

3-置換シクロペンテンのモノ過フタル酸酸化(その2)

| | |
|----------------|---|
| その他（別言語等）のタイトル | Oxidation of 3-Substituted Cyclopentene with Monoperphthalic Acid (Part 2) |
| 著者 | 竹野 昇, 森田 睦夫, 東海林 幸義, 武田 新一 |
| 雑誌名 | 室蘭工業大学研究報告 |
| 巻 | 5 |
| 号 | 2 |
| ページ | 639-651 |
| 発行年 | 1966-08-25 |
| URL | http://hdl.handle.net/10258/3267 |

3-置換シクロペンテンのモノ過 フタル酸酸化* (その2)

竹野 昇・森田 睦夫
東海林幸義・武田 新一

Oxidation of 3-Substituted Cyclopentene with Monoperphthalic Acid (Part 2).

Noboru Takeno, Mutsuo Morita, Yukiyoishi Shyoji
and Shin'ichi Takeda

Abstract

The oxidation of 3-substituted cyclopentene with monoperphthalic acid gave the corresponding epoxide as was expected.

These reactions revealed the second order kinetics in dioxane solution. The specific rates and the energies of activation in each reaction were determined. The difference between cyclopentene and 3-substituted cyclopentene in the reactivity toward monoperphthalic acid was discussed in relation to the rates of reaction.

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、過酸の求電的附加による、2次反応で起ることが知られている¹⁾。然しながら、この反応で過酢酸、過安息香酸による反応速度の検討は行なわれているが、分子中に過酸と酸基とを同時に持つようなモノ過フタル酸による検討は殆んど見当らない。著者等は Conformational Strain を持つ脂環式5員環化合物の反応性を検討することを目的として、既報で3-アセトキシシクロペンテンおよび3-メトキシシクロペンテンのモノ過フタル酸酸化について報告した。その結果は2重結合を持つ脂環式5員環化合物のモノ過フタル酸酸化についても、他のオレフィンと過酢酸、過安息香酸との反応と同様に、2次反応速度式を満足し得ることがわかった。

本報ではさらに、シクロペンテンの3の位置に置換基を持つ3-置換シクロペンテンのモノ過フタル酸酸化に対する置換基の影響を検討するために、置換基として $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$

* この報文を「脂環式5員環化合物の反応(第2報)」とする。前報は竹野・森田、室蘭工業大学研究報告, 5, 163 (1965).

CH_3CH_2- , $\text{CH}_3\text{COCH}_2-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOCCH}_2-$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOC})_2\text{CH}-$, を持つ 3-置換シクロペンテンおよびシクロペンテンのモノ過フタル酸酸化の反応速度を調べ, 既報の 3-アセトキシシクロペンテンおよび 3-メトキシシクロペンテンの結果と比較検討した。

