であり、図の左端のポーラログラムは赤褐色のもので、左から右への変化は赤橙色から橙色の変化に対応する。この結果も 3.7, 3.8 の変化と同様に考えることができ、以上三者とも波は電流値の正負両方向に上下するが、その半波電位はまったく変わらないし、波高もほぼ一定と見なすことができる。

4 考 察

以上の実験結果から、電極反応は拡散律速の可逆性のよい一電子酸化還元反応と考えられ、また、このキレートはマンガンとマンニットが 1:2 で結合したものと推定されるが、直流ポーラログラムと吸収スペクトルの結果からみると、溶液内の変化はかなり複雑である。

まず、一電子反応の酸化体、還元体としては 3 価と 2 価か、4 価と 3 価かの二つの場合が考えられる。 -0.35 V (vs. SCE) という半波電位は、酒石酸カリウムナトリウム⁶⁾やトリエタノールアミン⁷⁾あるいはチロン⁸⁾(いずれもアルカリ溶液)などの例から、 $\text{Mn(III)} + e \rightleftharpoons \text{Mn(II)}$ の反応に基づくと考えられそうだが、暗所酸化、光照射還元、過マンガン酸カリウムとマンニットの反応などの直流ポーラログラムや吸収スペクトルの変化からみて、このマンガン-マンニット波の電極反応は 4 価と 3 価の間の反応によると考える方が妥当であろう。すなわち、溶存酸素をあらかじめ除去し、表面での空気との接触を断った状態でマンガン(II)を出発物質とすれば、 -0.35 V 付近では、直流ポーラログラムはもちろん形波ポーラログラムも生じないから、 $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(III)}$ の反応はこの半波電位では起こり得ないこと、図 7 の酸化波の還元体はマンガン(III)であり、暗所で $525\text{ m}\mu$ の吸収極大を生ずると還元波になること、およびこの還元波を生ずる赤褐色の溶液を

硫酸鉄(II)アンモニウムで滴定するとマンガン(IV)としての定量値が得られることなどから、 -0.35 V の波は 4 価と 3 価との間の一電子反応に相当するものであると考えられる。

つぎに、溶液の暗所酸化と光照射還元(暗所で加熱しても見かけ上は同様の変化を生ずる)の反応機構の概略について考察する。ポーラログラムや吸収スペクトルの変化は、大別すると、マンガン(III)-マンニットキレートイオンからマンガン(IV)の生成反応と生じたマンガン(IV)-マンニットキレートイオン内の酸化還元反応によるマンガン(III)の生成反応との二つに基づくと考えられる。この場合、前者のマンガン(IV)キレートイオンが不均等化反応($2\text{Mn(III)} \rightarrow \text{Mn(II)} + \text{Mn(IV)}$)によって生成したものか、強アルカリ共存下の溶存酸素による酸化反応によって生じたものかは現在のところ明らかではないが、いずれにしても、暗所では前者の反応が後者にくらべて速いのでマンガン(IV)の生成量が多いが、光を照射したり加熱したりすると後者の方が前者よりも促進されるのでマンガン(III)が多くなると考えれば、図 7~図 11 の変化を一応説明することができる。3.7 の暗所酸化、3.8 の光照射還元いずれの場合にも両者の反応は起こっているから、つねにこれらの反応がくり返され、マンニットが少ないとき(マンガンとマンニットのモル比が 1:3 以下)では、短時間で酸化マンガン(IV)の沈殿を生じ、マンニットが十分過剰に存在する場合でも、長時間後にはマンニットの大部分が酸化され、ついには沈殿を生ずるようになる。ただし、酸化されたマンニットがどういう構造になっているかは未確認である。なお、直流ポーラログラムや吸収スペクトルあるいは色調の変化、酸化還元滴定値などから、強アルカリ溶液中では、マンガンがマンニットにより還元されてマンガン(II)になってしまうようなことはない。

終りに、本研究に対し御許可、御鞭撻を賜った松下電器産業株式会社無線研究所城阪俊吉所長ならびに岡崎千里部長に厚く感謝の意を表します。

- 6) E. T. Verdier, *Collection*, 11, 233(1939).
- 7) J. V. A. Novák, J. Kůta, J. Řiha, *Chem. Listy*, 47, 649(1953).
- 8) E. Svátek, Z. Roubal, R. Přibil, *ibid.*, 47, 1472(1953).

