モノテルペン化学の最近の進歩

松 浦 多 聞*

Recent Progress of Monoterpene Chemistry

Tamon MATSUURA

最近セスキテルペン, ジテルペン, トリテルペンをも含めて, テルペン化学の分野での新化合物の発見や構造決定あるいは生化学に関してかがやかしい研究が活発に展開されているが, それとともに合成あるいは反応についても興味ある研究が数多く見られている。特にモノテルペンについては, 純学術的興味のほかに工業的観点からも合成や反応について関心が払われているようである。

モノテルペンに関連のある総説^{1~4)}が最近 2, 3 見られるが, それらは新化合物の構造決定に関するものが多い。本文ではモノテルペン化合物について, 主として 1959 年以後の報告のうち, 合成および反応に関係深いものについて述べてみたいと思う。

I. Hydroboration による stereospecific な合成

Hydroboration はオレフィン類あるいはアセチレン類などの不飽和結合へ水素-ホウ素結合が付加する反応であり, Brown ら⁵⁾によって発展させられつつある反応であって, 一般にオレフィン類は organoborane に変えられる。

organoborane をアルカリ性過酸化水素で酸化すれば, organoborane のホウ素原子によって占められていた位置は転位をうけないままで, ホウ素のかわりに OH 基が入る。

単純なオレフィンの結合には diborane 分子の活性水素が全部利用されて trialkylborane を生ずる。

しかし三置換オレフィンなどの歪のあるオレフィンの場合は, 室温では反応生成物として, まず活性水素 2 個が利用された置換体を生ずる。

bis-3-methyl-2-butylborane (1)

di-isopinocampheylborane (2)

環状オレフィンの二重結合へ水素-ホウ素結合が付加するさいはシスの付加が起り, 生成物に立体化学的特徴が出る。たとえばノルボルネン (3) を hydroboration すればエキソ・ノルボルネオール (4) のみをほとんど生ずる⁶⁾。

このとき hydroboration は二重結合の歪の少ない側から優先的に, シス付加によって進行する。このことは α -ピネン (5) および β -ピネン (6) の場合にも観察されている⁶⁾。

isopinocampheol (7)

* 広島大学理学部化学科 (広島県広島市東千田町)

したがって立体化学的に特定の生成物を簡単に合成するために hydroboration は有用な方法といえるようである。

またリモネン (7) の例で見られるように、ジエンでは hydroboration は歪の少ない方の二重結合に起り、部分加水反応を行うのに便利である。

これらの立体化学的に選択性のある hydroboration を行うための試薬としては bis-3-methyl-2-butylborane (1) や di-isopinocampheylborane (2)⁷⁾ が用いられる。たとえば (2) によってノルボルネン (3) の hydroboration を行くと、optical purity 83% のエキソ・ノルボルネオール (4) を 62% の収率で得ている。

この方法により、optical purity の高いアルコールの不育合成が簡単にいいうるであろう。

II. 水素付加による stereospecific な合成

炭素間二重結合へ水素が接触的に付加する場合に、反応にあずかる化合物が一方の側での立体障害が大きい場合には、特定の異性体を生ずることがきわめて多い。Arnold ら⁸⁾は α -ピネンの誘導体である myrtenic acid (8), ミルテノール (9), ノポール (10), diethylnopylmalonate (11) を酢酸またはエタノール中で PtO_2 を触媒として低圧室温で水素添加したが、いずれの場合にもシス配置のジヒドロ化合物のみが得られた。

これはイソプロピリデン橋とメチレン橋とが、触媒に対する立体障害に大きい差異があり、水素が一方の側からのみ付加するためであると説明されている。

またラネーニッケルを用い (+)- α -ピネン (5) をエーテル溶液として加圧水素添加すればシス付加が行われて (+)-シス-ピナン (12) が得られる⁹⁾。

上田, 清水ら¹⁰⁻¹⁶⁾は金属ナトリウムとアンモニア水 ($d=0.904$) を用いてメントンなどの環状ケトンに 3~6°C で還元して特定のアルコールを好収量で得た(表1)。

表 1

試料	主生成物
(-)-メントン (13)	(-)-メントール (14) ¹⁰⁾
(±)-メントン	(±)-メントール ¹⁴⁾
(+)-イソメントン (15)	(+)-イソメントール (16) ¹¹⁾
(-)-イソメントン	(-)-イソメントール ¹⁶⁾
(±)-イソメントン	(±)-イソメントール ¹⁴⁾
(-)-カルボン (17)	(-)-ジヒドロカルベオール (18) ¹²⁾
(+)-プレゴン (19)	(-)-メントール ¹³⁾
(+)-メントンエノール・アセテート	(-)-メントール ¹⁵⁾

