フェンの見かけの拡散速度が律速となっており、硫酸の添加量にはシリカゲルの表面積を最大にする最適があり、過剰の硫酸はかえってシリカゲル表面の細孔をうめる結果となり、有効表面積の減少をもたらす。チオフェンの吸着には平衡状態があり、分配

形の平衡定数を算出することができる。平衡は硫酸のチオフェン吸収能力に限界があるためであると考えられる。

終りに本研究にさいし、シリカゲルを御提供下さった洞海化学工業株式会社に深謝します。

アセト酢酸メチル中の不純物

(昭和40年3月20日受理)

元田 常雄・吉江 洋一*

ガスクロマトグラフィーから、工業用アセト酢酸メチル中に数種の高沸点不純物が含まれていることが認められた。それら不純物のガスクロマトグラフによる分取、化学分析、元素分析、合成、赤外吸収スペクトル測定等を行なって、3-アセトキシ-3-ブテン酸メチル、ジアセト酢酸メチル、3-アセトキシ-2-ブテン酸メチルの2種のジアステレオ異性体、およびアセト酢酸メチルのトランスエノールメチルエーテルの存在を確認することができた。アセト酢酸メチルの無水酢酸-ピリジンによるアセチル化反応を行ない、トランスエノールアセテートおよびシスエノールアセテートが生成すること、両者はガスクロマトグラフィーによって分離定量し得ることを明らかにした。

1 緒 言

ジケテンとメタノールの反応¹⁻³⁾

によって合成されたアセト酢酸メチルにフェニルヒドラゾンを用いて、1-フェニル-3-メチルピラゾロン-(5)を合成する際に、原料アセト酢酸メチルによって収率、融点等に差のあることがあり、赤外吸収スペクトル (IR) およびガスクロマトグラフィーからも収率の低い原料中には数種の不純物が認められた。著者らはそれらの構造を確認するとともに生因、生成量についての知見を得る目的で本研究を行なった。その結果、不純物として 3-アセトキシ-3-ブテン酸メチル、ジアセト酢酸メチル、3-アセトキシ-2-ブテン酸メチルの2種のジアステレオ異性体(アセト酢酸メチルトランスエノール および シスエノールのアセテート)、およびアセト酢酸メチルトランスエノールのメチルエーテルを確認し、これら物質の IR その他の諸性質の測定等を行なったので、以下にその詳細を報告する。

2 試料および実験方法

2.1 試 料

試料AおよびBはそれぞれ1963年7月および1964年2月に入手した市販の工業用品である。

試料Aは以下のように分留を行なって高沸点不純物の濃縮を行なった。すなわち、試料A 4.5 kg を採取し、Stedman パッキングを充填した高さ 2 m、内径 20 mm の精留塔を用い、圧力 40 mmHg、還流比 2~5 で精留を行ない、前留 0.4 kg、中留 A' 3.9 kg、缶残液の減圧フラッシュ蒸留液 F-0 162 g を得た。ついで F-0 を 160 g 採取し、2 mmφ Dixon パッキングを充填した高さ 50 cm、内径 6.5 mm の精留塔を用い、還流比 10 で減

圧精留し、留分 F-1, F-2, F-3 および残留物 F-4 に分離した。F-2 は同様に再精留を行なって留分 F-2-1, F-2-2、および残留物 F-2-3 に分離し、また F-4 は減圧フラッシュ蒸留を行なって留出液 F-4' を得た。これら留分の留出温度、F-0 に対する得率を図1に示した。

精 留	留 分	得 率 (%)	留 出 温 度 (°C/mmHg)
F-0	F-1	51.5	~85.5/19
	F-2	16	85.5~92.7/19
	F-3	25.5	92.7~96.0/19
	F-4	5.7	
再 精 留	F-2-1	0.8	~85.2/14
	F-2-2	2.8	85.2/14
	F-2-3	11	
フラッシュ蒸留	F-4		
	F-4'	4.3	88~90/14

図1 試料Aの高沸点留分の分留

2.2 実験方法

試料 A, B ならびに上記 A', F-0, F-2-2, F-2-3, F-4' 等を用い、ガスクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフによる成分の分取、IR、紫外吸収スペクトル (UV)、比重 (D)、屈折率 n_D 、分子量 (MW) 等の測定、化学分析、元素分析、合成実験等を行なって不純物に関する知見を得、その確認を試みた。

