報 文

cis-ジャスモンの合成

宮 腰 哲 雄・斎 藤 鐘次郎

明治大学工学部工業化学科 (川崎市多摩区東三田 1-1-1)

Synthesis of *cis*-Jasmone

Tetsuo MIYAKOSHI and Shojiro SAITO

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Meiji University
(Higashimita, Tama-ku, Kawasaki)

Synthesis of *cis*-Jasmone (**6**) from readily available starting materials are described. The synthetic route is shown in **Scheme-1**. The Michael addition of acrolein to nitromethane catalyzed by tributyl phosphine in benzene followed *in situ* by the acetalization gave 1,1-ethylenedioxy-4-nitrobutane (**1**). The Michael addition of (**1**) to 3-buten-2-one gave 1,1-ethylenedioxy-4-nitro-7-octanone (**2**) in 95% yield. 1,1-Ethylenedioxy-4,7-octanedione (**3**) was obtained from (**2**) with H_2O_2 - K_2CO_3 in 85% yield. Hydrolysis of (**3**) with 1% H_2SO_4 gave 4,7-dioxooctanal (**4**) in 90% yield. The Wittig reaction between (**4**) and propylidene triphenylphosphorane in benzene gave *cis*-8-undecene-2,5-dione (**5**) in 60% yield. *cis*-Jasmone (**6**) was formed from (**5**) under basic conditions in 83% yield.

Similarly, *cis*-Jasmone (**6**) was prepared from (**7**) which was obtained by cyclization of (**3**).

1 結 言

脂肪族ニトロ化合物はニトロ基の強い電子吸引性のため、比較的弱い塩基触媒で α, β -不飽和カルボニル化合物に付加することが知られており、この Michael 反応を利用したジャスモン類の合成もいくつか報告されている¹⁾。これらのうちで *cis*-ジャスモン (**6**) の合成については二例報告があり、いずれもあらかじめ *cis*-オレフィンあるいは三重結合を含む化合物を合成原料に用いている。一方、Wittig 反応を利用して *cis*-オレフィンを得ることもできる。この反応を応用した *cis*-ジャスモン (**6**) の合成法も報告されている^{2), 3)}。これらいずれの方法においても用いられる合成原料は一般に入手にくい。そこでニトロメタン、アクロレインや 3-ブテン-2オンなどの比較的入手容易な化合物を用いる *cis*-ジャスモン (**6**) の新しい合成法を検討した。

著者らは先にアルキルビニルケトンとニトロアルカンの Michael 反応でトリブチルホスフィンがよい触媒になることを報告した⁴⁾。今回の触媒を用いて *cis*-ジャスモン合成の重要な中間体であるアルデヒド成分の合成をまず検討した。

アルデヒド成分合成の重要な出発物質である 4-ニトロブタナールはナトリウムメトキシドを用いてニトロメタンとアクロレインとの反応で 32.3~42.7% 収率で得られるとする Shechter らの報告がある⁵⁾。しかし、こ

の反応はアクロレインとニトロメタンのモル比が 1:100 と大過剰のニトロメタンを使用するもので、副生成物が多く、しかもこれが激しく分解し、操作に支障をきたすなどの問題点があることもわかっている。

そこで著者らはトリブチルホスフィン触媒を用いてアクロレインとニトロメタンの反応を再検討した。また、この反応で生ずる生成物が分解する原因は明らかではないが反応生成物のアルデヒド基をエチレンアセタールとして保護する方法をとり、検討したところ分解せずに蒸留精製ができることを認めた。

この方法によりアクロレインとニトロメタン (使用モ

Scheme-1

ル比 1 : 8) の反応を経て収率 62% で 1,1-エチレンジオキシ-4-ニトロブタン (1) を得た。さらに (1) と 3-ブテン-2-オンの Michael 反応を繰り返して、Scheme-1 に示す新しいルートで *cis*-ジャスモンを合成した。

2 実 験

2.1 分 析

ガスクロマトグラフは島津製 GC-4 BT を用い、カラムには PEG-20 M 及び NGS を使用した。IR スペクトルは島津製 IR-27 G 型により NaCl セルを使用し、液膜で測定した。NMR スペクトルは Varian 製 EM-390 (90 MHz) 型により、TMS を内部標準とし、四塩化炭素溶媒中で測定した。MS スペクトルは日立製 50-GC 型で測定した。

