

光と $t\text{-Bu}_2\text{O}_2$ を用いた各種環状アセタールのオレフィンへの付加
Photochemical addition of cyclic acetals to olefins using $t\text{-Bu}_2\text{O}_2$

○大森創¹, 早川麻美子², 青山忠², 大内秋比古²*Hajime Omori¹, Mamiko Hayakawa², Tadashi Aoyama², Akihiko Ouchi²

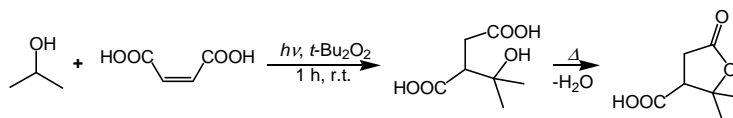
Abstract: C-C bond formation is important for the construction of carbon skeleton of organic compounds. Addition of carbon radicals to olefins is one of such reaction. We report had it photochemical addition of carbon radicals, generated from cyclic acetals, to olefins using di-*tert*-butyl peroxide as a radical initiator. The advantage is that in this reaction at room temperature, post-processing rapid, response time is relatively short.

1. 緒言

有機合成において炭素骨格の構築は重要な要素技術であり、現在でも広く研究されているテーマの 1 つである。C-C 結合の形成法の一つにラジカル開始剤を用いた熱反応と光反応がある。

熱反応では反応に長時間かつ高温条件を必要とすると共に、副反応が進行しやすいという問題があった^[1]。光によるラジカル反応は照射する光の波長を選択することで、目的とする物質にのみエネルギーを与えることができる可能性を持っている。しかし、熱反応と同様に反応に長時間を要し、反応を開始するために光触媒や光増感剤なども必要とするので、これらを除去する後処理が必要となるという問題があった^[2]。

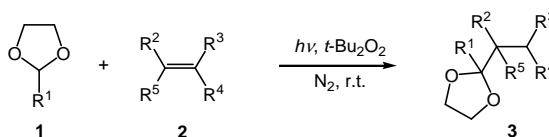
上記のような従来のラジカル反応による問題を解決するため、反応後の処理が容易なラジカル開始剤としてジ-*tert*-ブチルペルオキシド($t\text{-Bu}_2\text{O}_2$)を用いた光反応によるアルコールのオレフィンへの付加反応が報告されている [Scheme 1]^[3]。



Scheme 1. Reaction of alcohol to olefin using light and radical initiator

この反応では、常温で光触媒や光増感剤などを使用せずに短時間で反応が進行する。また $t\text{-Bu}_2\text{O}_2$ は反応後に *tert*-ブタノールに変化するためエバポレーターにより容易に除去できる。

本研究では、この手法を用いて官能基を持つ環状アセタール **1** のオレフィン **2** への付加反応について検討した [Scheme 2]。得られた化合物 **3** は酸性条件下加水分解により、有機合成において有用なカルボニル基に変換できるので、新たなカルボニル基導入法になると期待できる。

Scheme 2. Reaction of cyclic acetal **1** to olefin **2** using light and radical initiator

2. 結果及び考察

まず、2-メチル-1,3-ジオキソラン(**1a**: $R^1=\text{Me}$)を用いて種々の **2** と光反応を行った (Table 1)。

1a と **2a** の反応では収率は 93% と高収率で目的の生成物 **3a** が得られた (Table 1, Run 1)。 **1a** とアクリル酸 *t*-ブチル **2b** の反応では、**3b** は 37% の収率で得られたが、収率が低い原因は **2b** が $t\text{-Bu}_2\text{O}_2$ から発生した *t*-ブトキシラジカルによって多量化したためと考えられる (Table 1, Run 2)^[4]。また、中間体ラジカルの二量化による収率の低下も考えられる [Scheme 3]^[3]。 **1a** とクロトン酸 *t*-ブチル **2c** の反応では 51% の収率で **3c** が得られた

Table 1. Photochemical addition of 2-methyl-1,3-dioxolane (**1a**) to **2**

Run ^{a)}	2	Yield of 3 (%) ^{b)}
1	$R^2=R^3=\text{COOMe}$, $R^4=R^5=\text{H}$ (2a)	93 (3a)
2	$R^2=R^4=R^5=\text{H}$, $R^3=\text{COO}^t\text{Bu}$ (2b)	37 (3b)
3	$R^2=\text{Me}$, $R^3=R^5=\text{H}$, $R^4=\text{COO}^t\text{Bu}$ (2c)	51 (3c)
4	$R^2=R^5=\text{H}$, $R^3=\text{COO}^t\text{Bu}$, $R^4=\text{Me}$ (2d)	0 (3d)

a) Photolysis condition, substrates: **2** (0.2 mmol) and $t\text{-Bu}_2\text{O}_2$ (0.1 mmol) in **1a**, light source: 500 W xenon short-arc lamp fitted with a 15 cm water filter and a UV-29 cut-off filter (15 mWcm⁻²), irradiation time: 0.5 h, N₂ atmosphere; room temp. Reactions were conducted with 10 mL of solution using a quartz cylindrical cell (diameter: 3 cm), and excess cyclic acetal was evaporated at 40-50°C in vacuo after irradiation. b) Determined by ¹H-NMR.

