種々の置換 γ -ラクトンとビニルマグネシウムクロリドの反応

藤田 力*・須賀恭一*・渡辺昭次*
川田 修*・栗原浩之*

The Reaction of Various Substituted γ -Lactones with Vinylmagnesium Chloride

Tsutomu FUJITA*, Kyoichi SUGA*, Shoji WATANABE*,
Osamu KAWATA* and Hiroyuki KURIHARA*

The reaction of various γ -lactones with vinylmagnesium chloride was carried out. From 2,2,4-trimethyl- γ -butyrolactone (1), a mixture of 8-hydroxy-6,6-dimethyl-1-nonen-5-one (2) (yield, 42.5%) and 4,4-dimethyl-5-vinyl-6-heptene-2,5-diol (3) (yield, 18.8%) was obtained. However, in the presence of copper (I) chloride, the yield of (3) was suppressed and 8-hydroxy-6,6-dimethyl-1-nonen-5-one (2) (yield, 42%) was obtained almost exclusively.

1. 緒 言

特殊なグリニャール試薬であるビニルマグネシウムクロリドと種々の化合物との反応は広く検討されており^{1,2)}著者らも前報でビニルマグネシウムクロリドと β -ヒドロキシ酸エステルの反応を報告した³⁾。しかし、 γ -ラクトンと普通のグリニャール試薬の反応についてはメチルマグネシウムブロミドと4-ペンチル- γ -ブチロラクトンとの反応から2-メチル-2,5-デカンジオールが57%の収率で得られるという報告⁴⁾のほかには、詳細な検討は試みられていないようである。今回著者らは今までに報告されていない種々の置換 γ -ラクトンとビニルマグネシウムクロリドとの反応を試み、興味ある結果が得られたのでここに報告する。

2. 結果と考察

2,2,4-トリメチル- γ -ブチロラクトン (1) とビニルマグネシウムクロリドとの反応からは8-ヒドロキシ-6,6-

ジメチル-1-ノネン-5-オン (2) (収率 43%) と 4,4-ジメチル-5-ビニル-6-ヘプテン-2,5-ジオール (3) (収率 19%) の混合物が得られた。同様に種々の γ -ラクトンとビニルマグネシウムクロリドと反応を試み表1、表2に示す結果を得た。表1、表2から明らかなように γ -ラクトンの α -位の置換基が大きくなるにつれて、ビニルマグネシウムクロリドが2分子付加した型のケトン体の割合が増加する傾向にある。しかし、 β -ヒドロキシ酸エステルとビニルマグネシウムクロリドとの反応で生じた分解生成物は全く得られなかった。

また著者らは塩化銅 (I) の存在下でカルボン酸エステルとビニルマグネシウムクロリドとの反応から1,6-ジケトンが得られることを報告しており⁵⁾、本反応に関しても塩化銅 (I) の存在下で試みた。すなわち、 γ -ラ

* 千葉大学工学部工業化学科()

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, ()

クトン(1)とビニルマグネシウムクロリドを塩化銅存在下で行なったところ、ジオール(3)は全く得られずケトン体(2)のみが収率40%で得られた。同様に種々の γ -ラクトンとビニルマグネシウムクロリドとの反応を塩化銅(I)の存在下で行ない表3に示す結果を得た。 γ -ラクトンの α 位の置換基の大きさに関係なく、 γ -ラクトンにビニルマグネシウムクロリドが2分子付加したケトン体が主生成物として得られた。

Table 1 Reaction of γ -Lactones with Vinylmagnesium Chloride

γ -Lactones			Products		(A) : (B)
R ₁	R ₂	R ₃	(A)	(B)	
			(yield, %)		
CH ₃	H	H	0	60	0 : 100
CH ₃	CH ₃	H	11	63	15 : 85
CH ₃	C ₂ H ₅	H	9	23	28 : 72
CH ₃	CH ₃	CH ₃	43	19	69 : 31
CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	18	0	100 : 0
CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	43	0	100 : 0
C ₂ H ₅	H	H	0	59	0 : 100
C ₂ H ₅	CH ₃	H	0	37	0 : 100
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	26	36	41 : 59
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	32	13	71 : 29
C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	23	20	54 : 46
C ₂ H ₅	<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	44	0	100 : 0
C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	28	24	53 : 47
C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₄ -	H	82	0	100 : 0
C ₆ H ₅	H	H	0	40	0 : 100
C ₆ H ₅	CH ₃	H	14	31	31 : 69
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	H	42	13	77 : 23
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	68	15	82 : 18
C ₆ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	46	14	77 : 23
C ₆ H ₅	<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	62	0	100 : 0
C ₆ H ₅	<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	52	26	67 : 33
C ₆ H ₅	-(CH ₂) ₄ -	H	78	0	100 : 0

種々の γ -ラクトンとビニルマグネシウムクロリドとの反応において、塩化銅(I)が存在しない場合、 α 位の置換基が小さいと化合物(3)型のジオールが、 α 位の置換基が大きいと化合物(2)型のケトン体が得られ、塩化銅(I)存在下では α 位の置換基の大小にかかわらず化合物(2)型のケトン体が生成することを新たに知っ

Table 2 Reaction of γ -Lactones with Vinylmagnesium Chloride

γ -Lactones		Products		(C) : (D)
R ₁	R ₂	(C)	(D)	
		(yield, %)		
H*	H	0	0	
CH ₃	H	0	50	0 : 100
C ₂ H ₅	H	22	43	34 : 66
CH ₃	CH ₃	63	0	100 : 0
<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	48	0	100 : 0
<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	32	0	100 : 0
<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	56	13	82 : 18
-(CH ₂) ₄ -		76	0	100 : 0

* In this case, 6,6-divinyl-5-oxabicyclo [4.3.0] nonane was obtained in 32% yield.