II. 実 験

II-1 試料の調整

反応に用いたシクロペンテンおよび 3-置換シクロペンテンは 図-1 に示した径路で合成した。

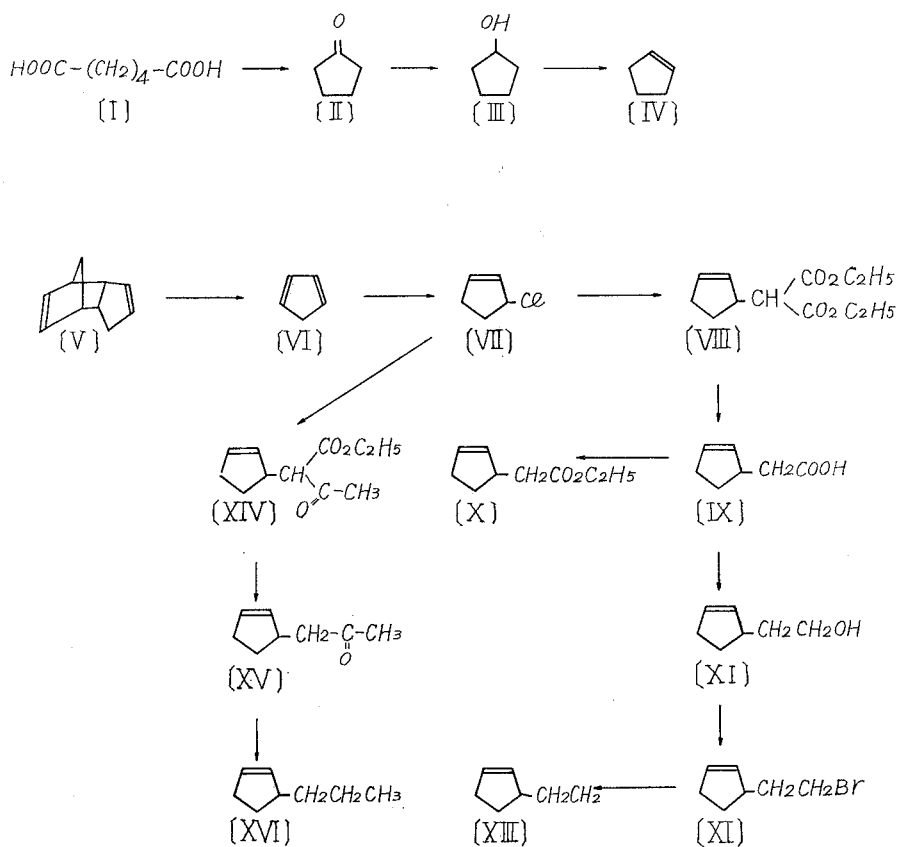


図-1 試料の合成径路

II-1-A シクロペンテン [IV] の合成

アジピン酸 [I] を水酸化バリウム存在下で加熱蒸留してシクロペンタノン [II] をつくり²⁾, [II] を水素化リチウムアルミニウムで還元してシクロペンタノール [III] とし³⁾, さらにシクロペンタノールをリン酸によって脱水⁴⁾してシクロペンテンを得た。

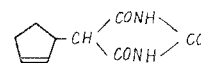
シクロペンテンの物理定数は B.P. 44~45°C, n_D^{20} 1.4280, d_4^{10} 0.7770 である (文献値⁵⁾, B.P. 44.2°C/751 mm, n_D^{10} 1.4289, d_4^{10} 0.7776)。

II-1-B Δ^2 -シクロペンチニル-マロン酸ジエチルエステル [VIII]

シクロペンタジエン [V] の熱分解によって得られるシクロペンタジエン [VI] に -30°C で塩化水素を反応させて 3-クロルシクロペンテン [VII] を生成し, さらに [VII] をマロン酸ジエチルエステルと縮合させて Δ^2 -シクロペンチニル-マロン酸ジエチルエステル [VIII] を得た⁶⁾。

この [VIII] の物理定数は B.P. $130\sim 131^\circ\text{C}/12\text{ mmHg}$, n_D^{20} 1.4535, d_4^{20} 1.0498 である (文献値⁶⁾, n_D^{20} 1.4536, d_4^{20} 1.0507)。尚, この [VIII] は既和の方法で⁷⁾ で尿素と縮合して白色結晶が得られ, これを水より再結晶すると M.P. $200\sim 202^\circ\text{C}$ の結晶となり, その結晶の含有窒素はケルダール法で分析して次のようであった。

| | |
|----------------|--------|
| N の分析値 | 14.48% |
| [XVII] としての計算値 | 14.43% |



(XV II)

II-1-C Δ^2 -シクロペンチニル-酢酸エチルエステル [X] の合成

Δ^2 -シクロペンチニル-マロン酸ジエチルエステルを加水分解し, Δ^2 -シクロペンチニルマロン酸とし, これを $150\sim 160^\circ\text{C}$ で加熱脱炭酸して, Δ^2 -シクロペンチニル酢酸 [IX] をつくり, [IX] を無水アルコールによってエステル化して, Δ^2 -シクロペンチニル酢酸エチルエステル [X] を得た⁶⁾。

[X] の物理定数は B.P. $85\sim 86^\circ\text{C}/15\text{ mmHg}$, n_D^{20} 1.4480, d_4^{20} 0.9657 である (文献値⁶⁾, B.P. $85\sim 86^\circ\text{C}/15\text{ mmHg}$, n_D^{20} 1.4480, d_4^{20} 0.9659)。

II-1-D 3-エチルシクロペンテン [XIII] の合成

Δ^2 -シクロペンチニル酢酸 [IX] を水素化リチウムアルミニウムで還元して, Δ^2 -シクロペンチニルエタノール [XI] (B.P. $86\sim 87.5^\circ\text{C}/\text{mmHg}$, n_D^{20} 1.4720, d_4^{20} 0.9456) とし, この [XI] を Adams の方法で臭素化して合成される Δ^2 -シクロペンチニルエチル-(β)-ブロマイド (B.P. $71\sim 72^\circ\text{C}/16\text{ mmHg}$, n_D^{20} 1.4999, d_4^{20} 1.2870) を, さらに水素化リチウムアルミニウムによって還元して, 3-エチルシクロペンテン [XIII] を得た。

[XIII] の物理定数は B.P. $97.5\sim 99^\circ\text{C}$, n_D^{20} 1.4323, d_4^{20} 0.7833 である (文献値^{8),9)}, B.P. 98.1°C , n_D^{20} 1.4321, d_4^{20} 0.7830)。

II-1-E Δ^2 -シクロペンチニルアセトン [XV] の合成

3-クロルシクロペンテン [VII] とアセト酢酸エチルエステルとの縮合によって生成される Δ^2 -シクロペンチニル-アセト酢酸エチルエステル [XIV] を加水分解, 脱炭酸して Δ^2 -シクロペンチニルアセトン [XV] を得た¹⁰⁾。

この [XV] の物理定数は B.P. $66\sim 67^\circ\text{C}/12\text{ mmHg}$, n_D^{20} 1.4579, d_4^{20} 0.9301 である (文献値¹⁰⁾, B.P. $67^\circ\text{C}/12\text{ mmHg}$)。

