(日本化学会誌, 1973, p.1938~1943)

(-)-メントンおよび(+)-カルボメントンの一塩素化と 生成物の立体配置ならびに立体配座

(1972 年 11 月 4 日 受理)

安原 富士子*

(-)-メントン〔1〕および(+)-カルボメントン〔10〕に等モルの塩化スルフリルまたは塩素ガスを作用させて、〔1〕からは2種の4-クロロメントン (bp 51°C/2 mmHg) の〔2〕と mp 約 27°C の結晶〔3〕, および 2-クロロメントン (mp 81°C) の結晶〔4〕を得、〔10〕からは2種の 1-クロロカルボメントン (bp 98°C/10 mmHg) の〔11〕と bp 93°C/6 mmHg の〔12〕, 3-クロロカルボメントン (mp 98°C) の結晶〔13〕および 1,3-ジクロロカルボメントン (mp 68°C) の結晶〔14〕を得た。これら生成物の IR スペクトル, NMR スペクトルおよび ORD を測定し, それぞれ対応する立体配置を決め, その立体配座も解析した。

塩素化剤として塩化スルフリルを使用した場合, 反応条件による差がほとんどなく, 生成物として塩素が三級水素をもつ α -位にアキシャルに置換した〔2〕または〔11〕が多く得られ, 塩素ガスの場合は溶媒, 反応温度などによって影響され, 酢酸中室温では塩素が α -位にエクアトリアルに置換した〔3〕または〔12〕も同じ程度生成し, 四塩化炭素中では α -位のほかに α' -位の塩素化も起こる。

1 緒 言

著者はさきに¹⁾ (-)-メントン〔1〕の二塩素化を行ない, 生成物の立体配置と立体配座の解析をしたが, 一塩化物についてもその立体配置が明らかにされていない。そこで〔1〕および(+)-カルボメントン〔10〕の一塩素化を行ない, その立体配置, 立体配座を検討した。また二塩素化の場合に塩化スルフリルを用いた場合と塩素ガスをを用いた場合とでは, 生成物に差が見られた¹⁾が, 両者の差異を一塩素化による塩化物異性体の生成割合からさらに検討した。

2 結果および考察

〔1〕に四塩化炭素中室温および 80°C で等モルの塩化スルフリルを作用させ, 生成物をガスクロマトグラフィーで分析すると, いずれの場合も2種の主生成物〔2〕と〔3〕が約 2:1 の割合で得られ, 他にごく少量の生成物が認められた。また〔1〕に酢酸中 20°C 以下で塩素ガスを作用させると, 塩化スルフリルの場合と同じ主生成物がほぼ 1:1 で得られ, 80°C で反応させると主生成物は約 1:0.87 の割合になりまた他の生成物も多くなる。これらの生成物を精密蒸留, 再結晶および分取ガスクロマトグラフィーなどにより分離精製し, 塩化物として bp 51°C/2 mmHg の〔2〕, mp 約 27°C の結晶〔3〕および mp 81°C の結晶〔4〕を, 他の生成物として液体〔5〕と〔6〕を得た。これら塩化物の IR, NMR および ORD の測定結果を表1に示す。

表1の結果から〔2〕および〔3〕はいずれも NMR スペクトル

ルにメチル基のプロトン, イソプロピル基の2個のメチル基のプロトンはそれぞれ二重線で現われ, 1- および 8-位の三級水素は塩素で置換されずそのまま存在することを示す。

〔2〕は $\nu_{C=O}$ 1720 cm^{-1} に強い吸収帯があり, 〔1〕の $\nu_{C=O}$ からの移動値は Δ 12 cm^{-1} で, これは塩素がアキシャルにあることを示す²⁾。また ORD の測定結果も Cotton 効果の振幅 a がメタノール中で +136 を示し, 既報¹⁾でくわしく述べたが, Djerassi ら³⁾の〔1〕のコンホマーに対するメチル基, イソプロピル基の寄与を考えると, 〔2〕は〔1〕の立体配座をたもった塩素がアキシャルの〔2〕_{4a}の配座をとっていると考えられる。

〔3〕は $\nu_{C=O}$ 1731 cm^{-1} に弱い, 1719 cm^{-1} に強い枝わかれ吸収帯があり, それぞれ Δ 23, Δ 11 cm^{-1} となり塩素のエクアトリアル置換体とアキシャル置換体が存在することを示す。ORD はメタノール中で a = +127, ヘプタン中では a = -105 として得られ, メタノールのような極性溶媒中ではほとんどが極性の大きい〔3〕_{4e}の配座で, ヘプタン, 四塩化炭素などの無極性溶媒中

- 2) E. G. Cummius, J. E. Page, *J. Chem. Soc.*, 1957, 3847.
3) K. M. Wellman, P. H. A. Laur, W. S. Briggs, A. Moscovitz, C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 66(1965).

