

有機酸と無機酸を用いたベンズピナコール転位

堀 卓也・井上 真一

Benzopinacol Rearrangement by means of Organic and Inorganic acids

Takuya HORI, Shinichi INOUE

本報は、ピナコール転位の反応速度に関して述べたものである。

種々の温度で濃硫酸とトリフルオル酢酸のベンズピナコール転位速度が測定された。転位速度の測定は、I・R スペクトルによるベンズピナコールのカルボニル吸収への定量により行なったものである。溶媒として四塩化炭素と限定された温度範囲では、Arrhenius 則が適用でき、そのプロットはほとんど直線関係を示す。活性化エネルギーは、約15~20 kcal/mole として頻度因子は、約 $1\sim 3 \times 10^9 \text{sec}^{-1}$ と満足なものであった。

1. 緒言

ピナコール及びその類似反応は、転位反応のうちでもっとも基本的なものの1つである。Fittig が1859年にピナコールを発見し、1860年にピナコールを冷濃硫酸で処理した時ピナロン (methyl- t-butyl ketone) を生じる事を報告して以来、これに関する多くの研究結果が報告され、総説も数多く発表されておりその内容も多彩である。その内容を例としてあげれば、(1)ピナコールの立体的性質の転位への影響 (2)対称二置換ベンズピナコール転位におけるオルト効果 (3)テトラアリアルピナコールにおける活性化エネルギー及び活性化エントロピーへの置換基効果 (4)遷移状態の構造 (5)中間体として

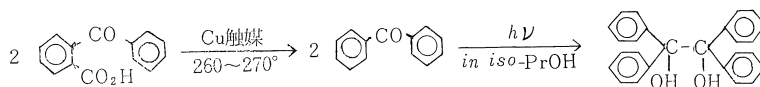
のエポキシドの役割などである。しかし、反応機構に関しては、なお未解決の問題が残されている。

本報では、(3)に関連して問題を取りあげた。酸触媒でピナロール転位が^{3,4}生じる事は明らかで、色々検討した結果、無機酸(硫酸等)での研究は多く行なわれているが、有機酸での転位はまだ研究の余地がある。従って有機酸のピナコール転位を試みると同時に、無機酸との比較検討を行なった。その結果を報告する。

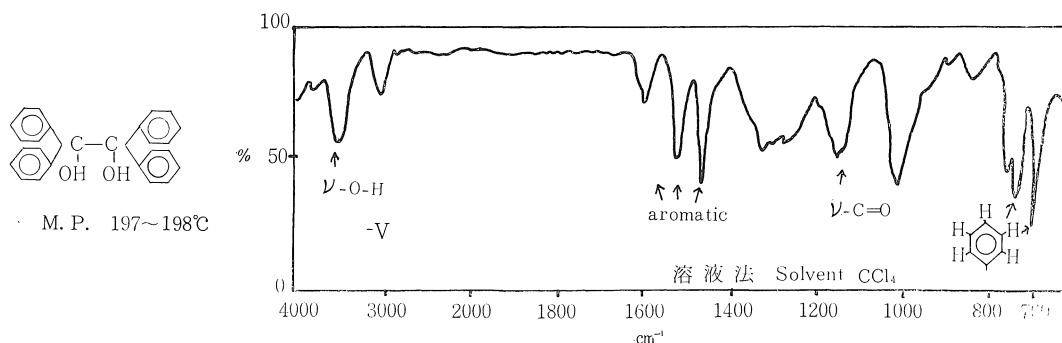
2. 実験

2-1 試料

使用ベンズピナコールは、炭酸銅から誘導される銅触



図I ベンズピナコールの合成経路



図II ベンズピナコールのM・P、とI・Rスペクトル

媒の存在下で *o*-ベンズイル安息香酸を脱炭酸し合成したベンズフェノン^{5,6}を、イソプロピルアルコールを水素供与体として、光還元反応を行ないベンズピナコールを得るといふ図 I の方法で合成し、M・P.及びI・R で同定したものである。

2-2 測定装置及び測定法

測定法は、転位したベンズピナコールのカルボニルに注目し、I・R スペクトルによる定量法を使用した。2-1で合成したベンズピナコールを溶媒四塩化炭素に溶かし0.01mole/lにする(検量から得られた測定可能濃度)。次いで無機酸では濃硫酸、有機酸ではトリフルオル酢酸を各々0.1と0.2ml加え、一定温度で各々の時間に定量する。トリフルオル酢酸触媒では、触媒自体の吸収とカ

