(昭和47年1月17日受理)

アルキルテルペニルマレエートと各種ジエンとの Diels-Alder 付加体[†]

松原義治*・山本繁美*
鳥居康博*・峰松和作**

On the Diels-Alder Adducts of Alkyl Terpenyl Maleates with Various Dienes
Studies on Surfactants Containing Terpenyl Group II.

by Yoshiharu MATSUBARA*, Shigemi YAMAMOTO*,
Yasuhiro TORII*, and Wasaku MINEMATSU**

The adducts were obtained from various dienes and alkyl isobornyl maleates (2) in high yields.

These adducts containing terpenyl groups were thought to be valuable as intermediates for anionic or nonionic surfactants.

Diels-Alder reactions of various dienes [1,3-butadiene (1), isoprene (4), cyclopentadiene (6), 1,3-*p*-menthadiene (8), alloocimene (10)] with these maleates (2) were carried out in an autoclave or by refluxing.

Addition reactions of (2) with (1), (4), (6), (8), (10) yielded a cyclohexa-4-ene-1,2-dicarboxylic acid alkyl-isobornyl-ester (3), 4-methyl-cyclohexa-4-ene-1,2-dicarboxylic acid-alkyl-isobornyl-ester (5), bicyclo[2.2.1]-hept-5-ene-2,3-dicarboxylic acid-alkyl-isobornyl-ester (7) and 1-isopropyl-4-methylbicyclo[2.2.2]-oct-5-ene-2,3-dicarboxylic acid-alkyl-isobornyl-ester(11), respectively.

(alkyl; ethyl, *n*-butyl, 2-ethyl-hexyl)

概 要

† この報文を“テルペニル基を有する界面活性剤合成に関する研究(第2報)”とする。

* 近畿大学理工学部応用化学科 ()

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Kinki University ()

** 島本水素油脂㈱ ()
Shimamoto Oil Co. Ltd. ()

前報¹⁾で得たアルキルイソボルニルマレエートをジエンノフィルとし、量産されている各種のジエンとジエン合成を行ない、テルペニル基を有するアニオンないしノニオン系界面活性剤合成中間体として有用と考えられる付加体を好収率で得た。

1,3-ブタジエン(1)、イソプレン(4)、シクロペンタジエン(6)、1,3-*p*-メンタジエン(8)、アロオシメン(10)などのジエン1.5 molとアルキルイソボルニルマレエート(2)1 molを用いて加圧ないし常圧下に加熱してDiels-Alder反応を行なった。

(1)と(2)から付加体、シクロヘキサ-4-エン-1,2-

ジカルボン酸アルキルイソボルニルエステル (3) を、(4) と (2) から4-メチルシクロヘキサ-4-エン-1,2-ジカルボン酸アルキルイソボルニルエステル (5) を、(6) と (2) からビスシクロ[2.2.1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸アルキルイソボルニルエステル (7) を、(8) と (2) から1-イソプロピル-4-メチルビスシクロ[2.2.2]-オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸アルキルイソボルニルエステル (9) を、(10) と (2) から1-イソブチル-4,5-ジメチルシクロヘキサ-5-エン-2,3-ジカルボン酸アルキルイソボルニルエステル (11) を得た。

I. 緒言

従来マレイン酸のジアルキルまたはジアリルエステルや、脂肪族アルコールまたは、アリルアルコールのマレイン酸半エステルあるいは遊離マレイン酸自身とシクロペンタジエンの Diels-Alder 反応によって得られるシス-エンドメチレン-3,6-*d*-テトラヒドロフタル酸 (ビスシクロ[2,2,1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸) のジアルキル、ジアリルエステルや、アリル半エステルあるいはそれらの二塩基酸などが合成され、さらにこれらの環状付加物からスルホエステルあるいはスルホアミドが MacClellan ら²⁾ によって得られている。

