

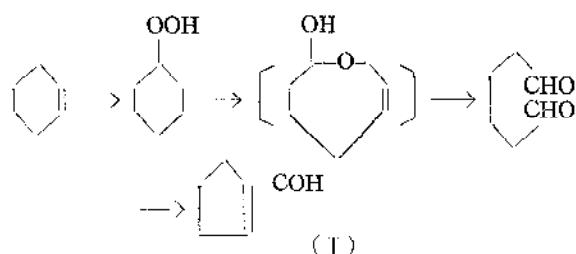
最近の酸化の進歩

大阪大学工学部 大 平 爰 信

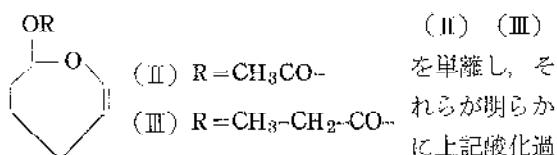
石油化学の進展にあづかつた酸化の大きな役割について述べるまでもない。本報においては、特に最近だされた酸化に関する二大成書^{1), 2)}以後の酸化の進歩をとりあげ、それと酸化工業との結びつきはともかく、基礎的な面に注目し、広く、重点的に展望することによって、最近の酸化の動きを紹介することにする。

1. 自動酸化

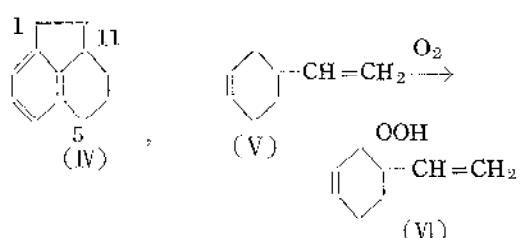
環状オレフィンの酸化、たとえば、シクロヘキセンの酸化は下のように進むものとされてきたが、³⁾



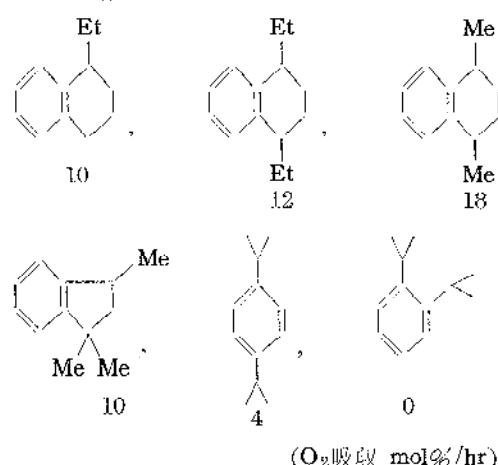
中間体(I)の生成は確かめられなかつた。最近 H. Shine⁴⁾は、シクロヘキセンの酸化を無水酢酸および無水ブロピオン酸中でおこない、それからパーエステル



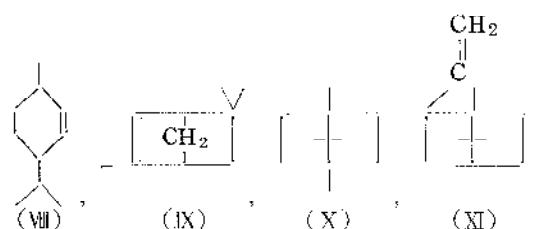
分子構造と自動酸化の難易性に関する一般通則として、飽和炭化水素において、第三級>第二級>第一級炭素の順に酸化されやすく、二重結合の α 位が酸化をうけやすいとされている。テトラナフテン(IV)の自動酸化において、その炭素に関する被酸化性は、11>5>1の順になり、また4-ビニル-シクロヘキセン(V)においては、ただ一つのハイドロパーオキサイド(VI)が生成し、いずれも一般通則を支持するものである。



一連のアルキル・テトラリンの酸化においては、相当するアルキルベンゼンよりもはるかに反応速度が大きかった。これは、テトラリン誘導体において、 α 位の炭素がかなり強く固定されているために、エントロピー因子が低下し、生成されたラジカルが共鳴安定化しやすく、他の基による立体障害が少なくなるためにラジカル攻撃をうけやすくなることによるもので、それはC-H結合の解離エネルギーの計算からも説明された。⁵⁾ なおジェチルおよびジメチルテトラリンの酸化から、それぞれのシス、トランス-立体異性の2つのジハイドロ-オキサイドが単離された。

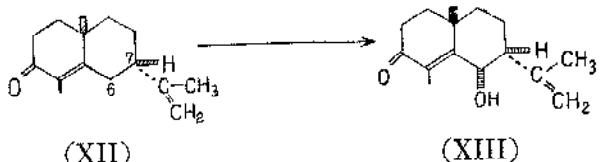


また、一連のテルペン類のマンガン-ステアレートを触媒とする酸素酸化の研究において、 Δ_2 -P-メンテン(VII)および α -フェンレン(IX)は容易に酸化されるが、ボルニレン(X)およびカンフェン(XI)は全く酸化されなかつた。これは、(X)(XI)のallylic systemが(VII)(IX)のそれに比し、はるかに強いrigidityをもつているためである。⁶⁾



また $(+)$ -epi- α -シベロン(XII)のアルカリ性での酸化において、ハイドロキシル化がおこり 6 -ハイドロキシケトン(XIII)がえられる。¹⁰⁾ (XIII)の立体構造

は、 8α -テストロンと同様に、 7α の大きい置換基のために、chair型からboat型に変形化されているので、ハイドロキシル基は立体障害の一番少ない 6β に入り、(X-III)が生成される。

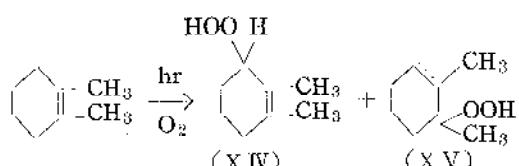


2. 光酸化

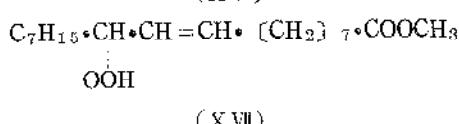
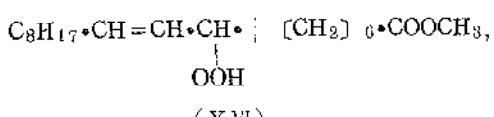
紫外線照射下の酸素酸化によるハイドロパーオキサイドの合成はよく知られているところであるが、アルキルベンゼンの光酸化は主に H. Heck⁽¹⁾によってなされ、P—キシレン、エチルベンゼン、キュメン、インダンなどの

