(昭和40年9月6日受理)

α, β -不飽和カルボニル化合物と塩化ビニルの グリニヤール反応について

須賀 恭一*・渡辺 昭次*・末松征比古

Grignard Reaction of Vinyl Chloride with α, β -Unsaturated
Carbonyl Compounds.

Kyoichi SUGA*, Shoji WATANABE* and
Masahiko SUEMATSU*

Citral, cinnamaldehyde, heliotropin, citronellal, ϕ -ionone, α -ionone, β -ionone, benzalacetone, carvone, and pulegone were treated with vinyl magnesium chloride. The products were mainly the corresponding vinyl carbinols, normal adducts of the Grignard reagent to the starting compounds.

α, β -不飽和カルボニル化合物と一般のグリニヤール試薬との反応では1,2-付加(正常付加)のほかに1,4-付加(異常付加)もみられ両者の比は共役カルボニル化合物の構造の他、種々の条件に左右されることが知られている¹⁾。

ハロゲン化ビニルのグリニヤール試薬はNormant,²⁾ Ramsden³⁾らにより開発され、種々の化合物との反応について詳しく研究されている⁴⁾。 α, β -不飽和カルボニル化合物についても臭化ビニルマグネシウムを主体としてのグリニヤール反応においては、正常付加が優先的におこることが報告されている⁵⁾。著者らはすでに β -イオン⁶⁾について塩化ビニルのグリニヤール反応について正常付加が選択的に起きて好収率でビニル- β -イオンが得られることを明らかにしたが、今回は現在までに詳しく研究されていない香料およびテルペン系の α, β -不飽和カルボニル化合物と塩化ビニルのグリニヤール反応について正常付加、異常付加のいずれがおき易いか、また生成物の化学構造を確認することを目的として本研究を

おこなった。

シトラール(1)と塩化ビニルのグリニヤール反応では $C_{12}H_{20}O$ の組成のアルコール体を得た。このものは赤外吸収スペクトルでビニル基、第2級水酸基の吸収を示し、(1)がビニル化されたことを認めたが、さらにこのものを水素添加して得られる飽和アルコール体(3)は、シトロネラル(4)と塩化ビニルの反応によって合成した5,9-ジメチル-1,8-デカジエン-3-オール(5)を水素添加して得た5,9-ジメチル-デカン-3-オール(3)*¹⁾と赤外線吸収スペクトル、ガスクロマトグラフ、その他の諸性状が一致することより同一物質であることを確かめ

* 千葉大学工学部工業化学科(千葉県千葉市弥生町)

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

た。したがってもとのアルコール体の構造は(1)に塩化ビニルが1,2-付加した5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリ

*1 構造の確認は実験の部に記載した。

エン-3-オール (2) であることを認めた。同様にしてケイ皮アルデヒド、ヘリオトロピンなどについても赤外吸収スペクトル、水素添加などの結果から 1,2-付加物が主反応生成物であることを認めた。

共役ジエンである ϕ -ヨノン (6) と塩化ビニルのグリニャール反応で得たビニルカルビノール (7) は元素分析でその組成を確かめ、赤外吸収スペクトルよりトランス型二重結合、ビニル型二重結合、第3級水酸基の存在を、紫外吸収スペクトルにより共役ジエン ($\lambda_{\max}$ 244.5 m μ) であることを知った。また水素添加すると 4 mol の水素を吸収して飽和アルコール体 (8) を与え、(8) は第3級水酸基の存在を示した。したがってもとのビニルカルビノールの構造は 3,7,11-トリメチル-1,4,6,10-ド

デカテトラエン-3-オール (7) であることを確かめた。他の α, β -不飽和ケトン、すなわち β -ヨノン、 α -ヨノン、ベンザルアセトン、カルボン、プレゴンなどについても同様にしてその構造を確かめた。合成したビニルカルビノールの収率、諸性質を表 1 にまとめて示した。

以上の実験結果から香料およびテルペン系の α, β -不飽和カルボニル化合物と塩化ビニルのグリニャール反応においても、普通の条件下では好収率で正常付加 (1,2-付加) が選択的におきることを確かめた。

表 1 α, β -不飽和カルボニル化合物と塩化ビニルのグリニャール反応

カルボニル化合物	ビニルカルビノール*	収率 (%)	沸点 (°C/Torr)	屈折率	比重	備考
シトラール		91	118~122/6	n_D^{25} 1.4823	d_4^{20} 0.8952	
ケイ皮アルデヒド		45	140~142/21	n_D^{25} 1.5910	d_4^{19} 1.0420	樹脂化し易い
ヘリオトロピン		51	135~136/3	n_D^{20} 1.5589	d_4^{20} 1.2100	樹脂化し易い
シトロネラール		88	103~104/4	n_D^{25} 1.4658	d_4^{25} 0.8565	
ϕ -ヨノン		80	94/10 ⁻⁸	n_D^{12} 1.5180	d_4^{11} 0.8966	$\lambda_{\max}$ 244.5 m μ ϵ 9,764
α -ヨノン		70	94~96/10 ⁻⁸	n_D^{20} 1.4990	d_4^{20} 0.9336	
β -ヨノン*		91	113~115/2	n_D^{20} 1.5045		$\lambda_{\max}$ 237 m μ ϵ 5,700
ベンザルアセトン		36	75~80/10 ⁻⁸	n_D^{20} 1.5640	d_4^{20} 0.9982	$\lambda_{\max}$ 249 m μ ϵ 49,354 樹脂化し易い
カルボン		75	115/7	n_D^{20} 1.5010	d_4^{20} 0.9485	
プレゴン		60	92/3	n_D^{20} 1.4940	d_4^{20} 0.9287	

