

# テトラアルキルアンモニウムジクロロブロメート(1-)による2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールおよびその誘導体の酸化反応

## Oxidation of 2, 6-Di-*t*-butyl-4-methylphenol and its Derivatives with Tetraalkylammonium Dichlorobromate(1-)

木村 憲喜 小泉 卓也 大賀 良子  
Noriyosi KIMURA Takuya KOIZUMI Yoshiko OHGA  
出水 智博 中村 文子 根来 武司  
Tomohiro DEMIZU Fumiko NAKAMURA Takeshi NEGORO

(和歌山大学教育学部 化学教室)

2008年10月1日受理

### Abstract

The reaction of 2,6-di-*t*-butyl-4-methylphenol, 3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzyl alcohol, and 2,6-di-*t*-butyl-4-chloromethylphenol with tetrabutylammonium (or benzyltrimethylammonium) dichlorobromate(1-) was carried out in various conditions. The mechanisms of these reactions were clarified by the NMR measurements of reaction intermediates.

### 1. 緒言

2,4,6-トリアルキルフェノール類を冷却下臭素で処理すると、4-ブロモ-2,5-シクロヘキサジエノン類が良好な収量で得られることが報告されている<sup>1,2)</sup>。Coppinger 等<sup>3)</sup>は2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールと臭素の反応において、使用した溶媒に生成物が依存し、メタノール溶媒の場合にはメトキシ基が結合した化合物、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシ-2,5-シクロヘキサジエノンが生成し、酢酸溶媒の場合は、エステル化合物、酢酸 3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルが生成することを報告している。また、この反応を、*t*-ブチルアルコール中で行うと、酸化生成物、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンズアルデヒドが得られる<sup>3)</sup>。このような*t*-ブチル基により立体的に束縛を受けたフェノール類、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルアルコール及び2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールとベンジルトリメチルアンモニウムトリブロミドの反応については既に報告されている<sup>4)</sup>。

著者等が先にテトラアルキルアンモニウムジクロロブロメート(1-)がアルコール類<sup>5)</sup>、ヒドロキノン類<sup>6)</sup>およびスルフィド類<sup>7)</sup>の酸化反応について研究し、テトラアルキルアンモニウムジクロロブロメート(1-)は有効な酸化剤であることを報告した。そこで本報では、テトラアルキルアンモニウムジクロロブロメート(1-)と有機化合物の反応に関する研究の一環として、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール及びその

誘導体の酸化反応について報告する<sup>8)</sup>。

### 2. 結果および考察

テトラブチルアンモニウムジクロロブロメート(1-)(1a)と2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール(2)の反応をクロロホルム-水系で行なったところ、高収率(96%)で2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ブロモ-4-メチル-2,5-シクロヘキサジエノン(3)が生成した。

この化合物(3)をクロロホルム(重クロロホルム)に溶解すると徐々に4-ブロモメチル-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール(4)に転位することがNMR測定によって確認された(図1)。

図1. クロロホルム中での2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ブロモ-4-メチル-2,5-シクロヘキサジエノン(3)の4-ブロモメチル-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール(4)への転位反応

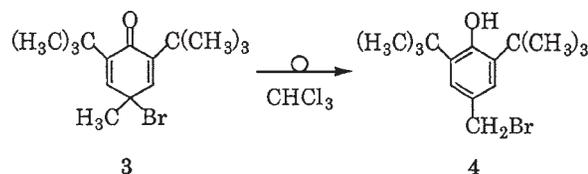


図2は3を重クロロホルムに溶解した直後の<sup>1</sup>H-NMRのスペクトルで、 $\delta=6.79\text{ppm}$ に3のシクロヘキサジエノンの2個の水素のシグナルとシクロヘキサジエノンに結合しているメチル基の水素のシグナルが

