



|                  |                                                                                   |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Title            | 超強酸を用いる有機反応に関する研究                                                                 |
| Author(s)        | 米田, 徳彦; 高橋, 行雄; 福原, 彊 他                                                           |
| Citation         | 北海道大學工學部研究報告, 91, 53-68                                                           |
| Issue Date       | 1978-12-23                                                                        |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/41522">https://hdl.handle.net/2115/41522</a> |
| Type             | departmental bulletin paper                                                       |
| File Information | 91_53-68.pdf                                                                      |



## 超強酸を用いる有機反応に関する研究

米 田 徳 彦   高 橋 行 雄   福 原   彊  
富 田   宣   鈴 木   章

(昭和53年7月8日受理)

## Studies in Organic Reactions Using Super Acids

Norihiko YONEDA   Yukio TAKAHASHI   Tsuyoshi FUKUHARA  
Nobu TOMITA and Akira SUZUKI

(Received July 8, 1978)

### Abstract

Organic reactions in the presence of super acids such as  $\text{HF-SbF}_5$  and  $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$  were studied in order to elucidate their characteristic behaviors, compared against those using the usual strong acids. Reactions presented in this report are as follows.

1. Carboxylation of aliphatic alcohols and diols having short C-C chains with carbon monoxide.
2. Carboxylation of alkanes with carbon monoxide.
3. Ionic oxidation of alkanes with ozone and hydrogen peroxide.
4. Electrophilic reactions toward  $\sigma$ -bonds in the aliphatic alcohols, aliphatic ketones, aliphatic carboxylic acids and phenyl alkylketones.

Judging from the experimental results, the following conclusions may be given.

1. Alcohols and diols having a small number of carbon atoms which are hardly carboxylated with carbon monoxide in the presence of the usual strong acid such as sulfuric acid, give the corresponding carboxylated products in high yields with the use of  $\text{HF-SbF}_5$  super acid systems under mild conditions, which is considered to be due to the highly stabilized carbenium ions derived from alcohols under the conditions.

2. Alkanes which are hardly subjected to an ionic reaction react with carbon monoxide giving corresponding carboxylic acids in the presence of  $\text{HF-SbF}_5$  and  $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$  under mild conditions. The reaction is well explained to proceed initially via the protolysis of alkanes giving rise the corresponding alkyl cations. The behaviors of alkyl cations, together with alkyl cations formed by the carboxylation of alkyl cations, are also discussed from the experimental results of the product distribution.

3. Protonated ozone and hydrogen peroxide in the  $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$  act as an electrophile toward the  $\sigma$ -bond in alkanes to produce oxyfunctionalized products. The reactivity order of  $\sigma$ -bonds for these electrophiles is:  $\text{tert-C-H} > \text{sec-C-H} \gg \text{C-C} > \text{primary-C-H}$ .

4. The electrophiles such as  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}_3^+\text{H}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2^+$  in super acid systems attack effectively toward the single  $\sigma$ -bonds in functionalized organic compounds such as alcohols, ketones and carboxylic acids giving rise to characteristic bifunctional products.

## 1. 緒 言

有機化学工業あるいは合成化学の分野でいわゆる酸性触媒として広く用いられているのは硫酸、リン酸、フッ化水素等の無機酸、塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素等のルイス酸ならびにシリカ・アルミナのような固体酸である。しかるに近年に至り超強酸といわれる 100%硫酸より強い酸群が開発され、有機化学反応にも触媒等として用いられ、その特異な反応挙動が注目されている<sup>1)</sup>。

超強酸を利用する有機化学に関する研究は二つに大別できる。一つは種々の有機化合物のオニウムイオンが超強酸系下で長寿命に存在できるため、これを反応中間体としてとらえ分光学的 (NMR, IR, ESCA, Raman など) に観察を行なう研究、もう一つは超強酸を利用して有機化学反応 (合成反応) を行なう研究である。前者は通常不安定な反応中間体を直接観察するという点で有機化学の分野に多大な貢献をなしており、成書、総説、解説も多い<sup>2)</sup>。一方、後者においても超強酸の塩の反応も含めて多くの興味深い研究が報告されている<sup>1)</sup>が、とくに通常の条件下でイオンの反応に対しては全く不活性な化合物中の  $\sigma$  結合が超強酸により活性化され反応することは新しい有機化学反応の分野を開いたものとして注目されるべきであろう。筆者らは以上の見地に立って数年来超強酸を用いる有機合成反応に関する研究を行ない、通常の酸を用いる反応の場合同と比較しながらその特徴を解明することを目的として検討を行なっている。

## 2. 本研究で主として用いた超強酸の諸性質

強酸の酸強度は一般にハメットの酸度関数  $H_0$  値で与えられるが 100%硫酸のそれ (約 -11) より小の値を有する酸系を超強酸 (*Super Acid*) と定義し、強酸 (*Strong Acid*) と区別されている<sup>3)</sup>。表 1 に種々の超強酸の  $H_0$  値を示す。表中  $H_0$  値は電導度測定や指示薬法により求められているが測定者により若干のばらつきがある。また SP は単純プロトン酸を、PL はプロトン酸-ルイス酸混合型を示し<sup>4)</sup>、前者では  $CF_3SO_3H$  が最強である。

プロトン酸とルイス酸を混合すると系の酸強度が飛躍的に増大することは  $AlCl_3-HCl$  系などに見られるように古くから知られており<sup>5)</sup>、PL 型超強酸のルイス酸成分として

Table 1 The  $H_0$  Value of Acids<sup>3)</sup>

| Types of acid  | Acids (molar ratio)      | $H_0$ Value    |
|----------------|--------------------------|----------------|
|                | $H_2SO_4$ (100wt%)       | -11 ~ -11.93   |
| SP-Super acids | $FSO_3H$                 | -12.8 ~ -15.07 |
|                | $CF_3SO_3H$              | -13            |
|                |                          |                |
| PL-Super acids | $FSO_3H-SbF_5$ ( 1:0.1 ) | -16.61         |
|                | " ( 1:1 )                | -17.5 ~ -18.0  |
|                | $HF-SbF_5$ (170:1 )      | -14.3          |
|                | " ( 7:1 )                | -15.3          |
|                | " ( 1:1 )                | -20            |

$BF_3$ ,  $PF_5$ ,  $NbF_5$ ,  $TaF_5$  あるいは  $SbF_5$  などが一般に用いられる。とくに  $SbF_5$  と  $HF$  あるいは  $FSO_3H$  などの混合系は今日までに知られた最強の超強酸であって<sup>3)</sup>、これらを用いることによりアルカンなどの C-H, C-C 結合も容易にイオンの反応をうける<sup>1,6)</sup>。本研究で主として用いた  $HF-SbF_5$ ,  $FSO_3H-SbF_5$  などの超強酸の各成分の物理的性質を  $H_2SO_4$  および  $CF_3SO_3H$  のそれとともに表 2 に示す。 $FSO_3H$  は安価な  $HF$  と  $SO_3$  から容易に合成でき<sup>8)</sup>、 $HF$  とともに融点が一 90℃ 近いことから超強酸の一成分として用いることによりこれらを溶媒とした低温下での反応が行ない得る。また、 $FSO_3H$  はガラスを腐食せず、その精製も蒸留によって容易に行なうことがで