II-1-F 3-n-プロピルシクロペンテン [XVI] の合成

ヒドラジンをを用いる Wolff-Kishner の還元法¹¹⁾ によって 4²-シクロペンチニルアセトンから得た。[XVI] の物理定数は B.P. 125~126°C, n_D^{20} 1.4359, d_4^{20} 0.7912 である (文献値¹²⁾, B.P. 125.9°C, d_4^{20} 0.7910, n_D^{20} 1.4359)。

II-1-G モノ過フタル酸

Böhm の方法¹³⁾ で調整し, 反応生成物の検索の実験ではエーテル溶液として, 反応速度の実験ではジオキサン溶液として用いた。

II-2 実験方法

II-2-A 反応生成物の検索

試料オレフィン (0.03~0.05 mol) とモノ過フタル酸 (0.05~0.08 mol) のエーテル溶液を 10 時間エーテル煮沸下に反応を行ない, その後にエーテルに不溶な反応副生成物であるフタル酸を濾別し, エーテル溶液を稀薄な炭酸ソーダ水溶液で洗って, 残存するモノ過フタル酸をエーテル溶液から分離する。かくして得たエーテル溶液を硫酸マグネシウムで乾燥し, エーテルを減圧下で留去する。この反応生成物の赤外吸収スペクトルを測定して官能基の確認を行なう。さらに, この生成物を塩酸水溶液にて, はげしく攪拌しながら加熱, 加水分解し後に, エーテル抽出, エーテル溶液の硫酸マグネシウムによる乾燥, エーテルの減圧留去の操作を行なって加水分解生成物を得る。この加水分解生成物の赤外吸収スペクトルを調べて反応生成物との官能基の変化により, 3-置換シクロペンテンおよびシクロペンテンとモノ過フタル酸との反応生成物を推定した。

II-2-B 反応速度の測定法

反応速度の測定法は既報と同じである。反応温度は反応に必要な温度に $\pm 0.05^\circ\text{C}$ に調整し, 過酸の濃度はヨード滴定で測定した。尚, 反応速度はジオキサン溶液中で測定した。

III. 結果および考察

III-1 反応生成物

実験に従い, 3-置換シクロペンテンおよびシクロペンテンとモノ過フタル酸との反応からいずれも淡黄色の液体を得た。これらの生成物は, いずれも赤外吸収スペクトルの 850 cm^{-1} 附近にエポキシドの特性吸収を示す。

シクロペンテンの酸化生成物の加水分解生成物は 850 cm^{-1} の吸収が消えて, 新たに, $3200\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ に吸収帯が現われる。エポキシドの加水分解はトランス-ジオールを与えることが知られているから¹⁴⁾, この加水分解生成物は赤外吸収スペクトルの結果から, トランス-シクロペンタンジオールの存在が推定されるが, さらに, この加水分解生成物に既知の方法¹⁵⁾ で p-ニトロベンゾイルクロリドを反応させると結晶が得られる。この結晶を酢酸エチルから再結

晶すると融点 142~143°C の結晶となり、トランス-シクロペンタンジオールの p-ニトロベンゾエートの文献値¹⁶⁾と同じ融点を示す。このことから明らかにシクロペンテンとモノ過フタル酸との反応生成物は相当するエポキシドである。

3-エチルおよび 3-n-プロピルシクロペンテンとモノ過フタル酸との反応生成物はエポキシドの吸収の他に、1740 cm⁻¹ 附近にカルボニルの吸収と 3200~3300 cm⁻¹ に、僅かな水酸基の吸収帯が見られた。これらの生成物を加水分解後、アルカリ性にして、エーテルで 40 時間連続抽出した加水分解生成物の赤外吸収スペクトルはエポキシドとカルボニルの吸収は認められず、3200~3300 cm⁻¹ に水酸基の吸収を示す液体を得た。このことから、3-エチルおよび 3-n-

表一 35°C における 3-n-プロピルシクロペンテンの酸化 (実験番号 4)

| 反応時間 (sec) | チオ硫酸ソーダ 溶液の滴定数 (mℓ) | x (mol/ℓ) | $\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x}$ (ℓ/mol) |
|---------------|---------------------------|--------------|--|
| 360 | 28.63 | 0.0660 | 6.35 |
| 720 | 25.07 | 0.0893 | 7.46 |
| 1260 | 21.25 | 0.1143 | 9.20 |
| 1440 | 20.20 | 0.1211 | 9.84 |
| 1620 | 19.38 | 0.1265 | 10.40 |
| 3000 | 15.10 | 0.1545 | 14.93 |
| 3300 | 14.72 | 0.1569 | 15.53 |

