前項のトリ-1-ペンチルボランの場合と同様に行なった。

3・3・6 種々の溶媒中の異性化反応

超硬質ガラスで作ったアンブル (ハリオK-250, 外径 12 mm, 内径 9 mm, 高さ 90 mm) を窒素雰囲気にした後溶液 2 ml を注入、封じてから所定温度に係った油浴につけて加熱した。反応後内容物をフラスコに移し、40°C で3時間アルカリ性過酸化水素分解を行なった後、生成したアルコールをガスクロマトグラフィーによって分析した。

3・4 総 括

内部アルキルボランの末端アルキルボランへの異性化反応における溶媒の開裂を目的としてペンチルボランを用いてその熱安定性、および種々の溶媒中の異性化反応を検討した。

アミン類、ケトン類のようにアルキルボランと反応してしまう場合を除いて、一般に溶媒中では無溶媒下の場合に比較してアルキルボランの熱分解は抑制される。異性化反応は無溶媒の場合、エーテル系、炭化水素系、ハロベンゼン系の溶媒を用いた場合のいずれにおいても進行するが、 150°C 、 160°C の比較的低い温度では溶媒による違いが顕著であり、アソール、ジフェニルエーテル、クロルベンゼン、*o*-クロルトルエン、*p*-クロルトルエン、*o*-ジクロルベンゼンの場合には無溶媒の場合に比べて可成り異性化が促進される。炭化水素の場合には無溶媒の場合と余り変らなく、ポリジン系の場合には異性化を阻害する効果が認められた。加熱温度 180°C の場合の異性化は、ポリジン系の場合を除いていずれの場合にも大差はなく、特に溶媒の効果は認められなかった。

アルキルボランの異性化において、普通用いられているガイグライムは必ずしも最適な溶媒ではなく

、これに優る溶媒がいくつか見出されたが、特にアニソールが非常に良好な溶媒であることが判った。

文 献

- 1) 伊藤光臣, 荒瀬晃, 鈴木敬一, 鈴木章,
工化誌, 71, 1653 (1968).
- 2) 田中豊助, 松田常雄, 壺光由, 佐々木正之,
工化誌, 72, 1202 (1969).
- 3) R. Köster, W. Rarbig, G. W. Rotermund, Ann., 682, 1202
(1969).
- 4) R. E. Williams, Inorg. Chem., 1, 971 (1962).
- 5) H. C. Brown, "Hydroboration", W. A. Benjamin Inc., New
York (1962), Chap. 9.
- 6) F. M. Rossi, P. A. McCusker, G. F. Hennion, J. Org. Chem.,
32, 450 (1967).
- 7) A. Streitwieser, L. Verbit, R. Bittman, J. Org. Chem.,
32, 1530 (1967).
- 8) M. F. Lappert, "The Chemistry of Boron and its Compounds",
ed. by E. L. Muetterties, John Wiley & Sons, Inc., New York
(1967), P. 528.
- 9) E. Wiber, Z. Anorg. All. Chem., 256, 19 (1948).
- 10) H. J. Becher, Z. Anorg. All. Chem., 289, 262 (1957).
- 11) W. Gerrard, "The Organic Chemistry of Boron" Academic

Press Inc., New York (1961) P. 98.

12) T. D. Coyle, F. G. Stone, J. Am. Chem. Soc., 83, 4138 (1961).

13) H. Kugita, M. Takeda, Chem. Pharm. Bull., 12, 1166 (1964).

14) 荒瀬 晃, 伊藤光臣, 佐々木 輝, 鈴木 章, 北大工学部研究報告, 41, 212 (1966).

この一連の反応の考え方は第二章で詳述したのでここでは説明を省く。(4-3)の反応後は系内に未反応の $C_{12}-B<$, $RCH_2CH(R)-B<$ およびドデセンが存在するのでここからドデセンを抽出させるためには使用する低級オレフィンとしては、沸点がドデセン (bp $119^\circ/14mm$) より遙かに低く、またそれから導かれるトリアルキルボランの沸点がドデセンよりも高いことが必要である。これらの点を考慮して交換オレフィンとしてペンテンを使用した。オクタルボランについても同様の検討をプロピレンを使用して行なった。また従来トリアルキルボランの異性化反応および交換反応の溶媒としてダイグライムが普通使用されている²⁾が、著者らは異性化反応の溶媒としてアニソールが優れていることを見出している³⁾ので、アニソールとダイグライムを比較しながら使用した。

*1 $int-C_nH_{2n}$ は内部オレフィン, $int-C_nH_{2n+1}-B$ は炭素鎖の内部にホウ素原子が位置するアルキルボラン, $x-C_nH_{2n}$ は炭素の末端目に二重結合が位置するオレフィン, $x-C_nH_{2n+1}-B$ は炭素の末端目にホウ素原子が位置するアルキルボランと指す

4・2 結果と考察

4・2・1 熱異性化反応

(4・1)式の熱異性化反応とオクチルボランおよびドデシルボランについて検討した。

まず、1-オクタノールをモレキエラシーブ 4A を触媒にして 400°C で脱水して²⁾得たオクテン混合物をハイドロボレーションしてオクチルボラン混合物と合成した。このオクチルボランには 1- $\text{C}_8\text{-B}$ 結合と *int*- $\text{C}_8\text{-B}$ 結合が含まれているので、この溶液の溶媒を THF からダイグライムに交換してからオートクレーブ中で加熱異性化した。反応後常法によりアルカリ性過酸化水素分解し、生成するオクタノールの組成から $\text{C}_8\text{-B}$ 結合の分布を調べた。結果を表 4-1 に示す。

ホウ素原子の末端炭素への異性化はその割合が 85% が最高である。一般に異性化反応は解放系で 94% の 1- $\text{C}_n\text{-B}$ の割合まで進行する²⁾が、著者らが行なった方法は密閉系であるので直接の比較は出来ない。そこで 1-オクテンとハイドロボレーションして得られる 1- $\text{C}_8\text{-B}$ を 92.7% 含むオクチルボランを、異性化の条件で処理したところ 1- $\text{C}_8\text{-B}$ の割合は 88.0% に減少した。以上の事実から異性化の条件としては、

表 4-1. オクチルボランの熱異性化反応 (ダイグライム中, ハイドライド 50% 過剰)

異性化の条件		原料オクテン		異性化後の C-B 結合	
温度(°C)	時間(hr)	1-オクテン, int-オクテン		1-C ₈ H ₁₇ -B, int-C ₈ H ₁₇ -B	
150	2	29.2	70.8	84.6	15.4
160	4	32.7	67.3	85.5	14.5
160	8	44.6	55.4	85.0	15.0
180	2	29.2	70.8	84.0	16.0
180	4	44.6	55.4	83.2	16.8
20	2	100.0	0.0	93.7	6.3
180	2	100.0	0.0	88.0	12.0

160°C, 2時間 が適当なものと考えられ、以後オクチルボランはこの条件で異性化後使用した。

臭化ドデシルのポリジニウム塩を熱分解して得たドデセン混合物をハイドロボレーションしてドデシルボランを合成した。フラスコ内に 50°C, 2mm Hg の減圧下に保って THF を除いた後、無溶媒、ダイグライム溶媒およびアニソール溶媒の各々の場合について異性化を行なった。反応後の処理はオクチルボランの場合と同様である。結果を表 4-2 に示す。

ダイグライム, アニソール両者間に余り差異は認められないうが、160°C, 2時間の条件では 85%, 93% である。以後の実験ではこの条件で異性化した。

ものを用いた。

表 4-2. ドデシルボランの熱異性化反応 (ハイドライド 10% 過剰)

異性化の条件			異性化後の C-B 結合	
溶媒	温度(°C)	時間(hr)	1-C ₁₂ H ₂₅ -B,	int-C ₁₂ H ₂₅ -B
neat	140	2	63.6	36.4
アソール	140	2	70.0	30.0
"	160	2	83.0	17.0
ダイグライム	140	2	66.2	33.8
"	160	2	85.0	15.0

原料ドデセンの組成 1-ドデセン 15.6% 内部-ドデセン 84.4%

4・2・2 長鎖アルキルボランの飽和オレフィンによるアルキル基交換反応

(4-3) 式の反応を調べるために 4・2・1 のようにして異性化したオクチルボランおよびドデシルボランのプロピレンおよびペンテンによるアルキル基交換反応を試みた。反応後の処理は異性化の場合と同様にした。結果を表 4-3 および 4-4 に示す。

オクチルボランの場合には、第 2 章のペンチルボ

表 4-3. オクチルボランのプロピレンによるアルキル基交換反応 (溶媒ダイグライム)

温度 (°C)	交換率 ^a (%)	反応後の C ₈ -B の組成 (%)		生成オクテン (%)	全 C-B 回収率 ^b (%)
		1-C ₈ -B, int-C ₈ -B		1-オクテン/全オクテン	
160	58.0	93.4	6.6	70.2	99.3
180	57.5	83.6	16.4	71.8	98.5

原料オクチルボランの組成 1-C₈-B 85.0% , int-C₈-B 15.0%

モル比 プロピレン/C₈-B = 3

a) 交換によって生成したオクテンの収率, b) C₅-B + C₈-B

ランとプロピレンの場合と大差ない結果が得られた。ドデシルボランの場合、温度が高い程交換率が大きくなり、またドデセン中の1-ドデセンの比率が大きくなるが、これは温度が高くなるに従って平衡が有利に移動すると言うよりはむしろ十分交換が行なわれるには相当の時間を要するたためと思われる。この条件下では濃度の影響は余り認められない。

表 4-4. ドデシルボランの 1-ペンテンによるアルキル基交換反応

溶媒	温度 (°C)	時間 (hr)	モル比 ペンテン/ C ₁₂ -B	交換率 ^a (%)	残存 C ₁₂ -B の組成 (%)		生成ドデセン (%)	全 C-B ^b 回収率 (%)
					1-C ₁₂ -B, int-C ₁₂ -B		1-ドデセン/全ドデセン	
A ^c	125	2.0	3	17.5	85.5	14.5	52.0	97.0
A ^c	160	2.0	3	57.8	93.0	7.0	74.2	100.0
A ^c	180	2.0	3	68.2	87.2	12.8	81.3	99.3
DG ^d	125	2.0	3	17.0	85.0	15.0	52.5	97.5
DG ^d	160	2.0	3	45.0	90.5	9.5	72.0	97.0
DG ^d	180	2.0	3	70.7	85.2	14.8	76.5	95.7
A ^c	160	0.5	3	36.6	85.7	14.3	57.6	100.0
A ^c	160	2.0	3	57.8	93.0	7.0	74.2	100.0
A ^c	160	8.0	3	80.8	87.4	12.6	83.0	100.0
DG ^d	160	0.5	3	35.0	86.0	14.0	54.0	100.0
DG ^d	160	2.0	3	45.0	90.5	9.5	72.0	97.0
DG ^d	160	8.0	3	76.7	87.3	12.7	83.2	100.0
A ^c	160	2.0	1	57.7	90.2	9.8	70.8	100.0
A ^c	160	2.0	3	57.8	93.2	6.8	74.2	100.0
A ^c	160	2.0	10	56.2	85.8	14.2	75.5	98.0
DG ^d	160	2.0	1	47.4	89.5	10.5	71.3	100.0
DG ^d	160	2.0	3	45.0	90.5	9.5	72.0	97.0
DG ^d	160	2.0	10	50.0	84.0	16.0	74.0	100.0

原料 ドデシルボラン混合物の組成 1-C₁₂-B 17.0%, int-C₁₂-B 83.0%

a) 交換によって生成したドデセンの収率, b) C₅-B + C₁₂-B

c) アニソール, d) ダイグライム

4・2・3 長鎖オレフィンと低級アルキルボラン とのアルキル基交換反応

ホウ素原子をリサイクルして使用する可能性を検討するため、オクテンおよびドデセンと低級アルキルボランとのアルキル基交換反応を検討した。この場合実験を簡単にするためプロピルボランおよびペンチルボランは(4-3)式で生成したものでなく、各々プロペンおよびペンテンから別途に合成したものを利用した。ドデセンとペンチルボランの反応では、交換温度において生成ペンテンのみが系外に遊離されるので解放系で反応させても問題はなく、フラスコ中、常圧で検討した。反応後の処理は4・2・1と同様にした。結果を表4-5および4-6に示す。

表4-5のオクテン混合物中の1-オクテンの減少量、表4-6のドデセン混合物の場合の交換率に注目すると末端オレフィンが内部オレフィンよりも反応性が大きいことが判る。この原因としては内部オレフィンの立体障害が考えられる。しかし内部ドデセンも末端ドデセン程容易でないにしても交換反応を行なうので、一連の反応をリサイクルして行なえば内部ドデセンからもドデシルボランを生成させ得ると考えられる。

表 4-5. プロピルボランのオクテンによる交換反応
(溶媒 ダイグリム)

温度 (°C)	時間 (hr)	オクテンの組成		交換率 ^a (%)	生成 C ₈ -B の組成 (%)		全 C-B 回収率 ^b (%)
		1-オクテン (%)	反応前 反応後		1-C ₈ -B, int-C ₈ -B		
160	2	27.8	13.2	54.4	98.0	2.0	97.0
160	4	44.6	28.3	62.3	98.1	1.9	97.5
180	2	44.6	23.8	75.7	98.0	2.0	98.0

モル比 $C_3-B/\text{オクテン} = 1/3$

a) 交換によって生成した C₈-B の収率, b) C₃-B + C₈-B

表 4-6. トリ-1-ペンチルボランのドデセンによる交換反応 (160°C)

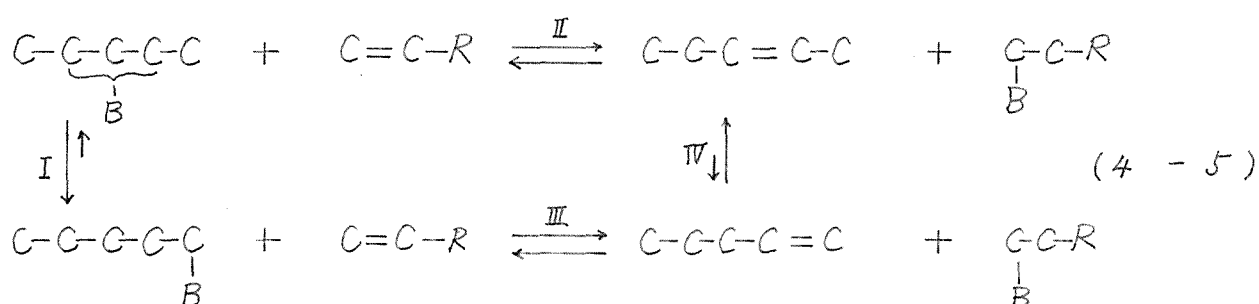
溶媒	時間 (hr)	ドデセンの組成		モル比 ドデセン/ C ₅ -B	交換率 (%)	生成 C ₁₂ -B の組成 (%)		全 C-B 回収率 ^b (%)
		1-ドデセン (%)				1-C ₁₂ -B, int-C ₁₂ -B		
DG ^c	4	100		3	81.8	97.0	3.0	100.0
A ^d	4	100		3	83.5	98.0	2.0	97.1
A ^d	4	13		3	56.5	73.3	26.7	96.2
A ^d	8	100		3	87.0	97.5	2.5	97.2
A ^d	8	100		10	90.3	98.0	2.0	98.5

a) 交換によって生成した C₁₂-B の回収率, b) C₅-B + C₁₂-B

c) ダイグリム, d) アニソール

4・2・4 ドデシルボランのアルキル基交換反応に対する考察

トリペンチルボランのオレフィンによるアルキル基交換反応では(4-5)式において交換反応が異性化反応に比べて若干遅いため、トリ-イ-ペンチルボランから交換反応によってイ-ペンテンが生成すると同時に、Iの異性化反応、IIの交換反応が起り、そのため原料のi-C₁₂-Bからもス-ペンテンが生成すると考えた¹⁾。ドデシルボランの交換反応につい



て反応中のC₁₂-Bとドデセンの消長はダイグライムE溶解とれた場合、図4-1に示されるように、i-C₁₂-Bの減少量とi-ドデセンの生成量が2時間で各々26.0%、24.0%、8時間で各々62.4%、64.0%であって両者がほぼ一致し、一方int-C₁₂-Bと内部ドデセンの場合には、2時間で各々12.0%、12.0%、8時間で14.3%、12.0%であってこの場合も両者はほぼ一致する。アニリールの場合でも結果は同様である。これらの事実から、交換反応中にはホウ素原子による異性化は起っていないことが明らかとなっ

た。

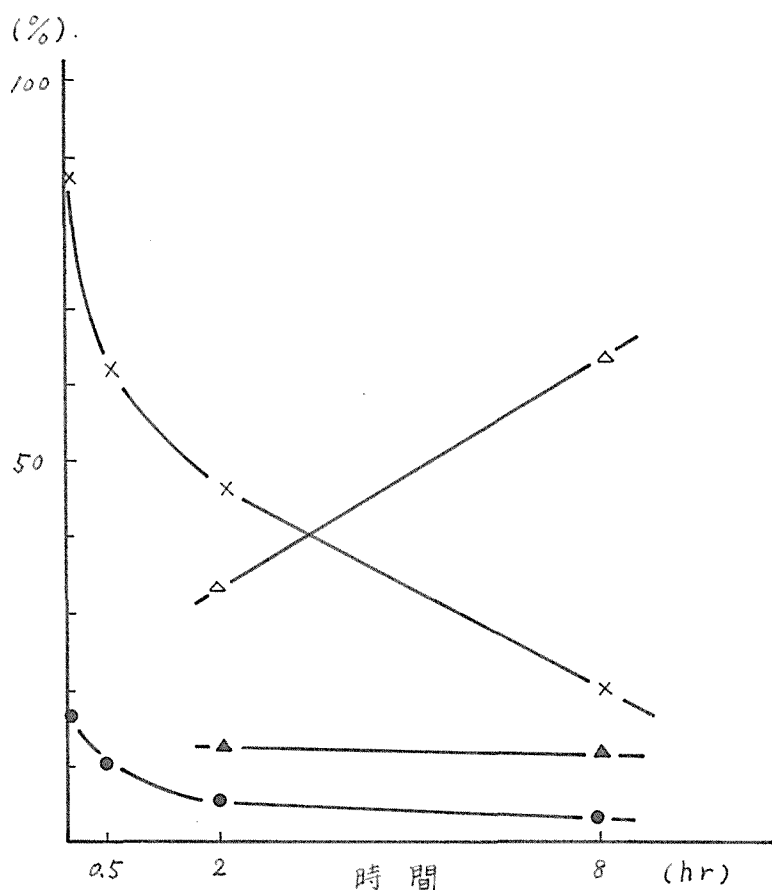


図 4-1. C_{12} -B および ドデセン の消長 (ダイグライム中)

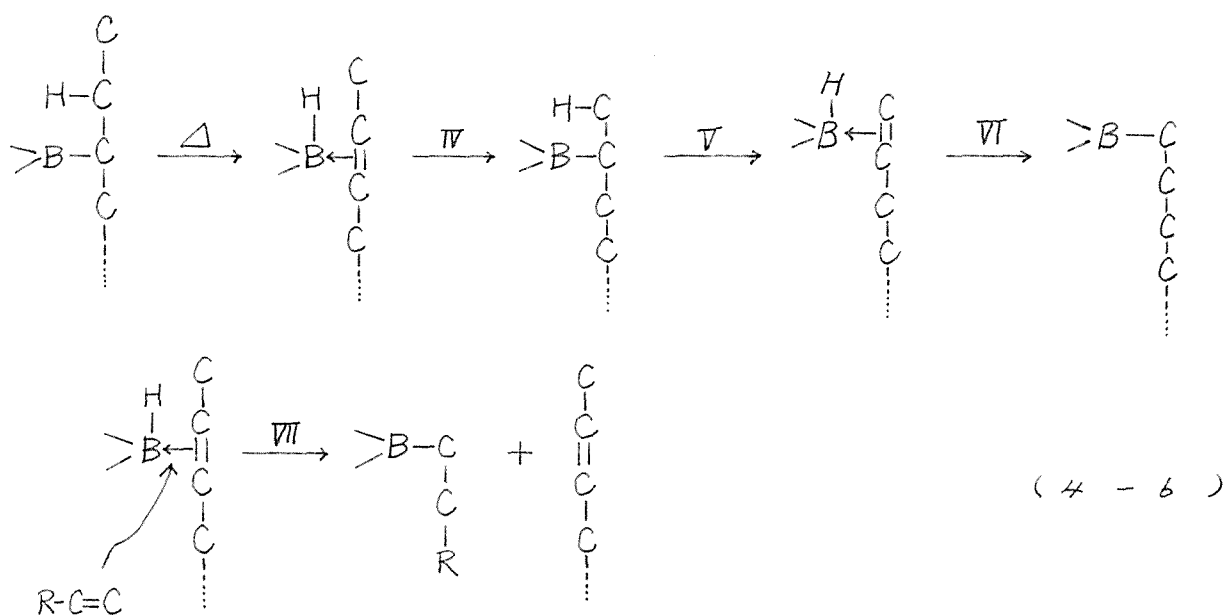
温度 160°C , モル比 $C_{12}\text{-B}/\text{ペンテン} = 1/3$

\times : $1\text{-}C_{12}\text{-B}$, \bullet : $\text{int-}C_{12}\text{-B}$

Δ : 1-ドデセン , \blacktriangle : 内部ドデセン

これらの結果はペンチルボランのアルキル基交換反応とは異なった点である。オクチルボランでは5%程度の異性化が認められる。ドデシルボランの交換反応においてドデシル基の異性化が起らないと言う事実はつぎのようにして説明されるであろう。

すなわち加熱によつてドデシルボランが異性化する場合には、IV ~ VI のようにして反応が進行するが、交換のための通刺のオレフィンが存在する場合にはより立体障害が小さい低級オレフィンが立体障害が大きいドデシル基に代つてホウ素子と結合してしまい、その結果遊離したドデセンはもはやホウ素原子に接近出来ず、したがつて異性化が起らないと解釈される。



以上、(4-2) ~ (4-6) の反応を検討した結果、内部ドデセンとイードデセン含量が80%程度のものに変わることが判った。これらの反応の場合、反応系内のC-B結合にほとんど損失がないので、ホウ素をリサイクルして反応させることも可能である。従つてこの方法はペンテンの場合と同様、オクテンおよびドデセンについてもα-オレフィン

合成の有用な方法となり得るものと考えられる。

4・3 実 験

ガスクロマトグラフィーは、日立 KGL-ⅡA 型ガスクロマトグラフ (FID) で行なった。

4・3・1 試 薬

ダイグライムは Ansul 社製、アニソールは和光“一級”のものと金属ナトリウムで乾燥の上蒸留し、シリカゲルを乾燥剤とするデシケータ中に保存した。

オクテンは和光“一級”の 1-オクタノールと固定床流通式の装置を用いモレキュラシーブ 4A を触媒として 400°C で脱水したものと、塩化カルシウムおよび金属ナトリウムで乾燥してから用いた。オクテンの収率は 50~60% である。得られたオクテン混合物は、IR および NMR スペクトルでは炭素鎖に分岐は認められなかった。

ドデセンは臭化ドデシルのピリジニウム塩と熱分解して合成した。生成ドデセン中、1-ドデセンは約 17% であった。

ジボランの THF 溶液は文献⁵⁾記載の方法で調製

した。

4・3・2 ハイドロボレーション，異性化反応 および交換反応

プロピレンおよびペンテンのハイドロボレーションは第2章に記した方法と同様に行なった。

オクテンのハイドロボレーションおよび異性化反応は、続けて行なう予定の交換反応を考慮してアルキルボランと系外に取り扱えないようにするため、内容500 mlのオートフレーブ中に行なった。すなわち窒素雰囲気にしたオートフレーブ中にオクテンととり、僅かの減圧状態にして50%通割(>B-Hにして)のジボランのTHF溶液を吸入し、窒素で常圧に戻して25°Cで1時間反応させた。つぎにオートフレーブ内を50 mm Hgの減圧状態に3分間保ち、通割のジボランおよびTHFを除き、代わりにダイグライムER-B濃度が5.5 mol/lになるように加えてから所定の条件で加熱した。反応後内容物を手ばやくフラスコに移し、常法によってアルカリ性過酸化水素分解し、生成したオクタノールとガスクロマトグラフィーによって分析した。ガスクロマトグラフィーの条件はつぎのようである。カラム，PEG 20M(イレカラム)，50 m x 0.5 mm，温度100°C，内部標

試物質、イソアミルアルコール。

オクチルボランのプロピレンによる交換反応は、上記のようにして異性化したオクチルボランにオートクレープ中でそのままプロピレンの所定量と圧入し加熱して行なった。反応後の溶液の処理は異性化の場合と同様である。

プロピルボランのオクテンによる交換反応は第2章のプロピルボランとペンテンの反応の場合と同様に行ない、反応後の溶液の処理は異性化の場合と同様に行なった。

ドデセンのハイドロボレーションはつぎのように行なった。窒素雰囲気にしたフラスコ中でドデセンに15%過剰のジボランのTHF溶液を加え、3時間、20～25℃に保った後40℃で1時間反応させた。つぎに2 mm Hgの減圧下50℃で過剰のジボランおよびTHFを除き、残ったドデシルボランを窒素雰囲気にしたフラスコに移し保存した。

異性化反応はフラスコ中、ドデシルボランのC₁₂-B濃度が5.5 mol/lになるようにアニソールまたはダイグライムを加え所定の条件で反応させた。反応後溶液と常法により過酸化水素分解し*2、生成するドデ

*2 このドデシルボランとほぼ同量のエチルアルコールを加え、過酸化水素水との接触を容易にする必要がある。

カノールとガスクロマトグラフィーによつて定量した。ガスクロマトグラフィーの條件は、カラム、FFAP (15%) - ダイヤソリドM, $1.5\text{ m} \times 2.1\text{ mm}$, 温度 200°C である。

ドデシルボランのペンテンによる交換反応はアンブール中で行なつた。開口部にセラムキャップと付したガラスアンブール (ハリオリ - 250) 内を窒素雰囲気にした後、注射器を用いて異性化したドデシルボラン溶液およびペンテンの所定量を入れ、封じた上、所定温度のオイルバス中で振とうし反応させた。反応後アンブールを開き、手ばやく内容をフラスコに移し異性化の場合と同様に処理した。

ペンチルボランのドデセンによる交換反応は、第二章の場合と同様にれて得たトリペンチルボランの溶液の溶媒をTHFからアニソール或いはダイグライムに替えてからドデセンを加え加熱した。溶液の分析は異性化の場合と同様にした。

4. 4 総 括

内郎オレフィンのオルガノボランを経由するモノオレフィンへの異性化を目的として、オクテンおよびドデセンから各々オクチルボランおよびドデシルボランを合成し、これ等について異性化反応、アル

チル基交換反応を検討した。その結果例えば「イードデセン 17%」を含むドデセン混合物をドデシルボランと反応後ペンテンによって交換反応をさせた場合、イードデセン含量を 80% 以上に高めることが出来た。一方反応中に C-B 結合の損失が認められなかった。この反応をリサイクルしてイードデセンを合成することも可能であることが判った。

また炭素鎖の短いペンチルボランでは、交換反応に伴って異性化反応が起るが、炭素鎖が長いドデシルボランの場合には交換反応が起るのみで異性化反応は認められなかった。その理由としてドデシル基の立体障害を考えた。

文 献

- 1) 伊藤光臣, 荒瀬晃, 鈴木敬二, 鈴木章, 工化誌, 71, 1553 (1968).
- 2) H.C. Brown, "Hydroboration", W.A. Benjamin Inc., (1962), Ch. 9, Ch. 10.
- 3) 荒瀬晃, 木原国男, 増田 弦, 伊藤光臣, 鈴木章, 工化誌, 73, 1155 (1970).
- 4) 石橋正雄, 北大工学部合成化学工学科卒業論文 昭和 42 年.
- 5) G. Zweifel, H.C. Brown, "Org. Reactions", Vol. 13, John Wiley & Sons Inc., (1963), P. 1.

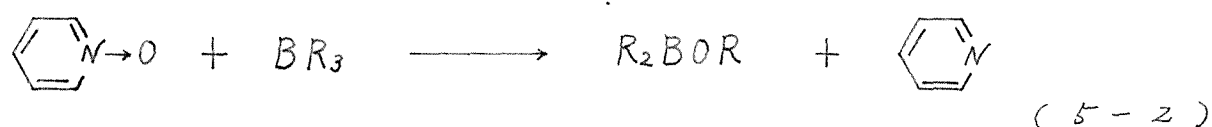
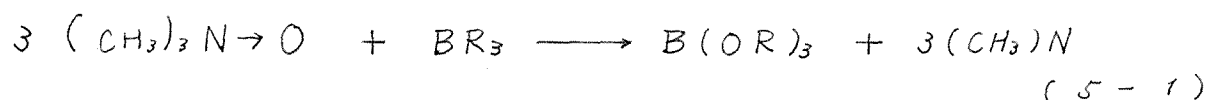
第 5 章 アルキルボランのジメチルスルホキシドによる分解反応

5・1 実験の方針と概要

アルキルボランは加熱下で異性化反応¹⁾、オレフィンとのアルキル基交換反応²⁾、オレフィンを遊離した後に起す環化反応³⁾などを行なうことが知られている。第3章において種々の溶媒中での熱異性化反応について検討し⁴⁾、異性化反応は溶媒の性質によって著しい影響を受けることを述べた。アセトフェノンやジメチルスルホキシド(以下DMSOと略記する)と溶媒に用いた場合には、ホウ素-炭素結合の異性化はほとんど起らなく、一方全アルキル基の $\frac{1}{2}$ に相当するC-B結合の減少が認められた。これらの化合物は $>C=O$ 、 $>S=O$ のような分極性が大きい官能基を有しているので電子密度が高い酸素原子やホウ素原子の作用が上述のような結果を生じる原因と思われる。芳香族アルデヒドとアルキルボランの反応については、Meerwein⁵⁾、大串ら⁶⁾の報告がある。この場合オレフィンが遊離すると同時に、カルボニル基の還元が起りアルコール体が生成するものとされている。

DMSOがアルキルボランと反応する場合にもオ

レフィンの生成と DMSO の環化反応が起ることが予想される。また Köster ら⁷⁾ はトリメチルアミンオキシドやピリジンオキシドがアルキルボランと反応する場合に (5-1), (5-2) 式で示されるような C-B 結合への酸素のよう入反応が起ることを認めている。



DMSO の場合にも (5-1) 式のような酸素原子のよう入反応が起る可能性も考えられる。DMSO は、近年酸化剤として、また極性溶媒として重用されているが、DMSO 中でのアルキルボランの反応についてはいまだ報告がない。本章では DMSO 存在下でアルキルボランと加熱した場合の、主としてアルキルボランの型による分解反応の違いおよびアルキル基の異性化について検討した。

5・2 結果と考察

5・2・1 トリシクロヘキシルボランの反応

まず DMSO とトリアルキルボランの反応の概要

を知る目的で、ジボランのTHF溶液にシクロヘキセンを加え、ハイドロボレーション反応によつてトリシクロヘキシルボランを合成し、THFを除いてからDMSOを加え種々の条件下で反応させた。反応後溶液をアルカリ性過酸化水素分解して得られるシクロヘキシルアルコールをガスクロマトグラフィーによつて定量しアルキル基量をおめた。結果を表5-1に示す。

表5-1. トリシクロヘキシルボランのDMSOによる分解反応

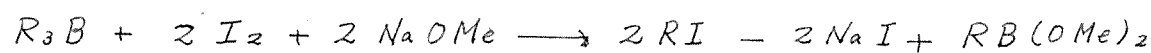
加熱温度 (°C)	モル比 DMSO / トリシクロヘキシルボラン	加熱時間 (hr)	分解R-Bの全 R-Bに対する割合 (%)
20	1	2	0
70	1	2	6
125	1	2	17
140	1	2	25
160	1	2	30
20	3	2	0
70	3	2	8
125	3	2	21
140	3	2	34
140	4	1	33
160	3	2	35
160	3	4	35
140	6	2	33

20°C の反応温度では反応は起らないが、70°C では徐々にトリシクロヘキシルボランの分解が起りシクロヘキセンが遊離された。140°C では分解は顕著に起り、全 R-B 結合の 1/3 量に相当するアルキル基が脱離するまで進行する。反応温度を 160°C に上昇させても、さらに時間を延長させても、また DMSO の量を増加させても分解量は 1/3 を越えなかった。この事実はトリシクロヘキシルボラン分子の 3 個のシクロヘキシル基のうち 1 個のシクロヘキシル基のみが脱離することを意味する。

一般にトリアルキルボランの反応では 3 個のアルキル基のうち、一番目のアルキル基が最も反応し易く、二番目のそれは若干劣り、三番目は極めて反応性に乏しいことが知られているが*1、この反応にお

*1 例えばトリアルキルボランとヨウ素の反応では普通の条件下では下式のように 1 個のアルキル基が置換される。 $R_3B + I_2 \rightarrow R_2BI + RI$ [L.H. Long, et al., J. Chem. Soc., 3902, 3966 (1953)]

しかし強い条件下ではつぎのように 2 個のアルキル基が置換される。



[H.C. Brown, et al., J. Am. Chem. Soc., 90, 5038 (1968)]

いとも同じ傾向があるものと思われる。

5・2・2 直鎖オレフィンから得られるトリアルキルボランの反応

つぎにイーペンテンおよびエーペンテンのハイドロボレーションによって得られるトリニイペンチルボランおよびトリエ, (3)ーペンチルボランについてトリシクロヘキシルボランの場合と同様にして検討した。結果を各々表5-2, 表5-3に示す。

表5-2. トリニイペンチルボランのDMSOによる分解反応

加熱温度 (°C)	モル比 DMSO/トリニイペンチル ボラン	加熱時間 (hr)	分解 R-B の全 R-B に対する割合 (%)
70	3	2	2
125	3	2	10
160	3	2	34
160	3	4	34
160	6	2	34

トリニイペンチルボランもトリエ, (3)ーペンチルボランもトリシクロヘキシルボランの場合

と同様の傾向を示す。すなわち 160°C では全 R-B の 1/3 が脱離するが、それ以上の脱離には抵抗が認められる。

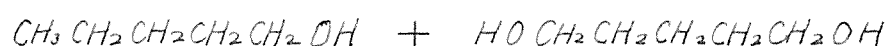
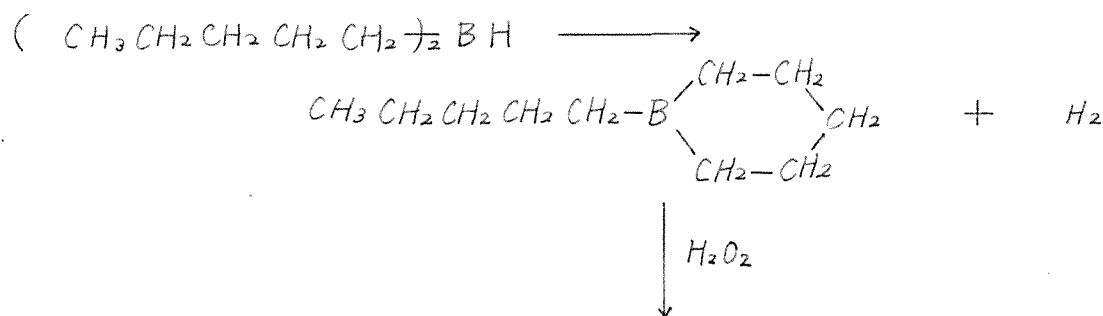
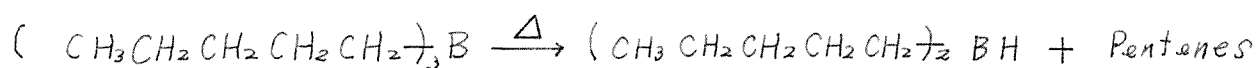
これまで検討した三種のアルキルボラン、すなわちトリシクロヘキシルボラン、トリ-1-ペンチルボランおよびトリ-2, (3)-ペンチルボランの結果と比較すると、内部アルキルボランの方が末端アルキルボランよりも分解が容易なことが明らかである。この反応性の傾向は、アルキルボランの熱分解の傾向と同じである²⁶⁾が、アルキルボランのカルボン酸によるプロトネーション^{5), 8)}の傾向とは逆である。

表 5-3. トリ-2, (3)-ペンチルボランの DMSO による分解反応

加熱温度 ($^{\circ}\text{C}$)	モル比 DMSO / トリ-2, (3)-ペンチルボラン	加熱時間 (hr)	分解 R-B の全 R-B に対する割合 (%)
70	3	2	5
125	3	2	15
160	3	2	35
160	3	4	36

一方、これらの分解反応において置換化水素酸化生成物中にペンタンジオールが認められないので、

オレフィンが脱離したあと普通の熱分解反応において認められる環化反応は起らないことも判った。



(5-3)

5・2・3 トリ-2, (3)-ペンチルボラン の分解生成物

内部アルキルボランは加熱によってより立体障害の少ない端末アルキルボランへ異性化する。これまでの実験のような比較的低い温度ではトリ-2, (3)-ペンチルボランは異性化はするが、分解脱離反応に対しては安定である。DMSO存在下の分解反応とアルキル基の異性化および脱離オレフィンの組成の二点について検討するため、トリ-2, (3)-ペンチルボランを用いて調べ、この結果を共存物を存在させない場合およびアニソールを存在させた

場合の結果と比較した。実験方法はこれまでと同様であるが、反応中は系内に乾燥窒素を静かに流した。低沸真物を約 -70°C で冷却トラップした後がス貯めに導いた。トラップされた液体はガスクロマトグラフィーによって分析した。結果を表5-4に示す。