Table 2 Physical Properties of Some Acids<sup>3,7)</sup>

| Physical properties                                           | HF                        | FSO <sub>3</sub> H            | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (100%) | SbF <sub>5</sub>            | CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H |
|---------------------------------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| Freezing point (°C)                                           | -89.37                    | -88.98                        | 10.371                                | 7                           | —                                 |
| Boiling point<br>(°C/760 mmHg)                                | 19.51                     | 162.7                         | 290-317                               | 149.5                       | 162                               |
| Density                                                       | 1.002(0°C)                | 1.726(25°C)                   | 1.8269(25°C)                          | 2.993(23°C)                 | 1.696(24.5°C)                     |
| Viscosity (centipoise)                                        | —                         | 1.56(25°C)                    | 24.54(25°C)                           | —                           | —                                 |
| Dielectric constant                                           | 84(0°C)                   | ~150                          | 100(25°C)                             | —                           | —                                 |
| Specific conductance<br>(ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ) | ~1×10 <sup>-6</sup> (0°C) | 1.084×10 <sup>-4</sup> (25°C) | 1.0439×10 <sup>-2</sup>               | 1.2×10 <sup>-8</sup> (25°C) | —                                 |

き、取り扱いが簡単である。一方 HF は腐食性が強く硝子を容器として用いられない。金属とも反応はするが不溶性保護皮膜を形成するため、従来は容器の材質として Ni, Cu, Mg, およびモネル合金 (70%Ni, 30%Cu) などが用いられた。現在ではポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン (テフロン) およびポリモノクロルトリフルオロエチレン (Kel-F) などが利用されている<sup>9)</sup>。

SbF<sub>5</sub> は粘稠な無色透明な液体であり、フルオロイオンの受容能力の順序から最も強いルイス酸である。腐食性は非常に強いがガラスは侵さない。また、テフロン、Kel-F などのフッ素樹脂性の容器も用いられるが、ポリエチレン、ポリプロピレンは適当でない<sup>10)</sup>。

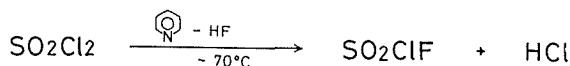
FSO<sub>3</sub>H と SbF<sub>5</sub> は自由に混合し、そのモル比により粘度は異なるが比較的さらさらした無色透明の液体を与える。Gillespie らの FMR による研究ではこの溶液は複雑であって H[SbF<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>F], H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>F<sup>+</sup>, SbF<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>F<sup>-</sup> など種々の化学種の平衡混合物である<sup>11)</sup>。SbF<sub>5</sub> は HF と互に混合し、粘稠性の低い無色透明の液体を与える。この系に関しても Gillespie らは NMR, 電気伝導度測定による詳細な研究を行ない、プロトン種 H<sub>2</sub><sup>+</sup>F, アニオン種 SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> および Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub><sup>-</sup> などの化学種の平衡混合物であるとしている<sup>12)</sup>。これらの系が強い酸性度を示す理由、すなわち、活性種 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>F<sup>+</sup> や H<sub>2</sub><sup>+</sup>F などがその性質を十二分に発揮できるのはアニオンが SbF<sub>5</sub> によって極めて強く安定化されているためである。これらの活性種は H<sup>+</sup> が系内で溶媒和を受けた形であるが、その大きさ、程度も異なっているため後述するように目的の反応の挙動を大きく支配する。

### 3. 実験方法

#### 3.1 試薬

HF, FSO<sub>3</sub>H, SbF<sub>5</sub> 等はいずれも市販のものを 1~2 回蒸留を行なった後用いた。CO は市販ボンベ詰のものを直接または必要に応じて乾燥管を通して用いた。SO<sub>2</sub>ClF は下式に示す反応<sup>13)</sup>により SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> より合成し、数回蒸留を繰り返したものを 200 ml ボンベに貯えて用いた。

オゾンは日本オゾン製 0-3-2 型およびウエルパッハ製 T 816 型オゾン発生器などにより酸素から発生させたものを用いた。



アルコール、アルカン、ケトンおよび脂肪酸類のほとんどは市販特級品を直接、または一回蒸

留により精製したものをを用いた。純度はガスクロマトグラフによりいずれも 99.8%以上である。アルキルフェニルケトン是对應する酸塩化物とベンゼンから *Friedel-Crafts* 反応により合成した。

### 3.2 実験方法

HF を含まない系を用いての反応はガラス製器具を, HF を含む系での反応はポリエチレン, ポリプロピレン製容器を, また, HF-SbF<sub>5</sub> 系での反応はテフロンまたは KeL-F 製器具を用いた。反応容器は一般に温度計, ガス導入口, 出口および反応物滴下装置を備えた 100~300 ml の 3~4 つ口フラスコを用い電磁攪拌器により攪拌を行なった。プラスチック製 3 口反応器, 環流器等はすべて本研究室で加工したものをを用いた。

### 3.3 生成物の分析

反応系からの生成物の分離は常法によった。生成物の同定, 定量は市販品あるいは別途に合成した標品との GC, IR, NMR, MS 等による分光学的データとの比較により行なった。

オニウムイオンの分析は低温 (〜100℃) での NMR 分析により行なった。

## 4. 超強酸を用いる反応

### 4.1 モノオールおよびジオールの一酸化炭素との反応

1 価および 2 価アルコールは *Koch-Haaf* 反応<sup>14)</sup>により脂肪酸を与えることが知られているが, 一般によく用いられるオレフィンに比較して反応性が低く, とくに全炭素数 3 個以下のモノオールや全炭素数 5 個以下のジオールでは反応は非常に困難である<sup>15)</sup>。一方, FSO<sub>3</sub>H-SbF<sub>5</sub> などの超強酸ではアルコールから生じるカルベニウムイオンがその構造によっては安定に存在できることから<sup>16)</sup>, このような超強酸系下での CO との反応挙動は興味を持たれる。そこで, HF-SbF<sub>5</sub> 系を用いて C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> のモノオールおよび全炭素数 5 個以下のジオールの CO によるカルボキシル化反応を試みた。

#### 4.1.1 モノオールの反応

HF-SbF<sub>5</sub> (モル比 10), 30℃の条件で C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub> アルコールの CO による反応を行なった結果を表-3 に示す。

従来, 表記したモノオールの *Koch-Haaf* 反応では CO 圧 100 kg/cm<sup>2</sup> 以上という苛酷な条件でさえ対応する脂肪酸生成量はわずかであったのに対して, 本反応は大気圧の CO 雰囲気下という極めて温和な条件で進行し, 各モノオールから対応する脂肪酸が良好な収率で得られる。メタノールからは酢酸がほとんど得られなかったが, これは反応中間体であるメチルカチオンが極めて不安定であるためと考えられる。すなわち, FSO<sub>3</sub>H-SbF<sub>5</sub> 中でプロトン化メタノールは 70℃以上の温度でも安定に存在し得ることから<sup>17)</sup>, C-O 結合は開裂しにくいと思われる。表でとくに注目すべきことにはエタノールからプロピオン酸

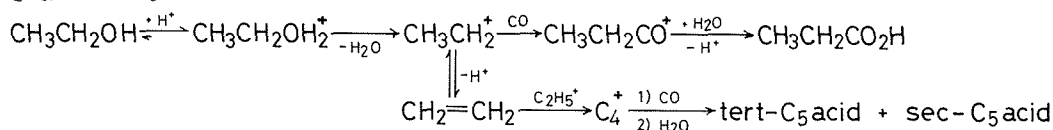
Table 3 Carboxylation of C<sub>1-3</sub> Alcohols<sup>a)</sup>

| Alcohols   | Yield of carboxylic acids <sup>b)</sup><br>(%)          |
|------------|---------------------------------------------------------|
| Ethanol    | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H, 57   |
| 1-Propanol | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCO <sub>2</sub> H, 80 |
| 2-Propanol | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCO <sub>2</sub> H, 69 |

a) Reaction conditions: react. temp., 20°C; react. time, 3 hr; HF/SbF<sub>5</sub> molar ratio, 10.0; SbF<sub>5</sub>/alcohol molar ratio, 2.0; alcohol, 20 mmol CO, 1 atm.

b) Based on alcohol employed.