表二 40°C における 3-エチルシクロペンテンの酸化 (実験番号 14)

| 反応時間 (sec) | チオ硫酸ソーダ 溶液の滴定数 (mℓ) | x (mol/ℓ) | $\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x}$ (ℓ/mℓ) |
|---------------|---------------------------|--------------|---|
| 60 | 29.75 | 0.03105 | 6.11 |
| 180 | 27.95 | 0.04300 | 6.60 |
| 300 | 26.30 | 0.05396 | 7.13 |
| 420 | 24.68 | 0.06472 | 7.73 |
| 540 | 23.10 | 0.07521 | 8.43 |
| 660 | 21.78 | 0.08397 | 9.12 |
| 780 | 20.90 | 0.08982 | 9.65 |
| 900 | 19.85 | 0.09679 | 10.37 |

プロピルシクロペンテンのモノ過フタル酸による酸化ではケトン生成の異状反応は起らず、エポキシドの他に、エポキシドの開環によるフタル酸エステルの生成も考えられる。以上の結果から、3-エチルおよび3-n-プロピルシクロペンテンの酸化生成物は、相当するエポキシドとフタル酸エステルと推定される。

Δ^2 -シクロペンチニルマロン酸ジエチルエステルおよび Δ^2 -シクロペンチニル酢酸エチルエステルの反応生成物はエポキシドの吸収の他に、 1730 cm^{-1} にカルボニルの吸収と $3200\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ に水酸基の吸収を示す。この加水分解生成物の赤外吸収スペクトルはエポキシドの吸収

表-3 35°Cにおけるシクロペンテンの酸化 (実験番号 19)

モノ過フタル酸初濃度 $a=0.2269\text{ mol/l}$
 シクロペンテン初濃度 $b=0.2023\text{ mol/l}$
 滴定に用いたチオ硫酸ソーダ溶液 0.025 N $f=1.03801$
 滴定に用いた反応液の容積 2 ml

| 反応時間 (sec) | チオ硫酸ソーダ 溶液の滴定数 (ml) | x (mol/l) | $\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x}$ (l/mol) |
|---------------|---------------------------|----------------|--|
| 120 | 31.00 | 0.0194 | 5.13 |
| 360 | 27.12 | 0.0511 | 6.13 |
| 480 | 25.98 | 0.0585 | 6.42 |
| 720 | 23.60 | 0.0739 | 7.13 |
| 900 | 22.45 | 0.0864 | 7.53 |
| 1080 | 21.45 | 0.0878 | 7.91 |
| 1320 | 19.47 | 0.1007 | 8.82 |

表-4 30°Cにおけるシクロペンテンの酸化 (実験番号 23)

モノ過フタル酸初濃度 $a=0.05455\text{ mol/l}$
 シクロペンテン初濃度 $b=0.05079\text{ mol/l}$
 滴定に用いたチオ硫酸ソーダ溶液 0.025 N $f=1.0380$
 滴定に用いた反応液の容積 2 ml

| 反応時間 (sec) | チオ硫酸ソーダ 溶液の滴定数 (ml) | x (mol/l) | $\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x}$ (l/mol) |
|---------------|---------------------------|----------------|--|
| 600 | 5.59 | 0.01831 | 29.16 |
| 1200 | 5.27 | 0.02038 | 30.99 |
| 1800 | 5.22 | 0.02071 | 31.36 |
| 2100 | 4.93 | 0.02259 | 33.26 |
| 2400 | 4.91 | 0.02272 | 33.44 |
| 2700 | 4.86 | 0.02304 | 33.81 |
| 3000 | 4.76 | 0.02369 | 34.55 |
| 3300 | 4.73 | 0.02389 | 34.79 |
| 3600 | 4.71 | 0.02402 | 35.28 |

が消え、カルボニルおよび水酸基の吸収は同じ位置にある。この加水分解生成物は2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンをつくらないので、反応生物中にはケトンを含まず、殆んどケトン生成の異状反応は起らず、反応物質はエステル結合を持つために、カルボニル基と水酸基の反応生

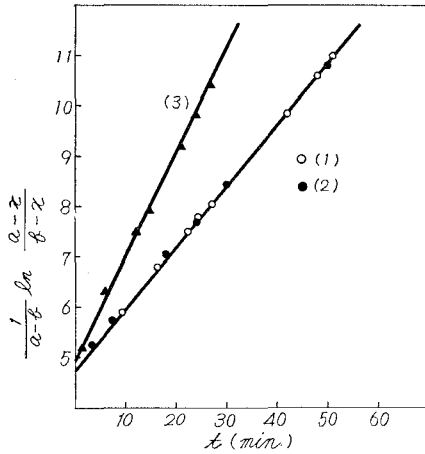


図-2 3-n-Propylcyclopentene; t と $\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x}$ との関係
その1

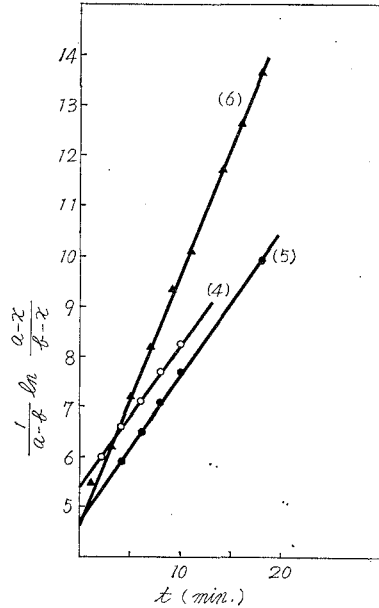


図-3 3-n-propylcyclopentene; t と $\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x}$ との関係
その2

