

## 3-アセトキシおよび3-メトキシシクロペンテンのモノ過フタル酸酸化

その他（別言語等）のタイトル	Oxidation of 3-Acetoxy and 3-Methoxycyclopentene with Monoperphthalic Acid
著者	竹野 昇, 森田 睦夫
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	5
号	1
ページ	163-168
発行年	1965-07-08
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3236">http://hdl.handle.net/10258/3236</a>

# 3-アセトキシおよび3-メトキシシクロペンテンの モノ過フタル酸酸化

竹野 昇・森田睦夫

## Oxidation of 3-Acetoxy and 3-Methoxycyclopentene with Monoperphthalic Acid

Noboru Takeno and Mutuo Morita

### Abstract

Reacting to monoperphthalic acid 3-Acetoxy cyclopentene gives the expected epoxide. In the case of 3-methoxycyclopentene, however, the carbonyl-containing by-product was detected by inspection of infrared spectrum, in addition to the expected epoxide. The rate studies in dioxane solution revealed the second order kinetics in both the reactants. The reaction rate constant at 40° and energy of activation was obtained  $2.39 \times 10^{-4}$  l/mol. sec., 19.09 Kcal. with 3-acetoxy cyclopentene and  $6.67 \times 10^{-4}$  l/mol. sec., 18.71 Kcal. with 3-methoxy cyclopentene, respectively.

### I. 緒 言

オレフィンと有機過酸との反応によってエポキシドが生成することが知られている。この反応はオレフィン、過酸、夫々の濃度に1次で、全反応は2次であつて、過酸の求電子的附加で起るとされている<sup>1)</sup>。然しながら、二・三の研究者等<sup>2)</sup>により予想されるエポキシドの他に非共役なカルボニル化合物が生成された報告がある。又、この反応で過安息香酸、過酢酸による反応速度の検討は行なわれているが、モノ過フタル酸による検討は殆んど見当らない。かかる意味で今少し反応機構の検討が必要であると思われる。

著者等は3-置換シクロペンテンのモノ過フタル酸による酸化の機構と、反応速度に及ぼす置換基の影響を検討することを目的として、この報文では置換基がアセトキシ、メトキシの場合の反応生成物の検索と反応速度を調べたので、その結果を報告する。

### II. 実 験

#### II-1 試料の調整

##### II-1-A 3-アセトキシおよび3-メトキシシクロペンテン

3-アセトキシシクロペンテン [I] および3-メトキシシクロペンテン [II] は K. Alder 等<sup>3)</sup>の方法に従い 図-1 に示した径路で調整した。

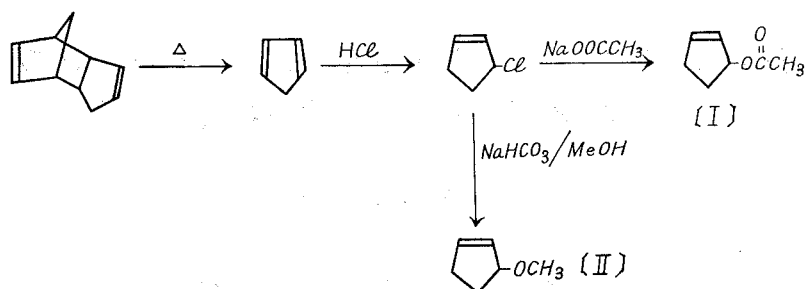


図-1 ジシクロペンタジエンから [I], [II] の合成経路

[I] の物理定数は B.P 45.3~45.5°C/10 mm Hg,  $n_D^{25}$  1.4484,  $d_4^{25}$  1.002 (文献値<sup>3)</sup> B.P 48°C/11 mm Hg,  $n_D^{20}$  1.4480,  $d_4^{20}$  1.007), [II] は B.P 105~106°C,  $n_D^{20}$  1.4380,  $d_4^{20}$  0.8934 (文献値<sup>3)</sup> B.P 108°C,  $n_D^{20}$  1.4393,  $d_4^{20}$  0.899) である。

### II-1-B モノ過フタル酸

Böhm<sup>4)</sup> の方法で調整し、結晶モノ過フタル酸を得ることなしに、反応生成物の検索の実験ではエーテル溶液を、反応速度の測定ではエーテル溶液にジオキサンを加え、減圧下常温でエーテルを留去したモノ過フタル酸のジオキサン溶液を用いた。この過酸の濃度はヨード滴定で測定した<sup>1)</sup>。

