報 文

ウルシオール合成に関する研究

佐 藤 誠

工業技術院東北工業技術試験所 (仙台市原町苦竹)

A Study on the Synthesis of Urushiol

Makoto SATO

Government Industrial Technology Research Institute, Tohoku
(Nigatake, Haranomachi, Sendai-shi)

3-(Pentadeca-8', 11', -dienyl) veratrole and 3-(pentadeca-8', 11', 13'-trienyl) veratrole, diolefinic and triolefinic components of Urushiol dimethyl ether, were synthesized. 8-(2, 3-Dimethoxyphenyl) octanal was prepared by the reaction of octan-1, 8-dial monoacetal with 3-veratryl lithium, followed by dehydration, hydrolysis, and hydrogenation. Wittig's reaction of 8-(2, 3-dimethoxyphenyl) octanal and butanal with trimethylene bis-triphenylphosphonium bromide gave 3-(pentadeca-8', 11'-dienyl) veratrole.

Similarly, 3-(pentadeca-8', 11', 13'-trienyl)-veratrole was prepared from 8-(2, 3-dimethoxyphenyl) octanal, crotonaldehyde and the bis phosphonium salt.

1 緒 言

うるし液の成分については真島ら³⁾, Dawson ら⁴⁾の研究で次の 4 成分の混合物であることが報告されている。

- [1] $R = C_{15}H_{31}$
 [2] $R = (CH_2)_7CH=CH(CH_2)_2CH_3$
 [3] $R = (CH_2)_7CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_2CH_3$
 [4] $R = (CH_2)_7CH=CHCH_2CH=CHCH=CHCH_3$

このうちヒドロウルシオール [1] およびウルシエノール [2] はすでに合成されているがウルシアジエノール [3], ウルシアトリエノール [4] はいまだに合成がなされていない。

[2], [3] のジメチルエーテルの部分的な合成についてはさきに報告した⁵⁾。今回 [3], [4] の全合成を行なったので報告する。

2 結果と考察

まず 8-(2,3-ジメトキシフェニル) オクタナールはシクロオクテンを原料とし、次のように合成した。

すなわちシクロオクテンのオゾニドをパラジウム炭素を触媒とし常圧接触還元により還元分解してオクタン-1,8-ジアルを得た。

これを α -トルエンスルホン酸の存在下にエチレングリコールを作用させてモノアセタール誘導体を得た。ジアセタールの生成も考えられるが、この条件ではジアセタールの生成はほとんど認められなかった。

3-リチウムベラトロールにこのアセタールを作用させ、相当する縮合体 [10] とし、[10] を硫酸水素カリウムで脱水した。この後パラジウム炭素を触媒とし常圧接

触還元により二重結合を飽和させ、最後に *p*-トルエンスルホン酸少量を用いてアセタール結合をはずし、目的とするアルデヒド [13] を得ることができた。このアルデヒドは天然ウルシアールの酸化によって得られたものと一致した。

つぎにウルシアジエノールジメチルエーテルはトリフェニルホスフィンを用いる Wittig 反応により次式に従ってのおおの合成することができた。

すなわちトリメチレン-1, 3-ジブロミドにトリフェニルホスフィンを作用させて得られたホスホニウムブロミドをジメチルスルホキシドのナトリウム塩に加え、さらに 8-(2, 3-ジメトキシフェニル) オクタナールとブチルアルデヒドを同時に滴下し Wittig 反応を行なった。

反応混合物をアルミナカラムクロマトグラフィーにより分離し少量であるがウルシアジエノールジメチルエーテルを合成することができた。これは淡黄色油状の物質で赤外線吸収スペクトル, NMR が天然物から得られたものと一致した。

ウルシアトリエノールジメチルエーテルも上式に従いウルシアジエノールジメチルエーテルの合成と同様にクロトンアルデヒドを用い合成することができた。得られたものは天然物から分離したものと赤外線吸収スペクトル, NMR は一致した。

従来この種の反応では一種類のアルデヒドにより対称形の構造をもつ化合物を得た例は多い。この方法で得られたものは同じアルデヒド間で対称形の構造をもつものや、各種の幾何異性体の生成も考えられ収量はきわめて少なかった。今後は目的物を収量よく得るための反応条件や、他の方法についてさらに検討する予定である。

3 実 験

3.1 8-(2,3-ジメトキシフェニル) オクタナール [13]

3.1.1 オクタン-1,8-ジオール [6]

シクロオクテン 10 g をエタノール 100 ml に溶解し、メタノール-ドライアイス浴で -80°C に冷却してオゾン (3 g/hr) を 15 hr 通ずる。次に 10% パラジウム

炭素を触媒とし、常圧接触還元により還元分解を行ない、触媒を除き、エタノールを留去して減圧蒸留すると淡黄色油状物を得た。bp $145^\circ\text{C}/30\text{ mmHg}$, 収量 2.5 g (19.4%), オキシム (白色結晶) mp 152°C [文献値 152°C]⁹⁾。

3.1.2 オクタン-1,8-ジオールモノエチレンアセタール [7]