*1 元素分析は計算値とよく一致した。

*2 文献 5) より転載した。

I. 実験

1. 実験に用いた試料 シトラール、ケイ皮アルデヒド、ヘリオトロピン、シトロネラール、 ϕ -ヨノン、 α -ヨノン、 β -ヨノン、カルボン、プレゴン(高砂香料工業(株)製のもの)、ベンザルアセトン(市販品をそれぞれ蒸留して使用した)。

マグネシウムは和光純薬(株)製のグリニャール用マグネシウム(純度 99.9% 以上)を、テトラヒドロフランは和光純薬(株)製のものを金属ナトリウムで乾燥し蒸留したものを用いた。

塩化ビニルモノマーは日本ゼオン(株)製のものを使用した。

2. グリニャール反応 金属マグネシウム 25 g (1 mol), テトラヒドロフラン 500 cc, ヨウ素 1 片の混合物に臭化エチル 4.0 g を滴下する。反応が開始してヨウ素の黄色が消失したら塩化ビニルを徐々に吹き込む。内温を 30°C に保ちながら約 6 hr 吹き込みを続けるとマグネシウムはほぼ完全に溶解する。ついでカルボニル化合物 1 mol のテトラヒドロフラン 60 cc 溶液を滴下し反応させる。3 hr 後内温を 40°C としたのち反応生成物を塩化アンモン水溶液で分解しエーテルで抽出する。以下常法通り処理して目的のビニルカルビノールを得る。なお臭化エチルで活性化したのちテトラヒドロフランの塩化ビニルの飽和溶液を加え、ごく少量の塩化ビニルを吹き込むと 3~4 hr でマグネシウムが完全に溶解し反応時間を短縮できることがわかった。

3. 5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエン-3-オール (2) 金属マグネシウム 11 g, シトラール 45 g から 5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエン-3-オール (2) 41 g (収率 91%) を得た。b.p. 118~122°C, n_D^{20} 1.4823, d_4^{20} 0.8952, IR: 3400 cm^{-1} , 1010 cm^{-1} (第 2 級アルコール), 920 cm^{-1} , 990 cm^{-1} (ビニル基), 臭素価 283.0 ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ (2) としての理論値 268.0)。

分析値 C, 79.86; H, 11.41%

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ (2) としての計算値 C, 80.02; H, 11.11%

他の α, β -不飽和アルデヒドについても同様の方法でビニル化した。

(2) の水素添加: (2) 5.302 g をメタノール 100 cc に溶解し Pd-C 触媒 530 mg (10%) を触媒として常圧で水素添加をおこない二重結合 3 個に相当する水素を吸収した。b.p. 80°C, n_D^{20} 1.4380, IR: 3400 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} (第 2 級アルコール)。

4. 5,9-ジメチル-1,8-デカジエン-3-オール (5)

金属マグネシウム 5 g, シトロネラール (4) 20 g から (5) 16.1 g (収率 88.2%) を得た。b.p. 103~106°C, n_D^{20} 1.4658, d_4^{20} 0.8565, 臭素価 175.3 ((5) としての理論値 175.5), IR: 3400 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} (第 2 級水酸基), 920 cm^{-1} , 990 cm^{-1} (ビニル基)。

分析値 C 78.56%, H 12.16%

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$ (5) としての計算値 C 79.49%, H 11.62%

(5) の水素添加: (5) 1.396 g を 100 cc のメタノールに溶解し Pd-C 触媒を用いて水素添加し、二重結合 2 個に相当する水素を吸収した。b.p. 80°C, n_D^{20} 1.4382, IR: 3400 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} (第 2 級水酸基)。このものはシトラール (1) から得たものと赤外吸収スペクトル、ガスクロマトグラフで一致をみた。

5. 3,7,11-トリメチル-1,4,6,10-ドデカテトラエン-3-オール (7) ϕ -ヨノン (6) 96 g, マグネシウム 12 g から (7) 88 g を得た (収率 80%)。b.p. 94°C/10⁻³ mm Hg, b.p. 84°C/10⁻⁴ mmHg, d_4^{20} 0.8966, n_D^{20} 1.5180, IR: 3360 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} (第 3 級水酸基), 990 cm^{-1} , 920 cm^{-1} (ビニル基), UV: λ_{max} 244.5 m μ ϵ 9,764。

分析値 C, 81.48; H, 11.09%

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ (7) としての計算値 C, 81.80; H, 10.98%

他の α, β -不飽和ケトンについても同様の方法でビニル化した。

(7) の水素添加: (7) 2 g をメタノール 20 cc に溶解し Pd-BaCO₃ 触媒で二重結合 4 個分に相当する水素を吸収した。b.p. 56°C/10⁻³ mmHg, 第 3 級水酸基は Denige's 反応陽性であること、また IR で 1150 cm^{-1} に吸収が認められたことからその存在を確認した。

おわりに本研究をおこなうにあたり試料を提供された高砂香料工業(株)、日本ゼオン(株)に、また実験に協力された千葉大学工学部工業化学科大越今子氏に感謝します。

文 献

- 1) P. Karrer, *Helv. Chim. Acta.* **15** 878 (1932); H.O. House, D.D. Traficante, R.A. Evans, *J. Org. Chem.*, **28** 348 (1963) etc.
- 2) H. Normant, *Advances in Organic Chemistry* **2** 1 (1960)
- 3) M.E. Ramsden, J.R. Leebrick, S.D. Rosenberg, E.H. Miller, J.J. Walburn, A.E. Balint, R. Cserr, *J. Org. Chem.* **22** 1602 (1957)
- 4) 斉藤, 立花, 大道, 有合化 **20** 150 (1962) など
- 5) 須賀, 石川, 佐藤, 日化 **84** 938 (1963)