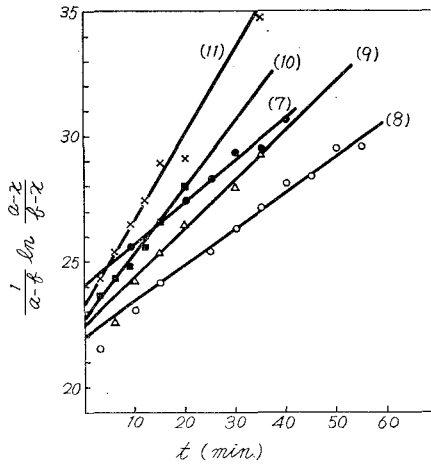


図-4 3-n-Propylcyclopentene; t と $\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x}$ との関係
その3

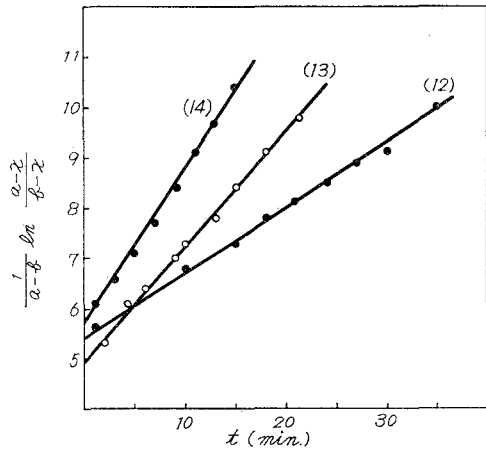


図-5 3-n-Ethylcyclopentene; t と $\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x}$ との関係
その1

成物における存在は、フタル酸エステルの生成を確認することが出来なかった。以上の結果から、これら2つのオレフィンの酸化生成物はフタル酸エステルの存在は明らかではないが、ケトン生成のような異常反応は起らず、エポキシドの生成を認めた。

Δ^2 -シクロペンチニルアセトンの反応生成物はエポキシドの吸収の他に、 1665 cm^{-1} にカルボニルの吸収を示す。この加水分解生成物はエポキシドの吸収が消えて、 1670 cm^{-1} にカルボニルの吸収を、 $3200\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ に水酸基の吸収が認められる。 Δ^2 -シクロペンチニル基にカル

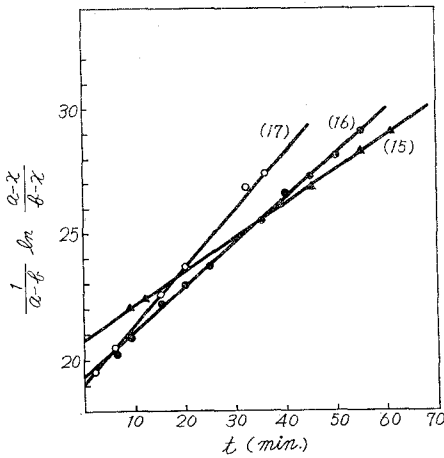


図-6 3-Ethylcyclopentene; t と $\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x}$ との関係 その2

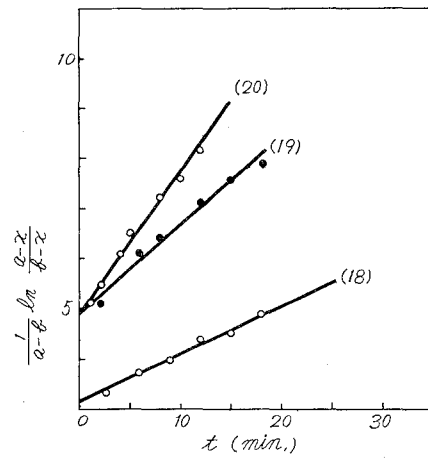


図-7 cyclopentene; t と $\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x}$ との関係 その1

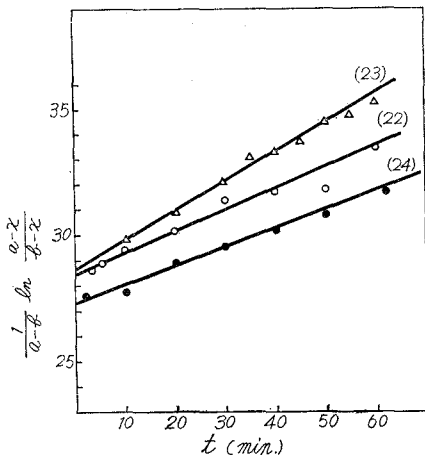


図-8 cyclopentene; t と $\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x}$ との関係 その2