ウンナンソケイの苦味成分の単離とその性質*

(昭和 42 年 7 月 19 日 受理)

久保田 尚志・市川 信孝・神川 忠雄*

ウンナンソケイの生葉から新しい苦味成分、ジャスミニンを単離した。ジャスミニンは分子式 $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_{12}$ の配糖体で、酸に弱くイリド型配糖体の特徴を示す。

1 緒 言

モクセイ科に属するいくつかの植物の葉が苦味をもっていることは古くから知られているが、著者らは武田薬品工業株式会社研究開発本部化学研究所富樫 誠博士の御教示によりウンナンソケ

イの葉が強い苦味をもっていることを知ったので、その苦味物質の単離を試みた。原植物については分類学的に若干異論があるようであるが、ここでは富樫博士の鑑定に基づきウンナンソケイ、*Jasminum primulinum* HEMS. をとることにしたい。

Jasminum に属する他の植物の苦味についてはこれまでほとんど研究されていない。わずかに文献に上っているものをあげれば東インド産の *J. flexile* VAHL. から無晶形苦味配糖体¹⁾、シナ産

*1 この報文を“ウンナンソケイの苦味成分の研究(第 1 報)”とする。

*2 Takashi KUBOTA, Nobutaka ICHIKAWA, Tadao KAMI-KAWA 大阪市立大学理学部、大阪市住吉区杉本町

1) G. Dragendorff, “Heilpflanzen”, (1898)p. 527.

の *J. nudiflorum* LINDL. から無晶形非配糖体苦味質, “Jasmi-pikrin”²⁾, ジャバ産の *J. glabriusculum* から “Jasmi-labrin”¹⁾, 中央アジア産の *J. fruticans* L. から無晶形配糖体, “Jasminin”³⁾ をそれぞれ得たという報告がある。

著者らは後で述べるように, 本邦で庭園に植えられている *J. primulinum* HEMS. から新しい苦味配糖体を単離することができたので, これをジャスミニン Jasminin とよぶことにしたい。

“Jasminin” の名称は上記の *J. fruticans* L. からの無晶形配糖体に用いられており, また *J. officinale* L. から 1834 年に単離されたアルカロイドに使用されたことがあるらしいが⁴⁾, どちらも性質など不詳でありその後使用されたこともないので今後は今回著者らが単離した物質を Jasminin とよぶことにしたい。

ジャスミニンは分子式, $C_{26}H_{38}O_{12}$, mp 159~161°C, $[\alpha]_D^{25} -244.9^\circ (c=1.00, EtOH)$ の配糖体で, これはこれまでの報告には見られない新物質である。

2 実験結果および考察

6~7月頃に採取したウシナンソケイの生葉を細切し, 熱湯で温浸したのち, 水溶液を酢酸エチルで電磁フリマゼ器を使用して抽出する。溶媒を留去すると淡黄色の粗結晶が得られる。これをエタノール, ついで 2-プロパノールから再結晶すると mp 159~161°C の無色板状結晶が得られる。これらの溶媒から再結晶するといずれの場合も結晶溶媒が含まれているようすで分析値が一定しなかった。しかし酢酸エチルまたはアセトン・石油エーテルで再結晶すると一定の分析値を示し, 組成式 $C_{26}H_{38}O_{12}$ に一致した。

ジャスミニンは塩化鉄(Ⅲ)は陰性であるが, 塩化鉄(Ⅲ)とフェリシアン化カリウムによって青色を呈する。

ジャスミニンは酸に対して不安定で, 希酸またはエムルジンで加水分解すると無晶形のアグリコンと D-グルコースが得られた。後者はペーパークロマトグラフィーおよびオサゾンに誘導することによって確認した。本配糖体はアルカリにも不安定で 0.1N 水酸化ナトリウムと煮沸すると橙赤色を呈する。水溶液からはペーパークロマトグラフィーによって D-グルコースを確認した。

