

# 博士學位論文

電極酸化反応によるオレフィン類  
の機能性材料への高選択的変換  
に関する研究

近畿大学大学院  
工学研究科応用化学専攻

春藤龍士

# 博士學位論文

電極酸化反応によるオレフィン類  
の機能性材料への高選択的変換  
に関する研究

平成4年1月

近畿大学大学院  
工学研究科応用化学専攻

春藤龍士

# 目 次

	頁
緒 言 -----	1
第一章 電極反応を用いたヒドロボレーション およびカルボン酸の還元 -----	2
序 説 -----	2
文 献 -----	15
第二章 三価のマンガン塩をメディエーターに用いた間接電極 酸化による炭素-炭素結合形成反応 -----	16
序 説 -----	16
第一節 三価のマンガン塩をメディエーターに用いた 間接電極酸化によるスチレン誘導体のカルボ キシメチル化 -----	17
第二節 三価のマンガン塩をメディエーターに用いた 間接電極酸化によるオレフィンと活性メチレ ン化合物の結合反応 -----	22
文 献 -----	34
第三章 ホモカンフェニロンエノールアセタート誘導体の電極 酸化反応 -----	36
序 説 -----	36
文 献 -----	45
総 括 -----	46
謝 辞 -----	

## 諸 言

有機化学資源の再評価と高度利用を目指した基礎研究が要望されている現在、豊富に供給されているオレフィン類を有用な機能性材料、例えば生物活性をもった医薬、農薬あるいは、それらの合成中間体などへ効率的に変換することは有意義な研究課題と考えられる。著者はオレフィン類を効率的に機能性材料へ変換する手法としての電極酸化反応に着目し、高選択的反応の開発およびオレフィン類の中でも特に重要なテルペノイドへの応用についても積極的に研究を展開した。

有機電極反応は活性種の生成を電子移動により行うため、ほとんどの場合は常温、常圧で行われ、さらに酸化、還元が電子移動により行われるため、通常これらの反応において必要とされる有機金属などの有害性試薬の使用を触媒量に減らしたり、もしくは必要としないなどの利点をもっている。従ってエネルギーおよび環境の両面にわたって非常に有利であり、オレフィン類の機能性材料への変換法として極めて有用な手法と考えられる。

今回、著者は水素化ホウ素ナトリウムの電極酸化によるボランの生成法を開発し、電極反応を用いたオレフィンのヒドロボレーションおよびカルボン酸の還元について検討した。また、三価の酢酸マンガンをメディエーターとする間接電極酸化反応によるスチレン誘導体のカルボキシメチル化およびオレフィンと活性メチレン化合物との結合反応について検討した。さらにR-ホモカンフェニロンエノールアセタートの電極酸化について検討し、得られた酸化生成物を用いてd-ロンギホレンの四酢酸鉛酸化生成物中の環拡大生成物の同定を行った。

本論文はこれらの研究を総括したものであって、以下これらを三章に分けて詳述する。

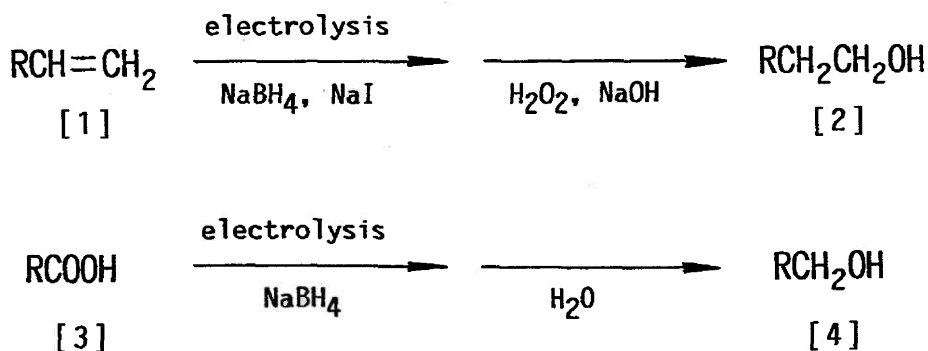
# 第一章 電極反応を用いたヒドロボレーションおよび カルボン酸の還元

## 序 説

H. C. Brownにより開発されたオレフィンのヒドロボレーション<sup>1a)</sup>はジボランの位置、立体選択的付加によるアルキルボランの生成とアルキルボランの高選択的変換反応、特にオレフィンからアルコールへの変換反応が見い出されたことから注目され、以後、特異な反応性や選択性を持つホウ素反応剤や高選択的反応が多数開発<sup>1b)</sup>されている。

ヒドロボレーションに用いるジボランは通常、水素化ホウ素ナトリウムに三フッ化・ホウ素エーテル錯体などのルイス酸を加え発生させるが、ジボランは空気中で発火するなどその取り扱いには注意を要する<sup>1a)</sup>。このような問題から大規模合成には不向きであり、より簡便で大規模合成に適したヒドロボレーション法の開発が求められている。

一方、カルボン酸を還元して一級アルコールに変換することは有機合成上重要な反応の一つである。これまでに金属水素化物<sup>2)</sup>、電極還元反応<sup>3)</sup>、触媒による水素化などの方法<sup>4)</sup>が知られている。これらの還元法の中でもジボ



Scheme 1.

ランを用いる方法は分子内に還元されやすいエステル基など有したカルボン酸分子に対してカルボキシル基のみ還元する極めて興味ある特異性を示し、実験室規模の反応にしばしば用いられる<sup>5)</sup>。しかし、ジボランは取り扱いが困難で危険な試薬のため、反応規模を拡大することは難しい。

著者は電極反応による簡便で大規模合成にも適したオレフィンのヒドロボレーション法の開発および電極反応で生成したジボランによるカルボン酸の一級アルコールへの選択的還元について検討した(Scheme 1)。

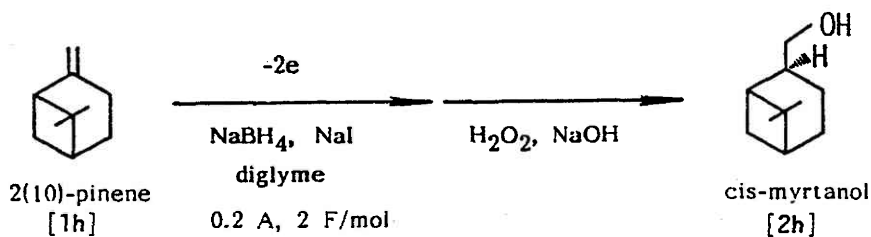
## 結果および考察

### 1. 電極反応を用いたオレフィンのヒドロボレーション

電極反応を用いたオレフィンのヒドロボレーションは、次のような方法で行った。すなわち、オレフィン[1]、水素化ホウ素ナトリウムおよび支持電解質としてヨウ化ナトリウムを無水ジグリムに溶解し、窒素気流下、陽極に白金板、陰極にステンレス板を備えた無隔膜電解セルを用いて定電流条件下、(電流値: 0.2A、電流密度: 40-50 mA/cm<sup>2</sup>) 内温を25℃に保ちながら2F/molの通電を行った。通電終了後、反応溶液にアルカリ性の過酸化水素水を加えてから2時間かきまぜ、ついで常法で後処理を行うと選択的にアルコール[2]が得られた。

Table 1に示したように、2(10)-ピネン[1h]を用いて反応条件の検討を行った。水素化ホウ素ナトリウムを[1h]に対して2当量用いて反応を行うと[2h]が収率71%で得られるが(Entry 6)、水素化ホウ素ナトリウムを1.25当量まで減らし通電すると、電圧がすぐに上昇し電解が困難となる(Entry 7)。しかし支持電解質としてヨウ化ナトリウムを添加すると、水素化ホウ素ナトリウムを0.5当量まで減らすことができ、しかも収率が81%まで向上した(Entry 2)。このような支持電解質の添加効果は次のように考えられる。すなわち、Entry 6の条件では水素化ホウ素ナトリウムはボランの発生源と支持電解質の2つの機能を持つと考えられる。Entry 2ではヨウ化ナトリウムが支持電解質の機能

Table 1. Electrochemical Hydroboration of 2(10)-Pinene













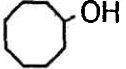

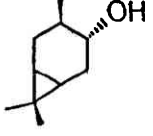

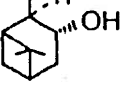

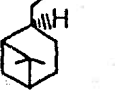


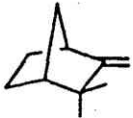
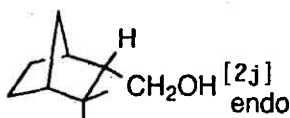
Entry	Supporting Electrolyte	[NaBH <sub>4</sub> ] / [1h]	Yield <sup>a)</sup> / % of [2h]
1	NaI	1.25	82
2	NaI	0.5	81
3	KI	1.25	71
4	LiI	1.25	82
5	LiI	0.5	0
6	-	2.0	71
7	-	1.25	0 <sup>b)</sup>
8	NaBF <sub>4</sub>	2.0	44
9	LiClO <sub>4</sub>	1.25	12
10	LiBr	1.25	0 <sup>b)</sup>
11	Et <sub>4</sub> NOTs	1.25	0 <sup>b)</sup>

a) Isolated yield based on [1h] used.

b) In a little while after electrolysis was started, the terminal voltage of the system increased so much that the reaction could not continue further.

\* (-)-2(10)-pinene (20 mmol), diglyme (50 ml)

Table 2. Electrochemical Hydroboration of Olefins

Substrate [1]	Product <sup>a)</sup> [2]	Yield <sup>b)</sup> / %
 [1a]	 [2a]	81 (80) <sup>d)</sup>
 [1b]	 [2b]	69
 [1c]	 [2b]	64
 [1d]	 [2d]	28
	 [2d']	42
 [1e]	 [2e]	72
 [1f]	 [2f]	70 (98) <sup>d)</sup>
 [1g]	 [2g]	78 (89) <sup>d)</sup>
 [1h]	 [2h]	82 (81) <sup>d,f)</sup>
 [1i]	 [2i]	72 <sup>e)</sup> (85) <sup>d)</sup>
 [1j]	 [2j] endo	75 (77) <sup>d)</sup>

a) All the products were identified by comparison of their spectroscopic (IR, <sup>1</sup>H NMR, and MS) and gas chromatographic behaviors with those of authentic samples.

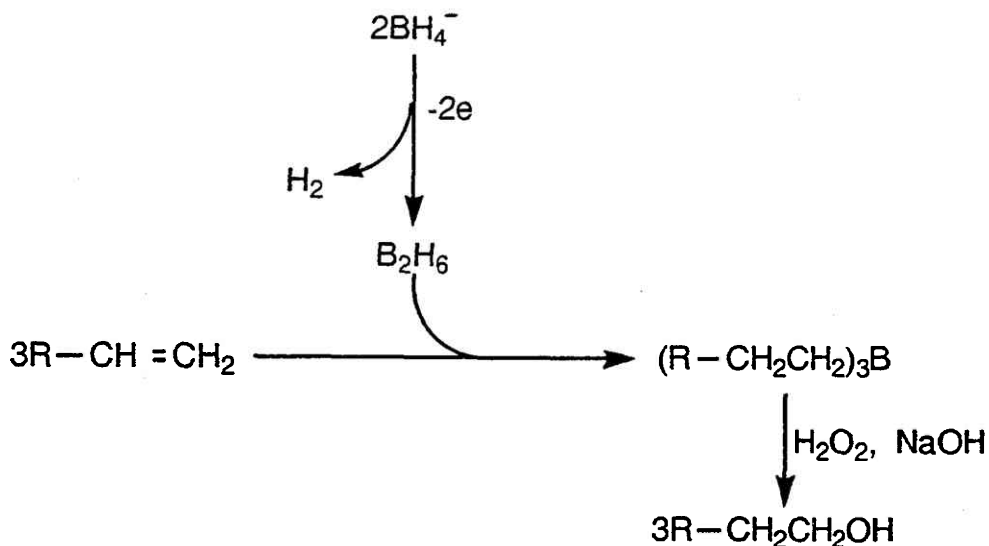
b) Isolated yield based on a substrate used. c) 2-Octanol (4 - 5%) was also formed as was found by a conventional method. d) Reported yields by a conventional method.

e) exo / endo = >99 / 1.



をはたすため、水素化ホウ素ナトリウムの使用量を0.5当量まで減らしても安定した定電流電解が行え、効率よく反応は進行すると考えられる。

種々のオレフィン[1]について反応を行い、その結果をTable 2に示した。Table 2に示したオレフィンはすべて対応するアルコール[2]に変換された。末端オレフィン[1a-d]からは一級アルコール[2a-d]が、2(10)-ピネン[1h]やカンフェン[1j]からは立体選択的に反応が進行し、cis-ミルタノール[2h]やendo-カンファノール[2j]が得られた。分子内に水酸基やアセトキシ基などの官能基を含むオレフィン[1b-c]も対応するアルコールに選択的に変換されたが、分子内にハロゲンを含むオレフィン[1d]はハロゲンが還元されたアルコールが得られた。これは陰極で炭素-ハロゲン結合の還元が起こることで説明できる。[2]の収率はこれまでの化学的手法<sup>7-11)</sup>と比較しても遜色のないことから、ヒドロボレーションの簡便な方法としてこれからの利用が期待できる。





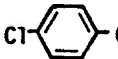

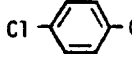
Scheme 2.