III. 酸 化

カンフェン (20) を四酢酸鉛で酸化すれば、主反応生成物として環の拡張した化合物 4,4-dimethyl-bicyclo-(3,2,1)-octanone-2 (R-homocamphenilone) (21) が得られた¹⁷⁾ので、二環性テルペンのボルニレン (2-ボルニレン) (22)¹⁸⁾, トリシクレン (23)¹⁹⁾, R-homocamphene (24)²⁰⁾ および α -fenchene (25)²¹⁾ の酸化が試みられた。実験には試料を氷酢酸、無水酢酸に溶解し、四三酸化鉛を投入する方法が用いられた。ボルニレン (22) からは化合物 (26), (27) など 10 種の生成物を、またトリシクレン (23) からは化合物 (28), (29) など 11 種の生成物を生ずる。

これらの場合、環の拡張した R-homocamphenilone (21) がそれぞれ得られる。これは反応中に異性化反応が生起して試料の一部がカンフェンに変わり、環の拡張を起したものと考えられている。

R-homocamphene (24) からは主生成物の (30) のほか、環拡張によって生成したと考えられる 7 員環ケトン (31) を生ずる。

また α -fenchene (25) からは主生成物の (32), (33), (34) のほか、少量の環の拡大したケトン (35) などを生生成する。

四酢酸鉛による環の拡張は、カンフェンや α -fenchene などの 5 員環から 6 員環への環拡張だけでなく、R-homocamphene の場合のように、6 員環から 7 員環への環拡張も行われることや、環外メチレン基に基因することなどが明らかになった。カンフェンから四酢酸鉛による R-homocamphenilone (21) の製造について、収量の増大が企てられている²²⁾。

またリモネン (7)²³⁾、 α -テルピネオール (36) の酢酸エステル²⁴⁾、1,8-シネオール (37)²⁵⁾ などの単環テルペンの四酢酸鉛酸化の場合には、溶媒の種類(ベンゼン、氷酢酸)によって生成物の種類が変わらないことが明らかにされ、アセトキシ遊離基 (AcO $\cdot$) を中間体としての反応経路の解明が行われた。

1,8-シネオール (37) は氷酢酸、無水酢酸混合物中で四酢酸鉛によってわずかに酸化して 6 種の化合物を与えるが、まず α -テルピネオール (36) に異性化したのち反応が進行することが示されている。

第三ブチルクロメート (*tert*-C₄H₉-O-)₂CrO₂ は酸化力が緩和で選択性があり、環内二重結合の α 位置のメチレン基をケトン基に酸化することがだいたい知られてい

る。 α -リモネン (7) を酢酸および無水酢酸の存在で、この酸化剤で 50°C で酸化²⁶⁾すれば、主生成物として *dl*-カルボン (38) (約 21%) が生ずるほか、*d*-イソピペリテノン (39) (約 12%)、ピペリテノン (40) (約 3%) などが得られる。

d-*p*-menthene-3 (41) を同様に酸化すれば *d*-カルベノン (42) (約 50%) と *p*-menthen-3-one-5 (43) (約 16%) を生ずる²⁷⁾。

これに対し *d*-*p*-menthene-1 の場合には *dl*-カルボタナセトン (44) が主生成物である。これらの結果から、環内二重結合に隣るメチレン基のケトン基への酸化において、置換基の立体的影響があるものと考えられる。

テルピノーレン (45) を第三ブチルクロメートで酸化²⁸⁾すれば、ピペリテノン (40)、8-ヒドロキシ-*p*-シメン (46)、*p*-シメン (47)、 α ,*p*-dimethyl-styrene (48) を生ずるので、第三ブチルクロメートは活性メチレン基の酸化のほか、炭素環の芳香環への脱水素をも行う。

またカンフェン (20)²⁹⁾、 α -fenchene (25)³⁰⁾、ボルニレン (22)³¹⁾、*d*-リモネン (7)³²⁾ などのテルペン炭化水素について、BPO の存在下に空気または酸素による自動酸化が行われ、炭化水素の構造と酸化生成物および反応速度との関係などがしらべられている。

IV. ホルムアルデヒドを用いる反応

ホルムアルデヒドがオレフィンに付加する反応はプリンス反応として知られている。酢酸の存在で *p*-8-menthene (49) にホルムアルデヒドを作用させると化合物 (50), (51) などを生じる³³⁾。

またリモネン (7) を、酢酸³⁴⁾または無水酢酸^{35,36)}の存

在でホルムアルデヒドと加熱すれば、主生成物として 1,8(9)-*p*-menthadien-10-yl-carbinol (limonenyl carbinol) (52) が得られるほか, (53), (54), (55) などを副生する。

さらに limonenyl carbinol (52) からは (56)~(62) など多くの誘導体がつくられている^{37,38)}。

ジベンテンとホルムアルデヒドとの反応で、硫酸を触媒に使用し氷酢酸溶媒中では (55)³⁹⁾、氷酢酸溶媒中での加熱反応、および塩化亜鉛を触媒に用いた加熱反応では limonenyl carbinol (52)³⁹⁾、過塩素酸を触媒に使用した場合⁴⁰⁾は 1,3-ジオキサン型化合物 (63), (64), (65) が生成する。

