報 文

オクテン酸から γ -オクタラクトンの合成

安 川 公

東京大学工学部合成化学科
曾 田 香 料 株 式 有 限 公 司(東京都文京区本富士町)
(東京都大田区羽田本町)The Preparation of γ -Octalactone from Octenoic Acid

Tadashi YASUKAWA

Department of Synthetic Chemistry, Faculty
of Engineering, Tokyo University
Soda Aromatic Co.(Motofuji-chō, Bunkyo-ku, Tokyo)
(Haneda-Honchō, Ōtaku, Tokyo)

Abstract

The author prepared $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ from $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$. The raw material is obtained from the oil after electrolytic oxidation of $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOK}$ and contains $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$. Treatment of the mixture of two acids with conc. H_2SO_4 results in a shift in the double bond of $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ until it reaches beta and gamma position, and this is followed by cyclization to the lactone. It possesses coconut like odor and is one of useful flavoring materials. At the same time, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ is recovered in this procedure and two components are separated effectively.

1 緒 言

分子内エステルであるラクトンのうち、 γ -ラクトンは最も安定な化合物であり、また特殊な芳香を持ち合成香料として有用な化合物であるが、おもなものととして、 γ -ウンデカラクトンと γ -ノナラクトンとが広く知られているにすぎない。 γ -ラクトン類は不飽和脂肪酸から容易に合成されるが¹⁾、この不飽和酸の合成が重要な問題である。 β 、 γ 位に二重結合を持った不飽和脂肪酸の合成法としては、マロン酸を利用する合成法として、不飽和アルキルハライドとの縮合による方法²⁾、アルデヒドまたはケトンとの縮合による方法³⁾、エチレンオキシドまたはその誘導体を作用させる方法⁴⁾があり、また Reformatsky の反応によりハロカルボン酸エステルとアルデヒドまたはケトンを亜鉛とともに加熱して生成する β -オキシ酸をへて合成する方法⁵⁾、およびそのほかに多くの合成法が知られているがいずれも相当に複雑な合成工程をへる必要がある場合が多い。 β 、 γ 位以外の位置に二重結合を持つ不飽和脂肪酸を原料とする場合は、たとえばウンデシレン酸を原料として、85% 硫酸により 80°C 付近で処理すると二重結合の転位と加水とラクトン化の諸反応が同時に起こって γ -ウンデカラクトン⁶⁾を生成する。

本研究においては、アゼライン酸モノメチルの電解酸化反応により生成したオクテン酸を 80% 硫酸と 80°C

で反応させることにより、 γ -オクタラクトンが高収率で得られることを見出した。この場合の原料オクテン酸は反応に起因する不純物としてカプリル酸を含む混合物であり、それをそのままラクトン化反応を行なうことにより中性油分から γ -オクタラクトンが生成され、酸成分からカプリル酸を回収することができる。合成した純 γ -オクタラクトンは今まで文献⁴⁾に述べられたようなクミン臭の物質ではなく、強いココナットをおもわせる芳香性化合物であり、フレーバー用合成香料として利用価値が高い。ここではオクテン酸の合成、性質および組成、混合酸のラクトン化反応結果、得られた γ -オクタラクトンの性質などにつき報告する。

2 オクテン酸

アゼライン酸モノメチルカリウム塩の水溶液を、陽イオン交換膜を陰陽両極室の隔膜として陽極を白金線、陰極をステンレス板または鉄板として、電解酸化反応を行なった場合にその生成油を分留して沸点 55~75°C/5 mmHg で留出する油分はオクテン酸メチルおよびカプリル酸メチルの混合物である。これらのエステル類の生成に関してはラジカル生成の反応機構の説明に従えば下記のとおりである。アゼライン酸モノメチルの酸陰イオンが陽極において荷電を失い脱炭酸すれば遊離ラジカル $\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\cdot$ を生成する。さらにラジカルの移動により [I] および [II] を中間生成物としてそれぞ

れのエステルを生成する。すなわち、

[I] → $\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_2$ 7-オクテン酸メチル

[II] → $\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ カプリル酸メチル

この場合上記の 7-オクテン酸メチルのほかに 6-または 5-オクテン酸メチルなどの二重結合が内部に移行した形の不飽和酸エステルの生成も考えられる。これらのエステル類の存在は分析、水素添加反応およびガスクロマトグラフィーの測定などによって確認した。