* 東北大学教養部, 980 仙台市川内

1) 安原富士子, 新井万之助, 山口真守, 日化, 92, 1189(1971).

Table 1 Physical properties of the halo-menthones

Compound	[1]	[2]	[3]	[4]	[7]	[9]
IR ^{a)} (cm ⁻¹)						
$\nu_{C=O}$	1708	1720 (s)	1731(w) 1719(s)	1733 (s)	1713 (s)	1730 (s)
$\Delta\nu_{C=O}$		Δ 12	Δ 23, Δ 11	Δ 25	Δ 5	Δ 22
NMR ^{b)} (ppm, J =Hz)						
CH ₃ -		1.07 d	0.99 d	1.23 d	1.05 d	1.26 d
CH ₃ > C <		0.95 d 1.07 d	0.92 d 0.99 d	0.85 d 0.94 d	0.95 d 1.14 d	0.86 d 0.97 d
-CH- Cl				4.07 d J =11		4.18 d J =11
ORD						
Solvent	MeOH	MeOH	Heptane	MeOH	MeOH	MeOH
Concentration C (g/l)	1.018	1.00	1.026	1.004	0.208	0.996
[ϕ] (λ)	$\left\{ \begin{array}{ll} 450 & +695 \\ 332 & +6488 \\ 310 & 0 \\ 286 & -7137 \\ 250 & -4171 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{ll} 450 & +519 \\ 312 & +6605 \\ 294.5 & 0 \\ 272 & -6086 \\ 233 & -3963 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{ll} 420 & -846 \\ 334 & -5356 \\ 314 & 0 \\ 296 & +5187 \\ 235 & +956 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{ll} 400 & -320 \\ 307 & +113 \\ 303 & 0 \\ 260 & -3064 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{ll} 450 & +1569 \\ 340 & +11209 \\ 318 & 0 \\ 292 & -13115 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{ll} 400 & -281 \\ 307 & +421 \\ 299 & 0 \\ 260 & -2200 \end{array} \right.$
a	+136	+127	-105	+32	+243	+26
a) Concentration 5×10^{-2} mol/l in CCl ₄ . b) Concentration 10~20 (wt/vol)% in CCl ₄ . c) d=Doublet.

Fig. 2

では [3]_{4a} の配座を多くとっていると考えられる。

[4] は $\nu_{C=O}$ 1733 cm⁻¹ に強い 1 本の吸収帯があり, Δ 25 cm⁻¹ から塩素のエクソトリアル置換体を示す。NMR は 4.07 ppm に $J_{H,H_2}=11$ Hz の二重線を示し, これは J_{aa} に相当し⁴⁾, メチル基と塩素はエクソトリアルの 2-クロロメントンである。ORD も $a=+32$ の弱い Cotton 効果を示し, [4] は [4]_{2e} の配座をとっている。

[5] については, $\nu_{C=O}$ 1670 cm⁻¹ に共役ケトンの吸収帯があ

Fig. 3

り, NMR は 6.51 ppm に 1H が多重線で現われ⁵⁾, ガスクロマトグラムの保持時間とともに 4- α -メントン-3-オンに一致した。

[6] も $\nu_{C=O}$ 1670 cm⁻¹ に吸収帯があり, NMR はメチル基が 1.91 ppm にシフトし, 1H が 5.71 ppm に四重線で現われ⁶⁾, ガスクロマトグラムの保持時間とともにピペリトン (1- α -メントン-3-オン) に一致した。

同様にして (+)-カルボメントン [10] についても塩素化を行ない, 塩化スルフルルを使用した場合は 2 種の主生成物のみ得られるが, 塩素ガスを用いると主生成物の他にも少量の生成物が認められた。