IR の測定は岩塩プリズムを用いて日立製作所製 EPI-2 型により、また UV の測定は島津製作所製 SV-50 A 型によって行なった。MW はベンゼン溶液の氷点降下から求めた。

ガスクロマトグラフィーの条件を表1に示した。主として条件 I を用いたので、以下特に断らない限り保持時間 (t_R) は条件 I

表1 ガスクロマトグラフィーの条件

[共通条件] 担体=C-22 (30~60 メッシュ), C-22:固定相液体=3:1
重量比, 塔温度=110°C, 検出部温度=125°C (検出器=熱伝導型), ブリッジ電流=200 mA

条 件	固 定 相 液 体	装 置 ^{a)}	塔 長 (m)	塔 内 径 (mm)	注 入 口 温 度 (°C)	ヘリウム 流速 (ml/min)
I	精製シリコングリース ^{b)}	S	2.25	4.1	170	58
II	同 上	Y	2.0	4.8	—	58
III	ポリエチレングリコール 400	Y	2.0	4.8	—	85

a) S:島津製作所製 GC-1B 型, Y:柳井製作所製 GCG-2 型

b) Dow Corning Stopcock Grease をアセトン-酢酸メチルで分別して得た難溶部 (15%) を使用した。

* Tsuneo MOTODA, Yoichi YOSHIE 日本合成化学工業株式会社中央研究所: 尼崎市上食満土手 156.

1) A. B. Boese, Jr., U.S.P. 2,167,168 (1939).

2) F. J. Pohl, W. Schmidt, U.S.P. 2,351,366 (1944).

3) 磯島, 日本特許 198,481 (1952).

における値である。分取のためには主として条件Ⅱを用いた。

3 実験結果と考察

3.1 試料のガスクロマトグラフィーおよび IR

試料 A, A', B のガスクロマトグラムを図2に示した。これより試料 A, B には数種の不純物が含まれていて、その含有割合がそれぞれかなり異なっていることが認められた。すなわち試料 A に認められる $t_R=18.5$ 分, 22 分および 24 分のピークは試料 B にはほとんど認められず、逆に試料 B に顕著に認められる $t_R=11.7$ 分のピークは試料 A にはほとんど認められない。試料 A と試料 A' のガスクロマトグラムの比較から、試料 A 中に含まれている $t_R=16$ 分以上の高沸点不純物は精留によりほとんど除去できることが認められた。

$t_R=0$ 分および 0.5 分のピークは t_R の一致および注入口温度を高くすると、面積が大きくなることから熱分解等によって生成した炭酸ガス等の低沸点ガス、およびアセトンによるものと考えられる⁴⁾。表1条件Ⅰでは担体による吸着、テーリングのため少

図2 工業用アセト酢酸メチル試料のガスクロマトグラム

(1): 試料 A, (2): 試料 A', (3): 試料 B
試料注入量: 15 μ l, 感度: 2 mV 但しアセト酢酸メチルピークのみ 64 mV

図3 試料 A の高沸点留分のガスクロマトグラム

(1): F-0, (2): F-2-2, (3): F-2-3, (4): F-4'
試料注入量: ca 2 μ l

量のメタノールのピークは現れないが、条件Ⅲでは各試料とも明瞭にメタノールによるピークが認められ、その大きさはアセトンのピークの約 1.5 倍であった。注入口温度を高くすると、メタノールのピークも大きくなるが、それは注入口で次の反応

が行なわれるためと考えられる^{4,5)}。

図3には試料 A の高沸点留分のガスクロマトグラムを示した。試料 A 中の高沸点不純物は F-0 にかかなり濃縮されていることが認められた。

図4には試料 A, A' および B の IR を示した。図中陰影をほどこした部分は不純物による吸収で、この中、3600 cm^{-1} 付近の吸収は主としてメタノールによるものと考えられる。試料 A' および B の水分含有率は、それぞれ 0.004% および 0.01% であった。

図4 工業用アセト酢酸メチル試料の赤外吸収スペクトル
セルの厚さ: 0.024 mm

3.2 3-アセトキシ-3-ブテン酸メチルの確認

F-4' ($D_{25}^{25}=1.1042$) の主成分をガスクロマトグラフを用いて分取した。分取したもののガスクロマトグラムおよび IR を図5 (2) および図 6 A に、また諸性質を以下に示した。

図5 表1条件Ⅰによるガスクロマトグラム

(1): アセト酢酸メチルトランスエノールメチルエーテル, (2): 3-アセトキシ-3-ブテン酸メチル, (3): アセト酢酸メチルトランスエノールアセテート, (4): アセト酢酸メチルスエノールアセテート, (5): ジアセト酢酸メチル
注入量: ca 2 μ l, 感度: 8 mV

- 4) F. Arndt, B. Eistert, H. Scholz, E. Aron, *Ber.* 69, 2373, 2377 (1936).
- 5) F. Arndt, P. Nachtwey, *Ber.* 57, 1489 (1924).

