π -アリル型パラジウム錯体と求核試薬との反応^{*1,*2}

(昭和40年12月1日受理)

辻 二郎・高橋 秀尚・森川 正信^{*3}

π -アリル型パラジウム錯体が種々の求核試薬と容易に反応し、それぞれのアリル置換体を生成する新しい反応を見いだした。マロン酸エステルはアリルマロン酸エステルおよびジアリルマロン酸エステルを高収率で生成した。アセト酢酸エステルも同様に反応し、2位の炭素にアリル基が導入された。今1つの求核試薬として、シクロヘキサノンから誘導されるエナミンとの反応を行なったが、この場合も反応は容易に進行し、加水分解後 2-アリルシクロヘキサノンが得られた。このように π -アリル型錯体が炭素陰イオンと容易に反応し、炭素-炭素結合を生成することは、今までに知られていない。アルコール、アセテートアニオンとの反応で相当するアリル誘導体が得られるが収率は低い。このような求核試薬と π -アリル型錯体の反応機構としては、いったん求核試薬がパラジウムに配位してから反応する可能性が高い。

1 緒 言

有機金属化合物を用いる有機反応の種類は多いが、その中で金属と炭素との間に σ 結合をもった化合物の反応は、グリニャール試薬をはじめとしてよく研究されている。この場合金属に直接結合した炭素は、炭素陰イオンとして種々の求電子試薬と反応する。つまり σ -型有機金属化合物は求核試薬として用いられる。ところで今1つの有機金属化合物として、オレフィンなどの不飽和結合と遷移金属とが反応し、 π -型錯体を生成することは古くから知られている。最近になって、この種の錯体の重合触媒作用などが広く研究されるようになったが、一般に不安定で取り扱いにくい。ため、グリニャール試薬のように有機合成の手段に用いられることはほとんどなく、その反応性も触媒作用を除いてはあまり知られていない。著者らは π -型錯体として、比較的安定で取り扱いやすいパラジウム錯体をえらびその反応性を研究し、とくに一酸化炭素との反応について広範な研究を行ってきた¹⁾。さらに進んで炭素-炭素結合生成に π -型パラジウム錯体を用いることを検討し、 σ -型錯体とは全く対照的に、 π -型錯体が求核試薬と容易に反応することを見いだした。すでに著者らはシクロオクタジエン-パラジウム錯体がマロン酸、アセト酢酸エステルの炭素陰イオンと容易に反応することを報告した²⁾。本報告ではこの反応を π -アリル型錯体に拡張した結果を報告する。このように π -型、 π -アリル型パラジウム錯体は、全く新しい有機反応の反応種として合成反応に用いることができるようになった。本研究はすでに速報として一部報告した³⁾。

π -型パラジウム錯体の反応としては、有名なヘキストワッカー法がある。これは塩化パラジウムを触媒としてオレフィンを酸化し、カルボニル化合物にする反応であるが、その機構は Smidt らによって研究され、まずオレフィン-パラジウムの π -錯体が生成し、つぎにより安定なカルボニウムイオンを作りやすい炭素上

に $\ominus\text{OH}$ の攻撃が起こり、 $\ominus\text{H}$ の移動を伴うことが明らかとなった⁴⁾。

したがって二重結合にあずかる炭素の一方が完全置換のオレフィン、たとえばイソブテンのような三級の安定なカルボニウムイオンを生成するものは、移動する $\ominus\text{H}$ がいないため正常な酸化反応は起こり得ないことになる。事実イソブテンの酸化では、イソブテンはいったん π -アリル錯体を生成し、これに $\ominus\text{OH}$ の求核的攻撃が起こり、 $\ominus\text{H}$ を脱離してメタクロレインを生成する⁵⁾。

これら酸化反応の本質は、いずれも金属へ配位することにより電子密度の減少したオレフィン炭素への $\ominus\text{OH}$ の求核的攻撃と考えることができる。

さて、 π -アリル型パラジウム錯体と求核試薬との反応に関しては、上述 Hüttel らによる酸化反応、Moiseev らによるプロピレンと酢酸ナトリウムの反応による酢酸プロピニルの生成が報告されているのみである⁶⁾。しかもこれらの反応はいずれも炭素陰イオンを攻撃試薬とする反応であるが、炭素陰イオンとの反応によって炭素-炭素結合を生成した例は全く知られていない。

