(昭和43年9月24日受理)

ジシクロプロピルケトンの数種の誘導体の合成

谷本重夫*・喜多 篤*・岡野正弥*・小田良平*

Syntheses of Some Derivatives of Dicyclopentyl Ketone.

Shigeo TANIMOTO*, Atushi KITA*, Masaya OKANO* and Ryohei ODA*

The syntheses of some new derivatives of dicyclopentylketone are described.

Upon treatment with dimethylsulfonium methylide, dicyclopentyl ketone (1) gave 2,2-dicyclopentyl acetaldehyde (2), which could subsequently be converted into 3,3-dicyclopentyl propylene oxide (3) by the further attack of the same ylide.

Dicyclopentylcarbinol (4) and 2,2-dicyclopentylethanol (9), prepared from (1) and (2) respectively, were treated with acryloyl chloride and their acrylates thus obtained were bulk polymerized.

1,1-Dicyclopentyl-*n*-propanol (7) and 2,2-dicyclopentyl-1-phenethyl alcohol (13), which had been prepared by the Grignard reactions of (1) and (2), were dehydrated over KHSO_4 to yield the corresponding olefins (8) and (14), respectively.

An attempted radical polymerization of (8) was unsuccessful. The Ag_2O oxidation of (2) afforded the corresponding acid.

概 要

ジシクロプロピルケトンの数種の新しい誘導体の合成についてのべる。ジシクロプロピルケトン(1)とジメチルスルホニウムメチリドを反応させて2,2-ジシクロプロピルアセトアルデヒド(2)をえた。(2)に同じイリドをさらに作用させて、3,3-ジシクロプロピルプロピレンオキシド(3)にした。(1)および(2)からそれぞれえたジシクロプロピルカルビノール(4)および2,2-ジシクロプロピルエタノール(9)とアクリル酸クロリドを反応させてえたアクリレートを塊状重合させた。(1)および(2)のグリニヤール反応によってえた1,1-ジシクロプロピル-*n*-プロパノール(7)および2,2-ジシクロプロピル-1-フェネチルアルコール(13)を酸性硫酸カリウムで

脱水して、対応するオレフィン(8)および(14)をそれぞれえた。(8)のラジカル重合はおきなかった。(2)の酸化銀による酸化によって対応するカルボン酸をえた。

I. 緒 言

近年、シクロプロパン誘導体に関する研究は、NMR、ガスクロマトグラフ等の機器分析法の手をかりて数多くの研究がなされている。しかし、同一炭素にシクロプロパン環が2個ついた化合物については、あまり多くの研究例はない。この観点から、筆者らは同一炭素に2個のシクロプロパン環を有する化合物に興味をもち、 γ -ブチロラクトンから容易に合成されるジシクロプロピルケトンを原料にして数種の誘導体を合成した。また、そのうちの水酸基を有するものについてはアクリル酸クロリドと反応させて新しいビニルモノマーとした。これらの結果について報告する。

* 京都大学化学研究所 ()

* The Institute for Chemical Research, Kyoto University ()

II. 実験および結果

1. ジシクロプロピルケトン (1) の合成 Curtis¹⁾の方法を参照して合成した。bp 60~61°C/20 mmHg (文献値¹⁾ 72~74°C/33 mmHg)。IR スペクトル： $\nu_{\text{C=O}}$ 1680 cm^{-1} 。

2. 2,2-ジシクロプロピルアセトアルデヒド (2) の合成 20 g の (1) およびトリメチルスルホニウムヨード 51.4 g をジメチルスルホキシド 250 ml にとかし、かきまぜながらカリウム *t*-ブチラート 60 g をジメチルスルホキシド 240 ml にとかした溶液を滴下した。滴下後、

室温で2時間かきまぜ反応させたのち、多量の水に加え、エーテル抽出し、エーテル溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、エーテルを留去したのち蒸留した。bp 65~67°C/14.5 mmHg。収量 18 g。収率 81%。IR スペクトル： $\nu_{\text{C=O}}$ 1720 cm^{-1} 。

分析値 C 77.21% H 9.77%
 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ に対する計算値 C 77.37% H 9.74%

この反応を低温でおこなえば、1,1-ジシクロプロピルエチレンオキシドがえられるのではないかと考え、0°C でおこなってみたが、やはりエポキシ化合物はえられず、(2) となった。

3. 3,3-ジシクロプロピルプロピレンオキシド (3) の合成 20 g の (2) およびトリメチルスルホニウムヨード 51 g をジメチルスルホキシドにとかし、カリウム *t*-ブチラート 60 g をジメチルスルホキシドにとかした溶液を室温で滴下した。(2) と同様に処理した。bp 59~61°C/13 mmHg。収量 18 g。収率 80%。IR スペクトル： ν_{O} 1260 cm^{-1} 。

分析値 C 78.03% H 10.04%
 $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ に対する計算値 C 78.21% H 10.21%

なお、(1) に大過剰の *S*-イリドを作用させれば、直接 (3) がえられるのではないかと考え、実験をおこなったが、(2) の段階で反応はとまってしまうことがわかった。それを単離したのち、改めて *S*-イリドを作用させればエポキシ化合物となる。