図6 赤外吸収スペクトル

(試料はいずれも2枚の食塩板にはさんで測定した)

A: 3-アセトキシ-3-ブテン酸メチル, B: ジアセト酢酸メチル, C: アセト酢酸メチルトランスエノールアセテート (純度 73%), D: アセト酢酸メチルシスエノールアセテート, E: アセト酢酸メチルトランスエノールメチルエーテル, Fa: アセト酢酸メチルシスエノールメチルエーテル+少量のアセト酢酸メチルトランスエノールメチルエーテル Fb: 留分 E-6 (アセト酢酸メチルシスエノールメチルエーテル+少量のアセト酢酸メチル, アセト酢酸メチルトランスエノールメチルエーテル等),

 $n_D^{25}=1.4349$

MW 測定値=157 (計算値=158.16)

元素分析値 C=53.03% (" =53.16%)

H=6.45% (" =6.37%)

エステル定量値=12.5 mol/g (" =12.6 mol/g)

ウィイス法による二重結合定量値=5.2 mol/g (二重結合計算値=6.3 mol/g)

エタノール溶液の UV=230~320 mμ に λ_{max} をもたない

IR^{6,7)} に見られる 1670 cm⁻¹ の吸収から不飽和二重結合の存在が認められるが、ビニル基の吸収 (約 910 cm⁻¹ と約 990 cm⁻¹) およびトランス型 -CH=CH- の吸収 (約 960 cm⁻¹) は認められ

- 6) L. J. Bellamy, "Infrared spectra of Complex Molecules" Methuen (1958) p. 132, 179.
- 7) 品内, "赤外線吸収スペクトル解析法" 南江堂 (1960) p. 74, 103, 107~110.

ず, 889 cm⁻¹ の吸収は CH₂=CRR' の CH 面外変角振動によるものと考えられる。C=O 伸縮振動に基づく吸収が 1750 cm⁻¹ に認められ, エステルの C=O は C=C と共役していないことが推察できる。従って二重結合に ICl の付加が比較的容易になされたものと考えられる。1193 cm⁻¹ の C-O 伸縮振動に基因する吸収は, 酢酸イソプロペニル (1198 cm⁻¹ に吸収をもつ⁸⁾) および通常の飽和カルボン酸エステルのそれとはほぼ同位置にあり, 上記諸測定結果から F-4' の主成分を 3-アセトキシ-3-ブテン酸メチル

と同定することができる。

後述のように, このものはアセト酢酸メチルを無水酢酸およびピリジンと共に加熱することによって生成する。

3・3 ジアセト酢酸メチルの確認

F-2-2 ($D_{25}^{25}=1.1305$, $n_D^{25}=1.4640$) の主成分 ($t_R=24$ min) をガスクロマトグラフを用いて分取し, 分取物のガスクロマトグラムおよび IR を図 5 (5) および図 6 B に示した。

MW 測定値=157 (計算値=158.16)

元素分析値 C=53.03% (計算値=53.16%)

H=6.39 % (" =6.37 %)

IR (図 6 B) に見られる 1559 cm⁻¹ の幅広い特徴的な吸収は, エノール型の O=C-C=C=O に基因するものと考えられる。

2% メタノール溶液は, メチルレッドに対し中間色を呈し, 別にフェノールフタレインを指示薬として 0.1 N カセイソーダ水溶液で滴定し, 酸分 6.5 m mol/g を得た。塩酸ヒドロキシルアミン法によるカルボニル基定量値は, 6 m mol/g であった。水に難溶で, エタノール溶液の UV は $\lambda_{max}=277$ mμ, $\log \epsilon=4.08$ を与えた。

ジアセト酢酸エチル ($D_{25}^{25}=1.0889$, $n_D^{17.6}=1.4660$ ⁹⁾) は水に難溶で, かなり強い酸性を有し¹⁰⁾, ヒドロキシルアミン 1 分子と反応して 3,5-ジメチルイソキサゾール-4-カルボン酸エチル