のような1級酸が得られたことである。当初, *Koch-Haaf* 反応では主生成物は3級酸であることから<sup>20)</sup>, 下式に示すような重合酸の生成を予想したが, このものを反応生成物中に認めることはできなかった<sup>18)</sup>。



これはエチルカチオンが  $\text{HF-SbF}_5$  系中で比較的安定に存在し得るためであって, したがってプロトン脱離よりも  $\text{CO}$  との反応が優先すると思われる。ブタノール全異性体についても反応を行なったが, いずれの場合にも 70~90% という高収率で  $\text{C}_5$  酸を主成分とする生成物が得られた。

#### 4. 1. 2 ジオールの反応

ジオール類の  $\text{HF-SbF}_5$  中での  $\text{CO}$  との反応結果を表-4 に示す。

Table 4 Carboxylation of  $\text{C}_4$ -,  $\text{C}_5$ - Diols<sup>a)</sup>

| Diols           | React. temp. (°C) | Total yield <sup>b)</sup> (%) | Product distribution (%)                                                                                                                                                                                                   |
|-----------------|-------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1,3-Butanediol  | 0 <sup>c)</sup>   | 100                           |  100, $\text{HO}_2\text{C}$  $\text{CO}_2\text{H}$ trace |
| 1,4-Butanediol  | 0 <sup>c)</sup>   | 0                             |                                                                                                                                                                                                                            |
| 2,4-Pentanediol | 0 <sup>d)</sup>   | 100                           | $\text{HO}_2\text{C}$  $\text{CO}_2\text{H}$ 85, others 15                                                                                |
| 1,5-Pentanediol | 30 <sup>d)</sup>  | 100                           | " 86, " 14                                                                                                                                                                                                                 |

a) Reaction conditions: react. time, 1 hr;  $\text{HF/SbF}_5$  molar ratio, 5; diol 10 mmol.

b) Based on diol employed.

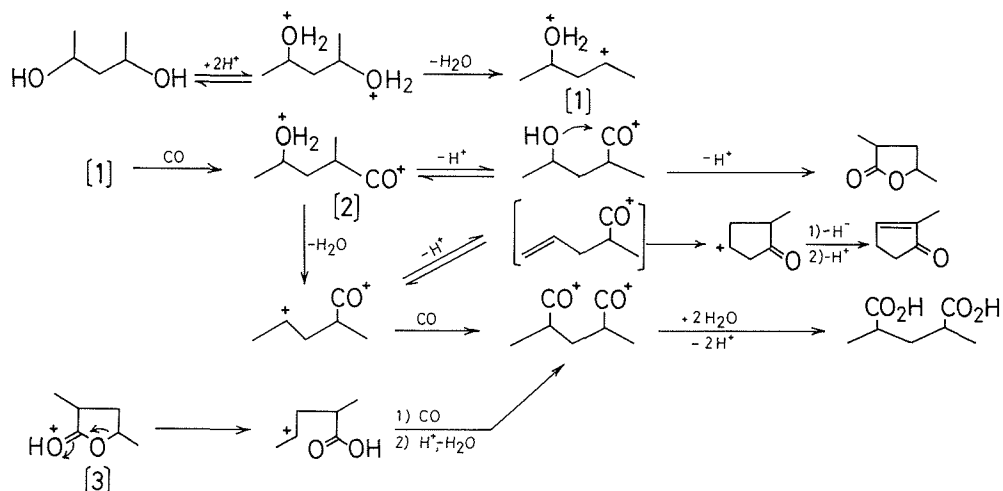
c)  $\text{SbF}_5$ /diol molar ratio, 3. 0.

d)  $\text{SbF}_5$ /diol molar ratio, 6. 0.

1,3-ブタンジオールの反応では  $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトンが定量的に得られ, 超強酸量の多い条件下では微量の  $\alpha$ -メチルグルタル酸の生成も認められた。これに対して, 1,4-ブタンジオールの反応ではほとんどカルボキシル化生成物を得ることができなかったが, これは1級水酸基がプロトン化後水分子として脱離しにくいと思われる。すなわち, 両水酸基が接近しており, しかもその  $\text{C-O}$  結合の開裂により1級アルキルカチオンが生じにくいからであろう。2級水酸基を2個有する 2,4-ペンタンジオールでは容易に反応は進行し, 高収率で  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルグルタル酸が得られた。生成物中にはその他に  $\alpha$ -メチルシクロペンテノンや  $\alpha$ ,  $\gamma$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトンも含まれていた。

各種条件の反応に及ぼす影響についての検討結果から, 各生成物の生成機構は次ぎのように考えられる。

二塩基酸の生成には次式に示すように2つの経路があると考えられる。すなわち, 超強酸量の多い条件下では〔2〕からの水の脱離が容易になるため, この〔2〕より開始される経路が優先するのに対して, 超強酸量の少ない条件下では一度生成した〔3〕がその  $\text{C-O}$  結合を開裂することにより  $\text{CO}$  を付加して進行する経路が主として生起すると考えると, 実験結果をうまく説明すること



ができる。実際にラクトンから同一条件で二塩基酸が得られることから後者の経路は確認された。

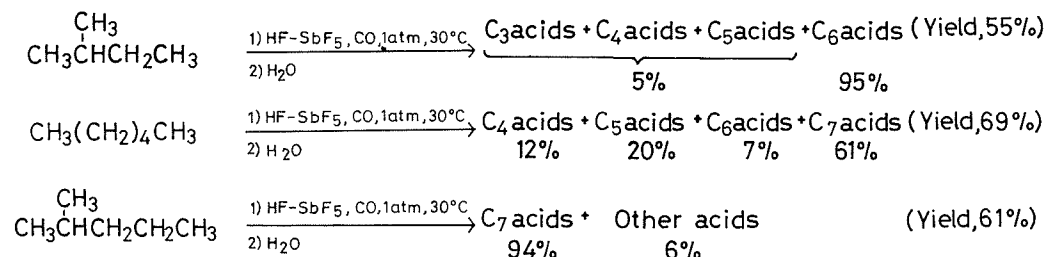
1,5-ペンタンジオールからも1,4-体の場合とほぼ同様な生成物が得られ、主生成物は二塩基酸である。なお、全炭素数3個以下のジオールからは反応によりカルボキシル化生成物は得られなかった。

#### 4.2 アルカンと一酸化炭素との反応

従来、アルカンはイオン反応に対しほとんど不活性であるため、たとえば  $\text{AlCl}_3\text{--HCl}$  系で  $20\sim 150^\circ\text{C}$ 、 $\text{CO}$  圧  $100\sim 150\text{ kg/cm}^2$  の条件下でも脂肪酸生成量はわずかで、副生タール状物質が多い<sup>19)</sup>。最近、超強酸中室温以下でアルカンの  $\sigma$ -電子対結合がプロトン化分解を受けカルベニウムイオンになることが報告された<sup>6)</sup>。そこで、筆者らはこのように発生したアルキルカチオンと  $\text{CO}$  との反応を試み、得られた生成物を詳細に検討し、併せてこれまで不明であったアルキルカチオンの反応挙動について考察した。