Table 3 Reaction of γ -Lactones with Vinylmagnesium Chloride in the presence of Copper (I) Chloride

γ -Lactones			Products		(A) : (B)
R ₁	R ₂	R ₃	(A)	(B)	
			(yield, %)		
CH ₃	H	H	33	0	100 : 0
CH ₃	CH ₃	H	40	3	94 : 6
CH ₃	C ₂ H ₅	H	54	3	94 : 6
CH ₃	CH ₃	CH ₃	42	0	100 : 0
CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	77	0	100 : 0
CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	52	0	100 : 0
C ₂ H ₅	H	H	67	2	98 : 2
C ₂ H ₅	CH ₃	H	34	3	93 : 7
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	67	0	100 : 0
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	29	0	100 : 0
C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	66	0	100 : 0
C ₂ H ₅	<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	72	0	100 : 0

た。また、これらの反応で得られる化合物(2)型のケトン体および化合物(3)型のジオール体は、有機合成反応の中間体として利用できると考えられる。

3. 実 験

3.1. 2,2,4-トリメチル- γ -ブチロラクトン(1)とビニルマグネシウムクロリドの反応 乾燥窒素気流中 0°C に保った 2,2,4-トリメチル- γ -ブチロラクトン(1) 0.05 モル (6.4 g) の THF 60 ml 溶液に 0.3 モル相当のビニルマグネシウムクロリドの THF 溶液 150 ml を 1 時間かけて滴下した。反応混合物を除々に温度を上げ 8 時間還流した。室温まで冷却した後、飽和塩化アンモニウム水溶液で加水分解した。イソプロピルエーテルで抽出しエーテル溶液は水洗後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。エーテルを留去後減圧蒸留して、化合物(2)は最初得られる bp 80~92°C (5 mmHg) (収量 1.2 g) の留分の再蒸留により単離し IR, NMR スペクトルによりその構造を確認した。化合物(3)は後に得られる bp 110~125°C (5 mmHg) (収量 3.6 g) の留分のシリカゲルを用いるカラムクロマトグラフィーを行なうことにより *n*-ヘキサン・酢酸エチル (7:3) 溶出液から単離し IR, NMR スペクトルによりその構造を確認した。

化合物(2): IR (液膜): 3450 (OH), 1695 (C=O), 1640, 990, 910 cm^{-1} (末端ビニル); NMR (CCl_4): δ 0.95

(s, 3 H, CH_3), 1.05 (s, 3 H, CH_3), 1.1 (d, $J=6\text{Hz}$, 3 H, CH_2CH), 1.2~2.4 (m, 6 H, $-\text{CH}_2-\times 3$), 2.7 (s, 1 H, OH), 4.0 (m, 1 H, CHOH), 5.0 (m, 2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.8 (m, 1 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$).

化合物(3): IR (液膜): 3300 (OH), 1640, 990, 910 cm^{-1} (末端ビニル); NMR (CCl_4): δ 0.8 (s, 3 H, CH_3), 0.9 (s, 3 H, CH_3), 1.0 (d, $J=6\text{Hz}$, CH_2CH), 1.7 (d, $J=6\text{Hz}$, 2 H, $-\text{CH}-\text{CH}_2-$), 3.7 (m, 1 H, $-\text{CH}-\text{OH}$), 4.8 (s, 2 H, $-\text{OH}\times 2$), 5.1 (m, 4 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2\times 2$), 5.8 (m, 2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$).

同様にして他の γ -ブチロラクトンとビニルマグネシウムクロリドとの反応を試み、その結果を表1, 表2に示した。塩化銅(I)存在下での反応も同様にして試み結果を表3に示した。

文 献

- 1) H. Normant, "Advances in Organic Chemistry, Method and Results," II, Interscience, New York, 1960, p. 1
- 2) K. Suga, S. Watanabe, T. Fujita, Y. Takahashi, *Aust. J. Chem.*, **26**, 2123 (1973)
- 3) 須賀恭一, 渡辺昭次, 藤田力, 吉田幸司, 有機化, **34**, 661 (1976)
- 4) J. Colonge, R. Marey, *Org. Synth.* IV, 1963, p. 601
- 5) S. Watanabe, K. Suga, T. Fujita, Y. Takahashi, *Can. J. Chem.*, **50**, 2786 (1972)

書 評

油脂製品の知識

安 田 耕 作
福 永 良 一 郎 共著
松 井 宣 也

発行 幸書房

288 ページ; 1,800 円

1. 油脂の種類と性質, 2. 油脂の製造, 3. 油脂製品, を3人の分筆によっている。参考文献などを見ても、最近の油脂化学は比較的進歩の少ない分野ようであるが、1,6, の油脂の栄養における必須脂肪酸の意義や、2,3,4 の油脂分別法の連続式パーム油分別装置などは比較的新しい資料が用いられている。3,1,6, の食用油についての疑問については、もう少し科学的な解答がほしかった。

(Y.H.)