(昭和34年2月20日受理)

チオール酸エステルのラネーニッケルによる 脱硫還元分解 (第3報)

Reductive Desulfurization of Thiolacid Esters by Raney Nickel. III

β -ベンジル- γ -ブチロラク톤の合成*

Synthesis of β -benzyl- γ -butyrolacton

奥村 重雄**・増村 光雄**

Shigeo OKUMURA Mitsuo MASUMURA

堀江 徳愛**・郡 誠 二***

Tokunaru HORIE

Sheiji KORI

The same benzyl- γ -butyrolactone was synthesized from reductive hydrogenolysis of methyl thiolbenzyl diester of benzy succinic acid (5) or methyl thioethyl diester of benzy succinic acid (10) synthesized from benzy succinic anhydride. Also, reductive hydrogenolysis of ethyl thiolbenzyl diester of benzy succinic acid (15) synthesized from β -benzylidenesuccinic acid monoethyl ester (12) of known structure gave β -benzyl- γ -butyrolactone and it was found that this was identical with the lactone prepared in the above method. Accordingly, the position of benzyl group in the above lactone must be in β -position.

われわれは脱硫還元分解反応を利用してブチロラク톤の合成を試みた。 α 、 β -ジベンジル- γ -ブチロラク톤の合成についてはすでに増村¹⁾により報告されているが、本報にはベンジルコハク酸-メチル-チオールベンジル-ジエステルの還元分解によるベンジル- γ -ブチロラク톤の合成について報告する。なおベンジル- γ -ブチロラク톤としては α -ベンジル- γ -ブチロラク톤 [1] と β -ベンジル- γ -ブチロラク톤 [2] の2型の生成が考えられるがわれわれの得たものは後者であることを確認した(表1)。すなわちまず Fittig²⁾の方法にしたがって Stobbe 縮合により合成した α -ベンジルコハク酸無水物

mp 100~101.5°C [3] を無水ベンゼン中で室温でベンジメルカプタンナトリウム塩により無水物の環を開き、塩酸で酸性にすると収率 37%で mp 95~6°C の α -ベンジルコハク酸モノチオールベンジルエステル [4] を得る。これをシアゾメタンでメチル化して得られる中性分のジエステル [5] は油状物であり(水銀拡散ポンプ減圧下で蒸留しても分解をとまう)これをそのままラネーニッケルにより還元分解して油状の [6] を得る。[6] をアルカリで加水分解して [7] とし、塩酸でラクトン化して mp 45~6°C, bp 115~8°C/0.03 mmHg のベンジル- γ -ブチロラク톤 [8] の針状晶を得る。[6] から [8] の収率は35%である。

一方無水物 [3] をエチルメルカプタンナトリウム塩で同様に開裂し塩酸にて酸性にして油状のモノチオールエステル [9] を得るがこれも減圧蒸留による精製は分

* 昭和31年10月(1956)日本化学会中国四国支部新居浜地方大会講演

** 徳島大学工学部応用化学教室(徳島市南常三島町2丁目)

*** 小野薬品工業株式会社(大阪市東区道修町2丁目)

表 1

解をとめない困難なのでただちにジアゾメタンでメチル化して、油状のジエステル〔10〕を〔3〕よりの収率 67%で得る。bp 112~114.5°C/0.015 mmHg で蒸留で精製できる。これをラネーニッケルで前と同様に還元分解して〔6〕を得る。〔6〕をアルカリで加水分解後塩酸でラクトン化するとベンジル-γ-ブチロラクトン〔8〕を〔10〕よりの収率 52%で得る。このものは上記のものと混融して融点降下しない。

このようにして得られたベンジル-γ-ブチロラクトンは前述のようにα-ベンジル-γ-ブチロラクトン〔1〕かβ-ベンジル-γ-ブチロラクトン〔2〕かが不明なためそのいずれかを決定する目的ですでに Stobbe³⁾ によって構造の決定されている半エステル〔12〕をベンジルラクトンに導きこれをわれわれのベンジルブチロラクトンと比較することとした。まず無水物〔11〕より半エステルを合成したところ Stobbe 記載の mp 77~78°C に一致した。なおこの時ナトリウムエチラートによる開裂にてもアルコールによる開裂と同一物が得られた。これをエタノール溶媒中 Pd-C 触媒で常圧接触還元して理論量の水素を吸収させて mp 41~42.5°C の針状晶の飽和半エステル〔13〕を収率 70%で得た。これを塩化チオニルで塩化物〔14〕としついでベンジルメルカプタンと反応させ中性油状のジエステル〔15〕を得るが、分解をとまなうて蒸留による精製が困難なためただちにラネーニッ

ケルによる還元分解を行い加水分解後塩酸でラクトン化してβ-ベンジル-γ-ブチロラクトン〔2〕 mp 45~46°C を〔13〕よりの収率 22%にて合成することに成功した。これを前記方法で得たラクトンと混融したところ融点の降下を認めなかったためわれわれのラクトンはβ-ベンジル-γ-ブチロラクトン〔2〕であることが確認された。

なおこのもの〔2〕の分析値は理論値とよく一致し赤外吸収スペクトルにおいてもγ-ラクトンの吸収が認められ ($\nu_{C=O}=5.69 \mu$ (1758 cm^{-1})) 前にも報告¹⁾したα,β-ジベンジル-γ-ブチロラクトンの場合の吸収位置と同一であった。

なお無水物〔3〕と〔11〕のアニオンによる開裂の方向が反対になるが、これは〔3〕においてはベンジル基の電子吸引効果のためベンジル基に近いカルボニル基側において反応し〔11〕においてはベンジリデン基よりの電子放出効果のためこの基と共役系にあるカルボニル基において反応しないで別のカルボニル基側で反応することに原因すると考えられる。

