

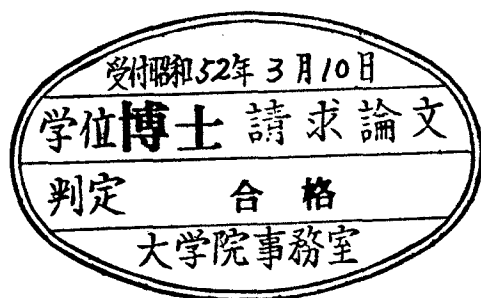
ジャスモン並びにその中間体の合成に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2012-05-24 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 司, 英隆 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10291/12879



ジヤスモン並びにその中間体の
合成に関する研究

昭和51年度



明治大学大学院工学研究科工業化学専攻

司 英 隆

昭和五十一年十月一日
司英隆殿寄贈

目 次

第 1 章	緒 論	1
第 2 章	従来 of ジャスモン類 of 合成法	5
2. 1	ラク トン を 経 る 合 成 法	5
2. 2	原 料 に β - ケ ト エ ス テ ル を 用 い る 方 法	10
2. 3	1, 4 - ジ ケ ト ン を 経 る 合 成 法	13
2. 4	1, 2 - お よ び 1, 3 - ジ ケ ト ン 類 か ら の 合 成 法	25
2. 5	γ - ケ ト ア ル デ ヒ ド か ら の 合 成 法	28
2. 6	そ の 他 の 合 成 法	30
第 3 章	環 状 α , β - 不 飽 和 ケ ト ン の ア ル キ ル 化 反 応 に よ る ジャ ス モ ン 類 の 合 成	35
3. 1	研 究 要 旨	35
3. 2	実 験	35
3. 3	結 果 と 考 察	36
第 4 章	環 状 α , β - 不 飽 和 ケ ト ン の ア ル キ ル 化 反 応 に よ る ジャ ス モ ン 中 間 体 お よ び ジャ ス モ ン 類 似 体 の 合 成	67
4. 1	研 究 要 旨	67
4. 2	実 験	67
4. 3	結 果 と 考 察	67
第 5 章	レ プ リ ン 酸 エ ス テ ル を 用 い る ジャ ス モ ン 類 の 合 成	87
5. 1	研 究 要 旨	87
5. 2	実 験	87
5. 3	結 果 と 考 察	103
第 6 章	メ チ ル メ チ ル チ オ メ チ ル ス ル ホ キ シ ド の ア ル キ ル 化 お よ び ビ ニ ル ス ル フ イ ド の 合 成	107

6.1	研究要旨	107
6.2	実験	108
6.3	結果と考察	128
第7章	アルデヒドと α , β -不飽和ケトンのラジカル 付加反応によるジャスモン類の合成	139
7.1	研究要旨	139
7.2	実験	139
7.3	結果と考察	155
第8章	アルデヒドとアクロレンアセタールとのラジカル 付加反応による γ -ケートアルデヒドの合成	162
8.1	研究要旨	162
8.2	実験	162
8.3	結果と考察	167
第9章	本研究における各法の比較	181
第10章	3-メチル-2-シクロペンテノンのアルキル化 反応を用いるジャスモン合成法の問題点	183
10.1	反応溶媒の回収	183
10.2	副生成物についての検討	183
第11章	結論	187
	謝辞	191
	文献	192

第 1 章 緒 論

ジャスミン花 (*Jasminum Grandiflorum* L) から得られるジャスミン油は高級香料として古くから珍重されている。この精油の成分の検索もまた古くから行なわれており、現在までに 100 種類を上まわる化合物が確認されている¹⁾。これらジャスミン精油に含まれる化合物の中でジャスミンの特徴ある香気に欠かせない一群の化合物があり、これらは構造的に類似点のあるところからまとめてジャスモノイドと呼ばれている。このジャスモノイドの中には、シス-ジャスモン^{2), 3)}をはじめ、ジャスモン酸メチル⁵⁾、ジャスミンクトラク⁶⁾トン、ジャスミンラクトン⁷⁾、4,5-デヒドロジャスモン酸メチル⁸⁾、ジャスモン酸 δ -ラ⁸⁾クトンなどがある。図 1-1 にジャスモノイドを示す。(尚、図 1-1 の化合物を便宜上図 1-2 のように略記し、以下本論文ではこの方法を使用する。)

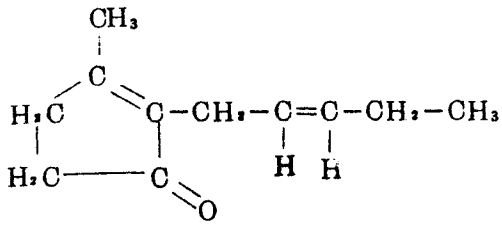
また、ジャスモノイドはジャスミン以外の精油中からも発見されている。例えばシス-ジャスモンは、黄水仙、ハッカ、ベルガモット、オレンジ等の精油⁹⁾よりシス-ジャスモンの親近化合物であるトランス-ジャスモンおよびジヒドロジャスモンはベルガモット¹⁰⁾油の中より見いだされている。

このジャスモノイドの中で香気的にはシス-ジャスモンが最もすぐれており、これに一番近いのはジヒドロジャスモンだと言われている。¹¹⁾

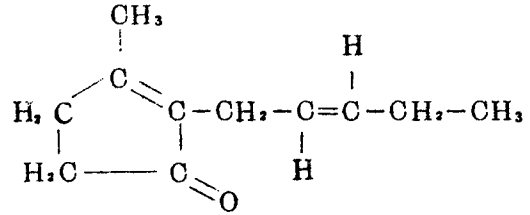
このように、ジャスミン油の香りの特徴づける上で重要なシス-ジャスモンおよびジヒドロジャスモンの合成法については、20 世紀初頭より研究がつづけられており多くの方法が報告されている^{12~71)}。しかし、これらの合成法の多くは原料の入手や反応工程に問題があると言われている。

本研究はジャスモンの新規合成法の開発を目的とし、次の 4 種類の方法について検討した。

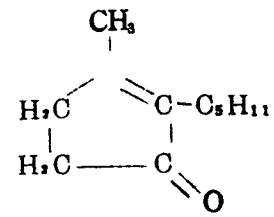
- (1) 3-メチル-2-シクロペンテノンのアルキル化による方法
- (2) 4-エチレンジオキシペンタン酸エチルを用いるグリニャール反応で 1,4-ジケトン¹²⁾を合成し、それよりジャスモンを得る方法
- (3) アルデヒドとメチルビニルケトンとのラジカル付加反応で 1,4-ジケトン¹³⁾を得、それよりジャスモンを合成する方法



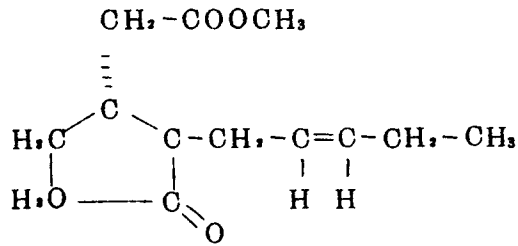
cis-jasmone



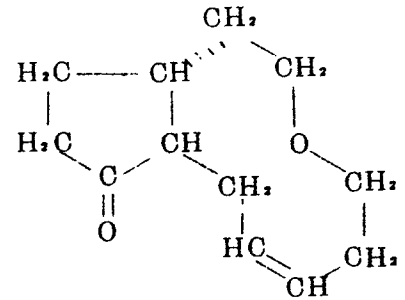
trans-jasmone



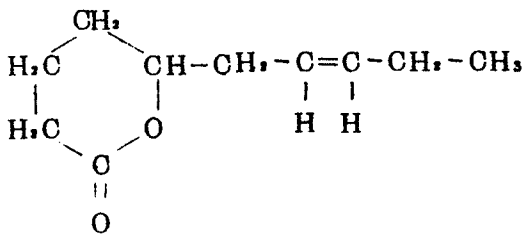
dihydrojasmone



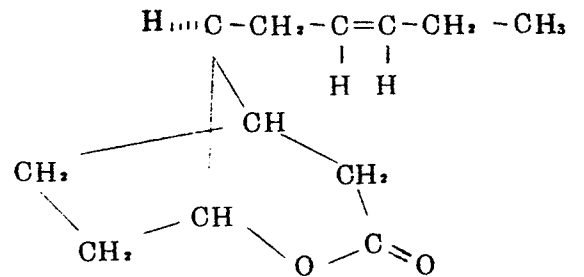
methyljasmonate



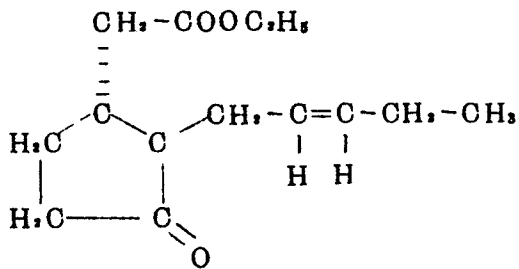
jasmoneketolactone



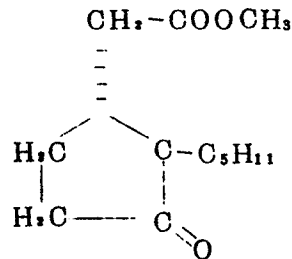
jasmone lactone



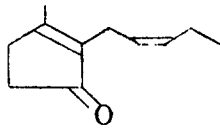
jasmone acid δ -lactone



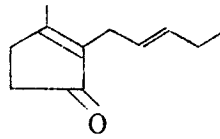
ethyl jasmonate



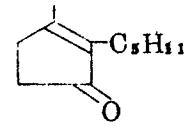
methyl dihydrojasmonate



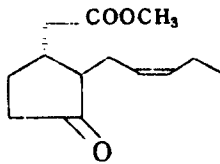
cis-jasmone



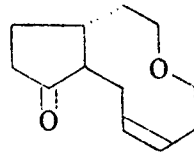
trans-jasmone



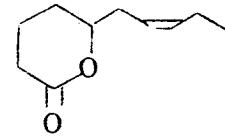
dihydrojasmone



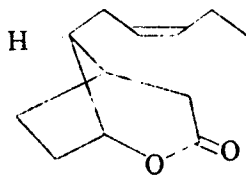
methyl jasmonate



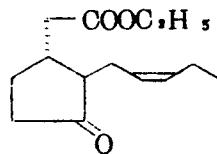
jasmine ketolactone



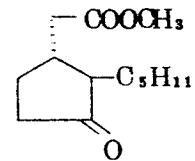
jasmine lactone



jasmine acid
 δ -lactone



ethyl jasmonate



methyl dihydrojas
monate

☒ 1-2 ジャスモノイド

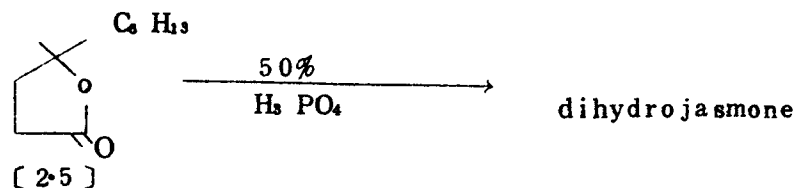
(4) アルデヒドとアクロレンジエチルアセタールとのラジカル付加反応を用いてγ-ケ

トアルデヒドを得、それよりジャスモンを合成する方法

これら方法の検討に全力を注いだのは勿論であるが、その他に、(3)および(4)の原料として
欠くことのできないアルデヒドを得るために、メチルメチルチオメチルスルホキシド（ホ
ルムアルデヒドジメチルメルカプタールS-オキシド；FAMSO）のアルキル化反応お
よびその生成物のアルデヒドジメチルメルカプタールS-オキシドの熱分解反応につい
ても詳細な検討をおこなった。

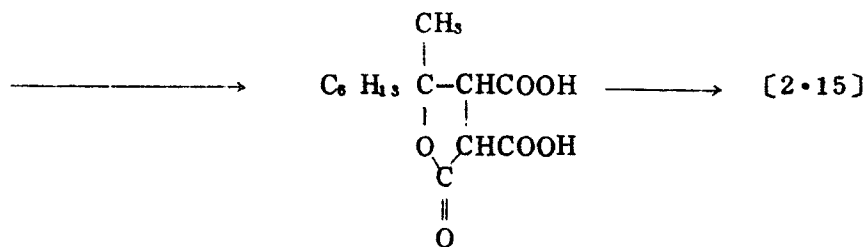
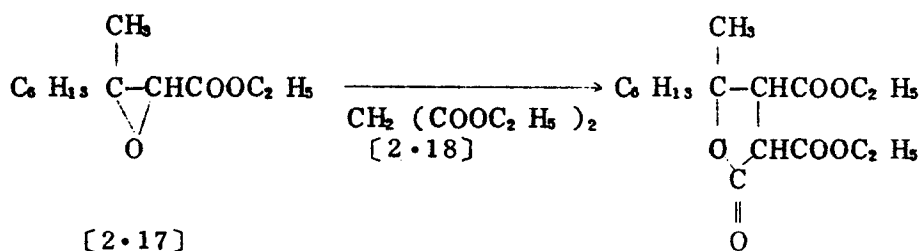
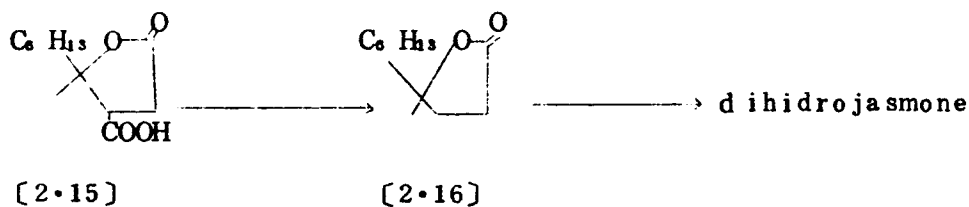
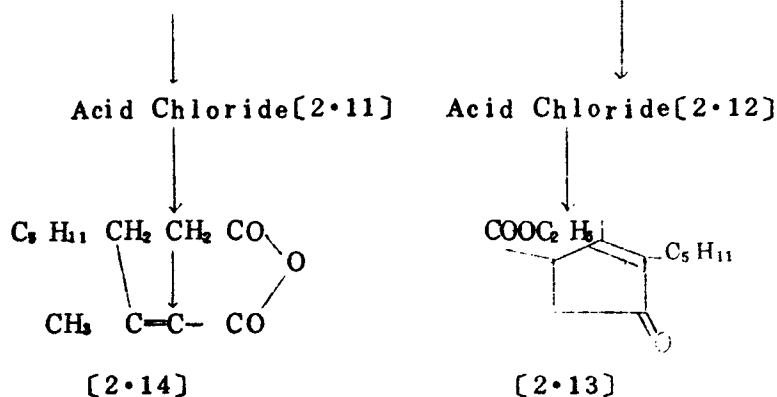
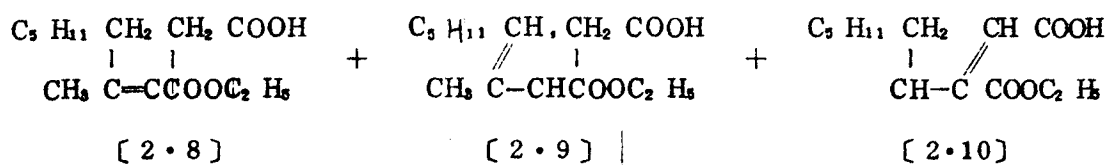
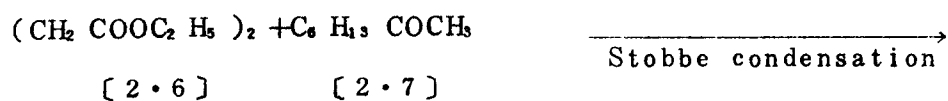
2.1.2 Frankらの方法¹³⁾

4-メチル-4-デカノラクトン〔2.5〕を無水リン酸と加熱して収率50%でジヒドロジャスモンを得ている。Guptaら¹⁴⁾もこれと全く同様の方法で3-メチル-2-ヘキシル-2-シクロペンテノン類を合成している。またRaiら¹⁵⁾はγ-ラクトンよりシクロペンテノン類を得るのに無水リン酸の代わりに縮合リン酸を用いると収率90~95%で目的物が得られることを見出した。



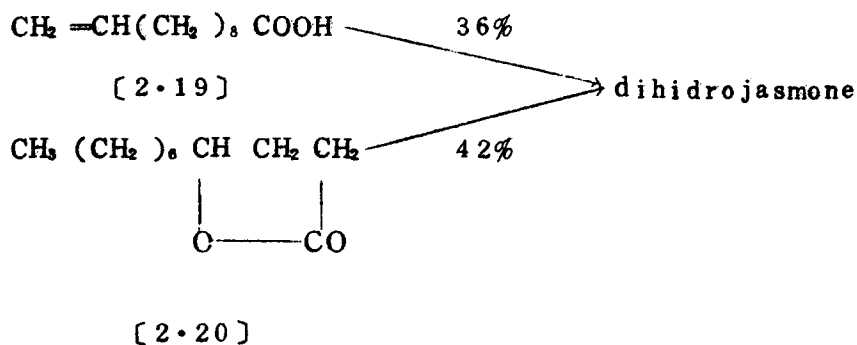
2.1.3 Elliotの方法¹⁶⁾

コハク酸ジエチル〔2.6〕とメチルヘキシルケトン〔2.7〕とを縮合させ〔2.8〕,〔2.9〕,〔2.10〕の混合物を得る。次に〔2.8〕,〔2.9〕を塩化チオニルで酸クロライド〔2.11〕,〔2.12〕とする。〔2.12〕を四塩化スズと処理して〔2.13〕とし,〔2.13〕を酢酸-塩酸で還流してジヒドロジャスモンを得ている。一方〔2.8〕よりアルキルパラコン酸〔2.15〕を経てジヒドロジャスモンを得ている。〔2.8〕および〔2.9〕よりのものを合わせた収率は66%である。またShishidoら¹⁷⁾もγ,γ-ジアルキルグリンド酸エステル〔2.17〕とマロン酸ジエチル〔2.18〕を原料にしてアルキルパラコン酸〔2.15〕を合成し,全収率40%でジヒドロジャスモンを得ている。Aminら¹⁸⁾も同様の方法でジヒドロジャスモンを得ている。



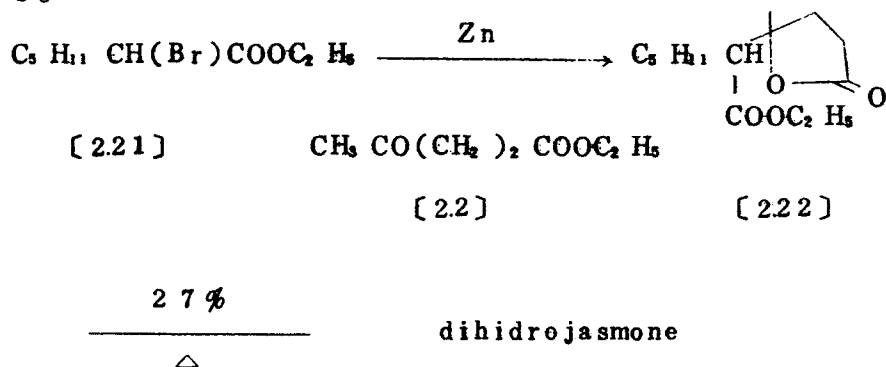
2.1.4 Machinskayaらの方法¹⁹⁾

ウンデシレン酸〔2・19〕またはウンデカノリック γ -ラクトン〔2・20〕を縮合リン酸と処理し、それぞれ収率36%および40%でジヒドロジャスモンを得ている。



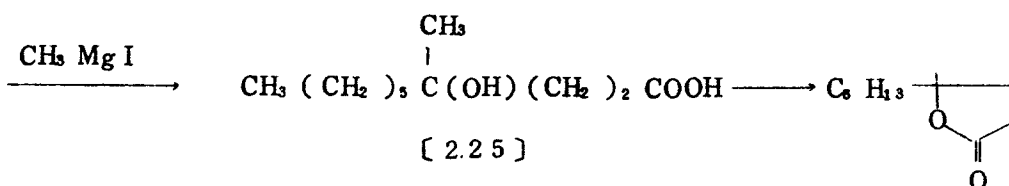
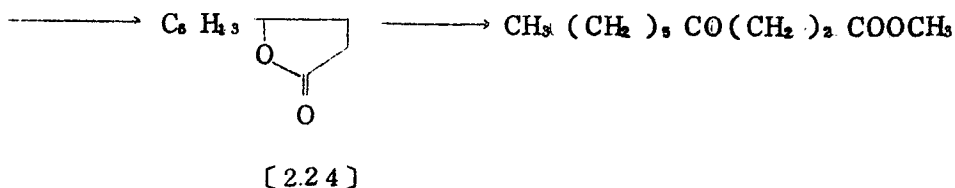
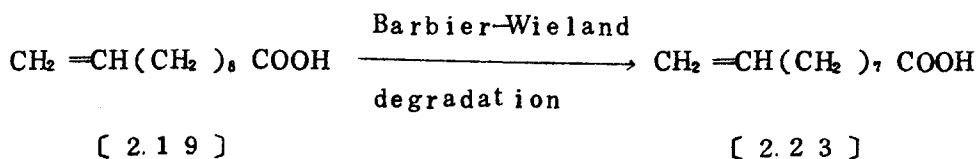
2.1.5 宮川らの方法²⁰⁾

α -ブromoエナント酸〔221〕とレブリン酸エステル〔2.2〕との反応で得られた γ -ラクトン〔2.22〕を熱分解して収率27%でジヒドロジャスモンを得ている。



2.1.6 Shishidoらの方法²¹⁾

ウンデシレン酸〔2.19〕をBarbier-Wieland degradationにより〔2.23〕とし、それより γ -デカノリッド〔2.24〕を経てジヒドロジャスモンを得ている。

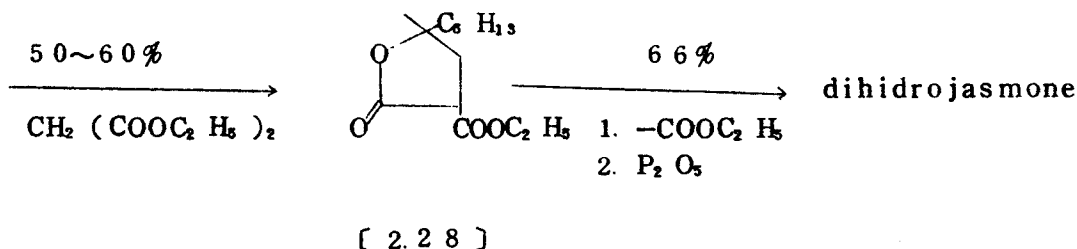
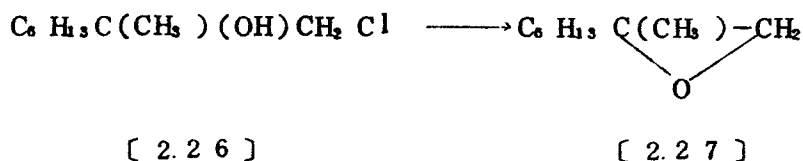


→ dihydrojasmonone

2.1.7 Rothstein らの方法²²⁾

クロロアセトンと塩化ヘキシルとのグリニヤール反応で得たアルコール

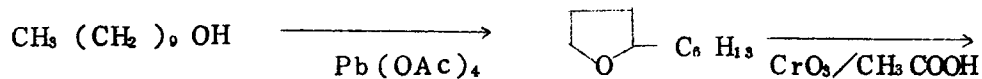
[2.26] をエポキシド [2.27] とし、この [2.27] とマロン酸ジエチルとを反応させラクトン [2.28] を合成する。[2.28] を加水分解したのち無水リン酸と加熱してジヒドロジャスモンを得ている。



2.1.8 Patnekar らの方法²³⁾

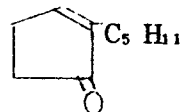
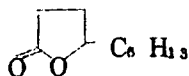
デカノール [2.29] を四酢酸ナマリと処理して [2.30] とし、これを三酸化クロムで酸化してラクトン [2.20] としたのち、2-ベンチル-2-シクロ

ベンテノンを得ている。



[2.29]

[2.30]

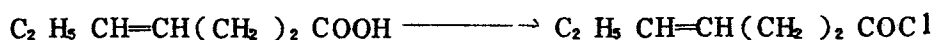


[2.20]

2.2 β-ケトエステルを経る合成法

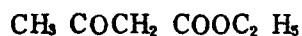
2.2.1 Hunsdieckerらの方法²⁴⁾

シス-3-ヘプテン酸 [2.31] を酸クロライド [2.32] とし、これとアセト酢酸エチル [2.33] との反応で [2.34] を得、ケトエステル [2.35] を経て全収率 20% でジャスモンを合成している。彼らは、この方法で得たジャスモンはトランスであると推定したが、ここで得られるものはシス-ジャスモンと考えられる。



[2.31]

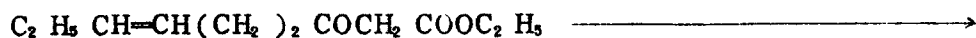
[2.32]



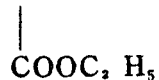
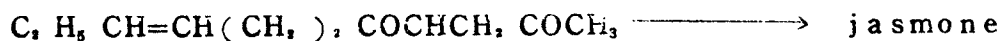
[2.33]



[2.34]



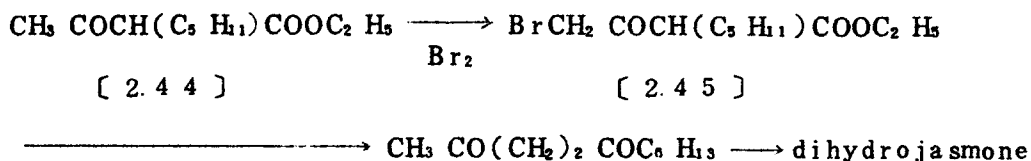
[2.35]



[2.36]

2.2.3 Thiele の方法²⁸⁾

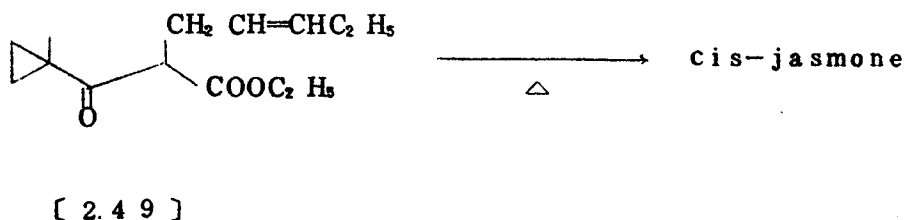
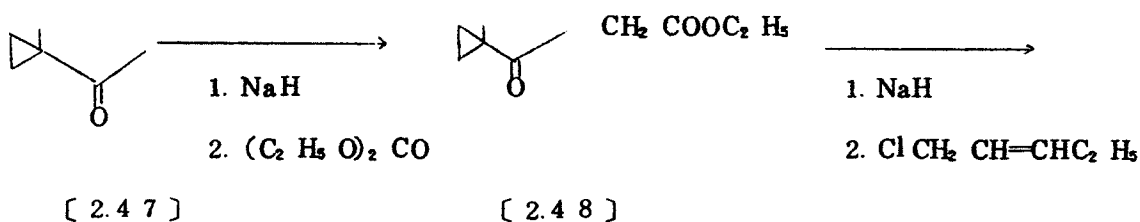
アセト酢酸エチル〔2.3.3〕を臭化アミルでアルキル化し、これを臭素化してγ-ブロモ-n-アミルアセト酢酸エチル〔2.4.5〕としたのち、1,4-ジケトン〔2.4.6〕を経てジヒドロジャスモンを合成している。〔2.4.4〕よりの収率は約45%である。



1. $\text{CH}_3 \text{ COCH}_2 \text{ COOC}_2 \text{ H}_5$ 〔2.4.6〕
2. KOH

2.2.4 Berkowiz の方法²⁹⁾

シクロプロピルケトン〔2.4.7〕を炭酸ジエチルおよび水素化ナトリウムを用いて〔2.4.8〕とし、これを塩化シス-2-ペンテニルでアルキル化して〔2.4.9〕を得る〔2.4.9〕を熱転移させて収率29%（〔2.4.7〕より）でシス-ジャスモンを合成している。

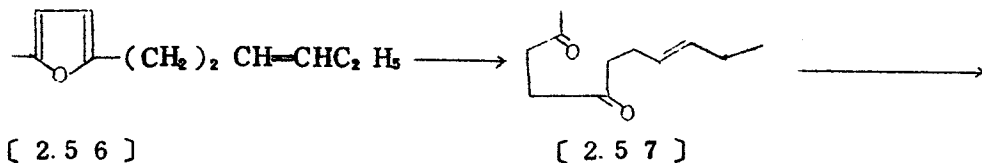
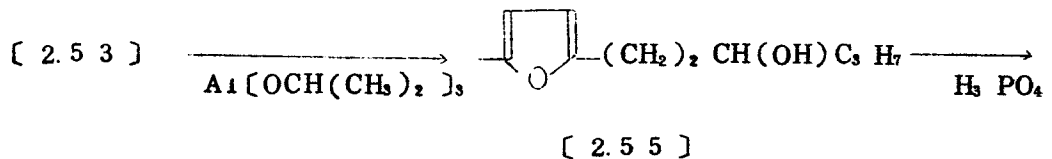
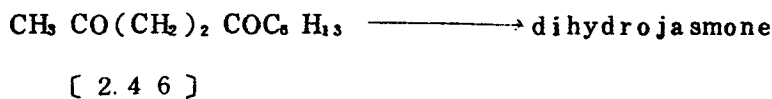
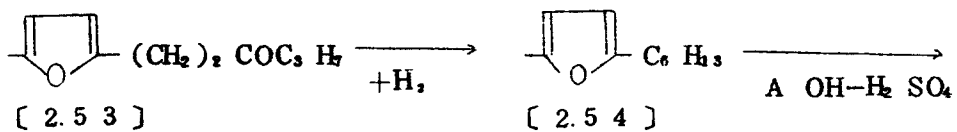
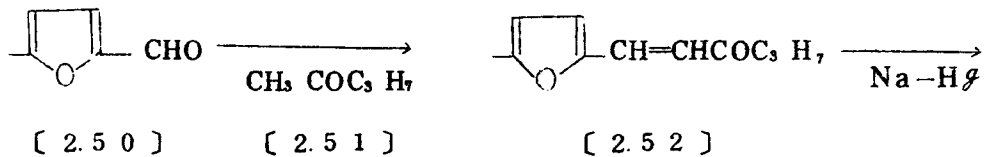


2.3 1,4-ジケトンを経る合成法

2.3.1 フラン化合物を用いる合成法

2.3.1.1 Hunsdieckerの方法³⁰⁾

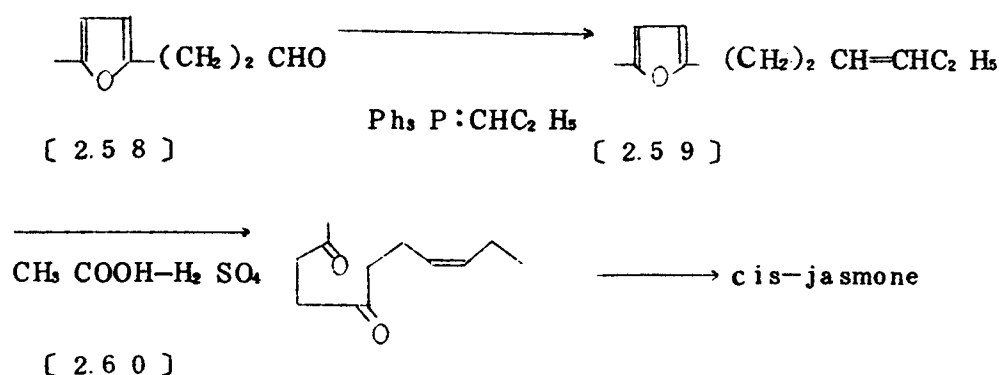
5-メチルフルフラール〔2.50〕とメチルプロピルケトン〔2.51〕とを縮合し5-メチル-2-フルフリリデンメチルプロピルケトン〔2.52〕とする。これをNa-Hgで還元して〔2.53〕とし、〔2.53〕を2-メチル-5-ヘキシルフランとしたのち、ウンデカン-2,5-ジオン〔2.46〕を得、それよりジヒドロジャスモンを合成している。〔2.50〕よりの収率は8%である。また、彼は5-メチル-2-(3-ケトヘキシル)フラン〔2.53〕をアルミニウムイソプロポキッドで還元し〔2.55〕としたのち、リン酸で脱水し、〔2.56〕を経て1,4-ジケトンを得、これより収率1% (〔2.53〕より)でジャスモンを合成している。この方法で得られるものはトランス-ジャスモンと考えられる。



trans-jasmonone

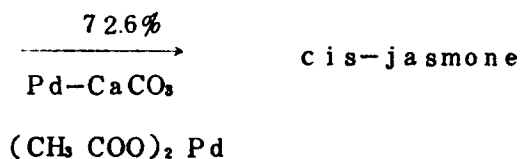
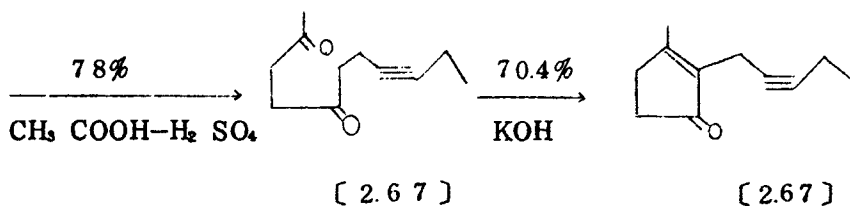
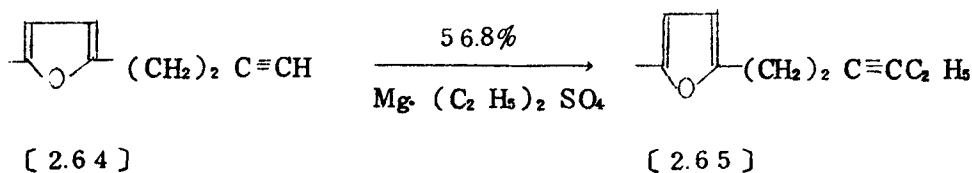
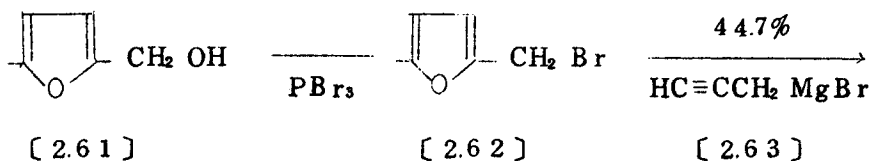
2.3.1.2 Zefirov らの方法³¹⁾

3-(5-メチル-2-フリル)プロパナール〔2.58〕と臭化プロピルとのWittig反応により〔2.59〕を得、〔2.59〕よりシス-8-ウンデセン-2.5-ジオン〔2.60〕を経て収率43%〔2.58〕より)でシス-ジャスモンを得ている。Moroe³²⁾も、これと同様の方法で〔2.58〕より収率61%でシス-ジャスモンを合成している。また、Schablar^{33) 34)}はリチウムの代わりにナトリウムやカリウムを用いてWittig反応をおこない〔2.58〕よりの収率22%でシス-ジャスモンを得ている。



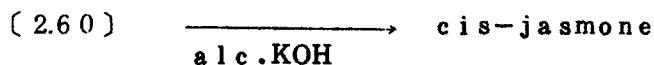
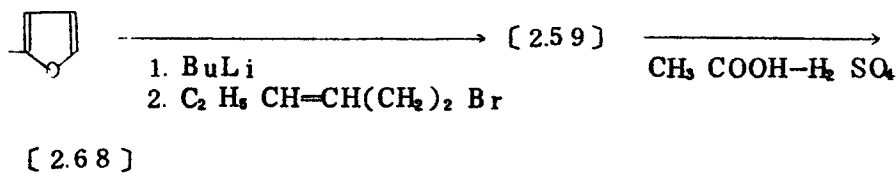
2.3.1.3 Shishido らの方法³⁵⁾

シヨ糖より数工程を経て得られる5-メチルフルフリルアルコール〔2.61〕を出発物質として三臭化リンで臭化物〔2.62〕とし、これをプロバギルマグネシウムブロマイド〔2.63〕と反応させ〔2.64〕を得る。次に、これをジエチル硫酸と反応させ〔2.65〕とし、これを開環して1.4-ジケトン〔2.66〕を得、環化して〔2.67〕とする。最後にPd-CaCO₃, (CH₃COO)₂pdで水素添加してシス-ジャスモンを合成している。〔2.62〕よりの収率は10%である。



2.3.1.4 Büchi らの方法³⁶⁾

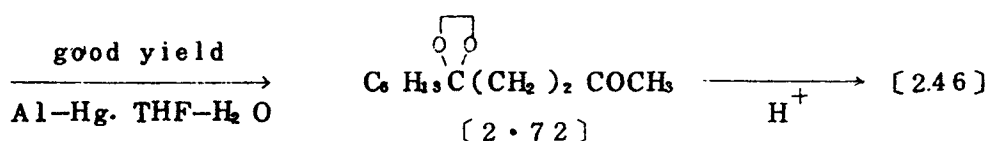
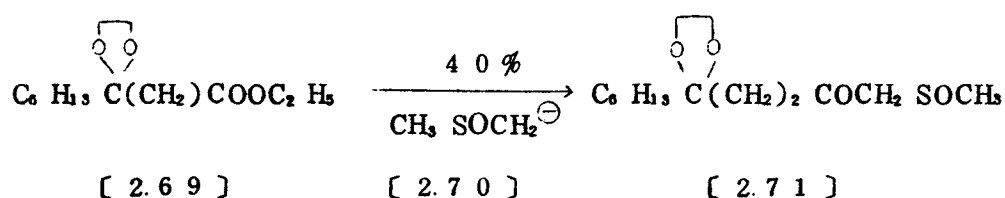
2-メチルフラン〔2.68〕を出発物質として、BuLi および臭化シス-3-ヘキセニルでアルキル化し〔2.59〕とする。これを酸で開環してシス-8-ウンデセン-2,5-ジオン〔2.60〕とし、環化して収率40~45%〔2.68〕よりでシス-ジャスモンを得ている。



2.3.2 イオウ化合物を利用する合成法

2.3.2.1 Torii らの方法³⁷⁾

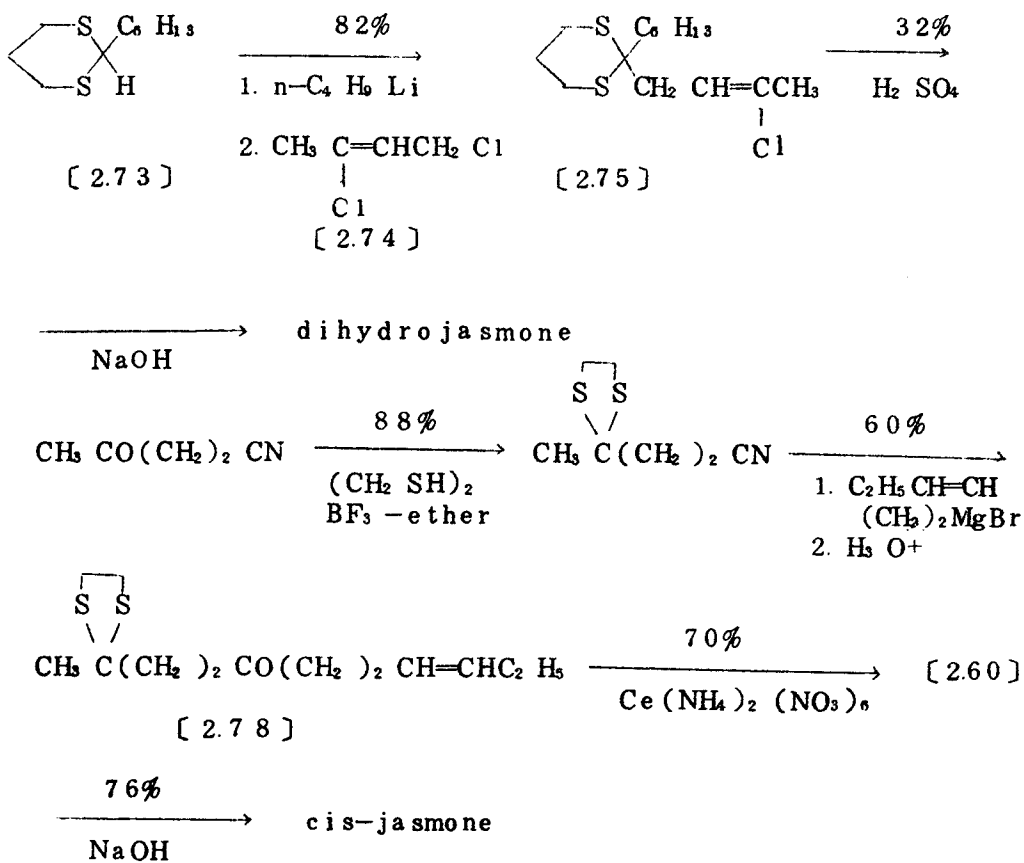
γ-オキソデカン酸エチルのエチレンケタール化物〔2.69〕とジメチルスルホキシド〔2.70〕との反応でβ-ケトスルホキシド〔2.71〕を得、これをAl-Hgで還元して〔2.72〕とする。これを酸で処理して1,4-ジケトン〔2.46〕とし、それよりジヒドロジャスモンを合成している。また、Allain³⁸⁾もレブリン酸エチル〔2.2〕を出発物質とし、これと類似の方法でジヒドロジャスモンを得ている。



—————→ dihydrojasmonone

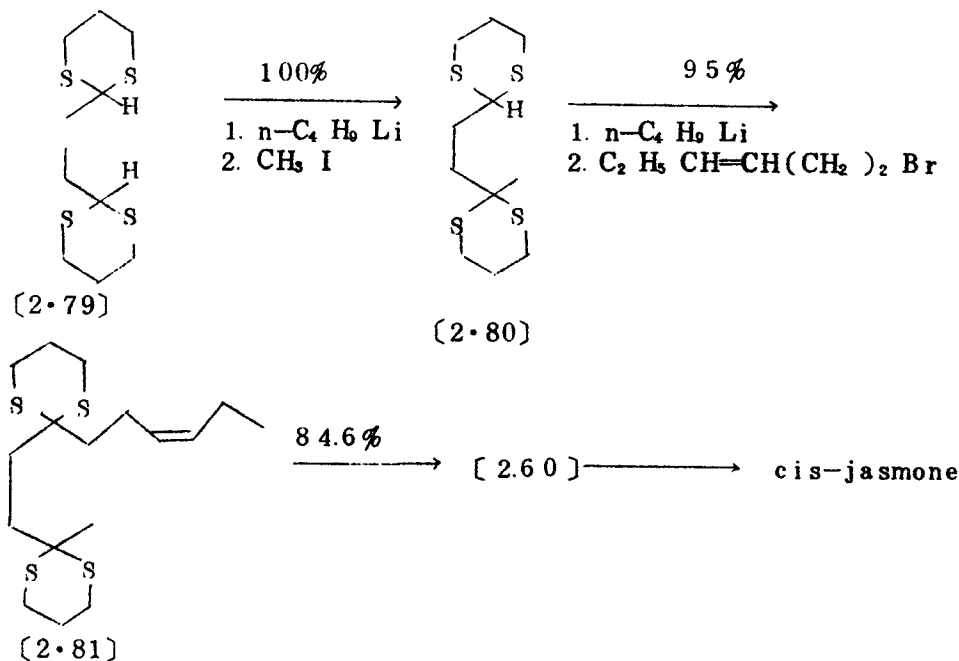
2.3.2.2 Ho らの方法³⁹⁾

2-ヘキシル-1,3-ジチアン〔2.73〕をブチルリチウムおよび2,4-ジクロロ-2-ブテン〔2.74〕を用いてアルキル化し〔2.75〕とする。これを硫酸で加水分解して1,4-ジケトン〔2.46〕を得、これよりジヒドロジャスモンを合成している。〔2.73〕よりの収率は22%である。また、彼らは別法⁴⁰⁾としてレブリンニトリル〔2.76〕をエチレンチオケタール〔2.77〕とし、これと臭化シス-3-ヘキセニルとのグリニヤール反応で〔2.78〕を得、これより1,4-ジケトン〔2.60〕を経てシス-ジャスモンを合成している。〔2.76〕よりの収率は28%である。



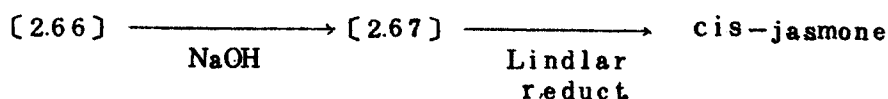
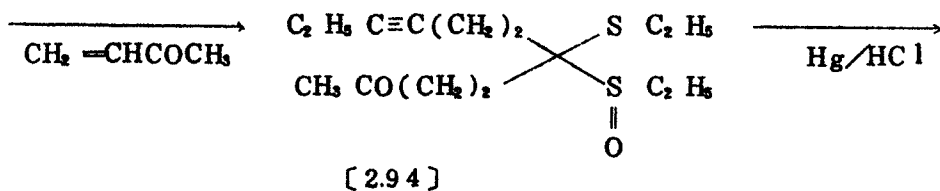
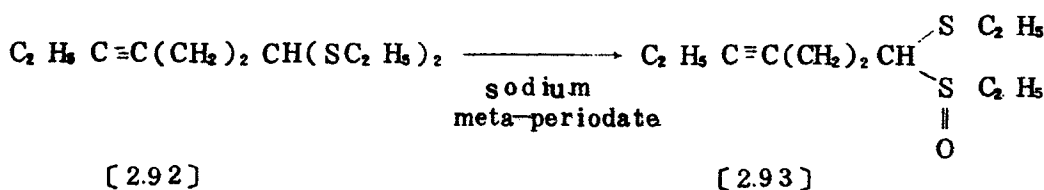
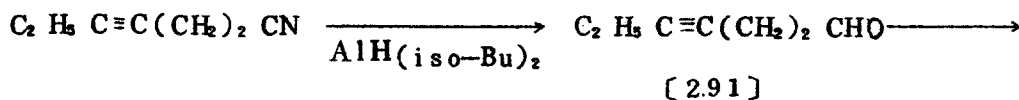
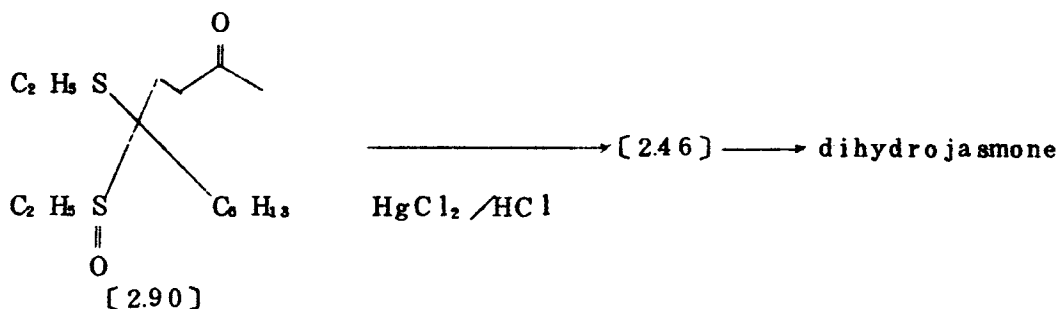
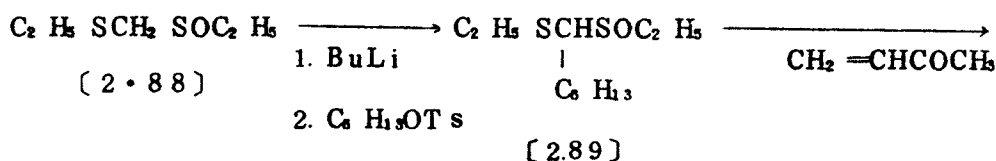
2.3.2.3 Ellison らの方法⁴¹⁾

