論文特集「有機金属化合物とその応用」

(日本化学会誌, 1985, (3), p. 445~450)

© 1985 The Chemical Society of Japan

有機セリウム反応剤とエノール化しやすいケトンとの反応

(1984年7月31日受理)

今本恒雄*・楠本哲生・杉浦保志・鈴木伸予・滝山信行

無水塩化セリウム(III)に有機リチウム化合物を反応させ、有機セリウム反応剤を調製した。この反応剤は Grignard 反応剤や有機リチウム反応剤とくらべて塩基性が低く、2-テトラロンや 1,3-ジフェニル-2-プロパノンのようなエノール化しやすいケトンとも円滑に反応し、対応する求核付加物を高収率で与えた。またリチウムエノラートに無水塩化セリウムを反応させて得られるセリウムエノラートは、立体的にかさ高いアルデヒドやケトンとも反応し、アルドールを良好な収率で与えた。

1 緒言

周期表の第ⅢA族, 第6周期に属する希土類元素は, 典型元素や *d*-ブロックの遷移元素にはみられない独特の化学的性質を有している¹⁾。近年, これらの元素の特性を生かした新しい有機合成反応の開発研究が行なわれている²⁾³⁾。たとえば Kagan らはサマリウム(II)を用いる Barbier 型反応を⁴⁾, また Luche らは塩化セリウム(III)-テトラヒドロホウ酸ナトリウム系反応剤による α, β -不飽和ケトンの選択的 1,2-還元を見いだしている⁵⁾。

著者らは有機ランタノイド σ -錯体を反応剤として用いる新しい炭素-炭素結合生成反応を開発しようとした。従来, 有機ランタノイド σ -錯体の生成法として酸化的付加による方法と金属交換法が知られている。前者は Evans らによって見いだされたものであり, 反応性の高いイッテルビウムやユウロピウム金属とヨードベンゼンなどと反応させて σ -錯体を調製する方法である⁶⁾。このようにして得られる2価金属の錯体は興味深い反応性を示すが⁷⁾, イッテルビウムやユウロピウムが高価であるために合成試薬としては利用され難い。一方後者の金属交換法は, ルテチウムやエルビウムのような重希土類のハロゲン化合物に *t*-ブチルリチウムのようなかさ高いリチウム化合物あるいはリチウムアセチリドなどを反応させて σ -錯体を合成するものである⁸⁾。これらの3

価金属の錯体は Atwood や Evans らによって構造化学の観点から研究されている⁹⁾¹⁰⁾。しかし, それらの有機合成への利用に関する研究はほとんど行なわれていない。

著者らは金属交換反応を -78°C で行なえば, セリウムやランタンのような存在量が多くかつ安価に入手しうる軽希土類の σ -錯体も生成させることが可能ではないかと考えた。実際, ヨウ化セリウム(III)に1当量のアルキルリチウムを反応させると有機セリウム(III)反応剤が生成することを見いだした¹¹⁾。しかし, 無水ヨウ化セリウム(III)の調製にさいして発火性のセリウム金属を用いなければならない点で, 通常有機化学実験室で簡便に行なえる方法とはいえない。そこで市販されている塩化セリウム(III)から簡便に有機セリウム(III)反応剤を生成させる方法を検討し, さらに得られた反応剤とカルボニル化合物との反応について調べた。とくに Grignard 反応剤や有機リチウム反応剤を用いた場合には, アルキル化よりもエノラートへの変換が優先して起こってしまうようなケトンに対する求核反応を試みた。

2 結果と考察

2.1 ブチルセリウム反応剤の生成と 1,3-ジフェニル-2-プロパノンとの反応

市販の塩化セリウム(III)-七水和物 ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) を減圧下加熱乾燥し無水塩化セリウム(III)を得た。つぎにこの無水塩のテトラヒドロフラン (THF) 懸濁液に -78°C で1当量の *n*-BuLi を加えて, ブチルセリウム反応剤を黄色懸濁液として得た。このようにして調製したセリウム反応剤の反応性を検討すべく, エノール化しやすいケトンである 1,3-ジフェニル-2-プロパノンに対する求核付加を試みた。反応は -78°C ですみやかに進行し, 1-フェニル-2-ベンジル-2-ヘキサノールが 96% の収率で単離された。これに対して同条件下 *n*-BuLi のみを反応させた場合には,

