

学 位 論 文

ハイドロボレーションを利用するオレフィンへの
官能基導入および関連反応の合成化学的研究

昭和 53 年 9 月

増 田 弦

増 田 弦 寄 贈

目 次

序 章	緒 言	1
0 . 1	は じ め に	1
0 . 2	ハ イ ド ロ ボ レ ー シ ョ ン と オ ル ガ ノ ボ ラ ン に つ い て	3
0 . 3	オ ル ガ ノ ボ ラ ン を 用 い る 有 機 合 成 反 応 に つ い て	16
0 . 4	ビ ニ ル ボ ラ ン を 利 用 す る 有 機 合 成 に つ い て	20
0 . 5	オ ル ガ ノ ボ ラ ン の 官 能 基 変 換 に つ い て	24
0 . 6	金 属 塩 に よ る ア ル キ ル 遊 離 基 の 酸 化 に つ い て	41
	文 献	44
第 1 章	オ ル ガ ノ ボ ラ ン と 塩 化 第 二 鉄 , 塩 化 第 二 銅 お よ び 臭 化 第 二 銅 の 反 応 に よ る 塩 化 ア ル キ ル お よ び 臭 化 ア ル キ ル の 合 成	52
1 . 1	ま え が き	52
1 . 2	結 果	54
1.2.1	ト リ ア ル キ ル ボ ラ ン と 塩 化 第 一 鉄 — 過 酸 化 水 素 の 反 応	54
1.2.2	ト リ ア ル キ ル ボ ラ ン と 塩 化 第 二 鉄 の 反 応	57

1.2.3	トリアルキルボランと他の金属ハロゲン 化物の反応	60
1.2.4	トリシクロヘキシルボランと塩化第二鉄 の反応における化学量論的検討	66
1.3	考 察	67
1.4	実 験	74
1.4.1	試 薬	74
1.4.2	トリアルキルボランと金属ハロゲン化物 の反応	75
1.4.3	生成物の同定	76
1.5	ま と め	76
	文 献	78
第 2 章	オルガノボランとチオシアン酸第二鉄の 反応によるチオシアン酸アルキルの合成	79
2.1	ま え が き	79
2.2	結 果	81
2.2.1	トリブチルボランとチオシアン酸第二鉄 の反応	81
2.2.2	トリアルキルボランとチオシアン酸第二 鉄の反応	85
2.2.3	立体的に大きなオレフィンから二級および 三級チオシアン酸アルキルの簡便合成	87

2 . 3	考 察	92
2 . 4	実 験	99
2.4.1	試 薬	100
2.4.2	トリアルキルボランとチオシアン酸第二鉄の反応	101
2.4.3	内部オレフィンから二級チオシアン酸アルキルの合成	103
2.4.4	内部オレフィンから三級チオシアン酸アルキルの合成	104
2.4.5	チオシアン酸アルキルの別途合成	105
2.4.6	生成物の定性試験	105
2.4.7	生成物の分析および同定	106
2 . 5	ま と め	109
	文 献	111

第 3 章	第二鉄塩存在下のオルガノボランと擬ハロゲン化アルカリの反応。セレンシアン酸アルキルの合成	113
3 . 1	ま え が き	113
3 . 2	結 果 と 考 察	114
3.2.1	金属塩存在下のシアン酸カリウム, シアン化カリウムおよびアジ化ナトリウムとオルガノボランの反応	114

3.2.2	第二鉄イオン存在下のオルガノボランと セレンシアン酸カリウムの反応による、セ レンシアン酸アルキルの簡便合成法	117
3.3	実験	127
3.3.1	試薬	127
3.3.2	トリアルキルボランとセレンシアン酸鉄 (Ⅲ)の反応	127
3.3.3	内部オレフィンから二級セレンシアン酸 アルキルの合成	129
3.3.4	内部オレフィンから三級セレンシアン酸 アルキルの合成	130
3.3.5	生成物の分析および同定	131
3.4	まとめ	135
	文献	136

第4章	トリアルキルボランと二酸化セレンの反 応。アルキルセレンの生成	137
4.1	まえがき	137
4.2	結果と考察	138
4.2.1	トリアルキルボランと二酸化セレンの水 溶液での反応	138
4.2.2	トリアルキルボランと二酸化セレンのTHF けん濁下での反応	144

4 . 3	実 験	150
4.3.1	試 薬	150
4.3.2	トリアルキルボランと二酸化セレン水溶液の反応	151
4.3.3	トリアルキルボランと二酸化セレンのTHFけん濁下での反応	151
4.3.4	ジアルキルセレニドの別途合成	152
4.3.5	生成物の分析および同定	153
4 . 4	ま と め	154
	文 献	156
第 5 章	グリニヤール試薬およびアルキルリチウムと二酸化セレンの反応。ジアルキルセレニドの合成	158
5 . 1	ま え か き	158
5 . 2	結 果 と 考 察	159
5 . 3	実 験	164
5.3.1	試 薬	164
5.3.2	ハロゲン化アルキルマグネシウムと二酸化セレンの反応	165
5.3.3	アルキルリチウムと二酸化セレンの反応	166
5.3.4	生成物の分析と同定	167
5 . 5	ま と め	167
	文 献	169

第 6 章	トリアルキルボランと四酢酸鉛, 或はフェニルヨードソアセテートの反応による酢酸アルキルエステルの生成	170
6 . 1	まえがき	170
6 . 2	結果と考察	172
6.2.1	トリアルキルボランと四酢酸鉛の反応	172
6.2.2	トリアルキルボランとフェニルヨードソアセテートの反応	179
6 . 3	実験	183
6.3.1	試 薬	184
6.3.2	トリアルキルボランと四酢酸鉛の反応	184
6.3.3	トリアルキルボランとフェニルヨードソアセテートの反応	186
6 . 4	まとめ	187
	文 献	188

第 7 章	ハロアルケニルジアルキルボランと酢酸鉛(IV)或はヨードソベンゼンジアセテートの反応. エニルブロミドおよびエニルクロリドの簡便合成法	190
7 . 1	まえがき	190
7 . 2	結 果	193
7.2.1	ジアルキルビニルボランと酢酸鉛(IV)或は	

	ヨードソベンゼンジアセテートの反応	193
7.2.2	1-ブロム-1-アルケニルジアルキルボラン と酢酸鉛(IV)或はヨードソベンゼンジアセ テートの反応	195
7.2.3	1-クロル-1-アルケニルジアルキルボラン と酢酸鉛(IV)或はヨードソベンゼンジアセ テートの反応	201
7.3	考 察	203
7.4	実 験	208
7.4.1	使用機器	208
7.4.2	試 薬	208
7.4.3	1-ブロム-1-ヘキセニルジシクロヘキシル ボランとヨードソベンゼンジアセテートの 反応	209
7.4.4	1-ブロム-1-ヘキセニルジシアミルボラン と酢酸鉛(IV)の反応	210
7.4.5	(Z)-1-ブロム-1-ヘキシル-1-ヘキセンの合成	211
7.4.6	(E)-1-ブロム-1-ヘキシル-1-ヘキセンの合成	212
7.4.7	1-クロル-1-アルキル-1-ヘキセンの合成	213
7.4.8	生成物の分析と同定	213
7.5	ま と め	216
	文 献	218

第 8 章	端 末 オ レ フ ィ ン の ハ イ ド ロ ボ レ ー シ ョ ン により生成するトリアルキルボランから 高純度の一級アルキル誘導体を得るため の検討とその応用	220
8 . 1	ま え が き	220
8 . 2	結 果 と 考 察	222
8 . 3	実 験	230
8.3.1	試 薬	230
8.3.2	トリアルキルボランのアニソールおよび DMSO 存在下の加熱処理	231
8.3.3	1-オクタノールの単離	232
8.3.4	アニソール, DMSO 処理後のアルキルボラ ンを用いた反応	232
8 . 5	ま と め	233
	文 献	234
終 章	本論文の総括	235
	後記と謝辞	246

序 章 緒 言

0. 1 はじめに

近年の有機合成化学の進歩は目覚ましいものがあるが、それには有機金属化学および金属錯体化学の目覚ましい発展が大きく寄与している。すなわち有機金属化合物および金属錯体をその特徴を活して触媒または試薬として利用する優れた合成反応が以前からのグリニャール反応、オキソ反応、レップ反応等について続々登場した。なかでもZiegler触媒、パラジウム触媒、リン化合物、ホウ素化合物、ケイ素化合物、リチウム化合物を利用する反応が代表的なものとして挙げられるが、他の幾つかの金属についての発展も目覚ましい。

現代は石油化学、ひいてはオレフィン化学の時代と言われている。ところで有機ホウ素化合物（オルガノボラン）は19世紀中頃E. Franklandによって初めて合成されたが、その後1956年H. C. BrownとB. C. Subba Raoの発見したエーテル系溶媒中でのオレフィンとジボランとの反応、いわゆるハイドロボレーションによって非常に手軽に合成され、最も入手しやすい有機金属化合物のひとつとなった。以来、ハイ

ドロボレーションとオルガノボランの化学の研究がなされ、特にこの10年間は有機合成反応への利用が活発に行なわれ、有用な有機合成手段として発展して来ており、またオレフィン化学との関連において有機化学工業的にも興味深い研究分野である。

オルガノボラン（本論文では主としてトリアルキルボランを意味し R_3B と略記する）を用いる官能基をもった有機化合物合成反応はそのアルキル基を、官能基をもつ基質の炭素原子と結合させるタイプと、そのアルキル基を直接ヘテロ原子と結合させるタイプの二つに大別される。

著者は始めオルガノボランそのものの研究に携わったが、この数年主として B -アルキル基をヘテロ原子と結合させる反応に興味を持ち、その研究を行なって来た。

通常、オレフィンへのハロゲン化水素の付加反応や硫酸による水和反応等はマルコウニコフ則に従うが、ハイドロボレーションは反マルコウニコフ則シス付加反応であり、しかも定量的に進行するという特長をもつので、生成したオルガノボランのホウ素をハロゲン等と直接変換すると、結局オレフィンの炭素—炭素二重結合へ反マルコウニコフ則で官能基を導入することになり意義ある反応になると考え

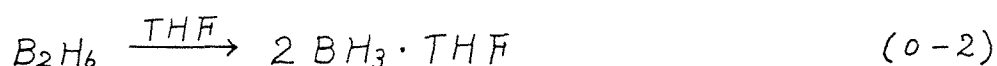
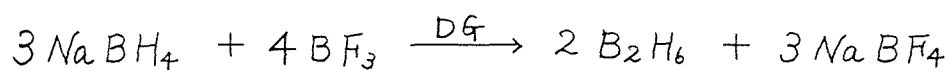
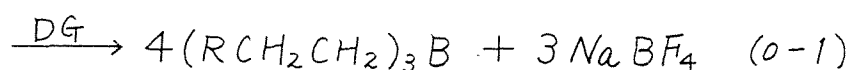
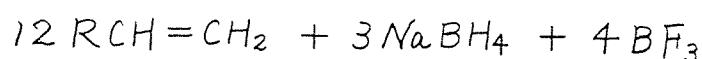
られる。本研究はこれを主題にして、オルガノボランに主として高酸化状態の金属塩を反応させ、金属の酸化還元と配位子移動を利用して行ない、得られた幾つかの成果を本論文にまとめたものである。なお著者の研究は一貫して有機合成反応として実用に供し得ることを念頭におき、なるべく入手し易い試薬を選び、また簡単な反応となる様に心がけた。

ハイドロボレーションとオルガノボランの化学およびこれを利用する合成反応についてはこれまでに数多くの研究が報告されているが、これらは幾つかの優れた成書¹⁻³⁾および総説^{4,5)}にまとめられているので、以下にはこの分野の代表的研究、および著者の研究も含めて本論文に関連した研究報告を主に引用して簡単に記述し、本研究の意義づけをしておきたいと思う。

0. 2 ハイドロボレーションとオルガノボランについて

有機ホウ素化合物は1859年に有機金属化学の父とも言われるE. Frankland⁶⁾によって初めて合成されて以来、多くの合成法が報告されたが、⁴⁾手軽に得られ

るようになったのは 1956 年に H. C. Brown と B. C. Subba Rao によって発見されたエーテル系溶媒を用いたオレフィンとジボランの反応⁷⁾、いわゆる“ハイドロボレーション”によってである。最も代表的且つ容易な反応の式を以下に示す。実験法の詳細は文献^{3, 8, 9)}

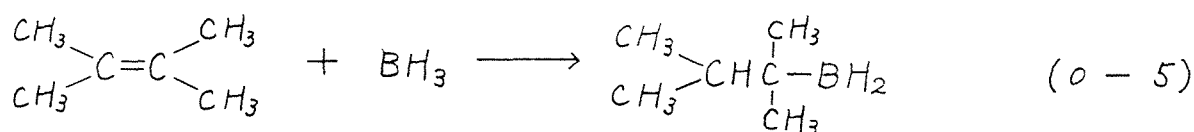
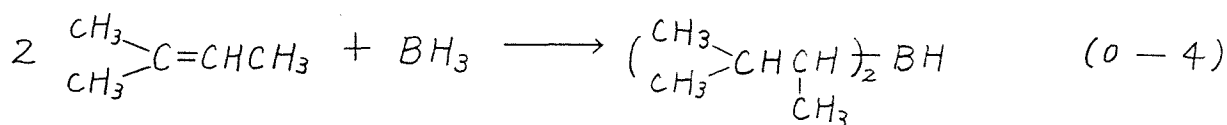
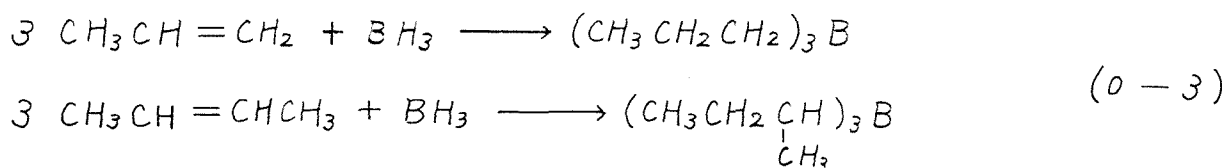


に記載されているので省略するが 0-1 式の方法は同一反応容器中でボランの発生とハイドロボレーションを行なう“内部法”，0-2 式の方法は発生したジボランをテトラヒドロフラン溶液としてから用いる“外部法”と言われる。本研究ではより正確な取り扱いの出来る外部法を用いた。

ハイドロボレーションはほとんどのオレフィンに行なうことが出来、臭素の二重結合への付加と同程度の反応性と一般性のある反応と考えてよい。

大部分のオレフィンはトリアルキルボランを形成

するが(0-3式), 立体障害の大きなオレフィンでは二置換(0-4式), 或は一置換(0-5式)で止まる。文献⁴⁾から引用してこれらの化学量論を表1にまとめて示した。



なお二置換体, 一置換体は選択性の大きなハイドロボレーション試薬¹⁾としてさらに立体障害の少ないオレフィンと反応して混合アルキルボランを形成する(0-6式)。

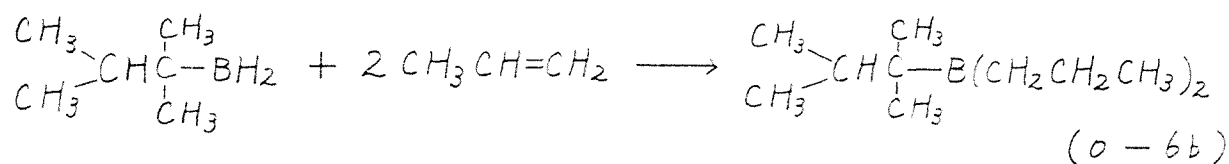
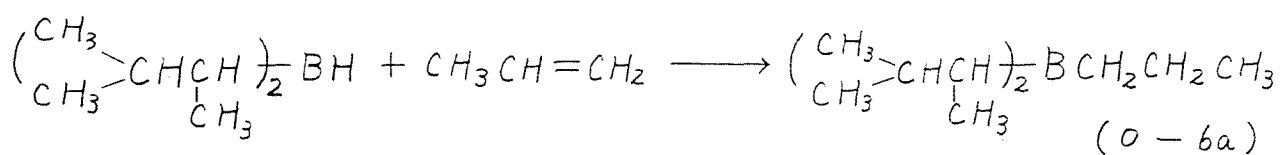
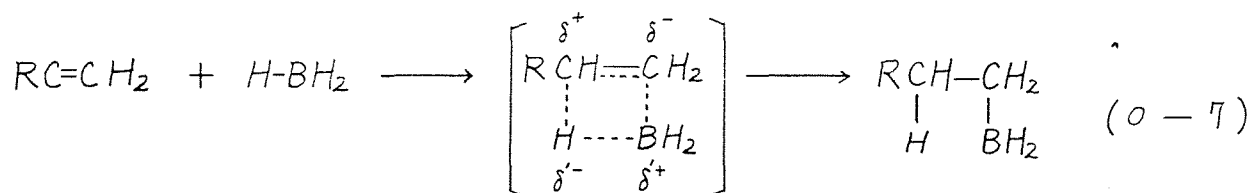


表 1 代表的オレフィンのハイドロボレーションにおける化学量論

直鎖オレフィン	環状オレフィン
$R_3B \quad RCH=CH_2$ ($R = n$ および分岐アルキル) $RR'C=CH_2$ ($R, R' = n$ および分岐アルキル) シスおよびトランス $RCH=CHR'$ ($R, R' = n$ -アルキル)	シクロペンテン シクロヘキセン (25℃でおそい) 1-メチルシクロプロペン ノルボルネン β -ピネン
$R_2BH \quad (CH_3)_2C=CHCH_3$ (\rightarrow ジシアルボラン) Si_2BH $(CH_3)_2C=CHC(CH_3)_3$ (25℃でおそい)	シクロヘキセン (0℃ではよい) (\rightarrow ジシクロヘキシルボラン) $(CH)_2BH$ 1-メチルシクロペンテン 1-メチルシクロヘキセン α -ピネン (\rightarrow ジイソピカンフェイルボラン) $IPC BH$ コレステロール
$RBH_2 \quad (CH_3)_2C=CHC(CH_3)_3$ (0℃ではよい) $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$ (\rightarrow テキシルボラン) $\text{H}-BH$ トランス $(CH_3)_3CCH=CHC(CH_3)_3$	1,2-ジメチルシクロペンテン 1,2-ジメチルシクロヘキセン

炭素二重結合に対するハイドロボレーションの特徴は $B-H$ の付加が反マルコウニコフ則で置換アルキル基の少ない方にホウ素原子が付加することである。反応機構については Brown の四中心遷移状態を経て進行するという報告¹⁰⁾ (0-7式) の他に π -コンプ

レックス中間体説¹¹⁾等が報告されているが、ともあ



れ立体障害の少ない側からの反マルコウニコフ則，シス付加反応と言うことは定説になっている。極代表的なホウ素の配向例を図1に示した。

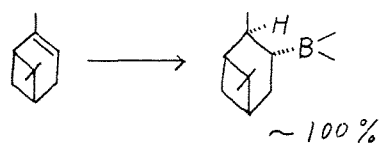
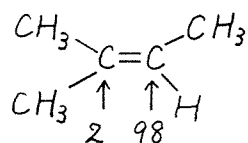
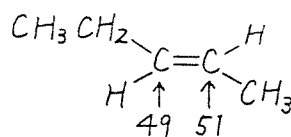
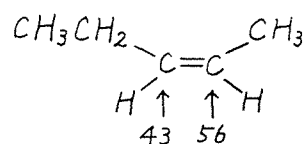
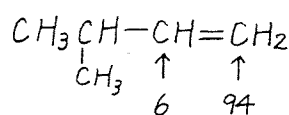
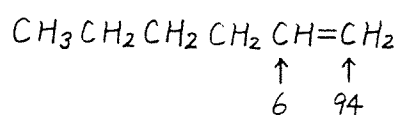


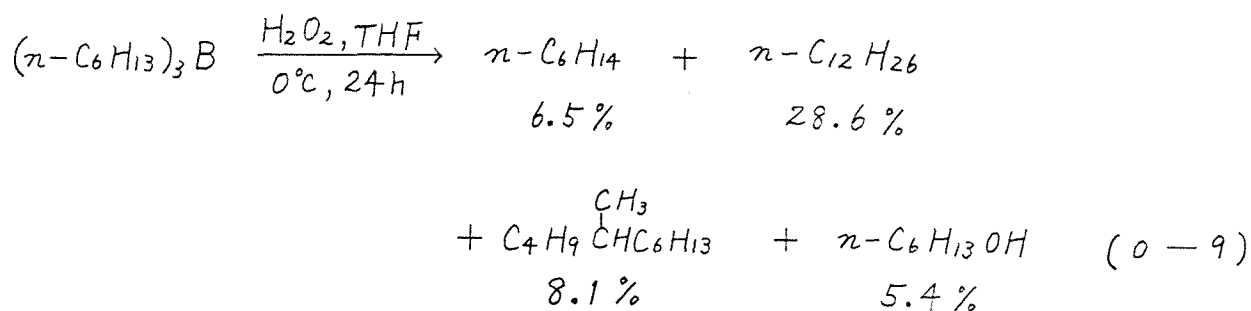
図1 ホウ素の配向性

生成オルガノボランの分析法の一つとして，これをアルカリ性過酸化水素酸化⁸⁾(この反応は立体配置保持で進行する)して定量的に得られるアルコールの分析によって行なう方法があり(0-8式)，よく



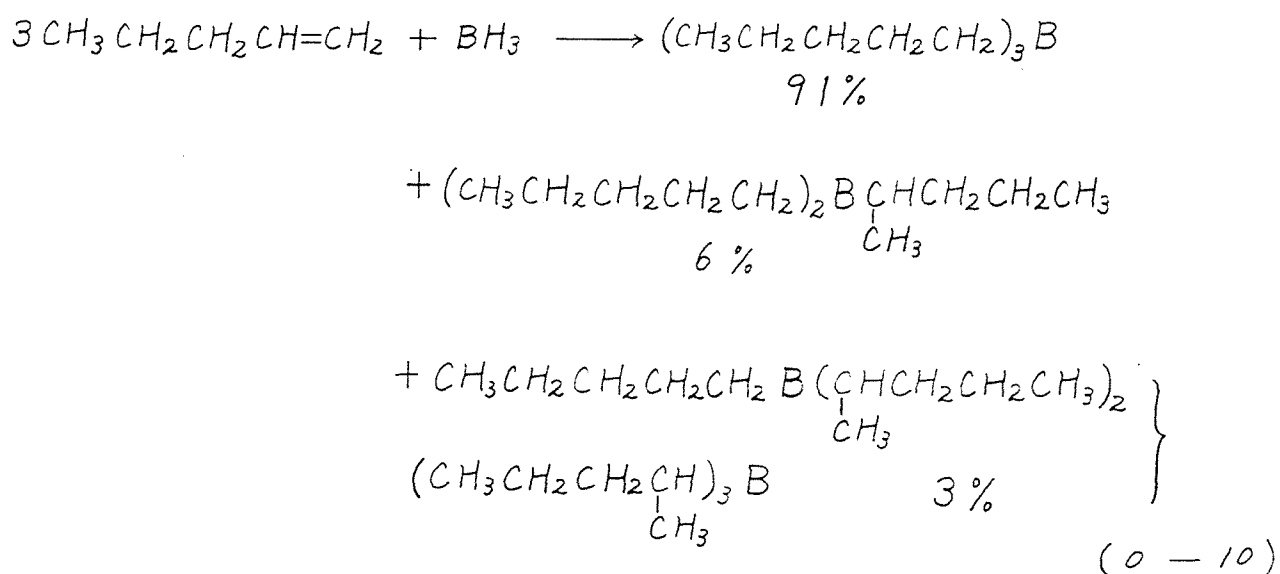
(0-8)

用いられる。この場合必ずアルカリを先に存在させておかねばいけない。順序を逆にするとアルキル基同志のカップリング生成物等が副生し値が変わって来る事を著者らは認めていたが¹²⁾、後に中性条件下での過酸化水素とトリアルキルボランの反応の報告¹³⁾がなされ(0-9式)、多少残念に思った事がある。

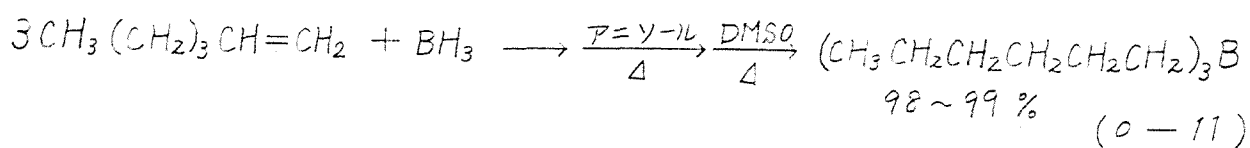


ところで、この様にしてボウ素の配向については生成アルコールの分析によって調べることが出来るが、これらがどのような組合せでトリアルキルボランを形成しているか調べることは、後述するようにアルキルボランが熱異性化するためガスクロマトグラフィー等を用いても¹⁴⁾不十分であった。しかし著者らはトリアルキルボランの極性化合物存在下での熱分解反応の詳細な検討を行ない、この分解が段

階的に起ることおよび二級のアルキル基が一級のアルキル基に優先して脱離する事を見出し、その結果これらの規則性を組み合わせるとトリ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¹⁵⁾。例えば1-ペンテンをハイドロボレーションすると次の様な組成のトリアルキルボランの混合物が生成している事が判った。

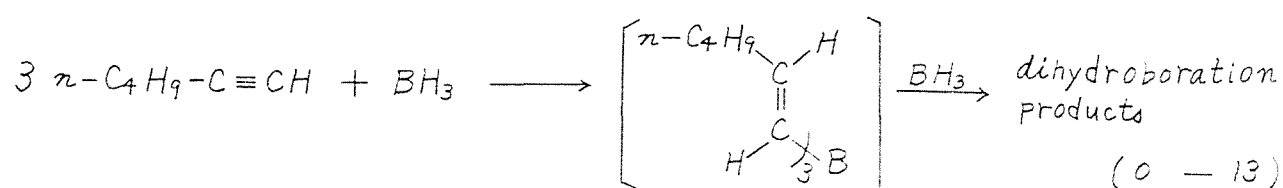
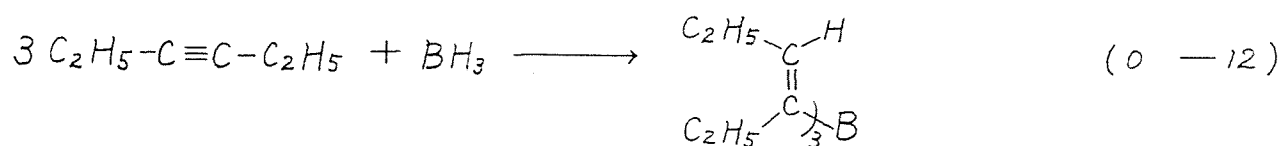


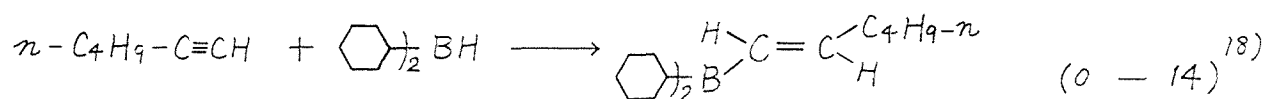
最近この様なトリアルキルボラン混合物をアニソール存在下で加熱、次に少量のジメチルスルホキシドを加えて、さらに加熱処理することによって一級のトリアルキルボランが98～99%の純度のものになることが出来た(0-11式)¹⁶⁾。第8章で述べる。



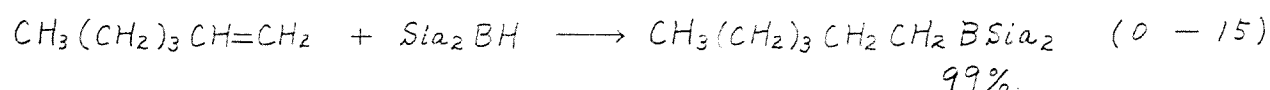
ところでジボランはニトロ化合物，スルホン，脂肪族および芳香族ハロゲン化物，チオエーテル，エーテル類に不活性であり，またエステル等も炭素—炭素二重結合に比して反応性がかなり小さい($C=C \gg$ ニトリル $>$ エポキシド $>$ エステル)。故にこれらの官能基をもつオレフィンでも炭素—炭素二重結合のみハイドロボレーションする事が出来る^{1,4)}。

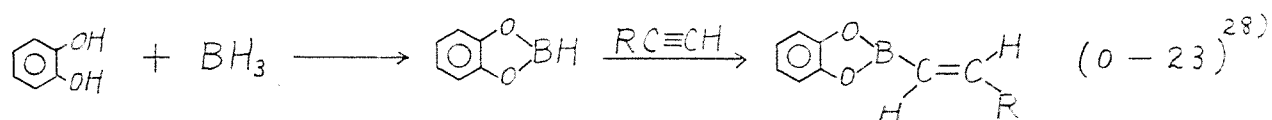
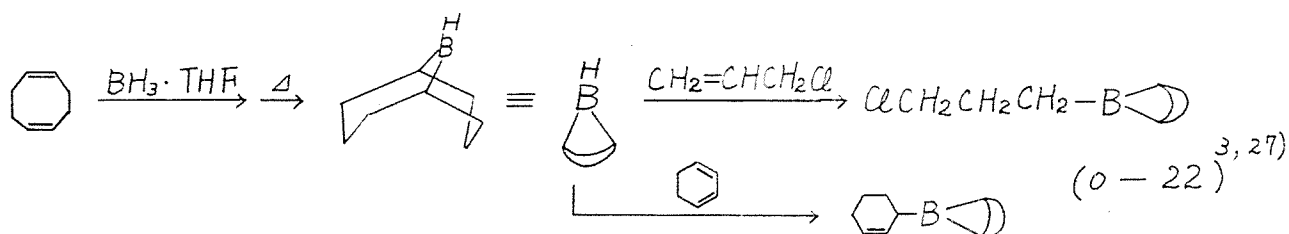
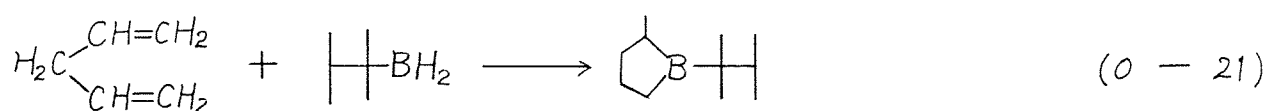
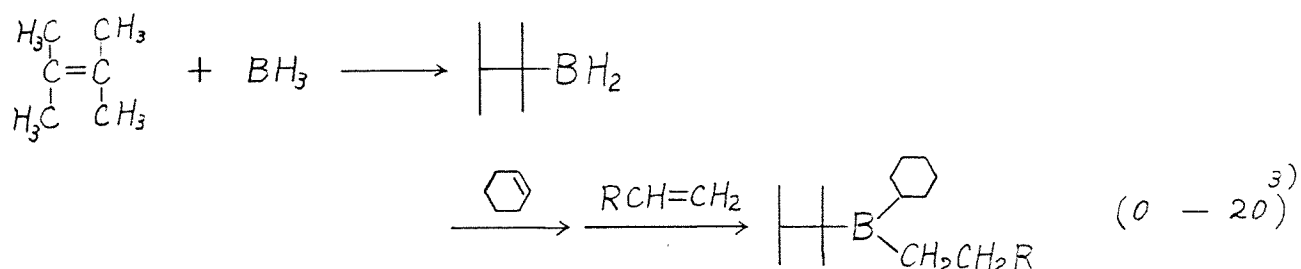
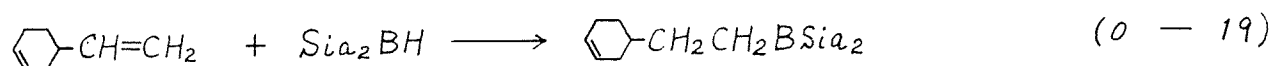
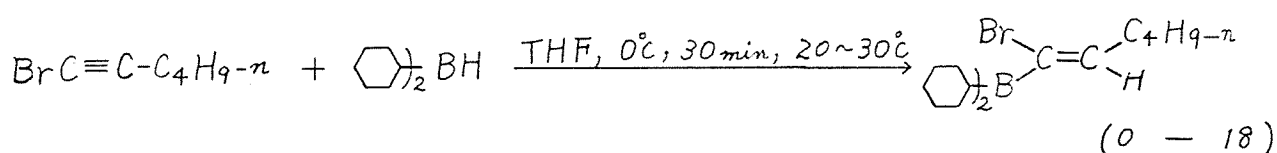
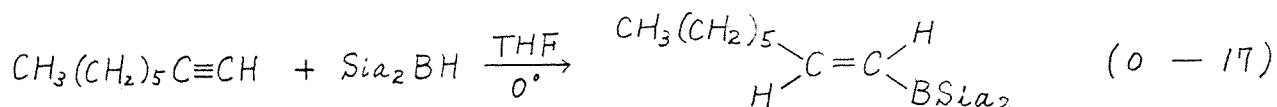
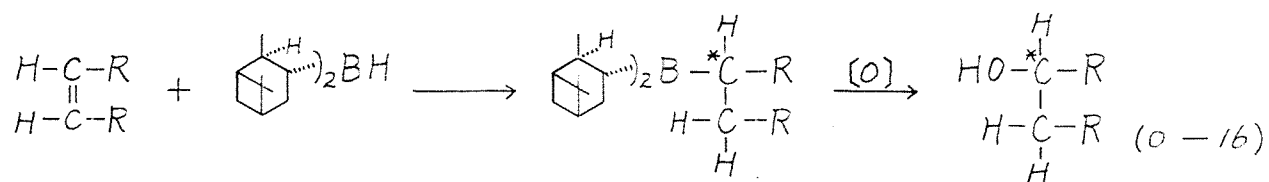
またハイドロボレーションはアセチレン類にも行なうことが出来，ビニルボランを生成するが末端アセチレンの内部アセチレンとでは違った反応傾向を示す。¹⁷⁾ すなわち内部アセチレンではモノハイドロボレーションで止めてトリビニルボランにすることが出来るが(0—12式)，末端アセチレンではビニル基がさらにハイドロボレーション(ジハイドロボレーション)されてしまうので(0—13式)，表1に挙げたような R_2BH ，或は RBH_2 を用いて行なわなければならない(0—14式)¹⁾。



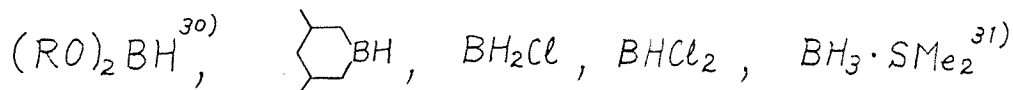


このようなホウ素誘導体を用いてのハイドロボレーシヨンについての研究は Brown, Zweifel および Negishi らを中心に行なわれ、上述したボラン (BH_3) による場合の問題点等について幾つかの解決がなされた。詳細については省略するが主なものとして、ジシアミルボランを用いる選択的ハイドロボレーシヨン^{1, 19)} (0-15式), ジイソピノカンフェイルボランを用いる不斉ハイドロボレーシヨン^{20, 21)} (0-16式), 前述したジアルキルボランを用いるアセチレン類のハイドロボレーシヨン^{1, 17, 18, 22)} (0-14, 17, 18式), ジシアミルボランを用いるジエン²³⁾ アレン²⁴⁾ のハイドロボレーシヨン (0-19式), テキシルボラン²⁵⁾ を用いるジエンの環化ハイドロボレーシヨン²⁶⁾ (0-20, 21式), 9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン (9-BBN)²⁷⁾ およびカテコールボラン²⁸⁾ を用いるハイドロボレーシヨン (0-22, 23式) が挙げられ、それぞれ特徴あるハイドロボレーシヨンが行なわれる。

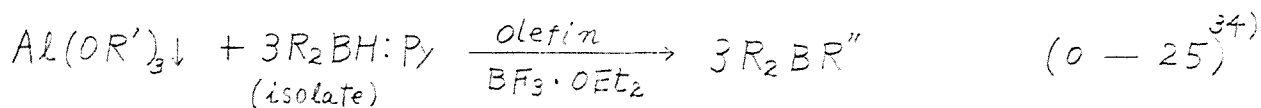
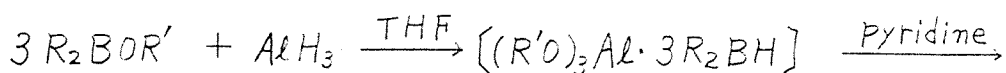
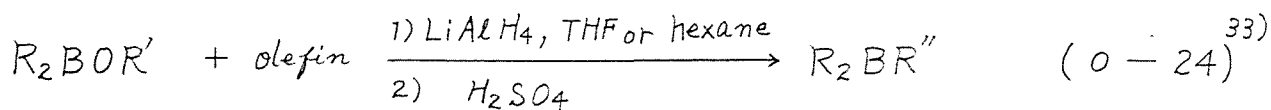
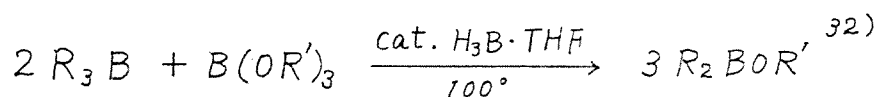




その他, 次のような試剤も有用であり, それぞれの特徴を活かして最近よく用いられている。^{3,29)}

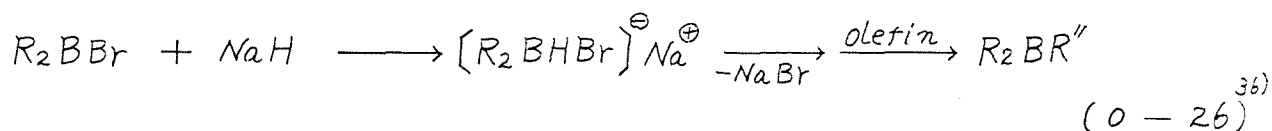
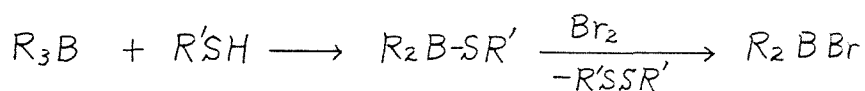


以上の様にしてオルガノボランが合成されるが, 最も一般的なボラン (BH_3) によるハイドロボレーション法では通常トリアルキルボランのアルキル基は同一である。しかしオルガノボランの有機合成への利用に伴ない, アルキル基が異なる混合アルキルボラン合成の必要性が出て来ている。⁴⁾ まず R_2BH や RBH_2 を用いる方法 (0-6 式) があるが表 1 に挙げた様なオレフィンに限定され一般的でない。このため次式に示す様な方法が良く使用されている (0-24, 25 式)。



カテコールボランを用いて 0-25 式と同様に反応させ RBR_2'' を得ることも出来る。³⁵⁾

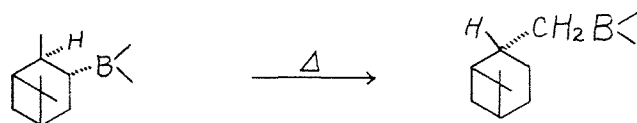
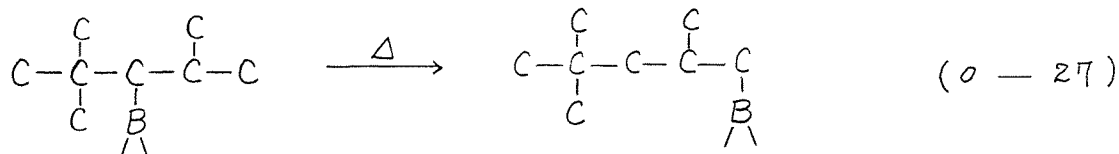
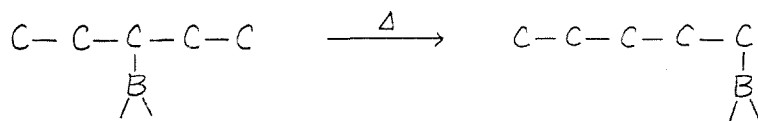
また最近、次の様な合成法も報告されている (0-26 式)。



しかしながらこれらの方法 (0-24, 25, 26 式) もまだ簡便さが多少不足の感じがする。ジボランでのハイドロボレーショに近い程度の簡単な方法の出現が期待される。

さてこの様にして合成されたオルガノボランは種々の興味ある特性をもつが、なかでも容易に加熱異性化が起こるという点が非常に優れた特性となる。すなわちトリアルキルボランを 100℃ 以上で加熱すると異性化が起こることが Hennion³⁷⁾ によって最初に報告された。その後 Brown³⁸⁾ が組織的な研究を行った¹⁾ (0-27 式)。

この異性化は触媒量の $>B-H$ の存在でよく進行するが、³⁸⁾ 著者らは異性化溶媒としてアニソールが優れていることを見い出している。³⁹⁾



また異性化の機構について Brown らの解離再結合機構³⁸⁾がある他、二・三提出されているが、^{37, 40)}いずれにしてもオルガノボランを加熱異性化すると、立体障害が小さく熱力学的に安定な末端炭素にホウ素が移動する。さらには他のオレフィンの存在によりアルキル基を交換することが出来、結局熱力学的に安定な内部オレフィンから不安定なα-オレフィンを得る有用な方法となる⁹⁾。またこの他オルガノボランの加熱下での挙動については環化反応等が Köster によってよく研究され、まとめられている。⁴¹⁾

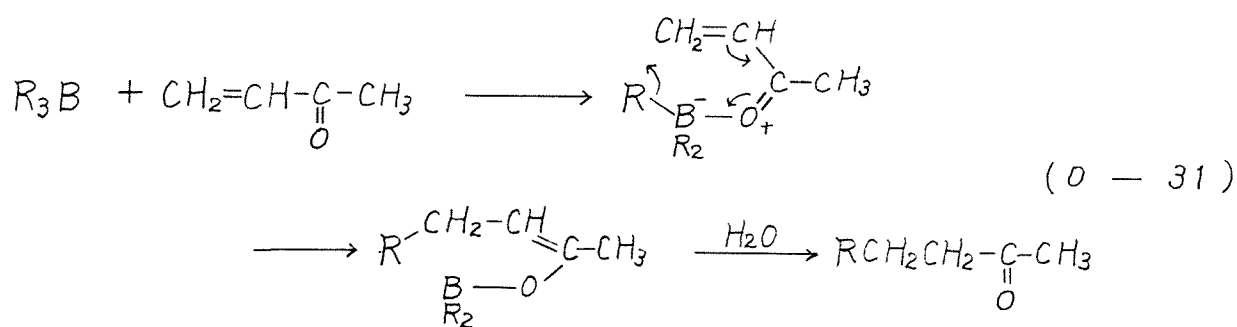
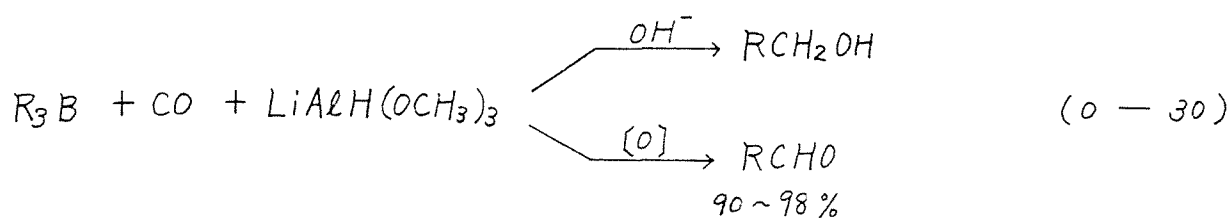
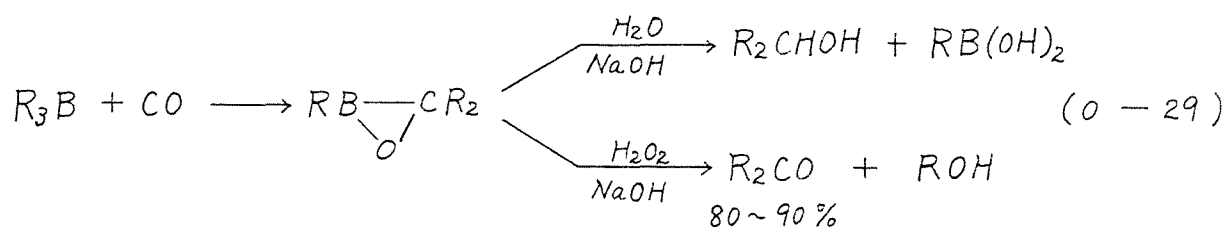
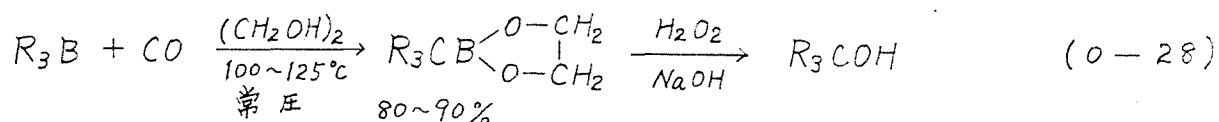
なお有機ホウ素化合物の化学的性質²⁾、および物理的性質 (NMR, IR, UV, Mass 等) については成書および総説⁴⁾にまとめられているが、B—C 結合の長さは C—C 結合に近く、また炭素とホウ素の電気陰

性度の差が小さい，ルイス酸としての性質がある，水，アルコール，無機酸に安定で他の有機金属化合物に比して化学的に不活性であるが酸素には非常に活性がある等の特異性がある。これらの特異性を利用して種々の有機合成反応が行なわれる様になった。

0.3 オルガノボランを用いる有機合成反応について

この分野の初期の研究の中ではアルカリ性過酸化水素酸化によるアルコール合成⁸⁾が最も重要で利用価値が高いが，他にカルボン酸によるプロトネーション⁴²⁾，アルカリ性硝酸銀によるアルキル基の二量化⁴³⁾，キノンとの反応⁴⁴⁾，イソニトリルとの反応⁴⁵⁾等の研究があった。その後の研究では何と言っても1967年のBrownらの一酸化炭素との反応⁴⁶⁾によるカルボニル化反応(0-28, 29, 30式)，同じく1967年の鈴木らの α, β -不飽和カルボニル化合物に対する1,4-付加反応^{9, 47)}(0-31式)の研究が特筆される。すなわち前者はオルガノボランの利用という点で，また後者はアルキル化剤としての有機合成への利用の先鞭をつけたという点でこの分野への貢献が非常に

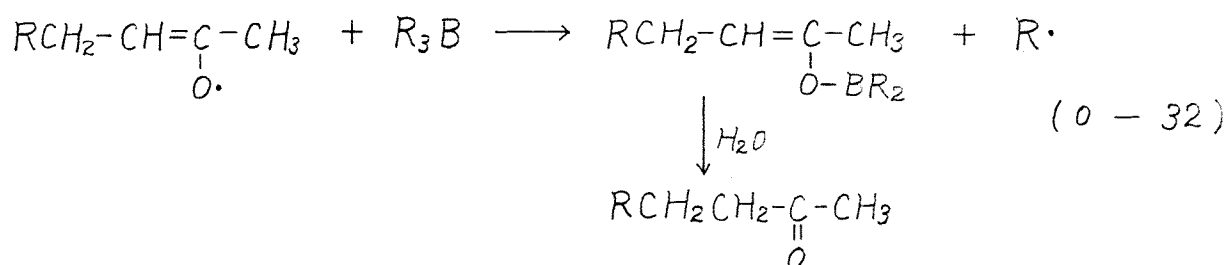
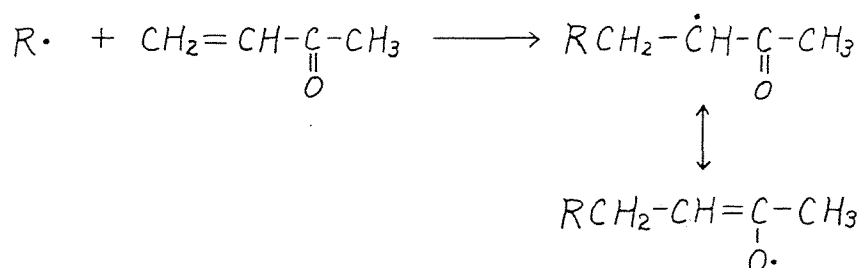
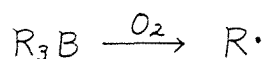
大きい。



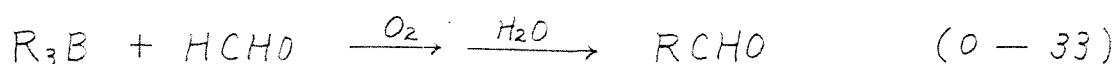
一酸化炭素との反応はその後アンネレーションに利用⁴⁸⁾される等発展したが省略する。

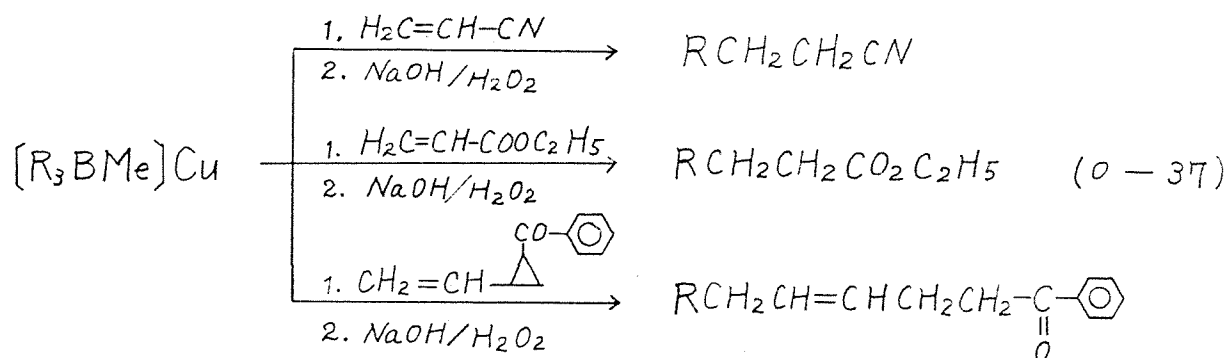
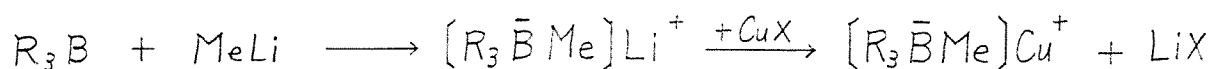
α, β -不飽和カルボニル化合物との反応はその後 Brownら⁴⁹⁾によっても研究されたが、鈴木らは最初推定していた配位機構(0-31式)ではなくラジカル

連鎖機構⁵⁰⁾で反応が進行し(0-32式), また酸素の添加により収率がさらに向上する事を明らかにした⁵¹⁾。著者も一時この研究⁵²⁾に携わり, Fenton試薬の添加もさらに良い効果をもたらす事を認め^{9, 53)}た。



この酸素を反応系に導入する方法はその後 α, β -不飽和エポキシドとの反応⁵⁴⁾, ホルムアルデヒドとの反応によるオキシメチル化反応⁵⁵⁾(0-33式)等に応用されるなどオルガノボランをラジカル源として用いる合成反応において盛んに用いられるようになった。^{2, 5, 56)}



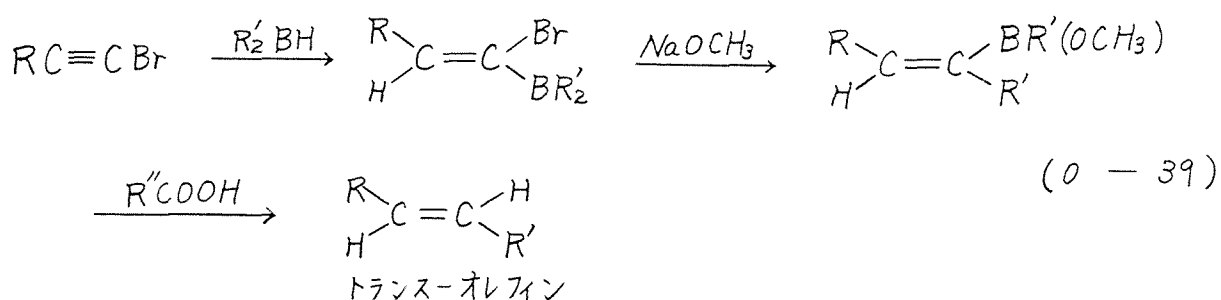
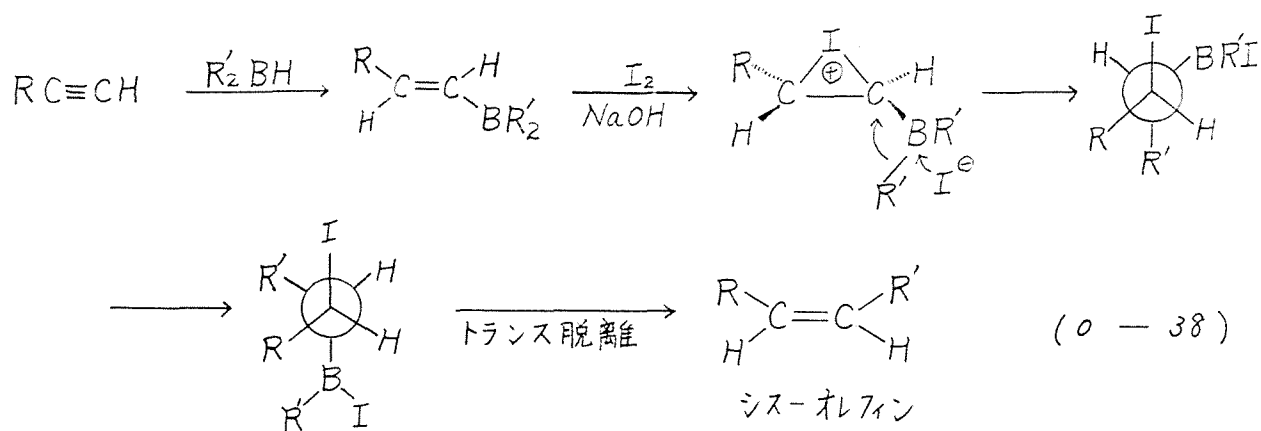


これらの応用例，類似反応，又これら以外のオルガノボランのアルキル基を利用する有用な合成反応についての興味深い研究が多数報告されているが，成書²⁾，最近の総説^{5, 61)}にまとめて紹介されているので省略したい。

0. 4 ビニルボランを利用する有機合成について

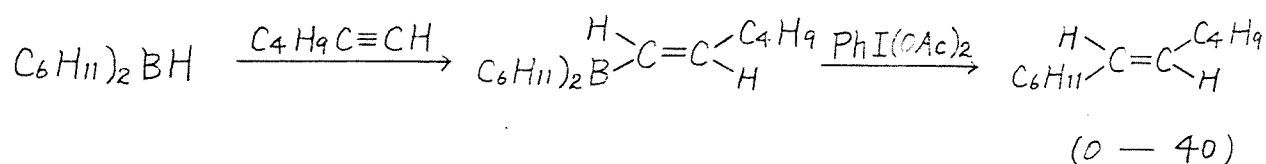
前述(0. 3)の分野と少しタイプの違っているのがこのビニルボランを用いた分子内転位反応であり，G. Zweifelら⁶²⁾を中心に研究され，興味ある合成法となっている(0-38, 39式)。

ところでこの反応ではアルキル基 R' に制限がある(0. 2)ので Negishi はテキシルボランを用いて 0-

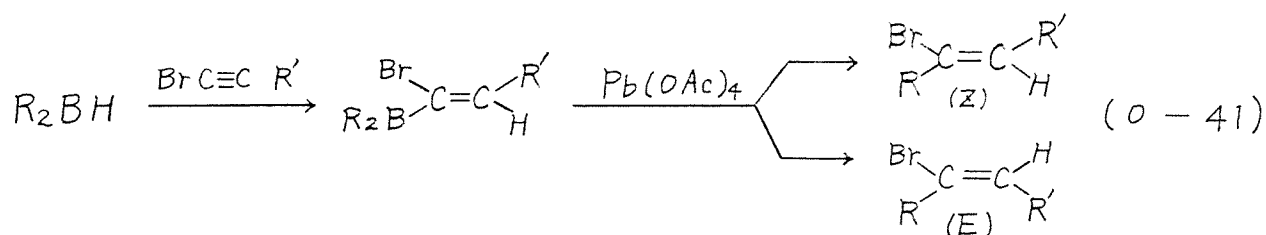


39式の一般性を増す報告をしている。^{63a)} またこの
 Zweifel法の応用も活発に行なわれ、Zweifelらのシス、
 トランス-共役ジエン、⁶⁴⁾ シス、シス-共役ジエン、⁶⁵⁾
 アルキリデンシクロアルカン類、⁶⁶⁾ アリル化合物、⁶⁷⁾
 α-ケトエーテルおよびシス-アリルエーテル類⁶⁸⁾の
 合成、Negishiらのトランス、トランス-共役ジエン
 およびトランス、シス-共役ジエン、⁶⁹⁾ β-ヒドロキ
 シカルボン酸およびトランスならびにシスのα,β-
 不飽和カルボン酸エステル⁷⁰⁾の合成、Coreyらのプロ
 スタノイド合成、⁷¹⁾ Pelterらのアリルアミド合成⁷²⁾等
 が報告されている。