##### 4.2.1 鎖状アルカンの反応

$\text{HF--SbF}_5$  系中で鎖状アルカンについて  $\text{CO}$  との反応を行なったところ、炭素数5あるいは6個から成るアルカンでは出発物の炭素数より1個増えた脂肪酸が主生成物であり、50~70%収率で生成した。その結果の一部を下式に示す。

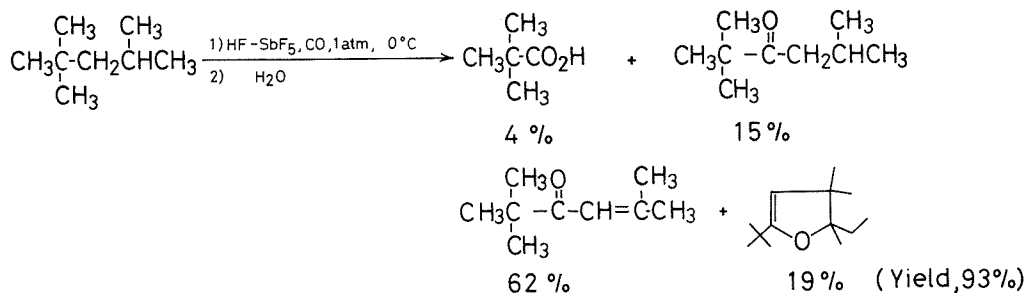


イソアルカンでは3級  $\text{C--H}$  結合が最も反応性に富むために、そのプロトン化分解に基づく脂肪酸の生成割合は高い。 $n$ -ヘキサンのような直鎖アルカンでは  $\text{C--C}$  結合のプロトン化分解に基づく脂肪酸も生成する。

また、原料ヘキサンの炭素骨格に無関係に何れの場合も生成  $\text{C}_7$  酸の組成は一定であることが

$$\begin{array}{lcl} \text{sec-C}_6\text{H}_{13}^+ & \xrightarrow{+\text{CO}} & \text{sec-C}_6\text{H}_{13}\text{CO}^+ \xrightarrow[-\text{H}^+]{+\text{H}_2\text{O}} \text{sec-C}_7 \text{ acids} \\ \updownarrow & & \\ \text{tert-C}_6\text{H}_{13}^+ & \xrightleftharpoons[-\text{CO}]{+\text{CO}} & \text{tert-C}_6\text{H}_{13}\text{CO}^+ \xrightarrow[-\text{H}^+]{+\text{H}_2\text{O}} \text{tert-C}_7 \text{ acids} \end{array}$$
$$\begin{array}{l} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3 \xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}]{1) \text{HF-SbF}_5, \text{CO}, 1 \text{ atm}, 30^\circ\text{C}} \text{C}_4 \text{ acids} + \text{C}_5 \text{ acids} + \text{Other acids (Yield, 80\%)} \\ \qquad\qquad\qquad 46\% \qquad\qquad 47\% \qquad\qquad 7\% \\ \text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}\text{CH}_3 \xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}]{1) \text{HF-SbF}_5, \text{CO}, 1 \text{ atm}, 30^\circ\text{C}} \text{C}_4 \text{ acids} + \text{C}_5 \text{ acids} + \text{Other acids (Yield, 92\%)} \\ \qquad\qquad\qquad 79\% \qquad\qquad 19\% \qquad\qquad 2\% \end{array}$$

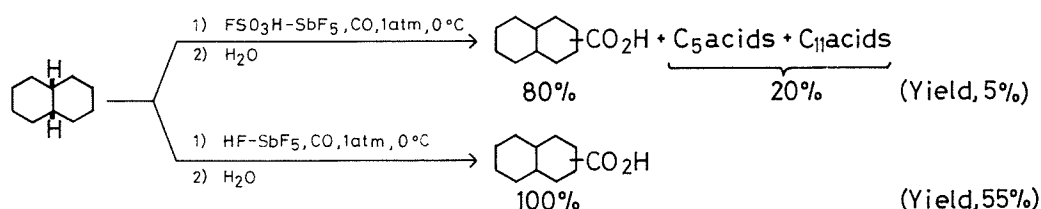
すなわち、原料のプロトン化分解の一次アルキルカチオン生成物である1,1,3,3-テトラメチルブチルカチオンの $\beta$ -開裂で生じるイソブテンが2,2-ジメチルプロパノイルカチオンと反応



するためにカルボニル化が進行する。

#### 4. 2. 2 環状アルカンの反応

環状アルカンは鎖状体と異なり構造上単結合の自由回転がしにくくなっているために、このものの反応ではプロトン化分解における立体障害の大きさが生成酸収率を左右することになる<sup>22)</sup>。たとえば, *trans*-デカリンでは *cis*-一体に比べて反応性は低く, これは前者では3級 C-H 結合のプロトン化分解においてアクシャル位水素による立体障害がやや大きいためである。同様なことはプロトン活性種の大きさの違いによっても見られる。



例えば,  $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$  (モル比 1:1) はプロトン酸としてモル比 5:1 の  $\text{HF-SbF}_5$  より強いために C-C 結合のプロトン化分解に基づく脂肪酸を与えるが, プロトン活性種  $\text{FSO}_3\text{H}_2^+$  は  $\text{HF-SbF}_5$  の  $\text{H}_2\text{F}^+$  に比べて立体的にかさばっているため, プロトン化分解における立体障害が大きくなり, その結果反応は進行しにくく収率は低下するものと考えられる。

#### 4. 3 アルカンのイオンの酸化反応

超強酸の親電子試薬  $\text{E}^+$  はアルカンの C-C や C-H  $\sigma$  結合に反応する。このような高活性な  $\text{E}^+$  としてこれまで  $\text{H}^+$ ,  $\text{D}^+$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{Cl}^+$  あるいは  $\text{R}^+$  などが報告されているが, 超強酸中でプロトン化されたオゾンや過酸化水素が同様の反応種としてアルカン類に作用することが見出された<sup>23)</sup> ので, その反応挙動について考察する。

##### 4. 3. 1 アルカンと過酸化水素との反応

98%  $\text{H}_2\text{O}_2$  を含む過剰の  $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$  中種々の温度でアルカン類を反応させ NMR で観察すると表-5 に示すような酸素化生成物であるオキシニウムイオンを得る。

イソブタンを例にとると, 反応は次式のようにプロトン化過酸化水素  $\text{H}_3\text{O}_2^+$  によるアルカンの3級 C-H 結合に対する親電子のヒドロキシル化反応として説明される。

