

香料アルコールからのジアルコキシプロパノール およびエステル類の合成

伊藤 昌明

阿部 和夫

(昭和38年10月21日受理)

Syntheses of the Dialcohoxypropanols from Perfumery Hydroxy Compounds

By Masaaki ITO and Kazuo ABE

Abstract

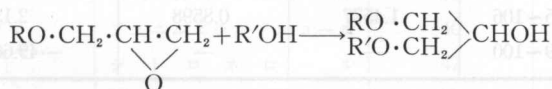
The condensation of α -alcohoxy glycidyl ethers with perfumery hydroxy compounds were studied on using boron trifluoride catalyst. 400 mole-% of alcohols were needed for condensation and when using 1 mole-% catalyst, yields of dialcohoxy propanols were about 59~80%. Synthesized compounds have two perfumery groups (Benzyl, Phenyl ethyl, *d*-Citronellyl, *l*-Menthyl) and are symmetrically either identical or individual.

Six propanols were converted to acetates and isovalerates.

It is expected that synthesized propanols and their derivatives can be used as a perfume and some of them have the fragraney of natural flower.

1. 緒 言

アルコキシグリシジルエーテルはアルコールと下式の通り反応する。



($\text{R} \neq \text{R}'$ 或は $\text{R} = \text{R}'$)

その際の触媒として、従来カ性アルカリ^{1,2)}、硫酸³⁾、塩化第二スズ⁴⁾などが用いられている。またこの第二級アルコールのアルコールグループの簡単なものは一般に知られている。桑村氏は界面活性剤を目的として、グリセリル- α , α' -ジエーテル長鎖同族体の合成を行なっている⁴⁾。

著者らは既報⁵⁾の香料アルコールからの α -アルコキシグリシジルエーテルをさらに香料アルコールと、三フッ化ホウ素を触媒として反応せしめ、新しいジアルコキシプロパノールを合成するとともに、その反応条件についても検討を行なった。さらに得られたプロパノール類の酢酸エステルおよびイソ吉草酸エステルの合成も行なった。

本報告で合成した各種化合物の性状は後述の通りであって、その多くは新合成香料としての用途が期待されるものである。

2. ジアルコキシプロパノールの合成

2-1 試料

α -アルコキシグリシジルエーテル——既報⁵⁾の方法に従い、三フッ化ホウ素のエーテル溶液を触媒として、アルコールとエピクロルヒドリンから1-アルコキシ-2-ヒドロ-3-クロロプロパンを得、これをカ性カリで脱塩酸して目的物を製し、精密分留により十分精製して使用に供した。その性状は第1表に示す通りである。

香料アルコール 反応に用いたものの種類と性状は第2表に示した。

第1表 原料グリシジルエーテルの性状

グリシジルエーテル	bp ₁₀	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	[α] _D ²⁰	オキシラン酸素(%)*	
					実測値	理論値
ベンジロキシ	120~121	1.5150	1.0720	—	9.58	9.74
フェニルエチロキシ	130~131	1.5118	1.0515	—	8.68	8.97
シトロネロキシ	132~133	1.4551	0.9055	2.42	7.52	7.54
メントキシ	124~125	1.4577	0.9461	- 88.26	7.34	7.54

* 塩酸—ジオキサン法

第2表 原料アルコールの性状

アルコール	bp ₁₀	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	[α] _D ²⁰
ベンジルアルコール	89~ 90	1.5385	1.0451	—
フェニルエチルアルコール	95~ 96	1.5302	1.0197	—
シトロネロール	105~106	1.4577	0.8598	2.13
メントール	99~100	—	—	- 49.60

2-2 実験方法

アルコール4~8倍モルに、三フッ化ホウ素エーテル溶液0.01モルをかきまぜながら添加し、続いてアルコキシグリシジルエーテルを1モル一時に加える。この際僅かに発熱する。その後反応温度を100~130°Cに保ち、かきまぜながら2~3時間反応させる。反応終了後水洗、乾燥し、未反応アルコールを蒸留回収後、チッ素気流中で精密分留を行なった。

