速 報

チオールによるネロールのシス, トランス異性化

村田淳雄*・長 哲郎**・上野昭彦**・安斉順一**

* 日産化学中央研究所 (千葉県船橋市坪井町)

** 東北大学薬学部 (仙台東荒巻字青葉)

cis, trans-Isomerization of Nerol by Thiols

Atsuo MURATA*, Tetsuo OSA**, Akihiko UENO**, and Jun-ichi ANZAI**

* Central Research Laboratories, Nissan Chemical Co. Ltd.,
(Tsuboi-cho 722-1, Funabashi, Chiba)** Pharmaceutical Institute, Tohoku University
(Aobayama, Sendai)

Isomerization between nerol and geraniol was accomplished by photoirradiation in the presence of thiols, its rate being accelerated by benzoyl peroxide. The isomerization also proceeds thermally at 75°C in the presence of both thiol and benzoyl peroxide.

1 結 言

トランス型不飽和アルコールであるゲラニオールは天然精油の抽出やミルセンのヒドロキシ化によって工業的に大量に得られるが、その際、シス型異性体であるネロールも多量に副生する。ゲラニオールは香料として、あるいは、ビタミン類の原料として極めて有用であるが、ネロールの需要は少なく、これを異性化してゲラニオールとすることが工業的に望まれている。一般にネロールのような鎖状アリル型アルコールの異性化には金属触媒を使用する方法が試みられているが、シス, トランス異性化以外に二重結合の移動やより安定なリナロールへの転位を伴いやすく、選択異性化は困難である。そこで著者らは、光反応によるネロールのゲラニオールへの異性化について検討した。そして、チオール存在下の光照射によりネロールがゲラニオール異性化が選択的に進行することを見いだしたので報告する。

2 実 験

ネロール, ゲラニオール, チオール等の試薬は東京化成試薬特級を使用した。光照射は 250 W 水冷式高圧水銀ランプを用い、試料溶液を入れた封管はメリーゴーランド装置によりランプの周りを回転させた。通常の試料溶液は、ネロール (またはゲラニオール), チオール, 溶媒ベンゼン, 内部標準ジフェニルメタンを含んでおり、内径 1 cm のパイレックスガラス管に 3 ml 入っている。そして、窒素置換した後封じ光照射した。反応試料の分析は島津ガスクロマトグラフ GC-6 A を用いた (カラム長 1 m, 充てん剤 DEGS, 150°C)。

3 結果と考察

ネロール及びゲラニオールの異性化を、光照射のみ (A), 過酸化ベンゾイル (BPO) 存在下光照射 (B), BPO 存在下熱反応 (C) の三方法でチオールを共存させて行った。1-デカンチオールの場合の結果を Fig.-1 に示した。A 法では、ゲラニオール/ネロール比 60/40 が、ネロール, ゲラニオールいずれから出発しても得られる。この系は、チオールの光吸収が無く、かつ、ラジカル発生剤が存在していないのに異性化が進行する点で他に類を見ない。チオール存在下の異性化は一般にチルラジカルが関与すると考えられており^{1)~6)}、この場合もチオ

Fig.-1 Isomerization of nerol and geraniol in the presence of decanethiol.

ール中の不純物がラジカル発生剤となりチイルラジカルが生成すると推測される。しかし、1-デカンチオールを蒸留しても、その異性化能力に変化は見られなかった。BPO が存在する B 法では、異性化は速く短時間で平衡組成が実現している。C 法の熱異性化を 75°C で行ったところ、遅くはあるが異性化することが明らかとなった。異性化反応の選択率は A 法で 100% であるが、他の方法では時間の経過と共に減少する [一例として、B 法 : 76% (20 min, 転化率 65%); C 法 : 94% (20 min, 転化率 41%)]。異性化はチイルラジカルとオレフィンの付加物を經由すると考えられ、付加物の解離によって進行する²⁾。解離しない場合、副反応生成物としてのオレフィン・チオール付加体となり、選択率を低下させる。A 法は、異性化が高選択、かつ、室温で進行する利点を有するが、さらに、チオールが光吸収しないのでチオール濃度を増大させることが可能である。それに伴いネロール濃度も増大させることができ、1-デカンチオールとネロールの比 1 : 1 では無溶媒で光異性化させるこ

とができた。以上、1-デカンチオールの場合について述べたが、他のチオール (1-ドデカンチオール, 1-ノナンチオール, 1-オクタンチオール, 1-ヘキサンチオール, シクロヘキサンチオール, *p*-メチルベンゼンチオール, ベンゼンチオール, フェニルメタンチオール) も同様の異性化能力を有することを確認した。

(昭和 55 年 10 月 23 日受理)

文 献

- 1) C.A. Henrick, W.E. Willy, J.W. Baum, B.A. Garcia, T.A. Matsue, S.M. Chang, *J. Org. Chem.*, **40**, 1 (1975)
- 2) C. Walling, W. Helmreich, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1144 (1959)
- 3) R.H. Pallen, C. Sivertz, *Can. J. Chem.*, **35**, 723 (1957)
- 4) C. Moussebois, J. Dale, *J. Chem. Soc. C*, **1966**, 260
- 5) E.J. Corey, E. Hamanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2758 (1967)
- 6) K. Gollnick, G. Schade, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 689