配糖体の赤外吸収スペクトルは, 3600~3100 cm^{-1} に水酸基に基づく幅広い吸収, 1690 cm^{-1} に $>CO$ 基に基づく吸収, 1610 cm^{-1} に共役エノールエーテルの二重結合に基づくと思われる非常に強い吸収がある。紫外吸収スペクトルにおいては λ_{max}^{EtOH} 239.5 $m\mu$ に吸収極大をもっている^{*3}。これらの性質はジャスミニンがイリドイド型配糖体^{5)~11)} に特有な〔1〕のような部分構造を持つことを暗示するものである。

また NMR スペクトルでは δ 7.53 ppm(D_2O 中 DSS 内部標準)に〔1〕式のビニルプロトンに相当するシグナルが現われる。その他赤外吸収スペクトルにおいては 1720 cm^{-1} にカルボニル基に基づく吸収があるが, これはあとに述べる理由からラクトンと考えられる。そして 825 cm^{-1} には三置換二重結合に基づく吸収がある。

ジャスミニンを無水酢酸・ピリジンでアセチル化するとテトラアセタートを与え, 分析値は $C_{34}H_{46}O_{16} \cdot H_2O$ に一致する。浸透圧法による分子量測定では 744 となる(計算値 728.7)。アセチル基の数は NMR スペクトルの面積強度から 4 個と推定される。このテトラアセタートをメタノール性水酸化カリウムで加水分解すると 4.8 当量のアルカリを消費し, ジオキサン・水酸化カリウムで加水分解すると 5.6 当量のアルカリを消費する。この結果からジャスミニンテトラアセタートにはアセチル基 4 個とラクトンまたはエステル基が 2 個存在し, そのうち 1 個は比較的加水分解を受けにくいものと思われる。

赤外吸収スペクトルでは 3800, 3600 cm^{-1} になお水酸基の吸収がある。この水酸基は過マンガン酸カリウム・アセトン, クロム酸・ピリジンコンプレックスなどの酸化に抵抗する。

ジャスミニンを酢酸中白金黒で接触還元し, つづいてアセチル化するとジヒドロテトラアセチルジャスミニン $C_{34}H_{48}O_{16} \cdot 1/2 H_2O$ が得られる。赤外吸収スペクトルでは 1710, 1630 cm^{-1} に〔1〕の発色団に基づく強い吸収を示し, 紫外吸収スペクトルでも 237 $m\mu$ に吸収極大をもつことから〔1〕の発色団は還元されていないことを示している。しかしジャスミニンテトラアセタートの赤外吸収スペクトルにおいて 830 cm^{-1} にあった三置換二重結合の吸収が消失している。

ジャスミニンテトラアセタートをオゾン分解するとアセトアルデヒドが得られることから, この接触還元によって消失する三置換二重結合は〔2〕のような型であることがわかる。

このことはジャスミニンテトラアセタートの NMR スペクトルからも支持される。すなわち 1.80 ppm に二重-二重線(3 H, $J=7, 1.5$ cps), 5.94 ppm にやや広い四重線のシグナルがあらわれる。ビニルメチル基のシグナルにこのような微細構造があらわれるのはおそらく long-range coupling によるものと思われる。ジャスミニンテトラアセタートの NMR スペクトルにはこの他に 0.98(d, $J=7.5$ cps), 1.07 ppm(d, $J=6.5$ cps)に 2 個の第 2 級メチル基をもち, 5.64 ppm(broad s)にアセタール炭素についたプロトン, 7.43 ppm(s)には〔1〕式のビニルプロトンのシグナルが見られる。

ジャスミニンテトラアセタートを過安息香酸で酸化するとエポ

2) J. Vintilesco, *J. Pharm. Chim.*, 24(6), 529(1906).