ビスジチアン〔2.79〕をブチルリチウムおよびヨウ化メチルを用いてアルキル化し〔2.80〕を得る。これをブチルリチウムおよび臭化シス-3-ヘキセニルで再度アルキル化し、〔2.81〕とする。〔2.81〕を加水分解して1,4-ジケトン〔2.60〕としシス-ジャスモンを得ている。



2.3.2.5 Herrman らの方法⁴⁴⁾

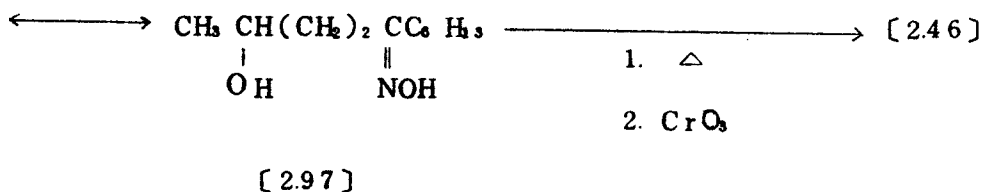
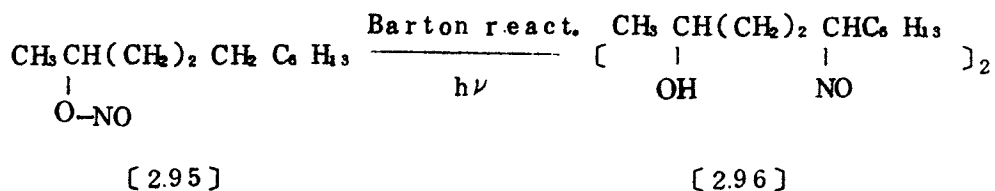
ホルムアルデヒドジエチルメルカプタールS-オキシド〔2.88〕をブチリチウムおよびアルキルトシレートを用いてアルキル化し〔2.89〕を得、これとメチルビニルケトンとのマイケル縮合で〔2.90〕とする。〔2.90〕より1,4-ジケトン〔2.46〕を合成し全収率74%でジヒドロジャスモンを得ている。また、彼らは同じ報告の中で次のようなシス-ジャスモンの合成法についても記述している。3-ヘプテン-1-アール〔2.91〕のジエチルメルカプタールS-オキシド〔2.93〕を合成したのち、これとメチルビニルケトンとをマイケル縮合させ〔2.94〕とし、1,4-ジケトン〔2.66〕を経て全収率63%でシス-ジャスモンを得ている。



2.3.3 窒素化合物を利用する合成法

2.3.3.1 Fetizon らの方法⁴⁵⁾

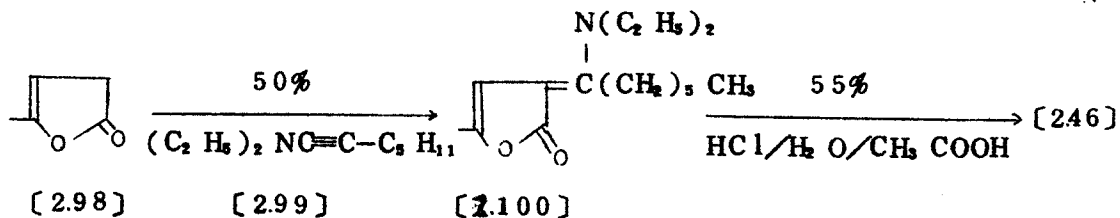
2-ウンデカノールの亜硝酸エステル〔2.95〕をBarton反応により2-ヒドロキシウンデカン-5-オキシムの二量体〔2.96〕としたのち、これをJones酸化して1,4-ジケトン〔2.46〕を得、全収率20~26%でジヒドロジャスモンを合成している。



—————> dihydrojasmonone

2.3.3.2 Ficini らの方法^{46).47)}

アングリカラクトン〔2.98〕と1-(N,N-ジエチルアミノ)-1-ヘプテン〔2.99〕とをアセトニトリルの中で反応させ〔2.100〕を得、これを塩酸と酢酸で処理し1,4-ジケトン〔2.46〕とし、これよりジヒドロジャスモンを得ている。

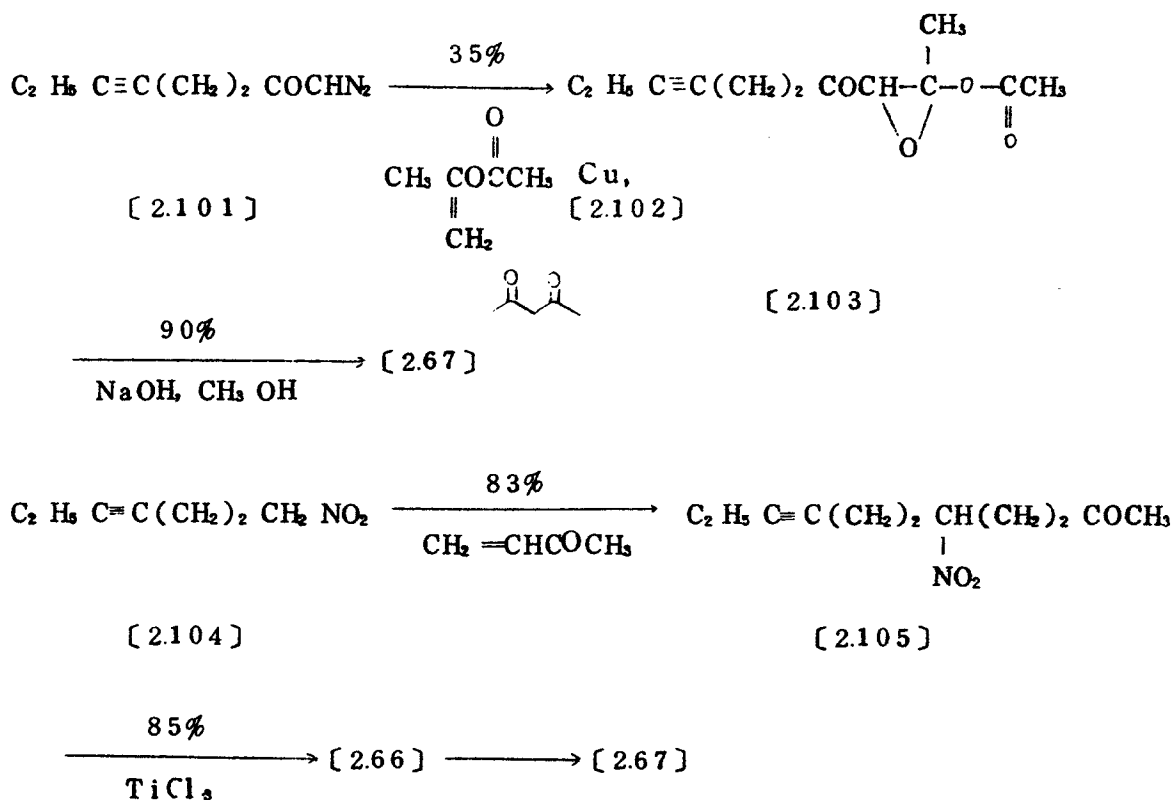


—————> dihydrojasmonone

2.3.3.3 McMurry らの方法⁴⁸⁾

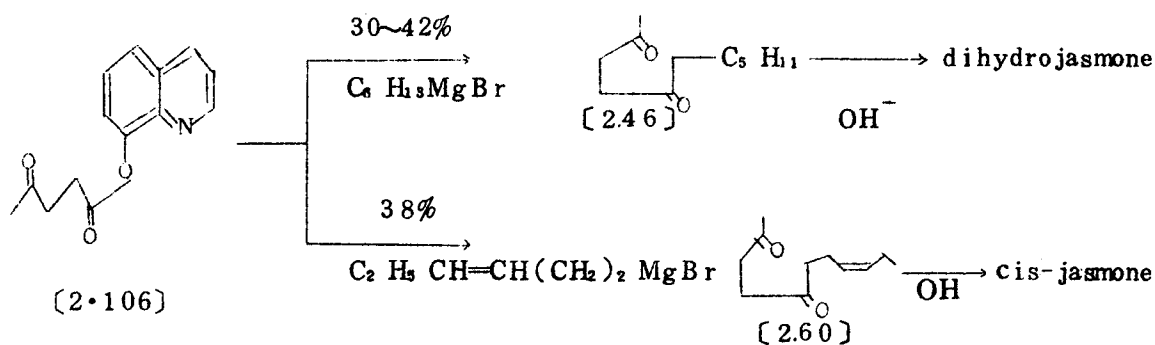
アルキルジアゾケトン〔2.101〕とイソプロペニルアセタート〔2.102〕とを銅(I)アセチルアセトネートの存在下で反応させアセトキシシクロプロピルケトン〔2.103〕を得、これをメタノール性水酸化ナトリウムと還流して2,3'-デヒドロジャスモン〔2.67〕を合成し、これよりシスおよびジヒドロジャスモンを得ている。また、彼らは別法として次の報告をしている。⁴⁹⁾

1-ニトロ-4-ヘブチン〔2.104〕とメチルビニルケトンとのマイケル縮合でニトロケトン〔2.105〕を得、これをジメトキシエタン中、三塩化チタンと処理することにより1,4-ジケトン〔2.66〕を合成し、それよりシスおよびジヒドロジャスモンを得ている。



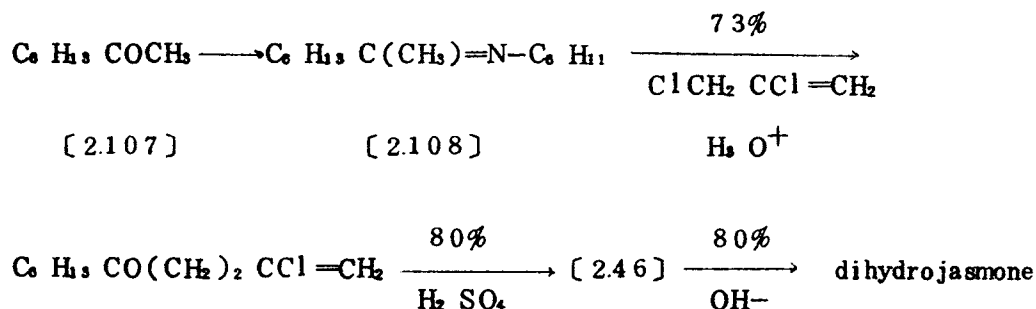
2.3.3.4 Sakan らの方法⁵⁰⁾

レブリン酸のキノリンエステル〔2.106〕と臭化ヘキシルまたは臭化シス-3-ヘキセニルとのグリニヤール反応で1,4-ジケトン〔2.46〕,〔2.60〕を合成しジヒドロジャスモンおよびシス-ジャスモンを得ている。



2.3.3.5 Cuvigyらの方法⁵¹⁾

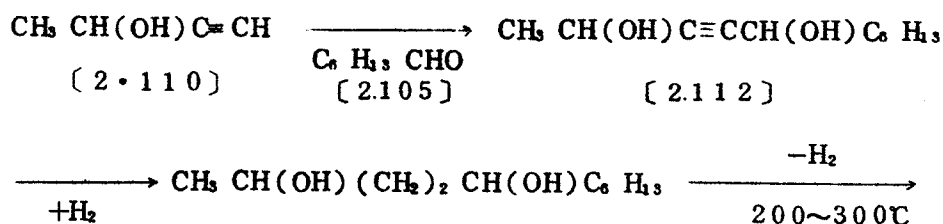
メチルヘキシルケトン〔2.107〕より〔2.108〕を合成し、これより1,4-ジケトン〔2.46〕を経てジヒドロジャスモンを得ている。



2.3.4 その他の1,4-ジケトンからの合成法

2.3.4.1 Reppeらの方法⁵²⁾

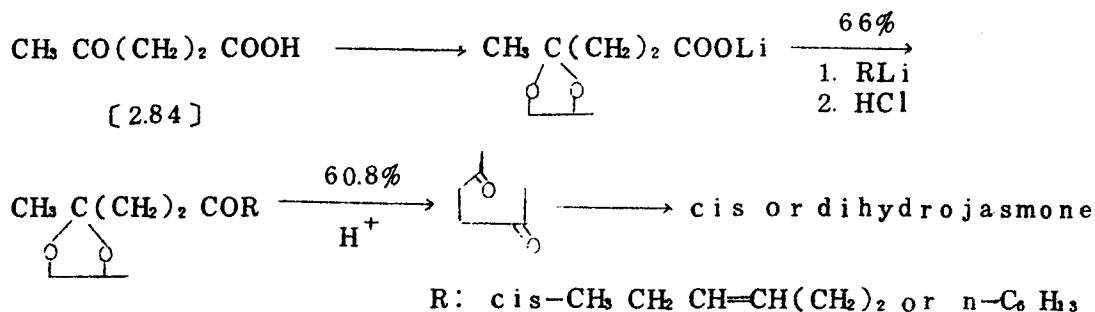
プチノール〔2.110〕とエナントール〔2.111〕より3-ウンデシン-2,5-ジオール〔2.112〕を合成し、それを水素添加してウンデカン-2,5-ジオール〔2.113〕とする。〔2.113〕を200~300℃に加熱した炭酸銅触媒の上を通過させてジヒドロジャスモンを得ている。



dihydrojasmone

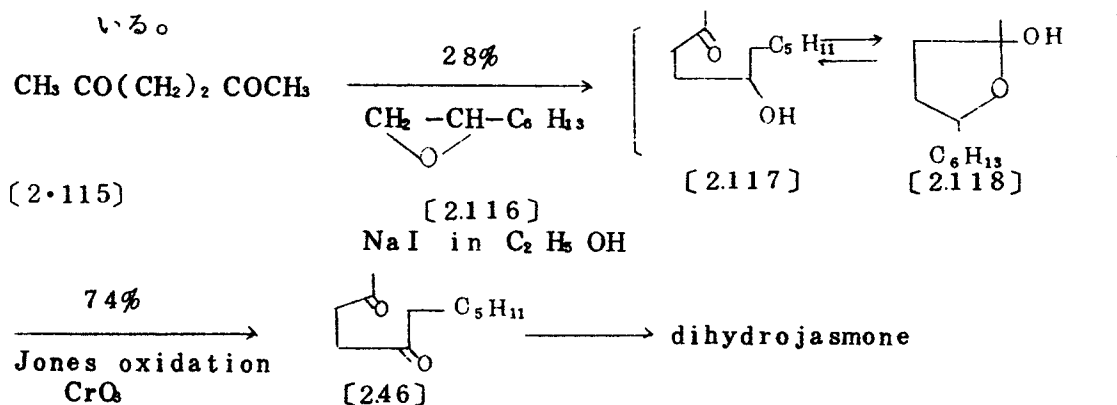
2.3.4.3 熊野⁵⁴⁾ 裕らの方法

レブリン酸〔2.84〕を出発物質として4-プロピレンジオキシレブリン酸のリチウム塩とし、それとアルキルリチウムとの反応で1,4-ジケトン〔2.46〕、〔2.60〕を合成し、それよりジヒドロジャスモンを得ている。



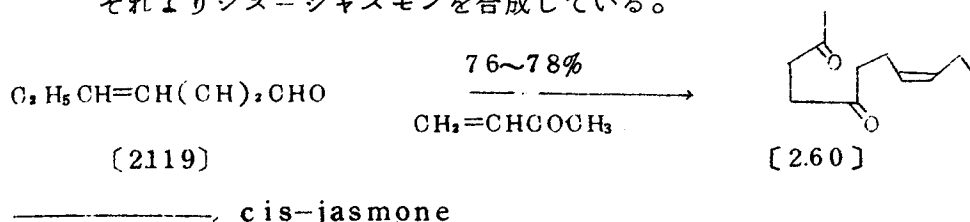
2.3.4.4 Ho⁵⁵⁾らの方法

アセトニルアセトン〔2.115〕とオキサイド〔2.116〕との反応でγ-ケトオール〔2.117〕、〔2.118〕を得、それらをJones酸化して1,4-ジケトン〔2.46〕とし、それよりジヒドロジャスモンを合成している。



2.3.4.5 Stetter らの方法

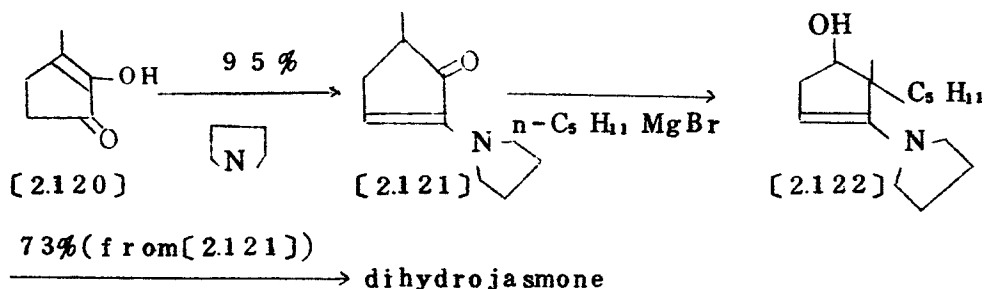
シス-4-ヘプテナール〔2.119〕とメチルビニルケトンとを3-ベンジル-5-(2-ヒドロキシエチル)-4-メチル-1,3-チアゾリウムクロライドを用いて、マイケル型の付加をさせ1,4-ジケトン〔2.60〕を得、それよりシス-ジャスモンを合成している。



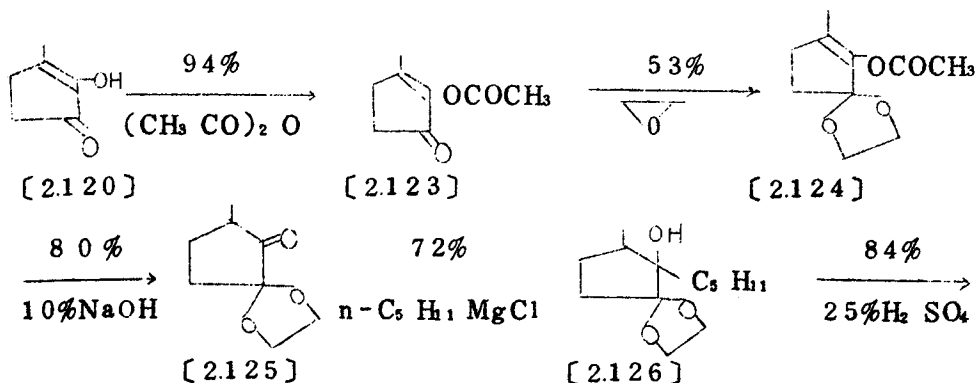
2.4 1,2-および1,3-ジケトン類からの合成法

2.4.1 Dahill の方法^{57), 58)}

シクロテン〔2.120〕をピロリジンと処理して〔2.121〕とし、これに臭化アミルのグリニヤール試薬を反応させて〔2.126〕を得る。この〔2.126〕を加水分解および脱水してジヒドロジャスモンを合成している。

2.4.2 Erickson らの方法⁵⁹⁾

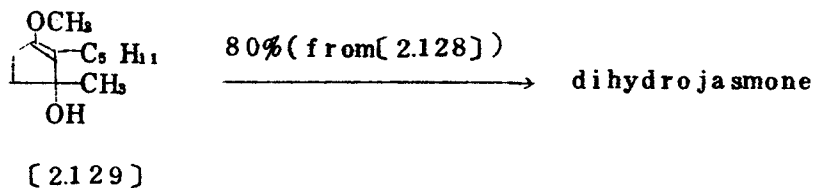
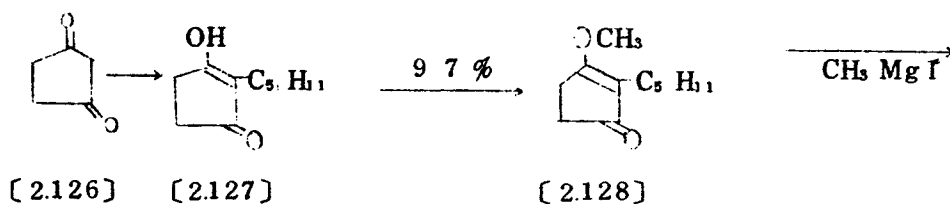
シクロテン〔2.120〕を無水酢酸と処理して〔2.123〕とし、これをプロピレンオキサイドでケタール化〔2.124〕してから加水分解し〔2.125〕を得る。〔2.125〕に塩化アミルのグリニヤール試薬を反応させて〔2.126〕を得、これと25%硫酸溶液との混合物を水蒸気蒸留してジヒドロジャスモンを合成している。



dihydrojasmonone

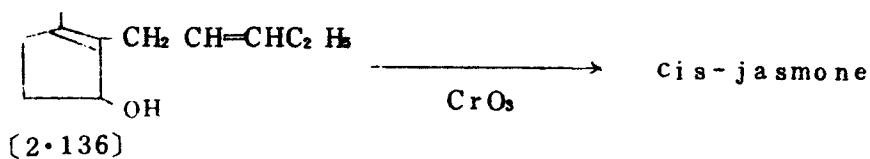
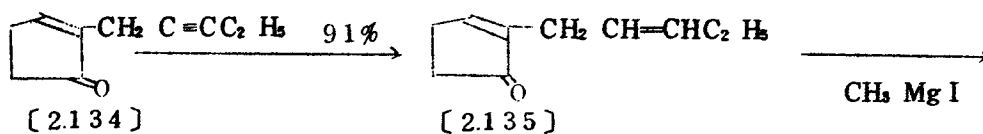
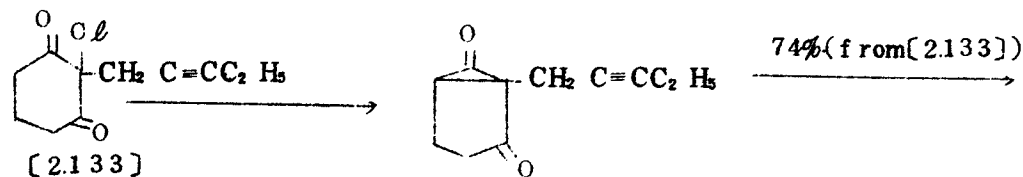
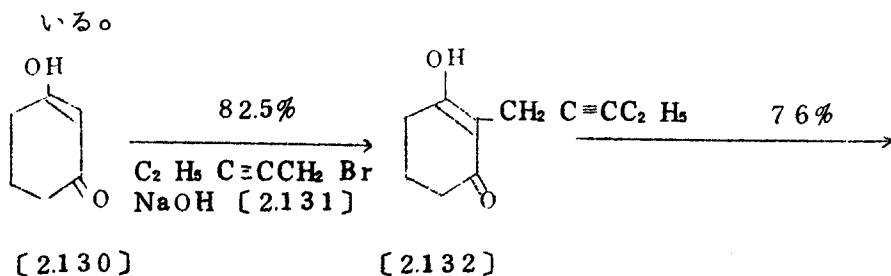
2.4.3 Matsui らの方法⁶⁰⁾

シクロペンタン-1,3-ジオン [2.126] をアルキル化して 2-アミルシクロペンタン-1,3-ジオン [2.127] を得、これをさらに [2.128] とする。これをヨウ化メチルのグリニヤール試薬と反応させて [2.129] とし、これよりジヒドロジャスモンを合成している。



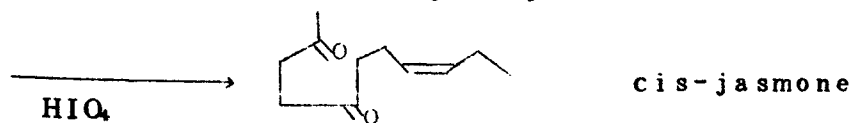
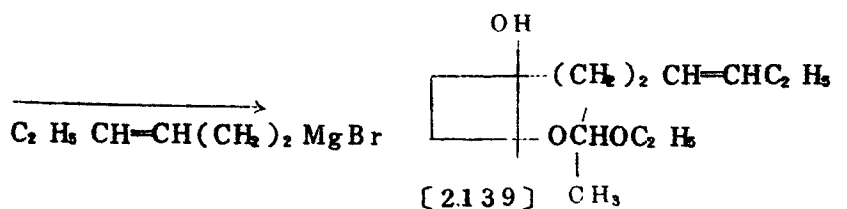
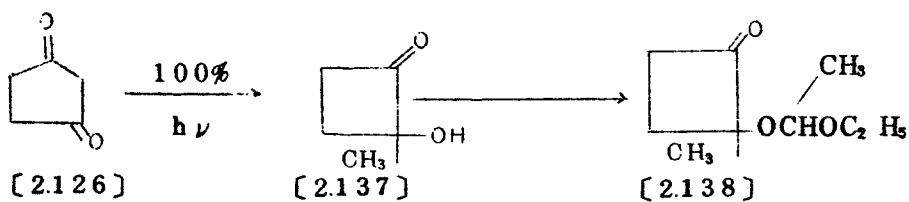
2.4.4 Buchi らの方法⁶¹⁾

シクロヘキサン-1,3-ジオン [2.130] と臭化 2-ペンテン [2.131] との反応で [2.132] を合成し、これに次亜塩素酸を作用させて [2.133] とする。この [2.133] をキシレン中で無水炭酸ナトリウムと還流すると 2-(2-ペンチニル)-2-シクロペンテノン [2.134] が生成し、これを部分還元して [2.135] を得る。この [2.135] とヨウ化メチルのグリニヤール試薬との反応で得られる [2.136] をクロム酸で酸化してシス-ジャスモンを合成して



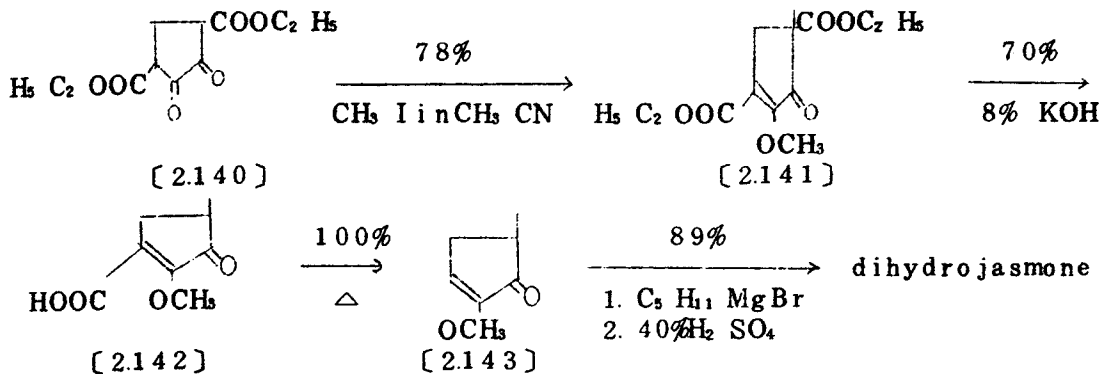
2.4.5 Weinreb らの方法⁶²⁾

1,3-ジオキソシクロペンタン [2.126] の光化学反応で 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-オキシシクロブタン [2.137] を得、それより [2.139] を合成する。この [2.139] より 1,4-ジケトン [2.60] を得、それより シス-ジャスモンを合成している。



2.4.6 Barco らの方法⁶³⁾

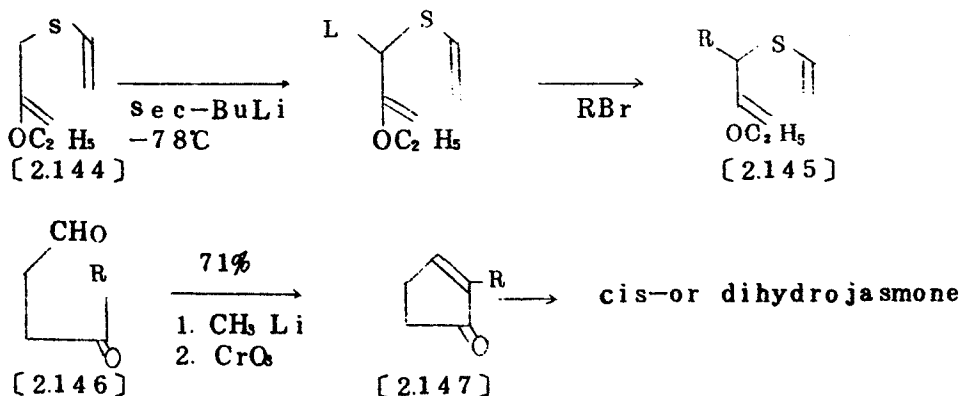
エチル-1,2-ジオキソシクロペンタン-3,4-ジカルボキシレート〔2.140〕をヨウ化メチルでアルキル化して〔2.141〕とし、この〔2.141〕を加水分解および熱分解して2-メトキシ-5-メチル-2-シクロペンテノン〔2.143〕とし、これよりジヒドロジャスモンを得ている。



2.5 ーケトアルデヒドからの合成法

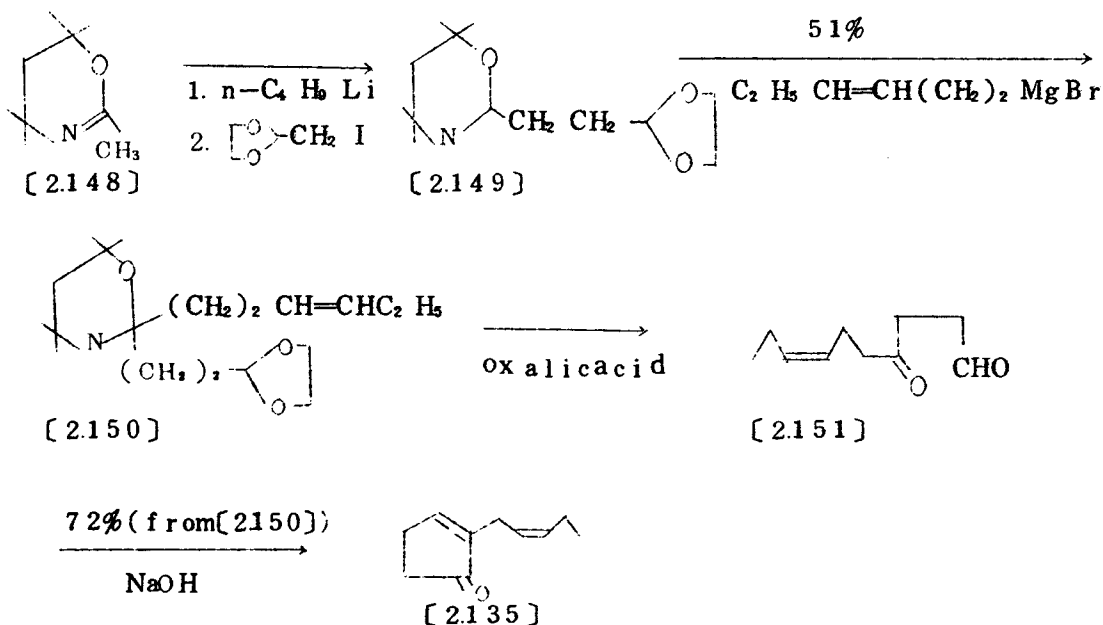
2.5.1 Oshima らの合成法⁶⁴⁾

ビニルスルフィド〔2.144〕をアルキル化して〔2.145〕を得、この〔2.145〕をチオクライゼン転移することによりーケトアルデヒド〔2.146〕を合成した。このーケトアルデヒド〔2.146〕を分子内縮合させて2-アルキル-2-シクロペンテノン〔2.147〕とし、これよりシスおよびジヒドロジャスモンを合成している。



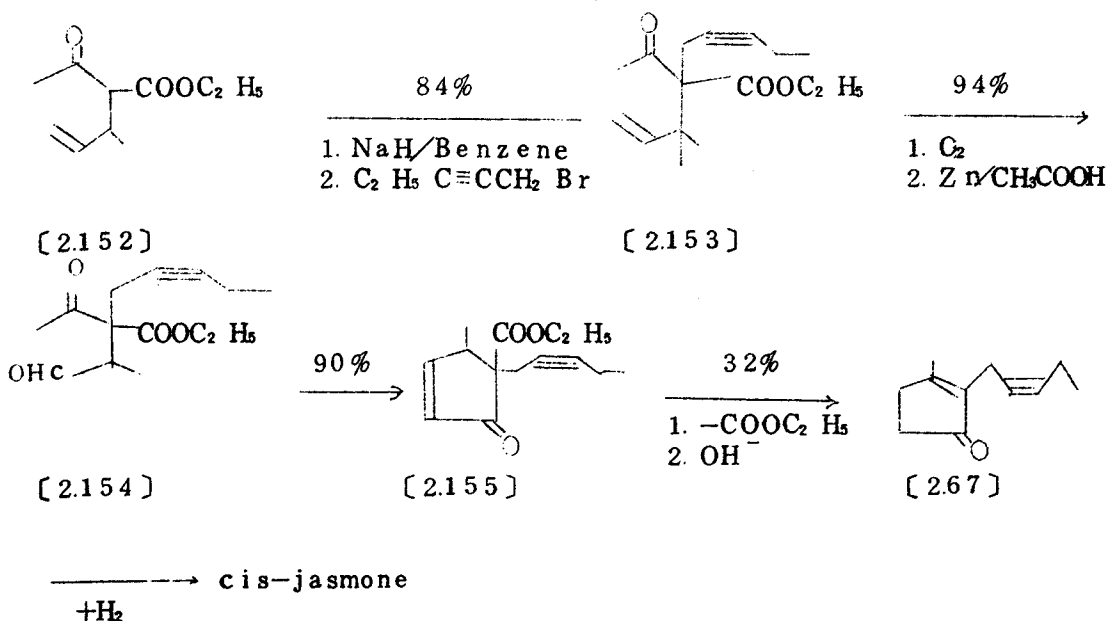
2.5.2 Meyers らの方法⁶⁵⁾

ジヒドロ-1,3-オキサジン〔2.148〕をアルキル化して〔2.149〕を得、この〔2.149〕と臭化3-ヘキセニルとのグリニヤール反応で〔2.150〕を合成した。さらに〔2.150〕をシュウ酸で加水分解してア-ケトアルデヒド〔2.151〕とし、それより2-アルキル-2-シクロペンテノン〔2.135〕を得ている。



2.5.3 Mc Curry らの方法⁶⁶⁾

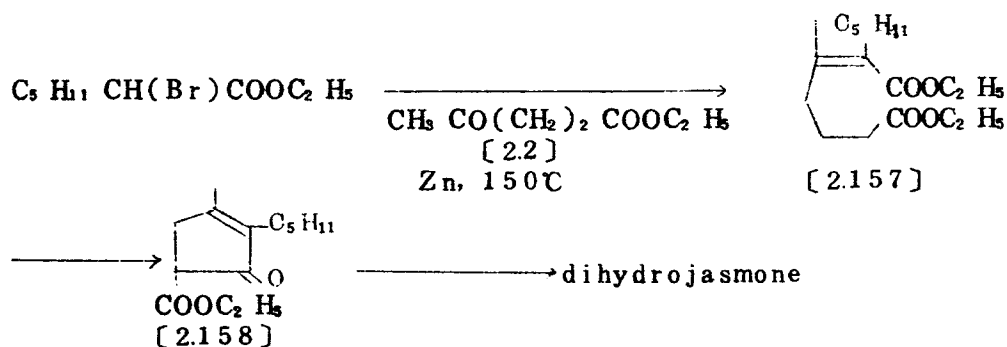
イソブテニルアセト酢酸エチル〔2.152〕をアルキル化し、て〔2.153〕を得、この〔2.153〕を酸化してア-ケトアルデヒド〔2.154〕とする。この〔2.154〕を分子内縮合して得た〔2.155〕を加水分解および異性化してデヒドロジャスモン〔2.67〕とし、これを水素添加してシス-ジャスモンを合成している。



2.6 その他の合成法

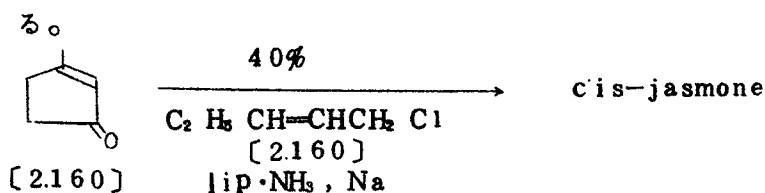
2.6.1 Staudinger らの方法⁶⁷⁾

レブリン酸エチル [2.2] と α -ブromoプロン酸エチル [2.156] を亜鉛の存在下で反応させてエチル- β -メチル-2-アミルプテンジカルボキシレート [2.157] を得、その [2.157] を分子内縮合して [2.158] とする。次にこの [2.158] を加水分解してジヒドロジャスモンを合成している。



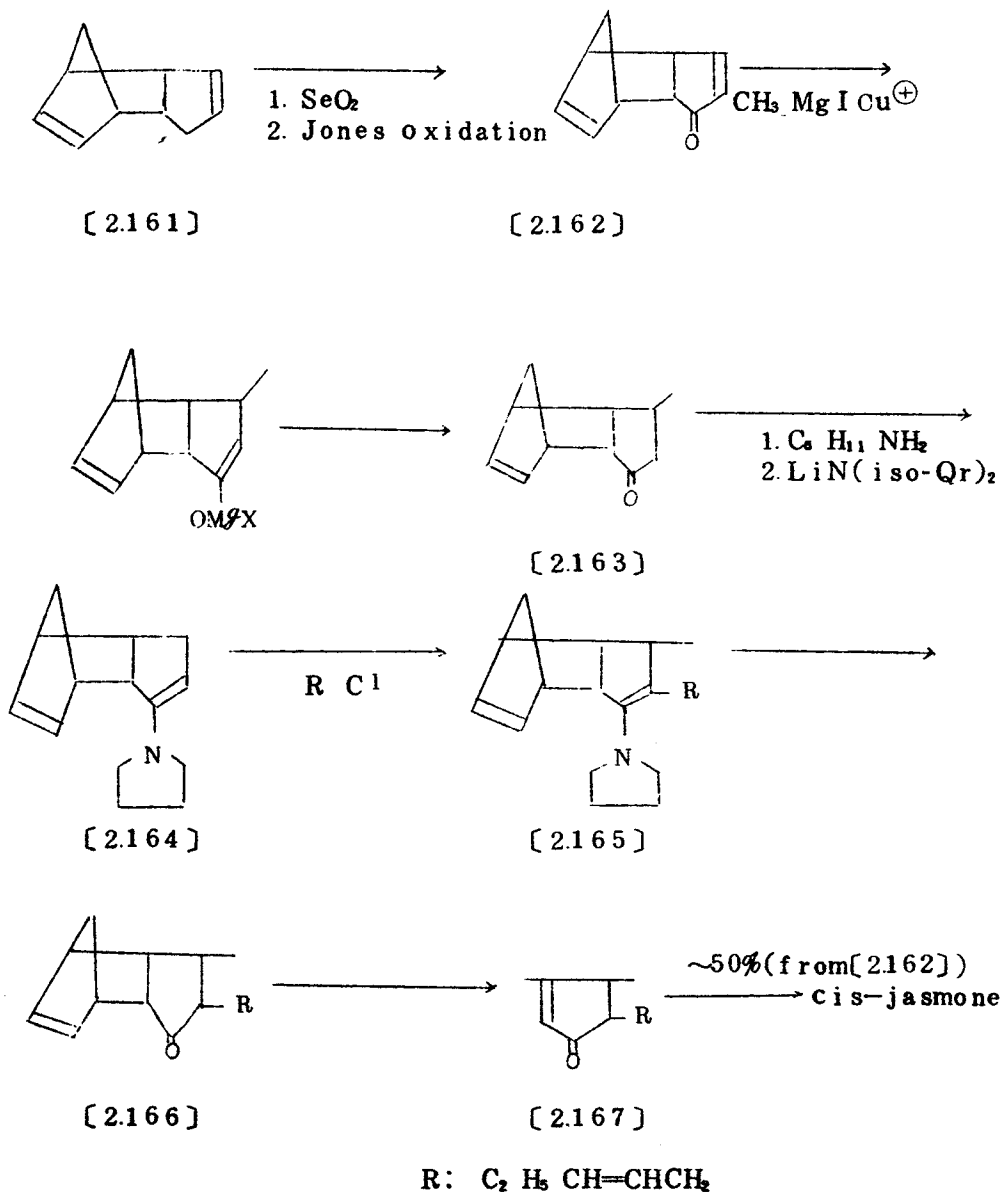
2.6.2 Yoshida らの方法⁶⁸⁾

液体アンモニアの中で3-メチル-2-シクロペンテノン [2.159] と塩化シス-2-ペンテニル [2.160] とを反応させシス-ジャスモンを合成している。



2.6.3 Stork らの方法⁶⁹⁾

ジシクロペンタジエン〔2.161〕を酸化してジシクロペンタジエノン〔2.162〕とし、これとヨウ化メチルのグリニヤール試薬とを反応させて〔2.163〕を得る。次にこの〔2.163〕をメタロエナミン法でシクロヘキシルイミン〔2.164〕としたのちアルキル化し〔2.165〕を得、これを加水分解して〔2.166〕とする。この〔2.166〕を熱分解および異性化してシスージャスモンを合成している。

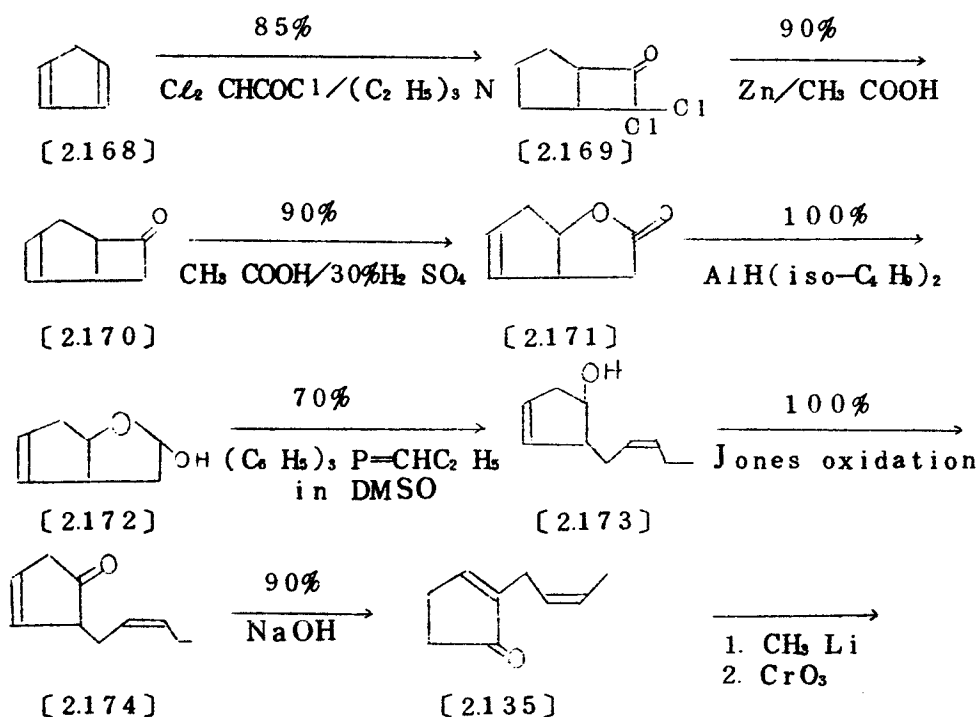


2.6.4 Grieco の方法⁷⁰⁾

シクロペンタジエン〔2.168〕をジクロロアセチルクロライドと反応させて

[2.169]とし、これを亜鉛と作用させて[2.170]を得る。この[2.170]を過酸化水素で酸化してから還元し、[2.171]とする。次に、これとWittig試薬とを反応させて2-アルキル-3-シクロペンテノール[2.173]を合成する。