以上の結果から考えられる反応機構は、まずBH<sub>4</sub><sup>-</sup>アニオンが陽極上で2電子酸化されジボランが生成し、ジボランがオレフィンと速やかに反応してアルキルボランが生成する、電解終了後、アルカリ性過酸化水素水でアルキルボラン酸化することでアルコールが生成すると考えられる (Scheme 2)。

## 2. カルボン酸の還元

水素化ホウ素ナトリウムを無水ジグリムに溶解し、窒素気流下、陽極に白金、陰極にステンレスを備えた無隔膜電解セルを用いて定電流条件下(電流値: 0.2A、電流密度: 40-50 mA/cm<sup>2</sup>) で電気を流しながらカルボン酸[3]を滴

Table 3. Hydroboration of Carboxylic Acid by Electrolysis

Entry	Substrate [3]	Products [4]	Yield (%)
1	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH [3a]	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> OH [4a]	70
2	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH [3b]	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> OH [4b]	72
3	Br(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH [3c]	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> OH [4c]	52
4	H <sub>3</sub> COOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH [3d]	H <sub>3</sub> COOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> OH [4d]	49
5	H <sub>3</sub> COOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> COOH [3e]	H <sub>3</sub> COOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> OH [4e]	63
6	 [3f]	 [4f]	65
7	 [3g]	 [4f]	60
		 [4g]	10

- a) All the products were indentified by comparison of their spectroscopic (IR, <sup>1</sup>H NMR, and MS) data and gas liquid chromatographic behaviors with those of the authentic samples.  
 b) Isolated yield.

下し、 $2F/mol$ の通電を行った。常法に従い後処理を行うとカルボン酸[3]が還元されたアルコール[4]が得られた。

数種のカルボン酸[3]について電極反応を行い、その生成物、収率などの結果をTable 3に示した。脂肪族、芳香族カルボン酸はともに対応する一級アルコールに還元された(Entries 1, 2, 6)。これまで電極還元反応で脂肪族カルボン酸を一級アルコールに還元した例<sup>3)</sup>はないことからこの事実は興味深い。[3c], [3g]はカルボキシル基とハロゲンが両方とも還元された生成物が得られ(Entries 3, 7)、ジカルボン酸モノエステルはエステル基は還元されずカルボキシル基のみが還元された生成物が得られた(Entries 4, 5)。反応機構解明の

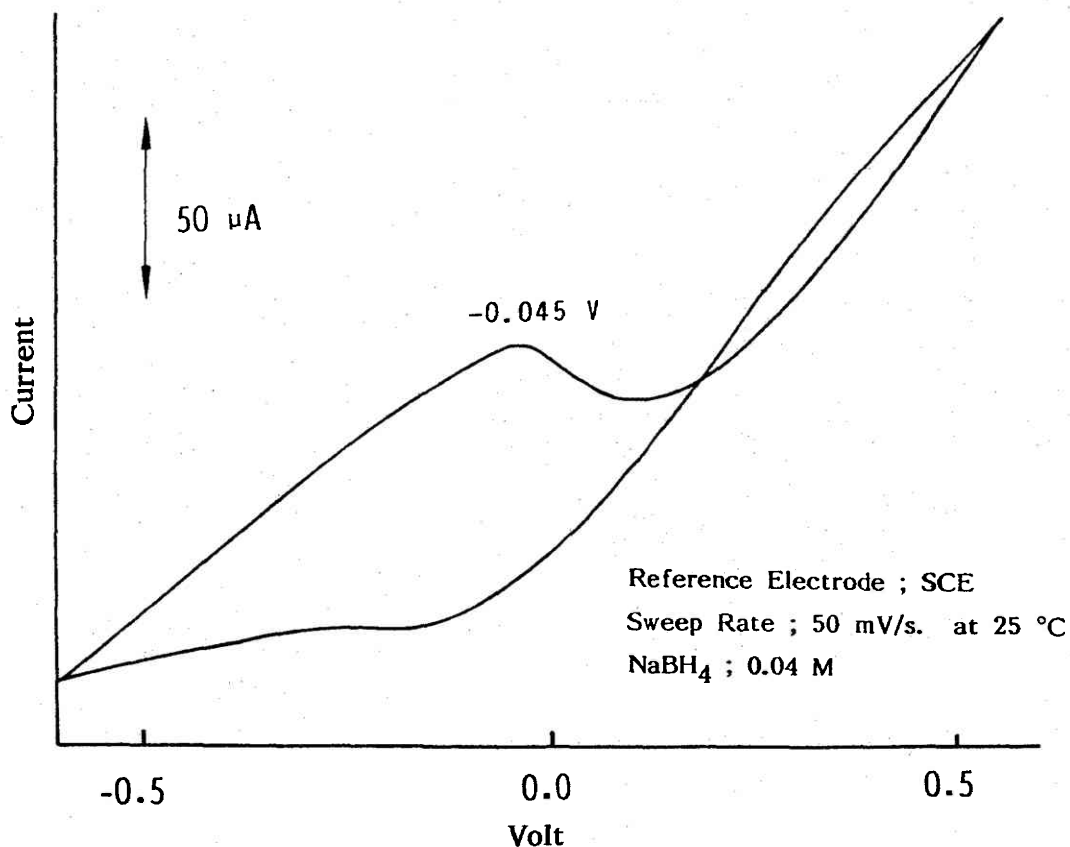
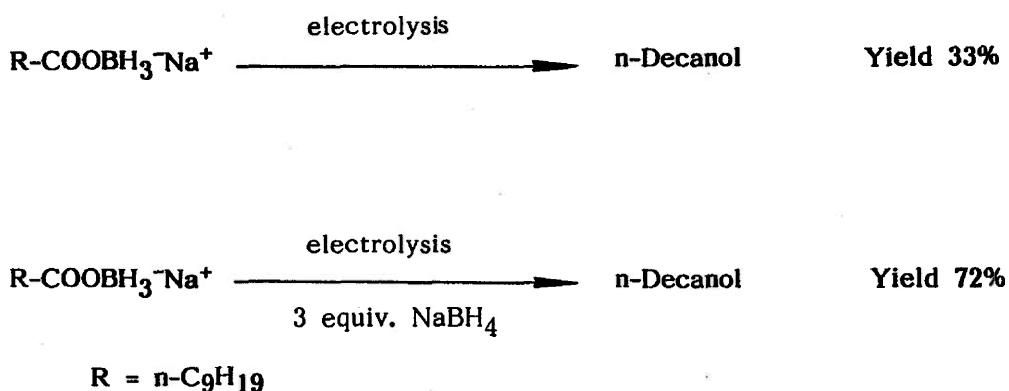


Fig. 1 Cyclic Voltammetry of NaBH<sub>4</sub> in Diglyme.

ため、サイクリックボルタンメトリーにより水素化ホウ素ナトリウムの酸化電位を測定したところ、酸化電位が(Ep)-0.045 V (vs. SCE)に観測された。この測定結果からボロハイドライドアニオン(BH<sub>4</sub><sup>-</sup>)は非常に低い電位で酸化されることが判明した(Fig. 1)。以上の実験事実から、一つの可能性として、カルボン酸は水素化ホウ素ナトリウムの電極酸化で生成したボランにより還元されると考えられる。

一方、水素化ホウ素ナトリウムとカルボン酸は速やか反応してRCOOBH<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>塩を生成することが知られており<sup>5)</sup>、電極反応系中で生成したRCOOBH<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>塩が陽極で酸化<sup>6)</sup>されてアルコールが生成した可能性も考えられる。この点を調べる目的でRCOOBH<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>塩の電極酸化反応を行った。

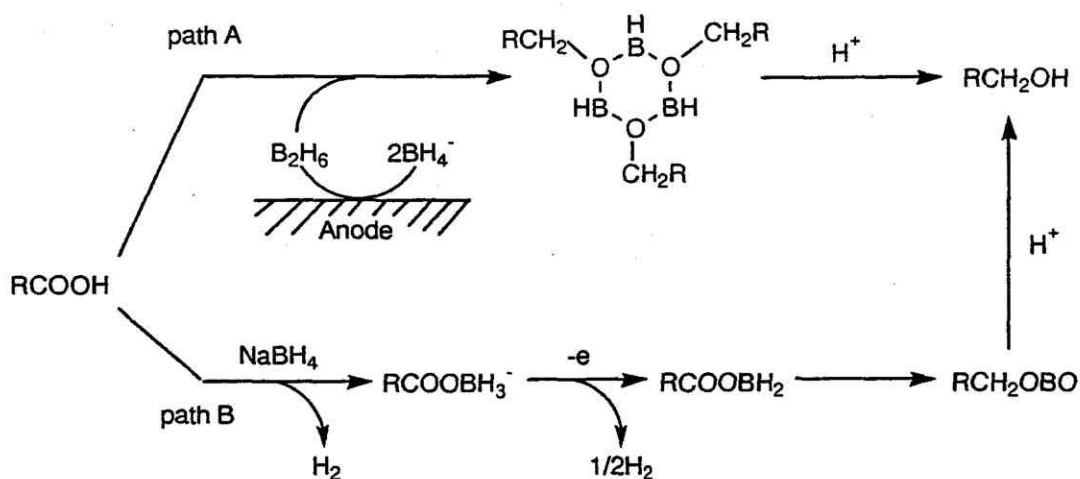
等モルのデカン酸と水素化ホウ素ナトリウムから調製したn-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>COOBH<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>塩をジグリムを溶媒に用い電極酸化を行うとn-デカノールが33%の収率で得られた。さらにn-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>COOBH<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>塩(10 mmol)に過剰の水素化ホウ素ナトリウム(30 mmol)を加え電極酸化を行うとn-デカノールの収率が72%に向上した。この実験によりRCOOBH<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>塩の電極酸化でもアルコールが生成することが判明した(Scheme 3)。



Scheme 3. Electrooxidation of Salt, n-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>COOBH<sub>3</sub>Na

以上の実験事実から反応機構を考察すると、先に行ったオレフィンのヒドロボレーションの機構と同じように $\text{BH}_4^-$ の2電子酸化によりジボランが生成し、ジボランにより直接カルボン酸が還元される機構Path Aと、反応系中で生成した $\text{RCOOBH}_3^- \text{Na}^+$ 塩の電極酸化によりアルコールが生成する機構path Bの2通りの反応機構が考えられ(Scheme 4)、この二通りの反応が平行して起きている可能性も考えられる。

なお、本反応は電極反応により脂肪酸カルボン酸を一級アルコールへ選択的に還元した初めての例である。



Scheme 4. Proposed Reaction Pathway

## 実 験

### 1. 試料

ジグリムは水素化ナトリウムで脱水蒸留したものを使用した。(−)-2-ピネン[1g]と(−)-2(10)-ピネン[1h]は精密蒸留で精製し、以下に示した性状を有する。その他の試料は市販の特級試薬を使用した。

[1g];  $[\alpha]_D -50.2$  (c 1.7,  $\text{CHCl}_3$ ), GLC(FID)100%

[1h];  $[\alpha]_D -16.9$  (c 1.0,  $\text{CHCl}_3$ ), GLC(FID)100%

## 2. 機器分析

融点は柳本MP-S3微量融点測定装置を用いて測定した。GLCはPEG20M( $\phi$  3 mm X 3 m)のガラスカラムを装着した日立163ガスクロマトグラフィー(FID)を用いて分析した。旋光度は日本分光DIP-140型分光光度計、赤外吸収スペクトルは日本分光A-3型赤外分光光度計、質量スペクトルは日本電子JMS-HX100質量分析計を用い、データ処理は日本電子JMA-DA5000を用いた、核磁気共鳴スペクトルは日本電子FX-90Q( $^1\text{H}$  90 MHz)または日本電子GSX-270( $^1\text{H}$  270 MHz)を用いて測定した。

## 3. サイクリックボルタンメトリー

電極に白金板(1 cm X 1 cm)、標準電極に飽和カロメル電極を用い、北斗電工HA-303ポテンシオスタットを使用し、 $\text{NaBH}_4$ (0.04 M)-ジグライム溶液を25℃、スイープ速度50 mV/sの条件で酸化電位を測定をした。

## 4. オレフィンの電気化学的ヒドロボレーション

オレフィン[1](20 mmol)、ヨウ化ナトリウム(20 mmol)および水素化ホウ素ナトリウム(10 mmol)を50 mlの無水ジグライムに溶解し電解溶液とする。この溶液を陽極に白金板(2 cm X 2 cm)、陰極にステンレス板(2 cm X 2 cm)を備えた無隔膜電解セルを用い窒素気流下、内温を25℃に保ちながら定電流条件(電流値: 0.2 A、電流密度: 50 mA/cm<sup>2</sup>)で2F/molの通電を行った。反応溶液をグラスフィルターで口過し、口液に3 mol dm<sup>-3</sup>の水酸化ナトリウム水溶液(5 ml)と30%過酸化水素水(5 ml)を加えてから2時間かきまぜた。100 mlの飽和食塩水を加え、エーテル(50 ml X 3回)で抽出、エーテル層を水で洗淨、無水MgSO<sub>4</sub>で乾燥した。エーテルを留去して残渣のシリカゲルカラムクロマトグラフィーおよび分別蒸留を行いアルコール[2]を分離、精製した。

4. 1 1-オクタノール[2a]、2-オクタノール[2a']、1,6-ヘキサンジオール[2b]、6-クロロ-1-ヘキサノール[2d]、1-ヘキサノール[2d']、

#### シクロオクタノール [2e]

EI MS、<sup>1</sup>H NMRおよびGLCの保持値が既知のそれらと一致した。

#### 4. 2 イソカラノール [2f]

bp 87-90 °C (35 mmHg, 1 mmHg=133.322 Pa) [lit.<sup>8)</sup> bp 89-90 °C (35 mmHg)]; IR (neat) 3330, 2900, 1450, 1040 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (90 MHz), δ = 0.90 (3H, s, Me), 0.95 (3H, s, Me); EI MS m/z 152 (M<sup>+</sup>, 2%), 136 (65), 121 (85), 107 (33), 93 (100), 81 (35).

