報 文

デヒドロアビエチン酸とフェノール類との反応^{注1), 注2)}

山本 二郎・河藤 明德・内川 晃夫・柴田 彩

鳥取大学工学部物質工学科 (〒680 鳥取市湖山町 4 丁目 101)

Reactions of Dehydroabietic Acid with Phenols

Jiro YAMAMOTO, Akinori KAWATO, Akio UCHIKAWA, and Aya SHIBATA

Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tottori University

(4-101, Koyama-cho, Minami, Tottori-shi, 〒680)

A mixture of dehydroabietic acid (DHAA, RCOOH), phenol, and phosphoryl chloride was heated to give phenyl dehydroabietate in 83 % yield. In the reactions of cresols with DHAA under the same conditions, the yields of tolyl dehydroabietates increased with in the distance between methyl and hydroxyl group.

In the reactions of *o*-cresol, *o*-isopropylphenol and 2,6-di-*t*-butylphenol with DHAA, the yield of corresponding ester increased with the bulkyness of substituent at *ortho*-position of phenols.

In the reaction of *p*-methyl, *p*-chloro and *p*-nitrophenols with DHAA, the yields of corresponding esters depended on the electron-donating ability of the substituent and showed the following order ;

The corresponding esters were obtained in higher yields in reaction of phenol, *m*-cresol, and 2,6-di-*t*-butylphenol with DHAA compared to reaction of these phenols with homo DHAA.

1 緒 言

松やにの主成分であるロジンには、アビエチン酸が含まれており、これは脱水素することにより容易にデヒドロアビエチン酸（以下 DHAA と略記）が得られる。このため DHAA は有用な有機化学工業の出発原料となり得る可能性があり、DHAA の化学変換については以前から研究が行われてきた¹⁾。しかしながらこれらの研究は DHAA の炭素骨格に注目したものであり、DHAA がもつカルボキシル基の反応を調べた例はまれである¹⁾。このカルボキシル基は 4 位の炭素に結合しており、同じ炭素にメチル基も存在する。このためか高い状況にあるカルボキシル基の化学的挙動を研究することは興味深いことであり、今後、DHAA の化学変換に関する研究を進めるためにも、DHAA の反応性について基礎的な知見を得ておくことは重要なことと思われる。

本報では、DHAA、塩化ホスホリル及び数種のフェノールの融解反応を行って、置換基の種類と位置がエステル収率に及ぼす影響を調べたものである。また、ホモデヒドロアビエチン酸（以下 Homo DHAA と略記）と二、三のフェノール類との反応も行い、Homo DHAA がもつメチレン基が、反応に及ぼす影響についても調べたものである。

注1) この論文をデヒドロアビエチン酸の化学変換に関する研究（第2報）とする。

注2) 前報: Chem. Exp., 7, 129 (1992)
連絡者: 山本二郎

2 実 験

2.1 デヒドロアビエチン酸 (DHAA) の精製²⁾

不均化ロジン 200 g をエタノール 375 mL に溶解し、これに 75 % エタノールと 2-アミノエタノール 36 g を加え 1 h 還流した。溶液の温度を 60℃ にし、これに温水 500 mL を加え 1 h かきまぜながら還流した。次いで 2,2,4-トリメチルペンタン (イソオクタン) 113 mL を加えてかきまぜながら還流し、そのあと不けん化物を抽出した。この操作を 3 回繰り返し、水層を一昼夜放置して析出した白色結晶を 50 % エタノールで再結晶した。粗 DHAA をエタノール 300 mL に溶かし、濃塩酸 90 mL を加えて析出した結晶を汫過したのち、熱水で 3 回洗浄した。さらに 70 % エタノールで再結晶し DHAA 43 g mp 168.0~170.0℃ (文献値²⁾: 171.0~172.0℃) を得た。

