二、三の環状カルボン酸およびそのエステルと

ビニルマグネシウムクロリドの反応

渡辺昭次・藤田 力・須賀恭一・斎藤紀雄

千葉大学工学部工業化学科（千葉市弥生町1番）

The Reaction of Vinylmagnesium Chloride with Cyclic Carboxylic Acids and Their Methyl Esters

Shōji WATANABE, Tsutomu FUJITA, Kyōichi SUGA, and Norio SAITŌ

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Chiba University (Yayoicho, Chiba)

Reaction of vinylmagnesium chloride with cyclic carboxylic acids and their methyl esters produces a mixture of vinylketone and divinylcarbinol. For example, from 2-furoic acid, a mixture of 3-(2'-furyl)-3-hydroxy-1,4-pentadiene, 1-(2'-furyl)-4-penten-1-one, and 1-(2'-furyl)-2-propen-1-one was obtained in good yield.

普通のグリニャール試薬に環状カルボン酸を作用させると、第三アルコールが生成することはすでによく知られている。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鎖状化合物との反応も報告されているが¹⁾、環状カルボン酸との反応については詳細な研究はまだまだ知られていない。著者らは種々の鎖状カルボン酸とその誘導体との反応について調べ、2分子のグリニャール試薬が付加したと考えられるケトン体と第三アルコール体などが生成することをすでに報告した²⁾。本研究では前報²⁾と同様な反応条件下で種々の環状カルボン酸およびそのメチルエステルとビニルマグネシウムクロリドの反応について述べる。

ヘテロ環状カルボン酸とビニルマグネシウムクロリドの反応を 0°C と還流下で試みた。例えば還流下の反応では、フラン-2-カルボン酸 [I] からは 3-(2'-フリル)-3-ヒドロキシ-1,4-ペンタジエン [II] (33%) と 1-(2'-フリル)-4-ペンテン-1-オン [III] (61%) の混合物が約 80% の収率で得られた。この反応を 0°C でおこなうと [II], [III] の生成は減少し、低収率ではあるが [I] にビニルマグネシウムクロリドが 1 分子付加して生成すると考えられる 1-(2'-フリル)-2-プロペン-1-オン [IV] も得られた。このことから本反応はまず [IV] が生成し、ついで [IV] にビニルマグネシウムクロリドが反応して [II], [III] が生成するものと考えられる。他の一、二のヘテロ環状カルボン酸およびそのメチルエステルとの反応結果を Table-1 に示す。Table-1 から、還流下の反応では、グリニャール試薬が 2 分子付加したビニルケトン体が高収率で得られることを知った。通常のグリニャール試薬の場合と異なり、アルコール体はほとんど生成せずケトン体が主生成物として得られる

点は、従来知られていない新しい反応である。

同様に脂環式カルボン酸およびメチルエステルとビニルマグネシウムクロリドの反応からも、還流下ではグリニャール試薬が 2 分子付加したケトン体が生主生成物として、0°C では低収率ではあるが 1 分子付加したケトン体を含む生成物が得られた。これらの結果を Table-2 に示す。

1 実 験

1.1 フラン-2-カルボン酸 [I] とビニルマグネシウムクロリドの反応

テトラヒドロフラン中でマグネシウム (0.3 mol) と塩化ビニルから調製したビニルマグネシウムクロリド溶液を、[I] 8.1 g (0.07 mol) のテトラヒドロフラン溶液 (100 ml) 中へ、窒素ふんい気下 0°C で徐々に滴下し、滴下後約 80°C で 6 hr 還流した。一晚放置後、飽和塩化アンモニウム水溶液で加水分解した。反応生成物をイソプロピルエーテルで抽出しエーテル溶液を水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥した。エーテルを留去した残留液を減圧蒸留して次の留分を得た。留分 (i): bp 65~75°C /3 mmHg, 収量 2.75 g (ガスクロマトグラフ面積比 I 15%, II 61%, III 24%); 留分 (ii): bp 76~80°C /3 mmHg, 収量 4.4 g (II 26%, III 74%); 留分 (iii):

Table-1 The reaction of vinylmagnesium chloride with heterocyclic carboxylic acids and their methyl esters.

Acid	Reaction condition		Products	Yield (%)	Boiling point (°C/mmHg)
	Temperature (°C)	Time (hr)			
2-Furoic acid	Reflux	6	3-(2'-Furyl)-3-hydroxy-1,4-pentadiene (II)	27	74/3
			1-(2'-Furyl)-4-penten-1-one (III)	49	80/3
			*	4	
	0	6	(II)	4	
			(III)	Tr.	
			1-(2'-Furyl)-2-propen-1-one (IV)	6	55/4
2-Thiophenecarboxylic acid	Reflux	6	*	1	
			(II)	3	
			(IV)	19	
	0	28	*	1	
			(II)	3	
			(IV)	19	
4-Methyl-2-furoic acid	Reflux	6	1-(2'-Thienyl)-4-penten-1-one (V)	39	117/7
			*	2	
			(V)	36	
	0	15	*	3	
			(V)	36	
			*	3	
Methyl furoate	Reflux	6	1-(4'-Methyl-2'-furyl)-4-penten-1-one (VI)	43	83/3
			*	3	
			(VI)	9	
	0	49	*	1	
			(VI)	9	
			*	1	
2-Thiophenecarboxylic acid methyl ester	Reflux	6	(II)	16	
			(III)	74	
			*	4	
	Reflux	6	(V)	39	
			*	3	
			(V)	36	
Methyl 4-methyl-2-furoate	Reflux	6	*	8	
			(VI)	36	