表5-4. トリ-ス, (3)-ペンチルボランの分解生成物

共存物	残存 C ₅ -B (%)			オレフィン(%)	
	1-ペンチル, 2, (3)-ペンチル	全量		1-ペンテン	2-ペンテン
なし	59	38	97	0	0
アニソール	91	5	96	0	0
DMSO	3	61	64	0	34

反応温度 160°C , 反応時間 2hr

DMSO が存在するときは、アルキル基がオレフィンとなって脱離するが、この場合オレフィンがすべて2-ペンテンである。一オホウ素原子上に残存するアルキル基についてはほとんど異性化が認められないことが特徴的である。またトラップ中には相当する量のジメチルスルフィドが存在し、捕集ガス中には水素のみが含まれていたが、その生成量は得られた2-ペンテン量(34%)に近い26%であった。

た。

5・2・4 末端アルキル-B結合と内部アルキル-B結合の反応性の比較

内部アルキルボランが末端アルキルボランよりも分解が容易であることが判ったが、つぎに同一ホウ素原子上に末端アルキル基と内部アルキル基を併せもつトリアルキルボランについてこれらのアルキル基の反応性を比較した。そのようなトリアルキルボランとして(5-6), (5-6)式の反応で合成したジシアミル^{*3}-イ-ペンチルボランを用いた⁹⁾。結果を表5-5に示す。

ジシアミル-イ-ペンチルボランも20°Cでは全く変化を示さないが、160°C, 2時間の条件では全R-B結合の分量に相当するシアミル基がエ-メチル-エ-ブテンとなって脱離する。この場合、イ-ペンチル基の脱離は全く認められなかった。またトリ-エ, (3)-ペンチルボランの場合と同様にオレフィンの生成と同時にジメチルスルフィドの生成が認められた。

以上の事実から、内部アルキル基の方が末端アル

*3
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH-} \end{array}$$
 を指す。

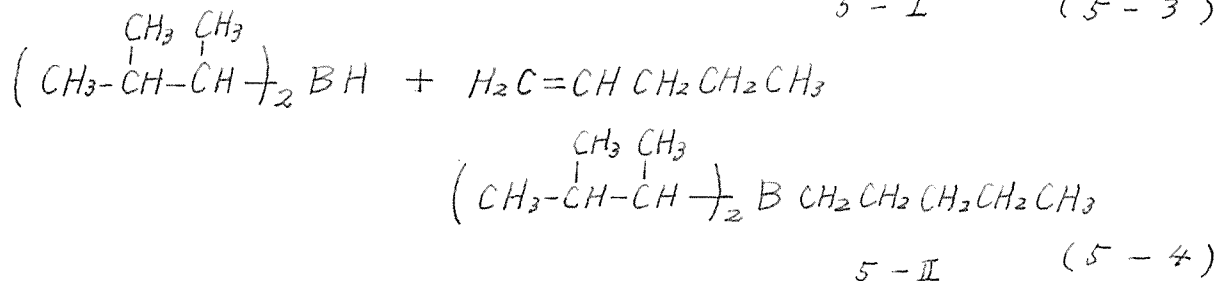
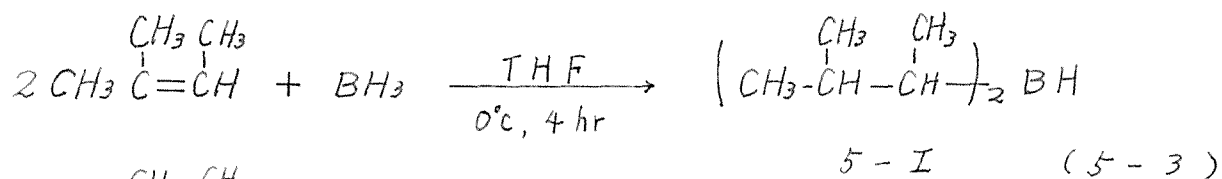


表 5-5. ジシアミル - 1 - ペンチルボランの DMSO による分解反応

加熱温度 (°C)	残存 R-B (%)			オレフィン (%)	
	1-ペンチル	シアミル	全量	1-ペンテン	2-メチル-2-ブテン
a)	33	67	100	—	—
20	32	65	97	0	0
160	31	33	64	0	32

反応時間 2 hr, モル比 (DMSO/R-B) = 1

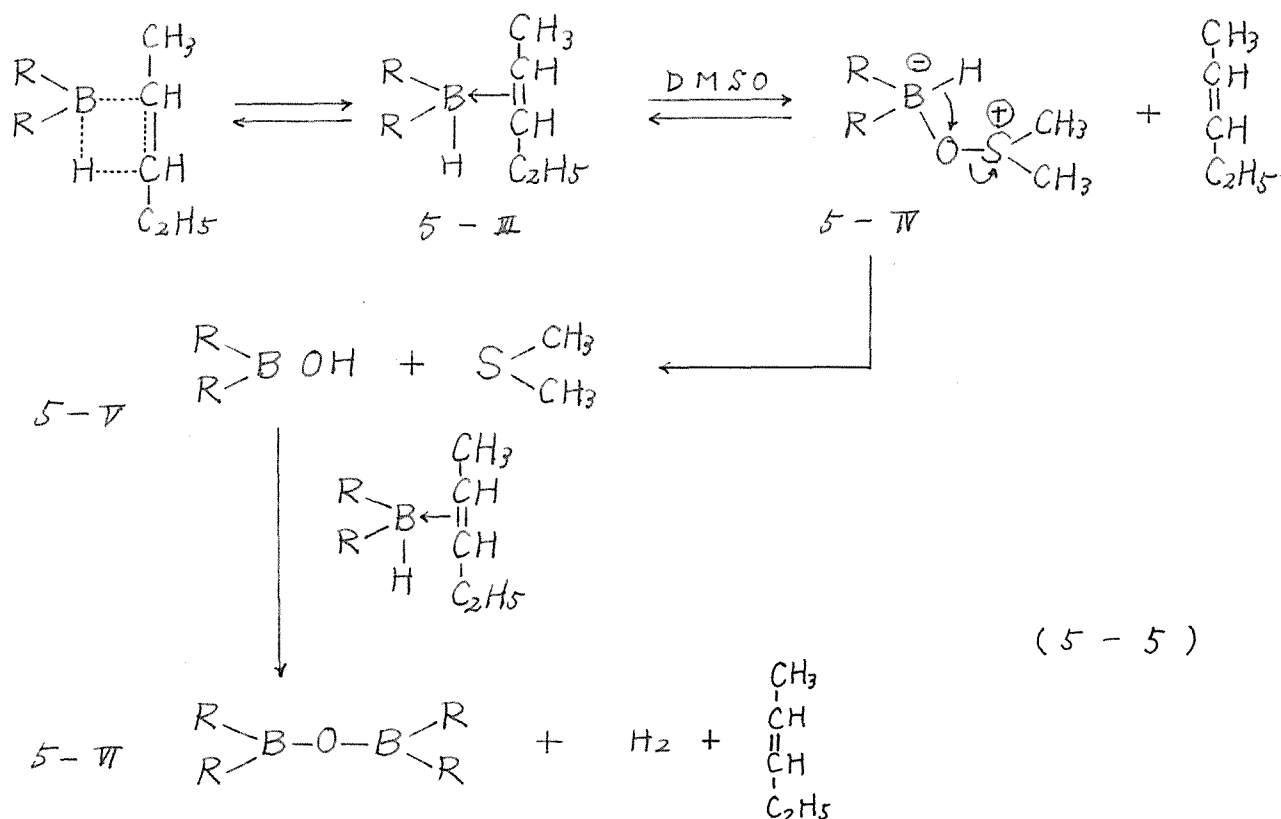
a) 反応前の R-B の組成

キル基よりも脱離し易いこと、および同一ホウ素原子上の末端アルキル基と内部アルキル基では選択的に内部アルキル基が脱離することが判った。また内部アルキル基から生成するオレフィンは内部オレフィンであることが確かめられた。

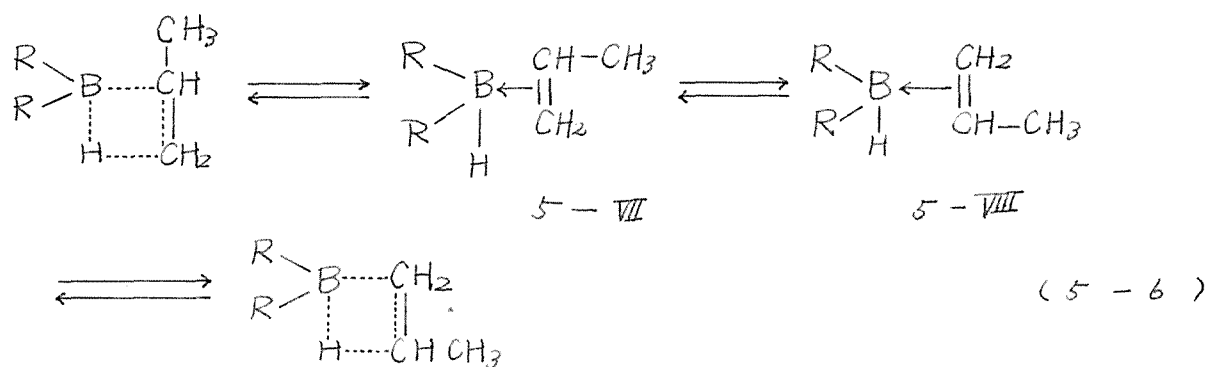
5・2・5 ジメチルスルホキシドに関する検討

および反応機構について

これまでの結果から考えて、本反応はトリ-2,
(3)-ペンチルボランを例にとると(5-5)式
のようにして進行するものと推定される。



McCuskerら¹⁰⁾の研究によると、イソプロピルジ-
n-プロピルボランのトリ-n-プロピルボランへ
の異性化は(5-6)式に示されるように、ホウ素
原子とアルキル基が遊離することなくπ-コンプレ
クス(5-III), (5-IV)をつくり、これから異
性化した環状中間体を経て進行すると結論されてい
る。トリ-2, (3)-ペンチルボランの異性化も
同じ機構で進むと考えられる^{2e)}ので、DMSO存在

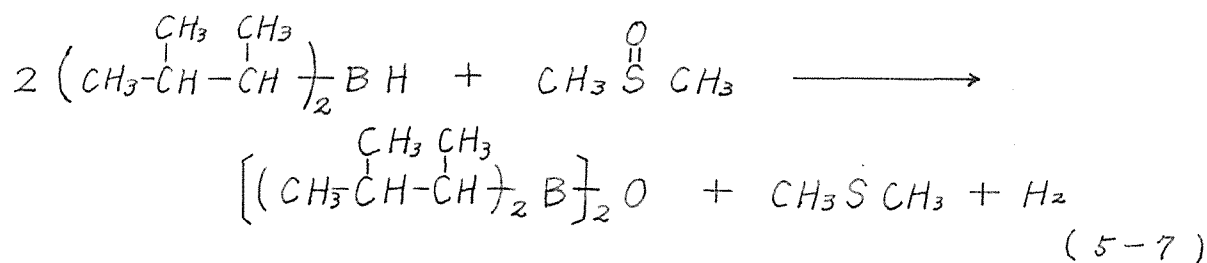


下で加熱したときにも兀型コンプレクス（5-Ⅳ）を考えるのが妥当であろう。ところが極性が大きいDMSOが配位子のペンテンと置換してコンプレクス（5-Ⅳ）を形成し、2-ペンテンを遊離する。5-Ⅳはさらに分解して5-Ⅴとジメチルスルフィドを生成し、5-Ⅴはまた5-Ⅳと反応して水素と5-Ⅵを生成すると考えるとよく説明がつく。

（5-3）式で示したように第一段階としてジアルキルボランとオレフィンのコンプレクスが生成し、つぎにDMSOとジアルキルボランが反応すると推定した。類似した反応としては最近トリクロロシランとスルホキシドの反応¹⁰⁾が報告されたが、この場合水素とスルフィドが生成する。以上のことを考慮して、ジシアミルボラン（5-I）とDMSOとの反応を行ない、その結果とトリシアミルボランのDMSO存在下の熱分解反応の結果とを比較した。

ジシアミルボランに当量のDMSOを20°Cで静かに加えたところ、水素が発生し約30分間でジシア

ミルボランに対して約 90% (H 原子として) に達して以後ほとんど増加しなかった。この溶液の NMR スペクトルから、系内に存在するジメチルスルフィド, DMSO およびジシアミル基を定量した。ジメチルスルフィド 48%, DMSO 50% およびシアミル基 100% が検出された。これらの事実 (5-5) 式で推定したように、ジシアミルボラン二分子と DMSO 一分子が反応していることを意味し、またこの溶液の IR, NMR スペクトルからは水酸基の存在が認められぬことから (5-7) 式の反応が起っていることが支持される。この反応ではホスフ



イノキシドとトリクロルシランとの反応¹¹⁾のように中間体としてジシアミルボリン酸 (5-7) が生成し、つぎにジシアミルボランと反応して水を発生すると考えられる。つぎにトリシアミルボランに当量の DMSO を存在させて 125°C で反応させ、溶液の NMR スペクトルから未反応の DMSO およびシアミル基の定量を行なった。結果を表 5-6 に示す。

トリシアミルボラン二分子と DMSO 一分子の割

合で反応していることが明らかである。一方 N M R スペクトルは、先に述べたジシアミルボランと D M S O の反応の場合のものと極めて似ており、また I R スペクトルからも水酸基の存在は認められない。このような事実からジメチルスルフィドや水素の発生機構は、ジシアミルボランと D M S O との反応と同様のものと考えられる。 >B-O-B< 結合の I R

表 5-6 トリシアミルの D M S O による分解反応

反応時間 (hr)	反応した DMSO (%)	反応したシアミル基 ^{a)} (%)
0.5	11	23
1.0	24	47
2.0	47	96

反応温度 125°C , モル比 $\text{DMSO/トリシアミルボラン} = 1$

a) 最初に存在するトリシアミルボラン量を 100 % とした

スペクトルには 1200 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} 付近に特性吸収があると報告されている¹²⁾。反応溶液のそれにも 1265 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} に吸収が認められる。

以上をまとめると、D M S O 存在下のアルキルボランの熱分解反応では以下のような特徴がある。

- 1) オレフィンおよび水素が発生する。
- 2) 160°C 以下ではトリアルキルボランの3個のアルキル基のうち1個のみがオレフィンとして脱離

する。

3) ホウ素原子上のアルキル基は熱異性化を行なわない。

4) 同一ホウ素原子上の末端アルキル基と内部アルキル基では内部アルキル基が選択的に脱離する。生成するオレフィン¹⁾は内部オレフィンのみである。

5) トリアルキルボラン²⁾分子とDMSO³⁾分子が反応してDMSOはジメチルスルフィドになる。

トリアルキルボランのアルキル基がオレフィンとして脱離する例としては前記したが熱分解⁴⁾、オレフィンとの交換²⁾およびカルボニル化合物との反応^{5,6)}が既に報告されているが、この場合ホウ素-炭素結合の切断はホウ素原子に対するルイス塩基の配位がある場合に容易になることが多い。DMSOが存在する場合に、普通は異性化が起るのみで分解が起らない温度である125°Cでも分解が顕著であることはDMSOが大きな電子供与性を有するの⁷⁾で、

DMSOの酸素原子がホウ素原子に配位し分解が容易になるためと考えられる。また分解反応がアルキル基1個が脱離する段階で停止しそれ以上の脱離が起らないことは、既に σ -Hが生成しているためにホウ素原子の電子求引性が減少し、DMSOの配位が困難になるためと解釈される。

アルキルボランの熱異性化反応の機構については諸説があるが^{(13), (14), (15)}、ホウ素－水素結合の存在が必要とされている。DMSOはジシアミルボランと反応してそのホウ素－水素結合を分解するが、トリアルキルボランの加熱によってホウ素－水素結合が生成しても異性化反応に関与しないで分解してしまうため異性化反応が阻害されるものと考えられる。

同一ホウ素原子上にある末端アルキル基と内部アルキル基では内部アルキル基が選択的に脱離すると言う事実は、この反応が同一ホウ素原子上に型の異なるアルキル基を有する“混合アルキルボラン”の分析法となり得るであろう。このような分析法については第6章において検討する。

5・3 実験

ガスクロマトグラフィーによる定量には、日立R-53型ガスクロマトグラフ(FID)、NMRスペクトルの測定には、日立R-20A型高分解能核磁気共鳴吸収装置、IRスペクトルの測定には島津IR-27G型赤外分光光度計を使用した。

5・3・1 試薬

DMSO は和光“特級”のものと蒸留した後、 450°C で24時間脱水乾燥したモレキュラシーブ5Aを加えて乾燥し、その上澄液を用いた。

シクロヘキセンは、和光“一級”シクロヘキサールから *Org. Syntheses* 記載の方法¹⁶⁾で得た。

イーペンテンおよびスーペンテンは和光“特級”と、スーメチル-スーブテンはフィリップス社のものとそのまま用いた。

ジボランのTHF溶液は第1章第2項に記した方法で調製した。

5.3.2 トリシクロヘキシルボランの反応

第1章図1-3の装置を使用し、ジボランのTHF溶液 2 ml (4.0×10^{-3} mol の B_2H_6) をとり、これにシクロヘキセン 1.34 ml (1.2×10^{-2} mol) を氷冷下に加え、その後 40°C で20時間かきまぜトリシクロヘキシルボランを合成した。この溶液を 50°C , 20 mmHg の減圧下で15分間保ってTHFを除去してから、所定量のDMSOを加え反応させた。反応後溶液に3N-水酸化ナトリウム水溶液 6.6 ml (2.0×10^{-2} mol) , 30%-過酸化水素水 6.6 ml を氷冷下に加え、以後 40°C で4時間かきまぜ反応させた。反応後溶液を炭酸カリウムで塩析し、内部標準物質としてナフタリンを用い

でガスクロマトグラフィーによって生成したシクロヘキシルアルコールを定量した。ガスクロマトグラフィーの条件はつぎのようである。カラム, PEG 20M (15%) - ダイヤソリッド M, $2m \times 2.7mm$, 温度 $170^{\circ}C$ 。

5・3・3 トリ-イ-ペンチルボランおよびトリ-2, (3)-ペンチルボランの反応

トリシクロヘキシルボランの場合と同様にして、各種のペンテンのハイドロボレーションにより対応するトリペンチルボラを合成したが、この場合には2時間の反応時間で行なった。DMSOとの反応は、系内に $300ml/hr$ の窒素気流を流しながら行ない、この窒素気流はドライアイス-エチルアルコールで冷却した蛇管を通れた後、ガス野めに集めた。トラップした液体はガスクロマトグラフィーによって分析したところ、トリ-イ-ペンチルボランの場合には、イ-ペンテン (86%) と2-ペンテン (14%) から成るペンテンとジメチルスルフィドの混合物であり、トリ-2, (3)-ペンチルボランの場合には、2-ペンテン (99% 以上) とジメチルスルフィドの混合物であった。これらの混合物のNMRスペクトルから上記のオレフィンの生成が確認された。

ガスクロマトグラフィーの条件はつぎのようである。
 カラム, エー ジメチルシルボラン (15%) - ダイ
 ヤソリド M, $4m \times 2.7mm$, 温度 $30^{\circ}C$ 。

ガス貯め内のガスは、ガスクロマトグラフィーの
 結果水素と窒素のみであったので、ヘンペル法で水
 素の定量を行なった。ガスクロマトグラフィーの条件
 はつぎのようである。カラム, モレキュラシーブ 5
 A, $2m \times 2.7mm$, 温度 $40^{\circ}C$, キャリヤーガス, ヘ
 リウム。反応後の溶液は 5・3・2 に記した方法と
 同様に処理して, ガスクロマトグラフィーによって
 ペンチルアルコールの定量を行なった。なおペンタン
 ジオールは生成は認められなかった。ガスクロマト
 グラフィーの条件はつぎのようである。ペンチルア
 ルコールに対して, カラム, PEG 20M (15%) -
 ダイマソリド M, $2m \times 2.7mm$, 温度 $120^{\circ}C$, 内部標
 準物質, アニソール。ペンタンジオールの検出には,
 FFAP (15%) - ダイマソリド M, $2m \times 2.7mm$, 温
 度 $220^{\circ}C$ 。

5・3・4 ジシアミル - イ - ペンチルボランの 合成と反応

第 1 章 図 1 - 3 の装置を使用し、まず $0^{\circ}C$ に保つ
 たジボランの THF 溶液 $2ml$ ($4.0 \times 10^{-3} mol$ の BH_3) に

0.84 ml (8.0×10^{-3} mol) の 2-メチル-2-ブテンと静かに加え、4時間かきまぜた後、1-ペンテンの42 ml (4.0×10^{-3} mol) を加えて 20°C で2時間反応させた。DMSOとの反応中に遊離する低沸点生成物およびアルコール体の分析は5.3.3と同様にして行なった。この場合生成するオレフィンには2-メチル-2-ブテンのみであった。

5.3.5 ジシアミルボランおよびトリシアミルボランの合成と反応

ジシアミルボランは5.3.4に記載した方法と同様にして合成した。DMSOとの反応後、溶液のNMRスペクトルには (CCl_4 中)、 δ 0.72 ~ 1.05 (m, $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}-$) , 2.04 (s, $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_3$) , 2.50 (s, $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{S}}}-\text{CH}_3$) の吸収があり、これらの吸収の面積と内部標準物質として加えてベンゼンの吸収の面積を比較することにより、ジメチルスルフィド、ジメチルスルホキシドおよびシアミル基を定量した。IRスペクトルには、 1265 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} に吸収がある。

トリシアミルボランは、ジボランのTHF溶液2 ml と 2-メチル-2-ブテン 1.26 ml とから5.3.4の方法と同様にして24時間、 20°C に保って合成し、DMSOと反応させた。DMSOおよび

シアミル基の定量はジシアミルボランの場合と同様にした。

5・4 総括

トリシクロヘキシルボラン，トリ－イ－ペンチルボラン，トリ－ス，(3)－ペンチルボランおよびジシアミル－イ－ペンチルボランとジメチルスルホキシドの存在下に加熱、反応させた。125°C以上の温度ではアルキル基の分解脱離が顕著であり、全C－B結合の1/3量のアルキル基がオレフィンとして脱離することが明らかとなった。

トリ－イ－ペンチルボランよりもトリ－ス，(3)ペンチルボランの方が分解し易く、またジシアミル－イ－ペンチルボランではシアミル基の方が優先的に脱離することから、末端アルキル基よりも内部アルキル基の方が脱離し易いことが示された。

一方、ホウ素原子上に残ったアルキル基には、異性化は認められず、また脱離したオレフィンも全く異性化していなかった。この反応では、同時に水素とジメチルスルフィドの生成が認められたので、ジメチルスルホキシドによるトリアルキルボランの酸化により反応が進行するものと推定した。

文 献

- 1) a) G. F. Hennion, P. A. McCusker, E. C. Ashby, A. J. Rutkowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5194 (1957).
 b) H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1504 (1960).
 c) P. A. McCusker, F. M. Rossi, J. H. Bright, C. F. Hennion, *J. Org. Chem.*, 28, 2889 (1963).
- 2) a) H. C. Brown, B. C. Subba Rao, *J. Org. Chem.*, 22, 1136 (1952).
 b) R. Köster, *Ann.*, 618, 31 (1958).
 c) H. C. Brown, M. W. Bhatt, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 2074 (1960), 88, 1440 (1966).
 d) H. C. Brown, M. W. Bhatt, T. Munekata, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 567 (1967).
 e) 伊藤光臣, 荒瀬晃, 鈴木敬一, 鈴木章, *工化誌*, 71, 1653 (1968).
- 3) R. Köster, W. Rarbig, G. W. Rotermond, *Ann.*, 682, 21 (1965).
- 4) 荒瀬晃, 木原圓男, 増田弦, 伊藤光臣, 鈴木章 *工化誌*, 72, 1155 (1970).
- 5) H. Meerwein, G. Hinz, H. Majert, H. Sönke, *J. Prakt. Chem.*, 147, 226 (1936).
- 6) 大串恒夫, 眞鍋修, 檜山八部, 吉田善一, *工化誌*, 72, 1702, 1707 (1969).
- 7) R. Köster, Y. Morita, *Ann.*, 704, 70 (1967).

- 8) H. C. Brown , K. Murray , J. Am. Chem. Soc., 81, 4108 (1959).
- 9) H. C. Brown , G. Zweifel , J. Am. Chem. Soc., 82, 4708 (1960).
- 10) T. H. Chan , A. Melnyk , J. Am. Chem. Soc., 92, 3718 (1970).
- 11) K. Naumann , G. Zon , K. Mislow , J. Am. Chem. Soc., 91,
2788, 7012 (1969).
- 12) W. Gerrard , " The Organic Chemistry of Boron " , P. 225,
Academic Press Inc., (London) (1961).
- 13) T. Kagiya , Y. Sumida , T. Inoue , Bull. Chem. Soc. Japan , 41,
767 (1968).
- 14) H. C. Brown , G. Zweifel , J. Am. Chem. Soc., 82, 4708 (1960).
- 15) R. E. Williams , Inorg. Chem., 1, 971 (1962).
- 16) Org. Syntheses, Coll. Vol. 1, (1956), P. 183.

第 6 章 トリアルキルボランの極性化合物存在下での熱分解反応

6・1 実験の方針と概要

前章において種々のトリアルキルボランの DMSO 存在下での分解反応を検討し、無溶媒下、或いはエーテル化合物、炭化水素化合物、芳香族ハロゲン化合物と溶媒とした場合のとは著しく異なった結果が得られることを認めた。本章においてはアセトフェノン、ジメチルホルムアミド（以下 DMF と略記する）、ベンズアルデヒドおよびフルフラール等の極性化合物の存在下、トリアルキルボランの分解反応を、段階的分解およびアルキル基の型による分解の選択性という点に重点を置いて検討した。またこのような分解反応もトリアルキルボランの混合物の分析に利用すべく、その可能性を調べた。

6・2 結果と考察

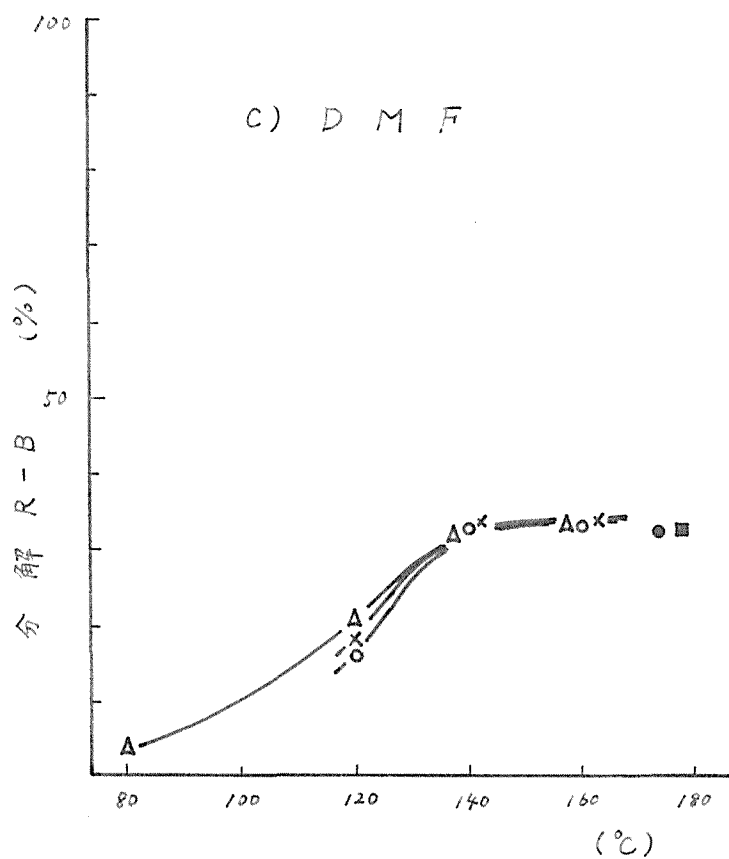
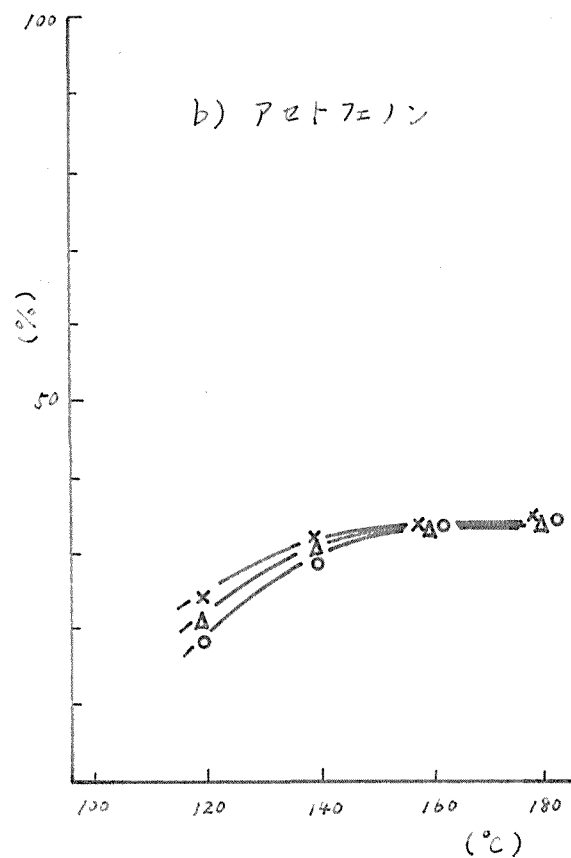
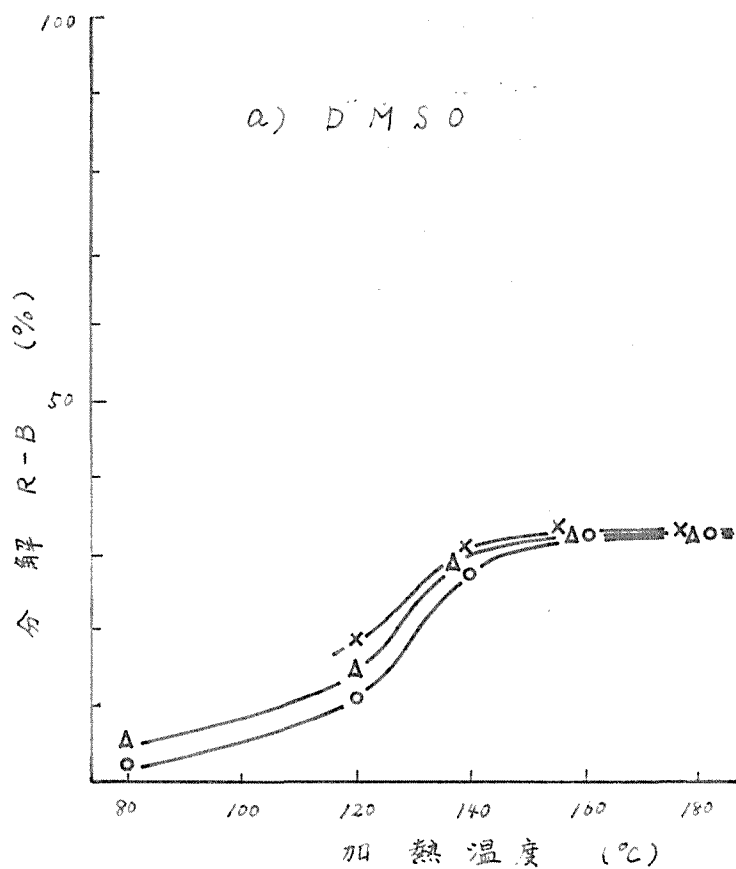
6・2・1 段階的分解

まず極性化合物の存在下の加熱によるトリアルキルボランの変化の様子を知るために、代表的なトリ

アルキルボランとして、トリ-イ-ペンチルボラン、トリ-ス, (3)-ペンチルボランおよびトリシクロヘキシルボランを選び、DMSO, アセトフェノン, DMF, ベンズアルデヒドおよびフルフラールの反応を温度を変えて検討した。なおDMFおよびベンズアルデヒドの場合にはさらにトリ-イ-ヘプチルボランについても検討した。

オレフィンとジボランのTHF溶液でハイドロボレーションして得られたトリアルキルボラン溶液からTHFを除いた後、極性化合物を加え、所定の条件下で反応させた。反応後溶液をアルカリ性過酸化水素分解して得られるアルコール体とガスクロマトグラフィによって定量し、この値から分解せずに残存するR-B結合の量を求め、この値と分解前のR-B結合の差を分解量とした。結果を図6-1(a)~(c)に示す。

どのトリアルキルボランでもDMSO, アセトフェノンおよびDMFの場合には、分解の容易さに若干の差が認められるが、 160°C , 2時間の反応で全R-B結合の33~34%が分解する、すなわち3個のアルキル基のうち1個のみが分解することが判った。またこれらの場合、反応時間を4時間に延長しても分解がさらに進行することはなかった。一方、ベンズアルデヒドの場合には分解反応は 80°C でも起るが



反応時間 2 hr

モル比 $(R-B/\text{極性化合物}) = 2/3$

○ トリ-1-ペンチルボラン

Δ トリ-2, (3)-ペンチルボラン

× トリシクロヘキシルボラン

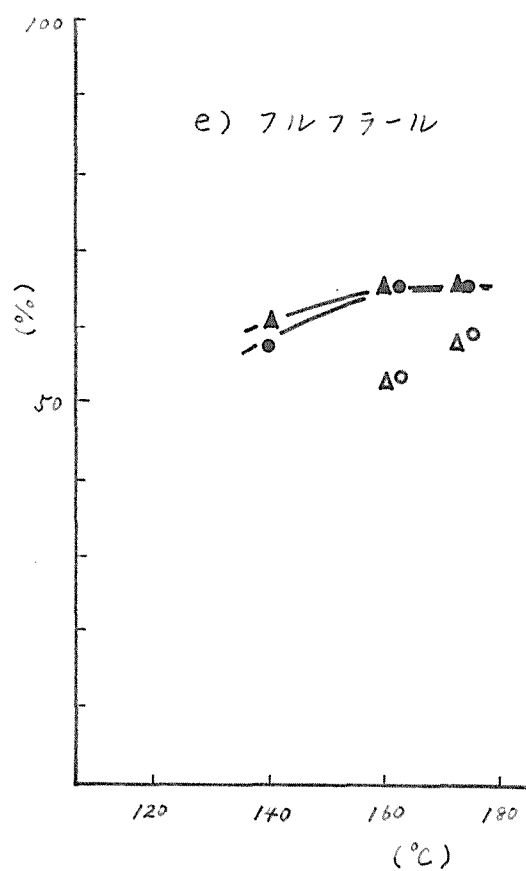
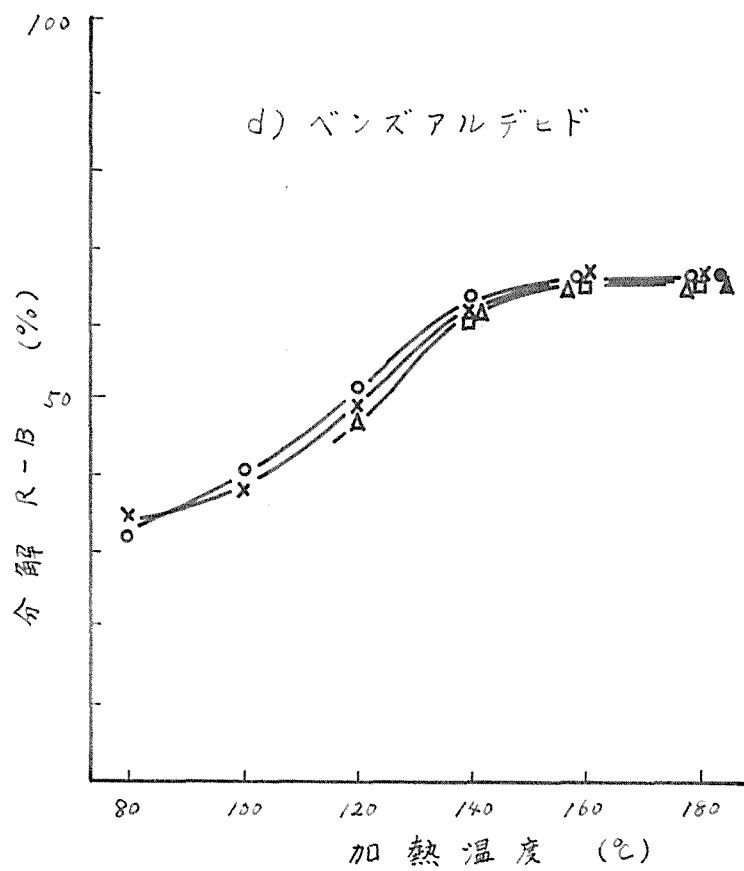
□ トリ-1-ヘプチルボラン

● トリ-1-ペンチルボラン (反応時間 4 hr)

Δ トリ-2, (3)-ペンチルボラン (")

■ トリ-1-ヘプチルボラン (")

図 5-1. 極性化合物存在下トリアルキルボランの分解における温度の影響



、 160°C 、2時間の条件で全R-B結合の65～66%、すなわち2個目のアルキル基まで分解することが明らかとなった。反応温度 180°C 、反応時間を4時間にしてもさらに分解することにはなかった。フルフラールの場合には、 160°C 、 175°C 、2時間の反応では、それぞれ55%、60%程度であるが、同温度で4時間の反応ではそれぞれ65%、66%の分解、すなわち2個目のアルキル基の分解が認められた。いずれの反応においてもアルキル基はオレフィンとなって脱離していた。表6-1にトリ-2、(3)-ペンチルボランの反応において脱離したオレフィンの組成および残存しているR-B結合の組成を示す。