また α -ピネン (5) とホルムアルデヒドとの反応⁴¹⁾では、反応条件によって (55) の酢酸エステル、3-hydroxymethyl-2(10)-pinene (66), あるいは 1,3-ジオキサン型化合物 (63) が得られる。カンフェン (20) とホルムアルデヒドとの反応⁴²⁾は、反応条件がちがっても生成物は同じで、8-hydroxymethyl-camphene (67) および $C_{12}H_{20}O_2$ (68) を与える。

V. ガスクロマトグラフィーの適用

ガスおよび揮発性の有機低分子化合物類の分析ならびに分離に優れた機能を示しているガスクロマトグラフィーが、テルペン類の研究にも最近しばしば適用されるようになり、テルペン化合物の反応生成物の検索や定量分析などに用いられている例も多い。すなわち、シトラール⁴³⁾、ヨノンおよびメチルヨノン⁴⁴⁾、ショウノウ⁴⁵⁾、メントール異性体⁴⁶⁾、各種含酸素テルペン化合物⁴⁷⁾などの分析や、リモネンあるいは α -ピネンと三フッ化ホウ素との反応生成物の検索⁴⁸⁾などにも用いられている。そのほか各種精油成分の分析のために利用された報告が多数見られる。

テルペン類の多くは、ガスクロマトグラフィーの一般的な対象物質よりも高沸点であり、また熱あるいは化学試薬によって異性化あるいは分解などの変化を起しやすい分子構造を有するので、テルペン類にガスクロマトグラフィーを適用するには、あらかじめ十分な基礎的検討が必要である。これに関連して高純度に調製された二十数種のテルペン炭化水素について、種々の固定液相による分離能が検討された^{49,50)}。

今日一般にガスクロマトグラフィー用担体はケイソウ土系担体であるが、これらの担体がテルペン化合物に対して接触作用があるかどうかについて、主として α -ピネンや β -ピネンを用いて検討が行われた^{47,51~53)}。その結果は必ずしも同じではないが、多くの市販担体に接触作用のあることが示された。

さらにテルペン系の炭化水素類、アルコール類、カルボニル化合物、エステル類など多くの化合物を用い、ケイソウ土系の市販担体および水晶粉末などについて検討された。その結果は、(1) 市販担体が多量のテルペン系化合物に対して接触作用のあることが認められ⁵⁴⁾、したがって担体について十分に注意する必要があること、(2) 水晶粉末は接触作用がなく、テルペン化合物のガスクロマトグラフィーにおいて有用な担体となりうる⁵⁵⁾ことが示された。

VI. 鎖状モノデルペン

鎖状テルペンアルコールのリナロール、ゲラニオール、ネロールや鎖状テルペンアルデヒドのシトラール、およびそれらの類縁化合物は合成香料としてつくられるようになったが、これらの合成法はつぎの4種に大別することができる⁵⁶⁾。

(a) β -ピネン (6) から ミルセン (69) を経る合成法

図 1

進行する。またリナロール (75), デヒドロリナロール (77) およびそれらの同族体から, ゲラニルアセトン (78), pseudoionone (79) およびそれらの同族体の合成には, たとえばアセト酢酸エステルが用いられている⁵⁹⁾。

リナロール (75) は五塩化リンによって塩化リナリル (80) (40%) と塩化ゲラニル (81) (60%) の混合物を生ずるが, 塩化ゲラニルは LiAlH_4 で還元されてジヒドロミルセン (82) になるが, 塩化リナリルは還元されないで, これを利用して塩化リナリルが高純度で得られる⁶⁰⁾。

またリナロールを酸性硫酸カリウムで脱水すればミルセン (69) のほかに約 40% のオシメン (83) が生ずる⁶¹⁾。

Nazarov ら⁶²⁾はリナロール (75) (28 g) に乾燥臭化水素ガスを -5°C で反応させて粗臭化ゲラニルとし, これをアルカリの存在でニトロシクロヘキサンによってシトラール (84) に変え, 亜硫酸水素ナトリウム-炭酸水素ナトリウム溶液を用いて精製シトラール (22 g) を得た。

Nazarov ら^{57,58)}はメチルヘプテノン類を用い, エチニル化, 選択的水素添加, 異性化, アセトニル化などをつぎつぎと繰返して, ゲラニオール (72), ファルネソール (73), ゲラニルゲラニオール (74) などの第一アルコールの実際的な合成法を研究したが, 彼らはさらに同様な方法を用いてこれら第一アルコールの同族体の合成をも試みた。

合成の第一の方法では, メチルヘプテノン同族体に ethoxyacetylene magnesium bromide を作用させ, 生じた ethoxyacetylene carbinol をエーテル溶液として 10% 硫酸と処理すると α, β -不飽和エステルを生じる。このエステルを LiAlH_4 で還元して第一アルコールを合成する。