$\delta=1.95\text{ppm}$ に見られる。図3は3日後に測定したスペクトルで、明らかに $\delta=6.79\text{ppm}$ のシクロヘキサジエノンの2個の水素のシグナルが消失し、4のベンゼン環に結合している2個の水素のシグナルが $\delta=7.19\text{ppm}$ に出現している。また $\text{CH}_2\text{Br}$ のメチレン基の水素のシグナルが $\delta=4.50\text{ppm}$ に現れた。

図2. 2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ブromo-4-メチル-2,5-シクロヘキサジエノン(3)を重クロロホルムに溶解した直後の $^1\text{H-NMR}$

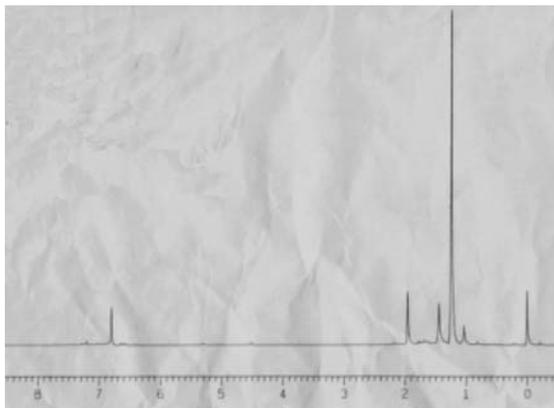
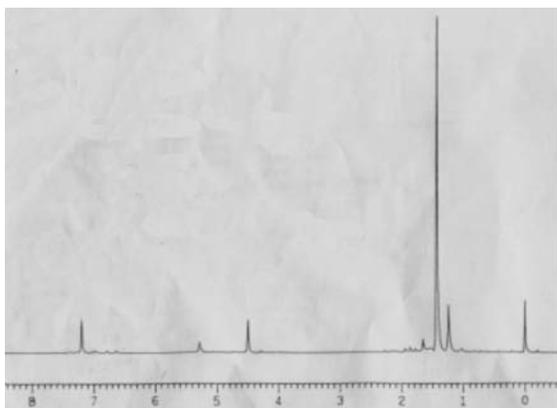


図3. 2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ブromo-4-メチル-2,5-シクロヘキサジエノン(3)を重クロロホルムに溶解し、3日間放置した後の $^1\text{H-NMR}$

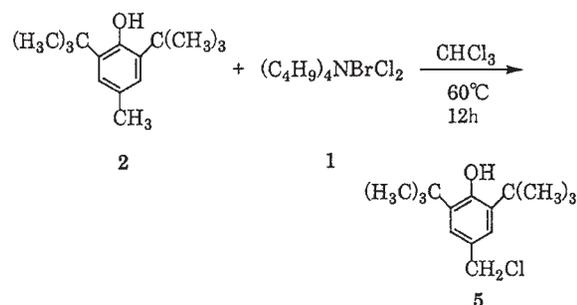


次に、クロロホルム中で2と1aをアルゴン気流中、 $60^\circ\text{C}$ 、12時間反応させたところ、期待された4-ブromoメチル-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール(4)が得られず、90%の収率で2,6-ジ-*t*-ブチル-4-クロロメチルフェノール(5)が得られた(図4)。同様に、クロロホルム中で、2とベンジルトリメチルアンモニウムジクロロプロメート(1-) (1b)と反応させると80%の収率で5が得られた。

次に、重クロロホルム中で2とテトラブチルアンモニウムジクロロプロメート(1-) (1a)の反応を $^1\text{H-NMR}$ で追跡した。2と1aを重クロロホルムに溶解し

た直後の $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルは、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ブromo-4-メチル-2,5-シクロヘキサジエノン(3)の生成を示し、24時間後の $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルは3の消滅と2,6-ジ-*t*-ブチル-4-クロロメチルフェノール(5)の生成を示した。同様な結果が、2とベンジルトリメチルアンモニウムジクロロプロメート(1-) (1b)の反応においても観測された。

図4. クロロホルム中での2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール(2)とテトラブチルアンモニウムジクロロプロメート(1-) (1a)の反応