極性化合物の存在下では、内部アルキル基からは内部オレフィンのみが生成することおよび残存するR-B結合には異性化が認められぬことが特徴的である。トリアルキルボランの無溶媒下の熱分解反応²⁾によってオレフィンが生成する場合には、異性体の混合物が得られ、その組成は分解温度における熱力学的平衡組成に近いものであることが報告されている。これまでの極性化合物の存在下の反応で、いずれも内部アルキル基から内部オレフィンのみが生成すると言う事実は、アルキルボランの熱異性化反応の機構に関連して興味深いものである。このよう

表 6-1 極性化合物存在下のトリ-2, (3)-ペンチルボランの熱分解反応

極性化合物	残存 R-B (%)			遊離 オレフィン (%)	
	1-ペンチル	2, (3)-ペンチル	全量	1-ペンテン	2-ペンテン
無 ^{a)}	59	38	97	0	0
アニソール ^{a)}	91	5	96	0	0
DMSO	3	61	64	0	34
アセトフェノン	1	65	66	0	31
DMF	0	65	65	0	31
ベンズアルデヒド	2	32	34	0	61
フルフラール ^{b)}	2	32	34	0	60

反応温度 160°C, 反応時間 2 hr,

モル比 $\left(\text{R-B} / \text{極性化合物} \right) = 2/3$

a) 参考のため異性化の結果を示した。

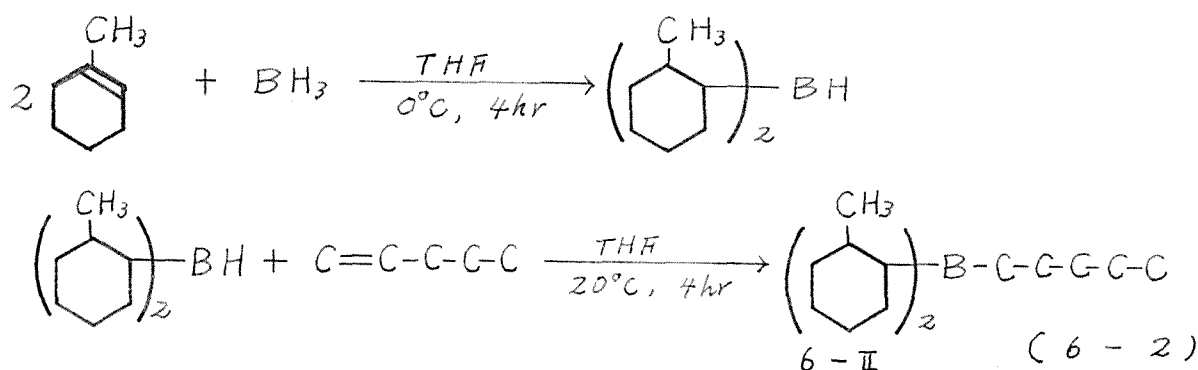
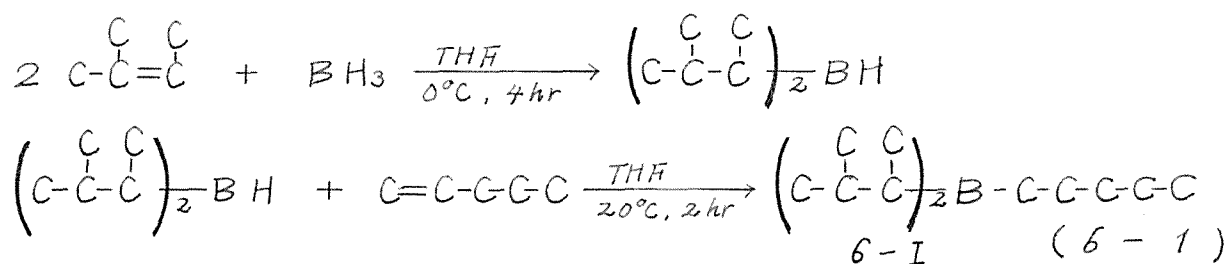
b) 反応時間 4 hr

なオレフィンの脱離の問題およびその合成化学的利用については継続検討中である。また極性化合物からの反応生成物については、DMSOの場合は前章に記した通りジメチルスルフィドであり、アセトフェノン、ベンズアルデヒドおよびフルフラールの場合はそれぞれ還元生成物である1-フェニルエチルアルコール、ベンジルアルコールおよびフルフリルアルコールが生成し、DMFの場合にはDMFの

分解に伴って反応生成物が得られたが、詳細について目下検討中である。

6・2・2 混合トリアルキルボランの分解反応

同一ホウ素原子上の末端アルキル基と内部アルキル基の反応性と、混合トリアルキルボランとしてジシアミル-1-ペンチルボラン(6-I)およびジ-2-メチルシクロヘキシル-1-ペンチルボラン(6-II)を合成し、これを用いて比較した。6-Iおよび6-IIはBrownら³⁾の方法を参考に以下のようにして合成した。結果を表6-2a), b)



に示す。

DMSO, アセトフェノンおよびDMFの場合に

表 6 - 2. 極性化合物存在下の混合アルキルボラン
の熱分解

a) ジシアミル - イ - ペンチルボラン

極性化合物	残存 R-B (%)		遊離 オレフィン (%)	
	1-ペンチル	シアミル	1-ペンテン	2-メチル-2-ブテン
DMSO	3 1	3 4	0	3 4
アセトフェノン	3 0	3 3	0	3 4
DMF	3 1	3 2	0	3 3
ベンズアルデヒド	3 1	2	0	6 4

b) ジ - 2 - メチルシクロヘキシル - イ - ペンチルボラン

極性化合物	残存 R-B (%)		遊離 オレフィン (%)		
	1-ペンチル	2-メチルシクロヘキシル	1-ペンテン	3-メチルシクロヘキセン	1-メチルシクロヘキセン
DMSO	3 0	3 3	0	5	2 8
アセトフェノン	3 1	3 4	1	5	2 9
DMF	3 1	3 4	0	4	2 8
ベンズアルデヒド	3 0	3	2	6	6 0

反応温度 160°C, 反応時間 2hr,

$$\text{モル比} \left(\frac{\text{R-B}}{\text{極性化合物}} \right) = \frac{2}{3}$$

はいずれもほぼ同様の結果が得られた。すなわち 1 個の内部アルキル基が末端アルキル基に優先して脱

離することが判った。またベンズアルデヒドの場合には、2個の内部アルキル基がいずれも末端アルキル基に優先して脱離することが認められた。

これまでの検討の結果判明した事実をまとめると以下の様な特徴がある。

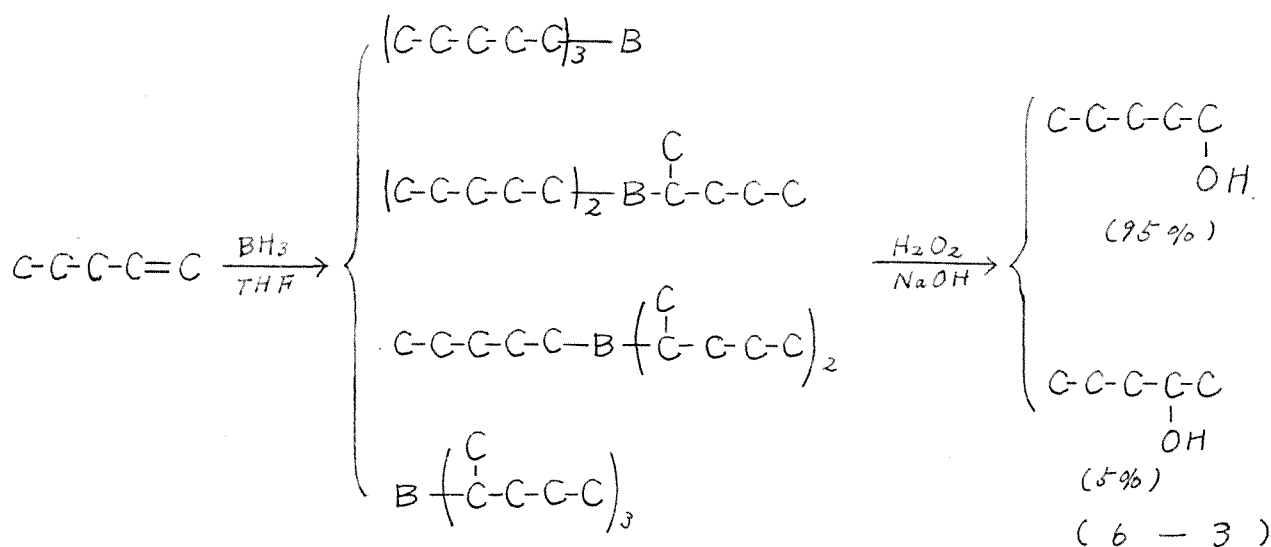
- 1) DMSO, アセトフェノンおよびDMFの存在下では、3個のアルキル基のうち1個が脱離する。
- 2) ベンズアルデヒドおよびフルフラールの存在下では、3個のアルキル基のうち2個が脱離する。
- 3) 同一ホウ素原子上に末端アルキル基と内部アルキル基が共存するときは、1), 2)の場合とも内部アルキル基が優先して脱離する。この場合内部アルキル基からは内部オレフィンのみが生成する。
- 4) 分解しないで残存するアルキル基には異性化が認められない。

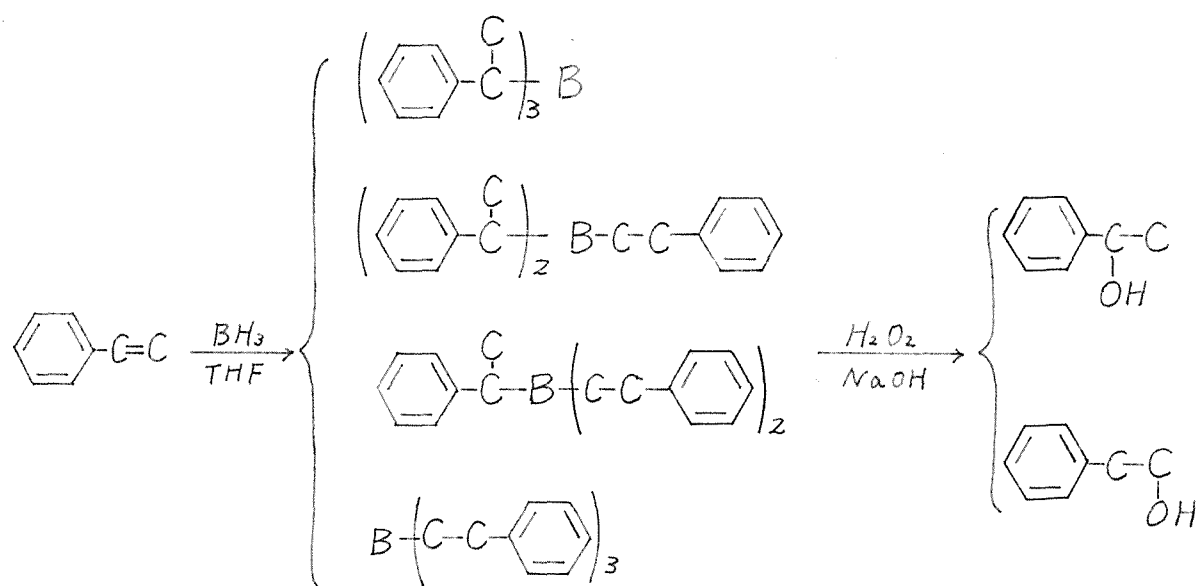
このような実験事実を利用すれば従来不可能であった混合トリアルキルボランの分析が可能である。

6・2・3 混合トリアルキルボランの分析法としての利用

オルガノボランの分析法として現在知られているもののうち主なものは、1) オルガノボランを直接ガスクロマトグラフに注入する方法⁴⁾、2) アルカリ性

過酸化水素分解によって生成するアルコール体を分析する方法⁵⁾、3) アミンオキシドとの反応で生成するアミンを定量する方法⁶⁾等であるが、いずれもトリアルキルボランの分析法として十分なものとはいえない。例えば1-ペンテンおよびスチレンをヒドロボレーションすると、(6-3)および(6-4)式に示されるようにそれぞれ4種類の異性体を含むトリペンチルボランおよびトリスチリルボランが生成する可能性がある。これらの異性体の組成を知ろうとする場合に、1)の方法では分析中にカラム内で起る熱異性化および熱分解を防ぐために、充填剤や温度条件に厳しい注意が必要であるので、特に比較的高沸点のトリアルキルボランの組成を知ることは出来ない。2), 3)の方法によっても不可能である。しかしトリアルキルボランの組成を知る方法があれば、トリアルキルボランの反応を検討する上で








(6-4)

より精確な知見を得ることが出来る。前述のトリアルキルボランの段階的、選択的分解反応を利用すれば、上に述べたような混合物の分析が可能であると考えられるので、この可能性を検討するために組成既知のトリアルキルボラン混合物を調製し、これらについて分解反応を試みた。結果を表6-3に示す。

実験結果はいずれも期待通りに分析が可能であることを示している。すなわちa)ではアセトフェノンおよびDMFの場合にそれぞれのトリアルキルボランから1個のアルキル基が、ベンズアルデヒドの場合には2個のアルキル基が分解脱離することが判った。b)では混合アルキルボランを含む場合について検討したが、この場合にもほとんど予想通りの結果が得られた。トリアルキルボランは分子間で互いにアルキル基を交換することが知られている(6-5)

表 6-3. トリアルキルボランおよび混合トリアルキルボラン混合物の熱分解

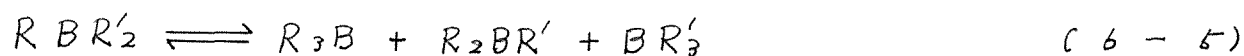
混合物	R-B	残存 R-B, (%)		
		アセトフェノン	D M F	ベンズアルデヒド
a	$(\text{C-C-C-C-C})_3\text{B}$ 1	C-C-C-C-C-B 34 (33)	32 (33)	16 (17)
	$(\text{C-C-C-C-C})_3\text{B}$ 1 	C-C-C-C-C B 32 (33)	32 (33)	15 (17)
b	$(\text{C-C-C-C-C})_3\text{B}$ 1	C-C-C-C-C-B 32 (33)	32 (33)	21 (22)
	$(\text{C-C-C})_2\text{B}$ 1 	C-C-C-C-C 30 (33)	31 (33)	10 (11)
	C-C-C-C-C :	C-C-C-C-C-B		
	$(\text{C-C-C})_3\text{B}$ 1 			

反応温度 160°C, 反応時間 2 hr

モル比 ($\text{R-B} / \text{極性化合物}$) = $2/3$

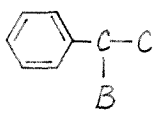
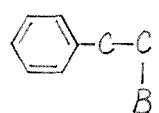
() 内の数字は期待される値

15) 。しかし表 6-3 の結果から、アルキル基が 1 個脱離する場合も 2 個脱離する場合も各々のトリアルキルボランからそのまま脱離していることが示されるので、これらの極性化合物の存在下ではアルキル基交換反応が起らないことが明らかとなった。



以上の実験結果をもとにして、混合アルキルボランの分析を試みた。スチレンをハイドロボレーションして得られるトリスチリルボランには、(6-4)式のように $\alpha_3 B^{*1}$, $\alpha_2 B\beta^{*1}$, $\alpha B\beta_2^{*1}$ および $B\beta_3^{*1}$ の4種類の異性体が存在する可能性があるが、これらの組成を調べるためにDMFおよびベンズアルデヒドによる分解反応を試みた。実験法はこれまでと同様にした。結果を表6-4に示す。

表6-4. DMFおよびベンズアルデヒド存在下のトリスチリルボランの熱分解反応

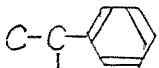

極性化合物	残存 R-B, (%)		全量, (%)
			
反応前	(19)	(81)	(100)
DMF	4	63	67
ベンズアルデヒド	0	34	34

反応温度 160°C, 反応時間 2 hr

モル比 $(R-B/\text{極性化合物}) = 2/3$

表6-4の結果から、段階的、選択的分解の事実を考慮すれば、つぎのような連立方程式が導かれる。この式中のトリアルキルボランはそれぞれの組成の

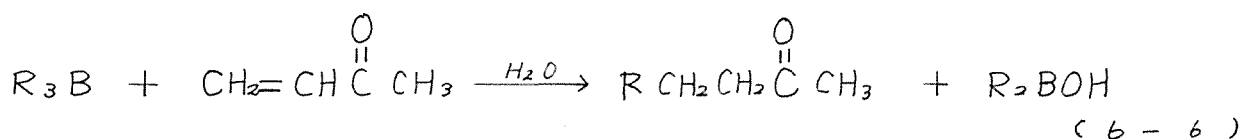
*1

α は , β は  と表す。

百分比を示したものである。

$$\left\{ \begin{array}{l} 3 \alpha_3 B + 2 \alpha_2 B \beta + \alpha B \beta_2 = 19 \\ \alpha_2 B \beta + 2 \alpha B \beta_2 + 3 B \beta_3 = 81 \\ \alpha_3 B + \alpha_2 B \beta + \alpha B \beta_2 = 19 - 4 \\ B \beta_3 = 81 - 63 \\ \alpha_3 B = 0 \\ \alpha_3 B + \alpha_2 B \beta = 4 \\ \alpha B \beta_2 + B \beta_3 = 63 - 54 \end{array} \right.$$

これを解くと、 $\alpha_3 B = 0$ 、 $\alpha_2 B \beta = 4$ 、 $\alpha B \beta_2 = 11$ 、 $B \beta_3 = 18$ となり混合物の組成が求まる。 $\alpha_3 B$ はその大きな立体障害のため生成しないものと考えられる。これらの結果は、著者ら⁸⁾ が行なったトリスチリルボランとメチルビニルケトンとの反応(6-6)式の結果からも支持される。すなわち、この反応



はほぼ定量的に進み、 $\alpha-B$ から導かれる 5-フェニル-2-ヘキサノンが 43%、 $\beta-B$ から導かれる 6-フェニル-2-ヘキサノン 57% の割合で得られる。この種の反応では、トリアルキルボランの同一ボウ素原子上にある末端アルキル基と内部アルキル基ではほとんど後者のみが反応することが認められている⁹⁾。5-フェニル-2-ヘキサノンの 43% という値は、 $\alpha_2 B \beta$ と $\alpha B \beta_2$ の合計量の全トリスチリ

ルボラン量に対する百分比の45% ($4 \times 3 + 11 \times 3$) とほぼ一致している。

つぎに1-ペンテンをハイドロボレーションして得られるトリペンチルボランについても同様の検討を行なった。この場合(6-3)式のように $(1-C_5)_3 B^{*2}$, $(1-C_5)_2 B_2-C_5^{*2}$, $1-C_5 B(2-C_5)_2^{*2}$ および $(2-C_5)_3 B^{*2}$ の4種類の異性体が存在する可能性がある。スチレンの場合と同様の検討を行なった結果を表6-5に示す。

表6-5. DMF およびベンズアルデヒド存在下のトリペンチルボランの熱分解反応

極性化合物	残存 R-B, (%)		全量, (%)
	1-ペンチル,	2,(3)-ペンチル	
(反応前)	(95)	(5)	(100)
DMF	65	2	67
ベンズアルデヒド	33	1	34

反応温度 160°C, 反応時間 2 hr

モル比 $(R-B / \text{極性化合物}) = 2/3$

この場合もスチレンの場合と同様にレテフぎのような連立方程式が導かれる。

連立方程式を解くと、 $(1-C_5)_3 B = 30$, $(1-C_5)_2 B_2 - C_5 = 2$, $1-C_5 B(2-C_5)_2 + B(2-C_5)_3 = 1$ となり組成が求ま

*2 $1-C_5$ は $C-C-C-C-C$ $2-C_5$ は $C-C-C-C-C$ を表す。

る。

$$\left\{ \begin{array}{l} 3(1-C_5)_3B + 2(1-C_5)_2B(2-C_5) + 1-C_5B(2-C_5)_2 = 95 \\ (1-C_5)_2B(2-C_5) + 21-C_5B(2-C_5)_2 + 3B(2-C_5)_3 = 5 \\ (1-C_5)_3B = 95 - 35 \\ (1-C_5)_2B(2-C_5) + 1-C_5B(2-C_5)_2 + B(2-C_5)_3 = 52 \\ (1-C_5)_3B + (1-C_5)_2B(2-C_5) = 65 - 33 \\ 1-C_5B(2-C_5)_2 + B(2-C_5)_3 = 2 - 1 \end{array} \right.$$

以上のようにして、トリアルキルボランの1個のアルキル基と分解するDMSO、アセトフェノンおよびDMF、2個のアルキル基と分解するベンズアルデヒドおよびフルフラール等の反応と、対象とするアルキルボランによって適当に組み合わせることにより*3 従来不可能であった比較的高分子量のアルキルボラン異性体の分析が可能であることが明らかとなった。

6・3 実験

6・3・1 試薬

*3 ガスクロマトグラフィーを行なう場合にR-Bから生成するアルコールのピークと極性化合物およびその生成物のピークが重複しないような条件を選定する必要がある。

1-ペンテン, 2-ペンテンおよび1-ヘプテンは和光“特級”のものをそのまま使用した。2-メチル-2-ブテンは東京化成製のものをそのまま使用した。

シクロヘキセンは *Org. Syntheses* ¹⁰⁾ 記載の方法でシクロヘキシルアルコールを脱水して調製した。

1-メチルシクロヘキセンは、シクロヘキサノンとヨウ化メチルマグネシウムから合成した1-メチルシクロヘキサノールをシクロヘキシルアルコールと同様の方法で脱水して調製した。

DMSO, アセトフェノン, DMF, ベンズアルデヒドおよびフルフラールは、和光“一級”のものを蒸留後、モレキュラシーブ5Aで乾燥して使用した。

ジボランのTHF溶液は、*Org. Reactions* ⁵⁾ 記載の方法で調製した。

6・3・2 トリ-1-ペンチルボラン, トリ-2, (3)-ペンチルボランおよびトリ-1-ヘプチルボランの反応

第1章図1-3の装置を用い、25 ml フラスコ内部を窒素で十分置換した後、ジボランのTHF溶液 2 ml (4.0×10^{-3} molの BH_3) をとり、これに氷冷下にオレフィン (1.2×10^{-2} mol) を加え、25°Cで2時間か

きまぜ反応させトリアルキルボランと合成した。

トリ-イ-ペンチルボランおよびトリ-エ, (3)-ペンチルボランの反応は、反応中系内に 300 ml/hr の窒素を流しながら行ない、この窒素気流をドライアイスで冷却した蛇管を通して低沸点物を捕集した。反応後の溶液は 3N-水酸化ナトリウム水溶液 6.6 ml, 20%-過酸化水素水 6.6 ml を冷却下に加え、以後 40°C で 4 時間かきまぜ反応させた。つぎに溶液を炭酸カリウムで塩析し、上澄液に内部標準物質を加えてからガスクロマトグラフィーによって生成したアルコール体を定量し、残存 R-B 量を求めた。

6・3・3 トリシクロヘキシルボランの反応

6・3・2 に記した方法と同様にして、シクロヘキセンとジボランの THF 溶液とから、40°C, 20 時間の反応でトリシクロヘキシルボランと合成した。極性化合物との反応と反応後の溶液の分析は前項に記した方法と同様にした。

6・3・4 ジシアミル-イ-ペンチルボランおよびジ-エ-メチルシクロヘキシル-イ-ペンチルボランの反応

ジシアミル-イ-ペンチルボランはつぎのようにして合成した。すなわちジボランのTHF溶液 2 ml (4.0×10^{-3} mol の BH_3) に 0.56 g (8.0×10^{-3} mol) の 2-メチル-2-ブテンを静かに加え、 $0^\circ C$ で 4 時間かきまぜて反応させ、ジシアミルボランとしてから、イ-ペンテン 0.28 g (4.0×10^{-3} mol) を加え $20^\circ C$ で 2 時間かきまぜ合成した。極性化合物との反応は 6・3・2 に記した方法と同様にした。

ジ-2-メチルシクロヘキシル-イ-ペンチルボランは、ジシアミル-イ-ペンチルボランと同様にしてジボランのTHF溶液にイ-メチルシクロヘキセン、つづいてイ-ペンテンを加えて合成した。極性化合物との反応と分析は 6・3・2 と同様に行なった。

6・3・5 アルキル基交換反応に対する検討

イ-ペンテン 0.84 g (1.2×10^{-2} mol) とジボランのTHF溶液 2 ml (4.0×10^{-3} mol の BH_3) から合成したトリ-イ-ペンチルボラン溶液に、 3.8×10^{-2} mol の極性化合物を加えてから同様にして2-ペンテンから合成したトリ-2, (3)-ペンチルボラン溶液と併せ、まず $50^\circ C$, 20 mmHg の減圧下に 15 分間保つてTHFを除去後、所定温度で反応させた。反応

中、反応後の操作は 6・3・1 に記した方法と同様にした。

この反応では、 $5.4 \times 10^{-2} \text{ mol}$ の極性化合物に等しい量の ml のジボランの THF 溶液から合成したトリ-イ-ペンチルボラン (6・3・2 に記した方法で合成した)、ジシアミル-イ-ペンチルボラン (6・3・4 に記した方法で合成した) およびトリシアミルボラン (2 ml のジボランの THF 溶液と 0.84 g の 2-メチル-2-ブテンとから、 20°C , 24 時間の反応で合成した) を順次かきまぜながら加え、6・3・2 の場合と同様に反応、分析した。

6・3・6 トリスチリルボランの反応

ジボランの THF 溶液 2 ml ($4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の BH_3) にスチレン 1.25 g ($1.2 \times 10^{-2} \text{ mol}$) を加え、 20°C で 2 時間反応させて合成したトリスチリルボランを、1.3 ml の 3N-水酸化ナトリウム水溶液 1.3 ml と 30%-過酸化水素水で分解し、生成したアルコール体をガスクロマトグラフィーによって分析して反応前の R-B の組成を求めた。つぎに同様にして合成したトリスチリルボランに $1.8 \times 10^{-2} \text{ mol}$ の DMF, 或いはベンズアルデヒドを加え、6・3・2 の場合と同様にして R-B の組成を求めた。

6・3・7 ガスクロマトグラフィーの条件

装置は日立 R-53 型ガスクロマトグラフ (FID) を使用した。1-ペンテン, 2-ペンテンおよび 2-メチル-2-ブテンのガスクロマトグラフィーは、つぎの条件で行なった。カラム, ジメチルスルホラン (15%) - ダイマソリド M, $4\text{ m} \times 2.7\text{ mm}$, 温度 30°C .

1-メチルシクロヘキセン, 3-メチルシクロヘキセンのガスクロマトグラフィーは、つぎの条件で行なった。カラム, T C P (15%) - ダイマソリド M, $2\text{ m} \times 2.7\text{ mm}$, 温度 70°C .

アルコール類の分析は、表 6-6 の様な条件で行なった。

表 6-6. トリアルキルボランから導かれるアルコール類のガスクロマトグラフィーの条件

トリアルキルボラン	カラム温度 (°C)	長さ (m)	外部標準物質
$(C-C-C-C-C)_3 B$	120	2	アニソール
$(C-C-C-C-C)_3 B$	120	2	アニソール
$(C-C-C)_2 B-G-C-C-C$	120	2	アニソール
$(C-C-C)_3 B$	120	2	アニソール
$(C-C-C-C-C-C-C)_3 B$	140	2	ナフタリン
$(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_2 B-C-C-C-C-C$	C-C-C-C-C-OH に 対して 120	2	アニソール
	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$ に 対して 170	3	ナフタリン
$(\text{C}_6\text{H}_5-C-C)_3 B$	170	3	テトラリン

カラム PEG 20M (15%) ダイキソリド, ϕ 2.7 mm

6・4 総 括

極性化合物の存在下、トリアルキルボランの熱分解を検討した。120°C以上の温度では、アルキル基がオレフィンとなって脱離することが認められたが、DMSO, アセトフェノンおよびDMFの存在下ではトリアルキルボランの3個のアルキル基のうち1個が、ベンズアルデヒドおよびフルフラールの存在下では3個のうち2個が脱離した。また同一ホウ素原子上にある末端アルキル基と内部アルキル基とでは、後者が優先的に脱離することが判った。さらに分解しないうで残存するアルキル基の異性化反応、およびアルキルボラン分子間のアルキル基交換反応は認められなかった。

これらの選択的、段階的分解反応を利用してトリステチルボランおよびトリペンチルボラン中の異性体の組成の分析を試みたところ有効な分析法であることが明らかとなった。

文 献

- 1) 荒瀬 晃, 木取園男, 増田 弦, 伊藤光臣, 鈴木 章, 工化誌, 73, 1135 (1970).
- 2) R. Koster, W. Rarbig, G. W. Rotermund, Ann., 682, 211

(1965).

- 3) H.C. Brown, A.W. Moerikofer, J. Am. Chem. Soc., 84, 1478 (1962).
- 4) G. Schomburg, R. Köster, D. Hennenberg, Z. analyt. Chem., 170, 285 (1959).
- 5) G. Zweifel, H.C. Brown, "Org. Reactions" Vol. 13 (1963) P. 1.
- 6) R. Köster, Y. Morita, Ann., 704, 70 (1967).
- 7) T. D. Parsons, D. M. Ritter, J. Am. Chem. Soc., 76, 1710 (1954).
- 8) A. Suzuki, A. Arase, M. Matumoto, M. Itoh, H.C. Brown J. Am. Chem. Soc., 89, 5708 (1967).
- 9) 荒瀬 晃, 増田 弦, 伊藤 昌明, 未発表実験結果.
- 10) "Organic Syntheses", Coll. Vol. 1, (1956), P. 183.

第 2 編 オルガノボランと α , β -不飽和カルボニル化合物との反応

第 7 章 メチルビニルケトンおよびその誘導体とオルガノボランの反応

7・1 実験の方針と概要

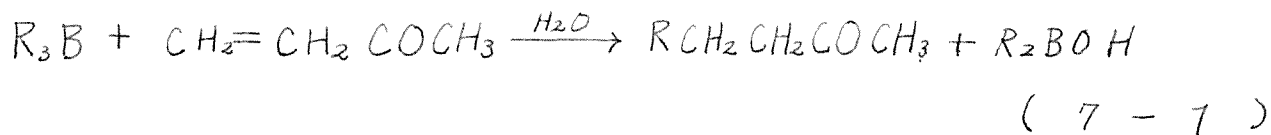
第 2 章においてオルガノボランと種々の不飽和化合物とのアルキル基交換反応¹⁾を検討したが、この実験においてメチルビニルケトンとオルガノボランの反応で β 位にアルキル基が導入された型である γ -アルキル- α -ブタノンが生成することを確認した。オルガノボランとカルボニル化合物の反応としては本研究以前に、Hillman ら²⁾による高温高压下の α -酸化炭素との反応、Howthorne³⁾によるベンゾキノンとの反応、また Meerwein⁴⁾によるベンズアルデヒドのオルガノボランによる還元反応が報告されているのみである。

本章ではこの反応の適用範囲を知ることに重点を置いて、メチルビニルケトン、および α 位にメチル基を有するイソプロペニルメチルケトン、 β 位にメチル基を有するエチリデンアセトンについて検討した。

7.2 結果と考察

7.2.1 メチルビニルケトンと種々のオルガノボランとの反応

オレフィンとハイドロボレーションして得たトリアルキルボランのテトラヒドロフラン（以下THFと略記する）溶液にメチルビニルケトン（以下MVKと略記する）を加え、室温で1時間反応させた後、40°Cで加水分解するとターアルキル-ス-ブタノンが生成する（7-1）。この反応を利用すると



種々のオレフィンから飽和ケトンを合成することが出来る。実験結果を表7-1に示す。

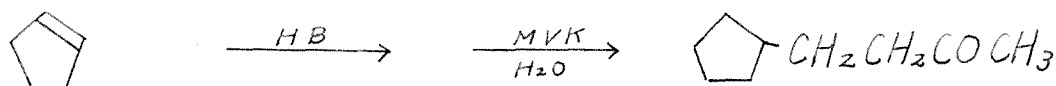
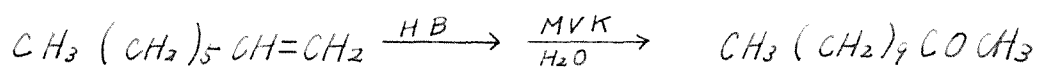
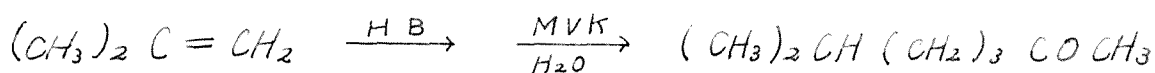
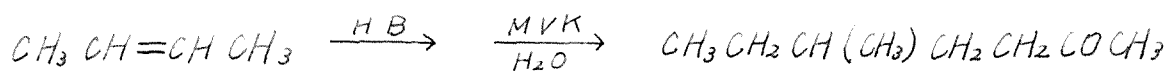
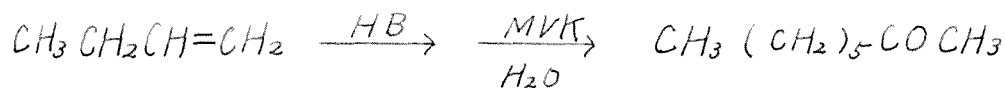


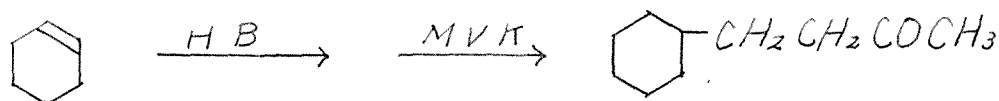
表 7-1 オレフィンから導かれるオルガノボランとメチルビニルケトンの反応による 4-アルキル-2-ブタノンの生成

オレフィン	生成物	収 率 (%) ^{a, b}
エチレン	2-ヘキサノン	99
プロピレン	2-ヘプタノン	100
1-ブテン	2-オクタノン, 85% 5-メチル-2-ヘプタノン, 15%	99 (86)
2-ブテン	5-メチル-2-ヘプタノン	80 (70)
イソブチレン	6-メチル-2-ヘプタノン	65 (50)
1-オクテン	2-ドデカノン, 85% 5-メチル-2-ウンデカノン, 15%	99 (83)
スチレン	6-フェニル-2-ヘキサノン, 57% 5-メチル-5-フェニル-2-ペンタノン, 43%	93
シクロペンテン	4-シクロペンチル-2-ブタノン	99 (86)
シクロヘキセン	4-シクロヘキシル-2-ブタノン	100 (85) ^c

a) ガスクロにより内部標準法によって定量した。 b) () 内の数字は蒸留によって単離した収率

c) 反応温度 40°C (1 hr)

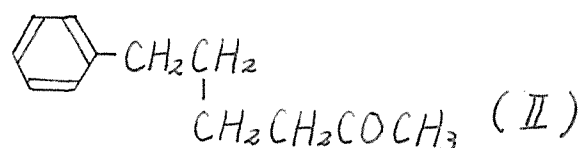
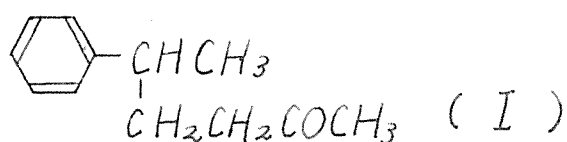
反応温度: 20°C (1 hr), 加水分解温度 40°C (2 hr), モル比 (MVK/R_3B) = 1.5



この反応では、トリアルキルボランの3個のアルキル基のうち1個のアルキル基が反応に与かるのみであるが、反応条件がきわめて温和であるという利点是有機合成化学上広く利用価値を有するものと思われる。

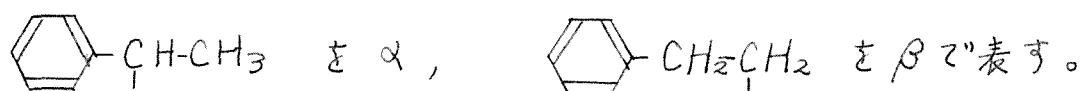
直鎖の末端オレフィンとハイドロボレーションして得られるトリアルキルボランには、*prim*-アルキル-B結合が94~96%、*sec*-アルキル-B結合が6~4%含まれる。1-オクテンから得られるオクタルボランでは、*sec*-アルキル-B結合が全アルキル-B結合中の6%を占めているが、反応生成物中に*sec*-アルキル-Bから導かれたと考えられる5-メチル-2-ウンデカノンが15%^{*1}生成した。またスチレンから得られるトリスチリルボランとMVKの反応では、全体として93%^{*1}の収率で、5-メチル-5-フェニル-2-ペンタノン(I)が43%、6-フェニル-2-ブタノン(II)が57%の比率で生成した。反応後未反応のアルキルボランとアルカリ性過酸化水素分解したところ、 α -フェニルエチルアルコール10%^{*1}、 β -フェニルエチルアルコー