を生成する¹¹⁾ ことが知られている。またエタノール溶液の UV については, $\lambda_{max}=278$ mμ, $\log \epsilon=3.83$ と報告されている¹²⁾。

以上の諸測定結果およびジアセト酢酸エチルとの類似から, F-2-2 の主成分をジアセト酢酸メチル

と同定することができる。

3・4 3-アセトキシ-2-ブテン酸メチル (アセト酢酸メチルエノールアセテート) の確認

- 8) 吉田, "赤外線吸収スペクトル, 理論と応用第 9 集" 南江堂 (1960) p. 84.
- 9) W. H. Perkin, *J. Chem. Soc. (London)* 61, 856, 857 (1892).
- 10) J. W. James, *Ann.* 226, 212 (1884).
- 11) L. Claisen, W. Zedel, *ibid.* 277, 173 (1893).
- 12) R. Richter, *Helv. Chim. Acta* 35, 478, 1115 (1952)

3・4・1 3-アセトキシ-2-ブテン酸メチルの合成とその性質

(実験 1)¹³⁾ ピリジン 2.0 mol にアセト酢酸メチル (以下の実験には試料 A' を使用した) 1.0 mol を溶解し、冷却しつつ 1.6 mol の塩化アセチルを滴下した。室温に 6 日放置後 500 ml のエーテルを加えて、不溶性のピリジン塩をろ別し、エーテル溶液を 5% カセイソーダ水溶液 400 ml, 5% 硫酸水溶液 400 ml, 水 200 ml ずつ 3 回で順次洗い、塩化カルシウムを用いて乾燥し、分留を行なって bp 93.5°C/17 mmHg~86.5°C/10 mmHg の留分 (E-1) 25 g を得た。

$$D_{20}^{20}=1.1020, \quad n_D^{20}=1.4441$$

ガスクロマトグラムには $t_R=18$ 分および 22 分に二つのピークが認められ、それぞれ 21% および 79% の面積を占めた。

(実験 2) ピリジン 2.5 mol にアセト酢酸メチル 1.0 mol を溶解し、冷却しつつ 1.5 mol の塩化アセチルを滴下した。1 日放置後、実験 1 と同様に精製し、bp 84.4~85.8°C/12 mmHg の留分 (E-2) 40 g を得た。

$$D_{20}^{20}=1.1026, \quad n_D^{20}=1.4463$$

MW 測定値=158 (計算値=158.16)

元素分析値 C=53.01% (" =53.16%)

H=6.49 " (" =6.37%)

エステル定量値=11.5 mmol/g (" =12.6 mmol/g)

ウィイス法による二重結合定量値=0.2 mmol/g

エタノール溶液の UV=230~320 mμ に λ_{max} をもたない。

ガスクロマトグラムには、 $t_R=18$ 分および 22 分の二つのピークが認められ、それぞれ 29% および 71% の面積を占めた。

初留分の UV 測定ならびにガスクロマトグラフィーを行なって初留分中に微量のジアセト酢酸メチルの存在を認めた。

(実験 3) アセト酢酸メチル、無水酢酸およびピリジンの等容混合液を共栓付三角フラスコに採り、75°C, 20°C および約 -12°C に放置し、ガスクロマトグラフィーによって組成の変化を追跡

表 2 アセト酢酸メチル、無水酢酸、ピリジン等容混合反応液の組成

物質名 t_R (min)	組 成 (wt%) ^{a)}					
	アセト酢酸メチル	3-アセトキシ-2-ブテン酸メチル	トランスエノールアセテート (T) ^{b)}	シスエノールアセテート (C) ^{b)}	ジアセト酢酸メチル	(T)+(C)
温度 (°C)	時間	5.7	16	18	22	24
75	0 hr	34.5	0	0	0	0
	1 "	20.5	0	4.6	14	0.25
	2 "	18	0	5.8	16.5	0.26
	7 "	18	0	7.5	13	0.35
	27 "	18	0	7.5	11.5	0.39
	56 "	18	0.7	5.6	8.8	0.39
20	7 "	24	0	2.1	12	0.15
	26 "	16.5	0	4.1	20	0.17
	54 "	14	0	5.0	23	0.18
	4day	13	0	5.8	23	0.20
	11 "	11.5	0	8.8	22.5	0.28
	16 "	11	0	10.5	23	0.31
	28 "	11	0	12.5	20.5	0.38
	41 "	11	0	13.5	20	0.40
ca -12	52 hr	24	0	2.0	12	0.14
	12day	13	0	4.4	25	0.15
	26 "	12	0	4.3	26	0.14

a) 表に示したものの他にピリジン(31%), 無水酢酸, 酢酸および少量の低沸点物質を含む

b) 3・4・2 項参照

表 3 留分 E-1, 酢酸, ピリジン等容混合液の組成 (wt%, 温度 20°C)