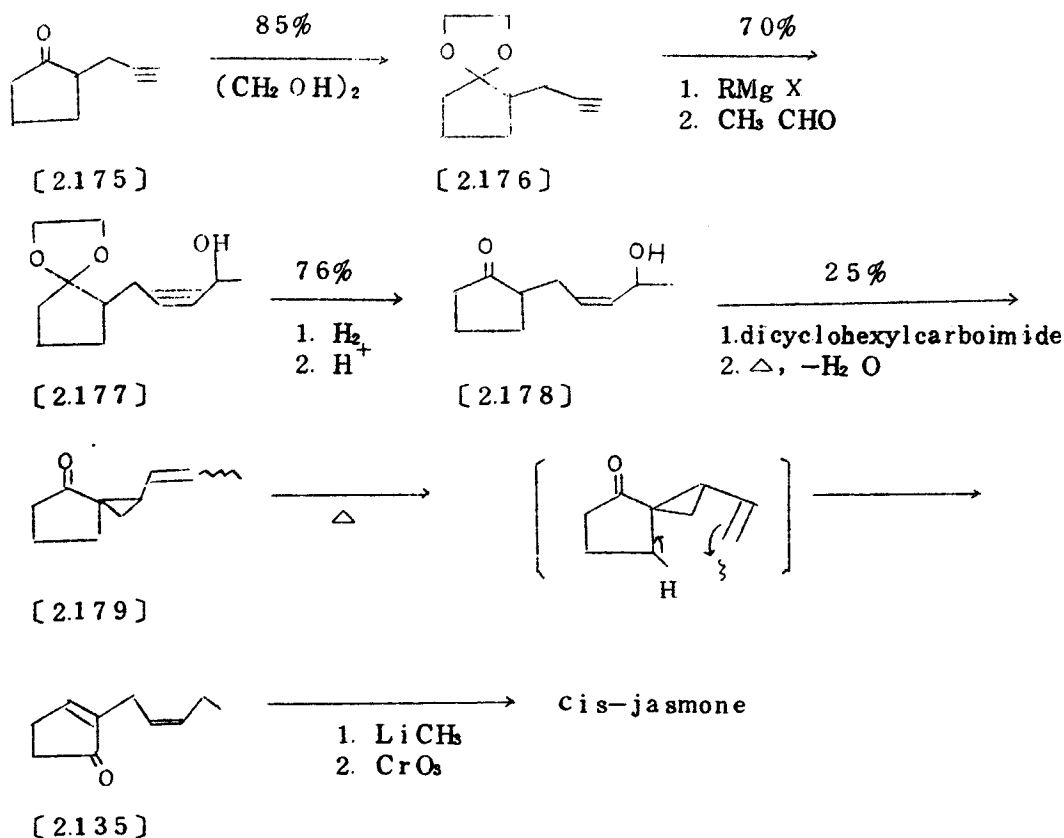
この[2.173]をJones酸化したのち異性化して2-アルキル-2-シクロペンテノン[2.135]を得、それよりシス-ジャスモンを合成している。



Cis-jasmone

2.6.5 Bahuelらの方法⁷¹⁾

シクロペンタノンのエナミンと臭化プロパギルとの反応で得た2-プロパギルシクロペンタノン[2.175]をケタール化[2.176]する。この[2.176]をアセトアルデヒドと縮合して第二アルコール[2.177]を得、これを部分水添したのち酸で処理して[2.178]とする。この[2.178]を加熱下でジシクロヘキシルカルボイミドと処理し[2.179]を得、これより2-アルキル-2-シクロペンテノン[2.135]を経てシス-ジャスモンを合成している。



以上、従来のジャスモン合成法を記述したが、これらを方法によって大別すると次の5種類に分類される。

- (1) 3-メチル-2-シクロペンテノンを直接アルキル化する方法
- (2) 1,4-ジケトンを環化する方法
- (3) γ-ケトアルデヒドより合成する方法
- (4) ラクトンを経る方法
- (5) 1,2-あるいは1,3-ジケトン为原料とする方法

これらの方法にはそれぞれ次の特徴があるものと考えられる。

すなわち第1の方法は原料が入手しやすいだけでなく、反応工程が少なく、ジャスモン類似体を合成することも容易である。しかし、従来の方法は液体アンモニアおよび金属ナトリウムを使用するために反応温度や安全性に問題があり、これらが大きな欠点となっている。第2の方法は1,4-ジケトンからジャスモンを製造する工程の収率が良好なためにジャスモン合成法の主流となっている。しかし、原料である1,4-ジケトンの合成工程が

長く複雑であるという欠点を持ち、これを除去すればこの方法も有用となる。第3の方法はジャスモンだけでなく、ジャスミン油中の重要な微量成分であるジャスモン酸メチルも合成でき、実用的にも有用な合成法と言われているが原料である γ -ケートアルデヒド^{ヒド}を得るのに複雑な反応を必要とすることが欠点となっている。第4の方法は原料が入手しにくいだけでなく、シス-ジャスモンの製造が困難であるという大きな欠点がある。第5の方法は原料が高価で、かつその入手も困難である。

これらのことより(4)および(5)の方法は入手容易な原料を用い、しかも同一方法でシスおよびジヒドロジャスモンを合成するという基本的事項が現在では満たされていない。したがって、本研究では現在原料の入手が容易な(1)~(3)の方法を改良することを目的とした。このためまず液体アンモニアや金属ナトリウムを使用しない3-メチル-2-シクロペンテノンのアルキル化法について、つぎに複雑な反応工程を必要としない1,4-ジケトンおよび γ -ケートアルデヒドの合成法について検討した。

第3章 環状 α , β -不飽和ケトンのアルキル化反応

によるジャスモン類の合成

3.1 研究 要 旨

環状 α , β -不飽和ケトンアルキル化する一般的な方法としては、ベンゼン中で縮合剤にナトリウム t -ブチラートを用いる方法⁷²⁾やナトリウム t -アミラートを用いる方法が知られている。しかし、これらの方法はアルカリで自己縮合しやすい3-メチル-2-シクロペンテノンのような環状 α , β -不飽和ケトンに対しては応用できない。⁷³⁾この3-メチル-2-シクロペンテノンのアルキル化に関する研究例は少なく、吉田らの報告があるだけである。⁶⁸⁾しかし、吉田らの方法は液体アンモニアを使用するため、反応温度やアンモニアの処理等、実的には問題点が多いと考えられる。そこで、研究はまずこれらの問題の生じない環状 α , β -不飽和ケトンのアルキル化反応を検索することから着手した。

本研究では、ジメチルスルホキシドのような極性非プロトン性溶媒の中でカ性カリを用いて反応をおこなうと環状 α , β -不飽和ケトンが収率良くアルキル化されることを見出した。この反応を利用してジャスモン類を合成することを試み、あわせてその反応の副生成物についても検討した。

3.2 実 験

3.2.1 試 料

3-メチル-2-シクロペンテノン⁷⁴⁾、3-メチル-2-シクロヘキセノン⁷⁵⁾、臭化トランス-2-ペンテニル²⁴⁾、塩化シス-2-ペンテニル⁶⁸⁾は、それぞれ文献による方法で合成し使用した。ジメチルスルホキシド(DMSO)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ヘキサメチルホスホルアミド(HMPA)、臭化ベンチル、イソホロンおよび水酸化カリウムは市販の試薬を使用した。

3.2.2 反応生成物の分離と分析

粗生成物を蒸留し、留出液と蒸留残渣とに分け、留出液は充填剤にシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより各成分を分離しMSスペクトル、IRスペクトル、NMRスペクトルなどにより構造を検討した。これら生成物の分析

には次の機器を使用した。

- (1) ガスクロマトグラフ：島津製GC-4BPT型
- (2) 赤外線分光光度計：日本分光製IR-S型
- (3) 核磁気共鳴測定装置：日立製R-24(60MHz)型
- (4) 質量分析計：日立製RM-50GC型

分離確認した化合物のスペクトルデータはまとめて表3-1に示した。また、生成物の理論収率は環状 α 、 β -不飽和ケトンを基準にして算出した。

3.2.3. 実験方法

かくはん機、温度計、還流冷却器を備えたフラスコに環状 α 、 β -不飽和ケトン(0.1 mol)、ハロゲン化アルキル(0.12 mol)およびジメチルスルホキシド(DMSO)(100 ml)を入れた。この溶液の中に粉末水酸化カリウム(0.1 mol)を少しずつ加えた。液温を20~30℃に保ち、窒素気流の中で12時間かくはんしたのち反応生成物を600 mlの飽和食塩水にそそぎ塩酸で中和した。中和後、油層と水層とに分離し、水層はエーテルで抽出した。このエーテル層と油層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち蒸留した。

3.3 結果と考察

3.3.1 3-メチル-2-シクロペンテノンのアルキル化反応

ハロゲン化アルキルに臭化ベンチル、塩化シス-2-ペンテニル、臭化トランス-2-ペンテニルを用いて3-メチル-2-シクロペンテノンをアルキル化した。これら反応の主生成物をそれぞれ(3.2 a)、(3.2 b)、(3.2 c)および(3.2 d)とし構造を検討した。また、これら反応の行程は図3-1に示した。

3.3.1.1 反応主成物の構造の検討

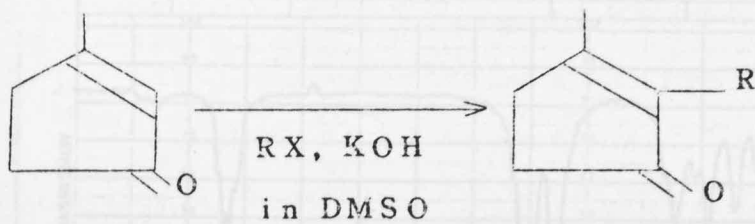
(3.2 a)および(3.2 b)は、ガスクロマトグラムの保持時間が標品と一致し、またIRスペクトル(図3-2, 図3-3)も文献値と一致した⁶⁸⁾ので、それぞれジヒドロジャスモン(b.p. 84℃/1.0 mmHg, $n_D^{20} = 1.4775$, 収率41%), シス-ジャスモン(b.p. 88℃/1.0 mmHg, $n_D^{20} = 1.4984$, 収率37%)と考えられる。(3.2 c)および(3.2 d)はIRスペクトル(図

Product	MS (<i>m/e</i>)	IR (cm^{-1})	NMR ^{a)}	Anal. Calcd. (Found.)	
				C (%)	H (%)
[3·3]	166	$\nu_{\text{C-O}}$ 1710 δ_{OH} 835	0.90 (3 ^b , t, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.30 (8, m, $-\text{CH}_2-$), 2.30 (6, m, O=C-CH_2 , O=C-CH- , C=C-CH_2), 5.81 (1, m, C=C-CH-)	79.46 (79.30)	10.91 (10.88)
[3·5]	236	$\nu_{\text{C-O}}$ 1700 $\nu_{\text{C-O}}$ 1650	0.90 (6, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.30 (14, m, $-\text{CH}_2-$), 2.20 (8, m, C=C-CH_2 , O=C-CH_2)	81.29 (81.31)	11.94 (12.02)
[3·6a]	—	$\nu_{\text{C-O}}$ 1743	0.90 (6, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.25 (21, m, $-\text{CH}_2-$, >CH), 2.50 (3, m, O=C-CH_2 , O=C-CH-)	—	—
[3·6b]	—	$\nu_{\text{C-C}}$ 1743	0.90 (6, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.25 (21, m, $-\text{CH}_2-$, >CH), 2.50 (3, m, O=C-CH_2 , O=C-CH-)	—	—
[3·8b]	194	$\nu_{\text{C-O}}$ 1670 $\nu_{\text{C-C}}$ 1635	0.90 (3, t, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 0.98 (6, s, CH_2), 1.22 (4, m, $-\text{CH}_2-$), 1.86 (3, s, C=C-CH_2), 2.15 (6, m, C=C-CH_2 , O=C-CH_2)	80.35 (80.24)	11.41 (11.41)
[3·8c]	208	$\nu_{\text{C-O}}$ 1670 $\nu_{\text{C-C}}$ 1635	0.90 (3, t, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 0.98 (6, s, CH_2), 1.27 (6, m, $-\text{CH}_2-$), 1.88 (3, s, C=C-CH_2), 2.15 (6, m, C=C-CH_2 , O=C-CH_2)	80.71 (80.56)	11.61 (11.82)
[3·9]	194	$\nu_{\text{C-O}}$ 1710 δ_{OH} 835	0.95 (3, t, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.00 (6, s, CH_2), 1.06 (6, m, $-\text{CH}_2-$), 1.60 (3, s, C=C-CH_2), 2.20 (3, m, O=C-CH_2 , O=C-CH-), 5.40 (1, m, C=CH-)	80.35 (80.39)	11.41 (11.61)
[3·11]	250	$\nu_{\text{C-O}}$ 1710 δ_{OH} 890	0.95 (12, m, CH_2), 1.20 (12, m, $-\text{CH}_2-$), 2.20 (2, s, $-\text{CH}_2-$), 2.30 (2, s, $-\text{CH}_2-$), 4.80 (2, m, C=CH_2)	81.54 (81.22)	12.08 (12.08)
[3·13a]	152	$\nu_{\text{C-O}}$ 1665 $\nu_{\text{C-O}}$ 1617	1.13 (6, d, $-\text{CH-CH}_2$), 1.92 (3, s, C=C-CH_2), 2.25 (6, m, $-\text{CH}_2-$), 2.80 (1, m, >CH)	78.90 (78.69)	10.59 (10.53)
[3·13c]	178	$\nu_{\text{C-O}}$ 1668 $\nu_{\text{C-C}}$ 1635	0.95 (3, t, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.88 (3, s, C=C-CH_2), 2.20 (8, m, $-\text{CH}_2-$), 2.95 (2, d, $-\text{CH}_2-$), 5.10 (2, m, $-\text{CH=CH-}$)	80.85 (80.67)	10.18 (10.26)
[3·16]	222	$\nu_{\text{C-O}}$ 1710 δ_{OH} 890	0.90 (6, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.30 (14, m, $-\text{CH}_2-$), 2.30 (4, m, O=C-CH_2 , C=C-CH_2), 4.80 (2, m, C=CH_2)	81.02 (81.13)	11.79 (11.90)

a) It was run in CCl_4 solution with TMS as an internal standard. Chemical shifts are expressed in δ value.

b) This value represents a number of protons.

表3-1 生成物のスペクトルデータ



[3·1]

[3·2]

	R	Yield(%)
[3·2a]	n-C ₅ H ₁₁	41
[3·2b]	cis-C ₂ H ₅ CH=CHCH ₂	37
[3·2c]	trans-C ₂ H ₅ CH=CHCH ₂	36
[3·2d]	C ₂ H ₅ C≡CCH ₂	18

図 3-1 3-メチル-2-シクロペンテノンのアルキル化

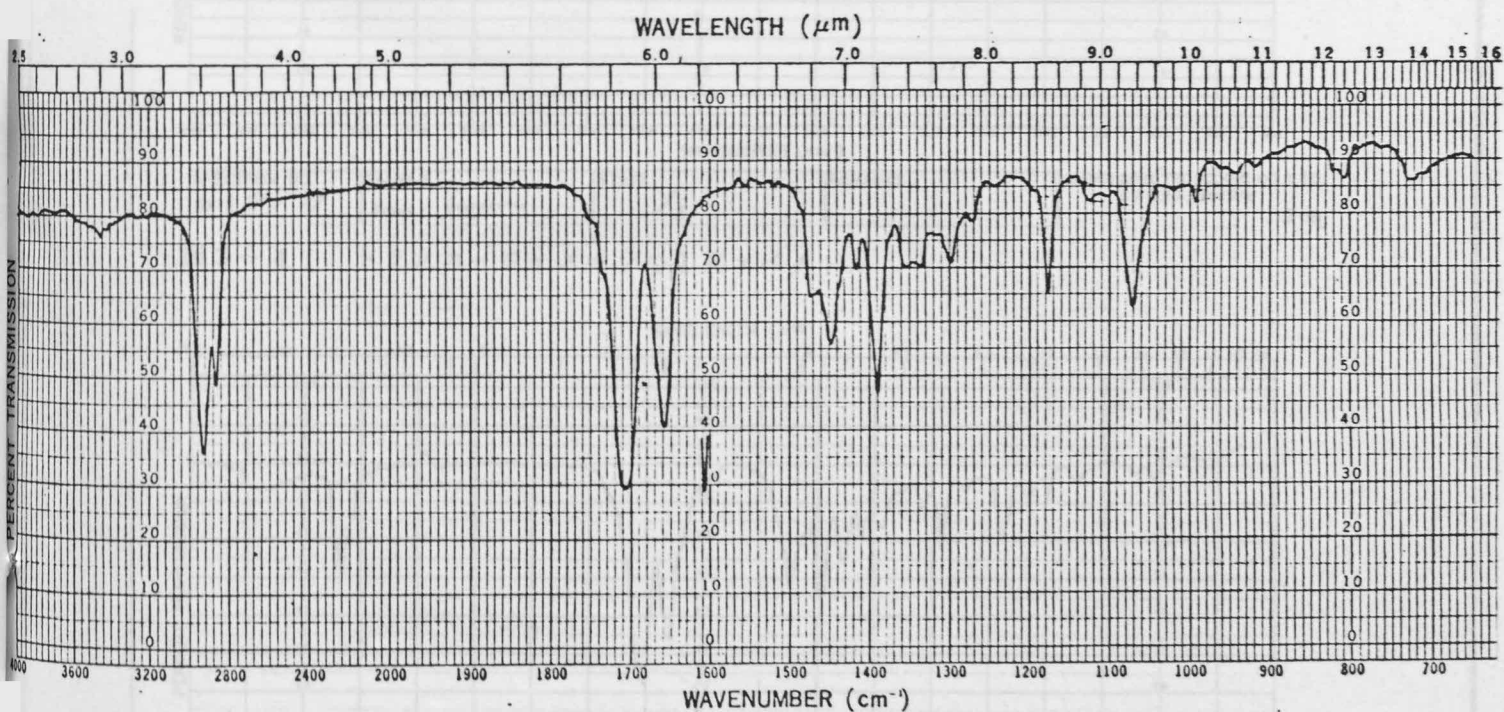
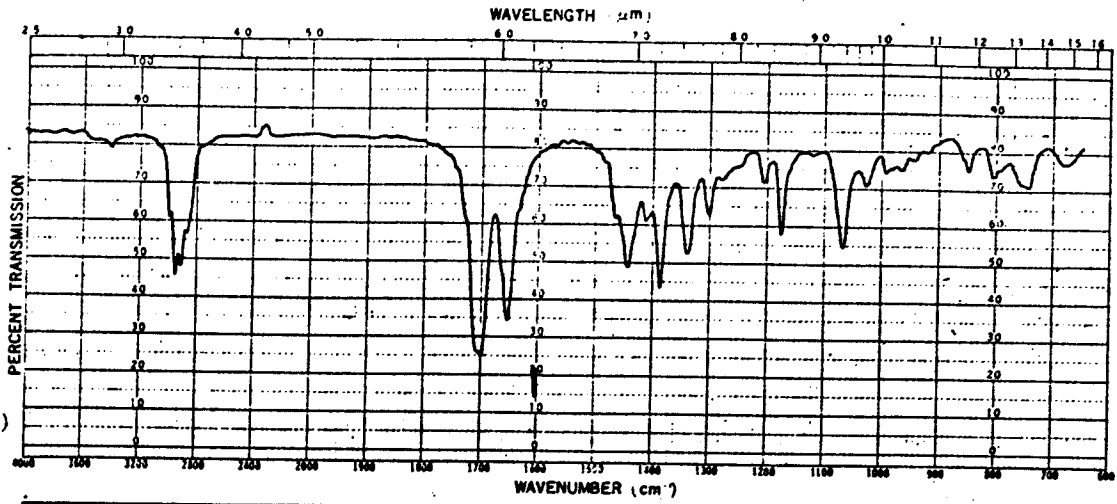
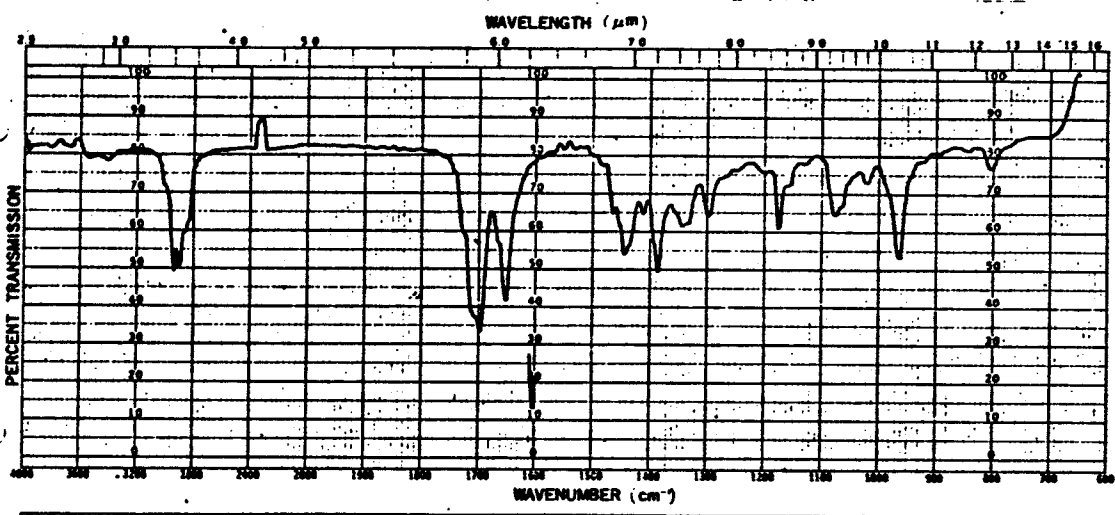


図 3-2 ジヒドロジャスモンのIRスペクトル



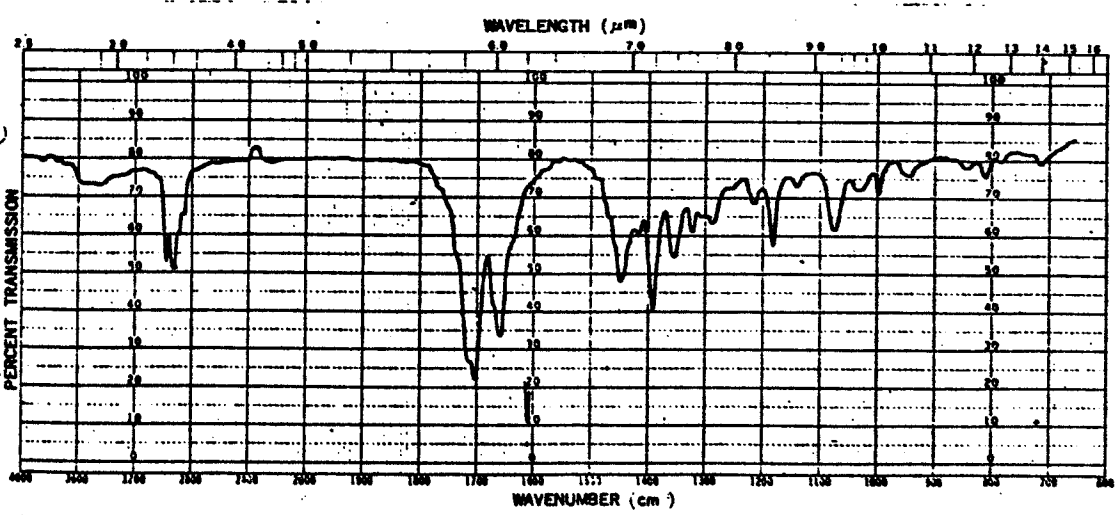
SPECTRUM NO. DATE 8.2.77	SAMPLE cis-jasmone	STATE	REMARKS	JAPAN SPECTROSCOPIC CO., LTD. 日本分光工業株式会社
-----------------------------	-----------------------	-------	---------	---

☑ 3-3 シス-ジャスモンのIRスペクトル



SPECTRUM NO. DATE 8.2.77	SAMPLE trans-jasmone	STATE /3	REMARKS	JAPAN SPECTROSCOPIC CO., LTD. 日本分光工業株式会社
-----------------------------	-------------------------	-------------	---------	---

☑ 3-4 トランス-ジャスモンのIRスペクトル



SPECTRUM NO. DATE 8.4.28	SAMPLE <chem>CC1=CC(=O)C=C1C=CC</chem>	STATE /3	REMARKS	JAPAN SPECTROSCOPIC CO., LTD. 日本分光工業株式会社
-----------------------------	---	-------------	---------	---

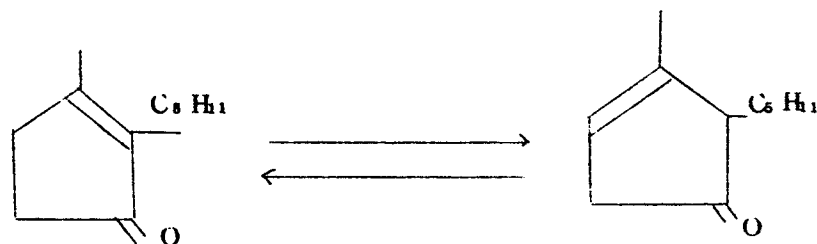
☑ 3-5 3-メチル-2-(2'-ペンチニル)-2-シクロペンテノンのIRスペクトル

3-4, 図3-5)が文献値と一致し, NMR スペクトル(図3-6, 図3-7)も構造を支持したので, それぞれトランスージャスモン (bp 83°C/1.0mmHg, $n_D^{20} = 1.4972$, 収率 36%), 3-メチル-2-(2'-ペンチニル)-2-シクロペンテノン (bp 85~86°C/1.0mmHg, $n_D^{20} = 1.5100$, 収率 18%) と考えられる。

3.3.1.2 副生成物の検討

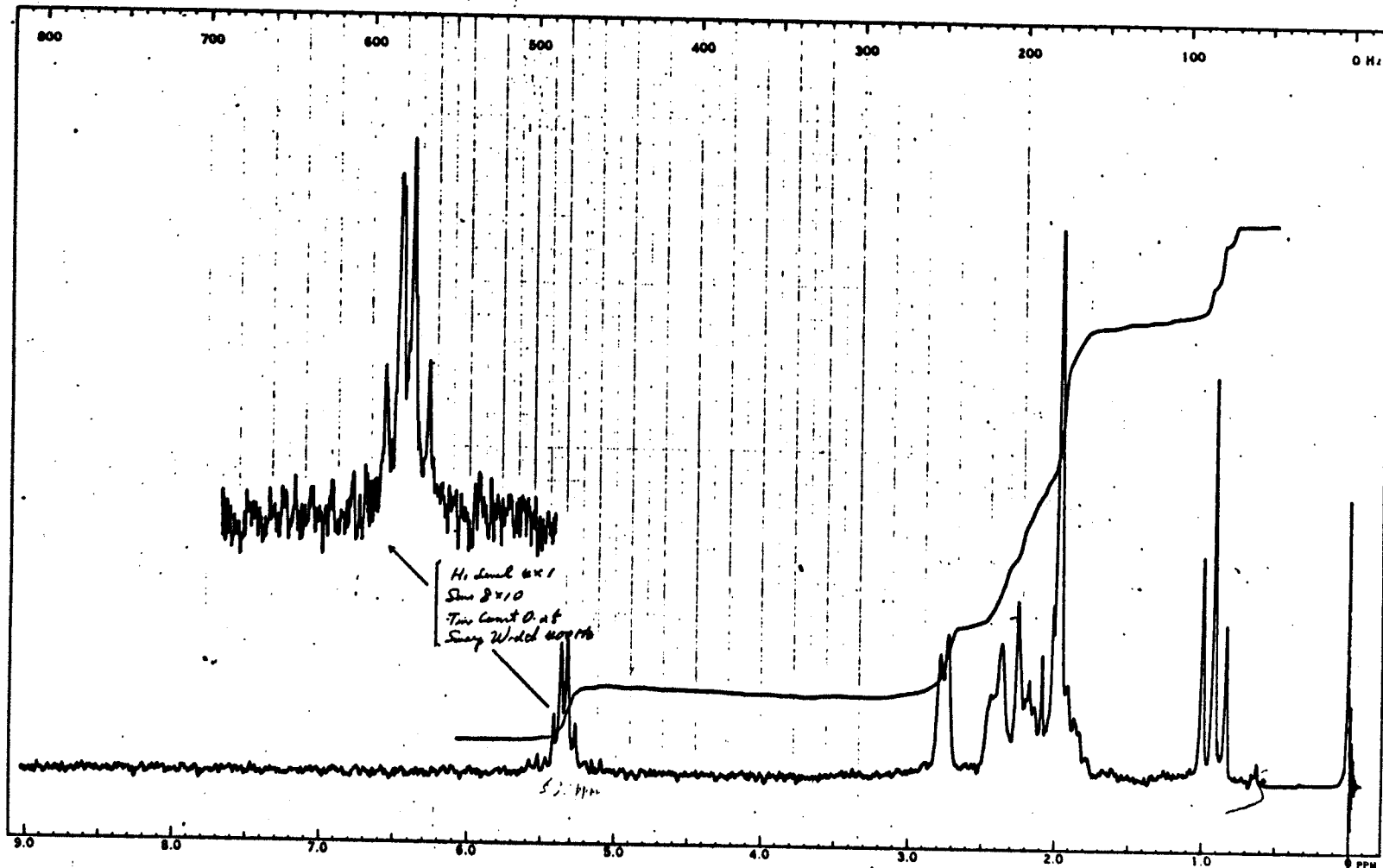
3-メチル-2-シクロペンテノンと臭化ベンチルとの反応で89~100°C/1.0mmHgの留分1.5gを得た。この留分のガスクロマトグラムを図3-8に示す。図3-8では3個のピークが認められ, これらのピークをそれぞれ(3.3), (3.4)および(3.5)とし構造を検討した。

(3.3)はMSスペクトルで m/e 166 (M^+), IRスペクトル(図3-9)で 1170cm^{-1} (C=O)および 835cm^{-1} (CH=CH)の吸収を示した。これらの結果とNMRスペクトル(図3-10)および元素分析値とから(3.3)は3-メチル-2-ベンチル-3-シクロヘキセノンと推定した。(以下, アルキル化反応の副生成物を一括して図3-11に示す。)また, ジヒドロジャスモンをDMSOの中で少量の水酸化カリウムとかくはんすると3-メチル-2-ベンチル-3-シクロペンテノンが生成することをガスクロマトグラム保持時間およびIRスペクトルで確認した。さらに分離した3-メチル-2-ベンチル-3-シクロペンテノンを同様に処理したところジヒドロジャスモンが生成した。したがってこれらの間には次に示すような平衡関係があるものと思われる。



ジヒドロジャスモン (3.2 a)

3-メチル-2-ベンチル
-3-シクロペンテノン
(3.3)



SPECTRUM	
NO. 4	NUC. & FREQ.
¹ H	90 MHz
SAMPLE:	
NO. 10	
<chem>CC1=CC=CC=C1C(=O)O</chem>	
TEMP	35°C <input checked="" type="checkbox"/>
SOLVENT	CDCl ₃
REF. SAMPLE	TMS
CONC.	
REF. (LOCK)	<input type="checkbox"/> INT <input checked="" type="checkbox"/> EXT
SWEEP WIDTH	800 <input checked="" type="checkbox"/> MHz <input type="checkbox"/> PPM
SWEEP TIME	400 SEC.
SWEEP MODE	W/FIELD <input type="checkbox"/> FREQ
<input type="checkbox"/> WIDE	
TIME CONST	0.25 SEC.
SMPT (IN)	
RF LEVEL	5
MOD LEVEL	
M1	1.0/10
M2	
LOCK	3.0
SENSITIVITY	
NOR	3.0/10
INT	1
DATE	48 3 9
OPERATOR	IA
REMARKS:	

CHART NO. 4411800
PRINTED IN JAPAN

HITACHI PERKIN-ELMER

3-6 トランス-ジャスモン NMR スペクトル

41

13

42

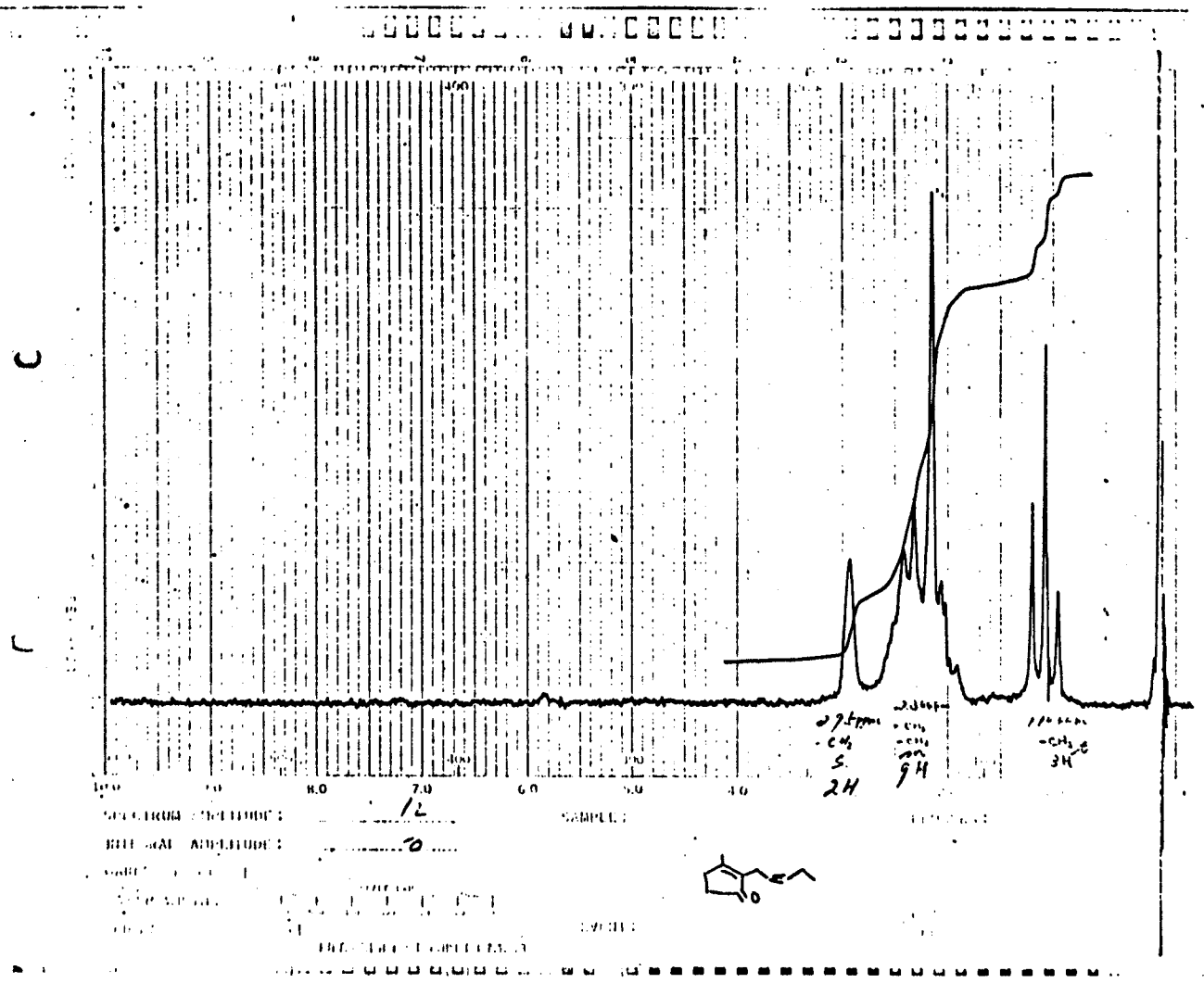
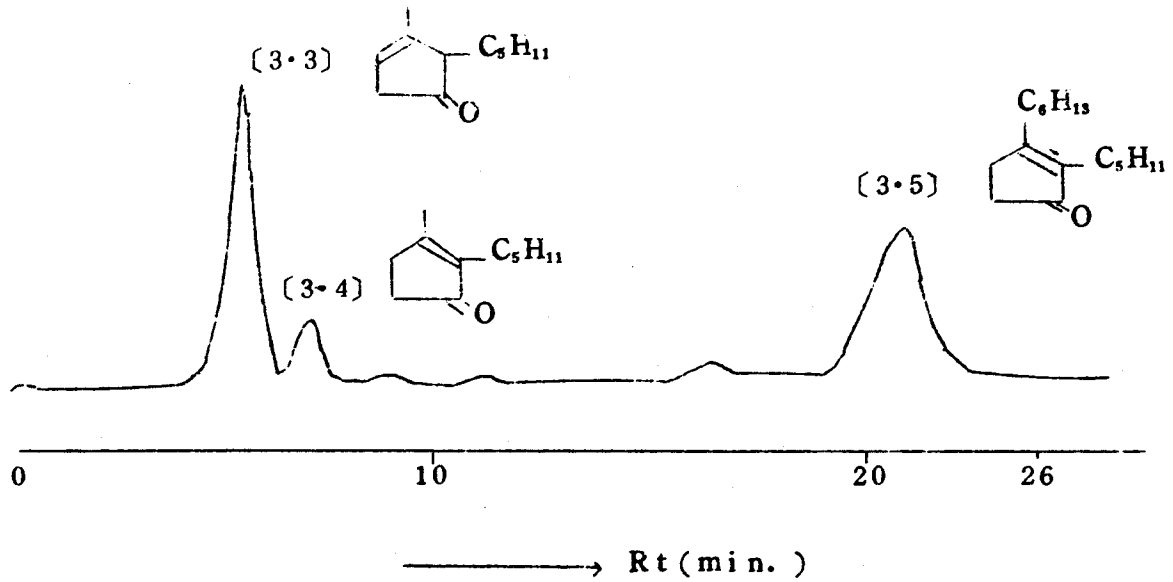


図 3-7 3-メチル-2-(2'-ペンチニル)-2-シクロペンテノン の NMR スペクトル



カラム： 20%NGS. 2m

カラム温度： 170℃

キャリアガス： H_2 1.0 Kg/cm²

図3-8 89~100℃/1.0mmHg 留分のガスクロマトグラム

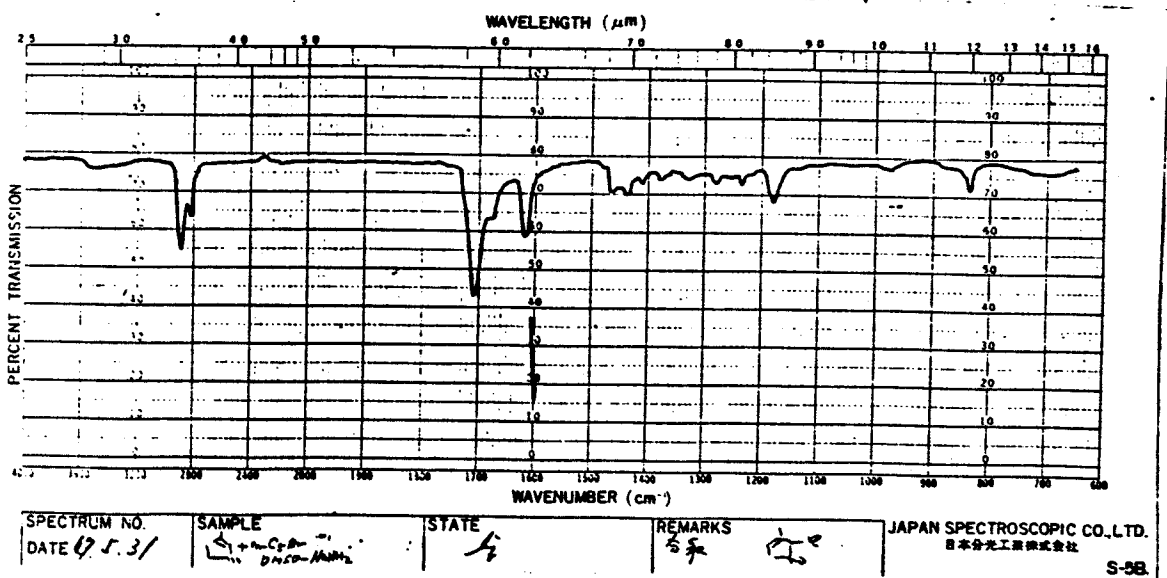
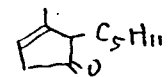


図3-9 3-メチル-2-ペンチル-3-シクロペンテノンのIRスペクトル

SPECTRUM No. 2
 DATE 22.7.11
 FREQ. 100 MHz
 NUCLEUS ¹H
 SAMPLE 2



SOLVENT CCl₄
 CONC. _____
 REFERENCE TMS
 LOCK Exc
 TEMP. R.T.C
 R.F. LEVEL 48 db
 A.F. LEVEL _____
 OBSERVE B-G
 LOCK _____
 SD _____
 AMPLITUDE _____
 OBSERVE B.F.
 LOCK _____
 INTEGRATOR _____
 FILTER S
 OFFSET _____ Hz
 _____ PPM

FREQ. FIELD/FREQ OF FIELD.
 OPERATOR H. Toyama
 REMARKS:

SWEEP TIME (SEC.)
 25 50 100 250 500
 1000 2500 5000 10000
 SWEEP WIDTH (Hz/KHz/0.1PPM)
 27 54 108 270 540
1000 2700 5400 10800
 WIDE SWEEP (GAUSS)
 10.8 27 54 108 540

 JEOL LTD.

