

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-227875

⑮ Int. Cl.³
C 07 D 307/60

識別記号

庁内整理番号
6640-4C

⑭ 公開 昭和59年(1984)12月21日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑯ ジヒドロ-2,3-フランジオン類およびその製造法

加古川市八幡町中西条1000-339

⑰ 特 願 昭58-102399

⑱ 発 明 者 高橋正英

⑲ 出 願 昭58(1983)6月7日

加古川市野口町野口119-115

特許法第30条第1項適用 昭和58年3月10日
発行社団法人日本化学会の「日本化学会第47
春季年会講演予稿集Ⅱ」に発表

⑳ 発 明 者 畑啓之

加古川市上荘町国包189-1

㉑ 発 明 者 河村昌男

㉒ 発 明 者 森下剛志

姫路市飾磨区今在家1044

明石市東朝霧丘18-10

㉓ 出 願 人 製鉄化学工業株式会社

兵庫県加古郡播磨町宮西346番
地の1

㉔ 発 明 者 安久津成一

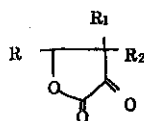
明 細 書

1. 発明の名称

ジヒドロ-2,3-フランジオン類およびその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



で表わされるジヒドロ-
2,3-フランジオン類

(ここに R₁, R₂ はそれぞれ C₁ ~ C₃ のアルキル基、
R は水素原子または $\begin{matrix} R_5 \\ R_6 \end{matrix} > \text{CH} -$ で表わされる基
を示し、R₅, R₆ は前記 R₁, R₂ と同じ意味をもつ。

但し、R が水素原子で R₁, R₂ が共にメチル基の
場合を除く。)

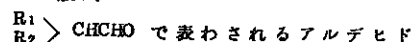
(2) R₁, R₂, R₅, R₆ がいずれもメチル基である特
許請求の範囲(1)記載のジヒドロ-5-イソプロピ
ル-4,4-ジメチル-2,3-フランジオン。

(3) R が 3-ペンチル基、R₁, R₂ がいずれもメ
チル基である特許請求の範囲(1)記載のジヒドロ-
5-(3-ペンチル)-4,4-ジメチル-2,3-

フランジオン。

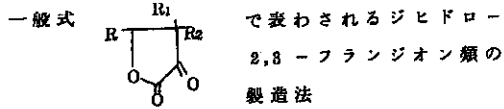
(4) R が 2-ペンチル基、R₁, R₂ がいずれもメ
チル基である特許請求の範囲(1)記載のジヒドロ-
5-(2-ペンチル)-4,4-ジメチル-2,3-
フランジオン。

(5) 一般式



で表わされるアルデヒド
(ここに R₁, R₂ はそれぞれ C₁ ~ C₃ のアルキル基
を示す。)と一般式 (COOR₃)₂ で表わされるシ
ュウ酸エステル(ここに R₃ は C₁ ~ C₅ のアルキ
ル基を示す。)とを一般式 R₄OM で表わされる金
属アルコール(ここに R₄ は C₁ ~ C₅ のアルキ
ル基を示す。)の存在下に反応させる工程(I)と
工程(I)で得られた反応生成物にホルムアルデヒド
(HCHO) もしくは一般式 $\begin{matrix} R_5 \\ R_6 \end{matrix} > \text{CHCHO}$ で表わさ
れるアルデヒド(ここに R₅, R₆ は前記アルデヒド
における R₁, R₂ と同じ意味をもち、このアルデヒ
ドは前記アルデヒドと同一のものであつてもよく、
異なつたものであつてもよい。)を加えそのまま、
あるいはアルカリ水溶液で PH を調整しながら縮

合する工程(II)と、工程(II)で得られた反応生成物を酸素で酸性化する工程(III)からなる



(ここに R₁, R₂ はそれぞれ C₁ ~ C₃ のアルキル基、R は水素原子または $\begin{matrix} R_5 \\ R_6 \end{matrix} > \text{CH}-$ で表わされる基を示し、R₅, R₆ は前記 R₁, R₂ と同じ意味をもつ。但し、R が水素原子で、R₁, R₂ が共にメチル基の場合を除く。)

(6) 一般式 $\begin{matrix} R_5 \\ R_6 \end{matrix} > \text{CHCHO}$ で表わされるアルデヒドが 2-ペンチルアルデヒドである特許請求の範囲(5)記載の方法。

(7) 一般式 $\begin{matrix} R_5 \\ R_6 \end{matrix} > \text{CHCHO}$ で表わされるアルデヒドが 3-ペンチルアルデヒドである特許請求の範囲(5)記載の方法。

(8) 一般式 $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > \text{CHCHO}$ で表わされるアルデヒドが イソブチルアルデヒドである特許請求の範囲(5)記載の方法。