主生成物として bp 98°C/10 mmHg の [11] と bp 93°C/6 mmHg の [12] を, 他に mp 98°C の結晶 [13] と mp 68°C の結晶 [14] を分離した。

これらの IR, NMR, ORD の測定結果を表 2 に示す。

[11] と [12] はそれぞれ NMR スペクトルにメチル基が低磁場にシフトして単一線で現われることから, 1-位の H が塩素で置

Fig. 4

- J. D. Roberts, M. C. Caserio, "Basic Principles of Organic Chemistry", 東京化学同人 (1969) 邦訳 p. 501.
- E. E. Royals, J. C. Leffingwell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 2067 (1964); S. H. Schroeter, E. L. Eliel, *J. Org. Chem.*, 30, 1 (1965); J. L. Simonsen, "The Terpenes", Cambridge University Press, London (1947) Vol. I, p. 252.

4) R. H. Bible, Jr., "Interpretation of NMR Spectra", 広川書店 (1967) 邦訳 p. 36; Ac. Huitric, J. B. Carr, W. F. Trager, B. J. Nist, *Tetrahedron*, 19, 2145 (1963).

Table 2 Physical properties of the chloro-carvomenthones

Compound	[10]	[11]	[12]	[13]	[14]
IR ^{a)} (cm ⁻¹)					
$\nu_{C=O}$	1713 (s)	1723 (s)	1738 (w) 1723 (s)	1737 (s)	1742 (s)
$\Delta\nu_{C=O}$		$\Delta 10$	$\Delta 25, \Delta 10$	$\Delta 24$	$\Delta 29$
NMR ^{b),c)} (ppm, $J=Hz$)					
CH ₃ -		1.56 s	1.60 s	1.07 d	1.68 s
CH ₃ > C <		0.95 b. d	0.89 d 0.98 d	0.88 d 0.99 d	0.92 d 1.03 d
-CH- Cl				4.26 d $J=11.5$	5.04 d $J=12.5$
ORD					
Solvent	MeOH	MeOH	MeOH	CCl ₄	MeOH
Concentration C (g/l)	2.082	0.6224	0.601	0.595	2.0124
					0.599
[ϕ] (λ)	400 +207	400 +1455	400 -314	400 -1237	342 0
	312 +1867	327 +7943	333 -1601	333 -6612	303 +1500
	295 0	305 0	318 0	313 0	291 0
	273 -2222	282 -8307	301 +2794	290 +6232	260 -3985
	240 -1482	250 -5397	278 0	270 +4281	240 -3751
			256 -1256		
			250 -879		
α	+41	+163	-44, +40	-128	+55
					+225

a), b) Are identical to those described in Table 1.

c) s=Singlet, d=Doublet, b. d=Broad doublet.

換された 1-クロロカルボメントンである。[13] は NMR にメチル基が二重線で現われ、一方、4.26 ppm の低磁場に 1H が二重線で現われることから、塩素が 3-位に置換した 3-クロロカルボメントンである。また [14] はメチル基が単一線で現われ、さらに 5.04 ppm に 1H が二重線で現われることから、塩素が 1-位と 3-位に置換した 1,3-ジクロロカルボメントンである。表 2 から、それぞれについてクロメントンと同様に解析した結果、図に示すように [11], [12] および [13] はそれぞれ [2], [3] および [4] とほとんど同じ配座をとっている。

[14] は ORD の $\alpha=+225$ の強い Cotton 効果から 1-位の塩素はアキシアル置換で、 $\nu_{C=O}$ 1742 cm⁻¹ ($\Delta 29$ cm⁻¹), $J_{H_3H_4}=12.5$ Hz より 3-位の塩素はエクワトリアルを示し、[14]_{ae} の配座をとっている。

さらに塩素化の相違を検討するため、[1] および [10] を異なった条件で塩素化し、そのさいに得られた生成物の割合を表 3, 表 4 に示す。

また一般にケトンの臭素化で生成する α -ブロモケトンの臭素の位置や立体化学は用いる反応条件によっても左右されるが、それは、もっともすみやかに生ずるブロモケトンが、反応液中にできた臭化水素によって安定なブロモケトンに異性化するためであると考えられている⁷⁾。