2 結果と考察

π -アリル型パラジウム錯体は、塩化アリル⁷⁾、アリルアルコール⁸⁾ のようなアリル型化合物およびその誘導体、ブタジエンのような共役ジエン化合物⁹⁾、ビニル酢酸エステルのような β,γ -不飽和カルボン酸エステル¹⁰⁾ などと塩化パラジウムを反応させること

*1 「貴金属化合物を用いる有機合成 (第23報)」とする。

*2 第22報、辻、野木、*J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1289 (1966)。

*3 Jiro TSUJI, Hidetaka TAKAHASHI, Masanobu MORIKAWA 東洋レーヨン株式会社基礎研究所：神奈川県鎌倉市。

1) 辻、大野、梶本、"Tetrahedron Letters", 4565 (1965)。本シリーズ第20報パラジウム触媒による脱カルボニル反応、および第1～第19報。

2) 辻、高橋、*J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3275 (1965)。

3) 辻、高橋、森川、"Tetrahedron Letters", 4387 (1965)。

4) W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, J. Smidt, *Chem. Ber.*, 95, 1575 (1962)。

5) R. Hüttel, H. Christ, *Chem. Ber.*, 97, 1439 (1964)。

6) I. I. Moiseev, A. P. Bellov, Y. K. Syrkin, *Izvest. Akad. Nauk. Otd. Khim. Nauk.*, 1527 (1963)。

7) R. Hüttel, J. Kratzer, *Angew. Chem.*, 71, 456 (1959)。

8) J. Smidt, W. Hafner, *ibid.*, 71, 284 (1959)。

9) B. L. Shaw, *Chem. Ind. (London)*, 1190 (1962)。

10) 辻、今村、木地、*J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4491 (1964)。

により容易に得られる黄色の比較的安定な化合物である。これらの錯体は、基本骨格として次のような塩素橋状二量体構造をもっている。そしてこの塩素橋状構造はアミンなどの配位子によって容易に開裂することが知られている¹¹⁾。

本研究では π -アリル型錯体として、ジ- μ -クロジプロベニルジパラジウムおよびそのメチル誘導体をえらんだ。求核試薬としては活性メチレン化合物のマロン酸エステル、アセト酢酸エステルおよびエナミンを反応させた。さらにアルコール、アセテートのような酸素陰イオンとの反応も試みた。

2.1 π -アリル型パラジウム錯体と活性メチレン化合物との反応

種々の π -アリル型パラジウム錯体と活性メチレン化合物との反応を検討し、新しい炭素-炭素結合の生成によるアリル基の導入に成功した。次にその結果を示す。

ジ- μ -クロジプロベニルジパラジウム (I) とマロン酸エチルを、ジメチルスルホキシド (DMSO) 中アルコールの存在下に反応させると、すみやかに金属パラジウムを析出し、アリルマロン酸エチルとジアリルマロン酸エチルが好収率で得られた。アセト酢酸エチルとの反応では、2-アリルアセト酢酸エチル、2,2-ジアリルアセト酢酸エチルが得られた。同様にジ- μ -クロビス(2-メチルプロベニル)ジパラジウム (II) とマロン酸エチルとの反応は、メタリルマロン酸エチル、ジメタリルマロン酸エチルを生成し、アセト酢酸エチルとの反応では、2-メタリルアセト酢酸エチルと2,2-ジメタリルアセト酢酸エチルが生成した。いずれの反応においても、モノ置換体とジ置換体の生成割合は反応条件により多少異なるが、ほぼ 1:1 である。上述反応においては、炭素陰イオンの攻撃を受ける錯体は対称であるが、ジ- μ -クロビス(1-ブテニル)ジパラジウム (III) では試薬の攻撃を受ける炭素は等しくない。この錯体とマロン酸エチルとの反応を行ない、1-メチルアリルマロン酸エチルと2-ブテニルマロン酸エチルを 4:5 の割合で得た。したがってメチル基の立体障害は大きな影響をもたないといえる。次に反応機構を示す。

11) π -アリル型錯体については次の新しい綜説がある。M. L. H. Green, P. L. I. Nagy, "Advances in Organometallic Chemistry", Vol. II, Academic Press (1965) p. 325.