ドロパーオキサイドがそれぞれの炭化水素から合成された。

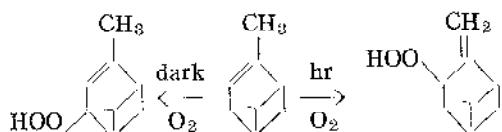
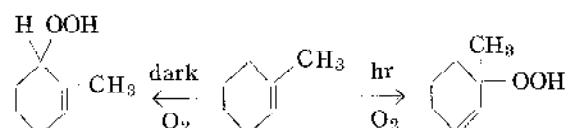
シクロヘキセンの光酸化においては、唯一の過酸化物として⁽¹²⁾2-ハイドロパーオキシシクロヘキセン-1がえられるが、⁽¹³⁾1, 2-ジメチルーシクロヘキセンからは(XIV), (XV) の2つのハイドロパーオキサイドが単離される。



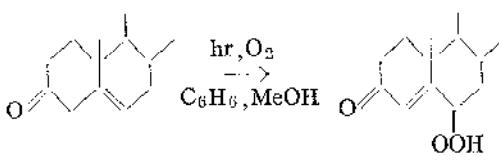
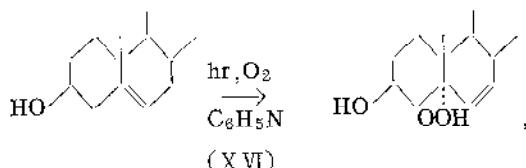
2つの過酸化物の生成は、オレイン酸メチルエステル¹⁴⁾の光酸化において、(XVI), (XVII)の2つのハイドロペー-オキサイドの生成と同様に、アリル共鳴によるラジカルの安定化からみて容易に理解される。



自動酸化における光の効果は、その誘導効果によるものだが、光の有無によって全く反応経路を異にする場合がみとめられている。¹⁵⁾ 1-メチルシクロヘキセン、¹⁶⁾ α -ピネンの場合がその例である。

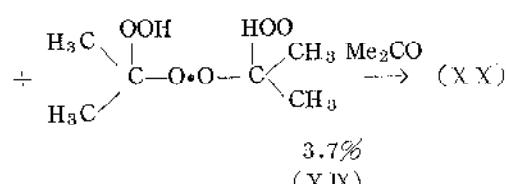
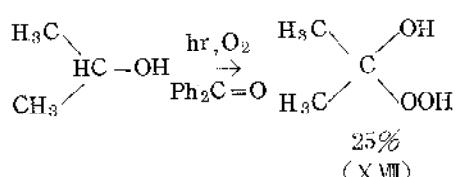


また、光酸化の特殊な例が O. Schenck¹⁶⁾ によつてみいだされた、コレステリンのピリジン中での光酸化から、
 $5-\alpha$ -ハイドロパー-オキサイド (XVI) がえられるのに反し、コレステロールの中性溶媒中での光酸化からは
 $6-\beta$ -ハイドロパー-オキサイド (XVII) がえられた。



光酸化はより全く新らしいアルキリデン・ハイドロパーオキサイドの合成がなされた。A. Rieche¹⁷⁾は、アセトンと過酸化水素からハイドロパー-オキシ-ジメチル-カルビノール(XVII)の合成を試みたが、2, 2'-ジハイドロキン-ジイソプロピル-パー-オキサイドがえられたのみであつた。

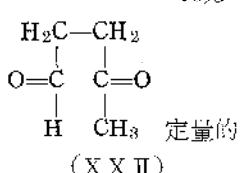
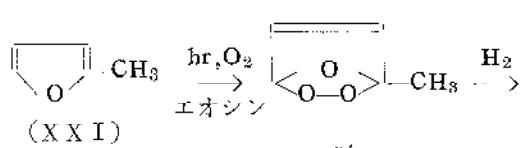
O. Schenck¹⁸⁾ は、ベンゾフェノン共存下にインプロパノールを光酸化し、(XVII) および 2, 2'-ジハイドロペー^{オキシ}-ジイソプロピルーパー^{オキサイド}(XIX) をえた。 (XIX) にアセトンを加えると定量的にアセト^ン・パー^{オキサイド}の三量体 (XX) があたえられる。



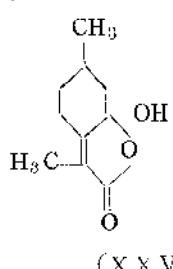
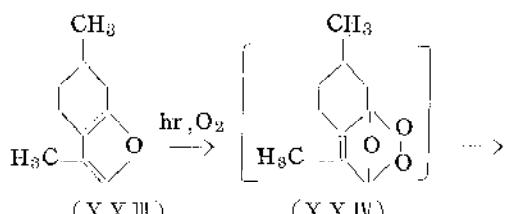
ブタノール、ペンタノールからも同様にして安定なアルキリデン・バーオキサイドが合成される。

フラン誘導体の光酸化は、増感剤の共存下にオゾナイド様の過酸化物をあたえ、その過酸化物を還元すると有機合成上重要な L. 4-ジケトンがえられる。2-メチル-フラン(XXI) からレブリンアルデヒド(XXII)

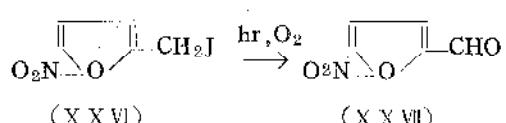
の合成がこの例である。²⁶⁾



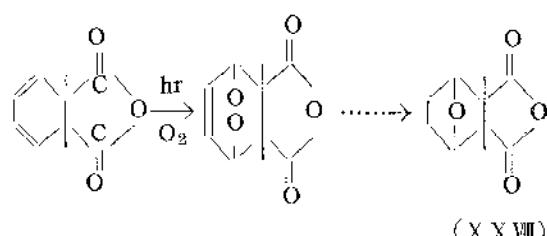
テトラサイクロンの光酸化の場合のように、過酸化物が安定にえられず、分解物が単離されることもある。メントフラン (XXIII) の光酸化でも過酸化物 (XXIV) がえられず、(XXV) の異性体の偽- α -酸 (XXV) がえられた。²⁷⁾



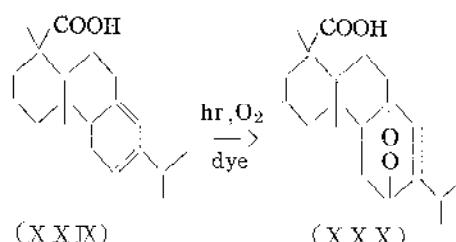
しかし、フラン環に活性な置換基のある 2-ヨードメチル-5-ニトローフラン (XXVI) の光酸化では、過酸化物が生成されずに、5-ニトローフルフラール (XXVII) が生成する。²⁸⁾



1. 3-シクロヘキジエン構造を有する化合物の光酸化において、 O_2 の 1,4-附加がおこり容易に環内過酸化物が生成するが、この環内過酸化物の合成に光酸化が唯一の方法で、カンタリジン (XXVIII) の合成に光酸化が採用されたことは記憶に新しいところである。²⁹⁾

