(昭和36年2月3日受理)

ビニルアセタールの研究 (第4報)

ビニルアセタールの二、三の反応

服部三郎*・皆川竜也*・湯沢淳雄*

Studies on Vinyl Acetals. IV

Some reactions of vinyl acetals.

Saburo HATTORI Tatsuya MINAGAWA Atsuo YUZAWA

The behaviors of the oxo-reaction of vinyl acetal, the dealcoholization and the reaction with ammonia have been investigated. (1) In the oxo-reaction, the aldehyde group was introduced at the terminal of the chain to give a product having a skeleton of glutaraldehyde but the product was not in a pure form as it was accompanied with cyclization and disproportionation. Acetalization treatment for simplification of this procedure gave glutaraldehyde bis-acetal as a main product or the cyclization gave 2,6-dialkoxytetrahydropyran as a main product. (2) The vapor phase dealcoholization reaction from use of BaO-SiO₂ catalyst caused the liberation of one molecule of alcohol and gave 1-alkoxybutadiene with high yield. (3) The reaction with ammonia in the presence of aqueous ammonia ammonium acetate catalyst or anhydrous ammonia Nieuwland catalyst (Cu₂Cl₂-NH₄Cl) gave 2-methyl-5-ethylpyridine.

前報**までにビニルアセタールの二重結合に対する諸反応を報告したが、本報ではオキシ反応に関する知見、脱アルコール反応による 1-alkoxybutadiene の合成およびアンモニアとの反応による 2-methyl-5-ethylpyridine の合成について報告する。

I. ビニルアセタールのオキシ反応¹⁾

二重結合に対する重要な反応の一つにオキシ反応があるが、ビニルアセタールに対してこれを試みた結果、グルタルアルデヒドを骨格とする各種化合物を得、アルデヒド基はビニルアセタールの4位に導入されることを確かめた。すなわちビニルアセタールのベンゼンまたはシクロヘキサン溶液にコバルトオクタカルボニル(Co₂(CO)₈)触媒を加え、水性ガス(CO/H₂=1)を圧入してオキシ反応を行なわせると、反応は約 120°C で進行し、理

論値の 90% 以上のガス吸収が認められる。触媒を分解して後、生成物を蒸留すると留出物の沸点は広範囲にわたり各種物質の混合物であるが、精留によって各留分に分け、それぞれの構造を検討した結果、これらの留分はすべてグルタルアルデヒドを骨格とする誘導体であることを認めた。

この反応の第一次生成物と考えられる glutaraldehyde monoacetal (3) は強酸性の HCo(CO)₄ の作用によって、各種の反応を起すものと考えられる。すなわち環化反応によって 2,6-dialkoxytetrahydropyran (2) を、不斉化反応によって glutaraldehyde bis-acetal (4) および glutaraldehyde (5) を生成する。なお butyraldehyde acetal (6) はオキシ触媒の副反応による水添反応生成物である。

ビニルアセタールのオキシ反応生成物が各種生成物の混合物となる傾向は反応条件の検討の結果、避けにくいものであることを認め、後述の生成物単純化を試みた

* 三菱化成工業株式会社研究所 (川崎市久本鴨居町)

** 脚註 有化 19 461, 518 (1961)

が、本反応の目的物とした (3) を高収率で取得することは困難であると考えられる。

生成物の構造は (2)~(5) の元素分析値が理論値に一致すること、およびそれらの 2,4-dinitrophenylhydrazone がグルタルアルデヒドのそれに一致すること、また (2) は R. I. Longley ら²⁾ の方法によってビニルエーテルとアクロレインより合成した 2-alkoxy-3,4-dihydropyran にアルコールを付加せしめて得た標準試料と赤外線吸収スペクトルによって同定しその構造を決定した。なおオキシ反応の異性体である methylsuccinaldehyde を骨格とする生成物についても検索したが確認に至らず、ビニルアセタールのオキシ反応ではアルデヒド基は支配的に 4 位に導入されるものであることを認めた。