*1 この値は最初に存在するアルキル基の量と300%としたときの値である。



ル 182% が生成した。従ってこの場合の物質収支は $(93 + 10 + 182)/300 = 0.95$ で、他の反応はほとんど起らないものと考えられる。ところでスチレンのヒドロボレーションに関しては二三の報告⁶⁾があるが、著者ら⁷⁾の行った実験ではホウ素原子がスチレンの α 位に付加するもの 19% , β 位に付加するもの 81% である。これらのアルキル-B 結合の組み合わせによって、 $\alpha_3\text{B}^{*2}$, $\alpha_2\text{B}\beta^{*2}$, $\alpha\text{B}\beta_2^{*2}$, $\text{B}\beta_3^{*2}$ の四つの型のアルキルボランが可能であるが、著者ら⁷⁾が開発した混合アルキルボランの分析法で調べると、 $\alpha_3\text{B}^{*2}$ 0% , $\alpha_2\text{B}\beta^{*2}$ 12%^{*2} , $\alpha\text{B}\beta_2^{*2}$ 33% , $\text{B}\beta_3^{*2}$ 55% の組成である。I は α と M V K との反応生成物であり生成物中 43% を占めるが、この値は $\alpha_2\text{B}\beta^{*2}$ の 2 個の α のうち 1 個と、 $\alpha\text{B}\beta_2^{*2}$ の α の合計 45% に非常に近い値である。また II は β が付加した生成物であり、その割合が 57% を占めるが、この値は $\text{B}\beta_3^{*2}$ の 55% よりも僅かに大きい値である。これらの事

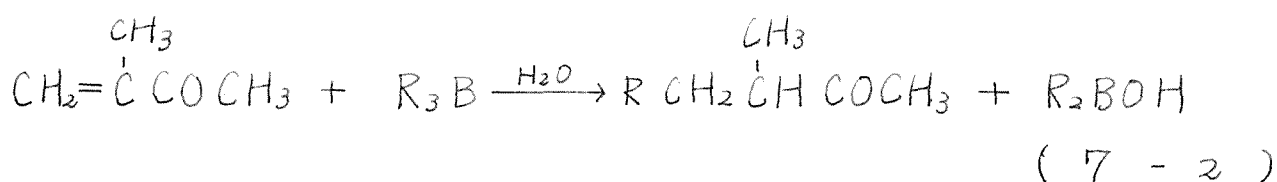
*2



実は、この反応で *sec*-アルキル基の反応が *prim*-アルキル基の反応に対して完全とは言えないまでもほとんど優先的であることを示している。このような反応性の差異は表 7-1 の他の場合においても認められる。

7・2・2 イソプロペニルメチルケトンとオルガノボランの反応

α 位に置換基としてメチル基を有するイソプロペニルメチルケトンとトリアルキルボランの反応を検討した。反応は M V K の場合と同様の条件下で行なったが、M V K の場合と同様に β 位にアルキル基が導入された β -メチル- γ -アルキル- α -ブタノンが好収率で得られた (7-2)。結果を表 7-2 に示す。



この場合も *sec*-アルキル基の方が *prim*-アルキル基に対して優先的に反応することが判る。第 8 章で述べるが、この α , β -不飽和カルボニル化合物とトリアルキルボランの反応がラジカルチェーン機構で

表 7-2 オレフィンから導かれるオルガノボランとイソプロペニルメチルケトンの反応

オレフィン	生成物	収 率 (%)
プロピレン	3-メチル-2-ヘプタノン	98
1-ブテン (66%)	3-メチル-2-オクタノン, (44%) 3,5-ジメチル-2-ヘプタノン, (56%)	75
2-ブテン (34%)		
1-ペンテン	3-メチル-2-ノナノン, (73%) 3,5-ジメチル-2-オクタノン, (27%)	96
1-ヘキセン	3-メチル-2-デカノン, (83%) 3,5-ジメチル-2-ノナノン, (17%)	78
1-オクテン	3-メチル-2-ドデカノン, (88%) 3,5-ジメチル-2-ウンデカノン, (12%)	77
シクロペンテン	3-メチル-4-シクロペンチル-2-ブタノン	88
シクロヘキセン	3-メチル-4-シクロヘキシル-2-ブタノン	100

反応温度: 20℃, 反応時間: 2 hr, 加水分解: 40℃, 2 hr

$$\text{モル比 (IPMK/R}_3\text{B)} = 1.5$$

進行することが最近明らかとなった。⁸⁾ この機構ではアルキルボランのアルキル基がラジカルとなって脱離し、これが β 位を攻撃するものと考えられる。従って *sec*-アルキル基の反応性が大きいことの一つの説明としては、*sec*-アルキルラジカルの方が *prim*-アルキルラジカルよりも大きな安定性を有する⁹⁾ためと考えることが出来る。

7・2・3 エチリデンアセトンとオルガノボランの反応

MVKの β 位に置換基としてメチル基を有するエチリデンアセトンとトリアルキルボランの反応を検討した。

エチリデンアセトンの場合には、MVKやイソプロペニルメチルケトンの場合と同条件下では反応生成物と与えなかったので、溶媒として系内にあるTHFの還流温度(66°C)で3時間反応させた結果、 β 位にアルキル基が付加した γ -アルキル- α -ペンタノンを得ることが出来た(7-3)。結果を表7-3に示す。

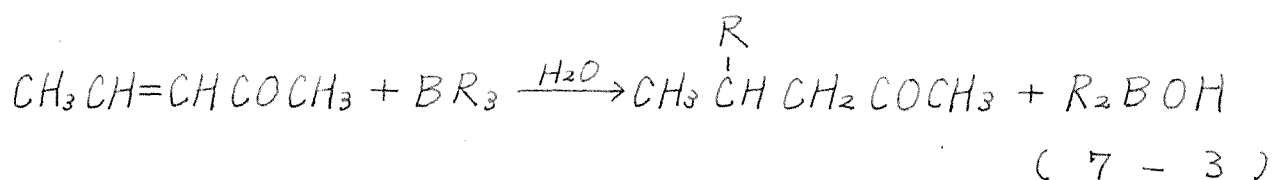


表 7-3 オレフィンから導かれるオルガノボランとエチリデンアセトン (EA) の反応

オレフィン	生成物	収率 (%)
プロピレン	4-メチル-2-ヘプタノン	88
1-ペンテン	4-メチル-2-ノナノン	64
1-ヘキセン	4-メチル-2-デカノン	98
1-オクテン	4-メチル-2-ドデカノン	62
シクロペンテン	4-メチル-4-シクロペンチル-2-ブタノン	97
シクロヘキセン	4-メチル-4-シクロヘキシル-2-ブタノン	100

反応温度: 66°C, 反応時間: 2 hr, 加水分解: 40°C, 2 hr.

モル比 $(E.A./R_3B) = 1.5$

後にこの種の反応がラジカルチェーン機構で進行することが知られ⁸⁾、エチリデンアセトンのように容易に反応し難い場合も、少量の酸素を添加することにより反応が著しく促進されることが報告された¹⁰⁾。従ってエチリデンアセトン溶液を還流下反応させている間に、若しくは反応後の加水分解処理の過程で系内に空気が混入したため表 η -3のような生成物を与えたことも考えられる。いずれにしろエチリデンアセトンからは γ -アルキル- α -ペンタノンが生成することが明らかとなった。

7・2・4 メチルビニルケトンとイソプロペニルメチルケトンの反応性の比較

MVKおよびイソプロペニルメチルケトンが同様の反応をすることが判ったが、トリプロピルボランの反応について両者の反応速度を比較した。結果を図 η -1に示す。

両者とも100%近い収率を示すが、反応の初期にはイソプロペニルメチルケトンの方が遙かに速やかに反応する。MVKとイソプロペニルメチルケトンの反応性に影響をおよぼすものとしては、 α 位のメチル基の立体障害、カルボニル酸素および β 位の末端メチレンに対する誘起効果が考えられる。実験結

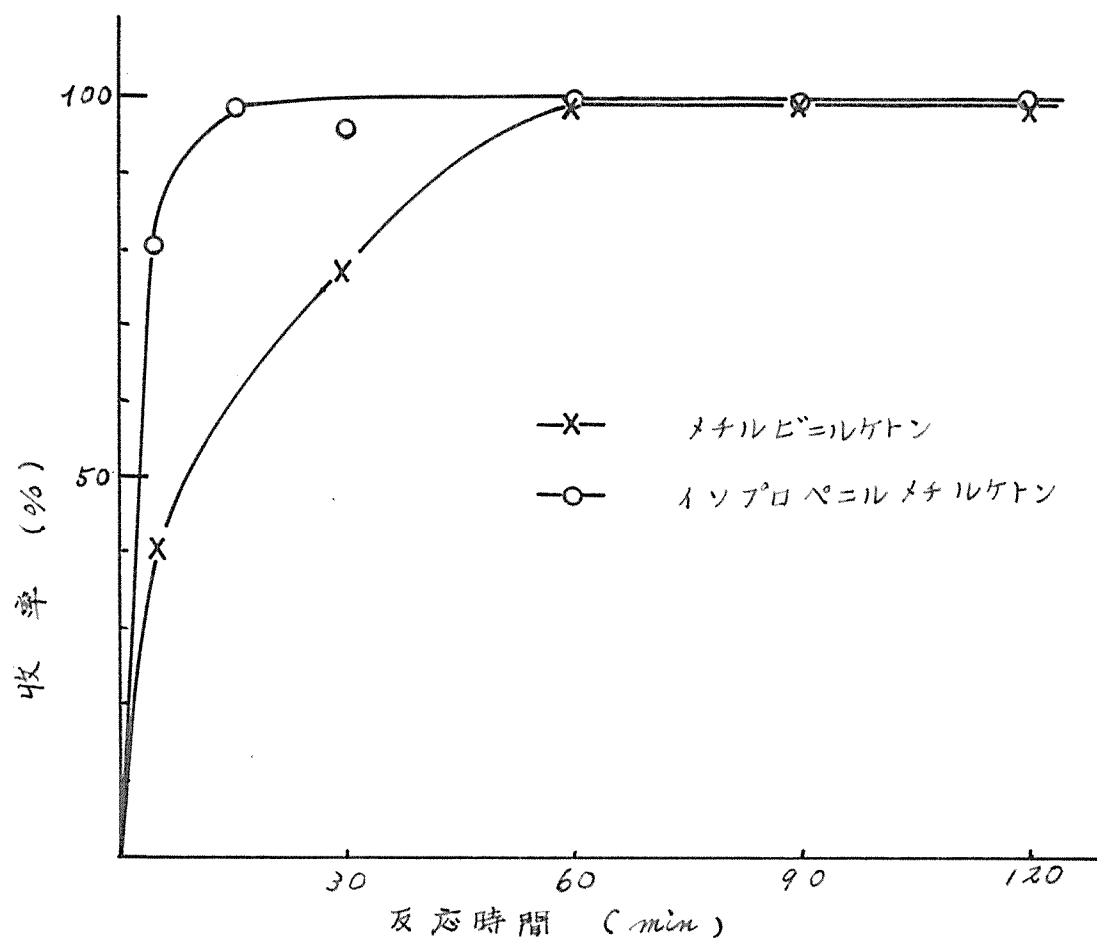
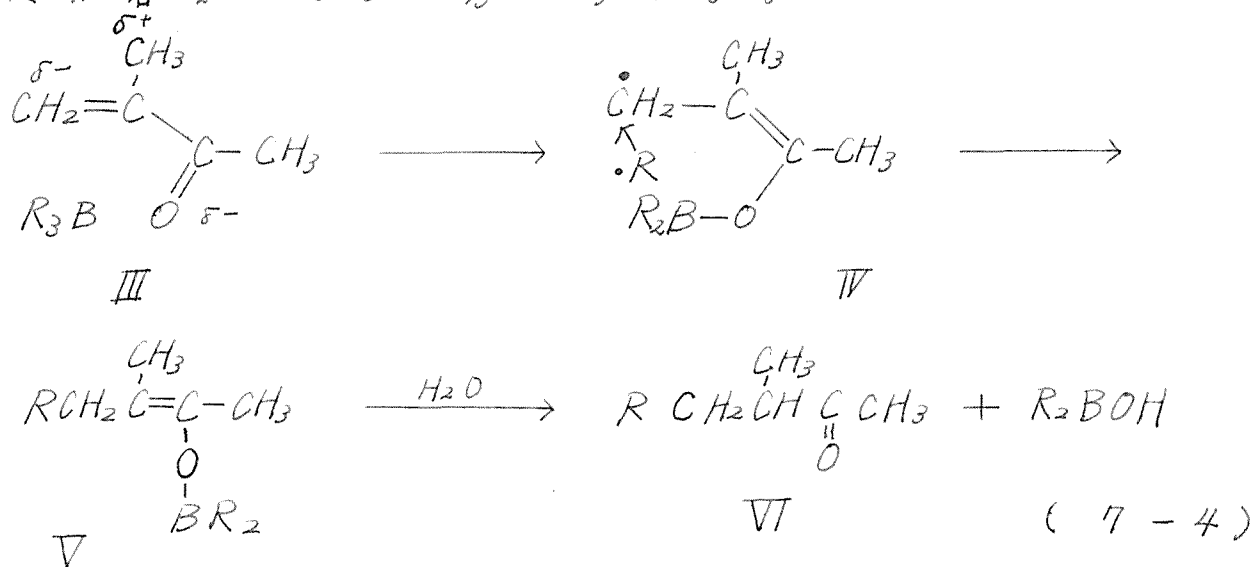


図7-1. メチルビニルケトンとイソプロペニルメチルケトンのトリプロピルボランに対する反応性の比較

反応温度 20°C

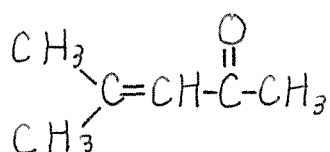
モル比 $\left(\text{カルボニル化合物} / \text{Pr}_3\text{B} \right) = 1.5$

果ではイソプロペニルメチルケトンの方が反応しやすいのであるから α 位のメチル基の立体障害の影響はほとんどなく、このメチル基の電子供与性によってⅢに示されるようにカルボニル酸素の電子密度が高くなるためトリアルキルボランのホウ素原子との反応が容易になると考えられる。

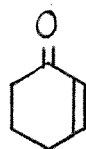


エチリデンアセトンがメチルビニルケトンに比較して反応性に乏しいという事実は、 β 位のメチル基の立体障害が原因と考えられる。 β 位にメチル基を二個有するメジチルオキシド(Ⅷ)は THF の還流温度においても反応生成物を与えなかったが、この事実からも β 位の立体障害の影響を大きく受けることが明らかである。

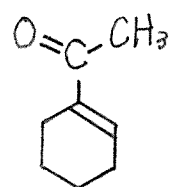
また γ -シクロヘキセノン(Ⅸ)およびテトラヒドロアセトフェノン(Ⅹ)の場合には、同条件下で全く反応生成物を与えなかった。



VII



VIII



IX

7・2・5 総括

以上の実験事実を総括すると次のように結論することが出来る。

- 1) トリアルキルボランと α 、 β -不飽和ケトンとの反応で β 位にアルキル基が導入された飽和ケトンが生成する。
- 2) α 位のメチル基は反応を促進する。
- 3) β 位のメチル基は反応を抑制する。
- 4) トリアルキルボランの *prim*-アルキル基よりも *sec*-アルキル基の方が容易に反応する。

7・3 実験

7・3・1 試薬

エチレンは、三菱油化社製のものをポンベから一度ガス貯めに水上捕集して用いた。

プロピレンは、三菱油化社製のものをエチレンの場合と同様にして用いた。

イーペンテン、シクロペンテンおよびイーヘキセンは、フィリップ社製のものをそのまま用いた。

イーオクテンは東京化成社のものをそのまま用いた。

シクロヘキセンは *Org. Syntheses* 記載の方法¹¹⁾で合成した。

イーブテンとスーブテンの混合物は、つぎのようにして合成した。すなわちイーブタノールとモレキュラシーブ + A を触媒として固定床流通式装置を用い、 $450^{\circ}\sim 500^{\circ}\text{C}$ の温度で脱水して得たブテン画分（収率 55%）を単蒸留し、イーブテン 65.6%、スーブテン 34.4% の混合物を得た。

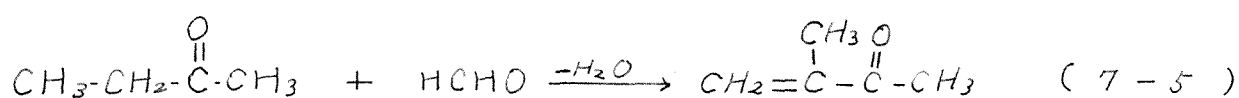
メチルビニルケトン は、アルドリッチケミカル社製のものをハイドロキノン存在下で蒸留して用いた。

メジチルオキシドは、和光“一級”のものと蒸留してから用いた。

7・3・2 イソプロペニルメチルケトンの合成

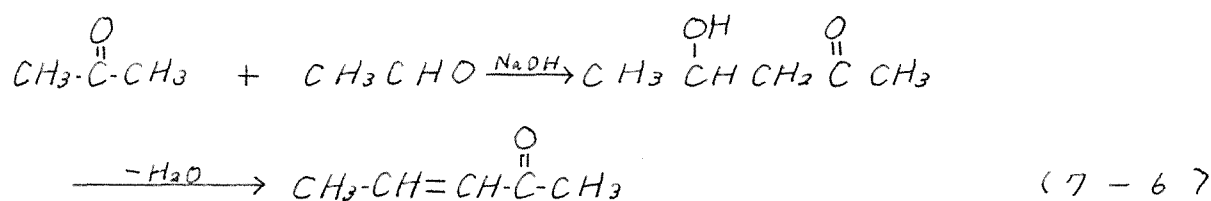
イソプロペニルメチルケトンの合成はつぎのようにした。すなわち 2 l の丸底三つ口フラスコに冷却器、温度計および滴下ローと取り付け、メチルエチルケトン 700 g (10 mol) とパラホルムアルデヒド

180 g (2.0 mol) を入れて、40°~45°C でかきまぜながら 0.5N-アルコールカリ—メチルエチルケトン溶液 7 ml を滴下、パラホルムアルデヒドが溶解してから同じ温度で1時間かきまぜ反応させた。つぎに2N-酢酸—メチルエチルケトン溶液で中和、銅粉とハイドロキノン存在下で過剰のメチルエチルケトンを前取した後、濃硫酸を加えて蒸留し、85°~100°C の留分を取り出した。この留出液を塩化ナトリウムで塩析して得た油層中には、沸点に近い副生成物が混入していたのでガスクロマトグラフィーによってイソプロペニルメチルケトンを分取した。収量 120 ml, ガスクロマトグラフィーの条件はつぎのようである。カラム, SE 30 (15%)—ダイヤソリッド M, 温度 120°C.



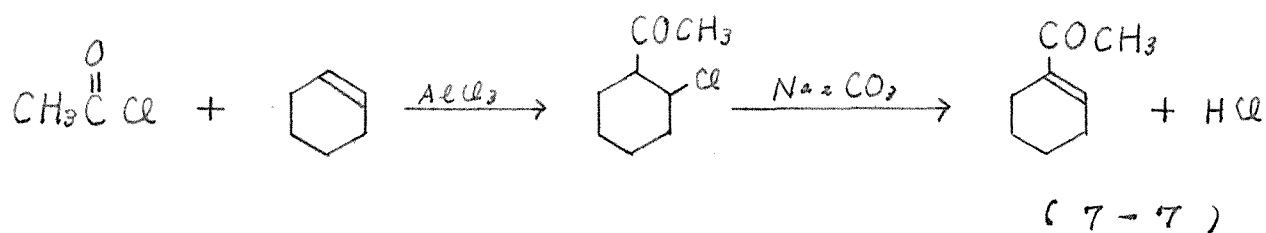
7・3・3 エチリデンアセトンの合成

エチリデンアセトンはアセトンとアセトアルデヒドからつぎのように合成した。すなわち2つの反応



エフコフラスコに滴下ロート，温度計を取りつけ，
 1.4% - 水酸化ナトリウム水溶液 350 ml を入れ，寒
 剤でフラスコを -10°C に冷却し，かきまぜながら滴
 下ロートからアセトン 250 ml を徐々に加えた。つぎ
 にフラスコの内容を $-2^{\circ}\sim -5^{\circ}\text{C}$ に保って，アセトアル
 デヒド 60 g と水 140 ml の混合液を静かに滴下した。
 滴下後 6 時間同じ温度に保ちかきまぜた後，温度を
 10°C に保って 12 時間かきまぜた。つぎに 1N - 酢酸
 で中和した後，食塩で塩析しこの油層と水層のエー
 テル抽出液を併せ硫酸マグネシウムで乾燥した。ア
 セトンを留去， $75^{\circ}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の留分を取り出した。こ
 の留分にはエチリデンアセトンの他にメジチルオキ
 シドおよびエーブテナールが混在していた。これら
 の成分は互いに沸点が近いのでガスクロマトグラフ
 ーによって分取精製した。収量 10 ml， n_D^{20} 1.4344
 (文献値 n_D^{20} 1.4350)。ガスクロマトグラフーの
 条件はつぎのようである。カラム SE30 (15%) - ダイ
 ヤソリド M，温度 130°C

7.3.4 テトラヒドロアセトフェロンの合成



冷却器および温度計を付した 300 ml の丸底フラスコに塩化アセチル 16 g (0.2 mol)、二硫化炭素 100 ml を入れ氷浴で冷却後、無水塩化アルミニウムを徐々に加えてかきまぜた。つぎに室温で 3 時間かきまぜ放置した後、フラスコの内容物を氷水の入ったビーカーに注ぎアルミニウムの錯体を分解、下層の二硫化炭素層を取り出し、これを無水硫酸マグネシウムで一晩乾燥した。二硫化炭素を留去した後、200°C に熱した無水炭酸ナトリウム上に滴下して留出物を得た。収量 4 ml。 n_D^{20} 1.4889 (文献値 n_D^{20} 1.4892)。

7・3・5 トリプロピルボランとメチルビニルケトンの反応

25 ml のフラスコを取りつけた第 1 章図 1-3 の装置内を窒素雰囲気にした後、ジボランの THF 溶液 4 ml (8.4×10^{-3} mol の BH_3) を入れ氷冷下に静かにプロピレン 2.4 l (1.1×10^{-1} mol) を加え、その後室温で 2 時間かきまぜながら反応させた。つぎにメチルビニルケトン 0.86 g (1.26×10^{-2} mol) を加え 20°C で 2 時間反応させた。反応後 4 ml の水を加え 40°C で 1 時間かきまぜ、つづいて塩化ナトリウムで塩析し油層を硫酸マグネシウムで一晩乾燥した。この溶液を少量のハイドロキソンの存在下で減圧蒸留する

ーノナノンを得た。ガスクロマトグラフィーによる定量はフギの条件で行なった。カラム, PEG 20M (15%) - ダイマソリドM, $2m \times 4mm$, 温度 $140^{\circ}C$, 内部標準物質, n-ブチルアルコール。

元素分析値 $C_9H_{18}O$ として計算値: C, 73.63; H, 12.36, 実験値: C, 73.50; H, 12.30. IR, 1720 cm^{-1} に飽和ケトンの吸収がある。NMR (CCl_4), δ 2.05 (S, $-\overset{O}{\underset{||}{C}}-CH_3$) の吸収がある。

7・3・6 スチレンのハイドロボレーションおよびスチリルボランとメチルビニルケトンとの反応

前項のペンテンの場合と同様にしてスチレンからスチリルボランを合成した。メチルビニルケトンとの反応も同様にしたが、この場合トルエンを内部標準物質とするガスクロマトグラフィーによってメチルビニルケトンの減少量を調べたところ、15時間の反応でその減少の傾向が緩慢になることが判り、この時間で反応はほとんど完了しているものと推定されるがなお30分間反応させた。反応後5mlの水を加えて加水分解し、塩化ナトリウムで塩析してから、上澄液をガスクロマトグラフィーによって分析した。ガスクロマトグラフィーの条件はフギのようであ

る。カラム, アピオーザンゲリース L (20%) - ダイヤソリッド M, $2m \times 4mm$, 温度 $250^{\circ}C$. I および II の成分から成る生成物をガスクロマトグラフィーによって各々分取しその構造を調べた。

元素分析値 $C_{12}H_{16}O$ として計算値: C, 81.77; H, 9.15, I の実験値: C, 81.75; H, 8.80, II の実験値: C, 81.75; H, 9.16. n_D^{20} I, 1.5048, II, 1.5058. IR, 両者のスペクトルは共に α -フェニル- β -ブタノンの標準チャート (Sadtlér) に酷似している。NMR (CCl_4), I は δ 1.30 (d, $ph-\overset{CH_3}{\underset{|}{C}}H$), 2.00 (s, $-\overset{O}{\underset{||}{C}}-CH_3$), 7.15 (m, aromatic H), II は δ 2.05 (s, $-\overset{O}{\underset{||}{C}}-CH_3$), 7.15 (m, aromatic H) の吸収がある。

未反応アルキル基を定量するため、別にステリルボランとメチルビニルケトンの反応を行ない、反応後溶液をアルカリ性過酸化水素分解し生成する α -フェニルエチルアルコールおよび β -フェニルエチルアルコールの定量を行なった。ガスクロマトグラフィーの条件はつぎのようである。カラム, PEG 20M (15%) - ダイヤソリッド M, $2m \times 4mm$, 温度 $180^{\circ}C$.

7.3.7 種々のオルガノボランとメチルビニルケトンの反応

7・3・5 に記した方法と同様に行なった。

7・3・8 イソプロペニルメチルケトンとオル
ガノボランの反応

反応は 7・3・5 に記した方法と同様にした。生成物の分析結果を下記に示す。

プロピレンからの生成物, 3-メチル-2-ヘプタノン。IR, 1720 cm^{-1} に吸収がある。 n_D^{20} 1.4155

ブテン混合物からの生成物, 3-メチル-2-オクタノンおよび 5-ジメチル-2-ヘプタノンの混合物としての元素分析値, $C_9H_{18}O$ としての計算値: C, 75.99; H, 12.76。実験値: C, 75.92; H, 12.67。沸点 155° 。

1-ペンテンからの生成物, 3-メチル-2-ノナノン。IR, 1720 cm^{-1} に吸収がある。NMR, δ 2.04 (s, $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$) の吸収がある。元素分析値, $C_{10}H_{20}O$ としての計算値: C, 76.86; H, 12.90。実験値: C, 76.32; H, 13.00。 n_D^{20} 1.4258。沸点 174° 。

3, 5-ジメチル-2-オクタノン。IR, 1730 cm^{-1} に吸収がある。NMR δ 2.02 (s, $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}CH_3$) の吸収がある。元素分析値, $C_{10}H_{20}O$ としての計算値: C, 76.86; H, 12.90。実験値: C, 76.58; H, 13.10。 n_D^{23} 1.4260。沸点 167° 。

1 - ヘキセンからの生成物, 3 - メチル - 2 - デカノン。 IR, 1730 cm^{-1} に吸収がある。元素分析値, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$ としての計算値: C, 77.58; H, 13.02。実験値: C, 77.34; H, 12.88。 n_D^{25} 1.4267。沸点 179° 。

3, 5 - ジメチル - 2 - ノナノン。 IR, 1729 cm^{-1} に吸収がある。NMR, δ 2.06 (s, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$) の吸収がある。元素分析値, 実験値: C, 76.11; H, 12.84。 n_D^{25} 1.4307。

1 - オクテンからの生成物, 3 - メチル - 2 - ドデカノン。 IR, 1728 cm^{-1} に吸収がある。NMR, δ 2.05 (s, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$) の吸収がある。元素分析値, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$ としての計算値: C, 78.72; H 13.21。実験値: C, 78.53; H, 13.29。 n_D^{27} 1.4339 沸点 204° 。

シクロペンテンからの生成物, 4 - シクロヘキシル - 3 - メチル - 2 - ブタノン。 IR, 1730 cm^{-1} に吸収がある。NMR, δ 2.05 (s, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$), 1.06 (d, $\text{H}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{C}$, $J = 7\text{ Hz}$) の吸収がある。元素分析値, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ としての計算値: C, 77.86; H, 11.76。実験値: C, 77.86; H, 11.76。 n_D^{24} 1.4481。沸点 159° 。

シクロヘキセンからの生成物, 4 - シクロヘキシル - 3 - メチル - 2 - ブタノン。 IR, 1731 cm^{-1} に吸収がある。NMR, δ 2.03 (s, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$), 1.02 (d, $\text{H}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{C}$, $J = 7.5\text{ Hz}$) の吸収がある。元素分析値, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ としての計算値: C, 78.51; H, 11.98。実験値: C,

76.77 ; H 12.09

7・3・9 エチリデンアセトンとオルガノボラ ンの反応

反応は 7・3・5 に記した方法と同様にした。生成物の分析結果を下記に示す。

プロピレンからの生成物，4-メチル-2-ヘプタノン。IR, 1715 cm^{-1} に吸収がある。NMR, δ 2.05 (s, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$) の吸収がある。元素分析値は， $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ としての計算値：C, 74.94 ; H, 12.58。実験値：C, 74.78 ; H, 12.47。

1-ペンテンからの生成物，4-メチル-2-ノナノン。IR, 1730 cm^{-1} に吸収がある。NMR, δ 2.05 (s, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$) の吸収がある。元素分析値， $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ としての計算値：C, 76.86 ; H, 12.90。実験値：C, 76.53 ; H, 12.66。 n_D^{25} 1.4242。

1-ヘキセンからの生成物，4-メチル-2-デカノン。IR, 1730 cm^{-1} に吸収がある。NMR, δ 2.05 (s, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$) の吸収がある。 n_D^{22} 1.4292。

1-オクテンからの生成物，4-メチル-2-ドデカノン。IR, 1730 cm^{-1} に吸収がある。NMR, δ 2.03 (s, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$) の吸収がある。 n_D^{25} 1.4525。沸点 176°C 。

シクロペンテンからの生成物，4-シクロペンチル-2-ペンタノン。IR, 1730 cm^{-1} に吸収がある。NMR, δ 2.05 (s, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$) , 0.85 (d, $\text{H}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-$, $J=5\text{ Hz}$) の吸収がある。 n_D^{25} 1.4525, 沸真 176°C .

シクロヘキセンからの生成物，4-シクロヘキシル-2-ペンタノン。IR, 1730 cm^{-1} に吸収がある。NMR, δ 2.05 (s, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$) , 0.80 (d, $\text{H}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-$, $J=6\text{ Hz}$) の吸収がある。 n_D^{25} 1.4600, 沸点 199°C .

7. 4 総 括

オレフィンからハイドロボレーションによって得られるオルガノボランとメチルビニルケトンおよびその誘導体であるイソプロペニルメチルケトン，エチリデンアセトンの反応について検討した。

トリアルキルボランは、メチルビニルケトンおよびイソプロペニルメチルケトンと温和な条件下で容易に反応し、反応後の加水分解によってβ位にアルキル基が付加した飽和ケトン体、すなわちターアルキルブタノン-2，および3-メチル-4-アルキルブタノン-2と与えることを認めた。これらの反応では、トリアルキルボランの3個のアルキル基のうち1個が反応するが、他の2個は反応しない。一般に sec-アルキルボランの方が prim-アルキルボラ

ンよりも反応性に富むが、スチリルボランにフッ素の臭素では、同一ホウ素原子上に *prim*-アルキル基と *sec*-アルキル基が共存する場合には、*sec*-アルキル基の方が優先して反応することが明らかとなった。またメチルビニルケトンとイソプロペニルメチルケトン両者の反応性とトリプロポルボランを用いて比較した結果、イソプロペニルメチルケトンの方が反応しやすいことが明らかとなった。

エチリデンアセトンでは、普通の温和な条件下では反応しないが、THF中で還流することによって反応生成物として4-アルキル-2-ペンタノンとちえる。メジチルオキシド、2-シクロヘキセノンおよびテトラヒドロアセトフェノンでは、上記したようないずれの条件下においても反応生成物を与えなかった。

文 献

- 1) 伊藤光臣, 荒瀬晃, 鈴木敬二, 鈴木章, 工化誌 71, 1653 (1968).
- 2) M.E.D. Hillman, J. Am. Chem. Soc., 84, 4715 (1962).
- 3) M.F. Hawthorne, M. Reintjes, J. Am. Chem. Soc., 86, 951 (1964); 87, 4585 (1967).
- 4) H. Meerwein, G. Hinz, H. Majert, H. Sönke, J. Prakt.

Chem., 147, 226 (1936).

- 5) H. C. Brown, "Hydroboration", W. A. Benjamin Inc., New York (1962), Ch. 7.
- 6) 5) の文献の Ch. 7.
- 7) 荒瀬 晃, 増田 弦, 伊藤 昌明, 伊藤 光臣, 鈴木 章, 日本化学会誌 印刷中.
- 8) G. W. Kabalka, H. C. Brown, A. Suzuki, S. Honma, A. Arase, M. Itoh, J. Am. Chem. Soc., 92, 710 (1970).
- 9) W. A. Pryor, "Free Radicals", McGraw-Hill Book Co. New York (1966) P. 13.
- 10) H. C. Brown, G. W. Kabalka, J. Am. Chem. Soc., 92, 714 (1970).
- 11) "Organic Syntheses", Coll. Vol. 1, (1956) P. 183.