物質名 t_R (min)	酢 酸	無水酢酸	ピリジン	アセト酢酸メチル	トランスエノールアセテート ^{a)}	シスエノールアセテート ^{a)}
混合直後	33.5	0	31.2	0	7.4	27.8
5 日後	28	12	31	15	5.2	8.8

a) 3・4・2 項参照

し表 2 を得た。等容混合液を 20°C に 4 日放置した後、75°C に 27 時間加熱したところ、アセト酢酸メチルの増加が認められ、はじめから 75°C に 27 時間加熱したものとはほぼ同じ組成となった。逆に 75°C に 27 時間加熱したものを 20°C に 4 日放置したところ、アセト酢酸メチルは 13% に減少し、アセト酢酸メチルトランスエノールアセテートおよびシスエノールアセテート (これらの構造に関しては 3・4・2 項参照) は、それぞれ 10% および 16% に増加した。

実験 1 で得た留分 E-1, 水酢酸およびピリジンの等容混合液を 20°C に 5 日放置した結果は表 3 のごとくで、無水酢酸およびアセト酢酸メチルの生成が認められた。

(実験 4) 試料 F-4' 2 ml にパラジウム粉末 0.1 g を加え Rosenmund の還元装置¹⁴⁾を用いて、室温常圧で流速 20 ml/min の水素を 5 時間通じた。そしてガスクロマトグラフィーおよび IR の測定を行なって、3-アセトキシ-3-ブテン酸メチルのほぼ半量が 3-アセトキシ-2-ブテン酸メチルに異性化したことを認めた。すなわち、ガスクロマトグラムの面積比は t_R 16 分:18 分:22 分=2:1:1 であり、IR は 3-アセトキシ-3-ブテン酸メチルの IR に 3-アセトキシ-2-ブテン酸メチルの IR (後述) が加わったものと判断され、水素添加が行なわれなかったことが知れた。

3・4・2 3-アセトキシ-2-ブテン酸メチルの分子構造 実験 2 によって得た留分 E-2 の 2 成分をガスクロマトグラフを用いて分取し、分取したもののガスクロマトグラムおよび IR をそれぞれ図 5 (3), (4) および図 6 C, D に示した。IR 図には両成分とも 1650~1800 cm^{-1} に強い三つの吸収が認められ、低波数側から C=C, C=C-COO 型の C=O および RCOOC=C 型の C=O の伸縮振動に基因する吸収と推定できる。

アセト酢酸メチルのエノールには 2 種のジアステレオ異体性

が考えられるが、E-2 の 2 成分は IR ならびに E-2 の MW, 元素分析値から同様な 2 種の異性体

と考えることができる。

アセト酢酸エステルのエノールは塩化鉄(III)との呈色、ジアゾメタンとの反応性から室温では大部分がシスエノール型であること、エノールの量は温度が高くなるにつれて減少するが、シスエノール型からトランスエノール型の生成は吸熱反応で温度の上昇

13) L. Claisen, E. Haase, *Ber.* 33, 1244, 3780, 3781 (1900).

14) 日本化学会編, "実験化学講座 17, 有機化合物の反応 I (下)" 丸善 (1956) p. 372.

につれて有利になることが知られており¹⁵⁾、またトランスエノールアセテートはシスエノールアセテートより安定と考えられる。

したがって、比較的低温で多く生成する $t_R=22$ 分の成分をシスエノールアセテート、比較的高温で、かつ時間の経過と共に生成割合の増大する $t_R=18$ 分の成分をトランスエノールアセテートと判断することができる。

実験 1, 2 の結果から、トランスエノールアセテートの方が n_D^{25} ならびに D_{25}^{25} が大きいと推定される。留分 E-1 および E-2 の減圧分留を行ない、分留中異性化は生じないこと、前留分の方が後留分よりもトランスエノールアセテート含有量の大きいことを確認した。Claisen ら¹³⁾ は 3-アセトキシ-2-ブテン酸メチルの沸点を 95°C/17 mmHg, 18°C における比重を 1.1006 と報告している。また 3-アセトキシ-2-ブテン酸エチルの沸点, 比重, n_D の値は表 4 のごとく研究者によってかなり異なっているが、その一因は異性体混合割合の差によるものかも知れない。