200 ml フラスコに水分分離装置をつけ、乾燥ベンゼン 75 ml, 蒸留エチレングリコール 2.5 g を入れ、しばらく還流してから *p*-トルエンスルホン酸 0.05 g, オクタン-1,8-ジオール 3.5 g を乾燥ベンゼンに溶解して滴下する。水分分離装置に水分が分離し、冷却すると白色結晶が析出する。これをろ過し、ベンゼンを留去、エーテルに溶解し、希炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄中和し、水で洗い無水硫酸マグネシウムで乾燥後減圧蒸留する。bp $146\sim 147^\circ\text{C}/1\text{ mmHg}$ 収量 1.5 g [38.5%]

分析値 C 64.50, H 9.98

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ として計算値 C 64.49, H 9.74

3.1.3 モノアセタール [7] と 3-リチウムベラトロールとの反応

三ツ口フラスコに乾燥窒素ガスを通じ、リチウム 0.6 g, 乾燥エーテル少量を入れ、臭化ブチル 5.4 g を乾燥エーテルに溶解して滴下する。反応が終わってからベラトロール 2.6 g を乾燥エーテルに溶かして滴下し、後さらにモノアセタール [7] 3.0 g を乾燥エーテルに溶解して滴下する。一夜放置し、水で分解、エーテルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥して減圧蒸留する。

bp $125\sim 130^\circ\text{C}/3\text{ mmHg}$ 収量 0.7 g [13.2%]

赤外線吸収スペクトルでは明らかに $-\text{OH}$ (3410 cm^{-1}) の特性吸収が認められた。

3.1.4 8-(2,3-ジメトキシフェニル) オクタナール [13]

上記アルコール [10] をそのまま反応に用い、硫酸水素カリウムの粉末 0.1 g を加え、 150°C に 5 min, 200°C に 30 min 加熱した。冷却後エーテルで抽出し油状物を得た。

つぎに 5% パラジウム炭素 0.1 g を触媒として常圧接触還元を行なうと二重結合が失われ、さらにジオキサンに溶解し、*p*-トルエンスルホン酸を少量加え、 80°C に 5 hr 加熱し、水で洗浄、エーテルで抽出してから無水硫酸マグネシウムで乾燥後減圧蒸留すると目的とするアルデヒドが得られた。収量 0.13 g [20.8%]

NMR (τ , CCl_4) 0.38 (t , $-\text{CHO}$), 3.34 (m , $-\text{C}-\text{H}$), 6.27 (s , $-\text{OCH}_3$), 6.29 (s , $-\text{OCH}_3$), 8.70 (m , $-\text{CH}_2$)

MS (m/e) 264⁺

分析値 C 73.00%, H 9.48%

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3$ として計算値 C 72.69%, H 9.15%

3.2 ウルシエノールジメチルエーテル [16]a

三ツ口フラスコにカキマゼ機, 冷却管, 窒素ガス導入管, 塩化カルシウム管をつけ, 乾燥窒素ガスを通じ, 水素化ナトリウム (52%) 0.6 g とジメチルスルホキシド 10 ml を入れ 70°C に 1 hr 加熱する。冷却後この中にビスホスホニウム [15] 3.7 g を加えると濃紅色に変わる。しばらくかきまぜてさらに 8-(2,3-ジメトキシフェニル) オクタナール 1.5 g, ブチルアルデヒド 0.3 g を混合してじょじょに滴下する。フラスコ内は黄土色に変化する。反応終了後水で分解し, エーテルで抽出, 無水硫酸マグネシウムで乾燥し, 溶媒を除去して後減圧蒸留する。淡黄色油状物が得られ, シクロヘキサンに溶解しアルミナカラムクロマトグラフィーにより精製する。

bp 200~220°C/0.1 mmHg 収量 0.2 g (10.5%)

このものは天然物から分離したもの⁷⁾と赤外線吸収スペクトルは一致した。

分析値 C 80.23%, H 10.47%

$C_{23}H_{36}O_2$ として計算値 C 80.18%, H 10.35%

3.3 ウルシアトリエノールジメチルエーテル [16]b

上に述べた方法と同様にしてブチルアルデヒドの代わ

りにクロトンアルデヒドを用い, 目的物を得ることができた。得られたものは天然物より分離したものと赤外線吸収スペクトルは一致した。

bp 200~220°C/0.1 mmHg 収量 0.25 g (12.8%)

分析値 C 81.05%, H 10.33%

$C_{23}H_{34}O_2$ として計算値 C 80.70%, H 9.94%

本研究を行なうに当たり終始御懇切な御指導を賜った東北大学理学部化学第二学科北原喜男教授, 御助言をいただいた同船水誠博士, また元素分析をしていただいた同非水研遠藤洋子, 遠藤由紀子両氏に深く感謝致します。

昭和 40 年 10 月, 日化東北支部秋田地方大会に発表。

(昭和 47 年 12 月 7 日受理)

文 献

- 1) 加藤, 高分子, **11**, 324 (1962)
- 2) 熊野谿, 日本漆工, No. 257, 2 (1972)
- 3) R. Majima, "Untersuchungen über den Japanlack," (1924) Maruzen
- 4) S.V. Santhanker, C.R. Dawson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 5070 (1954)
- 5) 佐藤, 鈴鹿, 土井, 日化, **90**, 1039 (1969)
- 6) K.W. Rosenmund, F. Zetzsche, *Ber.*, **54**, 2889 (1921)
- 7) 佐藤, 庄子, 日化, **89**, 314 (1968)