2.2 1,1-エチレンジオキシ-4-ニトロブタン (1) の合成

かくはん機、温度計、滴下漏斗及び還流冷却器を備えたフラスコにベンゼン 100 ml、アクロレイン 5.6 g (0.1 mol) 及びニトロメタン 49 g (0.8 mol) を入れ、トリブチルホスフィン 40 mg (0.2 mmol) をベンゼン 1 ml に溶かした溶液を加え、室温で 15 min かくはんを続けた。反応後エチレングリコール 7 g (0.11 mol) に *p*-トルエンスルホン酸 200 mg を溶かした溶液を加え、室温で 30 min かくはんを続けた。このあとフラスコに Deanstark trap をとりつけ、水の分離がなくなるまで加熱かくはんをした。反応後混合物を室温まで冷却したのち 100 ml の 5%炭酸水素ナトリウム水溶液に注いだ。ベンゼン層を分離したのち飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸ナトリウム (無水物) で乾燥した。ベンゼン及びニトロメタンを留去し、残留分を減圧蒸留して bp 88~90°C/2 Torr の留分 9.9 g を得た (収率 62%)。この留分はガスクロマトグラム上で単一ピークを示し、IR, NMR スペクトルなどから 1,1-エチレンジオキシ-4-ニトロブタン (1) であることを確認した。

(1); IR (cm^{-1}): 1545 (NO_2); NMR (δ , CCl_4): 1.9 (m, 2 H, CH_2), 2.10 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}-\text{NO}_2$), 3.85 (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.37 (t, 2 H, CH_2NO_2), 4.81 (t, 1 H, OCHO); 元素分析値: C, 44.43; H, 6.80%; $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ としての計算値: C, 44.71; H, 6.88%。

2.3 1,1-エチレンジオキシ-4-ニトロブタン (1) と 3-ブテン-2-オンの反応

ベンゼン 20 ml, (1) 8.7 g (54 mmol) 及び 3-ブテン-2-オン 4.9 g (70 mmol) にトリブチルホスフィン 40 mg (0.2 mmol) の 1 ml ベンゼン溶液を加え、室温下 8 h かくはんした。その後常法により処理して 1,1-エチレンジオキシ-4-ニトロ-7-オクタノン (2) 11.9 g (収率 95%) を得た。

(2): bp 135~138°C/3 Torr; IR (cm^{-1}): 1710 (C=

O), 1545 (NO_2); NMR (δ , CCl_4): 1.9 (m, 2 H, CH_2), 2.08 (s, 3 H, CH_3CO), 2.0~2.3 (m, 4 H, $\text{CH}_2-\text{C}-\text{NO}_2$), 2.30 (t, 2 H, CH_2CO), 3.83 (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.45 (m, 1 H, CHNO_2), 4.83 (t, 1 H, OCHO); 元素分析値: C, 51.90; H, 7.21%; $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$ としての計算値: C, 51.94; H, 7.41%。

2.4 1,1-エチレンジオキシ-4,7-オクタジオン (3) の合成

(2) 2.3 g (10 mmol), メタノール 50 ml 及び過酸化水素水 20 ml を 0°C に冷却し、炭酸カリウム 8 g を 25 ml の水に溶かした水溶液を加えた。これを常法により処理して 1,1-エチレンジオキシ-4,7-オクタジオン (3) 1.7 g (収率 85%) を得た。

(3): bp 124~126°C/5 Torr; IR (cm^{-1}): 1710 (C=O); NMR (δ , CCl_4): 1.9 (m, 2 H, CH_2); 2.10 (s, 3 H, CH_3CO), 2.47 (t, 2 H, CH_2CO), 2.60 (s, 4 H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 3.80 (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.77 (t, 1 H, OCHO); 元素分析値: C, 60.05; H, 8.00%; $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ としての計算値: C, 59.98; H, 8.05%。

2.5 4,7-ジオキソオクタナール (4) の合成

かくはん機を備えたフラスコに (3) 4 g (20 mmol) を室温下 1% 硫酸水溶液 10 ml, THF 10 ml を入れ、3 h かくはんした。これを塩化メチレン (10 ml $\times$ 3 回) で抽出し、水洗を繰り返したのち、残留分はシリカゲルカラムクロマトグラフを用いて分離を行った。(4) 2.8 g はベンゼン溶媒から溶出した。(4) はガスクロマトグラム上で単一ピークを示し、IR, NMR スペクトルから 4,7-ジオキソオクタナール (4) (収率 90%) であると推定した。(4) は不安定であるため、ただちに次の Wittig 反応に用いた。

