(昭和43年1月11日受理)

2-メトキシ-1,3-ジオキソランとグリニャール試薬の反応

谷本重夫*・下条澄雄**・小田良平*

Reactions of 2-Methoxy-1,3-dioxolane with Grignard Reagents.

Shigeo TANIMOTO*, Sumio SHIMOJO** and Ryohei ODA*

The possibility that 2-alkoxy-1,3-dioxolane might be attacked by nucleophilic reagent to form 2-substituted-1,3-dioxolane prompted us to conduct this set of studies.

Thus, 2-methoxy-1,3-dioxolane was treated with Grignard reagents and heated to form the corresponding 2-alkyl- or 2-aryl-1,3-dioxolanes, as follows:

R=C₆H₅ (24% yield), *o*-CH₃C₆H₄ (39%), *m*-CH₃C₆H₄ (16%),
p-CH₃C₆H₄ (19%), *p*-ClC₆H₄ (9%), *o*-CH₃OC₆H₄ (15%),
m-CH₃OC₆H₄ (15%), *p*-CH₃OC₆H₄ (9%), *n*-C₃H₇ (10%),
n-C₄H₉ (13%), CH₂=CH- (6%)

Similarly, *p*-vinylphenylmagnesium chloride gave 2-(*p*-vinylphenyl)-1,3-dioxolane (VPD). This was bulk polymerized by 2,2'-azobisisobutyronitrile to give a polymer with intrinsic viscosity of 0.18 dl. g⁻¹ in dioxane at 30°C. Possible initial processes of the radical polymerization and the simultaneous crosslinking reactions of VPD were discussed based on the infrared spectra of the product polymers.

I. 緒 言

2-アルコキシ-1,3-ジオキソランはその化学構造から考えて、容易に求核試薬の攻撃を受けてアルコキシ基が置換されることが予想される。筆者らは、オルトギ酸メチルとエチレングリコールから2-メトキシ-1,3-ジオキソランを合成し、これとグリニャール試薬の反応をおこさない。予期した結果を得た。

R=C₆H₅, *o*-CH₃C₆H₄, *m*-CH₃C₆H₄, *p*-CH₃C₆H₄, *p*-ClC₆H₄,
o-CH₃OC₆H₄, *m*-CH₃OC₆H₄, *p*-CH₃OC₆H₄, *n*-C₃H₇, *n*-
C₄H₉, CH₂=CH-

これは2-アルキルあるいは2-アリール-1,3-ジオキソランの新しい合成法であり、得られたもののうち、とくに、最後の2-(*p*-ビニルフェニル)-1,3-ジオキソラン (VPD) は新しいスチレン誘導体であり、ラジカル開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを用いて容易にポリマーになることがわかった。しかし、重合反応がある程度以上に進むと、橋かけ反応をおこしゲル化する。このことは重合時間を短縮することにより幾分防げ

* 京都大学化学研究所 ( )

** 広栄化学工業 (株) ( )

* The Institute for Chemical Research, Kyoto University ( )

** Koei Chemical Co., Ltd. ( )

るが、得られた線状ポリマーの極限粘度は小さい。また、IR スペクトルにエステル構造を示す吸収バンドを認める。このことは 1,3-ジオキソラン環の 2-位の水素が引き抜かれやすく次式に示すような反応をおこしてカルボン酸エステルになるからであると考えられる。このことは Huyser ら¹⁾が 2-フェニル-1,3-ジオキソランの 2-位の水素が引き抜かれやすい事実について報告していることと一致している。

普通のビニル重合あるいは[2]で示される反応しかおきない時は、溶剤に可溶性の線状ポリマーが得られる場合である。VPD およびこれから得られた線状ポリマーの IR スペクトルを 図 1 および 図 2 に示す。図 2 における 1625, 990, 910 cm^{-1} の吸収バンドの消失は単純なビニル重合がおきたことを示しているが、同時に

