生成する酸化アルミニウムは次第に触媒表面に析出すると報告した。本研究において、表5および表6の結果から、酸化アルミニウムが多く存在する触媒Aが高いアルキル化活性を示した事実

や、反応後とりだした触媒上に、多量の白色化合物が析出したことから、本実験のような反応温度においては、酸化アルミニウムは触媒表面に析出すると推察される。

1,3-*p*-メンタジエンとアクリル酸メチルの Diels-Alder 反応付加体の分離と誘導体の芳香性^{*1,*2}

(昭和46年3月27日受理)

松原義治・岸本孝夫・森近義弘・峰松和作^{*3}

前報¹⁾で構造を決定した1,3-*p*-メンタジエンとアクリル酸メチルの4種の付加体、1-イソプロピル-2-エキソ-メトキシカルボニル-4-メチルビシクロ[2,2,2]-5-オクテン[1]とその3-エキソ異性体[2]、2-エンド異性体[3]、3-エンド異性体[4]のケン化速度の差、ラクトン化、ヨードラクトン化を利用した単離法を検討し、得られたカルボキシル化合物[5]~[8]の性状を明らかにした。

また主反応生成物[3]のケン化生成物[7]と低級アルコールのエステル類、さらにそのArndt-Eistert反応で酢酸誘導体とそのエステルを合成し、芳香を明らかにした。

1 緒言

前報¹⁾で1,3-*p*-メンタジエンとアクリル酸メチルの Diels-Alder 反応で得られる4種の立体異性体[1]~[4]の構造を、主としてそれら NMR のスペクトルから決定した(図1)。

図 1

R₁=R₃=R₄=H, R₂=COOCH₃ [1], COOH [5]
R₁=R₂=R₃=H, R₄=COOCH₃ [2], COOH [6]
R₂=R₃=R₄=H, R₁=COOCH₃ [3], COOH [7]
R₁=R₂=R₄=H, R₃=COOCH₃ [4], COOH [8]

本報ではさらに[1]~[4]のケン化速度の差あるいはそれらのカルボキシル化合物[5]~[8]のラクトン化、ヨードラクトン化を利用した単離法を検討した。また主反応生成物であり、ケン化すると結晶性カルボキシル化合物を与える[3]の種々の誘導体を合成し、それらの芳香性を明らかにしたのでそれらの結果について報告する。

1 結果および考察

1,3-*p*-メンタジエンとアクリル酸メチルの付加反応で得られる

*1 この報文を「テルペン類と α, β -不飽和化合物の反応 (第2報)」とする。

*2 前報(第1報), 松原義治, 峰松和作, 岸本孝夫, 日化, 92, 437 (1971)。

*3 Yoshiharu MATSUBARA, Takao KISHIMOTO, Yoshihiro MORICHIKA, Wasaku MINEMATSU 近畿大学理工学部応用化学科: 東大阪市小若江。

1) 松原義治, 峰松和作, 岸本孝夫, 日化, 92, 437 (1971)。

付加体[1]~[4]のC-2置換体([1]と[3])とC-3置換体([2]と[4])のケン化速度の差のあることを利用してC-2置換体とC-3置換体の分離を試みた。

すなわち付加体[1]~[4]に対して水酸化ナトリウムの使用割合を一定に、水とメタノールの使用割合を変えて、還流下ケン化反応を行ない、一定時間ごとに試料を採取して、ケン化率とその際の未反応付加体中のC-2置換体とC-3置換体の組成比をGLC^{*4}で測定したところ、表1、表2に例示した実験番号6に掲げた反応条件で8時間還流ケン化した場合、C-2置換体とC-3置換体の分離法として最も効果的であることが判明した。

すなわちこの条件で付加体[1]~[4]の混合物をケン化すると1回の反応で未反応付加体中(12g中の30%に相当する3.6g)のC-2置換体の約55%を99.6%の純度で採取し得たことになる。

また表1実験番号6の反応条件で70%の収率で得られるケン化生成物、すなわち[1]~[4]のカルボキシル化合物の混合物[5]~[8]を硫酸を添加したメタノールでエステル化して[1]