第二の方法では, リナロール (75), ネロリドール (76) などの第三エチレンアルコールの同族体のイソオクタン溶液に臭化水素を作用させて primary allyl bromide

をつくる。つぎにジメチルホルムアミド溶液中で酢酸カリウムと反応させ, 生じた酢酸エステルを 10% アルカリでケン化して第一アルコールに変える。第三アルコールを第一アルコールに異性化する途中では中間体を取り出さずに操作を行った (図 1)。

この方法で得た第一アルコールはすべてただ一種の立体異性体のみであり, 異性化反応は Stereospecific に

シトラール同族体 (85) のシッフ塩基 (86) に硫酸を作用させて環化すると、シトラールの場合のように α -シクロシトラールの同族体 (87) と β -シクロシトラールの同族体 (88) とを 3:1 の比で生じた⁶³⁾。

しかし R=H のときは環化は起きず、R=Cl のときは塩化水素が除かれ、環化は起ったが生成物の決定ができなかった。

つぎに pseudoionone (ψ -ヨノン) (79) がいろいろの酸の存在のもとで環化して α -ヨノン (89) および β -ヨノン (90) を生ずる場合には、酸の性質によって α -および β -異性体の生成の割合が異なる。ガス状の三フッ化ホウ素、60% 硫酸、リン酸は pseudoionone を環化して α -ヨノンに変えるが、濃硫酸は pseudoionone と反応してほとんど純粋な β -ヨノンをつくることが認められている。

Makin ら⁶³⁾は pseudoionone 同族体 (91) について、三フッ化ホウ素を用い、ベンゼン溶液中で -5°C で環化を行えば α -ヨノン同族体を得、濃硫酸と酢酸の混合物を $10\sim 15^\circ\text{C}$ で作用させると、非常に純粋な β -ヨノン同族体が生じることを報告している。これは pseudoionone の場合と同様の結果である。しかし R=H または R=Cl の場合には環化は起らない。これについては環化のとき酸のプロトンがまず pseudoionone に付加して第三カルボニウムイオンをつくるというイオン機構からも説明できるとしている。

Szabó⁶⁴⁾は酸触媒による pseudoionone の環化の機構をしらべるため、リン酸を用いた場合と硫酸を使用した場合について検討し、それぞれ別々の中間体を経て α -ヨノン および β -ヨノン が生成するものとした。また pseudoionone の閉環反応は、このものの 6~7 位置の二重結合がシスの配置でもトランスの配置でも、それによっては影響されないという報告⁶⁵⁾がある。

Stadler ら⁶⁶⁾はトランス-ゲラニウム酸 (92) およびそのメチルエステルを、ベンゼン溶媒中でヨウ素と 1 hr 還流して環化を行った。ゲラニウム酸からは α -シクロゲラニウム酸 (93) を、またメチルエステルからは α -

β のシクロゲラニウム酸のメチルエステル (7:3) を得た。そしてこの反応ではヨウ素は環化の initiator として働いていることを述べている。

ゲラニウム酸のメチルエステルの熱異性化を、2 秒間 530°C に加熱して行えば、イソプロピリデン基 (CH₃)₂C= はイソプロペニル基 CH₂=C(CH₃)- に変化する⁶⁷⁾。この異性化はジヒドロミルセン (82) についても同様である。

VII. 単環モノテルペン

リモネン または シペンテンに、三フッ化ホウ素-エチルエーテルを触媒とし、無水のアルコールを作用させると α -テルピネオールのアルキルエーテル (94) を生じ⁶⁸⁾、酢酸中では α -テルピネオールの酢酸エステルが生ずる⁶⁸⁾。また石炭酸を作用させると (95), (96) などの化合物を生成する⁶⁹⁾。

古前^{70,71)}は活性白土を触媒としたリモネンの気相反応および液相反応を詳細に検討して、各種生成物の生成経路を明らかにした。

Julia ら⁷²⁾は homogeranyl acetate (97) を、リン酸を触媒として閉環させ α -, β -, γ -cyclohomogeraniol (98) を合成した。

上田⁷³⁾は酸化メシチル (CH₃)₂C=CHCOCH₃ とメチルビニルケトンとの縮合物を金属ナトリウムとアンモニア水で還元して (±)-メントール (14) と (±)-イソメン

トール (16) とを得た。メチルビニルケトンはアセトンとホルムアルデヒドとの縮合によって合成でき、酸化メシチルはアセトンからつくられるから、アセトンとホルムアルデヒドからメントールを合成できる。

作田^{74,75)}は β -テルピネオール (99) およびその酢酸エステルを第三ブチルアルコール中で二酸化セレン酸化を行った。川本ら^{76,77)}は特に注意して調製した還元銅を用い、気相反応でイソボルネオール (100) のショウノウ (101) への脱水素、および *l*-メントール (14) のメントン (*l*-メントン (13) と *d*-イソメントン (15) の混合物) への脱水素を有効に行った。