表 4 3-アセトキシ-2-ブテン酸エチルの性質

研 究 者	沸 点 °C/mmHg	比 重	n_D
Nef ¹⁶⁾	98/12		
Michael ¹⁷⁾	99~99.5/12		
Mingasson ¹⁸⁾	90~91/10	$D_{17}^{17}=1.0989$	$n_D^{17}=1.469$
Claisen ら ¹³⁾	104~105/10		
v. Auwers ¹⁹⁾	98/9.5	$D_{14}^{14, 95}=1.0644$	$n_D^{14, 95}=1.4447$
McElvain ら ²⁰⁾	87~88/8	$D_{25}^{25}=1.0587$	$n_D^{25}=1.4426$

実験 3 からアセト酢酸メチルと無水酢酸の反応は次式

のように可逆反応であり、低温ほど右に有利と考えられる。20°C ではこの反応と並行してシスエノールアセテートからのトランスエノールアセテートの生成が比較的徐々に行なわれ、75°C ではエノールアセテートがかなり多量ジアセト酢酸メチルに異性化すること、少量の 3-アセトキシ-3-ブテン酸メチルも生成することが認められた。

3.4.3 3-アセトキシ-2-ブテン酸メチルの確認 試料 F-2-3 の $t_R=18$ 分および 22 分の成分をガスクロマトグラフによって分取し、IR を測定した結果はそれぞれ図 6C および図 6D に良く一致し、それぞれがアセト酢酸メチルのトランスエノールアセテートおよびシスエノールアセテートであることが確認できた。

3.5 アセト酢酸メチルトランスエノールのメチルエーテルの確認

3.5.1 アセト酢酸メチルトランスエノールのメチルエーテルの合成^{21, 22)}

(実験 5) オルトギ酸メチル 21.2 g, アセト酢酸メチル 23.2 g, メタノール 18.0 g および塩化鉄(III) 6 水和物 0.5 g の混合

物を室温 24 時間放置後、室温 12 mmHg でフラッシュ蒸留を行ない、残留物 22 g を得た。残留物を常圧フラッシュ蒸留し、留出温度(未補正) 172.3~173.3°C の中留分 13 g を得た。

$$D_{25}^{25}=1.0433, \quad n_D^{25}=1.4502$$

エタノール溶液の UV: $\lambda_{\text{max}}=233.2 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon=4.07$

メタノール溶液の UV: $\lambda_{\text{max}}=233.5 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon=4.06$

ガスクロマトグラムおよび IR をそれぞれ図 5 (1) および図 6E に示した。

3.5.2 アセト酢酸メチルとジアゾメタンとの反応

(実験 6) 水酸化カリウム 5 g, 水 8 ml, 95% エタノール 25 ml の混合物を水浴上 65°C に加温し、*p*-トリルスルホンエニトロソアミド 21.5 g を、エーテル約 200 ml に溶かした溶液を滴下し、11.0 g/l のジアゾメタン溶液を得た²³⁾。このジアゾメタン溶液 200 ml にアセト酢酸メチル 6.1 g を加え、0°C に 3 日放置した。溶液の黄色は徐々に薄くなったが、3 日後も淡黄色を呈し、反応が完全には行なわれなかったことを示した。水浴上でジアゾメタン、エーテル等の低沸点物を減圧留去して得た無色の残留物 6.5 g を、常圧フラッシュ蒸留し、bp 180~185°C (未補正) の中留分 (E-6) 1.4 g を得た。このものの表 1 条件 I, III におけるガスクロマトグラムを図 7 (1), (2) に示した。図 7 (2) の $t_R=18$ 分および 22 分のピークは、それぞれアセト酢酸メチルトランス

表 5 t_R 値
単位: 分, 注入量: 0.5~2 μ l

条 件	I	III
物 質 名		
メ タ ノ ー ル	0.3	1.1
ア セ ト ン	0.5	0.6
酢 酸 メ チ ル	0.7	0.6
酢 酸	1.1	32
ジ ケ テ ン	2.1	7.5
無 水 酢 酸	2.3	
ビ リ ジ ン	4.1	7.3
アセト酢酸メチル	5.7	22.5
トランスエノールメチルエーテル	11.7	18
シスエノールメチルエーテル	12	44
3-アセトキシ-3-ブテン酸メチル	16	58
トランスエノールアセテート	18	
シスエノールアセテート	22	54
ジアセト酢酸メチル	24