(9) シュウ酸エステルがシュウ酸ジエチルであ

る特許請求の範囲(5)記載の方法。

(10) シュウ酸エステルがシュウ酸ジブチルである特許請求の範囲(5)記載の方法。

(11) 金属アルコラートがナトリウムメトオキシドである特許請求の範囲(5)記載の方法。

(12) 金属アルコラートがナトリウムブトオキシドである特許請求の範囲(5)記載の方法。

(13) メタノール溶媒の存在下に反応させる特許請求の範囲(5)記載の方法。

(14) ブタノール溶媒の存在下に反応させる特許請求の範囲(5)記載の方法。

8. 発明の詳細な説明

本発明は新規なジヒドロ-2,3-フランジオン類およびその製造方法に関するものである。代表的なジヒドロ-2,3-フランジオンであるケトパントラクトンはビタミン類合成の主原料たるパントテン酸合成の原料、ビルビン酸誘導体その他医薬、農薬の中間原料として有用な化合物であり、他の新規化合物についても同様な用途が展けるものと期待される。

従来ケトパントラクトンの合成方法としてはバリンから α-ケトイソ吉草酸を経て合成する方法。(R. Kuhn and T. Wieland; Ber 75B 121(1942))、パントイルラクトンを四酢酸鉛により酸化する方法。

(S. H. Lipton and F. M. Strong J. A. C. S. 71 2864 (1949))

パントイルラクトンを N-プロモコハク酸イミドにより酸化する方法。(M. G. Champetier; C. B. Acad. Sc. Paris (C) 262, 1891 (1966))

などが知られているが、原料が入手しにくいこと、酸化剤が高価なこと、副生物の処理が困難なこと、その上収率がたかだか 65% に過ぎないこと、など工業的に採用できる方法ではない。

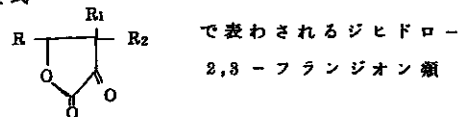
本発明者らは、このケトパントラクトンを工業的に有利に製造する方法について鋭意検討を行なった結果、イソブチルアルデヒドとシュウ酸エステルを金属アルコラートの存在下に反応させ、これにホルムアルデヒドを加え、酸性化すれば収率よくケトパントラクトンが得られることを見出し

さきに特願昭 57-82061 号として特許出願した。

さらに同様に各種のアルデヒド類を用いてシュウ酸エステルと反応させ、これに各種のアルデヒドを加えて縮合した後酸性化すれば前記のアルデヒドに対応して各種の新規なジヒドロ-2,3-フランジオン類が得られることを見出し本発明に到った。

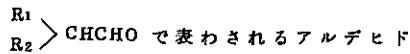
すなわち、本発明の目的は工業的に有用なジヒドロ-2,3-フランジオン類を提供するにあり、その要旨は

一般式

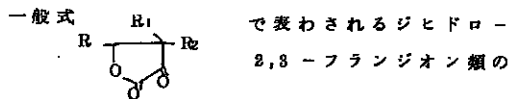


(ここに R₁, R₂ はそれぞれ C₁ ~ C₃ のアルキル基、R は水素原子または $\begin{matrix} R_5 \\ R_6 \end{matrix} > \text{CH}-$ で表わされる基を示し、R₅, R₆ は前記 R₁, R₂ と同じ意味をもつ。但し、R が水素原子で R₁, R₂ が共にメチル基の場合を除く。) ならびに

一般式



(ここに R_1, R_2 はそれぞれ $C_1 \sim C_3$ のアルキル基を示す。)と一般式 $(\text{COOR}_3)_2$ で表わされるシユウ酸エステル(ここに R_3 は $C_1 \sim C_5$ のアルキル基を示す。)とを一般式 $R_4\text{OM}$ で表わされる金属アルコラート(ここに R_4 は $C_1 \sim C_5$ のアルキル基を示す。)の存在下に反応させる工程(I)と工程(II)で得られた反応生成物にホルムアルデヒド(HCHO)もしくは一般式 $\begin{matrix} R_5 \\ R_6 \end{matrix} > \text{CHCHO}$ で表わされるアルデヒド(ここに R_5, R_6 は前記アルデヒドにおける R_1, R_2 と同じ意味をもち、このアルデヒドは前記アルデヒドと同一のものであつてもよく、異なつたものであつてもよい。)を加えそのまま、あるいはアルカリ水溶液で pH を調整しながら縮合する工程(III)と、(III)で得られた反応生成物を鉱酸で酸性化する工程(IV)からなる



