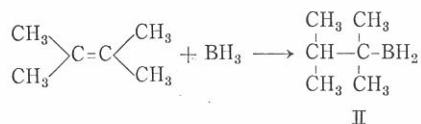
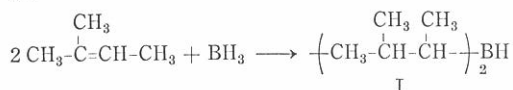


ジアルコキシボランによるスチレンの選択的ヒドロボレーション

(昭和43年10月30日受理)

鈴木 章^{*1}・山本正昭^{*2}・関 優雄^{*1}・伊藤光臣^{*1}

近年、有機ホウ素化合物がオレフィンとジボランとの反応、すなわちヒドロボレーション¹⁾によって容易に得られるようになり、またその反応性を利用した多くの興味ある有機合成が報告されている²⁾。ジボランによるヒドロボレーションは非常に選択性の大きな反応でホウ素原子は逆マルコフニコフ則にしたがって付加することが判明している³⁾。例えば1-ヘキセンとジボランとの反応では94:6の割合でC₁とC₂にホウ素原子が付加する。それに対しチレンや2-ヘキセンでは選択性が減少し、例えばスチレンでは末端炭素への付加比率は81%となる⁴⁾。このような場合にもジボランのかわりに2-メチル-2-ブテンとジボランから得られるジシアンボラン(I)⁵⁾、2,3-ジメチル-2-ブテンから得られるテキシルボランII⁶⁾、あるいはα-ピネンから得られるジイソピノカンフィルボラン(III)⁷⁾をヒドロボレーション試薬として使用すると、例えばジシアンボランの場合にはスチレンの末端炭素へのホウ素の付加は98%と増大することが報告されている。



また最近 Pasto らはフェニルチオボラン(V)も選択性の大きいヒドロボレーション試薬であることを発表している⁸⁾し、

*1 Akira SUZUKI, Sunao SONO, Mitsuomi ITOH 北海道大学工学部合成化学教室：札幌市北12条西8丁目。

*2 Masaaki YAMAMOTO チッソ株式会社千葉工場。

1) 総説として H. C. Brown, "Hydroboration", W. A. Benjamin Inc., New York (1962).

2) 例えば, A. Suzuki, A. Arase, H. Matsumoto, M. Itoh, H. C. Brown, M. M. Rogić, M. W. Rathke, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5708 (1967) およびその論文の引用文献。

3) H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4708 (1960).

4) H. C. Brown, P. L. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5851 (1966).

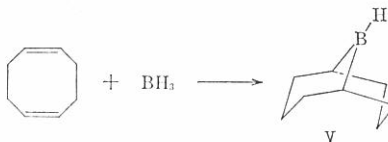
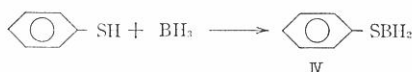
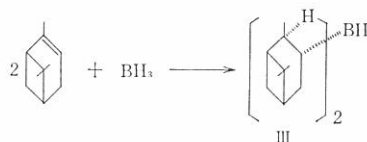
5) H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3222, 3223 (1960); **83**, 1241 (1961); H. C. Brown, A. W. Moerikofer, *ibid.*, **83**, 3417 (1961); **85**, 2063 (1963); H. C. Brown, K. A. Kebly, *ibid.*, **86**, 1791, 1795 (1964).

6) H. C. Brown, A. W. Moerikofer, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1478 (1962); G. Zweifel, H. C. Brown, *ibid.*, **85**, 2066 (1963); H. C. Brown, G. J. Klender, *Inorg. Chem.*, **1**, 204 (1962).

7) H. C. Brown, N. R. Ayyanger, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1071 (1964).

8) D. J. Pasto, C. C. Cumbo, P. Balasubramaniyan, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2187 (1966).

さらに Brown ら⁹⁾は9-ボラビシクロ[3,3,1]ノナン、すなわち9-BBN(V)は安定で、しかもIに匹敵する選択性を持つ試薬であることを見出ししている。



しかしこれらのヒドロボレーション試薬はいずれもその原料が高価であり、また入手が容易でない。それで著者らはアルコール類がジボランと反応し容易にジアルコキシボランになり、活性ヒドライドを1個残すことに着目し、これらジアルコキシボランによる選択的ヒドロボレーションの可能性を検討し良好な結果を得たので報告する。

1 結果および考察

アルコール類とジボランとの反応でジアルコキシボランが得られることははじめ Schlesinger ら¹⁰⁾により研究されたが、その後 Lehman¹¹⁾は赤外吸収スペクトルからジアルコキシ体の存在を確認した。



このようにして得られたジアルコキシボランをテトラヒドロフラン溶液中でオレフィン(本研究ではオレフィンとしてスチレンを用いた)と反応させた後、常法¹²⁾によりアルカリ性過酸化水素酸化を行ない、生成物をガスクロマトグラフ法で分析し、1-および2-フェニルエタノールの収率と生成比を求めた。その結果を表1に示す。

この表からも明らかのように、スチレンに対するジアルコキシボランによるヒドロボレーションの付加配向性はアルコキシ基が大きくなるほど、選択性が増大することが明らかである。この事実は、付加に対する立体効果が大きく関与するとして説明される。


9) E. F. Knights, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5281 (1968).

10) A. B. Burg, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4020 (1933).

11) W. J. Lehman, T. P. Onak, H. G. Weiss, I. Shapiro, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1215, 1222, 1226 (1959).

12) G. Zweifel, H. C. Brown, "Organic Reactions", Vol. 13, p. 1 (1963).