このような2,6-ジ-*t*-ブチル-4-クロロメチルフェノール(5)の生成過程を検討する目的で、4-ブromoメチル-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール(4)と塩化テトラブチルアンモニウムをクロロホルム中で処理した。簡単に臭素と塩化物イオンの交換反応が起こり64%の収率で5が得られた(図5)。

このようにクロロホルム中での反応における5の生成過程は、図6に示すように、まずシクロヘキサジエノン中間体(3)が生成し、この中間体(3)が転位して4を生成し、反応系内に存在する塩化テトラブチルアンモニウム中の塩化物イオンと4-ブromoメチル-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール(4)中の臭素原子と交換反応したものであると考えられる。

図5. 4-ブromoメチル-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール(4)と塩化テトラブチルアンモニウムの反応

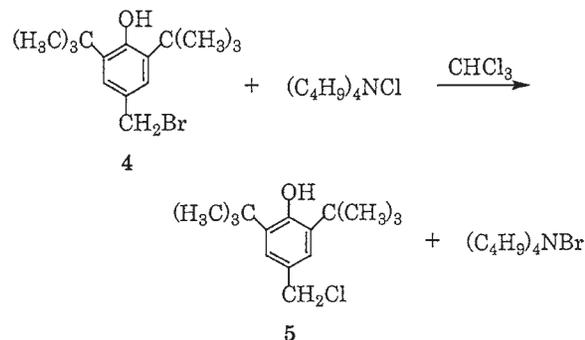
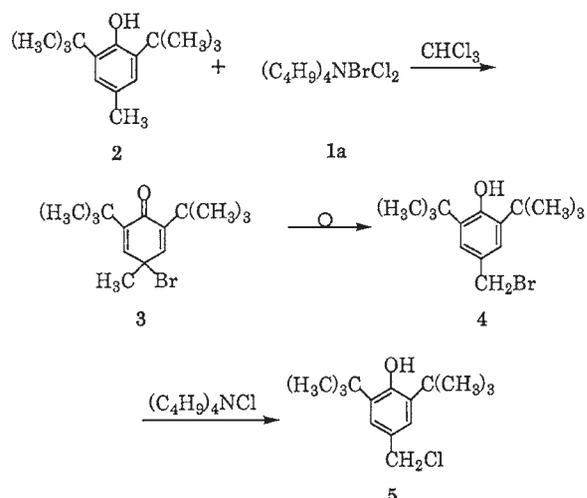
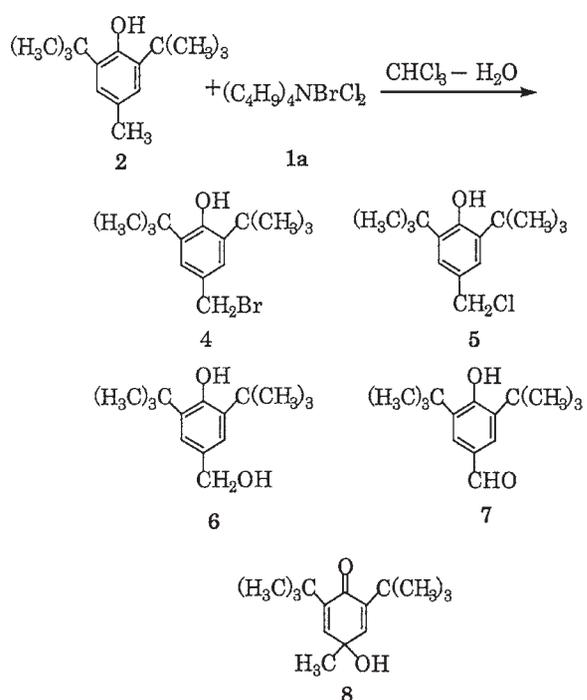


図6. クロロホルム中での2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール(2)とテトラブチルアンモニウムジクロロプロメート(1-)(1a)の反応過程