図 1 VPD の IR スペクトル (液体)

図 2 ポリマー VPD の IR スペクトル (フィルム)

1680 cm^{-1} の吸収バンドはエステル構造が新たに生成したことを示している。[3] で示される反応では架橋ポリマーが生成し、[4] で示されるラジカルが結合停止をすれば主として架橋ポリマー、不均化停止をすれば可溶性ポリマーになるであろう。この架橋ポリマーの IR のスペクトルにも 1680 cm^{-1} にエステル構造を示す吸収バンドが認められる。

また、可溶性の線状ポリマー中におけるエステル構造の割合はその IR スペクトルから非常に少なく、大部分は引き抜かれやすい 2-位の水素をもった 1,3-ジオキソラン構造のまま残っていると考えてよい。このことはこのポリマーがラジカル開始剤によって容易に不溶化することを意味する。カゼインと重クロム酸アンモニウムという組合せと同様に考えて、このポリマー

とラジカル開始剤の組合せが考えられ、照射あるいは熱エネルギーを与えた部分のみを硬化させることができ、製版その他の応用面においても興味がある。

II. 実験および結果

1. 2-メトキシ-1,3-ジオキソランとフェニルマグネシウムブロミドの反応 ブロムベンゼン 33 g, 金属マグネシウム 5 g およびテトラヒドロフラン約 100 ml からなるグリニャール試薬に 2-メトキシ-1,3-ジオキソラン 26 g を水冷下に滴下した。わずかに発熱が認められた。溶媒のテトラヒドロフランをほとんど留去し、粘性の残留を 90~100°C の湯浴上で 2.5 時間かきまぜ反応させた。多量の約 10% 塩化アンモニウム水溶液に加え、エーテル抽出し、エーテル溶液を 0.5% 水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、蒸留した。bp 122~128°C/25 mm

Hg (文献値¹⁾ 115~115°C/15 mmHg), 収量 7.5 g, 収率 24%。*p*-トルエンスルホン酸を用いて、ベンズアルデヒドとエチレングリコールから別途合成した標品と IR スペクトルが一致。

分析値 C 72.28%, H 6.98%

C₉H₁₀O₂ としての計算値 C71.98%, H6.71%

2. 2-メトキシ-1,3-ジオキソランとその他のグリニャール試薬の反応 グリニャール試薬に用いた溶媒はすべてテトラヒドロフランである。また、テトラヒドロフランを留去してからの加熱時間はすべて 2.5~3.5 時間である。結果を表 1 に示す。表 1 から、収率が一般に低い。これはグリニャール試薬を、その適否にかかわらず一様にテトラヒドロフランを溶媒としたために、グリニャール試薬になるまでの収率が低いのが原因であると考えられる。

3. 2-メトキシ-1,3-ジオキソランと *p*-ビニルフェニルマグネシウムクロリドの反応 テトラヒドロフランを溶媒とし、20 g の *p*-クロルスチレンを用いて調製したグリニャール試薬に、2-メトキシ-1,3-ジオキソラン 17g を加えた。加え終わってから大部分のテトラヒドロフランを留去したのち、80~90°C の湯浴上で窒素ガスを十分通じつつ 2 時間かきまぜ反応させた。反応の終りには内容が固化してかきまぜ不能になった。前と同様処理して bp 90~92°C/0.17 mmHg の留分 1.6 g を得た。収率 6%。