表1 ジアルコキシボランによるスチレンのハイドロボレーション

試薬	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	生成物組成比 (%)		収率 (%)
			Ph-C-C OH	Ph-C-C OH	
BH ₃ ⁽¹⁾	20	2	81	19	100
(MeO) ₂ BH	0	2	82	18	59
"	65	2	82	18	54
(EtO) ₂ BH	0	2	82	18	27
"	20	2	82	18	36
"	65	2	88	12	100
(i-PrO) ₂ BH	0	2	88	12	<2
"	0	13	88	12	15
"	0	24	88	12	29
"	65	1	91	9	64
"	65	1.5	91	9	92
"	65	2	94	6	94
"	65	2.5	94	6	100
"	65	3	93	7	100
(t-BuO) ₂ BH	0	40	—	—	0
"	65	1	94	6	40
"	65	3	94	6	95
"	65	5	96	4	94
 -SBH ₂ ⁽⁸⁾ (W)	25	1.5	91	9	85
Sia ₂ BH ⁽⁹⁾ (I)	25	2	98	2	90
9-BBN ⁽⁹⁾ (V)	25	—	98	2	100

ジメトキシボランはその不安定性¹³⁾のために反応温度を上昇させても収率は増加しないし、またジボランに比してあまり良好な選択性を示さないが、ジイソプロポキシボランやジ-*t*-ブトキシボラン、特に後者の場合にはジシamilボラン (I) に匹敵する程度の大きな選択性を示し、反応温度が高い時には収率も良好であることが判明した。

ジシamilボランとそれよりも立体障害の小さいと考えられるジイソプロポキシボランを比較すると、反応速度は後者の方がはるかに小さい。この反応性の相違は、アルコキシボランの場合にはその立体効果と同時に +R 効果も関係するものと推定される。このことはジアルコキシボランが他の有機ホウ素化合物とは異なりモノマーとして存在すること、また酸素に対しても安定である

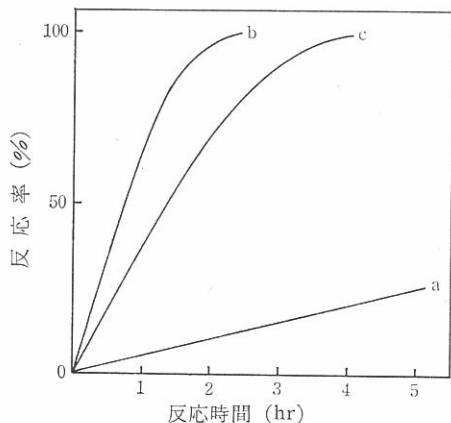
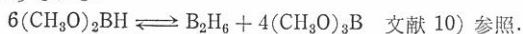


図1 スチレンとジアルコキシボランの反応
a): ジイソプロポキシボラン 25°C c): ジ-*t*-ブトキシボラン 65°C
b): " 65°C

13) ジメトキシボランは次のように可逆的に解離することがわかっている。



こと等の性質¹⁰⁾からも支持される。しかし、図1に示されるように、ジイソプロポキシボランおよびジ-*t*-ブトキシボランはともに反応温度 65°C ではかなり速やかに反応が進行することが明らかとなった。

2 実験

2.1 試薬

メチル、エチルおよび *t*-ブチルアルコールはいずれも Lund-Bjerrum の方法¹⁴⁾ によりマグネシウムを用いて乾燥し、精製した。またアセトンは Lannung 法¹⁵⁾により炭酸カリウムを用いて乾燥後、精留したものをを用いた。スチレンは市販品(和光純薬製)を塩化カルシウムで乾燥し、蒸留したものをただちに使用した。テトラヒドロフラン、ダイグライムは常法¹²⁾にしたがって精製した。

2.2 ジアルコキシボランの合成

2.2.1 ジメトキシ、ジエトキシおよびジ-*t*-ブトキシボランの合成 還流冷却器、窒素導入口およびもう一つセラムキャップを付けた導入口を持つ丸底フラスコを乾燥窒素ガスでよく置換した後、一定量のジボランのテトラヒドロフラン溶液をセラムキャップを通してフラスコ中に注入した。次に室温でかきまぜながらジボランのハイドライドに対して2当量のアルコールを徐々に滴下することによりジアルコキシボランを合成した。

ここで予備実験として、過剰の水を加え発生する水素量を測定することにより期待量のジアルコキシボランが生成したことを確認した。

2.2.2 ジイソプロポキシボランの合成 ジイソプロポキシボランは Brown の方法¹⁶⁾で作った。すなわち、2.2.1 の場合と同様の方法でジボランとアセトン(ハイドライドに対して2当量)とを反応させた。

2.3 ジアルコキシボランによるスチレンのハイドロボレーション

2.2.1 あるいは 2.2.2 の方法で作られたジアルコキシボランのテトラヒドロフラン溶液を所定の反応温度に保ちながら、セラムキャップを通して所要量(ジアルコキシボランはスチレンの3倍量用いた)のスチレンを注射器を用いて、かきまぜ下に添加した。一定時間反応後、内部標準物質としてテトラリンを加え、さらに水を加えて、未反応ハイドライドを分解した。その後、3N NaOH および 30% H₂O₂ 溶液を添加、フラスコを 40°C で2時間加熱して酸化分解を完了した。反応混合物を分液漏斗に移し、炭酸カリウムで塩析後、有機層をガスクロマトグラフィー(大倉 GT-360; カラム, 15% カーボワックス 20 M-ダイアソリッド M 2m; 使用温度, 180°C)により分析した。生成物は標準物質との比較により同定した。

本研究は一部昭和 42 年度文部省科学研究費の補助を受けた。ここに深く謝意を表する。

14) H. Lund, J. Bjerrum, *Ber.*, 64, 210 (1931).

15) A. Lannung, *Z. physik. Chem.*, 161 A, 255 (1932).

16) H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 673 (1939).