(4); IR (cm^{-1}): 1725 (C=O), 1710 (C=O); NMR (δ , CCl_4): 2.10 (s, 3 H, CH_3CO), 2.60 (s, 4 H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 2.5~2.7 (m, 4 H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 9.62 (s, 1 H, CHO)。

2.6 *cis*-8-ウンデセン-2,5-ジオン (5)

かくはん機、還流冷却器を備えたフラスコにトリフェニルホスフィンと臭化プロピルの塩 5.6 g (15 mmol) をベンゼン 20 ml に分散させ、窒素ガス下、ナトリウムアミド 0.7 g (18 mmol) を加え、6 h、還流を行った。これを室温でしばらく放置すると二層に分離した。この上層をシリンジで取り、これを窒素気流中、別のフラスコに (4) 1.6 g (10 mmol) を 10 ml ベンゼンに溶かした溶液に加えた。これを 6 h 還流し、室温でさらに 16 h かきまぜ反応を行った。反応混合物を水に注ぎ、有機層を分離し、水洗を繰り返したのち硫酸ナトリウム (無水物) を用いて乾燥した。ベンゼンを留去すると、黄白色の結晶が得られた。それを 0~5°C でヘキサンを用いてよく洗浄した。この洗液からヘキサンを除き、残留分

を減圧蒸留し, bp 96~98°C/2 Torr の留分 1.1 g を得た。この留分はガスクロマトグラム上で単一ピークを示し, IR, NMR スペクトルなどが文献値⁸⁾のそれらと一致したので *cis*-8-ウンデセン-2,5-ジオン (5) (収率 60%) と決定した。

2.7 *cis*-ジャスモン (6) の合成

(5) 4 g (22 mmol) をエタノール 10 ml に溶かし, 5% 水酸化カリウム水溶液 2 ml を入れ, 2 h 加熱還流した。その後常法により処理し, bp 86~88°C/1 Torr の *cis*-ジャスモン 3.0 g (収率 83%) を得た。

2.8 1,1-エチレンジオキシ-4,7-オクタンジオン (3) の環化反応

(3) 1.8 g (9 mmol) を用いて 2.6 と同様の方法により 2-[2,2-(エチレンジオキシ) エチル]-3-メチル-2-シクロペンテン-1-オン (7) 1.4 g を得た。

(7); 収率 88%; bp 108~110°C/3 Torr; IR (cm⁻¹): 1690 (C=O), 1645 (C=C); NMR (δ , CCl₄): 2.07 (bs, 3 H, CH₃C=C), 2.3~2.5 (m, 6 H, CH₂CO, CH₂C=C), 3.8 (m, 4 H, OCH₂CH₂O), 4.83 (t, 1 H, OCHO); 元素分析値: C, 65.53; H, 7.55%; C₁₀H₁₄O₃ としての計算値: C, 65.91; H, 7.74%。

2.9 3-メチル-2-エタナール-2-シクロペンテン-1 (8) の合成

(7) 1.8 g (10 mmol) に 1% 硫酸水溶液 5 ml, THF 10 ml を加え, 室温下, 2 h かきまぜた。これを塩化メチレン (10 ml×3) で抽出し, 水洗を繰り返したのち, 硫酸ナトリウム (無水物) で乾燥した。塩化メチレンを留去して, 残留分をシリカゲルを用いるカラムクロマトグラフィーによって分離, 精製を行った。(8) の収率は 51% であった。化合物 (8) は不安定であったため, ただちに次の反応に用いた。

(8); IR (cm⁻¹): 1725 (C=O), 1695 (C=O), 1650 (C=C); NMR (δ , CCl₄): 2.07 (s, 3 H, CH₃CO), 2.4~2.6 (m, 4 H, CH₂CH₂), 3.27 (bs, 2 H, CH₂), 9.58 (t, 1 H, CHO)。

