

UDC 547.512: 542.952.6

## シクロプロパン誘導体と求電子試薬の反応

Reactions of Cyclopropane Derivatives with Electrophilic Reagents

浅原 照三・小野 勝道

Teruzo ASAHARA・Katsumichi ONO

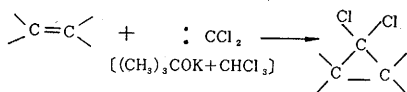
## 1. 緒 言

飽和脂環式化合物は一般に異節環状化合物にくらべて反応性が低く、環の開裂をおこしにくいと考えられているが、シクロプロパン誘導体は異常な結合角に起因する大きな歪のために独特な反応性を示し、近年さかんに研究が行なわれるようになった。シクロプロパンおよびアルキルシクロプロパンに関しては、水素化分解、求電子試薬による開環などの報告があり若干の開環重合例も検討されている<sup>1)2)</sup>。Coulson ら<sup>3)</sup>は、量子化学的な立場からシクロプロパンの構造について考察し、その炭素-炭素結合が通常の炭素-炭素単結合にくらべいくぶん  $\pi$  結合性をおびていることを指摘した。シクロプロパン環が他の二重結合と共役する能力をもつものこのような二重結合性(olefinic character) のためである。

われわれはシクロプロパン誘導体のうち、比較的合成の容易な gem-ジクロロシクロプロパン類をとりあげ、代表的な求電子試薬であるフリーデル・クラフツ触媒との反応を試みた。また二重結合をもつ gem-ジクロロシクロプロパンを合成し同じ触媒により二重結合に選択的に反応が起こるか否かを検討した。

## 2. 実験方法

Doering<sup>4)</sup>らの方法によれば、オレフィンに対するジクロロカルベンの立体特異的な付加によって容易に gem-ジクロロシクロプロパンを合成することができる。ジクロロカルベンはカリウム t-ブトキシドとクロロホルムにより発生させた。



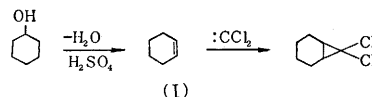
オレフィンとしてはシクロヘキセン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、1,3-シクロヘキサジエン、1,4-シクロヘキサジエンを用いた。

対応する gem-ジクロロシクロプロパンと代表的なルイス酸である無水塩化アルミニウムの反応を窒素気流中、無溶媒あるいは各種の溶媒中で行ない生成した油状物をジオキサン-メタノールで再沈精製して黄色ないしは褐色の微粉末状重合物を得た。重合物の分析および解析は赤外吸収スペクトル(KBr法)、元素分析を用いた。また分子量測定には Vapour Pressure Osmometer (V.

P.O.) を使用した。

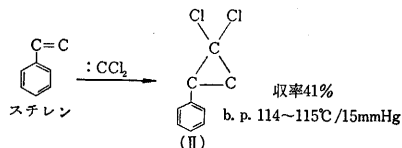
## 3. gem-ジクロロシクロプロパン類の合成

## 1) 7,7-ジクロロノルカラン(I)

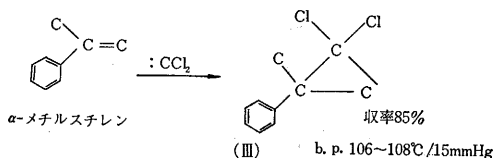


シクロヘキサノールを脱水して得たシクロヘキセンにジクロロカルベンを付加。収率 45%。78~79°C/15 mm Hg。

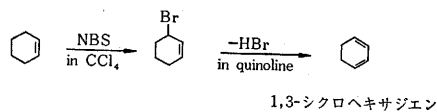
## 2) 1,1-ジクロロ-2-フェニルシクロプロパン(II)



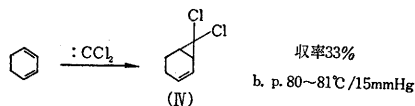
## 3) 1,1-ジクロロ-2-メチル-2-フェニルシクロプロパン(III)



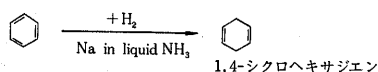
## 4) 7,7-ジクロロビシクロ(4.1.0)ヘプト-2-エン(IV)