そこでおもな生成物の塩化水素存在下、酸触媒による異性化を試み、つぎの表 5 に示す結果を得た。

さらに比較のため、[1] を酢酸中 20°C 以下で等モルの臭素と反応させたところ 2 種類の主生成物 [7] と [8] が約 1:0.4 の割合で得られた。反応のさいに生成する臭化水素による異性化を抑えるため、等モルの酢酸ナトリウムを添加しながら臭素化す

Table 3 Products from the chlorination of [1]

Reagent	Solvent	Temp. (°C)	Products (%)				
			[2]	[3]	[4]	[5]	[6]
SO ₂ Cl ₂	CCl ₄	Room temp.	64	34	1	1	
SO ₂ Cl ₂ ^{a)}	CCl ₄	"	69	31			
SO ₂ Cl ₂	CCl ₄	80	67	31	1	1	
SO ₂ Cl ₂ ^{b)}	CCl ₄	80	65	35			
Cl ₂	AcOH	<20	50	48	1		1
Cl ₂	AcOH	80	45	39	9	2	5
Cl ₂	CCl ₄	Room temp.	54	29	11		
Cl ₂	CCl ₄	80	50	24	21		

a) Dark place.

b) Benzoyl peroxide was added.

Table 4 Products from the chlorination of [10]

Reagent	Solvent	Temp. (°C)	Products (%)				
			[11]	[12]	[13]	[14]	?
SO ₂ Cl ₂	CCl ₄	Room temp.	80	20			
SO ₂ Cl ₂	CCl ₄	80	79	19			2
SO ₂ Cl ₂ ^{a)}	CCl ₄	80	80	19			1
Cl ₂	AcOH	<20	53	40	3	2	2
Cl ₂	AcOH	80	58	32	4	2	4
Cl ₂	CCl ₄	Room temp.	49	26	9	8	8
Cl ₂	CCl ₄	80	47	21	10	5	15

a) Benzoyl peroxide was added.

る⁸⁾ と、2 種類の生成物 [7] と [8] はほぼ 1:1 となる。生成物から bp 67°C/1.5 mmHg の [7] と mp 90°C の結晶 [8]

7) H. O. House, "Modern Synthetic Reactions", 広川書店 (1967) 邦訳, p. 139.

8) C. W. Shoppee, G. A. R. Johnston, R. E. Lack, *J. Chem. Soc.*, 1962, 3604.

Table 5 Isomerization of the products in the presence of HCl

Compound	Solvent	Temp. (°C)	Time (hr)	Products (%)				
				[2]	[3]	[4]	[5]	[6]
[2]	AcOH	Room temp.	3	no isomerization				
[2]	AcOH	80	1	89	3		4	4
[3]	AcOH	Room temp.	3	no isomerization				
[3]	AcOH	80	1	42	34	8	10	6
[3]	CCl ₄	80	3	no isomerization				
				[11]	[12]	[15] ^{a)}		
[11]	AcOH	Room temp.	1	no isomerization				
[11]	AcOH	80	1	94	6			
[12]	AcOH	Room temp.	1	no isomerization				
[12]	AcOH	80	1	26	68	6		
[12]	CCl ₄	80	3	no isomerization				

a) [15] agreed with 6-*p*-menthen-2-on(carvotanacetone) in their gas chromatography.

Fig. 5

を単離したが、主生成物の一つ [8] は [7] への異性化が起こり単離することができなかった。

[7] は表 1 から $\nu_{C=O}$ 1713 cm^{-1} に強い吸収があり, $\Delta 5 \text{ cm}^{-1}$ で臭素はアキシアル置換している。ORD は $a = +243$ の強い Cotton 効果を示し, [7]_{4a} の配座をとっていると考えられる。また [7] と [8] の混合物の IR は $\nu_{C=O}$ 1711 cm^{-1} と 1728 cm^{-1} に枝わかれ吸収があり, [8] は $\Delta 20 \text{ cm}^{-1}$ から臭素のエクアトリアル置換体であることを示す。塩化物にくらべ臭化物の場合は異性化がいちじるしい。