実験の部

1. ベンジルコハク酸モノチオールベンジルエステル〔4〕 ベンジルメルカプタン 13 g を無水ベンゼン 50cc に溶解し金属ナトリウム 0.9 g をかくはんしながら溶解する(少し加温する)。これに Fittig 法により合成したベンジルコハク酸無水物〔3〕 5.2 g を加えた室温で 3 hr かくはんした後 1 夜放置する。この反応混液を塩酸で弱酸性としたのち炭酸ソーダ溶液で抽出し、抽出液を塩酸性としベンゼンで抽出する。抽出液よりベンゼンを留去後残留物をベンゼン石油エーテル混液より再結晶して mp 95~6°C の結晶 3 g (37%) を得た。

分析値 $C_{18}H_{18}O_3S$ として理論値 C: 68.79%

H: 5.73% 実測値 C: 69.04% H: 5.62%

2. ベンジルコハク酸-メチル-チオールエチル-ジエステル〔10〕 エチルメルカプタン 4 g, 金属ナトリウム 0.5 g, ベンジルコハク酸無水物〔3〕 3 g を無水ベンゼン中で上記と同じように反応処理して油状のベンジルチオコハク酸モノチオールエステル〔9〕を得たが蒸留すれば 150°C 付近で分解が起るのでそのままエーテルに溶解し氷冷下にニトロソメチルウレア 3.5 g より発生させたジアゾメタンのエーテル溶液を加えてメチル化し減圧でエーテルを留去しついで減圧蒸留して bp 111~5/

0.015mmHg のチオール酸ジエステル [10] 2.8 g (67%) を得た。

分析値 $C_{11}H_{18}O_3S$ としての理論値 C: 63.16%

H 6.77% 実測値 C: 63.44% H 6.39%

3. ベンジルコハク酸モノエチルエステル [13]

Stobbe 法により合成した mp 77~8°C のベンジリデンコハク酸モノエチルエステル [12] 4 g をエタノールにとかし Pd-C (5%) 0.3 g を用いて接触還元を行ったのち石油エーテルより再結晶して mp 41~42.5°C の半エステル [13] 2.8 g (70%) を得た。

分析値 $C_{13}H_{18}O_4$ としての理論値 C: 66.10%

H: 6.78% 実測値 C: 65.98% H: 6.61%

4. β -ベンジル- α -ブチロラクトン [2]

i. ベンジルコハク酸モノチオールベンジルエステル [4] からの合成 [4] 3 g を常法によりジアゾメタンでメチル化して油状のベンジルコハク酸メチルモノチオールベンジルジエステル [5] を得たがこのものは蒸留すれば分解するのでそのままアルコール溶液とし、脱硫還元分解処理に移した。すなわちラネーニッケル 22.2 g にこのアルコール溶液を加え室温で 2 hr かくはんしたのち触媒をろ過しロ液を濃縮する。この残留物をただちにアルカリで加水分解したのち塩酸酸性としてエーテルで抽出する。エーテルを留去後減圧蒸留して bp 115~8°C/0.03 mmHg のベンジルブチロラクトン [8] 0.6 g (35%) を得た。このものはただちに固化する。これをアルコールより再結晶して mp 45~6°C の針状晶を得た。このものは下記 iii より得られた β -ベンジルブチロラクトンと混融して融点降下しない。

ii. ベンジルコハク酸-メチル-チオールエチル-ジエステル [10] からの合成 ラネーニッケル 38 g に [10]

4.5 g のアルコール溶液を加え、室温で 2 hr かくはんしたのち触媒をろ過する。ロ液を上記 i と同じように処理して bp 110~8°C/0.045 mmHg のベンジル- α -ブチロラクトン [8] 1.5 g (52%) を得た。これをアルコールより再結晶して mp 45~6°C の結晶を得た。このものは下記 iii より得られた β -ベンジル- α -ブチロラクトンと混融して融点降下しない。

iii. ベンジルコハク酸モノエチルエステル [13] からの合成 [13] 3 g と塩化チオニル 3.2 g を 50°C にて反応させ、過剰の塩化チオニルを減圧下に留去し、得られた粗製の酸塩化物 [14] をそのまま無水ベンゼン 50 cc に溶解する。この溶液を水冷下にかくはんしながらベンジルメルカプタン 3.5 g とピリジン 1.7 g の混液を滴下し、滴下終ればなお 1 hr かくはんを続け、1 夜放置する。反応混液は水、5% カセイソーダ溶液、5% 硫酸、水の順で洗ったのちベンゼンを去り油状のベンジルコハク酸エチルチオールベンジルジエステル [15] を得た。

このものは蒸留困難なのでそのままアルコールに溶解しラネーニッケル 40 g と室温 2 hr でかくはんしたのち触媒を分離し (i) と同じように処理して mp 45~6°C の β -ベンジル- α -ブチロラクトン [2] 0.5 g (22%) を得た。

分析値 $C_{11}H_{18}O_2$ としての理論値 C: 74.97%

H: 6.86% 実測値 C: 75.02% H: 7.01%

文 献

- 1) 増村; 日化誌 76 1381 (1955)
- 2) H. Fittig, *Ann.* 305 39 (1899)
- 3) H. Stobbe, *Chem. Ber.* 41 4350 (1908)

「合本用ファイル」のお知らせ

本誌保存用のファイル (12 冊綴 1 ケ年分) ができております。ご希望の方は代金を添えてお申込み下さい。

定 価	1 部 120 円
送 料	18 円 (1 部増ごとに 18 円)