[IR(KBr)] 2560, 1695 (C=O), 1281 (cm⁻¹)。

DHAA をジアゾメタンでメチル化し、GLC により DHAA の純度を測定した、純度 97.8 %。

2.2 ホモデヒドロアビエチン酸 (Homo DHAA) の合成

Homo DHAA は次の手順にしたがって合成した。

2.2.1 塩化デヒドロアビエチン (1) の合成³⁾

DHAA 30.0 g (0.10 mmol) に乾燥したエーテル (100 mL) を加え、塩化チオニル 31.6 g (0.84 mmol) を滴下したあと 6 h 還流した。エーテルと塩化チオニルを留去し、残留物を石油エーテル (bp, 30~70℃; 100 mL) に溶かして汫過した。汫液を水、5 % 水酸化ナトリウム水溶液、希塩酸、水の順で洗浄し、石油エーテルを留去して淡褐色油状の 1 31.8 g (=100 %) を得た。

[IR(neat)] 2960, 1790, 1600, 1520, 1400, 930, 920, 890, 820, 720, 650 (cm⁻¹)。

2.2.2 ホモデヒドロアビエチン酸ジアゾケトン (2) の合成⁴⁾

ジアゾメタン (300 mmol) のエーテル溶液を 0℃ 以下に保ち、これに 1 31.3 g (98.0 mmol) のエーテル溶液を 30 min で滴下し、一昼夜放置した。反応混合物を汫過し、エーテルを留去したのち、残留物をカラムクロマトグラフィー [アルミナ-石油エーテル: エーテル = 1: 1] により黄色結晶の 2 29.9 g (93 %) mp 70.0~72.0℃ (文献値⁵⁾: 99.0~101℃) を得た。

[IR(KBr)] 2920, 2100, 1620, 1350, 1180, 1040, 830, 520 (cm⁻¹)。

2.2.3 ホモデヒドロアビエチン酸メチル (3) の合成⁶⁾

2 29.9 g (92.2 mmol) のメタノール溶液 (430 mL) に、新しく調製した酸化銀⁷⁾ 30.7 g (132.0 mmol) を加え、かきまぜながら 60 h 還流した。反応混合物を冷却して汫過し、メタノールを留去した。残留物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル-ベンゼン) により無色油状物の 3 24.6 g (82 %) を得た。

[IR(neat)] 2950, 1720, 1500, 1460, 1385, 1250, 1180, 1120, 1040, 820, 650, 620, 520 (cm⁻¹)。

[MS *m/z* (rel. intensity)] 328 (M⁺ 12 %), 313 (M⁺-CH₃ 15 %), 239 (M⁺-CH₂CO₂CH₃-CH₃ 100 %)。

2.2.4 ホモデヒドロアビエチン酸 (Homo DHAA) の合成⁸⁾

3 11.8 g (35.9 mmol), 水酸化カリウム 11.8 g (35.9 mmol) の水溶液 (17 mL) 及びメタノール (320 mL) を混合し、20 h 還流したのち反応混合物を塩酸性にし、エーテルで抽出した。エーテル溶液を水洗して乾燥し、エーテルを留去したのち残留物をカラムクロマトグラフィー [シリカゲル-(ベンゼン: アセトン=4: 1)] により Homo DHAA 10.0 g (88 %) mp 143.0~146.0℃ (文献値⁸⁾: 142.0~145.0℃) を得た。

[IR(KBr)] 2920, 1690, 1500, 1430, 1410, 1380, 1290, 1230, 950, 820, 640 (cm⁻¹)。

[MS *m/z* (rel. intensity)] 314 (M⁺ 16 %), 299 (M⁺-CH₃ 31 %), 239 (M⁺-CH₂CO₂-CH₃ 100 %)。