第 8 章 α, β -不飽和カルボニル化合物 とオルガノボランの反応におけるガ ルビノキシルの効果

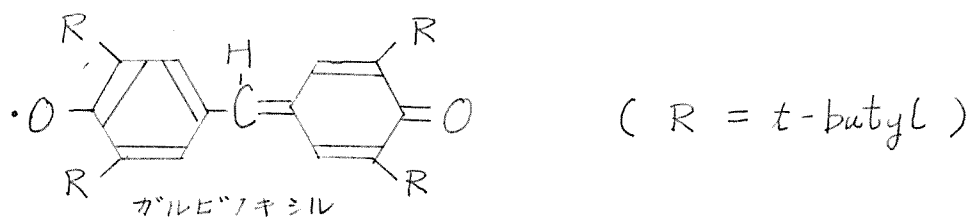
8・1 実験の方針と概要

第7章においてメチルビニルケトンやイソプロペニルメチルケトンとトリアルキルボランの反応について検討したが、アクロレン等の α, β -不飽和アルデヒドにおいても同様の反応が進行することが報告¹⁾されている。トリアルキルボランと類似した化学的性質を有すると考えられるグリニヤ試薬の α, β -不飽和ケトンに対する $1,4$ 付加反応ではラジカル機構で進行することが提案されている²⁾本章においては、強力なラジカル捕捉剤であるガルビノキシルを用いて、アクロレンおよびメチルビニルケトンとトリエチルボランの反応においてラジカル機構が含まれているかどうかを検討した。

8・2 結果と考察

ダイグライム中でトリエチルボランに対して2倍量のアクロレンを加えて反応させた場合と、同條件下でさらに5%のガルビノキシルを加えた場合の反

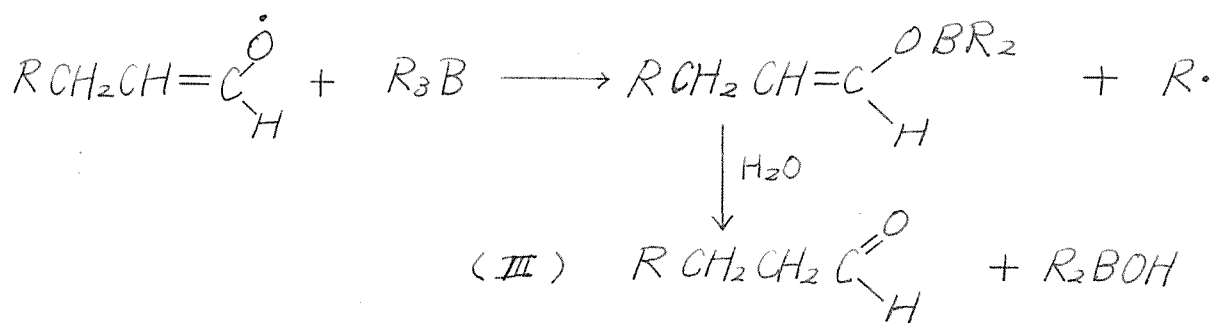
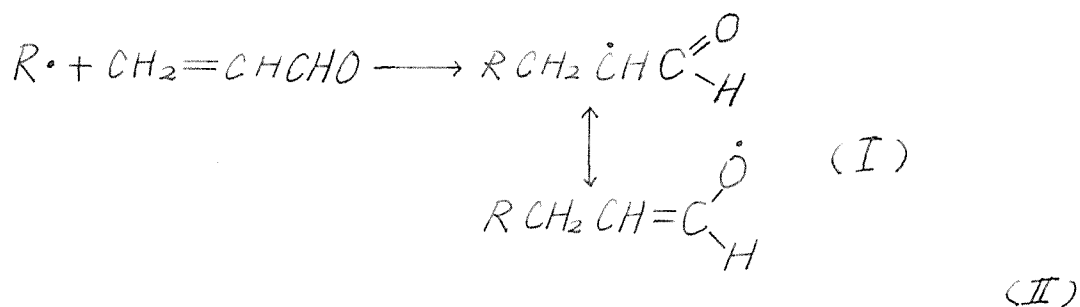
応とを比較した。結果を図 8-1 に示す。



ガルビノキシルを加えない場合には、15分間で94%のペンタナールが生成した。5%のガルビノキシルを添加した場合には、4時間後でも反応生成物を与えなかった。また系内のアクロレンおよびトリエチルボラン量にも顕著な変化は認められなかった。つぎにメチルビニルケトンについても同様の比較を行なった。結果を図 8-2 に示す。

メチルビニルケトンの場合もアクロレンの場合と同様の結果が得られた。

これらの事実から、トリアルキルボランと α, β 不飽和カルボニル化合物の反応は下に示すようなラジカル連鎖機構で進行するものと考えられる。すな



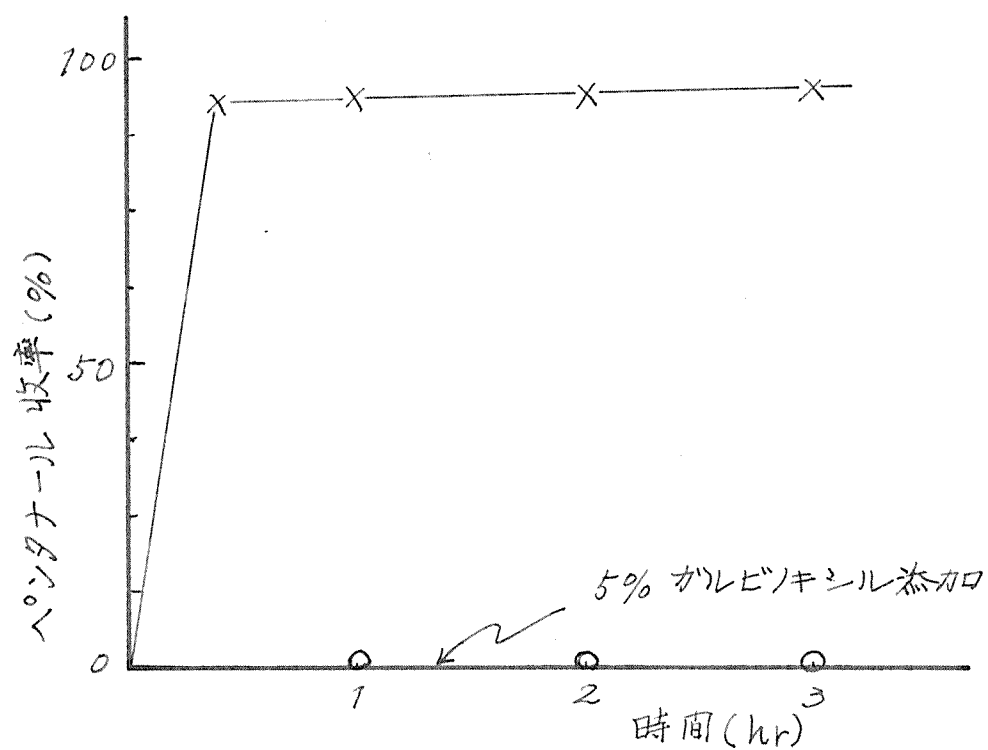


図 8-1 アクロレンとトリエチルボランの反応
反応温度 25°C

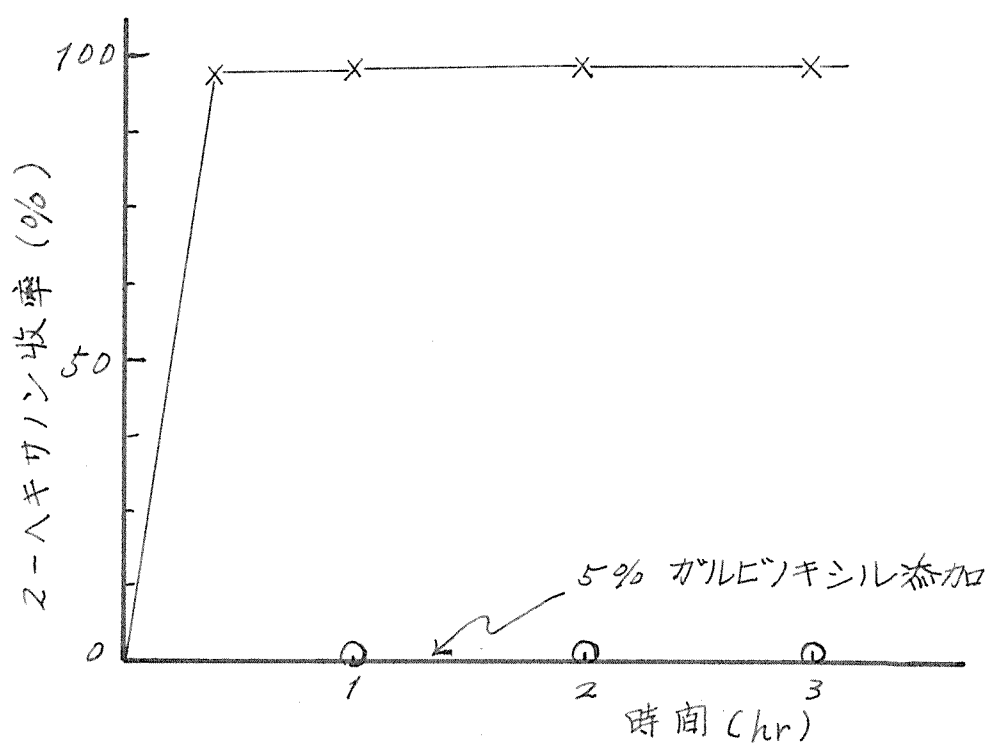


図 8-2 メチルビニルケトンとトリエチルボランの反応
反応温度 25°C

わち、カルボニル化合物の炭素-炭素二重結合に $R\cdot$ ラジカルが付加して I のようなラジカル中間体を形成し、この中間体がトリアルキルボランと反応してエノールポリネート (II) と R ラジカルを生成すると言う一連の連鎖機構が考えられる。

8.3 実験

実験装置は 7.3.5 で使用したものと同様のものを用いた。系内を窒素雰囲気にした後、10 mmol のトリエチルボランと 10 mL のダイグライム溶液としたものを入れ、つづいて 10 mmol (0.18 mL) の水、20 mmol のアクロレンを加え 25°C でかきまぜ反応させた。所定時間毎にサンプリングをしてガスクロマトグラフィーによって分析した。

つぎにアクロレンを加える前に、0.5 mmol (0.21 g) のガリビノキシルを加えて反応させた。この場合 12 時後でもペンタナールの生成は認められなかった。

メチルビニルケトンの場合も全く同様にして行なった。

8.4 総括

α , β -不飽和カルボニル化合物とトリアルキル

ランの反応の機構と調べるため、アクロレンおよびメチルビニルケトンとトリエチルボランの反応と、ガルビノキシルの存在下で試みた。

ガルビノキシルの存在下では、アクロレンおよびメチルビニルケトンの両者共に反応生成物を与えなかった。これ等の事実からこの種の反応がラジカル連鎖機構で進行するものと推定した。

文 献

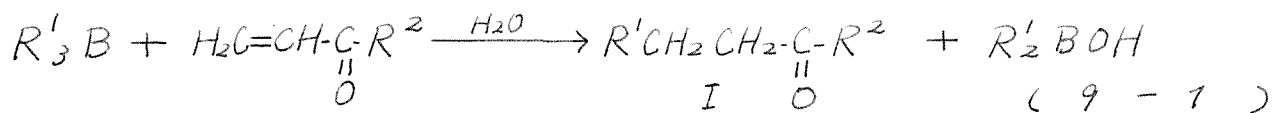
- 1) a) A. Suzuki, A. Arase, H. Matamoto, M. Itoh, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5708 (1967).
 b) H. C. Brown, M. M. Rogić, M. W. Rathke, G. W. Kabalka, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5709 (1967).
 c) H. C. Brown, M. M. Rogić, G. W. Kabalka, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4166, 4165 (1968).
- 2) H. O. House, W. Fischer, *J. Org. Chem.*, 33, 949 (1968).

第 9 章

トリアルキルボランと α, β -不飽和カルボニル化合物の反応における酸素効果

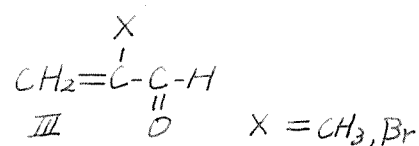
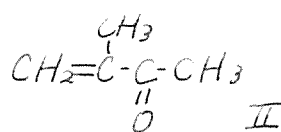
9・1 実験の方針と概要

トリアルキルボランは α, β -不飽和カルボニル化合物と反応して(9-1)に示されるように、 β 位にアルキル基が付加した飽和カルボニル化合物 I を生成する^{1), 2)}。 α 位が置換されている場合 II³⁾, III⁴⁾も同様の生成物を与える。



R' = アルキル基

$R^2 = H, CH_3$



アクロレンおよびメチルビニルケトンにガルビノキシルの存在下にトリエチルボランと反応させても生成物が認められないことから、この反応がラジカル連鎖機構で進行することが判った。また Brown らは β 位にメチル基を有するクロトンアルデヒドやエチリデンアセトンでは普通の条件(窒素雰囲気下)では生成物を与えないが、反応系に酸素の添加⁶⁾、過酸化物の添加⁷⁾および紫外線の照射⁸⁾をすることにより

よって反応生成物が得られることを報告している。

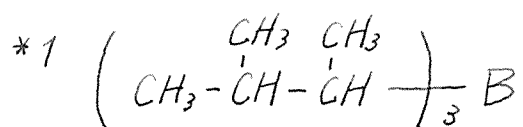
著者らもこの種の反応における酸素の添加の効果を検討したが、本章においては得られたいくつかの新知見について述べる。

9.2 結果と考察

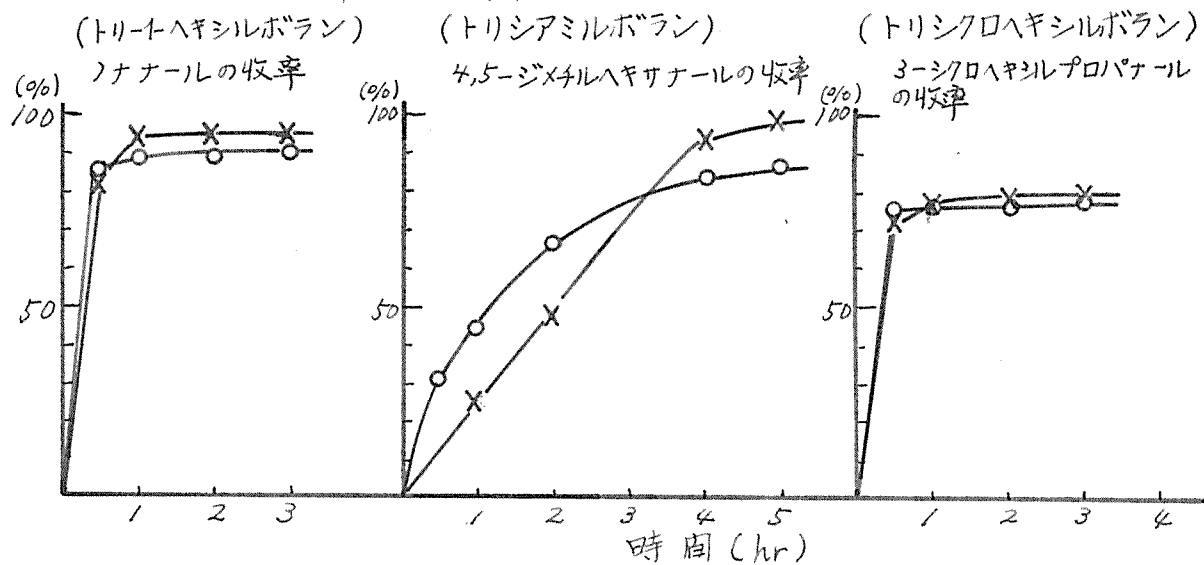
9.2.1 酸素の影響

アルキルボランの C-B 結合は空気中の酸素によっても容易に酸化されるので、アルキルボランの反応は不活性気体、或いは窒素雰囲気下で行なうのが普通である。そこでまず窒素雰囲気下と若干の酸素の存在下の反応について比較した。α, β-不飽和カルボニル化合物の典型的なものとしてアクロレン、メチルビニルケトンおよびクロトンアルデヒドをえらび、これらとトリ-イ-ヘキシルボラン、トリシアミルボラン*1 およびトリシクロヘキシルボランと反応させた。結果を図 9-1 に示す。

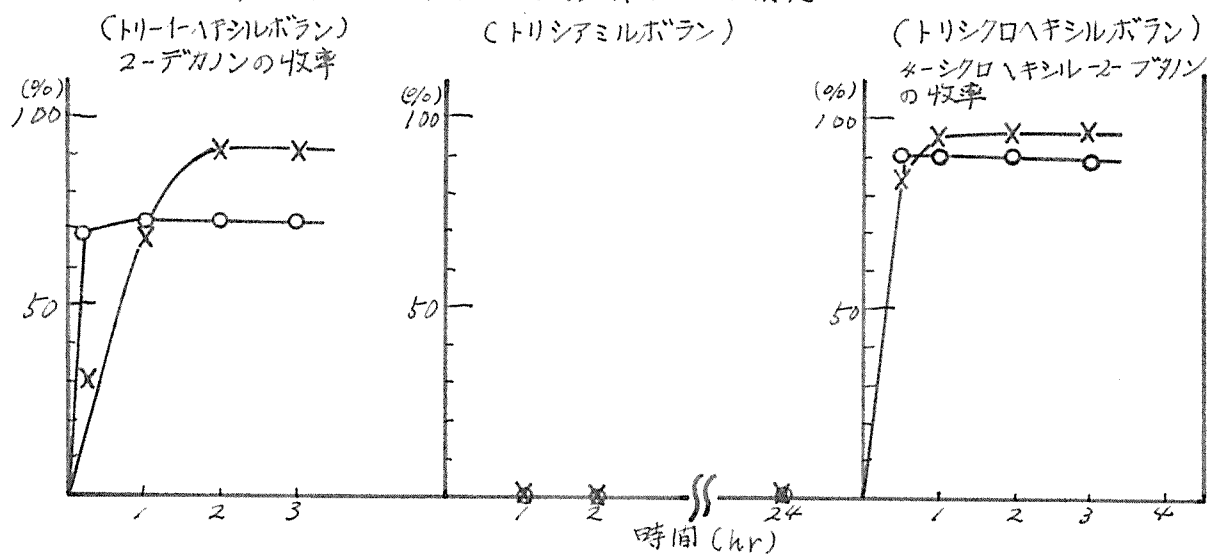
一般に酸素を添加した場合には、添加しない場合に比較して初期には反応速度が大巾に増大するが、必ずしも最高収率を大にするものではない。アクロ



アクロレンとトリアルキルボランの反応



メチルビニルケトンとトリアルキルボランの反応



クロトンアルデヒドとトリアルキルボランの反応

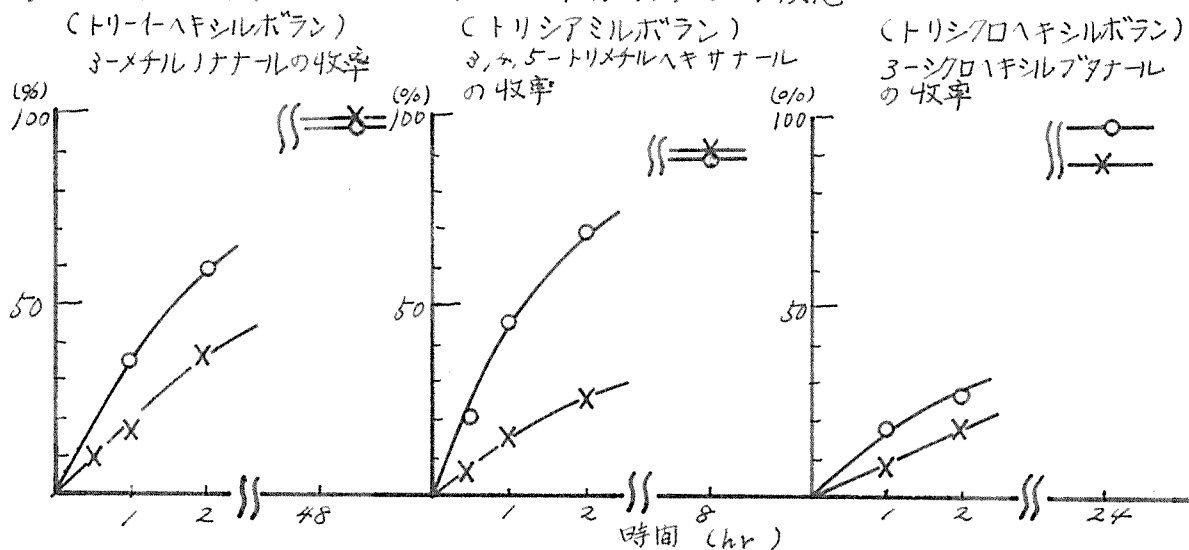


図 9-1 典型的な α,β -不飽和カルボニル化合物とトリアルキルボランの反応における酸素添加の影響,
モル比(カルボニル化合物/ R_3B) = 2, ○ 酸素添加量(空気) 2 ml/hr

レンおよびメチルビニルケトンのようにβ位に置換基を有しないものとトリ-イ-ヘキシルボランの反応では、酸素を添加しない場合でも反応はかなり速く、添加した場合と余り変らない。アクロレンとトリシアミルボラン、クロトンアルデヒドとトリ-イ-ヘキシルボラン、トリシアミルボランおよびトリシクロヘキシルボランの各反応のように、酸素を添加しない場合に比較的速い反応では添加の効果は顕著である。トリ-イ-ヘキシルボランに対する反応の速度は定性的ではあるが、アクロレン>メチルビニルケトン>クロトンアルデヒドの順であることが判った。この順序は鍵谷ら⁸⁾が赤外線吸収スペクトルの化学シフトから求めたカルボニル基の電子供与性の順に一致する。一方ホウ素原子上に大きな立体障害があるトリシアミルボランは、クロトンアルデヒドとは反応生成物を与えるが、メチルビニルケトンとは酸素添加の有無に拘らず全く生成物を与えない。これらの事実はホウ素原子とカルボニル基の酸素原子の相互作用が重要であることを意味すると考えられる。

9・2・2 クロトンアルデヒドとトリシクロヘキシルボランの反応における酸素効果

9・2・1の実験結果では酸素の添加で一般には反応が促進されることが判ったが、一方において酸素の添加で必ずしも反応率が高まるものでなく、またこの場合一度生成した生成物の漸減が認められた。酸素の添加効果を検討するために、副反応が少ないクロトンアルデヒドとトリシクロヘキシルボランの反応をえらび生成する3-シクロヘキシルブタナール(IV)を定量した。酸素源としては空気を用いた。結果を図9-2に示す。

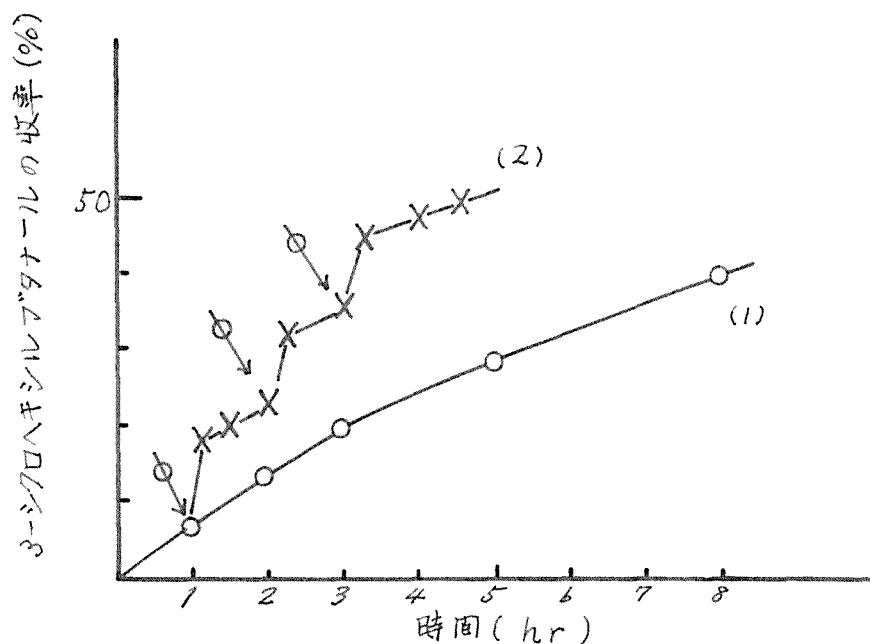
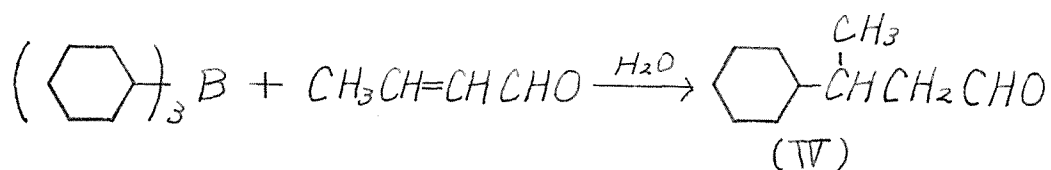


図 9-2. クロトンアルデヒドとトリシクロヘキシルボランの反応における酸素効果 - I

反応温度 40°C , R_3B $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$, クロトンアルデヒド $6 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

○ 酸素を添加しない場合, $\leftarrow \bigcirc \rightarrow$ のところで空気 3 ml を加えた。



酸素の添加がないときは(1)のように反応は遅いがこの溶液に空気 3 ml を 1 分間に加え、10 分後に測定すると(2)のようになる。この場合 $2.7 \times 10^{-5} \text{ mol}$ の酸素の添加に対して IV の増加量が $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 程度になっているが、添加停止の状態では(1)と余り変らない経過をたどる。即ち添加された酸素は触媒的な効果を示すが、添加後時間の経過で触媒としての活性が消失する。

つぎに酸素添加量および添加速度を変えた場合の結果を図 9-3 に示す。

添加量を増すと反応速度は大きくなるが、一方においてトリシクロヘキシルボランの酸化生成物であるシクロヘキシルアルコールの副生が顕著である。このことについては 9・2・5 において検討する。また(3)，(4)で示されるように、 R_3B に対して 100%、すなわちトリアルキルボランの 3 個のアルキル基のうち 1 個のアルキル基の反応は、比較的少量の酸素添加で達せられるが、更に添加量を増すに従って徐々に IV の生成量が増して 150%，すなわち 1.5 個に相当する量に達した。

9・2・3 ジアルキルボリン酸の反応

これまで α ， β -不飽和カルボニル化合物とトリアル

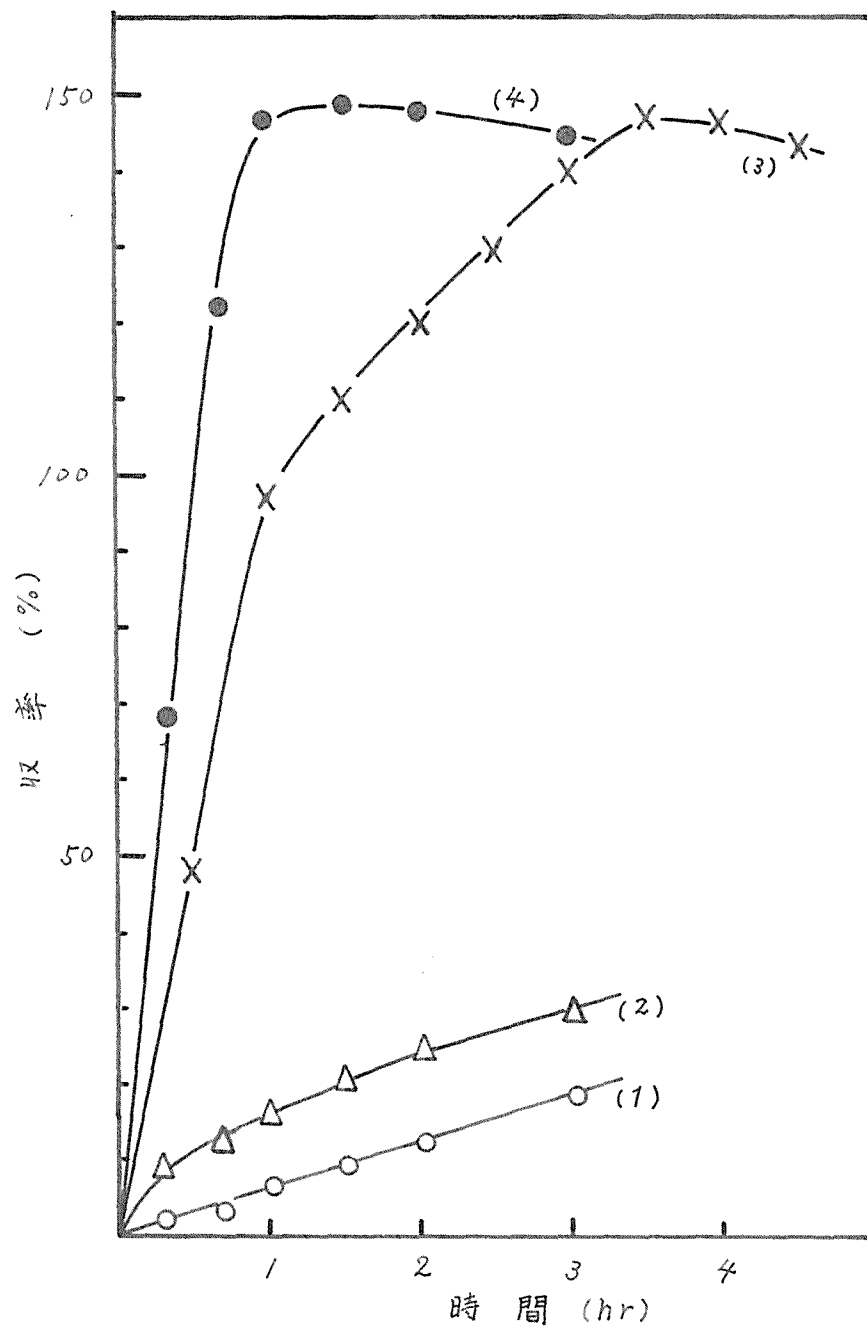
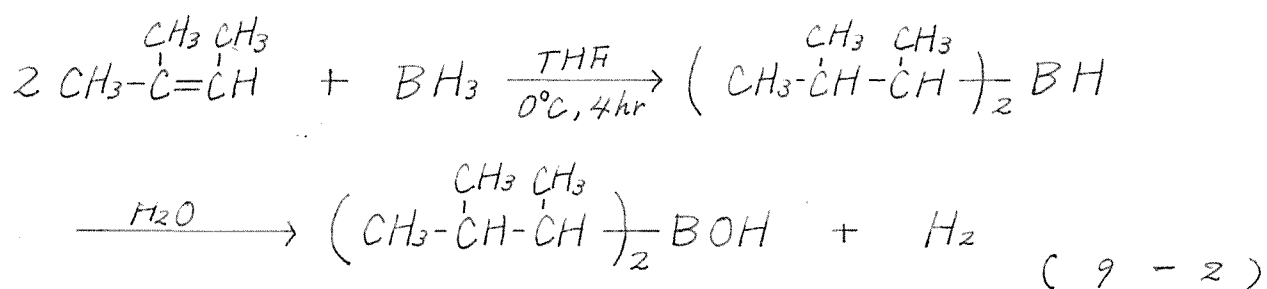


図 9-3. クロトンアルデヒドとトリシクロヘキシルボランの反応における
酸素効果 - II

反応温度 40°C , R_3B $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$, クロトンアルデヒド $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol}$

- 酸素を添加しない場合
- △— 酸素を添加した場合 (1 ml/hr で 3 時間)
- X— “ (30 ml/hr で 1 時間)
- “ (224 ml/hr で 1 時間)

キルボランの反応では(9-1)式のようにトリアルキルボランの3個のアルキル基のうち1個のみが反応に与かると言う結果が得られていた加¹¹⁻¹²⁾、図9-3の結果は2個目のアルキル基が反応していることを示している。一般にトリアルキルボランの反応では最初のアルキル基が最も反応性に富み、二番目のアルキル基では可成り劣り、三番目のそれは極めて反応性に乏しい。従って最初のアルキル基が反応してIVを生成した後、同時に生成したジシクロヘキシルボリン酸(R_2BOH)も反応してIVを与えるものと考えられる。このことを確かめるためにジアルキルボリン酸を別途合成し、これにクロトンアルデヒドを反応させた。まずBrownらの方法⁹⁾と参考にして2-メチル-2-ブテンから合成したジシamilボランを加水分解してジシamilボリン酸としこれを用いた(9-2)。結果を図9-4に示す。



酸素の添加がない場合には反応は極めて遅く、3, 4, 5-トリメチルヘキサナールの収率は30時間後で僅か10%であった。一方酸素添加の状態では、5時間で48%の収率を示したがそれ以上の増加は

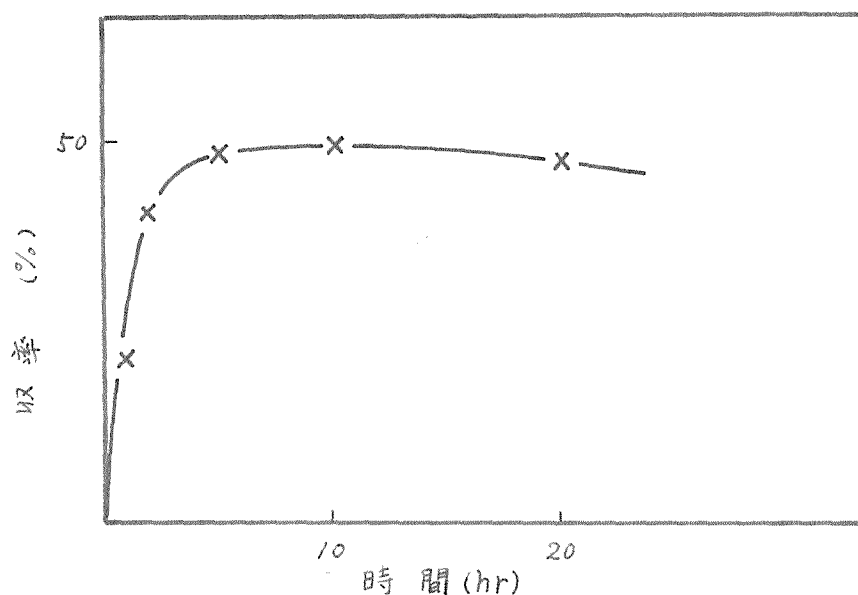


図 9-4 ジシアミルボリン酸とクロトンアルデヒドの反応

反応温度 40°C , $\text{R}_2\text{BOH} \cdot 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

クロトンアルデヒド $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

酸素の添加量 224 ml/hr で 1 時間

なかった。この結果ジアルキルボリン酸からも反応生成物が得られること、すなわち二番目のアルキル基も反応に与かることおよびこの場合には特に酸素の添加効果が大きいたことが明らかとなった。

酸素添加の状態で最高の収率がトリシクロヘキシルボランにおいて 150 %, ジシアミルボリン酸において 48% を越えないことは、最初のアルキル基の反応が極めて速いものであることを考えると、二番目のアルキル基の約半分が生成物を与え、残りの半分は副反応を起したか、或いは二番目のアルキル基からの生成物の半分に相当する量が消費されたためと考えられる。

9. 2. 4 既存酸素の影響

アルキルボラン中の既存の酸素の影響を調べるため、予めトリシクロヘキシルボランに酸素を加えておき、24時間経ってから酸素の添加をしながらクロトンアルデヒドと反応させた。結果を図9-5に示す。 R_3B に対して $\frac{1}{2}$ (モル比)を加えた場合には、48%のIVが得られたが、等モルの酸素を加えておいた場合には全くIVの生成がなかった。これらの事実から二番目のアルキル基は反応し得るが、三番目のアルキル基は不活性なことが推測される。

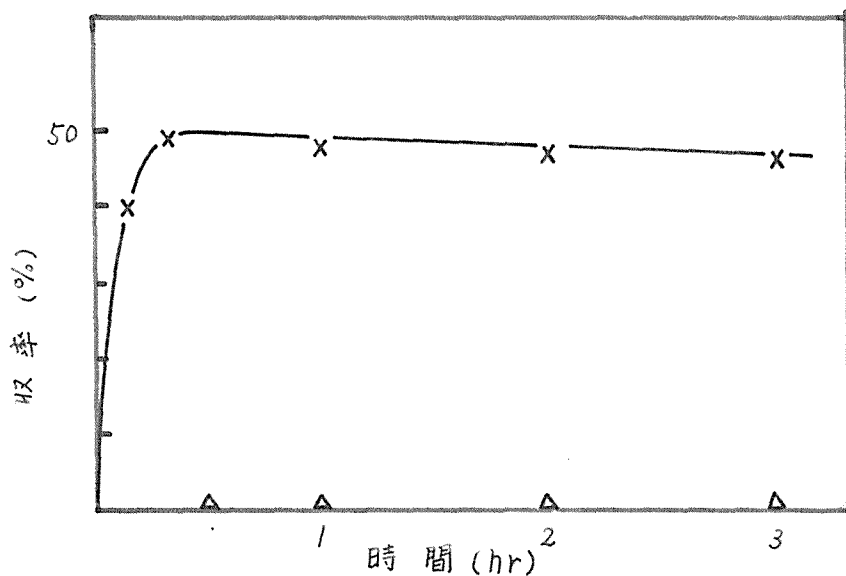


図 9-5. クロトンアルデヒドとトリシクロヘキシルボランの反応における酸素効果 - III

反応温度 40°C , R_3B $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

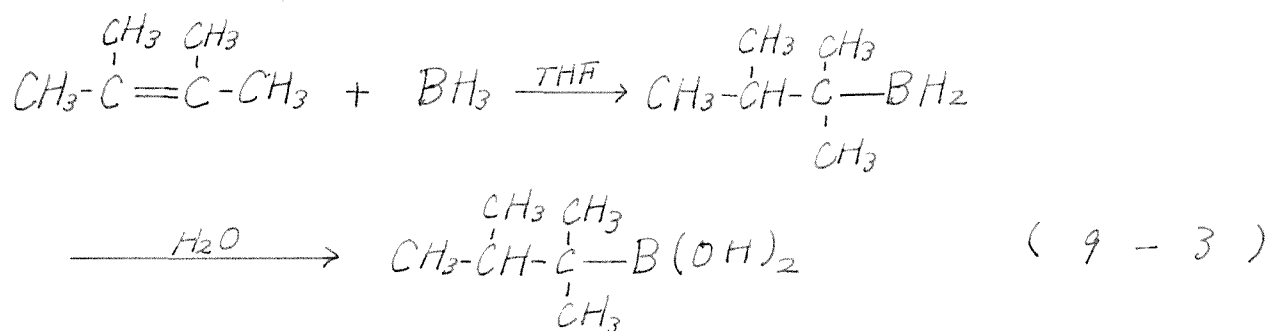
クロトンアルデヒド $12 \times 10^{-3} \text{ mol}$

—Δ— あらかじめ R_3B に対して 1 (モル比) の酸素を添加した場合

—x— あらかじめ R_3B に対して $\frac{1}{2}$ (モル比) の酸素を添加した場合

9・2・5 モノアルキルボロン酸の反応

三番目のアルキル基の反応性を調べる目的で(9-3)式の様にしてモノテキシルボロン酸を合成した。アクロレン, クロトンアルデヒドおよびメチルビニルケトンの各々について酸素添加のもとで反応させたがいずれの場合においても目的生成物を与えなかった。



9・2・6 二番目のアルキル基の反応と副反応

酸素添加の反応ではアルコールの副生を伴う。クロトンアルデヒドとトリシクロヘキシルボランの反応について酸素の添加量, シクロヘキシルアルコールの生成量および生成物Ⅳの関係を図9-6に示す。

最初のアルキル基の反応は極めて速いものであるが、二番目のアルキル基の反応は比較的遅く、シクロヘキシルアルコールの生成の速度と余り変わらないものである。一方シクロヘキシルアルコールの生成

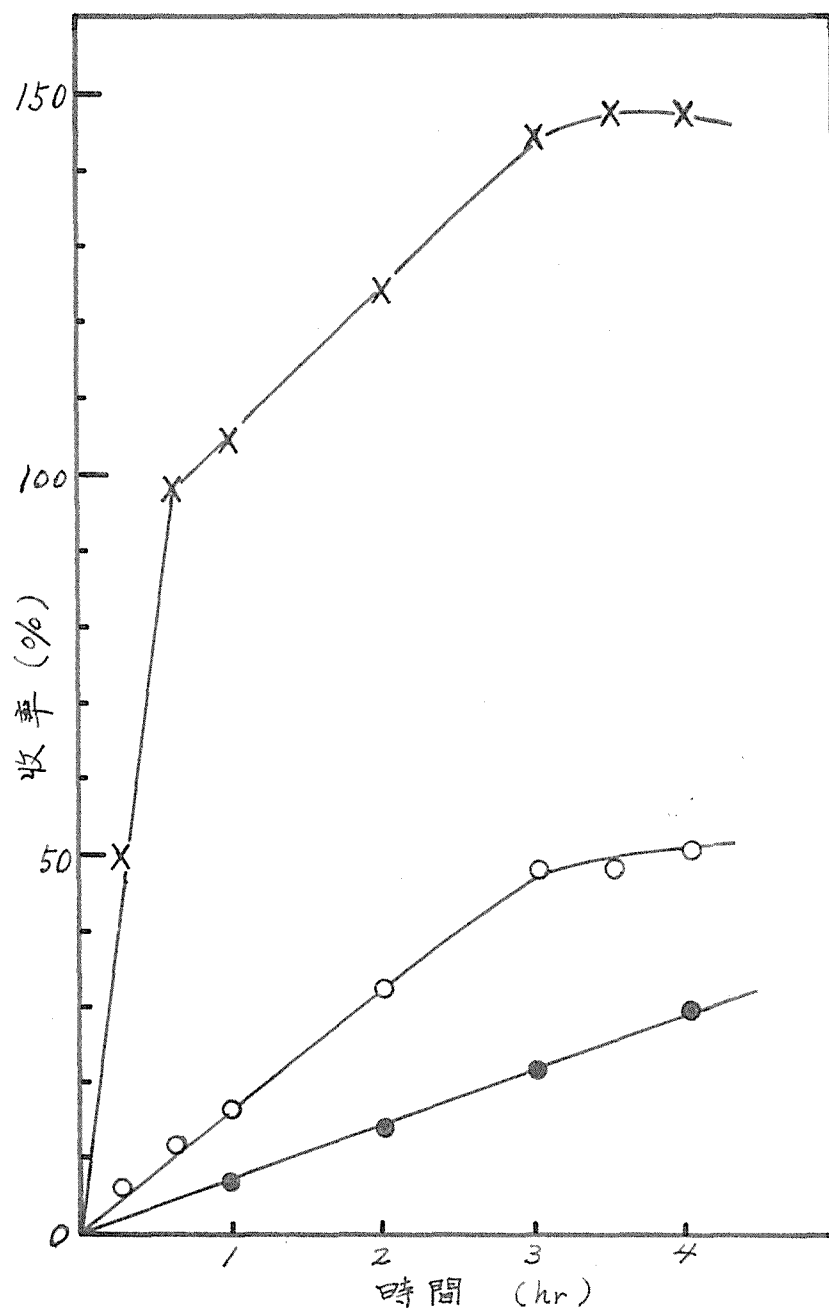


図 9-6 . クロトンアルデヒドとトリシクロヘキシルボランの反応における
酸素添加量と生成物

反応温度 40°C , $R_3B 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$, クロトンアルデヒド $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol}$