2.1 実 験

2.1.1 アゼライン酸モノメチル、米国 エメリー社製工業用アゼライン酸（純度 84%）を原料としてアゼライン酸ジメチルを合成しアゼライン酸とそのジメチルエステルとのエステル交換反応により合成する。アゼライン酸ジメチル 363 g、アゼライン酸 860 g、メタノール 117 g、濃硫酸 12 g の混液を 93~96°C、2 hr かきまぜて反応する。反応後炭酸ナトリウム溶液で酸性油分と中性油分とに分離する。ベンゼンにより夾雑する油分を除去した炭酸ナトリウム溶液は硫酸酸性とし分離する油分をベンゼンを用いて抽出し、水洗、脱水後ベンゼンを留去し精留する。沸点 170~175°C/3 mmHg の部分をアゼライン酸モノメチルとして得た。得量は 570 g で、その性質は 酸価 273.51、エステル価 274.32、ジメチル化してガスクロマト法による純度測定結果は 98.7% を示した。

2.1.2 電解酸化反応。2 枚の陽イオン交換膜^{注1)}を隔膜として 3 個の隔室に区切り中央を陽極室、左右を陰極室として陽極に白金線、陰極にステンレス板を使用し、両極間を 3 cm とする電解ソーを構成した。アゼライン酸モノメチルとして濃度 30% のカリウム塩水溶液を陽極室へ供給し、陰極室にはアルカリ希薄溶液を満たして、電流密度 80 A/dm²、pH 6.8~7、反応温度 45~50°C を保って電解酸化反応を行なった。反応中、陽極液に浮上する生成油を分離しつつ、一方陽極液濃度、pH を補正して通電量 56 A/hr 反応は 4 hr で 165 g の生成油を得た。精留して 55~75°C/5 mmHg の留分 19.3 g を取得した。

2.1.3 水素添加反応。内容量 100 cc のステンレス製オートクレーブに試料オクテ

注 1) Selemion CMG-10, 旭ガラス社製。

ン酸メチル留分 20 g を入れ安定化ニッケル触媒（日揮化学製）0.4 g（試料に対し 2%）を添加し水素の初圧 100 atm、温度 120°C の条件で水素添加した。

2.1.4 加水分解反応。試料 120 g に 10% カセイソーダ溶液 300 g をかきまぜながら滴下し、滴下後温度を 95~100°C にあげて 3 hr 反応すれば酸のナトリウム塩水溶液は均一層となる。これを 5% 硫酸 75.5 g を使用して中和し生成する分離油分を 1% 食塩水を 25 cc ずつ使用し、3 回洗浄し精留する。沸点 108~114°C/3.5 mmHg の留出部を主留分として 100 g 得る。

2.1.4 分析法。各種物理、化学恒数の測定法は常法による。ヨウ素価はウィス法により測定する。ガスクロマトグラフィーは日立製作所製、測定条件はカラム長さ 3 m、固定相担体一日立レンガ粒、同液体 P.E.G. 6000、キャリアガスヘリウム、同速度 50 ml/min、温度 150°C、サンプル量 0.005 ml、フィラメント電流 150 mA、センス 8 である。

2.2 結 果

2.2.1 オクテン酸メチルの性質

2.2.1.1 物理化学恒数の測定結果は下記のとおりである。

比 重 d_4^{20} 0.8970

屈折率 n_D^{20} 1.4270

エステル価 355.68

ヨウ素価 107.42(オクテン酸メチルとして 66% の含有率)

図-1 オクテン酸メチルの赤外線吸収スペクトル（液膜法）

図-2 オクテン酸メチルのガスクロマトグラム

図-3 図-2 の試料にカプリル酸メチルを加えた同定図

この赤外線吸収スペクトル図を 図-1 に示す。

2.2.1.2 ガスクロマトグラム。図-2 はオクテン酸メチル留分、図-3 はそれに試薬から合成したカプリル酸メチルを加え同定する。その結果ピーク I はカプリル酸メチル、ピーク II はオクテン酸メチルを示しその含有量はそれぞれカプリル酸メチル 26%、オクテン酸メチル 67%、その他 7% を示す。