著者らは前報でアルキルテルペニルマレエートの経済的な合成法を確立し、テルペニル基の組成、耐アルカリ性などを明らかにした。アルキルテルペニルマレエートをジェノフィルとして、安価に量産されている 1,3-ブタジエン (1)、イソプレン (4)、シクロペンタジエン (6)、1,3-*p*-メンタジエン (8)、アロオシメン (10)、などのジエンを用い、加圧ないし常圧下に加熱して対応する付加体 (3)~(11) を収率よく得、それらの性状を明らかにしたので報告する。

II. 実験結果および考察

図1にあげたようにジエン類 (1), (4), (6), (8), (10) 1.5 mol にジェノフィル (2) 1 mol を加え、(1), (4) の場合には、少量の重合防止剤 (ジ-*tert*-ブチルクレゾール) を添加し、ステンレス製オートクレーブ中 120°C で 2 時間、(6), (8), (10) の場合には油浴上で、ジエンの還流温度で 30 分ないし 1 時間加熱すると反応が終了する。その後ジエンが (1) と (4) の場合には、過剰のジエンを常圧下に室温で窒素ガスを吹き込んで除去すると 95% 以上の収率で、ほとんど無色のやや粘りような付加体 (3), (5) が得られた。

ジエンが (6) の場合には過剰ジエンを減圧下に、ジエンが (8), (10) の場合には過剰のジエンを水蒸気蒸留で

図1 各種ジエンと ATM との Diels-Alder 付加体

留去し、ついで減圧下未反応アルキルイソボルニルマレエート (2) を留去すると淡黄色のやや粘りような付加体 (7), (9), (11) が 75~85% の収率で得られた。

かくして得られた付加体 (3)~(11) のエチルイソボルニル、*n*-ブチルイソボルニル、2-エチルヘキシルイソボルニルエステルの定数は表1の通りで、分子屈折率 (MR) はそれぞれ計算値に一致していた。またエステル価 (EV), 分析値も表2にあげたようにそれぞれ計算値に一致していた。

以上の実験結果から、アルキルイソボルニルマレエート (2) をジェノフィルとして、(1), (4), (6), (8), (10) などのジエンとジエン合成によって好収率で得られた付加体は、(3), (5), (7), (9), (11) と推定されるが、それらの構造を確認するためつぎの実験を行なった。

著者らがジェノフィルとして使用したアルキルテルペニルマレエートは前報で報告したように、主としてイソボルニル基 (I) で、そのほか少量のカンフェニル基 (II), *l*-β-フェニル基 (III), *n*-ボルニル基 (IV), エピイソボルニル基 (V), よりなり、その組成を再録すると表3の通りである。また付加体 (3)~(11) (ジカルボン酸-2-エチルヘキシルテルペニルエステルを使用した) を N/2 水酸化カリウム・エタノール溶液でケン化し、中性

表 1 ATM と各種ジェンとの Diels-Alder 付加体の定数 (その 1)