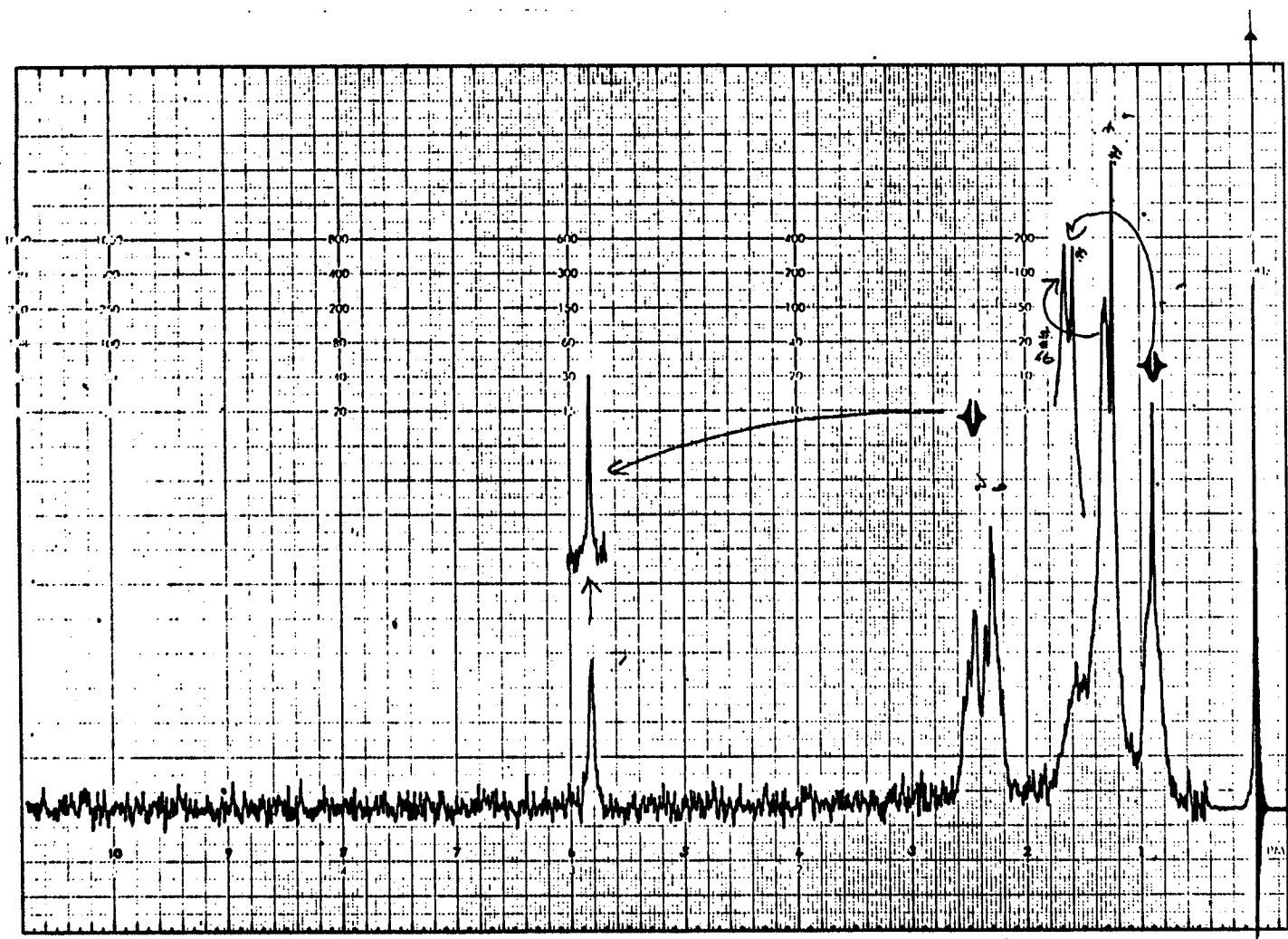


Chart No. 44-2
 PRINTED IN JAPAN

図 3-10 3-メチル-2-ペンチル-3-シクロヘキサノン¹H-NMR スペクトル

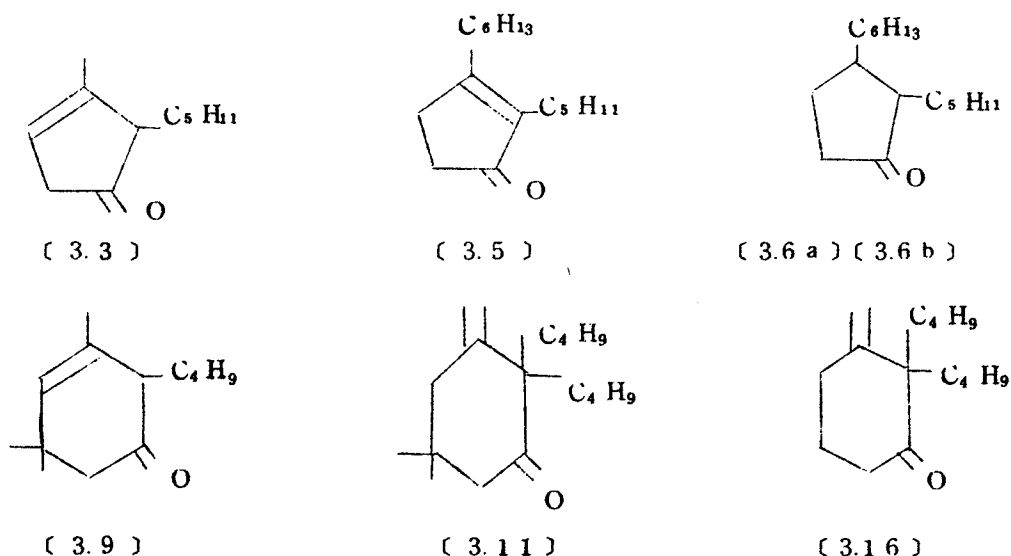
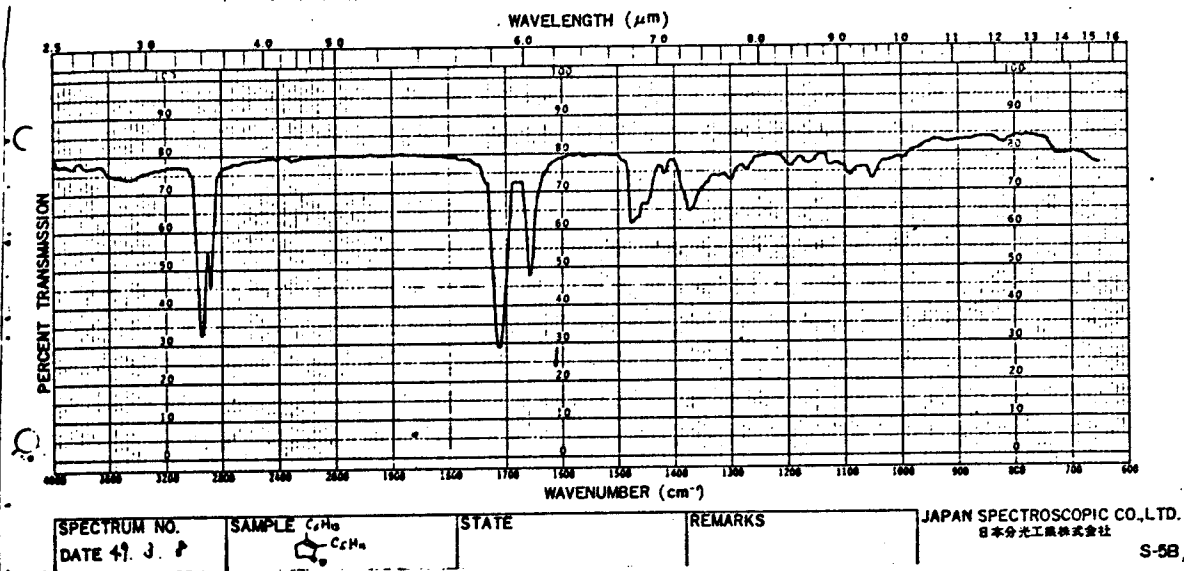


図 3-11 アルキル化反応の副生成物

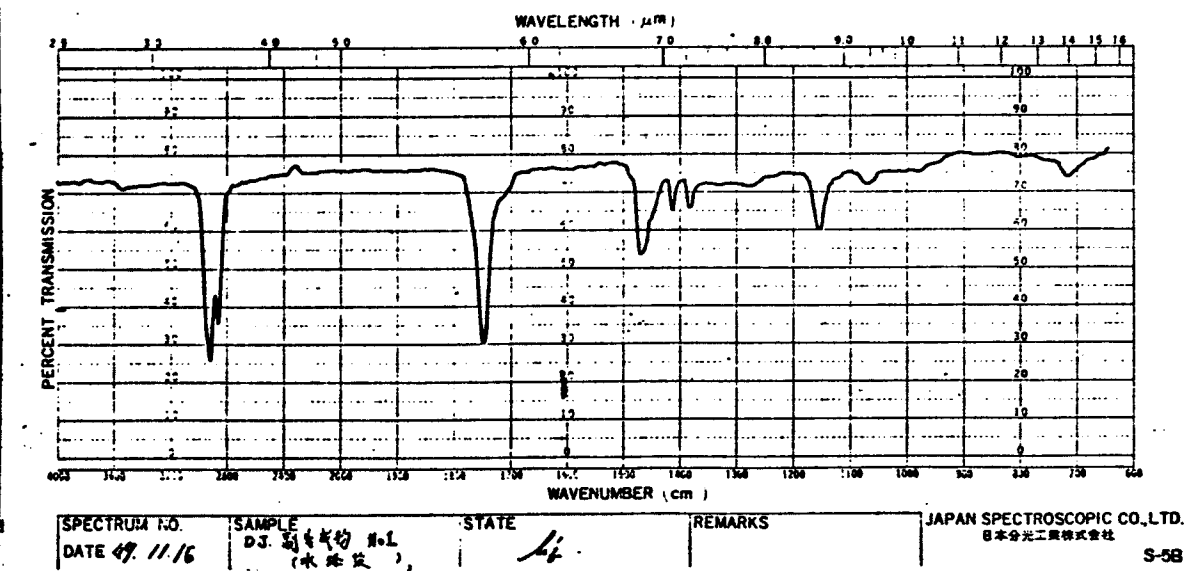
(3.4) はガスクロマトグラム保持時間および IR スペクトルが標品と一致したことよりジヒドロジャスモンと考えられる。(3.5) は MS スペクトルで m/e 236 (M^+), IR スペクトル (図 3-12) で 1700cm^{-1} ($C=O$) および 1650cm^{-1} ($C=C$) の α, β -不飽和ケトンの吸収を示した。これらの結果と NMR スペクトル (図 3-13) とから (3.5) は 2-ペンチル-3-ヘキシル-2-シクロペンテノンと推定した。このように環状 α, β -不飽和ケトンの γ -位が飽和のハロゲン化アルキルでジアルキル化する例 (76), (77) は, 3-メチル-2-シクロヘキセノンのジメチル化にみられるが 3-メチル-2-シクロペンテノンにおいては報告がない。そこでさらに構造を確認するために分離した (3.5) を次に示す方法で水素添加した。

(3.5) (0.5 g), 酢酸エチル (5 ml) および Pd-C (0.1 g) の溶液を, 水素ふんい気下, 室温で 48 時間かくはんした。かくはん後 Pd-C を濾別し, 酢酸エチルを留去した。得られた生成物 0.4 g をガスクロマトグラフィーで分析した。このガスクロマトグラムでは新たに 2 個のピークが認められ, これらをそれぞれ (3.6 a) および (3.6 b) とし構造を検討した。

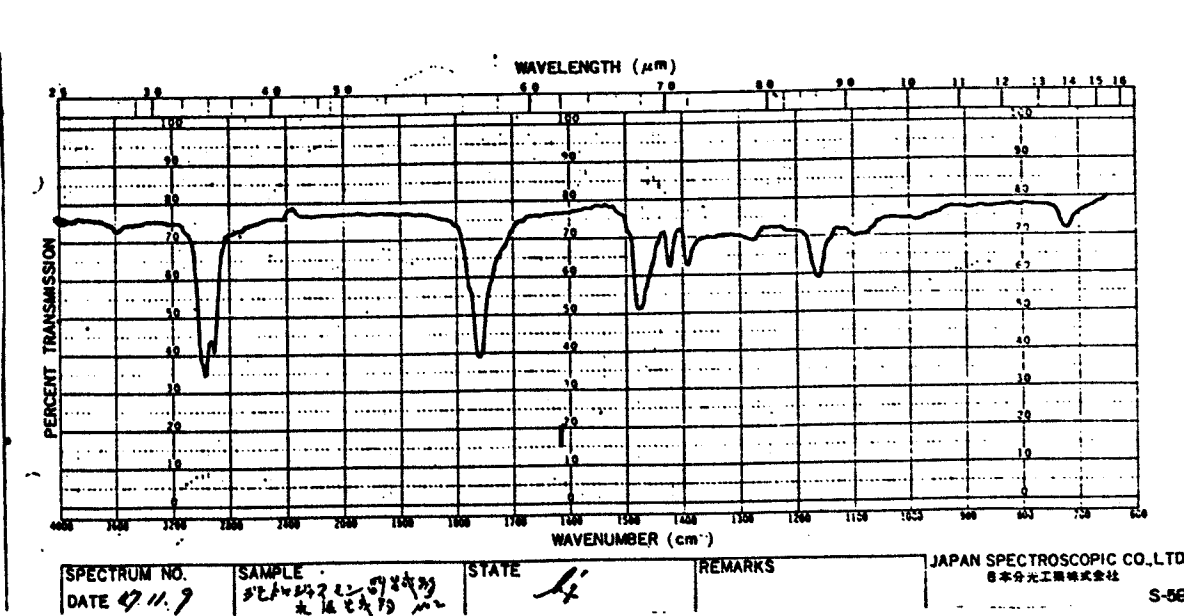
(3.6 a) は IR スペクトル (図 3-14) で 1743cm^{-1} ($C=O$) の吸収を示し, NMR スペクトル (図 3-15) で δ 0.90 (6H, m, CH_2CH_3) のシグナルが認められた。また (3.6 b) は IR スペクトル (図 3-16)



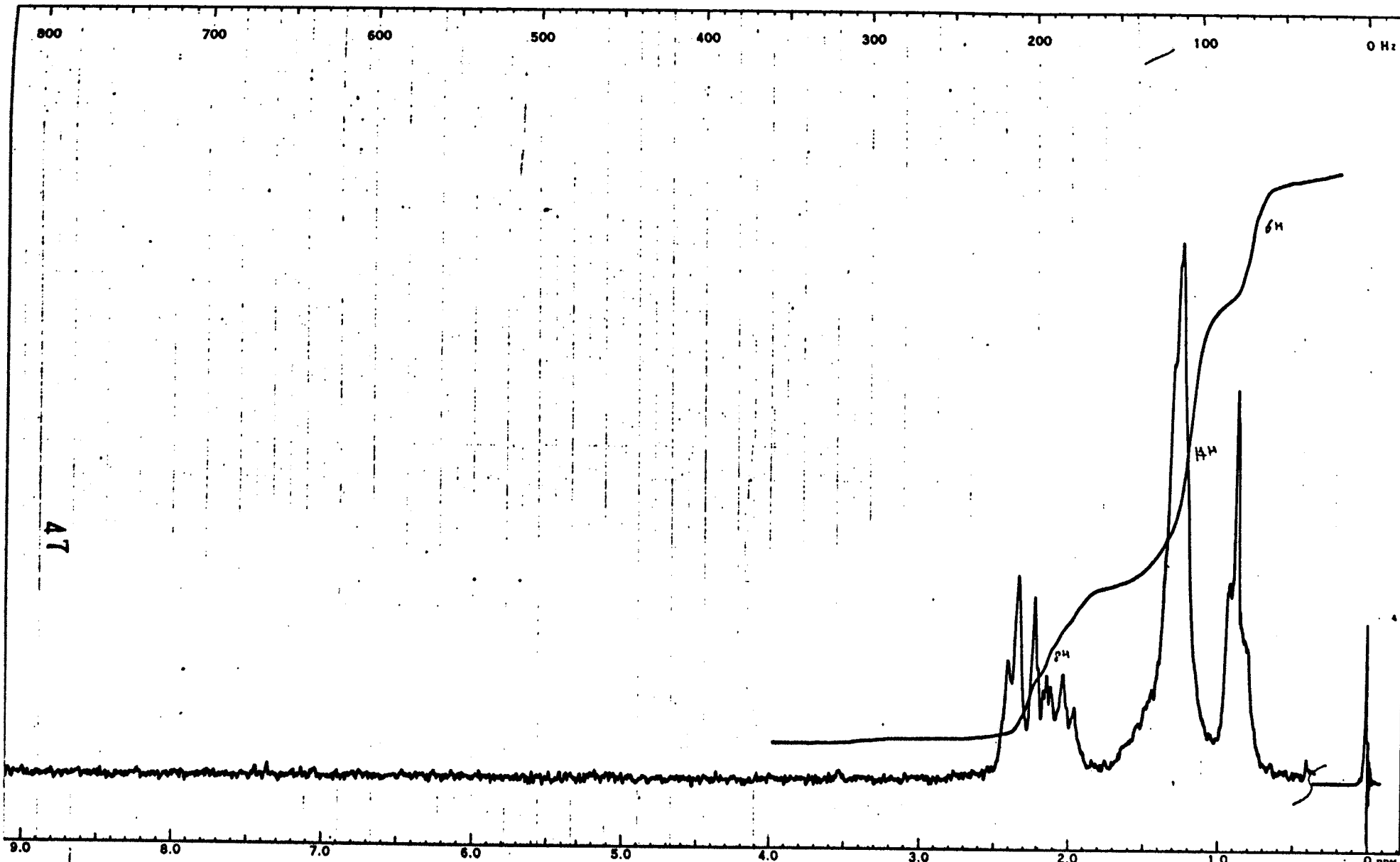
3-12 2-ペンチル-3-ヘキシル-2-シクロペンテノンのIRスペクトル



3-14 2-ペンチル-3-ヘキシルシクロペンタノン(3-6a)のIRスペクトル

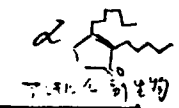


3-16 2-ペンチル-3-ヘキシルシクロペンタノン(3-6b)のIRスペクトル



SPECTRUM NO.
 NUC. & FREQ.
 90 MHz

SAMPLE :



TEMP	°C 35°C
SOLVENT	CH ₂
REF. SAMPLE	TMS
CONC.	
REF. (LOCK)	<input type="checkbox"/> INT. <input checked="" type="checkbox"/> EXT.
SWEEP WIDTH	800 <input checked="" type="checkbox"/> MHz <input type="checkbox"/> PPM
SWEEP TIME	400 SEC.
SWEEP MODE	<input checked="" type="checkbox"/> FIELD <input type="checkbox"/> FREQ
	<input type="checkbox"/> WIDE
TIME CONST	0.1 SEC.
SHIFT(MI)	
RF LEVEL	5
MOD LEVEL	MI 5X1
NO. LOCK	32X1
SENSITIVITY	NOR. 1.26x10
INT.	1
DATE	27.8.14
OPERATOR	JA

REMARKS :

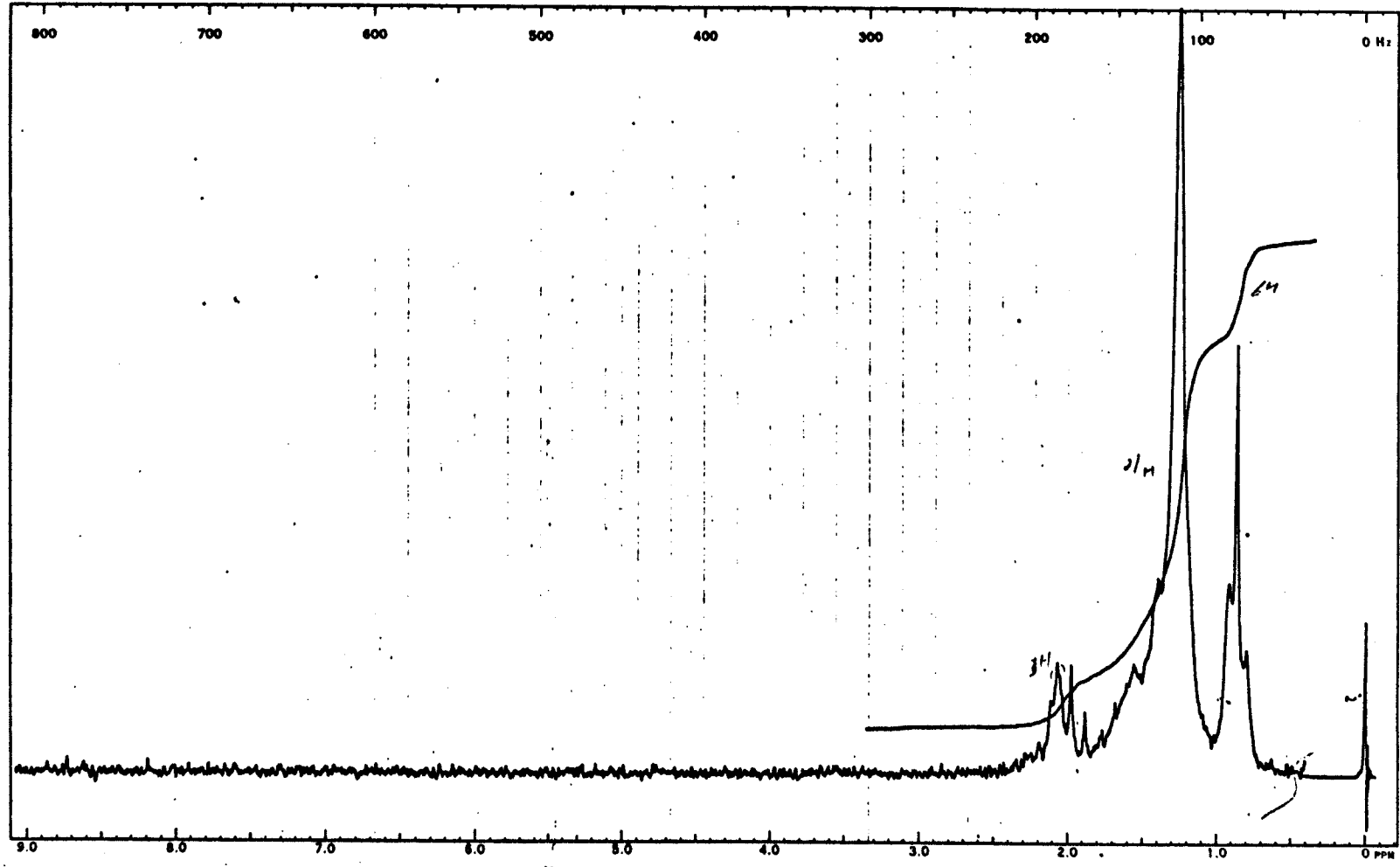
HITACHI PERKIN-ELMER

CHART NO. 4411500
 PRINTED IN JAPAN

☒ 3-13 2-ペンチル-3-ヘキシル-2-シクロペンテノンのNMRスペクトル

51

48



SPECTRUM NO. / NUC & FREQ. 111 90 MHz

SAMPLE: 例 1

C1CCC(R)C1R (R=G)

TEMP 35°C

SOLVENT CCl4

REF SAMPLE TMF

CONC

REF. LOCK INT EXT.

SWEEP WIDTH 800 MHz PPM

SWEEP TIME 400 SEC.

SWEEP MODE FIELD FREQ

WIDE

TIME CONST 0.1 SEC.

SHIFT(M)

RF LEVEL 5

MOD LEVEL 5

M1 6.3%

M2

LOCK 3.2%

SENSITIVITY

NOR. 1.5 100

INT. /

DATE 47 11 21

OPERATOR TA

REMARKS:

CHART NO. 6411590 PRINTED IN JAPAN

HITACHI PERKIN-ELMER

3-15 2-ペンチル-3-ヘキシルシクロペンタノン(3.6a)のNMRスペクトル

52

で 1743cm^{-1} (C=O) の吸収を示し、NMR スペクトル (図 3-17) で $\delta 0.90$ (6H, m, CH_2CH_3) のシグナルが認められた。さらに (3.6 a) と (3.6 b) の IR スペクトルおよび NMR スペクトルは酷似していた。以上の結果より (3.6 a) および (3.6 b) は 2-ペンチル-3-ヘキシルシクロペンタノンの幾何異性体と推定したが、試料が微量のためシス、トランスの決定はできなかった。したがって (3.5) の構造は 2-ペンチル-3-ヘキシル-2-シクロペンテノンに相違ないものと思われる。

3.3.2 反応温度 と収率の関係

各温度での 3-メチル-2-シクロペンテノンと臭化ペンチルとの反応を検討した。その結果を図 3-18 に示す。尚溶媒に用いた DMSO の融点が 18.5°C であるため 20°C 以下で反応をおこなうことは困難であった。図 3-18 から明らかのように主生成物の収率は $20\sim 30^\circ\text{C}$ で最大となっている。したがってこの反応は $20\sim 30^\circ\text{C}$ でおこなうのが適当と思われる。

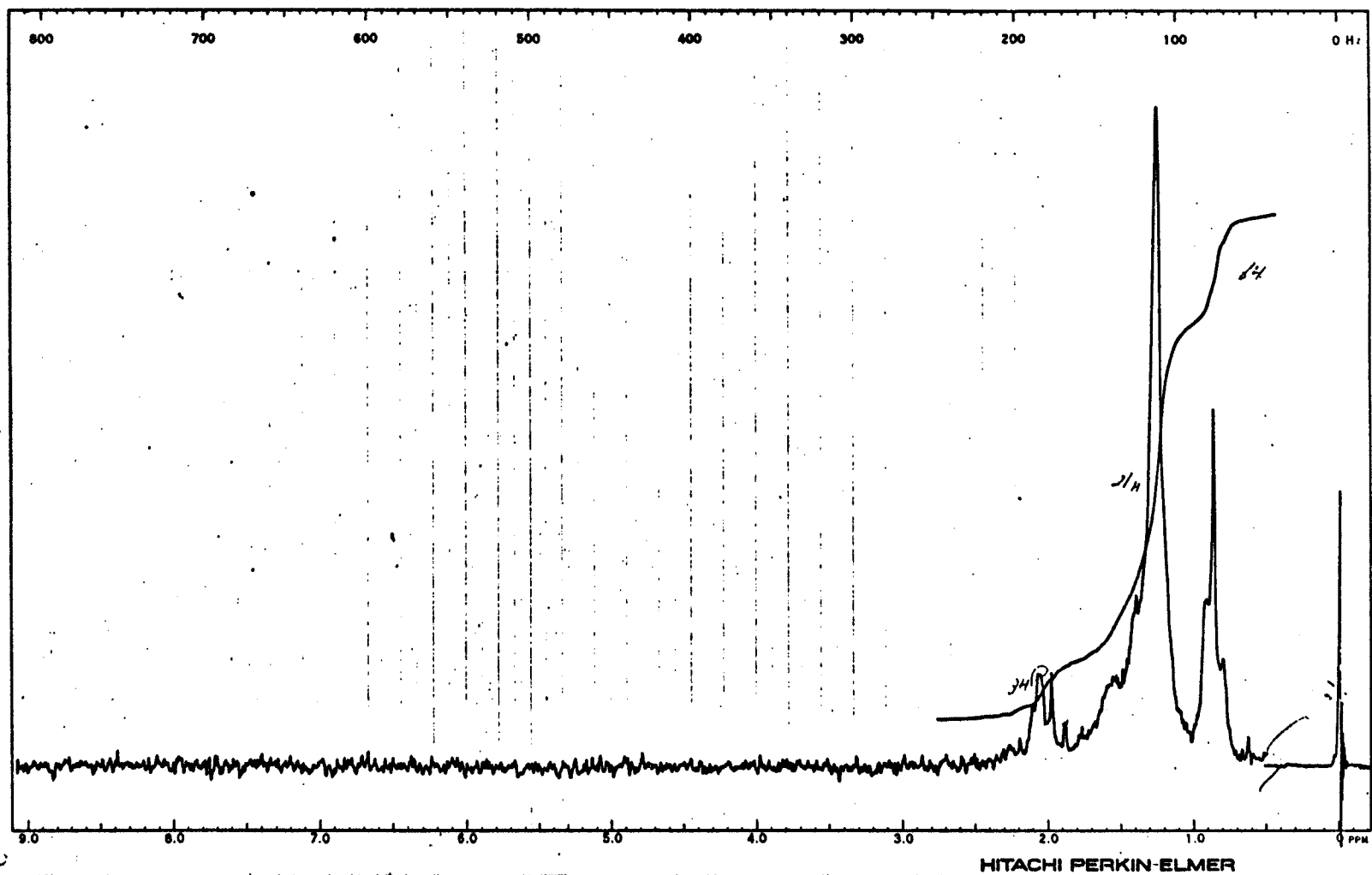
3.3.3 反応時間と収率の関係

3-メチル-2-シクロペンテノンと臭化ペンチルとの反応における反応時間と収率との関係について検討した。その結果を図 3-19 に示す。図 3-19 から明らかのように、反応時間を 12 時間にした時、ジヒドロジャスモンの収率は最大となり、それ以上反応を続けるとジヒドロジャスモンの収率は低下し副生成物が増大した。したがってこの反応の反応時間は 12 時間が適当と思われる。

3.3.4 溶媒の影響

3-メチル-2-シクロペンテノンと臭化ペンチルとの反応における溶媒の影響について検討した。各種溶媒中での反応結果を表 3-2 に示す。

50

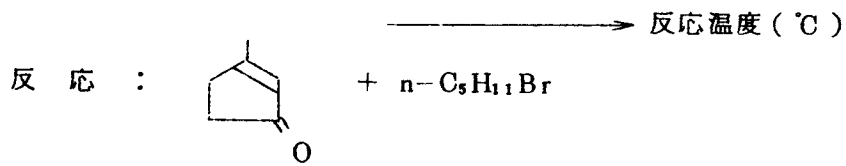
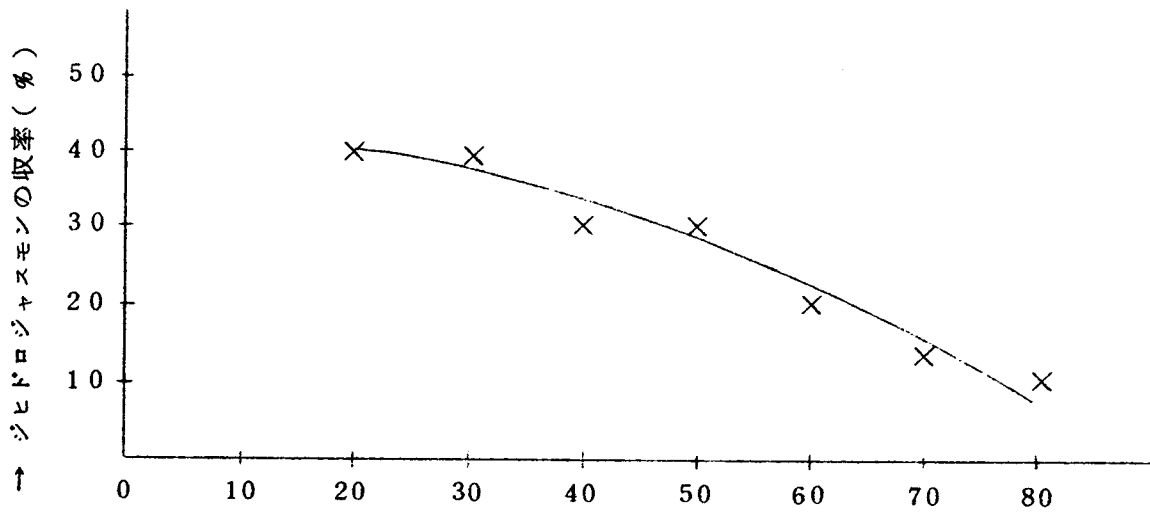


SPECTRUM	
NO. 2	
NUC & FREQ.	
¹ H	90 MHz
SAMPLE :	
別 2	
<chem>CCCCC1CCCC1CCCC</chem>	
TEMP °C 35°C	
SOLVENT CCl ₄	
REF. SAMPLE TMS	
CONC	
REF (LOCK)	
<input type="checkbox"/> INT <input checked="" type="checkbox"/> EXT	
SWEEP WIDTH 800 PPM	
SWEEP TIME 400 SEC	
SWEEP MODE <input checked="" type="checkbox"/> FIELD <input type="checkbox"/> FREQ	
<input type="checkbox"/> WIDE	
TIME CONST 2.5 SEC	
SHIFT(M)	
RF LEVEL 5	
MOD LEVEL 5	
HI 2.01	
LO 2.01	
LOCK 2.01	
SENSITIVITY	
NOR 1.00	
INT	
DATE 47-11-21	
OPERATOR JA	
REMARKS:	

CHART NO. 4411580
PRINTED IN JAPAN

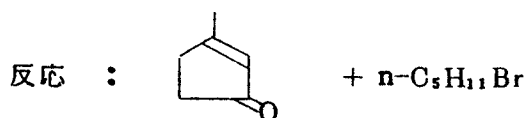
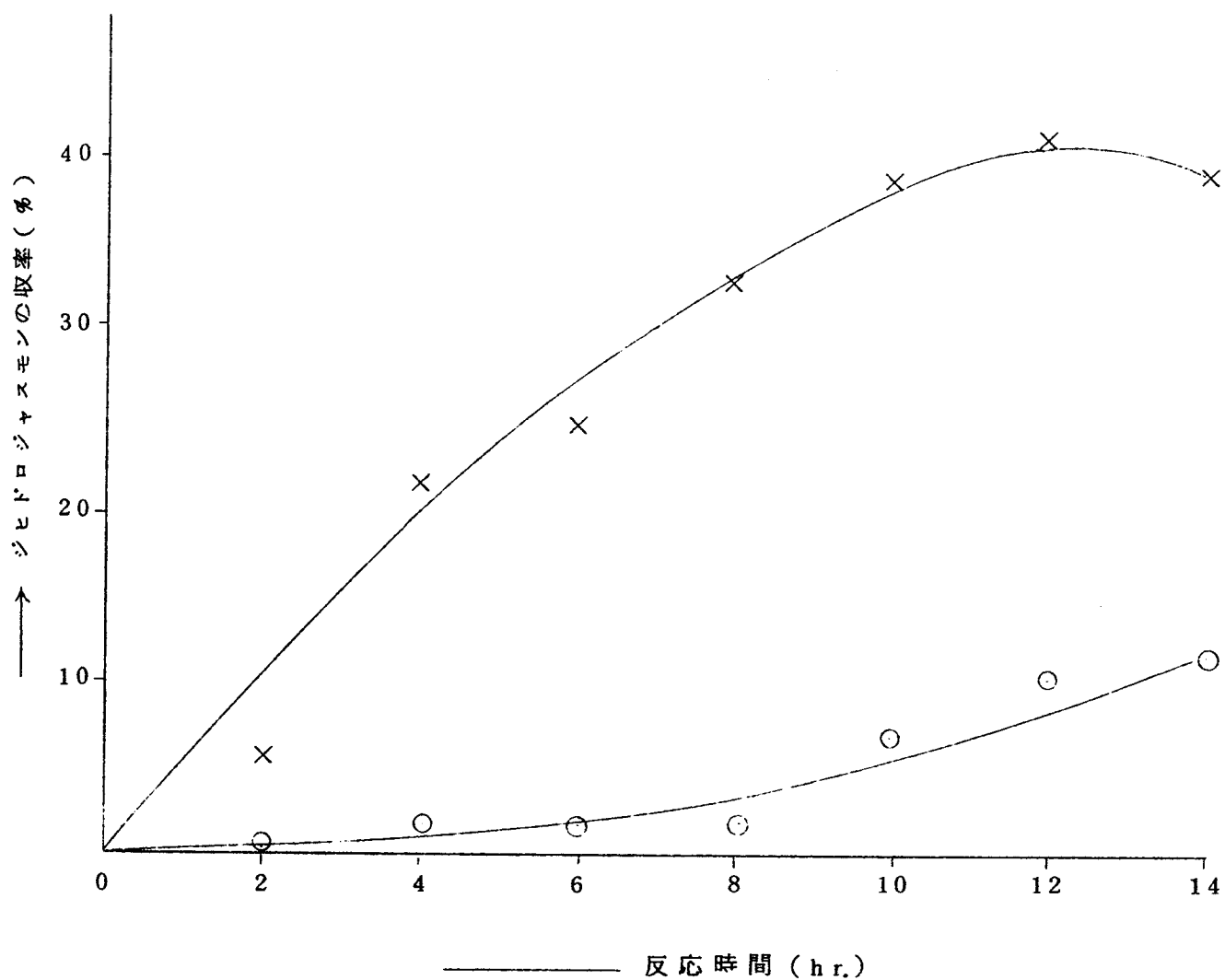
図 3-17 2-ペンチル-3-ヘキシルシクロペンタノン〔3・6b〕のNMRスペクトル

53



反応条件 : 反応時間 12 hr, 溶媒 DMSO, 縮合剤 KOH

図 3 - 1 8 反応温度と収率の関係



反応条件 : 反応温度 20~30℃, 溶媒 DMSO

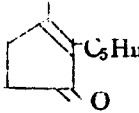
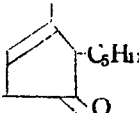
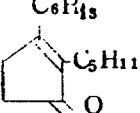
縮合剤 KOH

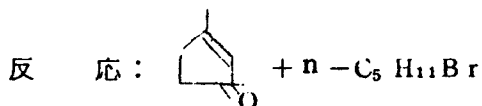
X : ジヒドロジャスモン

O : 2-ペンチル-3-ヘキシル-2-シクロペンテノン

図3-19 反応時間と収率の関係

表 3-2 溶媒の影響

生成物 収率 (%) 溶媒			
DMSO	41	3	7
DMF	30	trace	3
HMPA	24	trace	2
THF	trace	0	0
ベンゼン	trace	0	0



反応条件：反応時間 12 h r s, 反応温度 20~30℃, 縮合剤 KOH

DMSO：ジメチルスルホキシド, DMF：N, N-ジメチルホルムアミド

HMPA：ヘキサメチルホスホルアミド, THF：テトラヒドロフラン

溶媒に DMSO を用いたときジヒドロジャスモンが 41% で得られ, HMPA あるいは DMF を用いると未反応の原料の回収量が増大し, 収率は低下した。また溶媒として THF あるいはベンゼンを用いた場合, ジヒドロジャスモンはほとんど得られず未反応の原料を回収した。

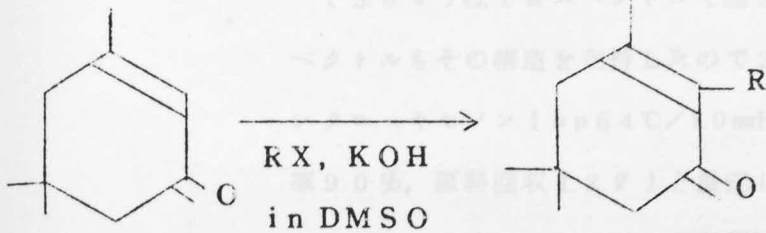
3.3.5 縮合剤の影響

3-メチル-2-シクロペンテノンと臭化ベンチルとの反応における縮合剤の影響について検討した。尚, 反応方法は 3.2.3 と同様である。

縮合剤としては粉末水酸化カリウムが最も良くジヒドロジャスモンの収率は 41% であった。縮合剤にナトリウムアミドや粉末水酸化ナトリウムを用いたときジヒドロジャスモンの収率はそれぞれ 28%, 31% と低下した。

3.3.6 イソホロンのアルキル化反応

ハロゲン化アルキルに塩化アリル, 臭化ブチルおよび臭化ベンチルを用いイソホロンをアルキル化した。これら反応の主生成物をそれぞれ (3.8 a), (3.8 b) および (3.8 c) とし構造を検討した。これら反応の行程を図 3-20 に示す。



{ 3 · 7 }

{ 3 · 8 }

	R	yield (%)
{ 3 · 8 a }	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2$	9 0
{ 3 · 8 b }	$n - \text{C}_4 \text{H}_9$	9 0
{ 3 · 8 c }	$n - \text{C}_5 \text{H}_{11}$	9 2

図 3-20 イソホロンのアルキル化反応

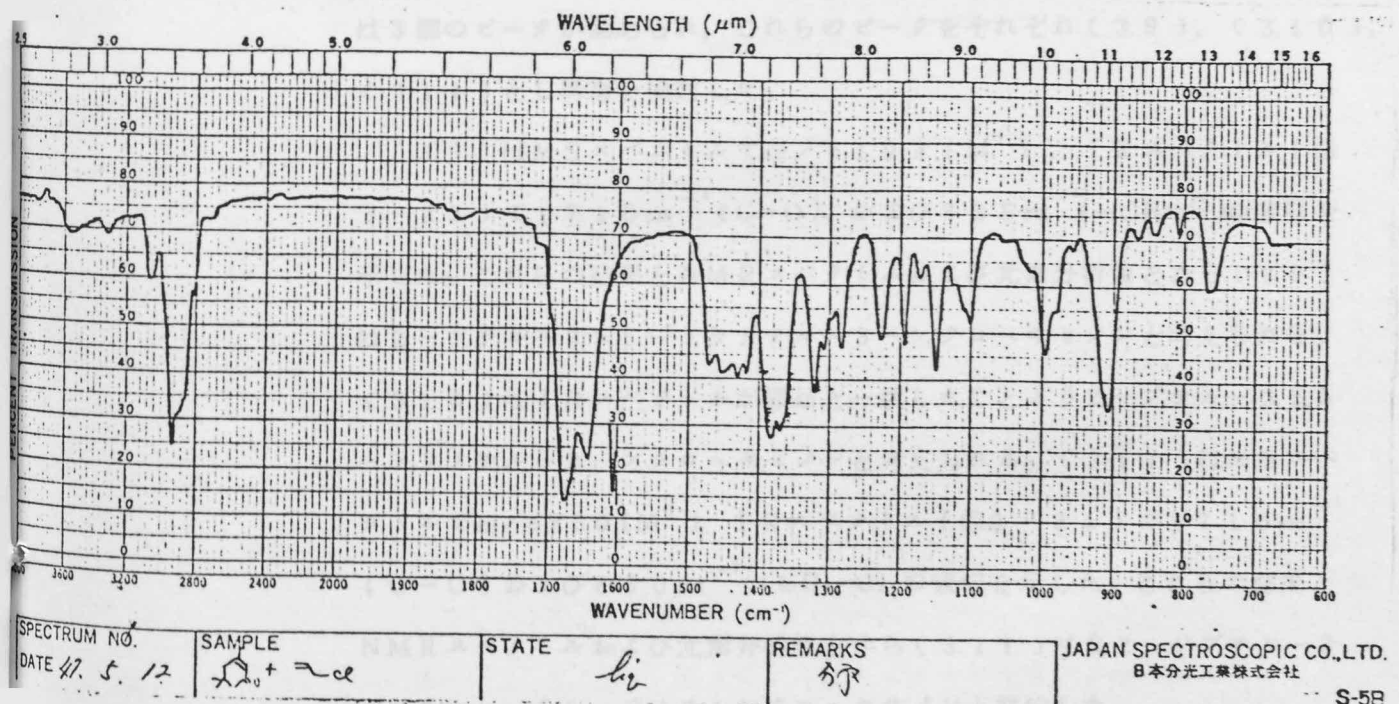


図 3-21 2-アリル-3,5,5-トリメチル-2-シクロヘキサノンの IR スペクトル

3.3.6.1 反応主生成物の構造の検討

(3.8 a) は IR スペクトル (図 3-21) が文献値と一致し、NMR スペクトルもその構造を支持したので 2-アリル-3,5,5-トリメチル-2-シクロヘキサノン (bp 64°C/1.0mmHg, $n_D^{20} = 1.4906$, 収量 14.5g 収率 90%, 原料回収 1.2g) と推定した。この 2-アリル-3,5,5-トリメチル-2-シクロヘキサノンの収率は既知方法⁸⁰⁾ にくらべて約 2 倍の収率の向上をみた。(3.8 b) および (3.8 c) は MS スペクトル, IR スペクトル (図 3-20', 図 3-21'), NMR スペクトルおよび元素分析値より, それぞれ 2-ブチル-3,5,5-トリメチル-2-シクロヘキサノン (bp 79°C/1.0mmHg, $n_D^{20} = 1.4790$, 収量 17.2g, 収率 90%, 原料回収 1.5g); 2-ペンチル-3,5,5-トリメチル-2-シクロヘキサノン (bp 86°C/1.0mmHg, $n_D^{20} = 1.4793$, 収量 17.8g, 収率 92%, 原料回収 1.0g) と推定した。これらは文献に記載されていない新化合物である。

3.3.6.2 副生成物の検討

イソホロンと臭化ブチルとの反応で bp 80~90°C/1.0mmHg の留分 0.7g を得た。この留分のガスクロマトグラムを図 3-22 に示す。図 3-22 では 3 個のピークが認められ, これらのピークをそれぞれ (3.9), (3.10), (3.11) とし構造を検討した。

(3.9) は MS スペクトルで m/e 194 (M^+), IR スペクトル (図 3-23) で 1710 cm^{-1} ($C=O$), および 835 cm^{-1} ($-CH=C$) の吸収を示した。これらの結果と NMR スペクトルおよび元素分析値とから (3.9) は 2-ブチル-3,5,5-トリメチル-3-シクロヘキサノンと考えられる。(3.10) は IR スペクトルが標品と一致したことより 2-ブチル-3,5,5-トリメチル-2-シクロヘキサノンと考えられる。(3.11) は MS スペクトルで m/e 250 (M^+), IR スペクトル (図 3-24) で 1710 cm^{-1} ($C=O$) および 890 cm^{-1} ($CH_2=C$) の吸収を示した。これらの結果と NMR スペクトルおよび元素分析値とから (3.11) は 2,2-ジブチル-3-メチレン-5,5-ジメチルシクロヘキサノンと推定した。

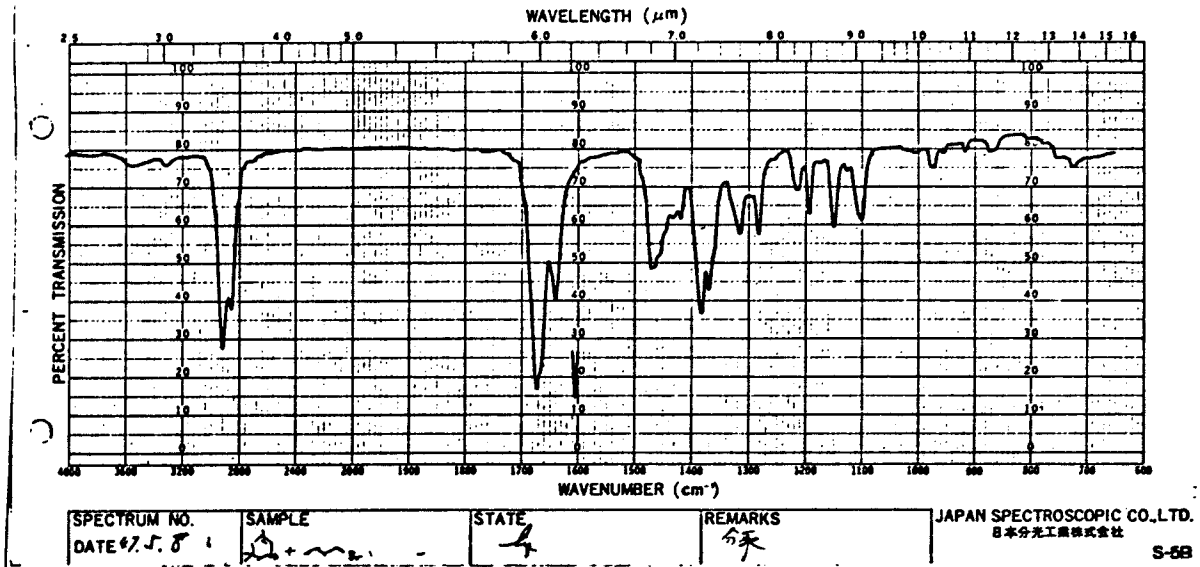


図 3-20' 2-ブチル-3,5,5-トリメチル-2-シクロヘキサノンのIRスペクトル

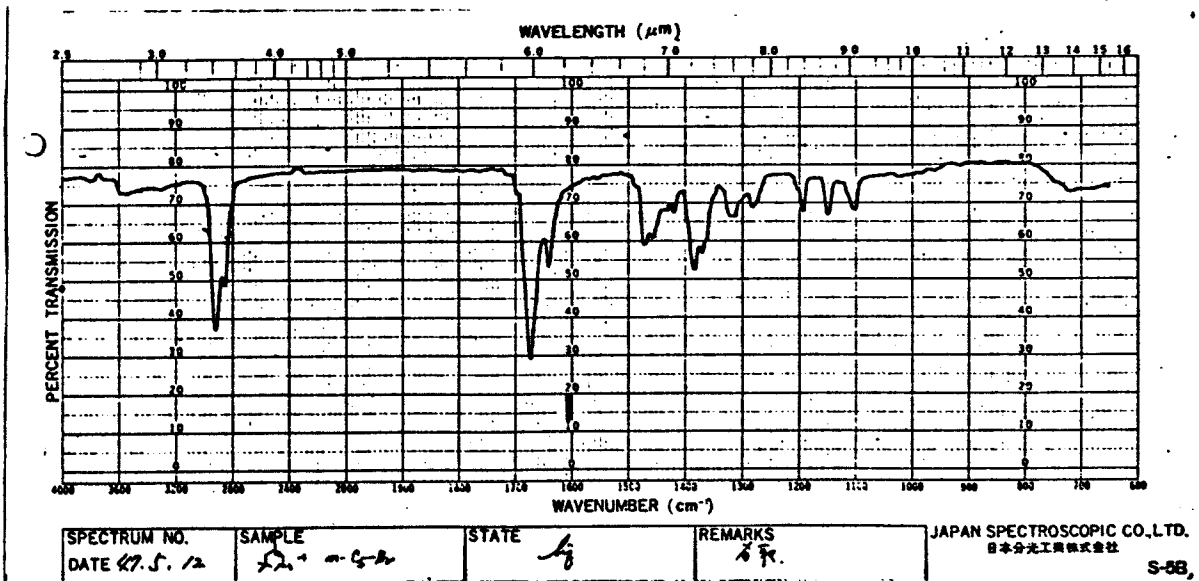
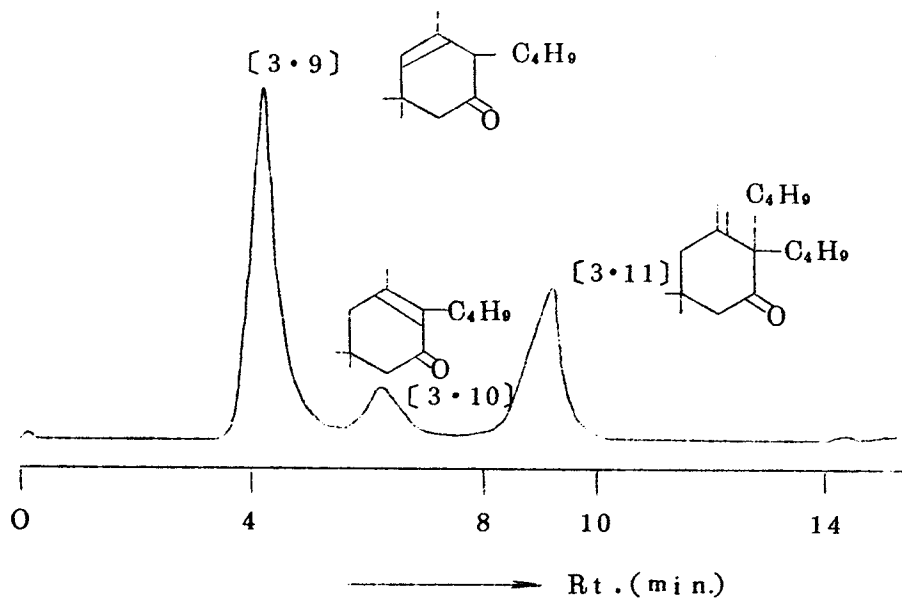