以上のごとくオキシ反応生成物は複雑であるので、その単純化を計る目的で次の検討を行なった。

1. Glutaraldehyde bis-acetal (4) オキシ反応の生成物に過剰のアルコールおよびオルトギ酸エステルを加え、塩酸を触媒として、アセタール化を行なうと主生成物は (4) に単純化され、その収率は 70% に達する。なおオキシ反応の溶剤としてメタノールを使用し、反応中にアセタール化を行なわしめて bis-acetal に単一化する試みはビニルアセタールに対するメタノールの付加 (1,1,3-trialkoxybutane の生成) が起り、オキシ反応の進行は阻害される。また反応系にオルトギ酸エステルを共存せしめた場合は、オルトギ酸エステルに対するオキシ反応 (メチルエステルの場合は acetaldehyde dimethylacetal, エチルエステルの場合は propionaldehyde diethylacetal が生成する) が優先して起るため、所期の目的を達しなかった。

2. 2,6-Dialkoxytetrahydropyran (2) ビニルアセタールのオキシ反応液に少量の塩酸を添加し、加熱還流せしめて環化を行なわしめると (2) の収率はおよそ 50~60% に達するが (4) をも副生することが分

った。

3. 5-Hydroxyvaleraldehyde acetal (7) シクロヘキサンを溶剤としてオキシ反応を行ない、触媒を水素加圧下に加熱分解し、次いでラネーコバルト触媒を用いてアルデヒド基の還元を行ない (7) および (2) を主生成物として得た。(7) の収率はオキシ反応率に対し約 40% であった。本物質の 2,4-dinitrophenylhydrazone は mp 113~4°C を示し、2-methoxytetrahydropyran より製した標準品と混融して融点降下を認めなかった。(7) の収率を増すためには反応および後処理中に環化その他の反応を抑制することが必要であるが、この目的で反応系にアルカリ性物質を添加することを試みた。しかし $\text{HCo}(\text{CO})_3$ と当量の酢酸ソーダまたはカセイカリを加えた場合は反応は全く進行せず、ピリジンを加えた場合は反応速度の低下をみるのみで、反応結果は添加しない場合と同様でアルカリ性物質の添加は無効であることが分った。

4. Glutaraldehyde (5) ビニルアセタールのオキシ反応生成物は加水分解によって (5) を与えるはずであるが、粗反応混合物を精製操作を施さなく加水分解し、蒸留に付すと大部分は重合し、収率よく (5) を取得することはできなかった。しかし精製した glutaraldehyde bis-acetal からは約 80% の収率で (5) が得られる。

以上を要するにビニルアセタールのオキシ反応においては、アルデヒド基は 4 位に導入され、グルタルアルデヒドを骨格とする生成物を与えるが、それらはアルコキシ基の関与する各種の型の化合物である。そしてこれらを単一化する試みは glutaraldehyde bis-acetal の場合を除いて、相当の困難性があることを認めた。

II. ビニルアセタールの脱アルコール反応³⁾

ビニルアセタールはその構造よりして 1 分子のアルコールを放って共役二重結合を生成する反応をうけ易いと推測されるが、実際に脱アルコールによる 1-alkoxybutadiene の生成は容易で、高収率を与えることが分った。脱アルコール法による 1-alkoxybutadiene の合成法としては W. Flaig⁴⁾ のクロトンアルデヒドアセタールを原料とする方法、および G. Meier⁵⁾ の 1,1,3-trialkoxybutane を原料とする方法があるがビニルアセタールを用いる方法は、原料取得が容易で反応収率の高い点から見て優れたものと言える。

本反応は気相で減圧下に行なうのが便である。触媒としてはこの種の脱アルコール反応に優れた性能をもつ BaO-SiO₂ 触媒⁷⁾を用いたが、その他の触媒たとえば粒状活性炭を用いてもかなり良い結果が得られる。BaO-SiO₂ 触媒を使用した場合、反応条件としては触媒層温度約 250°C, L. S. V. 0.2~0.3 程度, 減圧度約 100 mmHg を用いたが、この条件で Conversion は 95% 以上に達し, Selectivity は 90% 以上である。触媒の汚染はほとんど認められず長時間の連続使用が可能と推定される。