千葉大学理学部化学科, 260 千葉市弥生町

- 1) "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", K. A. Gschneider, L. Eyring Eds., North Holland Publishing Co., Amsterdam (1982).
- 2) N. R. Natale, *Org. Prep. Proced., Int.*, **15**, 389(1983).
- 3) 今本恒雄, 俵山吉智, 楠本哲生, 横山正孝, 有機化学, **42**, 143(1984).
- 4) P. Girard, J. L. Namy, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2693(1980).
- 5) A. L. Gemal, J.-L. Luche, *ibid.*, **103**, 5454(1981).
- 6) D. F. Evans, G. V. Fazakerley, R. F. Phillips, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 1931.
- 7) K. Yokoo, Y. Yamanaka, T. Fukagawa, H. Taniguchi, Y. Fujiwara, *Chem. Lett.*, **1983**, 1301.
- 8) T. J. Marks, R. D. Ernst, "Comprehensive Organometallic Chemistry", Pergamon Press, Oxford, England Vol. 3, p. 173(1982).

- 9) W. J. Evans, J. H. Meadows, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2008 (1982).
- 10) W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Organometallics*, **2**, 709(1983).
- 11) T. Imamoto, T. Kusumoto, M. Yokoyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 1042.

Table 1 Reaction of butylcerium reagents with 1,3-diphenyl-2-propanone^{a)}

CeCl ₃ (mmol)	<i>n</i> -C ₄ H ₉ Li (mmol)	CeCl ₃ : C ₄ H ₉ Li	(C ₆ H ₅ CH ₂)CO (mmol)	Yield of (C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ C(OH)· C ₄ H ₉ - <i>n</i> (%) ^{b) c)}
1.3	1.3	1 : 1	1	98, 96 ^{d)}
0.65	1.3	1 : 2	1	98
0.43	1.3	1 : 3	1	79 (21)
0.33	1.3	1 : 4	1	73 (27)
0.13	1.3	1 : 10	1	47 (53)
—	1.3	—	1	33 ^{d)} (61) ^{d)}

a) All reactions were carried out at -78°C for 3 h.

b) Determined by ¹H-NMR unless otherwise stated.

c) The figures in parentheses indicate the yield of recovered ketone.

d) Isolated yield.

求核付加物が 33% の収率で生成し、原料のケトンが 61% の収率で回収された。また Grignard 反応剤 (*n*-BuMgBr) を用いた場合には、付加物が 20% の収率で生成したのみであった。これらの結果は、セリウム反応剤がアルキルリチウムや Grignard 反応剤とくらべて塩基性が低く¹²⁾、かつカルボニル基への強い求核能を有していることを示している。この独特の反応性は、セリウム(III)の極端に“ハード”な性質と酸素原子に対する強い配位能力に帰因される。すなわち、セリウム原子と炭素との結合はかなりイオン性を帯びており、セリウム反応剤はカルボアニオンとしての反応性が高い。一方、セリウム(III)はカルボニル酸素に強く配位することによりカルボニル基を活性化している。その結果、求核付加がすみやかに進行するものと考えられる。

つぎに塩化セリウム(III)と *n*-BuLi とのモル比を変えて反応剤を調製し同条件下で反応させた。表 1 に示すように、モル比 1 : 2 で生成させた反応剤もほとんど定量的に付加物を与えた。しかし、塩化セリウム(III)に対して *n*-BuLi のモル比をさらに増加した場合 (1 : 3 および 1 : 4) には、付加物の収率が減少し、原料のケトンがかなりの収率で回収された。また塩化セリウム(III)を触媒量 (10 モル%) 用いた場合には、付加物が 47% の収率で生成した。

このようにモル比を変えた場合には、式 (3), (4), (5) に示すようにジブチルセリウムクロリド、トリブチルセリウム、およびアト錯体であるテトラブチルセリウム(III)酸リチウム¹³⁾が生成

12) 無水塩化セリウム(III)は弱い Lewis 酸であり、*n*-BuLi との反応によって生成するセリウム試剤の塩基性はかなり低いと考えられる。

13) 希土類元素に属するルテチウムのアト錯体は単離され、その X 線構造解析が行なわれている。S. A. Cotton, F. A. Hart, M. B. Hursthouse, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1972, 1225.