[9] は $\nu_{C=O}$ 1730 cm^{-1} に吸収帯をもち $\Delta 22 \text{ cm}^{-1}$ から臭素はエクアトリアル置換で, NMR は 4.18 ppm に 1H が $J_{H_1H_2} = 11 \text{ Hz}$ の二重線を示し, ORD も $a = +26$ の弱い Cotton 効果で [4] と同様の [9]_{2e} の配座をとるのであろう。

以上の結果から, 塩素化剤として塩化スルフルを用いた場合と塩素ガスを用いた場合で生成物の割合に差があることがわかった。塩化スルフルの場合はカルボニル基の α -位に三級水素があると, 室温, 80°C, 過酸化ベンゾイル添加および暗所反応などにはほとんど関係なく, 優先的に α -位のみ, しかもエクアトリアルよりアキシアルに置換が起こる。一方, 塩素ガスの場合は酢酸中室温で反応 (この条件で酸触媒による異性化は起こらない) させると, やはり三級水素をもつ α -位が選択的に塩素化されるが, アキシアルとエクアトリアルにほぼ同じ割合で置換が起こる。臭素化の場合も反応中の臭化水素による異性化を押えて反応させると同じ結果を示す。酢酸中 80°C で反応させると塩素がエクアトリアル置換した [3] および [12] の生成割合が減少するが,

これは表 5 に示すように, この条件で [3] から [2] および [4] へ, [12] から [11] へ異性化するためであろう。また四塩化炭素中では塩化スルフルの場合と同様に三級水素のある α -位のアキシアル塩素置換が多くなるが, さらに二級水素のある α' -位の塩素化もかなり起こり置換位置の選択性が低くなっている。

これらのことから, α -位に三級水素をもつケトンでは, 塩化スルフルによる塩素化と塩素ガスによる塩素化の機構が若干異なるのではないかと考えられる。

古くからカルボニル化合物の α -ハロゲン化はイオンので酸または塩基が触媒になり, ハロゲン濃度が高いとエノール化が速度を決定するということが知られている。[1] および [10] を酢酸中室温で塩素ガスを用いて塩素化すると, 三級水素をもつ α -位のみでエノール化が起こり, エノール性二重結合に対し塩素原子の前面攻撃, 背面攻撃が同じ程度起こり, したがってアキシアル置換体とエクアトリアル置換体がほぼ同量生成する (臭素による臭素化の場合も同様である)。四塩化炭素のような無極性溶媒中での塩素化では, プロトンが付加していないケトンが唯一の塩基であり, エノール化が遅く二級水素のある α' -位にもエノール化が起こり, またケト型の反応も競争的に起こると考えられる。

一方, 塩化スルフルによるカルボニル化合物の塩素化も酸触媒作用を受けて α -位が置換され, Wyman⁹⁾ はエノールに SO_2Cl_2 または SO_2Cl が作用するという機構を提出している。また実験結果を矛盾なく説明はできないとしながらも, メチルイソプロピルケトンやジイソプロピルケトンのような三級水素の塩素置換について——電子放出のメチル基が三級炭素をより求核的にし, 一方, 三級水素の酸性を減少させるため——つぎのような環状遷移状態を通る競争反応ともなるのではないかとしている。

[1] および [10] の塩化スルフルによる塩素化は, 三級水素をもつ α -位にのみ起こり, 他の三級水素の置換やランダム塩素

9) D. P. Wyman, P. R. Kaufman, *J. Org. Chem.*, 29, 1956 (1964).

Table 6 Elemental analysis of the products

	[2]	[3]	[4]	[11]	[12]	[13]	[14]	[7]	[9]
Found C (%)	63.45	63.88	63.35	64.09	63.57	63.67	53.58	51.65	51.43
(Calcd)	(63.65)						(53.83)	(51.51)	
Found H (%)	9.00	9.34	9.21	9.31	9.39	9.18	7.05	7.40	7.59
(Calcd)	(9.08)						(7.23)	(7.35)	

化が起これないことから、ラジカル的ではなくイオンの進むと考える。この場合、Wyman ら⁹⁾が提出しているようにエノール型を経由するのであれば、塩素ガスによる場合との相違としては置換位置に対する塩素と SO_2Cl_2 , SO_2Cl の大きさの違いによる立体障害が考えられる。塩素化剤が背面攻撃してアキシャル置換体を生ずる場合は接近する試薬と 1, 3 の関係に位置する 2-位と 6-位の二つのアキシャル水素、前面攻撃では隣接するプロトドアキシャル水素による障害があるが、大きい影響はないと思われる。

