HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	3-ジシクロヘキシルボリルアクリル酸エチルのアルコール中での光化学反応
Author(s)	徳田, 昌生; Chung, Vo Van; 伊藤, 光臣
Citation	北海道大學工學部研究報告, 97, 37-43
Issue Date	1980-02-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41600
Type	departmental bulletin paper
File Information	97_37-44.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第97号 (昭和55年)

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 97 (1980)

3-ジシクロヘキシルボリルアクリル酸エチルのアルコール中での光化学反応

徳田昌生* Vo Van CHUNG** 伊藤光臣***

(昭和54年9月29日受理)

Photochemical Reaction of Ethyl 3-Dicyclohexylborylacrylate in Alcohols

Masao TOKUDA Vo Van CHUNG the late Mitsuomi ITOH

(Received September 29, 1979)

Abstract

Irradiations of ethyl 3-dicyclohexylborylacrylate (**1**) in methanol, ethanol, 2-propanol and 1-propanol with a high pressure or a low pressure mercury vapor lamp produced the corresponding 2-cyclohexyl-1, 3, 2-dioxaborolanes (**2a–d**, 20～65%), ethyl 3-cyclohexylpropionate (**3**, ～10%) bicyclohexyl (**4**, ～3%) and 4-alkyl substituted 3-cyclohexyl-γ-butyrolactone (**5**, ～8%). Product **2a–d** was not obtained when irradiated with a Pyrex filtered light (>300 nm). These photochemical reactions proceed *via* a radical process. Dioxaborolanes **2a–d** may be formed by a photochemical reaction of cyclohexyl boron compound with diol, which was produced by a coupling of α-hydroxy alkyl radicals. An interesting photochemical process, in which an excited carbonyl oxygen of **1** attacks a boron atom to induce a migration of cyclohexyl group to β position of **1**, may be involved in the formation reaction of **3**.

1. 緒　　言

著者らは先にα,β-不飽和カルボン酸エステルをアルコール中γ線照射すると好収率で相当するアルキル置換γ-ブチロラクトンが得られることを報告した[1),2),3)]。この反応は，直接光照射あるいはベンゾフェノンなどの光増感剤存在下の光照射でも容易に進行した[1)]。さらに置換基のついたγ-ブチロラクトンを得る目的のひとつとしてβ位にホウ素原子の置換したγ-ブチロラクトンの合成を期待して，β位にホウ素原子の置換したアクリル酸エチルのアルコール中での光化学反応を検討した。

一方，有機ホウ素化合物は，ホウ素原子上に空のp軌道を有しており，この空軌道が光化学反応においてどのような挙動を示すか興味のもたれる問題である。例えばトリベンジルボランは吸収スペクトルの研究から，芳香環からホウ素原子の空軌道に電子移動した分子内CT吸収の存在が報告されている[4)]。また，ビニルボラン類ではC^{13} NMRの研究[5)]あるいは紫外線吸収スペクトルの研究[6)]から，二重結合のπ電子のホウ素原子上への非局在化が報告されている。

* 合成化学工学科　有機合成化学講座
** 三菱瓦斯化学株式会社
*** 元合成化学工学科有機合成化学講座教授 (昭和51年11月23日没)

本研究は，ハイドロボレーション反応で比較的容易に得られる Ethyl 3-dicyclohexylboryl-acrylate (1) についてアルコール溶媒中での光化学反応を検討したところ，興味ある結果が見い出されたので報告する。

2. 実　　験

2.1 試　　薬

プロピオル酸エチルは，Wolf[7] の方法によりプロパルギルアルコールから合成したプロピオル酸をエステル化して得た[8]。出発原料 **1** はプロピオル酸エチルを −25°～−30°C の温度で3時間ジシクロヘキシルボランでハイドロボレーションして合成した。**1** の構造は，酢酸で分解してアクリル酸エチルが，アルカリ性過酸化水素で酸化分解して3-シクロヘキシルアクリル酸エチルが得られたことより確認した。3-シクロヘキシルアクリル酸エチルは，酸化分解によりホウ素原子に置換したシクロヘキシル基がアクリル酸エチルの β 位に転位し，さらに酸化分解されてできる3-シクロヘキシル-3-ヒドロキシプロピオン酸エチルが脱水して生成したものである。3-シクロヘキシルアクリル酸エチル (**6**) は，Wadsworth らの方法[9] によりシクロヘキサンアルデヒドとトリエチルホスホノアセートから合成した。

