(日本化学会誌, 1978, (8), p. 1165~1166)

α -ロンギピネンおよびロンギシクレンの塩素化酢酸による異性化ならびに水和反応¹⁾²⁾

(1978年2月1日受理)

謝 博 進・金子 正彦・松原 義治*

1 緒 言

著者らはさきに³⁾, 米国産テレピン油の高沸点部から採取したロンギホレン〔3〕の塩素化酢酸による異性化と水和反応について検討し, 異性化物としてイソロンギホレン〔4〕, 水和物としてロンギカンフェンヒドレート〔5〕, ロンギフェンキルアルコール〔6〕およびロンギボルネオール〔7〕が高収率で得られることを報告した。なお〔5〕,〔6〕のヒドロキシル基の立体化学は, その後⁴⁾, シフト試薬 (Eu(dpm)₃: Tris(dipivaloylmethanato)-europium(III))によるコンタクトシフトにより, とくに β -配置であることを認めた。

そこで今回〔3〕の類縁化合物で中国産ガムテレピン油高沸点留分中の主成分である三環および四環性セスキテルペン炭化水素 (α -ロンギピネン〔1〕およびロンギシクレン〔2〕)の塩素化酢酸による異性化と水和反応を行ない,〔3〕の反応と比較検討した。

その結果,〔1〕,〔2〕からともに異性化物として〔3〕,〔4〕が, 水和物として〔5〕,〔6〕および〔7〕が得られたが, さきに行なった〔3〕の反応では〔5〕~〔7〕が同程度生成したのにくらべ,〔1〕からは〔5〕,〔7〕の生成量がわずかで〔6〕が高選択的に, また〔2〕からは〔5〕はほとんど生成せず,〔6〕/〔7〕 $\approx$ 1/1の生成物が得られるなど反応に選択性が認められた。

2 結果および考察

生成物はいずれも減圧下に蒸留し, 炭化水素部とアルコール部

Fig. 1

に分別し, おのおのについて検討した。

α -ロンギピネン〔1〕の反応油炭化水素部には未反応〔1〕のほかロンギホレン〔3〕およびイソロンギホレン〔4〕の, ロンギシクレン〔2〕の反応油炭化水素部にも未反応〔2〕のほか〔3〕および〔4〕の存在が認められた。アルコール部のガスクロマトグラム (GLC) には〔1〕,〔2〕いずれの場合も3種の成分(ピーク〔5〕~〔7〕)と数種の少量成分が認められた。生成物〔5〕~〔7〕のスペクトルデータは既知ロンギカンフェンヒドレート〔5〕⁵⁾, ロンギ- β -フェンキルアルコール〔6〕⁶⁾およびロンギボルネオール〔7〕⁷⁾のそれらと同定された。

表1にトリクロロ酢酸を用いた場合の結果を示した。

〔1〕,〔2〕からともに異性化物として〔3〕および〔4〕が得られ, 反応時間の経過とともに〔4〕の割合が増加していること, および〔3〕はトリクロロ酢酸により容易に〔4〕に異性化すること⁸⁾から,〔1〕および〔2〕からまず〔3〕が生成し, さらに〔3〕

Table 1 Isomerization and hydration of〔1〕 and〔2〕

Run	Substrate	Chlorinated AcOH ^{a)}	Temp. (°C)	Time (hr)	H. C.	Product ratios (%)								
						(〔1〕)	(〔2〕)	(〔3〕)	(〔4〕)	Alc.	(〔5〕)	(〔6〕)	(〔7〕)	Others ^{b)}
1	〔1〕	Cl ₃ CCOOH	20~25	1	83	(24	—	52	24)	17	(1	91	7	1)
2	"	"	20~25	8	70	(16	—	50	34)	30	(2	85	12	1)
3	"	"	20~25	16	62	(trace	—	48	52)	38	(3	83	13	1)
4	"	"	0~ 5	8	93	(45	—	41	14)	7	(1	92	6	1)
5	"	"	0~ 5	32	76	(trace	—	49	51)	24	(2	87	10	1)
6	〔2〕	"	20~25	1	91	(—	21	41	38)	9	(1	45	53	1)
7	"	"	20~25	16	81	(—	trace	31	69)	19	(2	43	54	1)
8	"	"	0~ 5	64	84	(—	trace	41	59)	16	(1	41	57	1)

a) Reaction scale; Chloroacetic acids: 0.01 mol,〔1〕,〔2〕: 0.01 mol.