3) F. Schlagdenhauffen, E. Reeb, *Union Pharm.*, 47, 49(1906).

4) J. E. Herberger, *Buchn. Rep. Pharm.*, 48, 101(1834).

*3 0.1N 水酸化ナトリウムに溶かして一夜放置したのち, 紫外吸収スペクトルを測定すると主吸収帯は 243 $m\mu$ に深色移動し, 新しく 281 $m\mu$ に弱い吸収極大があらわれる。

5) H. Schmid, H. Bickel, Th. M. Meijer, *Helv. Chim. Acta*, 35, 415(1952); O. Halpern, H. Schmid, *ibid.*, 41, 1109(1958).

6) C. Djerassi, J. D. Gray, F. A. Kincl, *J. Org. Chem.*, 25, 2174(1960).

7) G. Büchi, R. Manning, *Tetrahedron*, 18, 1049(1962).

8) T. Kubota, Y. Tomita, *Tetrahedron Letters*, 1961, 176.

9) H. C. Beyerman, L. A. van Dijck, J. Levisalles, A. Melera, W. L. C. Veer, *Bull. Soc. Chim. France*, 1961, 1812.

10) H. Inouye, T. Arai, Y. Miyoshi, *Chem. Pharm. Bull. (Japan)*, 12, 888(1964).

11) L. H. Briggs, B. F. Cain, P. W. LeQuesne, J. N. Shoolery, *J. Chem. Soc.*, 1965, 2595.

キシテトラアセチルジャスミニン $C_{34}H_{46}O_{17} \cdot H_2O$ が得られる。紫外吸収スペクトルは $235 m\mu$ ($\epsilon 1.02 \times 10^4$) に吸収極大をもち、赤外吸収スペクトルでも $1630 cm^{-1}$ に共役エノールエーテルの二重結合に基づく強い吸収を示すことから〔1〕の発色団には変化がなく、酸化をうけたのは三置換二重結合の方であることがわかる。このことと対応してエポキシテトラアセチルジャスミニンの NMR スペクトルでは〔3〕のような系に特有のシグナルを示す。

この他ただちに帰属できるシグナルとしては 0.98, 1.03 ppm に 2 個の第 2 級メチル基, 5.53 ppm (s) にアセタール炭素についてプロトン, 7.53 ppm にある $-OCOCH=CH-O-$ のビニルプロトンなどがある。

以上のことからジャスミニンには D-グルコース 1 分子, ラクトン環 2 個, そのうち 1 個は〔1〕のような形で含まれていること, 容易に還元または酸化される三置換二重結合と水酸基が存在することが判明した。その化学構造については現在検討中である。

3 実験の部

3.1 ジャスミニンの抽出

6~7 月頃関西地方において採集したウンナンソケイの葉 17.5 kg を細切し, 熱湯で 30 分間 2 回抽出する。この水溶液を減圧濃縮し, 濃縮液を酢酸エチルで電磁フリマゼ器を使用して数回抽出する。酢酸エチル抽出液は無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち, 溶媒を追い出すと黄色の結晶性残留物が得られる。これをエタノールから再結晶すると 300 g の白色板状結晶が得られた。さらにエタノールから再結晶すると $151 \sim 154^\circ C$ で発泡融解し, これをさらにイソプロピルアルコールから再結晶すると $159 \sim 161^\circ C$ で発泡融解する。分析用のサンプルはさらに酢酸エチルで再結晶し減圧 $80^\circ C$ で 6 時間乾燥したものを用いた。 $[\alpha]_D^{25} -244.9^\circ$ ($c=1.00$, EtOH)。

$FeCl_3$ 反応 陰性, $FeCl_3 + K_3Fe(CN)_6$ 青色, Molish 試験 陽性
分析値 C 57.44%, H 7.36%

$C_{36}H_{48}O_{12}$ としての計算値 C 57.55%, H 7.06%

ν_{max}^{NaOH} 3600~3100, 1720, 1690, 1610, $825 cm^{-1}$

λ_{max}^{EtOH} 239.5 $m\mu$ ($\epsilon 1.67 \times 10^4$)