#### 4. 3 (-)-イソピノカンフェノール [2g]

mp 55 °C, [α]<sub>D</sub> +31.4 (c 0.8, CHCl<sub>3</sub>) [lit.<sup>9)</sup> mp 54-56 °C, [α]<sub>D</sub> -32.4 (c 4, benzene)]; IR (KBr) 3400, 2925, 1470, 1455 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (270 MHz), δ = 0.92 (3H, s, gem-Me), 1.13 (3H, d, J=7.0Hz), 1.22 (3H, s, gem-Me), 1.59 (1H, brs), 1.66-1.75 (1H, ddd, J=14.0, 5.0, and 2.5 Hz), 1.77-1.84 (1H, td, J=6.0 and 2.0Hz), 1.89-1.99 (2H, m), 2.32-2.42 (1H, m), 2.45-2.58 (1H, m), 4.02-4.11 (1H, m); EI MS m/z 136 (M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O, 10%), 121 (13), 110 (12), 98 (15), 95 (27), 84 (55), 81 (33), 70 (100), 55 (44).

#### 4. 4 (-)-cis-ミルタノール [2h]

bp 78-82 °C (3 mmHg); [α]<sub>D</sub> -18.8 (c 1.28, EtOH) [lit.<sup>10)</sup> bp 70-72 °C (1 mmHg), [α]<sub>D</sub> -20.9]; IR (neat) 3300, 2950, 1460, 1045 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (270MHz), δ = 0.97 (3H, s, gem-Me), 1.19 (3H, s, gem-Me), 1.41-1.53 (2H, m), 1.86-1.98 (4H, m), 1.98-2.06 (1H, m), 2.18-2.29 (1H, m), 2.32-2.43 (1H, m), 3.57 (2H, dd, J=7.5 and 4.0Hz); EI MS m/z 154 (M<sup>+</sup>, 0.6%), 136 (15), 123 (100), 93 (77), 81 (70), 69 (85), 67 (78).

#### 4. 5 exo-ノルボルネオール [2i]

mp 126 °C [lit.<sup>10)</sup> mp 126-127 °C], <sup>1</sup>H NMR (90 MHz),  $\delta$  = 0.92-1.70 (m), 2.10-2.90 (m), 3.75 (1H, brd, J=3Hz); EI MS m/z 112 (M<sup>+</sup>, 5%), 94 (100), 83 (20), 79 (88), 67 (67), 57 (18).

#### 4. 6 endo-カンファノール [2j]

mp 80-82 °C [lit.<sup>11)</sup> mp 81-83 °C]; IR (neat) 3350, 2980, 1475 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (270 MHz),  $\delta$  = 0.86, 1.00 (3H each, s, gem-Me), 1.16-1.40 (m), 1.54-1.72 (m), 1.73 (1H, brs), 2.27 (1H, brs), 3.59-3.68 (2H, m); EI MS m/z 154 (M<sup>+</sup>, 2%), 136 (38), 121 (50), 111 (54), 107 (37), 93 (100), 67(75).

### 5. 電極反応によるカルボン酸の還元

水素化ホウ素ナトリウム 1.48 g (40 mmol) を無水ジグリム (40 ml) に溶解し、この溶液を陽極に白金板 (2 cm X 2 cm)、陰極にステンレス (2 cm X 2 cm) を備えた無隔膜電解セルを用い定電流条件 (電流値: 0.2 A、電流密度: 50 mA/cm<sup>2</sup>) で通電しながら、カルボン酸 [3] (10 mmol) のジグリム溶液 (10 ml) を 15 分かけて滴下した。2F/mol の通電後、反応溶液をガラスフィルターで口過、口液にメタノール (10 ml) 加え未反応の水素化ホウ素ナトリウムを分解した。ついで 10% の塩酸水溶液を 100 ml を加え、エーテル (70 ml X 3 回) で抽出、エーテル層を 5% 水酸化ナトリウム水溶液で洗浄、無水 MgSO<sub>4</sub> で乾燥した。エーテルを留去し、残渣のシリカゲルカラムクロマトグラフィーおよび分別蒸留を行いアルコール [4] の単離を行った。

#### 5. 1 1-オクタノール [4a]、1-デカノール [4b]、1-ウンデカノール [4c]、 メチル 6-ヒドロキシヘキサネート [4d]、メチル 15-ヒドロキシペ



ンタデカネート [4e]、ベンジル アルコール [4f]、p-クロロベンジル  
アルコール [4g]

EI MSおよび<sup>1</sup>H NMRスペクトルが既知標品のそれらと一致した。

#### 6. $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{COOBH}_3\text{-Na}^+$ 塩の電極酸化

水素化ホウ素ナトリウム0.74 g(20 mmol)を溶解した無水ジグリム40 ml  
にデカン酸3.44 g(20 mmol)を溶解したジグリム溶液10 mlを滴下すると、  
20 mmolの水素が発生し $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{COOBH}_3\text{-Na}^+$ 塩が生成する。 $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{COOBH}_3\text{-Na}^+$   
塩溶液を実験5で使用した無隔膜電解セルを用い定電流条件(電流値:  
0.05 A、電流密度: 50 mA/cm<sup>2</sup>)で通電した。常法に従って後処理を行い1.04  
gの1-デカノール [4b]を得た(収率 33%)。80 mmolの水素化ホウ素ナトリウ  
ムを用いると生成物の収率が向上した(収率 72%)。

## 文 献

- 1) a) G. Zweifel and H. C. Brown, "Organic Reaction," John Wiley & Sons, New York (1963), Vol.13 Chap.1.  
b) A. Pelter, K. Smith, and H. C. Brown, "Borane Reagents," Academic Press, London (1988).
- 2) J. Malek, "Organic Reaction," John Wiley & Sons, New York (1986), Vol.36, 249 など.
- 3) a) M. J. Allen, "Organic Electrode Processes," Chapman and Hall, London (1958).  
b) D. Deprez, R. Margraff, J. Bizot, and J.-P. Pulicani, Tetrahedron Lett., 28, 4679 (1987).  
c) L. Horner and H. Honl, Liebigs Ann., 1977, 2036.
- 4) a) H. S. Broadbent and W. J. Bartly, J. Org. Chem., 28, 2345 (1963).  
b) H. S. Broadbent, G. C. Campbell, W. J. Bartley, and J. H. Johnson, J. Org. Chem., 24, 1847 (1959).
- 5) H. C. Brown and B. C. Subba Rao, J. Am. Chem. Soc., 82, 681 (1960).  
N. M. Yoon, C. S. Pak, H. C. Brown, S. Krishnamurthy, and T. P. Stocky, J. Org. Chem., 38, 2786 (1973).
- 6) J. V. Bhaskar Kanth and M. Periasamy, J. Org. Chem., 56, 5964 (1991).
- 7) H. C. Brown, K. J. Murray, L. J. Murray, J. A. Snover, and G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc., 82, 4233 (1960).
- 8) H. C. Brown and A. Suzuki, J. Am. Chem. Soc., 89, 1933 (1967).
- 9) G. Zweifel and H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 83, 2544 (1961).
- 10) H. C. Brown and G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc., 83, 2544 (1961).
- 11) R. Dolou and Y. Chretien-Bessiere, Bull. Soc. Chem. Fr., 1959, 1362.

## 第二章 三価のマンガン塩をメディエーターに用いた 間接電極酸化による炭素-炭素結合形成反応

### 序 説

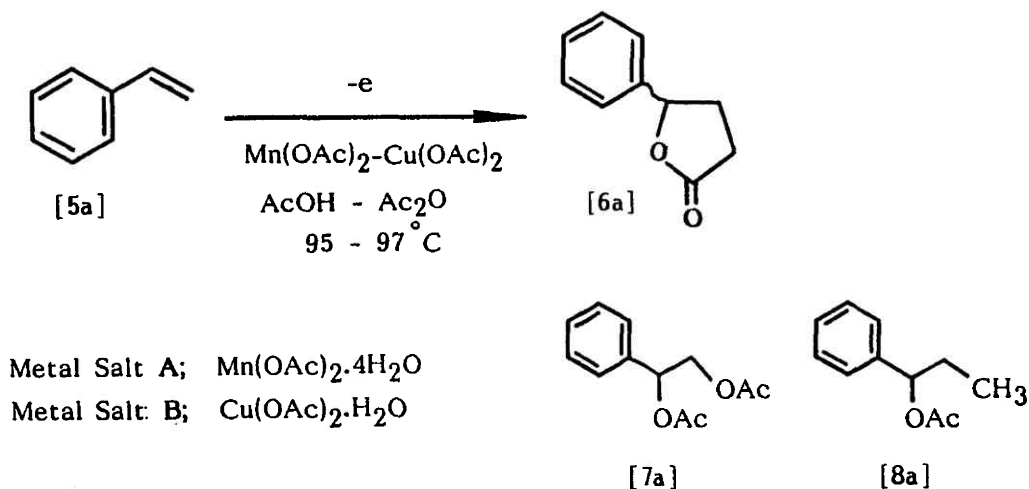
酢酸第二マンガン  $[\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  は極めて優れた酸化的炭素-炭素結合形成能力を持つ酸化試薬<sup>1)</sup>であるが、合成に用いるには次のような問題点がある。1) 試薬が不安定であり、反応の再現性<sup>2)</sup>に乏しい、2) 1電子酸化試薬のため反応時、基質に対して2当量以上の使用が必要であり、また試薬自体の分子量  $[\text{M}_w 268]$  が大きいため多量の試薬を必要とする、3) 反応後に二価の酢酸第一マンガンが多量に生成するため後処理が困難である。このような問題点を克服し、酢酸第二マンガンの炭素-炭素結合能力のみを発揮させる効率の高い反応系の開発が望まれている。

電極反応における活性種は一般に基質と電極間の直接電子移動で生成する。この電子移動の可能性は基質の酸化還元電位に依存しており、電位範囲外の酸化還元が進むことは難しい。しかし基質より酸化電位の低い有機または無機化合物などを電子移動担体（メディエーター）として反応系に存在させることで、間接的に電子移動を行い酸化電位の高い基質を酸化することができる。このような反応系では通常反応では化学当量必要とする酸化剤などを触媒量のみ存在させリサイクル使用させることができる。酢酸マンガンは二価から三価への酸化電位が低く<sup>3)</sup>メディエーターとしての効果が期待できる。

著者は安定で入手が容易な酢酸第一マンガン  $[\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  を電気化学的メディエーターに用いて効率的な炭素-炭素結合形成反応の開発を目的に本研究を行った。



**Table 1.** Carboxymethylation of Styrene by  $Mn^{3+}$ -Mediated Electrochemical Oxidation



Run	Additive (mmol)		S.E. <sup>a)</sup> (mmol)	C.D. <sup>b)</sup> A dm <sup>-2</sup>	C.E. <sup>c)</sup> / %			Conv. <sup>d)</sup> / %
	A	B			[6a]	[7a]	[8a]	
1	0	0	NaOAc (61)	1.0	0	59	0	16 (72) <sup>e)</sup>
2	2.9	0	NaOAc (61)	1.0	48	20	5	19 (95) <sup>e)</sup>
3	2.9	1.1	NaOAc (61)	1.0	61	6	7	20 (98) <sup>e)</sup>
4	5.8	2.2	NaOAc (61)	1.0	80	8	0	20 (99) <sup>e)</sup>
5	5.8	2.2	Et <sub>3</sub> N (170)	1.0	0	62	16	18 (89) <sup>e)</sup>
6	5.8	2.2	Et <sub>4</sub> NOTs (33)	1.0	0	72	0	19 (95) <sup>e)</sup>
7	5.8	2.2	NaOAc (61)	2.0	55	17	5	19 (92) <sup>e)</sup>
8	5.8	2.2	NaOAc (61)	4.0	30	43	8	19 (93) <sup>e)</sup>

a) Supporting electrolyte. b) Current density. c) Current yield. d) Conversion based on the starting styrene. e) Conversion based on the theoretical amount consumption of styrene.

