

水酸基を有する香料化合物のグリシジルエーテル

伊藤 昌明

阿部 和夫

(昭和37年9月29日受理)

Synthesis of the Glycidyl Ethers from Perfumery Hydroxy Compounds

Masaaki ITO Kazuo ABE

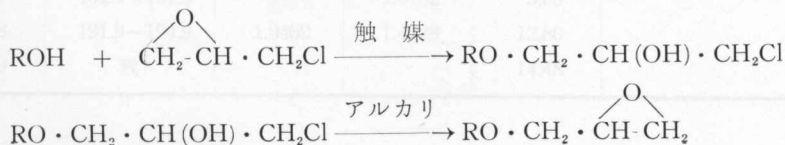
Abstract

Experiments are described on the synthesis of aroxy glycidyl ethers via the condensation of epichlorohydrin with perfumery hydroxy compounds. The reaction is catalysed by boron trifluoride, pyridine, sodium hydroxide and boron trifluoride being the most useful catalyst. The transfer of hydrogen chloride from a chlorohydrin to an α -epoxide take place readily in the presence of kalium hydroxide. Synthesized glycidyl ethers have various perfumery groups (Benzyl, Phenyl ethyl, *d*-Citronellyl, 1-Menthyl) in the position of 1 aroxy. Physical properties and spectra of these compounds are given in table III.

1. 緒 言

エポキシ環は結合角が正常値よりも相当歪をうけているために、開環を起し易く非常に反応性に富んでいる。このエポキシ環を有するエピクロルヒドリンは、触媒の存在下でアルコールまたはフェノールと反応して、1-アルコキシ(またはフェノキシ)-2-ヒドロ 3-クロロプロパン、グリシジルエーテル、高分子エポキシ化合物などを生成する。従来これらの反応の研究対象となったアルコールまたはフェノールとしては、低級脂肪属アルコール・多価フェノール(特にビスフェノール)類があげられ、ことにビスフェノールからのエポキシ化合物は接着剤その他として著明なことは周知の通りである。

一般に、エピクロルヒドリンはアルコール(またはフェノール)と、 $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}^{1)}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4^{2)}$ 、第三級アミン³⁾、 $\text{SnCl}_4^{4)}$ などの存在下に縮合して、1-アルコキシ(またはフェノキシ)-2-ヒドロ 3-クロロプロパンを与え、続いてこのものをカ性アルカリ¹⁾、アルミン酸ナトリウム⁵⁾などで処理するときに、エポキシ環が再生してグリシジルエーテルが得られる。



著者らは、それ自身香料として用いられているアルコールおよびフェノールからのグリシジルエーテル類の合成を検討し、生成物の性状を明らかにした。

2. グリシジルエーテル類の合成

水酸基を有する香料化合物として、次のような試料を選んだ。

ベンジルアルコール： d_{20}^{20} 1.0449, n_D^{20} 1.5366

フェニルエチルアルコール： d_{20}^{20} 1.0193, n_D^{20} 1.5308

シトロネロール： d_{20}^{20} 0.8640, n_D^{20} 1.4575, $[\alpha]_D$ 2.99

ゲラニオール： d_{20}^{20} 0.8823, n_D^{20} 1.4741

リナロール： d_{20}^{20} 0.8712, n_D^{20} 1.4621

l-メントール： mp . 42.5°C, $[\alpha]_D$ -49.60

これらの試料に、エピクロルヒドリンを $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$, ピリジンの存在下で縮合させ、 α -モノクロルヒドリンのエーテルを中間体として取出すことなく、続いてエーテル溶液中で水酸化カリウムを作用させ、エポキシ環を再生してグリシジルエーテル類を得た。また試料アルコールとエピクロルヒドリンから、水酸化ナトリウムの存在下で、直接グリシジルエーテル類を製することも試みた。

i) 三フッ化ホウ素を用いる方法

三フッ化ホウ素は、芳香核のアルキル化などの反応においても、塩化アルミニウムより活性は弱い、生成物の転位・樹脂化をさけ得る利点を有する試薬である故、フリーデルクラフツ型触媒の代表として、まずこれを選んだ。