4. ジシクロプロピルカルピノール (4) の合成 Hart ら²⁾の方法で合成した。すなわち、(1) 45 g から (4) 33.5 g をえた。bp 70~71°C/15.4 mmHg (文献値²⁾ 48°C/3 mmHg)。収率 73%。IR スペクトル： ν_{OH} 3380 cm^{-1} 。

5. ジシクロプロピルメチルアクリレート (5) の合成 11.2 g の (4) およびトリエチルアミン 10.1 g をベンゼン 250 ml にとかした。氷冷下かきまぜながら、アクリル酸クロリド 8.2 g をベンゼン 17 ml にとかした溶液を1~2時間かかって滴下した。一夜放置し、析出したトリエチルアミン塩酸塩をろ過し去り、ろ液を水、ついで希アルカリ水溶液で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ヒドロキノン少量を加えてからエーテルを留去し、残留物を蒸留した。留出物をさらにエーテルにとかし、希アルカリ水溶液で洗浄後、乾燥し、蒸留した。bp 48~50°C/0.7 mmHg。収量 7.8 g。収率 44%。

分析値 C 72.36% H 8.79%
 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ に対する計算値 C 72.26% H 8.49%
 IR スペクトルを図1に示す。

図1 (5) の IR スペクトル (液)

6. (5) の塊状重合 あらたに蒸留精製した (5) 2.0 g に 10.0 mg の 2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを加え、窒素ガス置換した封管中で塊状重合させた。重合温度 $70 \pm 1^\circ\text{C}$ 。重合時間 3 分間。ベンゼン-メタノールで再沈殿精製して粘性のポリマー (6) 0.83 g をえた。重合率 42%。

$\eta_{inh} = 0.68$ (0.2 g/100 ml ベンゼン, 30°C)。

分析値 C 72.02% H 8.54%
($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$)_n に対する計算値 C 72.26% H 8.49%

IR スペクトルを図2に示す。図1に見られた $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1620 cm^{-1} および $\delta_{\text{C}=\text{C}}$ 805 cm^{-1} の吸収バンドは明らかに消失している。このポリマーはメタノール、エタノール、エチレングリコール、石油エーテル等に不溶、エーテル、ジオキサン、クロロホルム、二塩化エチレン、ベンゼン、酢酸エチル、アセトン等に可溶である。

図2 (6) の IR スペクトル (フィルム)

7. 1,1-ジシクロプロピル-*n*-プロパノール (7) の合成 無水エーテル中で、金属マグネシウム 7.8 g および臭化エチル 38.2 g を用いて常法でつくったグリニャール化合物に、氷冷下で (1) 22 g を無水エーテルにと加えて加えた。加え終わってから 20 分間還流加熱した。多量の約 10% 塩化アンモニウム水溶液に加えてからエーテル抽出し、エーテル溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、エーテルを留去したのち蒸留した。bp $75 \sim 78^\circ\text{C}/16.5\text{ mmHg}$ 。収量 19 g。収率 68%。IR スペクトル: ν_{OH} 3510 cm^{-1} 。

分析値 C 77.51% H 11.53%
 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ に対する計算値 C 77.09% H 11.50%

8. 1,1-ジシクロプロピル-1-プロペン (8) の合成

溶融脱水し、すばやく粉碎した酸性硫酸カリウム 5 g および少量の *p*-*t*-ブチルピロカテコールを三口フラスコに入れ、油浴で加熱して $220 \sim 230^\circ\text{C}$ に保った。滴下ロートから (7) 15 g に少量の *p*-*t*-ブチルピロカテコールを加えたものを 1 秒間に 2 滴の割合で滴下した。反応装置内は $100 \sim 200\text{ mmHg}$ の減圧に保った。滴下し終わってから減圧度を高めて留出するものをすべて捕集した。留出物にエーテルを加えてから、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、蒸留した。bp $78 \sim 80^\circ\text{C}/49\text{ mmHg}$ 。収量 6.2 g。収率 48%。IR スペクトル: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1640 cm^{-1} 。このものはラジカル重合しなかった。

分析値 C 88.78% H 11.62%
 C_9H_{14} に対する計算値 C 88.45% H 11.55%

9. 2,2-ジシクロプロピルエタノール (9) の合成

水素化リチウムアルミニウム 1.5 g のエーテル溶液に、外部から冷却しながら、(2) 17.5 g のエーテル溶液を滴下した。このさい発熱するが、内容がゆるく還流するように滴下速度を調節した。滴下後、2 時間還流加熱した。反応後、多量の水に加え、弱酸性にしてからエーテル抽出し、エーテル溶液を乾燥し、蒸留した。bp $89 \sim 91^\circ\text{C}/17.5\text{ mmHg}$ 。収量 10.5 g。収率 59.1%。IR スペクトル: ν_{OH} 3350 cm^{-1} 。

分析値 C 76.15% H 11.30%
 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ に対する計算値 C 76.14% H 11.81%