分析値 C75.20%, H7.06%

C₁₁H₁₂O₂ としての計算値 C74.98%, H6.86%

また、2-エトキシ-1,3-ジオキソランを用いて同様に反応させた場合の収率は 5%。

4. VPD の塊状重合 VPD 0.86 g と 2,2'-アゾ

表 1

実験 番号	グリニャール試薬	生 成 物	収率 (%)	bp°C/mmHg (文献値)	元 素 分 析*			
					C(%)		H(%)	
					分析値, 計算値	分析値, 計算値	分析値, 計算値	分析値, 計算値
1			39	101/6.5~102/6.0	72.91	73.15	7.50	7.37
2			16	104.5/8.0~108.5/7.5(123.5~124.5/13) ²⁾				
3			19	143~149/27(128/14) ²⁾				
4			9	101~107/3.0(136~139/13) ²⁾				
5			15	116~122/3.2(119.5~120.5/3.0) ²⁾				
6			15	119~125/4.0	66.57	66.65	6.93	6.71
7			9	147~150/11(158~160/17) ⁴⁾				
8	CH ₃ (CH ₂) ₂ MgBr		10	133~140/760(133/760) ⁵⁾				
9	CH ₃ (CH ₂) ₃ MgBr		13	71~79/34.5(53~55/34) ⁶⁾				

* 新化合物についての示してある。

ビスイソブチロニトリル 4.3 mg を窒素ガス置換した封管中に閉じ込め、 $82 \pm 1^\circ\text{C}$ で 30 分間加熱して重合させた。ジオキサン不溶部 (架橋ポリマー) 0.364 g。ジオキサン可溶部はジオキサン-石油エーテルで再沈殿精製した。収量 0.237 g, $105 \sim 135^\circ\text{C}$ の範囲でほぼ溶解する。 $[\eta] = 0.18 \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$ (ジオキサン, 30°C)。

分析値 C75.26%, H7.02%

($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$)_n としての計算値 C74.98%, H6.86%

溶剤としてはアセトン, クロロホルム, ジオキサン, ベンゼン, ジメチルホルムアミド, 酢酸メチル, 塩化メチレン。非溶剤としてはエーテル, エチルアルコール, 石油エーテル, ジメチルスルホキシド。

文 献

- 1) E.S. Huyser, Z. Garcia, *J. Org. Chem.* **27** 2716 (1962)
- 2) E.J. Salmi, K. Kyrki, *Chem. Abst.* **41** 5480 (1947)
- 3) A. Rieche, E. Schmitz, E. Beyer, *Chem. Ber.* **91** 1935 (1958)
- 4) M. Sulzbacher, E. Bergmann, E.R. Pariser, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 2827 (1948)
- 5) M.J. Astle, J. A. Zaslowky, P.G. Lafyatis, *Ind. Eng. Chem.* **46** 787 (1954)
- 6) Ya. L. Gol'dfarb, P. A. Konstantinov, *Chem. Abst.* **53** 16103 (1959)

「有機化合物合成法」

原稿募集について

かねてから当協会で編集、発行いたしております「有機化合物合成法」は本年第 19 集を発行する予定であります。続集の編集にはなお多数の項目を必要と致しますので下記により広く一般の方々からのご投稿をお願いいたします。

はじめに化合物の名称と、その合成方法の簡単な説明ならびに提案理由 (下記 2 参照) をはがきに書いて当協会「有機化合物合成法」出版委員会へお送り下さい。採否は委員会にて審議決定いたします。

執筆についての要綱

1. ある特定の有機化合物をご提案いただき、これを一項目としてその合成法をくわしく記載すること。具体的な執筆要項は既刊各集の巻頭に記載されておりますからご参照下さい。
2. とりあげるべき合成法としては、0.1 モル程度以上の実験のできる様なものでその化合物の合成の模範例となり得ることが望ましく、さらになんらかの意味で次にあげるような特徴などを具えているものであることを希望いたします。
  - (a) 新合成法、または既知方法の改良あるいは応用例である。
  - (b) 製品が有用である。
  - (c) 応用のひろい合成法である。
  - (d) 文献はあるが詳細不明である。
  - (e) その他
3. 合成法にかぎらず、工業製品の実験室的な精製法あるいは天然物の分離、精製法でもさしつかえない。
4. すでに本書に採用されている項目は第 18 集巻末に記載されております。

以 上