するものと推定される。セリウム反応剤の塩基性はアルキル基の増加とともに強くなり、それにしたがって 1,3-ジフェニル-2-プロパノンとの反応においてエノール化の割合が増加したと説明できる。

2.2 有機セリウム反応剤の生成とエノール化しやすいケトンとの反応

つぎに sp および sp² カルボアニオン、あるいはヘテロ原子で安定化されたカルボアニオンから有機セリウム(III)反応剤を調製し、エノール化しやすいケトンとの反応を試みた。

表 2 に示すようにアルキルセリウム反応剤は円滑に反応し対応するアルキルアルコールを高収率で与えた。これらの結果は、リチウム反応剤を用いた場合と好対照をなしている。とくに注目すべき点は、2-テトラロンへのエチニル基の導入である。2-テトラロンはいちじるしくエノール化されやすく、Grignard 反応剤によるエチニル基の導入が困難とされていたが、本法により高収率で目的物を合成することができた。また 2-テトラロンへのアセチル基の導入も、(1-エトキシビニル)セリウム反応剤を反応させ、つづいて希塩酸で加水分解することにより、合成的に満足な収率で行なうことができた。

(フェニルチオメチル)リチウムは 1,3-ジフェニル-2-プロパノンと反応し 43% の収率で付加物を与えるが¹⁴⁾、セリウム反応剤に変換することによりその収率を 71% に高めることができた。

しかしスルホキシミンの場合には、塩化セリウム(III)の添加により逆に反応性が低下しケトンとはまったく反応しなかった。これはセリウム(III)がスルホキシミンの酸素原子に配位することによりカルボアニオンが安定化し、その求核性が減少したためと考えられる。

つぎにシクロペンタノン環や β, γ-エノンのようなエノール化しやすい部位を有するステロイドとセリウム反応剤を反応させた。デヒドロイソandroステロンはメチルセリウム反応剤と -78°C で反応し、単一の立体異性体である 17-α-メチル-5-アンドロステン-3, 17-ジオールを 97% の収率で与えた。同様の反応は CH₃MgI を用いて試みられているが収率は 65% であり¹⁵⁾、セリウム反応剤がすぐれていることがわかる。また 5-コレステレン-3-オンもセリウム反応とすみやかに反応し、エチニルアルコ

14) J. R. Shanklin, C. R. Johnson, J. Ollinger, R. M. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3429(1973).

15) K. Miescher, W. Klarer, *Helv. Chim. Acta*, **22**, 962 (1935).

Table 2 Comparison of the reactivity of organocerium and organolithium reagents with easily enolizable ketones

Ketone	Reagent	Conditions	Product	Yield ^{a)} (%)
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ CO	HC≡CCeCl ₂	-78°C, 3 h	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ C(OH)C≡CH	95
"	HC≡CLi	-78°C, 3 h	"	60
	HC≡CCeCl ₂	-78°C, 3 h		89
"	HC≡CLi	-78°C, 3 h	"	10
"	C ₆ H ₅ C≡CCeCl ₂	-78°C, 3 h		95
"	CH=C(OC ₂ H ₅)CeCl ₂	-78°C, 3 h		70 ^{b)}
	C ₆ H ₅ C≡CCeCl ₂	-78°C, 3 h		89
"	C ₆ H ₅ C≡CLi	-78°C, 3 h	"	30
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ CO	C ₆ H ₅ SCH ₂ CeCl ₂	-78°C, 1 h	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ C(OH)CH ₂ SC ₆ H ₅	71
"	C ₆ H ₅ SCH ₂ Li	-78°C, 1 h	"	43
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ CO		-78°C, 2 h	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ C(OH)CH ₂	0
"		-78°C, 2 h	"	55
C ₆ H ₅ COCH ₃		25°C, 15 h	— ^{c)}	

a) Isolated yield.

b) After hydrolysis with 2 mol·dm⁻³ HCl.

c) No reaction proceeded.

