

アルコキシグリシジルエーテルと アセト酢酸エチルの反応

伊藤 昌明

阿部 和夫

(昭和40年10月11日受理)

Condensation of Ethyl Acetoacetate with α -Alcohoxy Glycidyl Ethers

by Masaaki ITO and Kazuo ABE

Abstract

Base-catalyzed attack of acetoacetic ester on α -alcohoxy glycidyl ethers (β -Phenylethoxy, citronelloxy, *l*-menthyloxy) have been studied.

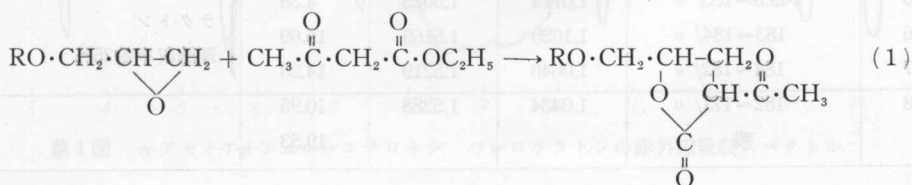
On a reaction, α -aceto- γ -alcohoxy γ -valerolactone is yielded by SN 2 reaction and α -aceto- β -alcohoxy- γ -valerolactone is yielded by SN 1 reaction and this byproduct is hydrolyzed to primary keto alcohol in the reaction system.

1. 緒 言

クロルヒドリンあるいはエポキシドとアセト酢酸エチルの反応で、 γ -ラクトンが得られる。R. M. Adams¹⁾らは、プロピレンオキサイド、スチレンオキサイド、3,4-エポキシ-1-ブテンとアセト酢酸エチルとの塩基性触媒による縮合によって、 γ -ラクトンを合成している。また桑村氏²⁾らは界面活性剤の分野で、長鎖アルコキシグリシジルエーテルを試料として、同様な合成を報告している。

前者の試料エポキシド類は、オキシラン酸素以外の酸素を含まない比較的簡単な化合物を扱っており、後者の場合はオキシラン酸素以外にさらにエーテル結合を含む化合物であるが、長鎖アルコールという特殊なものである。

著者らは、構造的に前述の二例と異なる香料アルコール(芳香族・鎖状テルペン・環状テルペン系)からのグリシジルエーテル³⁾を試料として、(1)式に従い γ -ラクトンを合成し、その反応と生成物について検討した。



2. γ -ラクトンの合成

2.1 試料

α -アルコキシグリシジルエーテル——製法は既報³⁾の通りであるが、それらの性状を第1表に示した。

アセト酢酸エチル——“和光”一級品を、乾燥・精留して使用に供した。

第1表 試料グリシジルエーテルの性状

RO·CH ₂ ·CH-CH ₂ O	$b_{p,10}$	d_{20}^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	オキシラン酸素(%)*	
					実測値	計算値
R= β -フェニルエチロキシ	130~131	1.0515	1.5118	—	8.68	8.97
シトロネロキシ	132~133	0.9055	1.4551	2.42	7.52	7.54
<i>l</i> -メンチロキシ	124~125	0.9461	1.4577	-88.26	7.34	7.54

* 塩酸-ジオキサン法

2.2 実験方法

無水エタノール 100 ml (1.72 モル) に金属ナトリウム 5.4 g (0.235 モル) を冷却下で一夜反応させ、次にアセト酢酸エチル 32.5 g (0.25 モル) を一時に加え、続いてかきまぜながらグリシジルエーテル類 0.25 モルを 30 分間にわたって滴下し、その後室温下に 15~18 時間かきまぜを続けた。反応生成物は 100 mmHg, 50°C 以下でエタノールを留去後、氷酢酸 15.7 g, 氷 15 g を加え、過剰の酢酸を炭酸水素ナトリウムで中和後、生成物をエーテル抽出し、乾燥後チツ素気流中で精密分留に付した。その結果は、第2表に示す通りである。

