

# 3,3-ビス(ベンゾキシメチル)オキセタン の合成とその反応

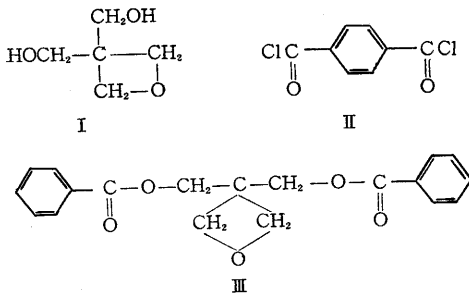
Syntheses and Reactions of 3,3-bis(Benzoxymethyl) oxetane

金 広正・中島利誠・亀山宣男・後藤信行

Kosei KIM, Toshinari NAKAJIMA, Norio KAMEYAMA and Nobuyuki GOTOH

## 1. 緒 言

筆者らは 3,3-オキセタンジメタノール(I)とテフタル酸ジクロリド(II)とから、オキセタン環を含む新しい種類のポリエステルを合成することを試みている。本研究はその一環をなすもので、ポリマー中におけるオキセタン環の性質および反応性を調べることを目的とし、ポリマーのモデル物質として 3,3-ビス(ベンゾキシメチル)オキセタン(III)を合成し、そのオキセタン環の性質および反応性について検討した。なお、IIIは文献未知の新物質である。



## 2. 実験と結果

(1) 3,3-オキセタンジメタノール(I)の合成: Iは、B. P. 787,406 (1957年)に報告されている実験例-10および例-16の2方法を折衷した方法で合成した。

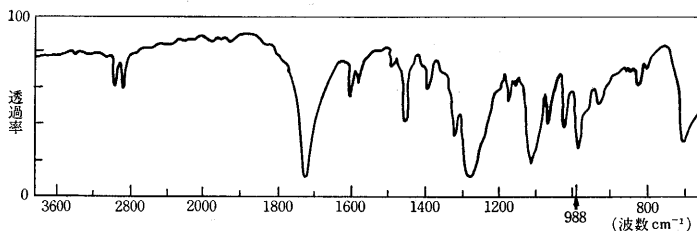
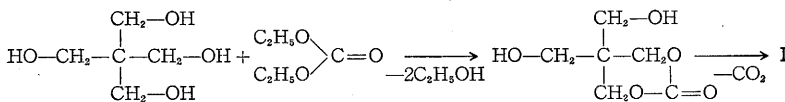


図 1

bp 154~6°C/2 mmHg (文献値<sup>1)</sup> 122°C/0.25 mmHg).

収率 53.9%.

元素分析 実測値 C: 50.61%; H: 8.49%

理論値 C: 50.83%; H: 8.53%

(2) 3,3-ビス(ベンゾキシメチル)オキセタン(III)の合成: カキマゼ機, 温度計, ジムロート還流器, 滴下ロートを付した四ツ口フラスコに, Iのクロロホルム溶液とトリ

エチルアミンを入れ, 内温を5°Cに保ちながら塩化ベンゾイルを滴下する。5°Cで3時間反応を続けてから溶媒を留去し, 残留物を水で洗ってトリエチルアミン塩酸塩を除去する。n-ヘキサンより再結晶すると白色針状結晶のIIIが得られる。

mp 77.0~8.0°C. 収率 80%.

元素分析 実測値 C: 69.86%; H: 5.52%

理論値 C: 69.92%; H: 5.56%

分子量 (Rast法による, 溶媒カンファ)

実測値 334 (理論値 326)

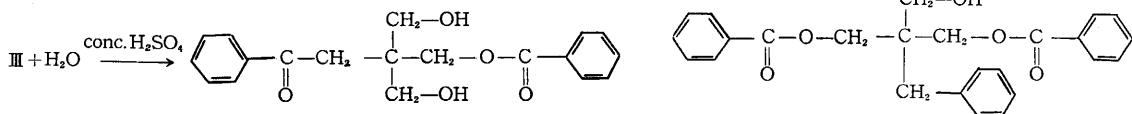
IIIはメチルアルコール, エチルエーテル, クロロホルム, 四塩化炭素, ジオキサン, テトラヒドロフラン, ベンゼン, ニトロベンゼン, クロルベンゼン, アセトン, ジクロロエタン, 二硫化炭素に可溶, 石油エーテル, n-ヘキサン, シクロヘキサンに難溶, そして水に不溶である。