著者⁷³⁾はこのビニルボランの分子内転位がフェニルヨードソアセテート或は酢酸鉛のようなほとんど中性に近い酸化剤によっても起こり、トランス-オレフィンが生成することを見い出した(0-40式)。



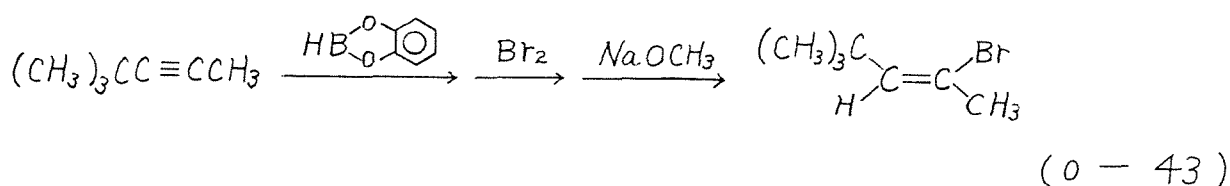
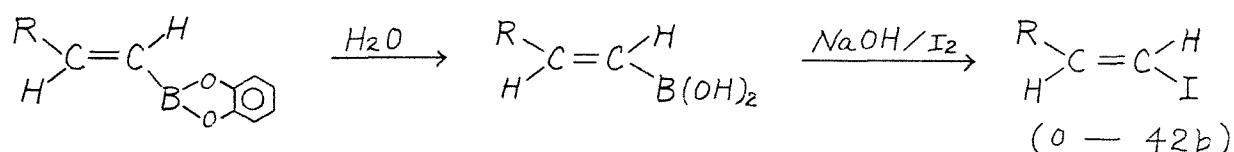
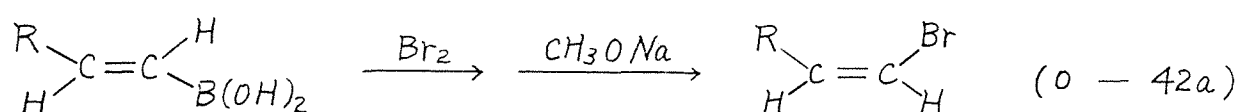
さらにこれを応用してEおよびZのエニルブロミドおよびクロリド⁷³⁾の便利な合成法とすることが出来た(0-41式)。



なお山本ら^{63b)}も酢酸パラジウムを用いて、トランス-オレフィンが生成することを報告しているが、このようなエニルハライドへの応用は行なっていない。

Brownらは内部アセチレンをハイドロボレーションしてからさらにブロミネーションしてビニルブロミド(或はアイオダイド)、およびエニルブロミド

を得ているが (0-42, 43式)⁷⁴⁾、この反応では対称アセチレンが、又は立体的にかなり片寄りのある内部アセチレンに限定される。また一般的にみてもエニルハライドを得る有効な合成法がないと思われるので、著者の方法は特に任意性の面で優れた方法であると考えている。これについては第7章で述べる。

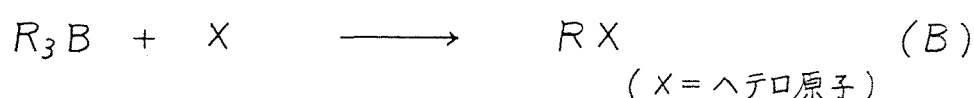
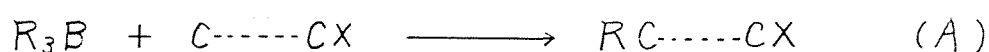


前述 (0.3) したが、最近オルガノボランと金属アセチリドから得られるトリアルキルアルキニルボレート⁷⁵⁾を用いて、例えば宮浦ら⁵⁹⁾の内部アセチレン合成 (0-36式)、オレフィン合成⁷⁶⁾等、また

トリアルキルビニルボレートとメチルトリアルキルホウ酸銅(I)を用いての同じく宮浦らのオレフィン合成⁷⁷⁾等, さらに類似反応, 応用例等興味ある報告がなされ, ある面で Zweifel 法に代る良い合成法として注目されるが, これらについては最近の総説⁷⁸⁾にまとめられているので省略する。

0. 5 オルガノボランの官能基変換について

最初にも述べたが, オルガノボラン(主として R_3B)を用いての官能基をもった有機化合物への変換反応は次式の様な二つのタイプに大別される。⁷⁹⁾ 前者(A



式)の大半は前述(0. 3)のオルガノボランをアルキル化剤として用いた場合の中に含まれる。ここでは本研究の主題“ไฮโดรボレーション

を利用するオレフィンへの官能基導入”に直接関係する後者(B式)について主に触れておきたい。なおA式の反応のうち, 極簡単な化合物を用

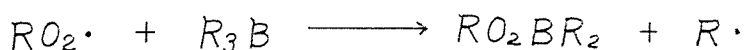
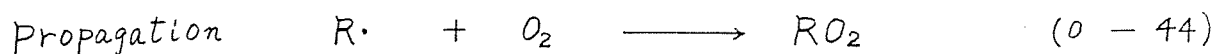
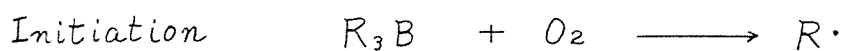
いた変換反応は参考のため挙げておいた。なおB形式の反応についても総説が最近出されている。⁷⁹⁾

通常、オレフィン二重結合への付加反応はマルコウニコフ則に従う場合が多いがB-H結合の付加はこれと反対であり、また定量的に反応するので、B式の反応によって結局オレフィンへ反マルコウニコフ則で官能基を導入することが出来る事になる。著者は主としてこの点に着目し、高酸化状態にある金属塩の金属の酸化還元と配位子移動を主に利用して、このB形式の反応を行なうと言う研究を進めた訳である。

まず最初に酸素との結合についてであるが、最も代表的且つ重要な反応は良く知られているアルカリ性過酸化水素酸化による定量的アルコール生成反応(0-8式)^{3,8)}である。なおこの反応は立体配置保持で進行することが判っている。⁸⁰⁾ 中性条件下では前述したように(0.2)二量化反応も起こる。

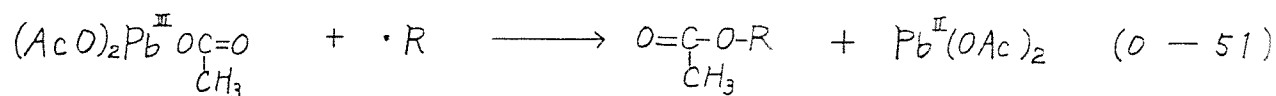
またオルガノボランは酸素分子に対して非常に活性であり、Mirvis⁸¹⁾をはじめ幾つか詳細な研究がなされた。このオルガノボランの自動酸化についてはDavies⁸²⁾のラジカル連鎖機構(0-44式)が提唱されている。なおこの自動酸化により生成するアルキルボロン過酸化物がビニル重合触媒になる事が知

られ、⁸³⁾利用されている。また合成的には Brown ら



のアルコール合成⁸⁵⁾(0-46式), アルキル過酸化水素合成⁸⁶⁾(0-48式)への利用が報告されている。

その他にアミンノキシド酸化⁸⁷⁾によってもアルコールに導く事が出来る(0-47式)。またクロム酸化によってケトン合成する事が出来る⁸⁸⁾(0-49式)。最近著者⁹⁰⁾は四酢酸鉛あるいはフェニルヨードソアセテートとの反応で一級および二級の酢酸アルキルエステルが合成される事を報告した(0-51式)。

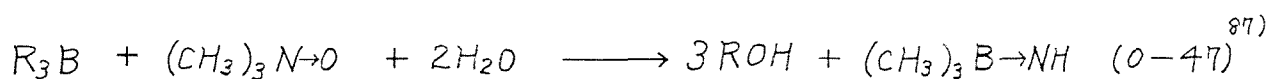
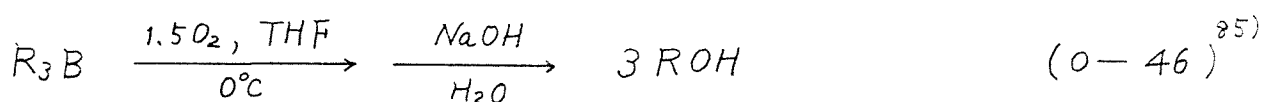
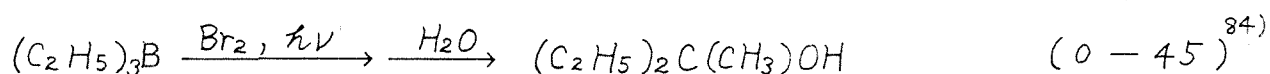
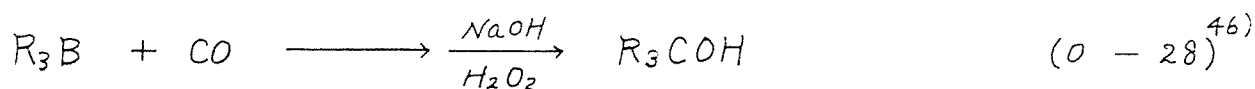
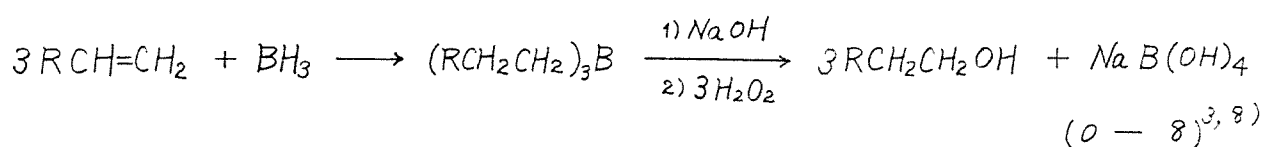


ところで類以反応として、一級のトリアルキルボランとカルボン酸第二水銀とヨードの反応により、アルキル水銀化合物、次にヨフ化アルキルを経て一級

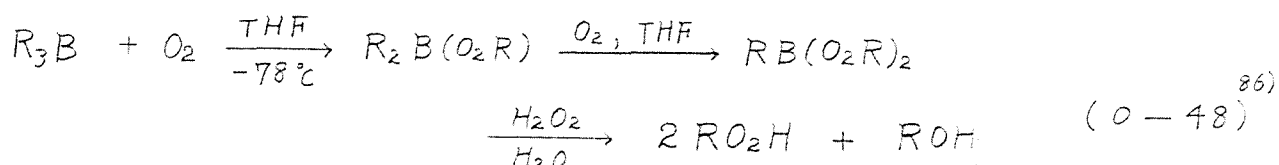
のカルボン酸エステルを得ると言う Larock の報告⁹¹⁾がある (O-52 式)。これらについては第 6 章で述べる。また電極反応によってエステルおよびエーテルを得ると言う鈴木らの報告⁹²⁾もある (O-53, 54 式)。以下に関連した反応も含め、まとめて列記した。

O との 結 合

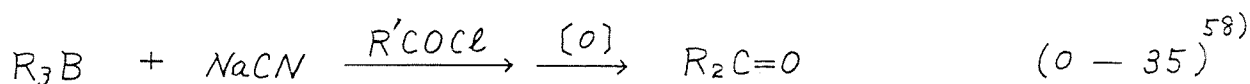
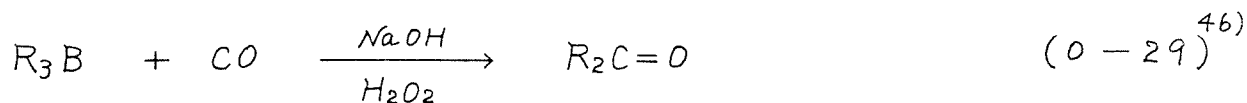
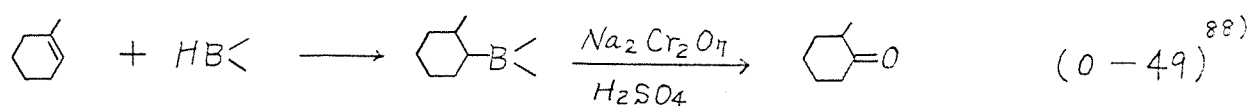
[アル コ ー ル]



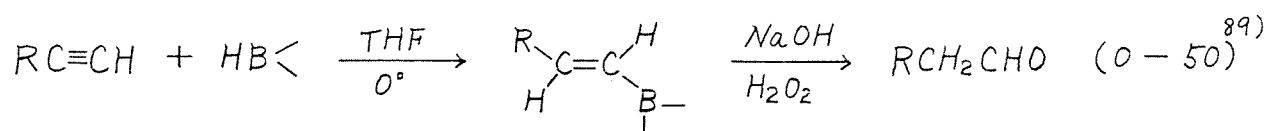
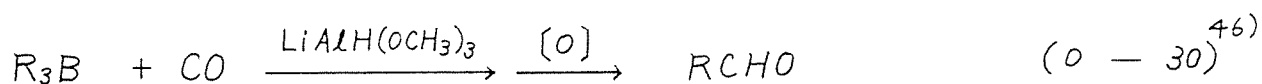
[アル キ ル 過 酸 化 水 素]



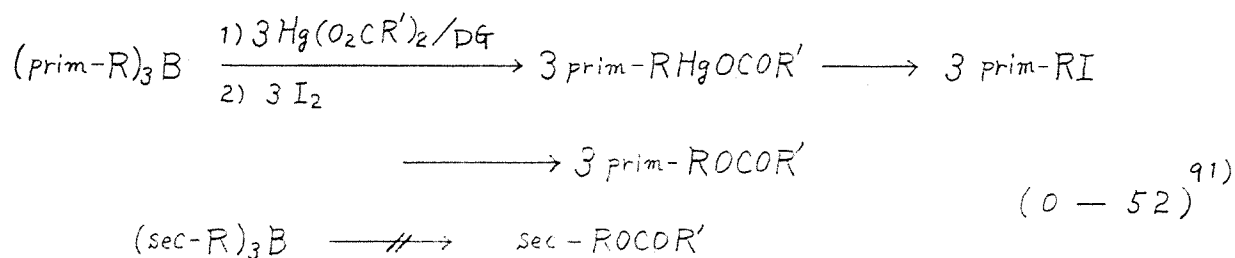
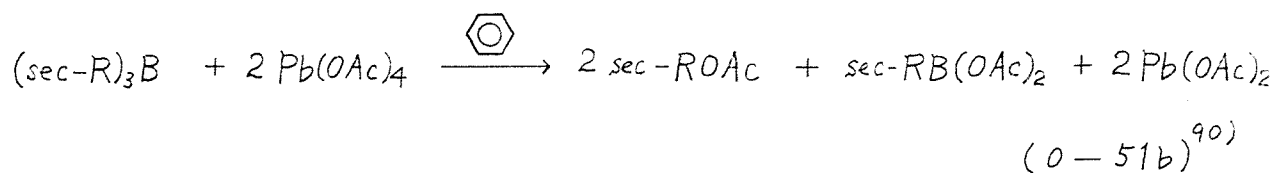
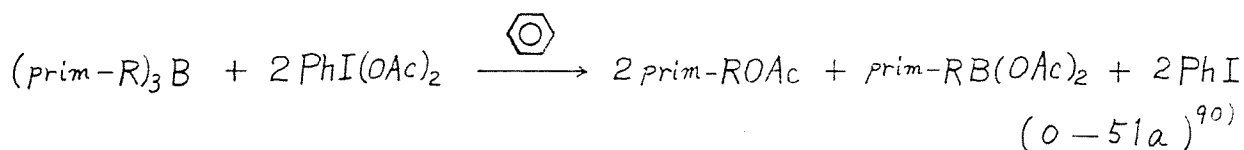
〔ケトン〕

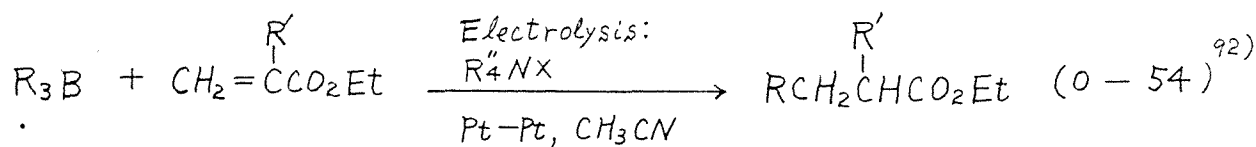
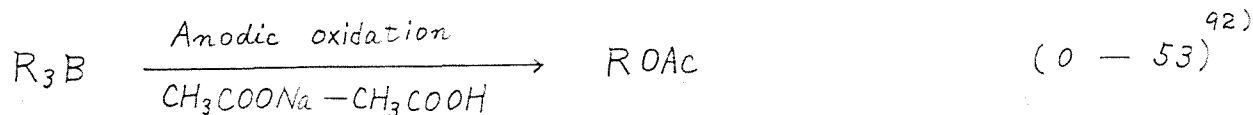


〔アルデヒド〕

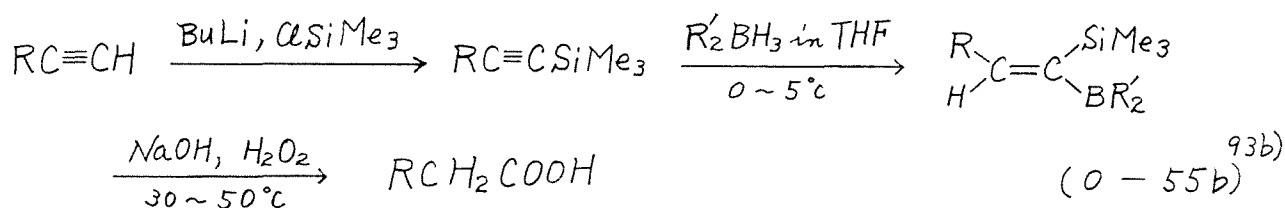
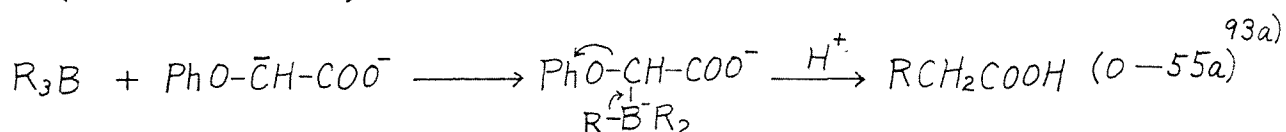


〔エステル〕

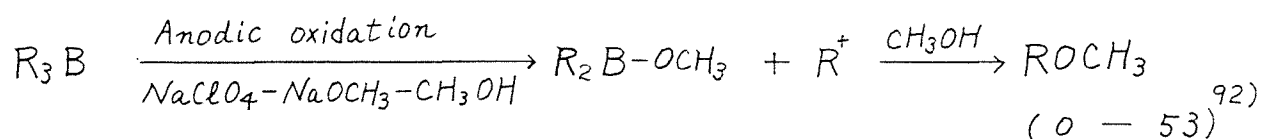




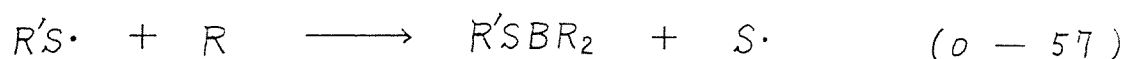
[カルボン酸]



[エーテル]



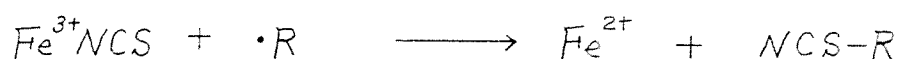
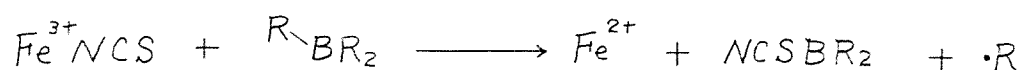
次に酸素と同族の硫黄と結合させる方法についてであるが、研究例はあまり多くない。始めMikhailov⁹⁴⁾がトリアルキルボランと硫黄の反応でチオエステルが得られることを見い出しているが(0-56式), 合成的にはジスルフィドと反応させて非対称のスルフィドを得るBrown⁹⁵⁾の報告がある(0-57式)。



この反応は酸素の添加，又は光照射によって進行し，ラジカル連鎖機構で進行すると考えられている。

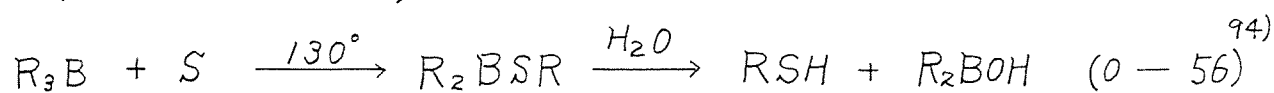
また大串ら⁹⁶⁾は R_3B と単体硫黄を加熱すると対称ジスルフィドが生成する事を報告している(0-58式)。

一方著者⁹⁷⁾はチオシア酸第二鉄と R_3B を THF-水溶液中で反応させると次の様な鉄の酸化還元によるラジカル反応が起こって，対応するチオシアン酸アルキルが容易に好収率で得られる事を見出した(0-59式)。本反応はオレフィンへの反マルコウニコフ則チオシアネーションと言う特長をもつ他に立体障害のかなり大きなオレフィンのチオシアネーションにも有効であり，優れた合成法になると考えられる。これについては第2章で述べる。

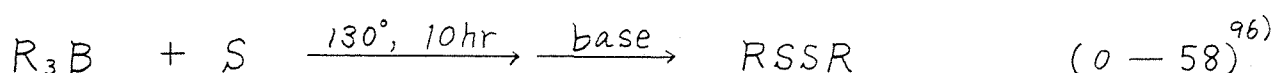
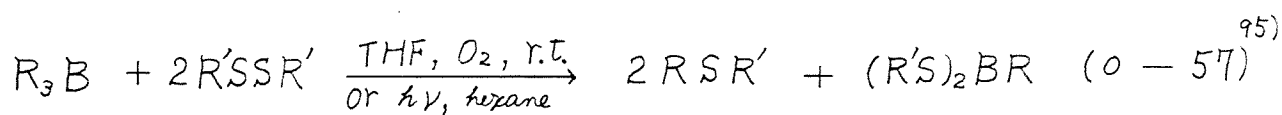


S との結合

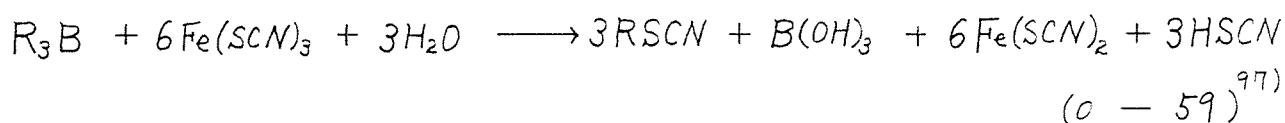
[メルカプタン]



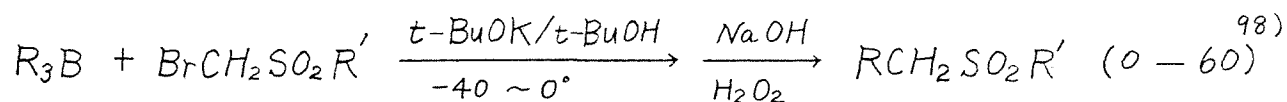
[スルフィド, ジスルフィド]



[チオシアナート]



[スルホン]



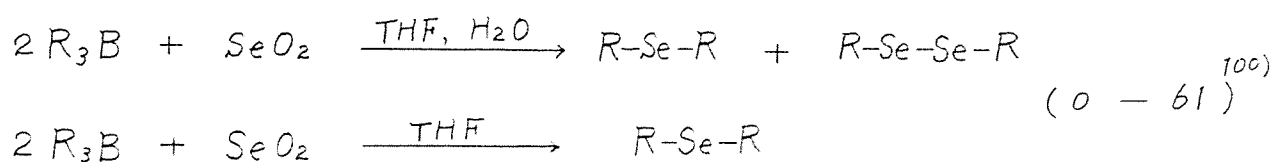
最近, 硫黄の同族であるセレンおよび有機セレン化合物を用いる有機合成反応がその特徴的反應挙動の面から注目されて来ているが⁹⁹⁾, これまでオルガノボランから有機セレン化合物へ導く研究例はなかった。著者ら¹⁰⁰⁾はオルガノボランに酸化剤として知られている二酸化セレンの水溶液(亜セレン酸)を反応させる事により, アルキルセレニドとアルキ

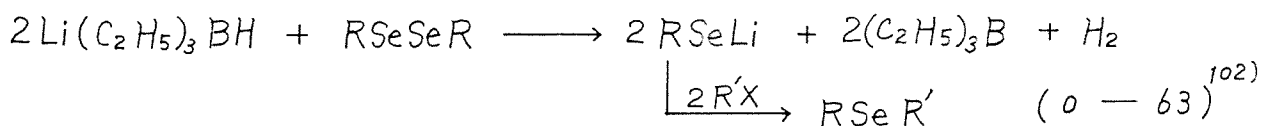
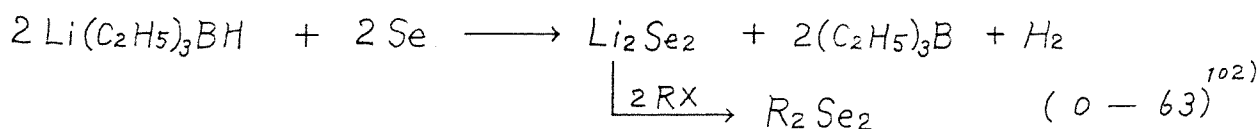
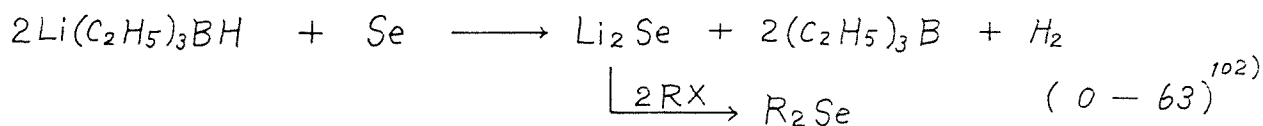
ルジセレニド，また二酸化セレンの THF 懸濁液を反応させるとアルキルセレニドのみが得られる事を見出した (0-61 式)。これについては第 4 章で述べる。またこの反応はグリニャール試薬，およびアルキルリチウムにも応用出来る事が判った¹⁰¹⁾ (0-62 式)。これについては第 5 章で述べる。なお極最近トリエチルボランを間接的に用いたアルキルセレニド，ジセレニドの合成法が報告された¹⁰²⁾ (0-63 式)。

また著者¹⁰³⁾はチオシアン酸の場合 (0-59 式) と殆ど同様の反応方法をセレンシアン酸にも適用出来る事を認めた (0-64 式)。この反応もオレフィンに反マルコウニコフ則でセレンシアンを導入するという特長に加え，他の合成法では報告例のない二級および三級のセレンシアン酸アルキル合成の方法として優れたもの考えている。これについては第 3 章で述べる。

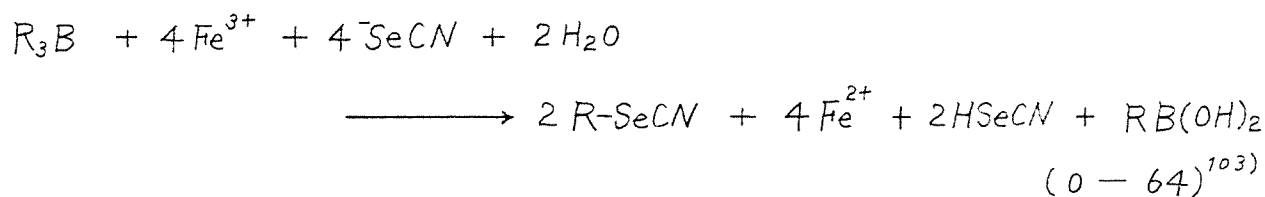
Se との結合

〔セレニド，ジセレニド〕





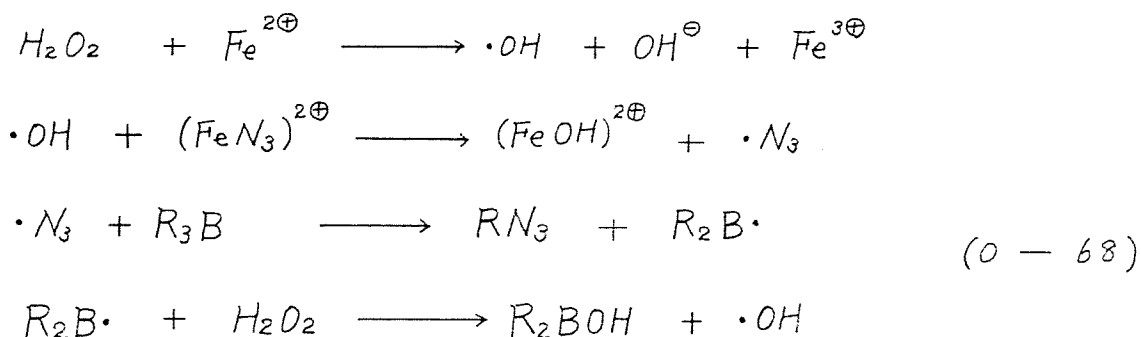
[セレンシアナート]



次に 窒素との結合 についてであるが、これについてもそれ程多くの研究例はないが、Brown ら¹⁰⁴⁾ をはじめとする一連のアミノ化反応がまず挙げられる。それによると塩化アミン或はヒドロキシルアミン—オースルホン酸と反応させると容易に第一アミンが得られる(0-65式)。また Davies ら¹⁰⁵⁾ はガルビノキシル等のラジカル捕捉剤存在下での *N*-塩化ジメチ

ルアミンとのイオン反応によって第三アミンを良い収率で得た(0-66式)。さらに鈴木ら¹⁰⁶⁾はアルキルアジドを反応させる事により, 一般に選択的合成の難しい第二アミンが容易に合成される事を報告している(0-67式)。

一方, 著者は前述のチオシアン酸第二鉄との反応と同様に, 第二鉄イオンの存在下でアジ化アルカリとオルガノボランを反応させたならばアルキル基に窒素を結合させることが出来, アルキルアジドが生成するはずであると考え実験したが期待した反応は起こらなかった。その後, 鈴木ら¹⁰⁷⁾によって, この系に過酸化水素を添加すると期待のアルキルアジドが得られる事が見い出された(0-68式)。

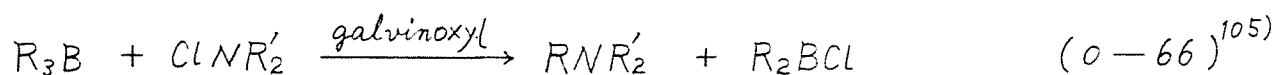
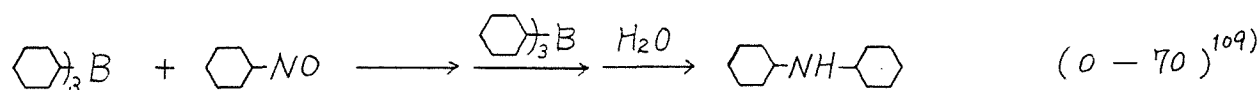
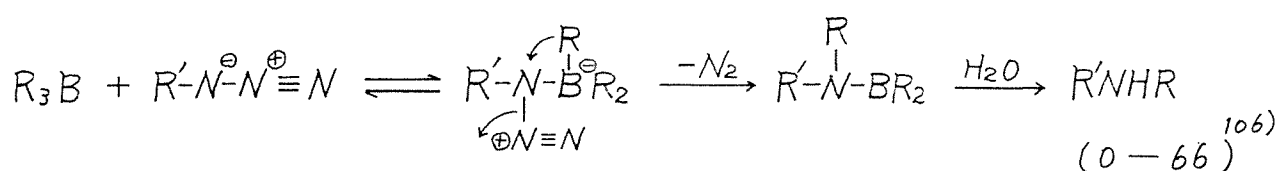
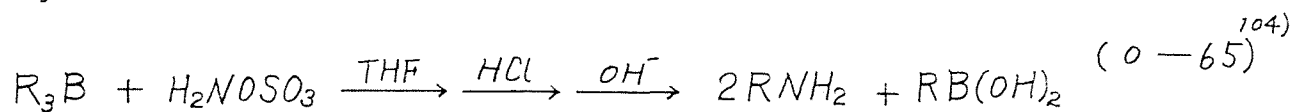
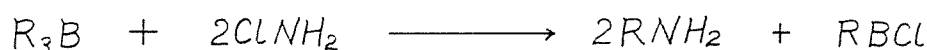


この他, 塩化ニトロシルおよび硫酸ニトロシルとの反応によるε-カプロラクタムの生成(0-69式)¹⁰⁸⁾, ニトロソ化合物との反応によるジシクロヘキシルアミンの生成(0-70式)¹⁰⁹⁾, 酸化窒素との反応¹¹⁰⁾等が

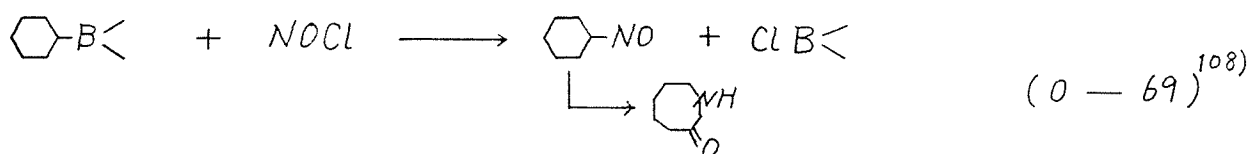
報告されている。

Nとの結合

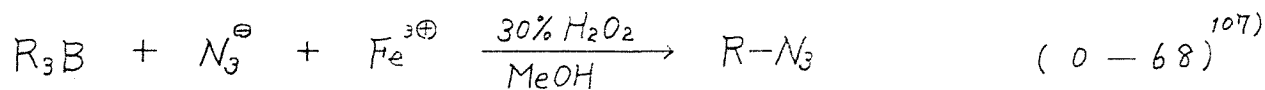
[アミン]



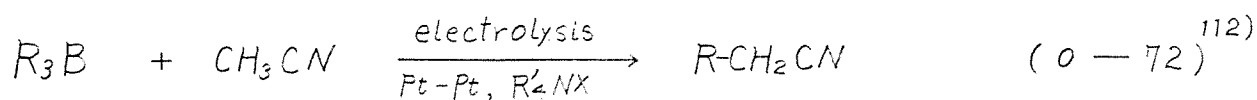
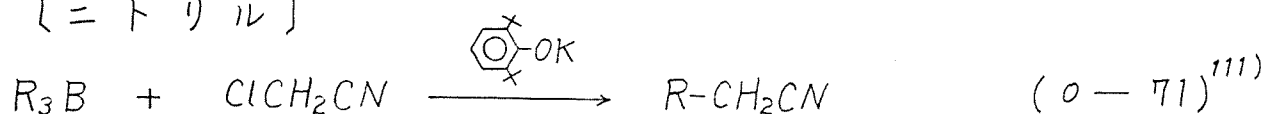
[アミド]

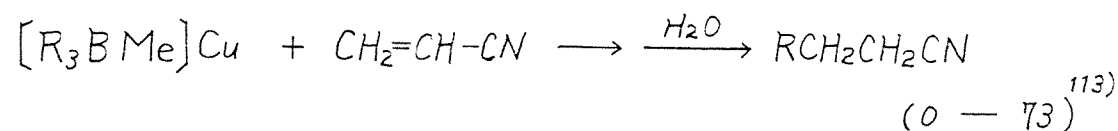
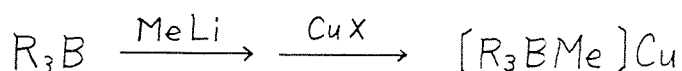


[アルキルアジド]

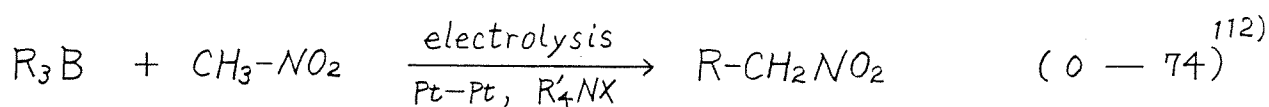


[ニトリル]

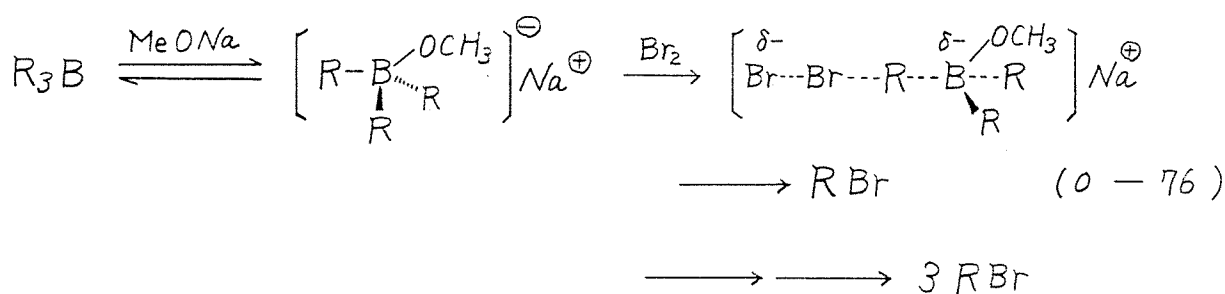




[ニトロアルカン]

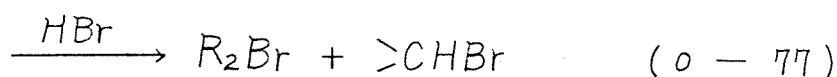
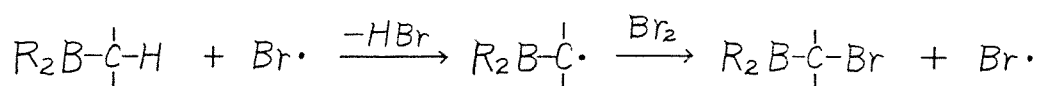


次に ハロゲンとの結合 についてであるが、かなり以前から臭素¹¹⁴⁾ やヨウ素¹¹⁵⁾ と反応してハロゲン化物が生成する事は知られていたが、その後 Brown らはこの系に塩基を存在させる事により好収率で対応するヨウ化アルキル (0-75式)¹¹⁶⁾、臭化アルキル (0-76式)¹¹⁷⁾ が得られる事を見い出した。この反応は次の様なイオン反応機構で進行するとされている (0-76式)。これに対してジクロルメタン中での臭素と

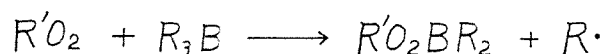
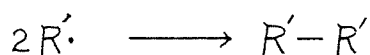
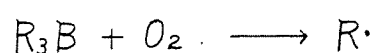


の暗反応 (0-77式)¹¹⁴⁾、酸素存在下のヨウ化アリルやヨウ化ベンジルによるヨウ化アルキルの生成反応

(0-78 式)¹¹⁵⁾ はラジカル反応機構で進行するとされている。なおこの反応は光照射で促進され、さらに

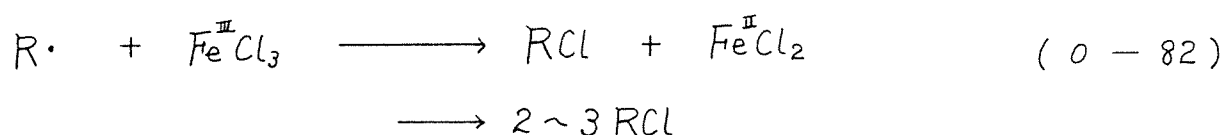
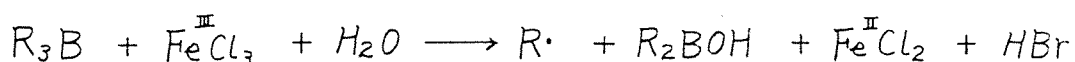


水の存在で転位反応が起こり、前記したように第三アルコールに導かれる(0-45 式)⁸⁴⁾。この反応はアルカリ性に出来ないオルガノボランの場合に用いられる。



一方、塩素の場合この様な反応は報告されていないが、以前に *N*-塩化ジアルキルアミンとの反応で塩化アルキルの生成する事が報告されていた(0-79 式)^{118a)}。その後 Lane¹¹⁹⁾ は塩化第二銅や臭化第二銅との反応で塩化アルキルおよび臭化アルキルが生成する事を報告した(0-80, 81 式)。同時期に著者ら¹²⁰⁾ も塩化第二鉄、塩化第二銅および臭化第二銅水溶液との反応を研究していたが、Lane よりもずっと

好収率で対応する塩化アルキルおよび臭化アルキルが得られた(0-82, 83式)。これらの反応は鉄および銅の酸化還元と配位子移動を伴ったラジカル反応であると考えられる。これについては第1章で述べる。この塩化第二鉄または銅を用いる反



応が現在オルガノボランから塩化アルキルを得る最も良い方法のようである。また臭化第二銅との反応も、アルカリを使用出来ない場合の良い方法であると考えられる。なおこの反応はヨウ素には適用出来ない。

また前述したように著者はエニルクロリドおよびブロミドの有効な合成法も極最近見い出している(0-41式)⁷³⁾。

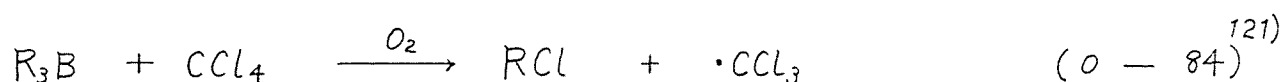
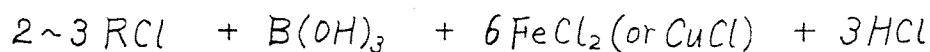
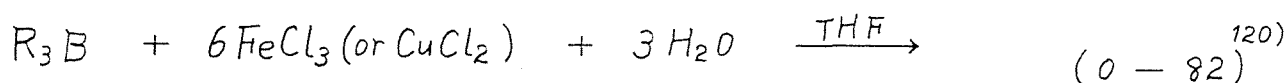
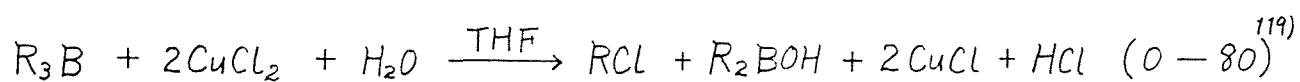
以上の他、酸素存在下のハロゲン化メタンとのラジカル反応(0-84式)¹²¹⁾、水銀化合物を経る合成法(0-85式)¹²²⁾、(0-86式)⁹¹⁾等が報告されている。

なお極最近、Brownら^{118b)}は0-79式の反応を再検討し、トリ-sec.-ブチルボランと三塩化窒素のラジカル

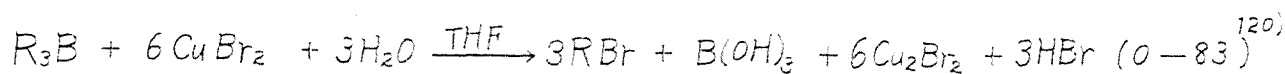
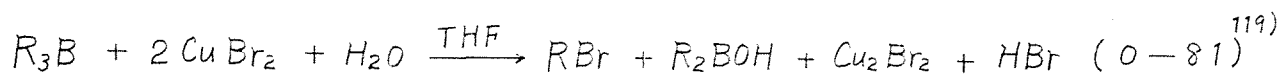
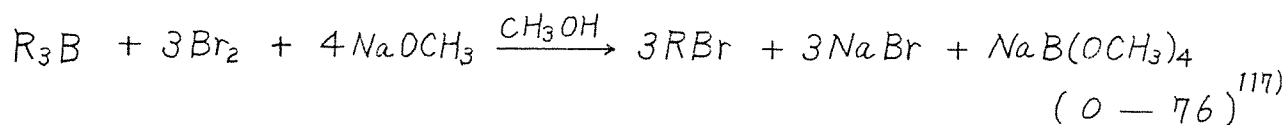
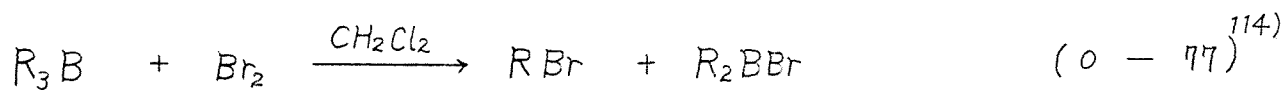
反応でアルキル基が三つとも反応して sec.-ブチルクロリドが収率 94 % で生成すると報告しているが、他のオルガノボランについての詳しいデータは示されていない。

Cl, Br, I との結合

[塩化アルキル]



[臭化アルキル]



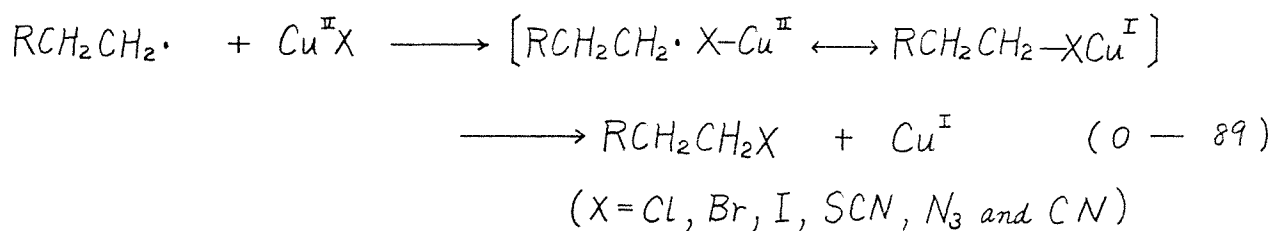
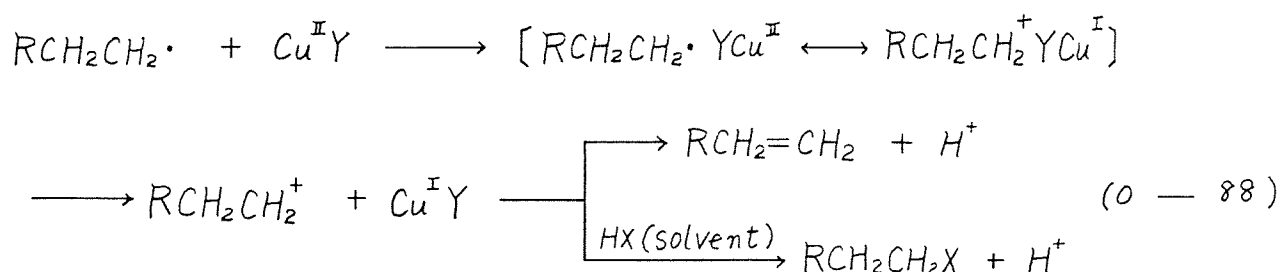
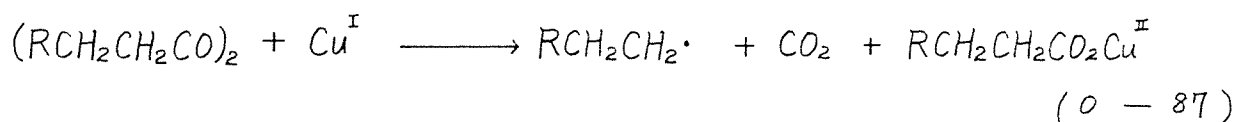
以上述べて来た以外にマグネシウムやアルミニウム等の金属との結合が良く知られているが、特に最近水銀化合物へ変換し、さらにそれを利用する研究をLarockが活発に行なって総説¹²³⁾にまとめている。

0.6 金属塩によるアルキル遊離基の酸化について

有機化合物の酸化に金属塩が有用である事は良く知られているが、特にクロム(VI)とマンガン(VII)はクロム酸イオンおよび過マンガン酸イオンとして通常すぐに得られる有用な酸化剤であり、古くから良く検討されている。また近年四酢酸鉛、酸化鉛(II, IV), 酢酢水銀(II), 酸化水銀(II), 四酸化オスミウムおよびルテニウム、二酸化セレン等が特異的また選択的酸化反応を行なう試剤として広く用いられるようになっていく。

このような背景の中で、最近Kochi¹²⁴⁾は有機過酸化物と銅(II)塩等による酸化還元反応について組織的に研究し、幾つかの報告を出している。すなわち過酸化ジアシル等の有機過酸化物と触媒量の銅(I)等の金属イオンとのレッドックス反応(0-87式)によって

生じるアルキルラジカルは $\text{Cu}(\text{II})$ 等, より高酸化状態の金属塩によって電子移動酸化 (0-88式)¹²⁴⁾ または配位子移動酸化 (0-89式)¹²⁵⁾ される。



極簡単には以上の様にまとめられるが, ここで著者は後者の配位子移動酸化に興味を持った。すなわちオルガノボランからアルキルの生成する事が知られている^{5a)}ので, 金属塩とオルガノボランとの反応でもアルキルラジカルが生成するならば, 0-89式の反応が起こるはずであると考え, 実際に前述したようにオルガノボランからの官能基合成に利用した訳である。なおヨード, シアン酸, シアンの場

合、目的とした生成物のヨウ化アルキル、シアン酸アルキル、ニトリルが得られなかったが、これらの金属塩の安定性、HSABの問題、ホレート錯体形成の可能性等いろいろの要因により、容易にアルキルラジカルが生成しなかったためではないかと考えられる。

文 献

- 1) H. C. Brown, " Hydroboration ", W. A. Benjamin, Inc., New York (1962).
- 2) a) H. C. Brown, " Boranes in Organic Chemistry ", Cornell Univ. Press, London (1972). b) G. M. L. Cragg, " Organoboranes in Organic Synthesis ", M. Dekker, New York (1973). c) T. Onak, " Organoborane Chemistry ", Academic Press, New York (1975). d) 鈴木章,「有機金属化合物を用いる合成反応(上)」,丸善,東京(1974).
- 3) H. C. Brown, " Organic Syntheses via Boranes ", John Wiley, New York (1975).
- 4) 鈴木章,有合化, 28, 288 (1970); 科工, 50, 70 (1976).
- 5) 鈴木章,有合化, 29, 995 (1971); 化学, 33, 364 (1978). b) 山本嘉則, 科工, 50, 98 (1976). c) 内本喜一郎, 大塚他編,「金属の特性を活かした新しい有機合成反応」(化学の領域増刊 117), P75, 南江堂, (1977).
- 6) E. Frankland and B. F. Duppa, Proc. Roy. Soc., 568 (1860).
- 7) H. C. Brown and B. C. Subba Rao, J. Am. Chem. Soc., 78, 5694 (1956).
- 8) G. Zweifel and H. C. Brown, Org. Reactions, 13, 1 (1963).
- 9) 荒瀬晃, 学位論文, 北海道大学, 札幌, 1972.
- 10) H. C. Brown and G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc., 83, 2544 (1961).
- 11) A. Streitwieser, L. Verbit, and R. Bittman, J. Org. Chem., 32, 1530 (1967).
- 12) A. Arase and Y. Masuda, unpublished results (1968).
- 13) D. B. Bigley and D. W. Payling, J. Chem. Soc. B, 1811 (1970).
- 14) G. Schomburg, R. Köster, and D. Hennenberg, Z. Anal. Chem., 170, 285 (1959).
- 15) 荒瀬晃, 増田弦, 伊藤昌明, 伊藤光臣, 鈴木章, 工化, 74, 1416 (1971); *idem*, 日化誌, 395 (1972).
- 16) Y. Masuda, M. Hoshi, and A. Arase, Bull. Chem. Soc., Jpn., 51, in press (1978).
- 17) H. C. Brown and G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc., 81, 1512 (1959); *idem*, *ibid.*, 83, 3834 (1961).
- 18) G. Zweifel and H. Arzoumanian, Tetrahedron Lett., 2535 (1966); *idem*, J. Am. Chem. Soc., 89, 5086 (1967).
- 19) H. C. Brown and G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc., 82, 3222 (1960).
- 20) a) G. Zweifel and H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 86, 393 (1964). b) H. C. Brown, N. R. Ayyangar and Zweifel, *ibid.*, 86, 397 (1964).

- 21) 関連した最近の研究 : a) M. M. Midland, A. Tramontano, and S. A. Zderic, J. Am. Chem. Soc., 99, 5211 (1977). b) H. C. Brown and N. M. Yoon, *ibid.*, 99, 5515 (1977). c) S. Krishnamurthy, F. Fogel, and H. C. Brown, J. Org. Chem., 42, 2534 (1977). d) 応用例 : J. J. Partridge, N. K. Chadha, and M. R. Uskokovic, J. Am. Chem. Soc., 95, 532, 7172 (1973).
- 22) G. Zweifel, A. Horng, and J. E. Plamondon, J. Am. Chem. Soc., 96, 316 (1974).
- 23) a) H. C. Brown and G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc., 83, 1241 (1961). b) G. Zweifel, K. Nagase, and H. C. Brown, *ibid.*, 84, 190 (1962).
- 24) D. S. Sethi, G. C. Joshi, and D. Devaprabhakara, Can. J. Chem., 46, 2632 (1968); *idem*, *ibid.*, 47, 1083 (1969).
- 25) a) H. C. Brown, and A. W. Moerikofer, J. Am. Chem. Soc., 84, 1478 (1962). b) E. Negishi and H. C. Brown, Synthesis, 77 (1974).
- 26) H. C. Brown and E. Negishi, J. Am. Chem. Soc., 89, 5477 (1967); *idem*, *ibid.*, 94, 3567 (1972).
- 27) a) E. F. Knights and H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 90, 5280, 5281, 5283 (1968). b) H. C. Brown, R. Liotta, and G. W. Kramer, J. Org. Chem., 43, 1058 (1978).
- 28) a) H. C. Brown and S. K. Gupta, J. Am. Chem. Soc., 93, 1816 (1971); 97, 5249 (1975). b) C. F. Lane, G. W. Kabalka, Tetrahedron, 32, 981 (1976). c) G. W. Kabalka, Org. Prep., 9, 131 (1977).
- 29) 山本嘉則, 有合化, 32, 544 (1974).
- 30) 鈴木章, 山本正昭, 園優雄, 伊藤光臣, 工化, 72, 804 (1969).
- 31) H. C. Brown, A. K. Mandal, and S. U. Kulkarni, J. Org. Chem., 42, 1392 (1977).
- 32) H. C. Brown and S. K. Gupta, J. Am. Chem. Soc., 93, 2802 (1971).
- 33) a) H. C. Brown, E. Negishi, and S. K. Gupta, J. Am. Chem. Soc., 92, 6648 (1970). b) H. C. Brown and S. K. Gupta, J. Organometal. Chem., 32, C 1 (1971).
- 34) H. C. Brown and S. K. Gupta, J. Am. Chem. Soc., 93, 1818 (1971).
- 35) H. C. Brown and S. K. Gupta, J. Am. Chem. Soc., 93, 1816, 4062 (1971).
- 36) A. Pelter, K. Rowe, and K. Smith, J. C. S. Chem. Commun., 531

(1975).

- 37) a) G. F. Hennion, P. A. McCusker, E. C. Ashby, and A. J. Rutkowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5190 (1957). b) F. M. Rossi, P. A. McCusker, and G. F. Hennion, *J. Org. Chem.*, 32, 450 (1967).
- 38) H. C. Brown and G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1504 (1960); 88, 1433 (1966); 89, 561 (1967).
- 39) 荒瀬晃, 木原圀男, 増田弦, 伊藤光臣, 鈴木章, *工化*, 73, 1156 (1970).
- 40) R. E. Williams, *Inorg. Chem.*, 1, 971 (1962).
- 41) R. Köster, <Umwandlungen Bororganischer Verbindungen in der Hitze>, *Angew. Chem.*, 75, 1079 (1963).
- 42) H. C. Brown and K. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 4108 (1959).
- 43) H. C. Brown, N. C. Hébert, and C. H. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1001 (1961).
- 44) a) M. F. Hawthorne and M. Reintjes. *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 951 (1964); 87, 4585 (1965). b) G. W. Kabalka, *J. Organometal. Chem.*, 33, C25 (1971).
- 45) a) G. Hesse et al., *Angew. Chem.*, 75, 791 (1963); *Ann. Chem.*, 722, 21 (1969). b) Y. Yamamoto, K. Kondo, and I. Moritani., *Tetrahedron Lett.*, 793 (1974); 2689 (1975).
- 46) H. C. Brown, *Accounts Chem. Res.*, 2, 65 (1969); 鈴木章(訳), *化学の領域*, 23, 869 (1969).
- 47) A. Suzuki, A. Arase, H. Matsumoto, M. Itoh, H. C. Brown, M. M. Rogic, and M. W. Rathke, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5708 (1967).
- 48) H. C. Brown and E. Negishi, *J. C. S. Chem. Commun.*, 594 (1968).
- 49) See, for example, H. C. Brown, M. M. Rogic, M. W. Rathke, and G. W. Kabalka, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5709 (1967); H. C. Brown and G. Kabalka, *ibid.*, 92, 714 (1970).
- 50) G. W. Kabalka, H. C. Brown, A. Suzuki, S. Honma, A. Arase, and M. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 710 (1970).
- 51) 荒瀬晃, 若林憲光, 増田弦, 伊藤昌明, 伊藤光臣, 鈴木章, *有機金属化合物討論会講演要旨集*, (1969).
- 52) A. Arase, Y. Masuda and A. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 2275 (1976).
- 53) A. Arase, Y. Masuda and A. Suzuki, unpublished work.
- 54) See, for example, A. Suzuki, N. Miyaoura, M. Itoh, H. C. Brown, and P. Jacob III, *Synthesis*, 305 (1973).

