

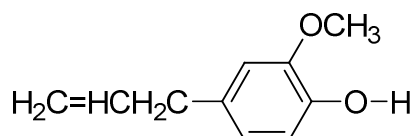


## 問題31. オイゲノキシ酢酸の合成

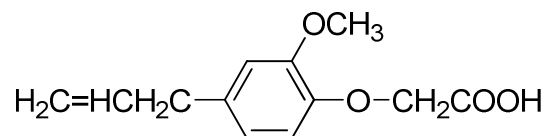
### 1. 導入

オイゲノキシ酢酸 (IUPAC名: 2-メトキシ-4-(2-プロペニル)フェノキシ酢酸) は無臭、無色の細胞毒性を有しない化合物である。抗ウイルス、抗細菌性があり、それ故食品産業において保存のための酸化防止剤として使われている。最近、オイゲノキシ酢酸とそのメチルやエチルエステル誘導体は脂質上昇を阻害する性質、即ち高脂血症の人への処方への応用の可能性が見出されている。加えて、オイゲノキシ酢酸はオーキシシン (アリールオキシ酢酸) 構造の性質により植物成長促進因子として働く。

オイゲノキシ酢の自然や生物に優しい性質は、酢の成分である酢酸部位とグローブ油 (丁子油) から得られる精油の主成分であるオイゲノール部位の合わさった結果である。



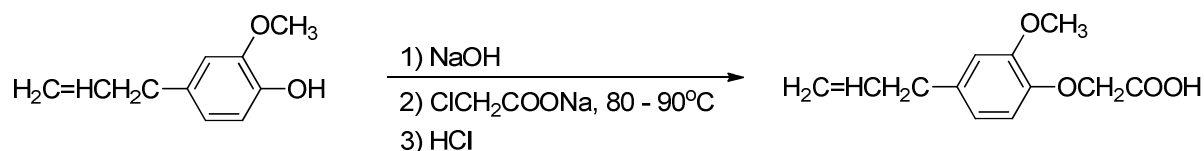
Eugenol



Eugenoxycetic acid

グローブは南国に自生し広く栽培されているシソ科の香草である。ベトナムには有害性のない多くの伝統医薬に用いられている *Ocimum sanctum* L. と *Ocimum gratissimum* L. の二つのグローブがある。

この実験問題として、オイゲノキシ酢酸を下記の図に示すようにオイゲノールから合成しよう。



### 2. 試薬

- グローブ製油,
- モノクロロ酢酸,
- 水酸化ナトリウム,



- 炭酸ナトリウム
- 塩酸,
- 蒸留水.

### 3. 実験器具とガラス器具

- 三角フラスコ: 50 mL,
- 加熱装置付マグネチックスターラー,
- 攪拌子,
- ビーカー: 100 mL,
- ビーカー: 250 mL,
- グラスフィルター: 25 mL,
- グラスフィルター: 50 mL,
- 真空ろ過装置 (真空ポンプ, 真空ろ過用ロート),
- 滴下ロート,
- スパチュラ,
- ガラス棒

### 4. 実験手順 :

#### 段階1.

1. 50 mLの三角フラスコで蒸留水3.0 mLに0.6 gのNaOHを溶かし、そこに2.0 mLのグローブの精油を加える。マグネチックスターラーを用いて攪拌しながら湯浴で80-90°Cに保つ。
2. 25 mLのビーカーで蒸留水5.0 mLにモノクロロ酢酸1.0 gを注意して溶かす；スパチュラで溶液をかき混ぜる。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>をゆっくり加え、溶液をアルカリ性にする。（溶液A）

#### 段階2

1. 溶液Aをゆっくりと三角フラスコに加え、かき混ぜながら反応液を60分間90-95°Cに保つ。反応混合物を水浴で室温まで冷やし、1:1塩酸（訳注；6 M塩酸）で反応溶液を酸性にする（試験紙で調べる（訳注；原文はリトマス試験紙ですが、現在では万能試験紙がほとんどです））（溶液B）。



- 少量の砕いた氷(5-10 g)を溶液Bに加え、黄色い油滴部分が固体になるまでかき混ぜる。固体をガラスフィルターで吸引濾過して取り出す。固体を水で洗い、粗生成物を淡い黄色固体として得る。

### 段階3

- 生成物を次のようにして精製する。：粗生成物を250 mLのビーカーに移し、ビーカーに熱湯(およそ90 °C)80-100 mLを加え、5-10分沸騰させる。次いで、溶液を水と氷水で冷却する。
- ガラスフィルターを用い生成物を吸引濾過し、数回洗うことで白い針状結晶として得る。乾燥機で60分乾燥する。乾燥した生成物を秤量せよ。

## 5. 質問とデータ分析：

- 段階1a,1bと2において起こっている反応を書きなさい。
- 反応の収率を計算しなさい。
- 段階2の反応機構を提示しなさい。
- 何故反応をアルカリ性溶液の中で行わなければならないか？反応に過剰量のアルカリを使うべきか？
- 置換反応において、モノクロロ酢酸の塩素原子とアルキルクロリドの塩素原子の反応性を比較しなさい。
- 上記の実験にて得られた精製物(mp. 72°C)をベンゼンを用いて再結晶を行うと、その融点は100.5°Cまで上昇する。この現象の説明を提案し、その説明を調べる方法を提案せよ。
- オイゲノキシ酢酸をKOH溶液中で還流し、1:1塩酸で酸性にしたとき、オイゲノキシ酢酸の異性体であるイソオイゲノキシ酢酸が、二つの立体異性体として得られる可能性がある。二つの異性体の構造をかき、適当な反応機構でイソオイゲノキシ酢酸の生成を説明せよ。