ール誘導体を単一生成物として与えた。

2.3 セリウムエノラートを用いるアルドール反応

リチウムエノラートとカルボニル化合物との反応は、アルドール反応の代表的なものの一つであるが、基質の立体的影響をうけやすく適用に限界がある¹⁶⁾。すなわち通常のアルデヒドとの反応は円滑に進行するが、立体的にかさ高いアルデヒドやケトンとの反応では生成物の収率がいちじるしく低下する場合が多い。著者らはリチウムエノラートの代わりにセリウムエノラートを用いれば、アルドール反応の適用範囲が広がるのではないかと考えた。

- 16) アルドール反応に関する代表的な総説: C. H. Heathcock, "Comprehensive Carbanion Chemistry", Elsevier, Amsterdam Vol. II. (1981) p. 177; T. Mukaiyama, "Organic Reactions", Vol. 28 p. 208. (1982)

まずケトンとリチウムジイソプロピルアミド (LDA) あるいはリチウムビス(トリメチルシリル)アミド (LBTMSA) とから生成させたリチウムエノラートに、-78°C で無水塩化セリウム(Ⅲ)を加え、セリウムエノラートを調製した。つぎに種々のカルボニル化合物を -78°C で加え、生成物であるアルドールを単離した。また同様の反応をリチウムエノラートのみを用いて行ない、結果を比較した。

表 3 に示すようにセリウムエノラートを用いることにより、従来困難であったケトン-ケトン間の交差アルドール反応の収率がいちじるしく向上した。また 2', 4', 6'-トリメチルプロピオフェノンとメシチルアルデヒドとの反応も 91% の収率で進行した。一方反応の立体選択性は、リチウムエノラートの場合とほぼ同様であった。これは、リチウムエノラートと塩化セリウム(Ⅲ)との金

Table 3 Aldol reaction via cerium enolates or lithium enolates

Enolized ketone	Acceptor carbonyl compound	Reagent	Reaction time (h)	Yield of aldol (%) ^{a)}	Ratio <i>threo</i> : <i>erythro</i>
PhCOCH ₂ CH ₃		LDA-CeCl ₃	3	79	
"	"	LDA	3	28	
"		LDA-CeCl ₃	3	45	
"	"	LDA	3	5	
"	CH ₃ COCH ₂ CH ₃	LDA-CeCl ₃	3	62	(40 : 60) ^{b)}
"	"	LDA	3	11	(37 : 63) ^{b)}
"		LDA-CeCl ₃	2	93	(20 : 80) ^{b)}
"	"	LDA	2	63	(20 : 80) ^{b)}
		LDA-CeCl ₃	3	56	
"	"	LDA	3	trace	
"		LDA-CeCl ₃	3	12	
"	"	LDA	3	trace	
"	PhCHO	LDA-CeCl ₃	1.5	94	91 : 9
"	"	LDA	1.5	60	91 : 9
"	"	LBTMSA-CeCl ₃	1.5	89	(92 : 8) ^{c)}
"	"	LBTMSA	1.5	60	13 : 87
"		LDA-CeCl ₃	3	91	12 : 88
"	"	LDA	3	26	(12 : 88) ^{c)}
"	"	LDA	3		(93 : 7) ^{b)}
"	"	LDA	3		(88 : 12) ^{b)}

a) Isolated yield.

b) The product was isolated as a mixture of *threo*- and *erythro*-isomers. The isomer ratio was determined by ¹H-NMR, but isomers (*threo/erythro*) could not be assigned.c) C. H. Heathcock, C. T. Buse, W. A. Kleschick, M. C. Pirrung, J. E. Sohn, J. Lampe, *J. Org. Chem.*, 45, 1066(1980).