図 3-21' 2-ペンチル-3,5,5-トリメチル-2-シクロヘキサノンのIRスペクトル

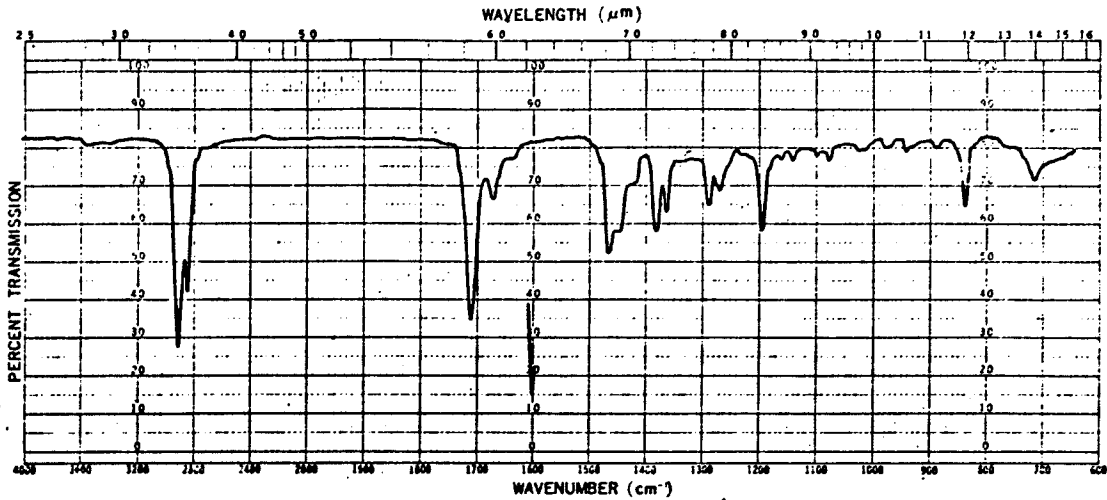


カラム : 20% NGS 2 m

カラム温度 : 160°C

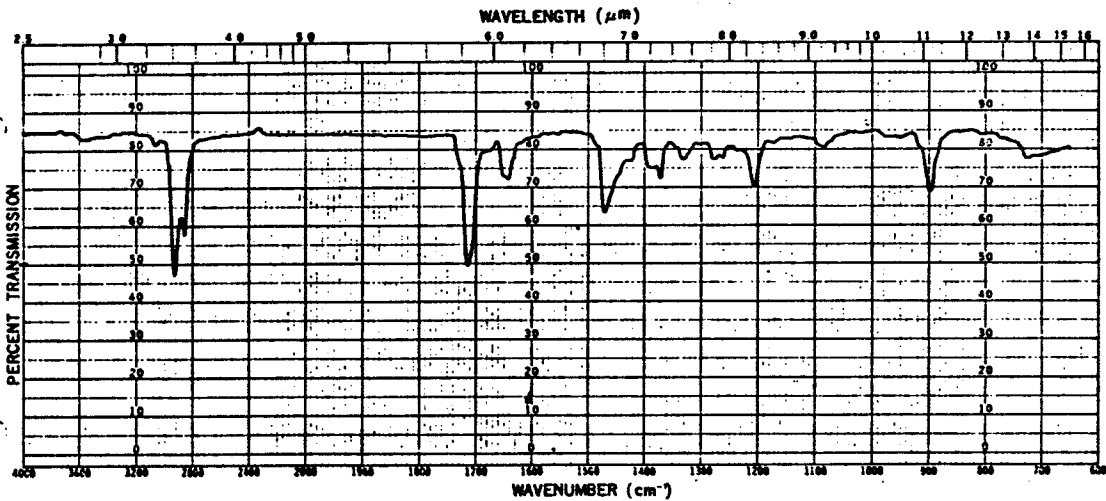
キャリアガス : H_2 , 1.0 Kg/cm^2

図3-22 80~90°C/1.0 mmHg 留分のガスクロマトグラム



SPECTRUM NO.	SAMPLE	STATE	REMARKS	JAPAN SPECTROSCOPIC CO., LTD.
DATE 4/5/31	2-ブチル-3,5-ジメチルシクロヘキサノン (DMSO-KOH) 有	4	分取	日本分光工業株式会社 S-58

☒ 3-23 2-ブチル-3,5,5-トリメチル-3-シクロヘキサノンのIRスペクトル



SPECTRUM NO.	SAMPLE	STATE	REMARKS	JAPAN SPECTROSCOPIC CO., LTD.
DATE 4/5/31	2,2-ジメチル-3-メチルシクロヘキサノン (DMSO-KOH) 有	4	分取	日本分光工業株式会社 S-58

☒ 3-24 2,2-ジブチル-3-メチレン-5,5-ジメチルシクロヘキサノンのIRスペクトル

3.3.7 3-メチル-2-シクロヘキサノンのアルキル化反応

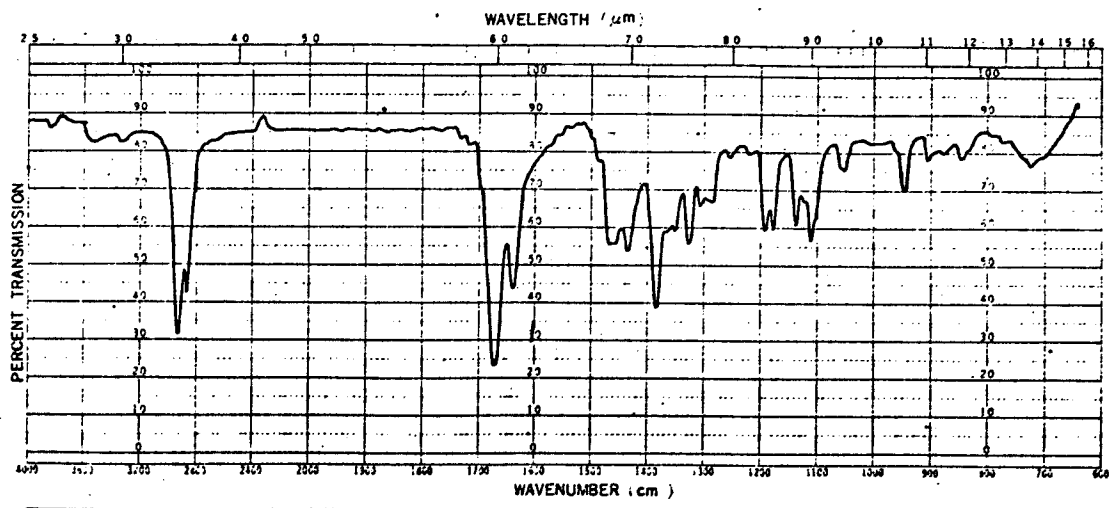
ハロゲン化アルキルとして臭化イソプロピル, 臭化ブチル, 塩化シス-2-ペンテニル, 臭化ペンチルおよび臭化ヘキシルを用い3-メチル-2-シクロヘキサノンをアルキル化した。これら反応の主生成物をそれぞれ〔3.13a〕, 〔3.13b〕, 〔3.13c〕, 〔3.13d〕, 〔3.13e〕とし構造を検討した。これら反応の行程を図3-25に示す。

3.3.7.1 反応主生成物の構造の検討

〔3.13b〕, 〔3.13d〕および〔3.13e〕は分析値が文献値と一致^{79), 80), 81)}し, MSスペクトル, IRスペクトル(図3-26, 図3-27, 図3-28)およびNMRスペクトルもその構造を支持したので, それぞれ2-ブチル-3-メチル-2-シクロヘキサノン (bp 89°C/2.5mmHg, $n_D^{20}=1.4864$, 収率70%, 収量10.4g, 原料回収1.1g), 2-ペンチル-3-メチル-2-シクロヘキサノン (bp 114°C/3.0mmHg, $n_D^{20}=1.4855$, 収率69%, 収量10.2g, 原料回収1.3g), 2-ヘキシル-3-メチル-2-シクロヘキサノン (bp 115°C/3.0mmHg, $n_D^{20}=1.4839$, 収率69%, 収量11.4g, 原料回収1.1g)と考えられる。〔3.13c〕はMSスペクトル, IRスペクトル(図3-29, 図3-30), NMRスペクトルおよび元素分析値より, それぞれ2-イソプロピル-3-メチル-2-シクロヘキサノン (bp 67~68°C/2.5mmHg, $n_D^{20}=1.4880$, 収率73%, 収量9.9g, 原料回収1.2g), 2-(シス-2-ペンテニル)-3-メチル-2-シクロヘキサノン (bp 98°C/1.0mmHg, $n_D^{20}=1.5258$, 収率69%, 収量11.2g, 原料回収1.0g)と推定した。これらは文献に記載されていない新しい化合物である。

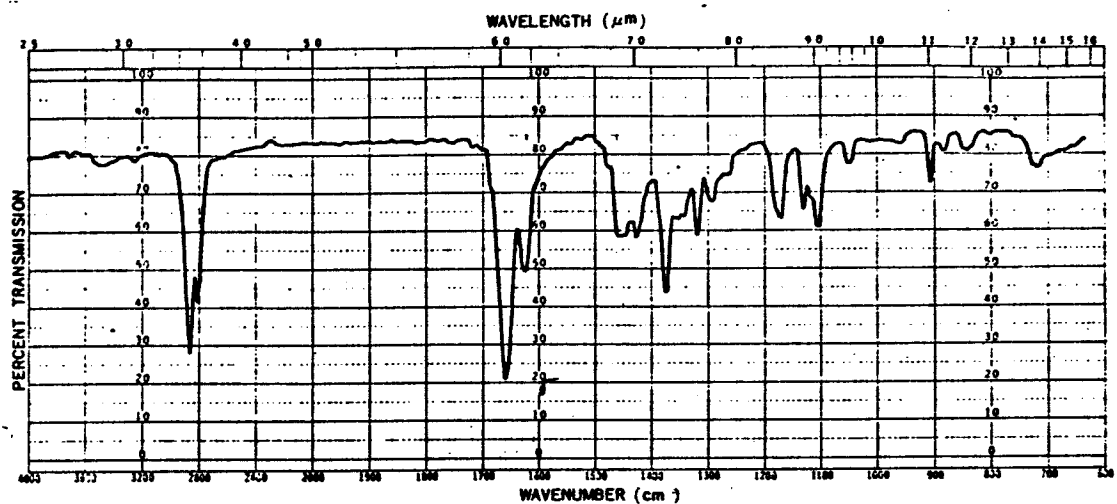
3.3.7.2 副生成物の検討

3-メチル-2-シクロヘキサノンと臭化ブチルとの反応でbp 92~100°C/2.5mmHgの留分0.5gを得た。この留分のガスクロマトグラムを図3-31に示す。図3-31では3個のピークが認められ, これらをそれぞれ〔3.14〕, 〔3.15〕, 〔3.16〕とし構造を検討した。



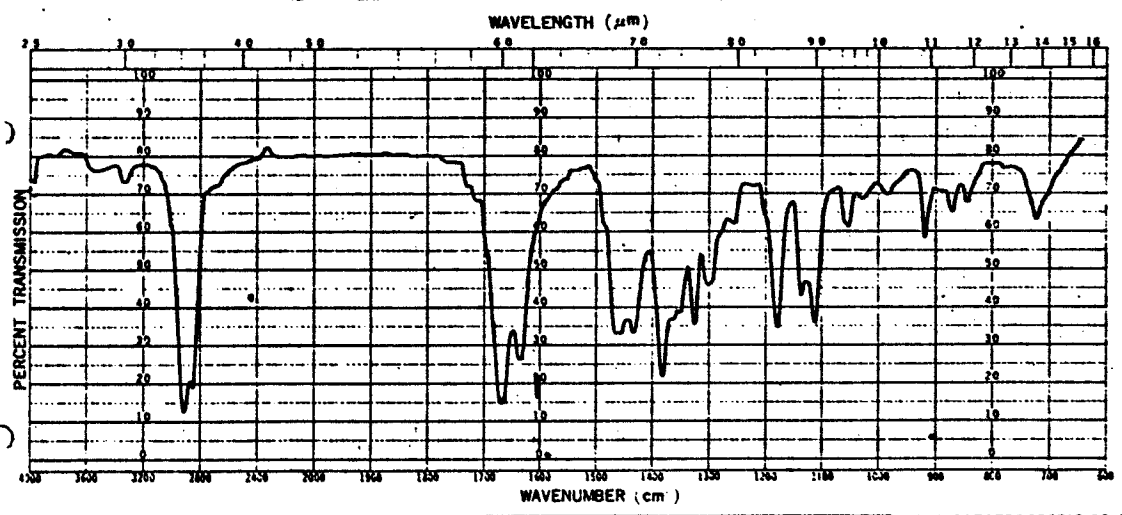
SPECTRUM NO. DATE 47.9.14	SAMPLE <chem>CC(C)C1=CCCCC1</chem>	STATE L ₁	REMARKS 叔ノロケキ シクロヘキセン	JAPAN SPECTROSCOPIC CO., LTD. 日本分光工業株式会社 S-58
------------------------------	---------------------------------------	-------------------------	--------------------------	---

☒ 3-26 2-ブチル-3-メチル-2-シクロヘキセノンのIRスペクトル



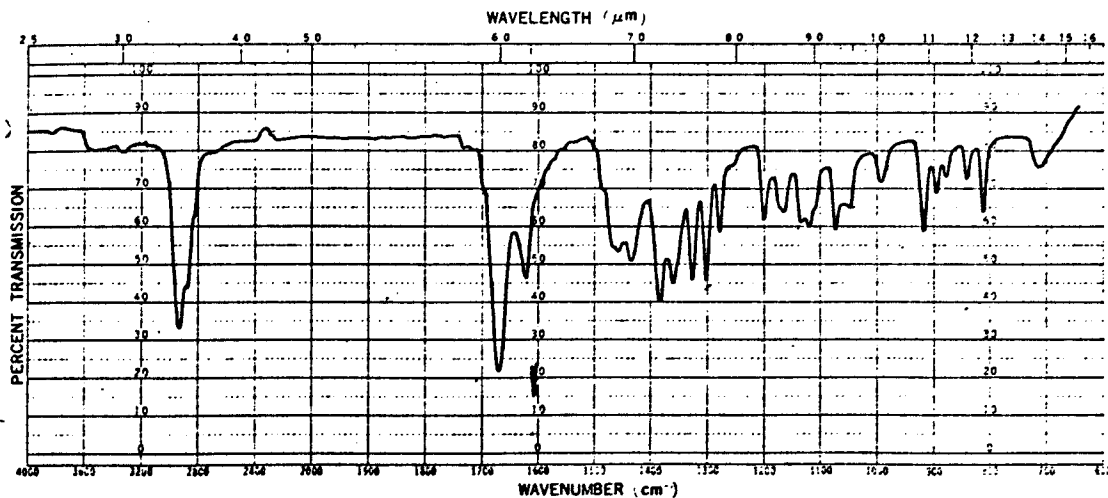
SPECTRUM NO. DATE 47.9.16	SAMPLE <chem>CCCCC1=CCCCC1C</chem>	STATE L ₁	REMARKS 今取 S ₁	JAPAN SPECTROSCOPIC CO., LTD. 日本分光工業株式会社 S-58
------------------------------	---------------------------------------	-------------------------	------------------------------	---

☒ 3-27 2-ペンチル-3-メチル-2-シクロヘキセノンのIRスペクトル



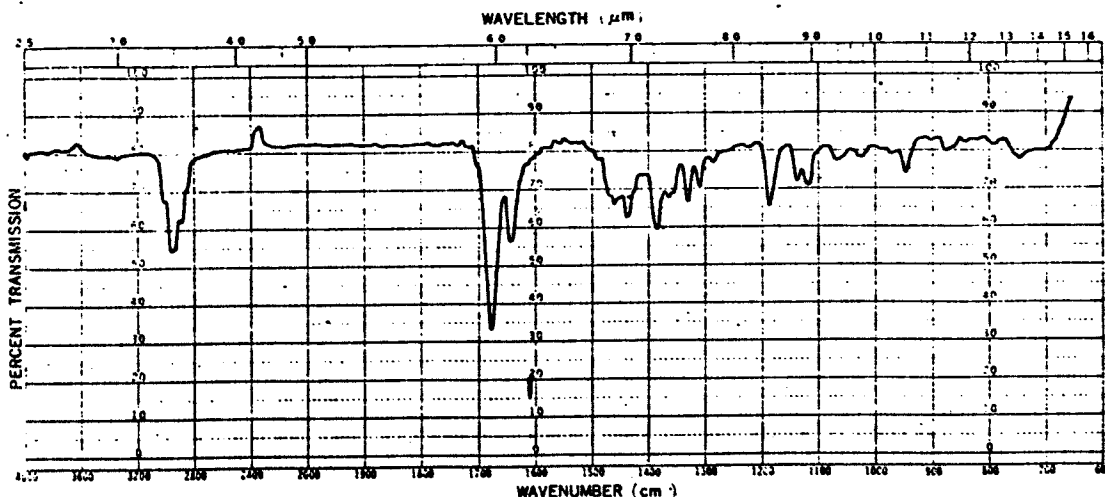
SPECTRUM NO. DATE 47.9.21	SAMPLE <chem>CCCCCC1=CCCCC1C</chem>	STATE L ₁	REMARKS 今取	JAPAN SPECTROSCOPIC CO., LTD. 日本分光工業株式会社 S-58
------------------------------	--	-------------------------	---------------	---

☒ 3-28 2-ヘキシル-3-メチル-2-シクロヘキセノンのIRスペクトル



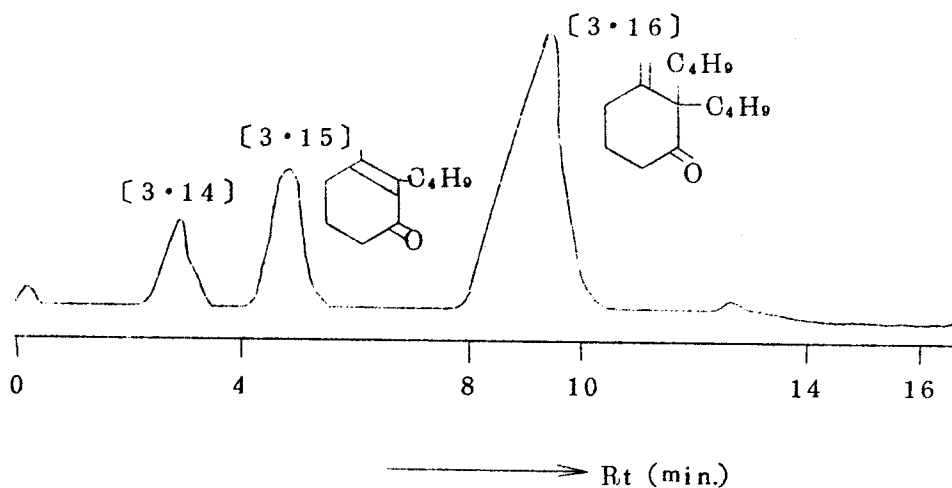
SPECTRUM NO.	SAMPLE	STATE	REMARKS	JAPAN SPECTROSCOPIC CO.,LTD. 日本分光工業株式会社
DATE 7/7/51	<chem>CC(C)C1=CCCCC1C</chem>	li	粉末	S-58

☒ 3-29 2-イソプロピル-3-メチル-2-シクロヘキセノンのIRスペクトル



SPECTRUM NO.	SAMPLE	STATE	REMARKS	JAPAN SPECTROSCOPIC CO.,LTD. 日本分光工業株式会社
DATE 8/2/52	<chem>CC(C)C1=CCCCC1C/C=C/C</chem>	li		S-58

☒ 3-30 2-(2-ペンテニル)-3-メチル-2-シクロヘキセノンのIRスペクトル



カラム : 20% NGS

カラム温度 : 160°C

キャリアガス : H₂, 1.0 Kg/cm²

図3-31 92~100°C/2.5 mmHg 留分のガスクロマトグラム

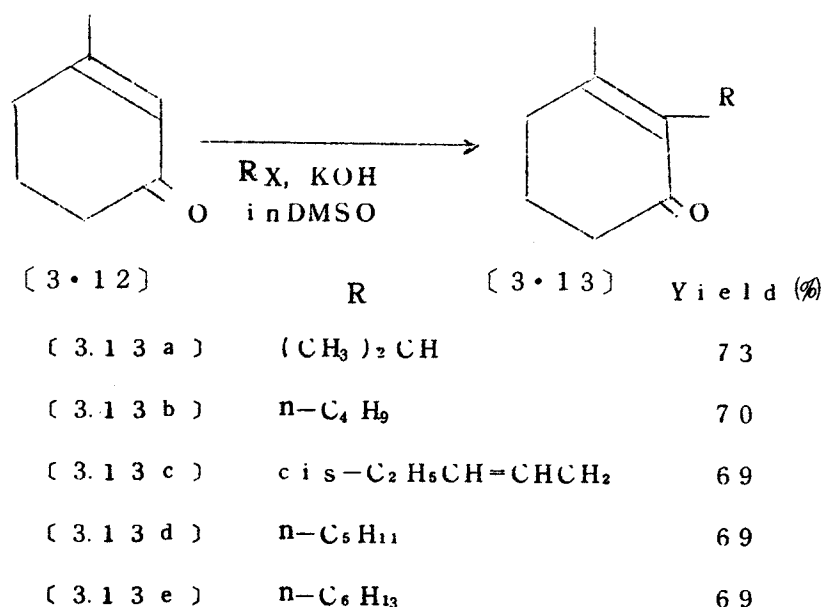


図 3-25 3-メチル-2-シクロヘキサノンのアルキル化反応

(3.14)はMSスペクトルで m/e 166(M^+)の吸収を示したが、微量のため分離できず構造の決定ができなかった。(3.15)はガスクロマトグラム保持時間およびIRスペクトルが標品と一致したので2-ブチル-3-メチル-2-シクロヘキサノンと推定した。(3.16)はMSスペクトルで m/e 222(M^+)、IRスペクトル(図3-32)で 1710 cm^{-1} (C=O)および 890 cm^{-1} (CH₂=C)の吸収を示した。これらの結果とNMRスペクトル(図3-33)および元素分析値とから(3.16)は2,2-ジブチル-3-メチレンシクロヘキサノンと推定した。

3.3.8 反応機構

以上、検討した反応の主生成物および副生成物の構造から、このアルキル化法の反応機構を次のように推察した。すなわち、環状 α , β -不飽和ケトンより γ -水素を引き抜いてできるアニオンは α -位がアルキル化され、 β , γ -不飽和ケトンとなる。この生成物は α -アルキル- α , β -不飽和ケトンに異性化したり、さらにアルキル化を受けジアルキル化物となる

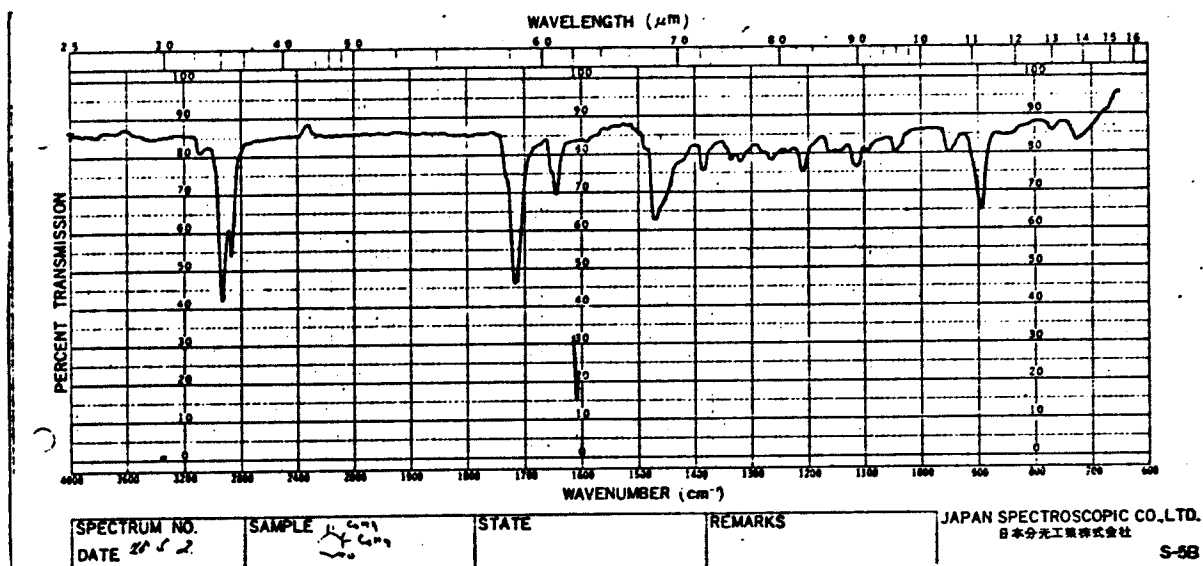
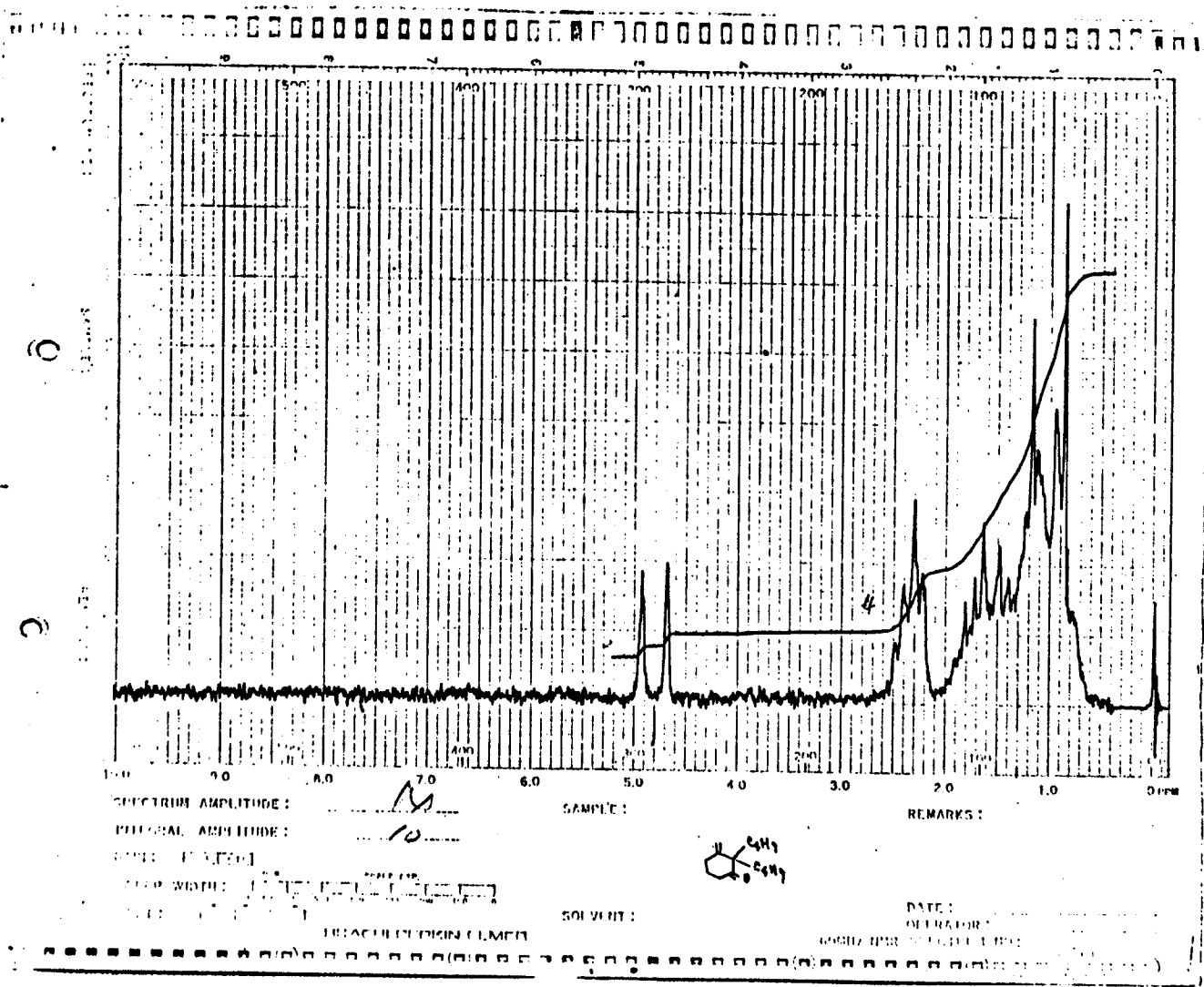
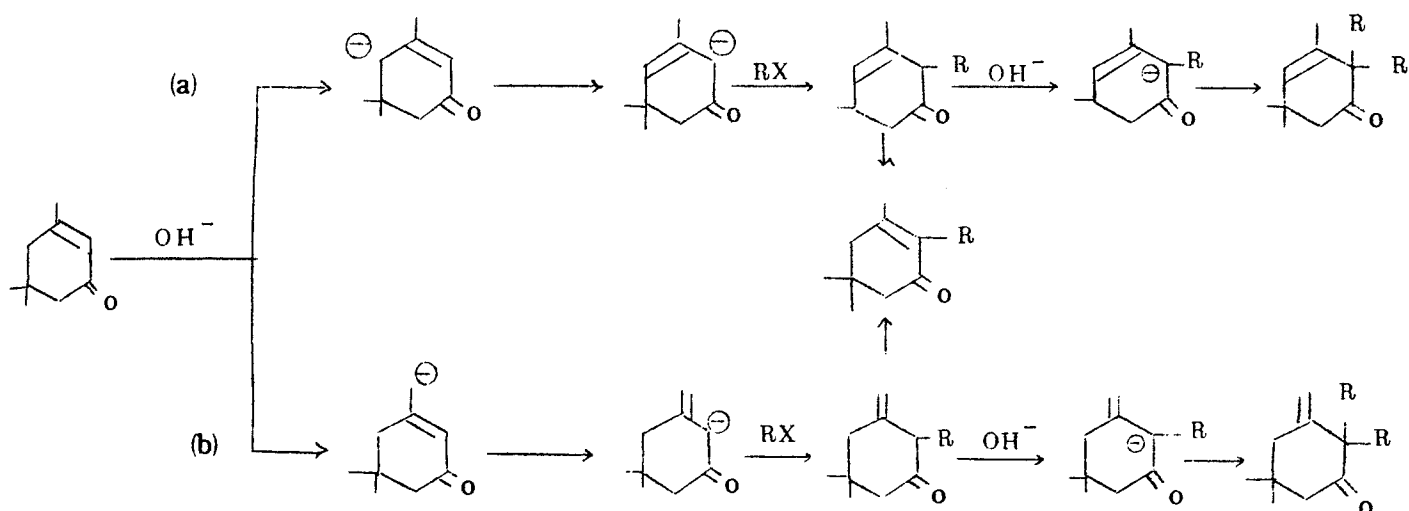


図 3-32 2,2-ジブチル-3-メチレンシクロヘキサノンの IR スペクトル

65



3-33 2,2-ジブチル-3-メチレンシクロヘキサノンのNMRスペクトル



3.3.9 生成物の香気

シス-ジャスモン、トランス-ジャスモンおよびジヒドロジャスモンについては言うまでもないが、その他の生成物の中にも興味ある香気を有するものがあった。2-ペンチル-3,5,5-トリメチル-2-シクロヘキサノン⁸²⁾はタバコ様の香気を有しており、タバコの添加剤として有用と思われる。2-イソプロピル-3-メチル-2-シクロヘキサノンはカンファーホロン様の香気をもち、香料として有用な物質と考えられる。また、2-ペンチル-3-メチル-2-シクロヘキサノンはメンソフラン様の香気を有し香料として注目されている。

以上のように本研究では極性非プロトン性溶媒を用いて、比較的温和な反応条件で3-メチル-2-シクロペンテノン、イソホロンおよび3-メチル-2-シクロヘキサノンのアルキル化をおこない、従来の方法よりも簡便でしかも収率良くジャスモンなどのアルキル化物を得ることができた。なおβ-位にメチル基をもたない環状α, β-不飽和ケトンのアルキル化については次章に記述する。

第 4 章 環状 α, β -不飽和ケトンのアルキル化反応によるジャスモン中間体およびジャスモン類似体の合成

4.1 研究要旨

3-メチル-2-シクロペンテノン⁸³⁾をアルキル化してジャスモン類を合成する研究に
関しては前章に記述した。本章では有用なジャスモン中間体およびジャスモン類似体
を得る目的で β -位にアルキル基をもたない 2-シクロヘキセノン⁸⁴⁾等の環状 α, β -不
飽和ケトンと臭化ペンチル⁸⁵⁾とのアルキル化反応⁸⁶⁾について検討した。

4.2 実験

4.2.1 試料

臭化ペンチル⁸³⁾, 3-エトキシ-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセノン⁸⁴⁾, 3-
エトキシ-2-シクロヘキセノン⁸⁴⁾, 5,5-ジメチル-2-シクロヘキセノン⁸⁵⁾, 2-
シクロヘキセノン⁸⁵⁾, および 2-シクロペンテノン⁸⁶⁾は文献の方法にしたがって合成
し使用した。DMSO, DMF, HMPA, THF, ベンゼンおよび水酸化カリ
ウムは市販の試薬を用いた。

4.2.2 反応生成物の分離と分析

反応生成物の分離と分析は前章と同様におこなった。
分離した化合物のスペクトルデータはまとめて表 4-1 に示す。また、確認した生
成物の理論収率は環状 α, β -不飽和ケトンを基準にして算出した。

4.2.3 実験方法

環状 α, β -不飽和ケトン 0.1 mol, 臭化ペンチル 0.1 mol および DMSO
100 ml を用い、前章と同様の操作で反応をおこなった。

4.3 結果と考察

4.3.1 3-エトキシ-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセノンのアルキル化反応

4.3.1.1 反応生成物の検討

3-エトキシ-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセノンと臭化ペンチルと

Product	MS(m/e)	IR(cm^{-1})	NMR*
[4·2]	210	1660(C=O), 1605(C=C), 1210, 1120 (C-O-C)	0.90(3H, t, CH_2CH_3), 1.10(6H, s, CH_3), 1.20~1.90(6H, m, CH_2), 2.05(2H, s, $\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}$), 2.20(2H, s, CH_2CO), 3.80(2H, t, CH_2O), 5.20(1H, s, $\text{CH}=\text{C}$)
[4·3]	238	1650(C=O), 1620(C=C), 1210, 1110 (C-O-C)	0.87(3H, t, CH_2CH_3), 1.05(6H, s, CH_3), 1.10~1.50(9H, m, CH_2 , OCH_2CH_2), 2.00~2.20(4H, m, $\text{C}=\text{CCH}_2$), 2.32(2H, s, CH_2CO), 3.95(2H, q, OCH_2CH_2)
[4·4]	308	1715(C=O), 1660(C=C)	0.85(9H, t, CH_3), 1.00(6H, s, OH_2), 1.05~1.70(16H, m, CH_2), 2.17(2H, s, CH_2CO), 3.65(2H, q, OCH_2CH_2), 4.56(1H, s, $\text{CH}=\text{C}$)
[4·5]	378	1130(C-O-C)	0.90(12H, m, CH_2), 1.05(6H, s, CH_3), 1.10~1.75(22H, m, CH_2), 3.60(4H, m, OCH_2), 4.45(2H, s, $\text{CH}=\text{C}$)
[4·10]	210	1645(C=O), 1605(C=C)	0.90(3H, t, CH_3), 1.00~1.50(9H, m, CH_2 , OCH_2CH_2), 1.75~2.70(8H, m, CH_2 , CH_2CO , $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 3.95(2H, q, OCH_2)
[4·11]	280	1710(C=O), 1660(C=C)	0.80~1.00(6H, m, CH_2), 1.00~2.00(19H, m, CH_2 , OCH_2CH_2), 2.15~2.30(4H, m, CH_2CO , $\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}$), 3.70(2H, q, OCH_2CH_2), 4.85(1H, t, $\text{CH}=\text{C}$)
[4·13]	350	1690, 1660 (C=C), 1130(C-O-C)	0.70~2.00(34, m, CH_2 , CH_2), 3.40~4.00(6H, m, OCH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}$), 4.90(2H, m, $\text{CH}=\text{C}$)
[4·16]	168	1720(C=O)	0.90(3H, t, CH_3), 1.10~1.50(8H, m, CH_2), 1.50~2.50(9H, m, CH_2CO , CHCO , CH_2)
[4·17]	166	1675(C=O)	0.90(3H, t, CH_3), 1.05~1.60(6H, m, CH_2), 1.70~2.50(8H, m, CH_2CO , $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 6.50(1H, m, $\text{CH}=\text{C}$)
[4·19]	236	1715(C=O)	0.80(6H, t, CH_3), 1.00~2.00(16H, m, CH_2), 2.30(4H, m, CH_2CO , $\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}$), 5.60(2H, q, $\text{CH}=\text{CH}$, $J=12\text{Hz}$)
[4·23]	306	1710(C=O)	0.80~1.00(9H, m, CH_2), 1.00~2.00(24H, m, CH_2), 2.15(3H, m, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}$, CHCO), 5.55(2H, q, $\text{CH}=\text{CH}$, $I=10\text{Hz}$)
[4·26]	194	1675(C=O)	0.85(3H, t, CH_3), 1.00(6H, s, CH_3), 1.10~1.50(8H, m, CH_2), 2.15(6H, m, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}$, $\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}$, CH_2CO), 6.35(1H, m, $\text{CH}=\text{C}$)
[4·27]	264	1715(C=O)	0.85(6H, t, CH_3), 1.00(6H, s, CH_3), 1.10~1.50(16H, m, CH_2), 2.20(2H, s, CH_2CO), 5.40(2H, q, $\text{CH}=\text{CH}$, $J=12\text{Hz}$)
[4·28]	334	1120(C-O-C)	0.85(9H, m, CH_2), 1.00(6H, s, CH_3), 1.10~1.80(22H, m, CH_2), 3.50(2H, t, OCH_2), 4.38(1H, s, $\text{CH}=\text{C}-\text{O}$), 5.15(2H, q, $\text{CH}=\text{CH}$, $J=12\text{Hz}$)
[4·30]	334	1710(C=O), 1670(C=C)	0.80~1.00(9H, m, CH_2), 1.00~2.00(30H, m, CH_2 , CH_2), 2.15(1H, t, CHCO), 5.55(2H, q, $\text{CH}=\text{CH}$, $J=10\text{Hz}$)

* It was run in CCl_4 solution with TMS as an internal standard. Chemical shifts are expressed in δ value.

表4-1 生成物のスペクトルデータ

の反応で $90 \sim 124^\circ\text{C} / 2\text{mmHg}$ の留分 15.0g を得た。この留分のガスクロマトグラムを図4-1に示した。図4-1では7個のピークが認められ、これらのピークをそれぞれ〔4.1〕～〔4.7〕とし構造を検討した。なお構造の判明した化合物は図4-2に示す。

〔4.1〕はガスクロマトグラム保持時間およびIRスペクトルが標品と一致したことより未反応の3-エトキシ-5,5-ジメチル-2-シクロヘキサノンと考えられる。〔4.2〕はIRスペクトル(図4-3)で 1210cm^{-1} および 1120cm^{-1} のビニルエーテルの吸収を示し、NMRスペクトルもその構造を支持したので3-ペンチルオキシ-5,5-ジメチル-2-シクロヘキサノンと推定した。また〔4.2〕は既知方法⁷⁶⁾で合成した標品とガスクロマトグラム保持時間およびIRスペクトルが完全に一致した。この3-ペンチルオキシ-5,5-ジメチル-2-シクロヘキサノンが生成する反応経路は不明である。〔4.3〕はMSスペクトル, IRスペクトル(図4-4)およびNMRスペクトルより, 3-エトキシ-5,5-ジメチル-2-ペンチル-2-シクロヘキサノン⁸⁵⁾と推定した。この〔4.3〕を既知方法(図4-5)で還元, 脱水した生成物は, 5,5-ジメチル-2-ペンチル-2-シクロヘキサノンの標品とガスクロマトグラム保持時間およびIRスペクトルが一致した。したがって〔4.3〕は3-エトキシ-2-ペンチル-5,5-ジメチル-2-シクロヘキサノンに相違ないものと思われる。この化合物はジャスミン様の花香を有し香料として興味ある物質である。

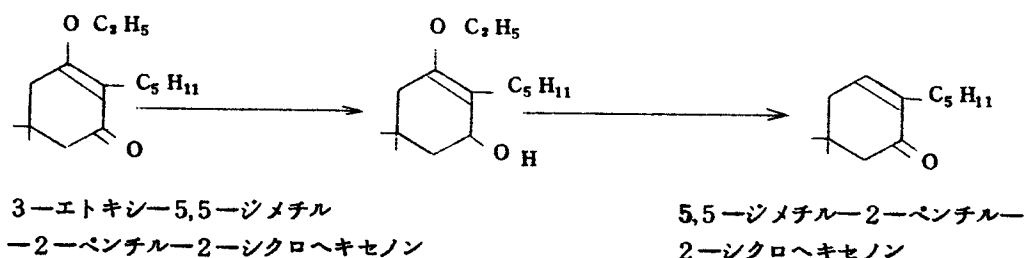
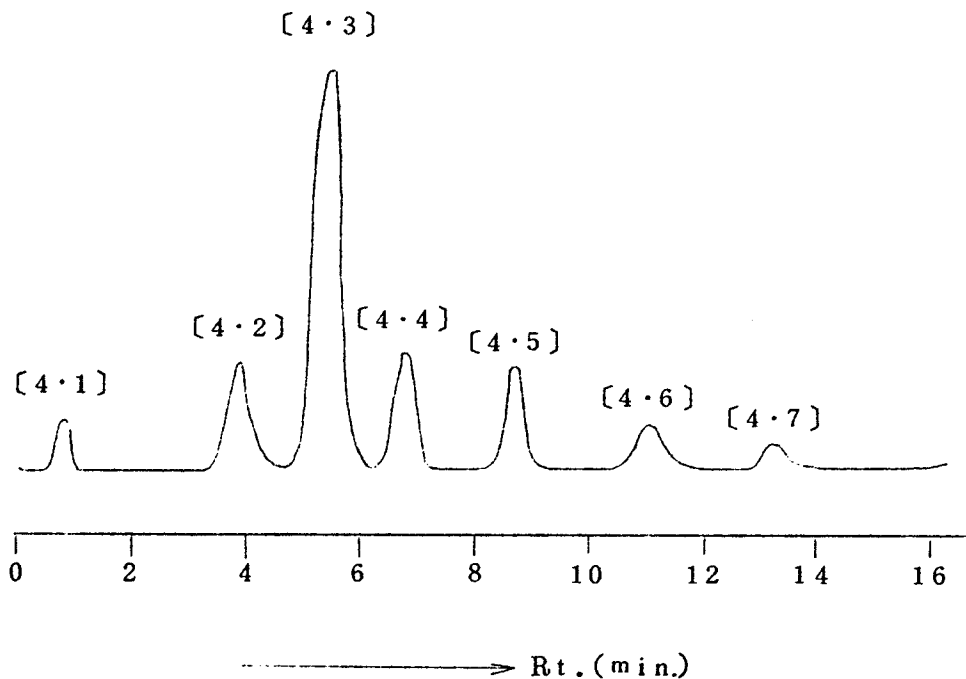


図4-5 3-エトキシ-5,5-ジメチル-2-ペンチル-2-シクロヘキサノンの還元, 脱水反応

〔4.4〕はMSスペクトルで $m/e\ 238\ (\text{M}^+)$, IRスペクトル(図4-



条 件 : カラム, シリコンKF-54, 0.5 m, カラム温度
 温度 190 °C, キャリアガスH₂, 0.4 Kg/cm²

図 4 - 1 3-エトキシ-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセ
 ノンと臭化ベンチルとの反応のガスクロマトグラム