2.2.2 オクテン酸メチルの反応

2.2.2.1 水素添加反応。試料 20 g に対しほぼ 2 l の水素を吸収し、これは原料混合エステル中にオクテン酸メチルが 65% 存在することを示す。水添生成物の性質

は下記のとおりである。

酸 価	0
エステル価	355.7
ヨウ素価	0
比重 d_4^{20}	0.8939
屈折率 n_D^{20}	1.4169

またそのガスクロマトグラム 図-4 を前記 図-2 および 図-3 と比較すれば原料に含まれるオクテン酸メチルは水添によりカプリル酸メチルに変化していることが確認される。

これらの分析および反応の結果からわかるように、試料のウィス法によるヨウ素価測定結果と、ガスクロマトグラフィーおよび水添反応結果はほぼ一致する。したがってオクテン酸メチルの組成は 7-オクテン酸メチル 65~67%、カプリル酸メチル 27% 前後、およびそのほかの成分 6~8% と推定される。

2.2.2.2 加水分解反応。加水分解により生成した酸の物理化学恒数を測定すれば、

比 重 d_4^{20}	0.9291
屈 折 率 n_D^{20}	1.4390
酸 価	377.14
ヨウ素価	115.31

を示し、オクテン酸含有量は 65% に相当する。

3 γ -オクタラクトンの合成およびその性質

オクテン酸は硫酸の作用により二重結合の γ 位への移動とラクトン化が起こる。

この反応を利用してオクテン酸メチルおよびカプリル酸メチル混合物、またはその加水分解により生成する混合酸を原料として硫酸と反応させ、生成油分を炭酸ナトリウム水溶液で処理することによって中性油と酸性油に分

離し、中性油からは γ -オクタラクトンを酸性油からはカプリル酸をそれぞれ取得した。

3.1 実験

3.1.1 ラクトン化反応。冷却器、温度計、滴下漏斗およびかきまぜ機をつけた四つ口フラスコに 80% 硫酸 344 g をとる。それにかきまぜながらオクテン酸 200 g を温度 19~26°C で約 30 min かかって滴下し、滴下後同温度で 30 min かきまぜたのち温度をあげて 80°C に保って 5 hr 反応する。反応後、全反応液を 1000 cc の水中にかきまぜながら温度 25~30°C で注加する。これにベンゼン 250 g を加えて油分を抽出し分液したのち、ベンゼン溶液を 10% 炭酸ナトリウム水溶液 275 g で各 2 回洗浄し、つぎに 1% カセイソーダ溶液 30 g で 1 回洗浄後、10% 食塩水 100 cc で各 2 回洗浄し洗液がアルカリ性を示さないことを確認したのちにベンゼンを留去し精留する。精留塔は内径 3 cm、高さ 1 m、1/4" のマクマホン充テン塔を使用し 104°C/10 mmHg の部分を主留分とする。粗生成物は 111 g、精製ラクトンは 102 g、粗生成物に対し 92% の収率である。なおオクテン酸メチルを加水分解せずにそのまま原料として使用した場合も反応条件および操作法は前記の方法に準ずる。

3.1.2 カプリル酸 γ -オクタラクトン分離後の炭酸ナトリウム水溶液はカプリル酸のナトリウム塩を主成分として含有する。これを 40% 硫酸により弱酸性にして、分離する油分をベンゼンにより抽出し、ベンゼン溶液を水洗後ベンゼンを留去し精留する。沸点 110~112°C/5 mmHg の部分を主留分として 52 g 得る。

3.2 結 果

γ -オクタラクトンの合成結果を表-1 に示した。

表-1 γ -オクタラクトンの合成

実験 番号	原料 オクテン 酸 (g)	80% 硫酸 (g)	反 応 条 件		生 成 物	
			反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	γ -オクタラクトン	カプリル酸
No.	(g)	(g)	滴 下 反 応	滴 下 混 合 反 応	粗 (g)	精 製 収 率 (%)
1 ¹⁾	200	344	19~26 80	1/2 1/2 5 1/2	111	102 80.5
2 ²⁾	200	275	25 80	1/2 1/2 5 1/2	129	107 83.5
3 ²⁾	220	380	25 80	1/2 1/2 5 1/2	171	106 81.1