属交換がエノラートの立体保持で起こり、生成したセリウムエノラートがカルボニル化合物と六員環いす形遷移状態を経て反応したためであると考えられる。

つぎにセリウムエノラートを用いて、不安定ではあるが合成的に有用な中間体である α -ブromo- β -ヒドロキシケトンの合成を試みた。式(9)に示されるようにセリウムエノラートを用いるこ

R = Ph, R' = H	74 %	21 %
(none CeCl ₃)	36	55)
R, R' = -(CH ₂) ₅ -	75	8
(none CeCl ₃)	trace	trace)

とにより、目的物が良好な収率で得られることがわかった。

これらの結果は、つぎのように説明できる。すなわちセリウム(III)はリチウムにくらべて酸素原子に対する親和力が大きく、安定な六員環キレート中間体が形成される。その結果逆アルドール反応やエノール交換などの副反応が抑えられ、アルドールの収率が向上したと考えられる。

3 実 験

3.1 無水塩化セリウム(III)の調製

結晶塩化セリウム(III)七水和物 (CeCl₃·7 H₂O) (480 mg, 1.3 mmol) を乳鉢ですばやくすりつぶし 30 ml の二口フラスコに入れ、減圧下 (0.1 Torr) 室温で 30 分間かきまぜることにより大部分の結晶水を除去した。つぎに減圧下フラスコを油浴に浸し 30 分かけて温度を 120~140°C にした。さらに同温度に 2 時間たもったのち、フラスコ内をアルゴンで置換し室温まで冷却した。

3.2 セリウム反応剤の調製とケトンとの反応

上記の無水塩化セリウム(III)に 5 ml の乾燥 THF をかきまぜつつ加えた¹⁷⁾。白色懸濁液を室温で 2 時間かきまぜたのち、-78°C に冷却し 1.3 当量のリチウム反応剤を加え、30 分間かきまぜた。つぎにケトン (1.0 mmol) を加え、同温度で 3 時間反応させた。反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液で処理し、セライトを過したのち、酢酸エチルで抽出した。抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥し減圧下濃縮した。残留物をシリカゲル薄層クロマ

17) 最初塩化セリウム(III)が THF に溶解し、数分後結晶が析出することがある。

トグロフイーで分離した。

得られた新化合物のスペクトルデータと元素分析値を以下に示す。

2-ベンジル-1-フェニル-3-ブチン-2-オール: mp 55~56°C (ヘキサソ-イソプロピルアルコールから再結晶した)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 2.10 (1 H, s), 2.48 (1 H, s), 3.06 (4 H, s), 7.35 (10 H, s)

IR (KBr) (cm^{-1}): 3290, 3250

分析値 C 86.56%, H 6.84%

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$ としての

計算値 C 86.41%, H 6.82%

2-エチニル-1,2,3,4-テトラヒドロ-2-ナフトール: mp 72.5~73.0°C (ペンタン-エタノール (40:1) から再結晶した)。

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ (ppm): 1.90~2.25 (2 H, m), 2.36 (1 H, s), 2.75~3.30 (4 H, m), 3.40 (1 H, br. s), 7.07 (4 H, br. s)

IR (KBr) (cm^{-1}): 3270, 2120

分析値 C 83.74%, H 7.08%

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$ としての

計算値 C 83.69%, H 7.02%

2-フェニルエチニル-1,2,3,4-テトラヒドロ-2-ナフトール: mp 67~68°C (ペンタンから再結晶した)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 1.9~2.3 (2 H, m), 2.7~3.4 (4 H, m), 4.12 (1 H, s), 6.7~7.5 (9 H, m)

IR (KBr) (cm^{-1}): 3250

分析値 C 86.96%, H 6.51%

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}$ としての

計算値 C 87.06%, H 6.49%

2-アセチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-2-ナフトール:

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ (ppm): 1.6~2.0 (2 H, m), 2.15 (3 H, s), 2.3~3.5 (4 H, m), 6.80~7.05 (4 H, m)

IR (KBr) (cm^{-1}): 3440, 1710

分析値 C 75.84%, H 7.45%

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ としての

計算値 C 75.76%, H 7.42%

1-フェニルエチニル-3-シクロペンテン-1-オール: mp 43~44°C。

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ (ppm): 2.86 (4 H, br. s), 4.03 (1 H, br. s), 5.64 (2 H, br. s), 7.05~7.55 (5 H, m)