アルコール類 1/10 モルに $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ 0.2 cc をかきまぜながら添加し、約 65~90°C でエピクロルヒドリンの当モルを約 30 分間にわたって滴下し、続いて同温度に 2.5 時間かきまぜながら反応させる。その後さらに室温下に 1 時間かきまぜを行なった後、水洗（比重の重い場合はエーテル溶液として）、乾燥を行なう。この生成物をエーテル 100 cc にとかし、氷水で冷却しながら水酸化カリウム 0.15 モルを加え、かきまぜながら脱塩酸によるエーテル化反応を行なった。反応生成物は水洗、乾燥後エーテルを留去し、精密分留に付した。その結果は第 1 表に示す通りである。

中間体である α -モノクロルヒドリンをとり出さなかったのは、実験操作上の事由による。

第 1 表 反応生成物の精密分留結果 (その一)

装置: 協和精密分留装置 (コンセントリック型, 理論段数 80 段)

	b_{p10}	d_{20}^{20}	n_D^{20}	%総留分	備 考
ベンジロキシグリシジルエーテル					
1	81.9~90.4	1.0478	1.5371	8.86	未反応試料 グリシジルエーテル理論収 率約 41%
2	123.9~124.5	1.0718	1.5165	12.18	
3	124.5~125.2	1.0720	1.5163	12.73	
4	125.2~128.9	1.0716	1.5160	13.84	
5	128.9	1.0725	1.5160	11.44	
6	128.9~153.8	—	1.5242	1.11	IR: OH の吸収あり
7	153.8~161.8	1.0720	1.5492	3.87	
8	残				
フェニルエチロキシグリシジルエーテル					
1	102.3~103.7	0.9789	1.5298	12.46	未反応試料 グリシジルエーテル理論収 率約 58%
2	116.0~137.8	—	1.5179	2.08	
3	137.8~139.3	0.9516	1.5123	21.66	
4	139.3~139.4	0.9508	1.5125	21.96	
5	139.4~163.2	0.9524	1.5125	13.65	
6	166.8~168.0	—	1.5181	1.78	IR: OH 吸収あり
7	残				
シトロネロキシグリシジルエーテル					
1	61.1~99.1	—	1.4717	1.61	未反応試料 グリシジルエーテル理論収 率約 35%
2	103.9~135.4	0.8689	1.4560	14.75	
3	135.4~137.8	0.9080	1.4548	18.77	
4	138.9	0.9074	1.4543	15.55	
5	138.9~153.1	—	1.4551	1.88	
6	155.4~182.9	0.9625	1.4661	4.83	IR: OH 吸収あり
7	185.0~199.4	0.9694	1.4689	4.29	
8	残				
l-メンチロキシグリシジルエーテル					
1	94.9~110.0	—	—	13.27	未反応試料 グリシジルエーテル理論収 率約 52%
2	110.0~129.6	—	1.4589	3.79	
3	129.6~131.9	0.9445	1.4590	15.64	
4	131.9~133.1	0.9441	1.4590	15.64	
5	133.9	0.9445	1.4590	13.74	
6	156.2~161.9	0.9525	1.4605	6.40	IR: OH 吸収あり
7	161.9~191.9	—	1.4752	3.08	
8	191.9~194.9	1.0452	1.4728	12.80	
9	残			14.48	

グラニオールおよびリナロールは全然反応しない。

リナロールは第3級アルコールであるために、グリシジルエーテルを製しがたいものと考ええる。グラニオールが1価のアルコールであるにもかかわらず反応しがたいのは、三フッ化ホウ素の作用によって、リナロールに変化しやすいこと⁶⁾によるものと考えられる。

チモールは予期に反し、好収率を与えなかった。

精密分留で分けた各留分については、第3表に示した比重・屈折率のほかに比旋光度、エポキシ基の定量(塩酸—ジオキサン法⁷⁾)、紫外および赤外線吸収スペクトル、ガスクロマトグラフなどでもその確認を行なった。その測定結果は第1表~第3表にわたって示した通りである。

ii) ピリジンをを用いる方法

W. Bradley (1951)らはフェノールとエピクロロヒドリンの縮合に際して、ピリジンが最適の触媒であることを報告している³⁾。

ペンシルアルコール・フェニルエチルアルコール・シトロネロール・*l*-メントール・グラニオール・リナロールの各1/10モルを用い、当モルのエピクロロヒドリン、ピリジン0.5ccを加えて、100°Cで10時間反応を行なわせたが、 α モノクロロヒドリンを得ることができなかった。またこの反応に引続いて、 α モノクロロヒドリンを採取すべく蒸留を行なうことなしに、直接反応混合物を水酸化カリウムで処理した場合にも、グリシジルエーテルを得ることができなかった。