2.3 デヒドロアビエチン酸 (DHAA) とフェノールとの反応

DHAA 5.00 g (16.5 mmol), フェノール 1.55 g (16.5 mmol) 及び塩化ホスホリル 1.84 g (19.8 mmol) の混合物を 80℃ で 5 h かきまぜたのち、反応混合物を水中に注ぎエーテルで抽出した。エーテル溶液を水、5 % 水酸化ナトリウム水溶液、希塩酸、水の順で洗浄して乾燥した。エーテルを留去したのち残留物をカラムクロマトグラフィー [シリカゲル-(ベンゼン: ヘキサン=1: 1)] により 4 5.20 g (83 %) を得た。mp 66.0~68.0℃ (エタノールで再結晶) (文献値⁸⁾: 67.0~68.0℃)。

[IR(KBr)] 2940, 1740, 1490, 1380, 1200, 1150, 1090, 1030, 920, 830, 750, 680, 630, 500 (cm⁻¹)。

[¹H-NMR(CDCl₃)] δ=1.22 (6 H, d, isopropyl), 1.26 (3 H, s, C₁₀-CH₃), 1.39 (3 H, s, C₄-CH₃), 6.90~7.39 (8 H, aromatic)。

[¹³C-NMR(CDCl₃)] δ=121.5 (C₂), 125.6 (C₄), 129.4 (C₃), 151.2 (C₁), 177.2 (C=O)。

ホモデヒドロアビエチン酸フェニル (5) も、Homo DHA 1.00 g (3.2 mmol), フェノール 0.30 g (3.2

mmol) 及び塩化ホスホリル 0.35 g (3.8 mmol) を用い、80°C で 10 h 加熱して合成した。mp 109.5~111.0 °C (2-プロパノールで再結晶)。

[IR(KBr)] 2920, 1750, 1590, 1480, 1380, 1300, 1280, 1260, 1100, 1065, 820, 740 (cm⁻¹)。

[¹H-NMR(CDCl₃)] δ=1.16 (3 H s, C₄-CH₃), 1.22 (6 H, d, isopropyl), 1.24 (3 H, aromatic)。

[¹³C-NMR(CDCl₃)] δ=121.7 (C₂), 125.7 (C₄), 129.4 (C₃), 150.7 (C₁), 170.6 (C=O)。

4 及び 5 とフェノール類との反応も、上に述べたと同じ方法で行った。

3 結 果

2 の合成で、市販の酸化銀 (Ⅱ) がそのまま使用可能と示されていたが⁶⁾、収率が低かったため新たに酸化銀 (Ⅱ) を調製して使用すると、2 の収率が高くなった。

以前に行われた 4 の合成法は、DHAA と塩化チオニルとから 1 を得、次いでピリジンあるいはマグネシウムの存在下フェノールとの反応で、48 % の収率で 4 を導く 2 段階法である⁹⁾。DHAA、フェノール及び塩化ホスホリルの混合物を融解する 1 段階法では、4 の収率が大きく向上するとともに操作が短縮できるため、この方法は 4 を得るための良い方法と言える (Entry 1, Table-1)。

塩化ホスホリルが存在する *o*-, *m*- 及び *p*-クレゾールと DHAA との反応で得られたエステルの収率は、DHAA *p*-トリル>DHAA *m*-トリル>DHAA *o*-トリルの順で高くなった (Entry 2, 3, 4, Table-1)。

オルト位にエチル基、プロピル基及びイソプロピル基をもつフェノールと DHAA との反応では、反応点が最もかさだかいと思われる *o*-イソプロピルフェノールが

高収率でエステルを与え、次いで *o*-エチルフェノールのエステルが高い収率で得られた (Entry 5, 6, 7, Table-1)。一方、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールを用いると、4 とほぼ同じ収率でエステルが得られた (Entry 10, Table-1)。

p-クロロフェノールと DHAA との反応では、好収率で DHAA *p*-クロロフェニルを与えたが、*p*-ニトロフェノールから生成した DHAA *p*-ニトロフェニルの収率が最も低かった (Entry 8, 9, Table-1)。

DHAA とフェノール類との反応の特徴を見いだすために、Homo DHAA と 3 種類のフェノールとの反応を試みた。5 h の反応ではエステルの収率が低かったため、反応時間を 10 h に延長したが、それぞれのエステルの収率は、DHAA から誘導された同族体より収率が低かった (Table-2)。