表 1

実験 No.	付加体 ^{a)}	メタノール性水酸化ナトリウム水溶液				反応時間 (hr)	ケン化率 ^{c)} (%)
		NaOH ^{b)} (g)	H ₂ O (g)	メタノール (g)	濃度 (%)		
3	12	2.5	2.5	27.5	5	8	75
6	12	2.5	20.0	27.5	5	8	70
8	12	2.5	2.5	120.0	2	8	95

a) 付加体の組成比 [1]:[2]:[3]:[4]=9.2:5.7:55.9:29.2

b) 付加体 0.05 mol に対し 0.06 mol に相当する。

c) 8時間還流ケン化後の付加体のケン化率。

表 2

実験 No.	置換体	1		2		4		6		8	
		C-2 (%)	C-3 (%)	C-2 (%)	C-3 (%)	C-2 (%)	C-3 (%)	C-2 (%)	C-3 (%)	C-2 (%)	C-3 (%)
3		77.3	22.7	84.3	15.7	87.7	12.3	89.2	10.8	89.5	10.5
6		74.2	25.8	90.2	9.8	96.1	3.9	98.6	1.4	99.6	0.4
8		70.3	29.7	74.2	25.8	80.8	19.2	84.6	15.4	87.7	12.3

*4 PEG 6000 5 m, Temp. 150°C, Press. 2 kg/cm²。

図 2

R = C₂H₅ [12], n-C₃H₇ [13], iso-C₃H₇ [14], n-C₄H₉ [15]

〜[4]の混合物に変えたのち、再び実験番号6の条件でケン化、C-2置換体([1]と[3])を採取する。この操作を数回反復することによってC-3置換体([2]と[4]混合物)を分離し得た。

上述の方法で分離したC-2置換体([1]/[3]=24/76)のケン化生成物、すなわち2-エキソ-カルボキシル異性体[5]と2-エンド-カルボキシル異性体[7]の混合物のラクトン化による[5]と[7]の分離を試みた。

[5], [7]の混合物をn-アミルアルコールに溶解し、硫酸を添加、加熱するとmp 90.0~90.5°C, C₁₃H₂₀O₂の組成を有し、IRスペクトル(KBr)で1795 cm⁻¹(γ-ラクトン, >C=O)の吸収の見られるγ-ラクトンが生成する。これを酢酸中で加熱するとmp 121.5~122.5°C, C₁₃H₂₀O₂の組成をもったカルボキシル化合物が得られる。1-イソプロピル-エンド-2-カルボキシ-4-メチルビシクロ[2.2.2]-5-オクテン[7]の標品¹⁾と混融、融点降下を認めないのでγ-ラクトンは[9]の立体構造をもったγ-ラクトンであることが判明した。γ-ラクトンを形成しなかったカルボキシル化合物はメチルエステルに変換し、ガスクロマトグラフィーで定量すると[5]/[7]=64/36で1回の操作で約50%のエンド異性体[7]を単離し得ることが判明した。

つぎに[5]と[7]の混合物を炭酸水素ナトリウム水溶液に溶解し、ヨウ素とヨウ化カリウムを作用させるとほとんど定量的収率でmp 112.0~112.5°C, C₁₃H₁₉O₂Iの組成を有し、IRスペクトル(KBr)に1790 cm⁻¹(γ-ラクトン >C=O)の吸収のみられるヨードラクトンが得られる。氷酢酸中亜鉛末を作用させるともとのカルボキシル化合物[7]を与えることから[10]の構造をもったヨードラクトンであることが判明した。またヨードラクトン[10]を抽出したあとのアルカリ溶液を硫酸酸性にしてエーテル抽出するとmp 113.5~114.5°C, C₁₃H₂₀O₂の組成をもった結晶が得られる。そのメチルエステルのg.l.c., IRスペクトル

表 3

	bp/mmHg (°C)	n _D ²⁵	d ₄ ²⁵	MR ^{a)}		EV ^{b)}	
				実測	計算	実測	計算
[12]	108~109/1	1.4755	0.9830	67.90	68.25	235	237
[13]	102~103/0.5	1.4744	0.9731	72.38	72.88	225	224
[14]	94~124/1	1.4742	0.9726	72.37	72.88	222	224
[15]	123~124/1	1.4765	0.9746	76.69	77.49	208	212

a) 分子屈折率
b) エステル値

図 3

はともに[3]に一致するので[5]の構造をもったカルボキシル化合物で、ヨードラクトン化によってエキソ体[5]とエンド体[7]を1回の操作で容易に分離し得ることを認めた。