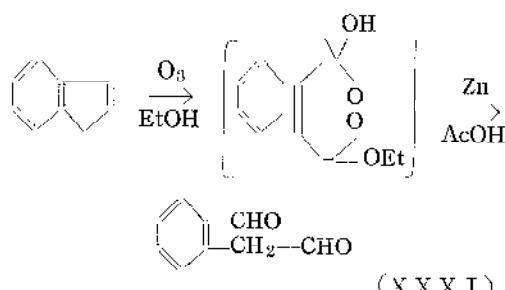


最近、R. Moore²⁶⁾ によつてジテルペンのレボピマル酸 (XXIX) の光酸化による過酸化物 (XXX) 生成および増成剤の影響が研究され、その分子内に 0-キノイド構造を有する染料が有効であることが知られた。また、L. 2, 3-トリフェニル-1-ソインドールの光酸化からも、新らしい環内過酸化物がえられた。²⁷⁾

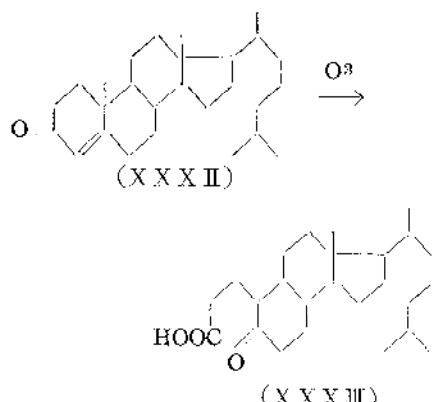


3. オゾン酸化

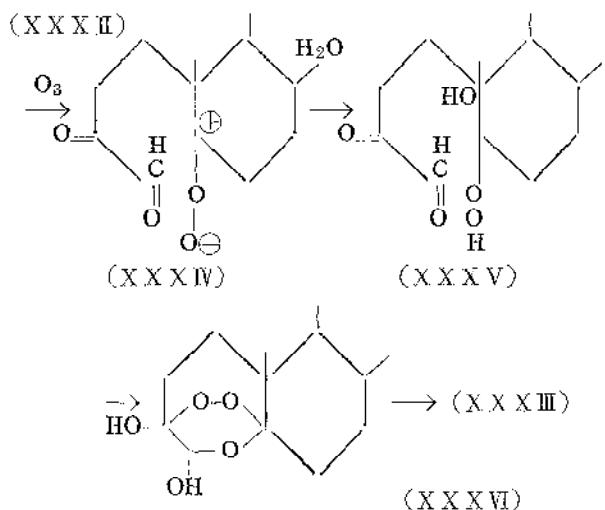
ネゾン酸化に関する総報以後の問題にふれると、従来はオゾン化の溶剤として不活性なものが用いられて來るが、最近メタノールや第3級ブタノールなどが使用されるようになり、一例として、インデンのオゾン化においてエタノールが用いられ、他の合成法では合成できないホモフタルアルデヒド (XXXI) が定量的にえられた。²⁸⁾



最近、とみに関心をよんできた不飽和炭化水素のオゾナイドの異常分解は、3-ビニールおよび3-エチル-3-シクロヘキセンのオゾン化においてみられ、コレステン (XXXII)³⁰⁾ の場合にもみられた。そして (XXXII) からは、炭素数の 1 つ少ない seco-nor-ケト酸 (XXXIII) がえられた。^{31), 32)}



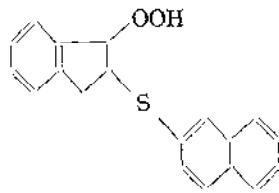
オゾン化によつて生成された両性イオン (XXXIV)³³⁾ への水和により、ハイドロオキシーハイドロパーーオキサイド (XXXV) ができ、(XXXV) が環化して半ケタルアセタルのオゾナイド (XXXVI) ができ、これが分解して (XXXIII) となる。



4. ハイドロパーーオキサイド

第3級や第2級のアルキルおよびアラルキル塩化物を高濃度の過酸化水素で処理すると、高収率でそれぞれのハイドロパーーオキサイドが合成されるが、第1級のアルキルおよびアラルキル塩化物からは全く低収率でしかハイドロパーーオキサイドがえられなかつた。R. Hüttelは、本反応がSn 1であるところから、電子をおしだす置換基をP一位につけ、R—X—R⁽¹⁾+X⁽¹⁾の解離³⁴⁾を促進し、ハイドロパーーオキサイドの収量をあげるとともに、硫酸触媒の代りに、SnCl₄、HgAc₂、HgCl₂、HgSO₄などの触媒を添加して、いちじるしく収量をあげることに成功した。なお、本反応において、最も有効な触媒はHgAc₂であった。

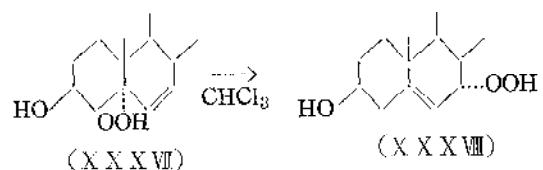
最近、硫黄を含む新らしいハイドロパーーオキサイドがA. Oswald³⁵⁾によつて合成された。メルカプタンとオレフィンの酸化によるハイドロキシエチルースルフォキサイドの合成の途中に、ハイドロパーーオキサイドが生成するといわれてきたが、Oswaldは、芳香族メルカプタン（ベンゼンチオール、P—トルエンチオール、2-ナフタリenchioールなど）と反応性にとむオレフィン（ステレン、α—メチルースチレン、インデンなど）の炭化水素溶液を0°Cで空気酸化して、ハイドロパーーオキサイドをえた。



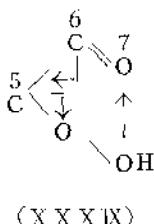
なお、この型のハイドロパーーオキサイドは、室温に放置すると、ハイドロキシエチルースルフォキサイドに転位する。

アルコールより酸性触媒下の過酸化水素によるハイドロパーーオキサイドの合成は最も普遍的なものの1つであるが、そのメカニズムに対しては、Sn 1, Sn 2, SnI^{39,40)}の各メカニズムが提出してきた。A. Daviesは、このハイドロパーーオキシル化のメカニズムをさらに明らかにするために、光学活性なアルコールのハイドロパーーオキシル化をおこなつた。その結果、フェニル・メチル・カルビノール、フェニル・エチル・カルビノールのハイドロパーーオキシル化では、反転とラセミ化がみられるところから、この場合の反応はSn 1とSn 2の競争反応だとし、フェニル・プロピル・カルビノール、β-ナフチル・メチル・カルビノール、メチル・エチル・ベンジルアルコールの場合には、立体保持がみられるためSnI⁴¹⁾反応とし、α-テトラロールの場合にはラセミ化がみられるためSn 1反応とした。

最近、α, β-不飽和ハイドロパーーオキサイドのアリール転位の例が、B. Lythgoe⁴²⁾によつてはじめてみいだされた。5-α-ハイドロパーーオキシコレステロール (XXXVII) をクロロホルム中に、室温下、24時間放置すると、ハイドロパーーオキシル基のアリール転位がおこり7-α-ハイドロパーーオキシコレステロール (XXXVIII) になる。