### II-2 反応生成物の検索

上述の如く濃度を決めたモノ過フタル酸のエーテル溶液と [I] および [II] の一定量を塩化カルシウム管を上端に付けた逆流冷却器を備えた丸底フラスコに入れ、30 時間エーテル煮沸下に反応を行なう。反応後にエーテルを常圧下で留去して反応溶液を約 100 cc にし、エーテルに不溶なフタル酸を汙別して、更にエーテルを常温減圧下で留去する。エーテルを留去した反応生成物に含まれる未反応モノ過フタル酸およびフタル酸を分離するために硫酸マグネシウムで乾燥したクロロホルム 50 cc を加え、不溶性の未反応モノ過フタル酸およびフタル酸を汙別し溶液を常温減圧下でクロロホルムを留去する。この操作を更に 2 度くり返して完全にモノ過フタル酸およびフタル酸を分離する。かくして得られた反応生成物を減圧下で蒸留し、各留分について赤外線吸収スペクトルを測定し官能基を確認すると共に、Pyridinumchlorid-Pyridine 法<sup>5)</sup> によりエポキシ化合物の含有量を調べた。

### II-3 反応測度の測定法

試料 [I] および [II] の一定量をメスフラスコに移し、反応に必要な温度に  $\pm 0.2^\circ\text{C}$  に調整した恒温槽に浸し、少時放置後ジオキサンを加えメニスカスを合せる。このメスフラスコの試料の一定量をピペットで取り、同じ恒温槽に浸した、逆流冷却器、温度計、攪拌装置を備えた 3 口フラスコに移す。次に、別のメスフラスコに既知の過酸量を含むジオキサン溶液を入れ、試料 [I] および [II] と同様な方法でメニスカスを合せ、その 2 cc をピペットで取り過酸の濃度を更びヨ

ード滴定で測定する。この過酸の一定量を反応容器である3口フラスコに移す。この過酸の移し初めの点を反応開始点として、一定時間毎に2 cc をピペットで取り出し、過酸の消費量を測定する。反応は試料 [I] および [II] が 0.17~0.20 mol/l, モノ過フタル酸 0.2~0.26 mol/l で行なった。尚、ヨード滴定に用いたチオ硫酸ソーダ水溶液の濃度は 0.025 規定である。

### III. 実験結果および考察

#### III-1 反応生成物

3-アセトキシシクロペンテン 22 g (0.17 mol) と、モノ過フタル酸 35 g (0.19 mol) との反応から淡褐色の液体 20 g を得た。この蒸留により表-1 の留分を得た。この表のエポキシ化合物の含有量は相当するエポキシ化合物 2-Acetoxy-6-Oxabicyclo [3:1:0]-hexane [III] として計算した。赤外線吸収スペクトルは留分 (1)~(3) にエポキシ環の特性吸収  $845\text{ cm}^{-1}$  を示す。OH 基の吸収は認められず、エポキシ環の開環は起っていない。又  $1,710\text{ cm}^{-1}$  にカルボニル基の吸収が認められるが、これはアセトキシ基によるもので 2-4-dinitrophenylhydrazone を生成せず、ケトン生成の異状反応も起っていない。留分 (1) はエポキシ環の特性吸収が留分 (2), (3) のものと比較して極めて小さく、3-アセトキシシクロペンテン特有の臭気を持つので、その殆んどが未反応物であると推定した。以上の結果より試料 [I] の反応生成物は相当するエポキシド [III] である。

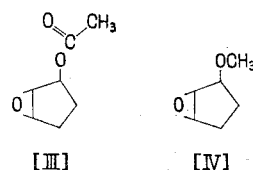


表-1 3-acetoxycyclopentene の反応生成物の蒸留

留分	沸点 °C/2.5 mm Hg	収量 %	$n_D^{20}$	エポキシ化合物 % (W/W)
(1)	30~59	25		
(2)	59~62	31	1.4497	76.1
(3)	62~64	23	1.4505	84.8
(4)	残渣 (褐色樹脂状)	20		

3-メトキシシクロペンテン 32 g (0.34 mol) とモノ過フタル酸 52.4 g (0.29 mol) との反応から、淡褐色の液体 35 g を得た。この蒸留により表-2 の留分を得た。エポキシ化合物は 2-methoxy-6-Oxabicyclo [3:1:0]-hexane [IV] として計算した。赤外線吸収スペクトルでは、留分 (1)~(6) に 3-アセトキシシクロペンテンのエポキシドと同じ位置  $845\text{ cm}^{-1}$  にエポキシ環の特性吸収が認められ、OH 基の吸収は認められない。留分 (1)~(4) にカルボニル基の吸収は認められないが、留分 (5)(6) では  $1,705\text{ cm}^{-1}$  に認められる。留分 (5) 0.5 g を 2-4-dinitro-phenylhydrazine と一昼夜放置すると橙色の結晶を得る。これをアルコールで 2 度再結晶して、m.p.  $97\sim 100^\circ$  の結晶 1 mg 以下を得た。この誘導体の確認は試料が少なすぎて出来なかったのである