各種アルコールは，生石灰あるいは金属マグネシウムで乾燥後蒸留して得た。他の溶媒は，金属ナトリウムで乾燥後蒸留した。

2.2 分　　析

ガスクロマトグラフィーは日立 063 型，分取は Varian Autoprep 700 あるいは日本電子 JGC-20K 型を用いて行った。赤外線吸収スペクトルは日立 EPI-G 22 型，核磁気共鳴スペクトルは日立 R-22 型，マススペクトルは日立 RM 50-GC，紫外線吸収スペクトルは日立 124 型分光光度計を用いて測定した。生成物の定量は，内部標準法を用いてガスクロマトグラフィーで行った。

2.3 1の光化学反応

化合物 **1** を 250 mℓ のアルコール中，窒素あるいはアルゴン雰囲気下 500 W 高圧水銀灯で 45 時間光照射を行った。光源は石英製あるいはパイレックス製 500 W 高圧水銀灯および 15 W 低圧水銀灯を用いた。照射後，蒸留あるいはガスクロ分取で生成物を単離し，標品との比較あるいは各種スペクトルデータから構造を確認した。

メタノール中の光照射生成物を蒸留後ガスクロ分取すると，2-シクロヘキシル-1, 3, 2-ジオキサボロラン (**2a**)，3-シクロヘキシルプロピオン酸エチル (**3**) およびビシクロヘキシル (**4**) が得られた。生成物 **2a** の構造は Table 1 に示すスペクトルデータから確認した。生成物 **3** は，IR スペクトル (CCl_4) で 1735 cm^{-1} にエステルカルボニル基の吸収が，NMR スペクトル (CCl_4, δ) では 1.20 (*t*, 3H), 2.18 (*t*, 2H), 4.06 (*q*, 2H), 1.85～1.30 ppm (*m*, 11H, 2H) の吸収を示すことから構造を確認した。生成物 **4** は標品とあらゆる点で一致した。

エタノール中の光照射生成物から，2-シクロヘキシル-4, 5-ジメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン (**2b**; Table 1)，**3** および **4** が単離された。ジオキサボロラン **2b** には，シス-およびトランス-の異性体が含まれていた。

2-プロパノール中の光照射生成物から，2-シクロヘキシル-4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン (**2c**)，**3**，**4** および3-シクロヘキシル-4, 4-ジメチル-γ-ブチロラクトン (**5**) が単離された。**2c** は Table 1 に示すスペクトルデータおよび **2c** をアルカリ性過酸化水素で2時間酸化分解することによりシクロヘキサノールおよび 2, 3-ジメチル-2, 3-ブタンジオールが得られたことから，構造を確認した。ラクトン **5** は，IR スペクトル (CCl_4) で 1775, 1725 cm^{-1} にカルボニル基

Table 1. Spectral and analytical data of 2-cyclohexyl-1, 3, 2-dioxaborolanes (**2 a-d**)

Compd	R_1	R_2	NMR[a] (ppm)	IR[a] (cm^{-1})	MS (m/e)	Anal Found (Calcd), % C	H
2 a	H	H	1.0 (*m*, 1H) 1.3, 1.6 (*m*, 10H) 4.12 (*m*, 4H)	1385 1335 1025	154 (M^+) 124 97	62.54 (62.33)	9.76 (9.74)
2 b-t[b]	CH_3	H	1.22 (*d*, 6H) 0.95 (*m*, 1H) 1.45, 1.6 (*m*, 10H) 3.94, 3.86 (*m*, 2H)	1385 1335 1315 1080	182 (M^+) 167 110	65.78 (65.93)	10.52 (10.43)
2 b-c[c]	CH_3	H	1.14 (*d*, 6H) 1.0 (*m*, 1H) 1.8–1.7 (*m*, 10H) 4.39, 4.42 (*m*, 2H)	1390 1380 1315 1075	182 (M^+) 167 110	66.07 (65.93)	10.47 (10.43)
2 c	CH_3	CH_3	1.14 (*s*, 12H) 0.9 (*m*, 1H) 1.4 (*m*, 10H)	1380 1315 1150	210 (M^+) 195 124 83	68.79 (68.57)	11.04 (10.95)
2 d-t[b]	C_2H_5	H	0.94 (*t*, 6H) 1.10–1.90 (*m*, 15H) 3.77 (*m*, 2H)	1395 1380 1230	210 (M^+) 181 83	68.79 (68.57)	11.02 (10.95)
2 d-c[c]	C_2H_5	H	1.00 (*t*, 6H) 1.10–1.90 (*m*, 15H) 4.12 (*m*, 2H)	1385 1370 1230	210 (M^+) 181 83	68.20 (68.57)	10.77 (10.95)

