カルボン酸, エステル, 酸無水物などと二, 三の アルケニルマグネシウム=ブロミドの反応

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)

The Reaction of Carboxylic Acids, Esters, and Acid Anhydrides with Various Alkenylmagnesium Bromides

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

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

The reaction of carboxylic acids, esters, and acid anhydrides with alkenylmagnesium bromide yields mixtures of alkenones and alkenols as the main products. The reaction of vinylmagnesium bromide gives similar results to that of vinylmagnesium chloride. The reactions of isopropenylmagnesium bromide or 1-propenylmagnesium bromide with acids, esters, and anhydrides produce mainly isopropenyl ketones.

1 結 言

特殊なグリニャール試薬であるアルケニルマグネシウム=クロリドと種々の化合物との反応は広く研究されており¹⁾, 著者らもカルボン酸とその誘導体との反応について報告した^{2), 3)}。アルケニルマグネシウム=ブロミドとの反応についてはエステルとの反応による 1-ビニル-2-プロペン-1-オールを生成することは報告されているが⁴⁾, アルケニルマグネシウム=ブロミドと種々のカルボン酸及びその誘導体との反応については詳細に研究されていないようである。本研究ではビニルマグネシウム=ブロミド, イソプロペニルマグネシウム=ブロミド, 1-プロペニルマグネシウム=ブロミドなどとカルボン酸及びその二, 三の誘導体との反応について検討し, 主反応生成物として不飽和ケトン類の混合物が得られることを知った。

2 実験の部

2.1 吉草酸メチルとビニルマグネシウム=ブロミドの反応

ビニルマグネシウム=ブロミドのテトラヒドロフラン (THF) 溶液は, マグネシウム 5.59 g (0.233 mol), ビニルマグネシウム 25 g (0.233 mol), THF (100 ml) から常法によって調製した。これに吉草酸メチル (6.81 g, 0.058 mol) を室温で滴下し, そのまま 5 h かくはんし

らに一晩放置した。反応混合物を 0°C に保ちながら塩化アンモニウム水溶液を加えて加水分解しイソプロピルエーテルで抽出した。エーテル溶液は水洗後, 硫酸ナトリウム (無水物) で乾燥した。エーテルを留去後, 残留物を減圧蒸留して次の留分を得た。留分 (i): bp 70~80°C/10 mmHg, 収量 1.5 g; 留分 (ii): bp 80~90°C/10 mmHg, 収量 1.5 g。留分 (i) は 3-ブチル-1,4-ペンタジエン-3-オール (1) (75%) と 1-ノネン-5-オン (2) (25%) の混合物であった。留分 (ii) は化合物 (1) (31%), 化合物 (2) (20%), 3-ブチル-1, 6-ヘプタジエン-3-オール (3) (39%), 未確認物質 (10%) の混合物であった。化合物 (1) (2) (3) は標準品⁵⁾と比較することにより確認した。他のエステル, 酸無水物, アシルクロリドなどとの反応も同様に行った (Table-1)。

2.2 オクタン酸とイソプロベニルマグネシウム=ブロミドとの反応

イソプロベニルマグネシウム=ブロミドの THF 溶液は, マグネシウム 7.3 g (0.3 mol), イソプロベニル=ブロミド⁶⁾ 36.3 g (0.3 mol), THF (100 ml) から常法によって調製した。オクタン酸 (10.8 g, 0.075 mol) の THF (10 ml) 溶液を室温で滴下し, さらに室温で 4 h かくはん後, 一夜放置した。常法通り処理して次の留分を得た。留分 (i): bp 90~100°C/2 mmHg, 収量 2.5 g; 留分 (ii): bp 100~110°C/2 mmHg, 収量 6.5 g。2-メ

チル-1-デセン-3-オン (4) は留分 (i) から, 2,4-ジメチル-1-ドデセン-5-オン (5) は留分 (ii) から GLC によってそれぞれ単離した。これらの生成物は次の諸性質を示した。

(4) : IR (cm^{-1}) : 925, 1680; NMR (δ , ppm) : 0.90 (t , $J=6.0$ Hz, 3 H, CH_3), 1.20 ~ 1.30 (m , 10 H, $-\text{CH}_2-$), 1.80 (s , 3 H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}-$), 2.55 (t , $J=7.5$ cps, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-$), 5.60 (s , 1 H, $\text{C}=\text{CH}$, *trans*), 5.80 (s , 1 H, $\text{C}=\text{CH}$, *cis*); UV (CH_3OH) : λ_{max} 220 nm, ϵ 8830.