10. 2,2-ジシクロプロピルエチルアクリレート (10) の合成

(9) 5.5 g およびトリエチルアミン 4.3 g をベンゼン 120 ml にと加した。氷冷下かきまぜながら、アクリル酸クロリド 3.6 g をベンゼン 8 ml にと加した溶液を 1~2 時間かかって加えた。滴下後、室温で一夜放置した。5. と同様に処理した。bp $66 \sim 70^\circ\text{C}/1.5\text{ mmHg}$ 。収量 3.8 g。収率 49%。IR スペクトル: $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1720 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1620 cm^{-1} , $\delta_{\text{C}=\text{C}}$ 805 cm^{-1} 。

分析値 C 73.58% H 8.92%
 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ に対する計算値 C 73.30% H 8.95%

11. (10) の塊状重合

あらたに蒸留精製した (10) 1.0 g に 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 5.0 mg を加え、窒素ガス置換した封管中で塊状重合させた。重合温度 $70 \pm 1^\circ\text{C}$ 。重合時間 2 分間。ベンゼン-メタノールで再沈殿精製して粘性のポリマー (11) 0.23 g をえた。重合率 23%。 $\eta_{inh} = 0.31$ (0.2 g/100 ml ベンゼン, 30°C)。

分析値 C 73.11% H 8.87%
($\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$)_n に対する計算値 C 73.30% H 8.95%

IR スペクトル: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1620 cm^{-1} および $\delta_{\text{C}=\text{C}}$ 805 cm^{-1} の吸収バンドは消失。溶剤に対する性質は 6. でえ

られたポリマーににている。

12. 2,2-ジシクロプロピル酢酸 (12) の合成 水酸化ナトリウム 3g を水 8ml にとかした。これに硝酸銀 4g を水 8ml にとかした溶液を加えて酸化銀溶液をつくった。氷冷下, これに (2) 1.0g をかきまぜながら少量づつ加えた。加え終わってから約 10 分間室温でかきまぜ反応させた。口過し, 口塊を熱水で洗浄してから洗液を前の口液に合し, 濃塩酸で酸性にして析出した沈殿を口過しとった。粗収量 1.04g。粗収率 91%。水から再結晶して mp 60~62°C。IR スペクトル: $\nu_{C=O}$ 1695 cm^{-1} 。

分析値 C 68.10% H 8.55%

$C_8H_{12}O_2$ に対する計算値 C 68.54% H 8.63%

13. 2,2-ジシクロプロピル-1-フェネチルアルコール (13) の合成 無水エーテル中で, 金属マグネシウム 4.9g およびブromベンゼン 34.5g を用いて常法でつくったグリニャール化合物に, 氷冷下 (2) 19.7g を無水エーテルにとかして加えた。加え終わってから 15 分間還流加熱し, 7. と同様に処理した。bp 104~110°C/0.1 mmHg。収量 16g。収率 50%。

分析値 C 83.56% H 8.92%

$C_{14}H_{18}O$ に対する計算値 C 83.12% H 8.97%

IR スペクトル: ν_{OH} 3380 cm^{-1} , $\nu_{C=C}$ 1600 cm^{-1} 。

14. β, β -ジシクロプロピルスチレン (14) の合成 溶融脱水し, すばやく粉碎した酸性硫酸カリウム 5g および少量の *p*-*t*-ブチルピロカテコールを三口フラスコに入れ, 油浴で加熱して 220~230°C に保った。滴下ロートから (13) 15g を徐々に滴下した。反応装置内は 50 mmHg の減圧に保った。滴下し終わってから減圧度を高めて留出するものをすべて捕集した。留出物にエーテルを加え, 乾燥し, 蒸留した。bp 91~92°C/0.3 mmHg。収量 5.8g。収率 43%。IR スペクトル: $\nu_{C=C}$ 1630 cm^{-1} 。

分析値 C 91.70% H 8.71%

$C_{14}H_{16}$ に対する計算値 C 91.25% H 8.75%

III. 結 言

1. 同一炭素に 2 個のシクロプロパン環を有する化合物数種を合成した。
2. カルボニル基に *S*-イリドを作用させると, エポキシ化合物ができることは周知の事実である³⁾。筆者らがおこなった (1) に対する場合においても, 1,1-ジシクロプロピルエチレンオキシドの生成を予想したが, 結果としてその開環異性体である (2) がえられた。これは一応, 1,1-ジシクロプロピルエチレンオキシドが途中で生成したが, 両隣りのシクロプロパン環の強い電子供給性のため, たちにつぎのように変化したものと考えられる。また, 位置障害の緩和もその開環を助長しているものと思われる。

3. (5) および (10) をラジカル重合させてえられた新しいポリマー (6) および (11) については, シクロプロパン環があるための特別の性質は見出されず, 普通のポリアクリル酸エステルによく似た性状のものであった。
4. (8) にラジカル開始剤を加え, 加熱してみたが重合反応はおきなかった。

文 献

- 1) O.E. Curtis, Jr., J.M. Sandri, R.E. Crocker, H. Hart, *Org. Syn.* Vol. **38** 19 (1958)
- 2) H. Hart, O.E. Curtis, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **78** 112 (1956)
- 3) V. Franzen, H.E. Driesen, *Chem. Ber.* **96** 1881 (1963)