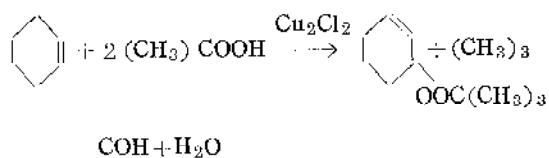


そして、その転位においてα-configurationが完全に保持されていることから、このメカニズムとして次のような環状五員環遷移状態 (XXXIX) を含む分子内転位が提示された。

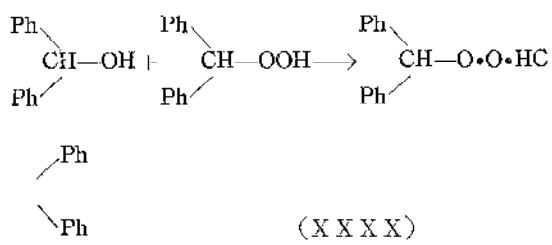


5. パーオキサイド

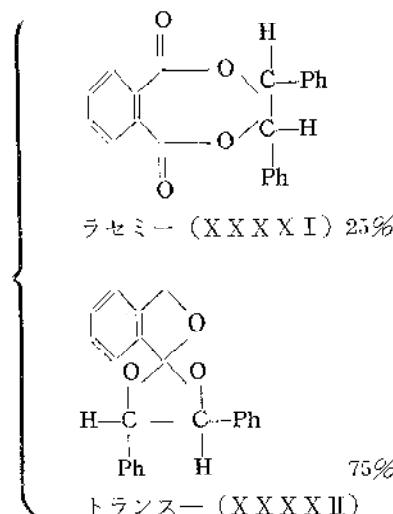
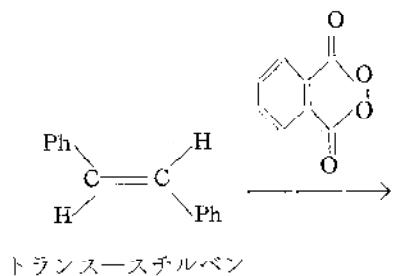
新らしい非対称パーオキサイドの合成法が、M.Kharasch⁴³⁾によつて提出された。それは、ハイドロパーオキサイドを銅、コバルト、マンガンの塩類で分解し、生成されるパーオキシル基を有機化合物に導入することによるものである。ハイドロパーオキサイド、キュミルハイドロパーオキサイドが選ばれ、シクロヘキセン、キュメン、 α -メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、ジメチルアニリン、キレン、ジオキサンに対して、それらの分解反応が試みられ、いずれの反応からも極めて好収量で非対称パーオキサイドが合成された。



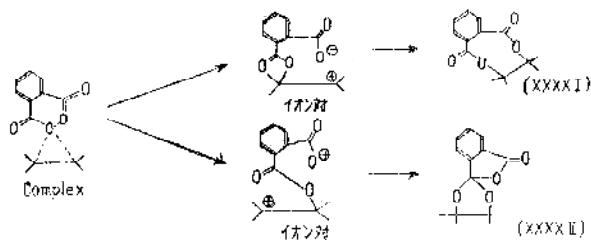
パーオキサイドの合成は、次々と改良法が提出され、体系化づけられようとしているが、その改良法の一つとして、ビス-ジフェニル・メチル・パーオキサイド (XXX X)⁴⁴⁾⁴⁵⁾ の合成がある。従来の方法では、収量が低くその上副生するビス-ジフェニル・メチル・エーテルの完全除去が困難のため純度がいちじるしく悪かったが、P-トルオールースルホン酸を触媒とする酢酸中でのジフェニルメタノールとジフェニル・メチル・パーオキサイド⁴⁶⁾の縮合反応から純パーオキサイドが好収量でえられた。



K.Russel⁴⁷⁾によつて合成されたフタロイル・パーオキサイドは、環状ジアチル・パーオキサイドとして唯一のものであるが、これは非環状パーオキサイドとは非常に異り、例えば、シスーおよびトランスクスチルベンに対する附加反応において顕著な立体特異性を示す。

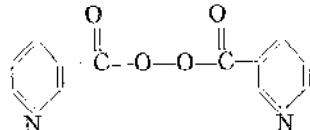
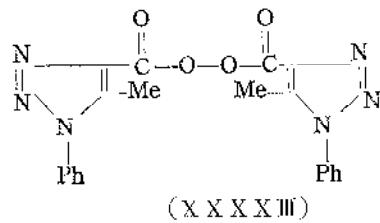


一方、シスースチルベンとの反応において、メゾー (XXXX I)⁴⁸⁾ を60%，シスー (XXXX II)⁴⁹⁾ を40%生成する。そして、詳細な動力学的研究などから、(XXXX I), (XXXX II) 生成のメカニズムは下のように示された。



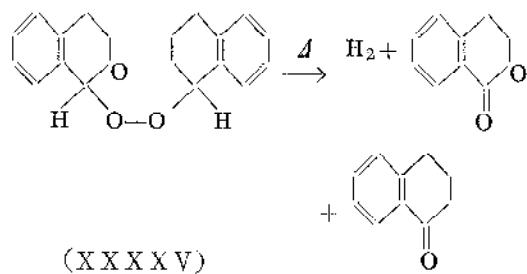
なお、フタロイルパーオキサイドがベンゾイルパーオキサイドよりもはるかに安定なのは、それが環状ジアチルであるためで、下に示すようなジラジカルとの平衡によるものでないことが明らかにされた。⁵⁰⁾

新らしいヘテロ環状ジアチルパーオキサイドのいくつかが M.Ford によつて合成された。クマロイル・パーオキサイド⁵¹⁾, 5-メチル-1-フェニル-1, 2, 3-トリアゾール-4-カルボニル・パーオキサイド (XXXX III)⁵²⁾, ニコチノイル・パーオキサイド (XXXX IV)⁵³⁾ などで、またそのぞの分解反応も試みられた。



(XXXX IV)

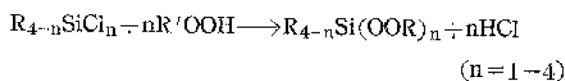
イソクロマン型のエーテル・パーオキサイドは、A. Rieche⁵⁴⁾によつて数多く合成され、それらの分解反応も試みられた。そして、例えば、イソクロマニルーテトリルーパーオキサイド (XXXV) の熱分解においては、H₂ の脱離を伴つてケトンが生成され、不均斎化によるアルコールとケトンの生成は認められなかつた。



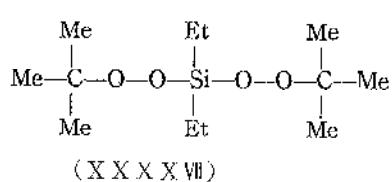
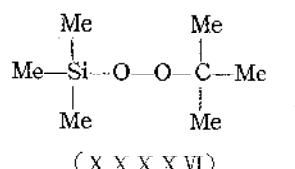
一方、環状アセタールの自動酸化によつて、また、アルキルハイドロパーオキサイドとオルトエステルの交換エステル化によつて、各種のパーオルト酸が合成された。

