

イソプレンからラバンジュロール型テルペン化合物 およびその類似体の合成

Syntheses of Terpene Compounds of Lavandulol Type and
Their Analogues from Isoprene

木 瀬 秀 夫*・佐 藤 竜**・妹 尾 学*

Hideo KISE, Toru SATO and Manabu SENO

1. はじめに

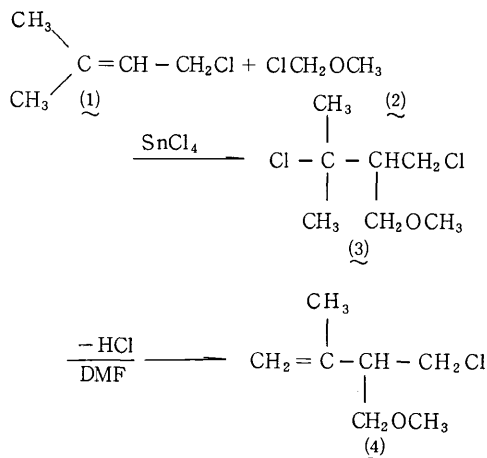
合成ゴムの原料としてイソプレンが石油化学工業により大量に供給されるようになったが、イソプレンをファインケミカルの原料として付加価値の高い製品に導く研究も活発に行われ、工業化される例も増えてきた。特にテルペン化合物はその骨格がイソプレン単位から成るため、イソプレンを出発原料とする合成法の研究の歴史も古い。現在まで主にモノテルペン化合物への誘導が研究されており、その方法は二つに大きく分類することができよう。第一はカチオンまたはアニオンテロメリゼーションを用いる方法であり、第二は金属錯体触媒によるオリゴメリゼーションによる方法である。前者は重合度の制御に難点があり、後者はイソプレンの選択的頭尾結合に有効な触媒の開発が重要な課題とされている。

著者らは、イソプレンの塩化水素付加体である塩化プレニルに対するクロロメチルメチルエーテルのカチオン付加反応により容易に1対1付加体が得られ、これをN、N-ジメチルホルムアミド中で脱塩化水素すると選択的にラバンジュロールのメチルエーテルの一部に相当する骨格が得られることを見出したので、これを中間体としていくつかのテルペンおよびその類似化合物の合成を試みた。その結果を報告する。

2. 実験方法および結果

2.1 塩化プレニル (1-クロロ-3-メチルブテン-2) に対するクロロメチルメチルエーテルの付加反応—クロロメチルメチルエーテル(2) 32.0g (0.40 mol), CH₂Cl₂ 100 ml, および塩化スズ(IV) 2.0 ml (0.017 mol) の混合溶液に 0~5℃ で塩化プレニル(1) 31.2g (0.30 mol) を滴下する。約 2 hr 反応後(0~5℃) 内容物を氷水中に注ぎ、有機層を分離、乾燥後溶媒を留去してから生成物を分留した。

bp 38~39/2 mmHg. 生成物の IR および NMR から、



1,3-ジクロロ-2-メトキシメチル-3-メチルブタン(3)と同定した。収率81%。

IR (cm⁻¹): ν_{C=O} 1120, ν_{C-Cl} 735

NMR (CCl₄, δ): 1.61 (d, J = 6 Hz, 6H, (CH₃)₂ CCl-), 2.08 (qui, J = 4 Hz, 1H, -CH<), 3.30 (s, 3H, OCH₃), 3.5~4.0 (m, 4H, -CH₂-)。

2.2 (3)の脱塩化水素—(3) 92.0g (0.50 mol) と DMF 144g を 130℃ で 2 hr 加熱する。反応後10% HCl 200 ml を加えて酸性として DMF を除去し、エーテル抽出後生成物を分留して 68~69/27 mmHg の留分を得た。(4)の収率75%。

IR (cm⁻¹): ν_{C=C} 1650, ν_{C=O} 1120,

NMR (CCl₄, δ): 1.78 (s, 3H, C-CH₃), 2.58 (qui, J = 7 Hz, 1H, >CH-), 3.34 (s, 3H, OCH₃), 3.4~3.7 (m, 4H, -CH₂-), 4.8~5.0 (m, 2H, CH₂=)

2.3 (4)とメタリルクロリドのカップリングによるラバンジュリルメチルエーテルの合成—N₂ 気流下 THF 中において(4)の Grignard 試薬 (0.15 mol-) を調製し、これにメタリルクロリド 18.0g (0.20 mol) を滴下し、室温で 1 hr, 還流温度で 2 hr 反応させた。反応後 10% HCl の飽和食塩水 100 ml を加え、有機層をエーテ