Bergmann ら⁷⁸⁾は酸化メシチルとメチルビニルケトンとを *tert*-アミルアルコールのナトリウム塩の存在で縮合させてピペリテノン (40) を 41% の収率で得たと報じているが、Naves ら⁷⁹⁾は同じ実験を行って主生成物は isoxylitene (102) であり、ピペリテノンの収率は 8% 以下に過ぎないことを示している。また上田⁷³⁾も Bergmann らのピペリテノンは他の著者によって報告せられているピペリテノンと異なることを指摘している。

Tagaki ら⁸⁰⁾は (-)-シス-プレゴール (103) から 4 段階を経て (+)-シス-4-ヒドロキシメントール (104) と (-)-トランス-4-ヒドロキシメントール (105) の混合物を合成し、これを脱水して (-)-メントン (13) 65% と (+)-イソメントン (15) 35% の混合物を得た。

Naves⁸¹⁾は *p*-3-menthene から出発し、これを過ギ酸によって *cis-p*-menthane-3,4-diol (104) の monoformate に変え、ケン化して *cis-p*-menthane-3,4-diol にしたものを 10% 硫酸と煮沸してメントン (13)

とイソメントン (15) の混合物 (*p*-3-menthene に対し て約 60%) を得た。

3-ethynylmenthol (106) または 2-ethynylcarvo-menthol (107) にギ酸を作用すればそれぞれアルデヒド (108), (109) を生ずるといわれていたが、香川⁸²⁾は 90% ギ酸または 30% 塩酸と処理して、生成するものはアルデヒドではなくケトンで、それぞれ (110) または (111) であることを明らかにした。

Barton ら⁸³⁾は pseudoionone (ψ -ヨノン) (79) から出発して epoxide をつくり、epoxide 環に臭化メチルマグネシウムを作用させてメチル基を導入し、結局 5 段階を経る α -イロン (ラセミ型) (112) の合成法を報告している。

Eschinazi⁸⁴⁾は α -ピネン (5) から出発し、5 段階を経てイロン混合物の新合成法を示した。

新井⁸⁵⁾はイロン合成の中間体となりうる 6-メチル- α -シクロゲラニオール (113) の合成法を報じている。

Barnes ら⁸⁶⁾は 7 員環化合物のオイカルボン (114) を 2,2-ジメチルシクロヘキサノン (115) から合成した。まずジアゾメタンによって環拡張を行い、ヨウ化メチルによってメチル基を導入し、さらに臭素化、脱臭化水素をくり返して目的を達した。この方法は 7 員環をもつ他の cyclopentanodienone の合成にも用い得るものと思われる。

安定な環状エーテルである 1,8-シネオール (37) の陶器片による熱分解が林^{87,88)}によって詳細に検討され、330°, 360°, 400°, 450°, 500°, 550°, 600°C など各種反応温度における生成物の綿密な検索が行われ、熱分解温度の高低による生成物の差異と生成量の変化とから、熱分解の反応経路が解明せられた。また水素を脱着した ラネーニッケル による 1,8-シネオールの熱分解の報告⁸⁹⁾もある。古前⁷⁰⁾は 1,8-シネオールについて、活性白土による接触反応を各種条件下でオートクレープ中で行い、リモネンの活性白土による接触反応と関連づけて、反応経路を考察している。

過酸化物の構造をもっているアスカリドール (116) に硫酸第一鉄水溶液を作用させると、従来生じることが知られていたアスカリドールグリコール (117) のほかに、立体異性体である 2 種のヒドロキシケトン (118), (119) が得られた⁹⁰⁾。

VIII. 二環モノテルペン

α -ピネン (5) と三フッ化ホウ素との反応⁴⁸⁾では、溶媒によって生成物に相違があり、メチルアルコールを溶媒とした場合には methyl α -terpinyl ether (120) が主として生じるとともに、リモネンなどの炭化水素が副生する。 α -ピネンに塩化スルフル SO_2Cl_2 を作用させると⁹¹⁾、主生成物は 2,6-ジクロロカンフェン (121) であるが、塩酸ピネンの転移によって塩化ボルニル (122) も生成する。

Bates ら⁹²⁾は α -ピネン (5) および β -ピネン (6) に γ -線を照射して、その生成物を検索するとともに、その生成機構を考察している。 α -ピネンからは 30°C でオシメン (83), シベンテン (7), 未確認異性化物、重合体を得た。長時間照射するとオシメンの一部は allo-オシメン (123) になる。 β -ピネンを室温で照射すると大部分は $(\text{C}_{10}\text{H}_{16})_n$ の重合体になる。

King ら⁹³⁾は α -pinene oxide (124) を α -メチルキノリン溶液中で *p*-トルエンスルホン酸を作用させて、アルデヒド混合物 (30%) と炭化水素 (70%) を得た。アルデヒドは α -camphorenic aldehyde (125) 85% と新アルデヒド (126) 15% の組成であり、従来 α -pinene oxide に酸性触媒の作用で得られている、いわゆる “ α -camphorenic aldehyde” は (125) と (126) の混合物であることを明らかにした。炭化水素部は *p*-シメン (47) および *p*-シメンに異性化される種類の化合物であった。