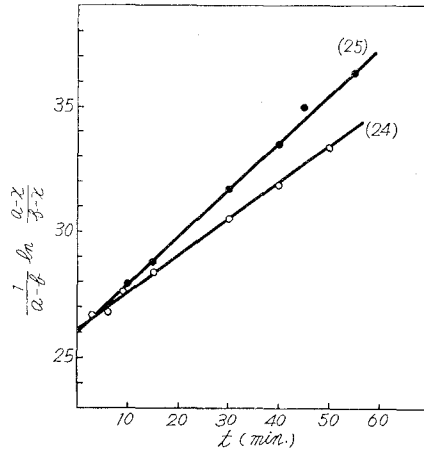


図-9 cyclopentene; t と $\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x}$ との関係 その3

ボニル吸収を持つために、酸化反応の異常性を認めることが出来なかったが、フタル酸エステルのような生成物は認めることは出来ず、エポキシ環の開環は起っていないと推定される。

III-2 反応速度

3-n-プロピルシクロペンテンおよびシクロペンテンとモノ過フタル酸との反応は25~40°Cの温度範囲を、3-エチルシクロペンテンとモノ過フタル酸との反応は30~40°Cの温度範囲を Δ^2 -シクロペンチニルアセトン、 Δ^2 -シクロペンチニルマロン酸ジエチルエステルおよび Δ^2 -シクロペンチニル酢酸エチルエステルとモノ過フタル酸との反応は30°Cのみを、ジオキサン中で測定した。モノ過フタル酸の消費量をヨード滴定で、モノ過フタル酸の残存量より計算して2次反応の積分形速度式(1)を用いて、 t に対して $\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x}$ を算出した。

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

尚、(1)式で a はモノ過フタル酸初濃度、 b は置換シクロペンテンおよびシクロペンテン初濃度、 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。この測定結果の例を示せば表-1~4のようである。

さらに、 t に対して $\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x}$ をグラフにプロットすると図-2~図-11が得られる。図-2~11に見られるように優れた直線関係を示し、明らか2に次反応に従うと見做される。図-2~11に与えた直線の番号は表-5の実験番号と同一で、表-5の反応温度、過酸初濃度、置換シクロペンテン初濃度のときのものである。

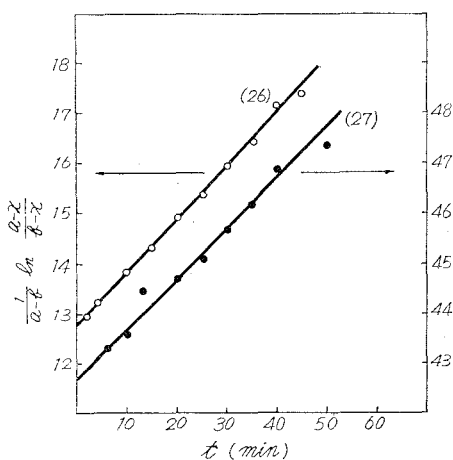


図-10 Δ^2 -cyclopentenylacetone; t と $\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x}$ との関係

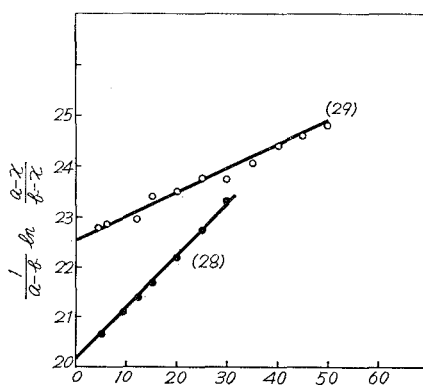








図-11 Ethyl Δ^2 -cyclopentenyl acetal および Diethyl- Δ^2 -cyclopentenylmalonate の t と $\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x}$ との関係

