(日本化学会誌, 1972, p.1760~1762)

ニヨウ化メチレンとマグネシウムアマルガムを用いる カルボニル化合物のメチレン化反応

(1972 年 4 月 11 日 受理)

宮野壮太郎*・宮崎良久*・武田直弘**・橋本春吉*

1 緒 言

エーテル中、ニヨウ化メチレンとマグネシウム（以下 Mg と記す）とから生成する有機マグネシウム試薬は、ケトン、アルデヒド類と反応してカルボニル基を対応するメチレン基に変換することが知られている¹⁾²⁾。一方、この反応では（1）式に示すように副反応として還元生成物のアルコール〔2〕、メチル付加物〔3〕、およびタール状の蒸留残留物となる高沸点生成物〔4〕などが生成するため、目的とするメチレン化生成物〔1〕の収率は一般に低い³⁾。Cainelli らは Mg アマルガム（以下 Mg/Hg と略記す

る）を用いることにより、〔1〕の収率が増すことを報告している¹⁾²⁾。著者らは Cainelli らよりもはるかに少量の水銀量でもベンズアルデヒドからスチレンの生成にいちじるしく効果のあることを見いだした³⁾。そこで本報ではベンズアルデヒド、ニヨウ化メチレン、Mg の反応における水銀の添加効果を検討するとともに、少量の水銀でアマルガム化した Mg を用いるカルボニル基のメチレン化反応について報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

ニヨウ化メチレン、Mg、エーテルは既報³⁾と同様のものを用いた。ケトン、アルデヒド類は市販品を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、窒素雰囲気下で2回以上精留をくり返し、窒素雰囲気下に保存した。水銀は蒸留し、シリカゲルデシケーター中に保存した。*p*-クロロスチレン (bp 45~47°C/4 mmHg)、*p*-メチルスチレン (bp 49~50°C/9 mmHg) は後に述べるように少量の水銀でアマルガム化した Mg/Hg を用いて Cainelli らの方法¹⁾²⁾により、

それぞれ *p*-クロロベンズアルデヒド、*p*-メチルベンズアルデヒドから得た。メチレンシクロヘキサン、2-エチル-1-ブテンは既報のものを使用した³⁾。他の試薬類はいずれも市販品を精留して用いた。

2.2 実験方法

窒素導入管付還流冷却器、滴下漏斗、温度計を備えた 200 ml 三つ口フラスコに Mg 片 2.5 g を入れ系内を窒素置換した。これをはげしく磁気かきまぜしておき、所定量(0~0.9 g)の水銀を加え、室温で1時間かきまぜを行なうと遊離の水銀は認められなくなった。このようにして調製した Mg/Hg をただちに反応に使用した。エーテル中ニヨウ化メチレンおよびカルボニル化合物を加え、既報³⁾とまったく同様に反応および生成物の定量を行なった。ただし、*p*-メチルベンズアルデヒド、*p*-クロロベンズアルデヒドとの反応では GLC による生成物の定量には Apiezon Grease カラムを用い、内部標準物質 *p*-ニトロトルエン、カラム温度はおおの 130°C, 150°C, キャリヤーガス(水素)流速 100 ml/min の条件で行なった。

3 実験結果と考察

3.1 ベンズアルデヒドとの反応における水銀の添加効果

ベンズアルデヒド、ニヨウ化メチレン、および Mg の反応にお

Fig. 1 Effect of Hg content in amalgam for the reaction of benzaldehyde with methylene iodide and magnesium*

●: Styrene, ⊙: Tarry matter**, ○: Benzyl alcohol, ○: Unchanged benzaldehyde
(a): From ref. 2).

* The yield of 1-phenylethanol is less than 2%.

** This was not determined by GLC.

* 東北大学工学部応用化学学科, 仙台市荒巻青葉

** 東京大学工学部合成化学学科, 東京都文京区本郷

1) G. Cainelli, F. Bertini, P. Graselli, G. Zubiani, *Tetrahedron Lett.*, 1967, 1581.

2) F. Bertini, P. Graselli, G. Zubiani, G. Cainelli, *Tetrahedron*, 26, 1281(1970).

3) 武田直弘, 宮野壮太郎, 飛田満彦, 橋本春吉, 日化, 1972, 213.

$$\text{CH}_2\text{I}_2 + \text{Mg} \longrightarrow$$

$$\text{R} \diagup \text{C}=\text{O} \quad \text{Yield of} \quad \text{R} \diagup \text{C}=\text{CH}_2 (\%)^a$$

a) Reaction conditions : carbonyl compound : 50 mmol, CH_2I_2 : 50 mmol, Mg : 103 mmol, solvent : ether, 80 ml, 34~40°C, 2 hrs.
b) Based on the carbonyl compound.
c) Prepared from 103 mg·atom of Mg and 4.5 mg·atom of Hg.
d) See ref. 3).