すなわち π -アリル錯体はパラジウムと σ 結合をもつ極限構造式をとり、(1)式にしたがって炭素陰イオンの求核的攻撃を受け、同時に錯体のパラジウムが2価から0価に還元され、モノ置換体を生成する。生成したモノ置換体の一部は、反応系中に存在する炭素陰イオンと(2)式により陰イオンの交換を行ない、さらに(3)式にしたがって錯体と反応しジ置換生成物を与える。

この反応は溶媒としてDMSOを用いた時、アルコールだけの場合にくらべ収率上著しい溶媒効果が見られる。

一般に、DMSOが塩基性触媒反応の溶媒としてすぐれていることはよく知られた事実であるが、それに加えて π -アリルパラジウム錯体はDMSO中では、下に示すように π -アリル結合よりはむしろ σ 結合をもっていることが核磁気共鳴スペクトルの研

究で明らかにされており¹²⁾、求核試薬との反応を容易にしていると考えられる。これがDMSOの大きな溶媒効果の原因と考えられる。

2.2 π -アリル型パラジウム錯体とエナミンとの反応

π -アリル型パラジウム錯体と活性メチレン化合物との反応で、新しい炭素-炭素結合の生成によるアリル置換基の導入法を見いだしたことを述べたが、同様に反応性に富んだ求核試薬として広く有機合成に利用されているエナミン¹³⁾と π -アリル型錯体との反応を試みた。すなわちジ- μ -クロジプロベニルジパラジウムと1-モルホリノ-1-シクロヘキセンを、DMSO中で加熱後加水分解して2-アリルシクロヘキサノンを得た。

同様に、1-ピロリジノ-1-シクロヘキセンとの反応で2-アリルシクロヘキサノンを得た。このようなエナミンの反応は、窒素上対向電子の押出しによって π -アリル錯体の炭素を求核的に攻撃することにより起こる。

12) J. C. W. Chien, H. C. Dehm, *Chem. Ind. (London)*, 745 (1961).

13) エナミンについては次の綜説がある。J. Szmuszkovics, "Advances in Organic Chemistry", 1, Interscience Pub. (1963) p. 1; G. Stork, A. Brizzolara, R. Terrell, J. Szmuszkovics, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 207 (1963).

従来エナミンと錯体との反応は全く報告されていないが、上記エナミンと π -アリル型錯体との反応によって、新しい炭素-炭素結合生成反応を見いだしたことになる。しかもエナミンを用いるアルキル化の特徴であるカルボニル基の隣りへ置換基を一つ導入する性質によって、先に述べた活性メチレン化合物の場合と異なり、モノ置換体のみが得られた。

2.3 π -アリル型パラジウム錯体とアセテートおよびアルコレートとの反応

1963 年 Moiseev らは塩化パラジウム存在下にプロピレンと酢酸ナトリウムを反応させ、酢酸プロベニル、酢酸イソプロベニルと共に少量の酢酸アリルが生成することを見だし、中間に π -アリル錯体をへて酢酸アリルが得られると推定した⁶⁾。

著者らはパラジウム錯体への求核的攻撃の一つとして、 π -アリル型パラジウム錯体と酢酸ナトリウムとの反応を行なった。酢酸ナトリウムの酢酸飽和溶液にジ- μ -クロジプロベニルジパラジウムを加えて加熱し、蒸留により単離し、赤外吸収スペクトル、NMR スペクトル、ガスクロマトグラフによる同定から、酢酸アリルを確認した。またジ- μ -クロビス(2-メチルプロベニル)ジパラジウムとの反応で酢酸メタリルを得たが、いずれの場合もエステル

ステルの収率は低い。

ジ- μ -クロジプロベニルジパラジウムとナトリウムエトキサイドとの反応は、ガスクロマトグラフからアリルエチルエーテルに保持時間の一致する生成物を認め、同時に反応液の赤外吸収スペクトルがカルボニル吸収を示した。そこで取り扱いやすい生成物を得るために、シクロヘキサノールを用いてその陰イオンと π -アリル錯体との反応を行ない、ほとんど 1:1 の割合でアリルシクロヘキシルエーテルとシクロヘキサノンを得た。このように酸素陰イオンの反応は単純な求核的反応だけではなく、2 価のパラジウムによるアルコールの酸化を引き起す¹⁴⁾。