図 7 アセト酢酸メチル-ジアゾメタン反応生成物のガスクロマトグラム

感度: 8 mV

(1): 留分 E-6 2 μ l, 条件 I

(2): " 5" " III

(3): ガスクロマトグラフによる分取物 2 μ l, 条件 I

(4): " 5" " III

23) T. J. De Boer, H. J. Backer, *Rec. trav. chim.* 73, 229 (1954).

15) 安倍訳, "ヒュッケル有機化学 2", 商工出版社 (1959) p. 302~308, 311, 317, 344.

16) J. U. Nef, *Ann.* 276, 206 (1893).

17) A. Michael, *Ber.* 38, 2088 (1905).

18) G. Mingasson, *Bull. soc. chim. France* 45, 716 (1929).

19) K. v. Auwers, *Ann.* 415, 228 (1918).

20) S. M. McElvain, D. Kundiger, *J. Am. Chem. Soc.* 64, 258 (1942).

21) A. Michall, G. H. Carlson, *ibid.* 57, 163 (1935).

22) F. Arndt, L. Loewe, M. Ozansoy, *Ber.* 73, 779 (1940).

エノールのメチルエーテル (トランスメチルエーテル) およびアセト酢酸メチルの t_R に一致する (表 5 参照)。条件Ⅲで $t_R=44$ 分のピーク成分を分取し、その IR を図 6 Fb に、また条件ⅠおよびⅢにおけるガスクロマトグラムを図 7 (3) および (4) に示した。留分 E-6 の IR は図 6 Fa のごとくでトランスメチルエーテルに見られる 1145 cm^{-1} の最強吸収は比較的弱く、またガスクロマトグラフによる分取物の IR も図 6 Fb のごとくで、 1145 cm^{-1} の吸収は比較的弱いにもかかわらず、図 7 (2), (4) にはトランスメチルエーテルのピーク ($t_R=18$ 分のピーク成分を分取し、IR によりトランスメチルエーテルであることを確認した) が、かなり大きく、かつテーリングして現われているが、これはアセト酢酸メチルシスエノールのメチルエーテル (シスメチルエーテル) が、ガスクロマトグラフ中で連続的にトランスメチルエーテルに異性化したものと考えれば理解できる。

図 7 (3) の $t_R=12$ 分のピークは図 5 (1) に示すトランスメチルエーテルのピークよりも幅広いが、これはこのピークが 2 種のエーテルの混合物によるため、上記分取物を条件Ⅱで再びガスクロマトグラフに注入し、再捕集し、IR 測定を行なつてこのことを確認した。

図 7 (1) に見られる $t_R=8.4$ 分のピークは副反応によって生成するエチレンオキシド²⁴⁾

によるものと考えられる。このものの条件Ⅲにおける t_R は確認できなかった。また図 7 (4) に見られる $t_R=14$ 分のピークがなによるかは不明である。

3.5.3 トランスメチルエーテルの確認 試料 B 200 g に 15% 酸性亜硫酸ナトリウム水溶液 1500 g を加えて十分振とうした後、エーテル 150 ml を加えて再び十分振とうし、静置後エーテル層を分液し、水 150 ml ずつで 2 回洗い、塩化カルシウムを用いて乾燥し、減圧分留を行なつて残留物 3 g を得た。ガスクロマトグラフを用いて残留物から $t_R=12$ 分のピーク成分を分取した。

元素分析値 C=56.24% (計算値=55.37%)

H=7.73 % (" =7.74 %)

その IR は図 6 E のごとくで、 1630 cm^{-1} の C=C 伸縮振動による吸収が OCH_3 のために強められたと考えることができる。 1715 cm^{-1} の吸収は C=C-COO 型の C=O 伸縮振動に、また 817 cm^{-1} の吸収は 3 置換エチレンの CH 面外変角振動によるものと推定できる。C-O 伸縮振動による 1145 cm^{-1} の吸収が最強吸収となっているが、3-ヘキシロキシ-2-ブテン酸ヘキシルの最高吸収もほぼ同位置に見られる²⁵⁾。