γ -ラクトンの確認のため、赤外線吸収スペクトル (1775 cm⁻¹)、微量炭水素分析、アルカリ性ケン化法による定量分析⁴⁾などを行なった。

第2表 反応生成物の精密分留結果

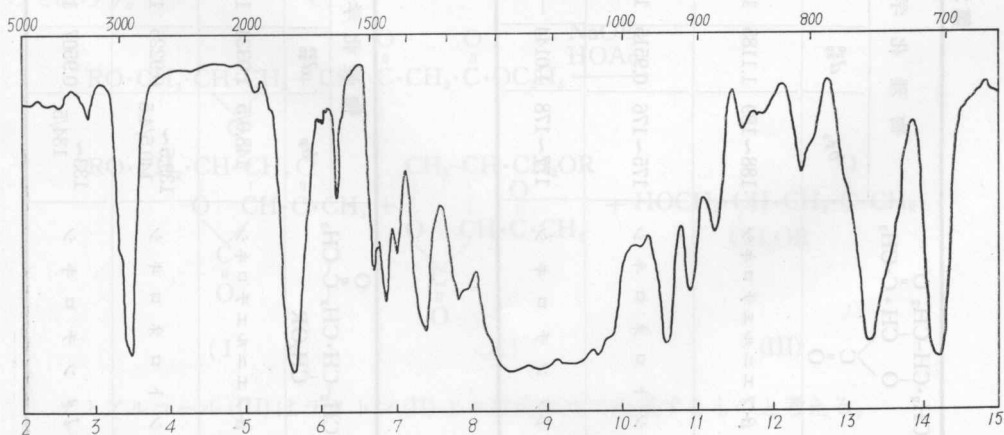
	b_p	d_{20}^{20}	n_D^{20}	%総留分	備考
α -アセト- γ - β -フェニルエチロキシ バレロラクトン					
1	~62/75	—	1.3759	9.12	} IR: OH, C=O 吸収あり } ラクトン } 理論収率約25%
2	62/75~66/14	—	1.4542	3.65	
3	140.8~147/5.3	1.0385	1.4939	12.23	
4	147~149.8/ "	1.0392	1.4900	10.22	
5	149.8~183/ "	1.0774	1.5025	4.38	
6	183~184/ "	1.1020	1.5169	15.69	
7	184~182/ "	1.0640	1.5219	14.23	
8	182~177/ "	1.0434	1.5288	10.95	
	残			19.53	

第2表 (続き)

	b_p	d_{20}^{20}	n_D^{20}	%総留分	備考
α-アセト-γ-シトロネロキシ パレロラクトン					
1	~78.5/79	0.9821	1.4079	4.02	} IR: OH, C=O 吸収あり } ラクトン } 理論収率約 30%
2	~140.9/5.0	0.9333	1.4604	4.39	
3	140.9~149.8/ "	0.9270	1.4550	9.79	
4	149.8~160.2/ "	0.9382	1.4542	4.54	
5	160.2~170.0/ "	0.9508	1.4595	6.12	
6	170.0~177.0/ "	0.9675	1.4641	11.36	
7	177~178/ "	0.9700	1.4660	11.18	
8	178~167/ "	0.9351	1.4649	11.71	
9	167~165/ "	0.8888	1.4648	10.31	
	残			26.56	

α-アセト-γ-l-メンチロキシ パレロラクトン

1	~76/52	0.9962	1.4109	9.85	} IR: OH, C=O 吸収あり } ラクトン } 理論収率約 25%
2	~137.2/6.0	0.9640	1.4681	3.58	
3	137.2~140.3/ "	0.9549	1.4571	9.40	
4	140.3~142.8/ "	0.9551	1.4561	9.55	
5	142.8~152.0/ "	0.9623	1.4550	7.91	
6	152~163/ "	0.9770	1.4602	3.28	
7	163~170/ "	0.9898	1.4645	9.55	
8	170~172.9/ "	1.0022	1.4695	9.85	
9	172.9~166/ "	0.9791	1.4681	8.81	
10	166~162/ "	0.9337	1.4692	8.81	
	残			17.46	



第1図 α-アセト-γ-β-フェニルエチロキシ パレロラクトンの赤外線吸収スペクトル

第3表 各種 α -アセトアロコキシ パレロラクトンの性状

RO·CH ₂ ·CH-CH ₂ O O CH·C·CH ₃ C O	物理化学定数			UV λ_{max}	赤外線吸収スペクトル λ_{max}		炭水素分析値			
	b_p	d_{20}^{20}	n_D^{20}		$[\alpha]_D^{20}$	C% 実測値 (計算値)	H% 実測値 (計算値)			
R = β -フェニルエチロキシ	188~189	1.1185	1.5197	—	3.47 CH ₂ CH ₃ 5.12 (フェニル) 5.32 (フェニル)	5.657-ラクトン 6.21 (フェニル) 6.66 (フェニル) 6.85 CH ₂	7.38 8.5 8.95 エーテル 9.3	10.58 13.3 (フェニル) 14.2 (フェニル) 12.38	68.17 (68.69)	6.88 (6.92)
シトロネロキシ	175~176	0.9515	1.4650	2.02	3.48 CH ₂ CH ₃ 5.64 γ -ラクトン	6.87 CH ₂ , CH ₃ 7.23 CH ₂ 8.4	8.9 エーテル 10.58 10.91 11.25	11.95 > C=CH- 13.45	68.60 (68.89)	9.31 (9.52)
<i>l</i> -メチロキシ	177~178	1.0144	-73.99	-73.99	3.45 CH ₂ CH ₃ 5.64 γ -ラクトン	6.84 CH ₂ , CH ₃ 7.28 イソプロピル	8.5 9.0 エーテル 9.5	10.56 10.82 11.22	68.58 (68.89)	9.64 (9.52)