2.4 反応機構について

これまで π -アリル錯体と求核試薬との反応の機構について、オレフィン炭素への求核的攻撃として簡単に説明してきた。しかし錯体の関与する反応では、反応種が金属に配位することが重要な因子であることが多い。例えば、パラジウム錯体の関与するヘキストワッカー法においても、 OH^- の直接攻撃であるか、いったんパラジウムに配位してから反応するのか、未だに議論されている¹⁵⁾。したがって以下にのべる二つの機構が可能である。まず第一に、求核試薬 Y^- が配位することなく直接攻撃する場合である。前述のごとく DMSO 中では π -アリル錯体は σ -錯体となっているので、この σ 結合に単純に Y^- が置換反応し、パラジウムが還元される機構である。

第二に求核試薬がパラジウムに配位してから反応する場合である。 π -アリル型錯体のパラジウムは四配位の橋状二量体構造をとっているが、求核試薬 Y^- の配位によって四配位の単量体構造をとり、配位によって互に近接した Y^- とアリル基が結合してアリル置換体を生成する。

このように配位子間に結合が起こる例として、Robinson は次のようなカルボキシレートブリッジ錯体が熱分解によって酢酸アリルとプロピレンを生成することを報告している。

また、著者らは次のような π -アリルとアセチルアセトンの配位した錯体が、熱分解によってアリルアセチルアセトンを生成することを確認した¹⁷⁾。

必ずしも反応条件は同じではないが、このことは配位したアリル基と活性メチレン化合物の間で反応が起こる可能性を示している。また上述 μ -ジクロビスプロベニルジパラジウムとシクロヘキシラートとの反応で、シクロヘキシルアリルエーテルと共にアルコール自身の酸化物であるシクロヘキサノンが得られることは、次に示すようにパラジウムへいったん配位してから反応する機構が妥当である。

すなわち、ハロゲン橋状二量体はパラジウム上へ求核攻撃を受けて開裂し、単量体構造をとる。続いてパラジウムの還元、ハロゲンの脱離と協奏的に転移が起こる場合エーテルを生成する。し

14) A. V. Nikiforova, I. I. Moiseev, Ya. K. Syrkin, *Zhur. Obsh. Khim.*, 33, 3239 (1963); *C. A.*, 60, 3995 (1964).

15) 例えば、米田, 工化, 66, 1027 (1963) 参照。

16) S. D. Robinson, *J. Organometal Chem.*, 3, 367 (1965).

17) 辻, 今村, 未発表データ

かしハロゲンの解離後パラジウムが還元されればアルコールが酸化されることになる。

以上のようにアルコラートの反応には、パラジウムへの配位とそれに続く転移を考えることができるが、それ自身酸化を受けない求核試薬（活性メチレン化合物等）の場合も同様な配位機構をへて進む可能性が大きいのではなからうか。この点については、なお研究中である。

3 実 験

3・1 試薬および装置

1-モルホリノ-1-シクロヘキセン、1-ピペリジノ-1-シクロヘキセンは、それぞれシクロヘキサノンとモルホリン、ピペリジンから常法により合成した。

ジ- μ -クロロジプロベニルジパラジウム、ジ- μ -クロロビス(2-メチルプロベニル)ジパラジウム、ジ- μ -クロロビス(1-ブテニル)ジパラジウムは、それぞれ塩化アリル、塩化メタリル、1-クロル-2-ブテンと塩化パラジウムから Dent らの方法に従って合成した¹⁸⁾。

分子量はマスペクトルによって決定した。赤外吸収スペクトルは島津製作所 IR-27 型分光光度計を使用し、分取ガスクロマトグラフは Beckman 社製“メガクローム”を用い、生成物の定性には柳本 GCG-3 型ガスクロマトグラフを用いた。NMR スペクトルは Varian DP-60 (60 Mc) および HR-100 (100 Mc) 核磁気共鳴装置により測定した。生成物は特別の記載のない場合は NMR スペクトル、赤外吸収スペクトルで標品と同定した。