III. ビニルアセタールとアンモニアの反応

ビニルアセタールは加水分解するとクロトンアルデヒドを与えることにより、加水分解を伴う条件下でのアンモニアとの反応は、クロトンアルデヒドとアンモニアの反応と同一視されるが、酢酸アンモン触媒存在下にアンモニア水とビニルアセタールをオートクレーブ中、約 200°C に加熱すると 2-methyl-5-ethylpyridine (9) が得られることを認めた。また無水状態で Nieuwland 触媒 (Cu₂Cl₂-NH₄Cl-ケイソウ土) 存在下にビニルアセタールと無水アンモニアをオートクレーブ中加熱すると、約 220°C で反応しこの場合も 2-methyl-5-ethylpyridine を与えるが、アンモニア水を用いる場合に比較して反応ははるかに困難で収率も低かった。無水状態での反応はビニルエーテルとアンモニアとの反応⁶⁾の例よりピリジン核の生成が予想されるところであるが、ビニルアセタールを使用する場合は反応性に乏しいことが観察された。

実験の部

ビニルアセタールのオキシ反応 1,1-dimethoxy-3-butene 232 g (2 mol), ベンゼン 200 g および Co₂(CO)₈ のベンゼン溶液 150 cc (Co として 1.5 g 含有, 反応液の触媒濃度 Co 2 g/l) を内容 1.3 l のオートクレーブに窒素気圏下で仕込み、水性ガス (CO/H₂=1) を初圧 167 kg/cm² (26°C) に圧入する。オートクレーブを昇温し、約 100°C に達せしめると反応が始まり最高圧 212 kg/cm² を示した。125°C に 1 hr 振とう反応せしめると、ガス吸収量は理論値の 92% に達した。冷却後反応液に無水シュウ酸 15 g のメタノール溶液を加え、40~50°C に保ちつつ 1 hr かきまぜて触媒を分解し、ろ過、ろ液に重曹 20 g を加え室温で 5 hr かきまぜて後、ろ過する。ろ液よりベンゼンを軽い減圧で留去し、残査を

減圧蒸留する。留出液の沸点範囲は広く (34°C/8mmHg ~ 77°C/2 mmHg 収量 212 g, 収率 80% 対反応率) 分留もむづかしかったが、次の 4 留分に分離しえた。これらの留分はいずれも 2,4-dinitrophenylhydrazone は mp 183~5°C を示し、グルタルアルデヒドより製した 2,4-dinitrophenylhydrazone 標準試料 (mp 183~4°C) と混融し融点降下を認めなかった。

留分 (1) bp 63~4°C/17 mmHg n_D²⁰ 1.4236
d₄²⁰ 1.004

本物質は 2,6-dimethoxytetrahydropyran 標準試料と赤外線吸収スペクトルが一致し同一物であることが確認された。

元素分析値 C₇H₁₄O₃ 計算値 % C 57.49 H 9.66
実験値 % C 57.29 H 9.59

留分 (2) bp 64~5°C/12 mmHg 本物質はやや不純であったが、沸点の近似性よりグルタルアルデヒドとみなされ、赤外線吸収スペクトルもこれを支持するものであった。

留分 (3) bp 57°C/1 mmHg n_D²⁰ 1.4200 d₄²⁰ 0.9827
赤外線吸収スペクトルはアルデヒド基およびアセタール基の存在を示唆し、glutaraldehyde monodimethyl acetal であることを認めた。

元素分析値 C₇H₁₄O₃ 計算値 % C 57.49 H 9.66
実験値 % C 57.37 H 9.61

留分 (4) bp 70~2°C/1 mmHg n_D²⁰ 1.4167
d₄²⁰ 0.9675

本物質は glutaraldehyde bis-dimethyl acetal 標準試料と赤外線吸収スペクトルによって同定し、同一物であることを確認した。

元素分析値 C₉H₂₀O₄ 計算値 % C 56.20 H 10.49
実験値 % C 55.78 H 10.24

留分 (2)~(4) および中間留分を合し (120 g), これにメタノール 192 g, 乾燥塩酸 3 g を加え、室温に一夜放置した後、3 hr 加熱還流せしめ、冷後中和、メタノールを留去し残液を濃カセイカリ水溶液と振とうし、油層を炭酸カリ上で乾燥し減圧蒸留する。bp 40~5°C/5 mmHg の 2,6-dimethoxytetrahydropyran 16 g および bp 66~72°C/1 mmHg の glutaraldehyde bis-dimethyl acetal 101 g が得られた。