* 東京大学生産技術研究所 第4部

** 神奈川工業試験所

研究速報

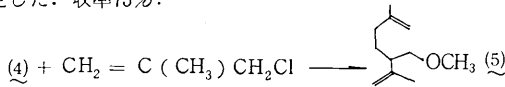
ル抽出, 溶媒留去後生成物を蒸留で単離した. bp 68~69 °C/10 mmHg

IR (cm⁻¹): ν_{C=C} 1640, ν_{COC} 1125, δ_{CH} (CH₂=C <) 890

NMR (CCl₄, δ): 1.67 (s, 3H, CH₃), 1.69 (s, 3H, CH₃), 1.8~2.5 (m, 5H, -CHCH₂CH₂-), 3.23 (s, 3H, OCH₃), 3.30 (d, J = 6Hz, 2H, CH₂O), 4.5~4.8 (m, 4H, CH₂=C <)

MS (m/e): 168 (分子イオン), 137 (C₁₀H₁₇), 123 (C₉H₁₅), 99 (C₆H₁₁O), 55 (C₄H₇), 45 (C₂H₅O)

以上から生成物をラバンジュリルメチルエーテル(5)と同一した. 収率73%.



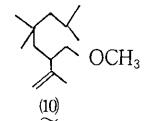
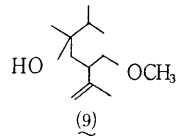
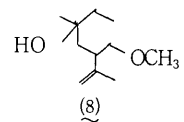
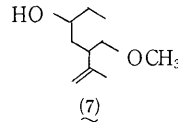
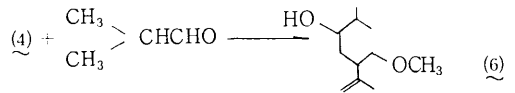
2.4 (4)とイソブチルアルデヒドのカップリングによるヒドロキシ-β-ラバンジュリルメチルエーテル(6)の合成—N₂気流下 THF 中で(4)の Grignard 試薬 0.15 mol にイソブチルアルデヒド 14.4 g (0.20 mol) を室温で滴下後, 還流温度で 3.5 hr 反応させた. 反応後10% HCl の NaCl 飽和溶液を加えてからエーテル抽出し, 溶媒留去後蒸留により生成物を単離した.

bp 62~64°C/5 mmHg, 収率46%.

IR (cm⁻¹): ν_{OH} 3440, ν_{C=C} 1645, ν_{COC} 1120, δ_{CH} (CH₂=) 890

NMR (CCl₄, δ): 0.86 (d, J=6 Hz, 6H, C(CH₃)₂), 1.1~1.7 (m, 3H, C-CH₂-C, CH(CH₃)₂), 1.66 (s, 3H, =CCH₃), 2.3~2.7 (m, 1H, C<-CH-C), 3.2~3.4 (m, 3H,

CH₂O, CH-OH), 3.30 (s, 3H, OCH₃), 4.73 (s, 2H, CH₂=)

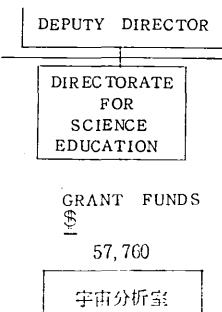
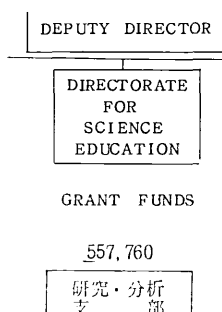


2.5 その他のアルデヒドおよびケトンからテルペン類似化合物の合成—(4)とプロピオンアルデヒド, メチルエチルケトン, メチルイソプロピルケトン, およびメチルイソブチルケトンから, 2.4と同様の Grignard カップリング反応により相当する C₉~C₁₂ のアルコールが得られた. それらの構造式を(7)~(10)に示す. これらはいずれも特有の芳香を有する.

ラバンジュロールは, 6-メチル-5-ヘプテン-2-オンとホルマリンの縮合で生成するケトアルコールを, メチル Grignard 試薬でグリコールに変換したのち, 脱水する方法で合成されている. 上のべた方法は, (4)を key 物質としてアルデヒドまたはケトンの適当な選択により, ラバンジュロールに特有な骨格を有する各種の物質を簡単に合成できるところに特長がある.

(1977年3月23日受理)

正誤表 (7月号)

頁	段	行	種別	正	誤
360	右	↑6	本文	ジョージ四世	ジョージ十世
387			図1 (中央上段) の縦線一部脱落		
391			表4 (↓3行目)		
"			" (↑5行目)		
403			第1図 (左端)		
407	左	↑14	本文	新しい動向が弱点……	新しい動向弱点……