6. 炭素以外の元素の過酸化物

炭素以外の元素の過酸化物として有機珪素過酸化物が E. Buncel⁵⁵⁾によつて合成された。すなわち、クロロシリラン誘導体は、アルキルハイドロパーオキサイドと、ピリジン、トリエチルアミン、アンモニアなどの塩素の存在下に容易に反応して有機珪素過酸化物をあたえることを認め、数多くの過酸化物を合成した。

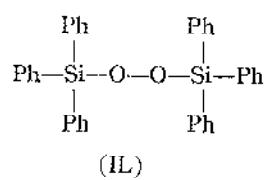
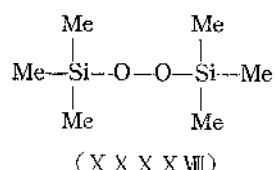


モノ・シリル・パーオキサイドとして、トリメチル・シリルー第3級ブチルパーオキサイド (XXXVI)、トリフェニル・シリル・第3級ブチルパーオキサイドなどのモノパーオキサイドや、ジ第3級ブチルパーオキシ・ジエチルシリラン (XXXVII)、ジ第3級ブチルパーオキシ・ジフェニルシリランなどのジパーオキサイド、および各種のトリーやテトラーパーオキシシリランが合成された。

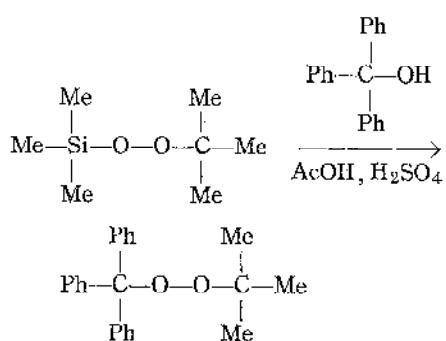


これら珪素過酸化物は、室温で数ヶ月安定であるが、局部加熱により爆発する。沃化物を定量的に酸化し、その赤外吸収における—O—O—伸縮振動は 11.56~11.65 μ にみられる。($-\text{C}-\text{O}-\text{O}-$ の伸縮振動: 11.24~11.20 μ)。スチレン、メチルメタアクリレートの割合を促進せしめる一方容易に加水分解されて、シラノールとハイドロパーオキサイドをあたえる。

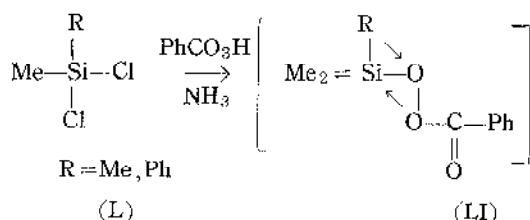
ジシリルパーオキサイドの合成は、ピリジンの存在下に、クロロシリラン誘導体と第3級ブチルパーオキサイドや過酸化水素からなされ、トリメチルシリルパーオキサイド (XXXVIII) やトリフェニルシリルパーオキサイド (IL) が合成されたが、いずれも不安定で、数日で完全に分解する。

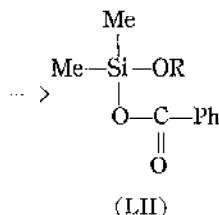


珪素過酸化物は、酸により Si—O結合の、塩基により—O—O—結合の開裂をおこなう。例えば、硫酸存在下に、トリメチルシリルー第3級ブチルパーオキサイドとトリフェニルカルボノールから、第3級ブチルトリフェニルメチルパーオキサイドがあたえられる。

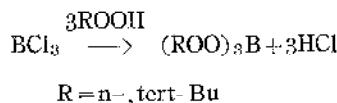


また、珪素塩化物 (L) と過安息香酸とのアンモニア存在下での反応では、パーオキシエ斯特ル (LI) があたえず、エ斯特ル (LII) があたえられる。



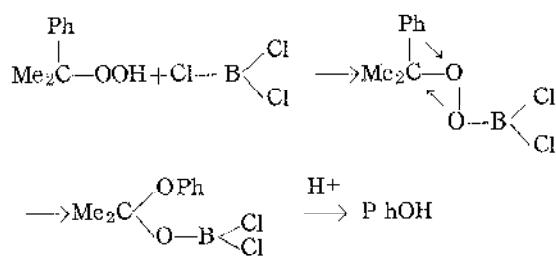


アルキルホウ素の自動酸化において、過酸化物の生成するのをみとめた Davies⁶⁰⁾ は、塩化ホウ素誘導体へのアルキハイドロパーオキサイドの作用により新らしい有機ホウ素過酸化物の合成に成功した。

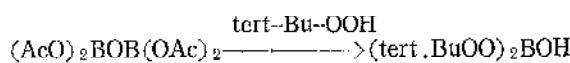


上にえられたトリアルキル・パーオキシホウ素は、無色の液体で、室温では数ヶ月安定であるが、水やアルコールと急速に反応する（したがつて、ホウ酸やホウ酸エステルとハイドロパーオキサイドからホウ素過酸化物は合成できない）

BCl_3 と 1-メチル-1-フェニルエチルハイドロパーオキサイドとの反応からは、過酸化物がえられずに、フェノールがえられた。これは、中間に生成したパーエステルが、ホウ素の電子吸引性により、フェニル基のアニオン転位をおこしフェノオキシエ斯特となり、これの加水分解によりフェノールがあたえられるのである。



また、テトラアセチルジボレート、O-ニトローフェニルジクロロボレートおよびジ-O-ニトローフェニルクロロボンートと第3級ブチルパーオキサイドから相当するパーオキシボロンが合成された。



A. Rieche, T. Bertz⁶³⁾ らによつて、はじめて有機錫過酸化物が合成された。すなわち、(i) トリアルキル錫塩化物とアルキルパーオキサイドのナトリウム塩の無水メタノール中での反応、(ii) トリアルキル錫アルコラートとアルキルハイドロパーオキサイドの反応から各種の錫過酸化物が90~98%の収量で合成された。

- (i) $\text{R}_3\text{SnX} + \text{R}'-\text{OONa} \rightarrow \text{R}_3\text{Sn}-\text{OOR}' + \text{NaX}$
- (ii) $\text{R}_3\text{Sn}-\text{OR}' + \text{R}'-\text{OOH} \rightarrow \text{R}_3\text{Sn}-\text{OOR}' + \text{ROH}$

(i) (ii) の反応から合成された錫過酸化物は、 $\text{R}=\text{Me}$, $\text{Et}-\text{Bu}$, $\text{R}'=\text{tert-Bu}$, cumyl で、いずれもかなり安定であるが、加水分解されやすく、亜硫酸ソーダで還元されてトリアルキルスタノールとなる。