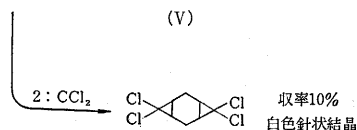
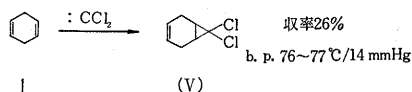
1,3-シクロヘキサジエン



## 5) 7,7-ジクロロビシクロ(4.1.0)ヘプト-3-エン(V)



1,4-シクロヘキサジエン



## 研究速報

反応温度をさげることにより 2 付加物の生成をおさえ (V) を収率 38% で得ることができた。

以上の gem-ジクロロシクロプロパン類は蒸溜によって精製し、それぞれガスクロマトグラフ分析によって単一ピークを示した。

## 3. gem-ジクロロシクロプロパン類と無水

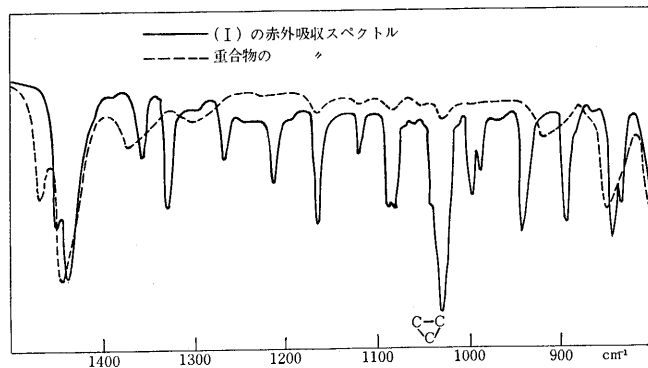
## 塩化アルミニウムの反応

ルイス酸としては  $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $FeCl_3$  を用いたが、室温以下で反応がおこるのは  $AlCl_3$  のみで他はほぼ原料回収に終わった。生成した重合物はベンゼン、クロロホルム、ジオキサン等の有機溶媒に可溶であり、特にジオキサン-メタノールによる再沈精製が良好な結果を与える。ただし III の重合物は分子量が低くこの系による再沈殿が不可能であった。反応条件と生成物を表・1 に示す (触媒はいずれの場合も  $AlCl_3$ )。

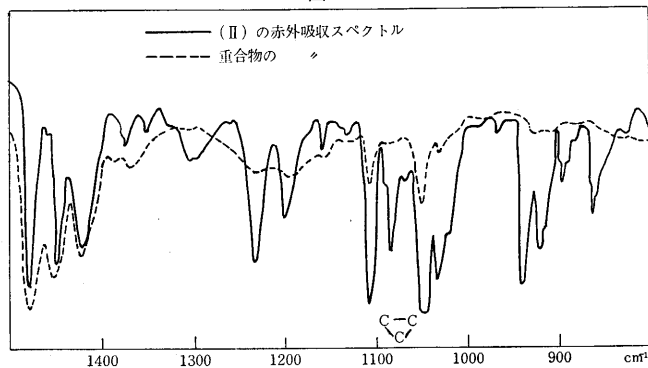
一般に低温における反応ほど分子量の高いものを与えるが、I, II, III は  $-20^\circ C$  以下では反応をおこさない。また溶媒として極性の小さい *n*-ヘキサンを用いた場合には重合物収率が極端におちる。以上のように低温、極性溶媒中ほど分子量の高いものが得られると考えられるが、IV および V の反応では期待したような二重結合の選択的な開裂による分子量の高い重合物は得られない。

## 1) 7,7-ジクロロノルカラン(I)

ベンゼン溶媒の場合は白色～黄色、塊状の場合は黄色



図・1



図・2

表・1 反応条件と生成物

シクロプロパン	溶媒	温度 $^\circ C$	反応時間 hr	重合物収率%	平均分子量 (V.P.O)
I	ベンゼン	50	1	10	730
I	"	5	"	12	1030
I	塊状	25	"	13	920
I	"	0	"	9	930
II	ベンゼン	50	"	13	790
II	"	5	3	10	503
II	塊状	25	1	3	1130
II	"	0	3	7	1360
III	ベンゼン	25	2	15	270
IV	"	5	1	15	2070
IV	塩化メチレン	0	"	12	5100
V	ベンゼン	5	"	3	507
V	塩化メチレン	$-14$	"	17	1100
V	"	$-30$	3	11	1200