3・2 π -アリル型パラジウム錯体と活性メチレン化合物との反応

3・2・1 ジ- μ -クロロジプロベニルジパラジウムとマロン酸エチルとの反応 ジ- μ -クロロジプロベニルジパラジウム 3.7 g を DMSO 15 ml, エタノール 10 ml に溶かし、これにナトリウム 0.5 g のエタノール 20 ml 溶液にマロン酸エチル 3.6 g, DMSO 20 ml を加えた溶液を、室温、窒素置換下にかきまぜながら滴下する。その後室温に1時間かきまぜ、さらに 65°C に1時間加熱し析出したパラジウムをろ別する。ろ液からエタノールの大半を留去し、多量の水を加えてエーテル抽出する。無水硫酸マグネシウムで乾燥後単蒸留を行ない、留出物を分取ガスクロマトグラフ (PEG-6000, 180°C) で分取し、アリルマロン酸エチル 1.5 g, ジアリルマロン酸エチル 1.9 g を得た。アリルマロン酸エチルは分子量 200(200) である。

分析値 C 59.75%, H 7.90%

計算値 (C₁₀H₁₆O₄) C 59.98%, H 8.05%

ジアリルマロン酸エチルは分子量 240(240) である。

分析値 C 64.75%, H 8.40%

計算値 (C₁₈H₂₀O₄) C 64.98%, H 8.39%

3・2・2 ジ- μ -クロロジプロベニルジパラジウムとアセト酢酸エチルとの反応 錯体 3.7 g を DMSO 15 ml, エタノール 15 ml に溶かし、ナトリウム 0.5 g のエタノール 20 ml 溶液にアセト酢酸エチル 2.6 g と DMSO 20 ml を加えた溶液を、室温、窒素置換のもとにかきまぜながら滴下する。滴下後室温で1時間かきまぜ、さらに 65°C に1時間加熱した。ろ過してろ液からエタノールの大半を留去し、多量の水を加えてエーテル抽出し、無水硫酸

マグネシウムで乾燥した。分取ガスクロマトグラフ (PEG-6000 165°C) で分取精製して 2-アリルアセト酢酸エチル 0.8 g, 2,2-ジアリルアセト酢酸エチル 1.3 g を得た。2-アリルアセト酢酸エチルは分子量 170(170) である。

分析値 C 63.45%, H 8.27%

計算値 (C₉H₁₄O₃) C 63.51%, H 8.29%

2,2-ジアリルアセト酢酸エチルは分子量 210(210) である。

分析値 C 68.48%, H 8.54%

計算値 (C₁₂H₁₈O₃) C 68.54%, H 8.63%

3・2・3 ジ- μ -クロロビス(2-メチルプロベニル)ジパラジウムとマロン酸エチルとの反応 ジ- μ -クロロビス(2-メチルプロベニル)ジパラジウム 4.0 g, マロン酸エチル 3.2 g, ナトリウム 0.5 g, エタノール 30 ml, DMSO 30 ml を用いて同様に反応を行ない、メタリルマロン酸エチル 1.3 g, ジメタリルマロン酸エチル 1.9 g を得た。メタリルマロン酸エチルは分子量 214(214), ジメタリルマロン酸エチルは分子量 268(268) である。

3・2・4 ジ- μ -クロロビス(2-メチルプロベニル)ジパラジウムとアセト酢酸エチルとの反応 錯体 4.0 g, アセト酢酸エチル 2.6 g, ナトリウム 0.5 g, エタノール 30 ml, DMSO 30 ml を用いて同様に反応させ、2-メタリルアセト酢酸エチル 1.3 g, 2,2-ジメタリルアセト酢酸エチル 1.2 g を得た。2-メタリルアセト酢酸エチルは分子量 184(184), 2,2-ジメタリルアセト酢酸エチルは分子量 238(238) である。