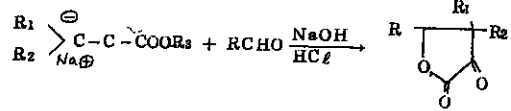
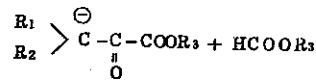
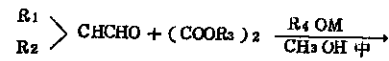
ジヒドロ-2,3-フランジオンを合成する方法は画期的な新しい方法であるので各種の新規化合物が得られる。特に入手容易な原料アルデヒドを用い、目的に応じて R, R_1, R_2 を任意に変えることにより対応する構造のジヒドロ-2,3-フランジオン類(ケトパントラクトン誘導体)を収率よく製造できるのは驚くべきことである。しかも反応は常圧で、反応温度も常温に近い緩和な条件で行なうことができ、操作も簡単で反応装置は1槽で実施可能であるから工業的に有利な方法である。

本発明で用いる $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > \text{CHCHO}$ で表わされるアルデヒドは R_1, R_2 が同じであつてもよく、異なつてもよい。通常 $R_1 \sim R_3$ のアルキル基であり、その例としては、イソブチルアルデヒドが最もよく用いられるが、その他2-メチルブタナール、2-メチルペンタナール、2-エチルブタナール、2-エチルペンタナール、2-プロピルペンタナールなどが挙げられるが、これ以外にも第3級アルデヒドであればいずれも本発明の方法を用いることができる。

製造法である。

(ここに R_1, R_2 はそれぞれ $C_1 \sim C_3$ のアルキル基、 R は水素原子または $\begin{matrix} R_5 \\ R_6 \end{matrix} > \text{CH-}$ で表わされる基を示し、 R_5, R_6 は前記 R_1, R_2 と同じ意味をもつ。但し、 R が水素原子で、 R_1, R_2 が共にメチル基の場合を除く。)

本発明の製造法は従来文献に記載のない新規な方法であり、その反応機構は下記の如く推定される。



$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > \text{CHCHO}$ (アルデヒド)と $(\text{COOR}_3)_2$ (シユウ酸エステル)と $R_4\text{OM}$ (金属アルコラート)と RCHO (アルデヒド)と鉱酸の組合わせでジ

$(\text{COOR}_3)_2$ で表わされるシユウ酸エステルは R_3 が $C_1 \sim C_5$ のアルキル基であつてその例としてはシユウ酸ジメチル、シユウ酸ジエチル、シユウ酸ジブチルの他シユウ酸ジプロピル、シユウ酸ジベンチルなどのシユウ酸ジエステルが用いられる。

$R_4\text{OM}$ で表わされる金属アルコラートとしては、 R_4 が $C_1 \sim C_5$ のアルキル基であり、 M がアルカリ金属またはアルカリ土類^{金属}であつて、通常ナトリウムメトオキシド、ナトリウムエトオキシドが用いられるが、その他カリウム-tert-ブトオキシド、カリウムペントオキシド、ナトリウムブトオキシド、ナトリウムプロポキシド、ナトリウム-tert-ペントキシド、カリウムメトオキシドなどが挙げられる。

縮合に用いるアルデヒドはホルムアルデヒドまたは $\begin{matrix} R_5 \\ R_6 \end{matrix} > \text{CHCHO}$ で表わされる α 位にプロトンを1個だけ有するアルデヒドであることが必要である。 R_5, R_6 は前記原料アルデヒドにおける R_1, R_2 と同じくそれぞれ $C_1 \sim C_3$ のアルキル基であり、その例としては前記原料アルデヒド $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > \text{CHCHO}$

の項で挙げたものと同一である。これらのアルデヒドはいずれも目的とするジヒドロ-2,3-フランジオン類の種類によつて選定すべきである。

またアルカリとしては通常苛性ソーダ、苛性カリが用いられるが、水酸化リチウム、水酸化ストロンチウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムの他、水酸化アンモニウムを用いることもできる。