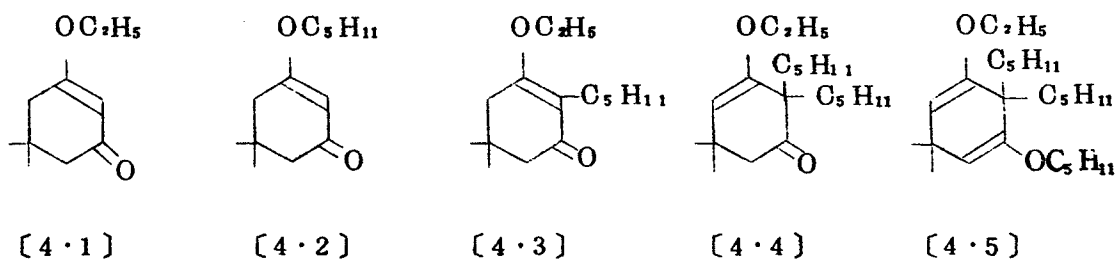
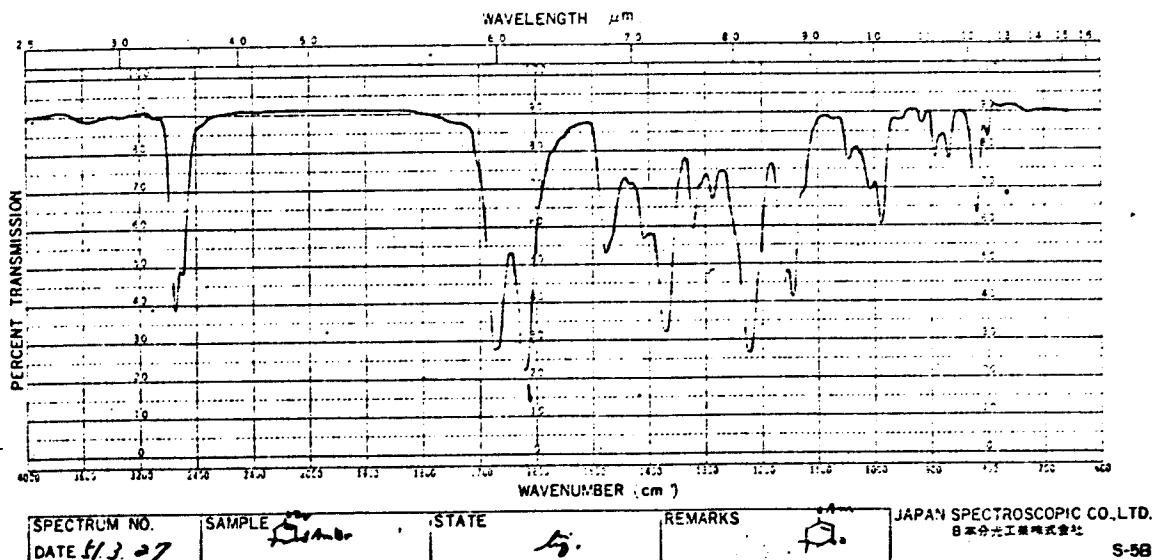
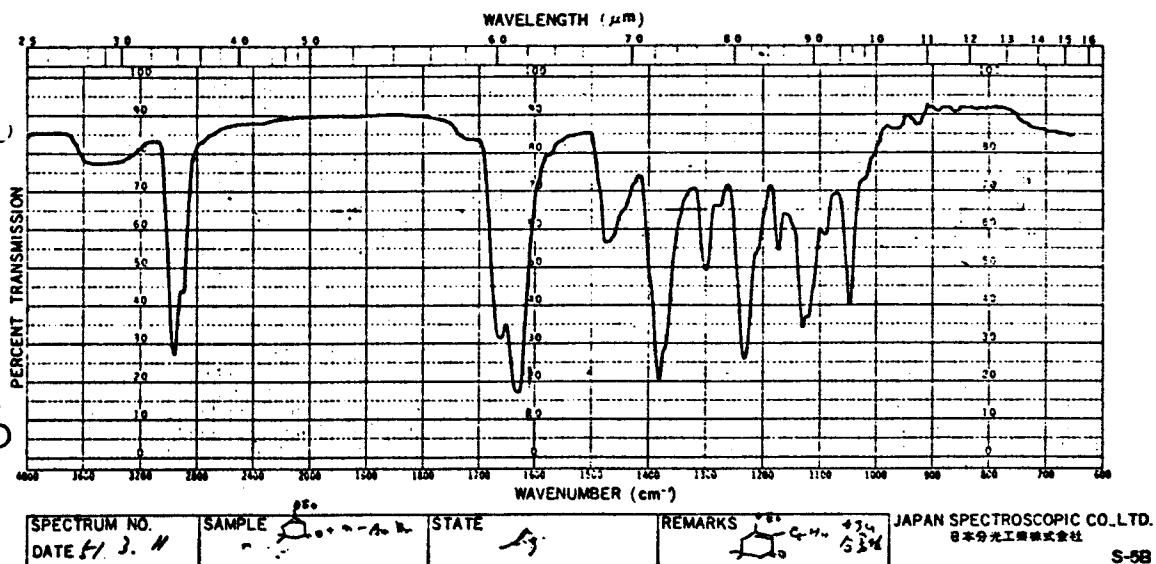


図 4 - 2 3-エトキシ-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセノン
 と臭化ベンチルとの反応の反応生成物



☑ 4-3 3-ペンチルオキシ-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセノンの IRスペクトル



☑ 4-4 3-エトキシ-5,5-ジメチル-2-ペンチル-2-シクロヘキセノンの IRスペクトル

-6) で 1715 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) および 1660 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) の吸収を示し、NMRスペクトルで $\delta 2.17$ (2H, s, CH_2CO) および $\delta 4.56$ (1H, s, $\text{CH}=\text{C}$) のシグナルが認められたことにより3-エトキシ-5,5-ジメチル-2,2-ジペンチル-3-シクロヘキサノンと推定した。
 [4.5] はMSスペクトルで $m/e 378$ (M^+), IRスペクトル(図4-7)で 1130 cm^{-1} のエーテル結合による吸収を示し、NMRスペクトル(図4-8)で $\delta 3.60$ (4H, m, OCH_2) および $\delta 4.45$ (2H, s, $\text{CH}=\text{C}$) のシグナルを示したことから1-エトキシ-3,3-ジメチル-5-ペンチルオキシ-6,6-ジペンチル-1,4-シクロヘキサジエンと推定した。図4-9に示すように、この化合物はジアルキル化物である3-エトキシ-5,5-ジメチル-2,2-ジペンチル-3-シクロヘキサノンがアルカリでエノール化したのちそれがO-アルキル化して生成したとの推察が可能である。このように環状 α , β -不飽和ケトンがO-アルキル化する例は3-メチル-2-シクロヘキサノンと1,3-ジブロモプロパンとの反応にみられるが(87)モノハロゲン化アルキルでこのような反応がおこるといふ報告はみあたらない。

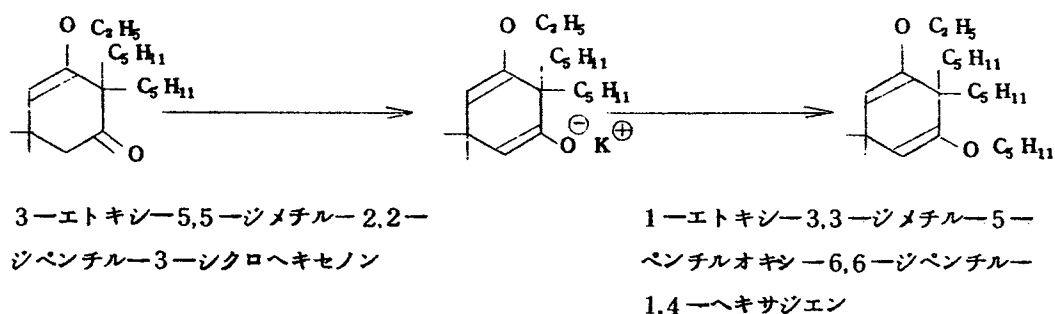


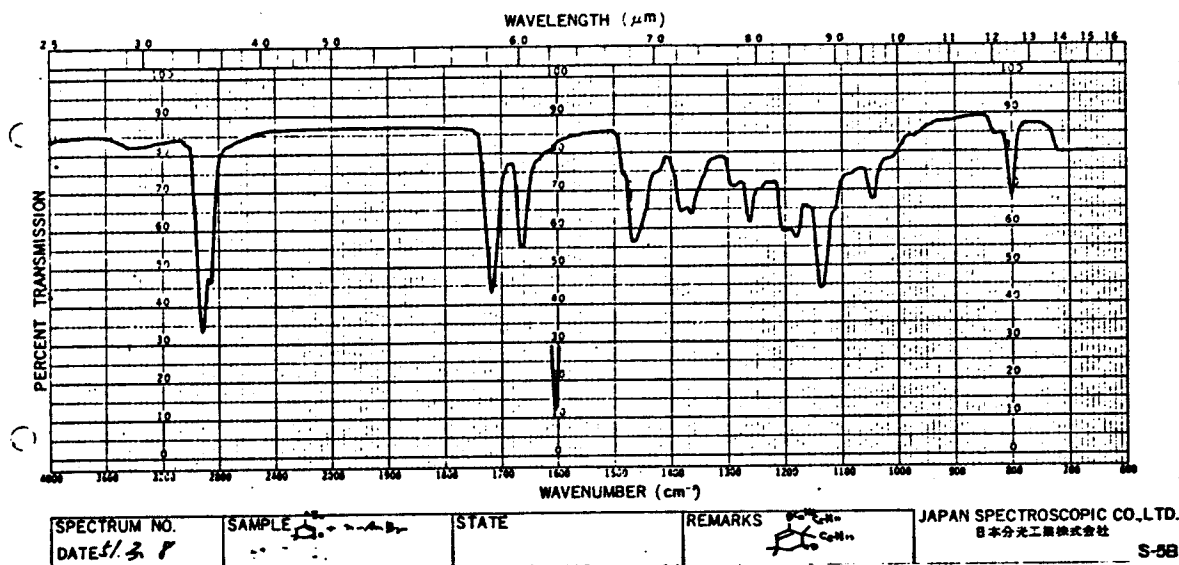
図4-9 1-エトキシ-3,3-ジメチル-5-ペンチルオキシ-6,6-ジペンチル-1,4-ヘキサジエンの生成

[4.6] および [4.7] は微量のため構造の確認ができなかった。

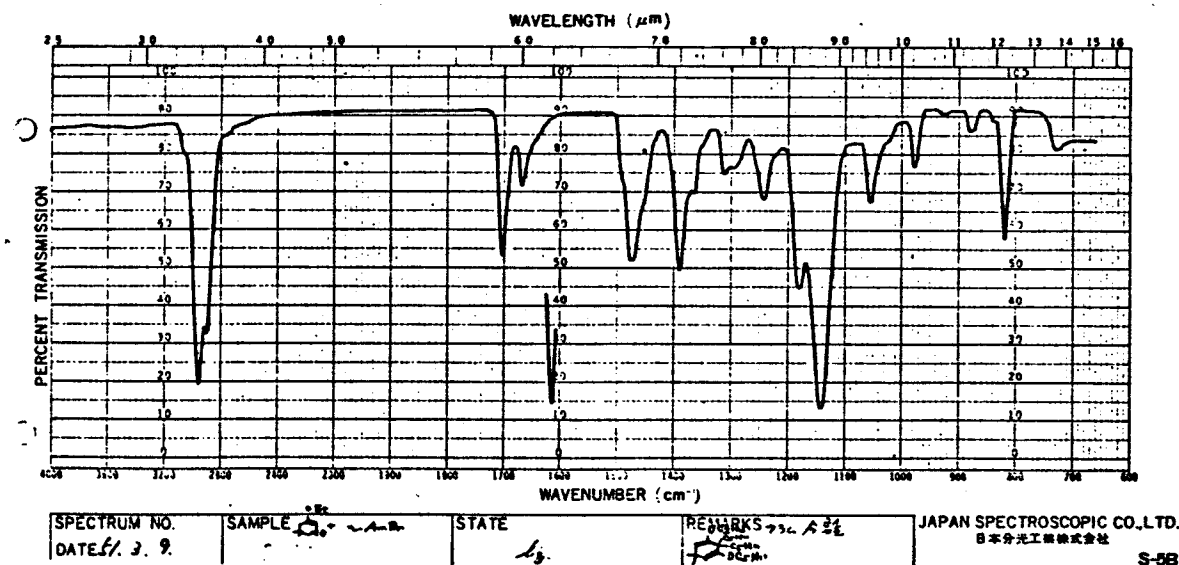
4.3.1.2 溶媒の影響

各種溶媒中での3-エトキシ-5,5-ジメチル-2-シクロヘキサノンとの反応について検討した。その結果を表4-2に示す。

表4-2からも明らかなように、モノアルキル化物を収率良く得るにはD

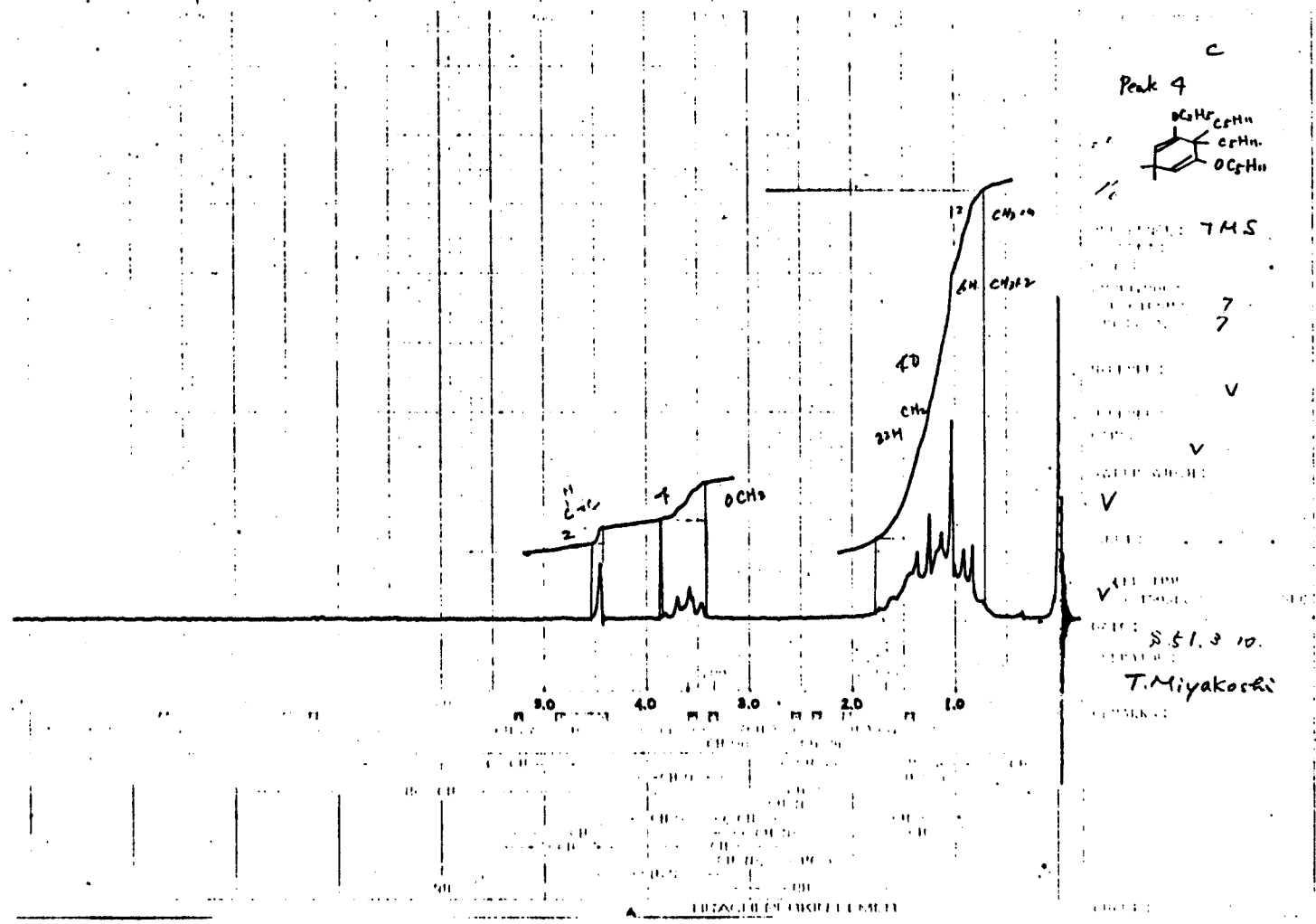


☑ 4-6 3-エトキシ-5,5-ジメチル-2-ペンチル-3-シクロヘキサノンのIRスペクトル



☑ 4-7 1-エトキシ-3,3-ジメチル-5-ペンチルオキシ-6,6-ジペンチル-1,4-ヘキサジエンのIRスペクトル

71



4-8 1-エトキシ-3,3-ジメチル-5-ペンチルオキシ-6,6-ジペンチル-1,4-ヘキサジエンのNMRスペクトル

70

MFがすぐれていた。溶媒にHMPAを用いると蒸留残渣が増大し全体の収量は低下した。また、ベンゼンおよびTHFの中では、反応はほとんどおこらず、原料を回収した。

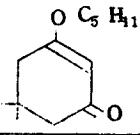
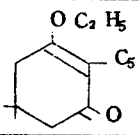
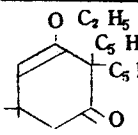
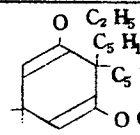
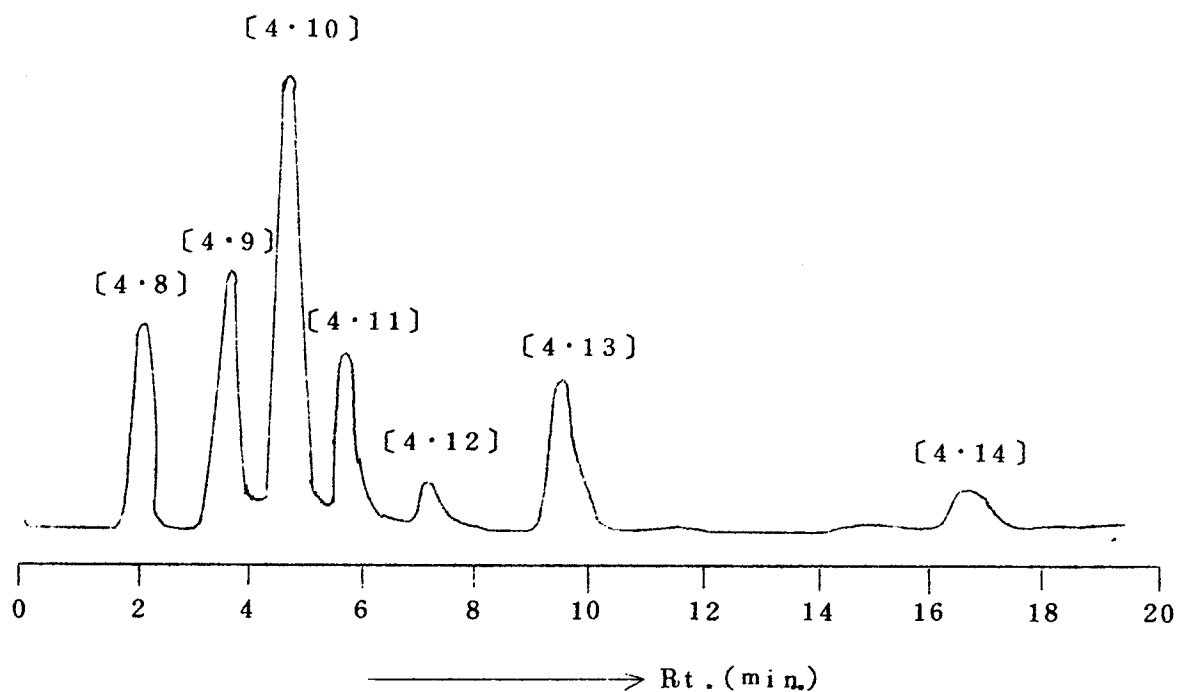
生成物 収率(%) 溶媒				
DMSO	9	27	14	10
DMF	8	46	2	8
HMPA	18	29	trace	5
THF	0	trace	0	0
ベンゼン	0	trace	0	0

表 4 - 2 溶媒の影響

4.3.2 3-エトキシ-2-シクロヘキセノンと臭化ペンチルとの反応

3-エトキシ-2-シクロヘキセノンと臭化ペンチルとの反応で90~127°C / 3 mmHg の留分9.2gを得た。この留分のガスクロマトグラムを図4-10に示す。図4-10では7個のピークが認められ、これらのピークをそれぞれ〔4.8〕~〔4.14〕とし構造を検討した。なお構造の判明した化合物は図4-11に示した。

〔4.8〕はガスクロマトグラム保持時間およびIRスペクトルが標品と一致したことより未反応の3-エトキシ-2-シクロヘキセノンと考えられる。〔4.9〕はガスクロマトグラム保持時間およびMSスペクトルが標品と一致したことより3-ペンチルオキシ-2-シクロヘキセノンと推定したが単離できずIRおよびNMRスペクトルの測定ができなかった。〔4.10〕,〔4.11〕および〔4.13〕はMSスペクトル, IRスペクトルおよびNMRスペクトルよりそれぞれ3-エトキシ-2-ペンチル-2-シクロヘキセノン, 3-エトキシ-2,2-ジペンチル-3-シクロヘキセノン, 1-エトキシ-5-ペンチルオキシ-1,4-ヘキサジエンと推定した。3-エトキシ-2-ペンチル-2-シクロヘキセノンはジャスミン様の花香を有し、香料として興味ある物質である。また、この化合物はジャスモンの合



条件 : カラム, シリコン KF-54, 0.5 m,

カラム温度 190°C, キャリアガス H₂: 0.4 kg/cm²

図 4-10 3-エトキシ-2-シクロヘキセノンと臭化ベンチルとの
反応のガスクロマトグラム

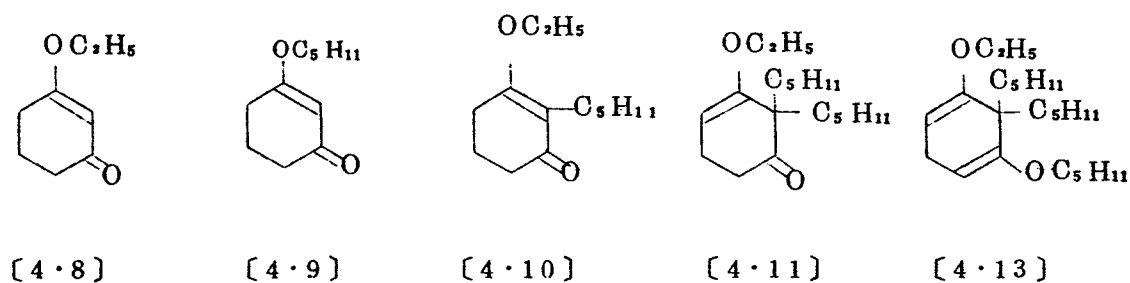


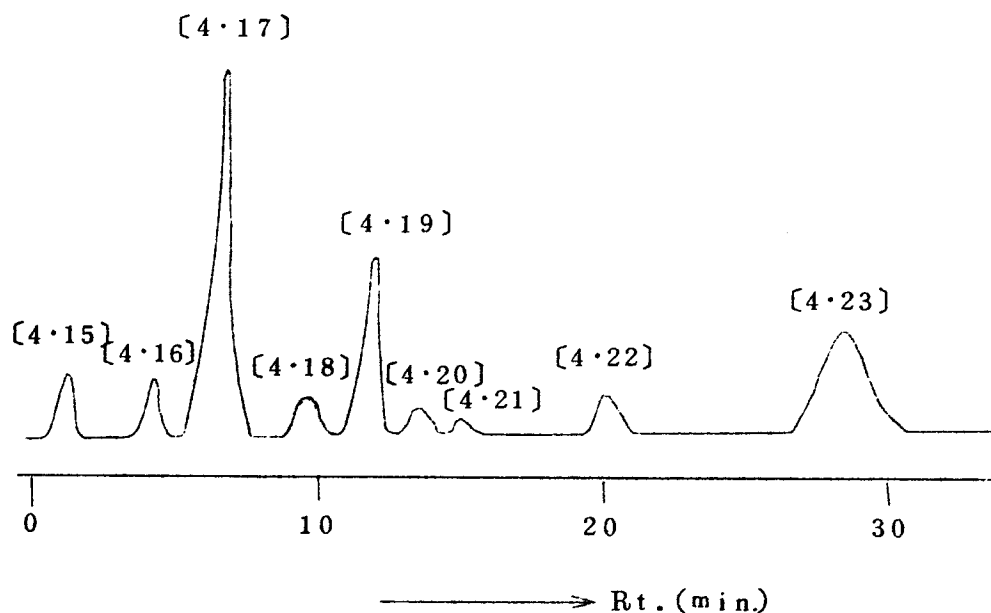
図 4-11 3-エトキシ-2-シクロヘキセノンと臭化ベンチルと
の反応の生成物

成中間体⁶¹⁾としても重要な物質である。3-エトキシ-2-ペンチル-2-シクロヘキセノン、3-エトキシ-2,2-ジペンチル-3-シクロヘキセノンおよび1-エトキシ-5-ペンチルオキシ-1,4-ヘキサジエンの収率はそれぞれ39%、5%、3%であった。〔4.12〕および〔4.14〕は微量のため構造の検討ができなかった。

4.3.3 2-シクロヘキセノンと臭化ペンチルとの反応

2-シクロヘキセノンと臭化ペンチルとの反応で90~105°C/5 mmHgの留分45gを得た。この留分のガスクロマトグラムを図4-12に示す。図4-12では9個のピークが認められ、これらのピークをそれぞれ〔4.15〕~〔4.23〕とし、構造を検討した。構造の判明した化合物は図4-13に示した。

〔4.15〕はガスクロマトグラム保持時間およびIRスペクトルが標品と一致したことから未反応の2-シクロヘキセノンと考えられる。〔4.16〕はMSスペクトル(図4-14)で 1720 cm^{-1} の飽和ケトンの吸収を示し、NMRスペクトルでも二重結合のシグナルが認められなかったことから、2-ペンチルシクロヘキセノンと推定した。さらにこれは既知方法⁷³⁾で合成した標品とガスクロマトグラム保持時間およびIRスペクトルが一致した。この化合物は原料の2-シクロヘキセノンを合成するとき分離困難な副生成物として少量生成するシクロヘキサノンがアルキル化して生成したものと考えられる。〔4.17〕はMSスペクトルで $m/e\ 166\ (M^+)$ 、IRスペクトル(図4-15)で 1675 cm^{-1} の α, β -不飽和ケトンの吸収を示し、NMRスペクトルで $\delta\ 6.50\ (1\text{H}, \text{S}, \text{CH}=\text{C})$ のシグナルが認められたことにより2-ペンチル-2-シクロヘキセノンと推定した。この化合物はジャスミン様の香気を有し、ジャスミン系香料として使用されている。⁸⁸⁾〔4.19〕はMSスペクトルで $m/e\ 236\ (M^+)$ 、IRスペクトル(図4-16)で $1715\text{ cm}^{-1}\ (\text{C}=\text{O})$ の吸収を示し、NMRスペクトル(図4-17)で $\delta\ 5.60\ (2\text{H}, \text{q}, \text{CH}=\text{CH}, \text{J}=12\text{ Hz})$ のシグナルが認められたことより2,2-ジペンチル-3-シクロヘキセノンと推定した。〔4.23〕はMSスペクトルで $m/e\ 306\ (M^+)$ 、IRスペクトル(図4-18)で $1710\text{ cm}^{-1}\ (\text{C}=\text{O})$ の吸収を示し、NMRスペクトル(図4-19)も、この構造を支持したので2,2,5-トリペンチル-3-シクロヘキセノンと推定した。他のピークは微量のため構造の検討ができ



条件 : カラム, シリコンKF-54, 2.0 m

カラム温度 190°C, キャリアガス H₂, 2.0 Kg/cm²

図 4-12 2-シクロヘキセノンと臭化ベンチルとの反応のガスクロマトグラム

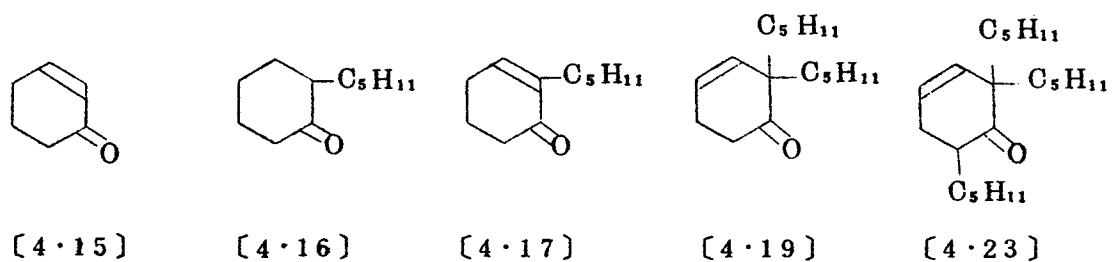
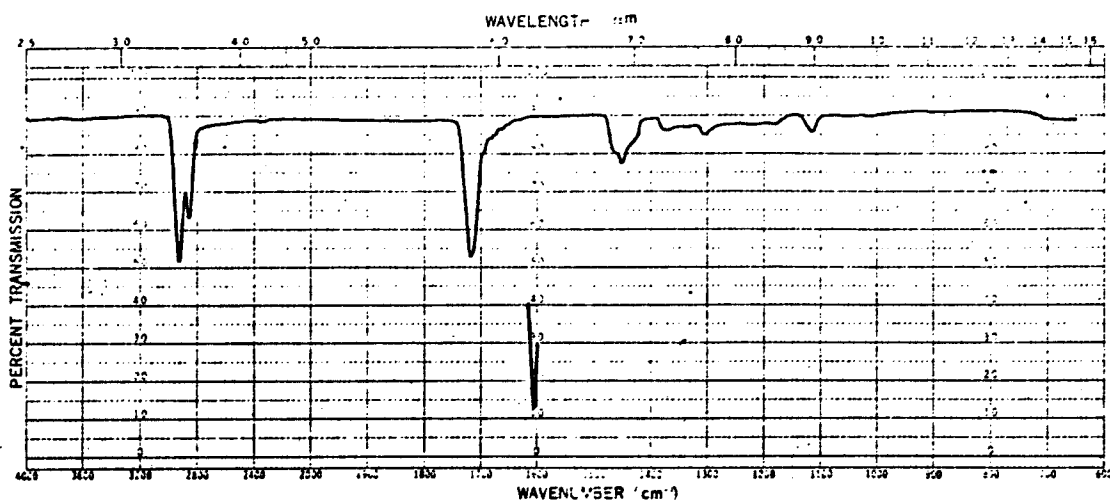
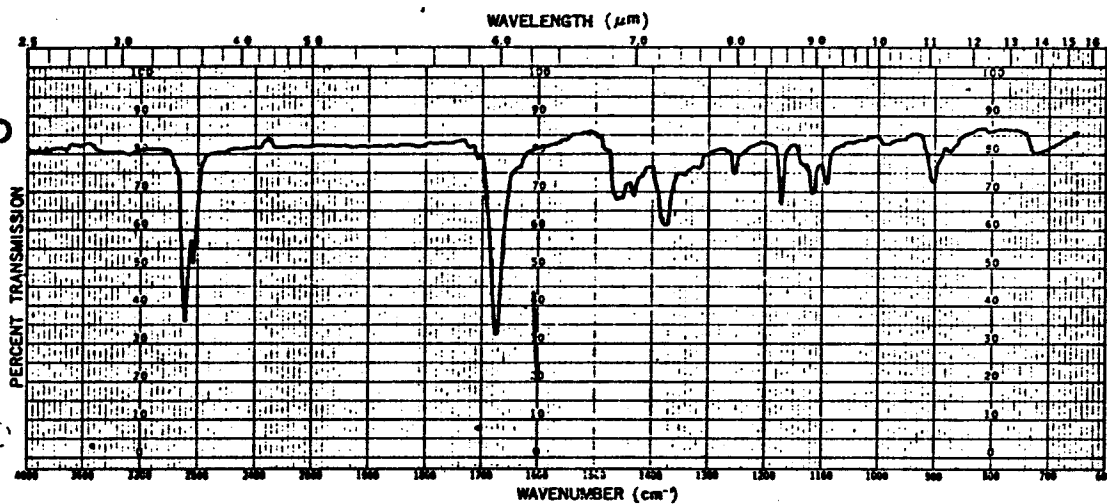


図 4-13 2-シクロヘキセノンと臭化ベンチルとの反応の生成物



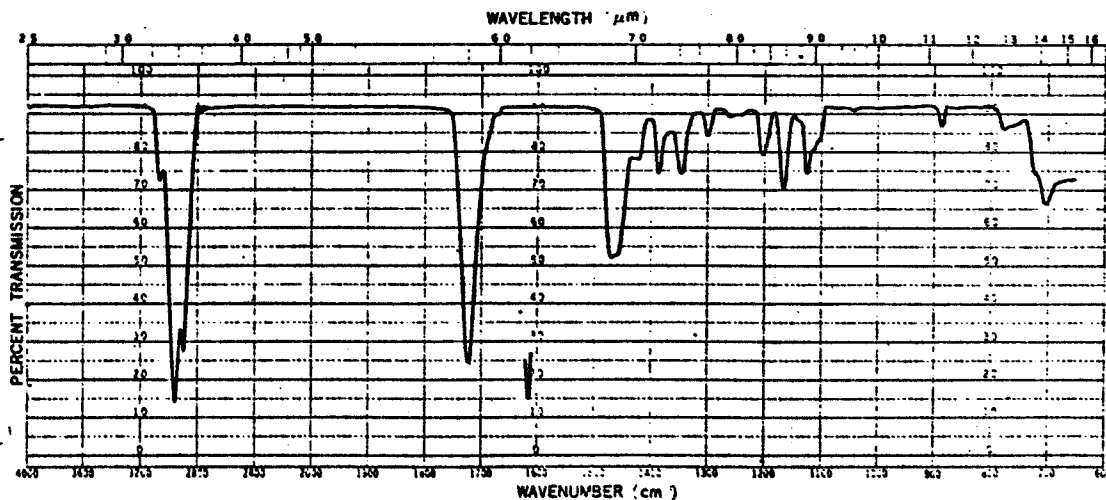
SPECTRUM NO.	SAMPLE	STATE	REMARKS	JAPAN SPECTROSCOPIC CO.,LTD. 日本分光工業株式会社
DATE: 5/12	Q ₂	4		S-58

4-14 2-ペンチルシクロヘキサノンのIRスペクトル



SPECTRUM NO.	SAMPLE	STATE	REMARKS	JAPAN SPECTROSCOPIC CO.,LTD. 日本分光工業株式会社
DATE	Q-111	4		S-58

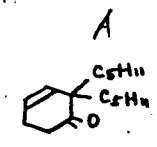
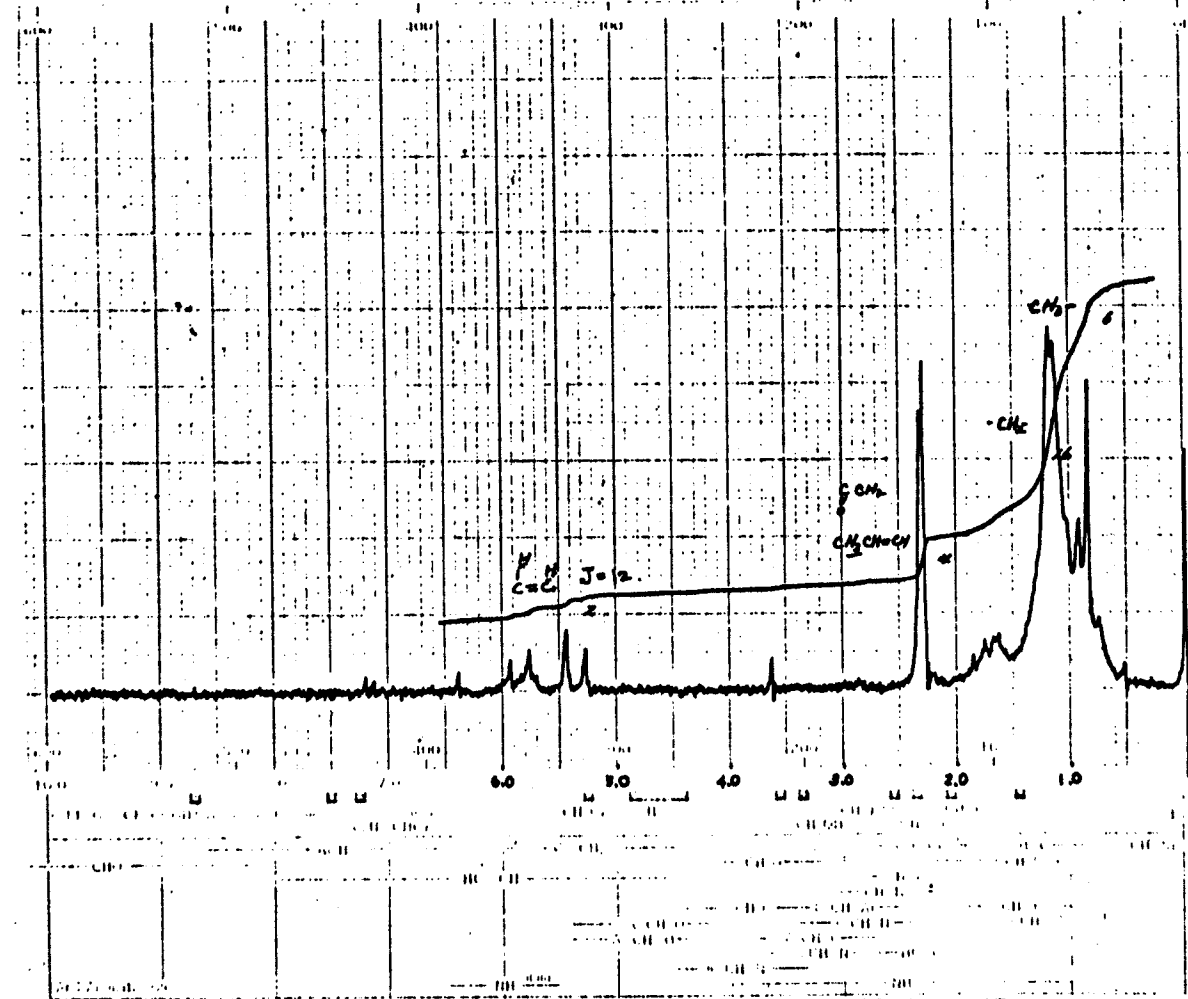
4-15 2-ペンチル-2-シクロヘキサノンのIRスペクトル



SPECTRUM NO.	SAMPLE	STATE	REMARKS	JAPAN SPECTROSCOPIC CO.,LTD. 日本分光工業株式会社
DATE: 5/12	Q ₂	4		S-58

4-16 2,2-ジペンチル-3-シクロヘキサノンのIRスペクトル

80

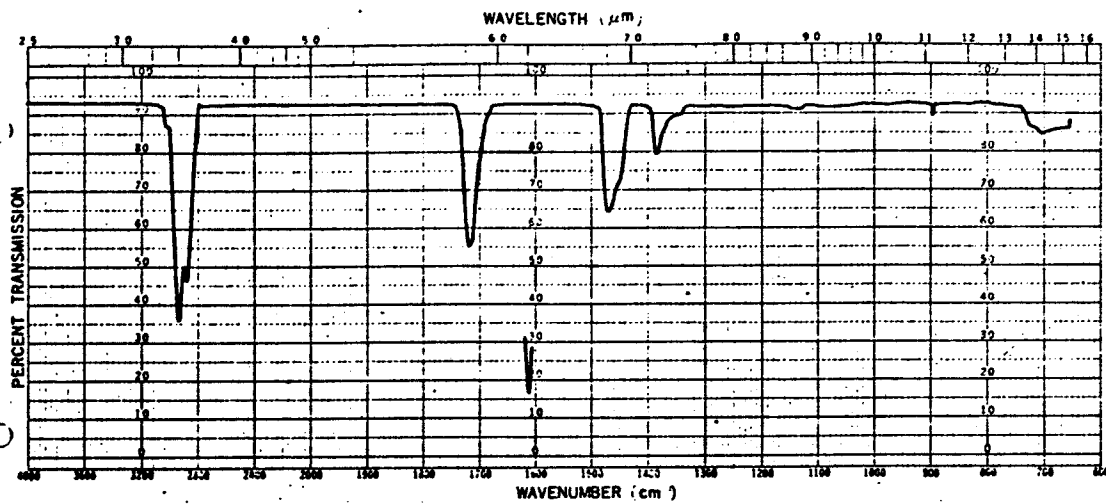


REFERENCE:
 SOLVENT:
 CONC:
 AMPLITUDE:
 SPECTRUM: 12
 INTEGRAL: 8
 H LEVEL:
 H LEVEL:
 GAIN:
 SWEEP WIDTH:
 SWEEP TIME:
 DATE: 11/6/78
 OPERATOR:

HITACHI PERKINELMER

4-17 2,2-ジベンチル-3-シクロヘキセノンのNMRスペクトル

PR



SPECTRUM NO.	SAMPLE <i>2,2,5-tripentyl-3-cyclohexanone</i>	STATE	REMARKS	JAPAN SPECTROSCOPIC CO., LTD. 日本分光工業株式会社
DATE: 4.22		<i>Li</i>	<i>2,2,5-tripentyl-3-cyclohexanone</i>	S-58

図 4-18 2,2,5-トリペンチル-3-シクロヘキサノンのIRスペクトル

82

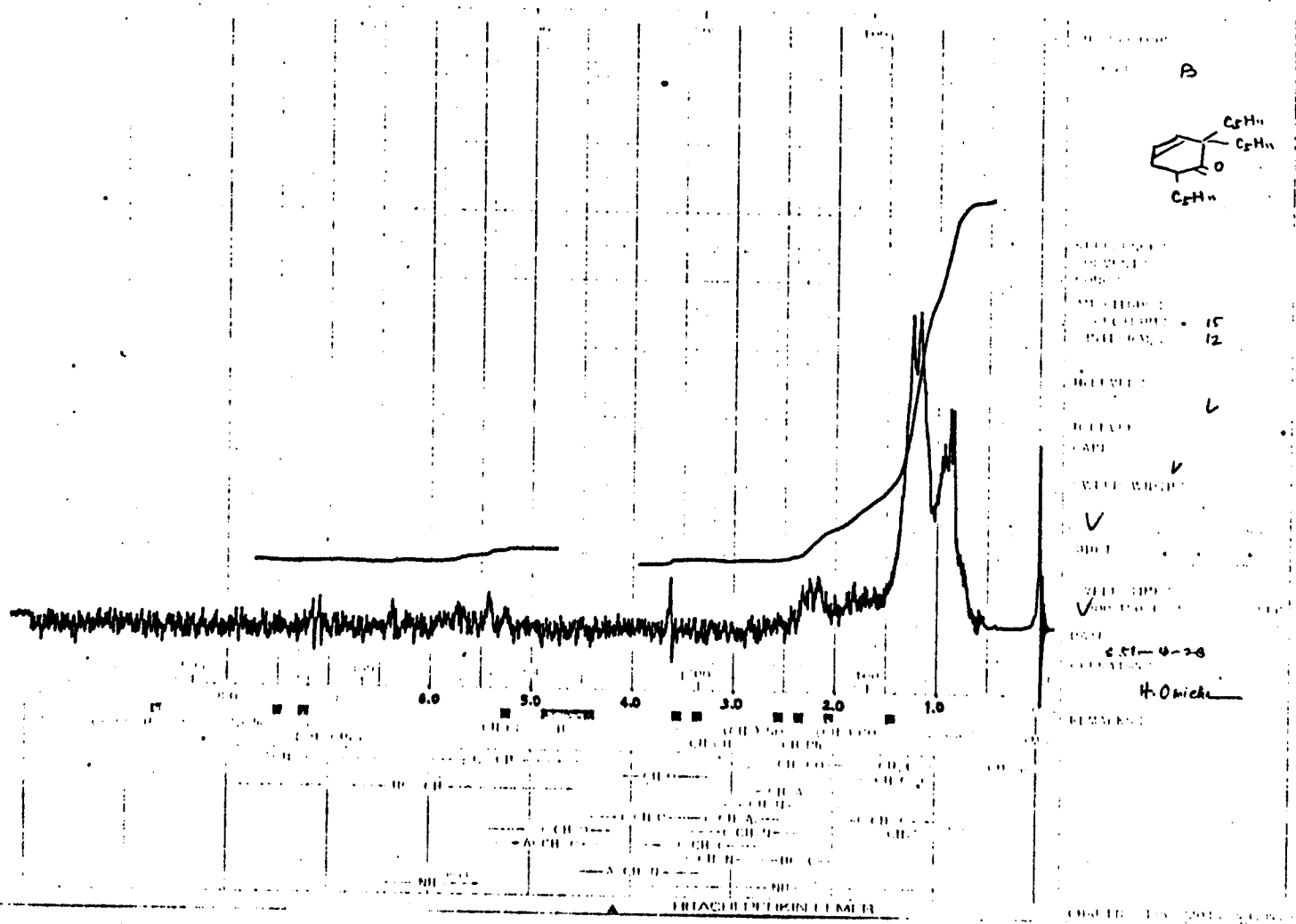


図 4-19 2,2,5-トリペンチル-3-シクロヘキサノンのNMRスペクトル

なかった。

以上、確認された反応生成物の構造から本研究のアルキル化反応は次の図4-20に示すような過程を経るものと考えられる。

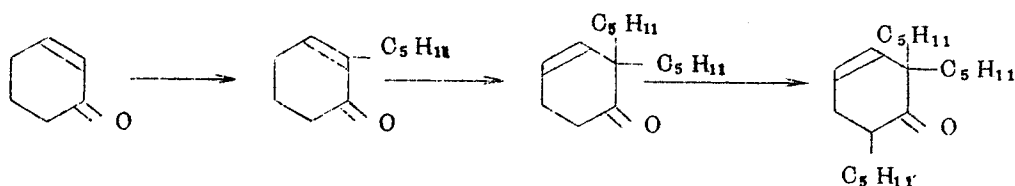


図4-20 DMSO-KOH法による2-シクロヘキセノンのアルキル化反応

このアルキル化反応はジアルキル化物およびトリアルキル化物の生成する過程でConiaらの方法⁸⁹⁾(図4-21)とは異なっている。

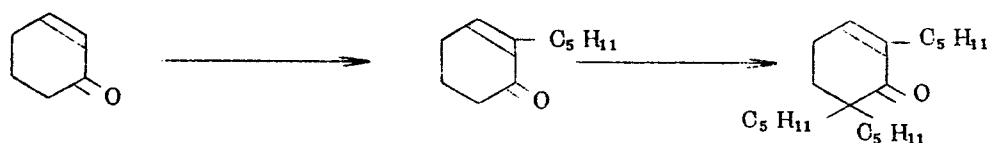
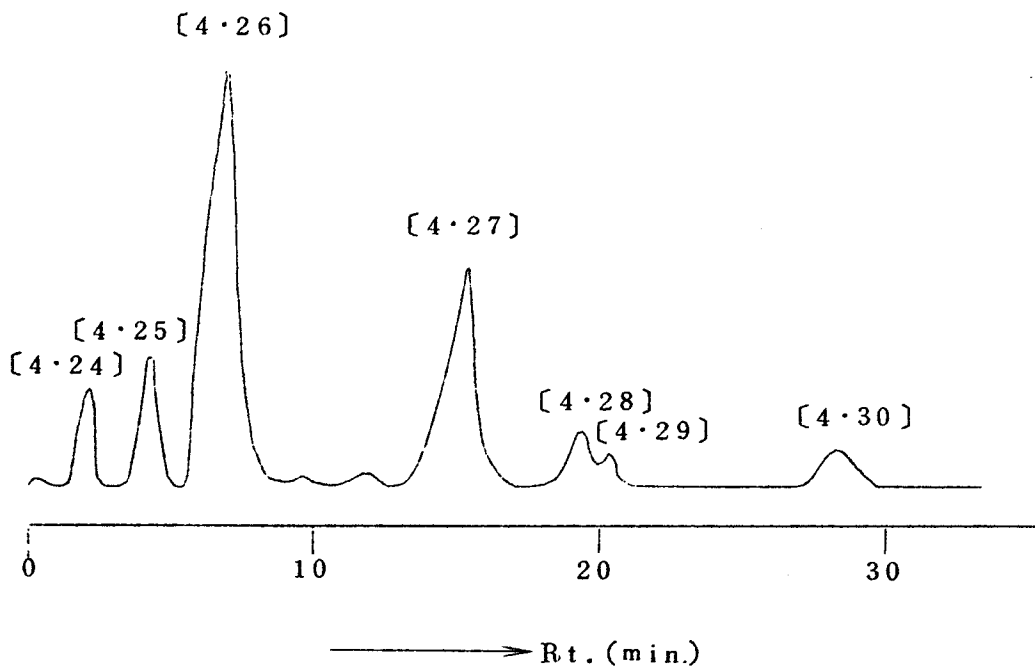