- 55) N. Miyaura, M. Itoh, A. Suzuki, H. C. Brown, M. M. Midland, and P. Jacob III, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 6549 (1972).
- 56) 宮浦憲夫, 学位論文, 北海道大学, 札幌, 1976.
- 57) See, for example, H. C. Brown, M. M. Rogic, M. W. Rathke, and G. W. Kabalka, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 818 (1968); H. C. Brown, H. Nambu, and M. M. Rogic, *ibid.*, 91, 6852 (1969).
- 58) a) 鈴木章, 宮浦憲夫, 野沢清一, 伊藤光臣, 化学関係学協会連合秋季大会予稿集, P153 (1970).
b) See, for example, A. Pelter, M. G. Hutchings and K. Smith, *J. C. S. Chem. Commun.*, 1529 (1970); 1048 (1971); A. Pelter, A. Arase, M. G. Hutchings, *ibid.*, 346 (1974); A. Pelter, M. G. Hutchings, K. Rowe, and K. Smith, *J. C. S. Perkin I*, 129, 138 (1975).
- 59) See, for example, A. Suzuki, N. Miyaura, S. Abiko, M. Itoh, H. C. Brown, J. A. Simclair, and M. M. Midland, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 3080 (1973); N. Miyaura, T. Tagami, M. Itoh, and A. Suzuki, *Chem. Lett.*, 1411 (1974); K. Yamada, N. Miyaura, (the late) M. Itoh, and A. Suzuki, *Synthesis*, 679 (1977).
- 60) See, for example, N. Miyaura, M. Itoh, and A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, 255 (1976); N. Miyaura, N. Sasaki, M. Itoh, and A. Suzuki, *ibid.*, 173 (1977).
- 61) a) E. Negishi, <Organoboranes and Organoborate Anions. New Classes of Electrophiles and Nucleophiles in Organic Synthesis> , *J. Chem. Educ.*, 52, 159 (1975); <Chemistry of Organoborates> , *J. Organometal. Chem.*, 108, 281 (1976). b) G. W. Kabalka, J. D. Baker, and G. W. Neal, <Organoboranes as Alkylating Agents> , *J. Chem. Educ.*, 53, 549 (1976). c) J. Weill-Raynal, <Formation of Carbon-carbon Bonds by Using Organoboranes> , *Synthesis*, 633 (1976).
- 62) a) G. Zweifel, H. Arzoumanian, and C. C. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 3652 (1967). b) G. Zweifel, and H. Arzoumanian, *ibid.*, 89, 5086 (1967); G. Zweifel, R. P. Fisher, J. T. Snow, and C. C. Whitney, *ibid.*, 93, 6309 (1971); 94, 6560 (1972).
- 63) a) E. Negishi, J. J. Katz, and H. C. Brown, *Synthesis*, 555 (1972).
b) M. Sakakibara, Y. Takahashi, S. Sakai, and Y. Ishii, *J. C. S. Chem. Commun.*, 396 (1969); H. Yatagai, Y. Yamamoto, K. Maruyama,

- A. Sonoda, and S. Murahashi, *ibid.*, 852 (1977).
- 64) a) G. Zweifel, N. L. Polston, and C. C. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 6243 (1968). b) H. C. Brown and N. R. Ravindran, *J. Org. Chem.*, 38, 1617 (1973).
- 65) G. Zweifel and N. L. Polston, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 4068 (1970).
- 66) G. Zweifel and R. P. Fisher, *Synthesis*, 557 (1972).
- 67) a) G. Zweifel and A. Horng, *Synthesis*, 672 (1973). b) G. Zweifel, S. T. Backland, and T. Leung, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 5192 (1977).
- 68) G. Zweifel, A. Horng, and J. E. Plamondon, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 316 (1974).
- 69) a) E. Negishi and T. Yoshida, *J. C. S. Chem. Commun.*, 606 (1973). b) T. Yoshida, R. M. Williams, and E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 3688 (1974).
- 70) a) E. Negishi and T. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 6837 (1973). b) E. Negishi, G. Lew, and T. Yoshida, *J. Org. Chem.*, 39, 2321 (1974).
- 71) E. J. Corey and T. Ravindranathan, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 4013 (1972).
- 72) A. Pelter, A. Arase, and M. G. Hutchings, *J. C. S. Chem. Commun.*, 346 (1974).
- 73) Y. Masuda, A. Arase, and A. Suzuki, *Chem. Lett.*, 665 (1978); *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 投稿準備中.
- 74) H. C. Brown and S. K. Gupta, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 4370 (1972); H. C. Brown, T. Hamaoka, and N. Rabindran, *ibid.*, 95, 5786, 6456 (1973).
- 75) See, for example, P. Binger, G. Benedict, G. W. Rotermund, and R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.*, 717, 21 (1968); P. Binger, and R. Köster, *Synthesis*, 309 (1973).
- 76) See, for example, N. Miyaoura, T. Yoshinari, M. Itoh, and A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, 2961 (1974); J. Hooz and R. Mortimer, *ibid.*, 805 (1976); A. Pelter, and C. R. Harrison, *J. C. S. Chem. Commun.*, 828 (1974).
- 77) See, for example, N. Miyaoura, H. Tagami, M. Itoh, and A. Suzuki, *Chem. Lett.*, 1411 (1974); N. Miyaoura, N. Sasaki, M. Itoh, and A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, 3369 (1977).
- 78) a) 鈴木章, 化学, 29, 811(1974); 33, 365(1978). b) J. Weill-Raynal, *Synthesis*, 633(1976). c) 内本喜一朗, 化学の領域増刊, 117, 75(1977).

- 79) 鈴木章, 化学, 30, 919 (1975).
- 80) H. C. Brown and G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc., 81, 247 (1959);
P. Pino, L. Lardicci, and A. Stefani, Ann. Chim. (Rome), 52,
456 (1962).
- 81) See, for example, S. B. Mirviss, J. Am. Chem. Soc., 83, 3051
(1961).
- 82) See, for example, A. G. Davies, K. U. Ingold, B. P. Roberts, and
R. Tudor, J. Chem. Soc. B., 698 (1971).
- 83) See, for example, Y. Nakayama, T. Tsuruta, and J. Furukawa,
Makromol. Chem., 40, 79 (1960).
- 84) C. F. Lane and H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 93, 1025 (1971);
Synthesis, 303 (1972).
- 85) H. C. Brown, M. M. Midland, and G. W. Kabalka, J. Am. Chem. Soc.,
93, 1024 (1971).
- 86) H. C. Brown and M. M. Midland, J. Am. Chem. Soc., 93, 4078 (1971).
- 87) a) R. Köster and Y. Morita, Angew. Chem. Intern. Ed., 5, 580
(1966); Ann. Chem., 704, 70 (1967). b) G. W. Kabalka and
H. C. Hedgecock Jr., J. Org. Chem., 40, 1776 (1975); G. W.
Kabalka and S. W. Slayden, J. Organometal. Chem., 125, 273 (1977).
- 88) H. C. Brown and C. P. Garg, J. Am. Chem. Soc., 83, 2951 (1961);
H. C. Brown, I. Rothberg, and D. L. Vander Jagt, J. Org. Chem.,
37, 4098 (1972).
- 89) H. C. Brown and G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc., 83, 3834 (1961).
- 90) Y. Masuda and A. Arase, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 901 (1978).
- 91) R. Larock, J. Org. Chem., 39, 834 (1974).
- 92) a) T. Taguchi, Y. Takahashi, M. Itoh, and A. Suzuki, Chem. Lett.,
1021 (1974). b) Y. Takahashi, K. Yuasa, M. Tokuda, the late
M. Itoh, and A. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 339 (1978).
- 93) a) S. Hara, K. Kishimura, and A. Suzuki, The 26th IUPAC Congress
Abstracts, Session I, 101 (1977). b) G. Zweifel, S. J.
Backland, J. Am. Chem. Soc., 99, 3184 (1977).
- 94) B. M. Mikhailov and Yu. N. Bubnov, Zh. Obshch. Khim., 29, 1648
(1959); Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, 531 (1961).
- 95) H. C. Brown and M. M. Midland, J. Am. Chem. Soc., 93, 3291 (1971).
- 96) 大串恒夫, 真鍋修, 吉田善一, 工化, 73, 2006, (1970);
Z. Yoshida, T. Ogushi, and O. Manabe, Tetrahedron Lett., 1641
(1970).

- 97) Y. Masuda, A. Arase, and A. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 2511 (1974); Y. Masuda and A. Arase, *Chem. Lett.*, 1115 (1976); Y. Masuda, M. Hoshi, and A. Arase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, in press (1978).
- 98) W. E. Truce, L. A. Mura, P. J. Smith, and F. Young, *J. Org. Chem. Soc.*, 39, 1449 (1974).
- 99) 園田昇, 近藤清, 有合化, 35, 775 (1977); 園田昇, 化学の領域増刊, 117, 356 (1977).
- 100) Y. Masuda and A. Arase, *Chem. Lett.*, 419 (1975).
- 101) Y. Masuda and A. Arase, *Chem. Lett.*, 1331 (1975).
- 102) J. A. Gladysz, J. L. Hornby, and J. E. Garbe, *J. Org. Chem.*, 43, 1204 (1978).
- 103) Y. Masuda and A. Arase, *Chem. Lett.*, 785, 1115 (1976); Y. Masuda, M. Hoshi, and A. Arase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, in press (1978).
- 104) a) H. C. Brown, W. R. Heydkamp, E. Brewer, W. S. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3565 (1964); M. W. Rathke, N. Inoue, K. R. Varma, and H. C. Brown, *ibid.*, 88, 2870 (1966). b) Y. Tamura, J. Minamikawa, S. Fujii, and M. Ikeda, *Synthesis*, 196 (1974).
- 105) A. G. Davies, S. C. W. Hook, and B. P. Roberts, *J. Organometal. Chem.*, 23, C11 (1970).
- 106) a) A. Suzuki, S. Sono, M. Itoh, H. C. Brown, M. M. Midland, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 4329 (1971). b) H. C. Brown, M. M. Midland, and A. B. Levy, *ibid.*, 94, 2114 (1972); 95, 2394 (1973).
- 107) A. Suzuki, M. Ishidoya, and M. Tabata, *Synthesis*, 687 (1976).
- 108) Z. Yoshida, T. Ogushi, O. Manabe, and H. Hiyama, *Tetrahedron Lett.*, 753 (1965); *工化*, 72, 1660 (1969).
- 109) 大串恒夫, 真鍋修, 檜山八郎, 吉田善一, *工化*, 72, 1665 (1969).
- 110) S. T. Brois, *Tetrahedron Lett.*, 345 (1964); M. Inatome and L. P. Kuhn, *Advan. Chem. Ser.*, 42, 183 (1964).
- 111) H. C. Brown, H. Nambu, and M. M. Rogic, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 6854 (1969).
- 112) a) Y. Takahashi, M. Tokuda, M. Itoh, and A. Suzuki, *Chem. Lett.*, 523 (1975). b) *Idem*, *Synthesis*, 616 (1976).
- 113) N. Miyaura, M. Itoh, and A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, 255 (1976).

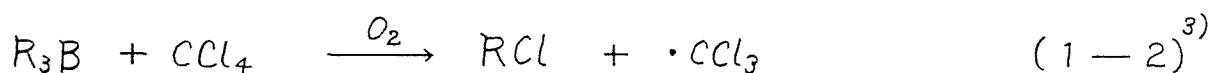
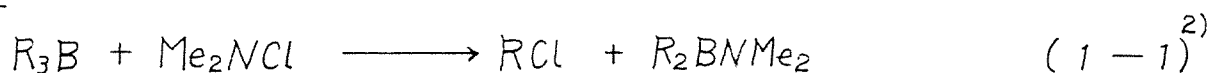
- 114) J. R. Johnson, H. R. Snyder and M. G. Van Campen, J. Am. Chem. Soc., 60, 115 (1938); C. F. Lane and H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 92, 7212 (1970); idem, J. Organometal. Chem., 26, C51 (1971).
- 115) H. Hartman and K. H. Birr, Z. Anorg. Chem., 299, 174 (1959); A. Suzuki, S. Nozawa, M. Harada, M. Itoh, H. C. Brown and M. M. Midland, J. Am. Chem. Soc., 93, 1508 (1971).
- 116) H. C. Brown, M. W. Rathke, and M. M. Rogic, J. Am. Chem. Soc., 90, 5038 (1968).
- 117) H. C. Brown and C. F. Lane., J. Am. Chem. Soc., 92, 6660 (1970); J. C. S. Chem. Commun., 521 (1971).
- 118) a) J. G. Sharefkin, and H. D. Banks, J. Org. Chem., 30, 4313 (1965). b) H. C. Brown and N. R. De Leu, J. Organometal. Chem., 135, C57 (1977).
- 119) C. F. Lane, J. Organometal. Chem., 31, 421 (1971).
- 120) 増田 弦, 荒瀬 晃, 伊藤光臣, 鈴木章, 日化第26年会講演予稿集(Ⅲ), 966 (1972); Y. Masuda, A. Arase, and A. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 2511 (1974).
- 121) 鈴木章, 原田正広, 日化第25年会講演要旨集, 420 (1971).
- 122) J. J. Tufariello and M. M. Hovey, J. Am. Chem. Soc., 92, 3221 (1970).
- 123) R. C. Larock, Angew. Chem., 90, 28 (1978).
- 124) J. K. Kochi, 化学の領域増刊, 81, 285 (1967).
- 125) J. K. Kochi and R. V. Subramanian, J. Am. Chem. Soc., 87, 1508 (1965); C. L. Jenkins and J. K. Kochi, J. Org. Chem., 36, 3095, 3103 (1971); idem, J. Am. Chem. Soc., 94, 856 (1972).

第 1 章 オルガノボランと塩化第二鉄，塩化第二銅および臭化第二銅の反応による塩化アルキルおよび臭化アルキルの合成

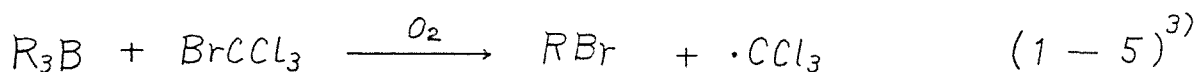
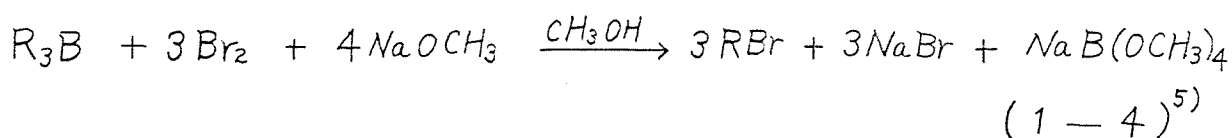
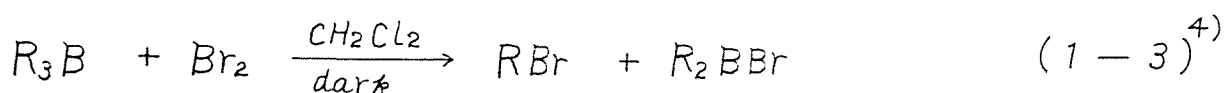
1. 1 ま え が き

近年オルガノボランから種々の有機化合物が合成され，数多く報告されている。¹⁾ これらのうちハロゲン化アルキルに関する主なものとして，以下のような反応式で表わされる反応が報告されている。

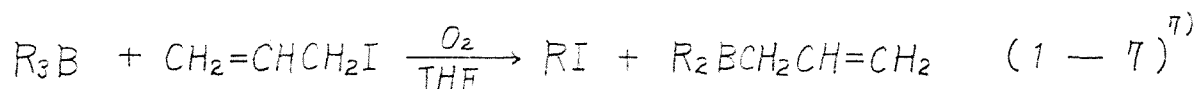
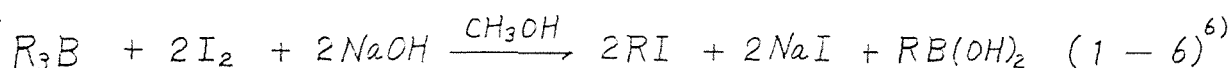
Cl



Br



I



これらの反応のうち、臭化アルキルに関してはトリアルキルボランに臭素とメトキシナトリウムを反応させると、3つのアルキル基のほとんど全部が反応して対応する臭化アルキル⁵⁾が生成する(1-4式)。またヨウ化アルキルについても同様にアルカリ条件下でヨウ素と反応させると、トリアルキルボランの2つのアルキル基のほとんどが反応して、対応するヨウ化アルキル⁶⁾が生成する(1-6式)。しかしながら塩化アルキルに関しては合成的に利用出来るような優れた反応は報告されていない。

すなわち1-1式のN-塩化ジメチルアミンとの反応では1個目のアルキル基の約50%が塩化アルキルを生成するが、他に三級アミンが副生して来る。又1-2式の四塩化炭素と酸素による反応でもアルキル基1個の反応にとどまる。

先に著者ら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1,4-付加反応⁸⁾において、硫酸鉄(II)-過酸化水素から成るフェントン試薬がこの反応を著しく促進する事を見出したが⁹⁾、硫酸鉄(II)の代わりに塩化鉄(II)を用いた場合にはトリアルキルボランから、かなりの量の塩化アルキルが副生する事が認められた。

オルガノボランは他の典型金属元素の有機金属化

合物と異なり水に対して比較的安定であるが、これを積極的に水溶液中で反応させた例は数少ない。

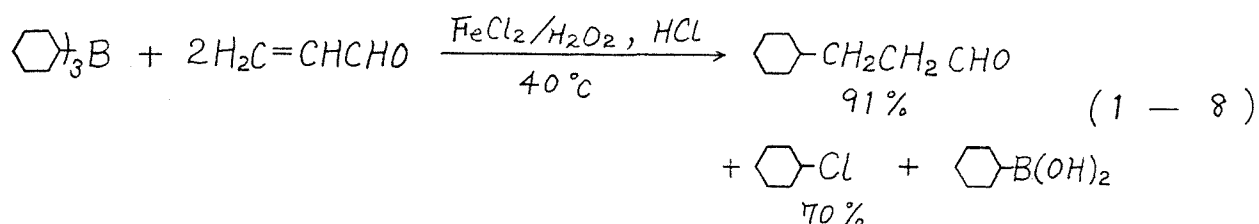
著者はオルガノボランと金属ハロゲン化物水溶液の反応によりハロゲン化アルキルの新合成法を開拓すべく検討したが、塩化鉄(III)等を用いたところ良い結果が得られた。なおこの反応の研究中に Lane¹⁰⁾によって塩化銅(II)、臭化銅(II)とオルガノボランの反応で塩化アルキル、臭化アルキルの生成する事が報告されたが、その結果ではアルキル基1個の利用にとどまっている。著者は2個目から3個目も反応することを認め、この反応が合成法として利用出来る事を明らかにした。

1. 2 結 果

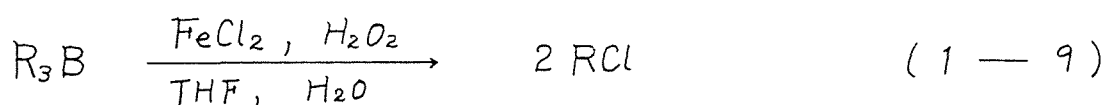
1. 2. 1 トリアルキルボランと塩化第一鉄— 過酸化水素の反応

前述したように、トリシクロヘキシルボランとクロトンアルデヒドの1,4-付加反応⁸⁾を促進する目的でこの反応系に塩化鉄(II)水溶液と過酸化水素水を用いて調製したフェントニ試薬を添加して、40℃で反応させたところ、目的生成物の4-メチル-4-シクロヘキ

シルブチルアルデヒドの他に塩化シクロヘキシルが生成した(1—8式)。



そこで次にトリ-1-ヘキシルボラン, トリシクロヘキシルボランおよびトリシクロオクチルボランにそれぞれ直接塩化鉄(II)水溶液と過酸化水素の混合溶液を加え, かきまぜながら反応させたところ, 表1-1に示されるように好収率で対応する塩化アルキルが生成した(1—9式)。反応の進行状態は図1-1



に示した。なおこの反応で, H_2O_2 を添加せず FeCl_2 の水溶液のみ反応させてみたが, 塩化アルキルの生成は数%にすぎなかった。

又この反応で, アルコールはほとんど生成しない。一方, オレフィンおよびアルコールに直接塩化鉄(II)水溶液と過酸化水素水の混合溶液を反応させても目的生成物は数%しか生成しなかったもので, オルガノ

Table 1-1. Reaction^{a)} of Trialkylboranes with Iron(II)
Chloride-Hydrogen Peroxide in Aqueous Tetrahydrofuran
Solution

R ₃ B from olefin	Reaction time, h	Product	Yield, ^{b)} %
1-Hexene	48	1-Chlorohexane	56 ^{c)} (51) ^{d)}
		2-Chlorohexane	5 ^{c)} (3) ^{d)}
Cyclohexene	24	Chlorocyclohexane	61 ^{c)} (52) ^{d)}
	15	Chlorocyclohexane	6*
Cyclooctene	48	Chlorocyclooctane	60

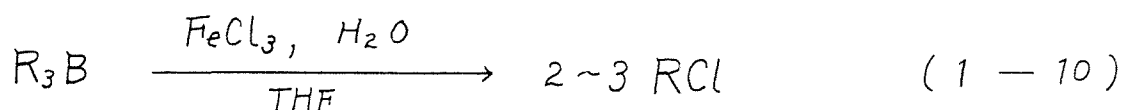
a) Carried out at 55°C by using R₃B (8 mmol), FeCl₂ (48 mmol) and H₂O₂ (48 mmol). b) Based on the amount of starting olefin.

c) Determined by glpc. d) Isolated by distillation. * Only FeCl₂ without H₂O₂.

ボランから一旦オレフィンやアルコールが生成してから反応しているのではなく、直接オルガノボランが反応している事が明らかである。

1. 2. 2 トリアルキルボランと塩化第二鉄の反応

前記 1—9 式の反応には過酸化水素の必要なことが表 1—1 に示されているが、この $\text{FeCl}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液は反応前は茶褐色であるが反応の進行に伴って薄黄緑色に変化することが観察されたので、反応中に鉄(Ⅲ)イオン \longrightarrow 鉄(Ⅱ)イオンの還元反応が起こっているものと考えられる。つまり結局はトリアルキルボランと塩化鉄(Ⅲ)の反応であると考えられるので、実際に塩化鉄(Ⅲ)水溶液を用いて同様の検討(1—10 式)を行なった。結果をまとめて表 1—2 に示した。



また反応の進行状態を図 1—1 に示した。これらの結果はトリアルキルボランの 3 つのアルキル基がすべて反応したときを 100% として表わしてある。

1-ヘキセンからは 1-クロルヘキサンが収率 60% (他に

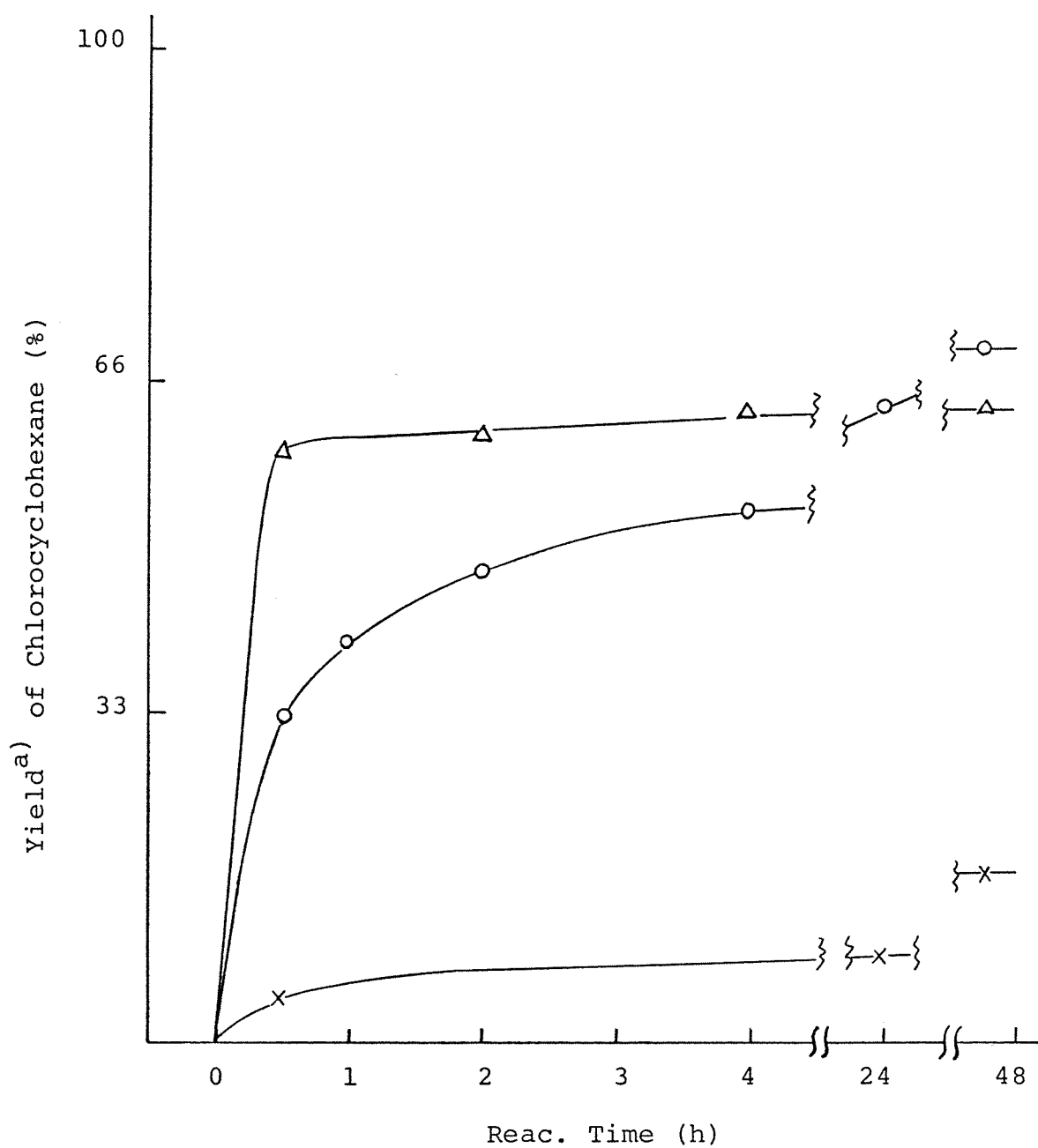


Fig. 1-1. Reaction of tricyclohexylborane with iron(III) in aqueous tetrahydrofuran solution.

Reac. Temp. : 55°C.

Mol ratio: R-B/FeCl₃ = 1/2, R-B/FeCl₂(H₂O₂) = 1/2.

a) Based on the amount of starting olefin.

○ FeCl₃, Δ FeCl₂(H₂O₂), x FeCl₃ (galvinoxyl, 10 %/R₃B)

Table 1-2. Reaction^{a)} of Trialkylboranes with Iron(III) Chloride
in Aqueous Tetrahydrofuran Solution

R ₃ B from olefin	Reaction time, h	Product	Yield, ^{b)} %
1-Pentene	24	1-Chloropentane	59 ^{c)} (48) ^{d)}
		2-Chloropentane	4 ^{c)} (2) ^{d)}
1-Hexene	48	1-Chlorohexane	60 ^{c)} (54) ^{d)}
		2-Chlorohexane	5 ^{c)} (4) ^{d)}
1-Octene	48	1-Chlorooctane	55 ^{c)}
		2-Chlorooctane	4 ^{c)}
Cyclohexene	48	Chlorocyclohexane	73 ^{c)} (65) ^{d)}
Cyclooctene	48	Chlorocyclooctane	37 ^{c)}

a) Carried out at 55°C by using R₃B (8 mmol) and FeCl₃ (48 mmol).

b) Based on the amount of starting olefin. c) Determined by glpc.

d) Isolated by distillation.

異性体 2-クロルヘキサ^{*}ンが5%生成)で得られ、2つ目のアルキル基まではほぼ全部反応している事が判った。またシクロヘキセンからは、クロルシクロヘキサ^{*}ンが73%の収率で得られ、2つ目は勿論、3つ目のアルキル基からも一部目的生成物が与えられる事が判った。なお副反応はほとんど認められなかった。一方、反応の進行とともに塩化鉄(II)の沈殿^{**}の生成が認められた。

なおこの反応はラジカル反応で進行している可能性が大きいので、ラジカル捕捉剤ガリビノキシルを添加して反応を行なったところ、図1-1に示したように塩化アルキルの生成がかなり抑制されており、やはりラジカル反応である事が示唆された。

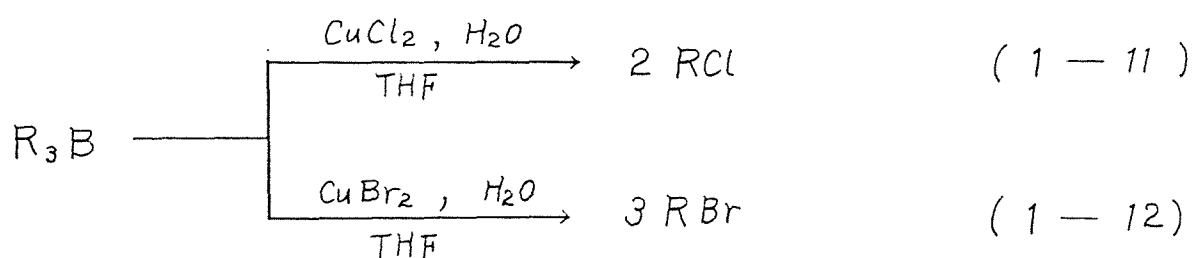
1. 2. 3 トリアルキルボランと他の金属ハロゲン化物の反応

次に他の幾つかの金属ハロゲン化物について検討した。すなわち塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化マンガン、塩化コバルト、塩化銅(I)、

* 第8章(8.1)参照。

** 溶解度 $\text{FeCl}_3 > \text{FeCl}_2$

塩化銅(II), 塩化スズ(II), 塩化スズ(IV), 塩化水銀(II), 臭化鉄(II), 臭化銅(I)および臭化銅(II)とトリシクロヘキシルボランをそれぞれ反応させたところ, 塩化銅(I)―過酸化水素, 塩化銅(II), 臭化銅(I)―過酸化水素および臭化銅(II)の場合に各々塩化シクロヘキシルおよび臭化シクロヘキシルの生成が顕著であった。他のハロゲン化物からは塩化アルミニウムの場合, 数%の目的生成物が得られたのみで, その他はほとんど目的化合物の生成はみられなかった。代表的なトリアルキルボランと塩化銅(II)および臭化銅(II)の反応(1-11, 12式)の結果をまとめて表1-3に示した。また反応の進行状態を図1-2に示した。



例えば 1-ヘキセンの場合, 収率 62% で 1-クロルヘキサン (他に異性体, 2-クロルヘキサンが生成)*, また収率 86% で 1-ブロムヘキサン (他に異性体, 2-ブロムヘキサンが 4% 生成)* がそれぞれ生成している事で示されるように, 塩化銅(II)によってトリアルキ

* 第 8 章 (8.1) 参照

Table 1-3. Reaction^{a)} of Trialkylboranes with Copper(II) Halides
in Aqueous Tetrahydrofuran Solution

R ₃ B from olefin	Cupric halide	Reaction time, h	Product	Yield, ^{b)} %
1-hexene	CuCl ₂	48	1-Chlorohexane	62 ^{c)}
			2-Chlorohexane	4 ^{c)}
Cyclohexene	CuCl/H ₂ O ₂	24	Chlorocyclohexane	20 ^{c)}
	CuCl ₂	48	Chlorocyclohexane	62 ^{c)}
cis-2-Butene	CuBr ₂	24	2-Bromobutane	55 ^{c)}
2-Pentene	CuBr ₂	24	2, (3) -Bromopentane	58 ^{c)}
1-Pentene	CuBr ₂	24	1-Bromopentane	72 ^{c)} (65) ^{d)}
			2-Bromopentane	5 ^{c)} (4) ^{d)}
1-Hexene	CuBr ₂	48	1-Bromohexane	86 ^{c)} (78) ^{d)}
			2-Bromohexane	4 ^{c)} (3) ^{d)}
1-Octene	CuBr ₂	48	1-Bromooctane	51 ^{c)}
			2-Bromooctane	3 ^{c)}
Cyclohexene	CuBr/H ₂ O ₂	24	Bromocyclohexane	20 ^{c)}
	CuBr ₂	48	Bromocyclohexane	83 ^{c)} (70) ^{d)}
	CuBr ₂ ^{e)}	48	Bromocyclohexane	26 ^{c)}
Cyclooctene	CuBr ₂	48	Bromocyclooctane	8 ^{c)}

a) Carried out at 55°C by using R₃B (8 mmol) and CuX₂ (48 mmol).

b) Based on the amount of starting olefin. c) Determined by glpc.

d) Isolated by distillation. e) Carried out by using CuBr₂ (12 mmol).

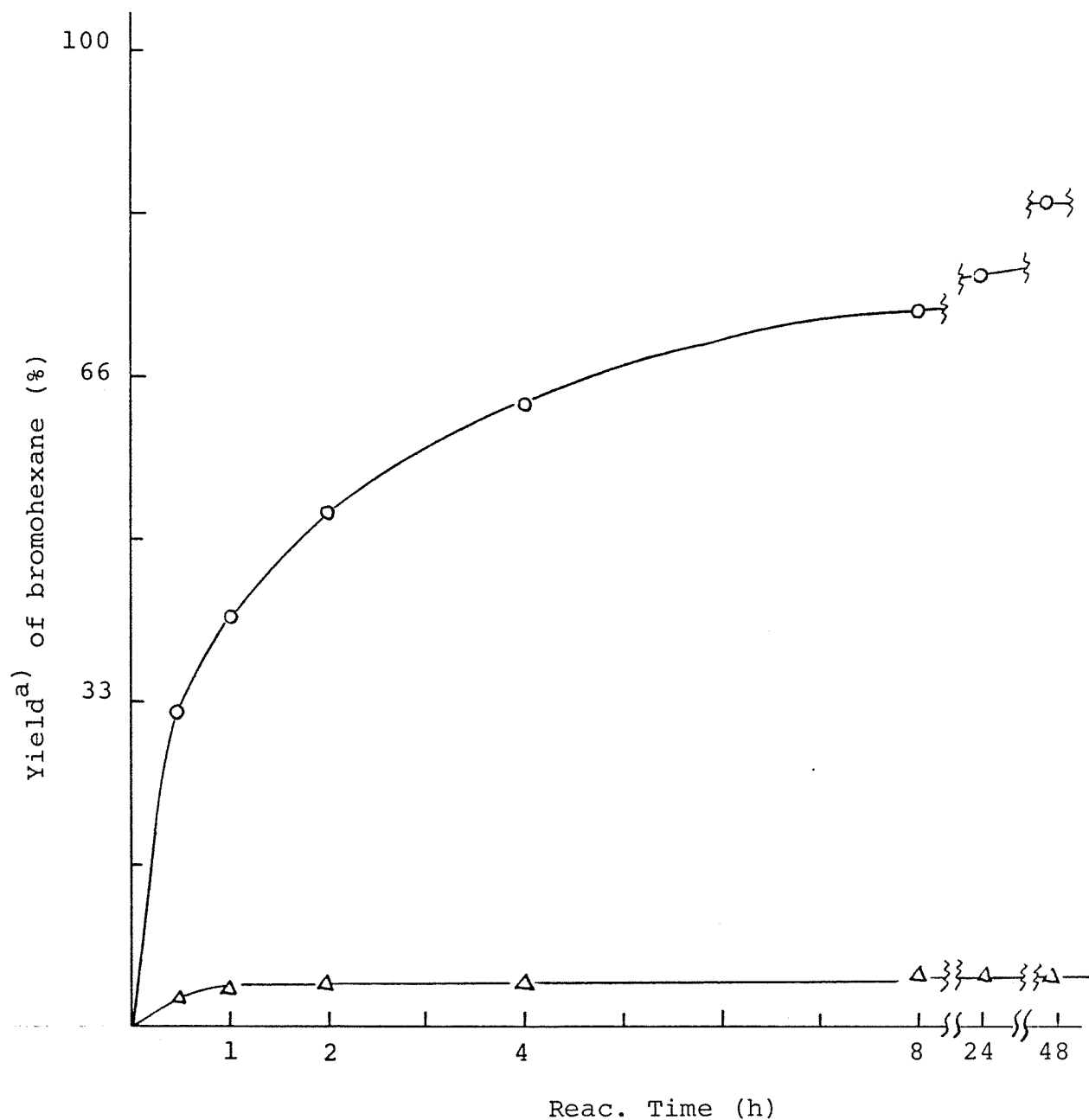


Fig. 1-2. Reaction of trihexylborane with copper(II) bromide in aqueous tetrahydrofuran solution.

Reac. Temp. : 55°C.

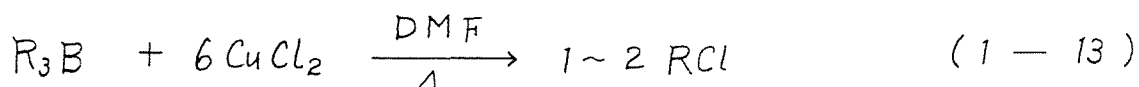
Mol ratio: R-B/CuBr₂ = 1/2.

a) Based on the amount of starting olefin.

○: 1-Bromohexane, ▲: 2-bromohexane

ルボランの2つのアルキル基から，また臭化銅(II)によって3つのアルキル基のかなりの部分から対応する目的生成物の生成する事が判った。なお反応の進行に伴って臭化銅(I)の白色沈殿が生じて来た。

また水以外の極性溶媒の場合について塩化銅(II)を用いて検討したところ，アルキル基1個が反応して塩化アルキルを与えた(1-13式，表1-4)。なお塩化銅(II)はジメチルホルムアミドに良く溶ける。塩化鉄(III)の場合も，収率はあまり良くなかったが塩化アルキルが生成することを認めた。



次に1-メチルシクロヘキセンと1-ペンテンを用いて合成したビス-(2-メチルシクロヘキシル)-1-ペンチルボランではメチル基とボウ素はトランスに位置する¹¹⁾ことが知られているが，これに臭化銅(II)を反応させたところ，次のような結果が得られた(1-14

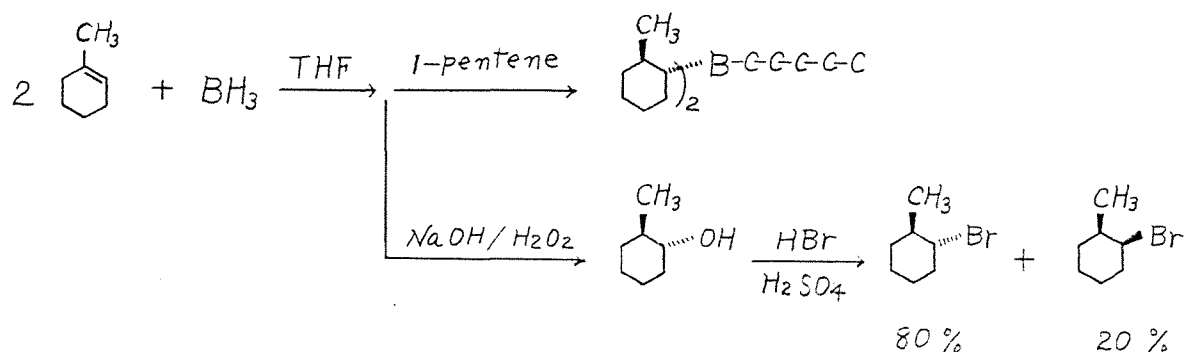


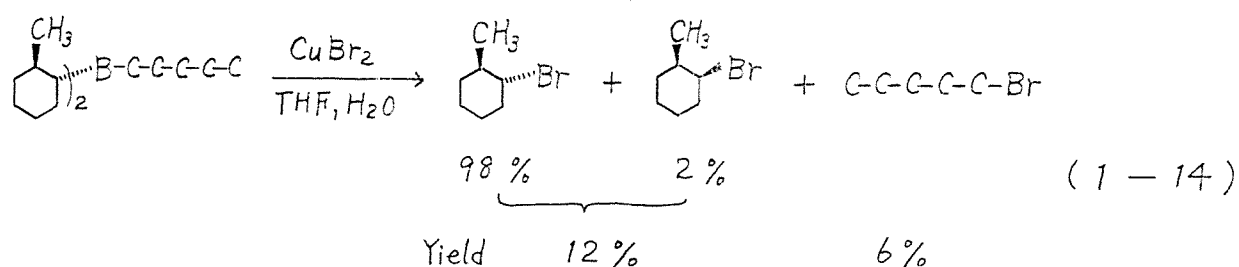
Table 1-4. Reaction^{a)} of Trialkylboranes with Copper(II)

Chloride in Polar Solvents

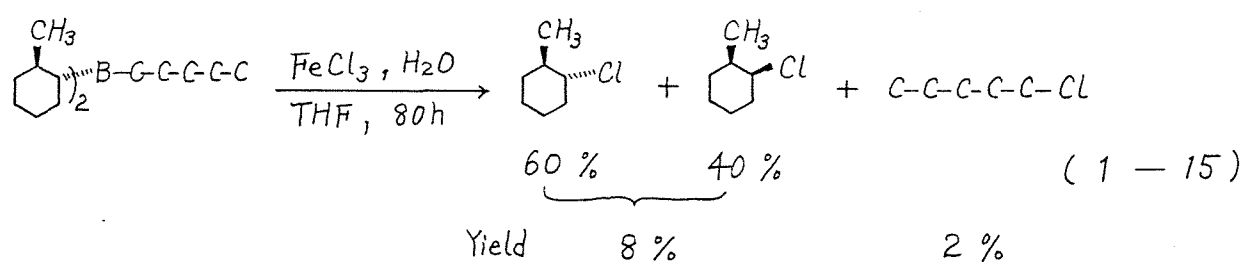
R ₃ B from olefin	Solvent ^{d)}	Reac. temp. , °C	Reac. time	Product	Yield, ^{b)} % ^{c)}
Cyclohexene	DMF	45	30	Chlorocyclohexane	29
		100	2	Chlorocyclohexane	48
Hexene	DMF	100	2	1-Chlorohexane	22
				2-Chlorohexane	3
		160	4	1-Chlorohexane	36
				2-Chlorohexane	4
	DMSO	100	2	1-Chlorohexane	25
				2-Chlorohexane	4
	BA	160	2	1-Chlorohexane	26
				2-Chlorohexane	4

a) Carried out by using R₃B (4 mmol) and CuCl₂ (24 mmol) in polar solvent (10 ml). b) Based on the amount of starting olefin.

c) Determined by glpc. d) BA (benzaldehyde).



式)。この反応で生成する 2-ブロム-1-メチルシクロヘキサンは別途にトランス-2-メチルシクロヘキサノールを臭素化して得られるトランス-2-ブロム-1-メチルシクロヘキサン(トランス体 80%, シス体 20%)との比較, および pmr スペクトルの検討により大部分がトランス-2-ブロム-1-メチルシクロヘキサン(98%)であることが判った。なお塩化鉄(III)の場合はさらに反応しずらく, またトランス体とシス体両方が生成した(1-15式)。

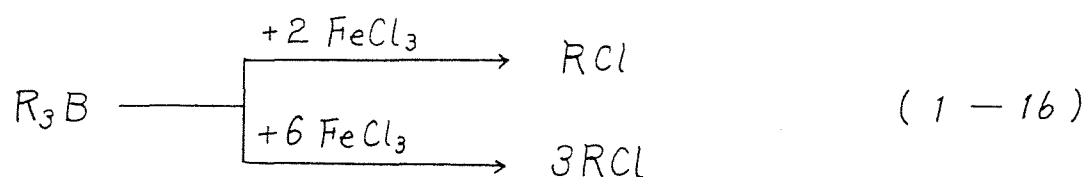


1. 2. 4 トリシクロヘキシルボランと塩化第二鉄の反応における化学量論的検討

以上述べて来た反応の量論的關係を明らかにする

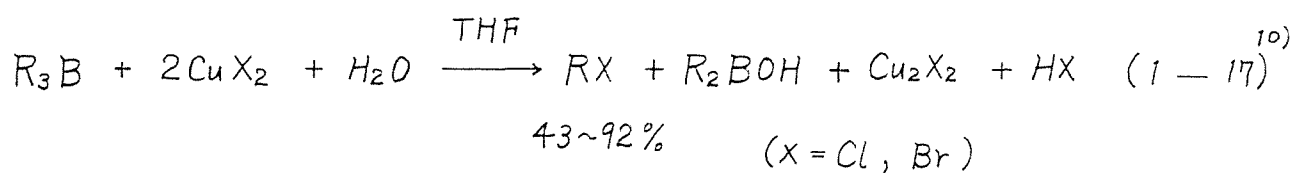
ために，トリシクロヘキシルボランを用い，塩化鉄(Ⅲ)の量を幾通りか変化させて反応を行なった。

結果を表 1—5 に示した。これから明らかなように塩化シクロヘキシル 1 分子の生成に対して 2 分子の塩化鉄(Ⅲ)が使用されている (1—16 式)。



1. 3 考 察

前述したが (1. 1), 著者らの研究中に Lane¹⁰⁾ は塩化銅(Ⅱ)および臭化銅(Ⅱ)とトリアルキルボランの反応で同様に塩化アルキルおよび臭化アルキルが生成することを報告し，次のような反応式を提出した。

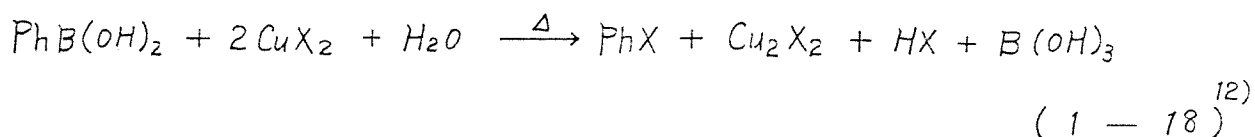


なお，かなり以前に Ainley と Challenger¹²⁾によってオルガノボランとしてベンゼンボロン酸を用いた反応が報告されている。この反応では RB(OH)_2 から生成物

Table 1-5. Stoichiometric Study of the Reaction^{a)} of
Tricyclohexylborane with Iron(III) Chloride in
Aqueous Tetrahydrofuran Solution

FeCl ₃ , mmol	Product, mmol	Yield ^{b)} , % ^{c)}
2.0	0.9	3.7
4.0	1.9	8.0
8.0	3.9	16.3
16.0	7.4	31.0
48.0	17.4	73.0

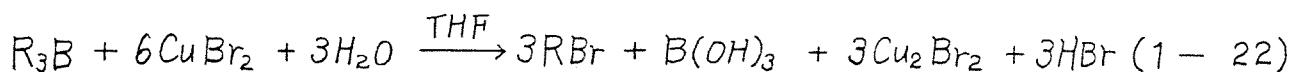
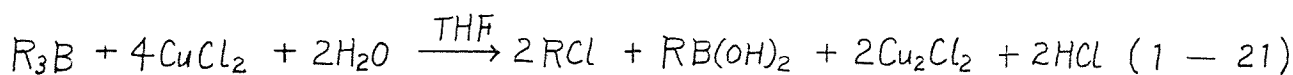
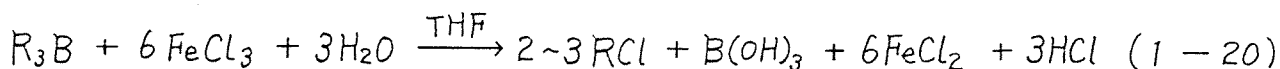
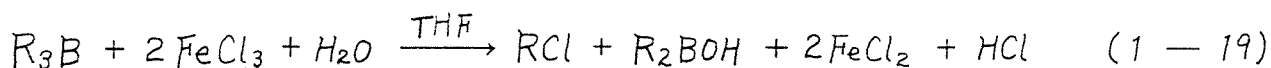
a) Carried out at 55°C for 48 h by using 8 mmol of
tricyclohexylborane. b) Determined by glpc. c) Based on
the amount of cyclohexene.



を得ているが，Lane の報告では R_3B のアルキル基 1 個の反応にとどまってしまっている。

ところが著者の実験では，さらに多量の金属ハロゲン化物を用いて 2 個或は 3 個のアルキル基を反応させることが出来ている（すなわち， R_2BOH さらに RB(OH)_2 から目的生成物が得られた）。

1. 2 で得られた結果を反応式で表わすと次の様に書くことが出来る。

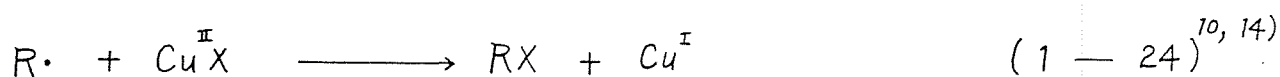
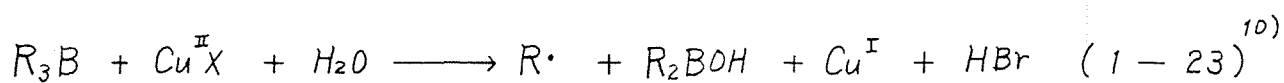


なおこれらの反応において， α -オレフィンの場合にハイドロボレーションの段階で混入^{*}する sec.-アル

* 第 8 章 (8.1) 参照。

キル—B結合の方が *prim.*-アルキル—B結合よりも反応し易かった事, 1—14式の反応で2%のシス体が生成した事, 1—15式の反応で40%のシス体が生成した事, さうにはガルビノキシルによって反応が抑制された事等から, これらの反応はアルキルラジカルが生成して進行するものと考えられる*。

一方, Laneは1—17式は電子移動(1—23式)と配位子移動(1—24式)からなるとしている。



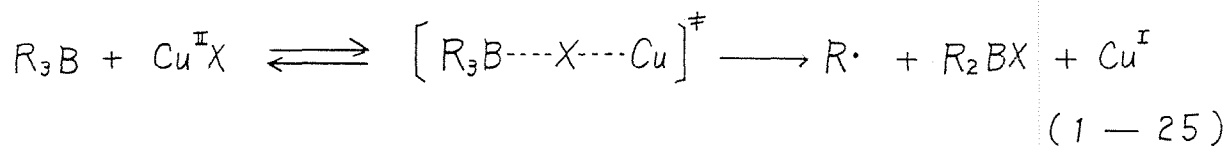
1—14式については序章(0.6)で述べたように Kochiら¹⁴⁾の詳細な研究がなされている。さうに

Laneは1—13式の一電子移動によるラジカルの生成には次のような二通りの機構が考えられるが, 1—17式の反応において水の存在が必要であり, また立体的に混み入ったアルキル基ではかなり反応しづらい事等から, この反応は1—26式のような水素結合外圏活性錯体を経る“Outer sphere mechanism”で進行し

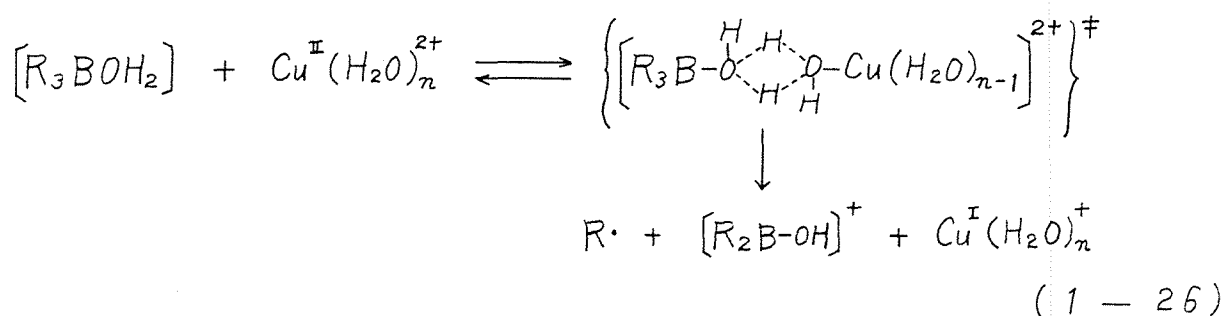
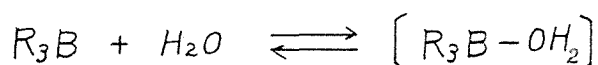
* オルガノボランの酸素酸化はラジカル反応であることが判っており, *secondary* > *primary* である。¹³⁾

ているのではないかとしている。

Inner sphere



Outer sphere

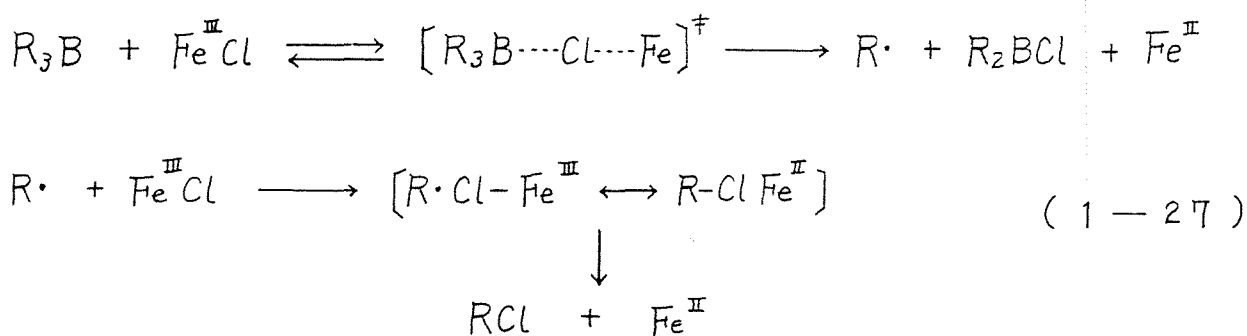


しかし著者の検討では表 1—4 に示したように、DMF 等の有機溶媒中でもかなり良く反応が起こるので (Lane は THF および アセトニトリル 中でのみ検討し、反応しなかったとしている)、この Lane の考えている 1—26 式には否定は出来ないが多少無理があると考えられる。

次章で述べるが、トリアルキルボランに乾燥したチオシアン酸第二鉄を DMF や DMSO 中で反応させてもかなりチオシアン酸アルキルが生成する。チオシアンの場合かなり立体的に大きなアルキル基でも反

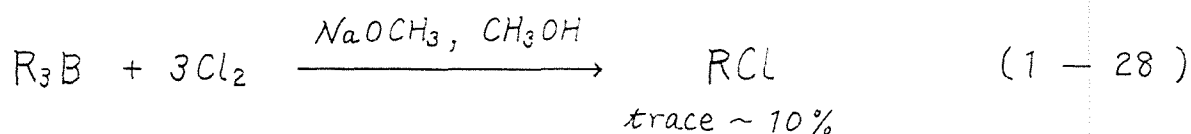
応するがハロゲンでは反応しづらい。塩素とイオウは共有結合半径 (Cl: 0.99, S: 1.04), イオン半径 (Cl: 1.81, S: 1.82) どちらもほとんど同じである。また鉄には水や DMF が ~ 六配位していると考えられるが, Cl の場合, 大きさから考えてこれらの溶媒和分子にかなり影響され, $-S-C\equiv N-$ では全体として長いので立体的に影響されないと考えると説明がつき易い。

以上のことを併せ考えると 1—25 式のような “Inner sphere mechanism” の方が妥当なように思われるので, 著者は結局次のように反応が進行しているのではないかと考えた。

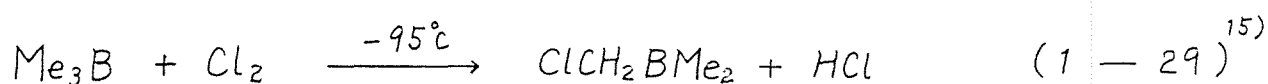


なお臭化鉄(III)およびヨウ化鉄(III)は非常に不安定であり, 本反応には適用出来なかった。

また Brown らの方法 (1—4, 6 式) を塩素に適用しても塩化アルキルの生成は極少量であった (1—28 式)。



この反応については次のようにアルキル基の水素が置換される事が報告されている。¹⁵⁾



なお極最近 Brownら^{2b)}は 1-1 式の反応を再検討しトリ-sec.-ブチルボランと三塩化窒素のラジカル反応でアルキル基が段階的に3つ目まで反応して sec.-ブチルクロリドが収率 94% で生成したと報告しているが、他のオルガノボランについての詳しいデータは示されていない。

以上述べて来たように本反応、すなわちトリアルキルボランと塩化鉄(III)或は塩化銅(II)の反応によって対応する塩化アルキルが好収率で得られる事が判明した。またオレフィンへのハロゲン化水素の付加反応はマルコウニコフ則に従うが、本反応は α -オレフィンからハイドロボレーションを経て反マルコウニコフ則で、しかも "one-pot" で塩化アルキルを得るという特徴を持った簡便合成法とも考えられ利用が期待される。また Brown らの臭化アルキルを得る方法 (1-4 式)⁵⁾ は強アルカリ条件の反応であ

り、著者の臭化銅(II)による方法は反対に酸性であるので、これを補う良好な反応であると考えられる。

1. 4 実 験

1. 4. 1 試 薬

シス-2-ブテンは市販(東京化成)のものをそのまま使用した。1-ペンテン, 1-ヘキセン, 1-オクテン, シクロヘキセン, シクロオクテンおよび1-メチルシクロヘキセンは市販(和光純薬製)のものをモレキュラーシーブ5Aで乾燥後, 窒素気流中で蒸留して使用した。過酸化水素は市販(和光純薬製)の30%のものをそのまま使用した。金属ハロゲン化物は市販(和光)のものをそのまま使用したが, 塩化鉄(II)は文献¹⁶⁾記載の方法でその有効濃度を知って実験に供した。なお塩化銅(II)は場合によってアプデルハルデン乾燥器で乾燥して用いた。DMF, DMSOおよびベンズアルデヒドはモレキュラーシーブ5Aで乾燥して用いた。

ジボランのTHF溶液は文献¹⁷⁾記載の方法で調製し, 濃度を標定¹⁷⁾してから使用した。

1. 4. 2 トリアルキルボランと金属ハロゲン 化合物の反応

ジムロート冷却器，窒素導入管，攪拌子および試料導入口（セラムキャップ付）を具備した 50 ml フラスコ内を還元銅を通して精製（99.999%）した窒素ガスで充分置換した後，このフラスコ中でジボランの THF 溶液 4 ml（ 8.0×10^{-3} mol の BH_3 を含む）とオレフィン（ 2.4×10^{-2} mol）とを用い，常法のハイドロボレーション¹⁸⁾を行なってトリアルキルボランを合成した。

その後，約 10 ml の蒸留水に所定量の金属塩化物を溶解した溶液を滴下ろう斗（窒素を流しながら手早く反応フラスコに取り付ける）から 0℃ で滴下し，次に新たに THF 5 ml を添加し，55℃ で所定時間かくはんした。なお塩化鉄(II)の場合にはこれの水溶液に 30% 過酸化水素水を等モル量，冷却下に静かに滴下して調製した溶液を用いた。反応の進行は内部標準物質を用いたガスクロマトグラフィー（PEG 20M-ダイヤソリッド M）によって追跡した。なお生成物の単離の場合には内部標準物質を加えず，エーテル抽出（15 ml × 3），次に飽和食塩水で洗浄（10 ml × 3）し無水塩化カルシウムで一夜乾燥後，蒸留して生成物を得た。1-メチルシクロヘキセンの場合には，

さらに glpc により生成物を分取し精製した。

1. 4. 3 生成物の同定

沸点が文献値と一致した他、市販のハロゲン化アルキルおよび対応するアルコールから別途に合成した標品¹⁹⁾と glpc 保持時間, ir, pmr スペクトルおよび屈折率が完全に一致した。

1. 5 ま と め

これまでオルガノボランから塩化アルキルを得る有効な合成法は知られていなかったが、以上述べて来たようにトリアルキルボランに塩化第二鉄または塩化第二銅の水溶液を加え、加温かくはんすると容易に良好な収率で対応する塩化アルキルの得られる事が判った。

本反応は電子移動反応と配位子移動反応から成るラジカル反応と考えられる。

また臭化第二銅水溶液との反応によって高収率で臭化アルキルの生成する事が判ったが、この反応も従来のアルカリ性条件下の方法を補う反応として優

れていると考えられる。

以上本反応はオレフィンを出発物とし、ハイドロボレーションを経て、反マルコウニコフ則で塩化アルキルおよび臭化アルキルを得る簡便合成法であり、今後の利用が期待される。

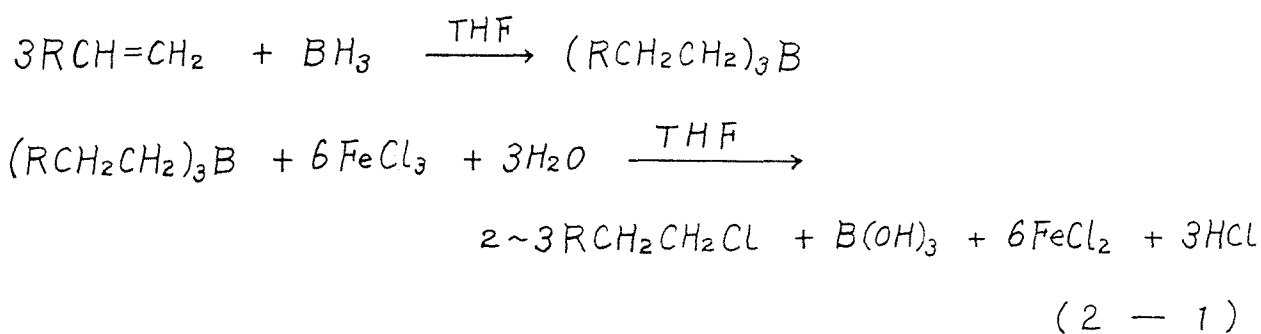
文 献

- 1) a) H. C. Brown, " Boranes in Organic Chemistry ", Cornell Univ. Press, Ithaca (1972). b) G. M. L. Cragg, " Organoboranes in Organic Synthesis ", M. Dekker, New York (1973). c) 鈴木章, 「有機金属化合物を用いる合成反応(上)」, 丸善, 東京(1974).
- 2) a) J. G. Sharefkin and H. D. Banks, J. Org. Chem., 30, 4313 (1965). b) H. C. Brown and N. R. De leu, J. Organometal Chem., 135, C57 (1977).
- 3) 鈴木章, 原田正広, 日化第25年会講演予稿集, 420(1971).
- 4) C. F. Lane and H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 92, 7212 (1970); J. Organometal. Chem., 26, C51 (1971).
- 5) H. C. Brown and C. F. Lane, J. Am. Chem. Soc., 92, 6660 (1970); J. C. S. Chem. Commun., 521 (1971).
- 6) H. C. Brown, M. W. Rathke, and M. M. Rogic, J. Am. Chem. Soc., 90, 5038 (1968).
- 7) A. Suzuki, S. Nozawa, M. Harada, M. Itoh, H. C. Brown, and M. M. Midland, J. Am. Chem. Soc., 93, 1508 (1971).
- 8) See, for example, A. Suzuki, A. Arase, H. Matsumoto, M. Itoh, H. C. Brown, M. M. Rogic, and M. W. Rothke, J. Am. Chem. Soc., 89, 5708 (1967).
- 9) 荒瀬晃, 増田弦, 伊藤昌明, 日化道支部夏季研究発表会, 苫小牧(1971).
- 10) C. F. Lane, J. Organometal. Chem. 31, 421 (1971).
- 11) H. C. Brown and G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc., 83, 2544 (1961).
- 12) A. D. Ainley and F. Challenger, J. Chem. Soc., 2171 (1930).
- 13) H. C. Brown, M. M. Midland and G. W. Kabalka, J. Am. Chem. Soc., 93, 1024 (1971).
- 14) J. K. Kochi and R. V. Subramanian, J. Am. Chem. Soc., 87, 1508 (1965); C. L. Jenkins and J. K. Kochi, J. Org. Chem., 36, 3095, 3103 (1971); idem, J. Am. Chem. Soc., 94, 856 (1972).
- 15) R. Schaeffer and L. J. Todd, J. Am. Chem. Soc., 87, 488 (1965).
- 16) 大塚好治, 「分析化学実験」, 学芸出版社, 東京(1959), P325.
- 17) G. Zweifel and H. C. Brown, Org. Reactions, 13, 1 (1963); 荒瀬晃, 学位論文, 北海道大学, 札幌(1972), P19.
- 18) H. C. Brown, " Organic Synthesis via Boranes ", John Wiley, New York (1975).
- 19) L. A. Brooks and H. R. Snyder, Org. Synth., Coll. Vol. III, 698 (1955).