ルボニルの吸収が重複しそのままの状態では測定が妨害されるので、反応停止もかね低温で溶媒とトリフルオル酢酸の減圧除去を行ない測定を行なった。

測定装置は、一定温度を保つために電子低温槽 TE-202 (シャープ電気 KK) を使用し、I・R には日立赤外分光光度計 EPI-S₂ 型で使用セルは液体用気密セル (NaCl)・層厚0.5mmを使用した。

2-3 転位生成物の確認

測定における転位生成物は、酢酸とヨウ素でのピナコロン合成で得られたベンズピナコロンと比較し確認した。確認は、M・P.及びI・Rスペクトルで行なったものである。

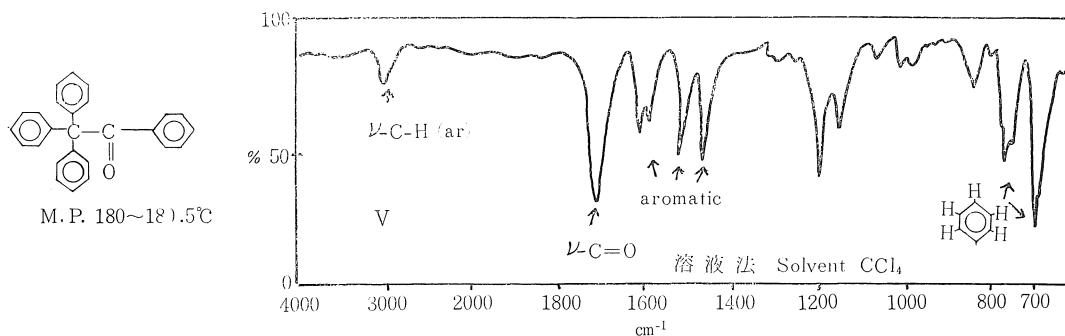


図 III 転位生成物のM・P.とI・R²スペクトル

3 実験結果及び考察

3-1 無機酸(濃硫酸)での転位における活性化エネルギーと頻度因子

この転位反応が、反応速度式(Arrhenius式)に適應出来るものと仮定し測定を行なったが、やはり予期された様に温度範囲が大きくなると測定値にばらつきが目立

ち Arrhenius 式の成立は不可能であった。従って、ここに示す温度範囲15~20°Cが Arrhenius 式成立の最大範囲といえる。又濃硫酸触媒では、不均一反応であるため温度の他に攪拌の条件がはいてくるので、測定条件が問題点となるが、我々が行なった範囲内では無視可能であった。