Conditions; AcOH (50 ml), Ac<sub>2</sub>O (25 ml), Styrene (9.36 g, 90 mmol)

4H<sub>2</sub>OだけでなくCu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>Oの添加が必要であり、Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>Oが環化になんらかの影響を与えることを示している。[6a]の選択率は支持電解質の差異で変化する。支持電解質に酢酸ナトリウムを用いるとγ-アリル-γ-ラクトン[6a]が選択的に生成するがテトラエチルアンモニウムトシレート[Et<sub>4</sub>NOTs]やトリエチルアミンを用いると[6a]は得られず1-アリル-2,3-ジアセトキシエタン[7a]が選択的に生成する。これは支持電解質にEt<sub>4</sub>NOTsを用いるとマンガン塩による間接電極酸化反応が起こらず、スチレンの直接電極酸化が優先して起こるためと考えられる。また電流密度を高くした場合も直接酸化生成物

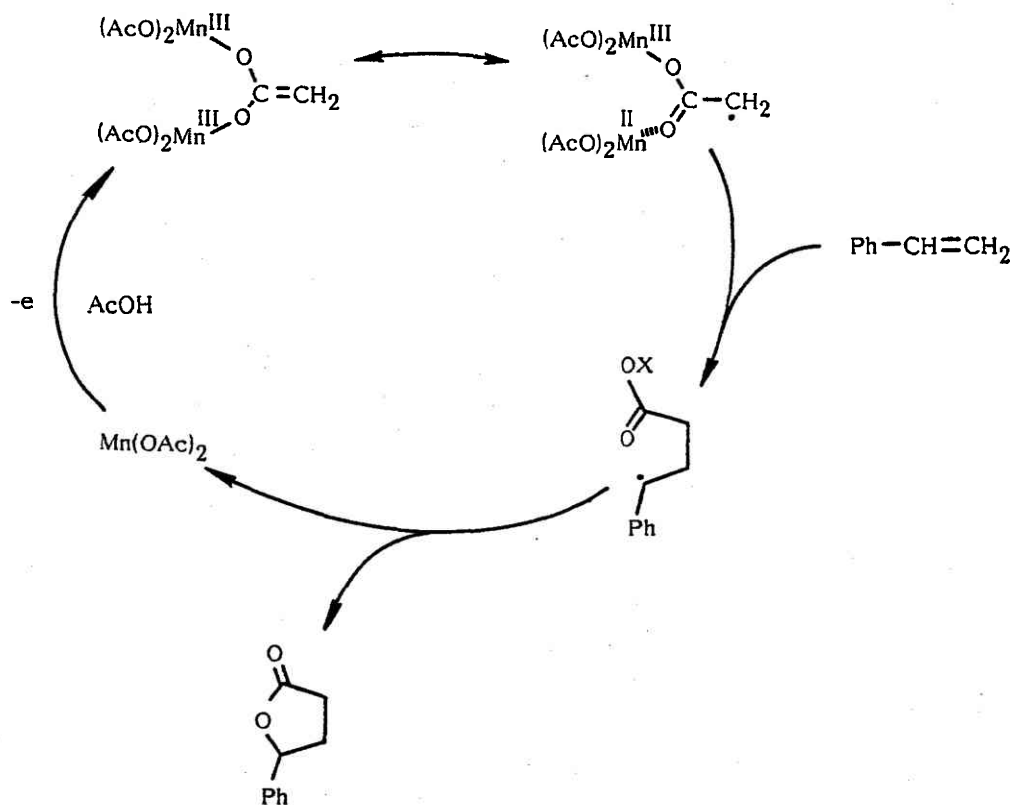
Table 2. Carboxymethylation of Styrene Derivatives

Reactant [5]	C.Ea) /% of the products		
	[6]	[7]	[8]
Styrene	80	8	-
α-Methylstyrene	75	-	-
Stilbene	61	3	-
p-Chlorostyrene	58	16	5
p-Methylstyrene	81	7	-
Ethyl cinnamate	84	-	-
Cinnamyl Alcohol	78	-	-
Indene	63	23	-

a) Current yields at the time when 36 mF of electricity(a theoretical amount (2 F/mol) for 18 mmol of starting olefin) was passed.

[7a]の選択率が上がることから、マンガン塩がメディエーターとして機能するためには、支持電解質に酢酸ナトリウムを用いて電流密度を低く抑えて(1.0 A/dm<sup>2</sup>)電解することが必要と考えられる。

数種のスチレン誘導体[5]をメディエーターにMn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>OとCu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>Oを用いて間接電極反応を行った。Table 2に示したように、それぞれのスチレン誘導体から対応するγ-アリル-γ-ラクトン[6]<sup>3)</sup>が選択的に好収率で得られた。特にスチルベンや安息香酸エチルの反応では化学当量のMn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>Oを用いたこれまでの化学法<sup>4)</sup>に比べて収率が格段に向上したことは注目に値する。



Scheme 2.

本電極反応の反応機構は二価のマンガンが陽極で酸化され三価のマンガンとなる。この三価のマンガンと酢酸から活性なマンガンラジカル錯体が生成し、ラジカル錯体がスチレンの二重結合に付加しベンジル型ラジカルを形成する。ついで環化が起こり $\gamma$ -ラクトンが生成し、同時にマンガンは二価にもどると考えられる (Scheme 2)。

## 実 験

### 1. 試料

スチレン誘導体はすべて反応前に蒸留してから使用した。その他は市販の特級試薬を用いた。

### 2. 機器分析

第一章と同一の機器を使用した。

### 3. スチレン誘導体のカルボキシメチル化反応による $\gamma$ -アリル- $\gamma$ -ブチロラクトンの合成

電極反応には陽極と陰極に炭素棒を備えた素焼円筒隔膜付き電解セルを用いた。酢酸50 ml、無水酢酸25 mlの混合溶媒に支持電解質として酢酸ナトリウム5.0 g (61 mmol)を溶解し陰極室、陽極室それぞれに加えた。陽極室にスチレン[5a], 1.42 g(5.8 mmol)、 $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ , 1.42 g(2.2 mmol)、 $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ , 0.44 g(2.2 mmol)を加え温度を95-97°Cに保ちながら定電流条件(電流密度: 1.0 A/dm<sup>2</sup>)で36mFの通電を行った。反応溶液に250 mlの飽和食塩水を加え、エーテル(100 ml X 3回)で抽出、合わせたエーテル層を $NaHCO_3$ で中和、 $MgSO_4$ で乾燥した。エーテルを留去し、残渣の減圧蒸留を行い2.33 gの $\gamma$ -フェニル- $\gamma$ -ブチロラクトン[6a]を得た(電流効率 80%)。また副生成物として0.32 gの $\alpha$ ,  $\beta$ -ジアセトキシエチルベンゼン[7a]が得られた(電流効率 8%)。



### 3. 1 $\gamma$ -フェニル- $\gamma$ -ブチロラクトン [6a]

bp 155-158 °C/3 mmHg (lit.<sup>5)</sup> 130 °C/1.5 mmHg)

### 3. 2 $\alpha, \beta$ -ジアセトキシエチルベンゼン [7a]

EI MSおよび<sup>1</sup>H NMRスペクトルが既知標品のそれらと一致した。

## 第二節 三価のマンガン塩をメディエーターに用いた間接電極酸化によるオレフィンと活性メチレン化合物の結合反応

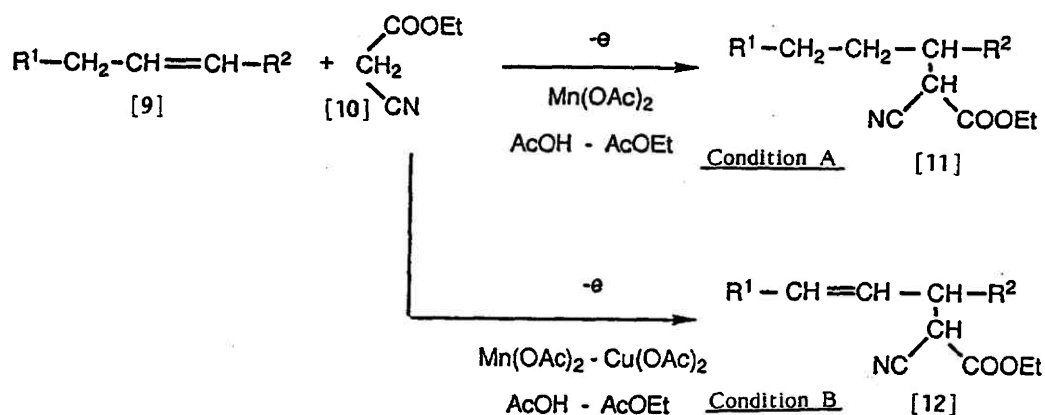
### 結果および考察

#### 1. 三価のマンガン塩をメディエーターに用いた間接電極酸化による非活性オレフィンとシアノ酢酸エチルとの結合反応

非活性オレフィン [9] とシアノ酢酸エチル [10]、支持電解質に酢酸ナトリウム、メディエーターに0.2当量のMn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>Oを酢酸、酢酸エチルの混合溶媒に加え、陽極、陰極に炭素棒を備えた隔膜つき電解セルを用い、温度を40 °Cに保ちながら定電流条件で2F/molの通電を行うと2-アルキルシアノ酢酸エチル [11] が選択的に得られた (条件A)。一方、興味深いことには同じ条件に触媒量のCu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>Oを添加し反応を行うと、 $\alpha$ -アリルシアノ酢酸エチル [12] が選択的に得られた (条件B)。

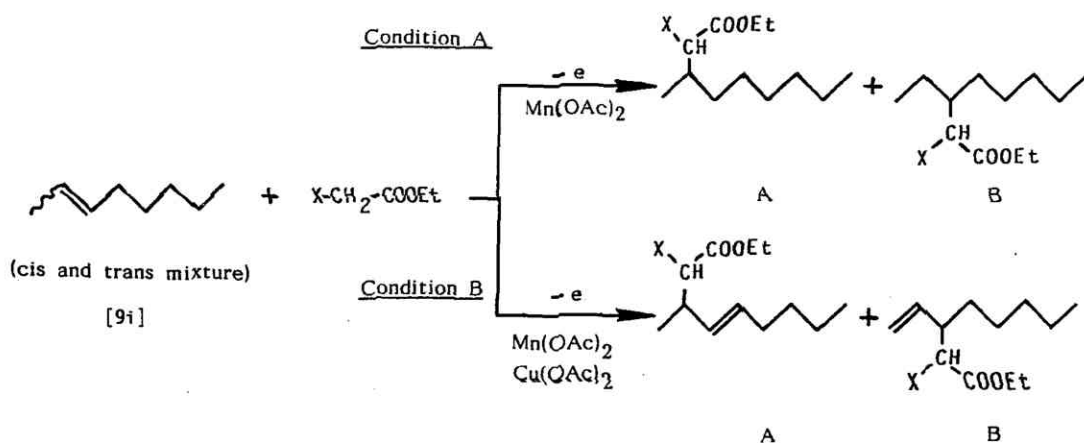
種々の直鎖または環状オレフィンと [10] との反応においても条件Aでは [11] が、条件Bでは [12] が高選択的に得られた (Table 3)。興味深いことに1-オクテン [9b] と [10] を条件Bで反応させると (E)-2-(2-オクテニル)シアノ酢酸エチルが選択的に得られた。その他の鎖状オレフィンを用いた場合もE型-アリルカップリング生成物だけが得られ、Z体は生成しなかった。末端オレフィンに対する [10] の付加位置はMarkovnikov則に従うが、2-オクテン (シス、

**Table 3.** Selective Coupling of Non-Activated Olefins with Ethyl Cyanoacetate by  $Mn^{3+}$ -Mediated Electrooxidation



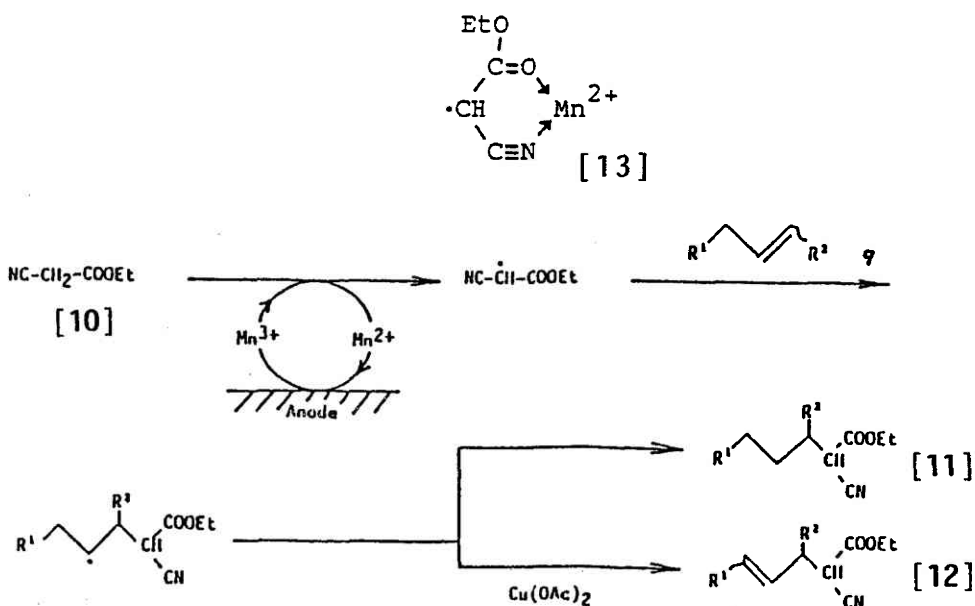
Olefins [9]	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Yield of products/% <sup>1)</sup>	
			Condition A [11]	Condition B [12]
1-Hexene [9a]	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	H	62 [11a]	45 [12a]
1-Octene [9b]	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	H	54 [11b]	55 [12b]
1-Decene [9c]	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	H	56 [11c]	58 [12c]
Cyclopentene [9d]	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		64 [11d]	44 [12d]
Cyclohexene [9e]	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		60 [11e]	53 [12e]
Cycloheptene [9f]	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		51 [11f]	54 [12f]
Cyclooctene [9g]	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		60 [11g]	47 [12g]
Cyclododecene [9h]	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> -		50 [11h]	49 [12h]

トランス混合物) [9i]などの内部オレフィンでは2位と3位付加の混合物(66:34)が得られた(条件Bでは2位と3位付加比, 69:31)(Scheme 3)。このような位置選択性は三価のマンガン塩とシアノ酢酸エチルから生成する活性な中間体のオレフィン付加が立体障害を受けることで説明できる。



Scheme 3. Regioselectivity for Addition of Active Methylene Compound

以上の諸事実から考えられる反応機構は、2価のマンガンが陽極上で電気化学的に酸化され3価のマンガンとなり<sup>8)</sup>、さらにこの3価のマンガンとシアノ酢酸エチルから対応するメチンラジカル錯体[13]<sup>9)</sup>が生成する。メチンラジカル錯体がオレフィンに付加し新たなラジカル種が生成し、マンガンは二価にもどる。条件Aの場合はラジカル種が溶媒からの水素引き抜いて[11]が、条件Bではラジカル種がCu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>Oと有機銅錯体<sup>10)</sup>を形成して酸化を加速し、さらにβ-脱離により対応する[12]が得られると考えられる(Scheme 4)。

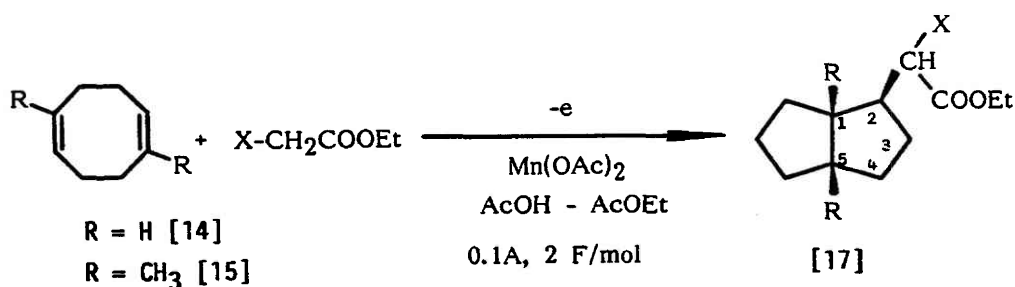


Scheme 4.