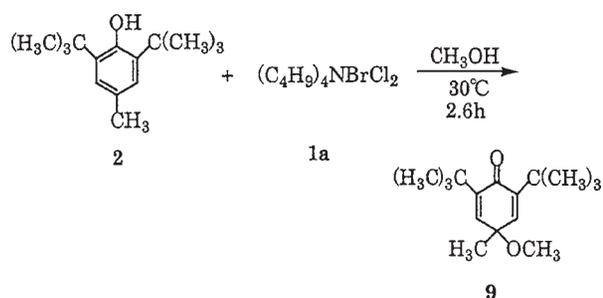
2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール(2)と1aをクロロホルム-水系60°Cで反応させると、期待された3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルアルコール(6)以外に4、5及び3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンズアルデヒド(7)、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-4-メチル-2,5-シクロヘキサジエノン(8)が<sup>1</sup>H-NMR及び<sup>13</sup>C-NMRによって確認された(図7)。また、2と1bの反応においても同様な混合物が得られた。

図7. クロロホルム-水系での2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール(2)とテトラブチルアンモニウムジクロロプロメート(1-)(1a)の反応



次の図8で示すように、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール(2)と1aの反応をメタノール中でおこなうと、72%の収率で2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシ-4-メチル-2,5-シクロヘキサジエノン(9)が得られた。

図8. メタノール中での2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール(2)とテトラブチルアンモニウムジクロロプロメート(1-)(1a)の反応

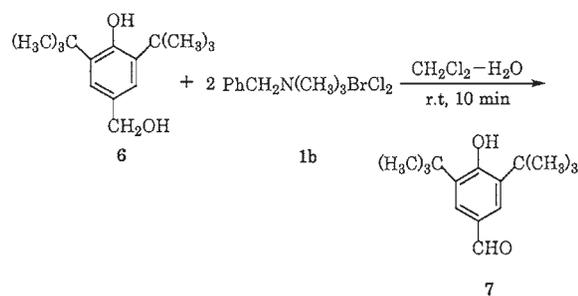


同様に2とベンジルトリメチルアンモニウムジクロロプロメート(1-)(1b)の反応においても高収率で2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシ-4-メチル-2,5-シクロヘキサジエノン(9)が得られた。

一方、2と2倍モル量の1bとの反応をジクロロメタン-水系で行ったところ、28%収率で3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンズアルデヒド(7)が得られた(実験8)。副生成物として、塩素あるいは臭素置換したシクロヘキサジエノン誘導体がNMR測定によって確認された。

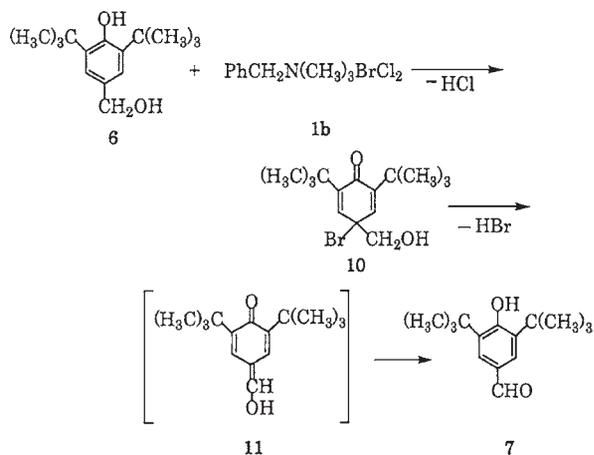
2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシメチルフェノール(6)と1bの反応をジクロロメタン-水系で行ったところ、収率23%で3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンズアルデヒド(7)が得られた(図9)。同様に、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシメチルフェノール(6)と1aの反応をジクロロメタン-水系で行ったところ、収率30%で3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンズアルデヒド(7)が得られた

図9. ジクロロメタン-水系での3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルアルコール(6)とベンジルトリメチルアンモニウムジクロロプロメート(1b)の反応