a) Measured in CCl_4
b) *Trans* isomer
c) *Cis* isomer

の吸収が，NMR スペクトル (CCl_4, δ) で 1.47 (*s*, 3H), 1.27 (*s*, 3H), 1.95～1.55 (*m*, 11H), 2.55～2.20 ppm (*m*, 1H, 2H) の吸収があることから構造を確認した。さらに，**5** は 2-プロパノール中 3-シクロヘキシルアクリル酸エチルを γ 線照射あるいは光照射することによって生成する 3-シクロヘキシル-4, 4-ジメチル-γ-ブチロラクトンとも完全に一致した。

1-プロパノール中の光照射生成物から，シス- およびトランス-2-シクロヘキシル-4, 5-ジエチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン (**2 d**)，**3** および **4** が単離された。

2.4　6 の光化学反応

200 mℓ の 2-プロパノール中，6 mmol の **6** (0.03 M) を窒素雰囲気下 10 時間光照射すると，48% の転化率で **6** は反応し 4% の収率でラクトン **5** が生成した。

2.5　6 の放射線化学反応

6 mmol の **6** を 60 mℓ の 2-プロパノールに溶かし，数回脱気した後パイレックス管中に封入し ^{60}Co の線源 (線量，1.2×10^6 r/hr) から室温で 10 時間 γ 線照射した。**6** は 70% の転化率で反応し 38% の収率でラクトン **5** が得られた。

3. 結果と考察

3-ジシクロヘキシルボリルアクリル酸エチル (**1**) を各種アルコール中光照射すると相当する2-シクロヘキシル-1, 3, 2-ジオキサボロラン類 (**2 a–d**), 3-シクロヘキシルプロピオン酸エチル (**3**) およびビシクロヘキシル (**4**) が得られた。石英製 500 W 高圧水銀灯で 40 時間照射した時得られ

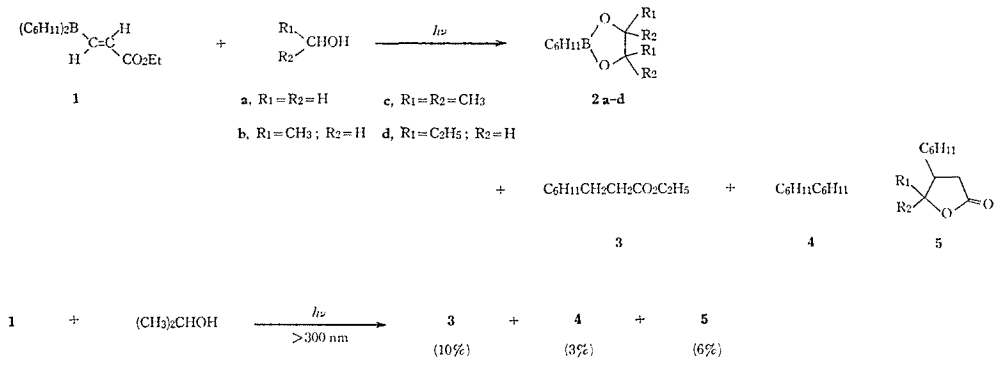


Table 2. Photochemical reaction of ethyl 3-dicyclohexylborylacrylate (**1**) with a 500 W high pressure mercury vapor lamp

Solvent	R_1	R_2	Yield[a] (%)		
			2	**3**	**4**
MeOH	H	H	10	10	3
EtOH	CH_3	H	28[b]	7	3
2-PrOH	CH_3	CH_3	65	10	3
1-PrOH	C_2H_5	H	36[b]	5	3
t-BuOH	——		—	10	trace
THF	——		—	10	〃
Benzene	——		—	13	〃

a) Based on **1** employed.
b) Total yield of *trans*- and *cis*-isomers.

