(昭和45年9月18日受理)

フェノールとゲラニオールとの反応[†]

山田 恵敏*・片桐 孝夫・田中順太郎*

The Reaction of Phenol with Geraniol.

The Reaction of Phenolic Compounds with Isoprenoids.(Part IV)

Shigetoshi YAMADA*, Takao KATAGIRI** and Juntaro TANAKA**

The reaction of phenol with geraniol, catalyzed by 85%-phosphoric acid, gave 2-methyl-2-prenylchroman (1), 1,2,3,4,11,12-hexahydro-4,4,11-trimethylxanthen (2), *o*-geranylphenol (3) and *p*-geranylphenol (4).

When linalool was used as the reactant, the same products were also obtained. The reaction mechanism was discussed.

筆者らは先に、フェノール系化合物とイソプレン誘導体との反応について報告した^{1,2)}。

本報においては、フェノールとゲラニオールとの反応に関して二、三の知見が得られたので報告する。

2-メチル-2-プレニルクロマン (1), 1,2,3,4,11,12-ヘキサヒドロ-4,4,11-トリメチルキサンテン (2), *o*-ゲラニルフェノール (3), *p*-ゲラニルフェノール (4) の生成が確認された。さらに、フェノールとリナロールとの反応の場合も、その生成物はほぼ同様であった。

次に、ゲラニオールとフェノールとのモル比を 1:1, 1:3, 1:5 と変化させた場合の生成物比を検討した。

(表 1)

† 「フェノール系化合物とイソプレノイドとの反応」(第4報), (第3報) は有合化 28 643 (1970)

* 静岡大学工業短期学部工業化学科 ()

* Department of Industrial Chemistry, Junior College of Technology, Shizuoka University ()

** 静岡大学工学部合成化学科 ()

** Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Shizuoka University ()

表 1 モル比の変化

ゲラニオール： フェノール	生 成 比 (G.L.C. %)			
	(1)	(2)	(3)	(4)
1:1	5.3	9.4	39.1	4.7
1:3	5.9	16.3	26.9	5.9
1:5	8.0	35.0	16.0	8.0

モル比 1:1 の場合は (3) が主生成物であるが、(3) の環化による (2) の生成はフェノールの量と共に増加した。しかし、(4) の生成はフェノールの量には関係しないことがわかった。なお、(1), (2) の生成は時期と共に増加し、(3) が減少していることが、T.L.C. 上の面積比^{*1}より認められた。これより (1), (2) は (3) の環化により生成していることがわかる。以上の結果より、この反応経路を図に示した。

*1 モル比 1:5 の場合の 3 時間後と 5 時間後の TLC の面積比 (ただし (1), (2), (3) を 100% とする。)

3 時間	12.5%	25.0%	62.5%
5 時間	14.3%	57.1%	28.6%

I. 実 験

一例としてゲラニオール：フェノール=1:5 の場合を示すと、フェノール 23.5 g (0.25 モル) に触媒として 85% リン酸 5 ml を加え、50°C の湯浴中で、はげしくかきまぜ、この混合物にゲラニオール^{*2} 7.7 g (0.05 モル) を滴下し、同温度で5時間反応を行なった。反応後、反応混合物を水洗し、15% 水酸化ナトリウム水溶液中で触媒と未反応のフェノールとを除去し^{*3}、エーテル抽出を行なった。エーテル層は水洗、乾燥後、エーテルを留去し生成物 12.3 g (ほぼ定量的) を得た。

この生成物の GLC^{*4} において、保持時間 5 分、8 分、29 分、60 分に主成分ピークが認められた。全ピークに対する個々のピークの面積比はそれぞれ 8%, 35%, 16%, 8% であった。これら 4 成分を GLC で分取し、IR, NMR などにより各成分の構造を検討した。

1. 2-メチル-2-プレニルクロマン (1) GLC 保持時間 5 分, n_D^{20} : 1.5232

IR(KBr 液膜法): 1640 cm^{-1} , 830 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{C}<\text{H}$) 1240 cm^{-1} (Ar-O-C), 1040 cm^{-1} (-C-O-C-), 750 cm^{-1} ベンゼン核 1,2-置換

NMR^{*5} (溶媒 CCl_4): 3.2 τ (m, 4H, ベンゼン環), 4.8 τ (t, 1H, $>\text{C}=\text{C}<\text{H}$), 7.3 τ (t, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2$), 8.0 ~ 8.4 τ (m, 12H, C-Me₂, -CH₂-), 8.8 τ (s, 3H, C-Me)