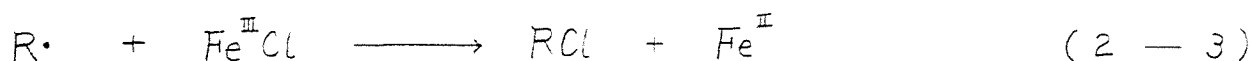
第 2 章 オルガノ ボ ラ ン と チ オ シ ア ン 酸 第 二 鉄 の 反 応 に よ る チ オ シ ア ン 酸 ア ル キ ル の 合 成

2 . 1 ま え が き

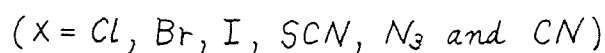
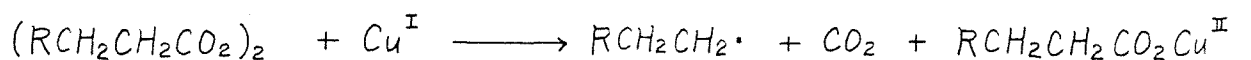
第 1 章 に お い て , オ ル ガ ノ ボ ラ ン が 塩 化 鉄(Ⅲ) , 塩 化 銅(Ⅱ) お よ び 臭 化 銅(Ⅱ) の 水 溶 液 と 容 易 に 反 応 し , 良 好 な 収 率 で 対 応 す る 塩 化 ア ル キ ル¹⁾ お よ び 臭 化 ア ル キ ル¹⁾ が 生 成 す る こ と を 見 い 出 し , オ レ フ ィ ン か ら こ れ ら ハ ロ ゲ ン 化 ア ル キ ル を 反 マ ル コ ウ ニ コ フ 則 で 得 る 有 効 な 合 成 法 と な る こ と を 述 べ た (2 - 1 式) 。



な お こ の 反 応 は 次 の よ う な 電 子 移 動 と 配 位 子 移 動 か ら な る ラ ジ カ ル 反 応 と 考 え ら れ た 。

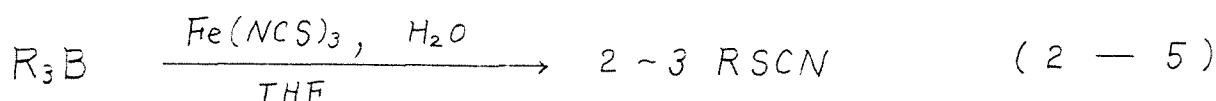


一方近年 Kochi²⁾ は有機過酸化物と銅塩の酸化還元反応について研究し、幾つかの報告を出しているが、それによると 2-4 式のように配位子がハロゲンおよび擬ハロゲンの場合、配位子移動反応が起こって



いる。そこでハロゲンの場合 2-2 式のようにオルガノボランからラジカルの生成している事が判ったので、擬ハロゲンの場合にもオルガノボランとの電子移動反応でラジカルが生成するならば、次に 2-4 式のような配位子移動反応が起こって同様に擬ハロゲン化アルキルが与えられるはずであると考え、この反応を検討することにした。

チオシアン酸鉄(III)は最も簡単に入手出来る安定な塩の一つであり、水への溶解度も大きいのでまずこれを選びオルガノボランとの水溶液反応を行なったところ、予想通り温和な条件でしかも好収率でチオシアン酸アルキルが生成した。さらにチオシアン



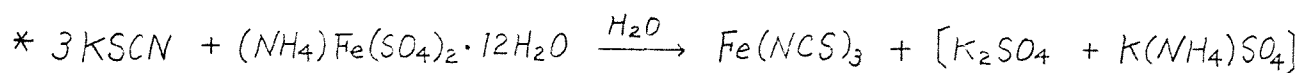
酸アルキルの一般的合成法としてみても幾つかの優れた結果が得られたので以下に述べる。

2. 2 結 果

2. 2. 1 トリブチルボランとチオシアン酸第二鉄の反応

まず反応の概要を知るために 1-ブテンおよび 2-ブテンを用い、ハイドロボレーションした後、この THF 溶液にチオシアン酸鉄(II)の水溶液^{*}を加え、室温でかくはんしたところ、かなり反応の進行は速く約 15 分でトリブチルボランのブチル基 1 個が反応してチオシアン酸ブチルが生成した。その後少しゆっくり 2 個目も反応した。結果を表 2-1 と図 2-1 に示した。なおこれらの結果から sec.-アルキル基の方が prim.-アルキル基よりも反応し易い傾向がみられた。

次に量論的關係を調べたところ (表 2-2),



の反応で簡単に得られる。

Table 2-1. Reaction^{a)} of Tributylboranes with Iron(III) Thiocyanate in Aqueous Tetrahydrofuran Solution

Olefin	Time, h	Product	Yield, ^{b)} % ^{c)}		
1-Butene	1	C-C-C-C-SCN	38	C-C-C-SCN C	5
	24		51(43) ^{d)}		5
2-Butene	1	C-C-C-SCN C	45	C-C-C-NCS C	2
	24		61(54) ^{d)}		2

a) Carried out at 25°C by using R₃B (8 mmol) and Fe(NCS)₃ (48 mmol).

b) Based on the amount of starting olefin. c) Determined by glpc.

d) Isolated by distillation.

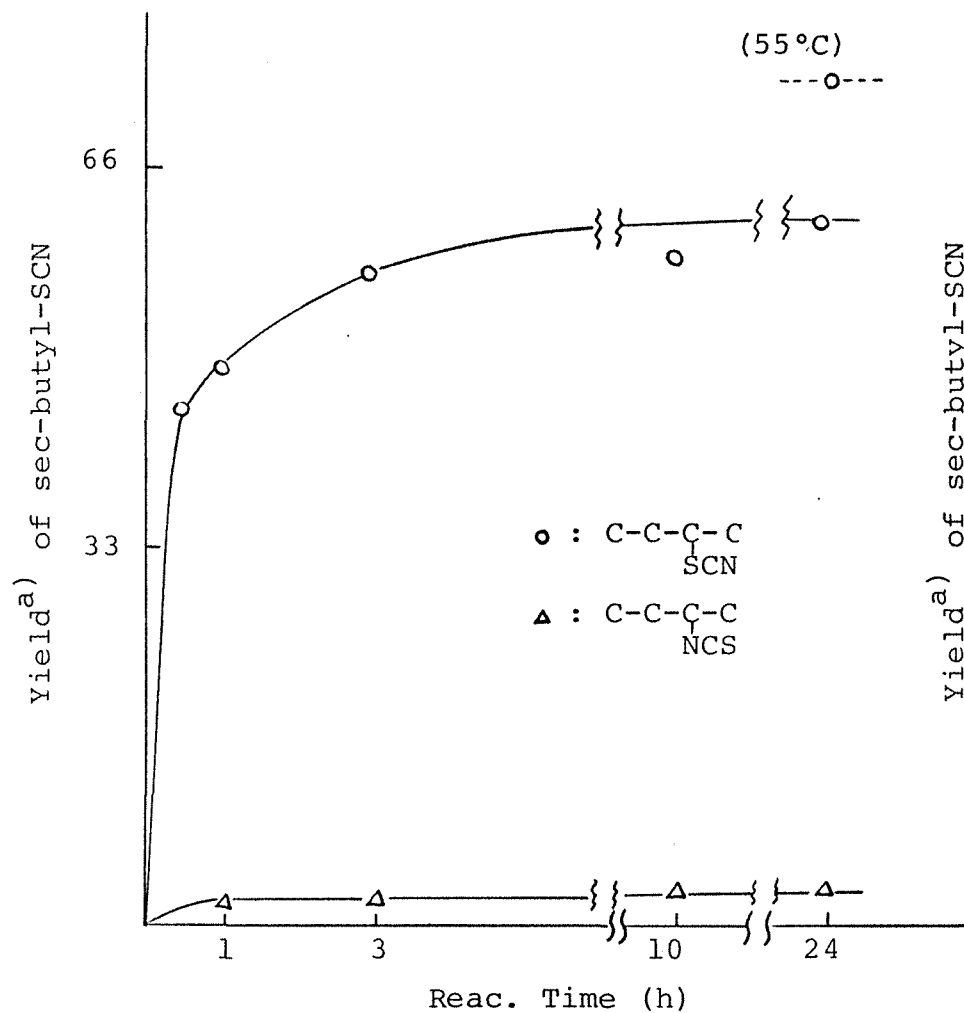


Fig.2-1 Reaction of tri-2-butylborane with Iron(III) thiocyanate in aqueous THF solution. Mol ratio; $R_3B/Fe(SCN)_3 = 1/6$, Reac.temp.: 25°C
a) Based on the amount of 2-butene.

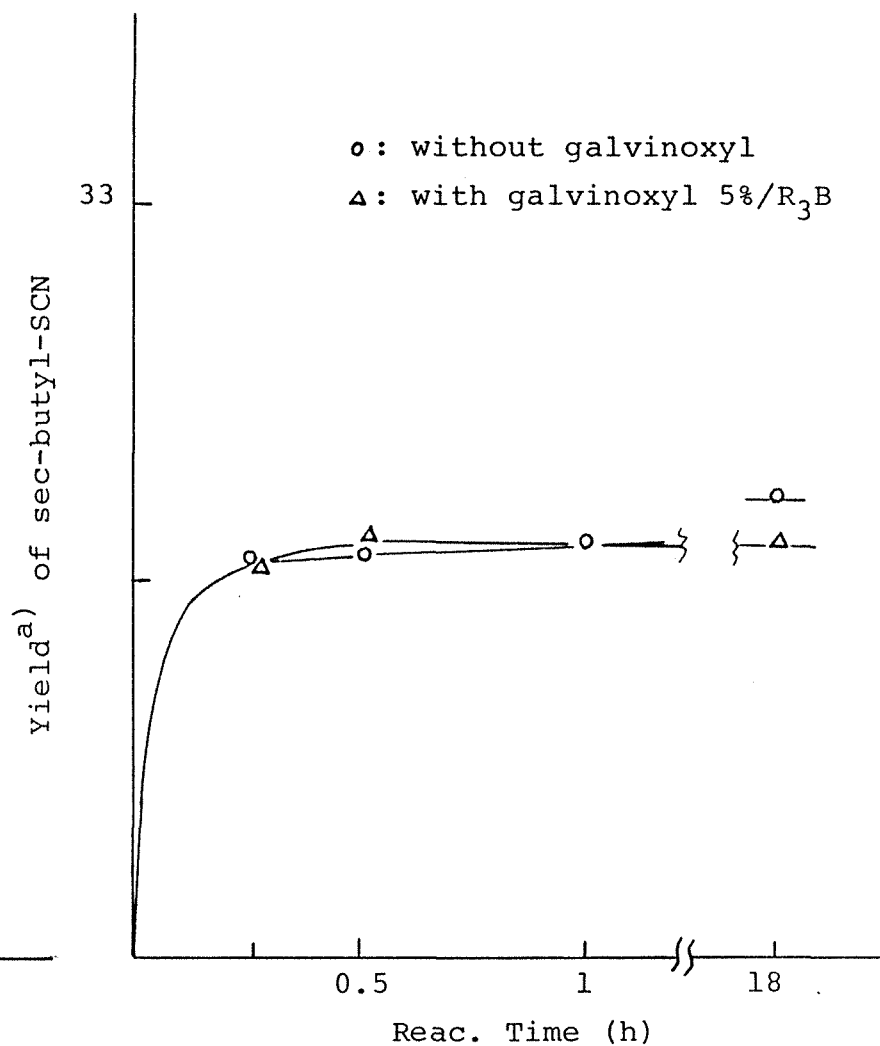


Fig.2-2 Effect of galvinoxyl on the Reaction of tri-2-butyl borane with Iron(III) thiocyanate. Mol ratio: $R_3B/Fe(NCS)_3 = 1$, Reac.temp.: 25°C
a) Based on the amount of 2-butene.

Table 2-2. Stoichiometric Study of the Reaction^{a)} of
Tri-2-butylborane with Iron(III) Thiocyanate in Aqueous
Tetrahydrofuran Solution

$\text{Fe}(\text{SCN})_3/\text{R}_3\text{B}$	Product	Yield ^{b)} % ^{c)}
1	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{SCN} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{NCS} \end{array} \quad 1$
2	31	1
3	39	2
4	56	2
6	61	3
6	(72) *	(3) *

a) Carried out at 25°C for 24 h. b) Based on the amount of 2-butene.

c) Determined by glpc. * Carried out at 55°C for 24 h.

ハロゲンの場合と同様 1 分子のチオシアン酸鉄(Ⅲ)が必要とされることが判った。一方ラジカル捕捉剤ガルビノキシルを添加して反応させてみたが、図 2-2 に示されるようにほとんど抑制効果はなかった。

2. 2. 2 トリアルキルボランとチオシアン酸第二鉄の反応

前項 (2. 2. 1) において室温でもかなり良く反応することが判ったが、さらに 55℃ に加温して反応させたところ 3 つ目のアルキル基の一部も反応することが観察されたので、この温度で幾つかのトリアルキルボランについて検討した。結果を表 2-3 にまとめて示した。2-メチル-2-ブテン、シクロオクテンの場合を除き、いずれのトリアルキルボランも収率 70 ~ 80 % と良く反応し、3 個目のアルキル基の一部からも目的生成物のチオシアン酸アルキルが得られた*。なお α-オレフィンの場合、ハイドロボレーション異性体**の二級チオシアン酸アルキルが、また 2-ブテン、シクロヘキセンおよびシクロオクテンの場合、結合異性体のイソチオシアン酸アルキル

*収率 33.3% で 1 個目, 66.7% で 2 個目のアルキル基が全て反応した事を示す。 ** 第 8 章 (8. 1) 参照。

Table 2-3. Reaction^{a)} of Trialkylboranes with Iron(III)

Thiocyanate in Aqueous Tetrahydrofuran Solution

Exp. No	Olefin	Fe(NH ₄)(SO ₄) ₂ mmol	KSCN mmol	Product	Yield ^{b)} mmol(%)
1	1-Butene 5.1	10.2	30.6	1-Bu-SCN 2-Bu-SCN	3.8 (75) ^{c)} 0.2 (5) ^{c)}
2	2-Butene 5.1	0	30.6	None	
3	5.1	10.2	30.6	2-Bu-SCN 2-Bu-NCS	3.7 (72) ^{c)} 0.1 (3) ^{c)}
4	25.5	51.0	153.0	2-Bu-SCN 2-Bu-NCS	17.0 (67) ^{d)} 0.6 (3) ^{d)}
5	1-Hexene 5.1	0	30.6	None	
6	5.1	10.2	30.6	1-Hex-SCN 2-Hex-SCN	3.9 (77) ^{c)} 0.3 (6) ^{c)}
7	25.5	51.0	153.0	1-Hex-SCN 2-Hex-SCN	20.3 (80) ^{d)} 1.2 (5) ^{d)}
8	Cyclohexene 5.1	10.2	30.6	Cyclohex-SCN Cyclohex-NCS	3.4 (67) ^{c)} 0.3 (5) ^{c)}
9	25.5	51.0	153.0	Cyclohex-SCN Cyclohex-NCS	16.2 (64) ^{d)} 0.6 (3) ^{d)}
10	2-Me-2-butene 5.1	10.2	30.6	3-Me-2-Bu-SCN	1.7 (33) ^{c)}
11	1-Octene 5.1	10.2	30.6	1-Oct-SCN 2-Oct-SCN	3.6 (71) ^{c)} 0.3 (5) ^{c)}
12	Cyclooctene 5.1	10.2	30.6	Cyclooct-SCN Cyclooct-NCS	1.9 (38) ^{c)} 0.5 (9) ^{c)}
13	Norbornene 25.5	51.0	153.0	exo-2-Norbornyl-SCN	16.8 (66) ^{e)}

a) Carried out at 55°C for 24 h. b) Based on the amount of starting olefin. c) Determined by glpc. d) Isolated by distillation. e) Isolated by column chromatography.

がそれぞれ数%混入した。

なお鉄ミヨウバン以外に硝酸第二鉄を用いてもほぼ同様な結果が得られたが、硫酸銅を用いた場合*には1-ヘキセンからの目的生成物の収率は28%と低く、やはり鉄を用いた方が良いという結果となった。

また水以外の極性有機溶媒中において、トリシクロヘキシルボランと乾燥チオシアン酸鉄(Ⅲ)を用いて反応させても、チオシアン酸シクロヘキシルが収率40%程度で生成する事も判った(表2-4)。

2. 2. 3 立体的に大きなオレフィンから二級 および三級チオシアン酸アルキルの簡 便合成

これまでの結果(表2-1, 3)でsec.-アルキル基の方がprim.-アルキル基よりも反応し易い傾向がみられたので、この事に興味をもち実際に同一ホウ素原子上にsec.-アルキル基或はtert.-アルキルとprim.-アルキル基両方を併せ持つオルガノボランを合成して検討した。すなわち序章の表0-1に掲げたような立体的に大きな内部オレフィンはハイドロボレーション段階で二置換或は一置換体で止まり、それぞ

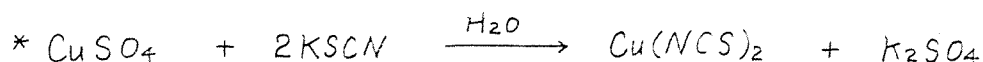


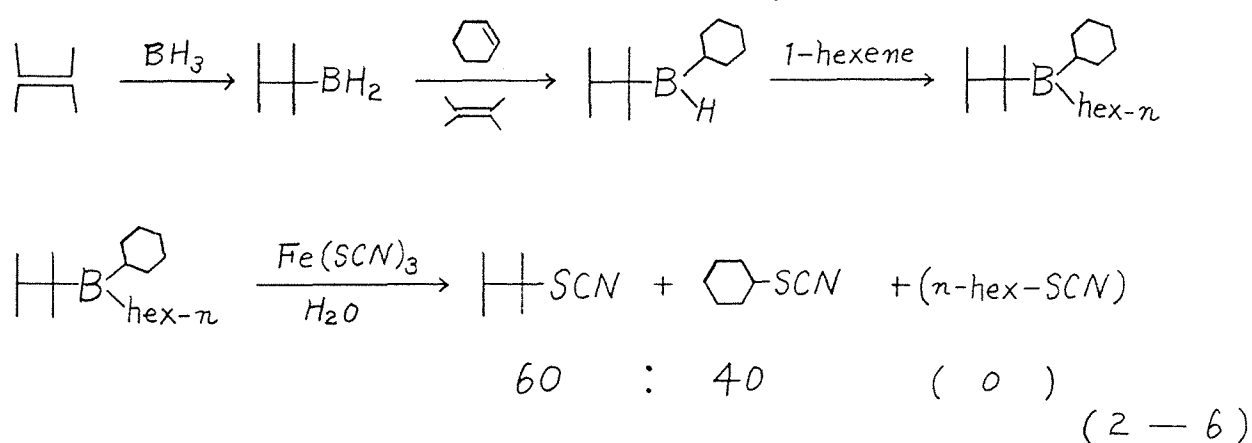
Table 2-4. Reaction^{a)} of Tricyclohexylborane with Iron(III)
Thiocyanate in Polar Organic Solvents

Solvent	Product	Yield, ^{b)} % ^{c)}
DMF	Cyclohexyl-SCN	42
	Cyclohexyl-NCS	1
DMSO	Cyclohexyl-SCN	44
	Cyclohexyl-NCS	1
Sulfolane	Cyclohexyl-SCN	23
	Cyclohexyl-NCS	5

a) Carried out at 65°C for 24 h by using cyclohexene (6 mmol), Fe(SCN)₃ (12 mmol) and solvent (10 ml). b) Based on the amount of cyclohexene. c) Determined by glpc.

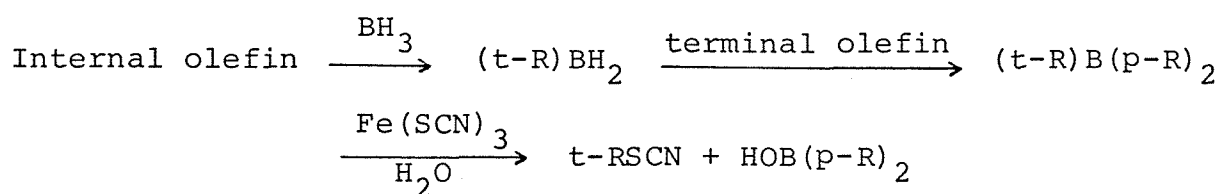
れ $(\text{sec-R})_2\text{B-prim-R}'$ および $\text{tert-R-B(prim-R')}_2$ と言った混合トリアルキルボラン⁴⁾ が得られる。これらのオルガノボランにチオシアン酸鉄(Ⅲ)水溶液を量的に制限して加え、反応させたところ選択的に sec.-アルキル基或は tert.-アルキル基が反応し^{*}、対応する二級チオシアン酸アルキル或は三級チオシアン酸アルキルがカラムクロマトグラフィーによる単離収率 67 ~ 75 % で得られた。なお一級チオシアン酸アルキルの混入は極少量(痕跡~2~3%)であった。二級の場合の結果を表 2-5, 三級の場合の結果を表 2-6 に示した。

また本反応におけるオルガノボランのアルキル基の反応性は三級 > 二級 ≫ 一級の順になることが判った(2-6式)。



^{*}この様にはっきりとした選択性がみられるのは珍しい。^{24b)}

Table 2-6. Syntheses^{a)} of Tertiary Alkyl Thiocyanates from Sterically Hindered Olefins



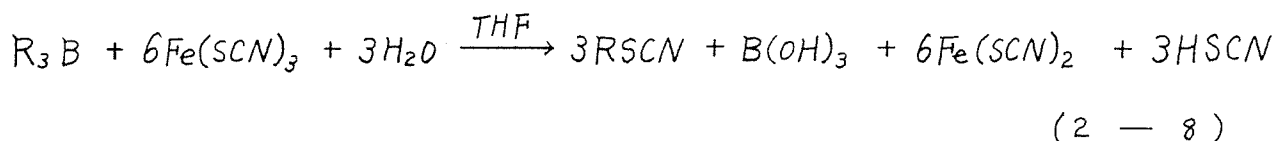
Internal olefin	Terminal olefin	Product ^{b)}	Yield, ^{c)} %
2,3-Dimethyl-2-butene	1-Hexene	1,1,2-Trimethylpropyl thiocyanate	73
1,2-Dimethylcyclohexene	1-Hexene	1,2-Dimethylcyclohexyl thiocyanate ^{d)}	74

- a) Carried out 55°C for 24 h by using 10 mmol of mixed trialkylborane and 20 mmol of ferric thiocyanate. b) Isolated by column chromatography. c) Based on internal olefin employed. d) A mixture of cis and trans isomer.

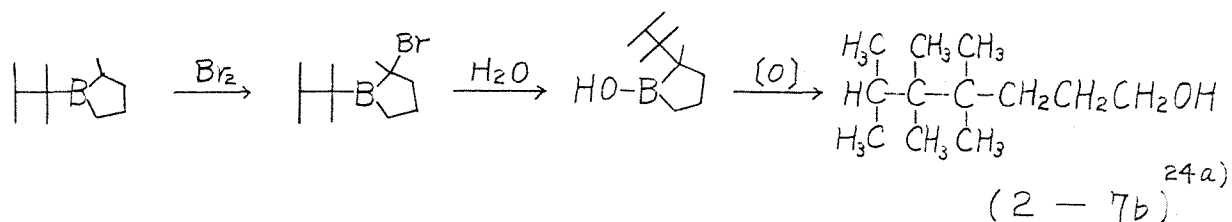
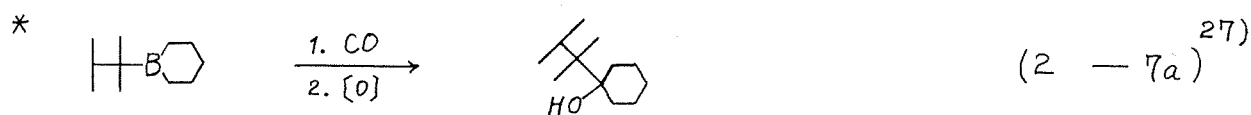
ところでオルガノボランの反応において，立体障害の非常に大きな1,1,2-トリメチルプロピル基（テキシル基）が反応に関与する例はテキシルジアルキルボランの場合，アルカリ性過酸化水素酸化以外ほとんどみられなく⁵⁾，表2-6の結果はかなり珍しいものである。なおB-テキシルボラシクラン^{*}の場合にはテキシル基の移動が起こる事が報告されている^{*}。

2. 3 考 察

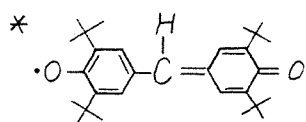
本反応の反応式は2.2.1の量論的検討結果等から次式のように書くことが出来ると考えられる。



又この反応も前章のハロゲンの場合と同様にラジ

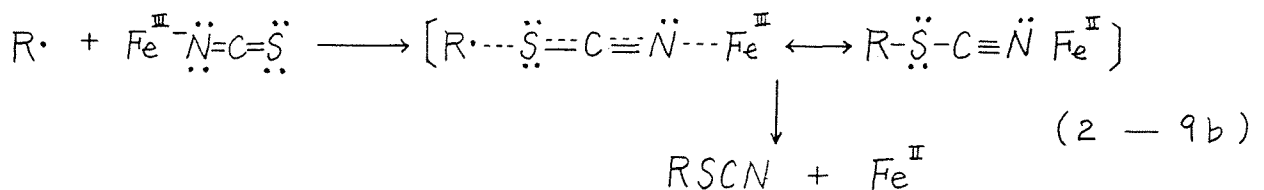
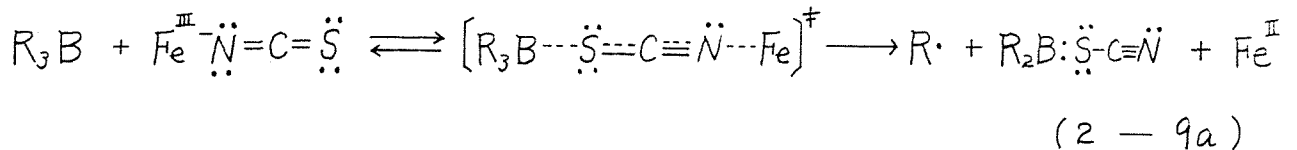


カル反応と考えられるが、図 2—2 に示した結果ではハロゲンの場合に示されたようなラジカル捕捉剤ガルビノキシルによる抑制効果はほとんどみられない。しかし本反応では図 2—1 に示されるようにトリアルキルボランの 1 個目のアルキル基が室温でも非常に速く反応している。また表 2—5, 6 に示したように立体的にも影響を受けていない。ガルビノキシル^{*}と SCN を構造的に単純に比較するとガルビノキシルの方が立体的に障害がある。このようなことから生成ラジカルはガルビノキシルで捕捉されるよりも SCN と結合する方が速いのではないかと推定される。さらに 2—6 式で示したようにアルキル基の反応性が三級 > 二級 >> 一級の順になったが、これは生成ラジカルの安定性に起因すると考えられる。以上のことから本反応はやはりラジカル反応であると考えられる。また水以外の極性溶媒中でも反応すること(表 2—4)、アルキル基の立体的影響を受けないこと^{**}(表 2—5, 6)、およびチオシアン酸アルキル 1 分子の生成に 2 分子のチオシアン酸鉄(Ⅲ)が必要とされること(表 2—2)等を併せ



^{**} 前章, 1.3 を参照。

考えて、本反応は“Inner sphere mechanism”での電子移動反応とそれに続く配位子移動反応^{2,3)}から成る次のようなラジカル反応機構で進行しているとすると説明が付き易い。



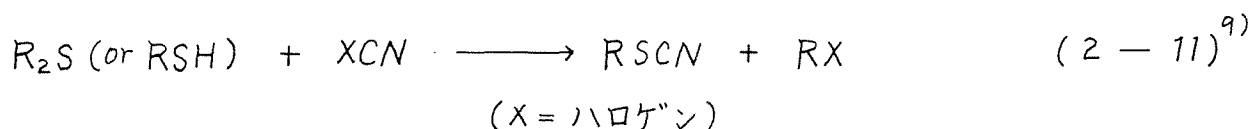
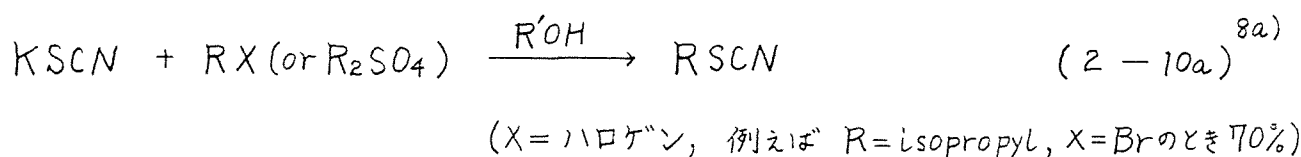
なお 1-メチルシクロヘキセンおよび 1,2-ジメチルシクロヘキセンの場合にはシス体とトランス体がほぼ同じ位の量の混合物となるが、この事もアルキルラジカルの生成を示唆していると考えられる。

これに対し α-ピネンの場合には一方の面に大きな立体障害があり、この影響でトランス体のみ生成したのであろう。

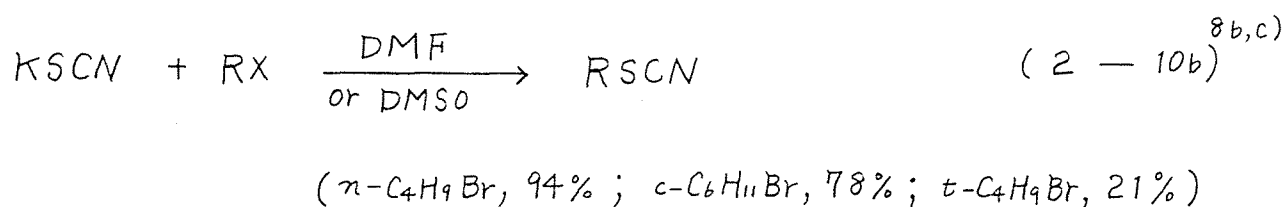
ところで金属イオンとチオシアン酸イオンの結合は一般に低酸化状態の金属とイオウで、これに対し高酸化状態の金属とは窒素で結合しているとされている⁶⁾。実際に Cu^I-SCN , $Cu^{II}-NCS$ であることが確かめら

れている。⁶⁾ 2-ブテン, シクロヘキセンおよびシクロオクテンの場合に $R-NCS$ が少量生成したが, 一部 $Fe^{III}SCN$ が存在して, これと反応して生成したのか, 一旦 $R-SCN$ が生成してその後異性化^{*}したものが, 区別するのは困難と思われる。

チオシアン酸アルキルはチオシアン酸 ($HSCN$) とアルコールのエステルとみなされる化合物であり, ニラ臭のする無色の液体である^{**}。一般的には次の様な反応式で示される合成法で得られる。



※の後次のような報告がある。

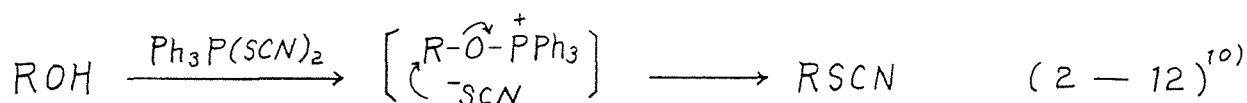
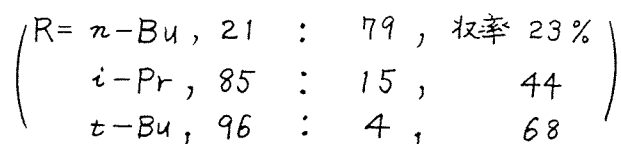


* $R-SCN \xrightarrow{\Delta} R-NCS$ である事が知られている。⁷⁾
($R = \text{アリル, tert-ブチル}$)

しかし n -アルキル, iso -アルキルは変化なく蒸留出来る。

** 有機チオシアン酸は殺虫剤, 分析試薬として用いられる他有機合成中間体としても用いられる。²⁰⁾

最近次のような反応例が報告されている。



(R = prim.-アルキルのみ反応, n-Amyl のとき, 収率 80%)

これらの反応は脂肪族ではほとんどが n-アルキル
或は iso-アルキルについて有効であることが多く (二級としてシクロヘキシル 1 例はある; 2-10b 式)^{8b,c)},
又これら以外にも二級或は三級の脂肪族チオシアン
酸アルキルを得る一般的に有効な方法についての報告はみあたらない。

これらの合成法 (2-10a, 10b, 10c, 11, 12 式) と比較して, これまで述べて来た著者の方法には以下のような大きな二つの特徴がある。

1. オレフィンを出発物とし, "One-pot" で反マルコウニコフ則によるチオシアンエーシオンを行なう。
2. 一級, 二級さらには三級のチオシアン酸アルキルまでも得る事が出来る等, 適用範囲が広い。

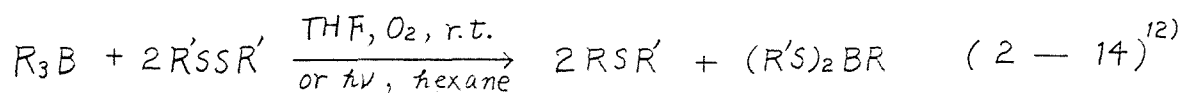
さらにオルガノボランの反応としてみた場合，次のような特徴がある。

3. アルキル基の反応性が三級 > 二級 >> 一級であり，三級および二級のアルキル基は一級のアルキル基に対し優先して選択的に反応する*。
4. 3の特徴から，末端オレフィンにプロピレンのような安価なオレフィンを用い，テルペン等内部オレフィンの有効利用が出来る。
5. オルガノボランのアルキル基にイオウを導入するのに有効である**。
6. 反応および単離の操作が簡単であり，また反応条件が温和である。

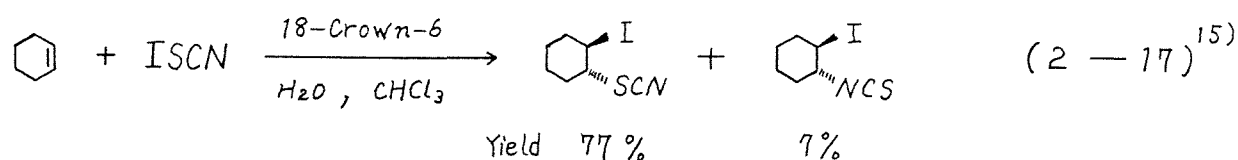
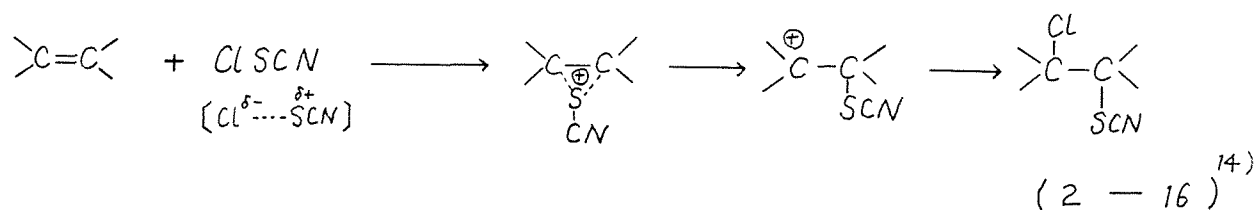
なおオレフィンへのチオシアン酸 (HSCN) の直接付加については HSCN 自体があまり安定でないためと思われるが，報告されていない。最近，次のような

*極最近，Brown^{24b)}によってジブチルテキシルボランと三塩化窒素のラジカル反応が報告されたが，この様子ははっきりとした選択性はみられていない。

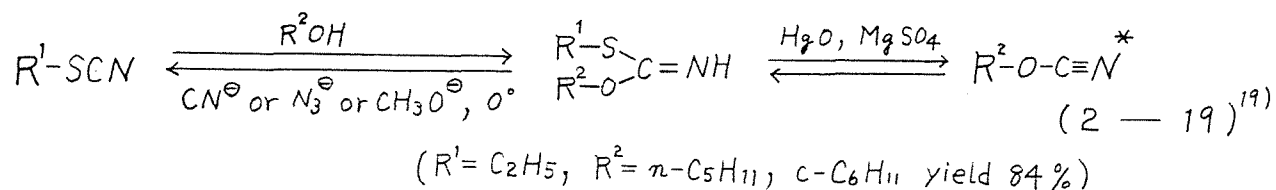
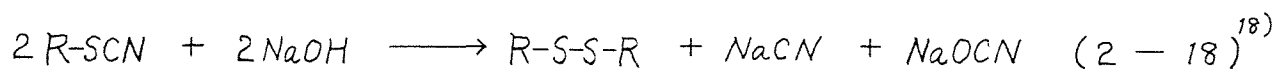
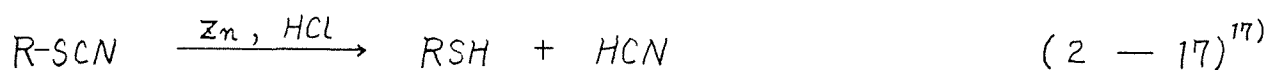
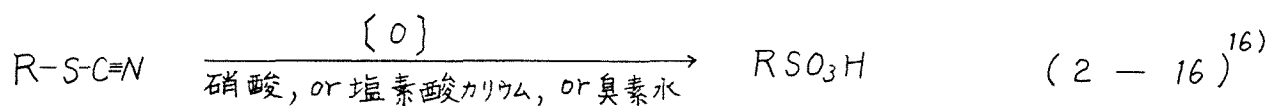
**他には次のような反応が報告されている。



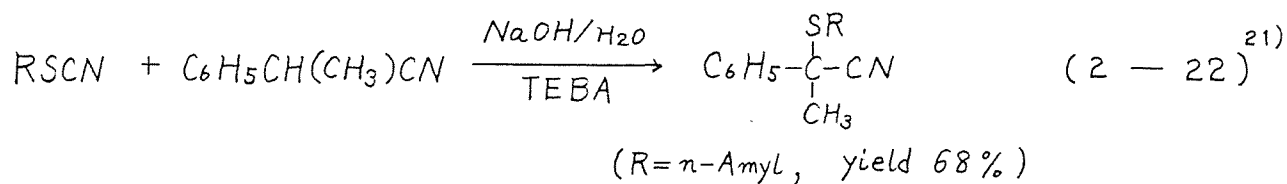
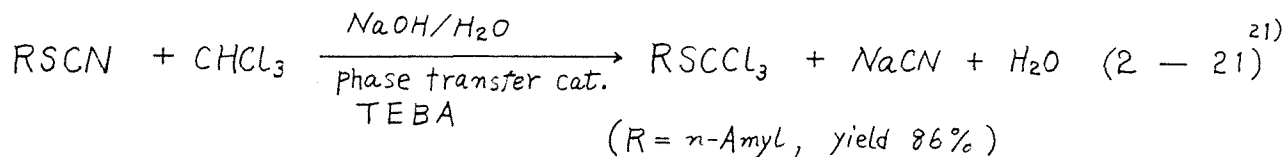
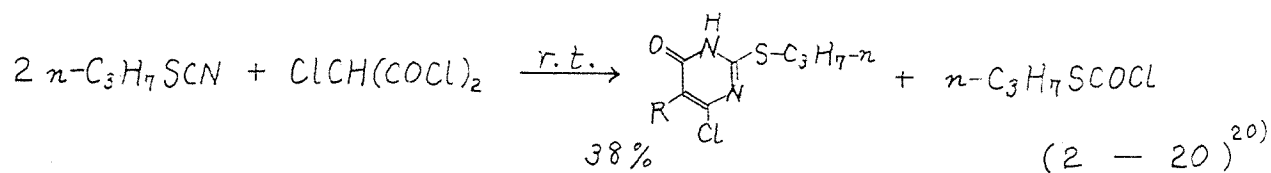
ハロチオシアンの付加反応については報告がされている。



次にチオシアン酸アルキルの反応例を幾つか挙げる。



* 通常得る事が出来ないとされている。



著者の合成法により，オレフィンからタイプの異なった種々のチオシアン酸アルキルが容易に得られることが判ったので，このようなチオシアン酸アルキルを用いる合成反応の今後の発展の可能性が期待される。

2. 4 実 験

ガスクロマトグラフィーによる定量には，日立 K-53 型 ガスクロマトグラフ (FID) および NEVA Model 1400 ガスクロマトグラフ (FID, ガラスカラム), pmr スペクトルの測定には日立 R-20 A 型 高分解能核磁気

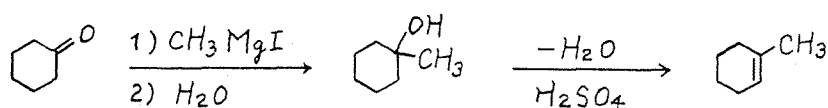
共鳴吸収装置，イスペクトルの測定には島津 IR-27 G 型赤外分光光度計，mass スペクトルの測定には日立 M-52 型質量分析装置，屈折率の測定にはアタゴ社アッベ屈折計をそれぞれ使用した。また元素分析は北海道大学薬学部元素分析室に依頼した。

2. 4. 1 試 薬

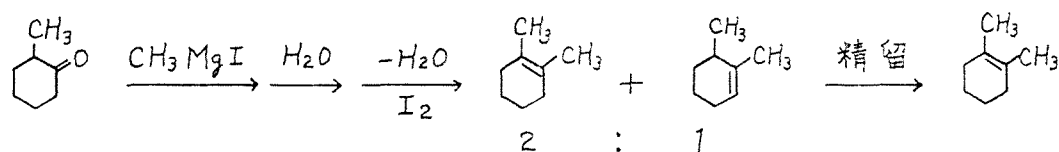
1-ブテン，2-ブテン，2-メチル-2-ブテン，2,3-ジメチル-2-ブテンおよび2-ノルボルネンは市販（東京化成社製）のものをそのまま使用した。

1-ヘキセン，シクロヘキセン，1-オクテンおよびシクロオクテンは市販のものを水素化リチウムアルミニウムで乾燥後，窒素気流中で蒸留して使用した。メ-ピネンは市販（和光純薬製）のものを無水塩化カルシウムで乾燥後，同様に蒸留して用いた。

1-メチルシクロヘキセンは文献記載²²⁾の方法で合成して用いた。



1,2-ジメチルシクロヘキセンも同様の反応²²⁾で合成後，精留し， pmr ， ir ， mass で確認後使用した。



鉄ミョウバンおよびチオシアン酸カリウムは市販（和光一級）のものをそのまま使用した。

DMF, DMSO およびスルホランはモレキュラシーブ 5A で乾燥後, 窒素気流中で蒸留して使用した。

ジボランの THF 溶液は文献^{4, 23)}記載の方法で調製し, 濃度を標定^{4, 23)}してから使用した。

2. 4. 2 トリアルキルボランとチオシアン酸 第二鉄の反応

代表的な反応操作は次のようにして行なった。

ジムロート冷却器, 窒素導入管, 攪拌子および試料導入口（セラムキャップ付）を具備した 100 ml フラスコ内を還元銅を通して精製（99.999%）した窒素ガスで充分置換した後, このフラスコ内でジボランの THF 溶液 8.5 mmol と 25.5 mmol の 2-ブテンを用いてハイドロボレーションを行ない, 8.5 mmol のトリ-2-ブチルボランの THF 溶液を合成した。その後この溶液に, 51 mmol の鉄ミョウバン $[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ を約 15 ml の蒸留水に溶解した溶液と 153 mmol のチオシアン酸カリウムを同じく約 15 ml の蒸留水に溶解した溶液を混合し, 滴下

ろう斗（窒素を流しながら手早く反応フラスコに取り付ける）から 0°C で滴下し，次に新たに THF 10 ml を添加し 55°C で 24 時間かくはんした。反応後室温にもどし，反応混合物をエーテル抽出〔（石油エーテル 80 ml，エチルエーテル 20 ml の混合溶媒） $\times 3$ 〕し，抽出液を充分水洗後，無水硫酸マグネシウムで乾燥し蒸留した。 $93^{\circ}\text{C}/66\text{ mmHg}$ で 17.0 mmol (67%) の 2-チオシアン酸ブチルと 0.6 mmol (3%) の 2-イソチオシアン酸ブチルが得られた。分析する際にはさらに glpc 分取により精製した。なお glpc による定量には内部標準物質としてアニソールを用いた。

1-ブテン，1-ヘキセン，シクロヘキセン，2-メチル-2-ブテン，1-オクテン，シクロオクテンおよび 2-ノルボルネンの場合も同様に実験した。

1-ヘキセンの場合 25.5 mmol から 20.3 mmol (80%) の 1-チオシアン酸ヘキシルと 1.2 mmol (5%) の 2-チオシアン酸ヘキシルが得られた (Bp. $110^{\circ}\text{C}/17\text{ mmHg}$)。glpc 内部標準物質：ナフタリン。

シクロヘキセンの場合， 25.5 mmol から 16.2 mmol (64%) のチオシアン酸シクロヘキシルと 0.6 mmol (3%) のイソチオシアン酸シクロヘキシルが得られた (Bp. $85^{\circ}\text{C}/4\text{ mmHg}$)。glpc 内部標準物質：テトラリン。

ノルボルネンの場合，ワコーゲル Q-50 をつめた

カラムクロマトグラフィーを用い、ベンゼンで溶出して 25.5 mmol のノルボルネンから 16.8 mmol (66 %) の *exo*-2-チオシアン酸ノルボルニルを得た。

なお DMF など を 溶媒 に した 実験 において は、 予め 水 溶液 で チオシアン酸鉄(Ⅲ)を 生成 し、 その 後 アッデルハルデン乾燥器で乾燥して得た $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ を用いた。

2. 4. 3 内部オレフィンから二級チオシアン酸アルキルの合成

2. 4. 2 に記したのと同様の装置を用い、同様に窒素置換した後、10 mmol の $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 溶液を入れ、0 °C で 20 mmol の α -ピネンを滴下、室温で 24 時間反応させた。次に 0 °C で 10 mmol の 1-ヘキセンを加え、室温で 8 時間反応させた。この混合アルキルボランに 40 mmol の鉄ミョウバン $[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}]$ と 120 mmol のチオシアン酸カリウムを蒸留水に溶解し、0 °C で滴下した。その後 THF 15 ml を添加してから、55 °C で 24 時間かくはんした。次に 2. 4. 2 に記したのと全く同様に処理した後、溶媒を除去して空気中に一夜放置してから約 100 g のフコーゲル Q-50 をつめたカラムクロマトグラフィーを用い、約 250 ml のベンゼンで溶出して 2.77 g (14.2 mmol) の *trans*-3-チオ

シアン酸ピナニルを得た (α -ピネンを基準にして収率 71 %)。

1-メチルシクロヘキセンの場合も同様に実験した。
2-メチル-2-ブテン, シクロヘキセンの場合, ハイ
ドロボレーションを 0°C で 4 時間行なった後, α -オ
レフィンを 0°C で 4 時間反応させて混合アルキルボ
ランを合成した。それ以外は α -ピネンと全く同様
である。

2. 4. 4 内部オレフィンから三級チオシアン 酸アルキルの合成

2. 4. 2 に記したのと同様の装置を窒素置換し
た後, 10 mmol の $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 溶液を入れ, $-10 \sim -5^{\circ}\text{C}$ で 10 mmol
の 2,3-ジメチル-2-ブテンを滴下, そのまま 2 時間反
応させたくなぬ, さらに 50 % 過剰の 2,3-ジメチル-2
-ブテン 5 mmol を存在させておく方がよい結果が得られ
る, 反応後回収する²⁴⁾。次に 1-ヘキセン 20 mmol を
同じく $-10 \sim -5^{\circ}\text{C}$ で滴下し, そのまま 3 時間反応させ,
混合アルキルボランを合成する^{24a)}。この溶液に 20 mmol
の鉄ミョウバン $[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ と 60 mmol のチオシ
アン酸カリウムの水溶液を滴下し, 55°C で 24 時間反
応させた。2. 4. 2 と同様に処理した後, 2.

4. 3と同様にカラムクロマトグラフィーによって1.04 g (7.3 mmol) のチオシアン酸-1,1,2-トリメチルプロピルを得た(三級アルキル基を基準にして, 収率 73 %).

1,2-ジメチルシクロヘキセンの場合²⁵⁾も同様に実験した。

2. 4. 5 チオシアン酸アルキルの別途合成⁹⁾

臭化アルキルを同量の THF 或はダイグライムに溶かし, 次に少し過剰のチオシアン酸カリウム水溶液を加え, 120 ~ 150 °C で約 24 時間還流した。反応後, エーテルで抽出, 水洗し, 無水硫酸ナトリウムで乾燥, その後減圧蒸留して得た。二級の場合は低収率で, さらにイソチオシアン酸アルキルの混入が多かった。

2. 4. 6 生成物の定性試験

チオシアン酸アルキルと水酸化カリウムとの反応(2-18式)によって生成するシアン基のピクリン酸ナトリウム呈色反応²⁶⁾, 亜鉛末と塩酸によって還元されて生ずるメルカプタン(2-17式)のニトロプルシドナトリウム呈色反応²⁵⁾によって, チオシアン

酸アルキルの定性を行なった。

2. 4. 7 生成物の分析および同定

1-チオシアン酸ブチル 別途合成⁸⁾した標品
(bp. 185 °C/743 mmHg) と glpc 保持時間, ir スペクトル, pmr スペクトルが完全に一致した。 ir スペクトルでは 2150 cm^{-1} に -SCN 基の鋭く, 強い吸収を示した。
pmr (CCl_4 , TMS): $\delta = 1.02$ (t, 3H), 1.20 ~ 2.10 (m, 4H), 2.92 (t, 2H)。 元素分析値は $\text{C}_5\text{H}_9\text{NS}$ として計算値: C, 52.11; H, 7.89, 実験値: C, 51.95; H, 7.77.