Kergomard ら⁹⁴⁾は β -pinene oxide (127) の異性化を検討し、アルミナと 2 hr 煮沸するとミルテナール (128) および トランス-ミルテナール (129) を得た。また β -pinene oxide を酢酸と無水酢酸との混合物とともに煮沸すればシス-ミルテナール (130) が生じた。

α -ピネンをアセトン中で過マンガン酸カリウムで酸化すれば 1-hydroxypinocamphone が得られるが、Schmidt⁹⁵⁾はこれがシス体であるか、トランス体であるかを確かめるために、aluminium isopropylate による還元と LiAlH_4 による還元とを行い、もとのものが *cis*-1-hydroxypinocamphone (131) であることを明らかにした。

apopinene (132) は従来 β -ピネン (6) を出発物質として nopinic acid (133), nopinone (134), nopinol (135) を経て合成されていたが、Eschmazi ら⁹⁶⁾は α -ピネン (5) からミルテナール (136) を経て 2 段階で 55%

の収量で得ている。

Lewisら⁹⁷⁾はポリ塩化ビニルの可塑剤の研究として pinic acid (ピン酸) (137) のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステルの合成を試みている。

3-カレン (138) は希硫酸によって変化しないといわれていたが, Vergheze⁹⁸⁾は5% 硫酸と煮沸して2-カレン (139) を53% 収量で得, Yeddanapalli ら⁹⁹⁾は200°C で γ -アルミナ上に通して55% を4-カレン (140) に変えている。

また Ohloff¹⁰⁰⁾ は (+)-3-カレン (138) に氷酢酸中でホルムアルデヒドを反応させて得られる (+)-3-ヒドロキシメチル-4-カレン (141) を350°C で熱分解して (+)-6-hydroxymethyl-2,8(9)-*p*-menthadiene (142) を87% の収量で得ている。

カンフェン (20) と石炭酸との縮合を三フッ化ホウ素の存在下に行えば, 石炭酸のオルトおよびパラの位置にアルキル化が起り isobornyl phenol (143) の異性体の混合物を生ずる¹⁰¹⁾。

香川^{[82,102)}は ethynylcarbinol の酸による転移の一連の実験を行った。2-ethynylborneol (144) は濃ギ酸と煮沸すれば4-アセチルボルネオール (145) を生じ, 濃ギ酸と40°C に保つか, 希塩酸と加熱するかすれば (146) を生成した。

化合物 (147) からは90% ギ酸または30% 塩酸によって, 従来報告せられていた (148) が主として得られたが, 10% 硫酸によっては新しく (149) のみを生じた。

2-ethynyl-2-norbornanol (150) は30% 塩酸, 30% 硫酸, ギ酸などによって2-acetyl-2-norbornene (151) を生じる。

Hurst ら^{103,104)}はシクロヘキサノンを経過としてベルベノン (152) に紫外線を照射して chrysanthene (153) を得た。これはベルベノンの励起状態において最も弱い C₍₁₁₎~C₍₆₎ 結合が開裂して gem-ジメチル橋が C₍₃₎ に移動して chrysanthene を生ずると考えている。

さらにベルベノンをエタノール溶媒で照射すると chrysanthene (153) 以外に非共役不飽和酸エステル (154) および α, β -不飽和酸エステル (155) が得られた。また水-エーテルを用いると非共役不飽和酸 (156) を, アンモニア性エーテルを用いると非共役アミン (157) を与える。

(154)~(157) の化合物はいずれも, chrysanthene の異性化によって中間体として生成する ケテン (158) に, それぞれ C₂H₅OH の1,2付加と1,4付加,あるいは H₂O, NH₃ の1,2付加によって生成するものと考えられる。

竹下ら¹⁰⁵⁾はショウノウ (101) とアニリンとの縮合によって生ずるショウノウアニル (159) の水素化について, 反応温度および触媒などの還元条件と反応生成物との関係をしらべた。ショウノウアニルの接触還元 (触媒: 銅クロマイト, ニッケルなど) で生じたボルニルフェニルアミンはエキソ型 (160) であり, ナトリウム-アルコール還元によった場合はエンド型 (161) であることを確かめた。

Eastman ら¹⁰⁶⁾はツヨン (162) の酸触媒による異性化を、硫酸 (100%, 94%, 85%) を用い種々の温度 (0~100°C) で行い、カルベノン (42), シクロペンテンン誘導体 (163), (164) を得た。

またツヨンの熱異性化¹⁰⁶⁾は案外低温でも起り (100°C で 12%), カルボタナセトン (44) を主として生成するが、その他カルベノン (42), シクロペンテンン誘導体 (165), (166) なども少量ずつ生成した。

