336. 諸江辰男, 服部達彦, 池上典男: イソシトロネロールの合成 (第1報*)

Tatsuo Moroe, Satohiko Hattori, and Norio Ikegami: Synthesis of
Isocitronellol (Synthetic Perfume). I.

(Research Laboratory, Takasago Perfumery Co., Ltd.**)

著者等は先にレブリン酸の利用研究の一つとして、之より天然花精油中の香成分であるデヒドロリナロールを合成し得た***が、次いで同じく花精油成分の一つであるシトロネロールの異性体の合成を企図し、之を得ることが出来たのでここに報告する。

シトロネロール (A) は普通天然のシトロネラ油より得られるゼラニオール (B) 又はシトロネラル (C) を接触還元して得られる。

レブリン酸を次式の如く反応せしめると (D) が得られる。之はシトロネロールの異性体である (著者等は之をイソシトロネロールと称する)。

この合成法は副原料であるイソアミルアルコールが入手し易いものであるからテルペンアルコール類似の合成香料を得る方法として意義がある。

(D) 即ち 4,7-ジメチル-3-オクテン-1-オール の合成については別法として既に 1924 年 Bogert, Slocum¹⁾ によつて報告されている。即ちアセト醋酸エステルよりアセトプロパノールをつくり、以下次の如くして本物質を得ており、これは bp₁₂ 107~109° の芳香性の液体の由である。

又此の化合物と類似した構造を有するものとして不飽和基が一つ多いゼラニオールの異性体の合成が 1951 年

* 1952 年 4 月 6 日 日本化学会年会講演。

** Honkamata, Ota-ku, Tokyo.

*** 諸江, 松倉: 1952 年 4 月 6 日 日本化学会年会講演, 未刊行。

1) Bogert, Slocum: Am. Perfumer. Essent. Oil Rev. 18, 625 (1924).

Clemo 等により報告された²⁾. これは 2-メチルアリルクロライドより次式の如き方法で合成せられている.

著者等は次の工程によりレブリン酸からイソシトロネロールを合成した.

即ちレブリン酸エチルとイソアミルブロマイドよりグリニヤ反応によつて, 4,7-ジメチル-4-ヒドロキシカプリル酸エチル (IV) をつくり, これを酸化後ラクトン化を行つて (VI) を得た. 此のラクトンの開裂については Lesse³⁾ はチオニルクロリドで処理し, その結果得られる塩素化合物をエステル化し次いで脱ハロゲンを行つて 4-メチル-4-デセン酸エチルを得ている.

著者等は此の方法によりラクトン (VI) の開裂を試みたが, 生成する塩素化合物の脱ハロゲンに長時間を要した. 不飽和エステル (VIII) のナトリウム還元はトルエンとイソプロパノールを用いて行つた. 還元生成物は bp₁₀ 98~102° の極めてシトロネロールに類似した香気を有する液体であつて原料に対する収率は 13% (理論) である. 此の際, 高沸点部 (アシロイン等の副生物) の生成は僅かで, 他に約 20% の原料酸を回収した. 目的物の確認はレブリン酸エステルのセミカルバゾンで行つた.

本研究に当り貴重な資料を提供された 味の素株式会社に対し厚く感謝の意を表す.

実 験 の 部

4,7-ジメチル-1,4-オクタノリド (VI) 金属マグネシウム片 11 g と少量の沃度を加えたものに, イソアミルブロマイド 70 g を無水エーテル 200 cc に混合したものを滴下し, 常法によつてグリニヤ試薬を製し氷冷しつ

2) Clemo, Davison: J. Chem. Soc. 1951, 447. 3) C. L. Lesse: J. Chem. Soc. 1950, 2725.

つレブリン酸エチル 65 g, 無水エーテル 600 cc の混合液の中に徐々に加えれば灰緑色の粘稠な固形物を生成。滴下時間約 1 時間, 後水浴上で約 2 時間加熱し再び氷冷して水, 稀塩酸を加えて分解しエーテル溶液は重炭酸ソーダ水溶液で洗滌した後, 塩化カルシウムで乾燥しエーテルを留去。反応生成物約 65 g (n_D^{11} : 1.4485), これに 10% アルコール性カリ溶液 220 cc を加えて 4 時間加熱後アルコールを留去し塩酸酸性とし 1 時間加熱してラクトン化しエーテルで抽出後, 重曹液で洗いレブリン酸を除去し塩化カルシウムで乾燥し蒸留。bp₁₅ 133~134° n_D^{16} : 1.4459, 27 g. (収率 49%)

4,7-ジメチル-3-オクテン酸エチル (IX) ラクトン (VI) 37 g, 無水ベンゼン 70 cc にチオニルクロライド 77 g (3 mol) を加えて 3 時間加熱した後, ベンゼン及びチオニルクロライドを除去し, 塩酸ガスを飽和したアルコール 150 cc を加え 1 時間加熱した後, アルコールを留去し反応生成物を砂皿上で 4 時間 30 分還流加熱し脱塩酸を行い蒸留。加熱は更に 4 時間行つたが完全に脱塩酸は行われなかつた。(1) bp₄ 85~95°, 22 g, n_D^{15} : 1.4415, Cl 反応 (-) (2) bp₄ 95~100°, 6 g, n_D^{15} 1.4450, Cl (-) (3) bp₄ 100~115°, 3 g, n_D^{15} 1.4483, Cl (+)

4,7-ジメチル-3-オクテン-1-オール (X) トルエン 100 cc, 金属ナトリウム 20 g を加熱しナトリウムを熔融して細粒とし, 次いで冷却後トルエン 140 cc, イソプロパノール 35 g, エステル (IX) 28 g の混合物を徐々に滴下し加熱して 140° 1 時間還流。反応終了後アルコールを加えて未反応ナトリウムを消費せしめ水を加えた後エーテルで抽出し 10% 硫酸で洗滌し水洗乾燥後蒸留。(1) bp₁₀ 90~98°, 2 g, $n_D^{14.5}$: 1.4519, (2) bp₁₀ 98~102°, 10 g, $n_D^{14.5}$: 1.4560, d_4^{15} : 0.8811, (2) は目的物に相当する。収率 45%。

イソシトロネロールの確認 (上記留分 (2) のレブリン酸エステルセミカルバゾンの調製) 上記留分 (2) 約 2 g にレブリン酸 4 g を混合し油浴上で 150° 4 時間加熱し, 中和, 水洗, エーテル抽出し乾燥後蒸留。bp₅ 137~140°, これを常法に従つてセミカルバゾンとしアルコール・トルエン混合液より再結晶。mp 87~88°. C₁₆H₂₉O₃N₃ 計算値 C 61.61, H 9.40, 実験値 C 61.24, H 9.38。

高砂香料工業株式会社研究所

Summary

As one method of utilizing the levulic acid obtained as a by-product of amino acid industry, synthesis of a perfume was attempted. Starting with ethyl levulate and isoamyl bromide, 4,7-dimethyl-1,4-octanolide was obtained by the Grignard reaction, and subsequent ring cleavage, dehalogenation, esterification and reduction yielded the isomer of the objective citronellol, 4,7-dimethyl-3-octan-1-ol (isocitronellol). This was confirmed by deriving it to the semicarbazone, m.p. 86~88°, of levulic ester.

(Received June 12, 1952)