(9); IR (cm⁻¹): 1695 (C=O), 1685 (C=O); NMR (δ , CCl₄): 1.10 (d, 3 H, CH₃C=C), 1.7 (m, 2 H, CH₂C), 2.4~2.6 (m, 3 H, COCH₂CCHC=C), 7.3 (d, 1 H, CH=C), 9.76 (d, 1 H, CHO)。

2.10 *cis*-ジャスモン (6) の合成

2.7 と同様な方法により (8) 1.4 g (10 mmol) から *cis*-ジャスモン (6) 1.0 g を得た (収率 60%, bp 80~83°C/3 Torr)。

3 結果と考察

3.1 アクロレインとニトロメタンの反応

トリブチルホスフィンに触媒として用いるアクロレインとニトロメタンとの反応では, まず反応時間が収率に

大きく影響していた。反応時間が 15 min の時が最適で収率 60% で 1,1-エチレンジオキシ-4-ニトロブタン (1) を得た。それ以上の時間反応を続けるとむしろ (1) の収率は低下し蒸留残分が増大した。

次にアクロレインに対するニトロメタンの割合は 1:8~10 が最適で, 収率 62% で (1) を得た。

ところで同一分子内にニトロ基とアルデヒド基が存在する化合物は熱に不安定であるように思われる。クロトンアルデヒドなどを用いるニトロアルカンの Michael 反応生成物を蒸留, 精製する際も分解を起こすことが報告されている⁹⁾。そこでアルデヒド基をエチレングリコールで保護することにより, 今回の実験の範囲ではすべて分解せず蒸留, 精製でき (1) を単離した。

以上のようにトリブチルホスフィンに触媒に用いるアクロレインとニトロメタンの反応などにより 1,1-エチレンジオキシ-4-ニトロブタン (1) が収率よく得られることを明らかにした。また, この反応で得られた (1) は従来文献に報告されていない新規化合物で, 2つの官能基を持つことから合成原料として興味ある化合物である。

3.2 *cis*-ジャスモンの合成

つぎにトリブチルホスフィン触媒を用いる (1) と 3-ブテン-2-オンの Michael 反応により 1,1-エチレンジオキシ-4-ニトロ-7-オクタノン (2) が収率 95% で得られた。

この (2) をメタノール溶媒中で過酸化水素水と炭酸カリウムを用いる, ニトロ基をカルボニル基に変換する Nef 反応¹⁰⁾により 1,1-エチレンジオキシ-4,7-オクタンジオン (3) を収率 85% で得た。

この (3) を 1% 硫酸水溶液で脱アセタール化して, 4,7-ジオキソオクタナール (4) を得た (収率 90%)。

ベンゼン溶媒中, ナトリウムアミドとプロピルトリフェニルホスフィン=プロミドから合成した Wittig 試薬と (4) を反応させると *cis*-8-ウンデセン-2,5-ジオン (5) が収率 60% で得られた。この反応の場合, Wittig 試薬はアルデヒド基のみに作用し, ケトンと反応した生成物は認められなかった。

つぎに得られた (5) を 5% 水酸化カリウム水溶液と処理して 83% の収率で *cis*-ジャスモン (6) を得た。

一方, 1,1-エチレンジオキシ-4,7-オクタンジオン (3) を 5% 水酸化カリウム-エタノール溶液と処理すると環化生成物, 2-[2,2-(エチレンジオキシ) エチル]-3-メチル-2-シクロペンテン-1-オン (7) が収率 88% で得ら

れた。この(7)を1% 硫酸水溶液と処理して脱アセタール化すると二種類のアルデヒドが得られた。主生成物はIR スペクトルで 1725 cm^{-1} にアルデヒドの $\nu_{\text{C=O}}$, 1695 cm^{-1} に α, β -不飽和五員環 $\nu_{\text{C=O}}$ が認められ, NMR スペクトルで 9.58 ppm に (t, 1H) のアルデヒド基のプロトンシグナルなどが認められたことから 2-ホルミルメチル-3-メチル-2-シクロペンテン-1-オン(8)と推定した。もう一方の生成物はIR スペクトルで 1695 , 1685 cm^{-1} に α, β -不飽和カルボニルの $\nu_{\text{C=O}}$ が認められ, NMR スペクトルで 9.76 ppm に (d, 1H) のアルデヒドのプロトンシグナルなどが認められたことから(8)の二重結合の異性化した 2-ホルミルメチレン-3-メチルシクロペンタン-1-オン(9)と推定した。なお(8)の収率は51%であり, 副生成物(9)との生成比はおおよそ(8):(9)=3:2であった。