IR (KBr) (cm^{-1}): 3310, 2220

分析値 C 84.47%, H 6.48%

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$ としての

計算値 C 84.75%, H 6.56%

1,3-ジフェニル-2-フェニルチオメチル-2-プロパノール: mp 109~110°C (ヘキサンから再結晶した)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 2.10 (1 H, s), 2.96 (2 H, s), 2.98 (2 H, s), 7.25 (5 H, br. s), 7.31 (10 H, br. s)

IR (KBr) (cm^{-1}): 3490

分析値 C 79.29%, H 6.72%

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{OS}$ としての

計算値 C 79.00%, H 6.63%

S-(2-benzyl-2-hydroxy-3-phenylpropyl)-N-methyl-S-phenylsulfoximine: mp 131~132°C (ヘキサン-ヘキサンから再結晶

した)。

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ (ppm): 2.50 (2 H, ABq, $J=13$ Hz), 2.56 (3 H, s), 2.98 (2 H, br. s), 3.42 (2 H, br. s), 6.73 (1 H, br. s), 7.0~7.8 (15 H, m)

IR (KBr) (cm^{-1}): 3070

分析値 C 73.09%, H 6.67%

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}$ としての

計算値 C 72.79%, H 6.64%

3-フェニルエチニル-5-コレステレン-3-オール: mp 154~155°C。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 0.6~2.7 (44 H, m), 5.40~5.50 (1 H, m), 7.20~7.50 (5 H, m)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 11.9, 18.7, 19.3, 21.1, 22.6, 22.8, 23.8, 24.3, 28.0, 28.2, 31.9, 32.0, 35.8, 36.2, 36.3, 36.4, 37.1, 39.5, 39.7, 42.3, 47.0, 50.3, 56.2, 56.7, 71.0, 85.3, 91.8, 122.95, 123.04, 128.1, 128.2, 131.6, 139.5

IR (KBr) (cm^{-1}): 3260

分析値 C 86.39%, H 10.34%

$\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{O}$ としての

計算値 C 86.36%, H 10.35%

3.3 セリウムエノラートを用いるアルドール反応

ジイソプロピルアミン (1.2 mmol) またはヘキサメチルジシラザン (1.2 mmol) の THF (2 ml) 溶液に *n*-BuLi (1.2 mmol) を -73°C で加え 10 分間かきまぜた。つぎにケトン (1.2 mmol) の THF (1 ml) 溶液を加え、同温度で 1 時間かきまぜてリチウムエノラートを生成させた。一方、無水塩化セリウム(III) (1.4 mmol) を THF (3 ml) に懸濁し、スボイドを用いてすばやくリチウムエノラートの溶液に移した。30 分間かきまぜたのち、カルボニル化合物 (1.0 mmol) を加え 0.5~3 時間反応させた。反応混合物を飽和塩化アンモニウム溶液で処理し、セラライトろ過した。つぎに生成物を酢酸エチルで抽出し、残留物をシリカゲル薄層クロマトグラフィーで精製した。さらに *threo/erythro* の立体異性体の分離を試みたが、薄層クロマトグラフでは完全に分離することができず混合物として単離した。

つぎに *threo/erythro* 体を 100 MHz または 270 MHz $^1\text{H-NMR}$ によって同定しようと試みた。しかし、カルボニル基の隣りのプロトンとヒドロキシル基のつけ根のプロトンとの結合定数がたがいに類似しているために、異性体比は決定できなかったが、各異性体の同定を行なうことができなかった。

合成した新化合物のスペクトルデータを以下に示す。

2,3-ジメチル-1-フェニル-3-ヒドロキシ-1-ペンタノン:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 主異性体 0.94 (3 H, t, $J=6.9$ Hz), 1.19 (3 H, s), 1.25 (30 H, d, $J=7.3$ Hz), 1.45~1.78 (2 H, m), 3.57 (1 H, q, $J=6.9$ Hz), 3.87 (1 H, s), 7.44~7.61 (3 H, m), 7.94~7.97 (2 H, m); 従異性体 0.87 (3 H, t, $J=7.6$ Hz), 1.20 (3 H, s), 1.28 (3 H, d, $J=6.9$ Hz), 1.45~1.78 (2 H, m), 3.57 (1 H, q, $J=6.9$ Hz), 3.70 (1 H, s), 7.44~7.61 (3 H, m), 7.94~7.97 (2 H, m)