～褐色の粉末状重合体を得られる。いずれの場合も赤外吸収スペクトルにおいて、シクロプロパン環の特性吸収 ( $1020\text{ cm}^{-1}$ ) が I にくらべ著しく減少しており環が開いていることが推察される (図・1)。

ベンゼン溶媒の場合には、一置換ベンゼン核の強い吸収があり、重合物の末端には溶媒ベンゼンが付加していることが認められる。重合物中の残存塩素は約 1% であり、脱塩化水を伴ったフリーデル・クラフツ縮合が開環反応と同時に起こっていることを示す。塊状の場合にも脱塩化水素が認められ、同様な縮合が生じていると考えられる。

## 2) 1,1-ジクロロ-2-フェニルシクロプロパン

三員環の特性吸収 ( $1050\text{ cm}^{-1}$ ) は重合体の場合もはっきり残っている (図・2)。またベンゼン溶媒の場合、残存塩素はなく縮合反応が優先的におこっていると推察される。重合物は白色粉末で、加熱すれば  $100^\circ C$  付近で流動する。塊状重合物は黄色で融解点も高い。

## 3) 1,1-ジクロロ-2-メチル-2-フェニルシクロプロパン(III)

重合物の分子量が低く、ジオキサン-メタノールによる再沈が不可能であったが、赤外吸収スペクトルは II の重合物と同様な傾向を示す。

## 4) 7,7-ジクロロビスシクロ(4.1.0)ヘプト-2-エン(IV)および7,7-ジクロロビスシクロ(4.1.0)ヘプト-3-エン(V)

いずれの場合も重合体の赤外吸収スペクトルの三員環の吸収はわずかに残っているが、二重結合の吸収はほとんど消滅している。したがって 1,1-ジクロロ-2-ビニルシクロプロパンのラジカル重合<sup>5)</sup> でみられるようないわゆる 1.5-型付加が生じているとは考えにくい。重合物は黄色～褐色で IV の場合は (p.26 へつづく)

表・2 写真乳剤中の吸着シアニン色素のイオン化エネルギーと励起単位の計算値

シ ア ニ ン 色 素	$I_0$ in eV	$I_{ads}$ in eV	$\epsilon^*_{ads}$ in eV
2,2'-キノシアニン	7.14	5.53	3.22
2,2'-キノカルボシアニン	6.93	5.24	3.33
2,2'-キノジカルボシアニン	6.73	5.06	3.44
2,2'-キノトリカルボシアニン	6.60	4.93	3.53
2,2'-キノテトラカルボシアニン	6.51	4.85	3.60
2,2'-キノペンタカルボシアニン	6.44	4.78	3.66
チアシアニン	7.44	5.73	3.02
チアカルボシアニン	7.18	5.47	3.30
チアジカルボシアニン	6.98	5.29	3.48
チアトリカルボシアニン	6.83	5.15	3.60
チアテトラカルボシアニン	6.72	5.04	3.69
チापентаカルボシアニン	6.63	4.96	3.76
オキサシアニン	7.78	6.03	2.95
オキサカルボシアニン	7.38	5.66	3.27
オキサジカルボシアニン	7.12	5.42	3.46
オキサトリカルボシアニン	6.94	5.25	3.59
セナシアニン	7.48	5.75	3.19
セナカルボシアニン	7.24	5.53	3.44
セナジカルボシアニン	7.06	5.36	3.60
セナトリカルボシアニン	6.91	5.22	3.70

(2)を吸着色素に適用した場合も、妥当な値を与えるものと期待される。

#### 4. 写真乳剤中の臭化銀粒子に吸着したシアニン色素のエネルギー準位の計算

シアニン色素の臭化銀粒子に対する吸着は、van der Waals 吸着であることがわかっている<sup>3)</sup>。したがって、3の結果に基づき、(2)を用いて乳剤中の吸着色素のイオン化エネルギーを計算することができる。計算は3と同様の方法で行なった。Dは臭化銀(4.62)とゼラチン(2.31)の平均をとり、3.47とした。I<sub>0</sub>はさきにポーラロ半波電位と吸収波長をもとにして分子軌道法で計算し