2. 三価のマンガン塩をメディエーターに用いた間接電極酸化による  
1,5-シクロオクタジエンと活性メチレン化合物によるカップリング  
分子内環化反応

1,5-シクロオクタジエン[14]とマロン酸ジエチル[16]を酢酸、酢酸エチルの混合溶媒(65:35)に溶解して、支持電解質にトリエチルアミンを用い内温を20-25℃に保ちながら定電流条件(電流値: 0.1A)で3F/molの通電を行うと、カップリング分子内環化が起こりexo, cis-(2-ピシクロ[3.3.0]オクチル)マロン酸エチル[17a]が収率78%で得られた<sup>11)</sup>。活性メチレン化合物にシアノ酢酸エチル[10]を用いた場合もカップリング分子内環化が起こりexo, cis-(2-ピシクロ[3.3.0]オクチル)シアノ酢酸エチル[17b]が収率76%で得られた。また、1,5-ジメチル-1,5-シクロオクタジエン[15]との反応においても対応するexo, cis-1,5-ジメチル-(2-ピシクロ[3.3.0]オクチル)誘導体[17c-d]が選択的に得られた。反応条件および収率をTable 4に示す。

Table 4.  $Mn^{3+}$ -Mediated Coupling-Cyclization Reaction



R	X	Temp.(°C)	S.E <sup>a)</sup>	Yield (%)
H	COOEt	45	Et <sub>3</sub> N	78 [17a]
H	CN	20	Et <sub>3</sub> N	76 [17b]
CH <sub>3</sub>	COOEt	60	NaOAc	41 [17c]
CH <sub>3</sub>	CN	60	NaOAc	48 [17d]

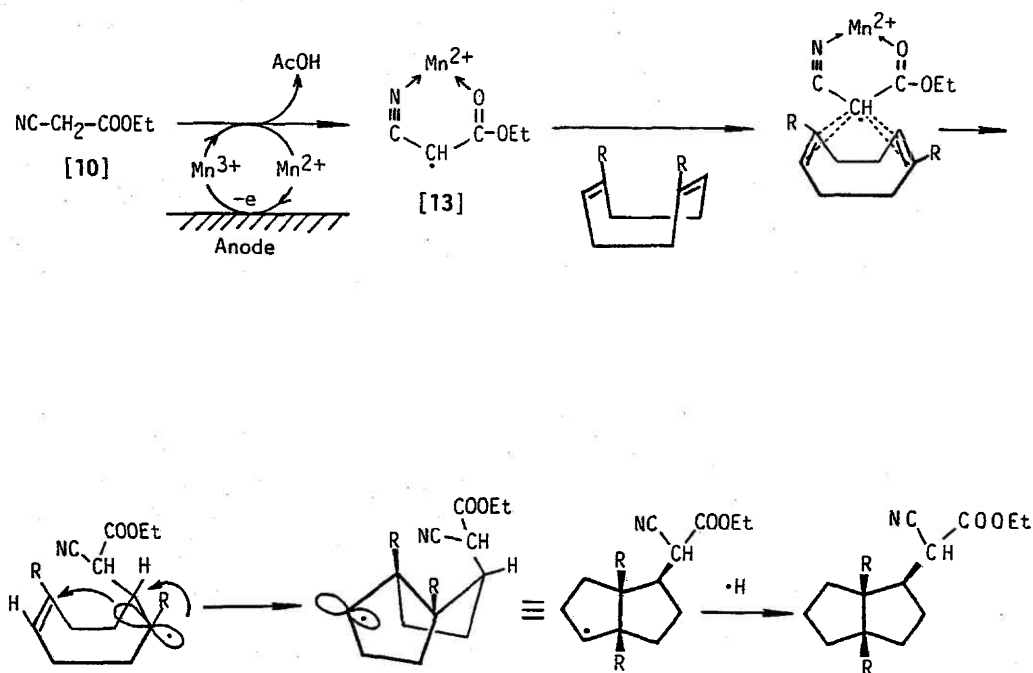
Reaction condition; 1,5-cyclooctadienes (10 mmol), active methylene compound (30 mmol),  $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  (2 mmol), S.E (60 mmol).

a) Supporting Electrolyte.

[17]の立体構造を決定するため<sup>1</sup>H NMRを使用してC<sub>9</sub>メチンプロトンとC<sub>1</sub>プロトンとのNOEスペクトルを測定した。その結果、+NOEが観測されたことから活性メチン基が橋頭位のcis水素に対してexoであることを決定した。

以上の諸事実から、カップリング分子内環化反応の機構はつぎのように考えられる。初期過程はScheme 4の機構と同じように電極酸化により生成した3価のマンガンと活性メチレン化合物から対応するメチンラジカル錯体[13]が生成する。1,5-シクロオクタジエンはfolded type構造であり、その一方の二重結合に内側から[13]が攻撃してラジカル中間体を形成する。このラジカ

ル中間体がもう一方の二重結合に攻撃し分子内環化が起こると考えられる。立体選択的にexo体だけが得られることからラジカル環化<sup>12)</sup>の反応機構が支持できる(Scheme 5)。



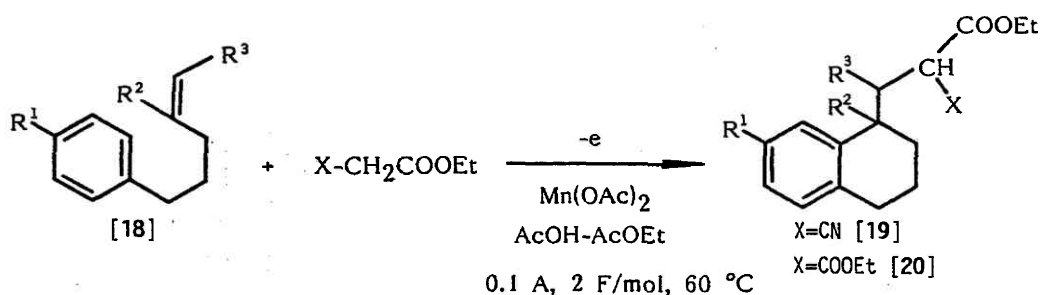
Scheme 5.

### 3. 三価のマンガン塩をメディエーターに用いた間接電極酸化による5-アリルペント-1-エン誘導体と活性メチレン化合物とのカップリング分子内環化反応

5-アリルペント-1-エン[18]と[10]およびメディエーターとしてMn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>Oを酢酸-酢酸エチル(65:35)の混合溶媒に加え、支持電解質に酢酸ナトリウムを用い内温を60℃に保ちながら定電流条件下、(電流値: 0.1A, 電流密度: 2.0-3.0 A/dm<sup>2</sup>) 2F/molの通電を行った。その結果、カップリング分子内

環化が起こり1-(1-シアノ-1-エトキシカルボニルエチル)テトラリン[19a]が収率70%で得られた。活性メチレン化合物に[16]を用いた場合も効率よくカップリング分子内環化が起こり1-[2,2-ビス(エトキシカルボニル)エチル]テトラリン[20a]が収率79%で得られた(Table 5)。

Table 5.  $Mn^{3+}$ -Mediated Coupling-Cyclization of 5-Arylpent-1-enes with Active Methylene Compounds by Electrooxidation



5-Arylpent-1-enes			Isolated yield/% of products	
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X = CN	X = COOEt
H	H	H [18a]	70 [19a]	79 [20a]
Me	H	H [18b]	58 [19b]	61 [20b]
F	H	H [18c]	53 [19c]	60 [20c]
H	Me	H [18d]	60 [19d]	73 [20d]
H	H	Me [18e]	37 [19e]	39 [20e]

Reaction conditions; 5-arylpent-1-enes (10 mmol), active methylene compound (30 mmol),  $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  (2 mmol), NaOAc (60 mmol).

各種の誘導体[18]を合成し、活性メチレン化合物[10]または[16]との反応を行った。6-アリルヘキサ-2-エン[18e]と[10]との反応生成物[19e]の収率は低い、その他の誘導体[18]と活性メチレン化合物との反応からは良好な収率でカップリング環化生成物[19], [20]が得られた。芳香環にメチル基またはフルオロ基を導入した場合も生成物の収率に変化はなかった。環化反応が置換基の影響を受けないことから推測して、分子内環化反応はラジカル機構で進行していると考えられる。

## 実 験

### 1. 試料

5-フェニルペント-1-エン誘導体はN. C. Sihらの方法<sup>13)</sup>でそれぞれ合成した。その他は市販の特級試薬を用いた。

### 2. 機器分析

第一章と同一の機器を使用した。

### 3. 三価のマンガン塩をメディエーターとする電極酸化による非活性 オレフィンとシアノ酢酸エチルとの結合反応

酢酸、酢酸エチルの混合溶媒(13:3)80 mlに支持電解質として酢酸ナトリウム(4.92 g)を溶解して電解溶液とした。装置には素焼円筒を隔膜にした電解セルを使用し、電極には陽極と陰極に炭素棒を用いた。陽極室にシクロヘキセン[9e], 0.82g(10 mmol)、シアノ酢酸エチル[10], 3.39g(30 mmol)およびMn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 0.49 g, (2 mmol) [条件BではこれにCu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>Oを0.10 g (1 mmol)加える]をそれぞれ加えた。電極反応は内温を40℃に保ちながら定電流条件(電流密度 2.0A/dm<sup>2</sup>)で2F/mol通電し、反応溶液を常法により後処理した。残査のシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=9:1)を行うと1.17 gのシクロヘキシルシアノ酢酸エチル[11e]が得られた



(収率60%)。[条件Bでは(2-シクロヘキシル)シアノ酢酸エチル[12e]が単一生成物で得られた(収率53%)]

### 3. 1 シクロヘキシルシアノ酢酸エチル[11e]

bp 107-108 °C/3 mmHg (lit.<sup>14)</sup> 138-139 °C/8mmHg)

### 3. 2 (2-シクロヘキシル)シアノ酢酸エチル[12e]

bp 114-115 °C/3.5 mmHg; IR (neat) 2950, 2250, 1745  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (270 MHz),  $\delta$ =1.33 (3H, t,  $J=7.0\text{Hz}$ ), 3.42 (1H, d,  $J=6.0\text{Hz}$ ), 3.49 (1H, d,  $J=6.0\text{Hz}$ ), 4.28 (2H, q,  $J=7.0\text{Hz}$ ), 5.47 (1H, dq,  $J=10.5$  and  $1.0\text{Hz}$ ), 5.60 (1H, dq,  $J=10.5$  and  $1.0\text{Hz}$ ), 5.94 (2H, brd,  $J=10.5\text{Hz}$ ); HR MS for  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$   $m/z$  Calcd; 193.1103, Found; 193.1068.

### 3. 3 (E)-2-(2-オクテニル)シアノ酢酸エチル[12b]

bp 119-120 °C/2.5 mmHg; IR (neat) 2960, 2860, 2250  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (270MHz),  $\delta$ =0.88 (3H, t,  $J=7.0\text{Hz}$ ), 1.32 (3H, t,  $J=7.0\text{Hz}$ ), 1.24-1.40 (6H, m), 2.02 (2H, br dt,  $J=7.0$  and  $6.5\text{Hz}$ ), 2.62 (2H, br dd,  $J=7.0$  and  $7.0\text{Hz}$ ), 3.50 (1H, t,  $J=7.0\text{Hz}$ ), 4.26 (2H, q,  $J=7.0\text{Hz}$ ), 5.41 (1H, dtt,  $J=15.0, 7.0$  and  $1.5\text{Hz}$ ), 5.67 (1H, dtt,  $J=15.0, 6.5$  and  $1.0\text{Hz}$ ); HR MS for  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$   $m/z$  Calcd; 223.1572, Found; 223.1548.

