ノ ー ト

脂肪族カルボン酸とビニルマグネシウムクロリドの反応

須賀 恭一・渡辺 昭次・藤田 力・高橋 幸男

千葉大学工学部工業化学科 (千葉市弥生町 1-33)

The Reaction of Fatty Acids with Vinylmagnesium Chloride

Kyōichi SUGA, Shōji WATANABE, Tsutomu FUJITA
and Yukio TAKAHASHI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Chiba University,
(1-33, Yayoi-cho, Chiba)

The reaction of vinylmagnesium chloride with various fatty acids gives a mixture of new unsaturated ketone and divinyl alkyl carbinol. For example, from *n*-butyric acid, a mixture of 3-*n*-propyl-3-hydroxyl-1,4-pentadiene and 5-oxo-1-octene was obtained in a total yield of 64%. Similarly, a mixture of unsaturated ketone and divinyl carbinol was obtained from other fatty acids.

1 緒 言

通常のグリニャール試薬とカルボン酸との反応については、すでに多く知られている。たとえば α, β -不飽和酸とグリニャール試薬との反応では側鎖を有するカルボン酸が¹⁾、脂肪族カルボン酸と一級のグリニャール試薬からは 40~60% の収率で脂肪族第三アルコールが²⁾、カルボン酸の塩とグリニャール試薬の反応ではケトンが生成する³⁾。特殊なグリニャール試薬であるビニルマグネシウムクロリドと種々の化合物との反応も広く研究されているが⁴⁾、カルボン酸との反応についてはいまだに報告されていない。著者らはさきに芳香族カルボン酸、たとえば安息香酸とビニルマグネシウムクロリドの反応で、5-オキソ-5-フェニル-1-ペンテンを選択的に生成する新反応について報告したが⁵⁾、本研究では各種の脂肪族カルボン酸とビニルマグネシウムクロリドの反応について報告する。

2 実 験

2.1 *n*-酪酸とビニルマグネシウムクロリドの反応

金属マグネシウム片 24.3 g (1 g atom), テトラヒドロフラン 400 ml, 塩化ビニルガスより常法⁵⁾⁻⁶⁾によってビニルマグネシウムクロリド溶液を調製した。このものは滴定法により純度 85% であった⁷⁾。

n-酪酸 4.4 g (0.05 mol) のテトラヒドロフラン溶液

40 ml を 0°C に保ちつつ、窒素ガス気流下で 0.15~0.20 mol 相当のビニルマグネシウムクロリドのテトラヒドロフラン溶液をゆっくりと滴下し、さらに室温で 6 hr かきまぜた。反応混合物を 0°C に保ちながら塩化アンモニウム飽和水溶液で加水分解し、イソプロピルエーテルで抽出した。エーテル溶液を水洗後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。エーテルを留去後、残留物を減圧蒸留して bp 43°C/6 mmHg の 3-*n*-プロピル-3-ヒドロキシ-1, 4-ペンタジエン (I) と 5-オキソ-1-オクテン (II) の混合物を 4.0 g (収率 64%) 得た。このものはガスクロマトグラフ分析 (カラム: Silicone DC-200 (25%) + Celite 545, 2 mmφ×3 m; 温度: 110°C; 水素炎イオン化検知器; I の R_t 12 min, II の R_t 17 min) で I 57%, II 43% の混合物であった。I と II は分取ガスクロマトグラフィー (カラム: Silicone DC 200 (20%) + Celite 545, 5 mmφ×3 m; 温度: 130°C; キャリヤーガス: He 45 ml/min) でそれぞれの成分に単離し IR (Fig.-1; Fig.-2), NMR (Fig.-3, 4) の測定結果からそれぞれの構造を決定した。

同様にして酢酸, プロピオン酸, イソ酪酸, 吉草酸, カブロン酸, カプリル酸, カプリン酸, ラウリン酸, β -フェニルプロピオン酸などについてビニルマグネシウムクロリドとの反応を試み, 結果を Table-1, 2 に示した。

なお使用したカルボン酸はいずれも純度 98% 以上のものを用いた。

Fig.-1 IR of 3-*n*-propyl-3-hydroxyl-1,4-pentadiene (I).

Fig.-2 IR of 5-oxo-1-octene (II).

Fig.-3 NMR of 3-*n*-propyl-1,4-pentadiene (I).