(5) : IR : 890, 1710; NMR : 0.9 (t , $J=6.0$ Hz, 3 H, CH_3CH_2), 1.0 (d , $J=7.0$ Hz, 3 H, CH_3CHCO), 1.16 ~ 1.30 (m , s , 10 H, $-\text{CH}_2-$), 1.68 (s , 3 H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}-$), 1.90 ~ 2.75 (m , 5 H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$, CHCO , COCH_2), 4.6 (d , $J=4.0$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2=\text{C}$)。化合物 (4), (5) の元素分析値 (C, H) は計算値と一致した。

2.3 酪酸メチルと 1-プロペニルマグネシウム=プロミドの反応

窒素気流下, 氷冷下で常法によって調製した 1-プロペニルマグネシウム=プロミド (0.15 mol) の THF 溶液 (50 ml) に, 酪酸メチル (4.1 g, 0.04 mol) を滴下した。反応混合物を 6 h 還流後, 常法通り処理して次の各留分を得た。留分 (i) : bp 39~51°C/2 mmHg, 収量 0.8 g; 留分 (ii) : bp 51~54°C/2 mmHg, 収量 4.8 g; 留分 (iii) : bp 95~131°C/2 mmHg, 収量 0.4 g。留分 (i) から 6-メチル-7-ノネン-4-オン (6) を GLC で単離した。このものは次の性質を示した。IR : 966, 1710; NMR : 0.8 (t , $J=6.5$ Hz, 3 H, CH_3), 0.9 (d , $J=6.0$ Hz, 3 H, CH_3), 1.3~1.5 (m , 2 H, $-\text{CH}_2-$), 1.31~1.70 (m , 1 H, $-\text{CH}$); 1.7 (d , $J=5.0$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$), 2.2 (d , $J=8.0$ Hz, 4 H, $-\text{CH}_2\text{COCH}_2-$), 5.1~5.6 (m , 2 H, $-\text{CH}=\text{CH}-$); MS (m/e) : M^+ = 154。元素分析値 (C, H) は計算値と一致した。

3 結果と考察

著者らはさきに脂肪酸カルボン酸及びその誘導体とビニルマグネシウム=クロリドとの反応で主反応生成物としてビニルケトン体とジビニルアルコール体の混合物を与えることを報告した^{2),3)}。ビニルマグネシウム=プロミドとカルボン酸などとの反応でもビニルマグネシウム=クロリドとほとんど同じ生成物を与える。例えば吉草酸メチルと THF 中で調製したビニルマグネシウム=プロミドとの反応からは (1), (2), (3) などの混合物が得られた。また酸無水物との反応でもビニルマグネシウム=クロリドと同様の生成物を与える。しかしアシルクロリドとの反応や塩化銅 (I) の存在下での反応で, ビニルマグネシウム=クロリドの場合には好収率で得られるジケトン類の収率はきわめて低かった。これらの結

Table-1 The reaction of carboxylic acid derivatives with vinylmagnesium bromide.