## 4. 三価のマンガン塩をメディエーターとする電極酸化による

### 1,5-シクロオクタジエンと活性メチレン化合物との結合反応

電解装置は実験3と同じものを使用し、電解溶媒は酢酸、酢酸エチルの混合溶媒に支持電解質としてトリエチルアミン6.15 g(60 mmol)を用いた。陽極室に1,5-シクロオクタジエン[14], 1.08 g(10 mmol)、マロン酸ジエチル[16], 4.80 g(30 mmol) [またはシアノ酢酸エチル[10], 3.39 g (30 mmol)] および $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 0.49 g (2 mmol)を加え、室温(20-25 °C)で定電流条

件下 (電流密度  $2.0 \text{ A/dm}^2$ )  $3\text{F/mol}$ の通電を行った。常法で後処理を行い  $2.09 \text{ g}$ の *exo*-(2-ビシクロ [3.3.0]オクチル)マロン酸エチル [17a]が得られた (収率78%)。 [シアノ酢酸エチルを用いた場合には  $1.67 \text{ g}$ の *exo*-(2-ビシクロ [3.3.0]オクチル)シアノ酢酸エチル [17b]が得られた (収率76%)。]

#### 4. 1 *exo,cis*-(2-ビシクロ [3.3.0]オクチル)マロン酸エチル [17a]

bp  $108\text{-}109 \text{ }^\circ\text{C}/2.5 \text{ mmHg}$ ; IR (neat)  $2950, 2850, 1750, 1725 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (270 MHz),  $\delta$  1.26 (3H, t,  $J=7.0\text{Hz}$ ), 1.27 (3H, t,  $J=7.0\text{Hz}$ ), 3.21 (1H, d,  $J=9.0\text{Hz}$ ), 4.18 (4H, q,  $J=7.0\text{Hz}$ );  $^{13}\text{C}$  NMR,  $\delta=14.07, 25.77, 31.02, 32.58, 33.01, 33.27, 43.72, 46.96, 47.54, 57.01, 61.00, 61.06, 168.90, 169.03$ ; HR MS for  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4$   $m/z$  Calcd; 268.1675, Found; 268.1703; +NOEが $\text{C}_9$ メチンプロトンと橋頭位 $\text{C}_1$ プロトンの間に観測された。

#### 4. 2 *exo,cis*-(2-ビシクロ [3.3.0]オクチル)シアノ酢酸エチル [17b]

bp  $128\text{-}129 \text{ }^\circ\text{C}/3 \text{ mmHg}$ ; IR (neat)  $2950, 2875, 2260, 1740, 1035 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (270 MHz),  $\delta=1.32$  (3H, t,  $J=7.0\text{Hz}$ ), 3.57 (1H, t,  $J=6.0\text{Hz}$ ), 4.25 (2H, q,  $J=7.0\text{Hz}$ );  $^{13}\text{C}$  NMR,  $\delta=13.73, 13.74, 25.00, 25.32, 31.25, 31.74, 32.23, 32.32, 32.56, 32.78, 32.89, 32.94, 41.79, 42.12, 43.17, 43.81, 46.77, 47.23, 47.42, 47.46, 62.19, 66.25, 115.67, 115.86, 165.85, 165.94$ ; ジアステレオマー混合物のため13対の $^{13}\text{C}$ シグナルが観測された; HR MS for  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$   $m/z$  Calcd; 221.1416, Found; 221.1406.

#### 4. 3 1,5-ジメチル-2-[ビス(エトキシカルボニル)メチル]-ビシクロ [3.3.0]オクタン [17c]

bp  $130\text{-}131 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ mmHg}$ ; IR (neat)  $2950, 2880, 1760, 1740 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (270 MHz),  $\delta=0.82$  (3H, s,  $\text{C}_1\text{-Me}$ ), 0.91 (3H, s,  $\text{C}_5\text{-Me}$ ), 1.26, 1.28 (6H, t,  $J=7.0\text{Hz}$ ), 2.44 (1H, ddd,  $J=6.0, 11.0, \text{ and } 11.0\text{Hz}$ ,  $\text{C}_2$

-H), 3.35 (1H, d, J=11.0Hz, C<sub>9</sub>-H), 4.17, 4.18 (4H, q, J=7.0Hz); HR MS for C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> m/z Calcd; 296.1988, Found; 296.2009; C<sub>1</sub>-MeとC<sub>9</sub>-Hの間に +NOEが観測された。

## 5. 三価のマンガン塩をメディエーターとする電極酸化による5-アリル ペント-1-エン誘導体と活性メチレン化合物の結合反応

5-アリルペント-1-エン[18a], 1.49 g(10 mmol)と[10], 3.39 g(30 mmol) およびメディエーターとしてMn(OAc)·2H<sub>2</sub>O, 1.49 g(2 mmol)を酢酸-酢酸エチル(65:35)の混合溶媒(80 ml)に加え、支持電解質に酢酸ナトリウム4.92 g(60mmol)を用い定電流条件(電流値: 0.1A, 電流密度: 2.0-3.0 A/dm<sup>2</sup>)で内温を60 °Cに保ちながら2F/molの通電を行った。常法で後処理を行い、1-(1-シアノ-1-エトキシカルボニルエチル)テトラリン[19]を1.80 g得た(収率70%)。

### 5. 1 1-(1-シアノ-1-エトキシカルボニルエチル)テトラリン[19a]

bp 178 °C/3mmHg [lit.<sup>15)</sup> bp 135 °C/0.01mmHg]; EI MS m/z 257 (M<sup>+</sup>, 20), 144 (100), 131 (25), 115 (11), 91 (17).

### 5. 2 1-[1-ビス(エトキシカルボニル)エチル]テトラリン[20a]

bp 156-158 °C/1.5 mmHg; IR (neat) 2940, 2860, 1730, 1755 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (270 MHz), δ=1.26, 1.29 (6H, t, J=7.0Hz), 2.06 (1H, ddd, J=14.0, 10.0, and 5.5Hz), 2.37 (1H, ddd, J=14.0, 10.0, and 4.5Hz), 2.71-2.80 (2H, brm), 3.51 (1H, dd, J=10.0 and 5.5 Hz), 4.18, 4.22 (4H, q, J=7.0Hz), 7.03-7.23 (4H, m); <sup>13</sup>C NMR, δ=14.03, 14.10, 19.26, 27.11, 29.39, 35.38, 35.82, 50.23, 61.37, 61.42, 125.68, 125.88, 128.89, 129.12, 136.95, 139.71, 169.40, 169.65; EI MS m/z 304 (M<sup>+</sup>, 8), 259 (5), 173 (18), 160 (20), 144 (100), 131 (26), 115 (15), 91 (15); HR MS for C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> m/z Calcd; 304.1675, Found; 304.1660.

5. 3 7-メチル-1-[ビス(エトキシカルボニル)エチル]テトラリン [20b]

bp 155-158 °C/2.5 mmHg; IR (neat) 2990, 2940, 2860, 1750, 1730  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (270 MHz),  $\delta$  = 1.27, 1.30 (6H, t,  $J=7.0\text{Hz}$ ), 2.04 (1H, dd,  $J=14.0, 10.0$  and  $5.0\text{Hz}$ ), 2.29 (3H, s), 2.38 (1H, ddd,  $J=14.0, 10.0$  and  $4.5\text{Hz}$ ), 3.52 (1H, dd,  $J=10.0$  and  $5.0\text{Hz}$ ), 4.19, 4.23 (4H, q,  $J=7.0\text{Hz}$ ), 6.91 (1H, dd,  $J=7.5$  and  $1.5\text{Hz}$ ), 6.96 (1H, d,  $J=7.5\text{Hz}$ ); HR MS for  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_4$   $m/z$  Calcd; 318.1831, Found; 318.1843.

5. 4 1-メチル-1-[ビス(エトキシカルボニル)エチル]テトラリン [20d]

bp 171-173 °C/2.5 mmHg; IR (neat) 2980, 2950, 2870, 1750, 1730  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (270 MHz),  $\delta$  = 1.18 (3H, t,  $J=7.0\text{Hz}$ ), 1.25 (3H, t,  $J=7.0\text{Hz}$ ), 1.27 (3H, s), 2.30 (1H, dd,  $J=14.0$  and  $6.5\text{Hz}$ ), 2.48 (1H, dd,  $J=14.0$  and  $5.0\text{Hz}$ ), 2.75 (2H, br t,  $J=6.0\text{Hz}$ ), 3.25 (1H, dd,  $J=6.5$  and  $5.0\text{Hz}$ ), 4.01 (2H, dq,  $J=7.0$  and  $7.0\text{Hz}$ ), 4.16 (2H, dq,  $J=1.5$  and  $7.0\text{Hz}$ ), 7.01-7.16 (4H, m);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 13.89, 13.97, 19.32, 30.23, 30.53, 35.41, 37.05, 40.86, 48.83, 61.32, 61.39, 125.68, 125.85, 126.99, 129.16, 137.05, 142.84, 169.97, 170.24; EI MS  $m/z$  318 ( $\text{M}^+$ , 7), 273 (9), 227 (10), 199 (5), 173 (100), 145 (75), 128 (10), 104 (15); HR MS for  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_4$   $m/z$  Calcd; 318.1831, Found; 318.1826.

## 文 献

- 1) W. J. Mijs and C. R. H. I. de Jonge, eds., "Organic Synthesis by Oxidation with Metal Compounds", pp 261-314, Plenum Press, New York (1986).
- 2) a) W. E. Fristad and J. R. Peterson, *J. Org. Chem.*, **50**, 10 (1985).  
b) F. Viebock, *Chem. Ber.*, **67**, 197 (1934).  
c) S. A. Zonis and Sb. Statei, *Obshih. Khim.*, **2**, 1091 (1953);  
*Chem. Abstr.*, **49**, 5414q (1955).
- 3) 三価のマンガンをメディエーターに用いる1,5-ブタジエンのラクトン化についてMonsantoから特許が報告されている。、USP 4,526,990 (1985),  
4,560,775 (1986), 4,564,689 (1986).
- 4) a) J. B. Buch, and H. Finkbeiner, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5904 (1968).  
b) E. I. Heiba, R. M. Dessau, and W. J. Koehl, *ibid*, **90**, 5906 (1968).
- 5) V. Russel and R. Vanderwerf, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 11 (1947).
- 6) H. O. House, "Modern Synthetic Reaction", 2nd ed., pp 595-623,  
W. A. Benjamin Inc., Menlo Park USA (1972).
- 7) a) W. J. de Klein, *Recueil. J. Royal Neth. Chem. Soc.*, **94**, 48 (1975).  
b) P. Boldt and H. Militzer, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 667.  
c) J. Yoshida, K. Sakaguchi, and S. Isoe, *Tetrahedron Lett.*, 1987,  
667.  
d) S. Torii, K. Uneyama, T. Onishi, Y. Fujita, M. Ishiguro, and  
T. Nishida, *Chem. Lett.*, 1980, 1603.  
e) H. Schafer and A. Alazrah, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **7**, 474  
(1968).
- 8) マンガン塩  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$  は 1.04 V vs. NHE の酸化還元電位を示す。; R. V. Venka, B. Sethuram, and R. Naraneeth, *J. Electroanal. Chem.*, **133**, 1103 (1982).

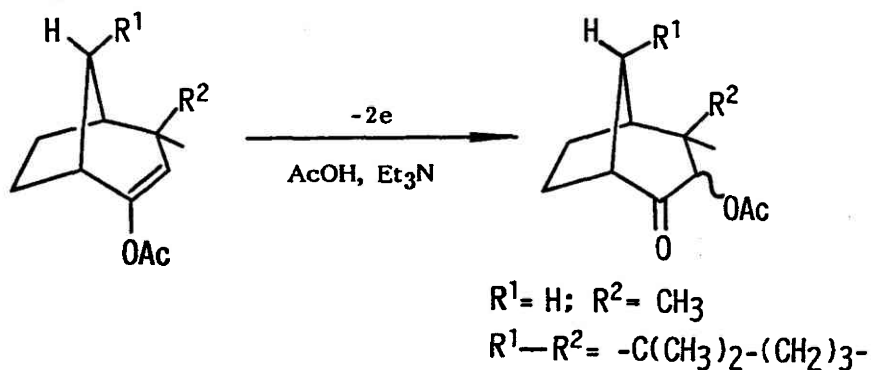
- 9) a) A.Citterio, D.Francei, C.Finzi, and L.Pesce, *J.Org.Chem.*,  
54, 2713 (1989).  
b) A.Citterio, R.Santi, T.Fiorani, and S.Strologo, *ibid.*,  
54, 2703 (1989).
- 10) M.A.Dombroski and B.B.Snider, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 845.
- 11) 最近、三価の酢酸マンガンをういた分子内環化反応が報告されている。  
M.A.Dombroski, S.A.Kates, and B.B.Sinider, *J.Am.Chem.Soc.*,  
112, 2759 (1990)など
- 12) a) R.Dowbenko, *Tetrahedron*, 20, 1843 (1964).  
b) I.Tabushi, K.Fujita, and R.Oda, *J.Org.Chem.*, 35, 2376 (1970)
- 13) N.C.Sih and H.Pines, *J.Org.Chem.*, 30, 1462 (1965).
- 14) E.R.Alliot and A.C.Cope, *J.Am.Chem.Soc.*, 66, 886 (1944).
- 15) M.Julia, J.-C.Chottard, *Bull.Chem.Soc.Fr.*, 1968, 3691.