したがってこのような α -位に三級水素をもつケトンの塩化スルフルルによる塩素化は、塩素ガスの場合と異なり α -位だけに、しかも原料ケトンの立体配置を保持したアキシャル置換が多く起こることから、酸触媒のエノール経由の反応だけでなく、むしろ(1)式のような環状ケト型の反応がかなり起こると考えると都合よく説明できる(なお、[1]と[10]の塩化スルフルルによる塩素化でアキシャル置換の割合が異なるのは、[1]が酸性の反応液中で一部イソメントンに異性化するため[1]の方がエレクトリアル置換が多くなるのであろう。未反応原料の中にイソメントンが認められる)。

3 実 験

3.1 試 料

試料[1]は市販(一)-メントールを Beckmann の方法¹⁰⁾で酸化し、bp 91°C/15 mmHg, $[\alpha]_D^{25} -27.5^\circ$ のものを用いた。

試料[10]は(一)-カルボン (bp 123°C/24 mmHg, $[\alpha]_D^{25} -55.49^\circ$) をエタノール中パラジウム黒触媒で接触還元して合成¹¹⁾し、bp 42°C/2 mmHg, $[\alpha]_D^{25} +31.47^\circ$ のものを用いた(いずれもガスクロマトグラフィーで単一ピークである)。

3.2 [1] および [10] の一塩素化

3.2.1 室温または 80°C で塩化スルフルルによる方法: [1] または [10] 1.54 g (0.01 mol) を 5 ml の四塩化炭素に溶かし、反応容器内を窒素で置換し、室温(または 80°C の油浴中)でこれに 0.82 ml (0.01 mol) の塩化スルフルルを 5 ml の四塩化炭素に溶かした溶液を 20 分で滴下し、6 時間かきまぜて反応させた。反応終了後、室温減圧で塩化水素などを除去し、生成物をガスクロマトグラフィーで分析した。

3.2.2 室温暗所で塩化スルフルルによる方法: 3.2.1 と同様にして反応装置をアルミハクでおおって反応させた。

3.2.3 過酸化ベンゾイル存在下塩化スルフルルによる方法: 3.2.1 と同様にして[1]または[10]の四塩化炭素溶液に少量の過酸化ベンゾイルを加え、80°C の油浴中で塩化スルフルルと反応させた。

3.2.4 酢酸中 20°C 以下(または 80°C)で塩素ガスによる方

法: [1] または [10] 0.77 g (0.005 mol) を 5 ml の酢酸に溶かし、これにトラップした塩素約 0.23 ml (0.005 mol) を窒素ガスとともに送り込み、酢酸が凍らない程度に冷やしながら(または 80°C の油浴中で) 1 時間で反応させた。反応終了後、氷水の中に注ぎ、油層部を分離し、水洗、エーテル抽出、乾燥してガスクロマトグラフィーで分析した。

3.2.5 四塩化炭素中塩素ガスによる方法: 酢酸のかわりに四塩化炭素を溶媒に用い、3.2.4 と同様に室温および 80°C の油浴中で塩素ガスと反応させた。

3.3 異性体の分離

[1] の塩化物をくり返し精密蒸留し、bp 50~52°C/2 mmHg と bp 65~75°C/2 mmHg の留分を取り、前者から分取ガスクロマトグラフィーにより bp 51°C/2 mmHg の[2]を単離し、後者から -15°C に放置して結晶した部分を手早くこし取り、少量の石油エーテルから再結晶をくり返して mp 約 27°C の無色結晶[3]を得た。蒸留残留物は結晶したので、石油エーテルで分別再結晶をくり返し mp 81°C の無色板状結晶[4]を得た(このさい蒸留による加熱のため生じたのか少量の 2, 4-ジクロロメントンが得られた)。また bp 53~60°C/2 mmHg の留分から、分取ガスクロマトグラフィーで[5]と[6]を単離した。