Fig.-4 NMR of 5-oxo-1-octene (II).

Table-1 Reaction of fatty acid with vinylmagnesium chloride.

Fatty acid (mol)	Vinyl magnesium chloride(mol)	Time (hr)	Products	Total yield (%)	Proportions of products (%)	
					Alcohol	Ketone
Acetic acid (0.05)	0.20	6	3-Methyl-3-hydroxyl-1,4-pentadiene ① and 5-Oxo-1-hexene ②	4	73	27
Propionic acid (0.05)	0.15 0.20	6 6	3-Ethyl-3-hydroxyl-1,4-pentadiene ③ and 5-Oxo-1-heptene ④	18 39	67 73	33 27
<i>n</i> -Butyric acid (0.05)	0.15 0.20	6 6	3- <i>n</i> -Propyl-3-hydroxyl-1,4-pentadiene ⑤ and 5-Oxo-1-octene ⑥	16 64	26 57	74 43
<i>iso</i> -Butyric acid (0.05)	0.15 0.20	6 6	3-Isopropyl-3-hydroxyl-1,4-pentadiene ⑦ and 5-Oxo-6-methyl-1-heptene ⑧	2 30	14 31	86 69
<i>n</i> -Valeric acid (0.05)	0.15 0.20	6 6	3-Butyl-3-hydroxyl-1,4-pentadiene ⑨ and 5-Oxo-1-nonene ⑩	33 65	51 56	49 44
<i>n</i> -Caproic acid (0.05)	0.15 0.20 0.30	6 6 6	3-Pentyl-3-hydroxyl-1,4-pentadiene ⑪ and 5-Oxo-1-decene ⑫	35 79 92	52 47 42	48 53 58
<i>n</i> -Caprylic acid (0.05)	0.15 0.20	6 6	3-Heptyl-3-hydroxyl-1,4-pentadiene ⑬ and 5-Oxo-1-dodecene ⑭	40 70	40 54	60 46
<i>n</i> -Capric acid (0.05)	0.15 0.20	6 6	3-Nonyl-3-hydroxyl-1,4-pentadiene ⑮ and 5-Oxo-1-tetradecene ⑯	35 79	49 44	51 56
Lauric acid (0.05)	0.15 0.20	6 6	3-Uudecyl-3-hydroxyl-1,4-pentadiene ⑰ and 5-Oxo-1-hexadecene ⑱	41 65	44 51	56 49
Myristic acid (0.05)	0.15 0.20	6 6	—	2 4	— —	— —
β -Phenyl propionic acid (0.10)	0.30	10	3-Phenetyl-3-hydroxyl-1,4-pentadiene ⑲ and 5-Oxo-7-phenyl-1-heptene ⑳	63	33	67

Table-2 Properties of products.

Products	IR (cm ⁻¹)	NMR (δ , ppm)	Other properties
3-Methyl-3-hydroxyl-1,4-pentadiene ①	3400 3060 1640 992 912	5.87(2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 5.12(4 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 1.38(1 H, OH) 1.30(3 H, CH_3)	bp 35°C/ 35 mmHg
5-Oxo-1-hexene ②	3060 1710 1638 990 911	5.75(1 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 4.95(2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 2.30(4 H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-$ $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) 2.13(3 H, CH_3CO)	bp 35°C/ 35 mmHg
3-Ethyl-3-hydroxyl-1,4-pentadiene ③	3400 3060 1638 995 925	5.85(2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 5.10(4 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 1.40(1 H, OH) 1.56(2 H, $-\text{CH}_2-$) 0.89(3 H, CH_3)	bp 32°C/ 5 mmHg n_D^{20} 1.4485
5-Oxo-1-heptene ④	3060 1715 1644 996 914	5.75 (1 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 4.95(2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 2.30(6 H, $-\text{CH}_2\text{COCH}_2-$ $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) 1.55(2 H, CH_3CH_2- CH_2CO) 1.2(3 H, CH_3)	bp 32°C/ 5 mmHg n_D^{28} 1.4240
3-Propyl-3-hydroxyl-1,4-pentadiene ⑤	3400 3060 1637 995 920	5.85(2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 5.10(4 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 1.40(1 H, OH) 1.45(4 H, CH_3CH_2- CH_2-) 0.88(3 H, CH_3)	bp 43°C/ 6 mmHg n_D^{20} 1.4463
5-Oxo-1-octene ⑥	3060 1715 1640 996 912	5.75(1 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 4.95(2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 2.30(6 H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) 1.55(2 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 0.88 (3 H, CH_3)	bp 43°C/ 6 mmHg n_D^{20} 1.4271
3-Isopropyl-3-hydroxyl-1,4-pentadiene ⑦	3400 3060 1637 990 910	5.85(2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 5.10(4 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 1.40(1 H, OH) 1.65(1 H, $-\text{CH}-$) 1.0(6 H, CH_3)	bp 64°C/ 30 mmHg
5-Oxo-6-methyl-heptene ⑧	3050 1710 1636 992 910	5.75(1 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 4.95(2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 2.30(5 H, $-\text{CHCOCH}_2-$ $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) 1.0(6 H, CH_3) 2.60(1 H, $-\text{CH}$)	bp 64°C/ 30 mmHg n_D^{28} 1.4480
3-Butyl-3-hydroxyl-1,4-pentadiene ⑨	3400 3000 1639 995 921	5.95(2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 5.15(4 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 1.73(1 H, OH) 1.55(2 H, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2-$) 1.30(4 H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 0.90(3 H, CH_3)	bp 41°C/ 1 mmHg n_D^{20} 1.4490