生成物の確認は、物理化学的性質に関する諸測定および紫外線・赤外線吸収スペクトルによった。

2-3 実験結果

反応混合物の精留——フェニルエチルアルコール4モルとフェニルエチロキシグリシジル

エーテル1モルとを、100°Cで3時間反応させた後水洗・乾燥し、未反応アルコールをクライゼンフラスコで留去後、反応混合物を精留した結果を一例として第3表に示した。

第3表 反応生成物の精密分留結果

	bp ₅	d ₂₀ ²⁰	n _D ²⁰	%総留分	備 考
1, 3-フェニルエチロキシ2-プロパノール					
1	84.5~94.1	1.0199	1.5289	2.93	未反応試料
2	145.5~214	1.0528	1.5361	3.43	ジアルコキシプロパノール理論収率 77%
3	214.0~215.0	1.0713	1.5372	75.08	
4	215.0~207	1.0633	1.5291	2.44	
	残	—	—	13.84	

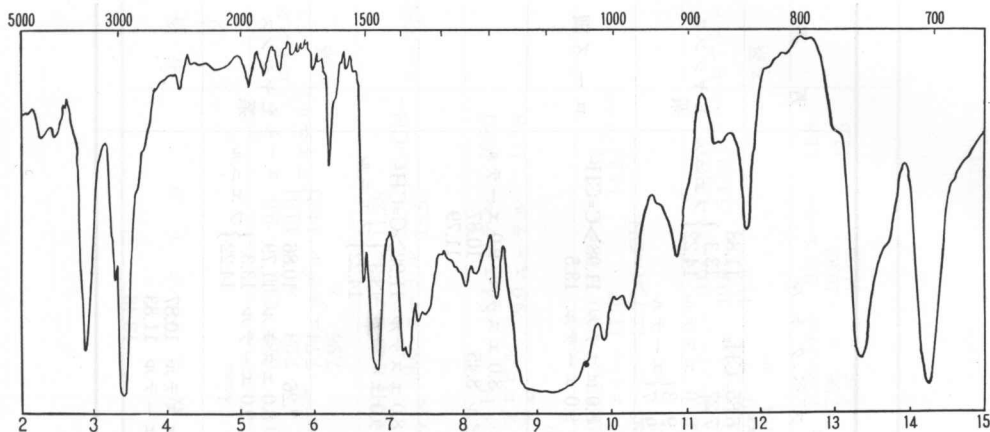
装置：協和精密分留装置(コンセントリック型, 理論段数 80 段)

第4表 ジアルコキシプロパノール合成における反応条件と収率

出 発 物 RO·CH ₂ ·CH(ROH)·CH ₂ 	反 応 条 件 (触媒 BF ₃)	GE: Alc 反応温度 反応時間	1 : 1	1 : 4	1 : 8
			60°C 3 hrs	100°C 3hrs	130°C 2hrs
CH ₂ O·	ベンジルアルコール		36 %	64 %	78 %
	シトロネロール		44	58	60
CH ₂ CH ₂ O·	ベンジルアルコール		48	70	75
	フェニルエチルアルコール		43	77	80
O·	シトロネロール	〃	38 40	55 63	59 57
	ベンジルアルコール		38	74	77
O·	フェニルエチルアルコール		40	78	30
	シトロネロール		47	70	75
	l-メントール		40	65	79

反応条件と収率——3種類の条件で各反応を検討した結果を第4表に示した。アルコキシグリシジルエーテルとアルコールの反応に際して、桑村氏⁹⁾は後者を前者の8~10倍モル使用し、反応温度130°Cで良好な結果を得たと報告しているが、著者らの結果は表からわかる通り一般に4倍モル、100°Cの方が好収率を与えた。桑村氏の条件よりも、60°C、等モルの場合の方が好収率であることもある。

各種ジアルコキシプロパノールの性状——各性状を示す諸測定の結果は第5表にまとめて示した。また一例としてl-メンチロキシフェニルエチロキシプロパノールの赤外線吸収スペクトルを第1図に示した。