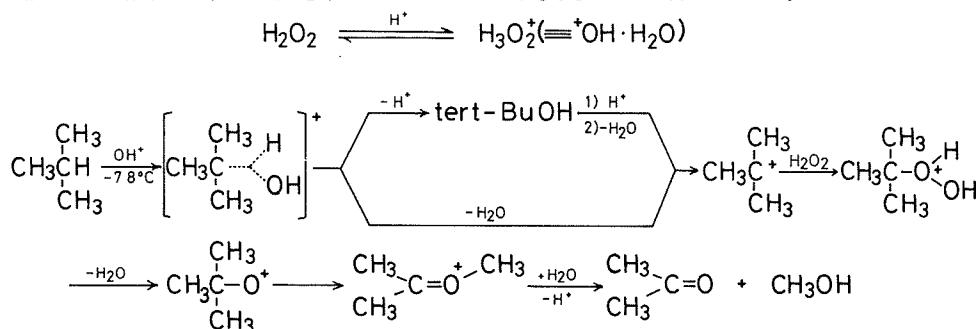


Table 5 Products of Reaction of Alkanes with  $\text{H}_2\text{O}_2$  in  $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}^{\text{a)}$

| Alkanes                             | React. temp. <sup>b)</sup><br>(°C) | Conversion <sup>c)</sup><br>(%) | Major products                                                                                                                                          |
|-------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$          | -78                                | 100                             | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}^+\text{CH}_3$                                                                                                         |
| "                                   | 20                                 | 100                             | $\left\{ (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}^+\text{CH}_3, \text{D.A.P.}^{\text{d)}$<br>$\text{CH}_3\text{OH}, \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 \right\}$ |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ | -40                                | 100                             | $\left\{ (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}, (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}, \right.$<br>$\left. \text{D.A.P.}^{\text{d)}$                                    |
| "                                   | 0                                  | 100                             | $\left\{ (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}, \right.$<br>$\left. \text{CH}_3\text{COOH}, \text{CH}_3\text{OH} \right\}$                                         |

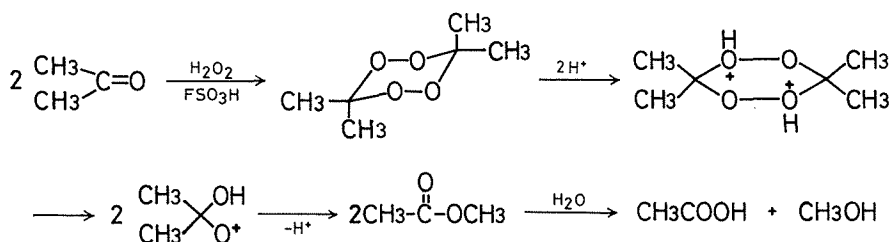
a) All experiments except for room temperature reactions were carried out using  $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5(1 \text{ ml})-\text{SO}_2\text{ClF}(1 \text{ ml})$  solution at  $-78^\circ\text{C}$ . The resultant solutions were transferred to precooled nmr tube for analysis.

b) Nmr probe temperature.

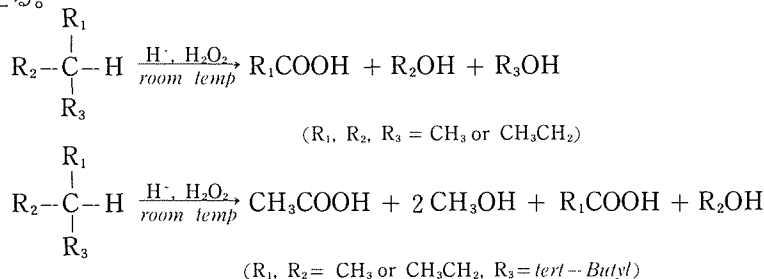
c) Based on alkane employed.

d) Dimeric acetone peroxide.

反応は  $\text{FSO}_3\text{H}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中でも  $-40\sim$ 室温で起こる。また反応温度の上昇とともに生成オキソニウムイオンは加水分解を受けてケトンとアルコールになり、さらにケトンは  $\text{H}_2\text{O}_2$  と反応して、例えば上式で生成したアセトンでは下式のように最終的にメチルアルコールと酢酸になる。

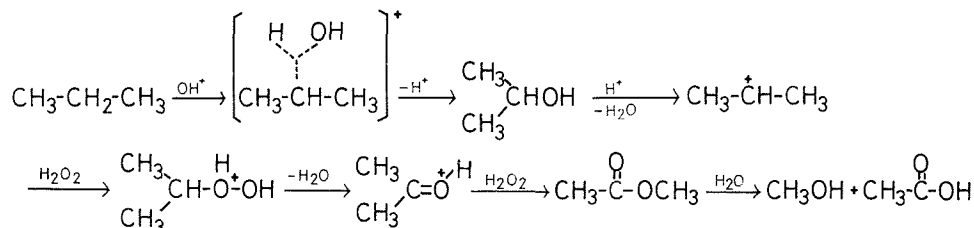


ケトンが酸触媒存在下、過酸化物によりエステルを与える反応は *Bayer-Villiger* 反応として周知である<sup>24)</sup>が、メチルアルキルケトンのメチル基転位は困難であるために上式に示したアセトンの反応例は従来知られていない。一般に3級C-H結合を持つアルカン類は次式のような生成物を与える。



直鎖アルカンの場合、例えばエタンはそのC-H結合への  $\text{H}_3\text{O}^+$  の反応が優先した生成物であるエチルアルコールを与える。プロパンではその第2級C-H結合への反応が主として起こりイソプロピルアルコールが生成するが、反応温度の上昇によりイソプロピルカルボカチオンとなり

これに過酸化水素が反応して最終的にメチルアルコールと酢酸になる。



4.3.2 アルカンとオゾンとの反応  
超強酸中でアルカン類はオゾンにより低温で表-6に示すような酸化生成物を与える。

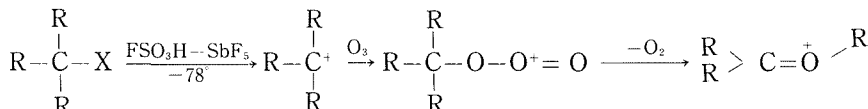
FSO<sub>3</sub>H-SbF<sub>5</sub> (これ以降 MA と略記する) や HF-SbF<sub>5</sub> 系でハロゲン化アルキルなどから生成する安定な2級や3級のカルベニウムイオンが下式のようにオゾンと反応して表-6と同様の生成物を与えることから、アルカンの反応も先ずプロトン化分解によりカルベニウムイオンの生成、次いでオゾンの親核的な攻撃により進行するよう

Table 6 Products of Reaction of Alkanes with Ozone in FSO<sub>3</sub>H-SbF<sub>5</sub>-SO<sub>2</sub>ClF<sup>a)</sup>

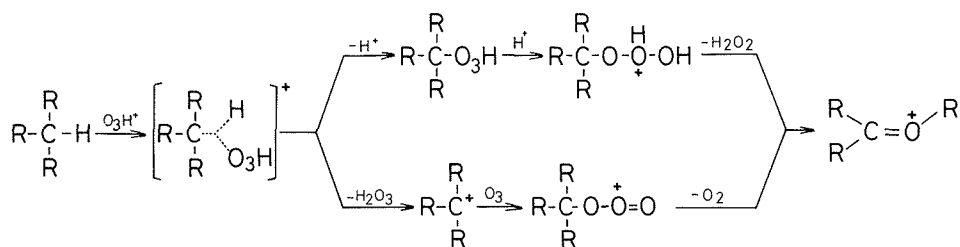
| Alkanes                            | React. temp. (°C) | Conversion <sup>b)</sup> (%) | Major products                                                                                                           |
|------------------------------------|-------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH | -78               | 100                          | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O <sup>+</sup> CH <sub>3</sub>                                                         |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>    | -78               | 30                           | CH <sub>3</sub> -C=O <sup>+</sup> H<br>H                                                                                 |
| CH <sub>4</sub>                    | -20               | 10                           | { (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O <sup>+</sup> CH <sub>3</sub><br>(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O <sup>+</sup> H |

a) In all experiments, a three~four mol excess of ozone to alkanes was used.

b) Based on alkane employed.