この反応過程を検討する目的で、室温下、重クロロホルムに3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルアルコール(6)と1bを溶解し、反応を<sup>1</sup>H-NMRで追跡した。混合直後(10分経過後)においては、中間体のシクロヘキサジエノン誘導体(10)のCH<sub>2</sub>OHのメチレン水素のシグナルが $\delta=3.79$ ppmに見られたが、24時間後には中間体のシクロヘキサジエノン誘導体(10)のメチレン水素のシグナルが消え、生成物のアルデヒドの水素のシグナル( $\delta=9.85$ ppm)及びベンゼン環水素のシグナル( $\delta=7.73$ ppm)が見られた。このことは、この反応におけるアルコールの酸化反応は、一般的なアルコールの酸化反応の機構で進行するのではなく<sup>5,6</sup>、図10に示すように、シクロヘキサジエノン中間体(11)を経て進行することが明らかになった。

図10. 3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルアルコール(6)とベンジルトリメチルアンモニウムジクロロプロメート(1b)との反応過程

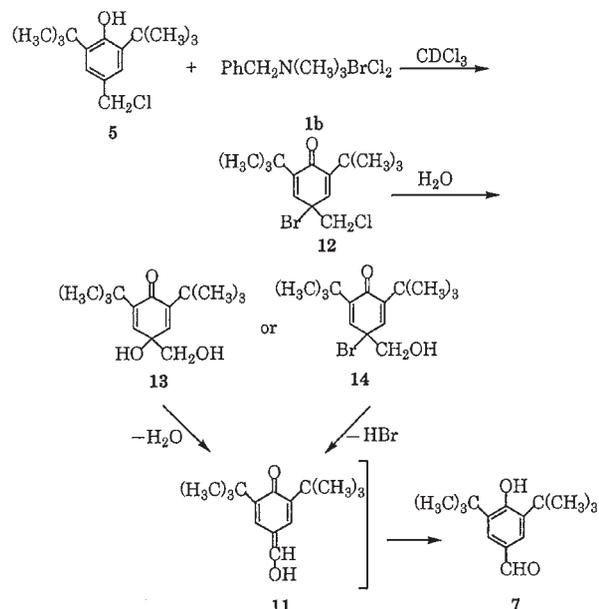


ところで、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-クロロメチルフェノール(5)を重クロロホルムに溶かし1bを加えた直後(10分間経過)の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルは、中間体シクロヘキサジエノン誘導体(12)のCH<sub>2</sub>Clの水素のシグナル( $\delta=3.96$ ppm)と5のCH<sub>2</sub>Clの水素のシグナル( $\delta=4.55$ ppm)を示した。ことにより、この重クロロホルム溶液は、中間体(12)と5の混合物と推測されるが、24時間経過後ではほとんど5のCH<sub>2</sub>Clの水素のシグナルが観測されなくなり、中間体(12)( $\delta=1.27, 3.96, 6.61$ ppm)のシグナルのみであった。

次に、この反応混合物に水を加え、過剰の1bを亜硫酸ナトリウムで分解し、水と重クロロホルムを分離し、重クロロホルム層を<sup>1</sup>H-NMRで分析すると、純粋なアルデヒドのスペクトルが得られた。このことより、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-クロロメチルフェノール(5)と1bのクロロホルム-水系での反応は図11に示すように、中間体のシクロヘキサジエノン誘導体(12)が生成し、続いて中間体(12)が水によって加水分解を受け、エノール中間体(11)が生成し、アルデヒドが生成する

ものと考えられる。

図11. 2,6-ジ-*t*-ブチル-4-クロロメチルフェノール(5)ベンジルトリメチルアンモニウムジクロロプロメート(1b)との反応



結論として、*t*-ブチル基により立体的に束縛を受けたフェノール類、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルアルコール及び、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-クロロメチルフェノール(5)とテトラアルキルアンモニウムジクロロプロメート(1-) (1)の反応はシクロヘキサジエノン中間体(反応条件に依存し、安定で単離される場合がある)を経て進行することが明らかになった。