$\lambda_{max}^{0.1N NaOH}$ 243, 281 $m\mu$ ($\epsilon 9.83 \times 10^3$, 176)

$\delta_{DSS}^{D_2O}$ *4 1.04 (6H, complex m), 1.83 (3H, diffuse d), 6.10 (1H, diffuse q), 7.53 ppm (1H, s)

3.2 ジャスミニンの酸加水分解

ジャスミニン (1.5 g) を 12 ml の濃塩酸にかきまぜながら溶かし, 4 分後大量の氷水中に投入する。10 分間放置したのち水溶液をクロロホルムで抽出し, 抽出液を炭酸水素ナトリウム水溶液, ついで水で洗浄し, 無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち, 溶媒を追い出すと 825 mg の無晶形アグリコンが得られた。

水溶液は 10% 水酸化ナトリウム水溶液で中和したのち, 減圧で水をとばして乾固する。残留物を熱無水エタノールで 3 回抽出

する。エタノール抽出液は溶媒を追い出したのち, 残留物を 5 ml の水に溶かし, フェニルヒドラジン塩酸塩 (0.5 g) と酢酸ナトリウム (0.5 g) を 5 ml の水に溶かした溶液を加えて, 湯浴上 1 時間加熱する。生じた結晶 (164 mg) をメタノール-水から再結晶すると mp $204^\circ C$ (分解) の黄色針状結晶が得られた。このものは D-グルコオサゾンの標品と混融しても融点降下を示さず, また両者の赤外吸収スペクトルは完全に一致した。

3.3 ジャスミニンのアルカリ加水分解

ジャスミニン (1 g) を 0.1N 水酸化ナトリウム溶液 (100 ml) に溶かし, 30 分間おだやかに還流加熱する。液は橙赤色となる。1N 塩酸でコンゴレッド酸性としたのち, エーテルで連続抽出する。

水溶液の方は酢酸ナトリウムで中和したのち, 減圧で濃縮乾固する。

残留物を熱無水エタノールで抽出し, 溶媒を追い出す。残留物を少量の水に溶かし, $n\text{-BuOH-AcOH-H}_2\text{O}$ (4:1:2) を流動相としてペーパークロマトグラフィーを行なうと $R_f=0.25$ のところにスポットが認められた。これは標品との比較により D-グルコースであることを同定した。

3.4 ジャスミニンテトラアセタート

ジャスミニン (3 g) を 10 ml のピリジンに溶かし, 無水酢酸 (15 ml) を加えて一夜室温で放置する。この混合物を氷水中に投入し, 析出した粉末をろ過し, エタノールから再結晶すると mp $119 \sim 121^\circ C$ のアセタートが針状結晶として得られた (3.12 g)。さらにエタノールから再結晶をくり返すと融点は $124 \sim 125^\circ C$ に上った。

分析値 C 56.23%, H 6.42%

$C_{34}H_{46}O_{16} \cdot H_2O$ としての計算値 C 56.04%, H 6.64%

浸透圧法による分子量 測定値 744.2, 計算値 728.2

ν_{max}^{NaOH} 3800, 3600, 1740, 1730, 1710, 1630, 1240, 830, $730 cm^{-1}$

λ_{max}^{EtOH} 237 $m\mu$ ($\epsilon 1.56 \times 10^4$)

δ_{CDCl_3} 0.98 (3 H, d, $J=7.5$ cps), 1.07 (3 H, d, $J=6.5$ cps), 1.80 (3 H, d-d, $J=7.0$, 1.5 cps), 2.01, 2.06 (12 H), 5.64 (1 H, broad s), 5.94 (1 H, q, $J=7.0$ cps), 7.43 ppm (1 H, s)