### 第三章 ホモカンフェニロンエノールアセタート誘導体の電極酸化反応

#### 序 説

さきに庄野ら<sup>1)</sup>はエノールアセタートの電極酸化反応について詳細に検討しており、酢酸溶媒に支持電解質としてトリエチルアミンを用いた場合、 $\alpha$ -アセトキシケトンが選択的に得られることを報告している。しかし、それらの反応をテルペニルエノールアセタートに応用した報告<sup>2)</sup>は極めて少ない。

松原らは、カンフェン[21]の四酢酸鉛酸化反応を行い、環拡大により生じるR-ホモカンフェニロン[22]が好収率で得られることを報告<sup>3)</sup>している。また、笠野らは同様に分子内にエンドメチレン骨格を持つロンギホレン[23]の四酢酸鉛酸化反応を行い、環拡大を伴った生成物であるロンギホモカンフェニロン[24]が好収率で得られることを報告<sup>4)</sup>している。これらホモカンフェニロン類は対応するエノールアセタートへ定量的に変換できる。そこで、著者は新たな機能性材料の開発を目的にホモカンフェニロンエノールアセタート誘導体の電極酸化反応について検討した(Scheme 1)。さらに、ロンギホモカンフェニロンエノールアセタートの電極酸化反応で得られた生成物のスペクトルデータを利用して、[23]の四酢酸鉛酸化生成物中の環拡大微量成分の同定を行った。



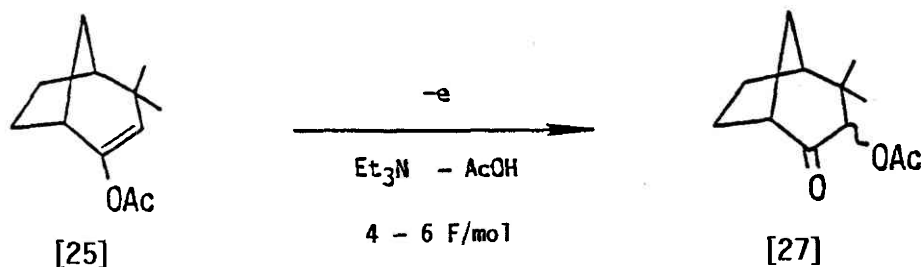
Scheme 1. Electrochemical Oxidation of Homocamphenilone Enol Acetate

## 結果および考察

### 1. 1-R-ホモカンフェニロンエノールアセタートの電極酸化

1-R-ホモカンフェニロンエノールアセタート (4,4-ジメチルビシクロ [3.2.1]オクト-2-エン-2-イル アセタート) [25]を溶媒に酢酸、支持電解質としてトリエチルアミンを用い、陽極、陰極に炭素棒を備えた無隔膜電解セルを用い電極酸化を行うと対応する3-アセトキシ-R-ホモカンフェニロン (4,4-ジメチル-2-オキソビシクロ [3.2.1]オクト-3-イル アセタート) (exo:endo=1:1) [27]が主生成物で得られた。反応条件の検討を行ったところ電流密度を20 mA/cm<sup>2</sup>に規制すると[26]の収率が86%まで向上した(Table 1)。常法に従い[27]の加水分解を行うとエピ化が起こり3-ヒドロキシ-R-ホモカンフェニロン (3-ヒドロキシ-4,4-ジメチルビシクロ [3.2.1]オクタン-2-オン) (exo:endo=9:1) [28]が定量的に得られた。

Table 1. Electrochemical Oxidation of R-Homocamphenilone Enol Acetate



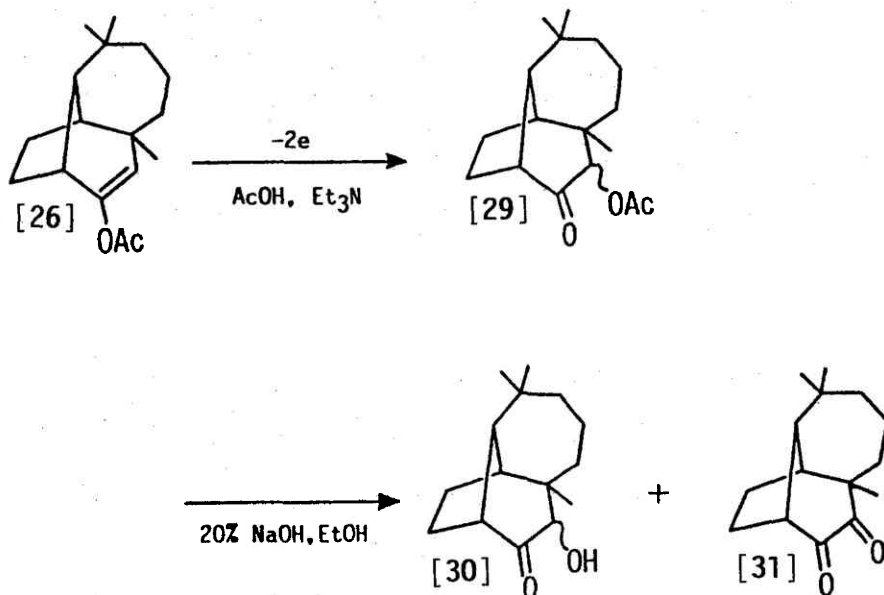
Entry	Et <sub>3</sub> N (mmol)	Current (A)	Current Density (mA/cm <sup>2</sup> )	Yield of [27] (%)
1	20	0.05	10	83
2	20	0.1	20	86
3	20	0.1	40	73
4	40	0.1	20	84



## 2. d-ロンギホモカンフェニロンエノールアセタートの電極酸化

d-ロンギホモカンフェニロンエノールアセタート (4,8,8-トリメチルトリシクロ[7.3.0.0.<sup>4,10</sup>]ドデカ-2-エン-2-イル アセタート) [26]を溶媒に酢酸、支持電解質にトリエチルアミンを用い定電流条件(0.1A, 20 mA/cm<sup>2</sup>)で6 F/molの通電を行うと対応するd-7-アセトキシロンギホモカンフェニロン (4,8,8-トリメチル-2-オキソトリシクロ[7.3.0.0.<sup>4,10</sup>]ドデカ-3-イル アセタート [29]が選択的に収率81%で得られた。常法に従い[29]の加水分解を行うと7-ヒドロキシロンギホモカンフェニロン (3-ヒドロキシ-4,8,8-トリメチルトリシクロ[7.3.0.0.<sup>4,10</sup>]ドデカン-2-オン) [30] (収率71%)、およびロンギジオン (4,8,8-トリメチルトリシクロ[7.3.0.0.<sup>4,10</sup>]ドデカン-2,3-ジオン) [31] (収率24%) がそれぞれ得られた(Scheme 2)。

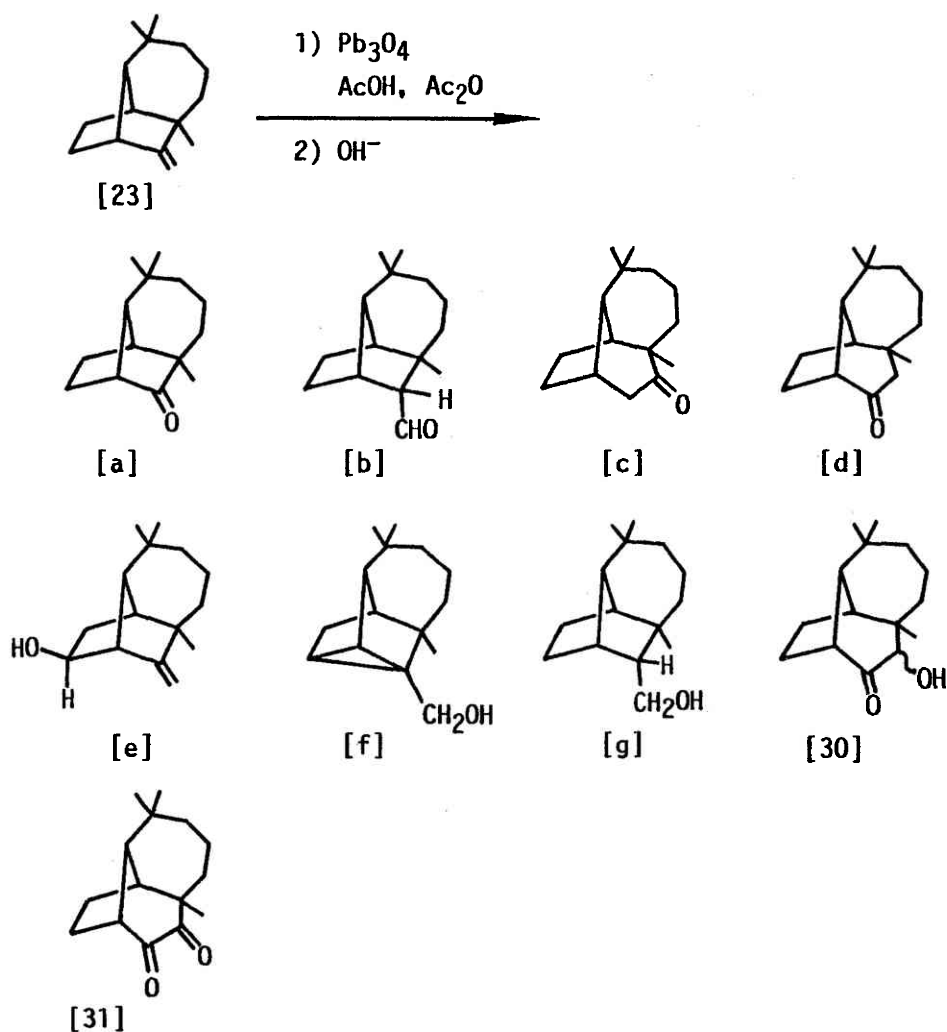
以上の諸事実からホモカンフェニロンエノールアセタート誘導体の電極酸化により選択的に対応する $\alpha$ -オキシ(トリ)シクロアルキルアセタートに変換できることが判明した。



Scheme 2.

### 3. d-ロンギホレンの四酢酸鉛酸化生成物中の環拡大微量成分の同定

ロンギホレン [23] の四酢酸鉛酸化反応は松原らの方法<sup>4)</sup>に従った。すなわち [23] を酢酸-無水酢酸 (5:2) の混合溶媒に溶解し、内温を 60℃ に保ちながら四酸化三鉛を少量ずつ投入した後、さらにかきまぜた。常法に従い後処理を行い、得られた反応油の加水分解を行った。この加水分解反応油の GLC および GC-MS を測定し生成物の同定を行った。特に [26] の電極酸化で得られた [30], [31] の確認を行った。



Scheme 3. Lead Tetraacetate Oxidation of d-Longifolene

その結果、既知酸化生成物であるロンギカンフェニロン(1%) [a]、ロンギ- $\beta$ -カンフェニラアルデヒド(3%) [b]、ロンギイソホモカンフェニロン(3%) [c]、ロンギホモカンフェニロン(75%) [d]、ロンギ- $\alpha$ -ノジギクアルコール(1%) [e]、ロンギカンフェニリルアルコール(14%) [f]と、今回、新たに7-ヒドロキシロンギホモカンフェニロン(0.5%) [20]、およびロンギジオン(0.5%) [31]の存在を確認した(Scheme 3)。今回、同定した環拡大生成物[30], [31]は[23]の四酢酸鉛酸化生成物中から初めて見い出した成分である。

## 実 験

### 1. 試料

d-カンフェン[21]、d-ロンギホレン[23]はヤスハラケミカル(株)より入手したもので、精密蒸留により精製し、以下に示した性状を有する。その他の試料は市販の特級試薬を使用した。

[21]; bp 158-159 °C, mp 51-52 °C,  $[\alpha]_D = +15.5$  (c 55.5, MeOH)

[23]; bp 110-111 °C/8 mmHg (1 mmHg=133.322 Pa),  $[\alpha]_D = +49.5$   
(c 0.76, MeOH)

### 2. 機器分析

GLCはPEG20Mキャピラリーカラム( $\phi$ 0.28mm X 20m)を装着したYANAKO G 180型ガスクロマトグラフィー(FID)を用いて、60~180°C(昇温: 2°C/min)で分析した。その他は第一章と同じ機器を使用した。

### 3. l-R-ホモカンフェニロンエノールアセタート[25]、およびd-ロンギホモカンフェニロンエノールアセタート[26]の合成

[21]の四酢酸鉛酸化反応<sup>3)</sup>を行いl-R-ホモカンフェニロン[22]を得た。同様の方法<sup>4)</sup>で[23]からd-ロンギホモカンフェニロン[24]を合成した。ついで酢酸イソプロペニルを用いるDeghenghiらの方法<sup>5)</sup>で[22], [24]のエノールア

セタート化を行い。l-R-ホモカンフェニロンエノールアセタート[25]、d-ロ  
ンギホモカンフェニロンエノールアセタート[26]を合成した。

### 3. 1 l-R-ホモカンフェニロンエノールアセタート[25]

無色油状物; bp 95-97 °C/7 mmHg (lit.<sup>6)</sup> bp 96-97 °C/7 mmHg);  $[\alpha]_D$   
= -9.2 (c 0.74, MeOH); <sup>1</sup>H NMR (270 MHz),  $\delta$  = 1.00 (3H, s, Me), 1.06  
(3H, s, Me), 1.38-1.48 (1H, m), 1.58-1.66 (2H, m), 1.80-1.92 (3H, m),  
2.06-2.14 (1H, m), 2.10 (3H, s, OAc), 2.30-2.36 (1H, m, H-5), 4.77  
(1H, t, J=1.5Hz, H-3); EI MS m/z 194 (M<sup>+</sup>, 5%), 152 (12), 137 (100),  
109 (20).