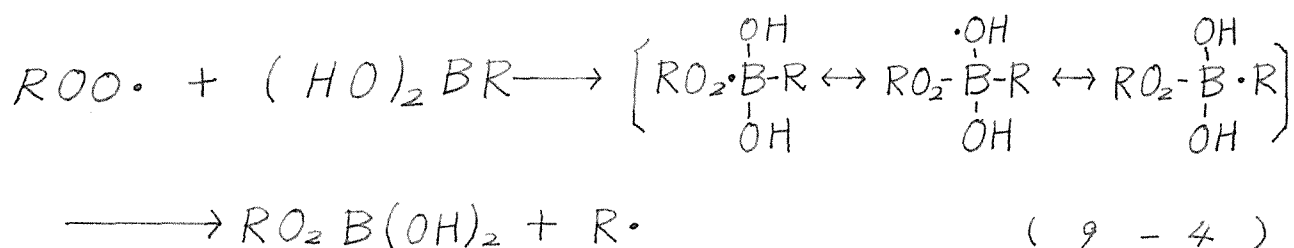
X 3-シクロヘキシルブタナールの収率

O シクロヘキシルアルコールの収率

● 酸素添加量 (酸素のモル数 / R_3B のモル数)

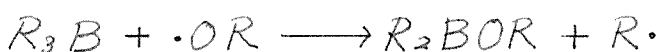
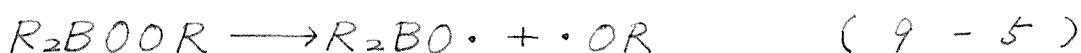
量が酸素量と一致するので、添加された酸素は結局シクロヘキシルアルコールの生成に使用されることが判った。最高収率が得られたあとさらに酸素添加を行なうとTVの減少が認められた。

Welch¹⁰⁾ はトリアルキルボランを触媒とするメタクリル酸メチルの重合反応において、酸素が必須なものであること、またトリアルキルボランと酸素との反応で生成するアルキルボランペルオキシドのみでは触媒活性がなく、トリアルキルボランとこれから生成するペルオキシドの混合物の状態で活性を有することを見出し、はじめに酸素によって生じるペルオキシドと未反応のトリアルキルボランの作用でラジカルが生成し、反応が開始されると考えている。一方、Davies¹¹⁾ は、1-フェニルエチルボロネートの自動酸化を検討し、この反応がラジカル連鎖機構で進行することを認めている。

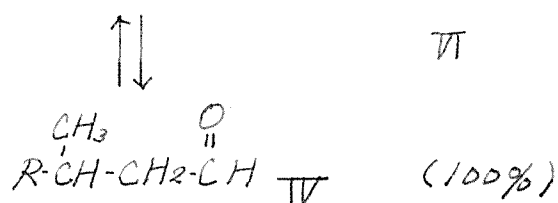
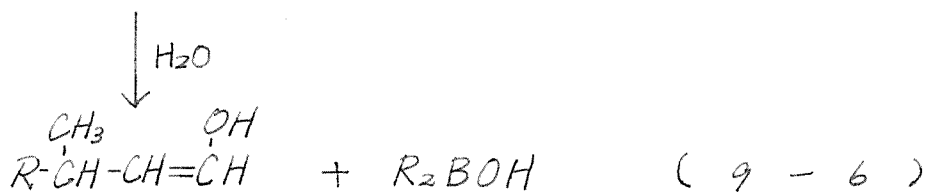
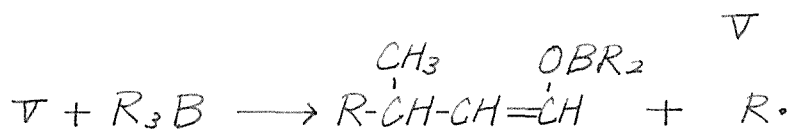
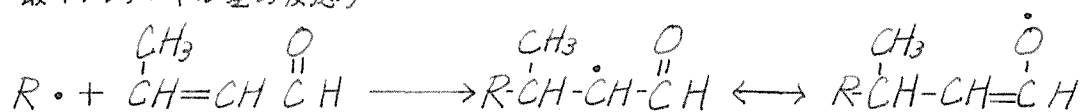


酸素存在下のクロトンアルデヒドとトリシクロヘキシルボランの反応についてはつぎのような過程が

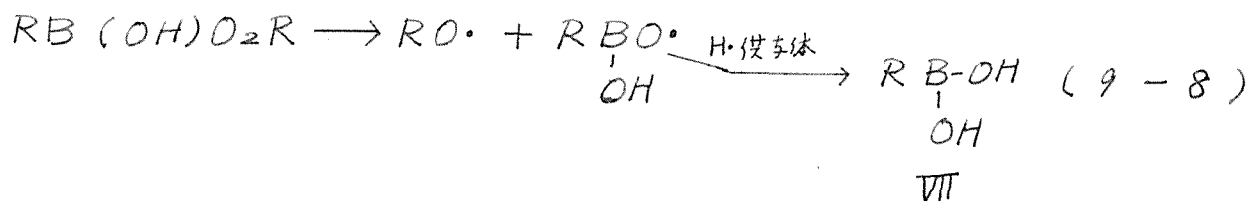
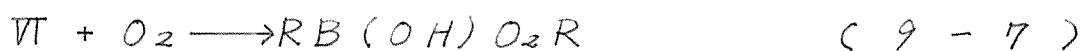
考えられる。最初のアシル基からは(9-6)式のようなラジカル連鎖機構ではほぼ100%の収率でIVが生成する。同時に生成したポリネートVIはさらに酸素と反応し、(9-7)、(9-8)、(9-9)式の反応によって生成したR・がクロトンアルデヒドと反応してIVを生成する。シクロヘキシルボロン

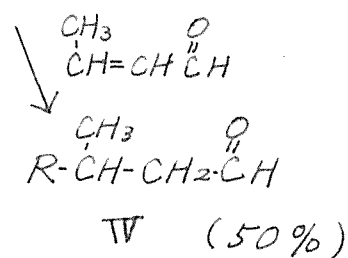
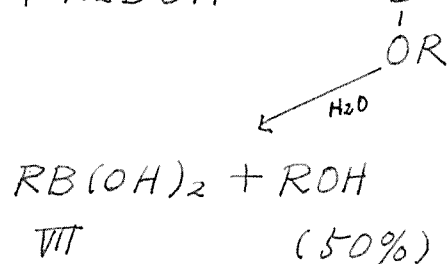
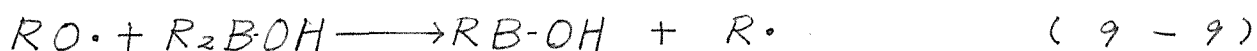


(最初のアシル基の反応)



(二番目のアシル基の反応)





酸は最早や反応に与からない。このように考えれば
図 9-3 ~ 図 9-6 の結果についてよく説明がつく
。

また反応性が $R_3B > R_2BOH \gg RB(OH)_2$ の順を示す
ことは、一つにはホウ素原子と炭素原子間に出る
 $p\pi-p\pi$ の結合によるホウ素原子の非電子性の減少
が原因となっていると考えられる。

9:3 実験

9.3.1 試薬

1-ヘキセンは和光“特級”とそのまま用いた。
2-メチル-2-ブテン, 2,3-ジメチル-2-
ブテンはフィリップス社製のものをそのまま用いた。

シクロヘキセンは和光“一級”シクロヘキシルア
ルコールから Org. Syntheses 記載の方法⁽²⁾で得た。

アクロレン, クロトンアルデヒドは和光“一級”
と蒸留してから用いた。

メチルビニルケトン はアルドリッチ社製のものを蒸留してから用いた。

ジボランのTHF溶液は *Org. Reactions* 記載の方法¹³⁾で調製した。

9・3・2 ハイドロボレーション

第1章図1-3の装置を使用し、フラスコにジボランのTHF溶液 2 ml (4.0×10^{-3} mol の BH_3) ととり、これに当量のオレフィン (1.2×10^{-2} mol) を氷冷下かきまぜながら滴下した。トリ-イ-ヘキシルボランの場合には $20^\circ C$ で2時間、トリシアミルボランの場合には $20^\circ C$ で24時間、トリシクロヘキシルボランの場合には $40^\circ C$ で20時間反応させた。

9・3・3 ジシアミルボリン酸の合成

Brown⁹⁾らの方法⁹⁾でジボランのTHF溶液 2 ml (4.0×10^{-3} mol の BH_3) に2-メチル-2-ブテン 0.56 g (8.0×10^{-3} mol) を氷冷下に加え、4時間反応させた後、2 mlの水を加えて加水分解して合成した。

9・3・4 モノテキシルボロン酸の合成

ジボランのTHF溶液 2 ml (4.0×10^{-3} mol の BH_3) に 2, 3-ジメチル-2-ブテン 0.34 g (4.0×10^{-3} mol) を加えて 10 時間室温に保った後、2 ml の水を加えて合成した。

9・3・5 反 応

9・3・2 の様にして得られたトリアルキルボランのTHF溶液の場合には水 2 ml を加えてから、またジシアミルボリン酸およびモノテギシルボロン酸の場合には合成したあとそのまま、 β -不飽和カルボニル化合物と反応させた。酸素源としては空気を、少量の場合には注射器を用い、また多量の場合にはガスビュレットを利用したガス貯めから一定流速で流した。

反応生成物はガスクロマトグラフィーによって、テトラリン若しくはナフタリンを内部標準物質として定量した。ガスクロマトグラフィーは下記の条件で行なった。日立R-53型ガスクロマトグラフ(FID), カラム, PEG 20 M (15%) - ダイマソリドM, 2 m x 2.7 mm, 温度 150°C.

反応生成物はガスクロマトグラフィーによって分離し、元素分析, IR, NMR によってその構造を調べた。

9・3・6 反応生成物

ノナナール, 元素分析値, $C_9H_{18}O$ としての計算値:
 : C, 76.00; H, 12.75. 実験値: C, 76.09;
 H, 12.43. NMR (CCl_4), δ 0.95 (t, 3H, $-CH_3$),
 1.6 (m, 12H, $-CH_2-$), 2.20 (t, 2H, $-CH_2-\overset{O}{\underset{||}{C}}-$),
 9.74 (t, 1H, $-\overset{O}{\underset{||}{C}}-H$). IR, 2880 cm^{-1} , 2750 cm^{-1} ,
 1730 cm^{-1} にアルデヒドの特性吸収がある。

4, 5-ジメチルヘキサナール, 元素分析値,
 $C_8H_{16}O$ としての計算値: C, 74.94; H, 12.58.
 実験値: C, 74.86; H, 12.43. NMR (CCl_4), δ
 0.80 ~ 1.05 (m, 9H, $-CH_3$), 2.36 (t, 2H, $CH_2-\overset{O}{\underset{||}{C}}$),
 9.78 (t, 1H, $-\overset{O}{\underset{||}{C}}-H$). IR, 2880 cm^{-1} , 2750 cm^{-1} ,
 1730 cm^{-1} , 1398 cm^{-1} にアルデヒドの特性吸収がある。

3-シクロヘキシルプロパナール, 元素分析値,
 $C_9H_{16}O$ としての計算値: C, 77.09; H, 11.41. 実験値:
 : C, 77.73; H, 11.75. NMR (CCl_4), δ 0.60
 ~ 2.05 (m, $-CH_2-\overset{H}{\underset{|}{C}}-$), 2.36 (d, t, 2H, $-CH_2-\overset{O}{\underset{||}{C}}-$),
 9.76 (t, 1H, $-\overset{O}{\underset{||}{C}}-H$). IR, 2850 cm^{-1} , 2710 cm^{-1} ,
 1728 cm^{-1} , 1378 cm^{-1} にアルデヒドの特性吸収がある。

2-デカノン, 元素分析値, $C_{10}H_{20}O$ としての計算値:
 : C, 76.86; H, 12.90. 実験値: C, 76.23;
 H, 13.25. NMR (CCl_4), δ 0.95 (t, 3H, $-CH_3$), 1.05

~ 1.70 (m, $-\text{CH}_2-$), 2.02 (s, 3H, $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3$), 2.18 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$). IR, Sadtler IR 標準チャートに一致した。

4-シクロヘキシル-2-ブタノン, 元素分析値, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ としての計算値: C, 77.87; H, 11.76. 実験値: C, 77.20; H, 11.91. NMR (CCl_4), δ 0.60 ~ 2.00 (m, $-\text{CH}_2-$, $\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-$), 2.04 (s, 3H, $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3$), 2.15 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$). IR, 1731 cm^{-1} にケトンの特性吸収がある。

3-メチルリナナール, 元素分析値, $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$ としての計算値: C, 74.94; H, 13.97. 実験値: C, 75.11; H, 13.78. NMR (CCl_4), δ 0.82 ~ 1.08 (m, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.27 (m, $-\text{CH}_2-$), 2.20 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$), 9.78 (t, 1H, $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{H}$). IR, 2850 cm^{-1} , 2700 cm^{-1} , 1731 cm^{-1} , 1392 cm^{-1} にアルデヒドの特性吸収を有する。

3, 4, 5-トリメチルヘキサナール, 元素分析値, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ としての計算値: C, 76.00; H, 12.75. 実験値: C, 76.25; H, 13.45. NMR (CCl_4), δ 0.45 ~ 1.07 (m, $-\text{CH}_2-$, $\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-$), 2.25 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$), 9.76 (m, 1H, $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{H}$). IR, 2870 cm^{-1} , 2725 cm^{-1} , 1729 cm^{-1} , 1395 cm^{-1} にアルデヒドの特性吸収がある。

3-シクロヘキシルブタナール, 元素分析値,

$C_{10}H_{18}O$ としての計算値: C, 77.87; H, 11.76.
 実験値: C, 78.04; H, 11.43. NMR (CCl_4),
 δ 0.88 (d, $-CH_3$), 0.80 ~ 2.01 (m, $-CH_2-$, $\overset{H}{\underset{|}{C}}$).
 2.01 ~ 2.50 (m, 2H, $-CH_2-\overset{O}{\underset{||}{C}}-$), 9.76 (s, 1H, $-\overset{O}{\underset{||}{C}}-H$).
 IR, 2850 cm^{-1} , 2710 cm^{-1} , 1729 cm^{-1} , 1377 cm^{-1} に
 アルデヒドの特性吸収がある。

9.4 総 括

トリアルキルボランと α , β -不飽和カルボニル
 化合物の反応における酸素の添加効果を検討した。
 トリアルキルボランとしては、トリ-イ-ヘキシル
 ボラン, トリシアミルボランおよびトリシクロヘキ
 シルボランを用い、各々とアクロレン、メチルビニ
 ルケトンおよびクロトンアルデヒドとの反応を試み
 た。反応中心に至りに大きな立体障害を有するトリ
 シアミルボランとメチルビニルケトンとの反応では
 生成物は得られないが、他の組み合わせではいずれの
 場合にも β 位にアルキル基が付加した生成物が得ら
 れた。これらの反応のうち、窒素雰囲気下で比較的
 遅い反応では、酸素を添加することによって反応速
 度が著しく増大した。

トリシクロヘキシルボランとクロトンアルデヒド
 とを逐次種々検討した結果、トリシクロヘキシルボラ

ンの3個のシクロヘキシル基のうち2個までが反応生成物を与えた。従来この種の反応ではトリアルキルボランの3個のアルキル基のうち1個のみが反応するとされていたが、得られた実験事実から1個目のアルキル基が反応したあと2個目のアルキル基から、同じ反応生成物と添加した酸素による酸化生成物と考えられるシクロヘキシルアルコールが生成することが判った。2個目のアルキル基からも生成物が得られることは、ジシアミルボリン酸とクロトンアルデヒドの反応で同様の生成物が得られるという事実からも支持される。

これらの実験結果を基にして、酸素添加の下でのトリシクロヘキシルボランとクロトンアルデヒドの反応についてその機構を考察した。

文 献

- 1) A. Suzuki, A. Arase, H. Matsumoto, M. Itoh, H.C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5708 (1967).
- 2) H.C. Brown, M.M. Rogic, M.W. Rathke, G.W. Kabalka, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5709 (1967).
- 3) 鈴木 章, 荒瀬 晃, 伊藤 光臣, 有機合成化学総合研究発表講演会(昭和43年, 11月, 東京).
- 4) a) H.C. Brown, M.M. Rogic, M.W. Rathke, G.W. Kabalka,

- J. Am. Chem. Soc., 90, 4165 (1968).
- e) H.C. Brown, G.W. Kabalka, M.W. Rathke, M.M. Rogić J. Am. Chem. Soc., 90, 4166 (1968).
- 5) G.W. Kabalka, H.C. Brown, A. Suzuki, S. Honma, A. Arase, M. Itoh, J. Am. Chem. Soc., 92, 710 (1970).
- 6) H.C. Brown, G.W. Kabalka, J. Am. Chem. Soc., 92, 714 (1970).
- 7) H.C. Brown, G.W. Kabalka, J. Am. Chem. Soc., 92, 712 (1970).
- 8) T. Kagiya, Y. Sumida, T. Inoue, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 767 (1968).
- 9) H.C. Brown, A.W. Moerikofer, J. Am. Chem. Soc., 84, 1478 (1962).
- 10) F. J. Welch, J. Polymer Sci., 61, 243 (1962).
- 11) A. G. Davies, B.R. Roberts, J. Chem. Soc., B, 1967, 17
- 12) "Organic Syntheses, Coll. Vol. 1, (1965), P. 183.
- 13) G. Zweifel, H.C. Brown, "Org. Reactions", Vol. 13, (1963) P. 1.

第 10 章 トリアルキルボランと α , β -不飽和カルボニル化合物の反応における Fenton 試薬の効果

10・1 実験の方針と概要

第 9 章において α , β -不飽和カルボニル化合物とトリアルキルボランの反応における酸素の添加効果について検討したが、酸素の添加によって反応が大巾に促進されることが判った。一方、従来トリアルキルボランの 3 個のアルキル基のうち 1 個のみが反応に与かると言う実験結果が得られていたが¹⁾条件によっては 2 個目のアルキル基からも目的生成物が得られること、また 2 個目のアルキル基の反応に伴って添加した酸素によるアルキルボランの酸化生成物であるアルコール体の生成があること等を明らかにした²⁾。

トリアルキルボランは、多くの典型元素の有機金属化合物と違い水に対して安定である。従ってトリアルキルボランを用いる合成反応の研究において、水溶液中、或いは水溶液と接触させて反応を試みることは興味あることである。先に述べた様にトリアルキルボランと α , β -不飽和カルボニル化合物の反応がラジカル機構で進行するので、ラジカル反応

の開始剤である Fenton 試薬と存在させた場合、反応が一層容易になると共にアルコール体の副生を抑制出来る可能性が考えられる。これまで得られた結果と比較する意味でまずクロトンアルデヒドとトリシクロヘキシルボランの反応を検討した。また α , β -不飽和カルボニル化合物の典型的なものとして、アクロレン, メチルビニルケトンについても検討した。

10・2 結果と考察

10・2・1 クロトンアルデヒドとトリシクロヘキシルボランの反応における Fenton 試薬の効果

第9章で述べたように、 α , β -不飽和カルボニル化合物とトリアルキルボランの反応のうちでクロトンアルデヒドとトリシクロヘキシルボランの反応が最も取り扱い易い系であるので、本研究においてはまずこの系について検討を行なった。

精製窒素ガス^{*1}雰囲気下、ジボランのテトラヒド

*1 ボンベから取り出した窒素ガスを還元銅, Fieser 溶液を通して酸素を取り除き 99.999% の純度にして用いた。

ロフラン溶液にシクロヘキセンを加えて合成したトリシクロヘキシルボランに対して、水の存在下、3倍量のクロトシアルデヒドを加えた。この溶液について、(1)そのまま何もかも添加しない場合、(2)空気を添加した場合および(3)Fenton試薬を添加した場合の三つの場合について比較した。反応生成物である3-シクロヘキシルブタナールの収率を図10-1に、シクロヘキシルアルコールの生成量を図10-2に示す。

Fenton試薬を添加した場合には酸素を添加した場合と同様に反応は著しく促進され、3時間で150%^{*2}、24時間で178%^{*2}の3-シクロヘキシルブタナールが生成した。一方シクロヘキシルアルコールの副生は微量である。この場合には3個のヘキシル基のうち2個からほとんど目的生成物のみが得られることが明らかとなった。

10・2・2 種々の条件下におけるトリシクロヘキシルボランの反応

Fenton試薬を添加した場合には酸素を添加した場合と異なり、シクロヘキシルアルコールの副生が抑制されることが明らかとなったので、つぎにFenton

*2 最初系内に存在するR₃B量を100%とした。

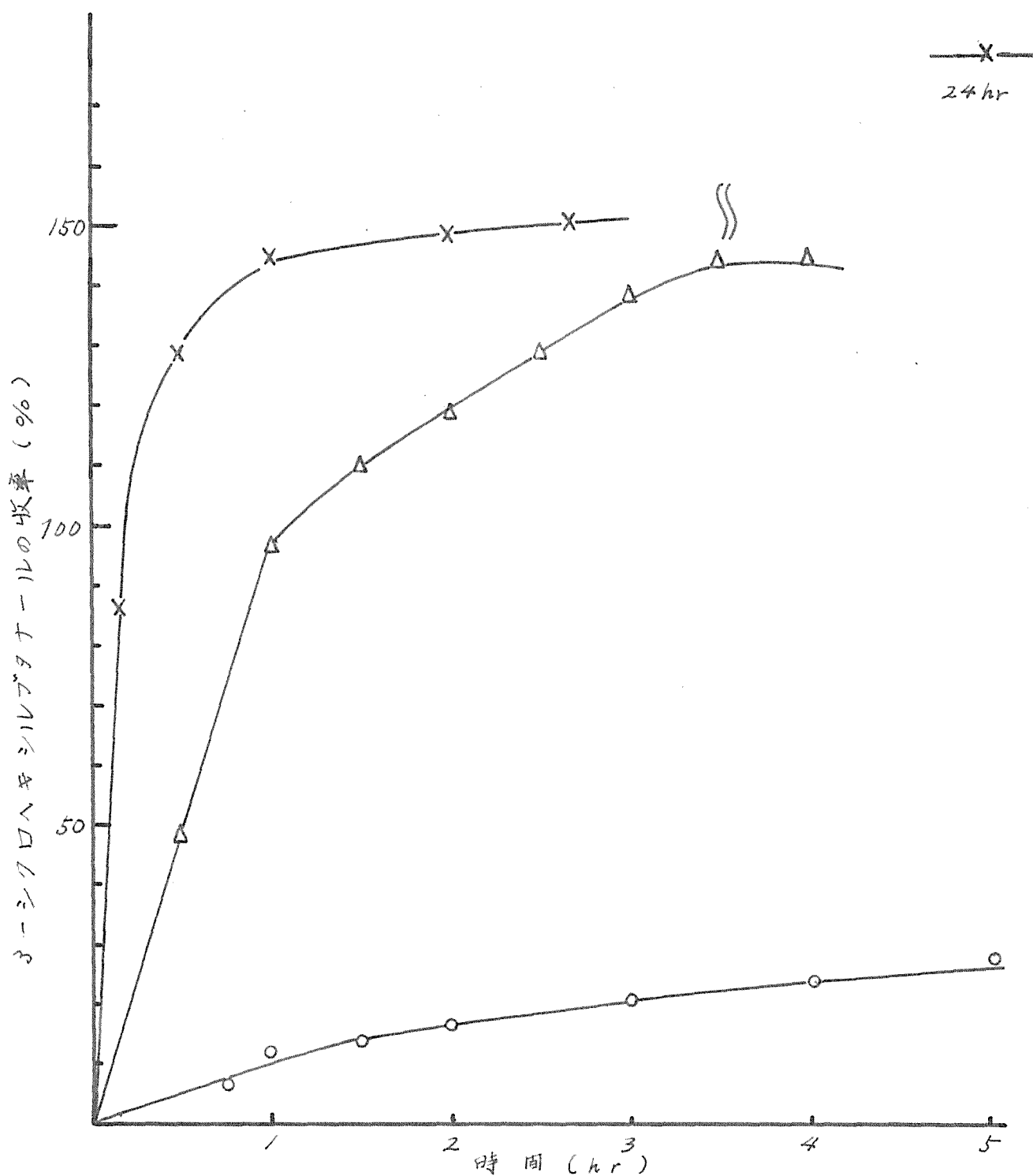


図 10-1. クロトンアルデヒドとトリシクロヘキシルボラン

反応温度 40°C , $R_3B\ 4.0 \times 10^{-3}\text{ mol}$, クロトンアルデヒド $1.2 \times 10^{-2}\text{ mol}$

○ 何物も添加しない場合, Δ 空気 30 ml/hr で流し続けた場合

X *Fanton* 試薬と添加した場合

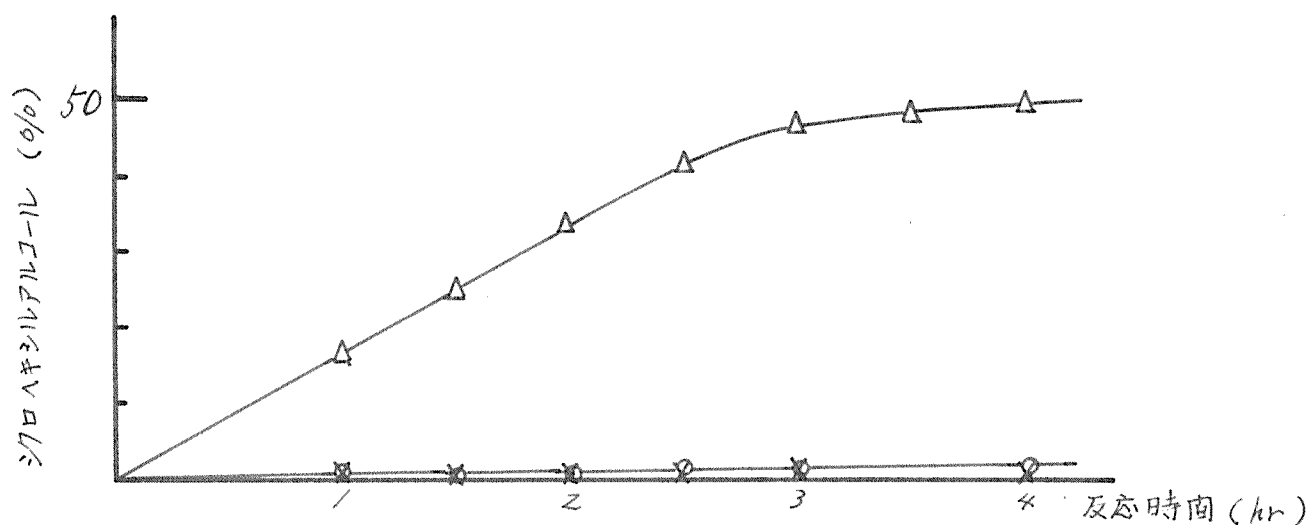


図 10-2. クロトンアルデヒドとトリシクロヘキシルボランの反応におけるシクロヘキシルアルコールの生成量

反応温度 40°C , R_3B $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$, クロトンアルデヒド $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol}$

○ 何物も添加しない場合, Δ 空気 30 mL/hr で流し続けた場合

X Fenton 試薬を加えた場合

表 10-1. トリシクロヘキシルボランと Fenton 試薬およびその構成成分との反応

番号	トリシクロヘキシルボランに対するモル比 ^{a)}				生成物	
	FeSO_4 ^{b)}	H_2SO_4	H_2O_2 (30%)	空気	シクロヘキシル アルコール (%)	ジシクロヘキ サン (%)
1	1	1.5	1		0	0
2		1.5	1		73	15
3	1		1	2	85	trace
4	1	1.5	1	2	82	trace

反応温度 40°C , R_3B $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$, 反応時間 4 hr

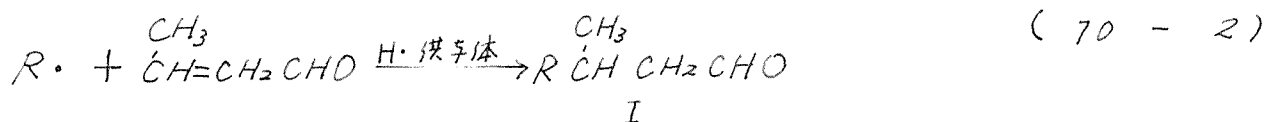
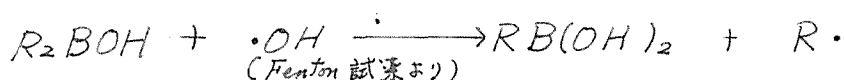
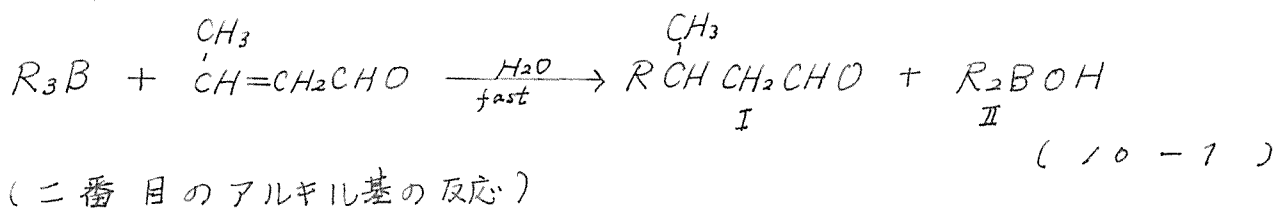
a) 水 1 mL をトリシクロヘキシルボラン溶液に加えてからこれらの試薬を加えた。

b) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を 5 mL の水に溶解して用いた。

試薬の効果は試薬全体としての性質によるものか、
或いはこの試薬の構成成分のいずれかが特にその効
果を有しているものかどうかを調べるためにトリシク
ロヘキシルボランを種々の条件下で検討した。結果
を表10-1に示す。

まずトリシクロヘキシルボランに *Fenton* 試薬のみを
加えた場合には、2時間後ガスクロマトグラフィー
によってその溶液を調べたところ、シクロヘキシル
アルコールやその他の生成物は認められなかった。
つぎに硫酸酸性で過酸化水素を加えたところ、シク
ロヘキシルアルコール 73% とジシクロヘキサンが 15
% 生成した。過酸化水素と第一鉄イオンなどとの反
応では酸素が発生すること⁹⁾が知られて居り、また
トリアルキルボランが水分の存在下で酸素による酸
化を受けること¹⁰⁾が報告されている。しかしながら
Fenton 試薬とトリシクロヘキシルボランとの反応でシ
クロヘキシルアルコールが生成しないという事実と
、実験4で示されるように *Fenton* 試薬にはトリアル
キルボランの自動酸化を妨げる作用がないという事
実を考えると、クロトンアルデヒドとトリシクロヘ
キシルボランの反応における *Fenton* 試薬の効果は、
試薬中で発生した酸素の効果のみによるものではな
く、この試薬が有する他の効果も存在しているもの
と考えられる。またクロトンアルデヒドとトリシク

ロヘキシルボランの反応と硫酸と過酸化水素の存在下で行なったところ目的生成物の他にシクロヘキシルアルコールが36%生成した。またFenton試薬中の過酸化水素の割合を増して行くと、目的生成物の他はジシクロヘキサンのみが生成した。Fenton試薬存在下の反応は次のように考えられる。すなわち最初の(最初のアルキル基の反応)

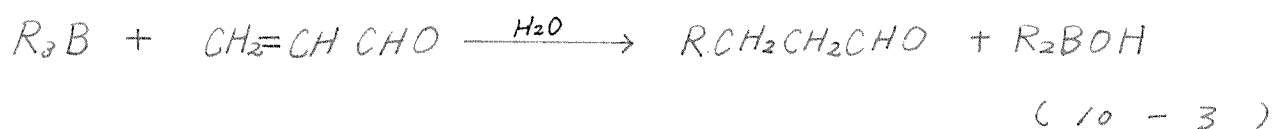


アルキル基の反応は、第9章で述べたように速い反応である。二番目のアルキル基の場合、Fenton試薬から生成した $\cdot OH$ が(10-1)の反応で生成したジアルキルボリン酸と反応して $R\cdot$ を生成し、この $R\cdot$ がクロトシアルデヒドと反応してIを生成する。この考え方では、シクロヘキシルアルコールが生成しない事、およびIの収率が200%^{*}に近い値に達する事がよく説明される。

10・2・3 アクロレンとトリシクロヘキシルボ

ランの反応における Fenton 試薬の効果

第 9 章で述べた様にアクロレンとトリシクロヘキシルボランの反応では、3-シクロヘキシルプロパナールが生成する。この系について酸素の効果およ



び Fenton 試薬の効果を検討した。結果を図 10-3 に示す。

何物も添加しない場合は最高 78%^{*2}の収率であったが、酸素を添加した場合には 148%^{*2}収率であった。後者の場合には 43%のシクロヘキシルアルコールの副生が認められた。一方 Fenton 試薬の存在下では 170%^{*2}の収率が得られ、またシクロヘキシルアルコールの副生はほとんどなかった。すなわち結果は総じてクロトンアルデヒドの場合と同様である。

10・2・4 メチルビニルケトンとトリシクロヘキシルボランの反応における Fenton 試薬の効果

クロトンアルデヒドおよびアクロレンと同様の反応をメチルビニルケトンについても検討した。結果

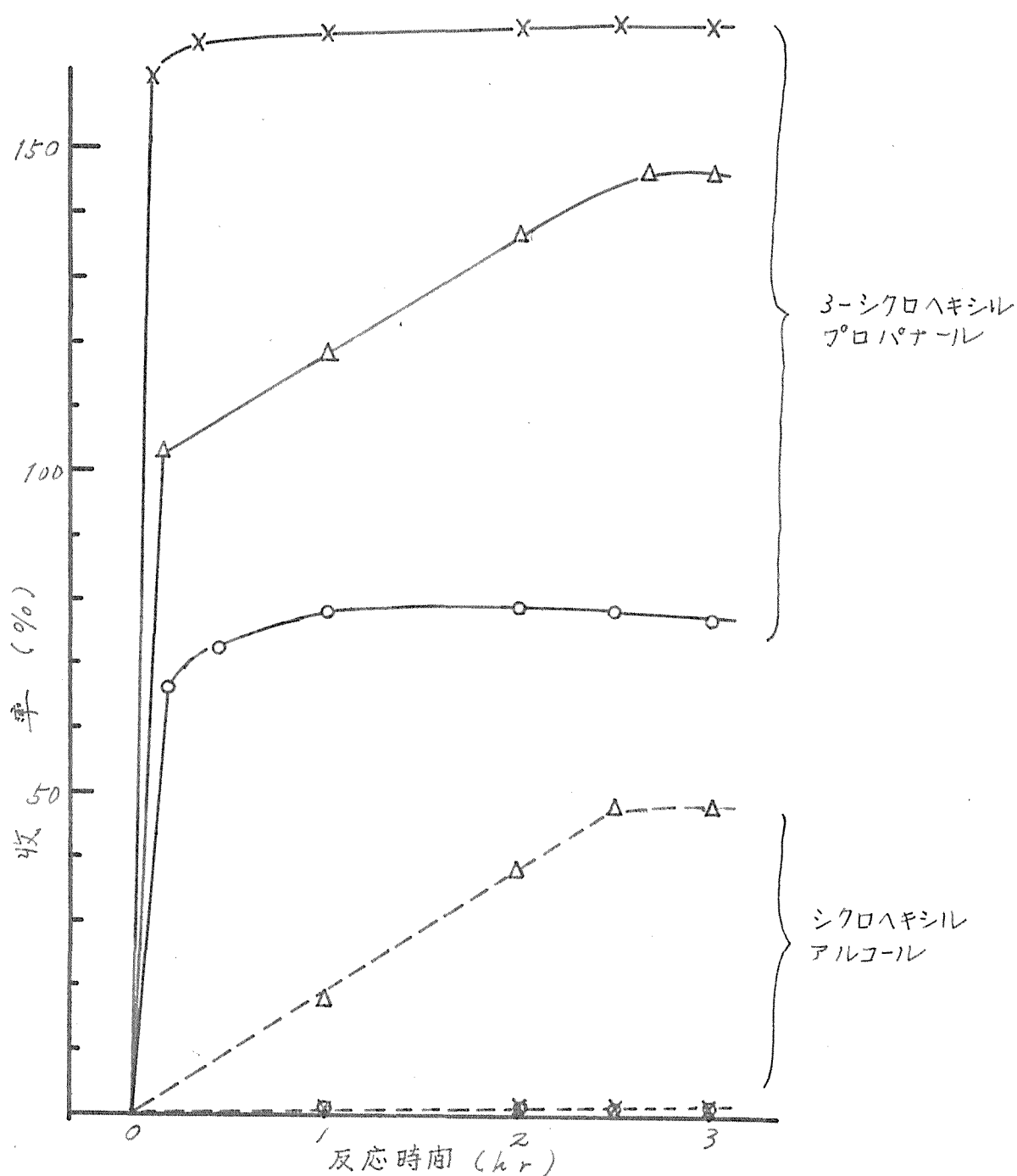


図 10-3. アクロレンとトリシクロヘキシルボランの反応

反応温度 40°C , R_3B $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$, アクロレン $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol}$