図-2~図-11の直線の勾配は反応の速度定数であるから、これを最小自乗法によって求めると表-5の結果が得られる。

表-5の実験番号1と2と7, 3と9, 5と11は3-n-プロピルシクロペンテンについて, 12

表-5 表題の反応における夫々の温度における反応速度定数

| 試料 | 実験番号 | 反応温度 (°C) | 過酸初濃度 (mol·ℓ ⁻¹) | 試料初濃度 (mol·ℓ ⁻¹) | 反応速度定数 (ℓ·mol ⁻¹ ·sec ⁻¹) |
|---|------|--------------|---------------------------------|---------------------------------|---|
| $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  | 1 | 25 | 0.2617 | 0.1974 | 1.95×10^{-3} |
| | 2 | 25 | 0.2816 | 0.2033 | 1.99×10^{-3} |
| | 3 | 30 | 0.2532 | 0.1974 | 3.19×10^{-3} |
| | 4 | 35 | 0.1821 | 0.1985 | 4.63×10^{-3} |
| | 5 | 35 | 0.2634 | 0.1985 | 4.81×10^{-3} |
| | 6 | 40 | 0.2586 | 0.1965 | 8.48×10^{-3} |
| | 7 | 25 | 0.05285 | 0.04925 | 1.82×10^{-3} |
| | 8 | 27.5 | 0.05148 | 0.05130 | 2.63×10^{-3} |
| | 9 | 30 | 0.05299 | 0.05085 | 3.20×10^{-3} |
| | 10 | 32.5 | 0.05346 | 0.05159 | 4.32×10^{-3} |
| | 11 | 35 | 0.05512 | 0.04849 | 4.67×10^{-3} |
| CH_2CH_3  | 12 | 30 | 0.2495 | 0.1751 | 2.20×10^{-3} |
| | 13 | 35 | 0.2316 | 0.1939 | 3.87×10^{-3} |
| | 14 | 40 | 0.2286 | 0.1649 | 5.13×10^{-3} |
| | 15 | 30 | 0.05482 | 0.04430 | 2.26×10^{-3} |
| | 16 | 32.5 | 0.05502 | 0.05054 | 2.93×10^{-3} |
| | 17 | 35 | 0.05683 | 0.05033 | 3.95×10^{-3} |
|  | 18 | 30 | 0.2517 | 0.2038 | 1.58×10^{-3} |
| | 19 | 35 | 0.2269 | 0.2023 | 2.89×10^{-3} |
| | 20 | 40 | 0.2594 | 0.1977 | 4.65×10^{-3} |
| | 21 | 25 | 0.06072 | 0.05643 | 1.14×10^{-3} |
| | 22 | 25 | 0.04127 | 0.04940 | 1.26×10^{-3} |
| | 23 | 30 | 0.05455 | 0.05079 | 1.88×10^{-3} |
| | 24 | 32.5 | 0.05506 | 0.04924 | 2.36×10^{-3} |
| | 25 | 35 | 0.05885 | 0.05308 | 2.88×10^{-3} |
| CH_2COCH_3  | 26 | 30 | 0.2326 | 0.2099 | 1.78×10^{-3} |
| | 27 | 30 | 0.05403 | 0.05180 | 1.75×10^{-3} |
| $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  | 28 | 30 | 0.05422 | 0.04948 | 1.69×10^{-3} |
| $\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  | 29 | 30 | 0.05080 | 0.03937 | 6.74×10^{-4} |

と15, 13と17は3-エチルシクロペンテンについて, 21と22, 18と23, 19と25はシクロペンテンについて, 26と27は Δ^2 -シクロペンチニルアセトンについて, 夫々同一温度で濃度を変えて反応速度を測定した結果を示した。この結果より, 反応試料の濃度が大きくなっても, 反応速度の増減の一定傾向は認められず, 同一な温度における反応速度の多少の相違は実験誤差によるものと思われる。表-5の結果から, $\log k$ の $1/T$ に対する変化をグラフに示せば 図-12

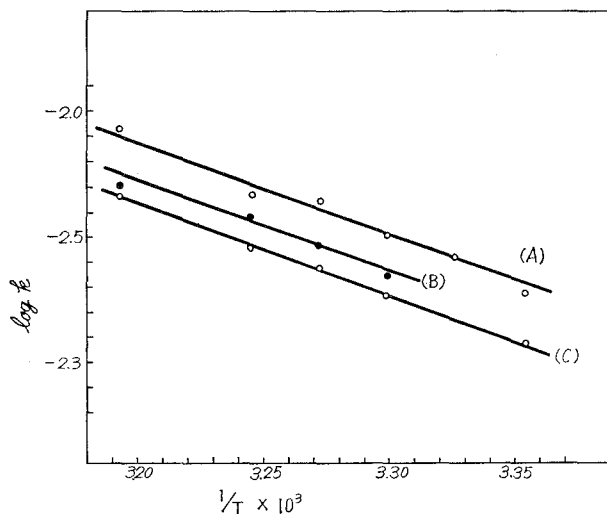


図-12 $\log k$ と $1/T$ との関係

(A) 3-*n*-Propylcyclopentene

(B) 3-Ethylcyclopentene

(C) Cyclopentene

表-6 表題の反応における反応速度に関するデータ

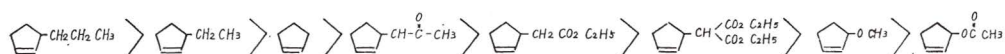
| | E_a (Kcal) | $\log A$ | k_{30} ($\ell \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$) | 相対反応性 k/k_0 |
|---|-----------------|----------|--|------------------|
| 3-Propylcyclopentene | 15.39 | 8.62 | 3.36×10^{-3} | 1.72 |
| 3-Ethylcyclopentene | 15.65 | 8.66 | 2.39×10^{-3} | 1.23 |
| Cyclopentene | 16.66 | 9.30 | 1.95×10^{-3} | 1.00 |
| Δ^2 -Cyclopentenylacetone | — | — | 1.77×10^{-3} | 0.91 |
| Ethyl Δ^2 -cyclopentenylacetate | — | — | 1.69×10^{-3} | 0.87 |
| Diethyl Δ^2 -cyclopentenylmalonate | — | — | 6.74×10^{-4} | 0.35 |
| 3-Methoxycyclopentene | 18.71 | 9.88 | 2.47×10^{-4} | 0.13 |
| 3-Acetoxycyclopentene | 19.09 | 9.77 | 1.01×10^{-4} | 0.05 |