図4-21 Coniaの方法による2-シクロヘキセノンのアルキル化反応

溶媒にDMSOを用いたときのモノアルキル化物、ジアルキル化物およびトリアルキル化物の収率はそれぞれ2%, 3%, 2%であった。またDMFを用いたときのモノアルキル化物およびジアルキル化物の収率はそれぞれ6%, 2%であり、トリアルキル化物の生成は微量であった。

4.3.4 5,5-ジメチル-2-シクロヘキセノンと臭化ベンチルとの反応

5,5-ジメチル-2-シクロヘキセノンと臭化ベンチルとの反応で90~120°C/3mmHgの留分1.0.8gを得た。この留分のガスクロマトグラムを図4-22に示す。図4-22では7個のピークが認められ、これらのピークをそれぞれ



条件 : カラム, シリコンKF-54, 2.0 m

カラム温度 190°C, キャリアガス H_2 , 2.0 Kg/cm^2

図4-22 5.5-ジメチル-2-シクロヘキセノンと臭化ペンチルとの反応のガスクロマトグラム

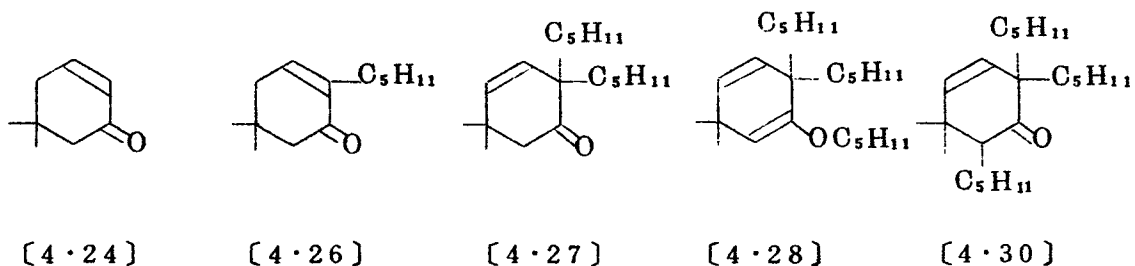


図4-23 5.5-ジメチル-2-シクロヘキセノンと臭化ペンチルとの反応の生成物

れ〔4.24〕～〔4.30〕とし、構造を検討した。構造の判明した化合物は図4-23に示した。

〔4.24〕はガスクロマトグラム保持時間およびIRスペクトルが標品と一致したことより未反応の5,5-ジメチル-2-シクロヘキサノンと考えられる。〔4.26〕,〔4.27〕,〔4.28〕および〔4.30〕はMSスペクトル,IRスペクトルよりそれぞれ5,5-ジメチル-2-ペンチル-2-シクロヘキサノン,5,5-ジメチル-2,2-ジペンチル-3-シクロヘキサノン,3,3-ジメチル-1-ペンチルオキシ-6,6-ジペンチル-1,4-ヘキサジエン,5,5-ジメチル-2,2,6-トリペンチル-3-シクロヘキサノンと推定した。5,5-ジメチル-2-ペンチル-2-シクロヘキサノンはジャスミン様の花香を有し,香料として興味ある物質である。その他のピークは微量のため構造の検討ができなかった。

溶媒にDMSOを用いたとき,5,5-ジメチル-2-ペンチル-2-シクロヘキサノン,5,5-ジメチル-2,2-ジペンチル-3-シクロヘキサノン,3,3-ジメチル-1-ペンチルオキシ-6,6-ジペンチル-1,4-ヘキサジエンおよび5,5-ジメチル-2,2,6-トリペンチル-2-シクロヘキサノンの収率はそれぞれ13%,24%,6%,11%であった。また,DMFを用いたときの5,5-ジメチル-2-ペンチル-2-シクロヘキサノンと5,5-ジメチル-2,2-ジペンチル-3-シクロヘキサノンの収率は29%および4%であり,他の物質は生成しなかった。

4.3.5 2-シクロペンテノンと臭化ペンチルとの反応

2-シクロペンテノンと臭化ペンチルとの反応では,アルキル化生成物は得られず,すべて樹脂状の高沸点化合物に変化した。このことは,原料に用いた2-シクロペンテノンが前章で述べた3-メチル-2-シクロペンテノンよりも,アルカリで自己縮合しやすいためと考えられる。

本研究では,極性非プロトン性溶媒を用いるアルキル化法が β -位にメチル基をもたない環状 α , β -不飽和ケトンに対しても適用できることを明らかにした。また,さらに副生成物を詳細に検討することにより本研究のアルキル化法は従来のアルキル化法とは異なる反応過程を経るということも推察し得た。

これらのことはこの反応は単にジャスモン類の合成だけではなく広くテルペン

90)~92)
類全般の合成にも応用できることを示している。

次章では、1,4-ジケトンを経るジャスモンの合成法について記述する。

第 5 章 レブリン酸エステルを用いるジャスモン類の合成

5.1 研究要旨

ジャスモン類の最も基本的な合成法として 1,4-ジケトンをアルカリで環化する方法がある。この方法の重要な中間体である 1,4-ジケトンの合成法については多くの報告があるが、4-エチレンジオキシペンタン酸エチルとグリニヤール試薬との反応で 1,4-ジケトンを得る研究例はない。

本研究ではレブリン酸エチルより容易に合成される 4-エチレンジオキシペンタン酸エチルとグリニヤール試薬との反応を詳細に検討した結果、第三アルコールのみが生成するという従来の予想とは異なり、第三アルコールの他に 1,4-ジケトンの誘導体が得られることを見出した。そこでこの反応を利用してジャスモン類を合成し、あわせて反応副生成物についても検討した。反応工程を図 5-1 に示す。

5.2 実 験

5.2.1 試 料

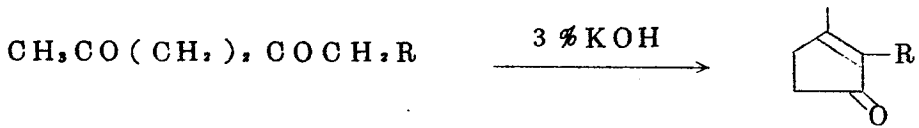
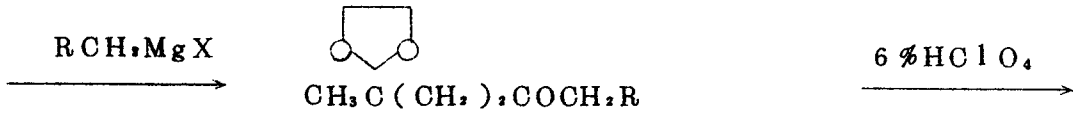
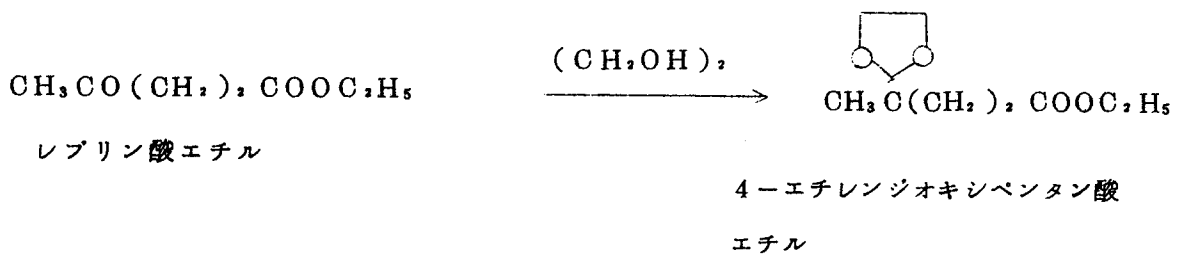
レブリン酸、エチレングリコール、エチルアルコール、シス-3-ヘキセノールおよび金属マグネシウムは市販の試薬を用いた。レブリン酸エチルはレブリン酸とエチルアルコールより合成したものを精留 (bp 100~101°C/2.0 mmHg, $n_D^{22} = 1.4230$) して使用した。臭化ヘキシルは n-ヘキシルアルコールの臭素化により合成したものを精留 (bp 88~89°C/90 mmHg, $n_D^{22} = 1.4478$) して使用した。THF は市販試薬を精留 (bp 64~65°C) して使用した。

5.2.2 生成物の分離と分析

反応生成物の分離と分析は第三章 3.2.2 と同様の操作、同様の機器を使用しておこなった。分離した化合物のスペクトルデータを表 5-1 に示す。

5.2.3 4-エチレンジオキシペンタン酸エチルの合成

かくはん機、H 字型脱水トラップ、還流冷却器を備えたフラスコにレブリン



R : $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_5\text{CH=CHCH}_2$ or $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$

図5-1 反応工程

Product	MS (m/e)	IR (cm ⁻¹)	NMR*
[5·3]	—	1735(C=O) 1170, 1125, 1100(C-O-C)	1.21(3H, t, CH ₂ -CH ₃), 1.26(3H, s, CH ₃), 1.70~2.50(4H, m, CH ₂), 3.90(4H, s, CH ₂ O), 4.10(2H, q, CH ₂ O-CO)
[5·6]	—	1710(C=O) 1040(C-O-C)	0.90(6H, m, CH ₃), 1.10~1.50(8H, m, CH ₂), 1.70~2.60(6H, m, CH ₂ CO, CH ₂ CH ₂ CO), 3.80(4H, s, O-CH ₂)
undecan -2,5-dione	184	1715(C=O)	0.90(3H, t, CH ₃), 1.15~1.70(8H, m, CH ₂), 2.10(3H, s, CH ₂ -CO), 2.40(2H, t, CH ₂ CO), 2.55(4H, s, COCH ₂ CH ₂ CO)
[5·10]	166	1690(C=O) 1645(C=C)	0.90(3H, t, CH-CH ₃), 1.10~1.60(6H, m, CH ₂) 2.10(3H, s, C=C-CH ₃), 2.20~2.60(6H, m, C=C-CH ₂ , CH ₂ -CO)
[5·2]	170	2690, 2890, 1470	—
[5·5]	—	1730(C=O) 1170, 1125, 1100(C-O-C)	0.90(6H, m, CH ₃), 1.12~1.50(8H, m, CH ₂), 1.60~2.62(4H, m, CH ₂ CH ₂ CO), 3.80(4H, s, CH ₂ -O), 4.00(2H, t, CH ₂ CH ₂ OCO)
[5·8]	—	3480(OH)	0.90(9H, m, CH ₃), 1.50~2.45(25H, m, CH ₂ , -OH), 3.80(4H, s, CH ₂ -O)
cis- jasnone	164	1690(C=O) 1650(C=C)	1.00(3H, t, CH ₃), 2.00(3H, s, C=C-CH ₃), 2.50~2.60(6H, m, CH ₂ CH ₂ CO, C=C-CH ₂ CH ₃), 2.85(2H, d, C=C-CH ₂ CH=CH), 4.80(2H, m, CH=CH, J=7.0Hz)

*It was run in CCl₄ solution with TMS as an internal standard.
Chemical shifts are expressed in δ value.

表 5 - 1 生成物のスペクトルデータ

酸エチル 144 g (1 mol), エチレングリコール 124 g (2 mol), P-tert-ブレンスルホン酸 1 g (0.006 mol) およびベンゼン 150 ml を入れ, かくはんしながら加熱還流した。H字型脱水トラップからエステル化反応により生成した水を除去しながら, 水の生成が認められなくなるまで加熱をつづけた。反応後, あらかじめ調製しておいたナトリウムエチラート (無水エチルアルコール 80 ml, 金属ナトリウム 4 g) を加え, 80°C で 1 時間かきまぜた。冷却後, 反応生成物を 500 ml の水に投じ, 希塩酸を加えて中和し, 油層と水層とを分離した。水層はエーテルで抽出し, 油層とエーテル層を合わせ, 無水炭酸カリウムで乾燥した。エーテルを留去したのち減圧蒸留し, bp 120~121°C/20mmHg で目的の 4-エチレンジオキシペンタン酸エチル 113 g (収率 60%) を得た。

5.2.4 ジヒドロジャスモンの合成

5.2.4.1 ヘキシルマグネシウムブロマイドの調製

かきまぜ機, 滴下ロート, 還流冷却器, カルシウム乾燥管および温度計を備えたフラスコに金属マグネシウム 12 g (0.5 mol) および THF 150 ml を入れ, 窒素ふんい気下, 40°C 以下で臭化ヘキシル 99 g (0.6 mol) を少しづつ加えた。金属マグネシウムが完全にとけるまで室温でかきまぜグリンヤール試薬を得た。

5.2.4.2 4-エチレンジオキシペンタン酸エチルとヘキシルマグネシウムブロマイドとの反応

かくはん機, 滴下ロート, 還流冷却器, カルシウム乾燥管および温度計を備えたフラスコに 4-エチレンジオキシペンタン酸エチル 94 g (0.5 mol) および THF 100 ml を入れ, あらかじめ調製しておいたヘキシルマグネシウムブロマイド (5.2.4.1) を徐々に加えた。窒素ふんい気下, 30°C 以下で 4 時間かきまぜたのち室温で 12 時間放置した。次に反応生成物をピーカ

一に移し、液層が透明になるまで氷を加え、これを加水分解した。沈殿物を取り除いた後、THFを減圧下で留去し、残留油を減圧蒸留し(A), (B), (C)の3留分に分離した。各留分の沸点範囲を次に示す。

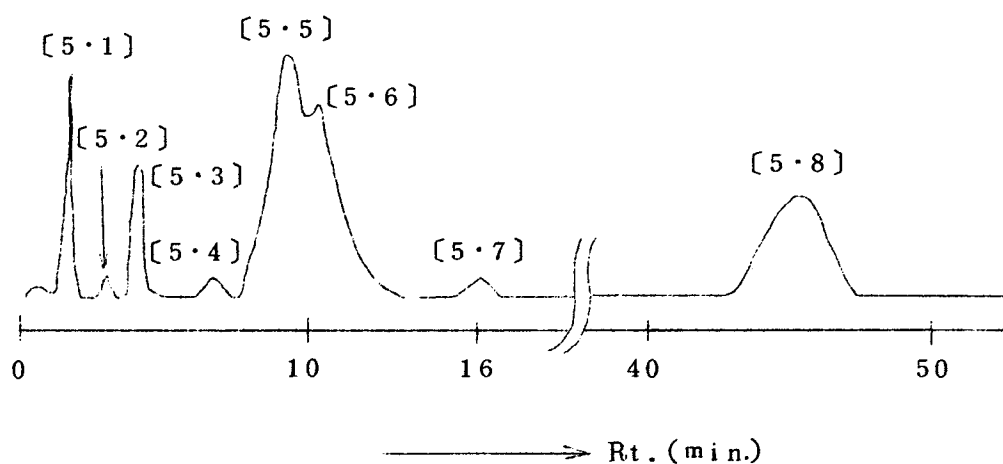
留分	沸点範囲	収量(g)
(A)	70~72°C/20mmHg	5
(B)	72~120°C/20mmHg	2.6
(C)	90~125°C/3mmHg	3.4.2

(A)留分はガスクロマトグラム保持時間およびIRスペクトルが標品と一致したので未反応の臭化ヘキシルと考えられる。(B)留分はガスクロマトグラム保持時間およびIRスペクトルが標品と一致したので未反応の4-エチレンジオキシペンタン酸エチルと推定した。(C)留分のガスクロマトグラムを図5-2に示す。図5-2では8個のピークが認められ、これらピークをそれぞれ〔5.1〕~〔5.8〕とし構造を検討した。構造の判明した化合物は図5-3に示す。

5.2.4.2.1 反応生成物〔5.1〕,〔5.2〕,〔5.3〕,〔5.5〕,〔5.8〕

の検討

〔5.1〕および〔5.3〕はガスクロマトグラム保持時間およびIRスペクトルがそれぞれの標品と一致したことより未反応の臭化ヘキシルおよび4-エチレンジオキシペンタン酸エチルと考えられる。〔5.2〕はガスクロマトグラム保持時間およびIRスペクトルが標品と一致したことよりn-ドデカンと推定した。〔5.5〕はIRスペクトル(図5-4)で 1730 cm^{-1} (C=O)および 1170 cm^{-1} (C-O-C)の吸収が認められ、NMRスペクトル(図5-5)もその構造を支持したので4-エチレンジオキシペンタン酸ヘキシルと推定した。このようにグリニヤール反応でエステル交換する例は従来の文献に記載されていない。そこで、さらに〔5.5〕の構造を確かめるために、分離した〔5.5〕を6%過塩素酸水溶液と5時間、室温でかくはんした。これによって得られ



条件 : カラム, 20% NGS, 2.0 m ,

カラム温度 180°C, キャリアガス H₂, 80 ml/min

図5-2 (C)留分のガスクロマトグラム

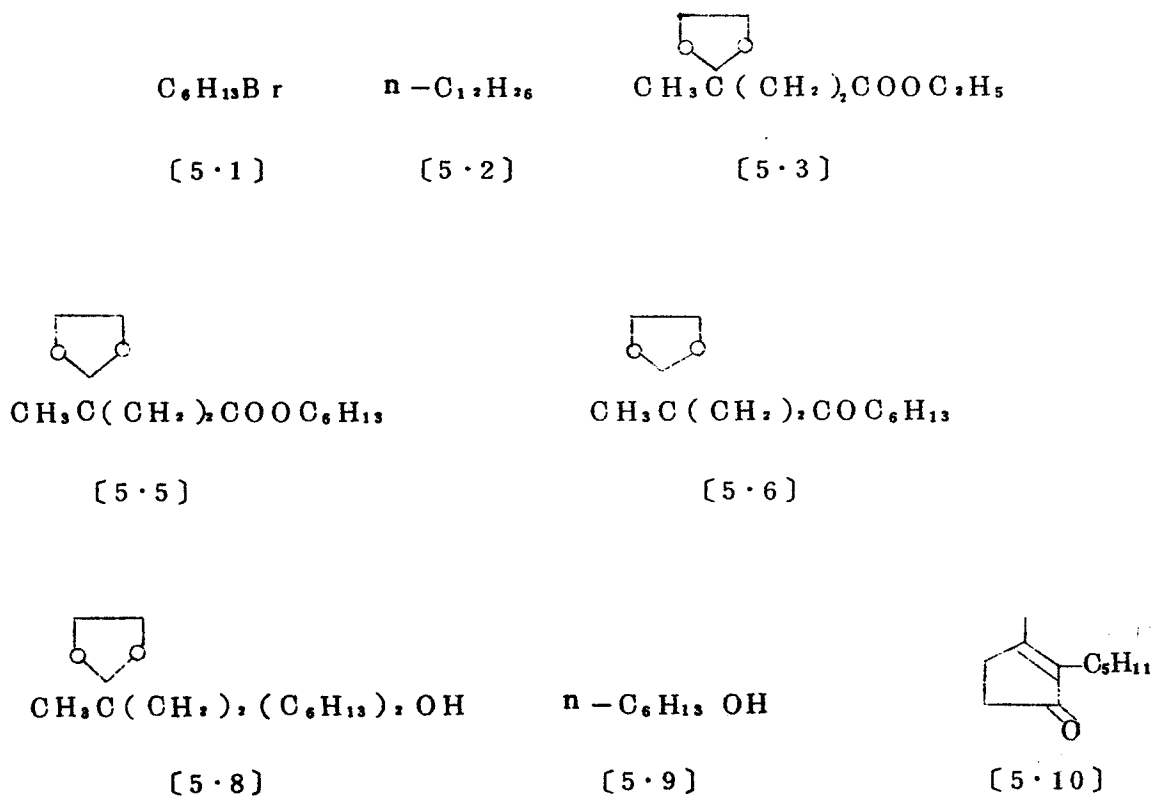
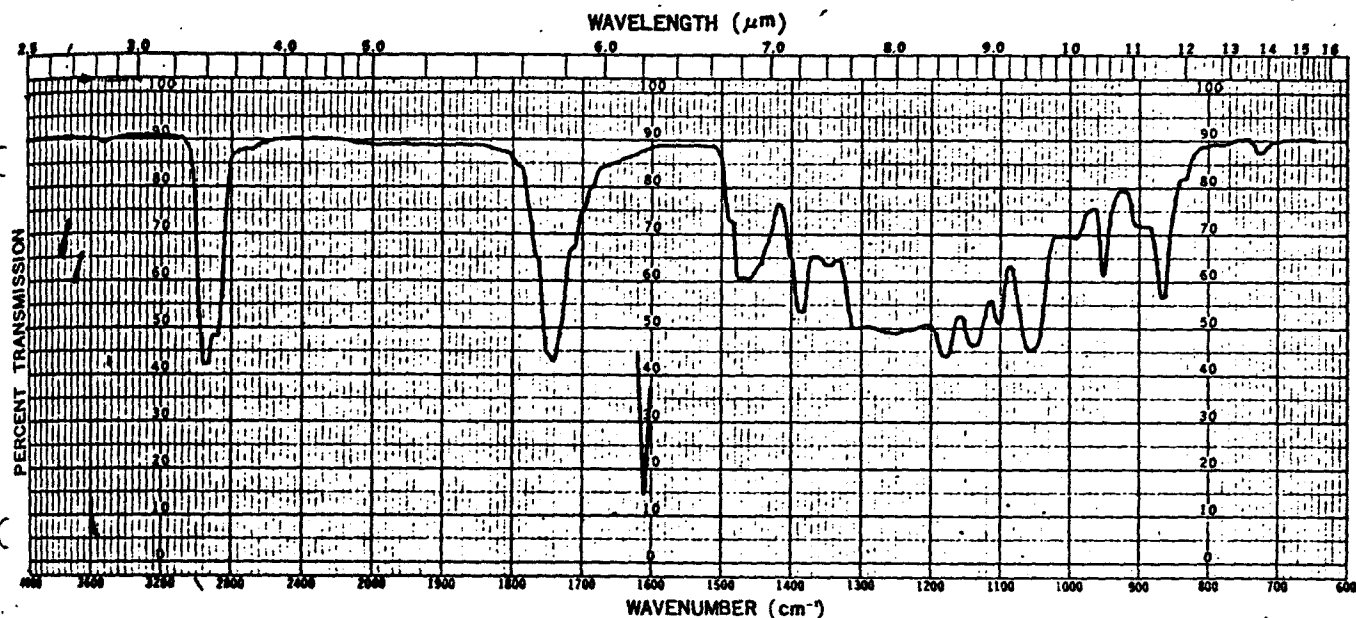


図5-3 反応生成物



SPECTRUM NO.	SAMPLE	STATE	REMARKS	JAPAN SPECTROSCOPIC CO., LTD.
DATE 50.9.2	前記-7	片	片状 <chem>COOC6H13</chem>	日本分光工業株式会社

S-5B

図 5-4 4-エチレンジオキシペンタン酸ヘキシルのIRスペクトル

94

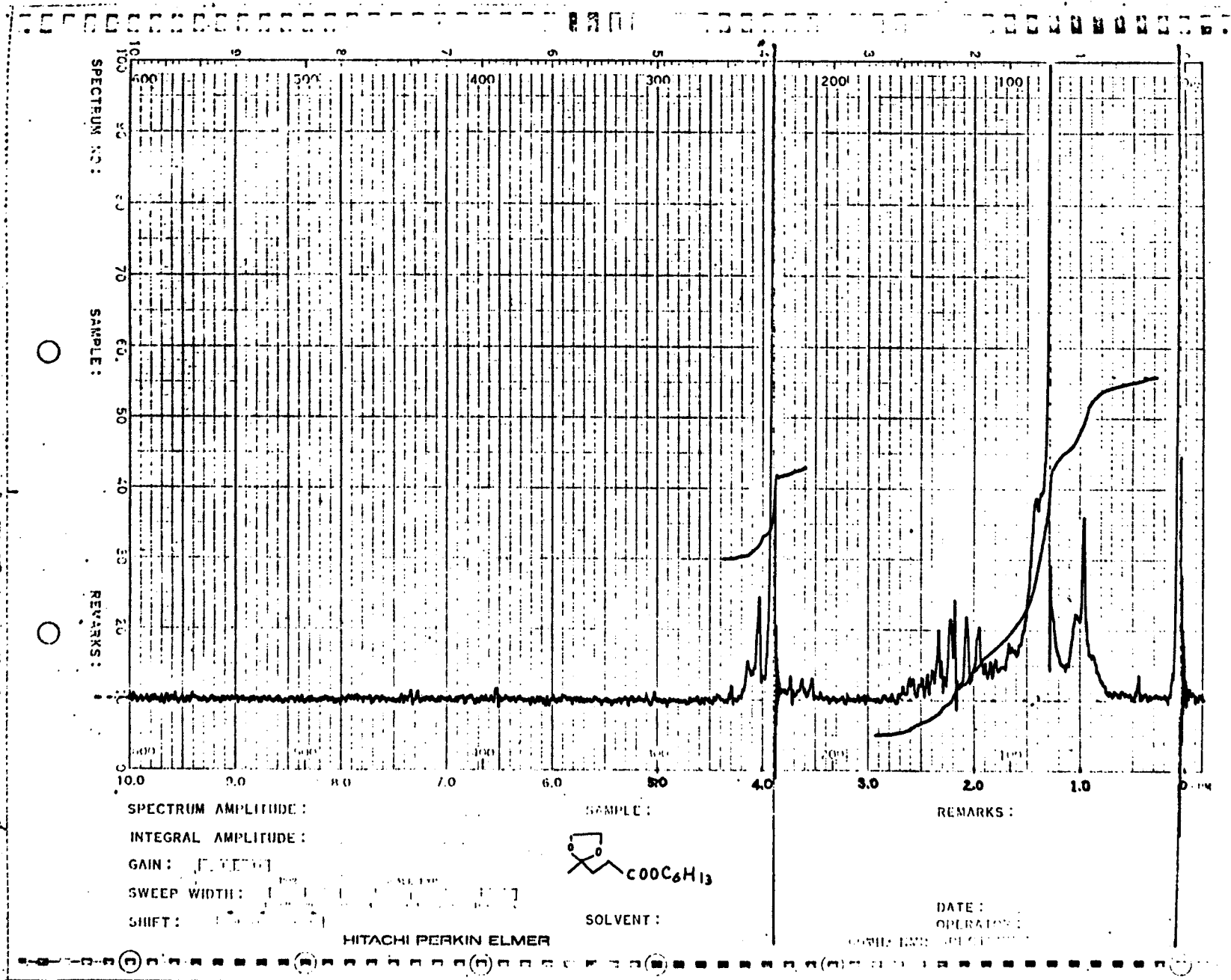


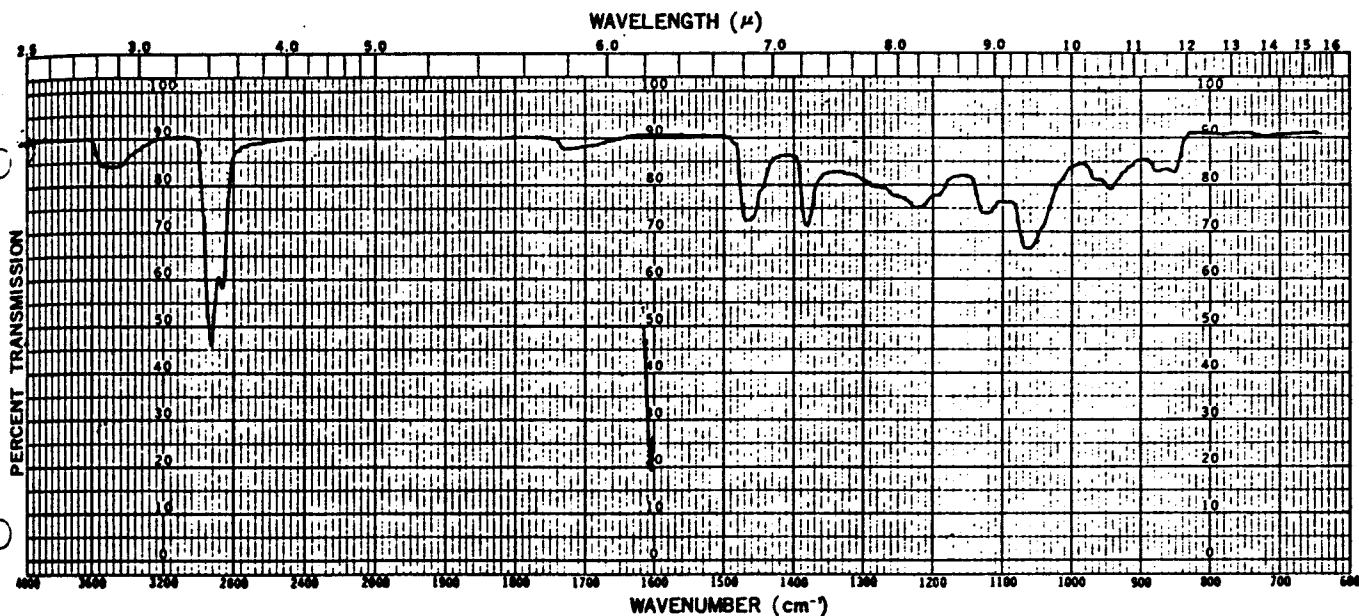
図 5-5 4-エチレンジオキシペンタン酸ヘキシルのNMRスペクトル

た化合物は標準レブリン酸ヘキシルとガスクロマトグラム保持時間およびIRスペクトルが完全に一致した。したがって〔5.5〕は4-エチレンジオキシペンタン酸ヘキシルに相違ないものと思われる。〔5.8〕は、IRスペクトル(図5-6)で 3480 cm^{-1} (—OH)の吸収を示し、NMRスペクトルもその構造を支持したので、2-エチレンジオキシ-5-ヘキシル-5-ウンデカノールと推定した。〔5.6〕は蒸留およびカラムクロマトグラムでは単離できず次に示す方法で分離して構造を検討した。

5.2.4.2.2 生成物(〔5.6〕)の検討

生成物の中で〔5.6〕と分離しない4-エチレンジオキシペンタン酸ヘキシルを加水分解するため、遠流冷却器およびかくはん機を備えたフラスコに(C)留分3.0g、20%水酸化カリウム水溶液30mlおよびエチルアルコール5mlを入れ、3時間加熱遠流した。冷却後、反応生成物を50mlの水に投じ、油層と水層に分離した。水層はエーテルで抽出し、油層とエーテル層を合わせ無水硫酸ナトリウムで乾燥後、エーテルを留去した。残留油をガスクロマトグラフで分析した。そのガスクロマトグラムを図5-7に示す。図5-7から明らかなように、新しく、2つのピークが生成した。それらピークを〔5.9〕および〔5.10〕とし構造を検討した。〔5.9〕はガスクロマトグラムの保持時間およびIRスペクトルが標品と一致したことよりn-ヘキシルアルコールと推定した。〔5.10〕はガスクロマトグラム保持時間およびIRスペクトルが標品と一致したことよりジヒドロジャスモンと考えられる。〔5.6〕はIRスペクトル(図5-8)で 1710 cm^{-1} に飽和ケトンの吸収、また 1040 cm^{-1} にエーテル結合の吸収を示した。さらにこの化合物はNMRスペクトル(図5-9)で $\delta 3.80$ (4H, s, O—CH₂)のシグナルが認められたことから2-エチレンジオキシウンデカン-5-オンと推定した。

以上のように加水分解という操作をつけ加えることにより2-エチレンジオキシウンデカン-5-オンを分離できることが判明したので、こ

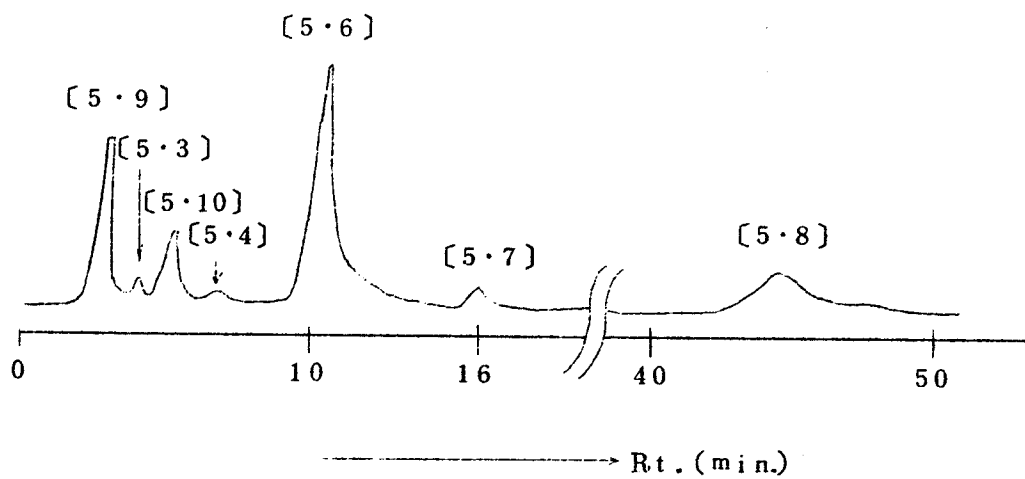


SPECTRUM NO.	SAMPLE	STATE	REMARKS	JAPAN SPECTROSCOPIC CO., LTD.
DATE 9.9	<chem>CCCCCCCCCOC(=O)CC</chem>	liq	分析	日本分光工業株式会社

6-58

図 5-6 2-エチレンジオキシ-5-ヘキシル-5-ウンデカノールの

IRスペクトル



条件 : カラム, 20% NGS, 2.0 m

カラム温度 180°C, キリアガスH, 80 ml/min.

図5-7 加水分解後のガスクロマトグラム

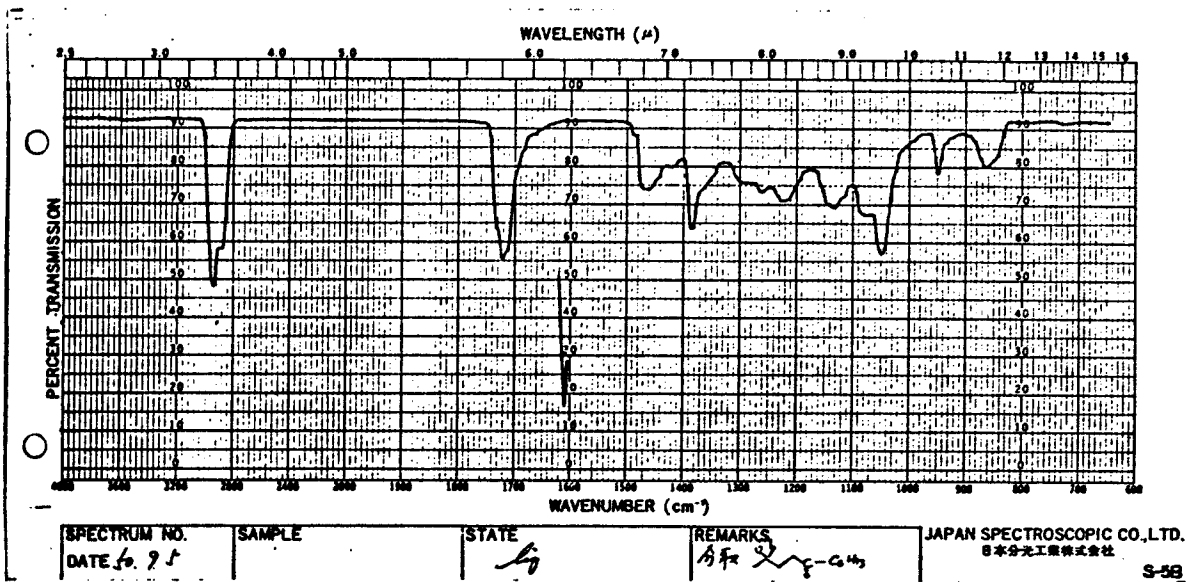
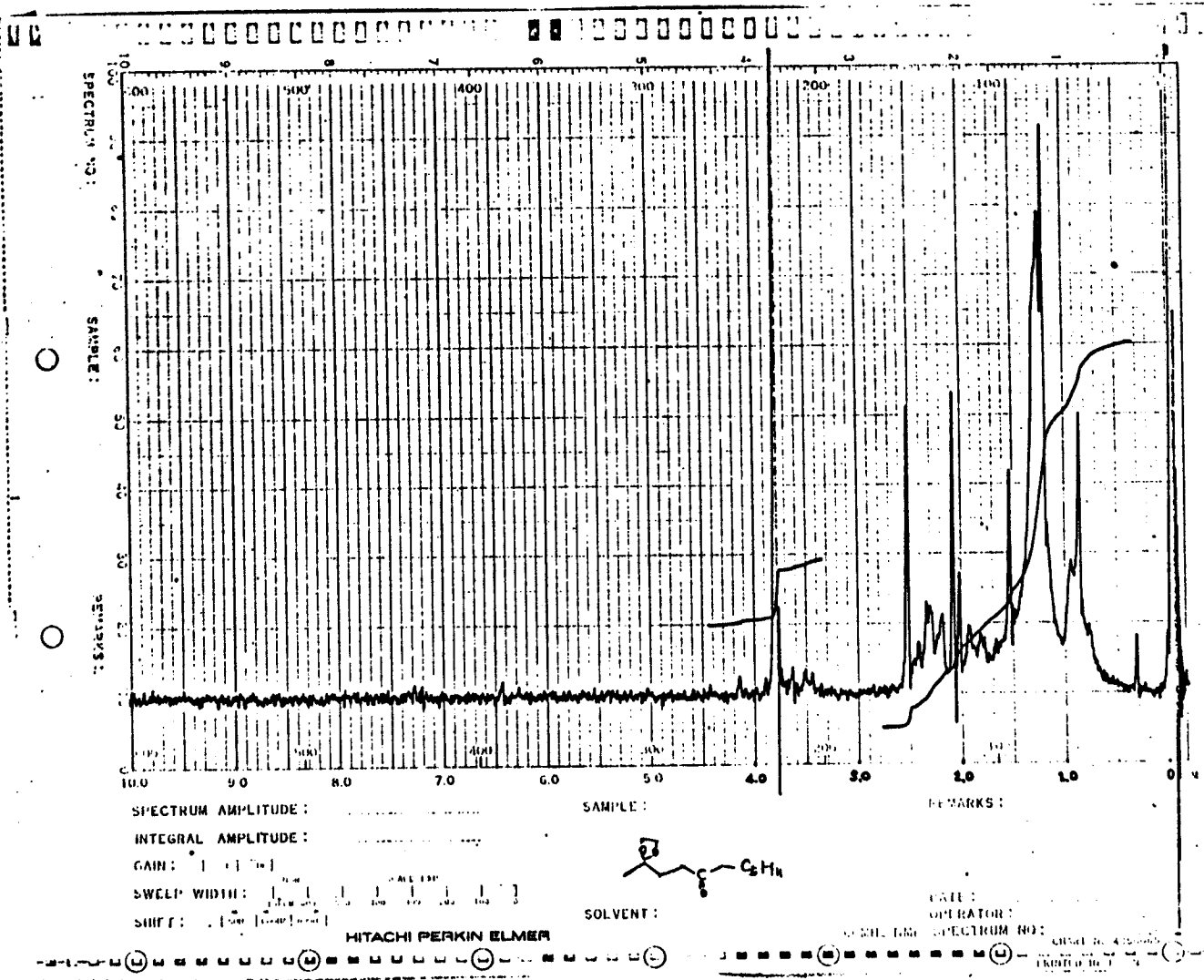


図 5-8 2-エチレンジオキシウンデカン-5-オンの IR スペクトル

69



5-9 2-エチレンジオキシウンデカン-5-オンのNMRスペクトル

100

の方法を用いて(C)留分 30 g より 2-エチレンジオキシウンデカン-5-オンおよびジヒドロジャスモンの混合物 19 g を得た。この混合物を減圧蒸留して(D)および(E)の 2 留分に分離した。それぞれの留分の沸点範囲を次に示す。

留分	沸点範囲	収量(g)
(D)	92~93°C/3mmHg	2.0
(E)	93~125°C/3mmHg	15.5

(D)留分および(E)留分はガスクロマトグラム保持時間およびIRスペクトルがそれぞれの標品と一致したことよりジヒドロジャスモン、2-エチレンジオキシウンデカン-5-オンと考えられる。これより2-エチレンジオキシウンデカン-5-オンの収率は14%であった。

5.2.4.3 ウンデカン-2,5-ジオンの生成

かきませ機を備えたフラスコに2-エチレンジオキシウンデカン-5-オン 4 g (0.02 mol) および6%過塩素酸水溶液 30 ml を入れ、室温で5時間かきませた。反応後、水層と油層とに分離し、水層はエーテルで抽出した。次に油層とエーテル層とを合わせ無水硫酸ナトリウムで乾燥したのちエーテルを留去し、減圧下で蒸留した。bp 86~88°C/1mmHg の留分 3.4 g をとりMSスペクトル、IRスペクトル(図5-10)およびNMRスペクトル(図5-11)を測定した結果、この留分はウンデカン-2,5-ジオンであることが判明した。

5.2.4.4 ジヒドロジャスモンの生成

還流冷却器を備えたフラスコにウンデカン-2,5-ジオン 3 g (0.016 mol), 3%水酸化カリウム水溶液 20 ml およびエチルアルコール 10 ml を入れ1時間加熱還流した。冷却後、反応生成物を100 mlの水に投じ希塩酸で中和、エーテルで抽出し、これを無水炭酸カリウムで乾燥した。エーテルを留去したのち減圧蒸留し bp 92~93°C/3mmHg の留分 2.3 g を

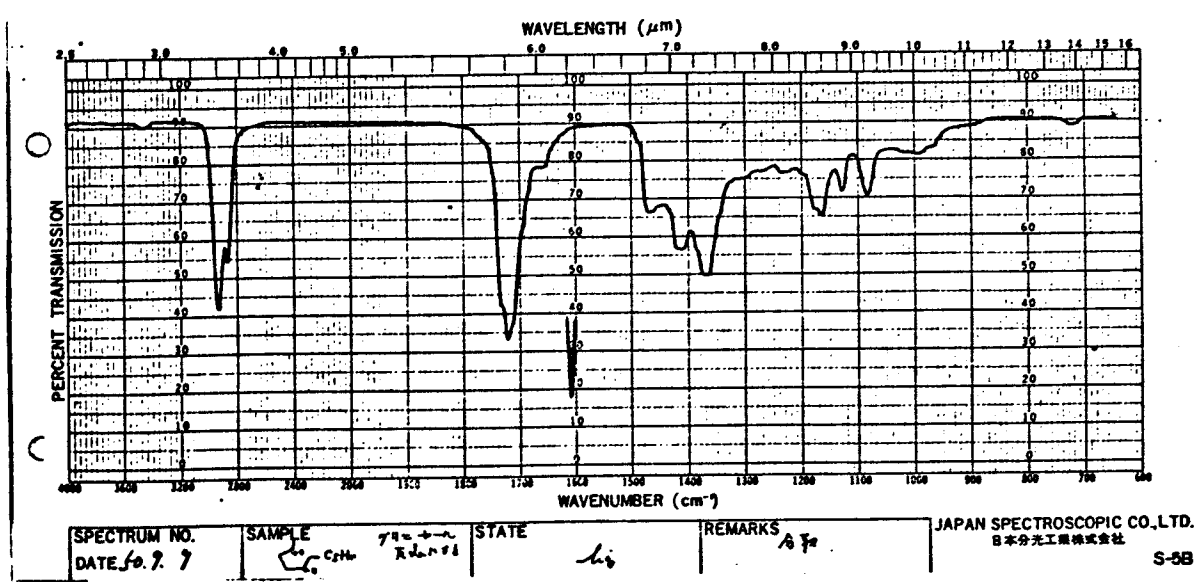


図 5-10 ウンデカン-2,5-ジオンの IR スペクトル

102

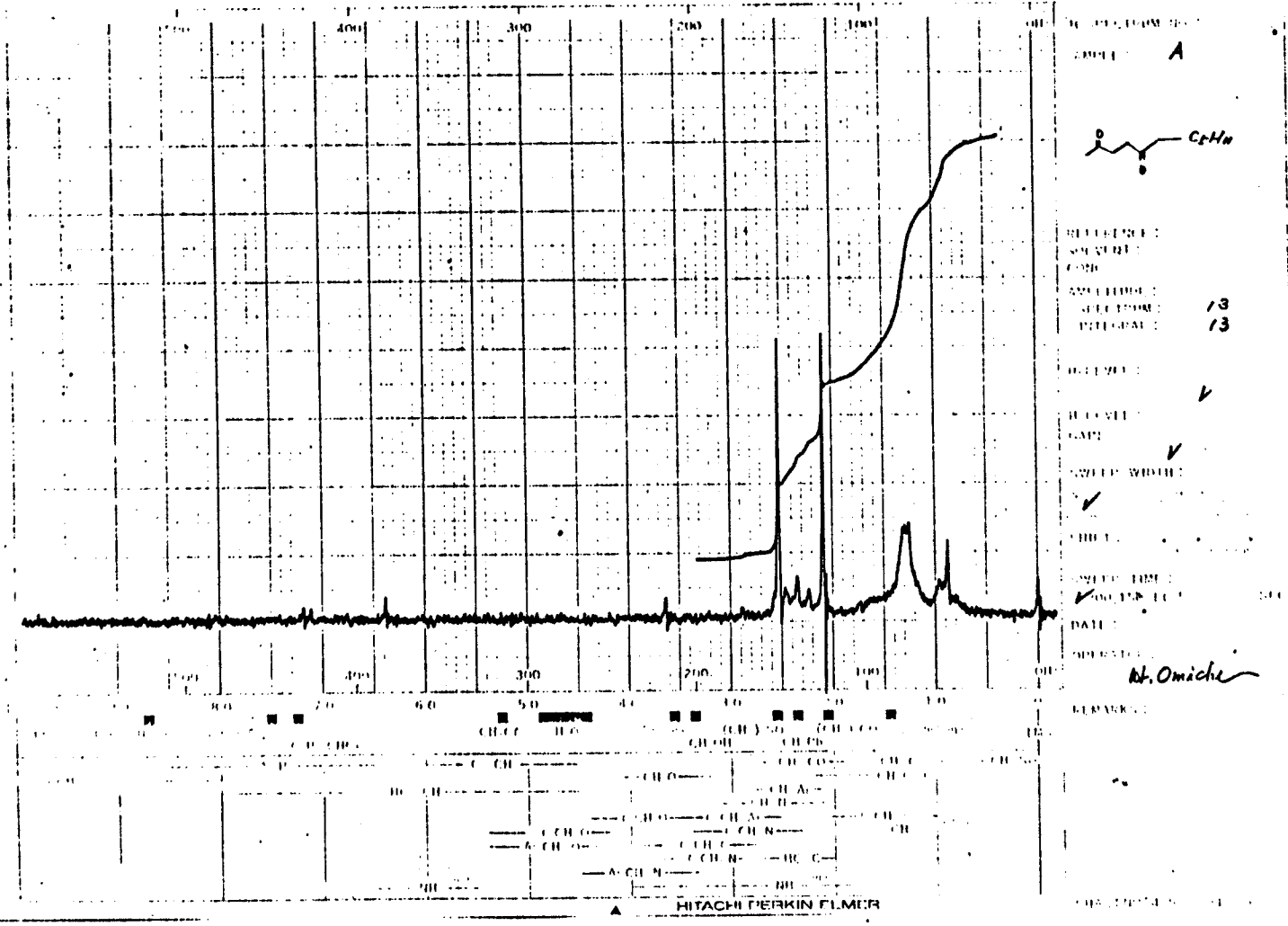


図5-11 ウンデカン-2,5-ジオンのNMRスペクトル

112

取りMSスペクトルおよびIRスペクトルを測定した結果、この留分はジヒドロジャスモン(収率85%)であった。

5.2.5 シスージャスモンの合成

5.2.5.1 塩化シスー3ーヘキセニルの合成

かくはん機、還流冷却器、滴下ロートおよび温度計を備えたフラスコにシスー3ーヘキセノール100g(1mol)およびDMF73g(1mol)を入れ、10℃以下でかくはんしながら三塩化リン55g(0.4mol)を滴下した。滴下後、4時間、室温でかきまぜ、反応生成物を500mlの水に投じ、これを塩化メチレンで抽出した。塩化カルシウムで乾燥、塩化メチレンを留去し残部を蒸留してbp94℃の留分56.5gを得た。この留分は標準塩化シスー3ーヘキセニルとIRスペクトルが一致した。