Acid derivatives	Composition of products	Yield (%)
Methyl valerate	3-Butyl-1,4-pentadien-3-ol	23
	1-Nonen-5-one	10
	3-Butyl-1,6-heptadien-3-ol	9
Methyl benzoate	1-Phenyl-4-penten-1-one	40
Methyl cyclohexyl-carboxylate	1-Cyclohexyl-2-propen-1-one	3
	3-Cyclohexyl-1,4-pentadien-3-ol	6
	1-Cyclohexyl-4-penten-1-one	58
	3-Cyclohexyl-1,6-heptadien-3-ol	8
Isobutyric anhydride	3-Isopropyl-1,4-pentadien-3-ol	8
	2-Methyl-6-hepten-3-one	8
	4-Allyl-2,8-dimethyl-3,7-nonanedione	20
	6-Allyl-7-hydroxy-7-isopropyl-2-methyl-8-nonen-3-one	5
Butyric anhydride	3-Vinyl-1-hexen-3-ol	7
	7-Octen-4-one	7
	5-Allyl-4,8-undecanedione	21
	7-Allyl-8-hydroxy-8-propyl-9-decen-4-one	7
Methyl isobutyrate*	2-Methyl-6-hepten-3-one	3
	2,9-Dimethyl-3,8-decanedione	Tr.
Butyryl chloride	7-Octen-4-one	2
	3-Propyl-1,4-pentadien-3-ol	Tr.
	5-Allyl-4,6-nonanedione	Tr.

* In this case, the reaction was performed in the presence of CuCl .

果を Table-1 にまとめて示す。

オクタン酸と過剰のイソプロペニルマグネシウム=プロミドとの反応を試みたところ 1 mol のグリニャール試薬が付加した (4) (収率 13%) と 2 mol のグリニャール試薬が付加した (5) (49%) の混合物が得られた。同様にその他の酸, エステル, 酸無水物からイソプロペニルケトン類が生成するが (Table-2~4), イソプロペニルマグネシウム=プロミドとの反応からは, ビニルマグネシウム=クロリドと違ってアルケノール類は得られなかった。

Table-2 The reaction of carboxylic acids with isopropenylmagnesium bromide.

Carboxylic acid	Composition of products	Yield (%)	bp (°C/mmHg)
Butyric acid	2-Methyl-1-hexen-3-one	10	88/38
	5,7-Dimethyl-7-octen-4-one	35	88/38
Isobutyric acid	2,4-Dimethyl-1-penten-3-one	9	45/2
	2,4,6-Trimethyl-6-hepten-3-one	33	45/2
Valeric acid	2-Methyl-1-hepten-3-one	15	60/2
	2,4-Dimethyl-1-nonen-5-one	45	60/2
Isovaleric acid	2,5-Dimethyl-1-hexen-3-one	4	55/2
	2,5,7-Trimethyl-7-octen-4-one	50	55/2
Hexanoic acid	2-Methyl-1-octen-3-one	11	109/17
	2,4-Dimethyl-1-decen-5-one	41	109/17
Octanoic acid	2-Methyl-1-decen-3-one	13	100/2
	2,4-Dimethyl-1-dodecen-5-one	49	100/2
benzoic acid	2-Methyl-1-phenyl-2-propen-1-one	32	102/2
	2,4-Dimethyl-1-phenyl-4-penten-1-one	33	102/2
<i>p</i> -Toluic acid	2-Methyl-1-(<i>p</i> -tolyl)-2-propen-1-one	33	99/2
	2,4-Dimethyl-1-(<i>p</i> -tolyl)-4-penten-1-one	35	110/2
Cyclohexanecarboxylic acid	1-Cyclohexyl-2-methyl-2-propen-1-one	6	85/2
	1-Cyclohexyl-2,4-dimethyl-4-penten-1-one	25	85/2
Citronellic acid	2,4,7,11-Tetramethyl-1,10-dodecadien-5-one	18	100/2

Table-4 The reaction of acid anhydrides with isopropenylmagnesium bromide.

Anhydride	Composition of products	Yield (%)
Butyric anhydride	2-Methyl-1-hexen-3-one	Tr.
	5,7-Dimethyl-7-octen-4-one	54
	5,7-Dimethyl-7-octen-4-ol	2
Isobutyric anhydride	2,4-Dimethyl-1-penten-3-one	5
	2,4,6-Trimethyl-6-hepten-3-one	37
Valeric anhydride	2-Methyl-1-hepten-3-one	5
	2,4-Dimethyl-1-nonen-5-one	67
Isovaleric anhydride	2,5,7-Trimethyl-7-octen-4-one	66
Hexanoic anhydride	2-Methyl-1-octen-3-one	15
	2,4-dimethyl-1-decen-5-one	50
Benzoic anhydride	2-Methyl-1-phenyl-2-propen-1-one	2
	2,4-Dimethyl-1-phenyl-4-penten-1-one	34
Cyclohexanecarboxylic anhydride	1-Cyclohexyl-2,4-dimethyl-4-penten-1-one	58

Table-3 The reaction of methyl esters with isopropenylmagnesium bromide.