相対反応性の k は置換シクロペンテンの 30° における速度定数
 k_0 はシクロペンテンの 30° における速度定数

のようである。この勾配から Arrhenius の式 $\ln k = \ln A - E_a/RT$ における活性化エネルギー E_a 、頻度係数の対数 $\log A$ を算出すると表-6 のようである。

表-6 の 3-n-プロピル、3-エチルシクロペンテンおよびシクロペンテンの速度定数 k_{30} は、夫々の活性化エネルギーと頻度係数の値から算出した。又、表-6 には既報の 3-メトキシおよび 3-アセトキシシクロペンテンの値も、今回の 3-置換シクロペンテンの結果と比較するために記載した。尚、3-メトキシおよび 3-アトキシシクロペンテンの k_{30} は、夫々、33°C 以上、42°C 以上の温度で測定した活性化エネルギー、頻度係数から算出した値である。この表の相対反応性は置換基を持たないシクロペンテンと 3-置換シクロペンテンとの速度定数の比較を示す。

3-n-プロピル、および 3-エチルシクロペンテン、シクロペンテン、 Δ^2 -シクロペンチニルアセトン、 Δ^2 -シクロペンチニルマロン酸ジエチルエステル、 Δ^2 -シクロペンチニル酢酸エチルエステル、3-メトキシおよび 3-アセトキシシクロペンテンのモノ過フタル酸による酸化の反応性は速度定数の値、活性化エネルギーの値から



の順に減少する。置換基による電子供給性の大きさについての既知のデータ¹⁷⁾は $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 > \text{CH}_2\text{CH}_2 > \text{H} > \text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2 > \text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2$ であり、このことから、3-置換シクロペンテンとモノ過フタル酸との反応における置換基の効果は、電子供給性の大きなもの程、シクロペンテン環の二重結合の電子密度を高め、反応性を高めていると思われる。又、 $-\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ の反応性が $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ より小さいのは電子吸引性である $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ がメチレン基の水素と置換することにより著しく、その電子吸引力を強めることが知られているので、その反応性の低下は妥当なものであろう。又、 $-\text{OCH}_3$ を持つ 3-メトキシシクロペンテンは著しく反応性が小さいことがわかった。既知のデータにおいては $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ の電子吸引性の比較はあるが、 $-\text{OCH}_3$ の電子吸引性の比較データは見当たらない。 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ではその電子吸引性は $-\text{H}$ より大きい、 $-\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ より小さいことが知られている。然しながら、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ においてメチレン基を持たない場合には著しく、その電子吸引性を増し、シクロペンテン環の二重結合の反応性を低下させることがわかった。(昭和40年7月20日 日本化学会北海道大会で発表)

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41年4月30日受理)

文 献

- 1) D. Swarn: "Organic Synthesis" Vol. VII p. 378 (John Wiley & Sons Inc. 1964).
- 2) J. F. Thorpe, G. A. R. Kon: "Organic Synthesis" Vol. 5, p. 37 (John Wiley & Sons Inc. 1925).
- 3) S. Winstein, H. Adkins et al.: J. Am. Chem. Soc. **70**, 4041 (1938).
- 4) A. I. Vogel: J. Chem. Soc., 1938, 1331.
- 5) M. Dojarenko: Chem. Ber. **60**, 1543 (1927).
- 6) C. R. Noller and R. Adams: J. Am. Chem. Soc. **48**, 2444 (1926).
- 7) 小竹無二雄: 有機化学実験法, p. 605 (理工出版社, 昭和28年).
- 8) G. Crane et al.: J. Am. Chem. Soc. **67**, 1237 (1945).
- 9) K. Mislow and I. V. Steinberg: J. Am. Chem. Soc. **77**, 3807 (1955).
- 10) J. V. Braun and W. Rudolph: Chem. Ber. **67 B**, 269 (1934).
- 11) D. Todd: "Organic Reaction" Vol. IV, p. 378 (1948).
- 12) I. G. Crane, C. E. Boord and A. L. Henne: J. Am. Chem. Soc. **67**, 1237 (1945).
- 13) H. Böhn: "Organic Synthesis", Coll. Vol. 3, p. 613 (John Wiley & Sons Inc. 1955).
- 14) R. A. Raphael, E. C. Taylor and H. Wynberg: "Advances in Organic Chemistry" Vol. I, p. 103 (Interscience Publisher Inc. 1960).
- 15) R. L. Shriner, R. C. Fuson and D. Y. Curtin: "The Systematic Identification of Organic Compounds", p. 218 (John Wiley & Sons Inc. 1956).
- 16) L. N. Owen and P. N. Smith: J. Chem. Soc. 1952, 4034.
- 17) M. S. Newman: "Steric effects in Organic Chemistry", p. 619 (John Wiley & Sons, Inc. 1956).