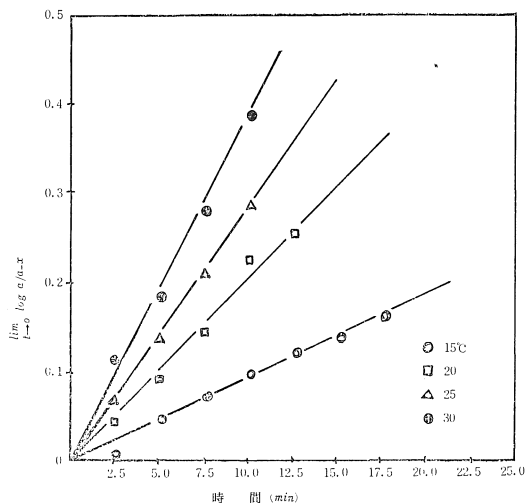


図 IV 酸触媒0.1mlにおける
lim_{t→0} log a/a-x 対 Reaction time

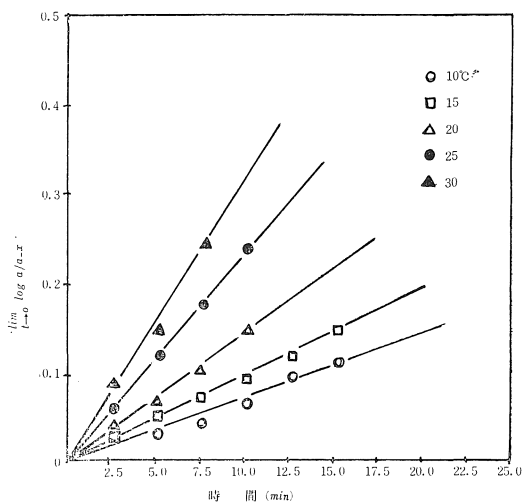


図 V 酸触媒0.2mlにおける
lim_{t→0} log a/a-x 対 Reaction time

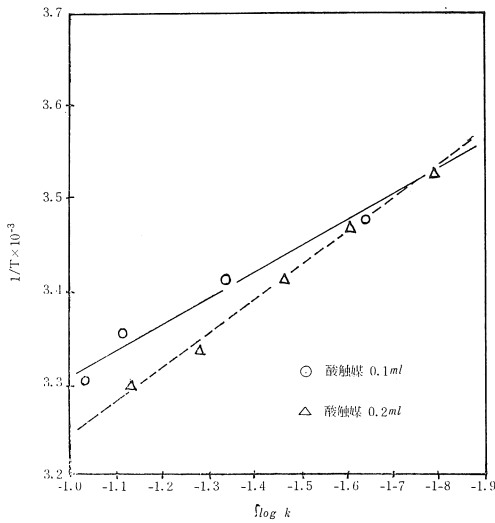
表I 無機酸における $1/T$, k と $\log k$

Temp (°C)	15	20	25	30
$1/T(\times 10^3)$	3.4722	3.4130	3.3557	3.3003
$k(\times 10^2)$	2.26	4.63	6.64	9.28
$\log k$	-1.6459	-1.3344	-1.1778	-1.0325

* 酸 触 媒 0.1 ml

Temp(°C)	10	15	20	25	30
$1/T(\times 10^3)$	3.5336	3.4722	3.4130	3.3557	3.3003
$k(\times 10^2)$	1.66	2.52	3.45	5.25	7.43
$\log k$	-1.7799	-1.5986	-1.4622	-1.2798	-1.1290

* 酸 触 媒 0.2 ml



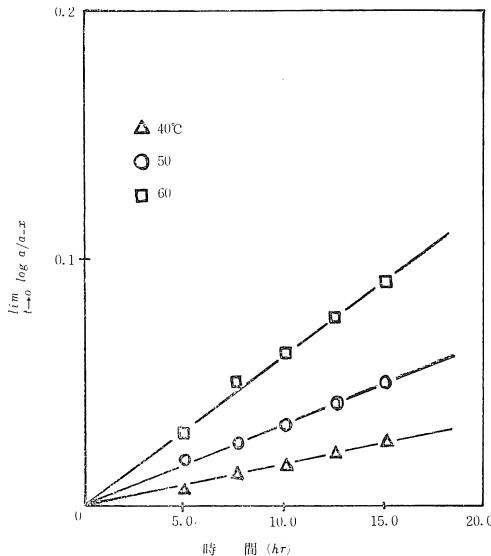
図VI $1/T$ 対 $\log k$

表IIに示される活性化エネルギー $15\sim 20\text{kcal/mole}$ と頻度因子は、不適切であるといえない。ピナコール転位において、溶媒の選択、攪拌速度、温度、触媒濃度などの諸要因があるが、四塩化炭素・濃硫酸での転位は測定可能である。反応機構については、いまだ疑問点が存在し研究の余地が残されている。

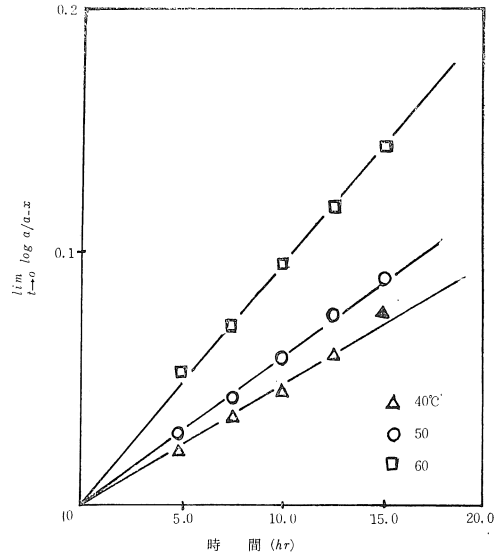
表II 無機酸における活性エネルギーと頻度因子

酸 触 媒 concH ₂ SO ₄ (ml)	Ea (Kcal/mole)	A (sec ⁻¹)
0.1	16.05	3.85×10^{10}
0.2	12.74	1.38×10^9