鉱酸としては塩酸、硝酸、硫酸など一般に用いられる無機酸を使用するが通常塩酸を用いる場合が多く取扱も容易であり経済的でもある。

本発明の方法で製造することのできるジヒドロ-2,3-フランジオン類を例示すれば

ジヒドロ-5-イソプロピル-4,4-ジメチル-2,3-フランジオン

ジヒドロ-5-(3-ペンチル)-4,4-ジメチル-2,3-フランジオン

ジヒドロ-5-(3-ペンチル)-4,4-ジエチル-2,3-フランジオン

ジヒドロ-5-(2-ペンチル)-4,4-ジメ

チル-2,3-フランジオン

ジヒドロ-5-(2-ペンチル)-4-メチル-4-エチル-2,3-フランジオン

ジヒドロ-5-(2-ペンチル)-4,4-ジエチル-2,3-フランジオン

ジヒドロ-5-(2-ブチル)-4-メチル-4-エチル-2,3-フランジオン

ジヒドロ-5-イソプロピル-4-メチル-4-エチル-2,3-フランジオン

ジヒドロ-5-イソプロピル-4,4-ジエチル-2,3-フランジオン

ジヒドロ-4-メチル-4-エチル-2,3-フランジオン

ジヒドロ-4,4-ジエチル-2,3-フランジオン

ジヒドロ-4-メチル-4-プロピル-2,3-フランジオン

ジヒドロ-4,4-ジプロピル-2,3-フランジオン

などが挙げられるが、前記反応機構の項で説明し

たように、原料アルデヒド $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > CHCHO$ に由来する R_1, R_2 が4の位置に、縮合反応に用いられるアルデヒド $RCHO$ の $HCHO$ または $\begin{matrix} R_5 \\ R_6 \end{matrix} > CHCHO$ に由来する H または $\begin{matrix} R_5 \\ R_6 \end{matrix} > CH-$ が5の位置に入つた構造のものを各種製造することが可能であることはいちいち例示しなくとも明らかである。

次に本発明の実施態様について説明する。

乾燥したアルコール等の不活性溶媒に不活性雰囲気中で金属アルコラートとシユウ酸エステルを混合し、冷却しながら脱水乾燥した R_1, R_2 $CHCHO$ に該当するアルデヒドを滴下して反応させ熱成する。(工程I)この系に $RCHO$ に該当するホルムアルデヒドまたは R_5, R_6 $CHCHO$ で表わされるアルデヒドを添加し、アルカリ水溶液を加えてPHを微アルカリ性に調節しながら反応させる。(工程II)この反応系に鉱酸を加えて強酸性とし、生成物を溶媒で抽出し、濃縮して晶析ないしは蒸溜して目的とするジヒドロ-2,3-フランジオンを得ることができる。(工程III)この反応は無溶媒下で実施できる場合もあるが通常溶媒を用いた方

が取扱が容易であるので溶媒中で反応させる。適当な溶媒としては本発明の反応に不活性のものであればいずれも使用できるが、通常メチルアルコールを用いる他エチルアルコール、プロピルアルコール、アニソール、フラン、ジオキサン、アミルアルコール、エチルエーテル、プロピルエーテル、ヘキサノール、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの一般に用いられる低級アルコール類、グリコール類、エーテル類、炭化水素類などの溶媒がいずれも使用できる。

本発明の反応に際し工程Iで用いる原料アルデヒドとシユウ酸エステルとのモル比は0.5~5.0の範囲がよく、好ましくは1.0~1.2の範囲で好収率が得られる。金属アルコラートとシユウ酸エステルとのモル比は0.5~5.0の範囲がよく、好ましくは1.0~1.2の範囲で好結果が得られる。また工程IIで加えるアルデヒド($RCHO$)と原料アルデヒド(R_1R_2CHCHO)のモル比は0.5~10の範囲がよく、好ましくは1.8~2.0の範囲で好結果が得られる。

また反応温度は工程 I では $-10^{\circ} \sim 150^{\circ} \text{C}$ の広い範囲に亘つて可能であるが好ましくは $5 \sim 100^{\circ} \text{C}$ の範囲で充分収率よく反応する。

工程 II の温度範囲は $0 \sim 150^{\circ} \text{C}$ 好ましくは $5 \sim 100^{\circ} \text{C}$ の範囲で好結果が得られる。

以下実施例を示して本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

2.8% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 98.6g を入れたフラスコを窒素で置換し、反応温度を 10°C に保つてシウ酸ジエチル 20.2g を加え 1 時間かきまぜた。得られた反応液にイソブチルアルデヒド 28.8g を 10°C で加え 1 時間反応した後濃塩酸 20ml を加えて酸性化した。生成した食塩を濾過し、メタノール 20ml で洗つて洗液を濾液に加えた。濾液を減圧下濃縮し、残留物を減圧蒸留すると、ジヒドロ-5-イソプロピル-4,4-ジメチル-2,3-フランジオン 81.3g (収率 80%) が b.p. $102 \sim 106^{\circ} \text{C} / 4 \text{ mm Hg}$ の留分として得られた。

(5) 融点は $47 \sim 50^{\circ} \text{C}$ の淡黄色の結晶である。

(6) エーテル、クロロホルム、アセトン、メタノール等ほとんどの有機溶剤に溶けやすく、また水にも溶ける。

また、反応試剤のモル比と収率の関係は表-1 に示した通りである。

表-1

反応試剤のモル比			生成物の収率 (%)
酢酸ジエチル	イソブチルアルデヒド	ナトリウムメトキシド	
1.0	1.2	1.0	88.9
1.0	1.6	1.0	86.8
1.0	2.0	1.0	89.8
1.0	2.5	1.0	89.8
1.0	2.0	0.5	49.7