3・2・5 ジ- μ -クロロビス(1-ブテニル)ジパラジウムとマロン酸エチルとの反応 ジ- μ -クロロビス(1-ブテニル)ジパラジウム 5.9 g を DMSO 20 ml, エタノール 15 ml に溶かし、室温、窒素置換のもと、ナトリウム 0.7 g のエタノール 20 ml 溶液にマロン酸エチル 4.8 g, DMSO 20 ml を加えた溶液を滴下した。その後室温で1時間かきまぜ、さらに 65°C に1時間加熱し、冷後ろ過してろ液からエタノールの大半を除き、多量の水を加えてエーテル抽出した。乾燥後蒸留し 10 mmHg 減圧下 85°C 以上の留分を集め、分取ガスクロマトグラフで分取精製して 1-メチルアリルマロン酸エチル 2.0 g, 3-ブテニルマロン酸エチル 2.5 g を得た。生成物の構造は次のようにして決定した。

1-メチルアリルマロン酸エチル: NMR スペクトル 8.83 τ (3H), 8.87 τ (6H), 7.09 τ (1H), 6.74 τ (1H), 5.83 τ (4H), 4.97 τ (2H), 4.2 τ (1H)

分析値 C 61.96%, H 8.60%

計算値 (C₁₁H₁₈O₄) C 61.66%, H 8.47%

パラジウム炭素を用いて接触還元後、アルコール性カリで加水分解し、得られた酸を 160~180°C に加熱脱炭酸させてモノカルボン酸にした。さらに塩化チオニルで酸塩化物にしてからアンモニアでアミドにした。酢酸エチル-*n*-ヘキサンで再結晶して融点 124~125°C の 2-メチル吉草酸アミド (文献値¹⁹⁾ 125°C) を得た。

3-ブテニルマロン酸エチル: NMR スペクトル 8.80 τ (6H), 8.40 τ (3H), 7.54 τ (2H), 6.70 τ (1H), 5.85 τ (4H), 4.58 τ (2H)

分析値 C 61.78%, H 8.60%

計算値 (C₁₁H₁₈O₄) C 61.66%, H 8.47%

パラジウム炭素を用いて接触還元し、50% エタノール性カリ

18) W. T. Dent, R. Long, A. J. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1585 (1964).

19) H. Bohnsack, *Chem. Ber.*, 74, 1583 (1964).

で加水分解し、融点 101~102°C の *n*-ブチルマロン酸(文献値²⁰⁾ 101.5°C)を得た。

3.3 π -アリル型パラジウム錯体とエナミンとの反応

3.3.1 ジ- μ -クロロジプロベニルジパラジウムと1-モルホリノ-1-シクロヘキセンとの反応 錯体 3.7 g を DMSO 15 ml, エタノール 10 ml に溶かし、これに1-モルホリノ-1-シクロヘキセン 3.5 g を加え湯浴上に1時間加熱した。口過して口液からエタノールの大半を留去し、希塩酸を加えてエーテル抽出した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後減圧蒸留して沸点 97°C/20 mmHg で2-アリルシクロヘキサノン 11 g を得た。2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン融点 143~144°C (文献値²¹⁾ 143~144°C)。

分析値 C 78.10%, H 10.28%

計算値 (C₉H₁₄O) C 78.21%, H 10.21%

3.3.2 ジ- μ -クロロジプロベニルジパラジウムと1-ピロリジノ-1-シクロヘキセンとの反応 錯体 7.4 g の DMSO 30 ml, エタノール 15 ml 溶液に室温、窒素置換下に1-ピロリジノ-1-シクロヘキセン 13.2 g を滴下し、室温に30分、60°C に2時間かきまぜた。口過して口液からエタノールを除き、希塩酸を加えてエーテル抽出し、乾燥後蒸留して2-アリルシクロヘキサノン 2.5 g を得た。

3.4 π -アリル型パラジウム錯体とアセテート、アルコラート

との反応

3.4.1 ジ- μ -クロロジプロベニルジパラジウムと酢酸ナトリウムとの反応 氷酢酸 20 ml に酢酸ナトリウム 5 g の飽和溶液に、錯体 4.2 g を加え5時間還流する。口過して口液を炭酸ナトリウムで中和し、エーテル抽出、乾燥後蒸留して酢酸アリル 0.4 g を得た。