Ester	Composition of products	Yield (%)
Methyl butyrate	2-Methyl-1-hexen-3-one	1
	5,7-Dimethyl-7-octen-4-one	58
	5,7-Dimethyl-7-octen-4-ol	11
Methyl isobutyrate	2,4-Dimethyl-1-penten-3-one	3
	2,4,6-Trimethyl-6-hepten-3-one	46
Methyl valerate	2-Methyl-1-hepten-3-one	8
	2,4-Dimethyl-1-nonen-5-one	77
Methyl isovalerate	2,5-Dimethyl-1-hexen-3-one	8
	2,5,7-Trimethyl-7-octen-4-one	60
Methyl hexanoate	2-Methyl-1-octen-3-one	12
	2,4-Dimethyl-1-decen-5-one	81
Methyl benzoate	2,4-Dimethyl-1-phenyl-4-penten-1-one	43
Methyl <i>p</i> -methylbenzoate	2,4-Dimethyl-1-(<i>p</i> -tolyl)-4-penten-1-one	65
	2,4-Dimethyl-1-(<i>p</i> -tolyl)-4-penten-1-ol	11
Methyl cyclohexylcarboxylate	2,4-Dimethyl-1-cyclohexyl-4-penten-1-one	78
Methyl citronellate	2,5,9-Trimethyl-1,8-decadien-3-one	4
	2,4,7,11-Tetramethyl-1,10-dodecadien-5-one	79

Table-5 The reaction of methyl esters with prop-1-enylmagnesium bromide.

Ester	Products	Yield (%)	bp (°C/mmHg)
Methyl butyrate	6-Methyl-7-nonen-4-one	86	51/2
Methyl isobutyrate	2,5-Dimethyl-6-octen-3-one	75	41/2
Methyl valerate	7-Methyl-8-decen-5-one	75	64/2
Methyl isovalerate	2,6-Dimethyl-7-nonen-4-one	82	58/3
Methyl hexanoate	4-Methyl-2-undecen-6-one	62	79/2
Methyl benzoate	3-Methyl-1-phenyl-4-hexen-1-one	87	109/2
Methyl <i>p</i> -toluate	3-Methyl-1-(<i>p</i> -tolyl)-4-hexen-1-one	54	105/1
	3-Methyl-1-(<i>p</i> -tolyl)-4-hexen-1-ol	7	105/1
Methyl cyclohexylcarboxylate	1-Cyclohexyl-3-methyl-4-hexen-1-one	81	87/2
Methyl citronellate	4,8,12-Trimethyl-2,11-tridecadien-6-one	67	100/2

同様に 1-プロペニルマグネシウム=プロミドと酪酸メチルとの反応を試みたところ主反応生成物として(6)が得られた。この場合もアルケノール類は得られなかった。その他のエステルとの反応を **Table-5** に示す。

以上の実験結果から脂肪酸、エステル、酸無水物などとアルケニルマグネシウム=プロミドとの反応によって長鎖のアルケノン類が得られることを知った。これらの

反応は従来知られていない新しい反応であり、これらの生成物は油化学、有機合成化学の中間化合物として用いることができると考えられる。

(昭和52年2月17日受理)

文 献

- 1) H. Normant, *Adv. Org. Chem.*, **2**, 1 (1960)
- 2) 渡辺昭次, 藤田 力, 須賀恭一, 斎藤紀雄, 油化学, **25**, 110 (1976)
- 3) 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)
- 4) G.B. Bachmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4279 (1933)