実施例 2

2.8% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 20g に 10°C でシウ酸ジエチル 14.6g を加え 1 時間かき混ぜたのち、2, 2, 4, 4-テトラ

この化合物の分析値および物性は次のとおりであった。

(1) 元素分析値% ($\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$ として)

計算値 C : 68.5 H : 8.8

実測値 C : 68.2 H : 8.2

(2) マススペクトル

m/e : 170 ($\text{M}^{+} \cdot 6$), 99 (75), 98 (100)

84(70), 88(100), 71(100), 70(Base)

55(100), 48(100), 42(100), 41(100)

(3) 赤外吸収スペクトル (液膜) cm^{-1}

3510, 3430, 2970, 1780, 1460, 1270, 1200,

1085, 1000 ~ 940, 905, 865, 795, 750, 665

(4) NMR スペクトル

δ (CDC Cl_3) 0.98, 1.07 (each 3H, doublet,

doublet, J = 6.4 Hz), 1.20 (3H, singlet),

1.81 (3H, singlet), 2.01 (1H, septet, J = 6.4 Hz),

4.17 (1H, doublet, J = 6.4 Hz) ppm, δ (CD $_3$ OD),

0.98 (6H, doublet, J = 5.7 Hz), 1.10 (6H, singlet),

1.90 (1H, multiplet), 3.82 (1H, doublet, J = 9.6

Hz) ppm

メチルアルドール (イソブチルアルドール) 14.6g を加えて $10 \sim 17^{\circ} \text{C}$ で 2 時間反応させた。

この溶液に濃塩酸 21g を加えて酸性にし、1 時間熱成したのち生成した食塩を濾別して濾液を塩化メチレン 100 ml で抽出した。抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、塩化メチレンを留去して減圧蒸留するとジヒドロ-5-イソプロピル-4,4-ジメチル-2,3-フランジオン 18.5g (収率 80%) が b.p. $85.5 \sim 90.5^{\circ} \text{C} / 1.5 \text{ mm Hg}$ の留分として得られた。

実施例 3

2.8% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 19.8g にシウ酸ジエチル 14.6g を加え、 10°C で 1 時間かきまぜた後、イソブチルアルデヒド 7.2g を加えて 10°C で 1 時間反応した。この溶液に 2-エチル-ブチルアルデヒド 14.0g を加えて 2 時間熱成した後、濃塩酸 13.6g で酸性とし 1 時間かき混ぜた。

生成した食塩を濾別し、メタノールを減圧留去したのち水層をエーテル 50 ml で抽出、有機層を

特開昭59-227875(6)

無水硫酸ナトリウムで乾燥した。エーテルを留去し、残留物を減圧蒸留するとジヒドロ-5-イソプロピル-4,4-ジメチル-2,3-フランジオン 3.6 g を b.p. 92 ~ 99 °C / 2.0 mm Hg の留分としておよびジヒドロ-5-(8-ペンチル)-4,4-ジメチル-2,3-フランジオン 9.2 g を b.p. 102 ~ 106 °C / 2.0 mm Hg の留分として得た。

ジヒドロ-5-(8-ペンチル)-4,4-ジメチル-2,3-フランジオンの分析値および物性は次のとおりであつた。

(1) 元素分析値% (C₁₁H₁₈O₃として)

計算値 C : 66.64 H : 9.15

実測値 C : 66.43 H : 9.11

(2) マススペクトル

m/e : 199(4.5), 198(M⁺, 1.6), 181(1.6), 171(0.8), 153(1.7), 126(100), 98(100), 97(Base), 71(82), 70(100), 69(100), 67(51), 55(100)

(3) 赤外吸収スペクトル \checkmark 液膜 cm⁻¹

2950, 1780, 1460, 1385, 1370, 1340, 1270,

分として、ジヒドロ-5-(2-ペンチル)-4,4-ジメチル-2,3-フランジオン 9.5 g を b.p. 102 ~ 104 °C / 3.0 mm Hg の留分としておよびジヒドロ-5-(2-ペンチル)-4-メチル-4-プロピル-2,3-フランジオン 3.0 g を b.p. 108 ~ 115 °C / 3.0 mm Hg の留分として得た。

ジヒドロ-5-(2-ペンチル)-4,4-ジメチル-2,3-フランジオンの分析値および物性は次のとおりであつた。

(1) 元素分析値 (C₁₁H₁₈O₃として)

計算値 C : 66.64 H : 9.15

実測値 C : 66.51 H : 9.03

(2) マススペクトル

m/e : 199(3.2), 198(M⁺, 0.7), 181(1.0), 171(0.6), 153(3.4), 126(100), 111(64), 84(100), 83(Base), 71(84), 70(100), 69(100), 67(66), 55(100)

(3) 赤外吸収スペクトル \checkmark 液膜 cm⁻¹

2940, 1770, 1445, 1380, 1340, 1270, 1190, 1150, 1085, 1000, 955, 920, 890,

1200, 1180, 1100, 1005, 985, 920, 880, 850, 800, 780, 745, 665

(4) NMR スペクトル

δ (CDCl₃) 1.00 (6H, multiplet), 1.24 (3H, singlet), 1.85 (3H, singlet), 1.10 - 2.00 (5H, multiplet), 4.03 (1H, doublet, J = 4.6 Hz) ppm.