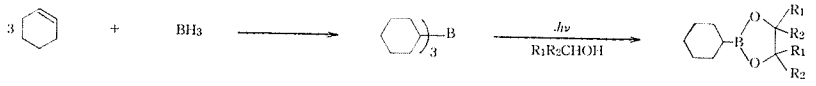
Table 3. Photochemical reaction of ethyl 3-dicyclohexylborylacrylate (**1**) with a 253.7 nm light

Solvent	R_1	R_2	Yield[a] (%)			
			2	**3**	**4**	**5**
MeOH	H	H	18	10	1	—
EtOH	CH_3	H	26[b]	6 (23)[c]	1	—
2-PrOH	CH_3	CH_3	50	10	3	8
THF	——		—	11 (25)[c]	trace	—
CH_3CN	——		—	6	〃	—

a) Based on **1** employed.
b) Total yield of *trans*- and *cis*-isomers.
c) Yield obtained after treatment of the irradiation mixture with acetic acid.

る **2**, **3**, **4** の収率を Table 2 に示した。一方，253.7 nm の波長の光を強く出す 15 W 低圧水銀灯で 45 時間光照射すると Table 3 に示す収率で **2**, **3**, **4** の生成物が得られた。2-プロパノールを用いた時はこの他 3-シクロヘキシル-4, 4-ジメチル-γ-ブチロラクトン (**5**) も得られた。またパイレックフィルターを用いて 300 nm 以下の光を除いて光照射を行うと **2** は全く得られず前頁に示す収率で **3**, **4**, **5** の生成物が得られた。

ホウ素化合物 **1** と単純なアルコールから，ホウ素原子を含む複素環化合物 1, 3, 2-ジオキサボロラン類が好収率で得られた反応は非常に興味深い。2-アルキル置換 1, 3, 2-ジオキサボロランの合成法は従来いくつか報告されているが，いずれも相当するジオールを用いてアルキルホウ酸をエステル化したり，エステル交換反応を行って合成する方法である。一方，著者らはオレフィンのハイドロボレーション反応で容易に得られるトリアルキルボランをアルコール中光照射することにより好収率でジオキサボロランが得られることを先に報告している[10]。例えば下式の反応は容易に進行する。本研究の光化学反応では，Table 2, 3 に示したように第一級，第二級のアルコール中では **2** が生成されているが，*t*-ブタノールあるいは他の溶媒中では **2** は生成されない。**2** の生成にはアルコールの α 位水素が必要であり中間にアルコールの二量体であるジオールが生成されていることを示唆している。暗所の反応ではもちろん **2** は生成されない。