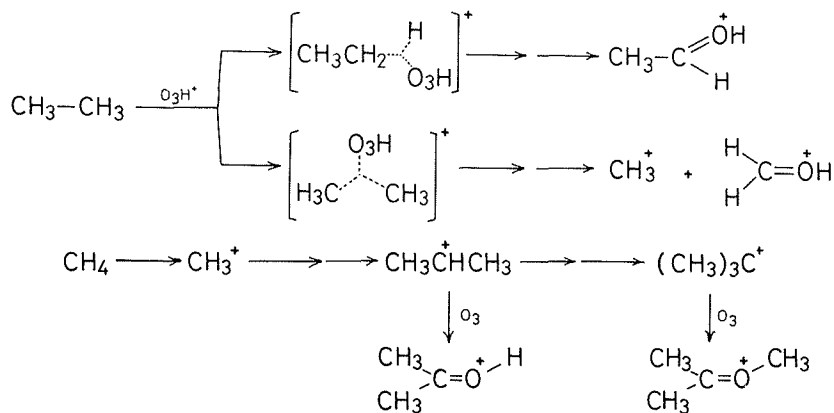
しかし、オゾンによる反応が非常に速いにもかかわらず、同一反応条件下でのアルカンのプロトン化分解は非常に遅いことから次式のようにプロトン化オゾンによるアルカンのσ結合への親電子的な反応として説明される。



反応は直鎖アルカンに対しても生じ、例えばエタンの場合 C-C 結合よりも C-H 結合の O<sub>3</sub>H<sup>+</sup> 攻撃生成物を主に与える。

従って、O<sub>3</sub>H<sup>+</sup> のσ結合に対する反応性の容易さはプロトン化分解の場合と異なり、第3級 C-H > 第2級 C-H > 第1級 C-H > C-C 結合の順である。またメタンも -50℃以上で次ぎのような反応を起こす。

このようなアルカン類のオゾンによる反応は FSO<sub>3</sub>H-SbF<sub>5</sub> 系よりも弱い酸である HF,



FSO<sub>3</sub>H あるいは 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中においても転化率は低いが生起する。これらの酸中ではアルカンは反応条件下(−78〜−60℃)でプロトン化分解を受けないことから、前述した O<sub>3</sub>H<sup>+</sup> によるアルカンの σ 結合への親電子的反応として説明される。

#### 4. 4 官能基を有する化合物中の σ 結合電子対への親電子試薬の反応

種々の官能基を有する有機化合物の C—C や C—H 結合に対し、親電子試薬 E<sup>+</sup> がどのように反応するかを FSO<sub>3</sub>H—SbF<sub>5</sub> や HF—SbF<sub>5</sub> 系超強酸中で検討した。

##### 4. 4. 1 脂肪族アルコール、ケトンおよびアルデヒド類の C—H 結合に対する親電子の酸化反応

アルカンに対する O<sub>3</sub><sup>+</sup>H の高い反応性にもかかわらずメチルアルコール、エチルアルコールなどの低級のアルコール、ケトンあるいはアルデヒドは反応条件下(MA—SO<sub>2</sub>ClF, −78〜0℃)でオゾンと全く反応しない<sup>25)</sup>。これらの基質は反応系ではほぼ完全にプロトン化した状態、すなわち、CH<sub>3</sub>O<sup>+</sup>H<sub>2</sub> にある。プロトン化した基質の C—H 結合はそのオニウムセンターからそれほど離れていないため O<sub>3</sub><sup>+</sup>H による反応を困難にしていると考えられる。一方、オニウムセンターから遠く離れてその影響を受けないような C—H 結合に対しては O<sub>3</sub><sup>+</sup>H が反応できる<sup>26)</sup>。アルコールの場合について次ぎに示す。

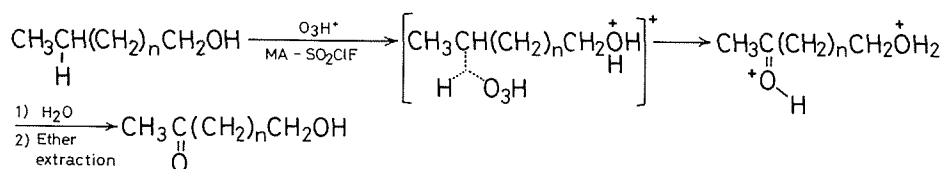
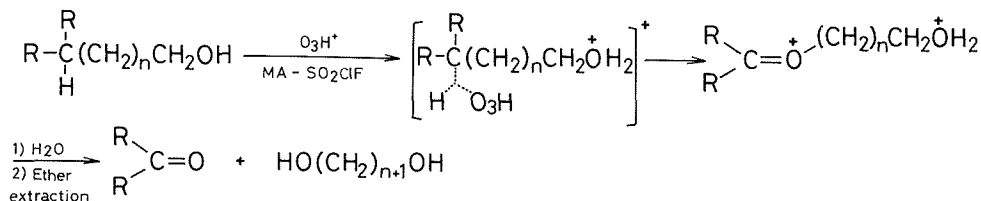


表-7 に示されるように n=2 以上のアルコールで反応が生じる。n≤5 では選択的にその ω-1 の位置のメチレン C—H 結合が反応してケトアルコールとなる。3級 C—H 結合を持つアルコールは n-アルコールよりも容易に反応し、ケトンとグリコールを生成する。



**Table 7** Products of Reaction of Aliphatic Alcohols and Ketones with Ozone in  $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}^{\text{a)}$ 

| Substrate                                                                     | React. temp. (°C) | Conversion <sup>b)</sup> (%) | Major products                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$                           | -40               | 60                           | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}^+- (\text{CH}_2)_2\text{OH}$                                                                                                                                                                                  |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3$ | -78               | 100                          | $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}(\text{CH}_2)_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3$<br>$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}^+-\text{H}$ + $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}^+-\text{H}$ |

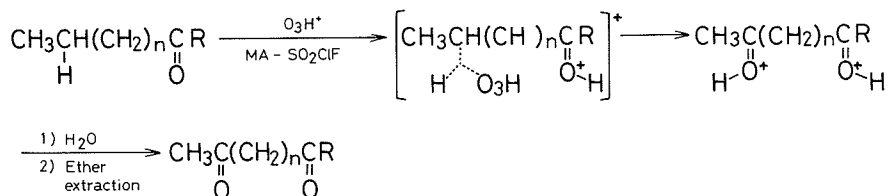
a) See footnote a) and b) in Table 6.

b) Based on substrate employed.

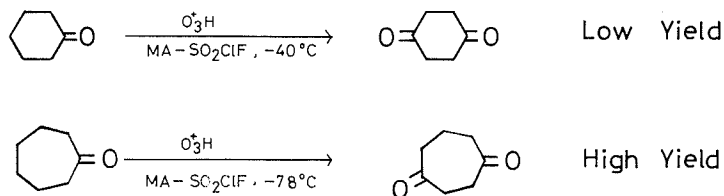
このような反応は1級アルコールに限り選択的に起こるが、2級あるいは3級アルコールでは反応条件下で脱水反応が起こり、生じたアルキルカルベニウムイオンとオゾンの反応となる。

ケトンやアルデヒドのカルボニル基も  $\text{MA}-\text{SO}_2\text{ClF}$  中で十分にプロトン化するが、そのオニウムセンターから遠く離れた C-H 結合は  $\text{O}_3^+\text{H}$  と反応する。

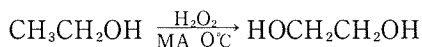
表-7 に示されるように、次式において  $n \geq 2$  で反応を起こし、ケトンからジケトン、アルデヒドからはケトアルデヒドを生成する。アルコールの場合と同様  $\omega-1$  の位置の C-H 結合が選