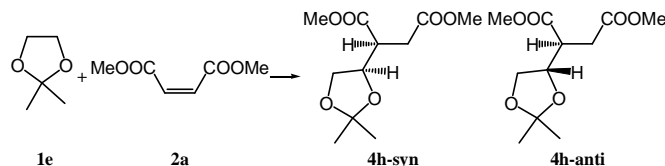
1: 日大理工・院(前)・応化. 2: 日大理工・教員・応化.

(Table 1, Run 3). この反応でも中間体ラジカルが二量化することで **3c** の収率が低下したものと考えられる^[3]. **1a** とメタクリル酸 *t*-ブチル **2d** の反応では, **3d** は得られず, この反応では **2b** と同様に, **2d** が多量化した化合物が生成した(Table 1, Run 4). **2c** 同士の重合よりも **2d** 同士の重合反応速度が早かったことが収率低下の原因と考えられる^[4].

2 位に異なる置換基を有するアセタール **1** と **2a** との反応を行い, 置換基の影響を調べた(Table 2).

まず, 1,3-ジオキソラン **1b** を用いた反応では **3e** は 88% で得られた(Table 2, Run 2). **1a** (Run 1) の場合と比較すると, 収率が低下した. これは **1b** の 4 位にオレフィンが付加した **4** が生成するためである. ヘキシル基を有する 2-ヘキシル-1,3-ジオキソラン **1c** の反応では **3f** は収率 78% で得られた(Table 2, Run 3). 2 位にイソプロピル基を有する 2-(メチルエチル)-1,3-ジオキソラン **1d** の反応では **3g** は収率 50% で得られた(Table 2, Run 4).

アセタールの 4 位の位置のみに付加させるため, 2 位に 2 つのメチル基を有する 2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン **1e** の反応を行った. 4 位で **2a** と付加した生成物 **4h-syn**, **4h-anti** は不斉炭素を持つためジアステレオマーが生成し, それぞれ 18%, 8% で得られた(Table 2, Run 5)[式(4)].



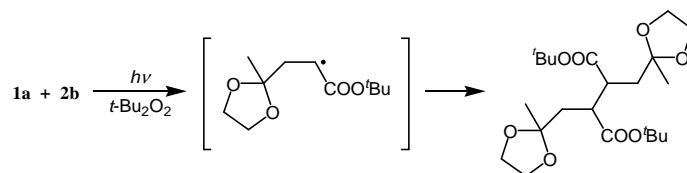
Scheme 4. Reaction of 4-position of cyclic acetal **1e** to olefin **2a**

3. 結言

官能基を持つ環状アセタール **1** のオレフィン **2** への付加反応を行い付加体 **3** が得られた. 反応の収率はオレフィンに電子求引性基があると高くなり, オレフィンの重合反応と競合することが判った. **1** の 2 位にメチル基を有さない場合や置換基を 2 つ持つ場合には, 4 位にオレフィンが付加した生成物が得られた. 2 位に炭素鎖の長いヘキシル基やかさ高いイソプロピル基を有する場合は, **3** の収率は中程度となった.

4. 参考文献

- [1] W. H. Urry, F. W. Stacey, E. S. Huyser, O. O. Juveland, "The Peroxide- and Light-induced Additions of Alcohols to Olefins", *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 450-455.
- [2] G. O. Schenck, G. Koltzenburg, H. Grossmann, "Photo-sensitized by Benzophenone Synthesis of Terebic acid", *Angew. Chem.*, **1957**, 69, 177-179.
- [3] A. Ouchi, C. Liu, M. Kaneda, T. Hyugano, "Photochemical C-C Bond Formation between Alcohols and Olefins by an Environmentally Benign Radical Reaction", *Eur. J. Org. Chem.*, **2013**, 18, 3807-3816.
- [4] 東郷秀雄, 「有機フリーラジカルの化学」, 講談社, 東京, **2001**, 4 章, 141-183.



Scheme 3. Formation of dimer of **3**

Table 2. Photochemical addition of **1** to dimethyl maleate (**2a**)

Run ^{a)}	1	Time (h)	Conv. (%) ^{b)}	Yield of 3 or 4 (%) ^{b)}
1		0.5	100	93 (3a)
2		0.5	100	88 (3e)
3		0.5	100	78 (3f)
4		0.5	100	50 (3g)
5		0.75	100	18/8 (4h-syn/anti)

a) Photolysis condition, substrates: **2a** (0.2 mmol) and DTBP (0.1 mmol) in **1**, light source : 500 W xenon short-arc lamp fitted with a 15 cm water filter and a UV-29 cut-off filter (15 mWcm⁻²), irradiation time : N₂ atmosphere ; room temp. Reactions were conducted with 10 mL of solution using a quartz cylindrical cell (diameter: 3 cm), and excess cyclic acetal was evaporated at 40-50°C in vacuo after irradiation. b) Determined by ¹H-NMR.