2-チオシアン酸ブチル 別途に合成した 2-チオシアン酸ブチルと考えられる化合物と glpc 保持時間, ir スペクトル, pmr スペクトルが完全に一致した。 ir スペクトルでは 2150 cm^{-1} に -SCN 基の鋭く, 強い吸収を示した。 pmr (CCl_4 , TMS): $\delta = 1.03$ (t, 3H), 1.48 (d, 3H), 1.40 ~ 2.05 (m, 2H), 2.88 ~ 3.50 (m, 1H)。 元素分析値は $\text{C}_5\text{H}_9\text{NS}$ として計算値: C, 52.11; H, 7.89; N, 12.16, 実験値: C, 51.34; H, 7.88; N, 11.79.

n_D^{20} : 1.4610.

2-イソチオシアン酸ブチル ir スペクトルで 2100 cm^{-1} に -NCS 基の強く幅広い吸収を示した。

1-チオシアン酸ヘキシル別途合成⁸⁾した標品

(bp. 215~220 °C) と glpc 保持時間, ir スペクトル, pmr スペクトルが完全に一致した。ir スペクトルでは 2150 cm^{-1} に -SCN 基の鋭く, 強い吸収を示した。pmr (CCl_4 , TMS): $\delta = 0.90$ (t, 3H), $1.0 \sim 2.1$ (m, 8H), 2.91 (t, 2H). 元素分析値は $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NS}$ とし計算値: C, 58.68; H, 9.16, 実験値: C, 58.66; H, 9.11。 n_D^{20} : 1.4646.

2-チオシアン酸ヘキシル

ir スペクトルで

2150 cm^{-1} に -SCN 基の強く, 鋭い吸収を示した。

チオシアン酸シクロヘキシル

別途に合成し

たチオシアン酸シクロヘキシルと考えられる化合物と glpc 保持時間, ir スペクトル, pmr スペクトルが完全に一致した。ir スペクトルでは 2150 cm^{-1} に -SCN 基の強く鋭い吸収を示した。pmr (CCl_4 , TMS): $\delta = 1.0 \sim 2.5$ (m, 10H), $2.9 \sim 3.5$ (broad, 1H). n_D^{20} : 1.5051.

イソチオシアン酸シクロヘキシル

チオシア

ン酸シクロヘキシル別途合成の際の副生物と glpc 保持時間, ir スペクトルが一致した。ir スペクトルでは 2100 cm^{-1} に -NCS 基の強く幅広い吸収を示した。元素分析値は $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NS}$ とし計算値: C, 59.51; H, 7.86, 実験値: C, 58.98; H, 7.89.

1-チオシアン酸-1,2-ジメチルプロピル

ir ス

ペクトルで 2150 cm^{-1} に -SCN 基の強く鋭い吸収を示した。

$\text{pmr}(\text{CCl}_4, \text{TMS}) : \delta = 1.04 (d, 6H), 1.0 \sim 2.2 (m, 1H), 1.48 (d, 3H), 3.0 \sim 3.5 (m, 1H).$ マススペクトル : $m/e = 129 (M^+).$

$n_D^{20} : 1.4664.$

exo-2-チオシアン酸ノルボルニル

ir スペク

トルで 2150 cm^{-1} に $-\text{SCN}$ 基の強く鋭い吸収を示した。

かなり厳密に条件を選んで glpc 分析しても一成分であり, おそらく exo 体であると考えられる。 $\text{pmr}(\text{CCl}_4, \text{TMS}) : \delta = 1.0 \sim 2.2 (m, 8H), 2.25 \sim 2.60 (m, 2H), 3.15 \sim 3.45 (\text{broad}, 1H).$ マススペクトル : $m/e = 153 (M^+).$

$n_D^{20} : 1.5217.$

チオシアン酸-2-メチルシクロヘキシル

glpc

で二成分である。それぞれ glpc 分取して分析した (A と B)。どちらも ir スペクトルで 2150 cm^{-1} に $-\text{SCN}$ 基の強く鋭い吸収を示した。 $\text{pmr}(A)(\text{CCl}_4, \text{TMS}) : \delta = 1.08 (d, 3H), 1.0 \sim 2.1 (m, 8H), 2.1 \sim 2.5 (m, 1H), 2.5 \sim 3.0 (m, 1H).$ $\text{pmr}(B)(\text{CCl}_4, \text{TMS}) : \delta = 1.08 (d, 3H), 1.2 \sim 2.5 (m, 9H), 3.6 \sim 4.0 (m, 1H).$ マススペクトル (A, B) : $m/e = 155 (M^+).$ どちらがシス体でどちらがトランス体か決定出来なかった。 $n_D^{20} : 1.5022.$

トランス-3-ピナニルチオシアナート

ir スペ

クトルで 2150 cm^{-1} に $-\text{SCN}$ 基の強く鋭い吸収を示した。

$\text{pmr}(\text{CCl}_4, \text{TMS}) : \delta = 1.03 (d, 3H), 1.23 (s, 6H), 1.7 \sim 2.2 (m, 3H), 2.2 \sim 2.7 (m, 4H), 3.10 \sim 3.50 (m, 1H).$ マススペク

トル : $m/e = 195 (M^+)$. $n_D^{20} : 1.5124$.

1,1,2-トリメチルプロピルチオシアナート

ir スペクトルで 2150 cm^{-1} に $-\text{SCN}$ 基の強く鋭い吸収を示した。 $\text{pmr}(\text{CCl}_4, \text{TMS}) : \delta = 1.02 (d, 6H), 1.48 (s, 6H), 1.6 \sim 2.2 (m, 1H)$. マススペクトル : $m/e = 143 (M^+)$. $n_D^{20} : 1.4693$.

1,2-ジメチルシクロヘキシルチオシアナート

ir スペクトルで 2150 cm^{-1} に $-\text{SCN}$ 基の強く鋭い吸収を示した。 glpc で一成分とみられたが pmr で二成分 (シス体とトランス体のほぼ等量の混合物と考えられる)。 $\text{pmr}(\text{CCl}_4, \text{TMS}) : \delta = 1.00 (d, 3H), 1.33 \text{ と } 1.59 (s, 3H), 1.1 \sim 2.2 (m, 9H)$. マススペクトル : $m/e = 169 (M^+)$. $n_D^{20} : 1.5021$.

2. 5 ま と め

第1章で述べたトリアルキルボランと塩化第二鉄の反応に引き続き, 同様な観点からトリアルキルボランにチオシアン酸第二鉄水溶液を反応させると容易に好収率で対応するチオシアン酸アルキルが合成される事を見出した。この反応ではトリアルキルボランの3個目のアルキル基も反応に関与してい

ることが認められた。なお本反応は電子移動反応とそれに続く配位子移動反応から成るラジカル反応で進行していると考えられる。又この反応において、アルキル基の反応性は三級 > 二級 ≫ 一級の順となり、三級および二級アルキル基が一級アルキル基に優先して選択的に反応する事も判ったので、これを利用して立体的に大きな内部オレフィンから、従来あまり報告例のない二級および三級のチオシアン酸アルキルを容易に得る事が出来た。

以上のように本反応はオルガノボランの反応として興味ある幾つかの知見を与えた他、チオシアン酸アルキルの合成法としても、適用範囲の広さから言ってもかなり優れたものであると考えられる。

文 献

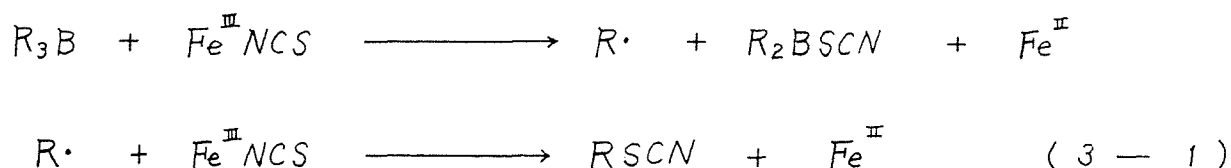
- 1) Y. Masuda, A. Arase, and A. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 2511 (1974).
- 2) J. K. Kochi, 化学の領域 増刊, 81, 285 (1967).
- 3) J. K. Kochi and R. V. Subramanian, J. Am. Chem. Soc., 87, 1508 (1965); C. L. Jenkins and J. K. Kochi, J. Org. Chem., 36, 3095, 3103 (1971); idem, J. Am. Chem. Soc., 94, 856 (1972).
- 4) H. C. Brown, " Hydroboration ", W. A. Benjamin, Inc., New York (1962); " Boranes in Organic Chemistry ", Cornell Univ. Press, London (1972); " Organic Syntheses via Boranes " John Wiley, New York (1975).
- 5) See, for example, a) H. C. Brown and E. Negishi, J. Am. Chem. Soc., 89, 5285, 5477 (1967). b) A. Pelter, A. Arase, and M. G. Hutchings, J. C. S. Chem. Commun., 346 (1974).
- 6) F. Basolo and R. G. Person, " Mechanisms of Inorganic Reactions ", John Wiley & Sons, Inc., New York (1967), P307
- 7) J. Gillis, Rec. trau. Chim, 39, 330 (1920).
- 8) a) P. Allen, J. Am. Chem. Soc., 57, 198 (1935); R. L. Shriner, Org. Synth., Coll. Vol. II, 366 (1950). b) 米田茂夫, 北野尚男, 福井謙一, 工化, 65, 1816(1962) c) N. Watanabe, M. Okano, and S. Uemura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 2745 (1974).
- 9) J. V. Braun and P. Engelbertz, Ber., 56, 1513 (1923).
- 10) Y. Tamura, T. Kawasaki, M. Adachi, M. Tanio, and Y. Kita, Tetrahedron Lett., 4417 (1977).
- 11) B. M. Mikhailov and Yu. N. Bubnov, Zh. Obsch. Khim., 29, 1648 (1959); Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim Nauk, 531 (1961).
- 12) H. C. Brown and M. M. Midland, J. Am. Chem. Soc., 93, 3291 (1971).
- 13) 大串恒夫, 真鍋 修, 吉田善一, 工化, 73, 2006(1970); Z. Yoshida, T. Ogushi, and O. Manabe, Tetrahedron Lett., 1641 (1970).
- 14) a) R. G. Guy, Chem. & Ind., 1255 (1967); R. G. Guy and I. Person, J. C. S. Perkin II, 1359 (1973); Perkin I, 281 (1973).
b) A. L. Love and P. K. Olsen, J. Org. Chem., 37, 3431 (1972).
- 15) P. D. Woodgate, H. H. Lee, P. S. Rutledge, and R. C. Cambie, Synthesis, 462 (1977).
- 16) J. S. Muspratt, Ann., 65, 252 (1846).
- 17) A. W. Hoffmann, Ber., 1, 177 (1868).
- 18) T. Wagner-Jauregg and T. Lennartz, Ber. dtsh chem. Gas. 42, 2369 (1941).

- 19) W. D. Habicher and R. Mayer, *Angew. Chem.*, 80, 42 (1968);
K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45, 834 (1972).
- 20) K. Berg-Nielsen, T. Stensrud, and E. Bernatek, *Acta. Chem. Scand.*, 26, 15 (1972).
- 21) M. Makosza and M. Fedoryński, *Synthesis*, 274 (1974).
- 22) R. B. Wagner and H. D. Zook, " *Synthetic Organic Chemistry* ",
John Wiley & Sons, Inc., New York (1953), P. 32.
- 23) G. Zweifel and H. C. Brown, *Org. Reactions*, 13, 1 (1963);
荒瀬晃, 学位論文, 北海道大学, 札幌 (1972), p19.
- 24) a) E. Negishi and H. C. Brown, *Synthesis*, 77 (1974). b) H. C.
Brown and N. R. De Leu, *J. Organometal. Chem.*, 135, C57 (1977).
- 25) H. C. Brown and G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2544 (1961).
- 26) 日本化学会編, 実験化学講座, 続5, 丸善, 東京 (1966), p1236, 1238.
- 27) E. Negishi and H. C. Brown, *Synthesis*, 197 (1972).

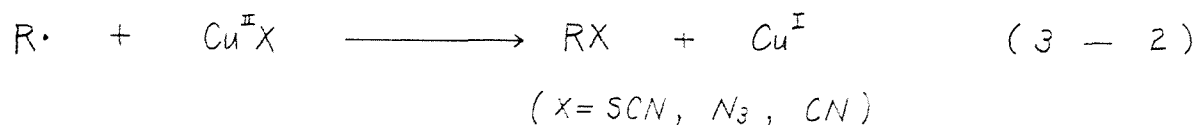
第 3 章 第二鉄塩存在下のオルガノボラン
と擬ハロゲン化アルカリの反応。
セレンシアン酸アルキルの合成

3. 1 ま え が き

第 2 章 において，オルガノボランがチオシアン酸鉄(Ⅲ)水溶液と容易に反応し，良好な収率で対応する一級，二級および三級のチオシアン酸アルキル¹⁾をそれぞれ与え，これらの有効な合成法となる事を述べた。なおこの反応は次式のように進行していると考えられた (3—1 式)。



一方，第 2 章においても述べたが Kochi²⁾ はアルキルラジカルが銅(Ⅱ)アジド，および銅(Ⅱ)シアニドとも反応して，アルキルアジドおよびニトリルが生成する事を報告している (3—2 式)。



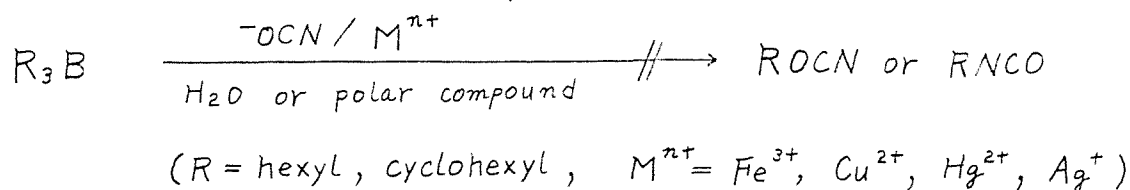
そこで今回はチオシアン以外の擬ハロゲン (OCN , CN , N_3 , $SeCN$) について, これらのアルキル誘導体の生成を期待して同様の見地から種々検討してみたところ, セレンシアンの場合にはチオシアンの場合と同様, 容易に反応して対応するセレンシアン酸アルキルが好収率で与えられたので, これらの事について以下に述べる。

3. 2 結果と考察

2. 1 金属塩存在下のシアン酸カリウム, シアン化カリウムおよびアジ化ナトリウムとオルガノボロンの反応

トリヘキシルボランおよびトリシクロヘキシルボランを用い, 鉄(III), 銅(II), 水銀(II)および銀(I)イオン存在下でシアン酸カリウムとの反応を種々検討してみたが, 結局目的としたシアン酸アルキルまたはイソシアン酸アルキルの生成は $glpc$ および TLC で認められなかった (Scheme 1)。

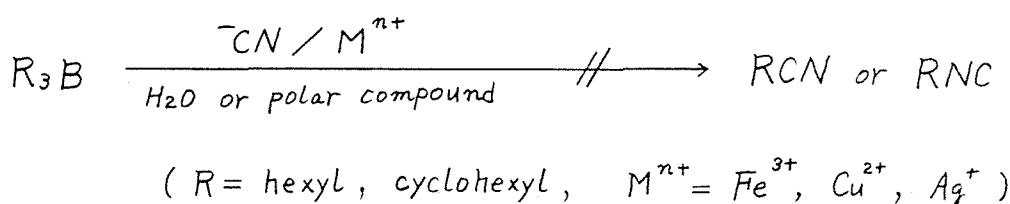
シアン酸鉄(III)および銅(II)はかなり不安定なものであり, また酸素とイオウは同族ではあるが $HSAB$ 則



Scheme 1

によるとかなり親和力が異なるので，目的生成物を得るのはやはり無理なのかも知れない。

次にシアニ化カリウムについて検討した。Kochi²⁾の報告(3—2式)から考えるとアルキルラジカルが生成するならば，次にニトリルを与えるはずである。しかし種々検討してみたが成功しなかった(Scheme 2)。

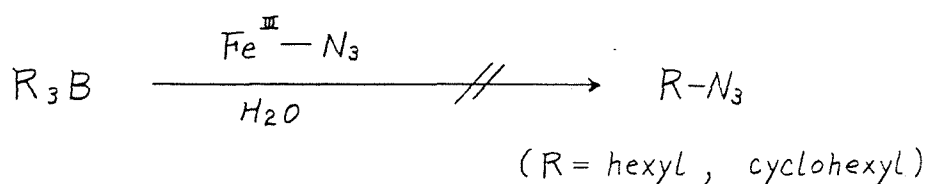


Scheme 2

$Cu(CN)_2$ はすぐ $CuCN \cdot Cu(CN)_2$ になってしまう。このため 3—1式の第一段階の電子移動によるラジカルの生成がうまく進行しないのではないかと考えられる。さらに鉄(Ⅲ)イオンとシアニ化カリウムとはヘキサシアノ鉄(Ⅲ)カリウムを形成し非常に安定な錯体

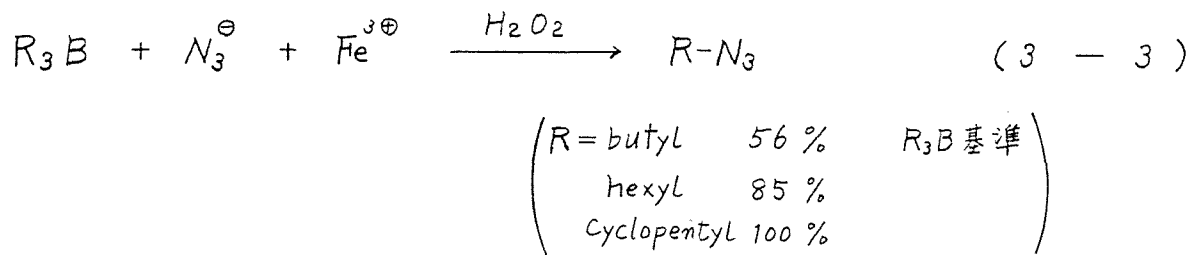
となってしまう。またシアンの場合には金属とあまりに強い結合をしているため，結局これを反応させるのは無理なのであろう。

これらシアン酸およびシアンに対しアジドは比較的安定にアジ化鉄(Ⅲ)として存在し，また Kochi²⁾ もアジドアルカンを得ている(3-2式)ので，オルガノボランと反応する可能性が充分ある。そこでアジドアルカンの生成を期待して種々検討したが，なかなか旨く反応させる事が出来ないうでいた(Scheme 3)。



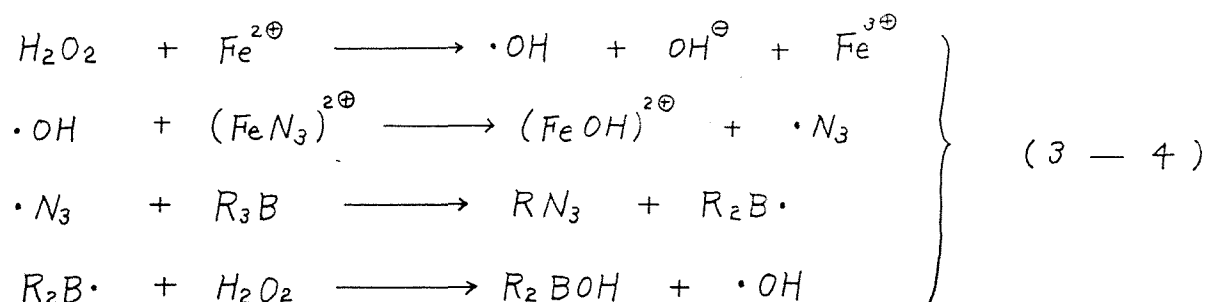
Scheme 3

しかしその後，鈴木ら³⁾によってこの系に過酸化水素を添加すると期待したアジドアルカンが得られる事が見い出された(3-3式)。なおこの反応



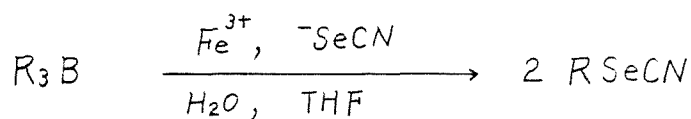
はチオシアン酸鉄(Ⅲ)の場合の機構(3-1式)とは

異なった次のような機構で進行すると推定されている (3-4式)。



3. 2. 2 第二鉄イオン存在下のオルガノボラン ンとセレンシアン酸カリウムの反応に よるセレンシアン酸アルキルの簡便合 成法

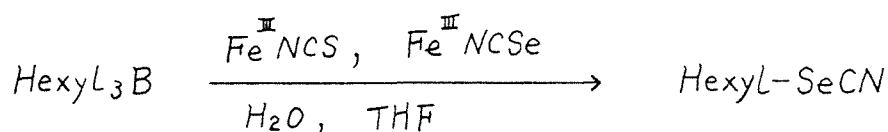
引き続きセレンシアン酸カリウムについて鉄(Ⅲ)イオンを存在^{*}させマトリアルキルボランと反応させるところ, チオシアン酸鉄(Ⅲ)の場合と同様, 容易に好収率でセレンシアン酸アルキルの生成する事が判明した (Scheme 4)。なお異性体イソセレンシアン酸



Scheme 4

* $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ のように 3 配位しているかどうか不明である。

アルキルの生成は認められなかった。結果をまとめて表3—1に示した。いずれも用いたオレフィンの40～50%からセレンシアン酸アルキルが与えられている, すなわちトリアルキルボランの2個目のアルキル基も反応している。しかしチオシアン酸鉄(Ⅲ)との反応によるチオシアン酸アルキルの生成収率(表2—3)に比べ20～30%収率が低くなっている。一方, セレンシアン酸鉄(Ⅲ)とチオシアン酸鉄(Ⅲ)を同時にトリアルキルボランと反応させてみたところ, セレンシアン酸アルキルの方が優先して生成することが観察された(Schme 6)。このように



Schme 6

反応性が高いのにもかかわらず収率が低くなる事については, セレンシアン酸鉄(Ⅲ)自体が, 反応時間の長くなるトリアルキルボランの二個目, 三個目のアルキル基の反応の時にはかなり分解してしまっている可能性と, 生成セレンシアン酸アルキルの若干の分解の可能性等が考えられるが詳細については不明である。

この反応の量的関係の検討を行なったところ,

Table 3-1. Reaction^{a)} of Trialkylboranes with Iron(III)
Selenocyanate in Aqueous Tetrahydrofuran Solution

Olefin (10 mmol)	Product	Yield ^{b)} , %
1-Butene	Butyl selenocyanate	43.6 ^{c)}
	1-Methylpropyl selenocyanate	5.0 ^{c)}
2-Butene	1-Methylpropyl selenocyanate	47.4 ^{c)}
2-Methylpropene	2-Methylpropyl selenocyanate	43.6 ^{d)}
2-Methyl-2-butene	1,2-Dimethyl selenocyanate	45.0 ^{d)}
Cyclopentene	Cyclopentyl selenocyanate	42.1 ^{e)}
1-Hexene	Hexyl selenocyanate	44.0 ^{c)}
	1-Methylpentyl selenocyanate	5.7 ^{c)}
Cyclohexene	Cyclohexyl selenocyanate	40.0 ^{c)}
Norbornene	2-Norbornyl selenocyanate	41.7 ^{d)}
1-Octene	Octyl selenocyanate	42.5 ^{c)}
	1-Methylheptyl selenocyanate	5.5 ^{c)}
Cyclooctene	Cyclooctyl selenocyanate	37.0 ^{c)}

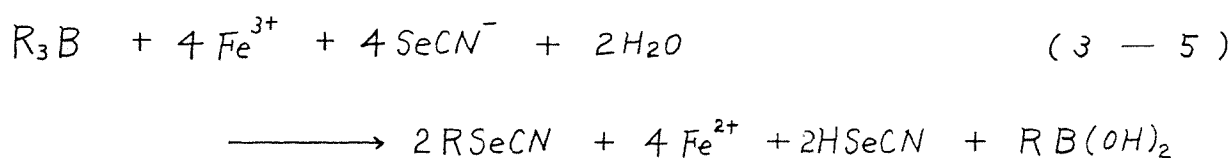
a) Carried out at 40°C for 24 h by using 60 mmol of $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ and 60 mmol of KSeCN . b) Based on olefin employed.

c) Isolated by elution with benzene on silica gel column.

d) Determined by glpc. e) From pmr spectrum, the product seems to be substantially pure exo-norbornyl selenocyanate.

トリアルキルボランの一個目のアルキル基の反応に 2 個の Fe^{3+} と 2 個の SeCN^- が使用されていた (表 3-2)。さらに反応溶液の色は黒褐色から反応の進行に伴なって黄緑色へと変化した。このことは $\text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$ の変化を示すものと考えられる。

これらの結果と前述した 2 個目のアルキル基も反応している事を併せ考えると本質的には本反応の式は次のようになると考えられる (3-5 式)。



次にチオシアン酸鉄(III)の場合 (第 2 章) と同様に、立体的に大きな内部オレフィンを用いて混合アルキルボランを合成し⁴⁾、鉄ミョウバンとセレンシアン酸カリウムを反応させたところ、選択的に対応する二級セレンシアン酸アルキルおよび三級セレンシアン酸アルキルが生成した。例えば α -ピネンからは 68% の収率 (用いた α -ピネンを基準にして) でトランス-3-ピナニルセレンシアナートが、また 2,3-ジメチル-2-ブテンからは 67% の収率で 1,1,2-トリメチルプロピルセレンシアナートがそれぞれ得られた。

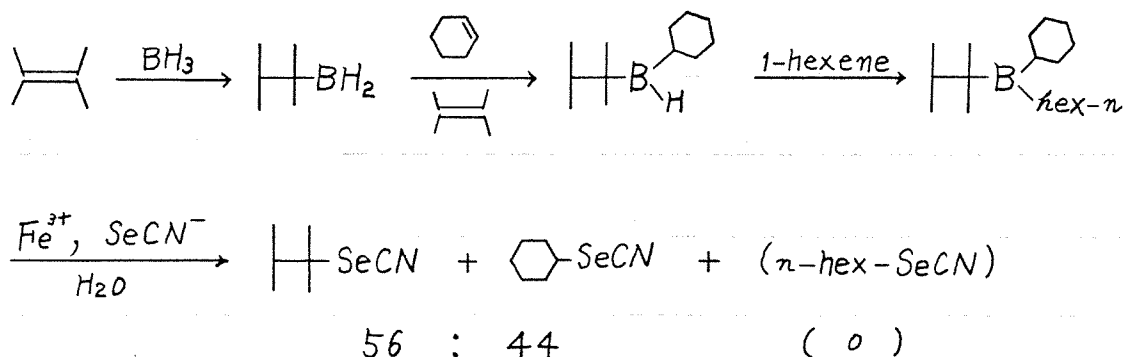
Table 3-2. Stoichiometric Study of Reaction^{a)} of Tricyclohexylborane with Iron(III) Selenocyanate in Aqueous Tetrahydrofuran Solution

Exp. no.	$\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ mmol	KSeCN	Yield of cyclohexyl selenocyanate, mmol ^{b)}
1	4	30	1.9
2	10	30	4.3
3	20	30	9.0
4	20	60	9.2
5	20	20	9.1
6	20	10	4.2

a) Carried out at 40°C for 24 h by using 10 mmol of tricyclohexylborane. b) Determined by glpc.

その他の結果もまとめて表 3-3 および表 3-4 に示した。このように立体的に大きな内部オレフィン（テルペン等）を安価なプロピレン等と組み合わせることにより効果的に利用することが出来る。

なお本反応におけるオルガノボランのアルキル基の反応性はチオシアン酸鉄(Ⅲ)の場合と同様，三級 > 二級 >> 一級の順であった (Scheme 7)。



Scheme 7

以上のような実験結果や反応の傾向等がチオシアン酸鉄(Ⅲ)の場合と全く同様であることから，本反応の反応機構も同様であろうと考えられる (3-6 式)。

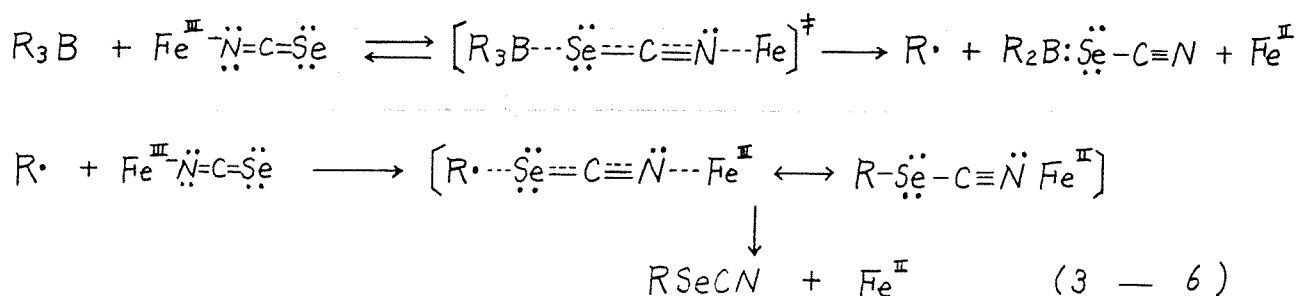
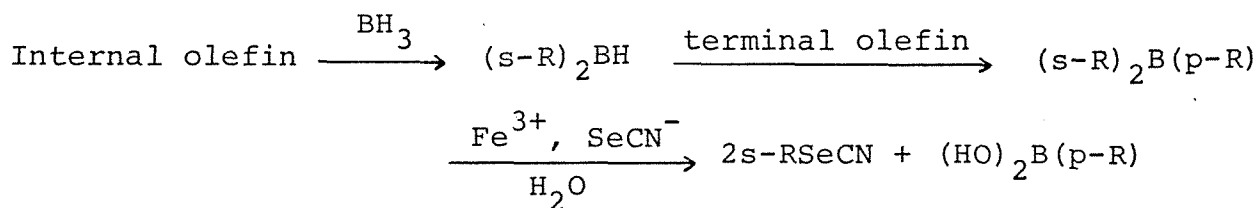


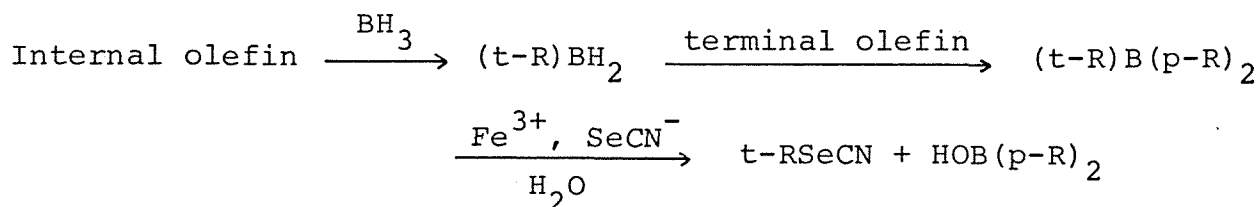
Table 3-3. Syntheses^{a)} of Secondary Alkyl Selenocyanates from Internal Olefins



Internal olefin	Terminal olefin	Product ^{b)}	Yield ^{c)} , %
2-Methyl-2-butene	Propene	1,2-Dimethylpropyl selenocyanate	58
2-Methyl-2-butene	1-Hexene	1,2-Dimethylpropyl selenocyanate	60
Cyclohexene	Propene	Cyclohexyl selenocyanate	56
1-Methylcyclohexene	1-Hexene	2-Methylcyclohexyl selenocyanate	63
α -Pinene	1-Butene	trans-3-Pinanyl selenocyanate	61
α -Pinene	1-Hexene	trans-3-Pinanyl selenocyanate	68

a) Carried out at 45°C for 12 h by using 10 mmol of mixed trialkylborane, 40 mmol of $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, and 120 mmol of KSeCN. b) Isolated by column chromatography. c) Based on internal olefin employed.

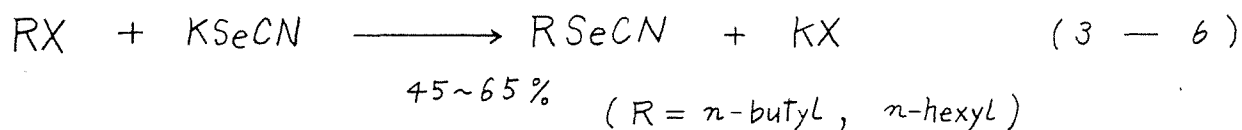
Table 3-4. Syntheses^{a)} of Tertiary Alkyl Selenocyanates from Sterically Hindered Olefins



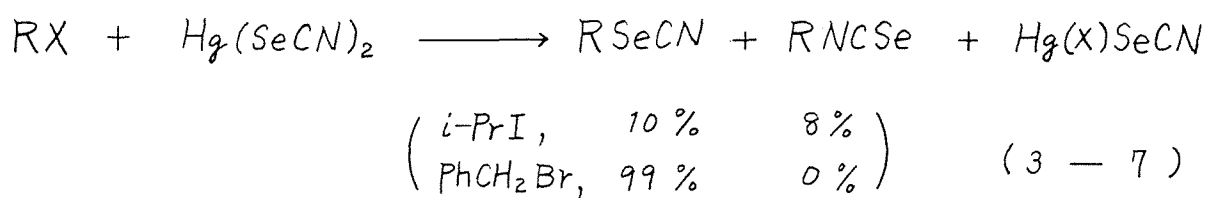
Internal olefin	Terminal olefin	Product ^{b)}	Yield ^{c)} , %
2,3-Dimethyl-2-butene	1-Hexene	1,1,2-Trimethylpropyl selenocyanate	67
1,2-Dimethylcyclohexene		1,2-Dimethylcyclohexyl selenocyanate	78

a) Carried out at 45°C for 12 h by using 10 mmol of mixed trialkylborane, 20 mmol of $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, and 60 mmol of KSeCN. b) Isolated by column chromatography. c) Based on internal olefin employed.

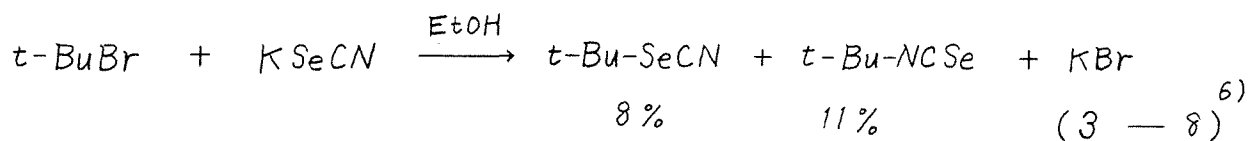
一方、セレンシアン酸アルキルの合成法としては、ハロゲン化アルキルにセレンシアン酸アルカリを反応させる方法⁵⁾が一般に用いられる(3-6式)。



極最近、セレンシアン酸水銀(II)を用いた反応例が報告された(3-7式)⁶⁾。



これらの反応ではいずれもほとんど一級のアルキル基に限定され、立体的により大きな二級や三級の脂肪族セレンシアン酸アルキルについては、かなり得る事が困難である。例えば次の様な例がある。

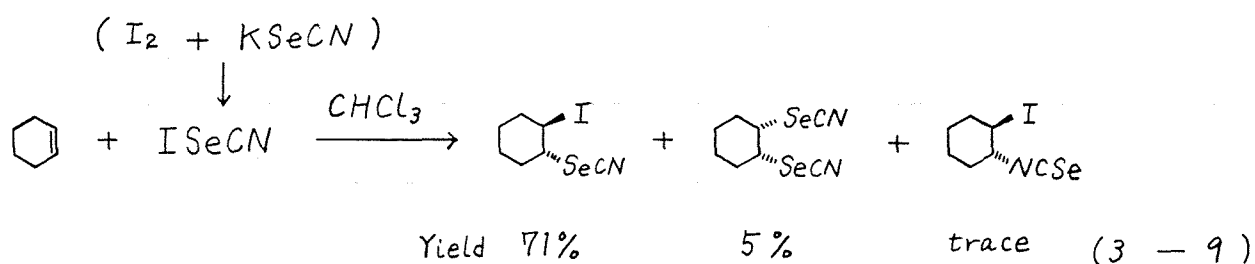


他にも有効な方法についての報告はない。

これらに対し著者のオルガノボランを用いる方法には次のような大きな二つの特徴がある。

1. オレフィンを出発物とし, "One-pot"で反マルコウニコフ則によるセレンシアネーションを行なう。
2. 一級, 二級さらには従来困難であった三級のセレンシアン酸アルキルまでも容易に得ることが出来る筈, 適用範囲が広い。

なお極最近, オレフィンへのハロセレンシアネーション⁷⁾の報告がされている(3-9式)。



またセレンシアン酸アルキルの反応についても幾つか報告がなされているが, 例えば次のような反応が報告されている。



以上述べて来たように本反応, すなわちオルガノ

ボランとセレンシアン酸鉄(Ⅲ)の反応はオレフィンからセレンシアン酸アルキルを得る一般的合成法として有効な反応であると考えられ、今後の利用が期待される。

3. 3 実 験

分析機器は前章(2. 4)と同じものを使用した。が、glpcはNEVA Model-1400ガスクロマトグラフ(FID)によるオンカラム—オンデテクターの高性能ガラスカラムを使用し、条件をかなり厳密に選択した。

3. 3. 1 試 薬

セレンシアン酸カリウムは市販(和光純薬製、化学用、含量約80%)のものを含量約100%に見積りなおして、そのまま使用した。

その他の試薬については前章(2. 4. 1)と同じである。

3. 3. 2 トリアルキルボランとセレンシアン酸鉄(Ⅲ)の反応

ジムコート冷却器，ガス導入管，攪拌子および試料導入口（セラムキャップ付）を具備した 200 ml 丸底フラスコ内を還元銅を通して精製したアルゴンガスで充分置換した後，30 ml の THF に吸収させた 30 mmol の 2-ブテンを 10 mmol の $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 溶液⁴⁾ でハイドロボレーション⁴⁾ した。この溶液に 60 mmol の鉄ミョウバン $[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ を約 50 ml の蒸留水に溶解して，滴下ろう斗（アルゴンを流しながら手早く取り付ける）から 0℃ で加え，次に 60 mmol のセレンシアン酸カリウムの蒸留水溶液約 20 ml を滴下する。その後 40℃ で 24 時間かくはんする。反応後，反応混合物を石油エーテルとエチルエーテルの混合溶媒で抽出し，水洗後，無水硫酸マグネシウムで乾燥する。その後，減圧蒸留して 14.2 mmol のセレンシアン酸-1-メチルプロピルを得た（47.4%，77℃/12 mmHg）。

他のオレフィンについても同様に実験した。

1-ブテンの場合 30 mmol から 13.1 mmol（43.6%）のセレンシアン酸ブチルと 1.5 mmol（5.0%）のセレンシアン酸-1-メチルプロピルが得られた（bp., 86℃/12 mmHg）。

1-ヘキセンの場合 30 mmol から 13.2 mmol（44.0%）のセレンシアン酸ヘキシルと 1.7 mmol（5.7%）のセレンシアン酸-1-メチルペンチルが得られた（bp. 62℃/1.5 mmHg）。

シクロヘキセンの場合 30 mmol から 12.0 mmol（40.0%）

のセレンシアン酸シクロヘキシルが得られた (bp. $102^{\circ}\text{C}/2\text{mmHg}$)。

セレンシアン酸オクチル, セレンシアン酸シクロオクチルの沸点は $95\sim 105^{\circ}\text{C}/0.3\sim 0.5\text{mmHg}$, $130\sim 135^{\circ}\text{C}/0.6\sim 0.9\text{mmHg}$ であった。

2-メチルプロペン, 2-メチル-2-ブテンおよびノルボルネンの場合, 生成物の単離をワコーゲル Q-50 をつめたカラムクロマトグラフィー*を用い, ベンゼン溶出によって行なった。ノルボルネン 30 mmol から 12.5 mmol (41.7 %) の *exo*-2-ノルボルニルセレンシアナートが得られた。

3. 3. 3 内部オレフィンから二級セレンシアン酸アルキルの合成

3. 3. 2 に記したのと同様の装置を用い, 同様にアルゴン置換した後, 10 mmol の $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ 溶液を入れ, 0°C で 20 mmol の α -ピネンを滴下, 室温で 24 時間反応させ, 次に 0°C で 10 mmol の 1-ヘキセンを加え, 室温で 8 時間反応させた。この混合アルキルボランに 40 mmol の鉄ミョウバン $\{\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)\cdot 12\text{H}_2\text{O}\}$ を約 30 ml の

* シリカゲル-ベンゼンの TLC で R_f 値 0.6~0.7 にはっきりとしたスポットが出る。

蒸留水に溶解して， 0°C で加え，次に 120 mmol のセレンシアン酸カリウムの蒸留水溶液約 40 ml を加える。その後，THF 20 ml を加え 45°C で 12 時間かくはんした。反応後 3. 3. 2 に記したのと全く同様に処理した後，溶媒を除去して空气中に一夜放置してから約 100 g のフコーゲル Q-50 をつめたカラムクロマト管を用い，約 300 ml のベンゼンで溶出して 3.29 g (13.6 mmol) のトランス-3-ピナニルセレンシアナートを得た (α -ピネンを基準にして収率 68%)。

1-メチルシクロヘキセンの場合も同様に実験した。

2-メチル-2-ブテン，シクロヘキセンの場合，ハイドロボレーションを 0°C で 4 時間， α -オレフィンを加えてさらに 4 時間行なった。それ以外は α -ピネンと全く同様に行なった。

3. 3. 4 内部オレフィンから三級セレンシアン酸アルキルの合成

3. 3. 2 に記したのと同様の装置をアルゴン置換した後， 10 mmol の $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ 溶液を入れ， $-10\sim-5^{\circ}\text{C}$ で 10 mmol の 2,3-ジメチル-2-ブテンを滴下，そのまま 2 時間反応させた（なお，さらに 50% 過剰の 2,3-ジメチル-2-ブテン 5 mmol を存在させておく方がよい，

後に回収可能⁹⁾。次に1-ヘキセン 20 mmol を同じく -10 ~ -5 °C で滴下し、そのまま3時間反応させ、混合アルキルボランを合成する⁹⁾。次に20 mmol の鉄ミョウバン $[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ の蒸留水溶液、次に60 mmol のセレンシアン酸カリウムの蒸留水溶液を0 °C で加え、THF 15 ml を加えた後、45 °C で12時間かくはんした。反応後、3.3.2と同様に処理した後、3.3.3と同様のカラムクロマトグラフィーによって1.27 g (6.7 mmol) の1,1,2-トリメチルプロピルセレンシアナートが得られた(三級アルキル基を基準にして、収率67%)。

1,2-ジメチルシクロヘキセン¹⁰⁾の場合も同様に実験した。

3.3.5 生成物の分析および同定

セレンシアン酸ブチル 臭化ブチルとセレンシアン酸カリウムから別途合成⁶⁾した標品 (bp. 88~90 °C/13 mmHg) と沸点, glpc 保持時間, ir スペクトル, pmr スペクトル, マススペクトルが完全に一致した。ir スペクトルでは 2150 cm^{-1} に $-\text{SeCN}$ 基の強く鋭い吸収を示した。pmr (CCl_4 , TMS): $\delta = 0.98$ (t, 3H), 1.0 ~ 2.2 (m,

4H), 3.00 (t, 2H). マススペクトル^{*}: $m/e = 161, 163$ (M^+). n_D^{20} : 1.4920.

セレンシアン酸-1-メチルプロピル ir スペク

トルでは 2150 cm^{-1} に $-\text{SeCN}$ 基の強く鋭い吸収を示した。
 $\text{pmr}(\text{CCl}_4, \text{TMS})$: $\delta = 1.02$ (t, 3H), 1.63 (d, 3H), 1.4~2.2 (m, 2H), 3.1~3.7 (m, 1H). マススペクトル^{*}: $m/e = 161, 163$ (M^+). n_D^{20} : 1.4923.

セレンシアン酸-2-メチルプロピル ir スペク

トルで 2150 cm^{-1} に $-\text{SeCN}$ 基の強く鋭い吸収を示した。
 $\text{pmr}(\text{CCl}_4, \text{TMS})$: $\delta = 1.08$ (d, 6H), 1.7~2.3 (m, 1H), 2.93 (d, 2H). マススペクトル^{*}: $m/e = 161, 163$ (M^+).
 n_D^{20} : 1.4910.

セレンシアン酸-1,2-ジメチルプロピル ir ス

ペクトルで 2150 cm^{-1} に $-\text{SeCN}$ 基の強く鋭い吸収を示した。
 $\text{pmr}(\text{CCl}_4, \text{TMS})$: $\delta = 1.04$ (d, 6H), 1.63 (d, 3H), 1.5~2.3 (m, 1H), 3.3~3.8 (m, 1H). マススペクトル^{*}: $m/e = 175, 177$ (M^+) (小). n_D^{20} : 1.4918.

セレンシアン酸ヘキシル 臭化ヘキシルとセ

レンシアン酸カリウムから別途合成⁵⁾した標品 (bp. $114^\circ\text{C}/13\text{ mmHg}$) と沸点, glpc 保持時間, ir スペクトル,

*セレンの同位体比: $^{76}_{34}\text{Se}, 9.1$; $^{77}_{34}\text{Se}, 7.5$; $^{78}_{34}\text{Se}, 23.6$; $^{80}_{34}\text{Se}, 49.9$; $^{82}_{34}\text{Se}, 9.0$
 存在率の大きな二つについてだけ記した。20evで測定。

pmr スペクトル, マス スペクトル が完全に一致した。
 ir スペクトル では 2150 cm^{-1} に $-\text{SeCN}$ 基の強く鋭い吸収を示した。
 pmr (CCl_4 , TMS): $\delta = 0.90$ (t, 3H), $1.1 \sim 2.2$ (m, 8H), 3.00 (t, 2H). マス スペクトル*: $m/e = 179, 181$ (M^+).
 n_D^{20} : 1.4927.

セレンシアン酸シクロヘキシル ir スペクトル
 ルで 2150 cm^{-1} に $-\text{SeCN}$ 基の強く鋭い吸収を示した。 pmr
 (CCl_4 , TMS): $\delta = 1.0 \sim 2.4$ (m, 10H), $3.2 \sim 3.7$ (broad, 1H).
 マス スペクトル*: $m/e = 187, 189$ (M^+)(小). n_D^{20} : 1.5218.

exo-セレンシアン酸-2-ノルボルニル ir スペ
 クトルで 2150 cm^{-1} に $-\text{SeCN}$ 基の強く鋭い吸収を示した。
 pmr (CCl_4 , TMS): $1.0 \sim 2.0$ (m, 8H), $2.2 \sim 2.7$ (m, 2H), 3.4
 ~ 3.7 (m, 1H). マス スペクトル*: $m/e = 199, 201$ (M^+)(小).
 n_D^{20} : 1.5441.

セレンシアン酸オクチル ir (film): $\nu_{\text{SeCN}} = 2150\text{ cm}^{-1}$.
 pmr (CCl_4 , TMS): $\delta = 0.90$ (t, 3H), $1.1 \sim 2.0$ (m, 12H), 3.00 (t, 2H).
 Mass*: $m/e = 217, 219$ (M^+)(小). n_D^{15} : 1.4910.

セレンシアン酸シクロオクチル ir (film): ν_{SeCN}
 $= 2150\text{ cm}^{-1}$. Mass*: $m/e = 215, 217$ (M^+)(非常に小). n_D^{15} : 1.5355.

セレンシアン酸-2-メチルシクロヘキシル
 glpc で二成分であるがそれぞれを単離することは出
 来なかったのので両方の混合物として分析した。 ir

* 前頁脚注参照

スペクトルで 2150 cm^{-1} に $-\text{SeCN}$ 基の強く鋭い吸収を示した。
 $\text{pmr}(\text{CCl}_4, \text{TMS})$: $\delta = 1.01$ と 1.11 (d, 3H), $1.0 \sim 2.5$ (m, 9H),
 3.0 と 4.0 (m, 1H). GC-Mass^* (どちらも): $m/e = 201, 203 (\text{M}^+)$ (小).
 n_D^{20} : 1.5072 . シス体とトランス体の混合物と考えられる。

トランス-3-ピナニルセレノシアナート

ir スペ

クトルで 2150 cm^{-1} に $-\text{SeCN}$ 基の強く鋭い吸収を示した。
 かなり厳密に条件を選んで glpc 分析しても一成分である。
 $\text{pmr}(\text{CCl}_4, \text{TMS})$: $\delta = 1.02$ (d, 3H), 1.22 (s, 6H),
 $1.3 \sim 2.7$ (m, 7H), $3.3 \sim 3.8$ (m, 1H). マススペクトル*:
 $m/e = 241, 243 (\text{M}^+)$ (非常に小); $136 (\text{M} - \text{HSeCN})$; $105, 107 (\text{HSeCN})$.
 n_D^{20} : 1.5322 .

1,1,2-トリメチルプロピルセレノシアナート

ir スペクトルで 2150 cm^{-1} に $-\text{SeCN}$ 基の強く鋭い吸収を示した。
 $\text{pmr}(\text{CCl}_4, \text{TMS})$: $\delta = 1.04$ (d, 6H), 1.65 (s, 6H),
 $1.7 \sim 2.2$ (m, 1H). マススペクトル*: $m/e = 84 (\text{M} - \text{HSeCN})$,
 $105, 107 (\text{HSeCN})$, [他に $158, 160 (\text{Se}_2)$ と思われる]. n_D^{20} : 1.4922 .

1,2-ジメチルシクロヘキシルセレノシアナート

ir スペクトルで 2150 cm^{-1} に $-\text{SeCN}$ 基の強く鋭い吸収を示した。
 glpc で一成分とみられたが pmr で二成分であった(シス, トランスほぼ等量). $\text{pmr}(\text{CCl}_4, \text{TMS})$: $\delta =$
 1.02 と 1.08 (d, 3H), 1.48 と 1.77 (s, 3H), $1.2 \sim 1.9$ (m, 8H),

* 前前頁脚注参照

1.9 ~ 2.3 (m , $1H$). マススペクトル^{*}: $m/e = 215, 217 (M^+)$
 (非常に小); $111 (M-SeCN)$, $110 (M-HSeCN)$. n_D^{20} : 1.5223.

3. 4 ま と め

第2章で述べたチオシアン以外の擬ハロゲンについて、同様な観点からオルガノボランとの反応を検討したところ、シアン酸、シアンおよびアジドからは期待した目的生成物は得られなかったが、セレンシアン酸カリウムは鉄ミョウバン存在下、容易に反応し対応するセレンシアン酸アルキルを好収率で与えることが判った。この反応の傾向はチオシアン酸鉄(III)の場合とほとんど同じで、三級 > 二級 ≫ 一級の順となり、三級および二級のアルキル基が一級のアルキル基に優先して、選択的に反応することも判った。これを利用して立体的に大きな内部オレフィンから混合アルキルボランを経て、従来ほとんど報告例のない二級さらに三級のセレンシアン酸アルキルを得ることが出来た。

本反応はセレンシアン酸アルキルの適用範囲の広い合成法として優れていると考えられる。

文 献

- 1) Y. Masuda, A. Arase, and A. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 2511 (1974); Y. Masuda and A. Arase, Chem. Lett., 1115 (1976).
- 2) C. L. Jenkins and J. K. Kochi, J. Org. Chem., 36, 3095 (1971); J. Am. Chem. Soc., 94, 856 (1972).
- 3) A. Suzuki, M. Ishidoya, and M. Tabata, Synthesis, 687 (1976).
- 4) H. C. Brown, " Organic Syntheses via Boranes, " John Wiley, New York (1975).
- 5) A. Fredga, J. Prakt. Chem., 121, 56 (1929); W. E. Weaver and W. H. Waley, J. Am. Chem. Soc., 68, 2115 (1946).
- 6) S. Uemura, N. Watanabe, A. Toshimitsu, and M. Okano, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 1818 (1978).
- 7) P. D. Woodgate, H. H. Lee, P. S. Rutledge, and R. C. Cambie, Synthesis, 152 (1978).
- 8) D. B. Denny and M. J. Boskin, J. Am. Chem. Soc., 82, 4736 (1960); D. N. Harpp, J. G. Gleason, and D. K. Ash, J. Org. Chem., 36, 322 (1971); L. J. Stangland et al, Acta Chem. Scand., 27, 3919 (1973); R. J. Cross and D. Millington, J. C. S. Chem. Commun., 455 (1975).
- 9) E. Negishi and H. C. Brown, Synthesis, 77 (1974).
- 10) H. C. Brown and G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc., 83, 2544 (1961).

第 4 章 トリアルキルボランと二酸化セレンの反応．アルキルセレンの生成

4. 1 ま え が き

オルガノボランは他の有機金属化合物に較べて、一般に化学的に不活性であるが酸化剤に対しては活性を示す。このオルガノボランの酸化反応では、酸化の方法によって反応生成物を異にする場合がある。例えば自動酸化によるアルキルラジカル¹⁾、アルキルボロン酸エステル²⁾、アルキル過酸化水素の生成³⁾、アルカリ性過酸化水素酸化による定量的アルコール合成⁴⁾、クロム酸酸化によるケトンの合成⁵⁾、さらにアルカリ性硝酸銀⁶⁾や陽極酸化⁷⁾によるアルキル基二量化等が知られている。

このような背景の中で著者は特異的な性質を有する幾つかの酸化剤とオルガノボランとの反応に興味を持ち、調べることにした。

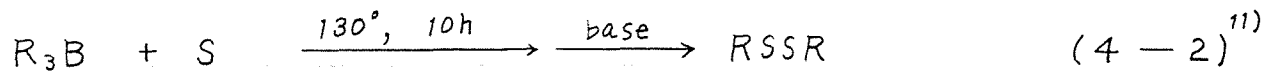
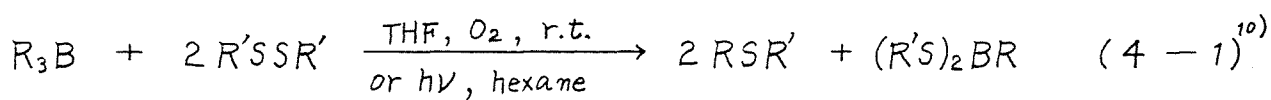
これらのうち二酸化セレンは活性な炭素—水素結合を特異的に酸化する優れた酸化剤⁸⁾として良く知られ、利用もされている。

そこでこの二酸化セレンを用い、トリアルキルボランとの反応を検討したところ、生成物として通常

予想されるアルコールやカルボニル化合物等とは著しく異なるアルキルセレンが生成して来る事を認めた。

なお Mikhailov ら⁹⁾はトリブチルボランにセレンを 220℃で反応させ複雑なセレン化合物, 3,5-ジブチル-3,5-ジボラ-1,2,4-トリセレノラン ($C_8H_{18}B_2Se_3$) を得たことを報告している。

一方, オルガノボランからスルフィド¹⁰⁾, ジスルフィド¹¹⁾を得る反応は報告されているが, アルキルセ



レンを得る反応についての報告は他にない。そこで, 得られた幾つかの知見を以下に述べる。

4. 2 結果と考察

4. 2. 1 トリアルキルボランと二酸化セレンの水溶液での反応

オルガノボランは他の有機金属と異なり、かなり水に安定なので最初水溶液反応を検討した。

まずシクロヘキセンをジボランの THF 溶液でハイドロボレーションしてトリシクロヘキシルボランを合成し、これに二酸化セレンの水溶液を加え、加温かくはんした。時間の経過とともに反応溶液は黄色味を帯びる。有機層を glpc および TLC で分析したところ、酸化反応で通常予想されるシクロヘキサノール、シクロヘキサノン、ジシクロヘキサノール等の生成は殆んど認められず、代って glpc の保持時間のかなり長い二つの生成物が検出された。そこでカラムクロマトグラフィーおよび glpc で単離した。一方は別途に合成した標品との比較によりジシクロヘキシルセレニド、他方は ir, pmr, mass の各スペクトル分析からジシクロヘキシルジセレニドである事が判った。この反応を幾つかの条件下で行ない、その進行状態について調べた結果を図 4-1 および図 4-2 に示した。なお室温では極端に進行が遅いので THF の還流温度 70°C で反応させた。10 mmol のトリシクロヘキシルボランと 30 mmol の二酸化セレンから 5.7 mmol のジシクロヘキシルセレニドが生成し (R_3B の 3 つのアルキル基のうち 1 個がセレンに結合したときを 100% とし、収率 166%), 収率がほぼ最

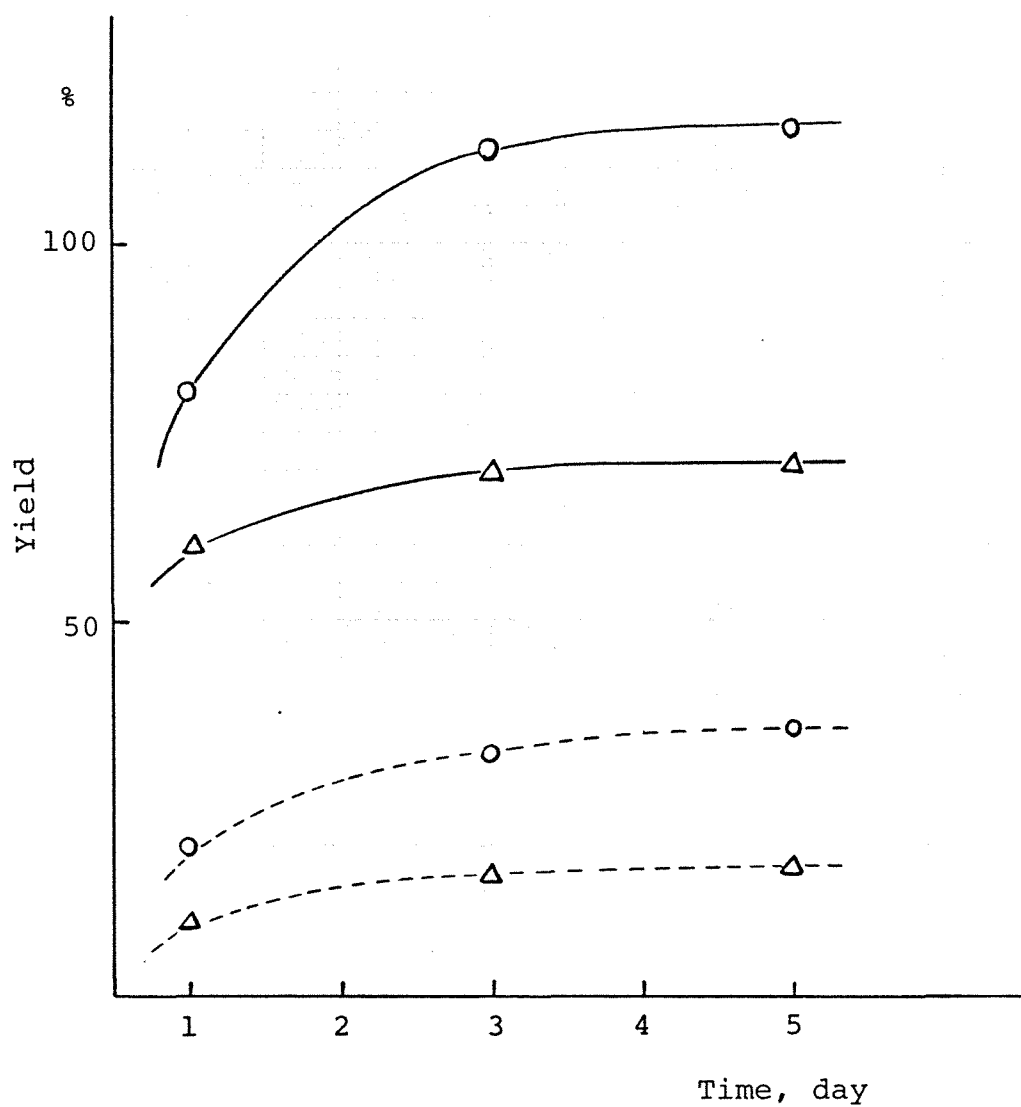


Fig.4-1. Influence of reaction time on the yield of dicyclohexylselenide and dicyclohexyldiselenide
 Reac. temp: 70°C.