3-2 有機酸(トリフルオル酢酸)での転位における活性化エネルギーと頻度因子



図VII 酸触媒0.1mlにおける $\lim_{t \rightarrow 0} \log a/a-x$ 対 Reaction time



図VIII 酸触媒0.2mlにおける $\lim_{t \rightarrow 0} \log a/a-x$ 対 Reaction time

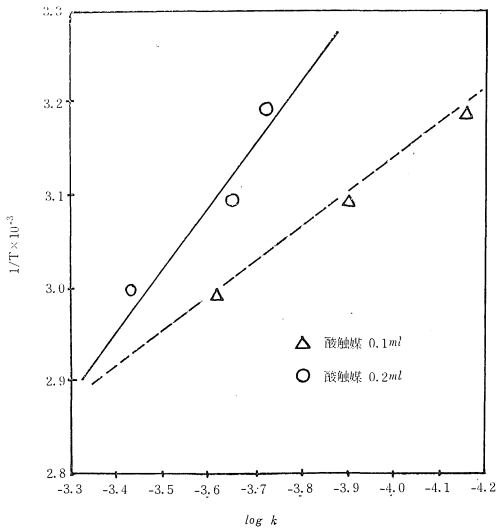
表III 有機酸における 1/T, k と log k

Temp(°C)	40	50	60
1/T(×10 ⁻³)	3.1949	3.0960	3.0030
k (×10 ⁴)	0.69	1.26	2.42
log k	-4.1612	-3.9003	-3.6162

* 酸 触 媒 0.1 ml

Temp(°C)	40	50	60
1/T(×10 ⁻³)	3.1949	3.0960	3.0030
k (×10 ⁴)	1.94	2.23	3.78
log k	-3.7122	-3.6527	-3.4224

* 酸 触 媒 0.2 ml



図IX 1/T 対 log k

有機酸によるピナコール転位も無機酸の場合と同様に、温度範囲が大きくなると測定値にばらつきが生じ Arrhenius則にあわなくなる。従って、ここに示される温度範囲が測定可能な最大値と言えるだろう。又無機酸（濃硫酸）の時と違い均一反応なので、無機酸の時考えられた諸要因はある程度無視して良いであろう。

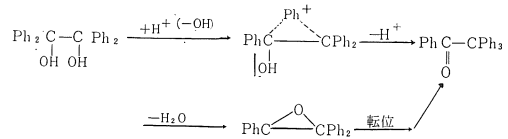
次いで、表IVに示される活性化エネルギーと頻度因子であるが、その値は活性化エネルギー 15~20kcal/mole と予測値とほぼ近似し満足出来る。同様の事が頻度因子についてもいえる。

表IV 有機酸における活性化エネルギーと頻度因子

酸 触 媒 CF ₃ CO ₂ H (ml)	Ea(kcal/mole)	A (sec ⁻¹)
0.1	12.91	8.41×10 ⁴
0.2	19.26	3.57×10 ⁹

3-3 無機酸と有機酸を用いるピナコール転位

以上の結果から、無機酸・有機酸共にその温度範囲に限定はあるが Arrhenius 式が適用でき一次反応をなすと考えられる。そしてこの Arrhenius 式から、その反応速度定数、活性化エネルギー、頻度因子が求められた結果ベンズピナコールの転位反応における活性化エネルギーは、15~20 kcal/mole と予測値に近似し満足なものが得られたし、頻度因子についても同様な事がいえる。但しその反応速度定数の違い（無機酸：2~7×10⁻², 有機酸：1~3×10⁻⁴）から、反応機構的な事が考えられる。まず従来の考え方は、疑問点はあるが図Xに示す様



図X ベンズピナコールの反応機構

に考えられている。ここに示した実験データからでは多くはわからないが、無機酸と有機酸の速度定数から、二つの反応機構は違う経路を通る様に考えられる（従来のを含めて）。しかし本報では、反応機構の点にはふれず今後の課題の一つとしてとどめておく。さらに、他の有機酸を使用し数多くのピナコール転位を検討するという課題も残している。

文 献

- 1) Fitty, Ann, 110, 17 (1859) ; 114, 54 (1860)
- 2) G. M. Bennet, A. w. Chhapmann, Ann Reports., 27, 114 (1930) ; etc.
- 3) T. F. Duncan and K. R. Lynn, J. chem. soc., 3512 (1956).
- 4) William, B. Smith, RiChard, E. Bowman and Thomas T. Kmet, J. Am. Chem. Soc., 81, 997~ (1959) .
- 5) Louis Fieser, Org. Exp, P 201~204.
- 6) 実験化学講座 18下.
- 7) 化学反応速度論, (I) キース・J・レイドラ著 P 8~10.
- 8) H. J. Gebhost, Jt. etal, J. Am. Chem Soc., 76, 3925~ (1954) .