付加体 ジェノフィル	(3)	(5)	(7)	(9)	(11)
(2) R=C ₂ H ₅	$n_D^{25} = 1.4874$ $d_4^{25} = 1.0573$ 実験値 91.04 計算値 90.80 C ₂₆ H ₃₀ O ₄ F ₁	$n_D^{25} = 1.4829$ $d_4^{25} = 1.0449$ 95.42 95.60 C ₂₁ H ₃₂ O ₄ F ₁	$n_D^{25} = 1.4973$ $d_4^{25} = 1.0908$ 93.22 92.99 C ₂₁ H ₃₀ O ₄ F ₁	$n_D^{25} = 1.4865$ $d_4^{25} = 1.0175$ 111.97 111.47 C ₂₆ H ₄₀ O ₄ F ₁	$n_D^{25} = 1.4970$ $d_4^{25} = 1.0287$ 118.50 118.51 C ₂₆ H ₄₀ O ₄ F ₂
(2) R=C ₄ H ₉	$n_D^{25} = 1.4880$ $d_4^{25} = 1.0355$ 実験値 101.80 計算値 100.86 C ₂₂ H ₃₄ O ₄ F ₁	$n_D^{25} = 1.4804$ $d_4^{25} = 1.0406$ 104.66 103.65 C ₂₃ H ₃₀ O ₄ F ₁	$n_D^{25} = 1.4805$ $d_4^{25} = 1.0406$ 102.45 103.15 C ₂₃ H ₃₄ O ₄ F ₁	$n_D^{25} = 1.4821$ $d_4^{25} = 1.0084$ 125.73 125.55 C ₂₈ H ₄₄ O ₄ F ₁	$n_D^{25} = 1.4847$ $d_4^{25} = 1.0023$ 127.07 127.28 C ₂₈ H ₄₄ O ₄ F ₂
(2) R=C ₈ H ₁₇	$n_D^{25} = 1.4844$ $d_4^{25} = 1.0017$ 実験値 119.64 計算値 118.51 C ₂₆ H ₄₂ O ₄ F ₁	$n_D^{25} = 1.4769$ $d_4^{25} = 0.9927$ 123.13 123.08 C ₂₇ H ₄₄ O ₄ F ₁	$n_D^{25} = 1.4823$ $d_4^{25} = 1.0124$ 120.93 121.57 C ₂₇ H ₄₂ O ₄ F ₁	$n_D^{25} = 1.4786$ $d_4^{25} = 0.9792$ 144.91 144.02 C ₃₂ H ₅₂ O ₄ F ₁	$n_D^{25} = 1.4796$ $d_4^{25} = 0.9704$ 146.48 145.75 C ₃₂ H ₅₂ O ₄ F ₂

表 2 ATM と各種ジェンとの Diels-Alder 付加体の定数 (その 2)

付加体 ジェノフィル	(3)	(5)	(7)	(9)	(11)
(2) R=C ₂ H ₅	EV 実験値 340 計算値 336 C% H% 分析値 実験値 72.01 8.87 計算値 71.82 9.04	325 322 72.51 9.02 72.38 9.25	301 308 73.08 8.50 72.80 8.72	265 269 74.77 9.91 74.96 9.68	267 269 74.80 10.01 74.96 9.68
(2) R=C ₄ H ₉	EV 実験値 311 計算値 310 C% H% 分析値 実験値 72.99 9.52 計算値 72.89 9.45	300 298 73.71 9.54 73.36 9.64	295 300 73.85 9.00 73.76 9.15	259 252 75.85 9.73 75.63 9.97	254 252 75.86 9.57 75.63 9.97
(2) R=C ₈ H ₁₉	EV 実験値 271 計算値 268 C% H% 分析値 実験値 74.77 10.03 計算値 74.59 10.11	261 259 75.17 10.05 74.95 10.25	268 261 75.20 9.68 75.31 9.83	225 224 76.84 10.11 76.75 10.46	226 224 76.91 10.37 76.75 10.46

表 3 ATM のテルペニル基の組成比

テルペニル基	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
アルキル基					
エチル	94.0	2.0	3.9	0.1	—
n-ブチル	76.8	10.6	9.1	2.0	1.4
2-エチルヘキシル	96.4	0.2	2.3	0.3	0.4

化合物を完全に除去したのち、塩酸性にしてエーテルで抽出、エーテルを留去すると (3) から、mp 165~166°C の結晶が得られた。C₉H₁₀O₄ の組成を有し、酸価 (AV) も計算値に一致した。Diels ら³⁾ の得たシクロヘ

キサ-4-エン-1,2-ジカルボン酸 (12) (図 2) の mp 166°C に一致した。(5) から得られる二塩基酸を 1 時間溶解後、リグロインから再結晶すると mp 64~64.5°C の結晶が得られた。C₉H₁₀O₄ の組成を有し、Diels ら³⁾ の得た 4-メチルシクロヘキサ-4-エン-1,2-ジカルボン酸無水物の mp 63~64°C に一致することから、もとの二塩基酸は、4-メチルシクロヘキサ-4-エン-1,2-ジカルボン酸 (13) と決定した。(7) からは mp 177~178°C の結晶が得られた。C₉H₁₀O₄ の組成を有し、市販のビスシクロ [2.2.1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物か