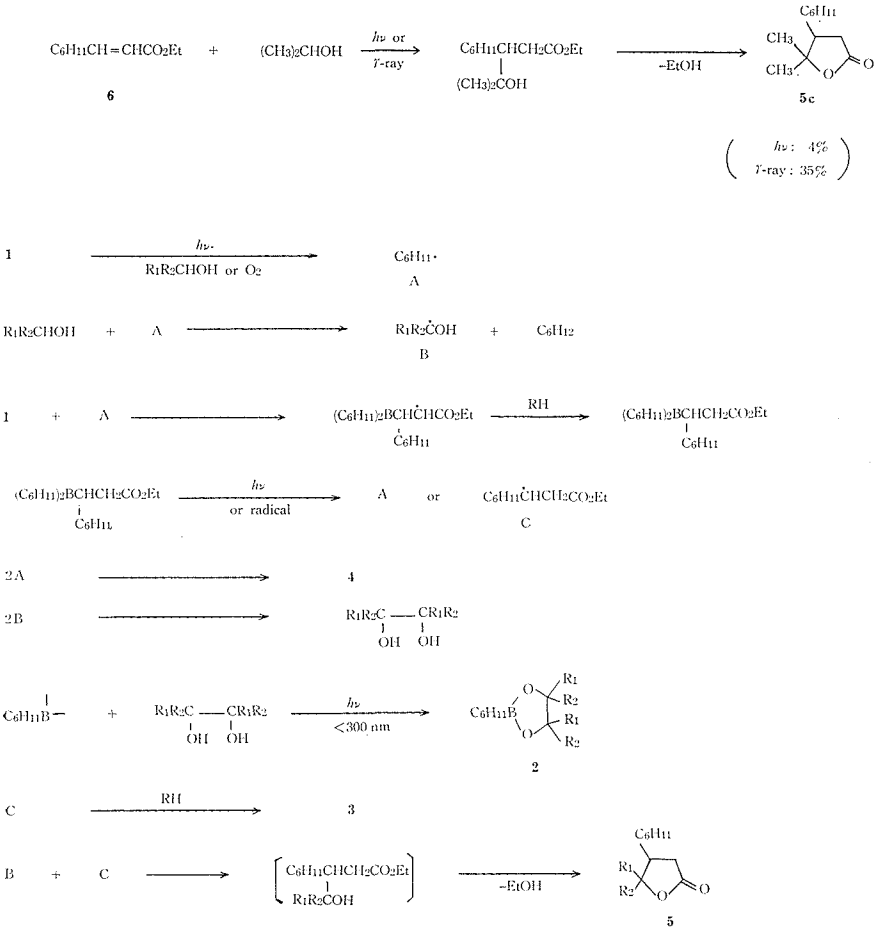


2

本研究の光化学反応は，ラジカル反応で進行していると思われるがこれは系内に DPPH やジエチルジチオカルバミン酸銅などのラジカル禁止剤を加えて光照射すると生成物の収率がかなり減少したことから示される。例えば，**1** とメタノールの反応では 18%，10% の収率で **2** および **3** が生成されたが (Table 3)，同条件下ジエチルジチオカルバミン酸銅を加えて光照射すると収率はそれぞれ 2% および 4% に低下した。同様に **1** と 2-プロパノールの反応で，DPPH の存在下光照射すると **2** の収率は 50% から 3% に減少した。

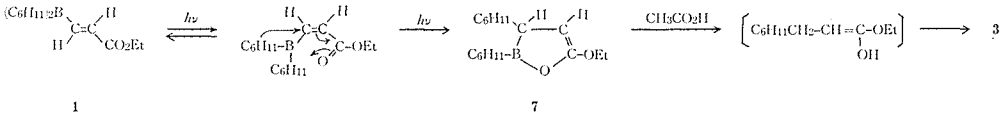
つぎに **2**～**5** の生成過程について考察する。本反応には非常に複雑な種々の過程が含まれていると予想されるが少くとも以下のような生成過程を考慮すべきであろう。まず，**1** が光照射下少量の酸素あるいは溶媒のアルコールとの相互作用により容易にシクロヘキシルラジカル (A) を生成する (式 i)。このラジカルによりアルコールの α 位水素が引抜かれ α-ヒドロキシアルキルラジカル (B) が生成されこれが二量化してジオールとなる (式 ii, vi)。シクロヘキシル基が 1 個ないし 2 個置換しているホウ素化合物が，300 nm 以下の光の影響によりジオールと反応して生成物 **2** を与える (式 vii)。この反応過程に関しトリシクロヘキシルボランを 2, 3-ジメチル-2, 3-ブタンジオール存在下 *n*-ヘキサン中 24 時間光照射すると 73% の収率で **2c** が得られることを別個に確認している。生成物 **3** は式 iii, iv, viii の過程を経て生成されるものと思われる。ラジカル B, C のカップリングで生成する γ-ヒドロキシエステルは容易に環化してラクトン **5** を与える (式 ix)。ラクトン **5** は 3-シクロヘキシルアクリル酸エチル (**6**) を 2-プロパノール中光照射あるいは γ 線照射した時にも得られる。この反応においてもエタノールの脱離によるラクトン化は容易に進行した。ラジカル B の関与する生成物 **2** および **5** の生成は，B ラジカルの安定性により大きく影響され，最も安定なジメチルカルビニルラジカルをつくる 2-プロパノールの場合に最大の収率を与えた。

ホウ素化合物 **1** の窒素雰囲気下での UV 吸収スペクトルは，*n*-ヘキサン中では 215 nm (ε 4,800)



に，メタノール中では 222 nm (ε 5,000) に π–π^* 遷移と思われる吸収帯があらわれている。通常のトリアルキルボラン，例えば窒素下蒸留して得たトリオクチルボランの UV スペクトルは，*n*-ヘキサン中で 216 nm (ε 13) に，エタノール中では 209 nm (ε 11) に小さな吸収帯があらわれているのみである。一方，アクリル酸エチル，クロトン酸エチルはイソオクタン中 192 nm (ε 14,200) および 202 nm (ε 15,600) に π–π^* 吸収をもつことが知られている[11]。結局，**1** は α, β-不飽和エステルにくらべて長波長側に π–π^* 吸収をもつことになり，β 位に置換しているホウ素原子の空軌道が非局在化に強く寄与していることを示している。通常のトリアルキルボランはヘテロ原子を含まない溶媒，例えば *n*-ヘキサン中では 10 時間光照射してもなんらの反応も起さずボランが回収されるが，アルコール溶媒中では容易に反応することが知られている[10]。一方，**1** は 220 nm 付近に比較的大きな吸収をもつため **1** の直接光励起が可能となり分子内あるいは分子間反応で式 i に示すようにラジカルを発生する。もちろん，光照射下アルコール等の溶媒との相互作用からラジカルを発生する過程も否定できない。パイレックスフィルターを用いた光源では **1** を直接励起することは困難であるが，系内にある少量の酸素と光の影響で，ラジカルを発生することが考えられる。しかしながら，パイレックスフィルターを用いると **2** が生成されなかったことからホウ素化合物とジオールの反応 (式 vii) には，300 nm 以下の波長の光が必要であることが明らかとなった。**1** が直接励起されて起る興味ある反応としては下式に示すような転位反応が考えられる。**1** の n–π^* 遷移は π–π^* 遷移の大きな吸収帯にかくれていると思われるが，**1** の n–π^* 励起あるい