同様に[6]と[8]の混合物をヨードラクトン化すると[11]の立体構造をもったヨードラクトンとメチルエステルが得られ、ガスクロマトグラム、IRスペクトルが[2]に一致するところから[6]の構造をもったカルボキシル化合物であることがわかり、[6]と[8]の混合物の分離法としても極めて良好な結果を得ることが出来た。

カルボキシル化合物[5]〜[8]のうち、多量に得られる[7]を用い、硫酸を触媒としてエチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチルアルコールと還流し4種のエステル[12]〜[15]を合成した。それらの性状は表3に掲げた通りである。

また図3に掲げたように[7]に塩化チオニルを作用させ酸クロリド[16]を合成した。この際エビメリ化してエンド/エキソ=1/1の混合物になった。つぎにジアゾメタンを作用させて酢酸誘導体[17]を合成し、ついで硫酸を触媒とし、メタノールと還流してメチルエステル[18]を得た。

[12]〜[15]のエステル類はいずれも蘭草ないし新鮮な木香よりの芳香をもっているが、アルキル基が大きくなるにつれて匂いが弱くなり[15]になると無臭に近くなる。

またArndt-Eistert反応で得た炭素数の1個多い[17]のメチルエステル[18]は[7]のメチルエステル[3]と同様蘭草よりの芳香を有しているが、期待に反しその匂いはやや弱くなった。

3 実験

3-1 1-イソプロピル-4-メチル-エンド-6-ヒドロキシ-ビシクロ[2.2.2]-オクタン-カルボン酸-(2-エンド)-ラクトン[9]

還流冷却器を付した300 mlの丸底フラスコに[5]/[7]=31/69の混合物10gをn-アミルアルコール100gにとかし、濃硫酸5gを添加、10時間加熱還流したのち水を加え反応生成物をエー

テルで抽出, エーテル溶液を水洗, 無水硫酸ナトリウムで乾燥, エーテルを留去, 室温に放置すると結晶が析出する。結晶を口取りし 80% エタノールから再結晶すると 5 g の白色針状結晶が得られる。

mp 90.0~90.5°C, 分析値: C 74.81%, H 9.83%, $C_{13}H_{20}O_2$ としての計算値: C 74.96%, H 9.69%

3-2 1-イソプロピル-4-メチル-5-ヨード-エンド-6-ヒドロキシ-ビシクロ [2,2,2]-オクタン-カルボン酸-(2-エンド)-ラクトン [10]

[5]/[7]=11/89 混合物 10 g に計算量よりやや過剰の炭酸水素カリウム飽和水溶液を加え温めながら完全に溶解, 活性炭で脱色して得られる無色透明な溶液に, 200 ml の水に 23.0 g のヨードと 45 g の沃化カリウムをとかした水溶液を室温で徐々に添加。2時間かきまぜたのち, エーテルで抽出する。エーテル溶液を 10% チオ硫酸ナトリウム水溶液で脱色, 水, 5% 炭酸水素カリウム水溶液, 水で順次洗浄。無水硫酸ナトリウムで乾燥後エーテルを留去, 残留物をベンゼン-ヘキサン溶液から再結晶すると白色小板状結晶 11.2 g が得られる。

mp 112.0~112.5°C, 分析値: C 46.79%, H 5.60%, $C_{13}H_{19}O_2I$ としての計算値: C 46.72%, H 5.73%

3-3 1-イソプロピル-エンド-2-カルボキシ-4-メチル-ビシクロ [2,2,2]-5-オクテン [7]