b) Others: Consist of several components.

1) この報文を“テルペン類の水和反応に関する研究(第14報)”とする,

2) 前報(第13報), K. Tanaka, Y. Matsubara, Submitted in *Yukagaku*, 投稿中.

* 近畿大学理工学部応用化学科, 577 東大阪市小若江

3) 田中清文, 湯川千代樹, 松原義治, 日化, 1976, 1247.

4) 謝 博進, 森口彰人, 松原義治, 日化, 1978, 906.

5) 笠野雅信, 松原義治, 油化学, 27, 309(1968).

が〔4〕に異性化しているものと考えられる。また水和物としては、いずれも〔5〕、〔6〕および〔7〕の3種のアルコール類が生成したが、その相対組成比には大差が認められ、〔1〕からは〔6〕がきわめて高選択的に生成し、〔2〕からは〔7〕が主生成物として得られた。また〔5〕の生成量は両者ともわずか1~3%であった。表1には示していないが、モノあるいはジクロロ酢酸を用いて行なった場合でも、反応の選択性はトリクロロ酢酸の場合と同様であったが、収率はいずれも10%程度であった。

いずれにしても、さきに⁶⁾行なった〔3〕の反応では、水和物として〔5〕、〔6〕および〔7〕がほぼ同程度の割合で生成したのにくらべ、反応に選択性が認められ、とくに〔1〕の反応では水和物中〔6〕が83~92%ときわめて反応の選択性は高い。

3 実験

3.1 試料

α -ロンギピネン〔1〕およびロンギシクレン〔2〕は、ともに中国産ガムテレピン油の高沸点部から McMahon 式精留塔で減圧下に採取した。

〔1〕: bp 72~73°C/1 mmHg, $d_4^{25}=0.9054$, $n_D^{25}=1.4905$, GLC 純度>98%

〔2〕: bp 76~77°C/1 mmHg, $d_4^{25}=0.9298$, $n_D^{25}=1.4896$, GLC 純度>98%

3.2 水和反応 (表1中の実験番号3を例示する)

還流冷却器、温度計およびかきまぜ機を付した50 mlの四つ口フラスコに α -ロンギピネン〔1〕2 g (0.01 mol) とトリクロロ酢酸 (和光純薬製市販品) 1.6 g (0.01 mol) をとり、20~25°C で16時間はげしくかきまぜた。その後ヘキサンで反応混液を抽出、抽出溶液を希炭酸ナトリウム水溶液ついで水で洗浄したのち無水硫酸ナトリウムで乾燥、ヘキサンを留去し、常法のように加水分解して黄褐色の生成物2.2 gを得た。分留の反復により留分I (炭化水素部) 1.3 g と留分II (アルコール部) 0.8 g に分別した。

留分IのGLC(※1: PEG 6000, 重量百分率: 20%, 60~80メッシュ、担体: セライト 545, ϕ 3 mm $\times$ 4 m, カラム温度: 150°C, キャリヤーガス: H_2 , 1 kg/cm²) には異性化生成物ロンギホレン〔3〕とイソロンギホレン〔4〕が認められ、ピークの相対面積強度から算出した組成比は〔3〕:〔4〕=48:52であった。