実施例 4

28% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 19.8g と、シユウ酸ジエチル 14.6g とから調製した反応液にイソブチルアルデヒド 7.2 g を加え、10 °C で 1 時間かき混ぜた後、2-メチルペンチルアルデヒド 12.0g を加えて 10 °C で 3 時間反応した。

この溶液に濃塩酸 18.6g を加えて 1 時間熟成した後、食塩を濾過して、濾液からメタノールを減圧留去した。水層をエーテル 100 ml で抽出し、抽出液を濃縮して減圧蒸留すると、ジヒドロ-5-イソプロピル-4,4-ジメチル-2,3-フランジオン 3.7 g を b.p. 91 ~ 92 °C / 3.0 mm Hg の留

795, 735, 660

(4) NMR スペクトル

δ (CDCl₃) 0.86 (3H, doublet, J = 5.9 Hz), 0.91 (3H, multiplet), 1.23 (3H, singlet), 1.33 (3H, singlet), 1.3 (4H, multiplet), 1.89 (1H, multiplet), 4.38 (1H, doublet, J = 4.3 Hz) ppm.

実施例 5

28% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 96.5g (0.5 モル) を入れたフラスコを 10 °C 付近に保ちながらシユウ酸ジエチル 7.3g (0.5 モル) を滴下し、1 時間かき混ぜた。

この溶液に 2-エチルブチルアルデヒド 100 g (1.0 モル) を 10 °C に保つて滴下し、そのまま 2 時間反応を続けた。これに濃塩酸 50 ml を加えて室温で 1 時間かき混ぜたのち、生成した食塩を濾去した。濾液から減圧下、メタノールと水を留去し、そのまま減圧蒸留すると、ジヒドロ-5-(8-ペンチル)-4,4-ジエチル-2,3-フランジオン 33.8 g (収率 29.5%) が b.p. 125 °C /

3 mm Hg の留分として得られた。

この化合物の分析値および物性は次のとおりであつた。

(1) 元素分析値% (C₁₃H₂₂O₃として)

計算値 C : 68.99 H : 9.80

実測値 C : 68.8 H : 9.7

(2) マススペクトル

m/e : 227(0.7), 226(M⁺, 0.9), 154(37),
126(30), 125(100), 98(32), 84(19), 83(
100), 69(100), 55(100), 48(100), 41(99)

(3) 赤外線吸収スペクトル 液膜 cm⁻¹
max
2980, 1780, 1460, 1280, 1190, 1180, 950,
870, 850

(4) NMRスペクトル

δ (CDCl₃) 0.92 - 1.42 (12H, multiplet), 1.42
- 2.53 (9H, multiplet), 4.32 (1H, doublet,
J = 1.8 Hz) ppm

実施例 6

2.8% ナトリウムメキシドメタノール溶液 19.8
g (0.1 モル) を入れたフラスコを 10℃ に保ち

55(100), 48(100), 41(100)

(3) 赤外吸収スペクトル 液膜 cm⁻¹
max
2950, 1775, 1460, 1385, 1275, 1225, 1180,
1000, 945, 925, 800, 740

(4) NMRスペクトル

δ (CDCl₃) 0.76 (3H, doublet, J = 5.8 Hz),
1.0 (6H, multiplet), 1.8 (1H, multiplet),
1.9 (1H, multiplet), 4.24, 4.35, 4.51, 4.59,
(1H, each doublet, J = 8.4, 5.5, 4.0, 2.4 Hz)
ppm

スペクトルは 4 種のジアステレオマー混合物
であることを示している。

実施例 7

2.8% ナトリウムメキシドメタノール溶液
96.5 g (0.5 モル) を入れたフラスコを 10℃ に
保ちながら、シユウ酸ジエテル 78.0g (0.5 モル
) を滴下し、1 時間熟成した。

この溶液に 2-メチルブチルアルデヒド 86.0g
(0.6 モル) を 10℃ で滴下し、1 時間反応させ
た。これに濃塩酸 60ml を添加して 1 時間かき混

特開昭59-227875(7)