Glutaraldehyde bis-dimethylacetal 1,1-dimethoxy-3-butene 58 g (0.5 mol) を用いて常法に従ってオキシ反応を行ない、得られた反応液にメタノール 160 g, オルトギ酸メチルエステル 53 g, 無水シュウ酸 2 g および濃塩酸 5 滴を加えて約 1 hr 加熱還流する。ギ酸メチルおよびメタノールの一部を留去して後、炭酸

ソーダを加えて振とう、ろ過し、ろ液よりメタノールおよびベンゼンを留去し残査を減圧蒸留する。

bp 79~81°C/4 mmHg 収量 72 g 収率 75%

Glutaraldehyde bis-diethylacetal

bp 105~8°C/4 mmHg 収率 71%

2,6-Dimethoxytetrahydropyran 1,1-dimethoxy-3-butene 87 g (0.75 mol) を用いてオキシ反応を行ない、反応液に無水シュウ酸 2 g を加えて、加熱還流せしめて後ろ過、ろ液に $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 5 滴を加えて、5 hr 加熱還流する。冷後常法通り処理する。

bp 62~8°C/22 mmHg 収量 54 g 収率 50%

環化触媒としては塩酸も有効であるが、各種条件下でも収率は 60% 未満であった。

5-Hydroxyvaleraldehyde dimethylacetal

1,1-dimethoxy-3-butene 174 g (1.5 mol), シクロヘキサン 174 g および $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ のシクロヘキサン溶液 (Co 含量 1.44 g) を用い、常法通りオキシ反応を行なう (最高反応温度 115°C, 最高圧 215 kg/cm² at 103°C)。ガス吸収量が理論値の 85% に達した時、反応を中止し急冷、水性ガスをパージし H_2 で置換、110°C に 1.5 hr 加熱振とうし触媒を分解する (H_2 初圧 70 kg/cm²)。冷後ラネー Co (W-6) 約 10 g を添加し、80°C で加圧水添する。水素吸収量は理論値の 71.5% に止った。触媒ろ去後、蒸留し次の結果を得た。

n-Butyraldehyde dimethylacetal bp 111~4°C 収量 20 g

2,6-Dimethoxytetrahydropyran bp 68~74°C/23 mmHg 収量 24 g

5-Hydroxyvaleraldehyde dimethylacetal bp 83~93°C/15 mmHg 収量 87 g 収率 39%

2,4-dinitrophenylhydrazon mp 113~4°C

〔註〕以上の研究に使用した標準試料は次の方法によって合成したものをを用いた。

ビニルアセタールの脱アルコール反応

1. 反応装置 図 1 の反応装置を用いた。反応管の予熱部および触媒層部は内部に挿入した熱電対を用いて自動温度調節する。反応系の圧力は自動圧力調節器によ

って一定圧に保たれる。

図 1

- ① 計量用滴下ロート 尖端毛细管
- ② N_2 導入用毛细管
- ③ 反応管 石英製 内径 22 mm, 長さ 100 cm
- ④ 電気炉 アルミニウム肉厚パイプに予熱部、触媒層部それぞれ 500 W ニクロム線を巻く
- ⑤ 水冷コンデンサー
- ⑥ 水冷受器
- ⑦ トラップ, ドライアイス-メタノール冷却
- ⑧ ⑨ 熱電対保護管 (接合部は全て磨り合せ)