### 3. 2 d-ロンギホモカンフェニロンエノールアセタート[26]

無色油状物;  $[\alpha]_D$  = +20.6 (c 0.53, MeOH); <sup>1</sup>H NMR (270 MHz),  $\delta$  =  
0.89, 0.93, 0.94 (3H each, s, Me), 1.03-1.14 (1H, m), 1.37-1.44 (2H,  
m), 1.48-1.62 (5H, m), 1.72-1.81 (2H, m), 1.91-2.01 (2H, m), 2.04  
(3H, s, OAc), 2.18-2.22 (1H, m, H-9), 4.18 (1H, t, J=1.5Hz, H-7);  
EI MS m/z 262 (M<sup>+</sup>, 12%), 220 (100), 205 (10), 187 (6), 177 (5); HR  
MS for m/z C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> Calcd; 262.1933, Found 262.1934.

## 4. l-R-ホモカンフェニロンエノールアセタート[25]の電極酸化

酢酸50 mlにl-R-ホモカンフェニロンエノールアセタート2.62 g(10 mmol)  
と支持電解質にトリエチルアミン2.02~4.04 gを溶解して、陽極と陰極に炭  
素棒を備えた無隔膜電解セルを用い定電流(電流値; 0.05-0.1A, 電流密度;  
20-40 mA/cm<sup>2</sup>)で6F/molの通電を行った。反応終了後、100 mlの水を加え、  
エーテル(60 ml×3回)で抽出し、エーテル層をNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>により中和、MgSO<sub>4</sub>によ  
り乾燥した。エーテルを留去して、残査をカラムクロマトグラフィー(ヘキ  
サン:酢酸エチル=95:5)にかけると3-アセトキシ-R-ホモカンフェニロン  
[27]が得られた。[27]の加水分解は松原ら<sup>3)</sup>の方法を用い、3-ヒドロキシ-R

-ホモカンフェニロン[28]を得た。

#### 4. 1 3-アセトキシ-R-ホモカンフェニロン[27]

各種スペクトルが既知標品<sup>3b)</sup>のそれらと一致したことからその構造を決定した。

#### 4. 2 3-ヒドロキシ-R-ホモカンフェニロン[28]

各種スペクトルが既知標品<sup>3b)</sup>のそれらと一致したことからその構造を決定した。

### 5. d-ロンギホモカンフェニロンエノールアセタート[26]の電極酸化

実験4と同様の装置、方法により定電流電解(0.1A, 20mA/cm<sup>2</sup>)を行い、d-7-アセトキシロンギホモカンフェニロン[29]を得た(収率81%)。常法<sup>7)</sup>により加水分解を行いd-7-ヒドロキシロンギホモカンフェニロン[30]、d-ロンギジオン[31]をそれぞれ得た。

#### 5. 1 d-7-アセトキシロンギホモカンフェニロン[29]

無色針状結晶; mp 110.3-110.7 °C (石油エーテルにより再結晶);  $[\alpha]_D^{25} = +237.1$  (c 0.73, MeOH); IR (KBr) 2950, 2850, 1740, 1700, 1470, 1370, 1230 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (270 MHz),  $\delta = 0.94, 0.99, 1.10$  (3H each, s, Me), 1.36 (2H, dd, J=5.5 and 9.0 Hz), 1.64-1.96 (10H, m), 2.08 (3H, s, OAc), 2.86-2.90 (1H, m, H-9), 5.17 (1H, s, H-7); EI MS m/z 278 (M<sup>+</sup>, 1%), 263 (3), 236 (100), 221 (10), 203 (6), 189 (5), 175 (10), 163 (5), 147 (10), 123(12), 109 (34), 95 (30), 81 (22), 67 (28), 55 (20), 43 (59); HR MS for m/z C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> Calcd; 278.1909, Found 278.1895.

## 5. 2 d-7-ヒドロキシロンギホモカンフェニロン [30]

無色針状結晶; mp 106-107 °C (エタノールにより再結晶) [lit.<sup>8)</sup> mp 105-106 °C]; p-ニトロベンゾエート, mp 195-196 °C; IR (KBr) 3450, 2900, 2840, 1693  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H NMR}$  (270 MHz),  $\delta$  = 1.00, 1.09, 1.20 (3H each, s, Me), 1.30-1.60 (5H, m), 1.86-1.98 (5H, m), 2.04-2.09 (1H, m), 2.97 (1H, m, H-9), 3.32 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-1), 3.39 (1H, s, H-7); EI MS  $m/z$  236 ( $M^+$ , 60%), 205 (10), 193 (7), 177 (20), 163 (15), 151 (16), 137 (40), 121 (26), 10 (50), 95 (100), 81 (52), 67 (47), 55 (40), 41 (60).

## 5. 3 d-ロンギジオン [31]

黄色針状結晶; mp 93.6-93.7 °C [lit.<sup>9)</sup> mp 93.5-94.0 °C];  $[\alpha]_D = +173.7$  (c 0.71, MeOH);  $^1\text{H NMR}$  (270 MHz),  $\delta$  = 1.01, 1.11, 1.16 (3H each, s, Me), 1.32-1.57 (3H, m), 1.61-1.73 (2H, m), 1.73-1.87 (2H, m), 1.96-2.07 (2H, m), 2.13-2.28 (2H, m), 3.24 (1H, m, H-1); EI MS  $m/z$  234 ( $M^+$ , 50%), 206 (30), 191 (29), 175 (40), 163 (50), 145 (70), 135 (50), 121 (35), 107 (100), 93 (80), 81 (70), 67 (80).

## 6. d-ロンギホレンの四酢酸鉛酸化

ロンギホレン [23], 51 g (0.25 mol) を酢酸 0.5 L、無水酢酸 0.2 L の混合溶媒に溶解し、内温を 60 °C に保ちながら四酸化三鉛 171 g (0.25 mol) を 6 時間かけて少量ずつ投入したのち、さらに同温度で 4 時間かきまぜた。反応終了後、400 ml の水を加え  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  で中和し、ベンゼン (300 ml X 3回) で抽出し、ベンゼン層を  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥した。ベンゼンを留去し、さらに残渣の減圧蒸留を行い無色油状物 [ $d^{25} = 1.026$ ,  $[\alpha]_D = +42$  (c 0.85, MeOH)] を 25g 得た。

常法に従い加水分解を行い、加水分解反応油の GLC および GC-MS スペクトルを測定した。

## 6. 1 MSスペクトルで同定した成分

ロンギカンフェニロン (3,7,7-トリメチルトリシクロ [6.3.0.0<sup>3,9</sup>]ウンデカン-2-オン) [a]、ロンギ-β-カンフェニラアルデヒド (3,7,7-トリメチルトリシクロ [6.3.0.0<sup>3,9</sup>]ウンデカン-2-カルボアルデヒド) [b]、ロンギイソホモカンフェニロン (4,8,8-トリメチルトリシクロ [7.3.0.0<sup>4,10</sup>]ドデカン-3-オン) [c]、ロンギホモカンフェニロン [d]、ロンギ-α-ノジギクアルコール (2,2,6-トリメチル-7-メチレントリシクロ [6.3.0.0<sup>6,11</sup>]ウンデカン-9-オール) [e]、ロンギカンフェニルアルコール (3,7,7-トリメチルトリシクロ [6.3.0.0<sup>3,9</sup>]ウンデク-2-イルメタノール) [f]、7-ヒドロキシロンギホモカンフェニロン [30]、ロンギジオン [31]は質量スペクトルおよびGLCの保持値が既知標品のそれらと一致した。

## 文 献

- 1) a) T. Shono, Y. Matsumura, and Y. Nakagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **29**, 3532 (1974).  
b) T. Shono, M. Okawa, and I. Nishiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **15**, 6144 (1975).
- 2) T. Shono, Y. Matsubara, K. Hibino, and S. Miyawaki, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 1295.  
T. Shono, I. Nishiguchi, T. Yokoyama, and M. Nitta, *Chem. Lett.*, **1975**, 433.  
S. Torii, T. Inokuchi, and R. Oi, *J. Org. Chem.*, **47**, 47 (1982).
- 3) a) 松原義治、日本化学雑誌、**76**, 10, 1088 (1955).  
b) 岩室一、兼弘昌彦、岡部 修、松原義治、日本農芸化学会誌、**54**, 1097 (1983).
- 4) a) 笠野雅信、松原義治、油化学、**27**, 309 (1978).  
b) 横井勝美、松原義治、油化学、**54**, 1097 (1983).
- 5) R. Deghenghi and C. R. Engel, *J. Org. Chem.*, **20**, 3201 (1960).
- 6) 松原義治、日本化学雑誌、**78**, 719 (1957).
- 7) 松原義治、日本化学雑誌、**75**, 804 (1954).  
松原義治、日本化学雑誌、**75**, 894 (1954).  
横井勝美、松原義治、日本化学会誌、**1979**, 641.
- 8) U. R. Nayak and S. Dev, *Tetrahedron*, **19**, 2269 (1963).
- 9) P. Naffa and G. Ourisson, *Bull. Soc. Chem. Fr.*, **1954**, 1115.



## 総 括

本論文は豊富に供給されているオレフィン類を機能性材料に変換するための手法として電極酸化反応に着目し、電極反応によるオレフィン類の高選択的変換法の開発およびその応用について研究を行い、その成果を三章にわけて詳述したものである。

第一章では電極反応によるオレフィンのヒドロボレーションおよびカルボン酸の還元について検討した。オレフィンを水素化ホウ素ナトリウムと支持電解質としてヨウ化ナトリウムを溶解した無水ジグリムに加え定電流電解を行い、反応終了後アルカリ性の過酸化水素水を用い酸化することで対応するアルコールが好収率で得られた。同様の反応系にカルボン酸を加え反応を行うと対応する一級アルコールが選択的に得られることを見出した。本反応は電極反応による脂肪族カルボン酸を一級アルコールへ選択的に還元した初めての例である。

第二章では三価マンガンをメディエーターに用いた間接電極酸化による炭素-炭素結合形成反応について検討した。

第一節では三価のマンガンをメディエーターに用いたスチレン誘導体のカルボキシメチル化による $\gamma$ -フェニル- $\gamma$ -ブチロラク톤の効率的合成について検討した。スチレン誘導体を酢酸-無水酢酸の混合溶媒に加え、触媒量の安定でかつ入手が容易な酢酸第一マンガ  $[\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  と酢酸第二銅  $[\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  の存在下、定電流電解を行うと対応する $\gamma$ -フェニル- $\gamma$ -ブチロラク톤が効率よく得られることを見出した。

第二節では三価のマンガンをメディエーターに用いた非活性オレフィンと活性メチレン化合物との結合反応について検討した。非活性オレフィンとシアノ酢酸エチルの混合物を酢酸-無水酢酸の混合溶媒に溶解して、オレフィンに対して0.2当量の二価の酢酸マンガ  $[\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  存在下、定電流電解を行うと対応する2-アルキルシアノ酢酸エチルが得られた。同様の反応

系にオレフィンに対して0.1当量の酢酸銅〔Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O〕を加え定電流電解を行うとα-アシルシアノ酢酸エチルが選択的に得られた。さらに1,5-シクロオクタジエンとシアノ酢酸エチルとの反応を行うとカップリング分子内環化が起こり対応するexo,cis-(2-ビスクロ[3.3.0]オクチル)シアノ酢酸エチルが得られた。5-アシルペント-1-エンと活性メチレン化合物との反応でもカップリング分子内環化が起こり対応する1-(2,2-置換)エチルテトラリンが得られた。これらの反応はオレフィンと活性メチレン化合物がカップリングし、さらに分子内環化を起こす二段階反応であり反応機構的にも極めて特異な反応であり興味深い。

第三章ではホモカンフェニロンエノールアセタートの電極酸化反応について検討し、さらにロンギホモカンフェニロンエノールアセタートの電極酸化反応で得られた生成物のスペクトルデータを用いてロンギホレンの四酢酸鉛酸化反応生成物中に含まれる環拡大成分の同定を行った。

カンフェンの四酢酸鉛酸化反応により容易に得られるR-ホモカンフェニロンエノールアセタートを酢酸中で支持電解質としてトリエチルアミンを用いて電極酸化反応を行うと3-アセトキシ-R-ホモカンフェニロンが選択的に得られた。またロンギホレンの四酢酸鉛酸化反応により容易に得られるロンギホモカンフェニロンエノールアセタートを同様の条件で電極酸化反応を行うと対応する7-アセトキシロンギホモカンフェニロンが選択的に得られ、その加水分解により7-ヒドロキシロンギホモカンフェニロンおよびロンギジオンがそれぞれ得られた。さらにロンギホモカンフェニロンエノールアセタートの電極酸化反応で得られた生成物のスペクトルデータを用いてロンギホレンの四酢酸鉛酸化生成物の同定を行ったところ、酸化生成物の中に7-ヒドロキシロンギホモカンフェニロンおよびロンギジオンが含まれていることを見出した。

以上、オレフィン類の機能性材料への変換法として電極反応が極めて有力な手法であることを明確にした。また本研究により開発した電極反応は反応操作が簡便で、高選択的なことから工業化が期待できる。

## 謝 辞

本研究に対し終始御懇篤なご指導とご鞭撻を賜った近畿大学理工学部 松原義治教授に厚く御礼申し上げます。

また、適切なお助言を賜りました近畿大学理工学部 亀岡弘教授および吉原正邦教授、大阪市立工業研究所 主幹 西口郁三博士ならびに本研究を進めるにあたりご援助戴いた有機工業化学研究室の諸学兄に深く感謝致します。