この(8)に先と同様の方法により Wittig 試薬を用わせて *cis*-ジャスモン(6)を収率 60% で得た。

以上のように本合成法は, 入手容易な原料であるアクロレイン, ニトロメタン, 3-ブテン-2-オンなどを用いて *cis*-ジャスモン合成の有用な中間体であるアルデヒド成分(4), (8)を合成したことが特徴である。さらに(4),

(8)に Wittig 試薬を作用させ *cis*-ジャスモン(6)を合成した。本法は反応工程が短いので, 従来法に比べて工業的にも有利であると考えられる。

(昭和 56 年 10 月 1 日受理)

文 献

- 1 a) J.E. McMurry, J. Melton, *J. Org. Chem.*, **38**, 4367 (1973)
- b) P. Dubs, R. Stüssi, *Helv. Chim. Acta.*, **61**, 990 (1978)
- c) E. Keinan, Y. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3861 (1977)
- d) T.-L. Ho, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1980**, 1149
- 2) A.J. Birch, K.S. Keogh, V.R. Mamdapur, *Aust. J. Chem.*, **26**, 2671 (1973)
- 3) Y. Nakahara, M. Matsui, *Agr. Biol. Chem.*, **39**, 1887 (1975)
- 4) 宮腰哲雄, 斎藤鐘次郎, 油化学, **31**, 35 (1982)
- 5) H. Shecheter, D.E. Ley, L. Zoldin, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3664 (1952)
- 6) D.T. Warner, O.A. Moe, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1064 (1952)
- 7) G.A. Olah, M. Arvanaghi, Y.D. Vanker, G.K.S. Prakash, *Synthesis*, **1980**, 662
- 8) 司 英隆, 斎藤鐘次郎, 油化学, **27**, 446 (1978)

書 評

生活の科学シリーズ. 18

洗 浄 と 生 活

—セッケンと合成洗剤の科学—

B 5 判 136 ページ

定 価 1,200 円

(財) 科学技術教育協会編集・発行

合成洗剤の安全性及び環境に対する問題が, しばしば取り上げられて来たが, 一般消費者は種々の情報に惑わされ, 漠然とした不安を抱いたり, 混乱しながら現在に至っている。

これら問題に対しての従来の出版物は, 専門的すぎたり科学性に正当さを欠いていたり, 一般書として適切なものが少なかった。

本書は小・中・高の教育の場での指導資料として, 科学技術教育協会から刊行されたものであるが, セッケン, 合成洗剤について科学的データに基づき, 中立的立場からわかりやすく解説されており, 洗剤問題についての広範な科学的知識が自ずと得られよう。内容は「洗浄の歴史」から始まり, 「セッケン, 合成洗剤の基礎知識」, 「衣・食・住を洗う」, 「洗浄と環境」の主要3部分からなり, さらに, 「正しい使い方のQ & A」, セッケン, 合成洗剤の関連法律, 法規と幅広く掲載し, 日常生活におけるセッケン, 合成洗剤の位置づけも理解できる。

また, 主要3部には各分野ごとに座談会を載せ, 理解し難い各問題を斯界第一人者の解説でわかりやすく補っている。巻末には本書の内容と家庭科, 理科, 社会科各科の学習指導要項との関連も具体的に示されており, 直接指導に役立つような配慮もなされている。

監修は医学, 理学, 家政学及び教育学の第一人者によってなされており, 今まで問題視されて来た事例, 例えば社会的な関心を呼んだ人体に対する安全性や水質への影響の問題等に対して, 具体的なデータを示して解説している。セッケン, 合成洗剤に関する資料的価値が高く, 教育情報として充分利用できよう。

編集協力者は家庭科, 社会科, 理科の教育の現場の先生及び教育研究所の第一線の方々であり, 教科の相互関連の面からみても, 画期的な特色ある図書となっている。一部に誤植が見当たすが, 今後再版において訂正されることを望む。本書は教育の場に携わる方, 消費者問題研究者はもちろん, 主婦の方々にも, 一読をおすすめしたい。

[永山升三(ライオン(株)家庭科学研究所)]