分析値 C: 83.38; H: 9.80; $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}$ としての計算値, C 83.43, H 9.63

2. 1,2,3,4,11,12-ヘキサヒドロ 4,4,11-トリメチルキサンテン (2) GLC 保持時間 8 分, 無色板状結晶

^{*2} GLC により純度 98% であることを確認し、使用した。

^{*3} GLC により生成物がアルカリ層に移動していないことを確認した。

^{*4} GLC 条件, PEG 20 M/celite 545 (20%), 204°C, H_2 (1.15 kg/cm²)

^{*5} NMR は日立 R-20 スペクトロメーター (60MHz) を用いて四塩化炭素溶液中で測定

s: 一重線, d: 二重線, t: 三重線, q: 四重線, m: 多重線

mp 58~59°C

IR(KBr 錠剤法): 1380 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} (CH_3)₂C<, 1250 cm^{-1} (Ar-O-C) 1040 cm^{-1} (C-O-C-), 750 cm^{-1} (ベンゼン核 1,2-置換)

NMR (溶媒 CCl_4): 3.0~3.5 τ (m, 4H, ベンゼン環), 7.4 τ (d, 2H, $J=8.7$ c.p.s., , 8.0~8.6 τ (m, 6H), 8.8 τ (s, 3H, $>\text{C}-\text{Me}$), 9.1 τ (d, 6H, $J=6.5$ c.p.s., $>\text{C}-\text{Me}_2$)

質量スペクトル: 親ピークは m/e 230 で、ベースイオンピーク (m/e 123) の 70% の強度をもち、 m/e 230 (P) と P+1, P+2 の強度化は 100:18:2 で $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}$ を支持する。 m/e 215 (27%), m/e 159 (29.5%), m/e 145 (40.5%), m/e 123 (100%), m/e 107 (96.7%), m/e 55 (25.5%)

3. o-ゲラニルフェノール (3) GLC 保持時間 29 分, n_D^{20} : 1.5341 (文献値⁴) n_D^{20} 1.5341)

IR(KBr 液膜法): 3400 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} (-OH), 1374 cm^{-1} , 1359 cm^{-1} (-CH₃), 1640 cm^{-1} , 840 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{C}<\text{H}$) 750 cm^{-1} (ベンゼン核 1,2-置換)

NMR⁵⁾ (溶媒 CCl_4): 2.9~3.4 τ (m, 4H, ベンゼン環), 4.7 τ (t, 2H, $>\text{C}=\text{C}<\text{H}$), 5.0 τ (s, 1H, -OH),

6.8 τ (d, 2H, $J=7.0$ c.p.s., , 7.59 τ (m, 4H, -CH₂-CH₂-), 8.4 τ (t, 9H, -C-Me)

4. p-ゲラニルフェノール (4) GLC 保持時間 60 分, n_D^{20} : 1.5367

IR (KBr 液膜法): 3300 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} (-OH), 1374 cm^{-1} , 1359 cm^{-1} (-CH₃), 1640 cm^{-1} , 840 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{C}<\text{H}$), 820 cm^{-1} (ベンゼン核 1,4-置換)

NMR⁵⁾ (溶媒 CCl_4): 3.25 τ (q, 4H, ベンゼン環), 4.25 τ (s, 1H, -OH), 4.8 τ (t, 2H, $>\text{C}=\text{C}<\text{H}$), 6.8 τ (d, 2H, $J=8.0$ c.p.s., $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$), 8.0 τ (m, 4H, -CH₂-CH₂-), 8.4 τ (t, 9H, -CMe)

[1969 年 4 月, 日本化学会第 22 年會にて講演]

文 献

- 1) 田中, 片桐, 山田, 有合化 **27** 841 (1969)
- 2) 田中, 片桐, 廖, 山田, 有合化 **28** 60 (1970)
- 3) 田中, 片桐, 高部, 山田, 竹下, 有合化 **28** 643 (1970)
- 4) S. Kawai, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. **6** 56 (1926)
- 5) G. Doyle Daves Jr., Harold W. Moore, Donald E. Schwab, Richard K. Olsen, Joseph J. Wilczynski, Earl Folkers, *J. Org. Chem.* **32** (5), 1414 (1967)