3.4.2 ジ- μ -クロロビス(2-メチルプロベニル)ジパラジウムと酢酸ナトリウムとの反応 錯体 4.0 g, 酢酸ナトリウム 5 g, 氷酢酸 20 ml から同様に処理して酢酸メタリル 0.5 g を得た。生成物の構造は NMR スペクトル 8.27 τ (3H), 8.02 τ (3H), 5.57 τ (2H), 5.08 τ (2H)。赤外吸収スペクトル 3100 cm⁻¹, 1750 cm⁻¹, 1660 cm⁻¹ より確認した。

3.4.3 ジ- μ -クロロジプロベニルジパラジウムとシクロヘキサノールとの反応 錯体 3.7 g の DMSO 10 ml 溶液に室温、窒素置換のもとかきまぜながら、シクロヘキサノール 5 ml と水素化ナトリウム 0.5 g の DMSO 15 ml 溶液を滴下し、室温で1時間かきまぜ、さらに 65°C で2時間加熱した。口過して口液に多量の水を加えてエーテル抽出し、乾燥後蒸留してアリルシクロヘキシルエーテル 1.2 g とシクロヘキサノン 1.1 g を得た。シクロヘキサノンは2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとして確認した。

内容の一部は有機金属化合物討論会、昭和40年11月12日に発表済み。

20) 小竹無二雄, “大有機化学 4”, 朝倉書店, p. 365.

21) D. E. Whyte, A. C. Cope, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1999 (1943).

α -アルキルアクリル酸メチルとラウリルメルカプタンとのマイケル反応^{*1}

(昭和40年12月4日受理)

藤尾 亮太・鶴田 禎二^{*2}

ラウリルメルカプタンと α -アルキルアクリル酸メチルのマイケル型付加反応に関し速度論的な検討を行なった結果、メタクリル酸メチルを基準とする各誘導体の活性化エントロピー差 $\Delta\Delta S^\ddagger$, 活性化エンタルピー差 $\Delta\Delta H^\ddagger$ が Taft の立体置換基定数 E_s および極性置換定数 σ^* とそれぞれおおよその直線関係にあることを明らかにした。しかし α -イソブチル誘導体ならびに α -sec-ブチル誘導体については直線性からのはずれが他のものに比べ大きかった。

ラウリルメルカプタンとクロトン酸メチルおよびメタクリロニトリルの付加反応についても同様の実験を行ない、 α - および β -メチル置換基の影響ならびにエステル基とニトリル基の効果をそれぞれ検討した。

1 緒 言

鶴田は近西とともに各種の α -アルキルアクリル酸メチルを合成し、その重合反応性について検討を加えたが、スチレン (M_1) とのラジカル共重合において得られた α -アルキルアクリル酸メチル (M_2) の相対反応性 $\log(1/r_1)$ が Taft の立体置換基定数 E_s を用いてかなり定量的に説明できることを見出した¹⁾。そこで著者らは α -アルキル置換基がモノマーの反応性におよぼす立

体因子の内容をさらに深く解析することを目的としてマイケル型付加反応をとりあげ、塩基触媒によるラウリルメルカプタンと α -アルキルアクリル酸メチルの反応を速度論的に研究した。なおクロトン酸メチルとメタクリロニトリルについても同様の研究を行ない、メタクリル酸メチルとの反応性の差異を比較検討した。

元来チオール類が α , β 不飽和カルボニル化合物に β 付加する反応はこの種不飽和化合物の定量法に用いられるほど有名な反応である²⁾。また Mallik らはアルカリを触媒に用いてアクリル酸メチルにたいするチオールの付加反応について研究している³⁾。彼に

*1 「 α -アルキル置換アクリル酸エステルの反応性(第3報)」とする。

*2 Ryota FUJIO, Teiji TSURUTA 東京都文京区本郷: 東京大学工学部合成化学科。

1) a) K. Chikanishi, T. Tsuruta, *Macromol. Chem.*, 81, 211 (1965); b) 近西, 鶴田, 工化, 67, 1647 (1964)。

2) D. W. Beesing, W. P. Tyler, S. A. Harrison, *Anal. Chem.*, 21, 1073 (1949)。

3) K. L. Mellik, M. N. Das, *Z. Physik. Chem.*, 41, 51 (1964)。