注 1) 酸混合物、ヨウ素価からのオクテン酸含有量は 65%

2) エステル混合物、ヨウ素価からのオクテン酸メチル含有量は 66%

3) ヨウ素価から算出したオクテン酸系成分含有量を考慮した。

3.2.1 γ -オクタラクトンの性質。合成した γ -オクタラクトンは強いココナツの芳香を示す無色の液体でその性質は

沸 点	104°C/10 mmHg
比 重 d_4^{20}	0.9810
屈 折 率 n_D^{20}	1.4444
酸 価	0
ヨウ素価	0
エ ス テ ル 価	394.02 (計算値 394.54)

を示した。図-5 はその赤外線吸収スペクトル図であり、図-6 はそのガスクロマトグラムを示した。

図-5 γ -オクタラクトンの赤外線吸収スペクトル図

図-6 に示されるようにそれは 1 ピークを示し、市販の γ -オクタラクトン (F. Ritter 社製) と同定し、同一物質であることを確認した。

3・2・2 分離したカプリル酸は、比重 0.9087, 屈折率 n_D^{20} 1.4278, 酸価 387.2 (計算値 389.05) を示し、ガスクロマトグラフ法により試薬カプリル酸と同定し確認した。

本研究にご指導を賜りました 東大名誉教授桑田勉先生、東大助教授吉川貞雄先生、赤外分光分析にご教示を賜った東大助教授熊野谿徒先生および実験に協力された 曾田香料株式会社 阿部正三氏に感謝いたします。(昭和38年8月2日受理)

図-6 γ -オクタラクトンのガスクロマトグラム

文 献

- 1) Linstead, Rydon, *J. Chem. Soc.*, **136**, 580 (1933); Linstead, *J. Chem. Soc.*, **135**, 115 (1932); Linstead, Noble, Boorman, *J. Chem. Soc.*, **136**, 557, 577 (1933)
- 2) Darzens, *Compt. rend.*, **183**, 1110 (1926)
- 3) Zaar, *Schimmel & Co. Report*, 299 (1929)
- 4) B. Rothstein, *Bull. soc. chim.*, **5** (No. 2), 80~90 (1935)
- 5) Brooks, Humphry, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 838 (1918)
- 6) Grun, Wirth, *Ber.*, **55**, 2217 (1922); Chuit, Boelsing, Hausser, Malet, *Helv. Chim. Acta.*, **10**, 113 (1927)

8-オキシカプリル酸メチルについて

安 川 公

東京大学工学部合成化学科
曾田香料株式会社

(東京都文京区本富士町)
(東京都大田区羽田本町)

On the Studies of Methyl-8-oxy-caprylate

Tadashi YASUKAWA

Department of Synthetic Chemistry, Faculty
of Engineering, Tokyo University
Soda Aromatic Co.,

(Motofuji-chō, Bunkyo-ku, Tokyo)
(Haneda-Honchō, Ōta-ku, Tokyo)

Abstract

The oil resulting after electrolytic oxidation of $\text{MeOCO}(\text{CH}_2)_7\text{COOK}$ is divided into three fractions by vacuum distillation. The author found that the fraction distilling off at bp 90~130°C/5 mm Hg, was mainly composed of $\text{OHC}(\text{CH}_2)_6\text{COOCH}_3$ and $\text{HO}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$, after taking such measures as separation of components, measurement of their physical and chemical constants, preparation of their derivatives and so on. The relative amount of these fractions in the oil depends on pH and the concentration of the solution of $\text{MeOCO}(\text{CH}_2)_7\text{COOK}$.

1 緒 言

アゼライン酸モノメチルカリウム塩の水溶液を、陽極に白金線、陰極にステンレス板または鉄板を用いて電解酸化反応を行なった場合に、その生成油を分留すれば大別して (1) 沸点 55~75°C/5 mmHg, (2) 90~130°C/5

mmHg および (3) 180~190°C/3 mmHg で留出する 3 種の留分が存在する。留分 (1) のオクテン酸に関してはすでに報告した¹⁾。留分 (3) は Brown-Walker 反応により生成するタブシア酸ジメチルであり、融点 51°C を示す白色リン片状の結晶である。その生成機構は下記のとおりである。