○ 何物も添加しない場合, Δ 空気 30 ml/hr で流し続けた場合

X Fenton 試薬を添加した場合

を 図 10 - 4 に 示 す。



(10 - 4)

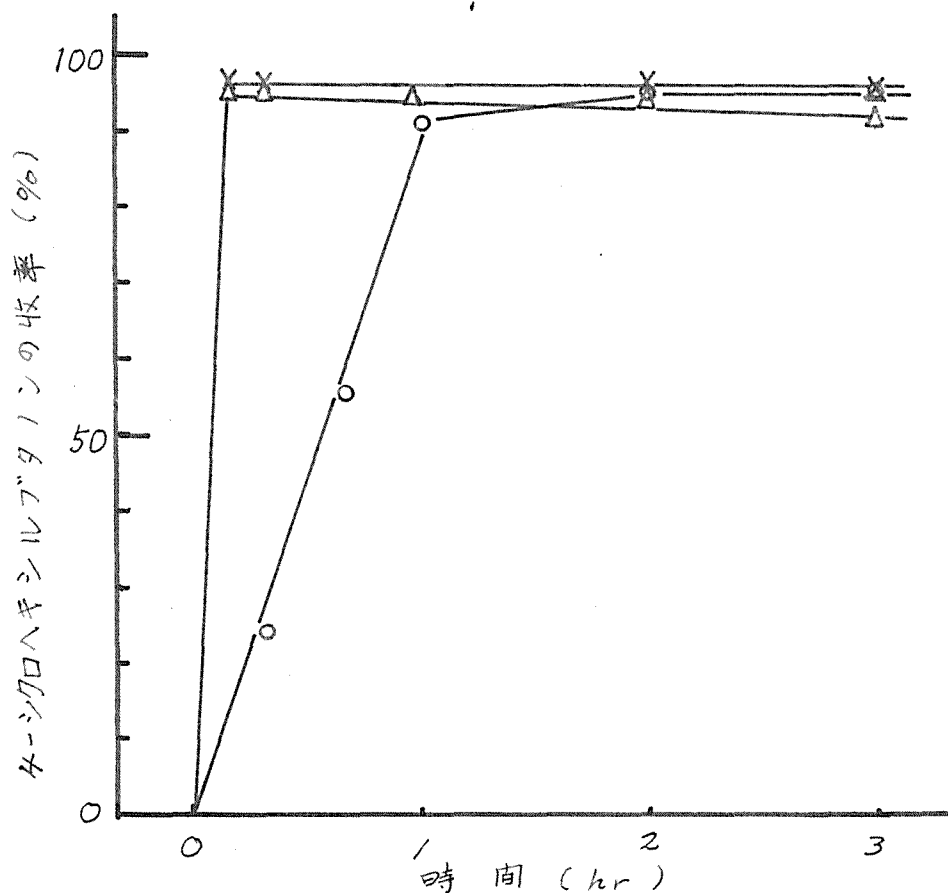


図 10 - 4. メチルビニルケトンとトリシクロヘキシルボランの反応

反応温度 40°C , R_3B $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$, メチルビニルケトン $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol}$

○ 何物も添加しない場合, Δ 空気 30 ml/hr で流し続けた場合

X Fenton 試薬を添加した場合

4 - シクロヘキシル - 2 - ブタノンの収率は、酸素を添加した場合、Fenton 試薬を添加した場合のいずれも 100 % を越えなかった。Fenton 試薬を添加した場合にはシクロヘキシルアルコールの副生はほとんどなかった。

10・3 実 験

10・3・1 試 薬

アクロレン, メチルビニルケトンおよびクロトンアルデヒドは、和光“一級”と認めるの上で使用した。

シクロヘキセンは、文献記載の方法⁴⁾で調製した。

硫酸第一鉄は、和光“一級” $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ とそのまま使用した。

ジボランのTHF溶液は文献記載の方法⁵⁾で調製した。

10・3・2 Fenton 試薬の調製

硫酸第一鉄7水塩 1.88 g ($6.8 \times 10^{-3} \text{ mol}$) を 5 ml の水に溶解, 濃硫酸 0.3 ml を加えた後, 10°C に冷却しながら30%-過酸化水素水 0.7 ml を徐々に加えた。このとき溶液は酸素の気泡を僅かに出しながら褐色に変色して行く。この溶液は使用直前に調製した。

10・3・3 トリシクロヘキシルボランの合成とそのクロトンアルデヒドとの反応。

トリシクロヘキシルボランの合成およびそのクロ
トニアルデヒドとの反応は、第9章に記した方法と
同様にした。Fenton 試薬を添加する場合は、予め調
製したものを滴下ロートよって静かに加えた。これ
らの反応生成物は、ガスクロマトグラフィーの保持
時間、IR、NMR スペクトルが第9章の実験で得
られた、3-シクロヘキシルブタナールのものと一致
した。

10・3・4 アクロレンおよびメチルビニルケト ンのトリシクロヘキシルボランとの反 応

前項のクロトニアルデヒドの場合と同様に行なっ
た。

10・4 総 括

トリシクロヘキシルボランとアフロレン、メチル
ビニルケトンおよびクロトニアルデヒドの反応を
Fenton 試薬の存在下で調べ、何もかも添加しない場
合および酵素を添加した場合の反応と比較した。ア
クロレンおよびクロトニアルデヒドの場合には、
Fenton 試薬の添加で反応は若しく促進され、それや

れ 170% および 178% の生成物が得られた。すなわち 3 個のアルキル基のうち 2 個までが反応に関与することが判った。また酸素添加の場合と異なり、シクロヘキシルアルコールの生成はほとんど認められなかった。メチルビニルケトンの場合には、Fenton 試薬の添加で反応は促進されるが、収率は 90% 前後であった。Fenton 試薬の果た役割について若干の考察を加えた。

文 献

- 1) a) A. Suzuki, A. Arase, H. Matsumoto, M. Itoh, H.C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 89, 5708 (1967).
 b) H.C. Brown, M.M. Rogić, M.W. Rathke, G.W. Kabalka, J. Am. Chem. Soc., 89, 5709 (1967).
 c) H.C. Brown, M.M. Rogić, M.W. Rathke, G.W. Kabalka, J. Am. Chem. Soc., 90, 4165 (1968).
 d) H.C. Brown, A. Suzuki, S. Honma, A. Arase, M. Itoh, J. Am. Chem. Soc., 92, 710 (1970).
 e) H.C. Brown, G.W. Kabalka, J. Am. Chem. Soc., 92, 1712, 1714 (1970).
- 2) 荒瀬 晃, 若林 憲光, 増田 弦, 伊藤 光臣, 鈴木 章, 有機金属化合物討論会講演要旨集 (1969).
- 3) W.A. Pryor, 小林 道夫 訳, “フリーラジカル” 共立出版

版株式会社 (1968) P. 129.

4) "Org. Syntheses", Coll. Vol. 1. (1965) P. 183.

5) G. Zweifel, H.C. Brown, "Org. Reactions" Vol. 13 (1963).

John Wiley & Sons, Inc (New York). P. 1.

第 11 章 環状 α, β -不飽和カルボニル化合物とトリアルキルボランの反応

11・1 実験の方針と概要

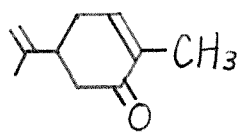
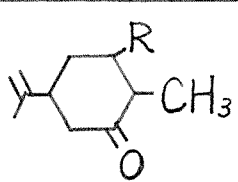
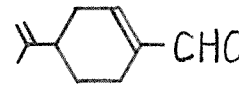
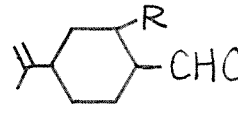
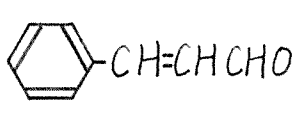
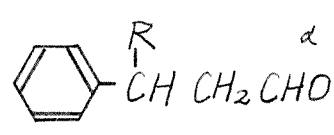
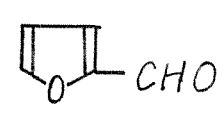
第 8 章で α, β -不飽和カルボニル化合物とトリアルキルボランの反応がラジカル連鎖機構で進行することと述べた。本章においてはこの反応の適用範囲の検討と立体化学を調べるために、環状 α, β -不飽和カルボニル化合物とトリアルキルボランの反応を行なった。環状 α, β -不飽和カルボニル化合物とトリアルキルボランの反応としては ϵ -シクロヘキセノンおよび ϵ -シクロペンテノンについての報告がある¹⁾が、これらはいずれも簡単な化合物である。著者らは環上に置換基を有するものとしてまずカルボン、ペリルアルデヒド、ついで γ -メチル- ϵ -シクロヘキセノンと、炭素-炭素二重結合が他の二重結合と共役系をなし安定化しているものとしてシンナムアルデヒド、フルフラールを選びトリアルキルボランとの反応を試みた。

11・2 結果と考察

ボランのテトラヒドロフラン溶液にオレフィンを

加えて調製したトリアルキルボランに少量の水と α, β -不飽和カルボニル化合物を加えた後、酸素をボランに対して50%になるように吹き込み、40°Cで反応させた。結果を表11-1に示す。

表 11-1 α, β -不飽和カルボニル化合物とトリアルキルボランの反応

α, β -不飽和カルボニル化合物	生成物	収率 ^a (%)		
		Et_3B	Pr_3B	$(\text{Cyclohexyl})_3\text{B}$
		55 ^h	60 ^h	82 ^h
			63 ^c	70 ^c
			0 ^c	trace ^c
	none		0 ^c	0 ^c

反応温度 40°C, モル比 $\text{R}_3\text{B} / \alpha, \beta$ -不飽和カルボニル化合物 = $1/2$,
酸素添加量, 2.0×10^{-3} mol (空気を224 mlを1時間で加える)

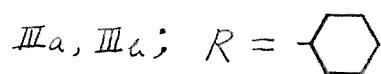
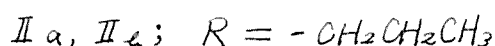
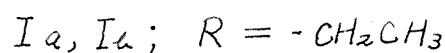
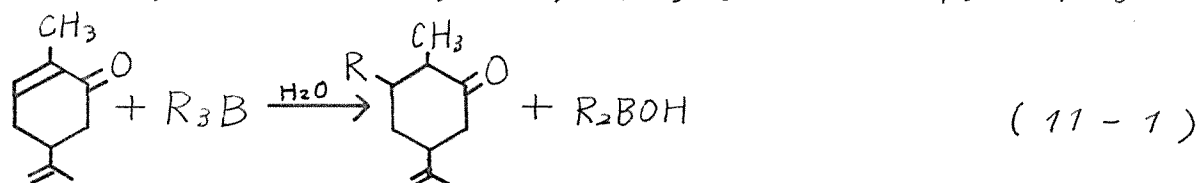
a) R_3B を基準とする, h) 反応時間 12 hr, c) 反応時間 24 hr

α) 構造の確認はしていない。

11・2・1 カルボンの反応

スペアミント油から精製した d -カルボンを用い

てトリエチルボラン，トリ-イ-プロピルボランおよびトリシクロヘキシルボランとの反応を試みた。反応生成物は、どの場合にもかスクロマトグラフィー，薄層クロマトグラフィーでは完全な分離精製できない主生成物が二成分と他に一或いは二成分の微量を含むものであった。主生成物は二成分混合のままIR，NMRの測定，元素分析を行なったところ，(11-1)式に示されるように、いずれも β 位にアルキル基が導入された形の1-メチル-4-イソプロペニル-6-エチルシクロヘキサン-2-オン(I)，1-メチル-4-イソプロペニル-6-n-プロピルシクロヘキサン-2オン(II)および1-メチル-4-イソプロペニル-6-シクロヘキシルシクロヘキサン-2-オン(III)であることが判った。



そこで主生成物のかスクロマトグラムの分離が比較的良好的なIIIについてその異性体の検討を試みた。図11-1に異性体の組成および収率を示した。異性体III_aおよびIII_bの比は反応の初期から61:39で生

成し、この比は最高の収率を示した時刻においても変化しなかった。この種の反応は酸素の添加の他

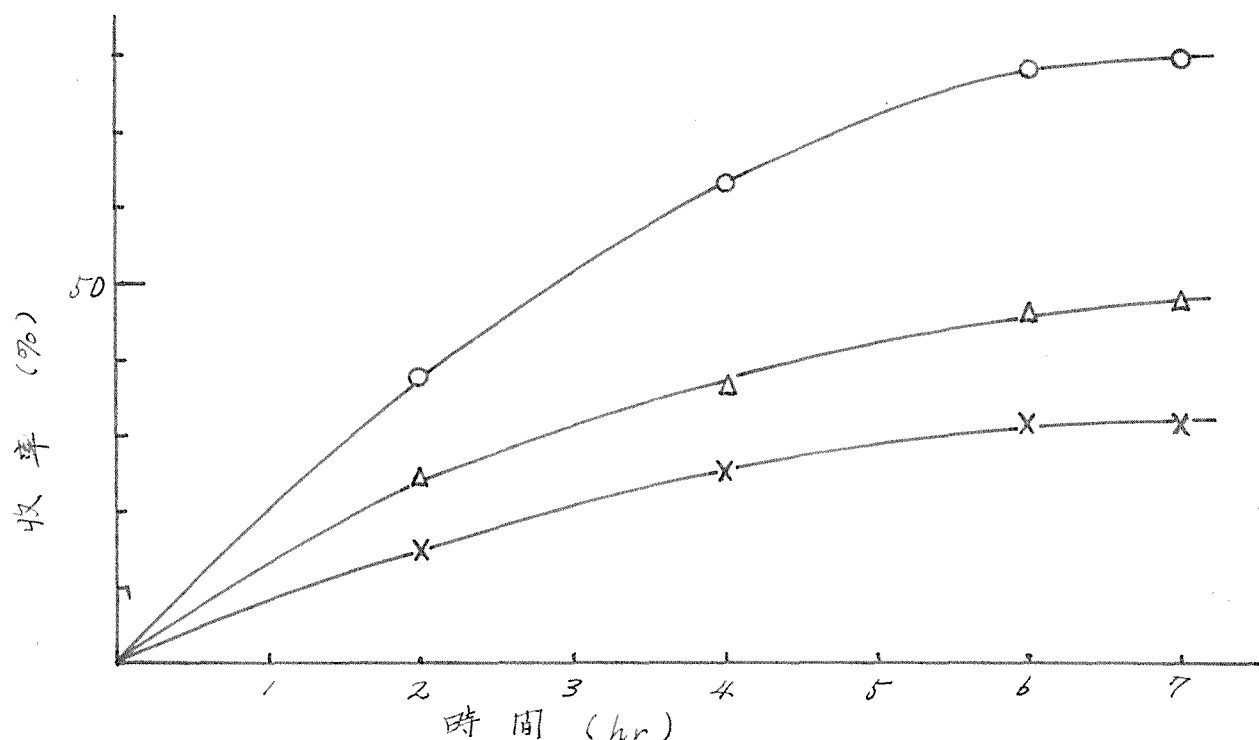


図11-1. 酸素添加下のカルボンとトリジクロヘキシルボランの反応

反応温度 40°C , カルボン $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$, トリジクロヘキシルボラン $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (THF 溶液として 2 ml) , 酸素添加量 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (空気を 24 ml を1時間で加えた)。

○ III_a + III_b , Δ III_a , X III_b

に紫外線の照射によっても促進されることが認められている²⁾。この系に高圧水銀灯を用いて紫外線を照射したところ図11-2の結果が得られた。この場合 III_a と III_b の比は 73 : 27 であった。

つぎに III_a (61%) , III_b (39%) の混合物をナトリウム-*n*-プロポキシドの *n*-プロピルアルコール溶液中

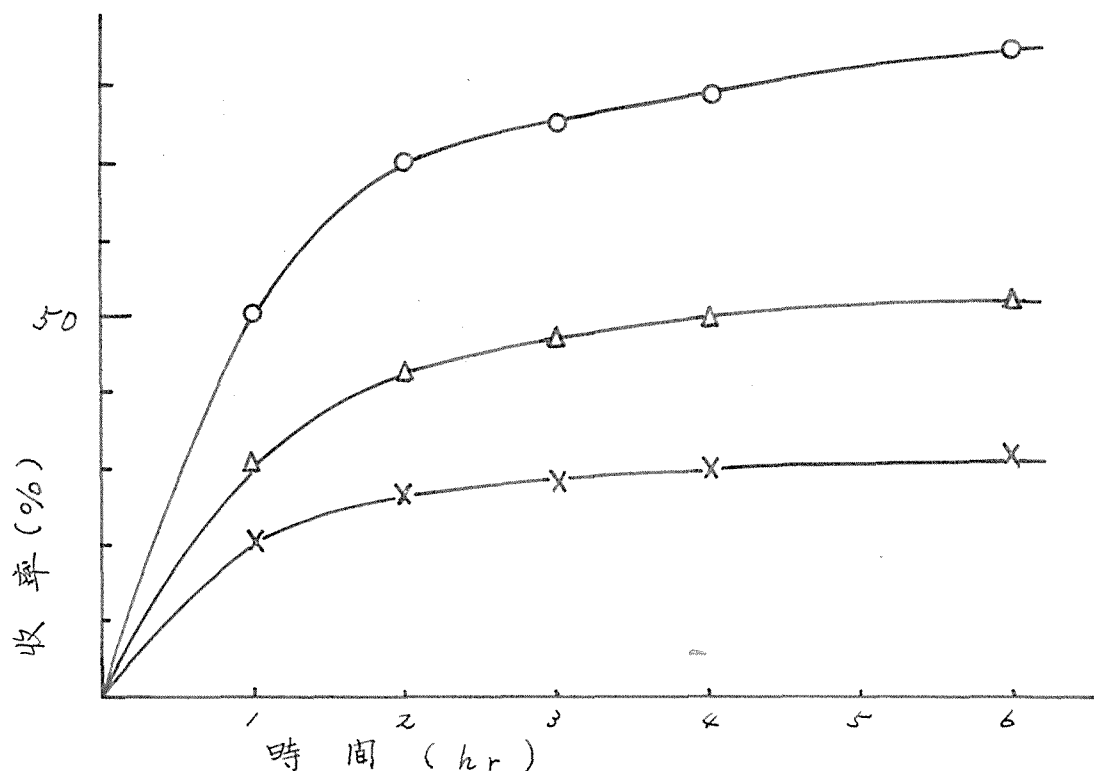


図 11-2. 紫外線照射下のカルボンとトリシクロヘキシルボランの反応

反応温度 40°C , カルボン $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$, トリシクロヘキシルボラン $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (THF 溶液として 10 ml)

光源 理工社製 100 W 高圧水銀灯

○ IIIa + IIIb, △ IIIa, × IIIb,

で 40°C で加熱しエピメリ化反応を試みた。結果を表 11-2 に示す。

IIIa が 74%, IIIb が 26% の平衡混合物が得られたが、反応の前後を通じて IIIa と IIIb の合計量に変化が認められないので IIIa と IIIb の間でエピメリ化が起っていることが判った。従って IIIa, IIIb の立体化学はイソプロパニル基とシクロヘキシル基の立体配置が同じもので、両者はメチル基の立体配置が異なるの

みであることが明らかとなった。すなわちシクロヘ

表 11-3. カルボンとトリシクロヘキシルボランの反応の生成物のエピ
メリ化反応 (40°C)

時 間 (hr)	組 成 (%)		物 質 収 支 (%)
	Ⅲ _a	Ⅲ _b	
0	61	39	100
1	72	28	100
2	74	26	98
3	74	26	100
4	74	26	99

$$\text{Ⅲ}_a + \text{Ⅲ}_b = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

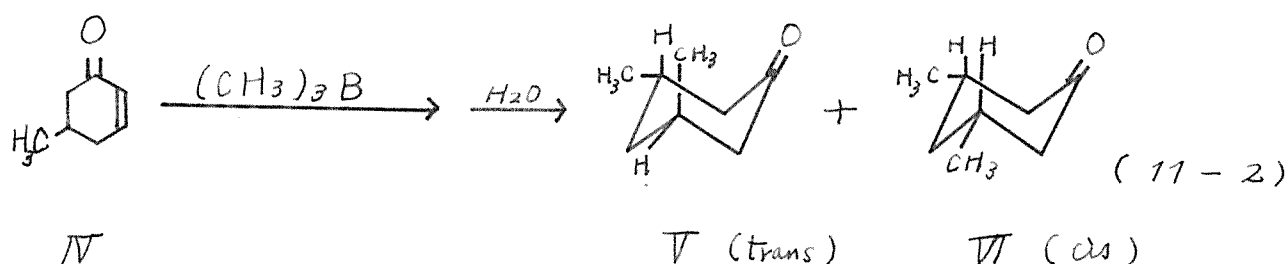
0.1N - ナトリウム-n-プロポキシド - n-プロピルアルコール溶液 0.1 ml

n-プロピルアルコール 1.9 ml

キシル基はカルボンのシクロヘキセノン環に対して
ほとんど一方向から攻撃している。

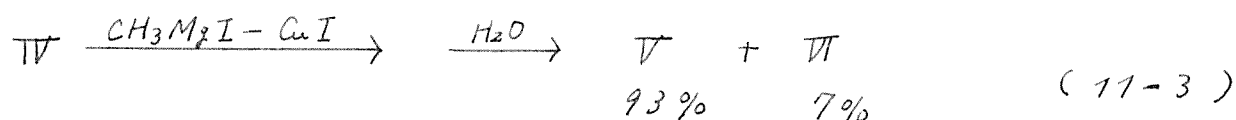
トリアルキルボランと環状 α, β -不飽和カルボ
ニル化合物の反応の立体化学を明らかにするために
5-メチル-2-シクロヘキセノンとトリメチルボ
ランの反応を酸素存在下で行ない生成物を検討した
。酸素の吹き込み中にメチルボランの逃散があるので大過剰のメチルボランを加えて反応させたところ
原料 5-メチル-2-シクロヘキセノンに対して 45
% の収率で主生成物一成分と少量の一成分 (2%)
が得られた。主生成物を分取ガスクロマトグラフによ

って単離し、そのIR, NMRスペクトルおよび、4-ジニトロフェニルヒドラゾンの融点と検討したところトランス-3, 5-ジメチルシクロヘキサノンであることが判った(文献³⁾記載の融点 $109.6 \sim 110.3^{\circ}\text{C}$, 実験値 $108.0 \sim 109.0^{\circ}$)。すなわちトリメチルボランの



メチル基の大部分は5-メチル基に対してトランス側から攻撃することが判った。

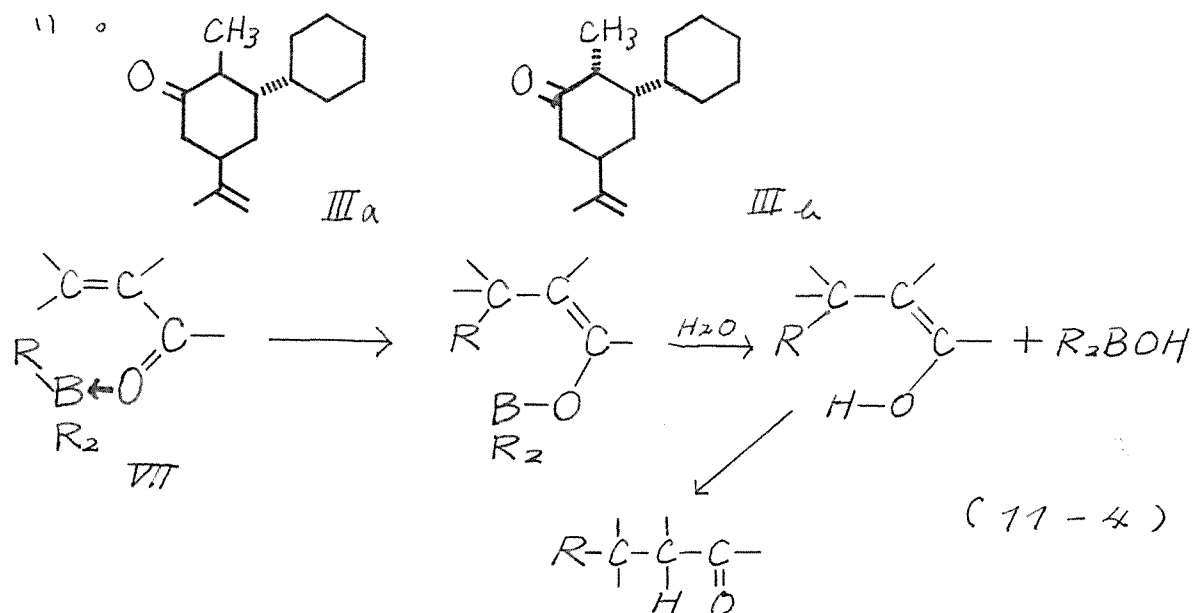
House ら^{*)} は5-メチル-2-シクロヘキサノンとヨウ化メチルマグネシウムとヨウ化第一銅の存在下で反応させ、反応生成物中99%を占める1, 4-付加体のうちの93%が5-メチル基に対してトランス側からメチル基が導入されたものであると報告している。従ってトリアルキルボランとグリニャル試薬とでは環状の α, β -不飽和カルボニル化合物に対する反応の立体化学はよく似たものであらうと推定される。



つぎにカルボンと臭化シクロヘキシルマグネシウムと臭化第一銅の存在下に反応させ、その結果とカ

ルボンとトリシクロヘキシルボランの反応の結果を比較した。その結果、図 11-3a のガスクロマトグラムに示されるように主生成物として a, b の二成分、少量生成物として c, d の二成分から成る混合物が得られた。この a, b は図 11-3b に示したカルボンとトリシクロヘキシルボランの反応で得られる IIIa, IIIb と保持時間が全く一致し、このものと分取ガスクロマトグラフによって a, b の混合物のまま分取し、その IR, NMR スペクトルを検討したところ IIIa, IIIb と同じ化合物であることが判った。

これらの結果から考えて、トリシクロヘキシルボランとカルボンの反応においてもシクロヘキシル基がイソプロペニル基に対してほとんどがトランス側から導入されるものと考えられる。この場合メチル基とシクロヘキシル基相互の立体障害を考慮すると IIIa, IIIb に対しては下のような立体配置が妥当と考えてよい。



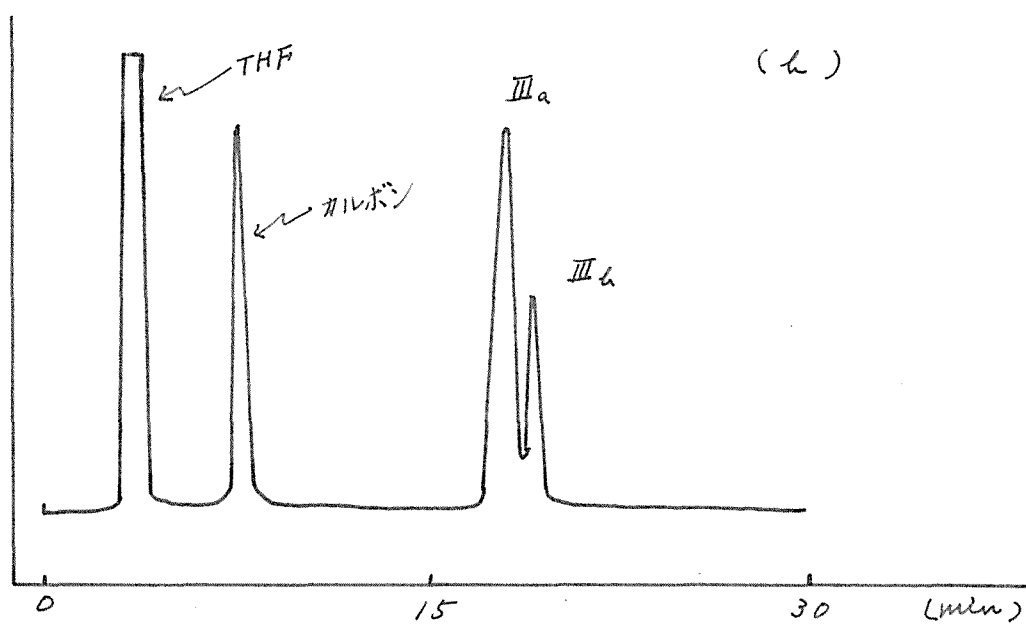
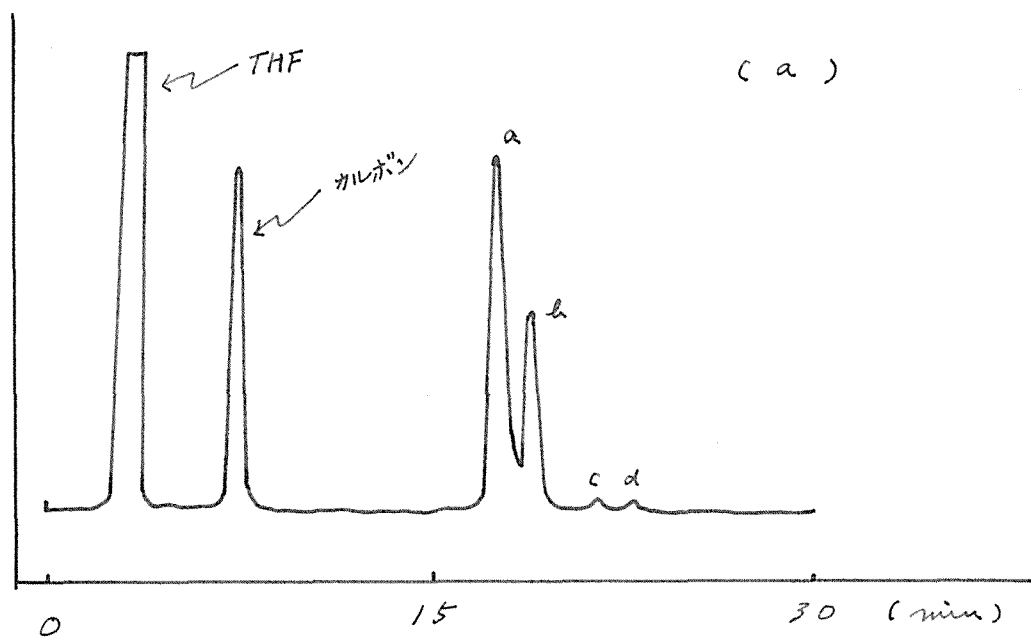


図 11-3 a. カルボンと臭化シクロヘキシルマグネシウムとの反応生成物のガスクロマトグラム

h. カルボンとトリシクロヘキシルボランの反応生成物のガスクロマトグラム

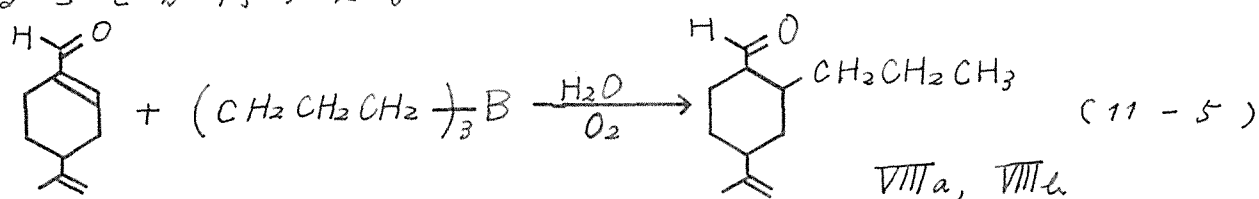
カラム PEG 20 M (15%) - ダイアソリド L, 2m, 2.7mm,
温度 225°C.