第1図 *l*-メンチロキシ フェニルエチロキシ プロパノールの赤外線吸収スペクトル

3. ジアルコキシプロパノールのエステル類の合成

3-1 試 料

ジアルコキシプロパノール——前述の合成によって得られ、第5表に示されているものの中、主なるもの6種類を選んだ。

無水酢酸——“和光”特級

イソ吉草酸——“和光”化学用

3-2 実験方法

酢酸エステルの合成——ジアルコキシプロパノール 0.3 モルに、同量の無水酢酸、1/5量の酢酸ナトリウムを加え、2時間砂浴上で還流下に反応させ、その後水洗・乾燥して精留に付した。

イソ吉草酸エステルの合成——ジアルコキシプロパノール 0.3 モルに、1.1 倍量のイソ吉草酸、1/10量の濃硫酸を加え、湯浴上12時間加熱反応させ、その後水洗・乾燥を行なって精留に付した。

3-3 実験結果

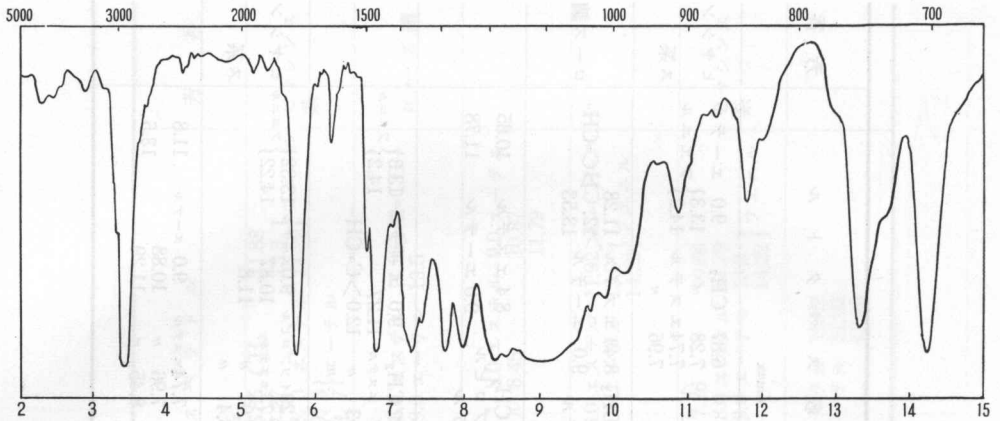
上記の方法で得られた各エステル類の性状は第6表、第7表に示す通りである。また第1図と対比して、*l*-メンチロキシ フェニルエチロキシ プロパノールのイソ吉草酸エステルの赤外線吸収スペクトルを第2図に示した。

第 6 表 各種酢酸エステルの性状

RO·CH ₂ >CHOAc R'O·CH ₂ >	物理化学定数				エステル価 ()内 理論値	紫外線吸 収スペク トル UV λ _{max}	赤外線吸収スペクトル λ _{max}		芳香
	bp	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	[α] _D ²⁰			収率 %	3.44 CH ₂ 5.12 } フェニル 5.32 } エーテル	
1.3-フェニル エチロキシ	225.0 } 225.9/5	1.0746	1.5216	—	78	12.51 (12.53)	213	11.88 13.3 } フェニル 14.22 }	ヒヤシンス 系
1.3-シトロネロキシ	219.6 } 220.5/5	0.9210	1.4600	1.35	70	10.42 (10.46)	209	3.42 CH ₂ , CH ₃ 5.74 C=O } 8.0 エステル 7.24 CH ₂ } 9.0 エーテル 11.98 >C=CH-	ローズ調
1.3- <i>l</i> メンチロキシ	211.1 } 212/5	0.9594	1.4644	— 78.55	78	10.43 (10.46)	—	3.43 CH ₂ , CH ₃ 5.73 C=O } 6.87 CH ₂ , CH ₃ 7.29 イソプロピル } 8.0 エステル 8.45 } 9.0 エーテル 10.87 11.79	
シトロネロキシ フェニルエチロキシ	221.8 } 222/5	0.9881	1.4865	—	64	11.35 (11.40)	215	3.44 CH ₂ 5.13 } フェニル 5.34 } 6.88 CH ₂ 7.27 " } 8.0 エステル 11.92 >C=CH-	
<i>l</i> -メンチロキシ フェニルエチロキシ	227.7 } 228/6.5	1.0099	1.4884	— 45.91	71	11.36 (11.40)	211	3.4 CH ₂ 5.12 } フェニル 5.32 } 6.85 CH ₂ , CH ₃ 9.0 エーテル 10.86 11.79 } 13.3 } フェニル 14.22 }	ヒヤシンス 系
<i>l</i> -メントロネロキシ	215.5 } 216/5	0.9401	1.4619	— 41.31	62	10.43 (10.46)	208	3.45 CH ₂ 5.73 C=O } 6.89 CH ₂ , CH ₃ 7.28 CH ₂ } 8.0 エステル 10.87 11.83 } 9.0 エーテル 13.48 }	