IR (neat) (cm^{-1}): 3450, 1665

3-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-3-(2,4,6-トリメチルフェニル)-1-プロパノン:

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ (ppm): 主異性体 0.83 (3 H, d, $J=8$ Hz), 2.22 (3 H, s), 2.44 (6 H, s), 2.83 (6 H, s), 3.94~4.30 (1 H,

m), 5.46 (1 H, d, $J=10$ Hz), 6.71 (2 H, s), 7.34~7.54 (3 H, m), 7.86~8.02 (2 H, m): 従異性体 1.30 (3 H, d, $J=7$ Hz), 2.35 (6 H, s), 2.83 (1 H, s), 3.94~4.30 (1 H, m), 5.10 (1 H, d, $J=9$ Hz), 6.31 (2 H, s), 7.07~7.30 (3 H, m), 7.43~7.68 (2 H, m)

IR (neat) (cm^{-1}): 3450, 1675

2-(1-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-(2,4,6-トリメチルフェニル)-1-プロパノン:

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ (ppm): 1.10 (3 H, d, $J=7.5$ Hz), 2.15~2.75 (10 H, m), 2.25 (9 H, s), 2.86 (1 H, q, $J=7.5$ Hz), 3.33 (1 H, s), 6.78 (2 H, s)

IR (neat) (cm^{-1}): 3480, 1675

2-(1-ヒドロキシシクロペンチル)-1-(2,4,6-トリメチルフェニル)-1-プロパノン:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 1.22 (3 H, d, $J=7$ Hz), 1.15~2.25 (8 H, m), 2.25 (6 H, s), 2.27 (3 H, s), 2.98 (1 H, q, $J=7$ Hz), 3.40 (1 H, s), 6.84 (2 H, s)

IR (neat) (cm^{-1}): 3490, 1680

1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)-3-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパノン:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): トレオ体 0.78 (3 H, d, $J=$

7 Hz), 2.10~2.64 (18 H, m), 2.70 (1 H, s), 3.56~3.92 (1 H, m), 5.67 (1 H, d, $J=10$ Hz), 6.80 (2 H, s), 6.83 (2 H, s): エリトロ体 1.27 (d, $J=7$ Hz), 5.25 (d, $J=8$ Hz)

IR (KBr) (cm^{-1}): 3470, 1680

2-ブロモ-1-ヒドロキシ-1,3-ジフェニル-1-プロパノン:

270 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 3.40~3.90 (1 H, br), 5.20~5.39 (2 H, m), 7.23~7.62 (8 H, m), 7.83~8.10 (2 H, m)

IR (KBr) (cm^{-1}): 3470, 1680

(M^++1) m/e : 305.0154

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{BrO}_2$ としての

計算値 305.0177

2-ブロモ-2-(1-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-フェニル-1-エタノン:

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ (ppm): 0.80~2.30 (10 H, m), 5.08 (1 H, s), 7.15~7.65 (3 H, m), 7.80~7.15 (2 H, m)

IR (neat) (cm^{-1}): 3475, 1670

(M^++1) m/e : 297.0523

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BrO}_2$ としての

計算値 297.0490

Special Articles on

Chemistry of Organometallic Compounds and Applications

The Reaction of Organocerium Reagents with Easily Enolizable Ketones

Tsuneo IMAMOTO*, Tetsuo KUSUMOTO, Yasushi SUGIURA,
Nobuyo SUZUKI and Nobuyuki TAKIYAMA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiba University;
Yayoi-cho, Chiba-shi 260 Japan

Organocerium(III) reagents were conveniently generated by the reaction of organolithium compounds with anhydrous cerium(III) chloride. The reagents are less basic than organolithiums and Grignard reagents, and they react readily at -78°C with easily enolizable ketones such as 2-tetralone to afford addition products in high yields. Cerium(III) enolates were also generated from lithium enolates and cerium(III) chloride. The cerium(III) enolates undergo aldol addition with ketones or sterically crowded aldehyde to give the corresponding β -hydroxy ketones in good to high yields.