2. 触媒 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 35 g, シリカゲル 100 g の混合物に少量の水を加えて混和し、押出し成型機で成型 (径 4 mm, 長さ 5 mm), 乾燥する。これを電気炉中、 N_2 気圏で 600~50°C に 3 hr 煅焼する。本触媒の組成はおおよそ $\text{BaO} \cdot 5 \text{SiO}_2$ である。

3. 反応操作 予熱部にセライト 100 cc, 触媒層部に触媒 140 cc を充てんし、250°C に温度調節し、全系を N_2 気圏とし 100 mmHg の減圧に保つ。1,1-dimethoxy-3-butene を 40 cc/hr の速度で導入する。232 g (2 mol) の原料を送入し、230 g の反応物を捕集しえた。

4. 後処理 反応物に少量の炭酸カリを加えて、 N_2 気流中で蒸留し次の留分を得た。

bp 62~4°C 131 g 1-methoxybutadiene-MeOH 共沸混合物

bp 88~92°C 83 g 粗 1-methoxybutadiene, 残留物 16 g

共沸混合物を 2 倍量の水で 2 回洗浄, メタノールを除去し, 洗液は石油エーテルで抽出し油層と合して, これに上に得た粗 1-methoxybutadiene を加え, 100 cc の 20% カセイカリ水溶液で 2 回洗浄し, 炭酸カリで乾燥する。 N_2 気流中, 少量のヒドロキノン

て精留する。

bp 89~89.5°C 収量 140 g

また上記残留物 (16 g) を精留し, 1-methoxybutadiene 8 g および回収原料 6 g が得られた。

conversion 97.7% selectivity 90.5%

ビニルアセタールとアンモニアの反応

2-Methyl-5-ethylpyridine (1) 酢酸アンモン

触媒法 1,1-dimethoxy-3-butene 174 g (1.5 mol), 28%アンモニア水 90 g (1.5 mol) および氷酢酸 30 g (0.5 mol) を 500 cc のオートクレープに仕込み 200°C に 5hr 振とうする。冷後反応液に 25 g のカセイソーダを加えて, メタノールを留去し, 残査を塩析し油層を分液, 水層はエーテルで抽出し油層に合しカセイカリで乾燥する。エーテル留去後減圧蒸留する。

bp 67~70°C/17 mmHg 収量 49 g 収率 54%

Picrate mp 162~3°C

標準品と混融して融点降下を認めない。

(2) Nieuwland 触媒法 Nieuwland 触媒 (Cu₂

Cl₂ 15.5 g, NH₄Cl 14.3 g, 水 50 cc および精製ケイソウ土 45 g より調製) 20 g, 1,1-dimethoxy-3-butene 116 g (1 mol) および液体アンモニア 60 cc (約2.5 mol) を 500 cc のオートクレープに仕込み, 220°C に加熱振とうする。5 hr 後冷却しアンモニアをパージし触媒をロ別, ロ液を蒸留する。

bp 70~3°C/18 mmHg 収量 15 g 収率 25%

本研究に当りご指導ご鞭撻を賜った研究所長 長沢不二男博士, 研究室長 小林英二氏, およびご校閲を賜った東京大学 山田峻一教授, ならびに赤星三弥助教授に謹謝致します。

文 献

- 1) 特願 昭 32-9467
- 2) R. I. Longley, Jr., Wm. S. Emerson, J. C. Shafer, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 2012 (1952)
- 3) 日特公 昭 34-3215
- 4) W. Flaig, *Ann.* **568** 1 (1950)
- 5) G. Meier, *Ber.* **77** 108 (1944); *PB* 25, 614
- 6) *PB* 602; *PB* 85, 173

第 25 回 見 学 会

5月25日(木)午後1時~4時半。東京都立アイソトープ総合研究所。参加者24名。同研究所第二部飯塚義助氏の講演「放射線化学の現状と将来」を伺った後, スライド「私たちの原子力」を拝見し, 引つづき約1時間半にわたって同所のトレーサー実験室, コバルト 60 照射室, ベータートロン照射装置などを見学した。同所は駒沢総合グラウンドを見渡せる, 東京としては簡静な場所に位置し, 東京都の新研究分野に対して関心の強さを示している。