その他の過酸化物として、Al, Cd の有機過酸化物の合成が試みられた。⁶²⁾

7. 過 酸

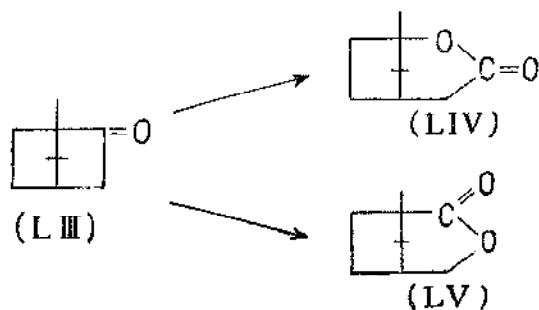
過酸による環開裂反応において、 β -ナフトールから⁶⁴⁾ 容易に O-カルボキシ-桂皮酸があたえられるが、ナフタリン核の環開裂に及ぼす置換基効果が D. Downing⁶⁵⁾ によって研究され、 $-\text{OH} > -\text{OCH}_3 > -\text{NO}_2$ の順になることが明らかにされた。そして、過酢酸化の動力学研究が A. Davies⁶⁶⁾ らによつてなされた。

過酸の特徴的な反応の1つは、Baeyer-Villiger 反応がある。M. Hawthorne⁶⁷⁾ らは、トリフルオロ過酢酸によるフェニル・アルキル・ケトンの酸化の研究から、アルキル基の転位しやすさは、先に Doering⁶⁸⁾ によつて過酢酸の場合に示された結果と同様に、転位する基の H-効果 (I 効果) にしたがつて、すなわち 3 級 > 2 級 > 1 級 > メチルの順になることを明らかにし、またベンジル基が第2級アルキル基と、ネオペンチル基がエチル基や n-プロピル基と同じ挙動を示すことから、転位する基の立体効果は無視できるとした。J. Wilt⁶⁹⁾ らも、H-効果のないネオベンチル基およびネオフィル基のトリフルオロ過酢酸に対する挙動から、全てのアルキル基はメチル基よりも転位しやすく、H-効果は酸化の速度を早め、かつ転位生成物のエ斯特の収量をあげるために効くとした。

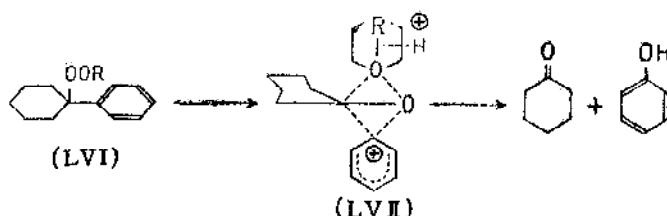
また、トリフルオロ過酢酸による P-置換アセトフェノンの酸化における置換基効果が調べられ、電子吸引基によつてアリ基の転位がいちじるしく弱められることが明らかにされた。しかし、全反応を通して、トリフルオロ過酢酸は過酢酸にくらべて転位に対する選択性が弱かつた。動力学的研究から、Baeyer-Villiger 反応の律速段階は、過酸-ケトン附加物の酸分解であるとした。

従来、Baeyer-Villiger 反応における acidity の影響は、その酸化速度のみに関係し、生成物には無関係であるといわれてきたが、acidity の変化により異なる生成物があたえられる場合が、R. Sauers⁷⁰⁾ によつてみいだされた。すなわち、カンファ (LIII) の過酸酸化において、酢酸ソーダ共存下の酢酸溶媒中の反応からは、ラクトン (LIV)⁷¹⁾ がえられた。この生成はアルキル基の転位しやすさからみて容易に理解されるが、一方、硫酸存在下での反応からは、 α -カンフォライド (LV)⁷²⁾ が単離された。R. Sauers⁷³⁾ は、Criegee の中間体へのプロトン化

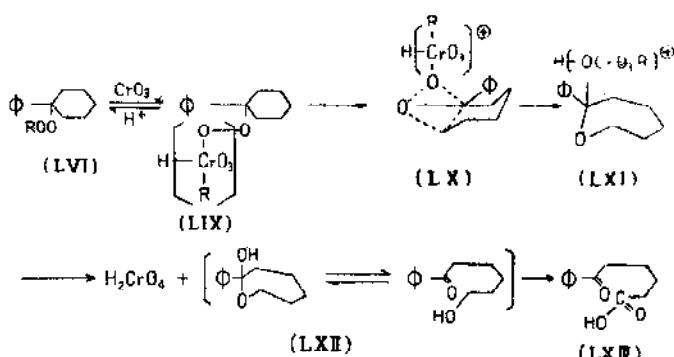
を転位の方向性を決定する重要な因子と考えることから、この異常反応を説明した。



1-フェニル-シクロヘキサン-1-オキドおよびそのP-ニトロ-^m-ベンゾエート (LVI)⁷⁶⁾ の硫酸による酸分解反応は、キュメンやデカリルバーベンゾエートの酸分解において示されたメカニズムにしたがい、遷移状態 (LVII) を通つてシクロヘキサンとフェノールになる。



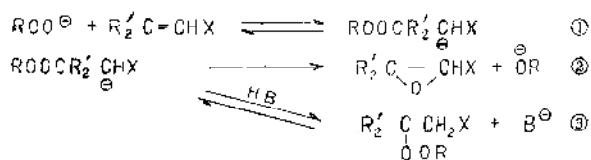
一方、無水クロム酸-酢酸系での酸分解においては、w-ベンゾイル-バレリアン酸 (LVIII) が唯一の生成物としてえられた。H. Kwart らは、(LVI) のハイドロパーオキシクロム酸エステル (LIX) が遷移状態を (LX) とする転位反応によつて (LXI) になり、(LXI) が加水分解されて6-ハイドロキシ-ヘキサノフェノン (LXII) となり、(LXII) の酸化から (LVIII) がえれると説明した。



8. エポキシ化

N. Yang によって、 α , β -不飽和ケトンの新しいエポキシ化反応が提出された。それは、触媒量のアルカリの存在下に不飽和ケトンと第8級ブチルパーオキサイ

ドを室温で反応させる簡便法で、メジチル・オキサイド、メチル・ビニール・ケトン、メチル・イソプロペニル・ケトン、カルエン、シクロヘキセン-8-オンなどから好収量で相当するエポキサイドが合成された。



R=第8級ブチル

4-コレステン-3-オンは立体障害のためにエポキシ化できないが、この4-デヒドロ-3-オン系がこの反応に不活性なことを利用して、17 α -ハイドロキシステロイド合成の重要な中間物質である 16 α , 17 α -エポキシ-4-プレグネン-3,20-ジオンを好収量で16-デヒドロプロゲステロンから合成できる。Xが $>\text{C=O}$ より電子吸引力の弱い基 (-CN, -COOR) の場合には、②の閉環反応がおきないで、③のミカエルー附加がおきる。