コレステリンなどのステリンや、スクアレンなどのポリテルペン化合物の生合成に関しては、アセチル-coenzyme A から出発してメバロン酸 (167) が中間体であることが明らかにされて以来、急速な進展が見られた。モノテルペンについても、メバロン酸からモノテルペン化合物にいたる過程が研究せられており、isopentenyl-pyrophosphate (168)¹⁰⁷⁾, geranyl-pyrophosphate¹⁰⁸⁾ の合成などもその例であるが、ここでは省略する。

また天然物中の新モノテルペン化合物の構造決定ならびにそれらに関連した合成および反応についても本文では触れなかった。 (昭和36年8月28日受理)

文 献

- 1) Y. R. Naves, *Bull. soc. chim. France* **1960** 1517
- 2) W. Treibs, *Parfumerie Cosmétique Savons* **3** 315; 香料 **62** 27 (1961)
- 3) 平尾, 油化学 **8** 373 (1959)

- 4) P. de Mayo, R. Stevenson, *Proc. Chem. Soc.* **1961** 10
- 5) H. C. Brown, *Tetrahedron* **12** 117 (1961)
- 6) H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 2544 (1961)
- 7) H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 486 (1961)
- 8) G. W. Eigenmann, R. T. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 3440 (1959)
- 9) C. L. Arcus et al., *J. Chem. Soc.* **1960** 1195
- 10) H. Ueda, Y. Shibahara, S. Shimizu, *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan* **23** 376 (1959)
- 11) H. Ueda, S. Shimizu, *ibid.* **23** 380 (1959)
- 12) H. Ueda, S. Shimizu, *ibid.* **23** 524 (1959)
- 13) H. Ueda, S. Shimizu, *ibid.* **24** 92 (1960)
- 14) H. Ueda, *ibid.* **24** 506 (1960)
- 15) H. Ueda, *ibid.* **24** 508 (1960)
- 16) H. Ueda, *ibid.* **24** 595 (1960)
- 17) 松原, 日化 **76** 1088, 1092 (1955)
- 18) 部谷, 日化 **80** 1160 (1959)
- 19) 部谷, 日化 **80** 1163 (1959)
- 20) 部谷, 日化 **81** 166 (1960)
- 21) Y. Heya, *J. Sci. Hiroshima Univ. A* **23** 479 (1960)
- 22) 若林, 工化 **63** 627, 630 (1960)
- 23) 荒谷, 日化 **80** 528 (1959)
- 24) T. Aratani, *J. Sci. Hiroshima Univ. A* **23** 303 (1959)
- 25) T. Aratani, *ibid.* **24** 131 (1960)
- 26) K. Fujita, *J. Sci. Hiroshima Univ. A* **24** 691 (1960)
- 27) K. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Japan* **34** 968 (1961)
- 28) T. Matsuura et al., *Bull. Chem. Soc. Japan* **33** 1151 (1960)
- 29) 斎藤, 伏崎ら, 工化 **62** 820 (1959)
- 30) 斎藤, 伏崎ら, 工化 **63** 773 (1960)
- 31) 斎藤, 伏崎ら, 工化 **63** 2003 (1960)
- 32) 斎藤, 伏崎ら, 工化 **64** 547 (1961)
- 33) J. Colonge, J. Crabalona, *Bull. soc. chim. France* **1959** 1505
- 34) J. Colonge, J. Crabalona, *ibid.* **1960** 102
- 35) K. Suga et al., *Bull. Chem. Soc. Japan* **32** 711 (1959)
- 36) 須賀, 渡辺, 日化 **82** 131 (1961)
- 37) K. Suga, S. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Japan* **32** 1100 (1959)
- 38) 須賀, 渡辺, 日化 **82** 128 (1961)
- 39) 松原, 渡辺, 日化 **80** 651 (1959)
- 40) 渡辺, 日化 **80** 1063 (1959)
- 41) 渡辺, 日化 **81** 931 (1960)
- 42) 渡辺, 日化 **81** 827 (1960)
- 43) N. A. Lund, *Perf. Essent. Oil Record* **50** 147 (1959)
- 44) R. O. Crisler, C. L. Benford, *Anal. Chem.* **31** 1516 (1959)