### 3. 実験

スペクトルは次の装置を用いて測定した。日本電子JNM-EX90型核磁気共鳴装置、日本電子JMS-AX505 HA型質量分析装置。ガスクロマトグラフは柳本製作所製(Yanako Gas Chromatograph GCG 550T)を使用し、カラム充填剤としてSilicon DC 550(25%)-Chromosorb WAW(1m)を使用した。キャリアガスとしてヘリウムを使用した。融点は柳本製作所製微量融点測定装置で測定した。

テトラブチルアンモニウムジクロロプロメート(1-) (1a)及びベンジルトリメチルアンモニウムジクロロプロメート(1b)は既報の方法で合成した<sup>8a)</sup>。

1. クロロホルム-水系でのテトラブチルアンモニウムジクロロプロメート(1a)と2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール(2)の反応。

2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール(2) 1.102g(5mmol)、水(10cm<sup>3</sup>)、クロロホルム(10cm<sup>3</sup>)の混合物に1a 2.164g(5.5mmol)を徐々にいれ、室温で

約10分間攪拌した。反応混合物をペンタンで抽出し、水で洗浄しモレキュラーシーブスで乾燥し濃縮すると、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-プロモ-4-メチル-2,5-シクロヘキサジエノン(3)が得られた。収量1.492g(4.78mmol、収率96%)。ペンタンから再結晶。Mp93~94°C(文献値<sup>3)</sup>、90~91°C)。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) : 1.24(s), 1.95(s), 6.79(s)。<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) : 29.3, 32.1, 34.6, 57.3, 136.2, 142.4, 184.8。

2. 2,6-ジ-*t*-ブチル-4-プロモ-4-メチル-2,5-シクロヘキサジエノン(3)のクロロホルム中での転位反応。

2,6-ジ-*t*-ブチル-4-プロモ-4-メチル-2,5-シクロヘキサジエノン(3)150mgを5cm<sup>3</sup>の重クロロホルムに溶解し、室温でNMRスペクトルを測定した。室温で3日間放置後、重クロロホルムを除去し生成物をペンタンで再結晶すると黄色の結晶、4-プロモメチル-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール(4)が得られた。Mp52~54°C。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) : 1.44(s), 4.50(s), 5.31(s), 7.19(s)。<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) : 30.2, 34.1, 126.1, 128.5, 136.4, 154.1。MS(30eV) m/z(相対比)300(M<sup>+</sup>+2; 49), 298(M<sup>+</sup>; 50), 219(100), 203(71), 161(63)。

上記の化合物(4)は3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルアルコール(6)と臭化水素酸の反応によって合成された4-プロモメチル-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール(4)のNMR、質量分析、およびガスクロマトグラフ(カラムオープン温度:200°C;インジェクタ温度:200°Cキャリアガス流速:25ml/min。4のピーク保持時間:4.0分)のデータと一致した。

3. クロロホルム中でのテトラブチルアンモニウムジクロロプロメート(1a)と2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール(2)の反応。

クロロホルム20cm<sup>3</sup>中に、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール(2)0.222g(1mmol)と1a0.390g(1mmol)を溶解し、アルゴン気流中、60°Cで24時間攪拌した。クロロホルムを除去後、ヘキサンで残留物を抽出、水で洗浄しモレキュラーシーブスで乾燥し濃縮すると、4-クロロメチル-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール(5)が得られた。収量0.230g(0.90mmol、収率90%)。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) : 1.44(s), 4.55(s), 5.26(s), 7.18(s)。<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) : 30.3, 34.4, 47.5, 126.1, 128.3, 136.4, 154.1。MS(30eV) m/z(相対比)256(M<sup>+</sup>+2; 17), 254(M<sup>+</sup>; 52), 239(100), 219(98)。

上記の化合物は3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルアルコール(6)と塩酸の反応によって合成された4-クロロメチル-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール(5)のNMR、質量分析、およびガスクロマトグラフ(カラムオープン温度:200°C;インジェクタ温度:

200°Cキャリアガス流速:25ml/min。5のピーク保持時間:4.0分)のデータと一致した。

4. 4-プロモメチル-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール(3)と塩化テトラブチルアンモニウムとの反応。

クロロホルム2cm<sup>3</sup>に4-プロモメチル-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール(3)75mg(0.250mmol)と塩化テトラブチルアンモニウム76mg(0.275mmol)を溶解し、室温で1週間攪拌後、ヘキサンで抽出後、水で洗浄し、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥、溶媒を除去すると、黄色の物質、4-クロロメチル-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール(5)が得られた。収量41mg(0.16mmol、収率64%)。

5. クロロホルム-水系でのテトラブチルアンモニウムジクロロプロメート(1a)と2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール(2)の反応。

2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール(2)0.551g(2.5mmol)、水(10cm<sup>3</sup>)、クロロホルム(10cm<sup>3</sup>)の混合物に1a1.081g(2.75mmol)を徐々にいれ、60°Cで約5時間攪拌した。反応混合物をヘキサンで抽出し、水で洗浄し硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥し濃縮すると黄色の粘性のある液体が得られた(収量0.515g)。この反応混合物のガスクロマトグラフは非常に複雑で解析が不可能であった。この反応混合物の<sup>1</sup>H-NMR及び<sup>13</sup>C-NMRのスペクトルは4, 5, 6, 3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンズアルデヒド(7)、及び2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-4-メチル-2,5-シクロヘキサジエノン(8)の存在を示した。

6. クロロホルム-水系でのベンジルトリメチルアンモニウムジクロロプロメート(1b)と2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール(2)の反応。

2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール(2)0.551g(2.5mmol)、水(10cm<sup>3</sup>)、クロロホルム(10cm<sup>3</sup>)の混合物に1b0.828g(2.75mmol)を徐々にいれ、60°Cで約5時間攪拌した。反応混合物をヘキサンで抽出し、水で洗浄し硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥し濃縮すると黄色の粘性のある液体が得られた(収量0.599g)。この混合物のガスクロマトグラフは非常に複雑で解析が不可能であった。この反応混合物の<sup>1</sup>H-NMR及び<sup>13</sup>C-NMRのスペクトルは4, 5, 6, 3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンズアルデヒド(7)、及び2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-4-メチル-2,5-シクロヘキサジエノン(8)の存在を示した。

7. メタノール中でのテトラブチルアンモニウムジクロロプロメート(1a)と2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール(2)の反応。

2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール(2)0.220g(1.0mmol)、メタノール(10cm<sup>3</sup>)の混合物に1a0.393g(1mmol)を徐々にいれ、30°Cで約2.6時間攪拌した。反応溶媒を除去すると黄色の結晶が得られた。結晶を水で洗浄し、ペンタンで再結晶すると、融点

87~89°C (文献値<sup>4)</sup>, 94°C) 収量0.181g (0.72mmol、収率72.2%)で、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシ-4-メチル-2,5-シクロヘキサジエンが得られた。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) : 1.24 (s), 1.36 (s), 3.12 (s), 6.43 (s)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) : 27.3, 34.9, 52.2, 72.2, 142.5, 149.0, 186.1。MS (30eV) *m/z* (相対比) 250 (M<sup>+</sup>; 13), 235 (43), 194 (92), 179 (100)。

7. メタノール中でのベンジルトリメチルアンモニウムジクロロプロメート(1b)と2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール(2)の反応。

2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール(2) 0.551g (2.5mmol)、メタノール(20cm<sup>3</sup>)の混合物に1b 0.753g (2.5mmol)を徐々にいれ、室温で約1時間攪拌すると、溶液が透明になった。反応溶媒を除去すると黄色の結晶が得られた。結晶を水で洗浄し、ペンタンで再結晶すると、融点88~90°C (文献値<sup>4)</sup>, 94°C) 収量0.380g (1.51mmol、収率60.8%)で、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシ-4-メチル-2,5-シクロヘキサジエン(9)が得られた。