[10] の塩化物を蒸留し bp 87~98°C/5 mmHg の留分を取り、これをワコーゲル Q-23 を用いてカラムクロマトグラフ法でベンゼン溶媒で分離し、bp 98°C/10 mmHg の[11]と bp 93°C/6 mmHg の[12]を単離した。また蒸留残留物から、石油エーテル溶媒で分別再結晶を行ない mp 98°C の無色板状結晶[13]と mp 68°C の無色針状結晶[14]を分離した。それぞれ単離して得られたものは分析カラムガスクロマトグラフィーでは単一ピークを示し、異性化は起こらない。表 6 に元素分析値を示した。

3.4 [1] の臭素化

3.4.1 酢酸中 20°C 以下での臭素化: [1] 3.08 g (0.02 mol) を 10 ml の酢酸に溶かし、これに 20°C 以下で 3.32 g (0.02 mol) の臭素を 5 ml の酢酸に溶かした溶液を 15 分で滴下し、1 時間同温度にかきまぜたのち氷水に注ぎ油層部を分離し、水洗、エーテル抽出、乾燥してガスクロマトグラフィーで分析した。

3.4.2 酢酸中 20°C 以下で酢酸ナトリウムを添加して: [1] 1.54 g (0.01 mol) を 10 ml の酢酸に溶かし少量の臭化水素酢酸溶液を加え、これに酢酸ナトリウム 0.82 g (0.01 mol) と臭素 1.66 g (0.01 mol) を 30 ml の酢酸に溶かしたものを 20°C 以下で 20 分で滴下し、のち 3.4.1 と同様にして分析した。生成物は分留をくり返し、bp 67°C/1.5 mmHg の[7]と、蒸留残留物から石油エーテル再結晶で mp 90°C の無色結晶[9]を単離した。分析値は表 6 に示した。

3.5 生成物の異性化の試み

単離した生成物 0.1 g をそれぞれ塩化水素を飽和させた酢酸

10) "Organic Syntheses", Coll. Vol. I, p. 340(1932).

11) G. Vavon, *Compt. Rend.*, 153, 68(1911).

(または四塩化炭素) 2 ml に溶かし、室温あるいは 80°C に 1~3 時間放置したのち、ガスクロマトグラフィーで分析した。

3.6 機器分析

NMR スペクトルは Varian A-60 を使用し、TMS 内部基準で 10~20% 四塩化炭素溶液で測定した。

IR スペクトルは Perkin-Elmer 125 回折格子型を使用し、濃度約 5×10^{-2} mol/l, 0.5 mm KBr セルで測定した。

ORD は日本分光 ORD UV-5 を使用した。

ガスクロマトグラフィーは、分析には島津 GC-5 A 型を、分取には Varian-700 型を使用し、分析カラムは PEG 6000 または PEG 20 M 1.5 m, 分取カラムは PEG 6000 3 m を用いた。

最後に IR スペクトルを測定していただきました小野寺信治氏に感謝致します。

Monochlorination of (-)-Menthone and (+)-Carvomenthone, and the Configurations and Conformations of the Products

Fujiko YASUHARA

*College of General Education, Tohoku University;
Kawauchi, Sendai-shi 980 Japan*

Two 4-chloromenthone isomers [2] (bp 51°C/2 mmHg), [3] (mp 27°C) and 2-chloromenthone [4] (mp 81°C) were obtained by chlorination of (-)-menthone [1] with equimolar amounts of gaseous chlorine or sulfuryl chloride.

Similarly, two 1-chlorocarvomenthone isomers, [11] (bp 98°C/10 mmHg) and [12] (bp 93°C/6 mmHg), 3-chlorocarvomenthone [13] (mp 98°C) and 1,3-dichlorocarvomenthone [14] (mp 68°C) were obtained from (+)-carvomenthone [10].

In every case chlorination occurred exclusively in the α -methine positions.

The configurations and conformations of these products were determined by their IR spectra, NMR spectra and ORD.

When sulfuryl chloride was used in carbon tetrachloride, axial chlorine isomer [2] and equatorial chlorine isomer [3] (or [11] and [12]) were produced in the ratio 2:1 (4:1), independent of reaction temperature.

On the other hand, in the case of gaseous chlorine, the products were influenced by solvent and temperature. When acetic acid was used as a solvent at below 20°C, the products were nearly equal amounts of [2] and [3] (or [11] and [12]). In the case of carbon tetrachloride solvent, chlorination occurred in the α' -position in addition to the α -position.