アクリロニトリル、メタアクリレートなどの場合がこれにあたる。

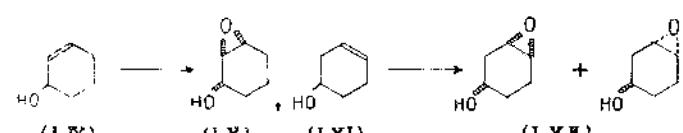
一方、 α , β -不飽和酸のエポキシ化は、過安息香酸や過酢酸などの一般的な試薬による場合反応速度が非常におそい。⁷⁹⁾もし反応速度を早めるために、反応温度をあげると、エポキシ化よりもハイドロキシ化がおこる。

pH4~5.5に調整下に、タンゲステン酸ナトリウムを触媒とする過酸化水素の反応がG. Payne らによつて試みられ、好収量でエポキサイドが合成された。

$\text{R}'_2 \text{C=CHCOOH}$	H_2O_2	$\text{R}'_2 \text{C=CHCOOH}$	収量 (%)
R-COOH	H	R-COOH	77
H	COOH	COOH	50
H	CH ₃	CH ₃	50

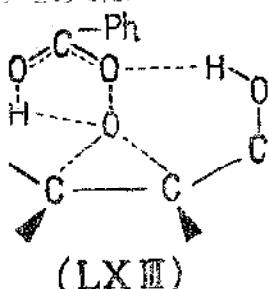
(しかし、本合成法は、単純なオレフィンに対しては余り有効でない)

過安息香酸によるアリール・アルコール系へのエポキシ化において、立体特異性が認められた。⁸⁰⁾

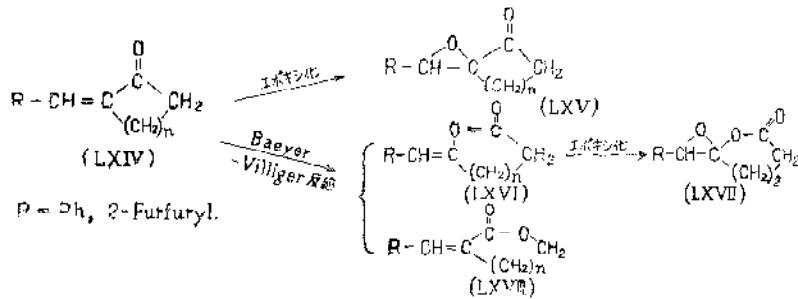


シクロヘキセン-3-オール (LIX) からは、シス-

エポキサイド (LX) のみがえられるのに反し、(LIX) のアセテートからは、トランス：シスが 4 : 1 の生成比からなる混合エポキサイドを、またシクロヘキセン-4-オール (LXI) からは、シス、トランス異性体のほぼ等量からなるエポキサイド (LXII) がえられる。H. Henbest は上記一連のシクロヘキセン誘導体の過安息香酸に対する相対速度を決定し、反応速度と立体特異性を関係づけた、そして、エポキシ化において、ハイドロキシル基による促進効果を考え、ことに (LIX) において極端な立体異性が認められることから、次のような遷移状態 (LXIII) をあてた。

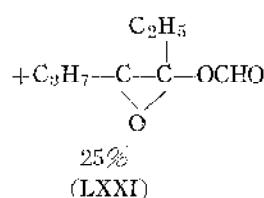
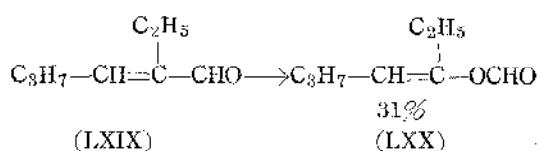


α , β -不飽和ケトンの過酢酸によるエポキシ化においては、カルボニル基に対する過酢酸の Baeyer-Villiger 反応がみられる。 α -アラルキリデン-および α -フルブリリデン-サイクラン (LXIV) の過酢酸酸化においては、



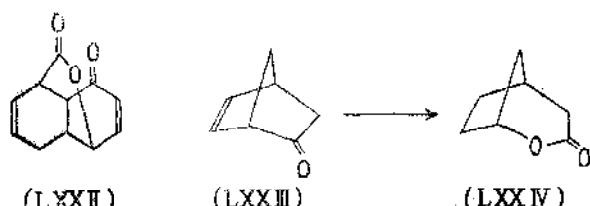
まず Baeyer-Villiger 反応により (LXVI) のラクトンが生成し、ついでエポキシ化されて (LXVII) が生成する。

同様に、2-エチル-2-ヘキセナル (LXIX) の過酢酸酸化においても、まず Baeyer-Villiger 反応がおこり、ついで (LXX) のエポキシ化でエポキサイド (LXI) が生成する。



しかし、 $\text{R}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, II, $\text{R}'=\text{H}$, CH_3) の過酢酸酸化では、上の場合と全く逆で、まずエポキシ化がおこり、ついで Baeyer-Villiger 転位がおこる。

β , γ -不飽和ケトンの過酸に対する反応は、カルボニル基による二重結合の親核性の減少のみられる α , β -不飽和ケトンと異なり、容易にエポキシ化が進むが、ラクトン (LXXII) やデヒドロノルカンファ (LXXIII) の過酸に対する反応においては、 β , γ -不飽和ケトンであるにもかかわらず、それらの特異な構造のためカルボニル基の二重結合に対する電子吸引がみられ、そのため選択的エポキシ化がみられず、(LXXIII) においては、Baeyer-Villiger 転位のみにおき、ラクトン (LXXIV) が生成する。



文 献

- 1) 実験化学講座、17巻、有機化合物の反応 I (上) (1957)
- 2) 酸化の化学とその工業 堀繁著 (1959)
- 3) E. Hawkins, Quart. Revs., 4 (1950)
- 4) E. Farmer, A. Sandralingam, J. Chem. Soc., 121 (1942)
- 5) H. Shine, R. Snyder, J. Am. Soc., 80, 3064 (1958)
- 6) W. Treibls, Ber., 90, 94 (1957)
- 7) W. Brill, J. Org. Chem., 24, 257 (1959)
- 8) B. Yeomans, D. Young, J. Chem. Soc., 2288 (1958)
- 9) G. Russel, J. Am. Chem. Soc., 77, 4583 (1955)
- 10) A. Nesmeyanov, C. A., 53, 1397 (1959)
- 11) R. Howe, E. Mc Quillin, J. Chem. Soc., 525 (1955), 1513 (1958)
- 12) H. Hock, S. Lang, Ber., 75, 1051 (1942), 76, 169 (1943), 77, 237 (1944)
- 13) M. S. Kharasch, J. Org. Chem., 16, 150 (1951)
- 14) E. Farmer, D. Sutton, J. Chem. Soc., 10 (1946)
- 15) E. Farmer, D. Sutton, J. Org. Chem., 120 (1943)
- 16) O. Schenck, Ann., 584, 176 (1953)
- 17) O. Schenck, Bcr., 90, 46 (1957)
- 18) A. Rieche, Angew. Chem., 70, 251 (1958)
- 19) O. Schenck, H. Becker, Angew. Chem., 72, 504 (1958)
- 20) Duffraisse, Compt. rend., 223, 735 (1946)
- 21) O. Schenck, Ann., 584, 162 (1953)
- 22) E. Becker, J. Org. Chem., 21, 1405 (1956)
- 23) O. Schenck, C. Foote, Bngew. Chem., 72, 505,