Products	IR (cm ⁻¹)	NMR (δ , ppm)	Other properties
5-Oxo-1-nonene ⑩	3060 1716 1644 998 912	5.77(1 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 5.00(2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 2.40(6 H, $-\text{CH}_2\text{COCH}_2-$ $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) 1.50(2 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 1.30(2 H, CH_3CH_2-) 0.90 (3 H, CH_3)	bp 41°C/ 1 mmHg n_D^{20} 1.4293
3-Pentyl-3-hydroxyl-1,4-pentadiene ⑪	3400 3060 1639 990 920	5.93(2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 5.18(4 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 1.59(1 H, OH) 1.55(2 H, $-\text{C}-\text{CH}_2-$ OH) 1.30(6 H, $-(\text{CH}_2)_3-$) 0.88(3 H, $-\text{CH}_3$)	bp 50.5°C/ 1 mmHg n_D^{20} 1.4505
5-Oxo-1-decene ⑫	3060 1717 1643 995 910	5.75(1 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 5.00(2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 2.40(6 H, $-\text{CH}_2\text{COCH}_2-$ $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) 1.55(2 H, $-\text{CH}_2-$ $\text{CH}_2\text{CO}-$) 1.30(4 H, $-\text{CH}_2-$ CH_2CH_3) 0.88(3 H, $-\text{CH}_3$)	bp 50.5°C/ 1 mmHg n_D^{20} 1.4321
3-Heptyl-3-hydroxyl-1,4-pentadiene ⑬	3400 3060 1638 995 920	5.92(2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 5.15(4 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 1.56(1 H, OH) 1.52(2 H, $-\text{C}(\text{OH})-$ $-\text{CH}_2-$) 1.25(10 H, $-(\text{CH}_2)_5-$ CH_3) 0.85(3 H, CH_3)	bp 77°C/ 1 mmHg n_D^{20} 1.4535
5-Oxo-1-dodecene ⑭	3060 1717 1643 990 910	5.75(1 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 5.00(2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 2.36(6 H, $-\text{CH}_2\text{COCH}_2-$ $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) 1.52(2 H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2-$) 1.24(8 H, $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$) 0.85(3 H, CH_3)	bp 77°C/ 1 mmHg n_D^{20} 1.4380
3-Nonyl-3-hydroxyl-1,4-pentadiene ⑮	3400 3060 1639 990 918	5.92(2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 5.15(4 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 1.60(1 H, OH) 1.52(2 H, $-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-$) 1.24(14 H, $-(\text{CH}_2)_7-$) 0.85(3 H, CH_3)	bp 96°C/ 1 mmHg n_D^{20} 1.4560
5-Oxo-1-tetradecene ⑯	3060 1718 1643 990 910	5.75(1 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 5.00(2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 2.34(6 H, $-\text{CH}_2\text{COCH}_2-$ $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) 1.50(2 H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2-$) 1.22(12 H, $-(\text{CH}_2)_6-$) 0.83(3 H, CH_3)	bp 96°C/ 1 mmHg n_D^{20} 1.4420