図2 ATMと各種ジェンとのDiels-Alder付加体をケン化して得られたジカルボン酸

ら調製した mp 177~178°C のジカルボン酸と混融，融点降下を認めず曾つて Diels ら⁹⁾ の得た *cis*-ビシクロ [2.2.1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸 mp 177~179°C と一致することからその構造を (14) と決定した。

(9) からは mp 127~128°C の結晶が得られた。別途 1,3-*p*-メンタジェンと無水マレイン酸の Diels-Alder 反応で得た mp 64~65°C の 1-イソプロピル-4-メチルビシクロ [2.2.2]-オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物から得た *cis*-ジカルボン酸 (15) mp 127~128°C と混融，融点降下を認めなかった。

Diels ら⁹⁾ の報告によれば (15) は mp 158°C, (15a) は mp 218°C と記載されているが Ipatieff ら⁹⁾ によれば，(15) は著者らと同よう mp 127~128°C を与えている。これらの事実から (9) から得られた二塩基酸の構造を (15) と決定した。

(11) からは特定の mp を示すものは得られずきわめて粘ちょうな液状物であるが $C_{13}H_{20}O_4$ の組成を有し，AV も計算値に一致し，その GLC (図3) には2本の

図3 (11) をケン化して得られた二塩基酸のガスクロマトグラム

図4 アロオシメン異性体ならびにそれらと無水マレイン酸とのDiels-Alder付加体

ピークが見られた。特定の mp を示す結晶の得られない理由としてアロオシメンには図4にあげたように(17)の構造をもった 4;5-*trans*-6;7-*trans* 異性体と (18) の 4;5-*trans*-6;7-*cis* 異性体が存在し，Diels-Alder 反応で無水マレイン酸との付加体 (20), (21) を得る際，マレイン酸が存在すると (19) の構造をもった異性体から生成したと思われる付加体 (22) も検出され¹⁾，付加体の mp も研究者によってまちまちである。たとえば Hopfied ら⁸⁾ と Wolinsky ら⁹⁾ は，両異性体からともに mp 84°C の付加体を得，Bessiere¹⁰⁾ と Arbuzov ら¹¹⁾ は (17) と (18) の混合物から唯一の付加体 mp 84°C を与えると述べ，Alder ら¹²⁾ は (17) からは mp 84°C, (18) からは mp 38°C の付加体を与えると報告している。しかしながら Milks らは (17) から得られる付加体 (20) は mp 80°C を示し 8% の (22) の混在を認め，(18) からの付加体 (21) は mp 36~42°C を与えるが 34% の (20) と 6% の (22) の混在を認め，アロオシメンと無水マレイン酸付加体の特定の mp に関する研究は未解決である。かかる事実から著者らが得たジカルボン酸は (20)~(21) に対応する二塩基酸の混合物と考えられ 1-イソブテニル-4,5-ジメチルシクロヘキサ-5-エン-2,3-ジカルボン酸 (16) と推定される。

III. 実験

1. シクロヘキサ-4-エン-1,2-ジカルボン酸 (12)

mp 165~166°C (リグロインから再結晶)，AV, 662, 分析値，C 56.61%，H 6.09%， $C_6H_6O_4$ としての計算値，AV, 660, C 56.47%，H 5.92%

2. 4-メチルシクロヘキサ-4-エン-1,2-ジカルボン酸 (13)

mp 64~64.5°C (リグロインから再結晶)，

分析値, C 65.29%, H 5.93%, $C_9H_{10}O_3$ としての計算値, C 65.06%, H 6.06%

3. *cis*-ビシクロ [2.2.1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸 (14) mp 177~178°C (リグロインから再結晶), 分析値, C 59.41%, H 5.78%, $C_9H_{10}O_4$ としての計算値, C 59.34%, H 5.53%

