

デヒドと無水酢酸との反応率が定量的でない事も関係していると考えられるが明らかにできなかった。

4 結 論

以上より、アセトアルデヒドと無水酢酸とより塩化パラジウムを触媒とする酢酸ビニルの新合成反応は、アセトアルデヒド-塩化

パラジウム錯体の生成を経て進行していると考えられる。しかしチタン酸エステルとアセトアルデヒドとの反応より生成するチタン酸のビニルアルコールエステルにみられる型の配位が Pd-アセトアルデヒドの間に行っているかどうかは事実確認できなかった。

ハイドロボレーションを利用したヘキサジエン類から 1,4-ヘキサジエンへの異性化反応

(昭和 45 年 12 月 28 日 受理)

鈴木 章・秋原 博・伊藤 光臣*1

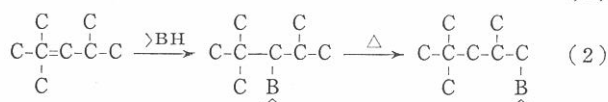
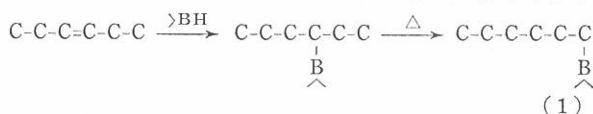
ハイドロボレーションを利用して種々の *n*-ヘキサジエン類を 1,4-ヘキサジエンへ異性化することを目的としてヘキサジエン類をジボランでハイドロボレーションして得られるオルガノボランとエチレンとの交換反応について検討した。

各種の *n*-ヘキサジエンから得られたオルガノボランは 170°C で加熱すると異性化が起こり、平衡時にはヘキサジエン骨格の 1,5-位にホウ素原子をもつものが約 80% の割合で存在することが明らかになった。この種のオルガノボランと 9 倍量のエチレンとを反応温度 170°C、反応時間 4 時間の条件下でオートクレーブ中で反応させたところ、70% 前後の転化率でヘキサジエンが得られ、そのうち 1,4-*trans*-ヘキサジエンの組成比は 90% 以上であった。

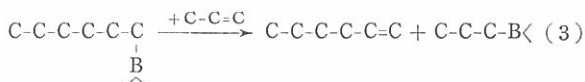
1 緒 言

オルガノボランがオレフィンのハイドロボレーションによって容易に得られるようになってから、オルガノボランを利用する新しい有機合成について多くの研究が報告されるようになった¹⁾。

オルガノボランのもつ興味ある性質の一つとしてオルガノボランのホウ素原子は比較的温和な条件下で加熱により異性化して、末端炭素に移動することを挙げることができる。この場合分子骨格に転位反応等の変化を与えることはない ((1), (2) 式)²⁾。

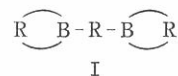


さらに例えば (1) 式のようにして得られた末端炭素についてホウ素原子をもつオルガノボランに他のオレフィンを反応させると交換反応 (3) 式が起こる³⁾。したがってハイドロボレーション、異性化 (1) 式および交換反応 (3) 式を組み合わせる事に



より熱力学的に安定な内部オレフィンを不安定な α -オレフィンに異性化することが可能になる。著者らもこの原理を利用して先に 2-ペンテンの 1-ペンテンへの異性化反応について報告した⁴⁾。

一方、ジエン類のハイドロボレーションについても多くの研究があるがジエンとボラン (BH₃) を 3:2 の割合で反応させると 1,3-ブタジエン^{5,6)}、イソプレン⁷⁾、1,3-ペンタジエン^{7,8)}、1,5-ヘキサジエン⁸⁾ 等からいずれも蒸留可能な亜鉛型オルガノボラン (1) が得られるとの報告がある。最近 Brown 等⁹⁾はブタジエン

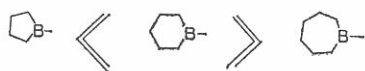


から得られるオルガノボランについて先の報告^{5,6)}と異なる結果を報告しているが、他のジエン類から得られるオルガノボランの亜鉛型構造を否定する報告はなく、むしろ著者らが先にメチルビニルケトンとジエンから得られるオルガノボランとの反応で ω -ヒドロキシケトンを得る反応についての実験結果¹⁰⁾は亜鉛型構造を支持する。さらに Saegerbarth⁹⁾によるとボラシクロアルカン環の安定性は次のように報告されている。したがって種々のヘキサジエン類をジボランでハイドロボレーション後 ((4) 式)、加熱