は π-π^* 励起状態から *cis*⟷*trans* の異性化が起り，*cis*-**1** から励起カルボニルがホウ素原子を攻撃してシクロヘキシル基の転移が起り環状化合物 **7** が生成される。Table 3 に示したように，エタノールあるいは THF 中の光照射生成物を直接ガスクロマトグラフで分析すると **3** の収率は 6% および 11% であったが光照射生成物を酢酸でプロトノリシスした後分析すると収率はそれぞれ 23% および 25% に増加した。このことは生成物中に **7** のような環状ホウ素化合物が含まれていることを示唆している。なお，光励起したホウ素化合物が分子内でアルキル基を転移して起す反応は Zweifel[12] らによって一例のみ報告されている。



1　　7

4. 結　　論

3-ジシクロヘキシルボリルアクリル酸エチル (**1**) のアルコール中での光化学反応を検討した。当初期待した β 位にホウ素原子の置換した γ-ブチロラクトンは得られなかったが，4, 5 位にアルキル基の置換した 2-シクロヘキシル-1, 3, 2-ジオキサボロラン (**2 a–d**), 3-シクロヘキシルプロピオン酸エチル (**3**), ビシクロヘキシル (**4**) および 4-アルキル置換-3-シクロヘキシル-γ-ブチロラクトン (**5**) が得られた。高圧水銀灯および低圧水銀灯 (253 nm) で照射した時はほぼ同様の結果が得られたが，300 nm 以上の光を照射した時には **2 a–d** は全く生成されなかった。本反応には複雑な反応過程が含まれていると思われるが，少くとも (1) 複雑な構造をもつホウ素化合物でもアルコールとの光反応でジオキサボロランを生成する，(2) **1** のようなホウ素化合物からも容易にラジカルが発生する，(3) 主にラジカル連鎖機構で反応が進行する，(4) 光励起した **1** からカルボニル基がホウ素の空軌道を攻撃してアルキル基が転位する興味ある反応も起っている，ことなどが明らかとなった。

文　　献

1) Tokuda, M., Yokoyama, Y., Taguchi, T., Suzuki, A. and Itoh, M.: J. Org. Chem., **37** (1972), p. 1859.
2) Itoh, M., Taguchi, T., Chung, V. V., Tokuda, M. and Suzuki, A.: J. Org. Chem., **37** (1972), p. 2357.
3) Tokuda, M., Chung, V. V., Suzuki, A. and Itoh, M.: Chemistry Lett., (1972), p. 405.
4) Ramsey, B. G. and Das, N. K.: J. Amer. Chem. Soc., **94** (1972), p. 4227.
5) Hall, J. W., Odom, J. D. and Ellis, P. D.: J. Amer. Chem. Soc., **97** (1975), p. 4527.
6) Good, C. D. and Ritter, D. M.: J. Amer. Chem. Soc., **84** (1962), p. 1162.
7) Wolf, V.: Ber., **86** (1953), p. 735.
8) Perkin, W. H. Jr. and Simonsen, J. L.: J. Chem. Soc., (1907), p. 816.
9) Wadsworth, W. S., Jr. and Emmons, W. D.: Organic Syntheses, Coll. Vol. 5, (1973), p. 547, John Wiley and Sons.
10) Tokuda, M., Chung, V. V., Inagaki, K. and Itoh, M.: J. C. S. Chem. Commun., (1977), p. 690.
11) a) Closson, W. D., Brady, S. F.: Kosower, E. M. and Huang, P-K C.: J. Org. Chem., **28** (1963), p. 1161.
    b) Closson, W. D., Brady, S. F. and Orenski, P.: J., *ibid.*, **30** (1965), p. 4026.
12) Clark, G. M., Hancock, K. G. and Zweifel, G.: J. Amer. Chem. Soc., **93** (1971), p. 1308.