留分IIのGLC(※2: PEG 6000, 重量百分率: 20%, 60~80メ

ッシュ、担体: セライト 545, ϕ 3 mm $\times$ 4 m, カラム温度: 180°C, キャリヤーガス: H_2 , 2 kg/cm²) には、〔5〕~〔7〕と数種の少量成分 (others) ([〔5〕]:[〔6〕]:[〔7〕]:others=3:83:13:1) が認められ、分留の反復および分取GLC(※2)により〔5〕~〔7〕を単離した。

3.2.1 ロンギカンフェンヒドレート〔5〕: mp 93~94°C (無色結晶、ヘキサンから再結晶), $[\alpha]_D^{25}=+9.5^\circ$ (C=10, エタノール)。

IR (cm⁻¹): 3400 (3+), 2875 (3+), 1470 (3+), 1445 (sh), 1380 (2+), 1370 (sh), 1100 (2+), 1060 (2+), 1020 (2+), 960 (+), 928 (+), 895 (+), 810 (+)

NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.84 (3H, s), 0.86 (3H, s), 0.95 (3H, s), 1.21 (3H, s), 1.35 (1H, s, D₂O 添加により消失), 1.80~2.01 (1H, m), 2.01~2.30 (1H, m)

3.2.2 ロンギ- β -フェンキルアルコール〔6〕: mp 81~82°C (無色結晶、ヘキサンから再結晶), $[\alpha]_D^{25}=+12^\circ$ (C=10, エタノール)。

IR (cm⁻¹): 3400 (3+), 2965 (3+), 2930 (sh), 2875 (2+), 1470 (2+), 1450 (2+), 1380 (2+), 1365 (sh), 1250 (+), 1180 (+), 1050 (3+), 1025 (+), 975 (+), 810 (+)

NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.84 (3H, s), 0.86 (3H, s), 0.91 (6H, s), 1.43 (1H, br. s, D₂O 添加により消失), 1.80~2.00 (1H, m), 3.68~3.81 (1H, m)

3.2.3 ロンギボルネオール〔7〕: mp 105~106°C (無色結晶、ヘキサンから再結晶), $[\alpha]_D^{25}=+11.5^\circ$ (C=10, エタノール)。

IR (cm⁻¹): 3400 (3+), 2950 (3+), 2900 (sh), 1455 (3+), 1430 (sh), 1385 (2+), 1360 (2+), 1250 (+), 1210 (+), 1173 (+), 1115 (+), 1070 (2+), 1040 (3+), 1010 (sh), 980 (2+), 950 (+), 885 (+)

NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.82 (3H, s), 0.90 (6H, s), 0.97 (3H, s), 1.46 (1H, br. s, D₂O 添加により消失), 3.94~4.15 (1H, m)

(1978年4月, 日本化学会第37春季年会講演)

6) KBr セル, () 内の数字は吸収の相対強度を示す (3+>2+>+), sh: 肩 (日本分光-IRA-2 型-回折格子赤外分光光度計)。

7) s: 一重線, m: 多重線 (日立-Perkin-Elmer R-20 B 型)。

Isomerization and Hydration of α -Longipinene and Longicyclene with Chlorinated Acetic Acids[†]

Borjinn SHIEH, Masahiko KANEKO and Yoshiharu MATSUBARA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology,
Kinki University; Kowakae, Higashiosaka-shi 577 Japan

Isomerization and hydration of α -longipinene〔1〕 and longicyclene〔2〕 by the action of equimolar mono-, di- or trichloroacetic acids have been studied under anhydrous conditions. Both〔1〕 and〔2〕 yielded isomerization products, longifolene〔3〕 and isolongifolene〔4〕, along with hydration products, longicamphene hydrate〔5〕, longi- β -fenchyl alcohol〔6〕 and longiborneol〔7〕. Hydration of〔1〕 to give〔6〕 as a major product amounted to 92% of the hydration products under optimum conditions. The compound〔7〕 was the major product (57% at best) in the hydration of〔2〕.

[†] Studies on the Hydration of Terpenes. XIV.