第7表 各種イソ吉草酸エステルの性状

RO·CH ₂ R'O·CH ₂	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CHO} \cdot \text{OCH}_2\text{CHC} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	物理化学定数				赤外線吸収スペクトル λ _{max}	紫外線吸収スペクトル λ _{max}	芳香					
		bp	d ₂₀ ²⁰	n _D ²⁰	[α] _D ²⁰				収率 %	エステル価 ()内理論値			
1-3-フェニルエチロキシ		225.1 } 226/5	1.0390	1.5122		56	21.87 (22.08)	214	3.45 CH ₂ 5.14 } 5.35 } フェニル 5.55 }	5.78 C=O 6.22 } 6.69 } フェニル	6.87 CH ₂ 7.28 " } 7.74 エステル } 7.96 " }	9.0 エーテル 13.3 } 14.2 } フェニル	ヒヤシンス系
1-3-シトロネロキシ		235.4 } 236.5/5	0.9078	1.4572	1.85	39	18.60 (18.76)	207	3.44 CH ₂ , CH ₃ 5.75 C=O	6.85 CH ₂ , CH ₃ 7.25 CH ₂ 7.74 エステル 7.97 "	8.43 エステル 11.28 } 12. } >C=CH- 13.53 }	ローズ調	
1-3-メソチロキシ		230.5 } 231.5/6	0.9523	1.4631	-79.64	56	18.51 (18.76)	216	3.4 CH ₂ , CH ₃ 5.72 C=O	6.83 CH ₂ , CH ₃ 7.29 イソプロピル 7.71 エステル 7.94 "	8.4 エステル 9.0 エーテル 11.78 }		
シトロネロキシ フェニルエチロキシ		231 } 231.5/4.3	0.9652	1.4822		54	20.10 (20.29)	212	3.4 CH ₂ 5.12 } 5.32 } フェニル	5.73 C=O 6.2 } 6.82 CH ₂ } 7.22 CH ₂ 7.7 エステル 7.93 } 8.4 } >C=CH-	9.0 エーテル 11.27 } 12.0 } 13.3 } 14.2 } フェニル		
l-メソチロキシ フェニルエチロキシ		227.9 } 228.6/5	0.9855	1.4837	-42.01	66	20.03 (20.29)	215	3.4 CH ₂ 5.1 } 5.3 } フェニル	5.76 C=O 6.23 } 6.68 } フェニル 7.29 イソプロピル 7.73 エステル 7.97 " } 8.4 " }	9.0 エーテル 10.87 } 11.8 } 13.32 } 14.22 } フェニル		
l-メソチロキシ シトロネロキシ		223.4 } 224.5/5	0.9247	1.4599	-38.20	38	18.56 (18.76)	209	3.45 CH ₂ 5.75 C=O	6.87 CH ₂ , CH ₃ 7.74 エステル 7.96 " } 8.45 " }	9.0 エーテル 10.88 } 11.29 } 11.8 } 13.5 }	ヒヤシンス系	