4. *cis*-1-イソプロピル-4-メチルビシクロ [2.2.2]-オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸 (15) mp 127~128°C (アセトニトリルから再結晶), AV, 445, $C_{14}H_{20}O_4$ としての計算値 444, 1,3-*p*-メンタジエンと無水マレイン酸から (15) の調製: 1,3-*p*-メンタジエン (bp 170~175°C, $d_4^{25} = 0.8500$, $n_D^{35} = 1.4793$, GLC で定量すると, 1,3-*p*-メンタジエン 40%, 他の *p*-メンタジエン類 54%, *p*-シメン 6%, を含有する) 1 mol (340 g) に無水マレイン酸 1 mol (98 g) を加え, 湯浴上 150°C に 30 分保持する。その後減圧下に未反応 *p*-メンタジエン類と *p*-シメンを留去すると残留部は固結する。ヘキサンから 5 回再結晶を反復すると, 195 g の 1-イソプロピル-4-メチルビシクロ [2.2.2]-オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物, mp 64~65°C の結晶が得られる。ついで飽和水酸化ナトリウム水溶液 100 ml を加えかきまぜながら 100°C に 30 分保ったのち放冷, 5% 硫酸で徐々に中和する。その後ヘキサンで抽出, ヘキサン溶液を充分水洗した後, 無水硫酸ナトリウムで乾燥後, ヘキサンを留去すると結晶が析出する。アセトニトリルから 2 回結晶して mp 127~128°C の結晶 179 g が得られた。

5. 1-イソブテニル-4,5-ジメチル-シクロヘキサ-5-エン-2,3-ジカルボン酸 (16) AV, 448, 分析値 C 66.75%, H 8.16%, $C_{14}H_{20}O_4$ としての計算値, AV, 444, C 66.65%, H 7.99% (1971 年 10 月, 日本化学会第 10 回油化学研究発表会講演)

文 献

- 1) (第 1 報) アルキルテルペンルマレエートの合成, 松原義治, 山本繁美, 川崎正義, 峰松和作, 有機化 30 727 (1972)
- 2) P.P. Macclellan, O. Greenwich, J.C. Bacon, USP 2,345,539 (1944)
- 3) O. Diels, K. Alder, Ann. 460 114 (1928)
- 4) O. Diels, K. Alder, Ann. 460 103, 112 (1928)
- 5) O. Diels, W. Koch, H. Frost, Ber. 71 1163 (1938)
- 6) V.N. Ipatieff, H. Pines, J. Am. Chem. Soc. 66 1120 (1944)
- 7) J.E. Milks, J.E. Lancaster, J. Org. Chem. 30 888 (1965)
- 8) J.J. Hopfied, S.A. Hall, L.A. Goldblatt, J. Am. Chem. Soc. 66 115 (1944)
- 9) J. Wolinsky, B. Chollar, M.O. Baird, J. Am. Chem. Soc. 84 2775 (1962)
- 10) Chrétien-Bessiere, Ann. Chim. (Paris) 13 301 (1957)
- 11) B.A. Arbuzov, A.R. Vil'chinskaya, J. Gen. Chem. USSR 25 168 (1955)
- 12) K. Alder, A. Dricke, H. Erpenbach, U. Wicker, Ann. 609 1 (1957)

(812 ページからの続き)

このコンフェランスがくつろいだ雰囲気の中で高い密度の討論により進行することを期待しておりましたが, 結果は期待以上に充実した有意義なものでした。協会でもこのようなコンフェランスはまったくはじめての試みであったと思いますが, 不慣れた企画者にもかかわらずこのような成功をおさめたのは, 参加者の皆様の熱意と企画者への快いお力添えとともに, 宿舎の利用, プレプリントへの広告の提供を通してご協力下さった方々, その他個人的にご援助下さった方々ならびに事務局の努力に負うところがきわめて大きく厚くお礼申し上げます。

また協会の事業委員の一人, 日石中研の正木澄氏にはとくに一方ならぬお世話になりましたことを感謝いたします。

当部会では今後でもできるだけ有意義なコンフェランスを時々開きたいと考えております。またその通知についても今回は時間がなかったので不十分な点がありましたので, さらに目的に沿うようにする予定です。部会についてのご意見, ご希望その他問合せは協会事務局気付部会世話人あて, あるいは直接世話人宛てご連絡下さい。

(徳丸 克己)