図1はIIIの赤外線吸収スペクトルであり, 波数988にオキセタン環の特性吸収が見られる。

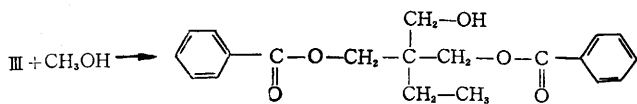
## (3) 3,3-ビス(ベンゾキシメチル)オキセタンの反応性

(i) 水との反応 IIIを, 水中で48時間加熱還流させたものについての融点および赤外線吸収スペクトルは, IIIのそれとまったく同形であり, 反応の形跡は見られなかったが, 触媒

として微量の濃硫酸を加えて水中で 10 時間加熱還流させたものの融点は 54~63°C と、Ⅲのそれより低下しており、またその赤外線吸収スペクトルにおいて、波数 3300, 1050 に  $-\text{CH}_2-\text{OH}$  の吸収が見られ、また 987 のオキセタン環の特性吸収の強度が、Ⅲのそれに比べて小さくなっていることから、Ⅲは、触媒として濃硫酸を用いることにより、水によって一部次のように開環することが認められた。



(ii) メチルアルコールとの反応 Ⅲをメチルアルコール中で 48 時間加熱還流させたものについては、融点、赤外線吸収スペクトルともにⅢのそれと同じであり、反応の形跡は認められなかった。しかし、(i)の場合と同様に微量の濃硫酸を加えてメチルアルコール中で 48 時間室温放置したところ、反応の形跡が見られ、淡黄色の粘稠な物質が得られた。このものの赤外線吸収スペクトルにおいて、波数 3400, 1045 に  $-\text{CH}_2-\text{OH}$  の吸収が見られることから、Ⅲのオキセタン環の一部がつぎのように開環していることが認められる。



しかし、反応生成物は単離できず、波数 971 のオキセタン環の吸収があまり小さくなっていないのは、未反応のⅢがまだだいたい含まれているためと思われる。

以上のメチルアルコールに対し、エチルアルコールを同様にⅢと反応させたところ、硫酸触媒を加えても反応の形跡は認められなかった。このことから、高級なアルコールになるほど、Ⅲとの反応性は乏しくなっていくことが考えられる。

(iii) アミンとの反応 Ⅲをジエチルアミンと 48 時間加熱還流させたものの融点は 69.0~75.0°C であり、また 28% アンモニア水中にて 35 日間室温放置したものの融点は 76.9~9.0°C であって、Ⅲのそれとほとんど同じである。また赤外線吸収スペクトルも、いずれもⅢのそれとまったく同形であり、したがって、Ⅲはアミンとは反応しないことが認められた。

(iv) Friedel-Crafts 反応 Ⅲをベンゼンと Friedel-Crafts 反応させて得られた白色固体の融点は、94.5~5.0°C であり、またその赤外線吸収スペクトルにおいて波数 3300, 1055 に  $-\text{CH}_2-\text{OH}$  の吸収が見られ、またオキセタン環の特性吸収がほとんど見られない。このことから、Ⅲはベンゼンとの Friedel-Crafts 反応によって、つぎのように開環することが認められた。

このものの分子量実測値 (Rast 法、溶媒-カンファ) は 380 であり、計算値 404 とほぼ一致する。

(v) 臭化水素酸、水酸化ナトリウムとの反応、および熱処理の影響: Ⅲを 47% 臭化水素酸中で 10 時間加熱還流させたもの(A), 0.15N 水酸化ナトリウム水溶液中で 6 時間加熱還流させたもの(B), および、Ⅲを 140°C の油浴中で 48 時間加熱処理したもの(C)の融点は、それぞれ、A: 119.3~121.0, B: 113.5~119.0, C: 105~113°C と、ほぼ同じであり、またその赤外線吸収スペクトルもまったく同形であることから、A, B, C は同一物質であると考えられる。

赤外スペクトルにおいて、波数 932, 1425, 3000 近辺に  $>\text{C}=\text{CH}_2$  の吸収, 1692, 2500~2900 に  $-\text{CH}_2-\text{CHO}$  のものと思われる吸収が見られ、また  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOR}$  の吸収は 1290 に強い吸収が見られるだけで、Ⅲの場合に見られた 1725, 1110 近辺の吸収は、消えるか、または吸収強度が小さくなっている。また、A の分子量実測値は 237 であり、Ⅲの理論分子量 326 に比べ、小さくなっている。これらのことから、A, B, C はⅢの分解したものと考えられるが、その分子構造などの詳細についてはなお検討中である。

(1967 年 4 月 1 日受理)

## 文 献

- 1) B. P. 787, 406
- 2) S. Searles et al., J. Am. Chem. Soc., **76**, 56, 2313-2789 (1954).
- 3) S. Searles, J. Am. Chem. Soc., **73** (1951).