第2図 l-メンチロキシ フェニルエチロキシ プロパノールのイソ吉草酸エステルの赤外線吸収スペクトル

第8表 ジアルコキシプロパノール合成に際しての後留分の収率 (第4表参照)

反応条件		GE: Alc		
		1:1	1:4	1:8
出発物		60°C	100°C	130°C
RO·CH ₂ ·CH-CH ₂ O ROH		3hrs	3hrs	2hrs
 CH ₂ O·	ベンジルアルコール	39 %	17 %	57 %
	シトロネロール	33	29	29
 CH ₂ CH ₂ O·	ベンジルアルコール	46	21	22
	フェニルエチルアルコール	41	17	15
	フェニルエチルアルコール	39	24	31
	シトロネロール	37	23	21
	ベンジルアルコール	36	16	18
	フェニルエチルアルコール	38	15	26
	シトロネロール	32	21	21
	l-メントール	36	18	12

4. 考 察

香料アルコール類からのα-アルコキシグリシジルエーテルを、各種香料アルコールとさらに反応せしめることによって、きわめて高沸点にしてしかも芳香を有する合成香料を製し得ることを明らかにした。その中数種類のものには特に花香を有している。

これらプロパノールの合成に際して、触媒として三フッ化ホウ素を用いたが、原料アルコールを過剰に使用するほど収率が良いとは云えず、一般に400モル%で好収率が得られることを明らかにした。また第8表に後留分の収率を示したが、100モル%の方が800モル%の場

合より遙かに多いことは、過剰のアルコールを使用した方が副反応を防止できることを示している。

各酢酸エステルの収率は62~78%で得られた。またイソ吉草酸エステルの場合は38~66%であった。これらの誘導体の香氣は原料プロパノールのそれを基調とした芳香である。

終りに本研究に対し、試料の御恵与と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。また実験に協力した吉沢正憲君、森川正義君の労に謝意を表する。

(日本化学会, 第7回香料テルペンおよび精油化学に関する討論会講演, 昭和38年10月14日)

文 献

- 1) A. Fairbourne, et al.: J. Chem. Soc. **1932**, 1965.
- 2) D. R. Boyd and E. R. Marle: J. Chem. Soc. **93**, 838 (1908); Chem. Abst. **2**, 2233 (1908).
- 3) K. E. Marple, E. C. Shokal and T. W. Evans: U.S.P. **2**, 380, 185 (1945).
- 4) 桑村: 工化, **64**, No. 11, 1958 (1961).
- 5) 伊藤・阿部: 北見工短大研報 **1**, 19 (1963).

1. 考 察

調剤の調剤ラベンダー (*Lavandula officinalis* Chaix) は、名として南フランスのブラス地方を中心とする地中海沿岸のアルプス山岳地帯に野生、あるいは栽培されている香料植物であり、この花の水蒸気蒸留および冷開抽出によって得られる精油は香料の原料として重要なものである。この精油成分に関する研究はすでに久しく行われて来ているが、リナリルアセテートがその主要成分であると報告した Bertram & Wallman (1927) の研究を以て嚆矢とする。その後、主としてスイス、フランス、ドイツの研究者らによって最近までに第1次にくさね草のような20成分以上の存在が報告されている。

また、一般に調剤成分の含有成分が、その種および栽培地帯の条件によって異なり、量的に異なることはさきいって言及の通りである。種と栽培地帯との関係としてラベンダーもその例外ではない。Naves (1945)⁶⁾ は、地中海沿岸、イタリアで栽培されるようになった真調ラベンダー (*Lavandula officinalis* Chaix) とヨーロッパ産の (*Lavandula latifolia* Vill.) との交配種ラバンデン (*Lavandula*) の精油成分を比較し、ラベンダー油がβカンファー、αギボキチオール、βカクフェンを含まないことを報告し、Fenaroli (1960)⁷⁾ はガスクロマトグラフィーによって産地を異にするフランス産ラベンダー種とラベンダー油成分の比較研究を行なっている。さらに、Naves, Oehmer, Tullen (1960)⁸⁾ は従来の古典的方法で見逃がされてきた微量成分を