○ : $\text{SeO}_2/\text{R}_3\text{B} = 3$, Δ : $\text{SeO}_2/\text{R}_3\text{B} = 1$
 — : R-Se-R, - - - : R-Se-Se-R

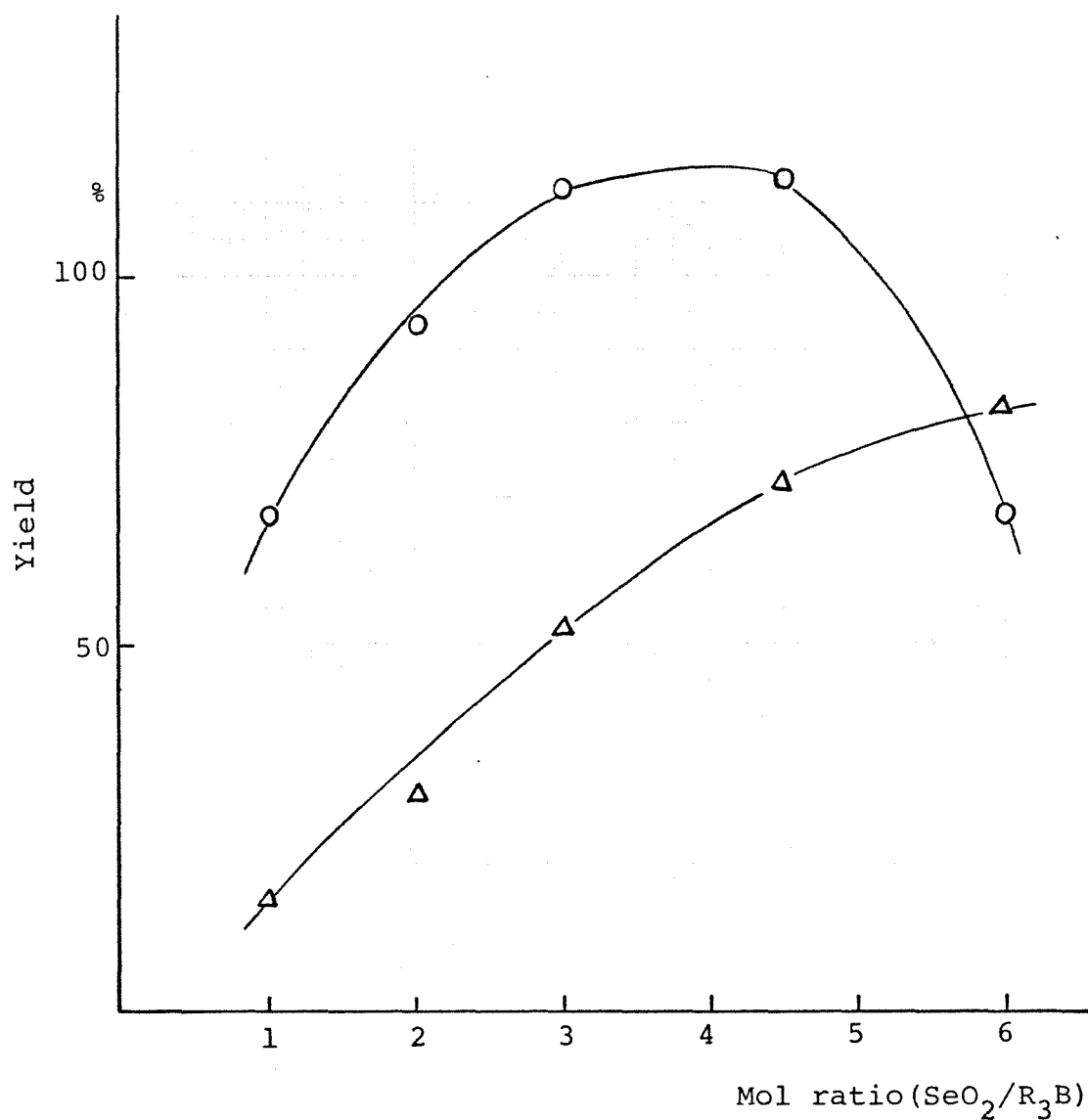
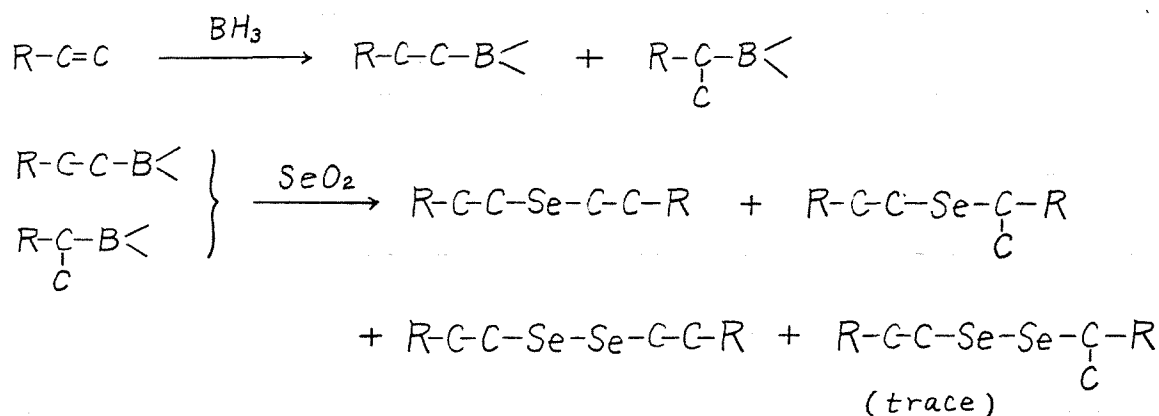


Fig.4-2. Influence of mole ratio on the yield of
 dicyclohexylselenide and dicyclohexyldiselenide
 Reac. temp: 70°C, reac. time: 3 days.
 ○ : R-Se-R, Δ : R-Se-Se-R

高に達した。

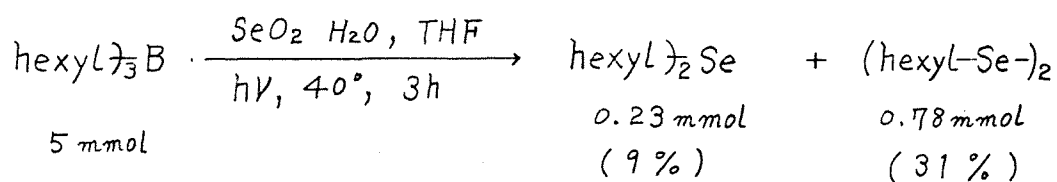
次にこの条件下で幾つかのタイプの異なったトリアルキルボランについて反応させたところ、同様にセレニドとジセレニドが生成した (Scheme 4-1)。



Scheme 4-1

結果をまとめて表 4-1 に示した。

なおこの反応に光照射するとジセレニドの割合が多くなるが収率はあまり良くなかった。



Scheme 4-2

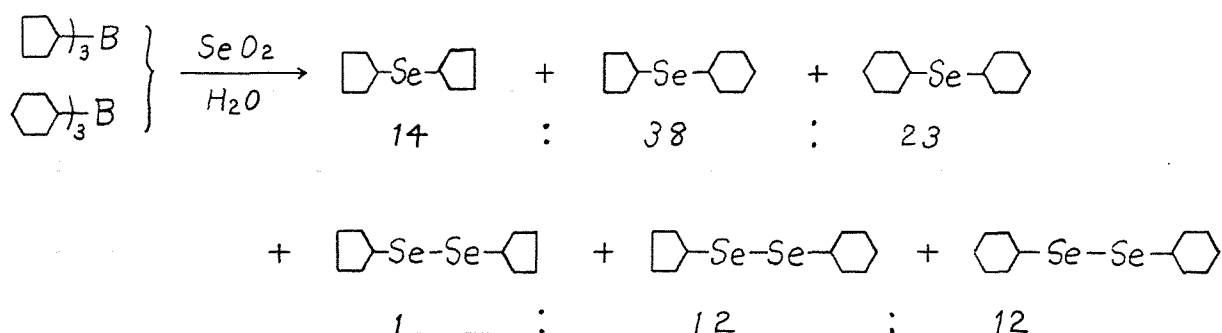
次にそれぞれ別個に合成したトリシクロペンチルボランとトリシクロヘキシルボランの等量混合物と二酸化セレンの水溶液を反応させる交差実験を試み

Table 4-1. Reaction^{a)} of Trialkylboranes with Aqueous Selenium Dioxide Solution

R_3B (10mmol) from olefin	Time, day	R-Se-R	Products, ^{b)}	Yield ^{c)}	mmol (%) ^{d)}
			mmol (%) ^{d)}	R-Se-Se-R	
Cyclohexene	3	c-Hexyl $\frac{1}{2}$ Se	5.7 (114)	(c-Hexyl-Se) $_2$	2.6 (52)
Cyclopentene	2	c-Pentyl $\frac{1}{2}$ Se	3.1 (61)	(c-Pentyl-Se) $_2$	1.6 (33)
1-Butene	5	Butyl $\frac{1}{2}$ Se	1.5 (30)	(Butyl-Se) $_2$	2.0 (40)
		Butyl-Se-1-Me-propyl	0.4 (8)		
2-Butene	5	1-Me-propyl $\frac{1}{2}$ Se	1.5 (30)	(1-Me-propyl-Se) $_2$	1.6 (32)
2-Me-propene	5	2-Me-propyl $\frac{1}{2}$ Se	1.6 (32)	(2-Me-propyl-Se) $_2$	1.6 (32)
1-Hexene	5	Hexyl $\frac{1}{2}$ Se	1.0 (20)	(Hexyl-Se) $_2$	1.5 (30)
		Hexyl-Se-1-Me-pentyl	0.3 (6)		

a) Carried out at 70°C by using 30 mmol of selenium dioxide and 10 mmol of R_3B . b) Isolated by preparative glpc. c) Determined by glpc. d) $2R_3B \rightarrow R-Se-R$ (100%).

たところ，生成物の割合は次のようになった (Scheme 4-3)。この結果からこれらの反応は別々のトリア



Scheme 4-3

ルキルボランからアルキル基がセレンに移動する分子間反応であると考えることが出来る。

以上のようにトリアルキルボランと二酸化セレンの水溶液反応でアルキルセレンが生成する事は判ったが，セレニドとジセレニド両方が生成してしまう事と収率が低い事から合成的に利用出来ない。

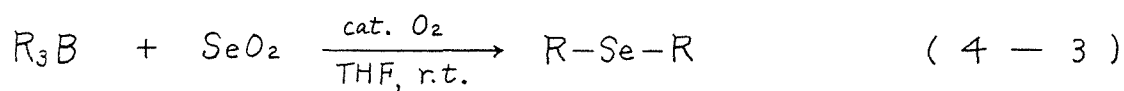
そこで次にどちらか一方を収率よく得ることが出来るような条件を検討することにした。以下に述べる。

4. 2. 2 トリアルキルボランと二酸化セレンの THF けん濁下での反応

二酸化セレンを用いる酸化反応においては溶媒と

して一般にジオキサン，酢酸，無水酢酸，エタノール，水，ベンゼン等がよく使用される。酢酸はオルガノボランと反応する¹²⁾ので用いることが出来ない。そこでジオキサンに類似の THF を用い，二酸化セレンをけん濁して反応させる事を検討した。その結果，微量の酸素の存在下でトリヘキシルボランと反応させると，短時間で収率よくヘキシルセレニドが生成し，ジセレニドの副生は抑えられる事が判った（表 4—2）。すなわち等モルの二酸化セレンと室温で 1 時間反応させたところ収率 68 % でヘキシルセレニド（他に異性体 1-メチルペンチルセレニド 5 %）が生成し，一方ジセレニドの生成はわずか 2 % であった。なお酸素を全く断って反応させた場合，反応はほとんど進行しなかった。

幾つかのトリアルキルボランについての結果をまとめて表 4—3 に示した。例えば 18.5 mmol のトリ-1-メチルプロピルボランから 8.3 mmol ($2R_3B \longrightarrow R_2Se$ を 100 % として収率 90 %) のジ-1-メチルプロピルセレニドが生成した（4—3 式）。



なお次のような交差実験の結果から，これらの

Table 4-2. Reaction^{a)} of Trihexylborane with Selenium
Dioxide in the Suspension in THF

SeO ₂ /R ₃ B	Temp. °C	Time h	Product, Yield ^{c)} , % ^{d)}		
			hexyl $\frac{1}{2}$ Se	hexyl-Se-l-Me-hex	(hexyl-Se) ₂
0.5	20	2	37	6	0
1	20	0.5	49	6	0
1	20	1	68	5	2
1	20	1	7* ^{b)}	3* ^{b)}	0
1	20	18	15* ^{b)}	5* ^{b)}	0
1	20	8	65	6	5
2	0	1	63	7	0
3	20	0.5	72	7	15
3	20	1	65	6	23

a) Carried out in the presence of small amount of air.

b) Carried out in absence of air. c) Determined by glpc.

d) $2R_3B \rightarrow R-Se-R(100\%)$.

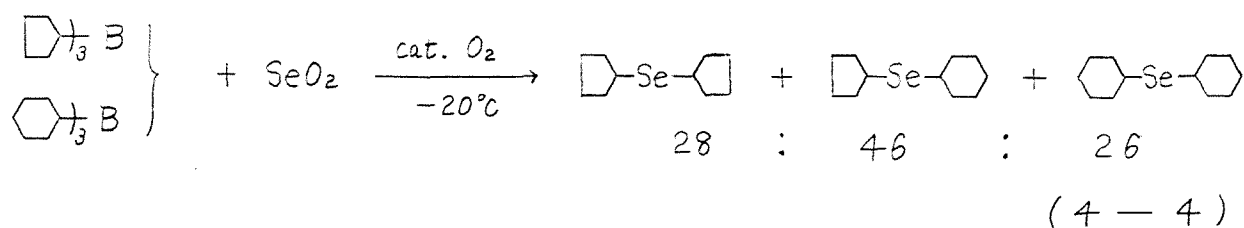
Table 4-3. Reaction^{a)} of Trialkylboranes with Dioxide
in the Suspension in THF

R_3B (18.5 mmol) from olefin	Temp. °C	Time h	Product ^{b)}	Yield, mmol ^{c)} (mmol) ^{d)} [%] ^{e)}
Cyclohexene	0	0.5	Dicyclohexyl selenide	5.6 (6.2) [67]
1-Butene	20	1	Dibutyl selenide	5.8 (7.8) [84]
			Butyl 1-methylpropyl selenide	0.3 (0.6) [6]
2-Butene	20	1	Di-1-methylpropyl selenide	6.7 (8.3) [90]
1-Hexene	20	1	Dihexyl selenide	6.3 (6.4) [69]
			Hexyl 1-methylpentyl selenide	0.4 (0.5) [5]

a) Carried out by using 18.5 mmol of selenium dioxide and 18.5 mmol of R_3B , in the presence of 5 mmol of added oxygen. b) In all reactions dialkyl diselenides were formed in trace amount.

c) Isolated by distillation. d) Determined by glpc.

e) $2R_3B \rightarrow R_2Se$ (100%).



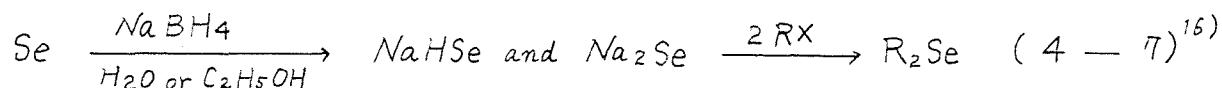
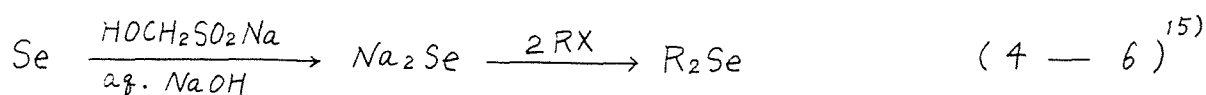
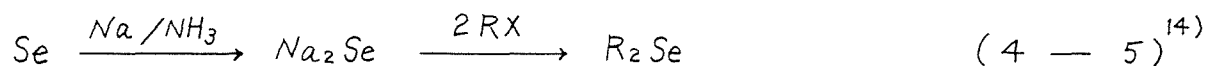
反応も分子間反応と考えられる。

これらの反応は少量の酸素の存在が必要とされる事とガルビノキシルによってかなり抑制される事が観察されたので、ラジカル反応を含んで進行していると推定されるが、さらに詳細を明らかにすることは困難であった。

最近セレンおよび有機セレン化合物を用いる有機合成反応がその特異的反応性の面から注目されて来ている¹³⁾。

一方ジアルキルセレニドは潤滑油の酸化防止剤としてジアルキルスルフィドよりもはるかに効果が大きいためその利用が広く研究された。

なお対称ジアルキルセレニドの合成法としては次のようなハロゲン化アルキルを用いる反応が一般に用いられている。



4. 3 実 験

ガスクロマトグラフィーによる定量には NEVA-1400 (FID, ガラスカラム), 分取には Varian aerograph-920 (TCD, ガラスカラム) 型ガスクロマトグラフ, ir スペクトルの測定には島津 IR-27G 型赤外分光光度計, pmr 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, マススペクトルの測定には日立 M-52 型質量分析装置をそれぞれ使用した。

4. 3. 1 試 薬

1-ブテン, 2-ブテンおよび 2-メチルプロペン は市販品(東京化成, E.P.) をそのまま精製 THF²⁰⁾ に吸収させ, 溶液としたものを使用した。

1-ヘキセン, シクロヘキセン は市販(和光純薬 一級) のものを水素化リチウムアルミニウムで乾燥し, アルゴン雰囲気です留したものを使用した。

二酸化セレン は市販(和光特級) のものをそのまま使用した。

ジボランの THF 溶液は文献記載²⁰⁾ の方法で調製し, 濃度を標定²⁰⁾ して使用した。

4. 3. 2 トリアルキルボランと二酸化セレン 水溶液の反応

還流冷却器, ガス導入口, 攪拌子および試料導入口を具備した 50 ml の丸底フラスコを還元銅を通して精製したアルゴンガスで充分置換した後, ボランの THF 溶液 5 ml (1×10^{-2} mol の BH_3) をとり, これに氷冷下にオレフィン (3×10^{-2} mol) を 1-ヘキセン, シクロヘキセンはそのまま, エブテンは THF 溶液として加え, 1-ヘキセンでは $25^\circ C$ で 2 時間, エブテンでは $0^\circ C$ から徐々に室温まで 2 時間, シクロヘキセンでは $40^\circ C$ で 24 時間かくはんして, それぞれトリアルキルボランを合成した。この溶液に二酸化セレン 3.3 g (3×10^{-2} mol) を 10 ml の蒸留水に溶解して室温で加え, その後 $70^\circ C$ で所定時間かくはんし, 反応後 20 ml の石油エーテルで抽出し, TLC, および glpc (内部標準物質: テトラリン, ナフタリン又はジフェニルエタン) 測定を行った。一方この有機層を飽和食塩水で数回洗浄し, 無水硫酸ナトリウムで乾燥し減圧蒸留又は glpc 分取により生成物を単離した。

4. 3. 3 トリアルキルボランと二酸化セレン の THF けん濁下での反応

4. 3. 2 と全く同様な反応フラスコに二酸化セレン 2.4g ($1.85 \times 10^{-2}\text{mol}$) をとり, アルゴンガスで置換した後, THF 15ml を加えてかくはんし, 注射器で 5ml の空気を静かに 0°C でこのけん濁液に吹込む。

その後 4. 3. 2 と全く同様に合成されたトリアルキルボランの THF 溶液 ($1.85 \times 10^{-2}\text{mol}$) を静かに加えた。室温にして 1 時間かくはんを続けた。反応後, 減圧下に THF を除去し, 石油エーテルを加え, 次に蒸留水を加えた。この後の処理は 4. 3. 2 と全く同様に行なった。

ジシクロヘキシルセレニド: 1.38g (5.6mmol), $92^\circ\text{C}/0.7\text{mmHg}$, ジブチルセレニド (5.8mmol) とブチル 1-メチルプロピルセレニド (0.3mmol) 混合物: $44\sim 45^\circ\text{C}/0.9\text{mmHg}$, ジ-1-メチルプロピルセレニド: 6.7mmol , $38\sim 39^\circ\text{C}/0.9\text{mmHg}$, ジヘキシルセレニド (6.3mmol) とヘキシル 1-メチルペンチルセレニド (0.4mmol) 混合物: $90^\circ\text{C}/0.8\text{mmHg}$ 。

4. 3. 4 ジアルキルセレニドの別途合成

ホルムアルデヒドスルホシユウ酸ナトリウム(ロンガリット), カセイソーダ, 粉末セレンおよび水を混合して, これにハロゲン化アルキルを作用させる方法¹⁵⁾

(4-6式)を用いた。

4.3.5 生成物の分析および同定

ジブチルセレニド

別途に合成した標品と

glpc 保持時間, ir, pmr, mass スペクトルが一致した。

pmr (CCl₄, TMS): $\delta = 0.90$ (t, 6H), 1.1~1.9 (m, 8H), 2.47 (t, 4H). マススペクトル*: $m/e = 192, 194 (M^+)$.

ブチル 1-メチルセレニド

マススペクトル*:

$m/e = 192, 194 (M^+)$.

ジ-1-メチルプロピルセレニド

別途に合成し

た標品 (70°C/13mmHg) と glpc 保持時間, ir, pmr, mass スペクトルが一致した。 pmr (CCl₄, TMS): $\delta = 0.97$ (t, 6H), 1.37 (d, 6H), 1.2~1.8 (m, 4H), 2.5~3.0 (m, 2H). マススペクトル*: $m/e = 192, 194 (M^+)$.

ジブチルジセレニド

pmr (CCl₄, TMS): $\delta = 0.90$ (t,

6H), 1.1~2.0 (m, 8H), 2.83 (t, 4H). マススペクトル*: $m/e = 268, 270, 272, 274 (M^+)$.

ジ-1-メチルプロピルジセレニド

マススペク

トル*: $m/e = 268, 270, 272, 274 (M^+)$. 元素分析値は

*セレンの同位体比: $^{76}_{34}\text{Se}, 9.1$; $^{77}_{34}\text{Se}, 7.5$; $^{78}_{34}\text{Se}, 23.6$; $^{80}_{34}\text{Se}, 49.9$;

$^{82}_{34}\text{Se}, 9.0$. 存在率の大きな二つについてだけ記した。 20 eV で測定。

$C_8H_{18}Se$ として計算値: C, 35.30; H, 6.68, 実験値: C, 35.49; H, 6.71.

ジヘキシルセレニド 別途に合成した標品と glpc 保持時間, マススペクトルが一致した。 マススペクトル*: $m/e = 248, 250 (M^+)$.

ヘキシル-1-メチルプロピルセレニド マススペクトル*: $m/e = 248, 250 (M^+)$.

ジシクロヘキシルセレニド pmr (CCl_4 , TMS): $\delta = 1.0 \sim 2.3 (m, 20H), 2.6 \sim 3.2 (m, 2H)$. マススペクトル*: $m/e = 244, 246 (M^+)$. 元素分析値は $C_{12}H_{22}Se$ として計算値: C, 58.76; H, 9.04, 実験値: C, 59.64; H, 9.04.

4. 4 ま と め

トリアルキルボランと特異な酸化剤として知られる二酸化セレンとの反応を検討したところ, 通常の酸化生成物と著しく異なった生成物, アルキルセレンが生成した。水溶液反応ではジアルキルセレニドおよびジアルキルジセレニドが生成したが THF けん濁下の反応では容易にジアルキルセレニドのみが生成した。反応の詳細は明らかにするのが困難で

* 前頁脚注参照

あったが、ラジカル反応で進行していると推定される。

本反応はオルガノボランの反応としての興味ある結果を与えた他に、オレフィンからのジアルキルセレニドの新しい生成法を提供したものと考えられる。

文 献

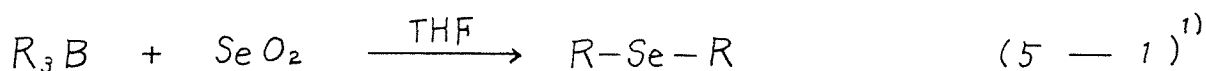
- 1) See, for example, S. B. Mirviss, J. Am. Chem. Soc., 83, 3051 (1961); H. C. Brown and M. M. Midland, *ibid.*, 93, 3291 (1971).
- 2) J. R. Johnson and M. G. Van Campen, J. Am. Chem. Soc., 60, 121 (1938); C. A. Brown and H. C. Brown, *ibid.*, 84, 3892 (1962); A. G. Davies and B. P. Roberts, J. Chem. Soc. B, 311 (1969).
- 3) H. C. Brown and M. M. Midland, J. Am. Chem. Soc., 93, 4078 (1971).
- 4) G. Zweifel and H. C. Brown, Org. Reactions, 13, 1 (1963); H. C. Brown, " Organic Syntheses via Boranes ", John Wiley, New York (1975).
- 5) H. C. Brown and C. P. Garg, J. Am. Chem. Soc., 83, 2951 (1961); H. C. Brown, I. Rothberg, and D. L. Vander Jagt, J. Org. Chem., 37, 4098 (1972).
- 6) H. C. Brown, N. C. Nébert, and C. H. Snyder, J. Am. Chem. Soc., 83, 1001, 1002 (1961).
- 7) T. Taguchi, M. Itoh and A. Suzuki, Chem. Lett., 719 (1973).
- 8) See, for example, R. A. Jerussi, " Selective Oxidations with Selenium Dioxide ", John Wiley, New York (1970).
- 9) B. M. Mikhilov and T. A. Schchegoleva, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk, 356 (1959).
- 10) H. C. Brown and M. M. Midland, J. Am. Chem. Soc., 93, 3292 (1971).
- 11) Z. Yoshida, T. Ogushi, and O. Manabe, Tetrahedron Lett., 1641 (1970); *idem*, 工 化, 73, 2006 (1970).
- 12) H. C. Brown and K. Murray, J. Am. Chem. Soc., 81, 4108 (1959).
- 13) 園田 昇, 近藤 清, 有機化学, 35, 775 (1977); 園田 昇, 化学の領域増刊, 117, 356 (1977).

- 14) a) L. Brandsma and H. E. Wijers, Recl. Trav. Chim. Pay-Bas, 82, 68 (1963). b) G. H. Danison and P. C. Condit, Ind. Eng. Chem., 41, 944 (1949). c) A. B. Harvey, J. R. During, and A. C. Morrissey, J. Chem. Phys., 50, 4949 (1969).
- 15) M. L. Bird and F. Challenger, J. Chem. Soc., 570 (1942).
- 16) D. L. Klayman and T. S. Griffin, J. Am. Chem. Soc., 95, 197 (1973).
- 17) S. Landa, O. Weisser, and J. Mostecky, Collect. Czech. Chem. Commun., 24, 2197 (1959).
- 18) Y. Masuda and A. Arase, Chem. Lett., 1331 (1975).
- 19) J. A. Gladysz, J. L. Hornby, and J. E. Garbe, J. Org. Chem., 43, 1204 (1978).
- 20) H. C. Brown, " Organic Syntheses via Boranes ", John Wiley, New York, (1975).

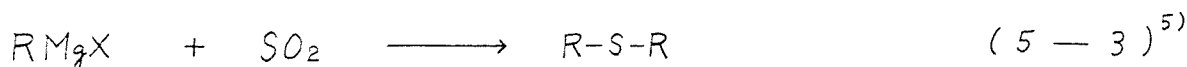
第 5 章 グリニヤール試薬およびアルキル リチウムと二酸化セレンの反応。 ジアルキルセレニドの合成

5 . 1 ま え が き

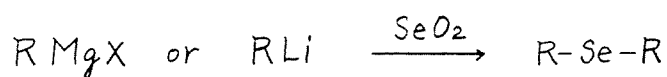
前章においてオルガノボランが二酸化セレンとTHF
けん濁下で容易に反応してジアルキルセレニドを生
成¹⁾する事を述べた。



一方、ハロゲン化アルキルマグネシウムは最も一
般的且つ実用性の高い有機金属化合物として良く知
られているが、 α, β -不飽和ケトンとのとの1,4-付加
反応²⁾の様にオルガノボラン³⁾と類似の反応をする
場合がある。また Strecker⁴⁾はフェニルマグネシウ
ムプロミドとオキシ塩化セレンとの反応で、主生成
物としてジフェニルセレニドが生成すると報告して
いる(5-2式)。またグリニヤール試薬と二酸化
化イオウとの反応で主生成物としてジアルキルスル
フィドを得るという報告もある(5-3式)⁵⁾。



ハロゲン化アルキルマグネシウムに二酸化セレンを反応させた報告はない。しかし以上に述べた事から類推して、この反応によってジアルキルセレニドの生成する可能性は充分ある。そこで実際に検討したところ、予想通りトリアルキルボランの場合と同様、容易にジアルキルセレニドが生成した。またアルキルリチウムも同様に反応した (Scheme 5-1)。



Scheme 5-1

これらの事について以下に述べる。

5. 2 結果と考察

先ず始めに反応の概要を調べるため、臭化ブチルを用いて常法によりエーテル中でブチルマグネシウムブロミドを合成後、表 5-1 の様な幾つかの条件下において二酸化セレンの THF けん濁液と反応させ、glpc 内部標準法で反応の進行を追跡したところ、ジブチルセレニドが表 5-1 に示したような収率で生成した。これらの中で実験番号 4 の条件、すなわ

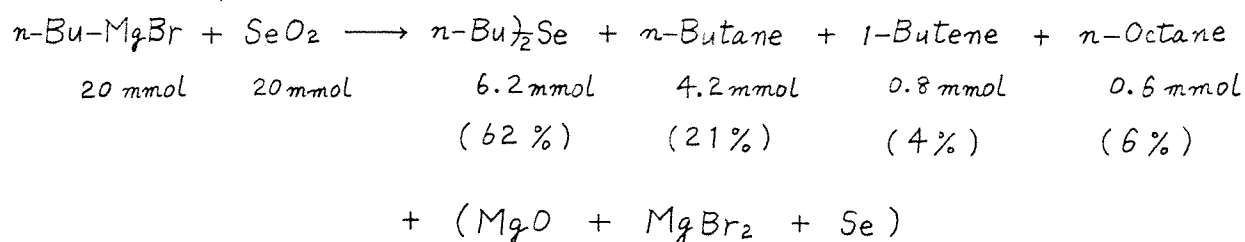
Table 5-1. Reaction of n-Butylmagnesium Bromide
with Selenium Dioxide

Run ^{a)}	SeO ₂ mmol	Temp. °C	Time h	Product, Yield ^{b)} (n-Bu-Se-Bu-n) % ^{c)}
1	10	20	1	42
2	20	0	1	46
3	20	20	0.5	47
4	20	20	1	62
5	20	35	1	41
6	20	20	3	58
7	40	20	3	59

a) Carried out by using 20 mmol of n-butylmagnesium bromide.

b) Determined by glpc. c) Based on n-butyl group.

ち等量の二酸化セレンを用い室温で1時間反応させた場合, 20 mmol の臭化ブチルから 6.2 mmol (アルキル基を基準にして収率 62%) のジブチルセレニドが生成した。なおこれ以上反応時間を延長したり, 二酸化セレンの量を増しても反応収率は増大しなかった。又この反応中, 他に若干の *n*-オクタンが検出され, さらにドライアイストラップには *n*-ブタンと 1-ブテンが捕集された。また反応フラスコに白色沈殿が生成して来るが, これは非常に潮解性があるので臭化マグネシウムと考えられる。なお水に不溶の白色沈殿も混入しており, これは酸化マグネシウムと考えられる。他に赤色のセレンも生成していた。しかしながらこれら沈殿成分の確認は困難であった。以上の結果を Scheme 5-2 にまとめて示した。なおこれら副生炭化水素は容易に除去出来るのでジアルキルセレニドを得る障害にならない。



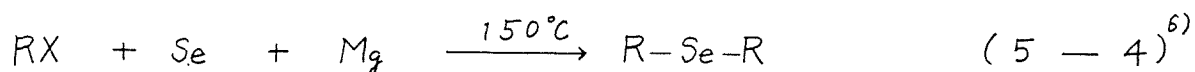
Scheme 5-2

次に幾つかのハロゲン化アルキルについて同様に

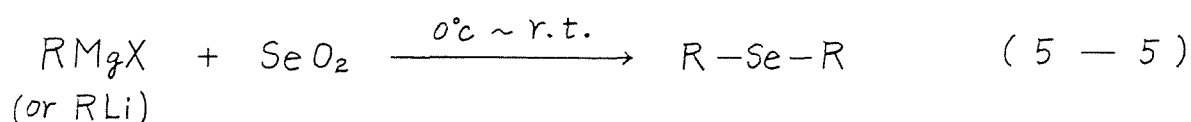
実験した。主生成物のジアルキルセレニドの収率を表5-2にまとめて示した。なおハロゲン化アルキルをアルキルリチウムに導いて同様に検討を試みた結果も表5-2に示した。これらの結果は脂肪族ハロゲン化アルキルのアルキル基の40~60%がセレンと結合して対応するジアルキルセレニドを与える事を示した。

本反応(5-5式)において, 前述(Scheme 5-2)したが生成塩類等の定性確認および定量が非常に困難であったため, 反応機構等の詳細は明らかにする事が出来なかった。

なお次の様なハロゲン化アルキルと粉末セレンおよびマグネシウムの混合物を加熱する方法が報告されているが, 著者の二酸化セレンを用いる反応(5-



5式)の方が温度条件がかなり温和である。



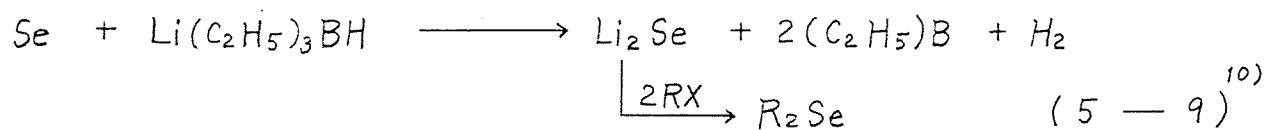
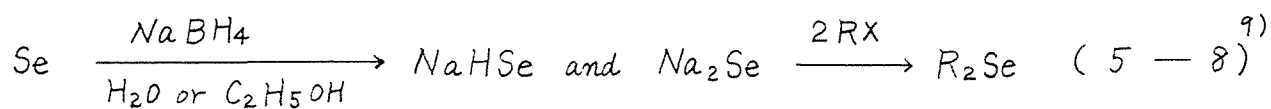
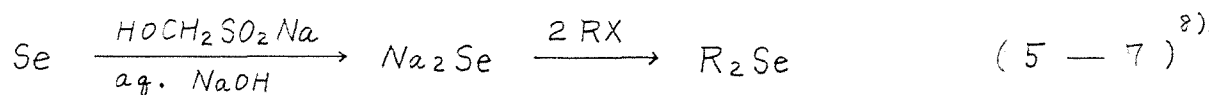
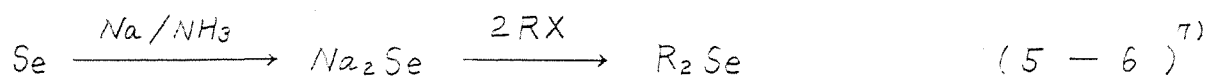
脂肪族対称ジアルキルセレニドの合成法には5-1式¹⁾の反応の他に以下のような反応が知られているが,

Table 5-2. Reaction^{a)} of Alkylmagnesium Halides and
Alkylolithiums with Selenium Dioxide

RMgX from alkyl halide	Product	Yield, ^{b)} %
Bromoethane	Diethyl selenide	52 ^{c)}
2-Bromopropane	Di-1-methylethyl selenide	56 ^{c)}
1-Chlorobutane	Dibutyl selenide	45 ^{c)}
1-Bromobutane	Dibutyl selenide	62 ^{c)} (48) ^{d)}
2-Bromobutane	Di-1-methylpropyl selenide	43 ^{c)} (35) ^{d)}
1-Bromohexane	Dihexyl selenide	42 ^{c)} (36) ^{d)}
Chlorocyclohexane	Dicyclohexyl selenide	33 ^{c)} (28) ^{d)}
RLi from alkyl halide		
1-Bromobutane	Dibutyl selenide	60 ^{c)} (45) ^{d)}
1-Bromohexane	Dihexyl selenide	41) ^{c)}

a) Carried out by using 40 mmol of alkyl halide and 40 mmol of selenium dioxide, for one hour at 20°C for alkylmagnesium halide and -20°C for alkylolithium. b) Based on alkyl group.

c) Determined by glpc. d) Isolated by distillation.



これらとともに著者の反応（5—5式）も手軽な方法として今後利用される事が期待される。

5. 3 実 験

gpc の測定には NEVA-1400 (FID, ガラスカラム) 型
ガスクロマトグラフ, マススペクトルの測定には日
立 M-52 型質量分析装置を使用した。

5 . 3 . 1 試 藥

ハロゲン化アルキルは市販（和光純薬，特級）品を塩化カルシウムで乾燥後，蒸留して用いた。

エチルエーテルおよび THF はナトリウム，さらに水素化リチウムアルミニウムで乾燥後，アルゴン気流中で蒸留して使用した。

マグネシウムはテープ状（和光純薬，99.5%）のものをサンドペーパーで表面を清浄にし，ニッパーで細かく切断して使用した。

リチウムは塊状（和光）のものを薄く延ばし，石油エーテル中でハサミを用いて細かく切断して使用した。

二酸化セレンは市販品（和光純薬，特級）をそのまま用いた。

5. 3. 2 ハロゲン化アルキルマグネシウムと二酸化セレンの反応

ジムロート冷却器，滴下ろう斗，攪拌装置を具備した 100 mL フラスコにマグネシウム細片（1.16 g）を入れアルゴンガスで置換後，10 mL のエチルエーテルを加え，次に 5.48 g（40 mmol）の 1-ブロムブタンを 20 mL のエチルエーテルに溶かして静かに 30 分で滴下，かくはんし，その後 1 時間かくはんを続け *n*-ブチルマグネシウムブロミドを合成する¹¹⁾。次に氷冷下，滴下ろう斗から 4.44 g（40 mmol）の二酸化セレンと 30 mL の THF の混合物をかくはんしながら静かに加え，室温で 1

時間かくはんし続ける。反応後、氷冷下、30 ml の水を加えた。その後石油エーテルで抽出、飽和食塩水で数回洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧蒸留して 1.85 g (9.6 mmol) のジブチルセレニドを得た ($92^{\circ}\text{C}/17\text{ mmHg}$)。

ブロムエタン、2-ブロムプロパン、2-ブロムブタン、1-ブロムヘキサンの場合も全く同様に行なった。

ジ-1-メチルプロピルセレニド： $85^{\circ}\text{C}/16\text{ mmHg}$ 。

ジヘキシルセレニド： $90^{\circ}\text{C}/0.8\text{ mmHg}$ 。

1-クロロブタン、クロルシクロヘキサンの場合、マグネシウムと反応させる際にヨウ素の細片 2, 3 個を添加して攪拌を開始し¹¹⁾、1 時間後 40°C に 30 分加熱した以外はブロムブタンの場合と全く同様に行なった。

ジシクロヘキシルセレニド： $92^{\circ}\text{C}/0.7\text{ mmHg}$ 。

5. 3. 3 アルキルリチウムと二酸化セレンの反応

5. 3. 2 と同様のフラスコに金属リチウム細片 (0.694 g) をとり、アルゴンガスで置換後 10 ml のエチルエーテルを加え、5.48 g (40 mmol) の 1-ブロムブタンを 20 ml のエチルエーテルに溶かして静かに加え、かくはんをはじめる。2 時間還流し、*n*-ブチルリチ

ウムを合成する。¹¹⁾ 次に氷—食塩冷却下, 滴下ろう
斗から 4.44g (40 mmol) の二酸化セレンと 30 ml の THF の
混合物を静かに加え, そのまま 1 時間かくはんする。
次に 30 ml の水を加えて反応を停止し, 5. 3. 2 と
全く同様に処理した。

5. 3. 4 生成物の分析と同定

ジエチルセレニド マススペクトル^{*}: $m/e =$
132, 134 (M^+).

ジ-1-メチルエチルセレニド 別途に合成⁸⁾した
標品と直接比較した。 マススペクトル^{*}: $m/e = 164,$
166 (M^+).

他のジアルキルセレニドについては第 4 章 4. 3.
5 を参照のこと。

5. 5 ま と め

前章のトリアルキルボランと二酸化セレンの反応
によるジアルキルセレニドの生成から派生して, ハ
ロゲン化アルキルマグネシウムおよびアルキルリチ

* 第 4 章, 4. 3. 5 の脚注参照。

ウムについても検討してみたところ、同様にジアルキルセレニドが容易に生成した。他に炭化水素も副生するが、これらは容易に除去出来る。従ってこの反応も手軽さから考えて従来の合成法と並び脂肪族対称ジアルキルセレニドを得る方法として今後の利用が期待される。

文 献

- 1) Y. Masuda and A. Arase, Chem. Lett., 419 (1975).
- 2) F. C. Whitmore and G. W. Pedlow Jr., J. Amer. Chem. Soc., 63, 758 (1941).
- 3) A. Suzuki, A. Arase, H. Matsumoto, M. Itoh, H. C. Brown, M. M. Rogic, and M. W. Rathke, J. Am. Chem. Soc., 89, 5708 (1967).
- 4) W. Strecker, Ber., 48, 196 (1915).
- 5) B. Oddo, Gazz. Chim. Ital., 41, 1, II-6. Chem. Abstr., 5, 2635 (1911).
- 6) L. V. Kaabak et al., Chem. Abstr., 79, 52791j (1973).
- 7) a) L. Brandsma and H. E. Wijers, Recl. Trav. Chim. Pay-Bas, 82, 68 (1963). b) G. H. Danison and P. C. Condit, Ind. Eng. Chem., 41, 944 (1949). c) A. B. Harvey, J. R. During, and A. C. Morrissey, J. Chem. Phys., 50, 4949 (1969).
- 8) M. L. Bird and F. Challenger, J. Chem. Soc., 570 (1942).
- 9) D. L. Klayman and T. S. Griffin, J. Am. Chem. Soc., 95, 197 (1973).
- 10) J. A. Gladysz, J. L. Hornby, and J. E. Garbe, J. Org. Chem., 43, 1204 (1978).
- 11) 日本化学会編,「実験化学講座」, 九善, 20巻, 東京(1956).

第 6 章 トリアルキルボランと酢酸鉛， 或はフェニルヨードソアセテートの 反応による酢酸アルキルエステルの 生成

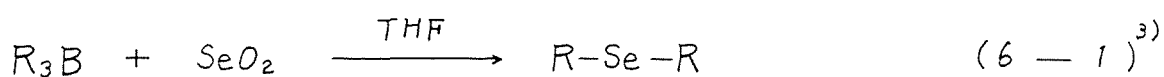
6. 1 ま え が き

オルガノボランを用いる合成反応¹⁾はその反応生成物によって，大まかに二つの型に分類される²⁾。

一つはアルキル基と炭素原子を結合させる場合，他はアルキル基とヘテロ原子を結合させる場合である。

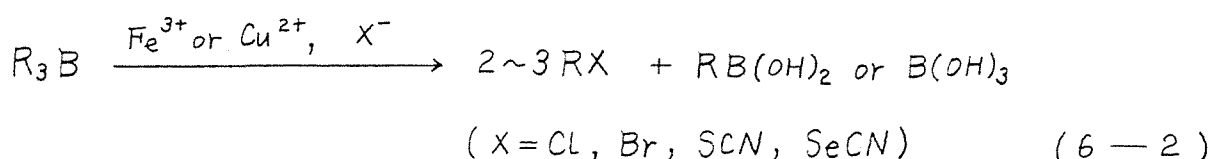
近年著者は後者の反応に興味を持ち，酸化剤や金属塩を用いて炭素—ホウ素結合を切断し，結果的に炭素—ヘテロ原子結合を生成させる研究を行なっている。

すなわち第4章で述べたように，特異な酸化剤として知られる二酸化セレンとトリアルキルボランの反応ではジアルキルセレニドが生成³⁾した。



また第1章，第2章および第3章で述べたようにオルガノボランと塩化鉄(Ⅲ)⁴⁾或は塩化銅(Ⅱ)，臭化銅(Ⅱ)⁴⁾

との反応でそれぞれ対応する塩化アルキル，臭化アルキルが，さらにチオシアン酸鉄(III)^{4,6)}，セレンシアン酸鉄(III)^{5,6)}との反応でチオシアン酸アルキル，セレンシアン酸アルキルがそれぞれ生成した(6-2式)。



これらの反応では $Fe(III) \longrightarrow Fe(II)$ ， $Cu(II) \longrightarrow Cu(I)$ の還元反応に伴うアルキルラジカルの生成と次にそのアルキルラジカルに対する配位子移動酸化⁷⁾が起こったものと考えられる。

ところで Kochi は酢酸銅(II)⁸⁾ および四酢酸鉛⁹⁾を用いたアルキルラジカルの電子移動酸化の研究を行なっているが，前者の場合アルキルラジカルから脱水素が起こって，主としてオレフィンが生成し，一方後者の場合は置換生成物 RX ($X=H, OAc$ ，溶媒からの R') が生成すると報告している。

四酢酸鉛も前述の二酸化セレン同様，特異的な反応性を有する重要な選択的酸化として近年広く用いられている¹⁰⁾が，著者はこれまで述べて来た結果と併せ考え，オルガノボランとの反応を検討する事に興味をいだいた。その結果トリアルキルボランは比

比較的容易に酸化され酢酸アルキルエステルの生成する事が判ったので以下に述べる。

なおオルガノボランから酢酸アルキルを生成する反応には鈴木ら¹¹⁾の酢酸—酢酸ナトリウム中での陽極酸化, Larock¹²⁾の酢酸水銀およびヨウ素を作用させる反応が報告されている。

6. 2 結果と考察

6. 2. 1 トリアルキルボランと四酢酸鉛の反応

まず 1-ヘキセンをボランの THF 溶液でハイドロボレーションして得られるトリヘキシルボランを用い四酢酸鉛のベンゼン溶液を作用させたところ、比較的遅い反応が起こった。反応溶液を処理後、蒸留して二成分 (10:1) の反応生成物を取り出した。これらは標品との直接比較により、多い方が酢酸ヘキシル、少量の方が酢酸-1-メチルペンチルである事が判った。なお四酢酸鉛を添加する前に THF を減圧下に除去しておく方が収率的にみて良い結果を与えたので、以後 THF を除いて実験した。

Table 6-1. Reaction^{a)} of Trihexylborane with Lead(IV) Acetate

Exp. no.	Reac. temp. °C	LTA mmol	Products, mmol ^{b)}	
			hexyl acetate,	1-methylpentyl acetate
1	20	15	0.8	0.3
2	40	15	5.5	0.6
3	55	15	7.8	0.8
4	75	15	6.0	0.8
5	55	10	7.2	0.8
6	55	5	4.7	0.3
7	55	2.5	2.2	0.2

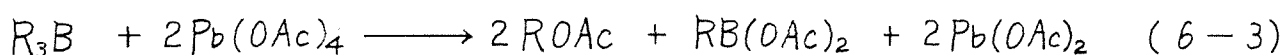
a) The reaction was carried out in benzene for 24 h by using 5 mmol of trihexylborane, prepared from 1-hexene by hydroboration.

b) Determined by glpc, using PEG 20M as the liquid phase.

本反応においてはヘキサシ、ヘキセン、およびヘキシルベンゼンの生成は痕跡程度であった。

なお実験番号6と7で示されているように、1 moleの酢酸ヘキシルの生成に1 moleの四酢酸鉛が消費されているが、この事実は1分子の酢酸ヘキシルの生成に2個の電子が関与している事を示唆している。

また反応中に酢酸鉛(II)と思われる白色沈殿が析出した。これらの結果から、この反応は量論的に次のように書かれるであろう。



次にほぼ最適と思われる実験番号3の条件で幾つかのトリアルキルボランについて実験した。結果を表6—2に示した。同様な結果が得られたが、例えば5 mmolのトリ-*exo*-ノルボルニルボランから8.5 mmol(ノルボルネンを基準にして収率57%)の*exo*-2-ノルボルニルアセテートが生成した。

本反応において、さうに同一ホウ素原子に一級アルキル基と二級アルキル基の両方を併せ持つ混合トリアルキルボランの場合、二級アルキル基の方が一級アルキル基に優先して反応した。すなわちジシクロヘキシルヘキシルボランでは酢酸シクロヘキシルの生成が大部分であった。またトリヘキシルボ

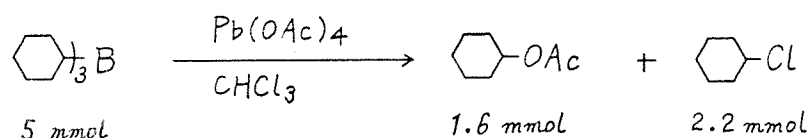
Table 6-2. Reaction^{a)} of Trialkylboranes with Lead(IV) Acetate

R_3B (5 mmol)	Product	Yield, ^{b)} mmol	
(1-Me-propyl) ₃ B	1-Me-propyl-OAc	7.5	
(2-Me-pentyl) ₃ B	2-Me-pentyl-OAc	8.5	(8.3) ^{c)}
(Hexyl) ₃ B	Hexyl-OAc	7.8	(7.3) ^{c)}
	1-Me-pentyl-OAc	0.8	(0.7) ^{c)}
(Cyclohexyl) ₃ B	Cyclohexyl-OAc	7.7	(7.1) ^{c)}
(Octyl) ₃ B	Octyl-OAc	5.7	(5.5) ^{c)}
	1-Me-heptyl-OAc	0.6	(0.5) ^{c)}
(Cyclooctyl) ₃ B	Cyclooctyl-OAc	6.0	(6.0) ^{c)}
(Norbornyl) ₃ B	exo-Norbornyl-OAc	8.5	(8.4) ^{c)}
(Cyclohexyl) ₂ B-hexyl	Cyclohexyl-OAc	6.2	
	Hexyl-OAc	0.5	

a) Carried out at 55°C for 24 h by using 15 mmol of $Pb(OAc)_4$ and 25 ml of benzene. b) Determined by glpc. c) Isolated by distillation.