ヨードラクトン 7 g を 40 ml の氷酢酸にとかし, 15°C でかきまぜながら 15 g の亜鉛末を少量ずつ投入。その後 20 ml の氷酢酸を追加, さらに室温で 4 時間, 60~70°C で 30 分間かきまぜたのち, 亜鉛末を吸引口過, 少量の氷酢酸と 300 ml の熱水で洗浄。無水硫酸ナトリウムで乾燥, エーテルを留去すると粗結晶 4.3 g が得られる。90% エタノールより再結晶, 色板状結晶を得た。

mp 121.5~122.5°C, AV*5 267, 分析値: C 75.06%, H 9.51%, $C_{13}H_{20}O_2$ としての計算値: 269, C 74.96%, H 9.68%

3-4 1-イソプロピル-エキソ-2-カルボキシ-4-メチル-ビシクロ [2,2,2]-5-オクテン [5]

mp 113.5~114.5°C, AV 268, 分析値: C 75.11%, H 9.59%, $C_{13}H_{20}O_2$ としての計算値: 269, C 74.96%, H 9.68%

3-5 1-イソプロピル-4-メチル-エンド-5-ヒドロキシ-6-ヨード-ビシクロ [2,2,2]-オクタン-カルボン酸-(3-エンド)-ラクトン [11]

淡黄色粘稠な液体, 分析値: C 46.83%, H 5.53%, $C_{13}H_{19}O_2I$ としての計算値: C 46.72%, H 5.73%

*5 酸価。

3-6 1-イソプロピル-エンド-3-カルボキシ-4-メチル-ビシクロ [2,2,2]-5-オクテン [8]

淡黄色粘稠な液体, AV 265, 分析値: C 75.30%, H 9.71%, $C_{13}H_{20}O_2$ としての計算値: AV 269, C 74.96%, H 9.68%

3-7 1-イソプロピル-エキソ-3-カルボキシ-4-メチル-ビシクロ [2,2,2]-5-オクテン [6]

淡黄色粘稠な液体, AV 266, 分析値: C 75.05%, H 9.49%, $C_{13}H_{20}O_2$ としての計算値: AV 実測値 269, C 74.96%, H 9.68%

3-8 1-メチル-2-クロルカルボニル-4-メチル-ビシクロ [2,2,2]-5-オクテン [16]

[7] 20 g をクロロホルム 20 g にとかし, 塩化チオニル 20 g を加え, 3 時間加熱還流。つぎに過剰の塩化チオニルとクロロホルムを減圧下に留去, 減圧下に蒸留, つぎの性状の酸クロリドを得た。

bp 123~125°C/5 mmHg, $d_4^{25}=1.0599$, $n_D^{25}=1.4996$, MR 62.88, $C_{13}H_{19}OCl$ としての計算値: 61.95

3-9 1-イソプロピル-4-メチル-ビシクロ [2,2,2]-5-オクテン-2-酢酸 [17]

N-ニトロソメチルウレタン 35 g から発生させたジアゾメタンをエチルエーテル 200 ml にとかした溶液を 5~10°C に保ちながら, [16] 20 g を乾燥エチルエーテル 100 ml にとかした溶液に少量ずつ滴下。滴下終了後, 室温に 12 時間放置, 減圧下エーテルを留去すると淡黄色のジアゾケトン 18 g が得られる。つぎに炭酸水素ナトリウム 5 g, チオ硫酸ナトリウム 3 g をとかした 200 ml の水溶液に酸化銀 2 g を分散, 50~60°C でかきまぜながらジアゾケトン 18 g をジオキサン 200 ml にとかした溶液を滴下する。その後 90~100°C でさらに 1 時間かきまぜたのち放冷, 硫酸酸性としエチルエーテルで抽出, 得られた油状物 15 g を 90% エタノールから再結晶し白色結晶 5 g を得た。

mp 129.5~130.5°C, 実測値 AV 250.5, 分析値: C 75.43%, H 10.15%, $C_{14}H_{22}O_2$ としての計算値: 251.9, C 75.63%, H 9.98%

3-10 1-イソプロピル-4-メチル-ビシクロ [2,2,2]-5-オクテン-2-メチル酢酸 [18]

bp 165~166°C/30mmHg, $d_4^{25}=1.0632$, $n_D^{25}=1.4836$, MR 67.78, EV 236, 分析値: C 76.51%, H 10.03%, $C_{15}H_{24}O_2$ としての計算値: 68.25, 237, C 76.22%, H 10.24%

(昭和 45 年 9 月 5 日, 香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会講演)