以上から、本成分がアセト酢酸メチルのエノールメチルエーテルと推定されたので、上述のごとく 2 種のメチルエーテルを合成し、IR から本成分がトランスメチルエーテルであることを確認した。

Peckmann²⁶⁾ は、アセト酢酸メチルとジアゾメタンの反応によ

って得たシスメチルエーテルの沸点を $187\sim 188^\circ\text{C}/725\text{ mmHg}$ と報告している。Enke²⁷⁾ は 3-クロロイソクロトン酸メチルと、ナトリウムメチラートの反応によって得たメチルエーテルの沸点を 175.8°C 、 15°C における比重を 1.0235 と記している。また Kurtz²⁸⁾ は 3-クロロビニル酢酸メチルとナトリウムメチラートの反応によって得たメチルエーテルにつき、つぎのように記している。bp $53\sim 60^\circ\text{C}/12\text{ mmHg}$ 、 $n_D^{20}=1.4523$ 、メタノール溶液の UV 測定結果は $\lambda_{\text{max}}=43000\text{ cm}^{-1}$ ($=233\text{ m}\mu$)、 $\epsilon_{\text{max}}=13600$ ($\log \epsilon=4.13$) であり、IR には 1715 cm^{-1} と 1630 cm^{-1} に強い吸収が認められる。後二者の場合は沸点その他からトランスメチルエーテルが得られたものと考えられる²⁹⁾。

3.6 不純物の定量

ガスクロマトグラフィーによって、求めた不純物の定量結果を表 6 に示した。試料 A, B 間に見られる不純物の質的、量的差違は (1) 式の反応に用いられる触媒の相違によるのかも知れない。

アセト酢酸メチルのトランスエノールメチルエーテルは、アセト酢酸メチルとメタノールの反応によって生成するものと考えられるが、硫酸、スルホン酸等の酸性触媒¹⁾ を用いた場合は、アミン、酢酸ナトリウム等の塩基性触媒²⁾ を用いた場合よりも生成量が多いと考えられる²⁹⁾。

表 6 ガスクロマトグラムのピーク面積%
(表 1 条件Ⅰによる)

t_R (min)	試料 成分	F-0	A	B
0	炭酸ガス	0	0.1	0.03
0.5	アセトン	少	0.4	0.2
5.7	アセト酢酸メチル	57	98.0	98.6
9	—	0	少	0.05
10	—	少	少	—
12	トランスエノールメチルエーテル	0	0.05	0.67
16	3-アセトキシ-3-ブテン酸メチル	24	0.65	0.39
18	トランスエノールアセテート	6.5	0.14	0
22	シスエノールアセテート	6.2	0.18	0.07
24	ジアセト酢酸メチル	5.8	0.42	0

ジケテン中には、無水酢酸および酢酸が不純物として含まれている³⁰⁾が、これがアセト酢酸メチルと反応して (直接あるいは異性化して) 3-アセトキシ-3-ブテン酸メチル、3-アセトキシ-2-ブテン酸メチル、ジアセト酢酸メチルが生成したものと考えられる。ジアセト酢酸エチルについては、アセト酢酸エチルと塩化アセチルをマグネシウムエチラートを触媒として加熱する³¹⁾ことによって、あるいはアセト酢酸エチルのエノールアセテートを、酢酸エチル中で炭酸カリウムと加熱することによって、生成する¹³⁾ことが知られており、塩基性触媒を用いた場合の方がジアセト酢酸メチルの生成量が多いのではないかと考えられる。

元素分析は大阪府立工業奨励館によるものであり、ここに記して謝意を表します。また本研究発表の機会を与えられた会社当局ならびに実験に協力された当所分析室の諸氏に厚く感謝します。

27) E. Enke, *Ann.* 256, 201 (1890).

28) P. Kurtz, H. Gold, H. Disselnkötter, *ibid.* 624, 15 (1959).

29) M. F. Carroll, *Brit. P.* 690,573 (1953).

30) 佐藤, 池上, 金子, 分析化学 10, 641 (1961).

31) M. Viscontini, H. Köhler, *Helv. Chim. Acta* 37, 41 (1954).

24) F. Arndt, L. Loewe, T. Severage, I. Türegün, *Ber.* 71, 1640 (1938).

25) Sadtler Standard Spectra (Infrared) 20070, Sadtler Research Laboratory.

26) H. v. Peckmann, *Ber.* 28, 1626 (1895).