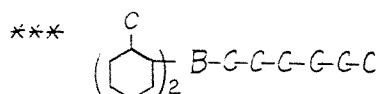
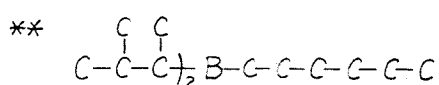
ランの場合その $\frac{1}{3}$ のアルキル基がまだホウ素に残っているにもかかわらず 1-メチルペンチル基^{*}のほとんど全部が酢酸-1-メチルペンチルに転化した。しかしながらビス(1,2-ジメチルプロピル)ヘキシルボラン^{**}やビス(2-メチルシクロヘキシル)ヘキシルボラン^{***}では目的生成物は極少量生成したのみで、過酸化水素酸化により、対応するアルコールとしてアルキル基の大部分が回収され、目的とする反応は進行しなかった。より詳細な検討は加えていないが、この原因としてはホウ素に結合している炭素に隣接しているメチル基の影響により、これらのオルガノボランへの四酢酸鉛の作用が妨げられているものと考えられる。

ところで四酢酸鉛の溶媒としてクロロホルムも良く用いられるが、これを用いて本反応を行なったところ、酢酸アルキルの他に塩化アルキルの副生が顕著であった (Scheme 6-2)。この事と前述の二級アルキル基が優先して反応する事は本反応において、



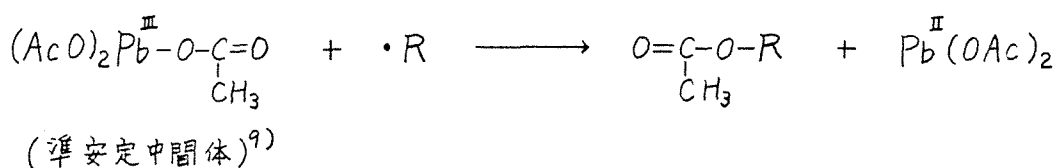
Scheme 6-2

* トリペンチルボランの場合¹³⁾と同様、 $(\text{hexyl})_2\text{B}(1\text{-methylpentyl})$ と $(\text{hexyl})\text{B}(1\text{-methylpentyl})_2$ として存在していると考えられる。(第8章, 8.1)。



アルキルラジカルが大きな役割を演じている事を示唆している。

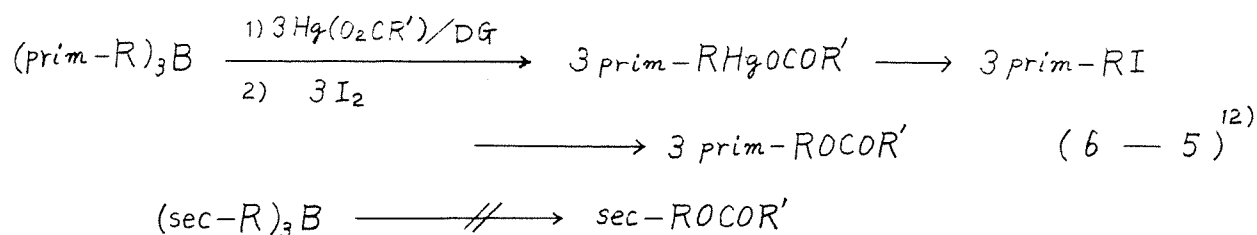
詳細な反応機構を述べる事は主たる研究目的ではないが，これらの結果から本反応は次のように進行していると考えられる。



Scheme 6-3

オルガノボタンのアルキル基と酸素原子の結合を生成する反応の研究は幾つかなされており，それぞれ特徴のある生成物が得られている^{14~17)}(序章，0.5参照)。本反応では酢酸アルキルが得られた。

一方，オレフィンにカルボン酸を直接付加させてカルボン酸アルキルエステルを生成する反応も幾つか報告されている¹⁸⁾が，この反応はマルコウニコフ則に従う。他方，オレフィンからオルガノボタンを経由すると反マルコウニコフ則によって酢酸アルキルが生成する特徴があり，本反応(6-3式)の他に次のような報告がある。



前者の反応(6-4式)は電極反応を用いている点において興味深いが収率的にあまり良好ではない。後者の反応(6-5式)は反応過程として、水銀化合物、次にヨウ化アルキルを経るので本反応(6-4式)とは形式が異なるが、 α -オレフィンから反マルコウニコフ則で一級酢酸アルキルを得る方法としては優れている。これと比較して、本反応においては反応形式が異なる他に、二級のアルキルボランが反応する事と2-メチル-1-アルケンの場合に良い結果(収率56%, ref. 12では30%, 使用オレフィン基準)の得られる特徴がある。

6. 2. 2 トリアルキルボランとフェニルヨードソアセテートの反応

次に四酢酸鉛とほとんど同様の機能を有する試薬として知られるフェニルヨードソアセテート¹⁹⁾とトリ

アルキルボランの反応を検討した。結果をまとめて表 6—3 に示した。

四酢酸鉛との反応の結果と異なり，フェニルヨードソアセテートの場合，一級アルキル基のみ反応した。例えば 5 mmol のジシクロヘキシルヘキシルボランは 4.4 mmol の酢酸ヘキシルのみを与え，その後の弱アルカリ性条件下の過酸化水素酸化により未反応アルキル基は 10 mmol のシクロヘキサノールと 0.4 mmol のヘキサノールとして回収された。トリヘキシルボランの場合，酢酸ヘキシルのみ生成し，酢酸—メチルペンチルの混入は痕跡であった。このように α -オレフィンから一級の酢酸アルキルを得る場合，四酢酸鉛よりもフェニルヨードソアセテートの方が優れている事が判った*。

トリヘキシルボランとの反応で示されているように，1 mole の酢酸ヘキシルの生成に 1 mole のフェニルヨードソアセレートが使用されており，またほぼ相当量のヨードベンゼンが生成する事から，この反応の式は次のように書かれる(6—6式)。この反応

* 酢酸マンガン(Ⅲ)もトリヘキシルボランと反応して酢酸ヘキシルを与えたが収率は低かった。なおトリシクロヘキシルボランとは反応しなかった。

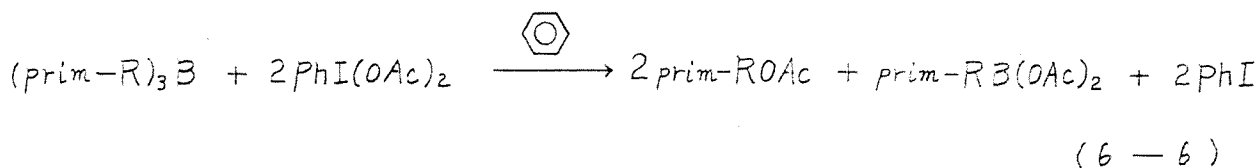
Table 6-3. Reaction^{a)} of Trialkylboranes with Phenyliodoso Acetate

R_3B (5 mmol)	Product	Yield, ^{b)} mmol
$(\text{Hexyl})_3B$	Hexyl-OAc	9.3 (9.2) ^{e)}
	1-Me-pentyl-OAc	trace
	Hexyl-OAc	4.5 ^{c)}
		2.4 ^{d)}
$(\text{Cyclohexyl})_3B$	Cyclohexyl-OAc	no reaction
$(\text{Octyl})_3B$	Octyl-OAc	7.2 (7.0) ^{e)}
	1-Me-heptyl-OAc	trace (trace) ^{e)}
$(\text{Cyclohexyl})_2B\text{-hexyl}$	Hexyl-OAc	4.4
	Cyclohexyl-OAc	0

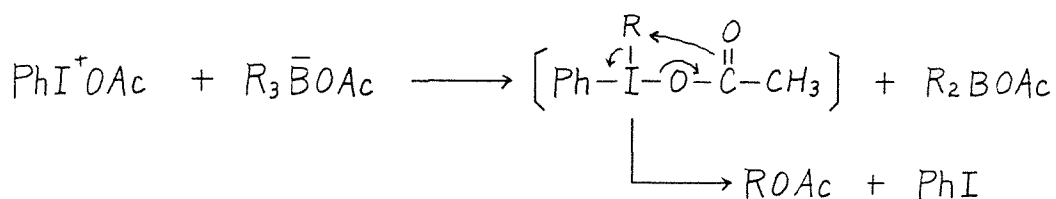
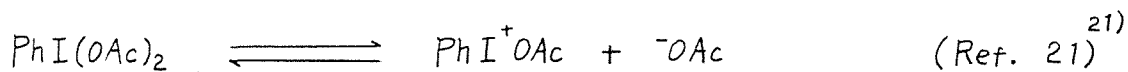
a) Carried out at 55°C for 8 h by using 10 mmol of phenyliodoso acetate and 20 mmol of benzene. b) Determined by glpc.

c) Phenyliodoso acetate, 5 mmol. d) Phenyliodoso acetate, 2.5 mmol.

e) Isolated by column chromatography.

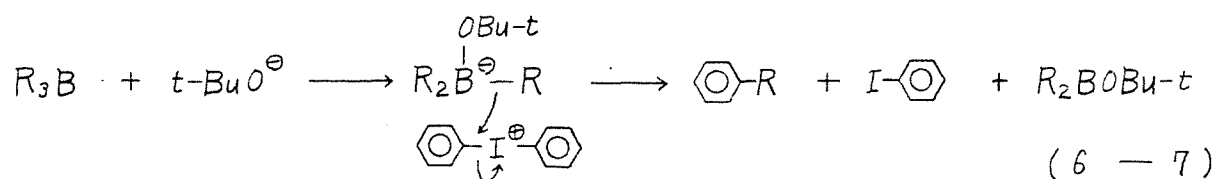


にあって，THFが存在しても収率が低下しない事，さらにクロロホルム中で反応を行なってもハロゲン化アルキルは生成しない事から，アルキルラジカルは含まれていないと考えられる。Pelterらはトリアルキルボラン—シアナート錯体のアルキル基の親核移動は一級アルキル基の方が二級アルキル基よりも起こり易いとしている。²⁰⁾ 本反応においても一級アルキル基の方が選択的に反応した。このような事からトリアルキルボランとフェニルヨードソアセテートの反応において，おそらくヨードニウムカチオンへのアルキル基の親核攻撃が含まれていると考えられ，次のような機構が提案される。



Scheme 6-4

なお最近ジフェニルヨードニウム塩を用いた次のような芳香核へのアルキル化反応が鈴木²²⁾により報告されている。



以上のように本反応(6-6式)はオレフィンからオルガノボランを経由した反マルコウニコフ則エステル化反応であるが、前述した6-5式の反応と比較して収率の点で劣るか水銀のような有害物を用いる必要のない点が大きなメリットとなる。

6. 3 実 験

glpc の測定には NEVA 1400型 ガスクロマトグラフ, pmr 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装置, ir スペクトルの測定には島津 27-G 赤外分光光度計, マススペクトルの測定には日立 M-52 型質量分析装置をそれぞれ使用した。

6. 3. 1 試 薬

1-ヘキセン, 1-オクテン, 2-メチル-1-ペンテン, シクロヘキセン, シクロオクテン, ベンゼンおよび THF は市販(和光純薬)のものを水素化リチウムアルミニウムで乾燥後, アルゴン気流中で蒸留して使用した。2-ブテン, 2-ノルボルネンは市販品(東京化成)をそのまま使用した。クロロホルムは五酸化リンで乾燥後, アルゴン気流中で蒸留して使用した。

ボランの THF 溶液は文献記載²³⁾の方法で調製し, 濃度を標定²³⁾して使用した。

四酢酸鉛は文献記載²⁴⁾の方法で調製して使用した。純度は98%以上であった。²⁵⁾

フェニルヨードソアセテートは文献記載²⁶⁾の方法で調製して使用した。mp. 157~158 (文献値, 158°C)。

6. 3. 2 トリアルキルボランと四酢酸鉛の
反 応

代表的反応操作は以下のように行なった。還流冷却器, ガス導入管, 試料導入口(セラムキャップ付), 回転子を具備した50 ml 丸底フラスコを精製ア

ルゴンガスで充分置換後, 5.63 ml (15 mmol) の 1-ヘキセンを 5 mmol の ボラン・THF 溶液で ハイドロボレーション²³⁾し, 次に THF を 40 °C で減圧下に除去する。その後, アルゴンを流しながら, 酢酸鉛 6.65 g (15 mmol) のベンゼン (25 ml) 混合液が入った滴下ろう斗を手早く取り付け, 室温でかくはんしながら中位の速度で滴下する。続いて 55 °C に加温し 24 時間かくはんした。反応の進行とともに酢酸鉛(II)と思われる白色沈殿が析出した。反応後, 冷却してから約 10 ml の蒸留水を加えて反応を停止し, 食塩で塩析した後, 有機層を内部標準法により glpc 測定した (PEG 20 M, ダイヤソリド M)。反応生成物を取り出す場合にはペンタンで数回抽出後, 食塩水で洗浄, さらに炭酸水素ナトリウム飽和溶液で洗浄し, 無水硫酸ナトリウムで乾燥した。蒸留により 7.5 mmol の酢酸ヘキシルと 0.7 mmol の 1-メチルペンチルの混合物 1.15 g が得られた (170 °C / 757 mmHg)。

反応生成物はノルボルニルアセレートの場合を除き, アルコールのエステル化により合成したそれぞれの酢酸アルキルと glpc 保持時間, および ir, pmr, mass の各スペクトルが一致した。

exo-2-ノルボルニルアセレート

ir スペクトル

ルでは 1730 cm^{-1} にカルボニルの強い吸収を示した。

マススペクトル (20 eV) は 2-ノルボルニルアセテートの標準スペクトル²⁷⁾ と完全に一致した ($m/e = 154 (M^+)$)。pmr スペクトル (CCl_4 , TMS): $\delta = 0.95 \sim 1.95$ (m, 4H, H-3, 5, 6, 7), 1.88 (s, 3H), 2.24 (br. s, 2H, H-1, 4), 4.48 (dd, 2H, $J_{H-2\text{end}-H-3\text{exo}} = 2\text{ Hz}$, $J_{H-2\text{end}-H-3\text{end}} = 9\text{ Hz}$)。

6. 3. 3 トリアルキルボランとフェニルヨードソアセテートの反応

6. 3. 2 と同様に 5 mmol のトリアルキルボランを合成後, 3.22 g (10 mmol) のフェニルヨードソアセテートのベンゼン (20 ml) 溶液を滴下し, その後 55℃ に加温し 8 時間かくはんした。反応溶液は透明な薄黄色の均一相となる。

反応の分析は glpc-内部標準法 (PEG 20M, ダイマソリド M) により行なった。

反応生成物を取り出す場合は反応溶液を減圧下に溶媒を除去し, 一夜空気にさらした後, カラムクロマトグラフィー (フコーゲル Q-50) を用い, まずフェニルヨードソアセテートの還元により生成するヨードベンゼンをヘキサンで溶出し, 次にベンゼンによって酢酸アルキルを溶出した。

6. 4 ま と め

特異的な反応性を有する重要な選択的酸化剤として近年広く用いられている四酢酸鉛によるオルガノボランの酸化反応で、トリアルキルボランの3つのアルキル基のうち2つが対応する酢酸アルキルへ酸化される事が判った。この場合一級のアシルボランおよび二級のアシルボラン両方が反応したが二級のアシル基の方が反応し易かった。なおこの反応はラジカル反応で進行していると考えられる。

また四酢酸鉛と同様な機能を有するフェニルヨードソアセテートを反応させると一級のアシルボランのみ反応して、一級の酢酸アルキルが比較的良い収率で与えられる事が判った。この場合はイオン反応で進行していると考えられる。なおこの反応は α -オレフィンの反マルコウニコフ則エステル化反応としても有用と考えられる。

文 献

- 1) a) H. C. Brown, " Boranes in Organic Chemistry ", Cornell Univ. Press, London (1972). b) G. M. L. Cragg, " Organoboranes in Organic Synthesis ", M. Dekker, New York (1973). c) T. Onak, " Organoborane Chemistry ", Academic Press, New York (1975). d) 鈴木 章, 「有機金属化合物を用いる合成反応(上)」, 丸善, 東京(1974).
- 2) 鈴木 章, 化学, 30, 919 (1975).
- 3) Y. Masuda and A. Arase, Chem. Lett., 419 (1975).
- 4) Y. Masuda, A. Arase, and A. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 2511 (1974).
- 5) Y. Masuda and A. Arase, Chem. Lett., 785 (1976).
- 6) Y. Masuda and A. Arase, Chem. Lett., 1115 (1976).
- 7) a) J. K. Kochi and R. V. Subramanian, J. Am. Chem. Soc., 87, 1508 (1965). b) C. L. Jenkins and J. K. Kochi, *ibid.*, 94, 856 (1971). c) Idem, J. Org. Chem., 36, 3095 (1971).
- 8) J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 85, 1958 (1963).
- 9) J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 87, 3609 (1965).
- 10) See, for example, H. O. House, " Modern Synthetic Reactions ", 2nd ed., W. A. Benjamin, California (1972).
- 11) T. Taguchi, Y. Takahashi, M. Itoh, and A. Suzuki, Chem. Lett., 1021 (1974).
- 12) R. C. Larock, J. Org. Chem., 39, 834 (1974).
- 13) 荒瀬 晃, 増田 弦, 伊藤昌明, 伊藤光臣, 鈴木 章, 日化誌, 395(1972).
- 14) Oxidation by alkaline hydrogen peroxide yields alcohol. G. Zweifel and H. C. Brown, Org. React., 13, 1 (1963).
- 15) Oxidation by molecular oxygen yields alkylborane peroxide. See, for example, S. B. Mirbiss, J. Am. Chem. Soc., 83, 3051 (1961).
- 16) Oxidation by amine oxide yields alkyl borate. See, for example, R. Köster and Y. Morita, Angew. Chem. Int. Ed., 5, 580 (1966).
- 17) Oxidation by chromic acid yields carbonyl compound. See, for example, H. C. Brown and C. P. Corg, J. Am. Chem. Soc., 83, 2951 (1961).
- 18) a) T. J. Thomson and G. J. Leuck, J. Am. Chem. Soc., 44, 2894 (1922). b) A. L. McCloskey, G. S. Fonken, R. Wikluiber, and W. S. Johnson, Org. Synth., Coll. Vol.IV., 261 (1963).

- c) R. E. Strabe, *ibid.*, IV, 417 (1963). d) W. S. Johnson, A. L. McCloskey, and D. A. Dunnigen, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 516 (1950).
- 19) R. Criegee and H. Beuker, *Ann.*, 541, 218 (1938).
- 20) A. Pelter, M. G. Hutchings, and K. Smith, *J. C. S. Chem. Commun.*, 186 (1973).
- 21) J. M. Briody, *J. Chem. Soc., B*, 93 (1968).
- 22) 外山敏樹, 本田克, 鈴木 章, 日化北海道支部夏季研究発表会予稿集, 19 (1976).
- 23) H. C. Brown, " Organic Syntheses via Boranes," John Wiley, New York (1975).
- 24) J. C. Bailar, Jr., *Inorg., Synth.*, Vol. 1, 47 (1939).
- 25) L. F. Fieser and M. Fieser, " Reagent for Organic Synthesis," Wiley, Vol. 1, New York (1967), p. 537.
- 26) K. H. Pausacker, *J. Chem. Soc.*, 107 (1953).
- 27) E. Stenhagen, S. Abrahamsson, and F. W. McLafferty, " Registry of Mass Spectral Data," Wiley, Vol. 1, New York (1974), p. 429.

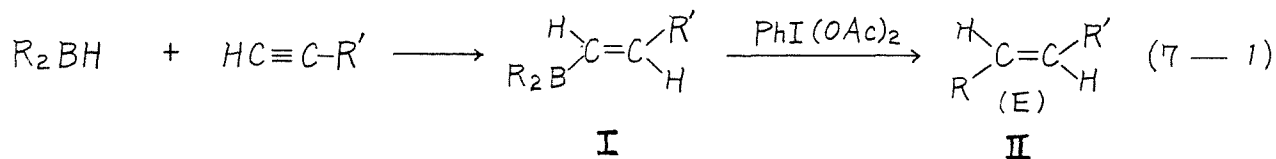
第 7 章

ハロアルケニルジアルキルボラン
と酢酸鉛(IV)或はヨードソベンゼンジ
アセテートの反応、エニルブロミド
およびエニルクロリドの簡便合成法

7. 1 ま え が き

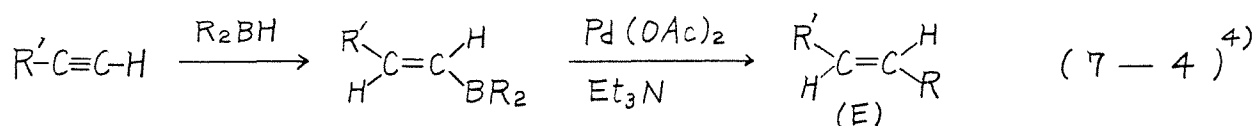
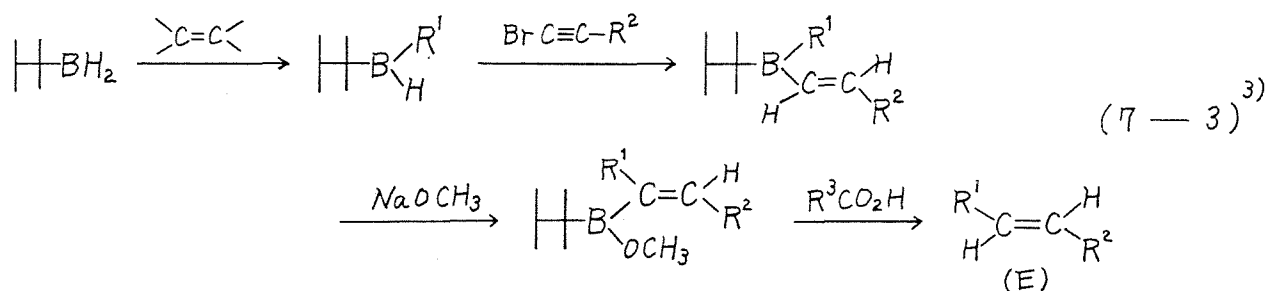
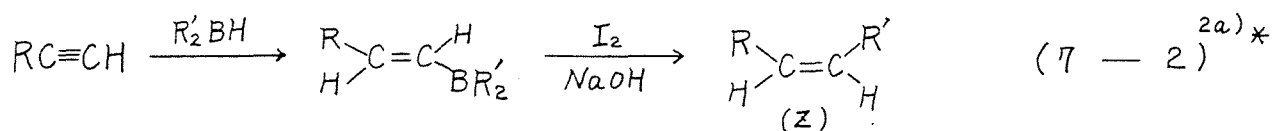
第 6 章 に あ い て ト リ ア ル キ ル ボ ラ ン が 酢 酸 鉛(IV) 或
は ヨ ー ド ソ ベ ン ゼ ン ジ ア セ テ ー ト に よ っ て 酸 化 さ れ、
酢 酸 ア ル キ ル エ ス テ ル が 生 成 す る こ と を 述 べ た。¹⁾

そ の 後 著 者 は ホ ウ 素 に 炭 素 二 重 結 合 の 隣 接 し た ビ
ニ ル ボ ラ ン に 対 し こ れ ら の 試 薬 が ど の よ う な 酸 化 反
応 を 引 き 起 こ す か 興 味 を 持 ち、ジアルキルビニルボ
ラン(I)を用いて検討したところ、エステルや不飽和
エステルのような酸化生成物とは著しく異なった生
成物が与えられた。すなわちホウ素に隣接してい
るビニル炭素へアルキル基が分子内転位し、その結
果内部オレフィン(II)の生ずる事が判った(7-1式)。



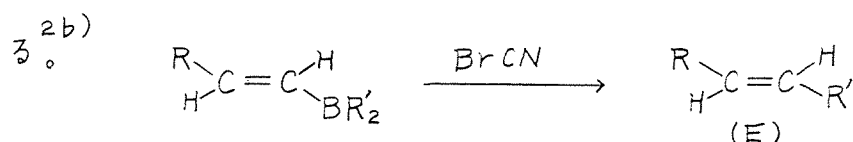
こ こ ゝ で、ビニルボランを用いる内部オレフィン

の合成法については既に Zweifel ら^{2a, 3a)} (7-2式), Negishi ら^{3b)} (7-3式), あよび山本 ら⁴⁾ (7-4式) によって報告されている。

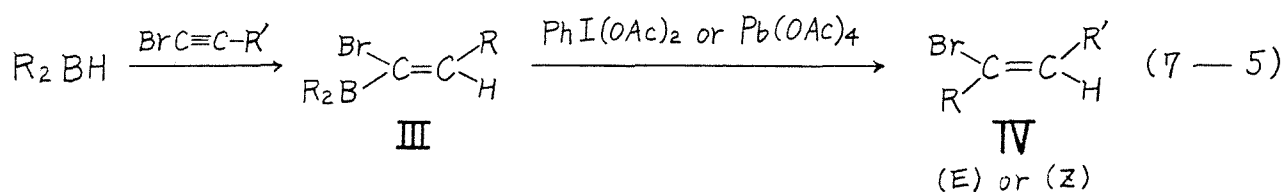


ここで著者は7-2式の反応は強い塩基の存在により良い結果が得られ, また7-3式は強い塩基により臭素を引き抜くと同時にアルキル基の転位が起こっているのに対し著者の酢酸鉛(IV)やヨードソベンゼンジアセテートによる転位反応(7-1式)はほ

*
なおその後次のような反応で(E)-オレフィンも得てい



とんど中性に近い条件で進行している事に注目した。すなわちハロアルケニルジアルキルボラン(III)に酢酸鉛(IV)或はヨードソベンゼンジアセテートを反応させたならばハロゲンを二重結合に残したままアルキル基を転位させる事が出来るのではないかと考えた。実験したところ予想通り反応し、1,2-ジアルキルエニルブロミド(IV)およびクロリドが50~60%の収率で与えられた(7-5式)。また反応条件により



Z体或はE体をほぼ選択的に得る事が出来、従来あまり有効な合成法がなかったこれらの化合物の優れた合成法となる事が判った。これらの事について以下に述べる。

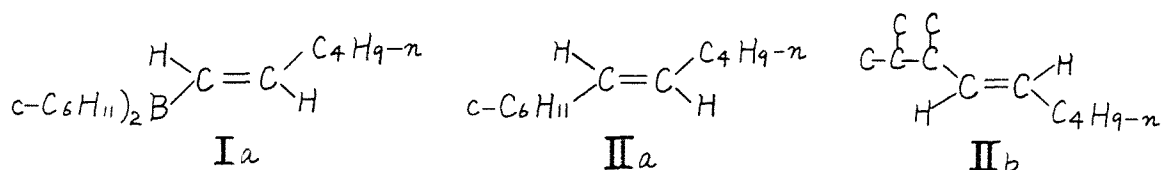
なお山本ら⁴⁾の酢酸パラジウムを用いる反応(7-4式)と著者の反応(7-1式)は類似しているが、7-5式のようなハロアルケニルボランの分子内転位によるエニルハライドの合成についての報告はしていない。また他にもこの種の反応例は報告されていない。

7. 2 結 果

7. 2. 1 ジアルキルビニルボランと酢酸鉛(IV)

或はヨードソベンゼンジアセテートの
反 応

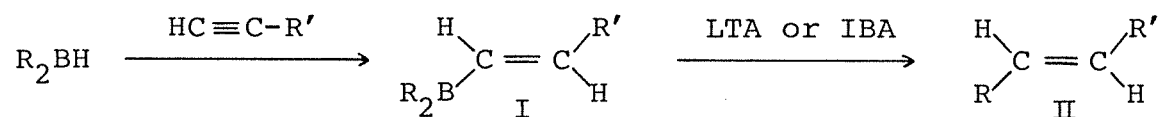
まずシクロヘキセンをボランの THF 溶液により 0℃でハイドロボレーションして得られるジシクロヘキシルボランに 1-ヘキシンを反応させてジシクロヘキシルヘキセニルボラン (I_a) を合成し, 次にヨードソベンゼンジアセテートのクロロホルム溶液を反応させたところ (E)-1-シクロヘキシル-1-ヘキセン (II_a) が主生成物として生成した。酢酸鉛(IV)のベンゼン溶液を用いた場合もほぼ同様の反応傾向を示した。結果の主なものを表 7—1 に示した。なお生成物



はそれぞれ 7—2 式および 7—3 式の反応を行なって得られる Z-オレフィンおよび E-オレフィンと直接比較した。

前述したようにビニルボランを用いるこのような

Table 7-1. Reaction^{a)} of Alkenyldialkylboranes with Lead(IV) Acetate(LTA) or Iodosobenzene Diacetate(IBA)



R	R'	Reagent	Solvent	Product (E:Z)	Yield, ^{b)} %
Cyclohexyl	Butyl	IBA	CHCl ₃	II a (92: 8)	60 (54) ^{c)}
		LTA	benzene	II a (85:15)	45
3-Methyl-2-butyl	Butyl	LTA	CH ₂ Cl ₂	II b (93: 7)	53

a) Carried out at 0~25°C for 4 h. Mol ratio ; I / reagent = 1.

b) Determined by glpc based on BH₃ employed.

c) Isolated by elution with hexane on silica gel column.

内部オレフィンの合成反応については既に 7—2 式²⁾, 7—3 式³⁾および 7—4 式⁴⁾と言った報告があるので, さらに詳細な検討を加える事はせずに次の段階へ進むことにした。

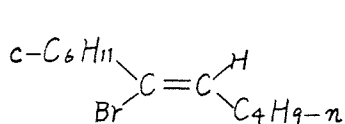
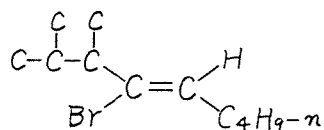
すなわち本反応の pH は 5~6 の中性に近い酸性である事が判ったので次にこれを活かした応用反応を試みることにした。

7. 2. 2 1-ブロム-1-アルケニルジアルキルボランと酢酸鉛(IV)或はヨードソベンゼンジアセテートの反応

7. 2. 1 のアルキル基の転位反応がほとんど中性に近い酸性下で進行した事から次に 1-ブロム-1-アルケニルジアルキルボランについて, 7—3 式の様にブロムを引き抜くのではなく残したままアルキル基を転位させて, 1,2-ジアルキルエテニルブロミドを得る試みを行なった。

1-ヘキシシンから容易に得られる 1-ブロム-1-ヘキシシン⁵⁾をジシクロヘキシルボラン或はビス(3-メチル-2-ブチル)ボランによりハイドロボレーションして III を合成し³⁾, 酢酸鉛(IV)或はヨードソベンゼンジアセテートを幾つかの条件下で反応させた。結果をまとめ

て表 7—2 に示したが, 予想通り 1-ブロム-1-シクロ
ヘキシル-1-ヘキセン (IV_a) が収率 58% (Z 体 98%),
或は 1-ブロム-1-(3-メチル-2-ブチル)-1-ヘキセン (IV_b) が
収率 56% (Z 体 98%) で与えられた。なお生成物

 IV_a  IV_b

の確認は ^1H NMR, mass の各スペクトル分析と元素分析
により行なった。また反応の進行に伴ない酢酸鉛
(II) 或はヨードベンゼンの生成する事も認められた。

単純なハイドロボレーションによってジアルキル
ボラン (R_2BH) をグリーンに与えるオレフィン はシク
ロヘキセン, 2-メチル-2-ブテン, α -ピネンのような
幾つかに限定される⁶⁾ (序章, 表—1)。なお, 一般的
なジアルキルボラン合成についての研究もなされ報
告⁷⁾されているが, あまり簡便ではなく, またその後
の反応に影響を与えそうな化合物も含まれる。この
ため別の簡単な方法を用いる事にした。すなわち
Brown ら⁸⁾ は 1 mol のボラン・THF と 2 mol の 1-ペンテンを
室温で 24 時間反応させると $n\text{-pentyl})_2\text{BH}$ の形で 63%^{*} 存

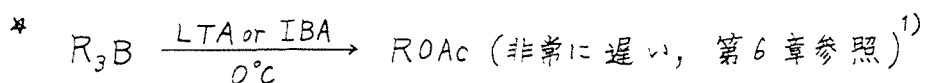
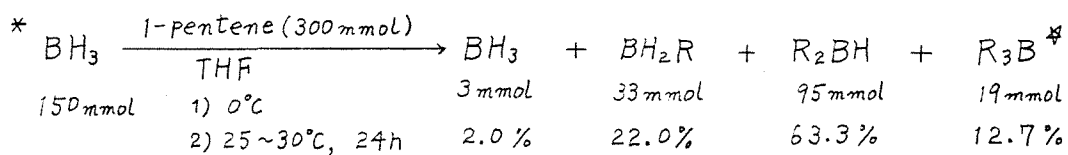
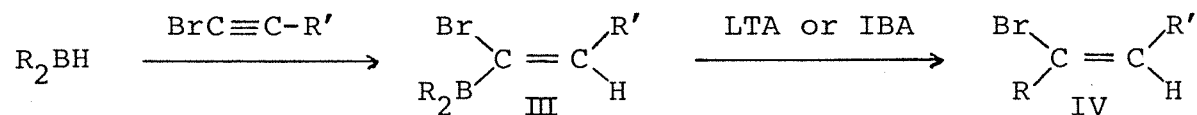


Table 7-2. Reaction^{a)} of 1-Bromo-1-alkenyldialkylboranes with Lead(IV) Acetate or Iodosobenzene Diacetate (IBA)

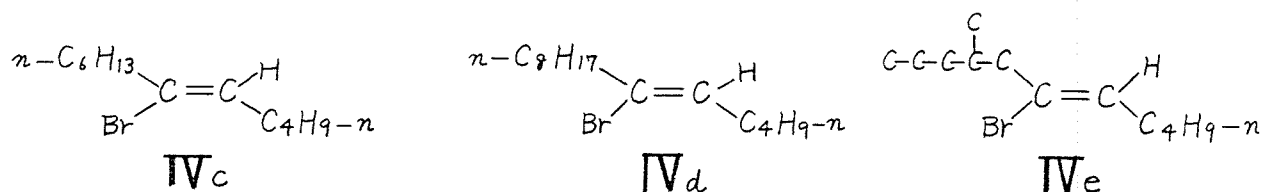


R	R'	Reagent	Solvent	Temp., °C	Time, h	Product(Z:E)	Yield, ^{b)} %
Cyclohexyl	Butyl	IBA	CH ₂ Cl ₂	0	4	IVa (95:5)	55 (51) ^{c)}
		IBA	CH ₂ Cl ₂	-25	4	IVa (98:2)	58 (54) ^{c)}
		LTA	CH ₂ Cl ₂	-50	8	IVa (98:2)	43
3-Methyl-2-butyl	Butyl	IBA	CH ₂ Cl ₂	-25	4	IVb (96:4)	42
		LTA	CH ₂ Cl ₂	-50	8	IVb (98:2)	56 (50) ^{c)}
		LTA	Benzene -hexane	0	4	IVb (97:3)	40

a) Mol ratio ; III / reagent = 1. b) Determined by glpc based on BH₃ employed.

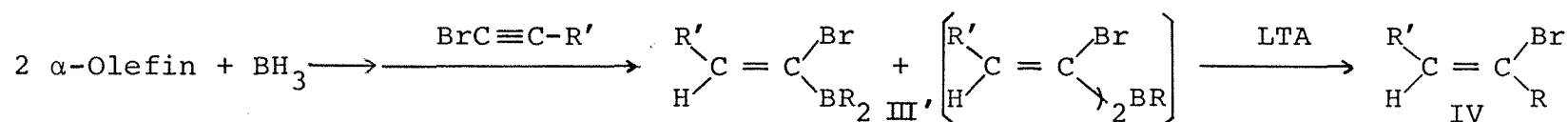
c) Isolated by elution with hexane on silica gel column.

在すると報告している。そこで本反応の一般性を高めるために 1-ヘキセンの同様なハイドロボレーション段階溶液を敢て用い実験してみたところ旨く反応し、またカラムクロマトグラフィーによる単離を阻害する様な副生物もなく、容認される純度の 1-ブロム-1-ヘキシル-1-ヘキセン (IV_c) が 50 ~ 60 % の収率で与えられた*。なおこの場合反応条件によって Z 体および E 体の生成比の変化がみられた。すなわち LTA-ベンゼン-ヘキサン-0℃ の条件では専ら E 体が生成し、これに対し LTA-ジクロルメタン- -50℃ の条件では専ら Z 体が生成した。1-オクテンを用いて同様に検討したところ、やはり同様な結果が得られた。また 2-メチル-1-アルケン (2 mole) も 0℃ に於いてボラン・THF (1 mole) により同様のハイドロボレーション段階溶液 (R_2BH , 60 ~ 70 %) を生成することが知られているので⁹⁾、2-メチル-1-ペンテンを用いて実験したところ全く同様の結果を与えた。これらの結果をまとめて表 7—3 に示した。なお 0℃ の反応



* $\begin{array}{c} \text{R}' \\ | \\ \text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{Br} \\ \diagdown \text{C}_2\text{BR} \end{array} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ からも一部目的生成物の与えられている可能性があるが区別はつかない。

Table 7-3. Synthesis of 1-Bromo-1, 2-dialkylethylenes



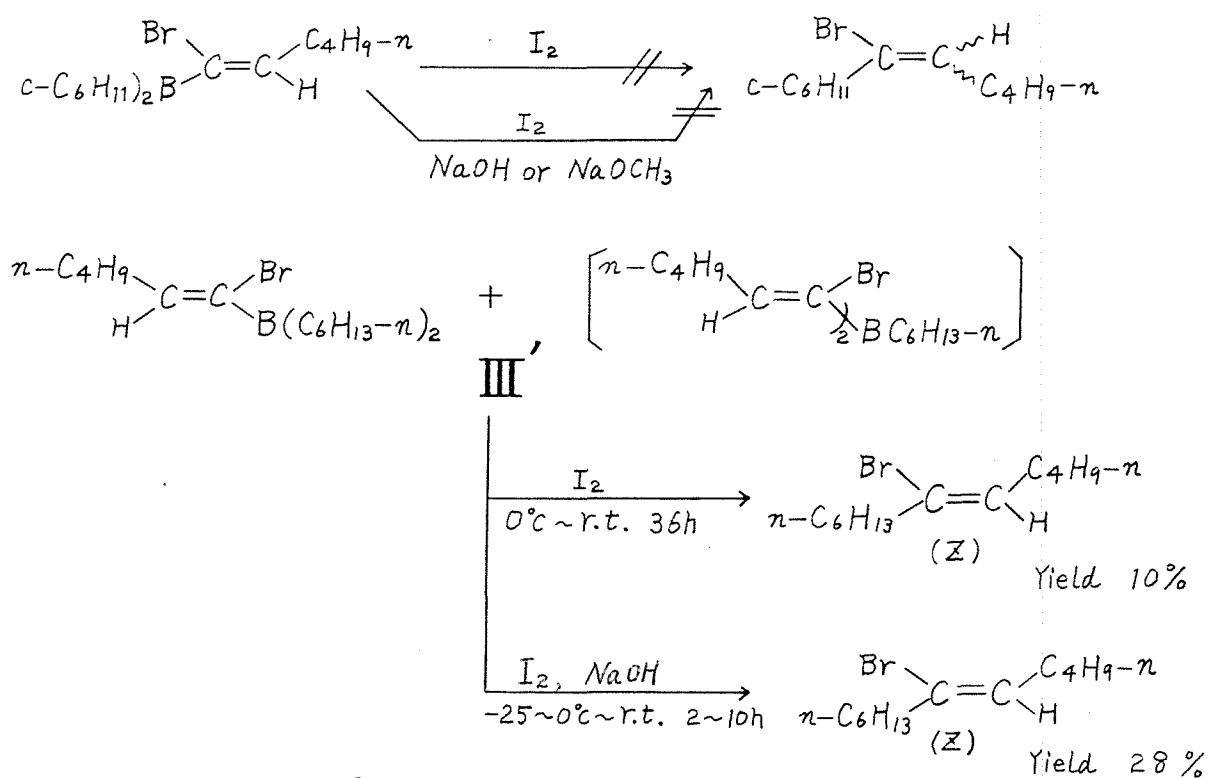
R	R'	Reagent ^{a)}	Solvent	Temp., °C	Time, h	Product (Z:E)	Yield, ^{b)} %
Hexyl ^{d)}	Butyl	IBA	CH ₂ Cl ₂	0	4	IVc (48:52)	40
		LTA	CH ₂ Cl ₂	0	4	IVc (21:79)	36
		LTA	CH ₂ Cl ₂	-50	4	IVc (96: 4)	65 (56) ^{c)}
		LTA	Benzene -hexane	0	4	IVc (5:95)	55 (52) ^{c)}
Octyl ^{d)}	Butyl	LTA	CH ₂ Cl ₂	-50	4	IVd (97: 3)	(54) ^{c)}
		LTA	Benzene -hexane	0	4	IVd (4:96)	(45) ^{c)}
2-Methyl -pentyl ^{e)}	Butyl	LTA	CH ₂ Cl ₂	-50	4	IVe (97: 3)	54 (51) ^{c)}
		LTA	Benzene -hexane	0	4	IVe (10:90)	42 (35) ^{c)}

a) Lead(IV) acetate(LTA), iodosobenzene diacetate(IBA); mole ratio, III / reagent = 1.

b) Determined by glpc based on BH₃ employed. c) Isolated by elution with hexane on silica gel column. d) Carried out by using the following solution; 2 x 1-hexene (or 1-octene) + BH₃.THF $\xrightarrow[24 \text{ h}]{25^\circ\text{C}}$ (hexyl)₂BH or (octyl)₂BH (63%). e) The following solution; 2 x 2-methyl-1-pentene $\xrightarrow[2 \text{ h}]{0^\circ\text{C}}$ (2-methylpentyl)₂BH (60 ~ 70%).

において，マススペクトルにより，おそらく三置換エチレン^{*}と考えられる炭化水素が幾らか副生したが，カラムクロマトグラフィーによる単離の際，全く障害にはならなかった。

一方，参考の意味で Zweifel のヨウ素—アルカリによる転位法（7—2式）を試みた。アルキル基がシクロヘキシルの場合，目的生成物はほとんど得られなかった（5～6%は生成）が *n*-ヘキシルの場合，低収率ながら（最高28%）目的生成物が与えられる事が判った（Scheme 7—1）。しかし著者の反応の



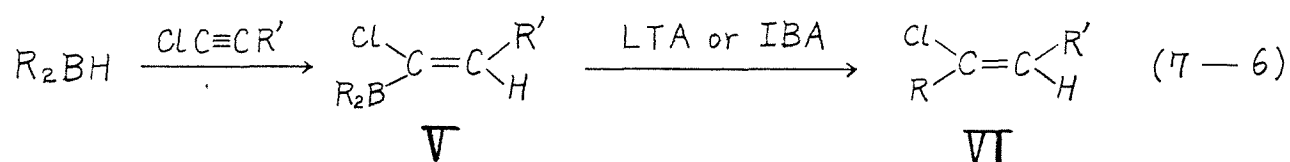
Scheme 7—1.

* $\begin{array}{ccc} \text{R} & & \text{R}' \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{R} & & \text{H} \end{array}$

方がずっと有利である事（収率の面、およびZ体、E体をそれぞれ選択的に得る事が出来る点など）には変りない。

7. 2. 3 1-クロル-1-アルケニルジアルキルボランと酢酸鉛(IV)或はヨードソベンゼンジアセテートの反応

次に1-クロル-1-ヘキシ^{*}ンを用いて7. 2. 2と同様に検討したところ、同様に反応して1-クロル-1,2-ジアルキルエチレンが45~55%の収率で与えられた(7-6式)。なおブロミドの場合と異なり専らZ体のみ生成し、反応条件によってE体を与えると言う事はなかった。結果の主なものを表7-4に示した。



次に1-ヨード-1-ヘキシ^{*}ンを用いて同様な取り扱いを行なったが、この場合目的とする1-ヨード-1,2-ジ

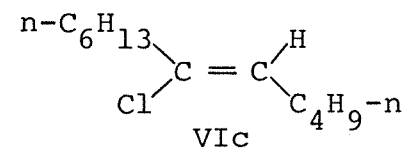
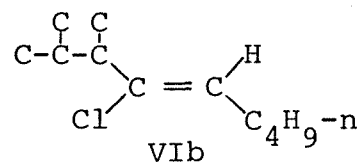
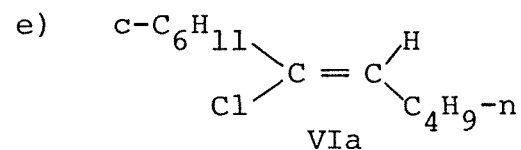
1-ヘキシ^{}ンから得られるがブロムの場合より合成がやや面倒である。¹⁰⁾

Table 7-4. Reaction^{a)} of 1-Chloro-1-alkenyldialkylboranes with Lead(IV) Acetate (LTA) or Iodosobenzene Diacetate (IBA)

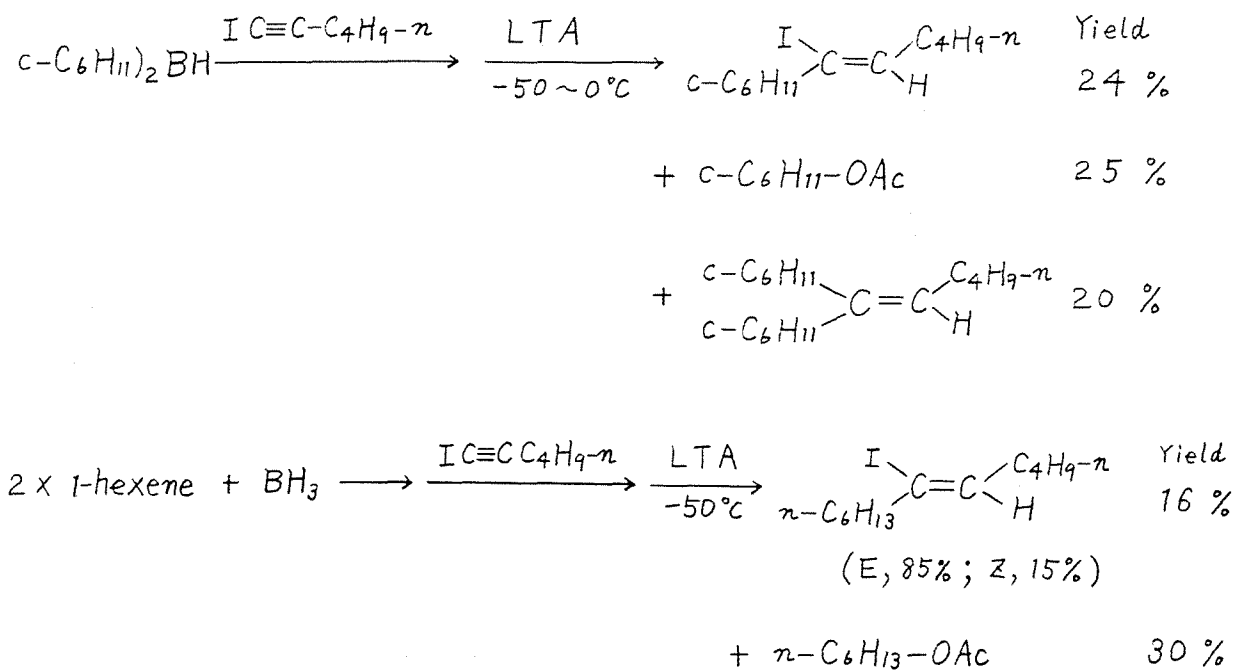
R	R'	Reagent	Solvent	Temp., °C	Time, h	Product ^{e)} (Z:E)	Yield, ^{b)} %
Cyclohexyl	Butyl	IBA	CH ₂ Cl ₂	-50 ~ 0	8	VIa (Z) 97%	55 (52) ^{c)}
		LTA	CH ₂ Cl ₂	-50	4	VIa (Z) 97%	48
3-Methyl-2-butyl	Butyl	LTA	CH ₂ Cl ₂	-50 ~ 0	8	VIIb (Z) 97%	42
Hexyl ^{d)}	Butyl	LTA	CH ₂ Cl ₂	-50 ~ 0	8	VIIc (Z) 97%	53 (51) ^{c)}
		LTA	Benzene -hexane	0	4	VIIc (Z) 97%	31

a) Mol ratio ; V / reagent = 1. b) Determined by glpc based on BH₃ employed.

c) Isolated by elution with hexane on silica gel column. d) Carried out by using the following solution; 2X1-hexene+BH₃.THF $\xrightarrow[24\text{ h}]{25^\circ\text{C}}$ hexyl₂BH (63%).



アルキルエチレンの生成収率は低く，副生成物の生成が顕著であった (Scheme 7-2)。



Scheme 7-2.

7. 3 考 察

7. 2 の結果から次のような事が判った。

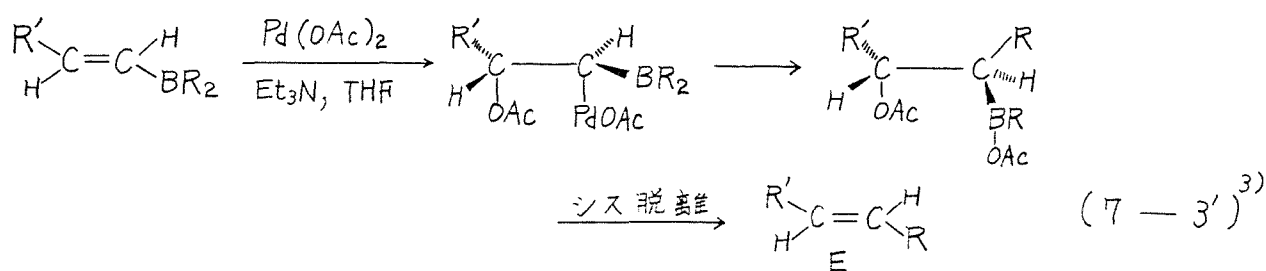
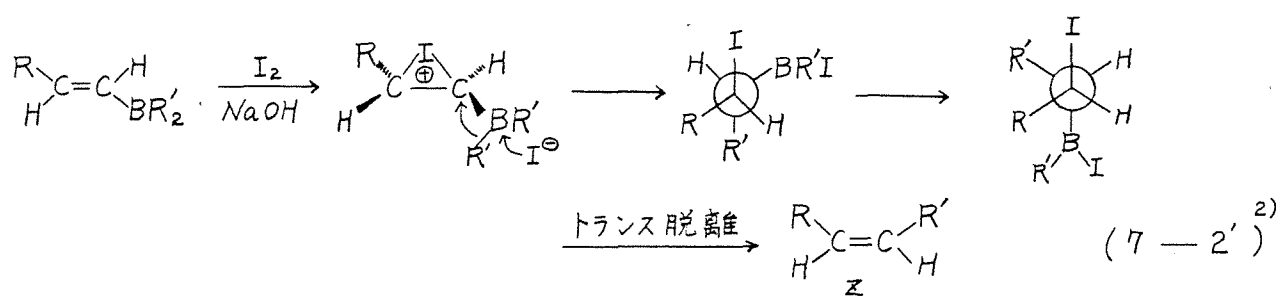
- 1) ジアルキルビニルボランは酢酸鉛(IV)或はヨードソベンゼンジアセテートとの反応によりアルキル基がホウ素から，それに隣接した二重結合炭素へ分子内転位して(E)-オレフィンが生成する。
- 2) 1-ブロム-1-アルケニルジアルキルボランも酢酸鉛(IV)或はヨードソベンゼンジアセテートとの反応に

よりアルキル基がホウ素から、ブロムの付いている二重結合炭素へ同様に分子内転位するがブロムはそのまま二重結合炭素に残存し、結局 1,2-ジアルキルエテニルブロミドが生成する。なおアルキル基が立体的にかさ高い場合や、低温下の反応では専ら Z 体が生成し、これに対しアルキル基が立体的にあまり大きくなく、さらに反応温度があまり低くない場合には専ら E 体が生成する。

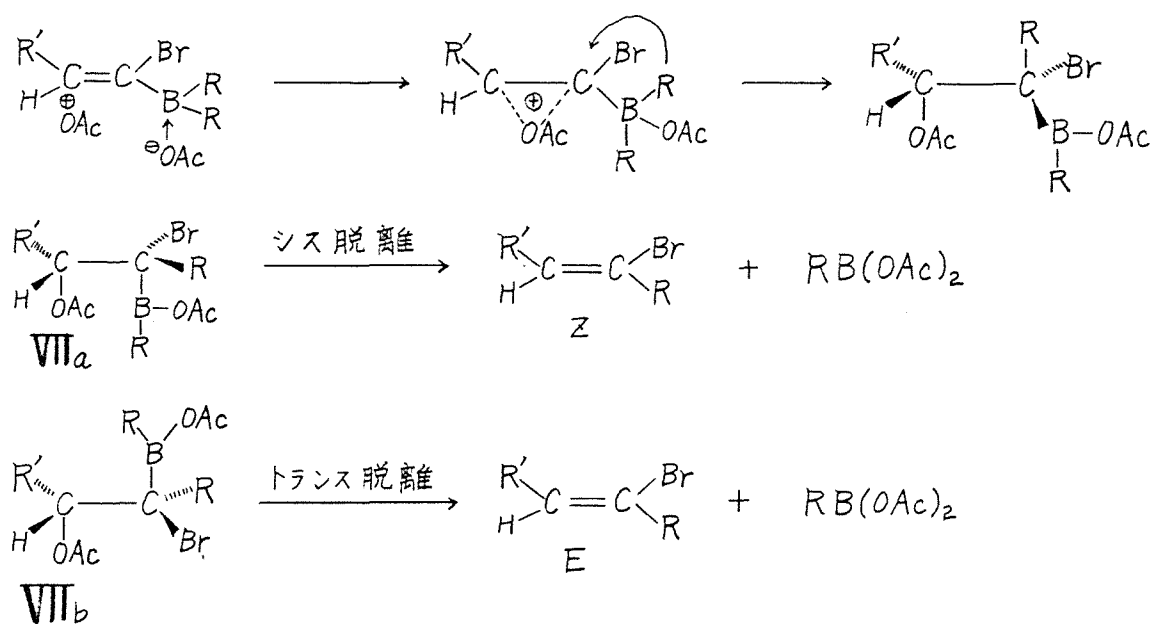
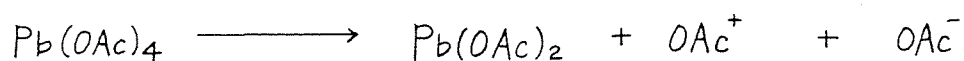
3) 1-クロル-1-アルケニルジアルキルボランも同様な反応を行なうが、この場合専ら Z 体が生成する。

4) ヨードの場合、収率は低いが、アルキル基がかさ高い場合専ら Z 体、あまり大きくない場合専ら E 体が生成する。

ところで 7—2 式、7—4 式の反応は次のように進行すると説明されている。



7—3' 式では一度炭素—パラジウムの結合を考えているが本反応(7—1, 5式)の場合 $Pb(OAc)_3$ や $PhIOAc$ と炭素の結合は立体的にみて考えずらい。さらに本反応における前述のようなアルキル基の立体的かさ高さの違いや反応温度による Z 体, E 体生成比の逆転等の結果から 7—5 式の反応の進行を次の様に推定すると説明がつき易い。

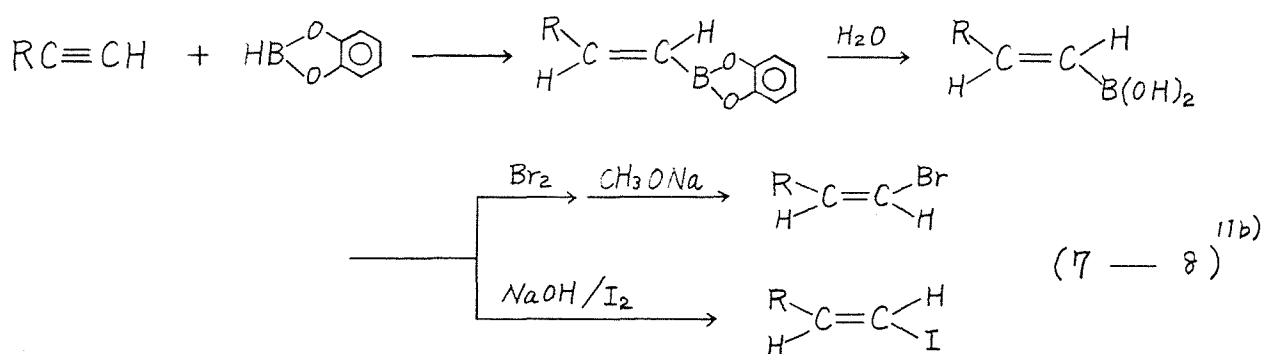
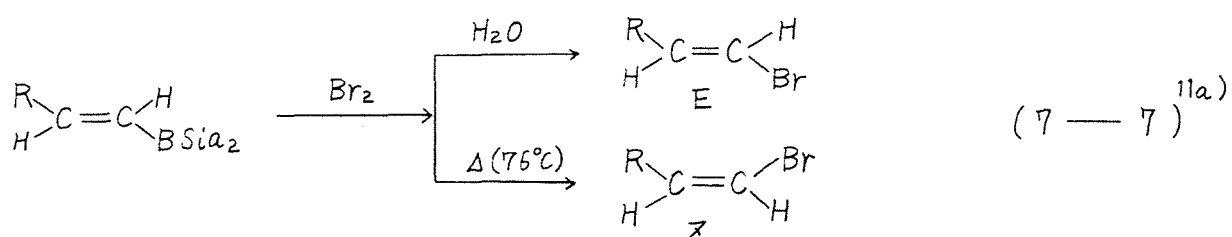


Scheme 7—3.