以上述べた DHAA 及び Homo DHAA とフェノール類との反応は、副反応を伴うことなく、いずれの場合も相当するエステルが選択的に生成した (TLC, GC)。以上の反応で生成した各種エステルの IR スペクトルに、1740 から 1750 cm⁻¹ (C=O) に強い吸収が観察された。

4 考 察

o-, *m*- 及び *p*-クレゾールと DHAA との反応で生成したトルエステルの収率は、メチル基の位置がヒドロキシル基から遠のくにつれて高くなっている (Entry 2, 3, 4, Table-1)。これはフェノール性ヒドロキシル基の隣接位の立体的なかさだかさが、反応の促進を阻害していると思われる。しかしながら、*o*-クレゾール、イソプロピルフェノール及び 2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールと DHAA との反応を比べると、ヒドロキシル基の隣接位がかさだかくなるにつれてエステルの収率が高くなっ

Table-1 Reaction of dehydroabiatic acid with phenols.^{a)}

Entry		Yield (%)	mp (°C)	Formula	C (%)		H (%)	
					Found	Calcd.	Found	Calcd.
1	H	83	66.0~68.0	C ₂₆ H ₃₂ O ₂	82.16	82.92	8.38	8.57
2	2-Me	58	68.0~70.0	C ₂₇ H ₃₄ O ₂	82.90	83.04	8.40	8.77
3	3-Me	75	72.0~74.0	C ₂₇ H ₃₄ O ₂	82.57	83.04	8.68	8.77
4	4-Me	84	70.0~72.0	C ₂₇ H ₃₄ O ₂	83.19	83.04	8.70	8.77
5	2-Et	66	Oil	C ₂₈ H ₃₆ O ₂	83.10	83.12	8.83	8.97
6	2-Pr	57	84.5~86.0	C ₂₉ H ₃₈ O ₂	83.12	83.19	8.92	9.16
7	2-Iso-Pr	69	Oil	C ₂₉ H ₃₈ O ₂	83.10	83.19	8.90	9.16
8	4-Cl	57	91.0~93.0	C ₂₆ H ₃₁ ClO ₂	76.16	76.00	7.36	7.57
9	4-NO ₂	11	Oil	C ₂₆ H ₃₁ NO ₄	74.01	74.10	7.28	7.38 ^{b)}
10	2,6-(<i>t</i> -Bu) ₂	84	Oil	C ₃₄ H ₄₈ O ₂	83.48	83.55	9.72	9.90

a) The reaction was carried out in a ratio (DHAA : PhOH : POCl₃=1.0 : 1.0 : 1.3) at 80°C for 5 h.

b) N : Found 3.44 (Calcd. 3.50)

Table-2 Reaction of homo dehydroabiatic acid with phenols.

Entry	$\text{RCH}_2\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$	Reaction period(h)	Yield (%)	mp (°C)	Formula	C(%)		H(%)	
						Found	Calcd.	Found	Calcd.
1	H	10.0	59	109.5~111.5	$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_2$	82.17	83.04	8.71	8.77
2	3-Me	10.0	66	Oil	$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_2$	83.02	83.12	8.80	8.97
3	2, 6-(<i>t</i> -Bu) ₂	12.0	72	Oil	$\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{O}_2$	83.32	83.61	9.90	10.02

The reaction was carried out in a ratio (homo DHAA : PhOH : POCl_3 = 1.0 : 1.0 : 1.3) at 80°C.