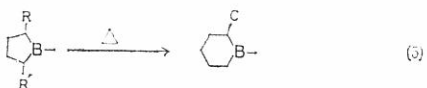
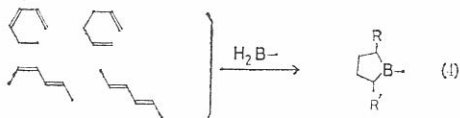
*1 Akira SUZUKI, Hiroshi AKIHARA, Mitsuomi ITOH 北海道大学工学部合成化学科：札幌市北 12 条西 8 丁目。

- 1) 総説として (a) H. C. Brown, *Accounts. Chem. Res.*, **2**, 65 (1969); (b) 鈴木 章, 大塚齋之助編, “金属錯体による新しい合成反応”, (化学の領域, 増刊 89 号), p. 213 ~ 233, 南江堂 (1970); (c) 鈴木 章, 有機合成化学, **28**, 288 (1970).
- 2) H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1504 (1960); **88**, 1433 (1966); **89**, 561 (1967).
- 3) (a) H. C. Brown, B. C. Subba Rao, *J. Org. Chem.*, **22**, 1136 (1957); (b) R. Köster, *Ann.*, **618**, 31 (1958); (c) H. C. Brown, M. V. Bhatt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2074 (1960); **88**, 1440 (1966); (d) H. C. Brown, M. V. Bhatt, T. Munakata, G. Zweifel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 567 (1967).

- 4) 伊藤光臣, 荒瀬 晃, 鈴木敬一, 鈴木 章, 工化, **71**, 1653 (1968).
- 5) R. Köster, *Angew. Chem.*, **71**, 520 (1959).
- 6) B. M. Mikhailov, A. Ya. Bezmenov, L. S. Vasilév, V. G. Kiselev, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, **155**, 141 (1964).
- 7) A. Ya. Bezmenov, L. S. Vasilév, B. M. Mikhailov, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Ser. Khim.*, 2111 (1965).
- 8) K. A. Saegerbarth, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2081 (1960).
- 9) H. C. Brown, E. Negishi, S. K. Gupta, *ibid.*, **92**, 2460 (1970).
- 10) A. Suzuki, S. Nozawa, M. Itoh, H. C. Brown, E. Negishi, S. K. Gupta, *Chem. Commun.*, 1009 (1969).



異性化して安定な六員環状亜鉛型オルガノボランとし ((5)式), さらに他のオフインを用いて交換反応を行なうと (6)式に示されるようにすべて 1,4-ヘキサジエンにすることが期待される。



Saegerbarth⁸⁾による亜鉛型オルガノボランの熱異性化の研究ではその実験例が少なく, またジエン類から得られるオルガノボランのオレフィンによる交換反応は今までにまったく報告例がない。さらに 1,4-ヘキサジエンは反応性の異なる二つの二重結合をもつ, もっとも簡単な非共役ジエンで最近オレフィン系合成ゴム EPDM の第3成分として用いられる¹¹⁾と共に, 共重合用および有機合成中間原料として注目されている。著者らは以上の点を考慮し各種ヘキサジエンの 1,4-ヘキサジエンへの異性化反応について検討し興味ある結果を得たので報告する。

2 実験結果および考察

2.1 ヘキサジエン類のジボランによるハイドロボレーション ((4)式の反応) および加熱異性化反応 ((5)式の反応)

ヘキサジエンをテトラヒドロフランに溶かした溶液にジボランのテトラヒドロフラン溶液 (ジエン:ボランの比 3:2) を外部法¹²⁾で滴下させ, 室温で2時間反応させた。その反応混合物を窒素雰囲気下にてオートクレーブ内に移し, 170°C⁴⁾で加熱異性化し経時変化を検討した。非共役ジエンの場合として 1,5-ヘキサジエンの場合を表1に, また共役ジエンの場合として *trans*-2, *trans*-4 ヘキサジエンを例として表2に示す。これらの表からも明らかなように異性化は6時間で平衡に達することが明らかとなった。各ヘキサジエンの場合の6時間後の平衡値を表3に示す。なお生成物の定量は常法¹²⁾に従ってアルカリ性過酸化水酸化し