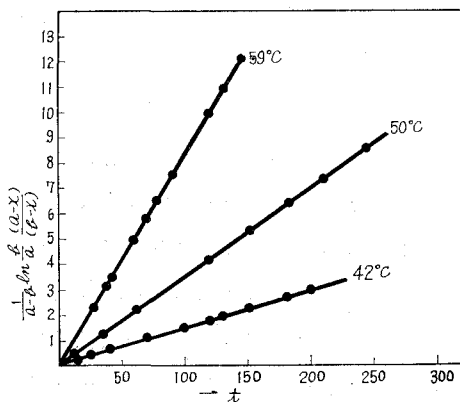
表—2 3-methoxycyclopentene の反応生成物の蒸留

留分	沸点 °C/mm Hg	収量 %	$n_D^{20}$	エポキシ化合物 % (W/W)
(1)	32~42°/22	2.0	1.4406	35.3
(2)	42~52°/22	5.2	1.4405	41.7
(3)	54~57°/21	21.4	1.4410	62.3
(4)	57~60°/21	13.5	1.4418	65.9
(5)	60~70°/21	6.1	1.4424	56.1
(6)	~63°/4	2.8	1.4450	52.6
(7)	残渣 (褐色樹脂状)	42.0		

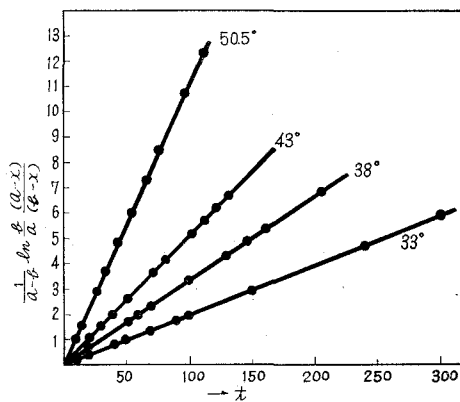
が、エポキシ生成時にエポキシドとフタル酸との反応によってエポキシドがケトンに転移したものであるかを検討した。留分(4) 1gとフタル酸0.1gをエーテル50ccに加え、30時間エーテルを煮沸還流して、後エーテルを減圧下で留去し、クロロホルムを加えフタル酸を汙別し、クロロホルムを減圧下で留去した。この操作を2度くり返してフタル酸を完全に除去すると0.5gの生成体を得た。この赤外線吸収スペクトルはカルボニル基を示さず留分(4)の吸収と同じである。S. M. Nagvi, J. P. Harwitz<sup>6)</sup> および F. L. Weisenborn, D. Janb<sup>7)</sup> はエポキシドが鉱酸や臭化マグネシウムのような酸によりケトンに転移することを認めエポキシドの共役酸を中間体とした転移機構を提案した。然し、著者等の結果では、反応生成物エポキシドとフタル酸との反応によってケトンは生成されず、反応過程におけるエポキシドの共役酸によるものと推定される。以上の結果より、[II]の反応生成物は相当するエポキシドであるが、副生成物として少量のケトンが生成される。

### III-2 反応速度

実験方法に従い、3-アセトキシシクロペンテンは42°, 50°, 59°Cの温度で、3-メトキシシ



図—2 (3-acetoxycyclopentene);  $t$  と  $\frac{1}{a-b} \ln \frac{b}{a} \frac{(a-x)}{(b-x)}$  との関係



図—3 (3-methoxycyclopentene);  $t$  と  $\frac{1}{a-b} \ln \frac{b}{a} \frac{(a-x)}{(b-x)}$  との関係

クロペンテンは 33°, 38°, 43°, 50.5°C の温度で測定した。モノ過フタル酸の消費量より 2 次反応の積分形速度式 (1) を用いて,  $t$  に対して右辺をプロットすると 図-2, 3 を得る。

$$kt = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b}{a} \frac{(a-x)}{(b-x)} \quad (1)$$