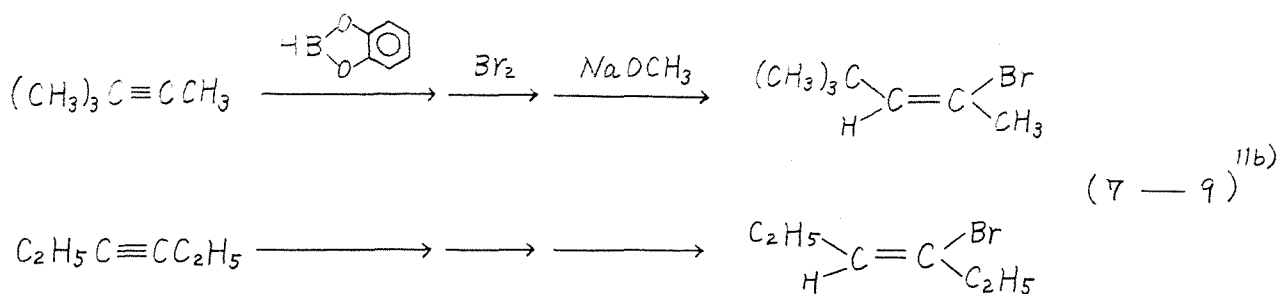
すなわち R が立体的にかさ高い場合 VII_b の配置はとりずらく, また低温では $VII_a \longrightarrow VII_b$ の回転が遅いと考えられる。またクロルの場合 R' との反発がブロムより少ないため, より VII_a の状態をとり易く, 専

う Z 体のみを与えたものと考えられる。

一般約にハロゲン化ビニルを合成する事は比較的容易であり, オルガノボランを用いる方法も報告されている (7—7, 8 式)

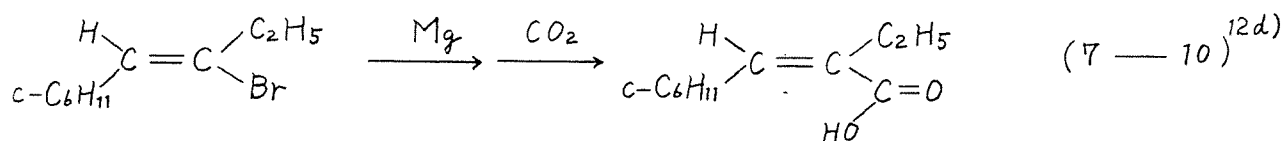


これに対し内部のエニルハライドを得る合成法も幾つか報告されているが,¹²⁾ 用いる試薬や反応操作等から考えて一般にあまり優れたものはない。なおオルガノボランを用いる従来の場合(7—9式), 対称アルキンか或はかなり立体的に片寄りのある内部アルキンに限定される。



ところが著者が見出した反応(7—5, 6式)によると, かなり多種類のオレフィンと1-アルキンの組み合わせにより, かなり任意にしかも立体選択的にZ或はEの1-ブロム-1,2-ジアルキルエチレンおよび(Z)-1-クロル-1,2-ジアルキルエチレンを得る事が出来る。

なおビニルハライドやエニルハライドのハロゲンをマグネシウム^{12d)}, リチウム¹³⁾或は銅¹³⁾を用いて他の置換基に転換する事も可能であり, 合成化学的にみ



ても本反応(7—5, 6式)はこれら合成中間体を与える方法として興味深い。

以上述べて来たように本反応はオルガノボランの反応として興味深いばかりでなく, 1,2-ジアルキルエチニルブロミド及びクロリドのかなり優れた合成法でもあり, 今後あまに利用される事が期待される。

7. 4 実 験

7. 4. 1 使用機器

ガスクロマトグラフィーによる定量には NEVA-Model 1400 ガスクロマトグラフ (FID, オンカラム-オンデテクターガラスカラム), スペクトル測定試料精製には Varian aerograph-Model 920 ガスクロマトグラフ (TCD, ガラスカラム), pmr スペクトルの測定には日立 R-20 A 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日立-285 型赤外分光光度計, マススペクトルの測定には日立 M-52 型質量分析装置, 反応容器の冷却には NESLAB Cryo Cool-CC 80f 冷却装置をそれぞれ使用した。また元素分析は北海道大学薬学部元素分析室に依頼した。

7. 4. 2 試 薬

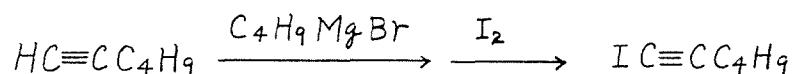
シクロヘキセン, 1-オクテン (和光純薬), 1-ヘキセン (東京化成) は市販のものを水素化リチウムアルミニウムで乾燥後, アルゴン気流中で蒸留して使用した。2-メチル-2-ブテン, 2-メチル-1-ペンテン (和光特級) および 1-ヘキシンの (東京化成) は市

販品をそのまま使用した。ジクロルメタンは塩化カルシウムで，ベンゼンおよびヘキサンはナトリウムでそれぞれ乾燥後蒸留して使用した。

1-ブロム-1-ヘキシンは文献記載^{5,14)}の方法で1-ヘキシンから合成して使用した。

1-クロル-1-ヘキシンも文献記載^{10,14)}の方法で1-ヘキシンから合成して使用した。

1-ヨード-1-ヘキシンは次のような反応により合成し，ir, pmr, mass スペクトル分析により確認後使用した。



ボランのTHF溶液は文献記載^{6c)}の方法で調製し，濃度を標定^{6c)}して使用した。

酢酸鉛(IV)は四三酸化鉛から文献記載¹⁵⁾の方法で容易に調製して使用した。純度は98%以上であった。¹⁶⁾

ヨードソベンゼンジアセテートはヨードベンゼンから文献記載¹⁷⁾の方法で容易に調製して使用した。
mp. 157~158°C (文献値, 158°C)。

7. 4. 3 1-ブロム-1-ヘキセニルジシクロヘキシルボランとヨードソベンゼンジアセテートの反応

ガス導入管，試料導入口（セラムキャップ付），回転子を具備した 100 ml 丸底フラスコを精製アルゴンガスで充分置換後，2.05 ml (20 mmol) のシクロヘキセンを 10 mmol のボラン・THF 溶液でハイドロボレーションして (0°C , 2 h)，ジシクロヘキシルボランを合成後，1.61 g (10 mmol) の 1-ブロム-1-ヘキシンを -10°C で静かに滴下し， 0°C で 3 時間かくはんして 1-ブロム-1-ヘキセニルジシクロヘキシルボランを合成する。

その後アルゴンを流しながらヨードソベンゼンジアセテート 3.2 g (10 mmol) のジクロルメタン (30 ml) 溶液が入った滴下ろう斗を手早く取り付け， -25°C で静かに滴下し，そのまま 4 時間かくはんした。反応後ヘキサンを加えてから飽和食塩水で洗浄し，その後無水硫酸ナトリウムで乾燥，溶媒を減圧下に除去し，ワコーゲル Q-50 (100 g) をつめたカラムクロマト管を使用し，ヘキサンで溶出して 1.32 g (5.4 mmol, 54 %) の 1-ブロム-1-シクロヘキシル-1-ヘキセン (Z, 98 %; E, 2 %) を得た。

7. 4. 4 1-ブロム-1-ヘキセニルジシアミルボランと酢酸鉛(IV)の反応

7. 4. 3 と全く同様の反応容器をアルゴンで充

分置換後，2.12 mL (20 mmol) の 2-メチル-2-ブテンを 10 mmol の ボラン・THF 溶液でハイドロボレーションして (-10°C で加え， 0°C で 3 h)，ジシアミルボランを合成，次に 1.61 g (10 mmol) の 1-ブロム-1-ヘキシンを -10°C で静かに加え 0°C で 3 時間かくはんした。次に酢酸鉛(IV) 4.5 g (10 mmol) のジクロルメタン (50 mL) 溶液を -50°C で静かに滴下しそのまま 8 時間かくはんした。

その後 0°C で 5 mL の水を加え，次にヘキサンを加え，飽和食塩水で洗浄，無水硫酸ナトリウムで乾燥し，7.4.3 と同じくカラムクロマトグラフィー (ワコーゲル Q-50，ヘキサン) により 1.17 g (5.0 mmol, 50%) の 1-ブロム-1-(3-メチル-2-ブチル)-1-ヘキセン (Z, 98%; E, 2%) を得た。

7.4.5 (Z)-1-ブロム-1-ヘキシル-1-ヘキセンの合成

7.4.3 と全く同様の反応容器をアルゴン置換した後，1.61 g (10 mmol) の 1-ブロム-1-ヘキシンを入れ，これに予め 20 mmol の 1-ヘキセンを 10 mmol の ボラン・THF 溶液でハイドロボレーション (0°C で加え室温で 24 時間反応) しておいた溶液を注射器を用いて -25°C で静かに加え，次に $-10 \sim -5^{\circ}\text{C}$ で 2 時間かくはんした。

その後、酢酸鉛(IV) 4.5 g (10 mmol) のジクロルメタン (50 ml) 溶液を -65°C で静かに加え、 -50°C で4時間かくはんした。反応後、 -50°C のまま3 ml の水と5 ml の THF 混合液を加え、5分後室温にもどし、さらに7 ml の水を加え30分かくはんした。その後の処理および生成物の単離は7.4.4と全く同様に行ない、1.38 g (5.6 mmol, 56%) の1-ブロム-1-ヘキシル-1-ヘキセン (Z, 96%; E, 4%) を得た。

(Z)-1-ブロム-1-オクチル-1-ヘキセンの合成も1-オクチンを用いて全く同様に行なった。

(Z)-1-ブロム-1-(2-メチルペンチル)-1-ヘキセンの合成も2-メチル-1-ペンテンのヒドロボレーションを 0°C で行なった他は全く同様に行なった。

7. 4. 6 (E)-1-ブロム-1-ヘキシル-1-ヘキセンの合成

7. 4. 5と全く同様に調製したブロムヘキセニルボラン溶液に20 ml のベンゼンと20 ml のヘキサンを加えた後、アルゴンを流しながら酢酸鉛(IV) 4.5 g (10 mmol) の粉末を -10°C で静かに加え 0°C で4時間かくはんした。反応後5 ml の水を加え、その後の処理および生成物の単離は7.4.4と全く同様に行な

い, 1.28 g (5.2 mmol, 52%) の 1-ブ ロ ム -1-ヘ キ シ ル-1-ヘ
キ セ ン (E, 95%; Z, 5%) を 得 た。

(E)-1-ブ ロ ム -1-オ ク チ ル-1-ヘ キ セ ン の 合 成 も 1-オ ク
テ ン を 用 い て 全 く 同 様 に 行 な っ た。

(E)-1-ブ ロ ム -1-(2-メ チ ル ペ ン チ ル)-1-ヘ キ セ ン の 合 成
も 2-メ チ ル-1-ペ ン テ ン の ハ イ ド ロ ボ レ ー シ ョ ン を 0
°C で 行 な っ た 他 は 全 く 同 様 に 行 な っ た。

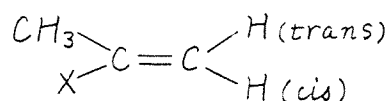
7. 4. 7 1-ク ロ ル-1-ア ル キ ル-1-ヘ キ セ ン の 合 成

1-ク ロ ル-1-ヘ キ シ ン を 用 い て そ れ ぞ れ 7. 4. 3,
7. 4. 4, 7. 4. 5, 7. 4. 6 と 同 様 に
行 な っ た。

7. 4. 8 生 成 物 の 分 析 と 同 定

反 応 生 成 物 を 再 度 カ ラ ム ク ロ マ ト グ ラ フ ィ ー (注
意 し て 行 な う と Z 体 と E 体 を 分 離 出 来 る), あ よ び
glpc 分 取 に よ り 精 製 し て 各 ス ペ ク ト ル 分 析 に 供 し た。

1,1-ニ 置 換 エ チ レ ン の pmr ス ペ ク ト ル で C-CH₃ 結 合



は $H(\text{trans})$ を遮蔽し, $H(\text{cis})$ の遮蔽を減らすので $H(\text{trans})$ は $H(\text{cis})$ よりも化学シフトが高磁場側になり, その違いは $X = \text{Br}$ の場合, 0.20 ppm であることが知られている。¹⁸⁾ また文献^{12d)}によると (Z) -1-ブロム-1-アルキル-1-アルケンのビニルプロトンの化学シフトは $\delta = 5.4 \text{ ppm}$, ir スペクトルの $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1655 \text{ cm}^{-1}$, これに対し E 体のそれは $\delta = 5.6 \text{ ppm}$, $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1640 \text{ cm}^{-1}$ と報告されている。

(Z) -1-ブロム-1-シクロヘキシル-1-ヘキセン(IVa)

$\text{pmr}(\text{CCl}_4, \text{TMS}) : \delta = 5.52 (\text{t}, 1\text{H})$ 。^{12d)} $\text{ir}(\text{film}) : \nu_{\text{C}=\text{C}} = 1655 \text{ cm}^{-1}$ 。^{12d)}

元素分析値は $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{Br}$ として計算値: C, 58.78; H, 8.63,

実験値: C, 59.11; H, 8.69. $\text{mass} : m/e = 244, 246 (\text{M}^+)$.

$n_D^{20} : 1.4940$.

(Z) -1-ブロム-1-(3-メチル-2-ブチル)-1-ヘキセン(IVb)

$\text{pmr}(\text{CCl}_4, \text{TMS}) : \delta = 5.53 (\text{t}, 1\text{H})$ 。^{12d)} $\text{ir}(\text{film}) : \nu_{\text{C}=\text{C}} = 1655 \text{ cm}^{-1}$ 。^{12d)}

元素分析値は $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{Br}$ として計算値: C, 56.66; H, 9.08,

実験値: C, 56.50; H, 9.02. $\text{mass} : m/e = 232, 234 (\text{M}^+)$.

$n_D^{20} : 1.4638$.

(Z) -1-ブロム-1-ヘキシル-1-ヘキセン(IVc)

$\text{pmr}(\text{CCl}_4, \text{TMS}) : \delta = 0.65 \sim 1.05 (\text{m}, 6\text{H}), 1.05 \sim 1.68 (\text{m}, 12\text{H}),$

$1.92 \sim 2.54 (\text{m}, 4\text{H}), 5.51 (\text{t}, 1\text{H})$ 。^{12d)} $\text{ir}(\text{film}) : \nu_{\text{C}=\text{C}} = 1660 \text{ cm}^{-1}$ 。^{12d)}

$\text{mass} : m/e = 246, 248 (\text{M}^+)$. $n_D^{20} : 1.4682$.

(E) -1-ブロム-1-ヘキシル-1-ヘキセン(IVc)

$\text{pmr}(\text{CCl}_4, \text{TMS}) : \delta = 0.65 \sim 1.05 (\text{m}, 6\text{H}), 1.05 \sim 1.68 (\text{m}, 12\text{H}),$

1.78 ~ 2.50 (m, 4H), 5.71 (t, 1H)^{12d)} ir (film): $\nu_{C=C} = 1645 \text{ cm}^{-1}$ ^{12d)}

mass: $m/e = 246, 248 (M^+)$. $n_D^{20} : 1.4718$.

(Z)-1-ブ ロ ム -1-オ ク チ ル -1-ヘ キ セ ン (IV_d)

pmr (CCl₄, TMS): $\delta = 5.51$ (t, 1H)^{12d)} ir (film): $\nu_{C=C} = 1660 \text{ cm}^{-1}$ ^{12d)}

mass: $m/e = 274, 276 (M^+)$.

(E)-1-ブ ロ ム -1-オ ク チ ル -1-ヘ キ セ ン (IV_d)

pmr (CCl₄, TMS): $\delta = 5.71$ (t, 1H)^{12d)} ir (film): $\nu_{C=C} = 1645 \text{ cm}^{-1}$ ^{12d)}

mass: $m/e = 274, 276 (M^+)$.

(Z)-1-ブ ロ ム -1-(2-メ チ ル ペ ン チ ル)-1-ヘ キ セ ン (IV_e)

pmr (CCl₄, TMS): $\delta = 5.52$ (t, 1H)^{12d)} ir (film): $\nu_{C=C} = 1660 \text{ cm}^{-1}$ ^{12d)}

mass: $m/e = 246, 248 (M^+)$.

(E)-1-ブ ロ ム -1-(2-メ チ ル ペ ン チ ル)-1-ヘ キ セ ン (IV_e)

pmr (CCl₄, TMS): $\delta = 5.72$ (t, 1H)^{12d)} ir (film): $\nu_{C=C} = 1645 \text{ cm}^{-1}$ ^{12d)}

mass: $m/e = 246, 248 (M^+)$.

(Z)-1-ク ロ ル -1-シ ク ロ ヘ キ シ ル -1-ヘ キ セ ン (VI_a)

pmr (CCl₄, TMS): $\delta = 5.31$ (t, 1H). ir (film): $\nu_{C=C} = 1660 \text{ cm}^{-1}$.

mass: $m/e = 199.5, 201.5 (M^+)$.

(Z)-1-ク ロ ル -1-ヘ キ シ ル -1-ヘ キ セ ン (VI_c)

pmr (CCl₄, TMS): $\delta = 5.30$ (t, 1H). ir (film): $\nu_{C=C} = 1665 \text{ cm}^{-1}$.

mass: $m/e = 201.5, 203.5 (M^+)$.

(Z)-1-ク ロ ル -1-(3-メ チ ル -2-ブ チ ル)-1-ヘ キ セ ン (VI_b)

pmr (CCl₄, TMS): $\delta = 5.31$ (t, 1H). ir (film): $\nu_{C=C} = 1660 \text{ cm}^{-1}$.

mass: $m/e = 187.5, 189.5 (M^+)$.

(Z)-1-ヨード-1-シクロヘキシル-1-ヘキセン

$\text{pmr}(\text{CCl}_4, \text{TMS}): \delta = 5.30 (\text{t}, 1\text{H}). \quad \text{ir}(\text{film}): \nu_{\text{C}=\text{C}} = 1640 \text{ cm}^{-1}$

$\text{mass}: m/e = 292 (M^+).$

(E)-1-ヨード-1-ヘキシル-1-ヘキセン

$\text{pmr}(\text{CCl}_4, \text{TMS}): \delta = 6.03 (\text{t}, 1\text{H}). \quad \text{ir}(\text{film}): \nu_{\text{C}=\text{C}} = 1630 \text{ cm}^{-1}$

$\text{mass}: m/e = 294 (M^+).$

7. 5 ま と め

ジアルキルビニルボランに酢酸鉛(IV)或はヨードソベンゼンジアセテートを反応させるとホウ素に隣接しているビニル炭素へアルキル基が分子内転位して内部トランス-オレフィンが生成する事を見い出したが、さらにハロアルケニルボランにこれらの試薬を反応させたところハロゲンを二重結合に残したままアルキル基を転位させて、その結果1-ブロム-1-アルケンに50~60%の収率で得る事が出来た。なおこの反応には α -オレフィンを用いる事も出来、反応条件によって(Z)-1-ブロム-1-アルキル-1-アルケン、および(E)-1-ブロム-1-アルキル-1-アルケンがそれぞれ選択的に与えられる事も判った。

従来この種化合物の有効且つ優れた合成法はあま

りない，これに対し本反応はオルガノボランの反応として興味深いばかりでなく， α -オレフィンと1-アルキンの組み合わせによる1,2-ジアルキルエテニルブロミド或はクロリドの任意性に富んだ，しかも立体選択的な合成法として有効且つ優れたものであり，今後の利用が大いに期待される。

文 献

- 1) Y. Masuda and A. Arase, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 901 (1978).
- 2) a) G. Zweifel, H. Arzoumanian, and C. C. Whitney, J. Am. Chem. Soc., 89, 3652 (1967). b) G. Zweifel, R. P. Fisher, J. T. Snow, and C. C. Whitney, *ibid.*, 94, 6560 (1972).
- 3) a) G. Zweifel, R. P. Fisher, J. T. Snow, and C. C. Whitney, J. Am. Chem. Soc., 93, 6309 (1971). b) E. Negishi, J. -J. Katz, and H. C. Brown, Synthesis, 555 (1972).
- 4) M. Sakakibara, Y. Takahashi, S. Sakai, and Y. Ishii, J. C. S. Chem. Commun., 396 (1969); H. Yatagai, Y. Yamamoto, K. Maruyama, A. Sonoda, and S. Murahashi, *ibid.*, 852 (1977).
- 5) It was prepared by the method of Schulte and Goes [K. E. Schulte and M. Goes, Arch. Pharm., 290, 118 (1959)] in a 90% Yield.
- 6) a) H. C. Brown, " Hydroboration ", W. A. Benjamin, Inc., New York, (1962). b) G. M. L. Cragg, " Organoboranes in Organic Synthesis ", Marcel Dekker, New York, (1973). c) H. C. Brown, " Organic Syntheses via Boranes ", J. Wiley & Sons, New York, (1975).
- 7) a) H. C. Brown, E. Negishi, and S. K. Gupta, J. Am. Chem. Soc., 92, 6648 (1970). b) H. C. Brown and S. K. Gupta, *ibid.*, 93, 1818 (1971). c) A. Pelter, K. Rowe, and K. Smith, J. C. S. Chem. Commun., 531 (1975).
- 8) H. C. Brown, A. Tsukamoto, and D. B. Bigley, J. Am. Chem. Soc., 82, 4703 (1960).
- 9) H. C. Brown, " Boranes in Organic Chemistry ", Cornell Univ. Press, London (1972), p.271.
- 10) H. Normant and T. Cuvigny, Bull. Soc. Chim. France, 1447 (1957); D. J. Pflaum and H. H. Wenzke, J. Am. Chem. Soc., 56, 1106 (1934). (in a 60% Yield).
- 11) a) H. C. Brown, D. H. Bowman, S. Misumi, and M. K. Unni, J. Am. Chem. Soc., 89, 4531 (1967). b) H. C. Brown and S. K. Gupta, *ibid.*, 94, 4370 (1972); H. C. Brown, T. Hamaoka, and N. Ravindran, *ibid.*, 95, 5786, 6456 (1973).
- 12) a) R. B. Wagner and H. D. Zook, " Synthetic Organic Chemistry ", Wiley, New York, (1953), p. 44. b) E. J. Corey, J. I. Schulman, and H. Yamamoto, Tetrahedron Lett., 447 (1970). c) N. S. Issacs

and D. Kirkpatrick, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 443 (1972).

d) T. H. Chan, P. W. Lau, and W. Mychajlowski, Tetrahedron Lett., 3317 (1977).

- 13) J. F. Normant, Synthesis, 63 (1972); G. Cahiez, D. Bernard, and J. F. Normant, ibid, 245 (1976).
- 14) H. C. Brown, " Organic Syntheses via Boranes ", J. Wiley & Sons, New York, (1975), p. 180, 184.
- 15) J. C. Bailar, Jr., Inorg. Synth., Vol.1, 47 (1939).
- 16) L. F. Fieser and M. Fieser, " Reagent for Organic Synthesis ", Wiley, Vol.1, New York (1967), p. 537.
- 17) K. H. Pausacker, J. Chem. Soc., 107 (1953).
- 18) L. M. Jackman and S. Sternhell, " Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry ", 2nd Ed., Pergamon, Oxford, (1969) p. 184.

第 8 章 末端オレフィンのハイドロボレーシ ョンにより生成するトリアルキルボ ランから高純度の一級アルキル誘導 体を得るための検討とその応用

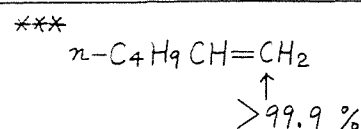
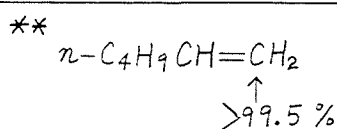
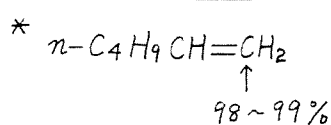
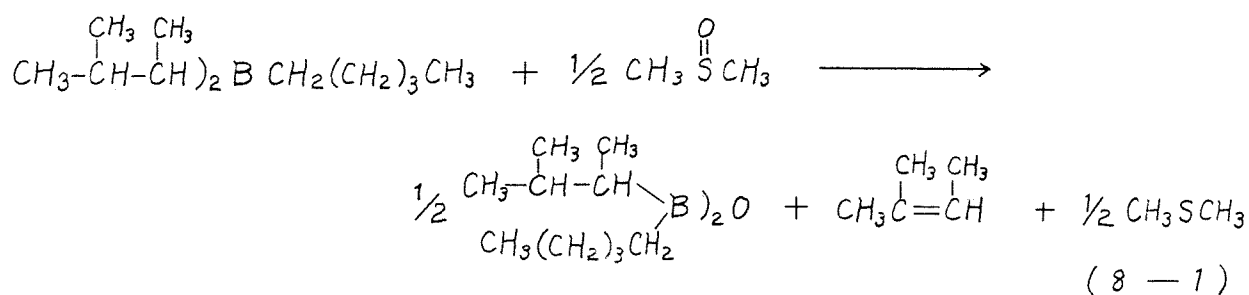
8. 1 ま え が き

オレフィンのボランによるハイドロボレーシ¹⁾ョンは種々の型のトリアルキルボラン合成の便利で且つ有用な方法として良く知られているが、直鎖の末端オレフィンのハイドロボレーシ¹⁾ョンにおいてホウ素は末端の炭素へ95%，内部炭素へ5%付加²⁾してトリアルキルボランを形成している。例えば1-ペンテンの場合、(ペンチル)₃B(91%)、(ペンチル)₂B(1-メチルブチル)(6%)、および(ペンチル)B(1-メチルブチル)₂と(1-メチルブチル)₃B(3%)の組成のトリペンチルボラン混合物を形成³⁾している。従ってこのようなトリアルキルボランが合成中間体として用いられた場合、一級アルキル誘導体に対して二級アルキル誘導体の混入が避けられない場合がある⁴⁾(本研究においても第1, 2, 4章等が該当する)。

ところで末端オレフィンのハイドロボレーシ¹⁾ョン

にビス(3-メチル-2-ブチル)ボラン⁵⁾(=ジシアミルボラン)⁵⁾
 やモノクロロボラン⁶⁾(BH₂Cl)^{**}, また 9-ボラビシクロ
 [3,3,1]ノナン⁷⁾(9BBN)^{***}等のハイドロボレーション試
 薬を用いると末端炭素へのホウ素の付加の選択性を
 増すことが出来る。しかしジシアミルボランを用
 いた場合, それに引き続く反応において, 二級アル
 キル基の方が一級アルキル基よりも反応し易い⁴⁾なら
 ば一級アルキル誘導体を選択的に得る事は出来ない。
 またモノクロロボランや 9-BBN の場合もいわゆる
 通常のトリアルキルボラン(R₃B)に特有な反応には
 適用出来ない。

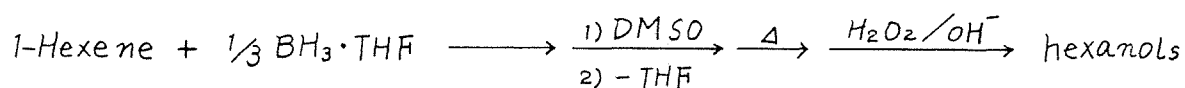
一方, 以前著者らは同一ホウ素に一級と二級のアル
 キル基両方を有する混合トリアルキルボランをジ
 メチルスルホキシド(DMSO)存在下で加熱すると二
 級アルキル基が一級アルキル基に優先してホウ素か
 ら脱離する事を報告した⁸⁾(8-1式)。



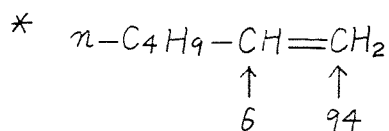
そこでこの知見を利用して、ボランを用いた末端オレフィンのハイドロボレーションにより生成するトリアルキルボランの二級アルキル基を選択的に脱離させ、二級アルキル基の含量の非常に少ないトリアルキルボランを得ようとして種々検討したところ、かなり良い結果が得られ、さらにこれを利用した幾つかの反応においてかなり高純度の一級アルキル誘導体を得る事が出来た。これらの事について以下に述べる。

8. 2 結果と考察

まず末端オレフィンから導かれる一部二級アルキル基を含んだトリアルキルボランの二級アルキル基を選択的且つ効果的に脱離させる条件を求めて、1-ヘキセン^{*}を用いて Scheme 8-1 に示される様な一連の反応を行なった。DMSOとの反応後、ヘキシル基



Scheme 8-1.



および 1-メチルペンチル基の量は反応溶液のアルカリ性過酸化水素酸化により得られるヘキサノールの量から見積った。幾つかの実験結果を表 8—1 に示した。

実験番号 1, 2, 3 に示されるようにヘキシル基と 1-メチルペンチル基はその総量が DMSO 量の増加とともに減少しているにもかかわらず、その割合はあまり変化せず 95:5 であった。なおこの割合は無溶媒トリアルキルボランの加熱下における平衡組成とほぼ同じである。⁹⁾ それ故にトリヘキシルボランのヘキシル基の幾らかがこの脱離反応の間に 1-メチルペンチル基に異性化しているように考えられる。この異性化は DMSO の量を多くすることにより防ぐ事が出来、割合が幾分良くなる(実験番号 4)。

しかしながらこの場合ヘキシル基の総量の $\frac{1}{3}$ が脱離してしまい、最早トリアルキルボランの形として存在しなくなる。

ところがこの様なヘキシル基の損失および不満足な組成の問題は DMSO との反応の前にアニソール存在下の加熱処理を行なう事によって解決された。

なお、アニソールに関しては、これの存在がホウ素の内部炭素から末端炭素への移動を著しく促進する事を著者らは既に見い出している。⁹⁾ すなわち Scheme

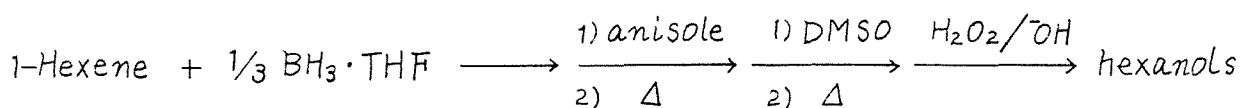
Table 8-1. Residual Hexyl Groups after the Treatment^{a)} with
Dimethyl Sulfoxide

Exp. no	DMSO mmol	R ₃ B mmol	Residual hexyl group % ^{b)}	Hexyl/1-Methyl -pentyl
1	0.5	4	87.1	95 / 5
2	1	4	85.1	95 / 5
3	4	4	81.8	96 / 4
4	12	4	67.0	97 / 3

a) Carried out at 160°C for 2 h.

b) Determined by glpc after the oxidation with alkaline hydrogen peroxide.

8—2 に示されるように，トリヘキシルボランをアニソール存在下に一度加熱し，さらに DMSO を加えて加熱したところ割合は 99：1 に改良された，なおヘキシル基は 97.5 % ホウ素に残っていた（表 8—2）。



Scheme 8—2.

他の幾つかの末端オレフィンから導かれるトリアルキルボランについても同様の取り扱いを行なったところ，同様に一級アルキル基の占める割合が非常に高くなった。結果を表 8—3 に示した。

実際にその後のアルカリ性過酸化水素酸化によって生成する 1-アルカノールはカラムクロマトグラフィーによって効果的に反応溶液から単離される。

例えば 1-オクタノールは収率 89 % で得られ，2-オクタノールはわずか 0.5 % しか得られなかった。

一方，純粋なトリアルキルボランとしても反応溶液中から蒸留によって取り出す事も出来る。例えばアニソール，DMSO 処理後に，2-メチルブチル基をほとんど含まない精製された（99 %）トリペンチルボランを 85 % の収率で蒸留して得た（75～76 °C / 12 mm Hg）。

Table 8-2. Residual Hexyl Groups after the Succesive
Treatments with Anisole^{a)} and Dimethyl Sulfoxide.^{b)}

R ₃ B mmol	DMSO mmol	Temp. °C	Residual hexyl group % ^{c)}	Hexyl/1-methyl -pentyl
4	0.2	160	97.5	98 / 2
4	0.2	170	97.5	99 / 1
4	0.5	170	84.3	99 / 1

a) Carried out by using 2 ml of anisole at 170°C for 2 h.

b) Carried out for 2 h. c) Determined by glpc after the oxidation with alkaline hydrogen peroxide.

Table 8-3. Residual Group of Some Trialkylboranes after the Successive Treatments with Anisole^{a)} and Dimethyl Sulfoxide.^{b)}

R_3B (4 mmol) from olefin	Residual alkyl group (%) ^{c)}	prim-Alkyl/sec-Alkyl
1-Butene	86.3	99 / 1
1-Pentene	95.2	99 / 1
1-Octene	92.7 (89) ^{d)}	99 / 1
1-Dodecene	93.3	99 / 1

a) Carried out by using 2 ml of anisole at 170°C for 2 h.

b) Carried out by using 0.2 mmol of DMSO at 170°C for 2 h.

c) Determined by glpc after the oxidation with alkaline hydrogen peroxide. d) Isolated 1-octanol by column chromatography.

次にアルカリ性過酸化水素酸化以外の反応におけるアニソール，DMSO 処理トリアルキルボランの有用性を確かめる実験を行なった。すなわちアニソール，DMSO 処理したトリヘキシルボランとメチルビニルケトン，塩化鉄(III)，臭化銅(II)，チオシアン酸鉄(III)およびセレンシアン酸鉄(III)との各水溶液反応を検討した。これらの結果を表 8—4 にまとめて示した。

トリアルキルボランとこれら試薬との反応は 2-アルカノン^{4a)}，塩化アルキル^{4b)}(第 1 章)，臭化アルキル^{4b)}(第 1 章)，チオシアン酸アルキル^{4b)}(第 2 章)，およびセレンシアン酸アルキル^{4c)}(第 3 章)を各種オレフィンから簡便に合成する事を前述(2-アルカノンを除く)したが，これらの反応においては二級アルキル基の方が一級アルキルよりも反応し易い。従って末端オレフィンをボランによって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をそのまま反応に使用すると，これに一部(5~6%)含まれている 1-メチルアルキル基から，相当する量の 1-メチルアルキル誘導体が生成する。すなわち 15% の 5-メチル-2-ノナン，8% の 2-クロルヘキサン，5% の 2-ブロムヘキサン，7% の 1-メチルペンチルチオシアナートおよび 11% の 1-メチルペンチルセレンシアナートが各々

Table 8-4. Reactions of Trihexylborane (4 mmol) with Aqueous Methyl Vinyl Ketone, Metal Halides and Iron(III) Pseudo Halides after the Treatments^{a)} with Anisole and Dimethyl Sulfoxide

Reagent (mmol)	Product, mmol ^{f)}	Hexyl/1-Methylpentyl
MVK ^{b)} (6)	2-Decanone	2.41 [3.37]* 98/2 [85/15]*
	5-Methyl-2-nonanone	0.05 [0.59]
FeCl ₃ ^{c)} (24)	1-Chlorohexane	5.80 [7.20]* 98.5/1.5 [92/ 8]*
	2-Chlorohexane	0.09 [0.60]*
CuBr ₂ ^{c)} (24)	1-Bromohexane	7.46 [10.32]* 98/2 [95/ 5]*
	2-Bromohexane	0.15 [0.48]*
Fe(SCN) ₃ ^{d)} (24)	Hexyl thiocyanate	6.30 [9.24]* 98.5/1.5 [93/ 7]*
	1-Methylpentyl thiocyanate	0.10 [0.72]*
Fe(SeCN) ₃ ^{e)} (24)	Hexyl selenocyanate	4.15 [5.28]* 98/2 [89/11]*
	1-Methylpentyl selenocyanate	0.08 [0.68]*

a) Carried out by using 2 ml of anisole at 170°C for 2 h, and then by using 0.2 mmol of DMSO at 170°C for 2 h. b) Carried out by using 6 mmol of aqueous methyl vinyl ketone at 20°C for 2 h.

c) Carried out by using 24 mmol of aqueous iron(III) chloride

[or copper(II) bromide] at 55°C for 48 h. d) Carried out by using 24 mmol of aqueous Fe(NH₄)(SO₄)₂ and 72 mmol of potassium thiocyanate at 55°C for 48 h.

e) Carried out by using 24 mmol of aqueous Fe(NH₄)(SO₄)₂ and 48 mmol of potassium selenocyanate at 40°C for 24 h.

f) Determined by glpc. * Without the treatment by anisole and DMSO.

生成，混入する。これに対しアニソール及びDMSO存在下で加熱処理したヘキシルボランを用いると，収率は多少低下するが1-メチルペンチル誘導体の混入は1~2%に減少し，かなり純度の良い(>98%)一級ヘキシル誘導体の得られる事が判った。

本反応においてトリアルキルボランがアニソールによってどの様に変化しているか等の詳細については不明な点が多い。しかしながら，ともあれこれらの処理法は末端オレフィンからトリアルキルボランを経て一級アルキル誘導体を純度良く合成しようとする場合の実際の役に立つものであると考えられる。

8. 3 実験

glpc の測定には島津—3BF型(FID, ガラスカラム)及びNEVA—1400型(FID, オンカラム—オンデテクターガラスカラム)ガスクロマトグラフを使用した。

8. 3. 1 試薬

1-ペンテン， 1-ヘキセン， 1-オクテン， 及び 1-ド

デセンは市販(和光純薬)品を水素化リチウムアルミニウムで乾燥後, またアニソール及びDMSOはモレキュラーシーブ—5Aで乾燥後, アルゴン気流中で蒸留して使用した。

メチルビニルケトン(アルドリッチ社製)を使用前にアルゴン気流中でハイドロキノン存在下に蒸留して用いた。

ボランのTHF溶液は文献記載¹⁰⁾の方法で調製し, 濃度を標定¹⁰⁾して使用した。

その他の試薬は市販品(和光純薬製)をそのまま使用した。

8. 3. 2 トリアルキルボランのアニソール及びDMSO存在下の加熱処理

次のような操作が代表的なものである。還流冷却器, ガス導入管, 回転子, 試料導入口(セラムキャップ付)を具備した乾燥50 ml丸底フラスコをアルゴンガスで充分置換した後, 12 mmolの1-ヘキセンを4 mmolのボラン・THF溶液で常法通りハイドロボレーションする。¹⁰⁾ 次に2 mlのアニソールを加えた後, 減圧下にTHFを除去する。次にこの溶液を170℃に2時間加熱する, 引き続き0.2 mmolのDMSOを加え,

さうに 170℃ に 2 時間加熱する。その後、室温にもどし、THF (4 ml) を加え、常法のアルカリ性過酸化水素酸化¹⁰⁾を行なった。反応溶液を炭酸カリウムで塩析し、さらにエチルエーテルで抽出し、有機層をガスクロマトグラフィーにより分析した。内部標準法により 0.1 mmol (0.8%) の 1-メチルペンタノールを伴った 11.5 mmol (96.7%) の 1-ヘキサノールが検出された。

8. 3. 3 1-オクタノールの単離

24 mmol の 1-オクテンを用いて 8. 3. 2 と同様に処理された反応溶液の有機層を THF とエーテルを除きした後、シリカゲルカラム (フコーゲル Q-50) に展開し、まずベンゼンでアニソールを溶出し、次にエチルエーテルを用いてオクタノールを溶出した。21.4 mmol の 1-オクタノールと 0.12 mmol の 1-メチルヘプタノールが得られた。

8. 3. 4 アニソール, DMSO 処理後のアルキルボランを用いた反応

8. 3. 2 のようにアニソール及び DMSO 存在下で加熱処理したトリヘキシルボランを用いて ref. 4a,

第1章(1.4.2), 第2章(2.4.2), 第3章(3.3.2)と同様に行なった。

8. 5 ま と め

以前の著者らの研究で, トリアルキルボランのホウ素を内部炭素から末端炭素へ移動させる加熱異性化反応にアニソールの存在が好結果をもたらし, またDMSOがトリアルキルボランの二級アルキル基を選択的にホウ素から脱離させるという知見が得られていたので, ここでこれを利用して1-オレフィンのハイドロボレーションにより生成するトリアルキルボランに一部(5~6%)含まれる1-メチルアルキル基の割合を減少させる試みを行なったところ, アニソール存在下170℃で2時間, さらに少量のDMSO存在下170℃2時間の加熱で一級アルキル基の占める割合が99%のトリアルキルボランが90~95%得られた。

このトリアルキルボランを実際に幾つかの反応に用いたところ, 多少収率は減少したが高純度(98~99%)の一級アルキル誘導体を得られ, 有用な処理法である事が判明した。なお本処理法の機構等の詳細については不明の点が多いが合成化学的に実際上の役に立つ手法として今後の利用が期待される。

文 献

- 1) H. C. Brown, " Hydroboration ", W. A. Benjamin, Inc., New York (1962).
- 2) H. C. Brown and B. C. Subba Rao, J. Am. Chem. Soc., 78, 5694 (1956); *ibid.*, 81, 6423 (1959).
- 3) 荒瀬晃, 増田弦, 伊藤昌明, 伊藤光臣, 鈴木章, 日化誌, 395(1972).
- 4) See, for example, a) A. Suzuki, A. Arase, H. Matsumoto, M. Itoh, H. C. Brown, M. M. Rogic, and M. W. Rathke, J. Am. Chem. Soc., 89, 5708 (1967). b) Y. Masuda, A. Arase, and A. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 2511 (1974). c) Y. Masuda and A. Arase, Chem. Lett., 419 (1975). d) *Idem*, *ibid.*, 785 (1976).
- 5) H. C. Brown and G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc., 83, 1241 (1961).
- 6) H. C. Brown and N. Ravindran, J. Am. Chem. Soc., 98, 1785 (1976).
- 7) H. C. Brown, E. F. Knights, and C. G. Scouten, J. Am. Chem. Soc., 96, 7765 (1974).
- 8) 荒瀬晃, 増田弦, 伊藤昌明, 伊藤光臣, 鈴木章, 工化, 74, 1416 (1971).
- 9) 荒瀬晃, 木原圀男, 増田弦, 伊藤光臣, 鈴木章, 工化, 73, 1155 (1970).
- 10) H. C. Brown, " Organic Syntheses via Boranes ", John Wiley & Sons Inc., New York (1975).

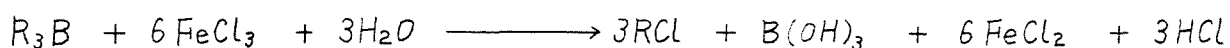
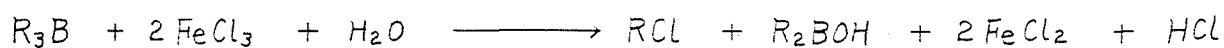
終 章

本論文の総括

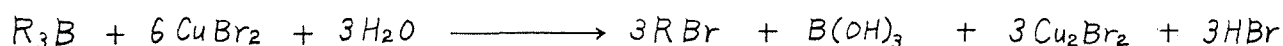
本論文は序章および第1章～第8章で構成されている。序章においてはハイドロボレーションとオルガノボランについて簡単に述べ、またオルガノボランを用いる有機合成反応一般について、既往の研究を概説した。次に本研究に関係深いオルガノボランの官能基変換について、既往の研究を本研究と対比させながら概説し、本研究の目的および意義について述べた。

第1章においてはオルガノボランに直接塩化第二鉄または塩化第二銅、および臭化第二銅を水溶液で反応させる事により容易に好収率で塩化アルキル及び臭化アルキルが得られ、これらの良い合成法となることを見出した事について述べた。すなわち、例えば1-ヘキセンを用い、ハイドロボレーション後、塩化第二鉄の水溶液を滴下し55℃に加熱、48時間反応させると1-ヘキセンを基準にして収率60%の1-クロロヘキサンと5%の2-クロロヘキサンが生成した。シクロヘキセンを用いると73%のクロロシクロヘキサンが生成し容易に単離もされた。なお塩化第二鉄は塩化第一鉄に還元された。この反応の式は本

質約に次のようになる。オルガノボランから塩化



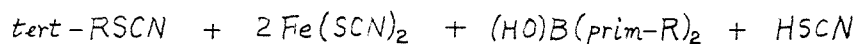
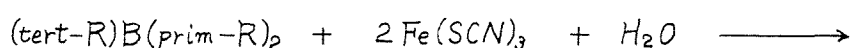
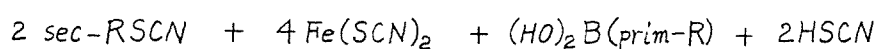
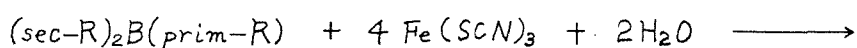
アルキルを得る有効な合成法は他にない。本反応は好収率であり，また簡便でもあり，優れた合成法であると考えられる。なお塩化第二銅も全く同様に反応し対応する塩化アルキルを与えた。次に臭化第二銅を反応させたが同様に1-ヘキセンから収率86%で1-ブロムヘキサンと4%の2-ブロムヘキサシが与えられた。この反応も従来のアルカリ性下の合成法を補う有用な合成法であると考えられる。



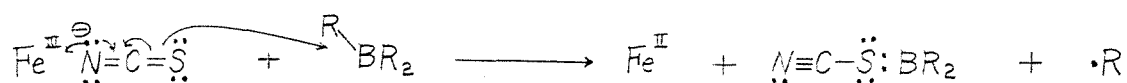
なおこれら塩化第二鉄や臭化第二銅とオルガノボランの反応は電子移動反応と配位子移動反応から成るラジカル反応で進行していると考えた。

第2章においては第1章の塩化第二鉄の反応に引き続き同様の観点からトリアルキルボランにチオシアン酸第二鉄を反応させると容易に好収率で対応するチオシアン酸アルキルが合成出来ることを見いだした事について述べた。すなわち，例えば1-ヘキセンからのトリヘキシルボランの場合，収率77%（

1-ヘキセンを基準にして)のヘキシルチオシアナートと6%の1-メチルペンチルチオシアナートが得られ, またシクロヘキセンでは67%のシクロヘキシルチオシアナートと5%のシクロヘキシルイソチオシアナートが生成し蒸留により容易に単離もされた。ところで本反応ではオルガノボランのアルキル基の反応性には三級 > 二級 ≫ 一級というはっきりした選択性がみられた。反応式で表わすと次の様になる。



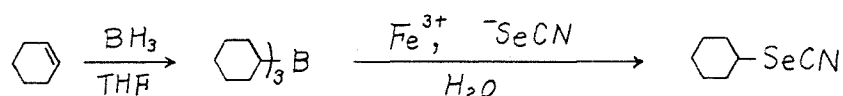
α-ピネンからは収率71%でトランス-3-ピナニルチオシアナート, テトラメチルエチレンからは収率73%で1,1,2-トリメチルプロピルチオシアナートが与えられ, 本反応はα-オレフィンから反マルコウニコフ則でチオシアン酸アルキルを得る簡便合成法であると言う他に立体障害の大きなアルキル基とチオシアンを結合させる優れた方法である事が明らかとなった。なおこの反応も電子移動反応と配位子移動反応から成る次のようなラジカル反応で進行していると考えられる。加えてオルガノボランの反応において,



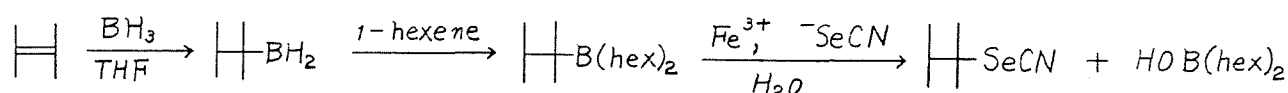
立体障害の非常に大きなテキシル基の方がより反応した例はめずらしく、興味ある結果である。

第3章においてはオルガノボランに第二鉄塩存在下、セレンシアン酸アルカリを反応させる事によりセレンシアン酸アルキルが容易に合成出来た事について述べた。第2章のチオシアン以外の擬ハロゲンのうち、シアン、シアン酸、アジドは反応しなかった。シアンは金属と非常に強固に結合しており、またシアン酸ではその金属塩が非常に不安定なためと考えられる。しかしアジドについては過酸化水素を添加すると反応してアルキルアジドが与えられる事が後に報告された。ところで残る擬ハロゲン、セレンシアンではかなり良く反応する事が判明した。すなわち鉄ミョウバンの水溶液にセレンシアン酸カリウムを加えるとセレンシアン酸鉄(III)が生成していると考えられるが、これをオルガノボランに加え、40℃で24時間かくはんすると対応するセレンシアン酸アルキルが容易に得られた。例えば2-ブテンからは収率47% (2-ブテンを基準にして) で1-メチル-

プロピルセレノシアナート, 1-ヘキセンからは収率44%でヘキシルセレノシアナート, シクロヘキセンからは収率40%でシクロヘキシルセレノシアナートが生成し, これらは蒸留またはカラムクロマトにより容易に単離された。これらの収率はセレンシアン酸アルキルの最も一般的な合成法であるハロゲン化アルキルとセレンシアン酸アルカリの反応のそれ(一級で40~60%)に互している。しかしながら二級および三級のセレンシアン酸アルキルに関しては, 一般にその合成は困難とされているので, 本反応はこれらの有効且つ優れた合成法となる。また

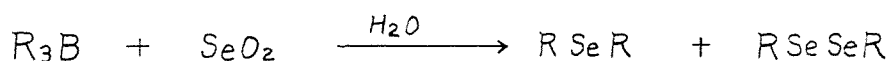


この反応においても第2章と同様に三級>二級>一級の選択性があり, これを利用して, 例えばα-ピネンから収率68%でトランス3-ピナニルセレノシアナート, テトラメチルエチレンからは収率78%で1,1,2-トリメチルプロピルセレノシアナートが合成された。



なお本反応も第2章で示したと同様のラジカル反応で進行していると考えた。

第4章においてはオルガノボランと二酸化セレンの反応によるジアルキルセレニドの生成について述べた。二酸化セレンは特異的な酸化反応を行なう酸化剤として知られているが、この水溶液を用いてオルガノボランの酸化反応を検討したところ、ジアルキルセレニドとジアルキルジセレニドが生成した。

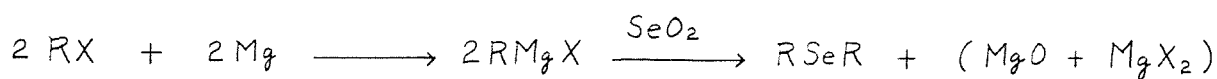


例えば 10 mmol のトリヘキシルボランから 1.0 mmol のジヘキシルセレニドと 0.3 mmol の 1-メチルペンチルヘキシルセレニド、また 10 mmol のトリシクロヘキシルボランからは 5.7 mmol のジシクロヘキシルセレニドと 2.6 mmol のジシクロヘキシルジセレニドが生成した。

ところでこの反応では 70℃ で 3~5 日要し、収率、選択性にも難点があるので、合成的な有用性を高めるため種々検討した。その結果オルガノボランと二酸化セレンを微量の酸素存在下、THF けんだくによって反応させると良い事が判った。0℃~室温、0.5~1 時間で例えば 20 mmol のトリヘキシルボランから 7.0 mmol のジヘキシルセレニドと 0.5 mmol の 1-メチルペンチルヘキシルセレニド、同じく 20 mmol のトリシクロヘキシルボランからは 6.8 mmol のジシクロヘキシルセレニドが生成し、いずれもジセレニドの副生はほとんど認められなかった。なおこの反応は別々の

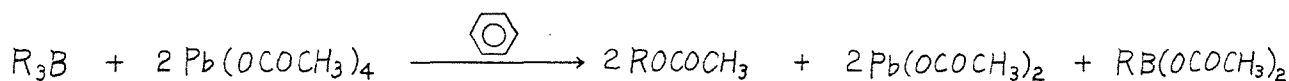
オルガノボランから一個づつアルキル基がセレンに移動する分子間反応であった。本反応はオレフィンからの脂肪族ジアルキルセレニドの新しい生成法である。

第5章においては第4章から派生して、二酸化セレンとハロゲン化アルキルマグネシウムおよびアルキルリチウムの反応によるジアルキルセレニドの合成法について述べた。ハロゲン化アルキルマグネシウムは最も一般的で実用性の高い有機金属化合物として良く知られている。これとオルガノボランは反応性がかなり異なるが類似の反応をする場合もある。第4章において水溶液を用いずにTHFけんなく液中で反応が進行したので、次にハロゲン化アルキルマグネシウムに同じく二酸化セレンのTHFけんなく液を反応させたところ、主生成物として同じくジアルキルセレニドが与えられた。例えば1-ブロムブタンからは収率62%でジブチルセレニドが生成した。ほかにブタン(21%), 1-ブテン(4%), オクタン(6%)が副生したがこれらは容易に除去出来るので、本反応も脂肪族対称ジアルキルセレニドの手軽な合成法となる。また類似の有機金属,



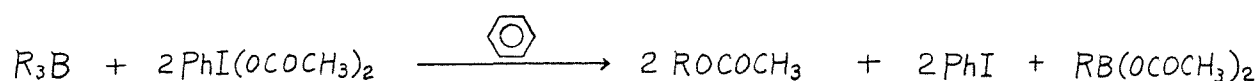
アルキルリチウムについても実験したところ，同様に 1-ブロムブタンから収率 60 % でジブチルセレニドが生成した。なおこれらの有機金属に二酸化セレンを反応させた例はこれまでない。

第 6 章においては四酢酸鉛或はフェニルヨードソアセテートを用いたトリアルキルボランの酸化反応で酢酸アルキルエステルが生成した事について述べた。四酢酸鉛も特異的反応性を有する酸化剤として近年用いられているが，これをベンゼン溶液中でトリアルキルボランと加温下に反応させると酸化生成物として対応する酢酸アルキルが生成した。例えば 1-ヘキセンから収率 52 % でヘキシルアセテートと 5 % の 1-メチルペンチルアセテート，シクロヘキセンから収率 51 % でシクロヘキシルアセテート，ノルボルネンから収率 47 % で *exo*-2-ノルボルニルアセテートが生成し容易に蒸留で単離された。この反応式は次のように表わされる。なおこの反応も第 2



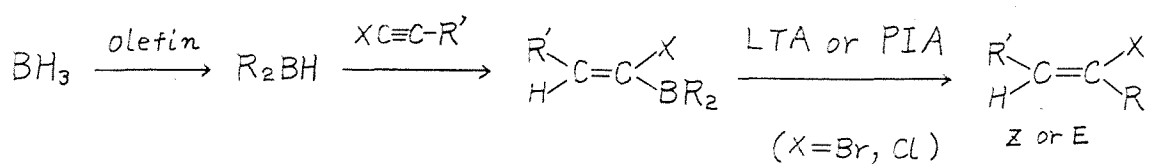
章と類似の電子移動，配位子移動から成るラジカル反応で進行していると考えられる。酢酸アルキルエステルは酢酸とアルコールやオレフィンの反応で容易に得られるので，この反応の合成的利用価値はあまり大きくはないが，オレフィンから反マルコウ

ニコフ則でエステルを得るという特徴がある。またオルガノボランの酸化反応として興味深い。ところでフェニルヨードソアセテートもほとんど同様の機能を有する試剤であるが、これを用いた場合、一級のアルキル基のみ反応し、1-ヘキセンからは収率57%でヘキシルアセテートが生成し、1-メチルペンチルアセテートの生成は痕跡であった。この場



合イオン反応で進行していると考えられる。なおこの反応はα-オレフィンから反マルコウニコフ則で酢酸アルキルを得る合成法として用い得ると考えられる。

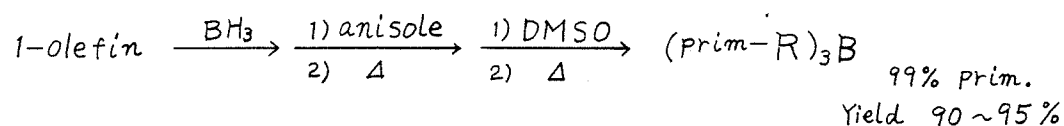
第7章においてはハロアルケニルジアルキルボランに四酢酸鉛或はフェニルヨードソアセテートを反応させてエニルブロミドおよびエニルクロリドを旨く合成出来た事について述べた。すなわちオレフィンと1-アルキンを用いてハロアルケニルジアルキルボランを合成し、これに四酢酸鉛或はフェニルヨードソアセテートを反応させたところ、ハロゲンを二重結合に残したままアルキル基が転位し、その結果1-ブロム-1-アルキル-1-アルケン、或は1-クロル-1-アルキル-1-アルケンが50~60%の収率で得られた。なおこの反応にはα-オレフィンを用いる事も出来、



反応条件によつて (Z)-1-ブロム-1-アルキル-1-アルケン
および (E)-1-ブロム-1-アルキル-1-アルケンがそれぞれ立
体選択的に与えられる事も判つた。従来この種化
合物の有効且つ優れた合成法はない。これに対し
本反応はオルガノボランの反応として興味深いばかり
でなく、オレフィンと 1-アルキンの組み合わせによ
る 1,2-ジアルキルエテニルブロミド或はクロリドの
任意性に富んだ、しかも立体選択的な合成法として
有効且つ優れたものであり今後の利用が大いに期待
される。

第 8 章においては端末オレフィンのハイドロボレ
ーションによつて生成するトリアルキルボランから
高純度の一級アルキル誘導体を得るために行なつた
検討の結果とこれを応用した場合の結果について述
べた。すなわち端末オレフィンのハイドロボレー
ーションにより生成するトリアルキルボランを用いた
合成反応においてこのトリアルキルボランに一部含
まれる (5~6%) 1-メチルアルキル基からの生成物の
混入が避けられない場合がある。ところで著者ら
の以前の研究でトリアルキルボランのホウ素を内部
炭素から末端炭素へ移動させる加熱異性化反応にア

ニソールの存在が好結果をもたらし、また DMSO がトリアルキルボランの二級アルキル基を選択的にホウ素から脱離させると言う知見が得られていたので、これを利用し、1-オレフィンから合成されるトリアルキルボランをアニソール存在下で 170 °C、さらに DMSO 存在下で 170 °C に加熱処理したところ、一級アルキル基の占める割合が 99 % のトリアルキルボランが 90 ~ 95 % 得られた。このトリアルキルボランを



際に幾つかの反応に用いたところ、多少収率は低下したが高純度(98 ~ 99 %)の一級アルキル誘導体が得られ、有用な処理法である事が判明した。なお本処理法の機構等の詳細については不明の点も多いが、合成化学的に実際上の役に立つ方法である。

後記と謝辞

本論文は著者が北見工業大学工業化学科有機工業化学研究室において行なってきた研究の成果をまとめたものである。

ハイドロボレーションとオルガノボランを利用する合成化学の研究はこの10年非常に活発に行なわれ、その進歩には目覚しいものがあるが、この時期にこの分野の研究に身を処する事が出来、真に幸せであった。本研究がこの分野に多少なりとも貢献するならば幸である。今後この分野がさらに発展する事を願うものである。

本研究はさらに発展する可能性が期待されるが、ここにひとまず区切りをつけておく事にした次第である。

この約10年間を振り返り、実験結果に一喜一憂したり、苦勞した事等が脳裏をかすめ感慨無量である。とともに今後への気概を新たにするものである。

最後に、本研究を遂行するにあたり熱心な御指導と深い御理解を賜わった北海道大学工学部鈴木章教授にここに深く感謝の意を表します。

また折にふれて御激励下され、温かく見守って下さっていた今はなき故伊藤藤光臣先生にも深く感謝の

意を表するとともに御冥福を御祈り致します。

さらに常日頃熱心な御指導と叱咤激励下さっている北見工業大学荒瀬晃教授に改めて深く感謝致します。

また日頃色々と御世話いただいている徳田昌生助教授、宮浦憲夫助手他北大工学部合成化学工学科有機合成化学講座の方々に感謝の意を表します。

なお論文作成時に色々と協力を惜しまれなかった星雅之君(北見工大教務職員)、文献整理等手伝っていただいた小原技官、その他北見工業大学工業化学科有機工業化学研究室関係の諸氏にも感謝したい。