択的に反応する。同様に  $\gamma$  位に C-H 結合を持つシクロヘキサノンとシクロヘプタノンでは、前者が  $-40^\circ\text{C}$  以上でようやく反応するのにに対し後者は  $-78^\circ\text{C}$  でも十分に反応する。前者の  $\gamma$  位水素がスタaggered 位にあるのに対し、後者のそれがエクリプス位にあってポテンシャルエネルギーが高くなっているためと思われる。



$\text{MA}-\text{H}_2\text{O}_2$  系の場合は、ケトンは前述 (4.3.1) のように *Bayer-Villiger* 型の酸化反応を容易に起こす。一方、1級アルコールはその C-H 結合が  $\text{O}^+\text{H}$  による反応を起こす。エチルアルコールのような低級アルコールも  $0^\circ\text{C}$  以上で反応し、グリコールを与える。



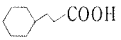
#### 4. 4. 2 脂肪族カルボン酸類の C-H 結合に対する親電子的酸化反応

種々の脂肪族カルボン酸類を  $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$  中でオゾンと反応させた。結果の一部を

表-8 に示す。

酢酸、プロピオン酸などは条件下で反応しない。一方、反応系内で強くプロトン化している基質のオニウムセンターの影響の少ない  $\gamma$  位以上の 2 級または 3 級 C—H 結合は  $O_3^+H$  により反応を受け、 $n$ -ペンタン酸からはレブリン酸を与えた。3-シクロヘキシルプロピオン酸は  $\gamma$  位の反応性の高い 3 級 C—H 結合の反応に基づくケトラクトンすなわち 4-ケト-8-メチル-8-オ

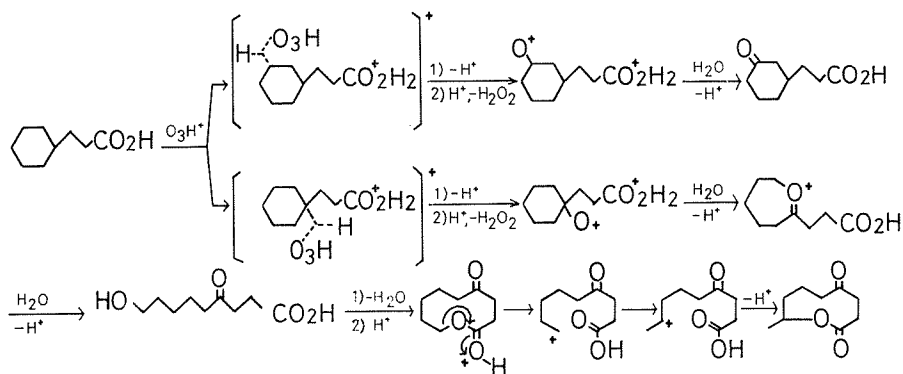
**Table 8** Products of Reaction of Aliphatic Carboxylic Acids with Ozone in  $FSO_3H-SbF_5-SO_2ClF^{a)}$

| Carboxylic acids                                                                  | React. temp. (°C) | Conversion <sup>b)</sup> (%) | Major products                                                                                                                                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $CH_3(CH_2)_3COOH$                                                                | -78               | 50                           | $CH_3\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}(CH_2)_3COOH$                                                                                                                              |
| $CH_3(CH_2)_5COOH$                                                                | -78               | 100                          | $CH_3\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}(CH_2)_5COOH$                                                                                                                              |
|  | -78               | 100                          | $\left\{ \begin{array}{l} \text{O}=\text{C}(\text{cyclohexyl})CO_2H \\ \text{O}=\text{C}(\text{cyclohexyl})CO_2H \\ \text{O}=\text{C}(\text{cyclohexyl})CO_2H \end{array} \right.$ |

a) All experiments were carried out using  $FSO_3H-SbF_5$  (20 mmol)– $SO_2ClF$  (2 ml)–substrate (2 mmol) and 20 mmol of ozone.

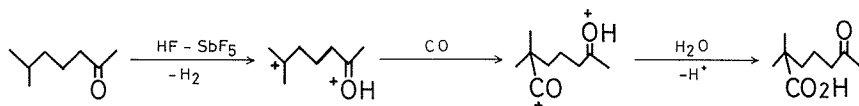
b) Based on substrate employed.

クタノリドと、 $\delta$  位以上の 2 級 C—H 結合の反応に基づくケトカルボン酸類を次式に示す機構で与えるものと考えられる。



#### 4. 4. 3 ジアルキルおよびフェニルアルキルケトン類の $HF-SbF_5$ 中での反応

前述のようにアルカン類は  $HF-SbF_5$  系中でプロトン化分解を受け、生じたカルベニウムイオンは  $CO$  と反応してアルカロイルカチオンを与える。一方、種々のジアルキルケトンについては  $HF-SbF_5$  系中 ( $HF/SbF_5$  モル比 10)  $30^\circ C$  で  $CO$  を導入したところ、次式のようにカルボニル炭素から 4 個以上離れた 3 級 C—H 結合が反応しケトカルボン酸が得られた。



この反応は前節のプロトン化オゾン等によるアルコールやケトン類の  $\sigma$  結合電子対に対する反応と同様に考えられる。同様の実験をフェニルアルキルケトン類について行なったところ CO との反応生成物は全く認められず表-9 に示すようにテトラロン誘導体を生成した。反応は次式のようにカルボニル炭素から3番目あるいはそれ以上に位置する C-H 結合がプロトン化分解を受け、次いでフェニル基に反応して閉環するとして説明される<sup>27)</sup>。

**Table 9** Reaction of Alkyl Phenyl Ketones with HF-SbF<sub>5</sub> Super Acid System<sup>a)</sup>

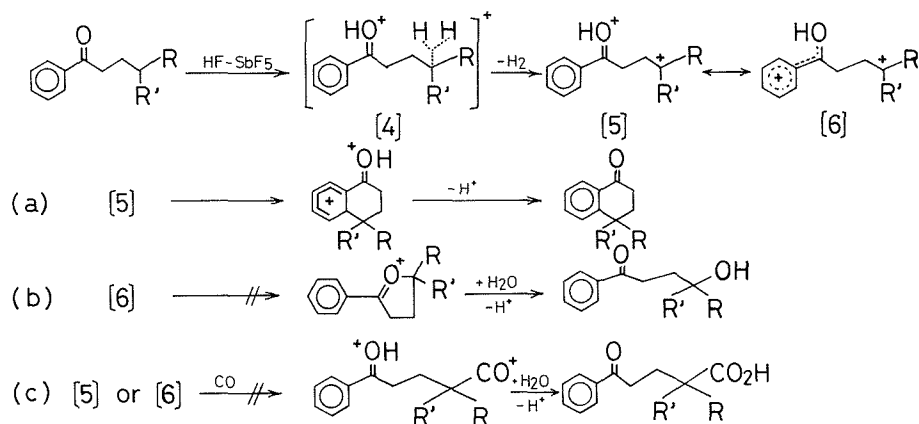
|                                                   | React. temp. (°C) | React. time (hr) | Yield of product <sup>b)</sup> (%) |
|---------------------------------------------------|-------------------|------------------|------------------------------------|
| CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>                   | 63 <sup>c)</sup>  | 6                | 92                                 |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>   | 50 <sup>c)</sup>  | 3                | 78,  17                            |
| H (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH              | 40 <sup>d)</sup>  | 6                | " 82, " 7, others, 8               |
| H CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> | 50 <sup>d)</sup>  | 6                | " 58, " 10, " 29                   |

a) Reaction conditions: SbF<sub>5</sub>/alkyl phenyl ketone molar ratio, 10; alkyl phenyl ketone, 3 mmol.

b) Based on alkyl phenyl ketone employed.

c) HF/SbF<sub>5</sub> molar ratio, 5.0.

d) HF/SbF<sub>5</sub> molar ratio, 10.