ながらシユウ酸ジエテル 14.0g (0.1 モル) 滴下
し、1 時間かき混ぜた。この溶液に 2-メチル
ペンチルアルデヒド 20.04 g (0.12 モル) を 10℃
に保つて滴下し、引続き 2 時間かき混ぜた。これ
に濃塩酸 20ml を加えて室温で 1 時間熟成したの
ち、生成した食塩を濾去した。濾液から減圧下、
メタノールと水を留去し、そのまま減圧蒸留する
と、ジヒドロ-5-(2-ペンチル)-4-メチ
ル-4-プロピル-2,3-フランジオン 17.8g (収
率 78.8%) が b.p.112℃ / 2 mm Hg の留分とし
て得られた。

この化合物の分析値および物性は次のとおりで
あつた。

(1) 元素分析値 (C₁₃H₂₂O₃として)

計算値 C : 68.99 H : 9.80

実測値 C : 68.78 H : 9.67

(2) マススペクトル

m/e : 227(1.2), 226(M⁺, 0.4), 154(20),
139(9.4), 112(44), 111(Base), 98(32),
88(41), 71(41), 70(55), 69(100), 67(35).

ぜたのち生成した食塩を濾去し、濾液から減圧下、
メタノールおよび水を留去した。

続いて残留物を減圧蒸留すると、ジヒドロ-5
-(2-ブチル)-4-メチル-4-エチル-
2,3-フランジオン 81.7g (収率 82.6%) が b.
p.125℃ / 3mmHg の留分として得られた。

この化合物の分析値および物性は次のとおりで
あつた。

(1) 元素分析値% (C₁₁H₁₈O₃として)

計算値 C : 66.64 H : 9.15

実測値 C : 66.5 H : 9.1

(2) マススペクトル

m/e : 199(0.6), 198(M⁺, 1.8), 126(40),
97(100), 84(26), 69(99), 57(48), 55(100),
43(48), 41(Base)

(3) 赤外線吸収スペクトル 液膜 cm⁻¹
max

2980, 1770, 1480, 1380, 1325, 1300, 1225,
1190, 1150, 1080, 985, 930, 885, 845,
790, 760

(4) NMR スペクトル

δ (CDC ℓ_3) 0.74-1.17 (9H, multiplet),
1.24, 1.32 (8H, doublet), 1.39 -
2.47 (5H, multiplet), 4.28, 4.40, 4.58, 4.64
(1H, each doublet, J = 8.5, 5.9, 4.9, 2.5 Hz)
ppm

スペクトルは4種のジエステレオマーの混合
物であることを示している。

実施例 8

28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液
96.5g (0.5 モル) を入れたフラスコを10℃に保
ちながらシユウ酸ジエチル 78.0g (0.5 モル) を
滴下し、1時間熟成した。

この溶液に2-エチルブチルアルデヒド 60.0g
(0.6 モル) を10℃で滴下し、1時間反応させ
た。更に40℃に加熱しながら85%ホルムアル
デヒド 51.5g (0.6 モル) を滴下し、続けて1時
間反応させた。反応液を室温まで冷やし、40%
水酸化ナトリウム水溶液 55.0g (0.55 モル) を滴
下して1時間かき混ぜた後、濃塩酸 100 ml を加

1.74 (4H, quartet, J = 7.0 Hz), 4.51 (2H,
singlet) ppm

実施例 9

28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液
96.5 g (0.5 モル) を入れたフラスコを10℃
に保つてシユウ酸ジエチル 78.0g (0.5 モル) を
滴下し、1時間熟成、更に2-メチルブチルアル
デヒド 51.6g (0.6 モル) を滴下し、1時間反応
させた。この溶液を40℃に加熱しながら85%
ホルムアルデヒド 51.5g (0.6 モル) を滴下し、
1時間熟成、引続いて反応温度を室温に下げ、40
%水酸化ナトリウム水溶液 55.0g (0.55 モル) を
滴下して1時間熟成したのち、濃塩酸 100 ml を
加えて1時間室温でかき混ぜた。生成した食塩を
ろ別し、減圧下でメタノールと水を留去したのち、
メチルイソブチルケトン 300 ml で5回残液を抽
出した。

溶媒を留去し、減圧蒸留すると、ジヒドロ-4
-メチル-4-エチル-2,8-フランジオン 27.5g
(収率 38.8%) が b.p 88℃/2 mm Hg の留分と

特開昭59-227875(8)

えて1時間熟成した。生成した食塩をろ去し、減
圧下、メタノールと水を留去したのち、メチルイ
ソブチルケトン 300 ml で3回抽出し、無水硫酸
ナトリウムで乾燥して減圧下濃縮した。蒸留物を
減圧蒸留すると、ジヒドロ-4,4-ジエチル-
2,8-フランジオン 24.7g (収率 31.6%) が b.p
120℃/6 mm Hg の留分として得られた。