- 45) 花田, 北島, 日化 **80** 1272 (1959)
46) H. J. Petrowitz et al., *J. Chromatog.* **3** 351 (1960)
47) G. P. Cartoni, A. Liberti, *J. Chromatog.* **3** 121 (1960)
48) R. Lombard, A. Kress, *Bull. soc. chim. France* **1959** 1415
49) 松浦, 古前ら, 工化 **63** 1761 (1960)
50) 松浦, 古前ら, 工化 **64** 791 (1961)
51) V. Lukès et al., *J. Chromatog.* **3** 303 (1960)
52) W. J. Zubyk, A. Z. Conner, *Anal. Chem.* **32** 912 (1960)
53) M. Vilkas, N. A. Abraham, *Bull. soc. chim. France* **1959** 1651
54) 松浦, 荒谷ら, 工化 **64** 795 (1961)
55) 松浦, 荒谷ら, 工化 **64** 799 (1961)
56) Y. R. Naves, *Bull. soc. chim. France* **1959** 1754
57) I. N. Nazarov et al., *Zhur. Obshch. Khim.* **28** 1444 (1958)
58) I. N. Nazarov et al., *J. Gen. Chem. USSR* **30** 1187 (1960)
59) I. N. Nazarov et al., *ibid.* **29** 733 (1959)
60) G. V. Pigulevskii et al., *Zhur. Priklad. Khim.* **32** 2367 (1959); *C.A.* **54** 8886 (1960)
61) M. Gunzl-Schumacher, U. Wicker, *Chem. Ber.* **93** 974 (1960)
62) I. N. Nazarov et al., *J. Gen. Chem. USSR* **29** 3925 (1959)
63) S. M. Makin et al., *J. Gen. Chem. USSR* **30** 1491 (1960)
64) D. Szabó, *C.A.* **54** 19747 (1960)
65) A. V. Semenovskii et al., *C.A.* **54** 21170 (1960)
66) P. A. Stadler, P. Oberhänsli, *Helv. Chim. Acta* **42** 2597 (1959)
67) G. A. Howard, R. Stevens, *J. Chem. Soc.* **1960** 161
68) 須賀, 渡辺, 日化 **81** 1139 (1960)
69) 渡辺, 工化 **63** 154 (1960)
70) 古前, 日化 **80** 557, 561, 909 (1959)
71) 古前, *J. Sci. Hiroshima Univ. A* **24** 699 (1960)
72) M. Julia et al., *Bull. soc. chim. France* **1960** 1732
73) H. Ueda, *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan* **24** 601 (1960)
74) 作田, 日化 **81** 1891 (1960)
75) 作田, 日化 **82** 117 (1961)
76) 松浦, 川本, 日化 **80** 94 (1959)
77) 川本, 日化 **80** 681 (1959)
78) E. D. Bergmann, P. Bracha, *J. Org. Chem.* **24** 994 (1959)
79) Y. R. Naves, J. M. Conia, *Compt. rend.* **251** 1130 (1960)
80) W. Tagaki, T. Mitsui, *J. Org. Chem.* **25** 1476 (1960)
81) Y. N. Naves, *Helv. Chim. Acta* **42** 1174 (1959)
82) M. Kagawa, *Chem. Pharm. Bull.* **9** 391 (1961)
83) D. H. R. Barton et al., *J. Chem. Soc.* **1960** 271
84) H. E. Eschinazi, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 2905 (1959)
85) 新井, 日化 **80** 451 (1959)
86) R. A. Barnes, W. J. Houlihan, *J. Org. Chem.* **26** 1609 (1961)
87) 林, 日化 **80** 329, 332, 791, 933, 937 (1959)
88) S. Hayashi, *J. Sci. Hiroshima Univ. A* **23** 453 (1960)
89) 脇, 日化 **81** 131 (1960)
90) B. T. Dabis et al., *Proc. Chem. Soc.* **1961** 83
91) V. F. Yavorovskaya, D. M. Vinokurov, *C.A.* **54** 11069 (1960)
92) T. H. Bates, T. F. Williams, *Nature* **187** 665 (1960)
93) L. C. King, H. Farber, *J. Org. Chem.* **26** 326 (1961)
94) A. Kergomard et al., *Bull. soc. chim. France* **1959** 1381
95) H. Schmidt, *Chem. Ber.* **93** 2485 (1960)
96) H. E. Eschinazi, H. Pines, *J. Org. Chem.* **24** 1369 (1959)
97) J. B. Lewis, G. W. Hedrick, *J. Org. Chem.* **24** 1870 (1959)
98) J. Verghese, *J. Indian Chem. Soc.* **36** 151 (1959); *C.A.* **54** 3487 (1960)
99) L. M. Yeddanapalli, P. Desikan, *J. Sci. Ind. Research (India)* **18** B 392 (1959); *C.A.* **54** 7770 (1960)
100) G. Ohloff, *Chem. Ber.* **93** 2673 (1960)
101) L. A. Kheifits et al., *J. Gen. Chem. USSR* **30** 1705 (1960)
102) M. Kagawa, *Chem. Pharm. Bull.* **7** 306 (1959)
103) J. J. Hurst, G. H. Whitham, *Proc. Chem. Soc.* **1959** 160
104) J. J. Hurt, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc.* **1960** 2864
105) 竹下, 北島, 日化 **81** 1284 (1960)
106) R. H. Eastman, A. V. Winn, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 5908 (1960)
107) H. Eggerer, F. Lynen, *Ann.* **630** 58 (1960)
108) F. Cramer, W. Böhm, *Angew. Chem.* **71** 775 (1959)
-