- (1958)
- 23) J. Howard, G. Klein, J. Org. Chem., 24, 255 (1959)
- 24) A. Schönberg "Preparative Organische Photo-Chemie" (1958)
- 25) O. Schenck, R. Wirtz, Naturwiss., 40, 581 (1953)
- 26) R. Moore, J. Am. Chem. Soc., 80, 1438 (1958)
- 27) W. Theilacker, W. Schmidt, Ann., 605, 43 (1957)
- 28) P. C. Bailey, Chem. Revs, 58, 925 (1958)
- 29) J. Warnell, P. Shriner, J. Am. Chem. Soc., 79, 3156 (1957)
- 30) K. Ziegler, Ann., 567, 99 (1950)
H. Wilms, ibid, 567, 96 (1950)
C. Marvel, J. Org. Chem., 16, 838 (1951)
H. Eastman, J. Am. Chem. Soc., 75, 1493 (1953)
- 31) A. Yakubchik, C.A., 52, 17132 (1958)
- 32) W. Dauben, H. Wight, J. Org. Chem., 23, 1787 (1958)
- 33) R. Criegee, Record. Chem. Progr., 18, 111 (1957)
H. Lettre, A. Jahn, Ann., 608, 43 (1957)
- 34) R. Hüffel, H. Ross, Ber., 89, 2644 (1956)
- 35) B. Streitwieser, Chem. Reviews, 56, 571 (1955)
- 36) R. Hüttel, H. Schmid, Ber., 92, 699 (1959)
- 37) A. Oswalds, J. Org. Chem., 24, 443 (1959)
- 38) J. Ford, V. Young, Tetrahedron, 4, 325 (1958)
- 39) A. Davies, J. Chem. Soc., 1541 (1953) 2200 (1954) 2471 (1955) 665 (1956) 3474 (1958)
- 40) Hart, J. Am. Chem. Soc., 76, 1379 (1954)
- 41) A. Davies, R. Feld, J. Chem. Soc., 4637 (1958)
- 42) R. Lythgoe, S. TviPPett, J. Chem. Soc., 471 (1959)
- 43) M. Kharasch, A. Fono, J. Org. Chem., 24, 72 (1959)
- 44) Nauta, Farber, Rec. Trav. Chim., 60, 915 (1941)
- 45) D. Hey, J. Chem. Soc., 1954 (1957)
- 46) J. Cadogan, D. Hey, J. Chem. Soc., 4498 (1958)
- 47) K. Russel, Am. Chem. Soc., 77, 4814 (1955)
- 48) F. Greene, J. Am. Chem. Soc., 2250 (1956)
- 49) F. Greene, W. Rees, J. Am. Chem. Soc., 80, 3432 (1958)
- 50) F. Greene, J. Am. Chem. Soc., 81, 1503 (1959)
- 51) M. Ford, J. Chem. Soc., 4620 (1957)
- 52) M. Ford, D. Mackay, J. Chem. Soc., 1290 (1958)
- 53) M. Ford, D. Mackay, J. Chem. Soc., 1294 (1958)
- 54) A. Rieche, E. Schnitz, Ber., 90, 1082, 1094, 1225 (1957)
- 55) A. Rieche, Ber., 91, 2693 (1958)
- 56) A. Rieche, E. Schnitz, Ber., 91, 1935 (1958)
- 57) A. Rieche, E. Schnitz, Ber., 91, 1942 (1958)
- 58) E. Bunzel, Chem and Ind., 1052 (1956)
J. Chem. Soc., 1550 (1958)
- 59) Hahn, Metzinger, Makromol. Chem., 21, 113 (1956)
- 60) A. Davies, M. Abroham, Chem and Ind., 1622 (1957)
- 61) A. Davies, M. Moodie, J. Chem. Soc., 2372 (1958)
- 62) R. Criegee, Ann., 560, 127 (1948)
- 63) A. Rieche, T. Bertz, Angew. Chem., 70, 507 (1958)
- 64) F. Greenspan, Ind. Eng. Chem., 39, 847 (1947)
H. Fernholz, Ber., 87, 578 (1954)
- 65) D. Downing, D. Woodcock, J. Chem. Soc., 531 (1958)
- 66) A. DaVies, R. Mason, J. Chem. Soc., 4569 (1958)
- 67) M. Hawthorne, W. Emmons, J. Am. Chem. Soc., 80, 6393 (1958)
- 68) W. Doering, J. Am. Chem. Soc., 72, 5515 (1950)
- 69) J. Wilt, A. Danielzadeh, J. Org. Chem., 23, 920 (1958)
- 70) M. Hawthorne, W. Emmons, J. Am. Chem. Soc., 80, 6398 (1958)
- 71) S. Friess, P. Frankenburg, J. Am. Chem. Soc., 74, 2679 (1952)
W. Doering, L. Speers, J. Am. Chem. Soc., 72, 5515 (1950)
- 72) R. Sauers, J. Am. Chem. Soc., 81, 925 (1959)
- 73) C. Hassall, "Organic Reactions", Vol IX. pp. 73.
- 74) R. Criegee, Ann., 560, 127 (1948)
- 75) M. Kharasch, A. Fono, J. Org. Chem., 16, 1458 (1951)
- F. Seabold, W. Vaughn, J. Am. Chem. Soc., 75, 3790 (1953)
- P. Bartlett, J. Cotman, J. Am. Chem. Soc., 72, 3095 (1950)
- 76) H. Goering, A. Olson, J. Am. Chem. Soc., 75, 5853 (1953)
- 77) H. Kwart, R. Keen, J. Am. Chem. Soc., 81, 943 (1959)
- 78) N. Yang, R. Finnegan, J. Am. Chem. Soc., 80, 5845 (1958)
- 79) D. Swern, J. Am. Chem. Soc., 69, 1692 (1947)
- 80) G. Myers, J. Am. Chem. Soc., 73, 2100 (1951)
J. English, J. Am. Chem. Soc., 69, 2120 (1947)
- 81) G. Payne, P. Williams, J. Org. Chem., 24, 54 (1959)
- 82) H. Henbest, J. Chem. Soc., 14608 (1957) 1958 (1957)
- 83) H. Walton, J. Org. Chem., 22, 1161 (1957)
- 84) C. Schaefer, Helv. Chim. Acta, 41, 619 (1958)
- 85) G. Payne, P. Williams, J. Org. Chem., 24, 284 (1959)
- 86) R. B. Woodward, Tetrahedron, 2, 1 (1958)
- 87) J. Meinwald, M. Seidel, J. Am. Chem. Soc., 80, 6308 (1958)