* Unidentified products

The reaction of vinylmagnesium chloride with nicotinic acid, *iso*-nicotinic acid, picolinic acid and their methyl esters did not give their corresponding products.

bp 80°C/3 mmHg, 収量 1.45 g (II 7%, III 87%, 未確認高沸点部 6%)。分取ガスクロマトグラフィーによって留分 (i) から 3-(2'-フリル)-3-ヒドロキシ-1,4-ペンタジエン [II] が, 留分 (ii) から 1-(2'-フリル)-4-ペンテン-1-オン [III] が単離された。これら新化合物は次の性質を示した。

化合物 [II]: bp 74°C/3 mmHg; IR (cm⁻¹): 3400, 1410, 990, 930; NMR (δ, ppm): 7.3 (*d*, 1 H, , 6.1 (*m*, 2 H, , 5.9 (*m*, 2 H, -CH=CH₂), 5.2 (*m*, 4 H, -CH=CH₂), 3.4 (*br*, 1 H, OH); 元素分析 C₉H₁₀O₂ としての計算値 C=71.98%, H=6.71% 分析値 C=71.64%, H=6.65%。

化合物 [III]: bp 80°C/3 mmHg; IR (cm⁻¹): 2924, 1675 (>C=O), 1468, 990, 915; NMR (δ, ppm): 7.5

(*d*, 1 H, , 7.1 (*d*, 1 H, , 6.5 (*q*, 1 H, , 5.7 (*m*, 1 H, -CH=CH₂), 5.0 (*m*, 2 H, -CH=CH₂), 2.8 (*m*, 2 H, -CO-CH₂-), 2.4 (*m*, 2 H, -CH₂-CH=CH₂)。元素分析 C₉H₁₀O₂ としての計算値 C=71.98%, H=6.71%, 分析値 C=71.81%, H=6.35%。

この反応を 0°C でおこなうと, [II], [III] のほかに 1-(2'-フリル)-2-プロペン-1-オン [IV] が得られた。この新化合物 [IV] は次の性質を示した。bp 55°C/4 mmHg; IR (cm⁻¹): 1665 (>C=O), 985, 910 (-CH=CH₂); NMR (δ, ppm): 7.6 (*d*, 1 H, , 7.2 (*d*, 1 H,

, 7.0 (*m*, 1 H, , 6.5 (*m*, 1 H,

Table-2 The reaction of vinylmagnesium chloride with cyclic carboxylic acids and their methyl esters.

Acid	Reaction conditions		Products	Yield (%)	Boiling point (°C/mmHg)
	Temperature (°C)	Time (hr)			
Cyclopentane carboxylic acid	Reflux	6	3-Cyclopentyl-3-hydroxy-1,4-pentadiene (VI)	10	59/5
			1-Cyclopentyl-4-penten-1-one (VIII)	37	62/3
			*	3	
	0	6	1-Cyclopentyl-2-propen-1-one (IX) (VII)	6	53/5
			(VIII)	8	
			*	10	
Cyclohexane carboxylic acid	Reflux	6	3-Cyclohexyl-3-hydroxy-1,4-pentadiene (IX)	18	73/3
			1-Cyclohexyl-4-penten-1-one (X)	50	80/3
			1-Cyclohexyl-2-propen-1-one (XI)	10	75/5
			*	6	
			*	1	
	0	6	(IX)	7	
			(X)	48	
			*	3	
	0	48	(IX)	4	
			(X)	15	
Cycloundecane carboxylic acid	Reflux	6	(XI)	7	
			*	1	
			1-Cycloundecyl-4-penten-1-one (XII)	46	140/3
			*	4	
			*		
Cyclohexene-4-carboxylic acid	Reflux	6	3-(4'-Cyclohexenyl)-3-hydroxy-1,4-pentadiene (XIII)	21	64/3
			1-(4'-Cyclohexenyl)-4-penten-1-one (XIV)	53	85/2
			*	5	
	0	7	(XIII)	13	
			(XIV)	41	
			*	2	
Methyl cyclopentane carboxylate	Reflux	6	(XIII)		
			(VII)	11	
			(VIII)	51	
			*	6	
			*		
Methyl cyclohexane carboxylate	Reflux	6	(IX)	5	
			(X)	59	
			3-Cyclohexyl-3-hydroxy-1,6-heptadiene	22	112/1
			*	5	
			*		
Methyl cycloundecane carboxylate	Reflux	6	(XII)	63	
			*	6	
Methyl cyclohexene-4-carboxylate	Reflux	6	(XIII)	10	
			(XIV)	74	
			*	5	

* Unidentified products

), 6.3 (*m*, 1H,) , 5.7 (*m*, 1H,)). 元素分析 C₇H₈O₂ としての計算値 C=68.84%, H=4.95% 分析値 C=68.81%, H=4.89%.

その他のカルボン酸とそのメチルエステルについて同様の実験を行い、それらの結果を **Table 1~2** に示す。これらの生成物のうちケトン体はすべて、またジビニル

カルビノール体は大部分が新化合物であり、元素分析でその組成を確かめ IR, NMR などのスペクトルデータからそれらの構造を決定した。(昭和50年9月19日受理)

文 献

- 1) H. Normant, "Advances in Organic Chemistry," II, p. 1 (1960)
- 2) 渡辺昭次, 須賀恭一, 藤田 力, 高橋幸男, 小磯英之, 油化学, **23**, 539 (1974)