表1 1,5-ヘキサジエンから得られるオルガノボランの熱異性化反応の経時変化 (異性化温度 170°C)

反応時間 (hr)	C-B結合の分布比率 (%)			アルコール全収率 ^{a)} (%)
	2,5-	1,5-	1,6-	
0	16.3	22.9	60.8	100
1	5.4	55.2	39.3	100
2	5.2	80.2	14.6	98.3
6	3.7	86.8	9.5	99.6
12	5.9	85.6	8.5	95.1

a) アルコール全収率はハイドロボレーションで得られる亜鉛型オルガノボランを基準とした。

11) D. L. Christman, G. I. Keim, *Macromolecules*, 1, 358 (1968).

12) G. Zweifel, H. C. Brown, *Organic Reactions*, 13, 1 (1963).

表2 *trans*-2, *trans*-4-ヘキサジエンから得られるオルガノボランの熱異性化反応の経時変化 (異性化温度 170°C)

反応時間 (hr)	C-B結合の分布比率 (%)				アルコール全収率 ^{a)} (%)
	2,4-	2,5-	1,5-	1,6-	
0	28.4	71.6	0	0	100
1	コン跡	24.7	75.3	コン跡	100
2	1.1	1.9	85.2	11.2	99.2
6	コン跡	3.0	88.7	8.3	98.9
12	0.6	5.0	86.2	8.2	90.0

a) アルコール全収率はハイドロボレーションで得られる亜鉛型オルガノボランを基準とした。

表3 各種ヘキサジエンから得られるオルガノボランの平衡時における C-B 結合の分布比率

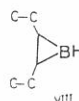
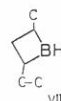
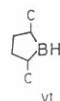
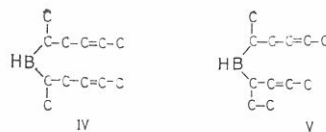
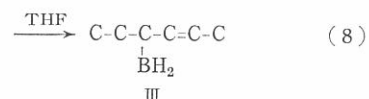
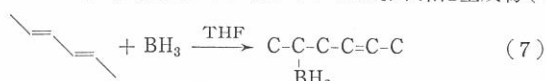
ヘキサジエン	反応時間 (hr)	C-B結合の分布比率 (%)			アルコール全収率 (%)
		2,5-	1,5-	1,6-	
1,5-	6	3.7	86.8	9.5	99.6
1,3-(<i>cis</i> + <i>trans</i>)	6	コン跡	88.8	11.2	96.3
<i>cis</i> -2, <i>trans</i> -4-	6	9.8	84.3	5.9	98.2
<i>trans</i> -2, <i>trans</i> -4	6	3.0	88.7	8.3	98.9

a) アルコール全収率はハイドロボレーションで得られる亜鉛型オルガノボランを基準とした。

て得られるジオール体の分析により決定した。

この結果, いずれのヘキサジエンを用いても平衡時には C₁ および C₆ に付加した結合が 88% 前後を占めることが判明した。この事実は先に Saegerbarth⁸⁾が指摘したようにヘキサジエン類をハイドロボレーションして得られる亜鉛型オルガノボランは, 加熱により六員環状オルガノボランに異性化すると考えられる (5)式)。これだけの実験結果から反応機構を論ずる事はむずかしいが現在得られた結果およびこれまでに明らかになっている結果から, この反応は次のようにして進行すると推定される。

共役ジエンの例として *trans*-2, *trans*-4 ヘキサジエンについて説明すると, まずボラン (BH₃) とジエンとの反応は炭素位 2 と 3 で起こるのであろう (式 (7), (8))¹³⁾。孤立した二重結合は共役二重結合よりもハイドロボレーションを受け易いことが報告されている¹³⁾から, 中間体 II および III はただちに第 2 のハイドロボレーションを受けて消失するであろう。しかしその反応生成物は Mikhailov⁶⁾が提唱している IV や V ではなく環化生成物 (VI)



13) G. Zweifel, K. Nagase, H. C. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 183 (1962).