iii) 力性アルカリを用いる方法

多価フェノールとエピクロロヒドリンを力性アルカリを用いて反応させると、エポキシ基を有する高分子化合物が生成する⁸⁾。

フェニルエチルアルコール・*l*-メントールの各1/10モルに当モルの水酸化ナトリウム・倍モルのエピクロロヒドリンを加え、約75~80°Cでかきまぜながら、前者は5時間、後者は7時間反応させた。反応生成油は水洗、乾燥後精密分留に付した。その結果は第2表に示す通りで

第2表 反応生成物の精密分留結果 (その二)

装置: 第1表に同じ

	bp ₁₀	d_{20}^{20}	n_D^{20}	% 留分	備 考
フェニルエチル					
1	103.9~106.2	1.0218	1.5303	10.21	未反応試料 } グリシジルエーテル理論収 } 率約23%
2	121.6~139.9	1.0449	1.5149	8.51	
3	139.9~140.3	1.0497	1.5122	27.66	
4	140.3~198.9	—	1.5119	4.26	
5	210.1~245.3	—	1.5293	4.26	
6	245.8	—	1.5368	12.34	
7	残				

l-メントール

1	89.0~99.9	—	—	16.33	} 未反応試料
2	99.9~101.7	—	—	51.70	
3	101.7~111.1	—	—	8.84	
4	111.1~133.2	—	1.4598	4.08	} グリシジルエーテル理論収率約9%
5	133.9~134.9	0.9512	1.4594	8.84	
6	残				

ある。

この反応で、著量の固形物が副生するが、それについては別に報告する。

3. 各種グリシジルエーテルの性状

上記の合成実験で得られた4種のグリシジルエーテルの物理化学定数・エポキシ価・紫外および赤外線吸収スペクトル・ガスクロマトグラフなどの測定結果は第3表および第1図に示す通りである。

4. 考 察

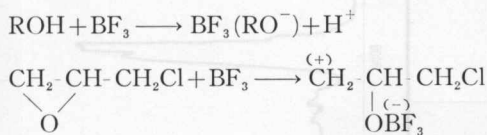
香料として使用されるアルコール類から、それらのグリシジルエーテルを合成する方法として、上記3方法について検討を行なった。

グリシジルエーテルの収率について、フェニルエチルアルコールを例として比較すると、次のような結果になり、

三フッ化ホウ素法	理論収率	58%
ピリジン法	〃	0%
カ性アルカリ法	〃	23%

本報告の実験範囲内では、三フッ化ホウ素法が最適という結論が得られる。

三フッ化ホウ素を用いる場合の反応機構は、次のように考えられている。

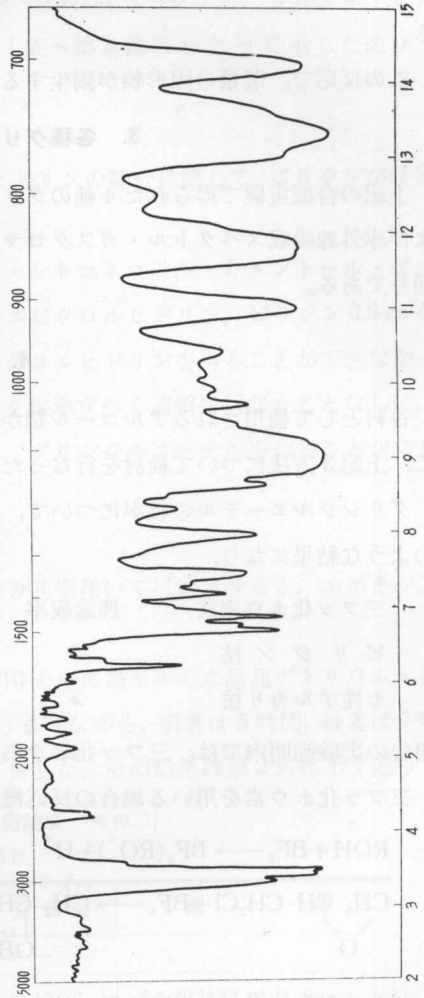


ピリジンを使用した場合、フェノールについては反応が起るのに反し、アルコールの場合全く反応を示さないのは、ピリジンが三フッ化ホウ素に比較してその求電子性が弱いことは勿論、たとえピリジンがエピクロルヒドリンと反応して電子集積部を構成してもその電子集積部とアルコールとの反応性が乏しいことに基因するものと考えられる。