ラクトン滴定 (30分還流加熱)	消費されたアルカリ の当量数

メタノール性 水酸化カリウム (0.1N)	4.8

ジオキサン-水酸化カリウム (0.1N)	5.6

3.5 ジャスミニンテトラアセタートのクロム酸化

無水クロム酸 (88 mg) に 0.9 ml のピリジンを加え $20^\circ C$ 以下でかきまぜると黄色の泥状の complex になる。このなかへジャスミニンテトラアセタート (400 mg) を 5 ml のピリジンに溶かした溶液を加え一夜室温でかきまぜる。この混合物に水を加え過剰の酸化剤を亜硫酸水素ナトリウムで分解したのち, クロロホルムで抽出する。クロロホルム抽出液は 1N 塩酸, 水で洗浄したのち, 乾燥し溶媒を追い出すと結晶性残留物が得られた。これをエタノールから 2 回再結晶をくり返すと mp $122 \sim 124^\circ C$ の針状結晶が得られた。このものはジャスミニンテトラアセタートと混融しても融点降下を示さず, 赤外吸収スペクトルにおいても両者は完全に一致した。

3.6 ジャスミニンテトラアセタートの過マンガン酸カリウム酸化

ジャスミニンテトラアセタート (660 mg) を 10 ml のアセトン

*3 NMR スペクトルは D_2O 中では DSS を内部標準とし, $CDCl_3$ 中では TMS を内部標準とし 60 Mc で測定した。

に溶かし、過マンガン酸カリウム 316 mg を 6 ml の水に溶かした溶液を加えて、過マンガン酸カリウムのスポットテストが陰性になるまで室温で放置する。水(4 ml)を加えたのち、沈殿を口過する。沈殿をアセトンで2回洗い、口液と洗液をいっしょにして減圧で濃縮すると白濁してくる。濁りが消えるまでアセトンを加えて放置すると針状結晶が析出した。mp 120~122°C。このものは標品との比較によりジャスミニンテトラアセタートであることを確認した。

3.7 ジヒドロテトラアセチルジャスミニン

酸化白金(200 mg)を 4 ml の酢酸に懸濁させてあらかじめ還元しておき、この混合物中にジャスミニン(500 mg)を 10 ml の酢酸に溶かした溶液を加えて水素中で接触還元すると 2 時間で 37.7 ml の水素を吸収した(理論吸収量 22.5 ml)。触媒を口過し、口液を減圧で濃縮するとアメ状物質が得られた。このものの結晶化には成功しなかったのでそのまま無水酢酸・ピリジンでアセチル化し、得られた粉末をエタノール-水から再結晶すると mp 112~122°C の針状結晶が 443 mg 得られた。同じ溶媒からさらに再結晶をくり返すと融点は 119~122°C に上った。

分析値 C 56.50%, H 6.85%

$C_{34}H_{48}O_{16} \cdot 1/2 H_2O$ としての計算値 C 56.59%, H 6.84%

$\nu_{\max}^{Nujol}$ 3840, 3760, 1750, 1740, 1730, 1710, 1630, 770 cm^{-1}

$\lambda_{\max}^{EtOH}$ 237 $m\mu$ (ϵ 1.29×10^4)

ジャスミニンテトラアセタートを酢酸中白金黒を触媒として接触還元しても同じ物質が得られた。

3.8 ジャスミニンテトラアセタートのオゾン分解

ジャスミニンテトラアセタート(1 g)を 20 ml の塩化メチレンに溶かし、寒剤で冷却して -25°C にたもちながら 3 時間オゾン

を通す。減圧で溶媒を追い出したのち、水 20 ml を加えて 1 時間室温で放置する。ついで窒素ガスを通じながら湯浴上で 1 時間加熱する。ガスの出口には 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン塩酸溶液を入れたトラップをつける。生じた沈殿(147 mg)を口過し、エタノールから 2 回再結晶すると mp 165~166°C の黄色針状結晶が得られた。このものはアセトアルデヒド 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの標品と混融しても融点降下を示さず、両者の赤外吸収スペクトルは完全に一致した。