第8章においてこの種の反応がラジカル機構で進行することと明らかにしたが、極めて立体特異的であることは、 α , β -不飽和カルボニル化合物の β 位に対するアルキル基の攻撃が完全なフリーラジカルの形で自由な方向から行なわれるのではなく、(77-4)式のⅣで示されるようなカルボニル酸素とホウ素原子との配位効果が存在することを示すものと解釈される。この推論を支持する事実として、著者らは、この種の反応ではトリアルキルボランとカルボニル酸素間の立体障害が大きくなると反応は極度に困難になるが、この場合時にアルキルラジカルそのものの立体障害でなくトリアルキルボラン全体としての立体障害が原因となることを見出している⁹。

11・2・2 ペリルアルデヒドの反応

l-ペリルアルデヒドとトリ-イ-プロピルボランの反応を行なった。24時間の反応で65%の収率で生成物が得られた。この生成物はカルボンの場合と同様名々の単離が困難な二成分から成るが、ガスクロマトグラフィーおよび薄層クロマトグラフィーの結果から似た構造のものと推定されたので、二者混合のままIR, NMRの測定および元素分析を行った。その結果、ともに β 位にプロピル基が導入された

2-*n*-プロピル-4-イソプロペニルシクロヘキサ-1-カルボキサルデヒド (VIII_a, VIII_b) であることが判った。



トリシクロヘキシルボランとの反応を同様にして行なったところ図11-4のガスクロマトグラムに示されるように、IX_a, IX_bおよびIXの生成物が得られた。

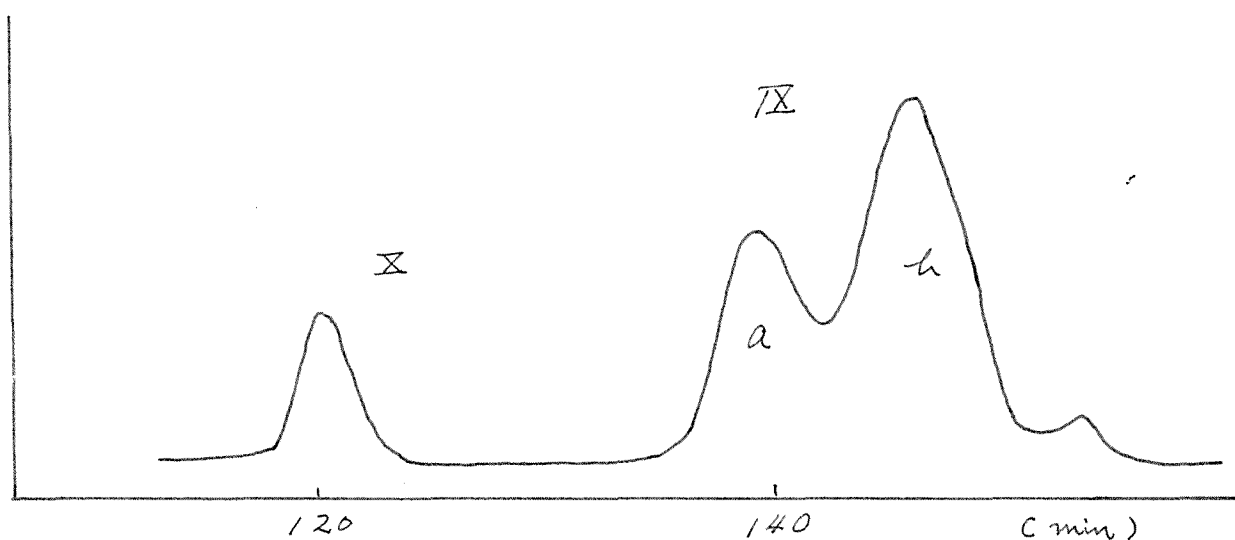


図11-4. ペリルアルデヒドとトリシクロヘキシルボランの反応生成物のガスクロマトグラムの一部

カラム アピーゾングリースL (15%) - ダイヤソリドM, 5m, 2.7mm
温度 220°C

図11-5にIX_a, IX_bおよびIXの生成の様子を示す。IX_aおよびIX_bの各々を単離することは不可能であったが、二者の混合物としてのIR, NMRスペクトルおよび元

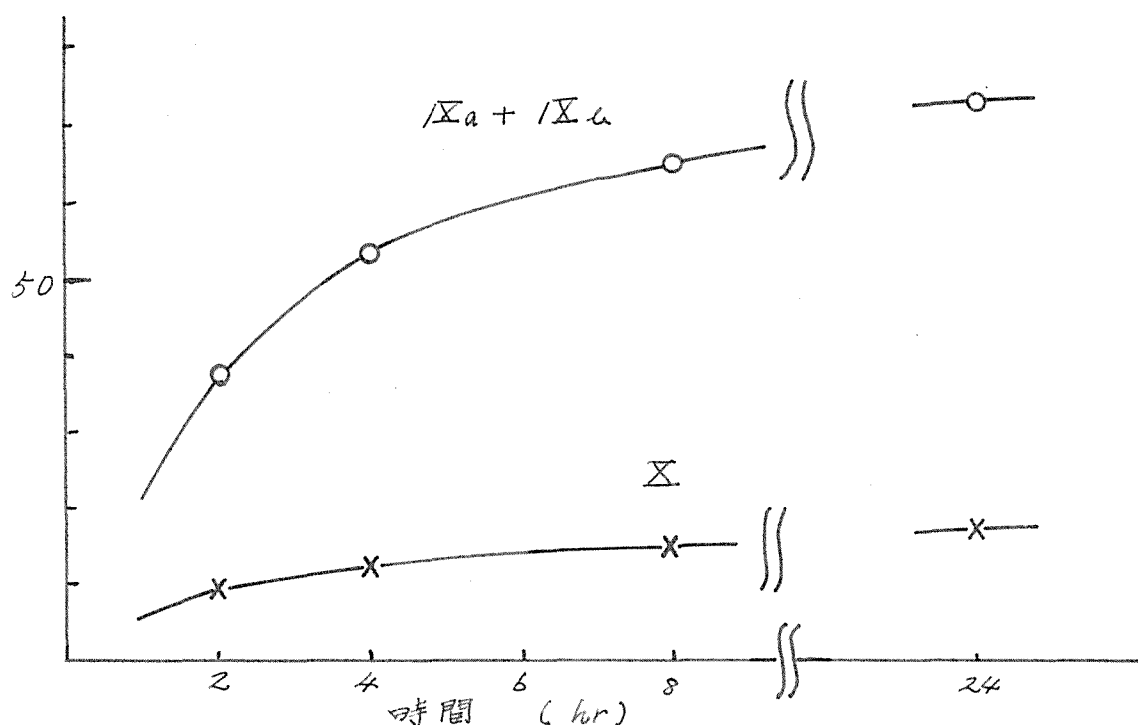


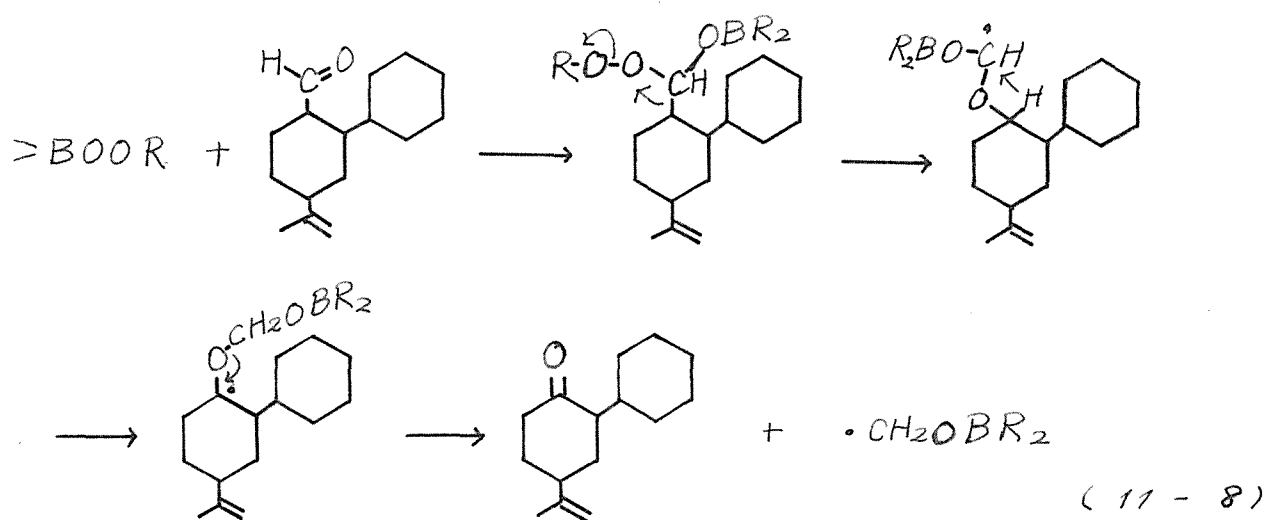
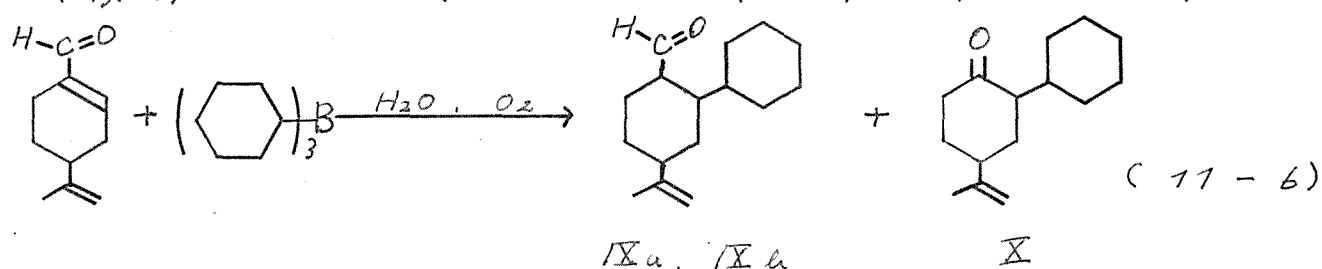
図11-5. 酸素添加下のペリルアルデヒドとトリシクロヘキシルボランの反応

反応温度 40°C , ペリルアルデヒド $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$, トリシクロヘキシルボラン $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (THF溶液として 2ml)

酸素添加量 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (空気を 224 ml を 1 時間で加えた)

素分析の結果から、(17-6) 式で示されるような β 位にシクロヘキシル基が導入された 2-シクロヘキシル-4-イソプロペニルシクロヘキサノール-7-カルボキサルデヒドであることが判った。また IX は 2-シクロヘキシル-4-イソプロペニルシクロヘキサノールであることが判った。特に酸素を添加しないうで反応を進めた場合に、添加した場合と同条件下で 100 時間後に IXa と IXb の合計量が 70% に達するにも拘らず IX の生成が全く認められぬことから、 IX は

Ⅸ_a, Ⅸ_bが酸化されて生成したものと推定される。そこで酸化反応が起らない条件として高圧水銀灯を用いて紫外線の照射下で同様の反応を行なったところ、Ⅸ_aとⅨ_bが生成するがⅩの生成は全くなかった^{*1}。またこの溶液に酸素を添加したところ、Ⅸ_a, Ⅸ_bの減少に伴って、Ⅹが新たに生成して来た。したがってⅩはⅨ_a, Ⅸ_bの酸化生成物であることが判った。Ⅹの生成機構としては(11-8)式が考えられる。すなわ



ち、ホウ素-炭素結合は酸素による酸化を受けて容易にペルホキシドを生成する(11-7)⁶⁾が、このペ

*1 紫外線の照射下ではⅩ, Ⅹ以外の副生成物の生成が多い。

ルオキシドが Bayer-Villiger 反応に似た酸化反応を行なうと考えるとⅩの生成の説明がつく。

つぎにⅩ_a (40%), Ⅹ_b (60%) の混合物について、ナトリウムメトキシドの存在下、テトラヒドロフラン中でエピメリ化反応を試みた。結果を表 11-3 に示す。

表 11-3. ペリルアルデヒドとトリシクロヘキシルボランの反応の生成物Ⅹ_a, Ⅹ_b のエピメリ化反応 (40°C)

時間 (hr)	組成 (%)		物質収支 (%)
	Ⅹ _a	Ⅹ _b	
0	40	60	100
1	41	59	94
3.5	46	54	97
15	46	54	97

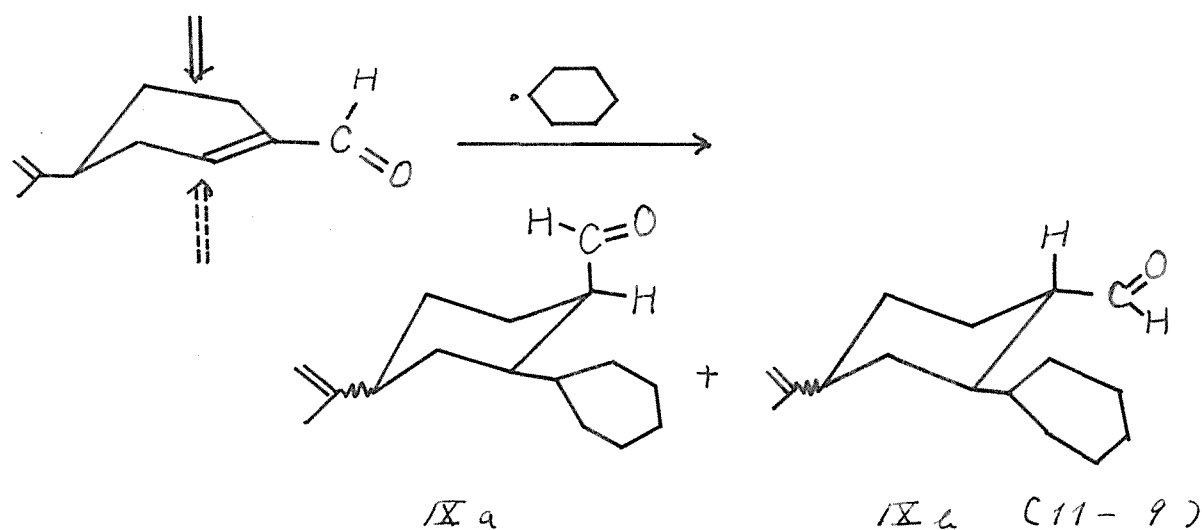
$$\text{Ⅹ}_a + \text{Ⅹ}_b = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

0.1 N - ナトリウムメトキシド - メチルアルコール溶液 0.1 ml

THF 1.9 ml

Ⅹ_aおよびⅩ_bは互いにエピマーであることが明らかとなった。従ってⅩ_aとⅩ_bはイソプロペニル基とシクロヘキシル基については立体配置が同じで、アルデヒド基の立体配置のみが異なる異性体であることが判った。このことは両者からただ一つの酸化生成物が得られると言う事実からも支持される。シクロヘキシル基がペリルアルデヒドを攻撃する場合、上

下二方向が可能であるので、現在のところ絶体的な立体配置は判らないうが、少なくとも最も立体障害が大きいシクロヘキシル基がエクアトリアルに位置すると考えられるので、(11-9)式においてアルデヒド基がエクアトリアルであるⅩ_aとアキシアルであるⅩ_bが考えられ、両者のうち立体障害が小さなⅩ_aが若干安定と考えられる。Ⅹ_a、Ⅹ_bの混合物のNMRス



ペクトルには、 $\delta = 9.70$ および 9.73 にアルデヒド水素の吸収があるが、その面積比がおおよそ 60:40 の比を示すことも上述の推定構造を支持するものと思われる。

11・2・3 フルフラールおよびシンナムアルデヒドの反応

トリ-1-プロピルボランは酸素の参加の有無を問わずフルフラールおよびシンナムアルデヒドとは反応生成物を与えなかった。トリシクロヘキシルボランでは、シンナムアルデヒドの場合にのみ極く少量の生成物が得られた。このように両者がトリアルキルボランに対して不活性な理由は、アルキル基付加に関係する炭素-炭素二重結合が他の不飽和系と共役安定化するためと考えられる。Howthorneら⁹⁾は、4-ベンゾキノンとトリアルキルボランの反応で、2-アルキル-1,4-ハイドロキノンが生成することと認めているが、この場合には生成物も共役系を有するため反応が容易に起るものと解釈される。

11.3 実験

11.3.1 機器

生成物の分析は、日立K-53型ガスクロマトグラフ(FID)を使用し、つぎのカラムを使用した。A, PEG 20M (15%) - ダイアソリドM, 2m x 2.7mm; B, SE 30 (15%) - ダイアソリドM, 2m x 2.7mm; C, PEG 20M (15%) - ダイアソリドL, 2m x 2.7mm; D, アピ-ゾングリースL (15%) - ダイアソリドM, 5m x 2.7mm; 生成物の収率は

内部標準法で求めた。

生成物の分取には、一部を分取用に改造した日立 K-23 型ガスクロマトグラフ (TCD) を使用し、ギのカラムで行なった。E, PEG 20 M (15%) - ダイアソリド L, 2 m x 6 mm; F, PEG 20 M (15%) - ダイアソリド M, 2 m x 6 mm; G, SE 30 (15%) - ダイアソリド M, 2 m x 6 mm。

薄層クロマトグラフィは、105°C で 1.5 時間活性化したシリカゲル G (Merck) を用いて行なった。

NMR スペクトルは、日立 R20 A 型高分解能核磁気共鳴吸収装置, IR スペクトルは、島津 IR-27 G 型赤外分光光度計を使用した。

紫外線の照射は、理工社製 100 W 高圧水銀灯を使用した。

11・3・2 試 薬

エチレンとプロピレンは、三菱油化社製のものをそのまま使用した。シクロヘキセンは文献記載の方法⁸⁾でシクロヘキシルアルコールから調製した。THF は水素化リチウムアルミニウムで乾燥後蒸留してからモレキュラシーブ 5A を加えて保存した。ジボランの THF 溶液は、文献記載の方法⁹⁾で調製した。

11・3・3 カルボンとトリエチルボランの反応

第1章図1-3の反応装置と窒素雰囲気にした後、ジボランのTHF溶液2 ml (4.0×10^{-3} mol の BH_3) と入れ、フラスコを氷冷してからエチレン (2.4×10^{-2} mol) とフラスコ底部に開口しているガラス管から吹き込んだ。つぎに室温でさらに 1.2×10^{-2} mol のエチレンを1時間に追加した。この溶液にカルボン1.2 g (8.0×10^{-3} mol) と水1 ml を加え、 $40^\circ C$ で空気224 ml (2.0×10^{-3} mol の O_2) を1時間で加えた。さらに12時間反応させてから溶液を塩化ナトリウムで塩析、その上層液にガスクロマトグラフィーの内部標準物質としてテトラリンを加え、カラムBを使用して $200^\circ C$ で分析した。

生成物の単離はつぎのように行なった。すなわちジボランのTHF溶液10 ml (2.0×10^{-2} mol の BH_3) とエチレンとから調製したトリエチルボランに6 g のカルボン (4.0×10^{-2} mol) を空気1200 ml を加えながら $40^\circ C$ で反応させた。12時間の反応後、溶液に3N-水酸化ナトリウム水溶液および30%-過酸化水素水を加えオルガノボランを分解した。上層を分け取ったあと、下層はエーテル2 ml で2回抽出し、これらを併せて無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液からエーテルおよびTHFを除いたあと、カ

ラムダを使用して 200°C で分取した。その結果 1-メチル-4-イソプロペニル-6-エチルシクロヘキサン-2-オン (Ia , Ib) が得られた。元素分析値, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ としての計算値: C, 81.99; H, 11.18. 実験値: C, 81.70; H, 10.21. IR, 1708 cm^{-1} に吸収がある。NMR (CCl_4), δ 0.80~1.05 (m, $-\text{CH}_3$), 1.05~2.7 ($-\text{CH}_2-$, C_3CH), 1.72 (s, $\text{CH}_3-\text{C}^{\text{II}}-$), 4.68 (s, $\text{CH}_2=\text{C}^{\text{I}}$) の吸収がある。薄層クロマトグラフイー, R_f 0.52 (メチルエチルケトン 15%, n-ヘプタン 85%)。

11・3・4 カルボンとトリプロピルボランの反応

トリエチルボランの場合と同様に行なったところ 1-メチル-4-イソプロペニル-6-n-プロピルシクロヘキサン-2-オン (IIa , IIb) が得られた。元素分析値, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ としての計算値: C, 80.35; H, 11.41. 実験値: C, 80.72; H, 11.63. IR, 1710 cm^{-1} に吸収がある。NMR (CCl_4), δ 0.85~1.15 (m, $-\text{CH}_3$), 1.15~2.7 (m, $-\text{CH}_2-$, C_3CH), 1.75 (s, $\text{CH}_3-\text{C}^{\text{II}}-$), 4.70 (s, $\text{CH}_2=\text{C}^{\text{I}}$) の吸収がある。薄層クロマトグラフイー, R_f 0.55 (メチルエチルケトン 15%, n-ヘプタン 85%)。

11・3・5 カルボンとトリシクロヘキシルボランの反応

ジボランのTHF溶液2ml (4.0×10^{-3} molの BH_3)とシクロヘキセン1g (1.22×10^{-2} mol)を $40^\circ C$ で2時間反応させ、トリシクロヘキシルボランを合成した。この溶液にカルボン1.2g (8.0×10^{-3} mol)と1mlの水を加え、窒気224ml (2.0×10^{-3} molの O_2)を1時間で吹き込んだ後、さらに17時間反応させた。反応後溶液を塩化ナトリウムで塩析し、その上澄液にガスクロマトグラフィーの内部標準物質としてジフェニルエーテルを加え、カラムCを使用して $220^\circ C$ で分析した。

生成物の分離は、11・3・3に記載した方法と同様にして行なったが、カラムEを使用して $225^\circ C$ で分取したところ、1-メチル-4-イソプロペニル-6-シクロヘキシルシクロヘキサン-2-オン(Ⅲa, Ⅲb)が得られた。元素分析値, $C_{16}H_{23}O$ としての計算値: C, 81.99; H, 11.18。実験値: C, 81.70; H, 11.40。IR, 1700 cm^{-1} に吸収がある。NMR (CCl_4), δ 0.93 (d, $J=7.0\text{ Hz}$, $-CH_3$), 0.97 (d, $J=7.0\text{ Hz}$, $-CH_3$), 0.8~2.7 (m, $-CH_2-$, C_3CH), 1.68 (s, $CH_3\overset{O}{\underset{||}{C}}-$), 4.79 (s, $CH_2=C<$)の吸収がある。薄層クロマトグラフィー, Rf 0.90 (メチエチルケトン1%, n-ヘキサン

99 %) .

11・3・6 ペリルアルデヒドとトリプロピルボ
ランの反応

11・3・3 のカルボンとトリエチルボランの場合
と同様に行なった。

11・3・7 ペリルアルデヒドとトリシクロヘキ
シルボランの反応

11・3・5 のカルボンとトリシクロヘキシルボラ
ンの場合と同様に行なった。ガスクロマトグラフィ
ーはカラム E を使用し、ジベンジルエーテルを内
部標準物質として 220°C で行なった。

生成物の分離は、11・3・3 と同様に行なったが、
カラム G を使用し 225°C で分取したところ、2-シ
クロヘキシル-4-イソプロペニル-1-シクロヘ
キサノカルボキシアルデヒド (IXa, IXb) および 2
-シクロヘキシル-4-イソプロペニルシクロヘキ
サノン (X) が得られた。IXa, IXb の分析結果：元
素分析値, $C_{16}H_{26}O$ としての計算値：C, 81.99；H,
11.18。実験値：C, 81.80；H, 11.38。IR, 2700
 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} に吸収がある。NMR (CCl_4), δ 0.7
~ 2.5 (m, $-CH_2$, C_3CH), 1.73 (s, CH_3-C''), 4.71 (s,

$\text{CH}_2=\text{C} \leq$), 9.70 (s, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{H}$), 9.73 (s, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{H}$). 薄層クロマトグラフィー, R_f 0.85 (メチルエチルケトン 1%, n-ヘキサン 99%).

Ⅴの分析結果: 元素分析値, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ としての計算値: C, 81.76; H, 10.98. 実験値: C, 81.80; H, 11.38. IR, 1710 cm^{-1} に吸収がある。NMR (CCl_4), δ 0.7~2.6 (m, $-\text{CH}_2-$, C_3CH), 1.70 (s, $\text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-$), 4.71 (s, $\text{CH}_2=\text{C} \leq$) の吸収がある。薄層クロマトグラフィー, R_f 0.91 (メチルエチルケトン 1%, n-ヘキサン)。

11・3・8 シンナムアルデヒドおよびフルフラールの反応

11・3・3 の場合と同様に行なった。

11・3・9 ⅢaとⅢbの混合物のエピメリ化反応

Ⅲa (61%), Ⅲb (39%) の混合物 47 mg と 0.1 N - ナトリウム - n-プロピシドの n-プロピルアルコール溶液 0.1 ml と ジフェニルエーテル (ガスクロマトグラフィーの内部標準物質) と 1.9 ml の n-プロピルアルコールに溶解させた溶液に加え、 40°C でかき混ぜながら反応させた。一定時間毎にその 0.1 ml を抜

き取り、 $0.01N$ -塩酸で中和し、塩化ナトリウムで塩析してから、上層をカラムCを使用して 220°C で分析した。

11・3・10 IXaとIXbの混合物のエピメリ化反応

IXa(40%), IXb(60%)の混合物 47mg を $0.1N$ -ナトリウムメトキシドの n -プロピルアルコール溶液 0.1ml とジベンジルエーテル(ガスクロマトグラフィ-の内部標準物質)を 1.9ml のTHFに溶解させた溶液に加え、 40°C でかきまぜ反応させた。一定時間毎にその 0.1ml を抜き取り、 $0.01N$ -塩酸で中和し、塩化ナトリウムで塩析してからカラムDを使用して 240°C で分析した。

11・3・11 5-メチル-2-シクロヘキセノンの合成

5-メチル-2-シクロヘキセノンは文献¹⁰⁾記載の方法で合成した。

11・3・12 5-メチル-2-シクロヘキセノンとヨウ化メチルマグネシウムとの反応

還流冷却器，マグネチックスターラーと具備した
 200 ml の丸底フラスコにマグネシウム 1.62 g (6.0×10^{-2} mol)
) と入れ、つぎにヨウ化メチル 8.5 g を 50 ml のエー
 テルに溶解し滴下した。滴下中 (1 時間)，滴下後
 (30 分) 還流を続けた。つぎに 11 mg の臭化第一銅と
 加えてから、5-メチル-2-シクロヘキセノン 6.6
 g (6.0×10^{-2} mol) を 20 ml のエーテルに溶解し滴下し
 た。25°C で 1 時間かきまぜてからフラスコを冷
 却、溶液に 5 ml の水を加え加水分解，1 N-塩酸で
 酸性にする，溶液を 300 ml の分液漏斗に移す，エ
 ーテル層を分離，水層は 10 ml のエーテルで 2 回抽出
 し抽出液と先のエーテル層に併せる，20 ml の飽和
 食塩水で 3 回洗滌の操作を行ってから無水硫酸マ
 グネシウムで乾燥した。蒸留の結果 trans-3, 5-ジ
 メチルシクロヘキサノン (bp 80°C/30 mmHg) 5.7 g を得た。こ
 のものの 2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾンは、
 エチルアルコールから 2 度再結晶して 108.0~109.5°C
 の融点を示した (文献値³⁾ 109.6~110.3°C)。

11・3・13 5-メチル-2-シクロヘキセノン とトリメチルボランの反応

反応装置は主としてフラスコ A およびフラスコ B
 の二つの部分から成り立っている。A は 100 ml の三

フラスコで、ガス導入管、セラムキャップを付した試料導入口および還流冷却器を具備しており、Bは25 mlのフラスコでセラムキャップを付した試料導入口、還流冷却器を具備している。そしてAの還流冷却器の上端からビニールチューブを延長し、その先端に付けた注射針の先と試料導入口のセラムキャップを通してBと連結するようになっている。

まずAに1.62 g (6.0×10^{-2} mol)のマグネシウムを入れた後、装置全体を窒素雰囲気にした。つぎにヨウ化メチル 8.52 g (6.0×10^{-2} mol)と20 mlのエーテルに溶解し静かに加え、25°Cで1時間かきまぜヨウ化メチルマグネシウムと合成した。一方、Bには5-メチル-2-シクロヘキセノン 0.66 g (6.0×10^{-3} mol)とTHF 2 mlを入れ-25°Cに保っておいた。つぎに8.5 gの $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を注射器を用いAのセラムキャップを通して滴下し、発生するトリメチルボランを注射針からBに吹き込んだ。トリメチルボランの発生終了後窒素気流を流しAの中に滞留しているトリメチルボランをBに送り込んだ。フラスコの内容を室温に戻してから1 mlの水を加え400 mlの空気を1時間で吹き込んだ。1時間の反応後、溶液を食塩で塩析し得られた上層液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、カラムFを用いて分取した。得られた化合物のIRおよびNMRスペクトルは、11.3・11で得られたもの、

5-ジメチルシクロヘキサノンのものと一致した。
 またその2, 4-ジニトロフェニルヒドРАЗの融
 点はエチルアルコールから2度再結晶して108.0~109.0
 °Cであった。

11・4 総 括

まずカルボン、ペリルアルデヒド、シンナムアル
 デヒドおよびフルフラールの四つの環状 α , β -不
 飽和カルボニル化合物とニエのトリアルキルボラン
 の反応を検討した。カルボンの場合, トリエチルボ
 ラン, トリプロピルボランおよびトリシクロヘキシ
 ルボランと反応して β 位にアルキル基が付加した生
 成物を得たが, トリシクロヘキシルボラントッ
 て詳しく検討した結果生成物は互いにエピマーであ
 る二成分から成るので, シクロヘキシル基の導入は
 カルボンのシクロヘキセノン環に対して一方向のみ
 から起ることが判った。さらに5-メチル-2-シ
 クロヘキセノンとトリメチルボランの反応を試みた
 ところ5-メチル基に対してtrans側からのみメチル
 基が導入されることが示されたので, 先のカルボン
 の反応ではイソプロペニル基に対してtrans側からシ
 クロヘキシル基が導入されるものと考えられる。ペ
 リルアルデヒドの場合にもトリシクロヘキシルボラ

ンとの反応でβ位にシクロヘキシル基が導入された互いにエピマーである二生成物が得られた。従ってこの場合にもペリラルデヒドのシクロヘキサンの一方から攻撃が行なわれることが判った。これらの立体特異性の理由としてトリアルキルボランから生じるアルキルラジカルの立体障害よりもトリアルキルボラン分子全体としての立体障害が反応に大きな影響をおよぼすものと考えた。

シンナムアルデヒドおよびフルフラールからはほとんど生成物が得られなかった。

文 献

- 1) H. C. Brown, G. W. Kabalka, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 712 (1970).
- 2) H. C. Brown, G. W. Kabalka, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 714 (1970).
- 4) H. O. House, W. F. Fischer, Jr., *J. Org. Chem.*, 33, 949 (1968).
- 5) 荒瀬 晃, 増田 弦, 伊藤昌明, 日本化学会北海道支部夏期研究発表会講演要旨集 (1971).
- 6) a) S. B. Mirviss, *J. Org. Chem.*, 22, 1713 (1962).
 b) E. C. J. Coffee, A. G. Davies, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. (C)*, 1966, 1493.
 c) A. G. Davies, B. P. Roberts, W. Ramsay, R. Foster, *J. Chem. Soc. (B)*, 1969, 317.

- d) A.G. Davies, B.P. Roberts, J. Chem. Soc. (B), 1967, 17.
- 7) M.F. Hawthorne, M. Reintjes, J. Am. Chem. Soc., 86, 951
(1964), 87, 4585 (1965).
- 8) "Organic Syntheses", Coll. Vol. 1, (1956) P. 183.
- 9) G. Zweifel, H.C. Brown, "Organic Reactions" Vol. 13 (1963),
John Wiley & Sons, Inc. (New York), P. 1.
- 10) A.W. Crossley, N. Renouf, J. Chem. Soc., 107, 602 (1915).

本論文の総括

本論文は序章，第1編（第1章～第6章）および第2編（第7章～第11章）から成り立っている。

序章においては、有機ホウ素化学の歴史的背景およびその研究のうち本研究に關係深いものについて概説し、また本研究の意義について述べた。

第1編では主としてオルガノボランの熱反応についてまとめた。第1章で本研究の基礎となる反応であるハイドロボレーションについて記した後、オルガノボランの利用と言う見地に立って内部オレフィンから α -オレフィン合成の可能性を検討し（第2章，第4章）、これらに付随して提起された問題であるオルガノボランの加熱異性化における溶媒の影響（第3章）および極性化合物存在下の分解反応と γ のオルガノボラン分析への応用について検討した（第5章，第6章）。

第1章においては、ハイドロボレーションに関する既往の研究も、ジボランの合成、ジボランの性状、ハイドロボレーションの配向性およびその立体化学についてまず解説した。つぎに著者が本研究において行なったハイドロボレーションの主なものについて記した。液状のオレフィンを用いるハイドロボレーションでは、比較的容易にしかも十分満足すべき

結果が得られた。エチレンやプロピレンのようなガス状オレフィンのハイドロボレーションでは、オレフィンをジボランのTHF溶液に吹き込む方法で行なうとジボランの蒸気への逃散が原因で十分な濃度のトリアルキルボランが得られないことが多いが、プロピレンのハイドロボレーションをオートクレーブ中で加圧下に行なうと、ジボランに対して97%の収率でトリプロピルボランを合成することが出来た。

第2章においては、オルガノボランを利用して内部オレフィンからα-オレフィンを合成することの可能性を2-ペンテンを用いて検討した。すなわち2-ペンテンをハイドロボレーションによつてトリ-2, (3)-ペンチルボランとし、この異性化によつて得られるトリ-1-ペンチルボランにプロピレンによるアルキル基交換反応を行ない、1-ペンテン含有率81.3%の生成油を得ることが出来た。さらに種々の型のオレフィンをを用いてアルキル基交換反応を検討したところ、エチレン等のように交換速度が大きいオレフィンをを用いた場合に生成油中の1-ペンテンの比率が大きくなることがわかった。また異性化反応と交換反応の関連についても考察した。

第3章においては、熱異性化反応の溶媒の探索を

行ない、その結果従来異性化反応の溶媒として使用されていたダイグライムが必ずしも最適なものではなく、アニソールおよびハロベンゼン類がより優れた溶媒であることが見出された。アニソールはダイグライムよりも遙かに安価であるので有利な溶媒である。この異性化反応はトリアルキルボランのホウ素原子に対する配位能力が大きいアミン類の存在下では抑制され、また配位能力が小さい炭化水素の存在下では余り良く進行しない。エーテル類、ハロベンゼン類のように適当な配位能力を有するものが優れた溶媒となることが明らかとなった。

第4章においては、第2章で得られた知見を基礎として、ペンテンよりも炭素鎖が長いドデセンについてα-オレフィンと合成すべく、ドデセン混合物から得られたドデシルボランについてアニソールおよびダイグライムを溶媒として異性化後、ペンテンとの交換反応を行なった。アニソールの場合の方が若干好結果を与えたが、この場合混合物中の1-ドデセン含有率を17%から80%以上に高めることが出来た。またこの反応中、C-B結合の損失はほとんどなかった。この反応を工業的なα-オレフィン合成に利用するには数多くの問題の解決が必要とななければならないが、反応器内のホウ素源を系外に取り出すことなく、異性化すべきオレフィンと交換用のオレ

フィンも交互に送り込んで反応させることにより、内部オレフィンの α -オレフィへの異性化を繰り返すことが可能と考えられる。

第5章においては、DMSOが存在する場合のトリアルキルボランの加熱下の反応について検討した。160°Cの温度ではトリアルキルボランの3個のアルキル基のうち1個のみがオレフィンとなって脱離するが、この場合同一ホウ素原子上にある末端アルキル基と内部アルキル基とでは、内部アルキル基が優先して脱離することが認められた。また残存するアルキル基—ホウ素結合には加熱下であるにもかかわらず異性化が認められなかった。このような型の分解反応は、トリアルキルボランの熱分解についての研究で従来得られていた結果とは様子が異なるものである。この反応の機構の推定を行なった。

第6章においては、DMSO、アセトフェノン、DMF、ベンズアルデヒドおよびフルフラール等の極性化合物の存在下のトリアルキルボランの分解反応を検討した。いずれの場合にも125°Cでは分解が起るが、160°~180°Cでは、DMSO、アセトフェノンおよびDMFの場合には3個のアルキル基のうち1個が、ベンズアルデヒドおよびフルフラールの場合には3個のうち2個が脱離することがわかった。またいずれの場合にも同一ホウ素原子上の末端アルキ

ル基と内部アルキル基とでは、後者が優先して脱離することかわかった。これらの段階的かつ選択的分解反応を利用して、スチレンおよびペンテンから導かれるトリスチリルボランおよびトリペンチルボランについてその組成を調べ、これらの反応を利用すれば従来不可能であった混合アルキルボランの分析が可能となることを明らかにした。

第2編では α , β -不飽和カルボニル化合物とオルガノボランの反応についてまとめた。本研究以前にはオルガノボランを積極的に有機合成反応に利用すると言う試みは数少なく、過酸化水素分解によるアルコールの生成、一酸化炭素との反応などが主な研究であった。本編においては、この反応の発見とその適用範囲(第7章)、反応の機構と立体化学(第8章, 第11章)および反応の促進効果(第9章, 第10章)について検討した。

第7章においては、メチルビニルケトンとトリアルキルボランが反応して4-アルキル-2-ブタノンを生成すること、また α 位にメチル基を有するイソプロペニルメチルケトンおよび β 位にメチル基を有するエチリデンアセトンからも同様の生成物が得られることも明らかにした。この反応ではトリアルキルボランの3個のアルキル基のうち1個のみが反応に与るが、トリアルキルボランがオレフィン

からハイドロボレーションによつて容易に合成出来ることおよび反応条件が極めて温和であり実験操作も簡単なことから、有機合成化の上有用な反応であると考えられる。

第8章においては、アクロレンおよびメチルビニルケトンとトリエチルボランの反応が強力なラジカル捕提剤であるガルビノキシルの存在下では起らないことを認め、この反応がラジカル反応であることを明らかにし、連鎖機構を提案した。

第9章においては、典型的な反応として、アクロレン、メチルビニルケトンおよびクロトンアルデヒドの各々とトリイーヘキシルボラン、トリシアミルボランおよびトリシクロヘキシルボランとの反応を選び、酸素の添加効果を検討した。一般に酸素の添加によつて反応は促進されるが、クロトンアルデヒドとトリシクロヘキシルボランやトリシアミルボランの反応のように立体障害が大きい場合には特にその効果が顕著であつた。これまでトリアルキルボランの3個のアルキル基のうち1個のみが反応に与ると言う報告がなされて来たが、酸素の添加量を増すと2個目のアルキル基からも生成物が得られることがわかつた。この場合にはトリアルキルボランの酸化生成物であるアルコールの副生がある。トリアルキルボランのアルキル基を出来るだけ多く反応さ

せることが望ましいのであるから、このような反応促進効果は本反応の利用価値をさらに高めるものと言えよう。

第10章においては、アクロレン、メチルビニルケトンおよびクロトンアルデヒドとトリシクロヘキシルボランの反応について、ラジカル反応の開始剤である Fenton 試薬の効果を検討した。アクロレンおよびクロトンアルデヒドの場合には反応生成物の収率がトリシクロヘキシルボランに対して 170~180% の値を示し、2 個目のシクロヘキシル基もほとんど全部が反応することか示された。一方シクロヘキシルアルゴールの副生はほとんど認められなかった。メチルビニルケトンの場合には、収率が 100% を越えなかった。Fenton 試薬の添加が大きな反応促進効果を有し、しかも酸素添加の場合にみられるアルゴールの生成と言う副反応がほとんど認められないこと、またこのような水溶液がオルガノボランの反応に大きな影響を及ぼすことは興味深い事実である。

第11章においては、この反応の応用と立体化学の検討を目的として環状 α, β -不飽和カルボニル化合物とトリアルキルボランの反応を行なった。カルボンおよびペリルアルデヒドの場合には、いずれも主生成物が二成分であるがこれらは検討の結果互いにエピマーであることが判った。従ってこれらの反

忘てはカルボニル化合物の六員環の一方何からアルキル基の攻撃が行なわれることが示されたが、このような立体特異性についてさらにターメチル-スーシクロヘキセノンとトリメチルボランを反応させて検討したところ、メチル基が環上のターメチル基に対して trans 側から導入されることが明らかとなった。シナムアルデヒドおよびフラフラールのように炭素-炭素二重結合が他の二重結合と共役安定化している場合には非常に反応し難い。

後記と謝辞

本論文は、著者が北海道大学工学部合成化学工学科在任中に開始され後に北見工業大学工業化学科に転任してからも継続して行なわれた研究の成果とまとめたものである。有機金属化学はこの研究が近年とみに盛んになり、合成化学的な興味の対象から工業的な生産に結びついたものへと進みつつある。オルガノボランの化学も発展途上の学問と言うことが出来よう。著者が本研究を開始した頃はオルガノボランに関する合成化学的研究は比較的少なく、従ってこれに対する知見もまた乏しいものであった。そのための一方においては研究中に思わぬ失敗を重ねたり道草を食う事も何度か経験したが、他方においては研究が未知の可能性を秘めた宝の山を掘り進むようなものゝ身かしたことも多々あり、誠に幸せであった。本研究で得られた知見がオルガノボランの研究の一助となることがあれば著者にとってこの上もない喜びである。

最後に、本研究の遂行にあたり終始熱心な御指導と御鞭撻をいただいた北海道大学工学部伊藤光臣教授並びに鈴木章助教授に深甚の謝意を表します。

また研究活動に深い御理解を示され且つ激励をいただいた北見工業大学佐々木満雄教授並びに伊藤昌

明教授に厚く感謝いたします。

本研究の成果は、協同研究者として大半の実験に参加され、また本論文の作製に助力を惜しまれなかった増田弦（北大工・北見工大助手）氏をはじめ、木原園男（北大工・三菱油化）、鈴木敬二（北大工・アジヤ石油）、本間史郎（北大工・三井石油化学）、石橋正雄（北大工・三井東北石油化学）、松本八郎（北大工・ミヤコ化学）および若林憲光（北見工大・昭和炭酸）の諸氏の協力によって得られたものである。また研究遂行上徳田昌生（北大工助手）、秋田照子（北大工技官）両氏に多大の助力をいただいた。これらの方々に深く謝意を表します。