ている (Entry 2, 7, 10, Table-1)。

DHAA とフェノールとの反応は, DHAA と塩化ホスホリルとから生成した 1 とフェノールとの反応を考えればよい。1 は融解状態でデヒドロアビエチルカチオン ($\text{RC}^+=\text{O}$) と塩素イオンに解離する。 $\text{RC}^+=\text{O}$ はフェノールの酸素原子を求電子的に攻撃し, プロトン放出してエステル結合をつくる。このとき, フェノールの酸素の電子密度と置換基の位置に基づく反応点のかさだかさ

が, エステル生成の速さを支配すると考えられる。3 種類のオルトアルキルフェノールの反応例を見ると, オルト位がよりかさ高くなるにもかかわらず, 電子を供与するメチル基の数が多くなるにつれてエステルの収率が高くなるために, 立体的なかさだかさより, フェノールの酸素上の電子密度がより強く反応を支配していると思われる (Entry 2, 7, 10, Table-1)。酸素上の電子密度が反応を促進させるための重要因子であることは, 4-メチル, 4-クロロ及び 4-ニトロフェノールと DHAA との反応で得られたエステルの収率を比べてみてこのことが支持できる (Entry 4, 8, 10, Table-1)。

Homo DHAA と 3 種類のフェノールとの反応は, DHAA を用いたときの 2 倍の時間が使われているにもかかわらず, エステルの収率が低くなっている (Entry 1, Table-1 と Entry 1, Table-2, Entry 3, Table-1 と Entry 2, Table-2, Entry 10, Table-1 と Entry 3, Table-2)。DHAA に比べて, 反応点のかさだかさが緩和されているにもかかわらずエステルの収率が低いのは, 反応経過中発生する Homo DHAA カチオン ($\text{RCH}_2\text{C}^+=\text{O}$) の求電子的性が, $\text{RC}^+=\text{O}$ に比べてかなり弱いからであると推定される。

Homo DHAA, 2,4-キシレノール及び塩化ホスホリルの混合物を 80°C で加熱すると, 82 % の収率で Homo DHAA 2,4-キシリルが得られた¹⁰⁾。この結果と, メチル基を多くもつ 2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールと Homo

DHAA との反応結果を比べてみると興味もたれる。

5 総 括

DHAA, 塩化ホスホリル及びフェノールの混合物を加熱して, 83 % の 4 を得た。o-, m- 及び p-クレゾールと DHAA との反応は, メチル基とヒドロキシル基との距離がへだたるにつれてトルエステルの収率が高くなった。また, o-クレゾール, o-イソプロピルフェノール及び 2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールと DHAA とのエステルは, 置換基がもつメチル基の数が多くなるにつれて収率が高くなった。

4-メチル, 4-クロロ及び 4-ニトロフェノールから由来する DHAA のエステルは, DHAA p-メチルフェニルが最高収率を示し, DHAA p-ニトロフェニルの収率が最も低かった。Homo DHAA と二, 三のフェノールとの反応で得たエステルは, 相当する DHAA のエステルより収率が低かった。

本研究を行うにあたり, 元素分析を担当していただいた永和化成工業株式会社, 原田謙治氏ならびに山脇良円氏に感謝する。本研究の一部は, 昭和 62 年度松籟科学技術振興財団の研究助成によるものである。

[平成 3 年 (1991 年) 12 月 16 日受理]

文 献

- 1) 大沢富彦, 大塚晏央, 中田 忠, 秋田弘幸, 嶋垣正之, 有合化, **34**, 920 (1967)
- 2) 西 康隆, 播磨化成ニュース, No. 19, 15 (1975)
- 3) 菅野秀男, 日化, **82**, 37 (1961)
- 4) V.R. Ghatak, S. Alam, J.K. Ray, *J. Org. Chem.*, **43**, 4598 (1978)
- 5) F. Wenkert, B.L. Mylai, L.L. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3870 (1968)
- 6) G. Stock, J.W. Schlemberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5626 (1964)
- 7) 日本化学会編, “新実験化学講座”, 15, I, 丸善 (1975) p. 939
- 8) G. Stock, J.W. Schlemberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 284 (1962)
- 9) G.S. Saharia, B.R. Saharia, *J. Sci. Ind. Res.*, **14 B**, 263 (1955); *Chem. Abstr.*, **50**, 5592 (1956)
- 10) 山本二郎ら, 未発表