カ性アルカリを触媒とする方法は、クロロプロパノールを経ることなしに直接グリシジルエーテルを与える点において特長を有するが、収量は芳しくない。

第3表 各種グリシジルエーテルの性状

出發物	性状	生成物	物理化学定数			エポキシ価 (ジオキサン法) () 内理論値	紫外線吸収スペクトル U.V. λ _{max}	赤外線吸収スペクトル λ _{max}	ガスクロマト グラフ R.T. 18 mV, 147 mA 176°C, He 80 cc 0.9 kg/cm ²	
			bp ₁₀	d ₂₀ ²⁰	n _D ²⁰					[α] _D ²⁰
ベンジアルコール <chem>c1ccc(cc1)CO</chem>		<chem>RO-CH2-CH-CH2</chem> <chem> </chem> <chem> O </chem>	128.9	1.0725	1.5160	9.57 (9.74)	210	3.36 CH 3.47 CH ₂ 5.13 ^ア エニル 5.35 ^ア エニル 5.54 ^ア エニル (W)	9.7 13.42 ^ア エニル 14.23 ^ア エニル	20.1
フェニルエチルアルコール <chem>c1ccc(cc1)CCO</chem>		<chem>RO-CH2-CH-CH2</chem> <chem> </chem> <chem> O </chem>	139.3	0.9508	1.5125	9.12 (8.97)	212	3.34 CH 3.47 CH ₂ 5.13 ^ア エニル 5.35 ^ア エニル (W)	9.7 13.33 ^ア エニル 14.22 ^ア エニル	23.5
シトロネロール <chem>CC(C)C(C)C(C)C(C)C(C)CO</chem>		<chem>RO-CH2-CH-CH2</chem> <chem> </chem> <chem> O </chem>	138.9	0.9074	1.4543	7.24 (7.54)	<209	3.48CH ₂ , CH ₃ 5.97 ^ア エニル 6.06 ^ア エニル	9.0 ^ア エニル 11.9 ^ア エニル 13.13 ^ア エニル	34.7
l-メントール <chem>CC1(C)C(O)CC2(C)CC1C2</chem>		<chem>RO-CH2-CH-CH2</chem> <chem> </chem> <chem> O </chem>	133.9	0.9441	1.4590-88.41	7.58 (7.54)	なし	3.43 CH ₂ , CH ₃ 6.85 CH ₂ , CH ₃ 7.3 ^ア エニル (W)	9.92 10.15 10.29 10.44 10.95	6.8



第1図 フェニルエチルグリシジルエーテルの赤外線吸収スペクトル

ここに合成された香料アルコール類からのグリシジルエーテル類は、かなり不揮発性であるにもかかわらず、原料アルコールに近似した芳香を有するので、香料調合に際しての保留剤としてなど用途が考えられる。

終りに本研究に対し、試料の御提供その他御援助を戴いた高砂香料工業株式会社に深く感謝の意を表する。

(日本化学会 第6回 香料テルペンおよび精油化学に関する討論会で講演, 昭和37年8月7日)

文 献

- 1) A. A. Petrov, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) **10**, 981 (1940)
Levas, Lefebvre, Compt. rend., **1946**, 222, 555, 1439
- 2) H. Flare-Gallards, C. Pollard, J. Org. Chem., **12**, 831 (1947)
- 3) W. Bradley, J. Forrest & O. Stephenson, J. Chem. Soc., 1589 (1951)
- 4) S. G. Cohen, H. C. Haas, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1733 (1953)
- 5) J. O. Zech, U. S. 2, 538, 072 (Jan. 16, 1951)
- 6) 小倉 他: BF₃のテルペン類への作用, 第4回香料テルペンおよび精油化学に関する討論会 (July 15, 1960)
- 7) G. King, Nature **164**, 706 (1949)
- 8) 瀬 戸: 大有機化学 **23**, p. 243, 朝倉書店 (東京) (1958)