この化合物の分析値および物性は次のとおりで
あつた。

(1) 元素分析値% (C₉H₁₂O₂として)

計算値 C : 61.52 H : 7.74

実測値 C : 61.6 H : 7.7

(2) マススペクトル

m/e, 157(1.6), 156(M⁺, 16), 98(19), 84

(80), 83(34), 69(60), 55(78), 41(40)

(3) 赤外吸収スペクトル ν_{max} cm⁻¹

2980, 1780, 1460, 1380, 1240, 1150,

1110, 1040, 990, 900, 850, 780, 720

(4) NMR スペクトル

δ (CDC ℓ_3) 0.92 (6H, triplet, J = 7.0 Hz),

して得られた。

この化合物の分析値および物性は次のとおりで
あつた。

(1) 元素分析値% (C₇H₁₀O₂として)

計算値 C : 59.15 H : 7.09

実測値 C : 59.0 H : 7.0

(2) マススペクトル

m/e : 143(1.2), 142(M⁺, 16), 84(27), 83

(16), 70(41), 69(47), 55(Base), 42(32),

41(60), 39(36)

(3) 赤外吸収スペクトル ν_{max} cm⁻¹

2970, 1780, 1455, 1240, 1170, 1150,

1110, 980, 950, 850 - 770, 725

(4) NMR スペクトル

δ (CDC ℓ_3) 0.95 (3H, broad triplet), 1.29

(3H, singlet), 1.67 (2H, multiplet), 4.46,

4.60 (each 1H, AB quartet, J_{AB} = 9.1 Hz) ppm

実施例 10

28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液
96.5g (0.5 モル) を入れたフラスコを10℃に

保つてシユウ酸ジエチル 78.0g (0.5 モル) を滴下し、1 時間熱成、更に 2-メチルペンチルアルデヒド 60.1g (0.6 モル) を滴下し、1 時間反応させた。この溶液を 40℃ に加熱しながら 85% ホルムアルデヒド 51.5g (0.6 モル) を滴下し、1 時間熱成、引続き反応温度を室温に下げて 40% 水酸化ナトリウム水溶液 55.0g (0.55 モル) を滴下して 1 時間熱成したのち、濃塩酸 100 ml を加えて 1 時間室温でかき混ぜた。生成した食塩を汙別し、減圧下でメタノールと水を留去したのち、メチルイソブチルケトン 800 ml で 2 回残液を抽出した。溶媒を留去し、減圧蒸留すると、ジヒドロ-4-メチル-4-プロピル-2,3-フランジオン 36.1g (収率 46.8%) が b.p 90°C / 2mm Hg の留分として得られた。

この化合物の分析値および物性は次のとおりであつた。

(1) 元素分析値% (C₈H₁₂O₂ として)

計算値 C : 61.52 H : 7.74

実測値 C : 61.6 H : 7.6

た。この溶液に濃塩酸 20ml を加え、1 時間かき混ぜたのち生成した食塩を汙過し、酢酸エチル 20 ml で洗つて洗液を汙液に加えた。

汙液を酢酸エチル 200 ml で抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。酢酸エチルおよび n-ブタノールを減圧下留去し、残留分を減圧蒸留すると、ジヒドロ-5-(イソプロピル)-4,4-ジメチル-2,3-フランジオン 12.8g (収率 75.3%) が b.p 105°C / 4 mm Hg の留分として得られた。

出願人 製鉄化学工業株式会社

代表者 佐々木 浩

(2) マススペクトル

m/e : 157(1.1), 156(M⁺, 10), 114(10),
98(16), 84(16), 83(11), 69(66), 56(Base),
55(43), 41(75)

(3) 赤外吸収スペクトル $\left\{ \begin{array}{l} \text{液膜} \\ \text{NaCl} \end{array} \right.$ cm⁻¹

2950, 1780, 1460, 1385, 1270, 1230,
1150, 1110, 990, 950, 845, 800, 740

(4) NMR スペクトル

δ (CDC l₃) 0.95 (8H, multiplet), 1.14 -
1.95 (4H, multiplet), 1.29 (3H, singlet),
4.47, 4.63 (each 1H, AB quartet, J = 9.2 Hz)

ppm

実施例 11

~~ジヒドロ-4-メチル-4-プロピル-2,3-フランジオン 36.1g (0.15 モル) を 2.5 時間減圧脱水して 30% ナトリウムブトキシド-n-ブタノール溶液に反応温度を 15℃ に保ちながら、シユウ酸ジ n-ブチル 20.2g (0.1 モル) を滴下し、1 時間熱成した。更にイソブチルアルデヒド 14.8g (0.2 モル) を滴下して、15~20℃ で 1 時間反応させ~~