8. ジクロロメタン-水系での2等量のベンジルトリメチルアンモニウムジクロロプロメート(1b)と2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール(2)の反応。

2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール(2) 0.551g (2.5mmol)、水(10cm<sup>3</sup>)、ジクロロメタン(10cm<sup>3</sup>)の混合物に1b 1.505g (5mmol)を徐々にいれ、室温で約3時間攪拌した。反応混合物に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えたのち、エーテルで抽出し、エーテル層を水で洗浄し硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥し濃縮すると橙色の結晶が得られた。結晶をペンタンで再結晶すると、融点192~193°Cの3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンズアルデヒド(6)が得られた。収量0.162g (0.69mmol、収率28%)。

9. ジクロロメタン-水系での2等量のベンジルトリメチルアンモニウムジクロロプロメート(1b)と2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシメチルフェノール(6)の反応。

2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシメチルフェノール(6) 0.591g (2.5mmol)、水(10cm<sup>3</sup>)、ジクロロメタン(10cm<sup>3</sup>)の混合物に1b 1.506g (5mmol)を徐々にいれ、室温で約10分攪拌した。反応混合物に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えたのち、エーテルで抽出し、エーテル層を水で洗浄し硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥し濃縮すると橙色の結晶が得られた。結晶をペンタンで再結晶すると、融点190~192°Cの3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンズアルデヒド(6)が得られた。収量0.134g (0.57mmol、収率23%)。

10. ベンジルトリメチルアンモニウムジクロロプロメート(1b)と4-クロロメチル-2,6-ジ-*t*-ブチル

ルフェノール(5)の反応。

4-クロロメチル-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール(5) 0.063g (0.25mmol)、重クロロホルム(10cm<sup>3</sup>)の混合物に1b 0.150g (0.5mmol)を室温で攪拌しながら徐々に入れたのち、NMR管に移しNMR測定をした。24時間後の反応混合物の<sup>1</sup>H-NMR及び<sup>13</sup>C-NMRスペクトルは出発物質4-クロロメチル-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール(5)の消滅を示した。続いて反応混合物に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えたのち、ヘキサンで抽出し、ヘキサン層を水で洗浄し硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥し濃縮すると白色の結晶が得られた。結晶をペンタンで再結晶すると、融点191~193°Cの3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンズアルデヒド(7)が得られた。

文献

- 1) C. D. Cook and R. C. Woodworth, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6242 (1973).
- 2) C. D. Cook, N. G. Nash, and H. R. Flanagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1783 (1973).
- 3) G. M. Coppinger and T. W. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 734 (1953).
- 4) S. Kajigaeshi, H. Morikawa, S. Fujisaki, T. Kakinami, and K. Nishihira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3376 (1989).
- 5) T. Negoro, T. Tanaka, H. Taketomo, Y. Fujita, and K. Yano, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **53**, 7 (2003).
- 6) T. Negoro, H. Yamada, and T. Koizumi, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **50**, 33 (2000).
- 7) T. Negoro, K. Zinzai, S. Negoro, M. Maeda, E. Iiboshi, C. Tsujimoto, M. Ayabe, A. Matsumoto, H. Matsuoka, F. Nakamura, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **58**, 19 (2008).
- 8) a) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2111 (1984); b) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2116 (1984); c) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 3655 (1985); d) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 2547 (1986); e) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3515 (1986); f) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3519 (1986); g) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **35**, 15 (1986); h) T. Negoro and S. Oku, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **41**, 33 (1992); i) T. Negoro and N. Nakasuji, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **48**, 17 (1997); j) T. Negoro, M. Wada, and M. Someya, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **48**, 1 (1998); k) T. Negoro and M. Okada, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **48** (1998); l) T. Negoro, S. Sato, A. Toyota, and H. Yamada, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **49**, 37 (1999).