反応機構については、先ず初めにフェニルアルキルケトンのカルボニル酸素原子が系中で強くプロトン化され、次いでカチオン中心から遠く離れた3級C-H結合がプロトン化分解を受けて[5]を与える。[5]は[6]と共鳴状態にあるが(b)反応が進行しないことから[6]の寄与が大きく、また(c)のようにCOとも反応しないで芳香核に反応が起こり直ちに閉環すると考えられる。こ

のように極めて強く不活性していると考えられる芳香核に親電子的反応が生起することは興味深い結果と言える。

## 5. 結 言

超強酸を有機反応に用いる研究, なかなく合成化学的な面に応用しようとする研究はまだその例も数少なく未知の点の多い分野である。しかし, 本報告で述べられた超強酸存在下での限られた数例の反応においても, 従来用いられている通常の酸系下の反応に比べていくつかの特異性のある反応挙動が認められた。以下にそれを要約する。

1. 通常の酸系ではカルボキシル化の困難な炭素数の小さいアルコールやジオールが  $\text{HF}-\text{SbF}_5$  系で容易に  $\text{CO}$  と反応し対応する生成物を与えた。

2. イオン反応に不活性なアルカン類が  $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$  や  $\text{HF}-\text{SbF}_5$  などの系でプロトン化分解を受け, 生じたアルキルカチオンは温和な条件下で  $\text{CO}$  と反応してカルボン酸を与える。得られた生成物の詳しい組成分析から中間体のアルキルカチオンの反応挙動を説明できた。

3. オゾンや過酸化水素は  $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$  系でプロトン化し, これらはアルカンの  $\sigma$  結合に親電子的に反応して酸化生成物を与えた。

4. 官能基を先住している化合物中の  $\sigma$  結合に対しても強酸中の  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}_3^+\text{H}$ ,  $\text{H}^+\text{O}_2$  などは反応して特色ある生成物を与える。

以上のように通常の酸系では見られない特異な挙動が認められるが, とくにイオン反応に対し不活性な化合物中の  $\sigma$  電子対結合が親電子的な反応を受ける事実は興味深いところであり, 今後このような反応を行ない得る新しい親電子試薬や, 固体系の超強酸などの開発が望まれ, 本研究室でもその観点から研究に努力している。

なお, 本研究の一部は米国の G. A. Olah 教授との共同研究によったものであることを付言する。

## 引 用 文 献

- 1) 米田徳彦, 高橋行雄, 石油誌, **20** (1977), p. 468.
- 2) a) Olah, G. A., Schleyer, P. V. R., "Carbonium Ions," Vol. I-V, (1968-1976), Wiley-Interscience, New York.  
 b) Olah, G. A., 小林四郎, "化学の増刊", **46** (1971), p. 47.  
 c) Olah, G. A., Angew. Chem. internat. Edited., **12**, (1973), p. 173.
- 3) a) Olah, G. A., White, A. M., O'Brien, D. H., Chem. Rev., **70** (1970), p. 561.  
 b) Gillespie, R. J., Peel, T. E., Adv. Phys. Org. Chem., **9** (1971), p. 1.  
 c) Howells, R. P., McCown, J. D., ibid., **77** (1977), p. 69.  
 d) Hyman, H. H., Quarterman, L. A., Kilpatrick, M., Katz, J. J., J. Phys. Chem., **65** (1961), p. 123.  
 e) Olah, G. A., edited, "Friedel-Crafts and Related Reactions", Vol. I (1963), p. 876, John Wiley & Sons, Ltd.  
 f) Brouwer, D. M., Doorn, J. A. V., Rec. Trav. Chim., **91** (1972), p. 895.
- 4) 田代昌士, 化学, **29** (1974), p. 513.
- 5) Brooks, B. T. et al., "The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons", Vol. 8 (1955), Reinhold

Pub. Co., New York.

- 6) a) Bickel, A. F., Gassbeek, C. J., Hogeveen, H., Oelderik, J. M., Platteeuw, J. C., *Chem. Commun.*, (1967) p. 634.  
b) Hogeveen, H., Bickel, A. F., *ibid.*, (1967), p. 635.  
c) Olah, G. A., Lukas, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1967), p. 2227.  
d) Olah, G. A., Lukas, J., *ibid.*, **89** (1967), p. 4739.
- 7) a) The Merk Index (8th ed.) , (1968). p. 90. Merk & Co., Inc.  
b) Technical information Bulletin, "Trimethylated Acid (FC-24)", 3M Co., (1970), Commercial Chem. Div., St. Paul, Minn.
- 8) Farben, I. G., *Fr. Pat.*, 808991 (1937).
- 9) 村橋俊介, 緒方宣夫, "化学の増刊", **52** (1972), p. 219.
- 10) 高橋行雄, 藤森秀信, 富田 宣, 米田徳彦, 鈴木 章, 日化道支部大会 (1974, 北見)
- 11) Gillespie, R. J., Thompson, R. C., Barr, J., Milne, J. B., Rolhenburg, R. A., *Inorg. Chem.*, **4** (1965), p. 1641.
- 12) Gillespie, R. J., Moss, K. C., *J. Chem. Soc.*, (A) (1966), p. 1170.
- 13) Olah, G. A., Personal Communications.
- 14) Koch, H., Haaf, W., *Liebigs Ann.*, **618** (1958), p. 254.
- 15) Falbe, J., "Carbon Monoxide in Synthesis", (1970) , p. 140, Springer-Verlag, Inc., New York.
- 16) Olah, G. A., Sommer, J., Namanworth, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1967), p. 3576.
- 17) Olah, G. A., Sommer, J., *ibid.*, **90**, (1968), p. 927.
- 18) Takahashi, Y., Tomita, N., Yoneda, N., Suzuki, A., *Chem. Lett.*, (1975), p. 997.
- 19) Olah, G. A., edited, "Friedel-Crafts and Related Reactions", Vol. III (1964), p. 1033, John Wiley & Sons, Ltd.
- 20) Koch, H., Haaf, W., *Angew. Chem.*, **70** (1958), p. 311.
- 21) 高橋行雄, 藤森秀信, 米田徳彦, 鈴木 章, 日化誌 (1977), p. 1861.
- 22) 酒井幸男, 高橋行雄, 米田徳彦, 鈴木 章, 日化道支部大会 (1976, 北見)
- 23) a) Olah, G. A., Yoneda, N., Parker, D. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976), p. 5261.  
b) Olah, G. A., Yoneda, N., Parker, D. G., *ibid.*, **99** (1977), p. 483.
- 24) Deno, N. C., Billups, W. E., Kramer, K. E., Lastomirsky, R. R., *J. Org. Chem.*, **35** (1970), p. 3080.
- 25) Olah, G. A., Yoneda, N., Parker, D. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976), p. 2251.
- 26) Olah, G. A., Yoneda, N., Ohnishi, R., *ibid.*, **98** (1976), p. 7341.
- 27) Yoneda, N., Takahashi, Y., Suzuki, A., *Chem. Lett.*, (1978), p. 231.