第4表 副生物の性状

HO·CH ₂ -CH·CH ₂ -C-CH ₃ O CH ₂ OR	物理化学定数			UV λ_{max}	赤外線吸収スペクトル λ_{max}		炭水素分析値			
	b_p	d_{20}^{20}	n_D^{20}		$[\alpha]_D^{20}$	C% 実測値 (計算値)	H% 実測値 (計算値)			
R = β -フェニルエチロキシ	148.0/5	1.0324	1.4949	—	2.92 OH 3.48 CH ₂ CH ₃	5.14 (フェニル) 5.34 (フェニル) 5.74 C=O	6.22 (フェニル) 7.23 7.52	9.0 エーテル 13.3 (フェニル) 14.2 (フェニル)	68.87 (71.16)	8.55 (8.53)
シトロネロキシ	139.5~ 140.5/4.5	0.9225	1.4529	-2.95	2.92 OH 3.47 CH ₂ CH ₃	5.70 C=O 6.85 CH ₂ CH ₃	7.2 7.50	9.0 エーテル 11.22 11.80	68.48 (71.07)	11.28 (11.18)
<i>l</i> -メチロキシ	133~ 134/5	0.9507	1.4560	-108.51	2.91 OH 3.46 CH ₂ CH ₃	5.70 C=O 6.82 7.23 イソプロピル	8.0 9.0 エーテル 10.82	11.30 11.75	68.51 (71.07)	11.30 (11.18)

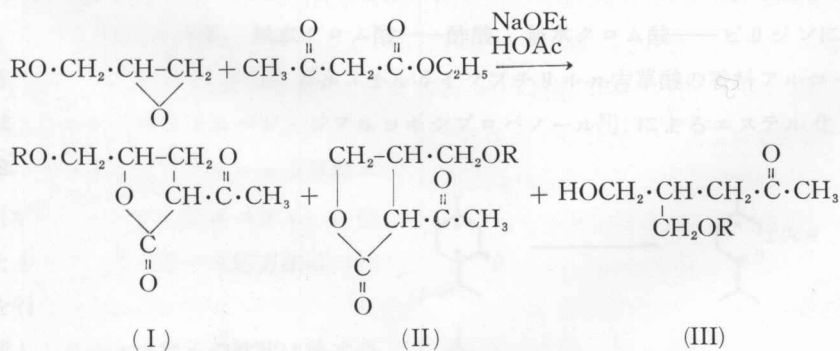
3種類の γ -ラク톤の性状——第2表における各ラクトン留分を再精留したものについて、各性状を示す諸測定の結果を第3表に取りまとめた。一般に高沸点難揮発性の微黄色を有する油性物質で、特有の芳香を有している。一例として、 α -アセト- γ - β -フェニルエチロキシ パレロラク톤の赤外線吸収スペクトルを第1図に示した。

副生物——第2表に示したように、この反応の前留分は総留分に対し約15~20% 副生する。これを再精留して得られた3種類の化合物の性状は第4表に示す通りである。水酸基の定量⁵⁾、アルコールの級数推定⁶⁾、微量元素分析値、赤外線および紫外線吸収スペクトルなどの結果から、この副生物は第一級のケトアルコールと推定する。

3. 考 察

エポキシドとアセト酢酸エステルから γ -ラクトンが得られることは、アセト酢酸エステルのアニオンがエポキシドの第一級炭素を攻撃して、独占的に α -アセト- γ -パレロラク톤を生成するものと考えられている¹⁾。Adams らの試料エポキシドも非対称型のもの、すなわちメチル基やアリル残基が結合しているのであるが、本研究の試料エポキシドは香料アルコール(芳香族・鎖状テルペン・環状テルペン系)からの α -アルコキシグリシジルエーテルであって、かなり大きなエーテル結合を有し、より感応効果が強いと考えられるが、ラク톤の収率は25~30% とかんばしくない。

Adams らは反応副生物について詳しくふれてないが、本報告の場合ラクトン類の低収率であることから、前留分である副生物についても、より詳しく実験を行なった。その結果これらのものはケトアルコールであることを確認した。ラクトン(I)の生成はSN2機構によって進むのに対し、SN1機構によるラクトン(II)の生成が併せて起るものと考えられる。またSN1機構の反応がより多く起っていることは、前述の試料中の α -アルコキシ結合の感応効果によるものであろう。



ケトアルコール(III)はラクトン(II)より反応系内で生成するものとする。

おわりに、本研究の試料の提供をうけた高砂香料工業株式会社、実験に協力した中田史雄君に謝意を表す。

(日本化学会, 第8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39年9月30日)

参考文献

- 1) R. M. Adams, C. A. VanderWerf: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4368 (1950).
- 2) 桑村他: 化学関係学協連合協議会, 秋期研究発表大会 (昭39-11-2).
- 3) 伊藤・阿部: 北見工短大研報 **1**, 19 (1963).
- 4) 船久 保: 有機化合物確認法 (中巻), 196 (昭30), 養賢堂.
- 5) C. L. Ogg, W. L. Porter, C. O. Willits: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **17**, 394 (1945).
- 6) 日本化学会編: 実験化学講座 **16**, 278 (昭34), 丸善.

参考文献

（以下は化学論文の本文の抜粋と思われるが、非常に淡く、ほとんど不可読である。一部「Adams」や「S21」などの単語が散見される。）



（以下は化学論文の本文の抜粋と思われるが、非常に淡く、ほとんど不可読である。一部「S21」や「HOAc」などの単語が散見される。）