尚, (1) 式で  $a$  はモノ過フタル酸の初濃度,  $b$  は 3-アセトキシおよび 3-メトキシシクロペンテンの初濃度,  $x$  は反応時間  $t$  におけるモノ過フタル酸の消費量である。図-2, 3 に見られるように優れた直線関係を示し, 明らかに 2 次反応に従うと見做される。S. L. Fries 等<sup>9)</sup> は過安息香酸による酸化では生成される安息香酸が接触作用を示すことを認めたが, 著者等の表題の反応においては, 生成されるフタル酸による接触反応は認められない。表-3 は式 (1) により, 速度定数を求めた結果を示す。この結果より,  $\log k$  の  $1/T$  に対する変化は 図-4 のようである。これより Arrhenius の式  $\ln k = \ln A - E_a/RT$  から活性化エネルギー  $E_a$ , 頻度系数  $A$  の対数,

表-3 各々の温度における反応速度定数

実験番号	反応温度 (°C)	[I] の初濃度 (mol/l)	過酸初濃度 (mol/l)	反応速度定数 ( $\ell \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ )	実験番号	反応温度 (°C)	[II] の初濃度 (mol/l)	過酸初濃度 mol/l	反応速度定数 ( $\ell \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ )
R-1	42	0.1917	0.2578	$2.898 \times 10^{-4}$	R-4	33	0.1892	0.2403	$3.390 \times 10^{-4}$
R-2	50	0.2006	5.2192	$5.973 \times 10^{-4}$	R-5	38	0.1770	0.2428	$5.642 \times 10^{-4}$
R-3	59	0.1991	0.1995	$1.379 \times 10^{-3}$	R-6	43	0.1911	0.2221	$8.707 \times 10^{-4}$
					R-7	50.5	0.1936	0.2459	$1.847 \times 10^{-3}$

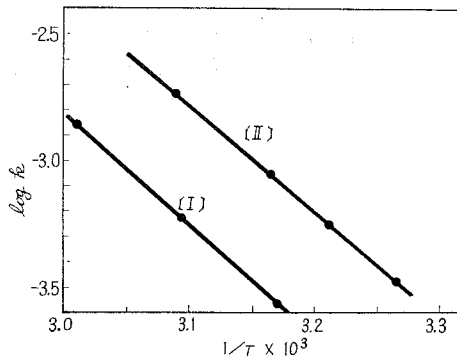
図-4  $\log k$  と  $1/T$  との関係

表-4 表題の反応における反応速度のデータ

	$k_{40^\circ}$ ( $\ell \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ )	$E_a$ (Kcal)	$\log A$
3-アセトキシシクロペンテン	$2.39 \times 10^{-4}$	19.09	9.77
3-メトキシシクロペンテン	$6.67 \times 10^{-4}$	18.71	9.88

$\log A$  を求めると表-4 のようである。表-4 の速度定数に2つのシクロペンテン誘導体の比較のために  $40^\circ$  の値を示した。

反応速度定数の値、活性化エネルギーの比較はシクロペンテンの3の位置がメトキシ基の方がアセトキシで置換されたものよりも反応速度は速く、活性化エネルギーは小さい。これはアセトキシ基とメトキシ基の電気陰性度の比較ではアセトキシ基の方がより電気陰性であるので、シクロペンテン環の2重結合はアセトキシ基の場合が、メトキシ基の場合よりも、より陽性であると考えられる。それ故、モノ過フタル酸酸化においても他の過酸と同様に、過酸の求電子の附加によって起ることが結論付けられる。

(昭和39年9月4日, 日本化学会, 日本分析化学会, 北海道支部大会で発表)

試料ジシクロペンタジエンの提供を頂いた富士製鉄株式会社室蘭製鉄所化成工場に深く感謝の意を表す。

(昭和40年4月30日受理)

#### 文 献

- 1) D. Swern: "Organic Reaction" Voll. p. 378 (John Wiley & Sons Inc. 1964).
- 2) G. T. Newland and S. F. S. Spring: J. Chem. Soc. 1945, 247.  
R. F. Filler, B. R. Camara and S. M. Maqvi: J. Am. Chem. Soc. **81**, 2434 (1958).  
H. Shine and G. H. E. Hunt: J. Am. Chem. Soc. **80**, 2434 (1958).
- 3) K. Alder and F.H. Flock: Chem. Ber. **89**, 1732 (1956).
- 4) H. Böhm: "Organic Synthesis" Coll. Voll. 3, p-619 (John Wiley & sons Inc. 1955).
- 5) G. M. Kline: "Analytical chemistry of polymer" p-130 (Interscience Publishers, Inc., New York, 1959).
- 6) S. M. Naqvi et al.: J. Am. Chem. Soc. **79**, 6283 (1957).
- 7) F. L. Weisenborn and D. Taub: J. Am. Chem. Soc. **74**, 1329 (1952),
- 8) S. L. F.L. Fries et al.: J. Am. Chem. Soc. **73**, 3968 (1951); **74**, 1302 (1952).