(p. 24よりつづく)

比較的分子量が大きい、ベンゼン溶媒の場合は(I)(II)(III)の反応と同様に縮合がおこると考えられるが、塩化メチレンを溶媒とした場合には残存塩素が10~20%もあり縮合反応がおきえられ分子量もやや高くなると考えられる。なお反応温度をさげても期待したほど分子量をあげることはできなかった。

#### 4. む す び

gem-ジクロロシクロプロパン類は、オレフィンに対するジクロロカルベンの付加で容易に合成できる。ジオレフィンに対する付加では一般に一付加物が生ずる。gem-ジクロロシクロプロパン類と無水塩化アルミニウムの反応では、シクロプロパン環の開裂と脱塩化水素に

報告した<sup>1)</sup>。I<sub>0</sub>およびI<sub>ads</sub>の計算値を表・2に示す。

Akimovらによると、臭化銀に吸着した2,2'キノカルボシアニンのイオン化エネルギーは5.25eVと報告されており<sup>4)</sup>、表・2の計算値の妥当性を示している。また $\epsilon^*_{ads}(I_{ads}-E_{ads})$ 、ただしE<sub>ads</sub>は吸着色素の励起エネルギー)を表に示す。

#### 5. 考 察

臭化銀の伝導帯の底は-3.5eVである。したがって表・2の $\epsilon^*_{ads}$ から明らかのように、励起シアニン色素から臭化銀の伝導帯への電子移行は、エネルギー的に可能であることがわかった。また、同時に臭化銀の伝導帯から色素への電子移行もメチン鎖の長いシアニン色素でエネルギー的に可能であり、増感色素が分光増感作用と同時に減感作用も行なう事実を説明できる<sup>3)</sup>。

なお、従来吸着色素のエネルギー準位に対し、気相での色素のイオン化エネルギーI<sub>0</sub>を適用する報告もみられ、混乱を招いていた<sup>5)</sup>。しかし(2)より明らかのように、吸着色素のイオン化エネルギーI<sub>ads</sub>はI<sub>0</sub>よりかなり小さく、むしろ色素結晶のイオン化エネルギーI<sub>s</sub>に近いものであることがわかる。また、I<sub>ads</sub>を決める大きな因子は媒体の光学的誘電率Dであることから考えて、孤立状態の吸着色素と会合状態の吸着色素のエネルギー準位の差は、従来考えられていたほど大きいものではなく<sup>5)</sup>、むしろ大差ないものと考えられる。(1966年6月20日受理)

#### 文 献

- 1) 谷, 菊池: 昭和40年4月, 日本化学会第18年会発表
- 2) L. E. Lyons, J. Chem. Soc., 5001 (1957).
- 3) C. E. K. Mees, The Theory of the Photographic Process. Macmillan. New York. (1954).
- 4) I. A. Akimov, A. N. Terenin, Zhur Nauchn. i Priklad. Fot. i Kinematografii 6, 108 (1961).
- 5) A. Terenin, I. A. Akimov, Zhur. Physik. Chem., 217, 307 (1961).

よる縮合が同時におこり低重合体を与える。二重結合をもったgem-ジクロロシクロプロパン類は同じ触媒の存在下でやや高分子量の重合物を与えるが、二重結合の選択的な開裂による重合物は得られない。重合物の構造については現在検討中である。(1966年7月6日受理)

#### 文 献

- 1) H. Pines, W. D. Huntsman and V. N. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc., 75, 2315 (1953)
- 2) A. D. Ketley, Polymer Letters, 1, 313 (1961)
- 3) C. A. Coulson and W. E. Moffit, Philosophical Mag. (London), 40, 1 (1949)
- 4) W. E. Doering and A. K. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 76, 6162, (1954)
- 5) T. Takahashi, I. Yamashita and T. Miyakawa, Bull. Chem. Soc. Japan. 37, 131 (1964)