(1971 年 4 月, 日本化学会第 24 年会 (一部) 発表)

- 6) J. Binks, D. Lloyd, *J. Chem. Soc.*, (C), 1971, 2641.
- 7) 宮野壮太郎, 飛田満彦, 橋本春吉, 工化, 69, 2134(1966).
- 8) H. Hashimoto, M. Hida, S. Miyano, *J. Organometal. Chem.*, 10, 518(1967).
- 9) S. Miyano, M. Hida, H. Hashimoto, *ibid.*, 12, 263(1968).

An Improvement for the Synthesis of Terminal Olefin from Carbonyl Compounds by Methylene Iodide and Magnesium Amalgam

Sotaro MIYANO*, Yoshihisa MIYAZAKI*, Naohiro TAKEDA**
and Harukichi HASHIMOTO*

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Tohoku University; Aramaki, Sendai-shi, Japan

** Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering,
Tokyo University; Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan

It has been reported by Cainelli that the reaction of benzaldehyde with methylene iodide and the amalgam of magnesium with mercury affords styrene. When a small amount of mercury was used for this reaction, the yield of styrene was remarkably increased (Fig. 1). According to this method, following aldehydes and ketones gave the corresponding carbonyl-methylenated products in the yields given in the parentheses: *p*-methylbenzaldehyde (75 %), *p*-chlorobenzaldehyde (67 %), *n*-heptaldehyde (48 %), diethyl ketone (68 %), cyclohexanone (38 %).

(日本化学会誌, 1972, p. 1762~1764)

亜鉛粉末を触媒とするエチレンと四塩化炭素の テロメリゼーション反応¹⁾²⁾

(1972 年 1 月 27 日 受理)

茂 木 登・進 藤 真*

1 緒 言

エチレンと四塩化炭素のテロメリゼーション反応についてはすでに多くの研究があるが³⁾, 主として有機過酸化物あるいはアゾ化合物などが反応開始剤として用いられてきた。著者⁴⁾はさきにアミン-カルボン酸金属塩がこの反応について低温で活性な触媒であることを見だし, またカルボン酸金属のみでも反応が開始することを認めた。また Bartillet⁵⁾は四塩化炭素中にアルミニウム粉末および塩化アルミニウムを加えるとヘキサクロロエタンが生成することを報告している。ヘキサクロロエタンは四塩化炭素から生成する $\text{CCl}_3\cdot$ の再結合反応によって生成すると考えられるので, この条件下でエチレンが共存すればテロマーが生成するであろうと推定し, 金属粉末および金属塩化物の組み合わせでテ

ロメリゼーション反応を検討し, 金属粉末のみでも比較的低温で反応が開始する場合があることを見出した。本報は亜鉛を用いたさいのエチレンと四塩化炭素のテロメリゼーション反応についての検討結果である。

2 実 験

エチレンは市販ボンベ入りの重台グレードをそのまま用いた。 CCl_4 は市販特級品を, また Zn 粉末はとくにことわりのないかぎり 200 メッシュの市販特級品をそのまま用いた。

生成物の分析は CCl_4 -変換率およびテロマーの組成分布をガスクロマトグラフ法⁶⁾によって行なった。

反応は内容積約 1 l のステンレススチール製電磁カキマゼ式オートクレーブを用いた。通常の実験条件においては 450 r/m を標準回転数とした。

3 実験結果と考察

Zn 粉末量の CCl_4 -変換率およびテロマーの平均テロメリ化度 $\bar{n}$ ($\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)\bar{n}\text{Cl}$ で表わされる $\bar{n}$ をこう呼ぶこととする)⁴⁾ への影響を調べた。この結果を図 1 に示した。Zn 量の変化によって $\bar{n}$ はほぼ一定の値を示し, 他の一般のラジカル開始剤同様にテロマーの組成分布は開始剤濃度に影響されない⁷⁾ ことが知られ

1) この報文を“エチレンの重合に関する研究 (第 7 報)”とする。

2) 前報 (第 6 報), 茂木 登, 進藤 真, 工化, 73, 786 (1970).

* 昭和電工株式会社中央研究所, 東京都大田区多摩川

3) 浅原昭三, 高木行雄, 工化, 62, 396, 935 (1959); 64, 1475 (1961) など; S. Sh. A. Karapetjen, L. A. Pichugin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 114, 549 (1957); M. S. Kharasch, E. V. Jensen, W. H. Urry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1100 (1947); R. M. Joyce, W. E. Hanford, J. Harmon, *ibid.*, 70, 2529 (1948); U. S. P., 2, 440, 800 (1947).

4) 茂木 登, 高浜 弘, 高橋 彰, 工化, 69, 1224 (1966).

5) G. M. Bartillet, U. S. P., 1, 800, 371 (1931); *Chem. Abstr.*, 25, 3362 (1931).

6) 茂木 登, 進藤 真, 高橋 彰, 工化, 68, 1572 (1965).

7) A. N. Nesmeyanov, A. A. Strepichejew, R. Kh. Freidlina, *Chem. Tech.*, 9, 139 (1957).