3.9 エポキシテトラアセチルジャスミニン

ジャスミニンテトラアセタート(0.3490 g)を 1 ml のクロロホルムに溶かし、過安息香酸のクロロホルム溶液(0.0786 g/ml) 3.54 ml を加え 20 時間室温で放置した。消費された過酸の量をヨードメトリーによって滴定したところ $8.89 \times 10^{-2} g \equiv 6.43 \times 10^{-4} mol$ であった(使用したジャスミニンテトラアセタートのモル数は 0.48×10^{-4})。滴定したのちの混合液をクロロホルムで抽出し、抽出液を炭酸水素ナトリウム飽和溶液、ついで水で洗浄し、乾燥したのち溶媒を減圧で追い出す(401 mg)。残留物をエタノールから 3 回再結晶をくり返すと mp 161~163°C の針状結晶が得られた。

分析値 C 54.80%, H 6.28%

$C_{34}H_{46}O_{17} \cdot H_2O$ としての計算値 C 54.83%, H 6.50%

$\nu_{\max}^{Nujol}$ 3700, 3600, 1760, 1750, 1730, 1720, 1630, 760 cm^{-1}

$\lambda_{\max}^{EtOH}$ 235 $m\mu$ (ϵ 1.02×10^4)

δ_{CDCl_3} 1.47(3 H, d, $J=5.5$ cps), 3.44 ppm(1 H, q, $J=5.5$ cps)

終りに本研究の費用の一部は文部省科学研究費によるものでここに感謝の意を表する。

ギ酸をテロゲンとするイソプレンのテロメル化反応*

(昭和 42 年 8 月 19 日 受理)

田中 順太郎・片桐 孝夫・竹下 徹*

カルボン酸をテロゲンとするテルペン類の合成法に着目し、まずギ酸をテロゲンとし、過塩素酸を触媒としたテロメル化反応について詳細な検討を試みた。とくにモノテルペンアルコールをえるための反応条件について考察を加え、この種の反応で反応制御剤として水が有効であることを確認し、高純度のギ酸より 85% ギ酸の方が有利であることを見いだした。反応生成物は、加水分解し、テルペンアルコールとして分析した。その結果、イソプレンの頭尾結合したアルコールが大部分であり、ゲラニオール、 α -テルピネオールが主成分であった。またテロメル化反応中に生成する炭化水素をカラムクロマトグラフィーで分離し、その成分は、単環モノテルペノイド(ジベンテン、テルピノレンなど)が主であると推定した。

1 緒 言

イソプレンのテロメル化反応により、テルペン類を合成する研究は、Friedel-Crafts 型触媒を用いたハロゲン化プレニルとの反応^{1)~4)}、硫酸⁵⁾⁶⁾を触媒とし、酢酸をテロゲンとした反応、また

最近一二の特許⁷⁾⁸⁾がだされているのみである。

*1 この報文を“テロメル化反応によるテルペン類の合成(第1報)”とする。

*2 Juntaro TANAKA, Takao KATAGIRI, Toru TAKESHITA 静岡大学工学部合成化学科, 浜松市城北

1) K. V. Leets, *Zhur. Obshchei Khim.*, 28, 1823(1958).

2) K. V. Leets, *ibid.*, 28, 3096(1958).

3) K. V. Leets, A. K. Shnmeiko, A. A. Roseneor, N. V. Kudryashev, A. I. Pilyavskaya, *Zhur. Obshchei Khim.*, 27, 1510(1957).

4) A. A. Petrov, Kh. V. Bal'yan, Yu. I. Kheruze, E. Yu. Shvarts, L. L. Cherenkova, *ibid.*, 29, 1876(1959).

5) T. Lennartz, *Chem. Ber.*, 76B, 831(1943).

6) T. Wagner-Jauregg, *Ann.*, 496, 52(1932).

7) 高砂香料, 特許公報, 昭 40-10566.

8) Phone-Poulenc, S. A. Fr. 1, 349, 298 (特許公報, 昭 41-4774).