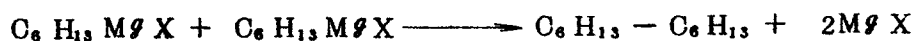
5.2.5.2 シスージャスモンの製造

塩化シスー3ーヘキセニルを用いて5.2.4.1と同様の方法で調製したシスー3ーヘキセニルマグネシウムクロライドと4ーエチレンジオキシペンタン酸エチルとを5.2.4.2と同様の方法で反応させた。得られたシスージャスモン(bp87℃/1.0mmHg, 4ーエチレンジオキシペンタン酸エチルよりの収率10%)はMSスペクトル、IRスペクトル(図5-12)で構造を確認した。また、これらのスペクトルデータはFiciniらの報告⁴⁷⁾と一致した。

5.3 結果と考察

5.3.1 4ーエチレンジオキシペンタン酸エチルとヘキシルマグネシウムブロマイドとの反応について

この反応で生成したnードデカン⁴⁷⁾は次に示すようなウルツ型の副反応で生成したものと考えられる。

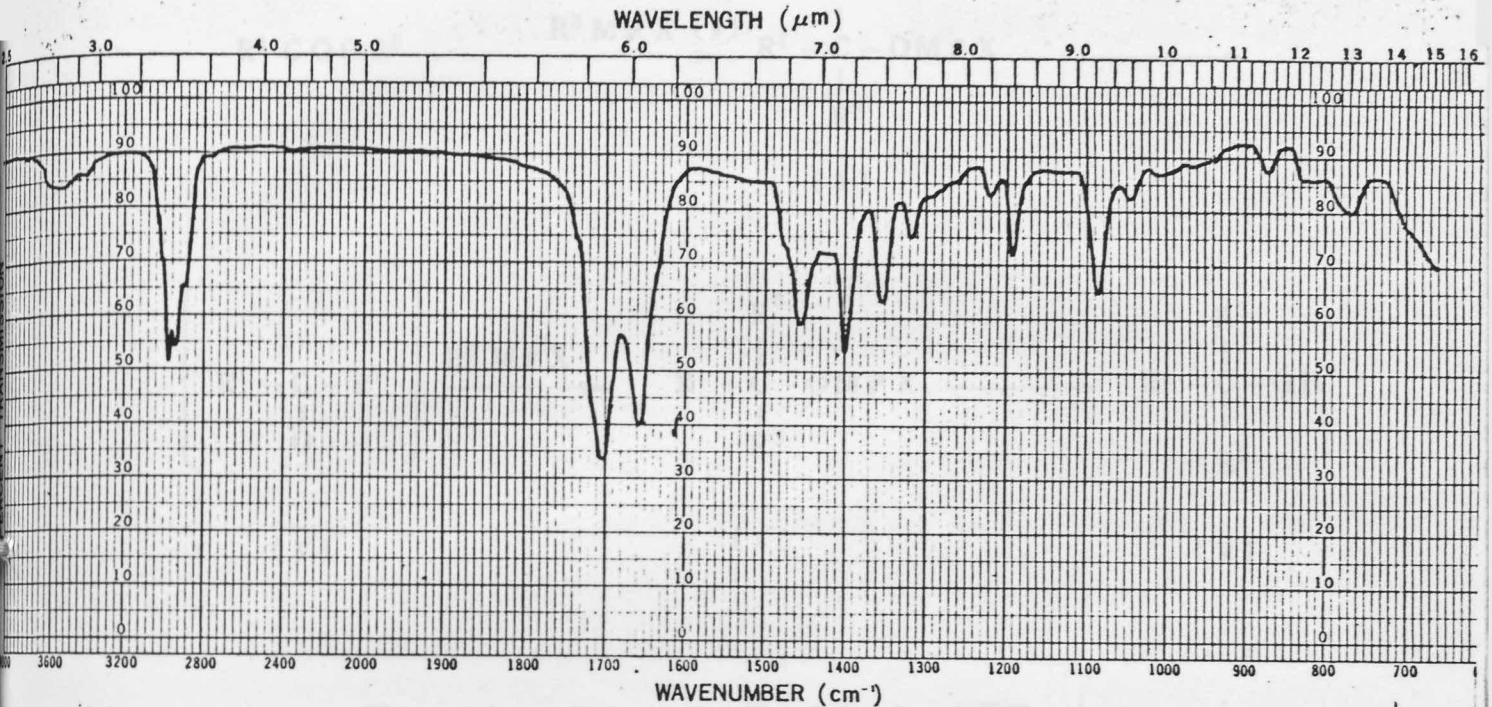


また、nーヘキシルアルコールは4ーエチレンジオキシペンタン酸ヘキシルが加水分解して生成したものと考えられる。第三アルコールである4ーエチレンジオキシー5ーウンデカノールの生成量はグリニヤール試薬の中に4ーエチレンジ

このスペクトルは、試料を測定したものである。

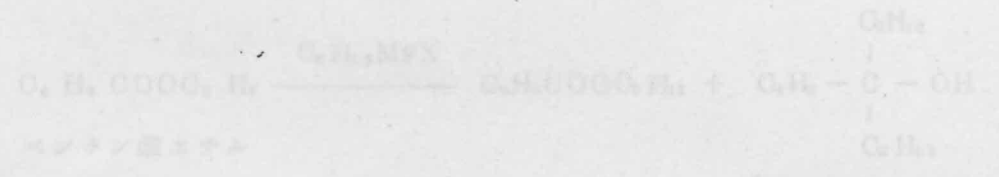
5.11 反応生成物について

このスペクトルは、反応生成物を測定したものである。



SPECTRUM NO.	SAMPLE	STATE	REMARKS	JAPAN SPECTROSCOPIC C
DATE 4. 8. 26	Cis-Jasmone	liq	グリニヤール(エステル)法	日本分光工業株式会社

図 5-12 シス-ジャスモンの IR スペクトル



オキシペンタン酸エチルを加えると増大した。

5.3.2 反応機構について

一般のエステル類のグリニヤール反応を図5-13に示す。

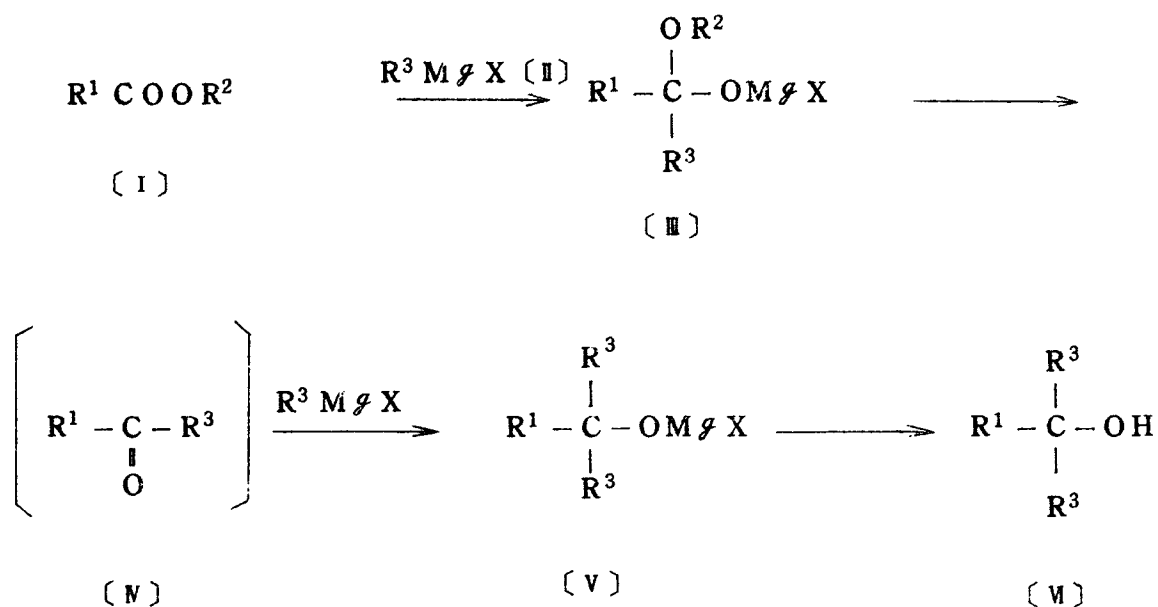


図5-13 一般のエステル類のグリニヤール反応

図5-13からもわかるように、一般にエステル類〔I〕とグリニヤール試薬〔II〕との反応では第三アルコール〔VI〕が生成し、ケトン〔IV〕は単離できないとされている。⁹³⁾しかし本研究ではケトンである2-エチレンジオキシウンデカン-5-オンが生成した。そこでこの反応の機構を解明するために次の実験をおこなった。その反応工程を図5-14に示す。

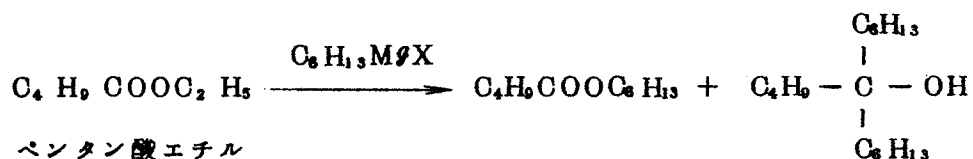


図5-14 ペンタン酸エチルのグリニヤール反応

レブリン酸エチルと同数の炭素を有するペンタン酸エチルとヘキシルマグネシウムブロマイドとを反応させたところ、ケトンであるブチルヘキシルケトンは得られずペンタン酸エチルがエステル交換したペンタン酸ヘキシルおよび第三アルコールの5-ヘキシル-5-ウンデカノールが得られた。以上の結果およびt-ブチル酢酸メチルとn-プロピルマグネシウムブロマイドとの反応でケトンが得られたという報告⁹⁴⁾などを考え合わせると、本研究でケトンである2-エチレンジオキシウンデカン-5-オンが生成したのは、4-エチレンジオキシペンタン酸エチルのエチレンジオキシ環の立体的な障害のためにグリニヤール反応の一部が〔Ⅲ〕の段階(図5-13)で止まったためであるという推察が可能である。

以上のように本研究ではレブリン酸エチルより容易に合成される2-エチレンジオキシペンタン酸エチルとグリニヤール試薬との反応で1,4-ジケトンを得、それよりジャスモン類を合成した。この合成法は過去の文献に記載のないまったく新しい合成法である。しかし副生する第三アルコールを減少することができず、収率は従来の方法と同程度にとどまった。これは合成に用いた反応の機構が複雑すぎるためと考えられる。そこでさらに容易な1,4-ジケトンの合成法としてラジカル反応を用いる方法を検討した。まず次章ではラジカル反応の原料となるアルデヒド類の新しい合成法について記述する。

第 6 章 メチルメチルチオメチルスルホキシドのアルキル化

およびビニルスルフィドの合成

6.1 研究要旨

メチルメチルチオメチルスルホキシド（ホルムアルデヒドジメチルメルカプターール S-オキシド：以下 F A M S O と略記する。）のアルキル化反応およびアルキル化生成物であるアルデヒドジメチルメルカプターール S-オキシドの加水分解については小倉ら⁹⁵⁾によって詳細に研究されている。このアルデヒドジメチルメルカプターール S-オキシドは容易に加水分解されアルデヒドを生成するので香料およびその他の化合物の合成中間体として重要な物質である。

また、ビニルスルフィドの合成については多くの報告があるが、これらの報告の中には Wittig 反応を利用したものが多い。^{96)~104)}このビニルスルフィドは水銀塩等の存在下で容易に加水分解を受けカルボニル化合物に変化する。^{101)~105)}また、このビニルスルフィドより得られる 1-(アルキルチオ)ビニルリチウムはハロゲン化アルキル、アルデヒドおよびエポキシドと容易に反応する。¹⁰⁶⁾さらにビニルスルフィドを酸化して得られるビニルスルホキシドは生化学の分野で興味ある物質として注目されている。¹⁰⁰⁾以上のことよりビニルスルフィドもアルデヒドジメチルメルカプターール S-オキシドと同様、合成中間体として重要な化合物と考えられる。

本研究では従来 F A M S O の縮合剤として知られている水素化ナトリウム⁹⁵⁾や水素化カリウム¹⁰⁷⁾の代わりにナトリウムナフタリンを用いると F A M S O が容易にアルキル化されアルデヒドジメチルメルカプターール S-オキシドとなり、さらにそのアルキル化物を熱分解すると高収率でビニルスルフィドが得られることを見い出した。これら反応を利用し、⁴⁴⁾ジャスモンの合成中間体であるヘプチルアルデヒドジメチルメルカプターール S-オキシドやジャスモン合成の原料として使用するアルデヒドを合成した。本研究の反応工程を図 6-1 に示す。

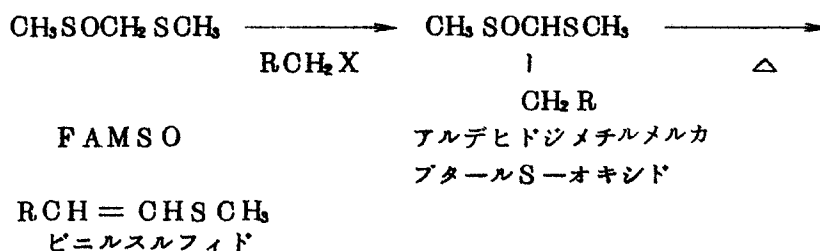


図 6-1 反 応 工 程

6.2 実 験

6.2.1 試 料

F A M S O は市販の試薬をモレキュラーシーブで乾燥して使用した。臭化ヘキシルおよび臭化ベンジルは市販の試薬を精留して使用した。T H F は市販の試薬を精留したのち金属ナトリウムで乾燥して使用した。金属ナトリウムおよびナフタリンは市販の試薬をそのまま使用した。

6.2.2 生成物の分析

生成物の分析には第3章3.2.2に記したものと同様の機器を用いた。分離した化合物のスペクトルデータを表6-1に示す。

6.2.3. ナトリウムナフタリンの調製

かくはん機、還流冷却器および温度計を備えたフラスコにナフタリン7.7 g (1.2 mol) およびT H F 50 ml を入れ、窒素ふんい気下、室温で金属ナトリウム1.2 g (0.05 g · atom) を少しずつ加えた。上記温度で金属ナトリウムが完全に溶けるまでかくはんしナトリウムナフタリンを得た。

6.2.4 ヘプチルアルデヒドジメチルメルカプタールS-オキシドの合成

かくはん機、滴下ロート、還流冷却器および温度計を備えたフラスコにF A M S O 6.2 g (0.05 mol) およびT H F 20 ml を入れ、窒素ふんい気下、5°C以下でナトリウムナフタリンのT H F 溶液(6.2.3)をゆっくりと加えた。上記温度で2時間かくはんしたのち溶液の温度を25°Cに上げてさらに4時間かくはんを続けた。次に溶液をふたたび5°C以下に冷却して臭化ヘキシル10.0 g (0.06 mol) を加えたのち室温で8時間かくはんした。反応後、生成した塩を口別し、次に示す方法で生成物を分離した後、これを分析した。

反応生成物は50°C以上に加熱すると分解するため、生成物をガスクロマトグラフで分析したり、蒸留によって分離することは困難であった。そこで溶媒として用いたT H F を減圧下、40°C以下で留去したのち、残留油をシリカゲルを充填したカラムクロマトグラフに吸着させ、溶媒にヘキサン、ベンゼン、ベンゼン-酢酸エチル、酢酸エチルおよびメタノールを用いて順次溶出した。

Product	MS (<i>m/e</i>)	IR(cm^{-1})	NMR*	Anal. Calcd. (Found)	
				C(%)	H(%)
[6.1]	—	1030(S=O)	1.00 (<i>m</i> , 3 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.40 (<i>m</i> , 10 H, $-\text{CH}_2-$), 2.18 (<i>s</i> , 3 H, $\text{CH}_3\text{-S}$), 2.60 (<i>s</i> , 3 H, $\text{CH}_2\text{-SO}$), 3.40 (<i>m</i> , 1 H, S-CH-SO)	—	—
[6.4]	—	1020(S=O)	0.90 (<i>m</i> , 3 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.40 (<i>m</i> , 8 H, $-\text{CH}_2-$), 2.45 (<i>s</i> , 3 H, $\text{CH}_3\text{-SO}$), 2.70 (<i>m</i> , 2 H, $\text{CH}_2\text{-SO}$)	—	—
[6.8]	—	1600; 1500 (C_6H_5-), 1030(S=O)	2.10 (<i>s</i> , 3 H, $\text{CH}_3\text{-S}$), 2.65 (<i>m</i> , 5 H, $\text{CH}_2\text{-SO}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2-$), 3.55 (<i>m</i> , 1 H, S-CH-SO), 7.20 (<i>s</i> , 5 H, C_6H_5-)	—	—
[6.11]	—	1600, 1500 (C_6H_5-), 1030(S=O)	2.30 (<i>s</i> , 3 H, $\text{CH}_3\text{-SO}$), 3.90 (<i>s</i> , 2 H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-SO}$), 7.25 (<i>s</i> , 5 H, C_6H_5-)	—	—
[6.5]	144	720 (<i>cis</i>)	0.90 (<i>m</i> , 3 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.30 (<i>m</i> , 8 H, $-\text{CH}_2-$), 2.05 (<i>m</i> , 2 H, CH-CH-CH_2), 2.20 (<i>s</i> , 3 H, $\text{CH}_3\text{-S}$), 5.30 (<i>m</i> , 2 H, CH-CH , $J=9.2\text{ Hz}$)	66.60 (66.46)	11.18 (11.11)
[6.6]	144	930 (<i>trans</i>)	0.90 (<i>m</i> , 3 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.30 (<i>m</i> , 8 H, $-\text{CH}_2-$), 2.05 (<i>m</i> , 2 H, CH-CH-CH_2), 2.20 (<i>s</i> , 3 H, $\text{CH}_3\text{-S}$), 5.70 (<i>m</i> , 2 H, CH-CH , $J=15.0$)	66.60 (66.23)	11.18 (11.00)
[6.15]	94	3020, 2960, 2840, 1400, 1280, 950	2.4 (<i>s</i> , 6 H, $\text{CH}_3\text{-S}$)	—	—
[6.19]	—	1700(C=O)	0.90 (<i>m</i> , 3 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.40 (<i>m</i> , 8 H, $-\text{CH}_2-$), 2.30 (<i>s</i> , 3 H, $\text{CH}_3\text{-S}$), 2.55 (<i>s</i> , 2 H, $\text{CH}_2\text{-CO}$)	—	—
[6.20]	160	1715(C=O)	0.95 (<i>m</i> , 3 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.40 (<i>m</i> , 8 H, $-\text{CH}_2-$), 1.90 (<i>s</i> , 3 H, $\text{CH}_3\text{-S}$), 2.95 (<i>m</i> , 1 H, $\text{CH}_2\text{-CH(SCH)}$), 9.15 (<i>d</i> , 1 H, $-\text{CHO}$)	—	—
[6.21]	—	1130, 1100, 1065, 1045, (C-O-C-O-C)	0.90 (<i>m</i> , 3 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.30 (<i>m</i> , 8 H, $-\text{CH}_2-$), 2.04 (<i>s</i> , 3 H, $\text{CH}_3\text{-S}$), 2.45 (<i>m</i> , 1 H, $\text{CH(SCH}_2\text{)-CH}$), 2.50 (<i>s</i> , 3 H, $-\text{OCH}_3$), 2.55 (<i>s</i> , 3 H, $-\text{OCH}_3$), 4.20 (<i>d</i> , 1 H, $-\text{CH-CH(OCH}_3\text{)}$)	—	—
[6.12]	150	1600, 1495 (C_6H_5-)	2.35 (<i>s</i> , 3 H, $\text{CH}_3\text{-S}$), 6.30 (<i>m</i> , 2 H, CH-CH , $J=11.0\text{ Hz}$), 7.30 (<i>s</i> , 5 H, C_6H_5-)	71.95 (71.70)	6.71 (6.58)
[6.13]	150	1600, 1500 (C_6H_5-), 930 (<i>trans</i>)	2.35 (<i>s</i> , 3 H, $\text{CH}_3\text{-S}$), 6.50 (<i>m</i> , 2 H, CH-CH , $J=16.0\text{ Hz}$), 7.30 (<i>s</i> , 5 H, C_6H_5-)	71.95 (71.90)	6.71 (6.65)

* It was run in CCl_4 solution with TMS as an internal standard. Chemical shifts are expressed in δ value.

表6-1 生成物のスペクトルデータ

ベンゼン-酢酸エチル(70:30)の留分より得られた物質〔6.1〕はIRスペクトル(図6-2)で 1030 cm^{-1} (S=0)の吸収を示し、NMRスペクトル(図6-3)で $\delta 1.40$ (m, 10H, CH₂)および $\delta 3.40$ (m, 1H, S- $\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{H-SO}$)のシグナルを示したことより目的のヘプチルアルデヒドジメチルメルカプタールS-オキシド(収量7.3g, 収率70%)と推定した。また、これらのスペクトルデータは小倉らの方法⁹⁵⁾で合成したヘプチルアルデヒドジメチルメルカプタールS-オキシドのスペクトルと完全に一致した。さらにこの生成物の構造を確かめるために、この化合物を小倉らの方法⁹⁵⁾で加水分解した。得られた生成物〔6.2〕はヘプチルアルデヒドの標品とガスクロマトグラム保持時間およびIRスペクトルが一致した。したがって化合物〔6.1〕はヘプチルアルデヒドジメチルメルカプタールS-オキシドに相違ないものと思われる。以下、構造の判明した生成物を図6-4にまとめて示す。メタノール留分からは油状物質1.5gが得られた。この油状物を加熱したのちIRおよびNMRスペクトルを測定したところ、これらスペクトルは加熱前と変わらなかった。したがってこの油状物質は熱によっては変化しないと考えられる。そこでこの油状物質をガスクロマトグラムで分析したところ2個のピークが認められた。これらのピークを〔6.3〕および〔6.4〕とし構造を検討した。

〔6.3〕はガスクロマトグラム保持時間およびIRスペクトルが標品と一致したことより未反応のFAMS Oと考えられる。〔6.4〕はIRスペクトル(図6-5)で 1020 cm^{-1} (S=0)の吸収を示し、NMRスペクトル(図6-6)で $\delta 0.90$ (m, 3H, OH₃)および $\delta 2.45$ (s, 3H, CH₃SO)のシグナルが認められたことよりメチルヘキシルスルホキシドと推定した。また、〔6.4〕はメチルヘキシルスルフィドを30%過酸化水素水で酸化¹⁰⁸⁾して得たメチルヘキシルスルホキシドとガスクロマトグラムの保持時間およびIRスペクトルが一致した。したがって〔6.4〕はメチルヘキシルスルホキシドに相違ないものと考えられる。

ヘキサン留分からは油状物質0.6gが得られた。IRおよびNMRスペクトルの測定よりこの油状物質も熱によっては変化しないことが判明したので、ガスクロマトグラフで分析した。このガスクロマトグラムでは3個のピークが認められ、これらのピークをそれぞれ〔6.5〕,〔6.6〕および〔6.7〕とし構造を検討し

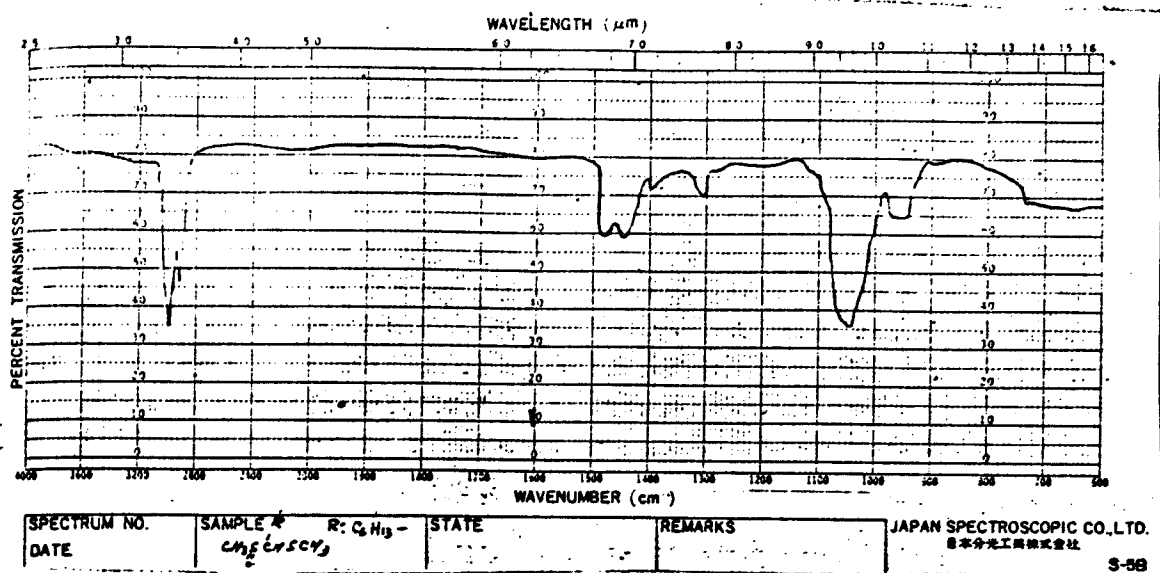
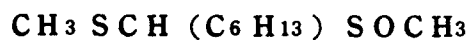


図 6-2 ヘプチルアルデヒドジメチルメルカプタールS-オキシドの IR スペクトル



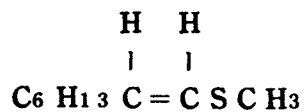
[6-1]



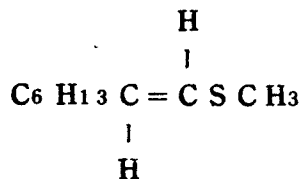
[6-3]



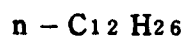
[6-4]



[6-5]

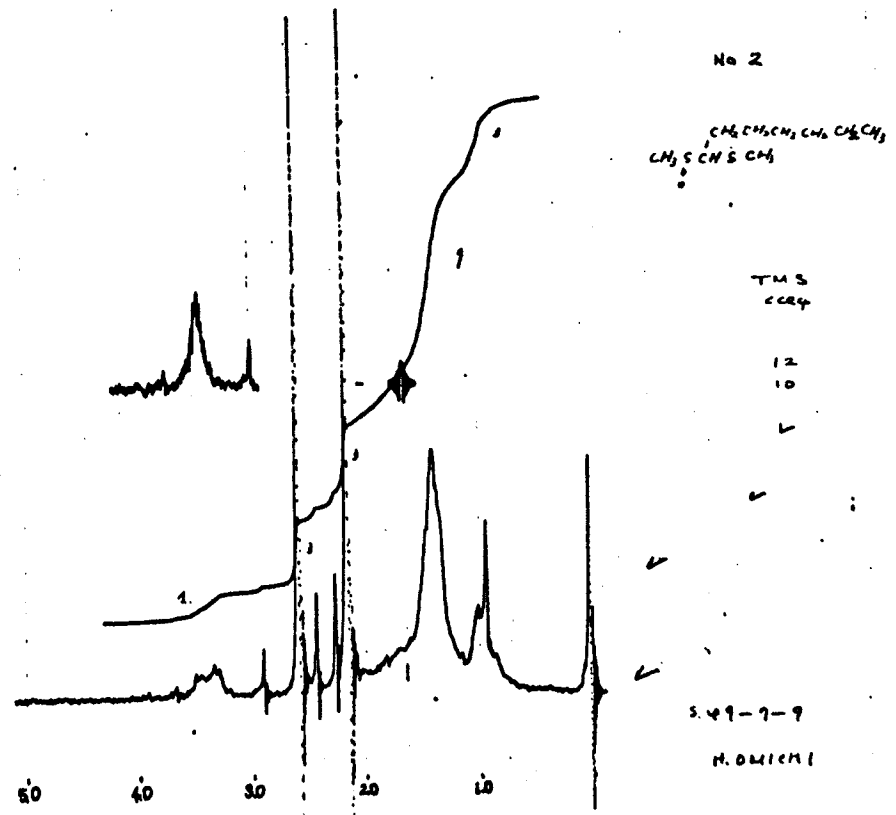


[6-6]



[6-7]

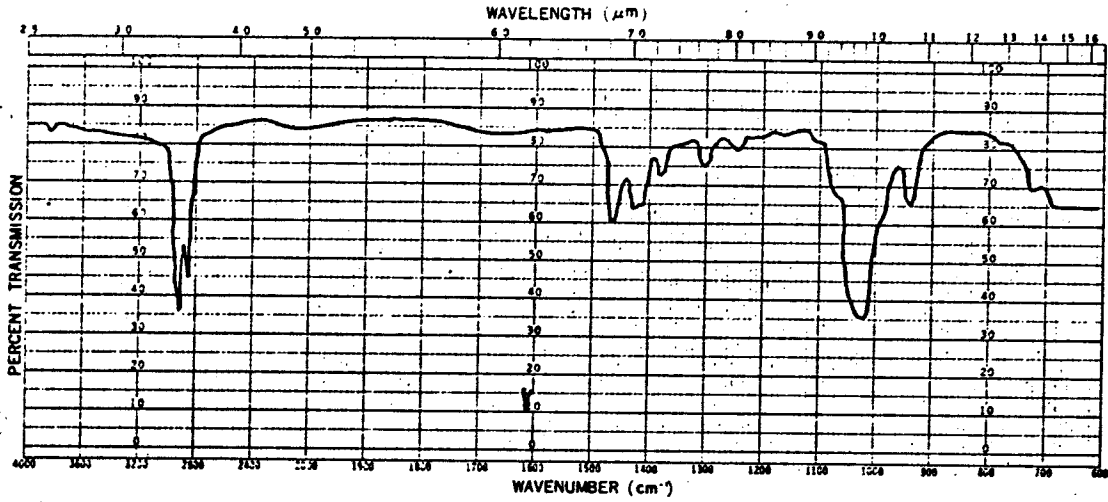
図 6-4 反応生成物



112

図 6-3 ヘプतालアルデヒドジメチルメルカプタールS-オキシドの
NMRスペクトル

124



SPECTRUM NO.	SAMPLE	STATE	REMARKS	JAPAN SPECTROSCOPIC CO., LTD. 日本分光工業株式会社
DATE	<i>CH₃(C₆H₁₃)₂S</i>			

S-58

図 6-5 メチルヘキシルスルホキシドの IR スペクトル

114

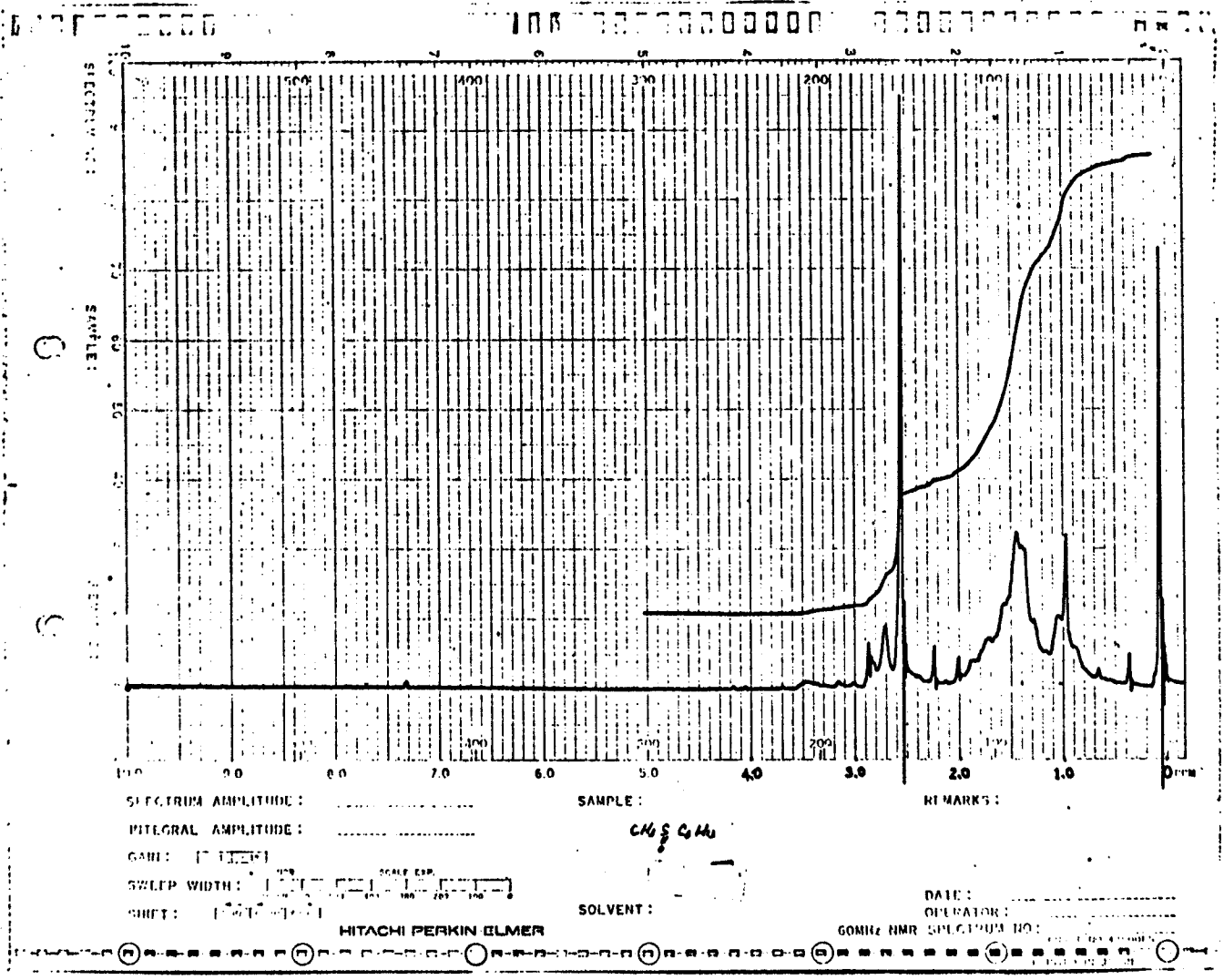


図 6-6 メチルヘキシルスルホキシドのNMRスペクトル

た。

〔6.5〕および〔6.6〕はガスクロマトグラム保持時間およびIRスペクトルがそれぞれの標品と一致したことよりシス-メチル-1-ヘプテニルスルフィド、トランス-メチル-1-ヘプテニルスルフィドと考えられる。〔6.7〕はガスクロマトグラムの保持時間、MSスペクトルおよびIRスペクトルが標品と一致したことよりn-ドデカンと推定した。

6.2.5 フェニルアセトアルデヒドジメチルメルカプタールS-オキシドの合成

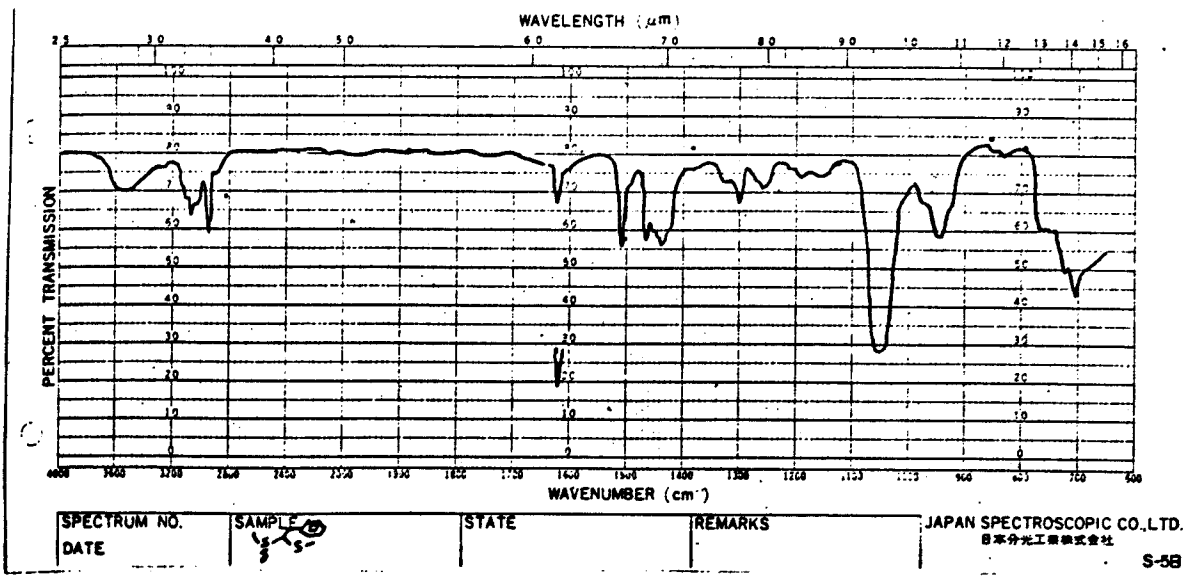
FAMS O 6.2 g (0.05 mol), 臭化ベンジル 10.3 g (0.06 mol), 金属ナトリウム 1.2 g (0.05 g·atom) およびナフタリン 7.7 g (0.06 mol) を用いて6.2.4と同様の操作で反応を行い, 同様の操作で生成物を分離した。

ベンゼン-酸エチル(10:90)留分より得られた化合物〔6.8〕はIRスペクトル(図6-7)で 1600 cm^{-1} および 1500 cm^{-1} にベンゼン核の吸収を示し, 1030 cm^{-1} にS=Oの吸収を示した。また, NMRスペクトル(図6-8)で δ 7.20 (s, 5H, C_6H_5^-) のシグナルを示したことより〔6.8〕は目的のフェニルアセトアルデヒドジメチルメルカプタールS-オキシド(収量8.8 g, 収率82%)と推定した。さらにこの化合物の構造を確認するため,

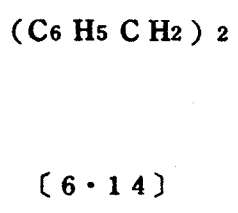
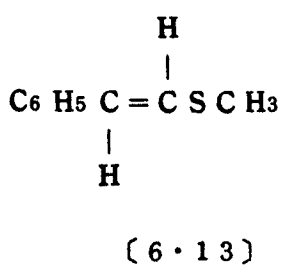
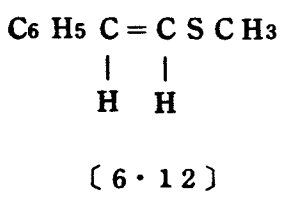
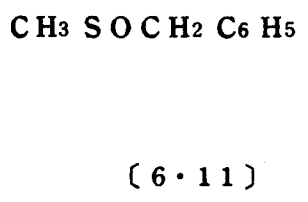
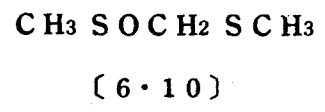
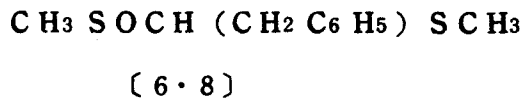
これを加水分解した。得られた化合物〔6.9〕はガスクロマトグラム保持時間およびIRスペクトルが標準フェニルアセトアルデヒドと一致した。したがって〔6.8〕はフェニルアセトアルデヒドジメチルメルカプタールS-オキシドに相違ないものと思われる。以下, 構造の判明した生成物は図6-9にまとめて示す。

メタノール留分からは油状物質1.2 gが得られた。6.2.4と同様の方法でスペクトルを測定したところこの油状物質は熱で変化しないことが明らかになった。そこでガスクロマトグラフによりこの油状物質を分析したところ2個のピークが認められ, これらのピークをそれぞれ〔6.10〕および〔6.11〕とし, 構造を検討した。

〔6.10〕はガスクロマトグラムの保持時間およびIRスペクトルが標品と一致したことより未反応のFAMS Oと考えられる。〔6.11〕はIRスペクトル(図6-10)で 1600 cm^{-1} および 1500 cm^{-1} のベンゼン核の吸収を示し, さらに 1030 cm^{-1} のS=Oの吸収も示した。またNMRスペクトル(図6-11)

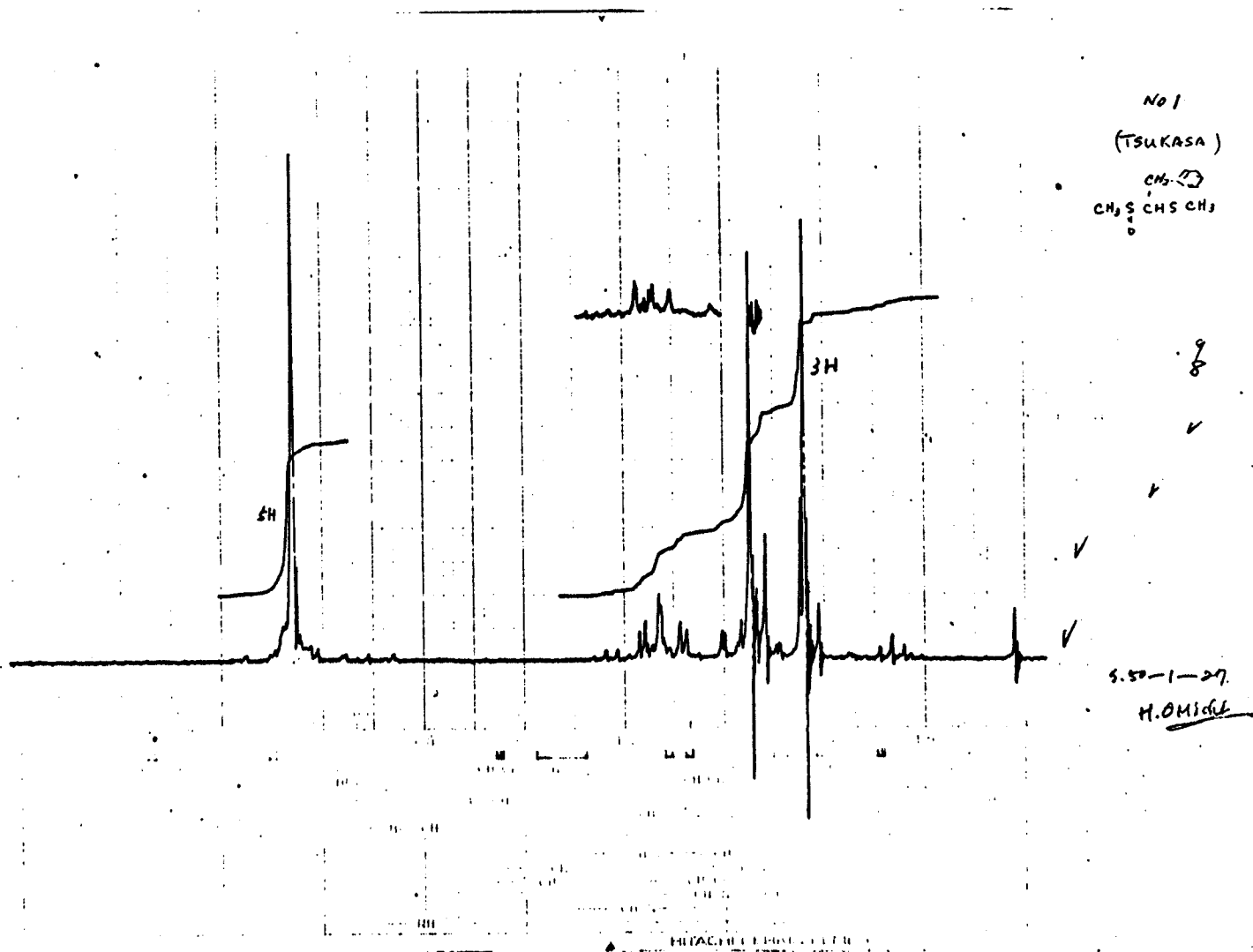


☒ 6-7 フェニルアセトアルデヒドジメチルメルカプタールS-オキシド
のIRスペクトル

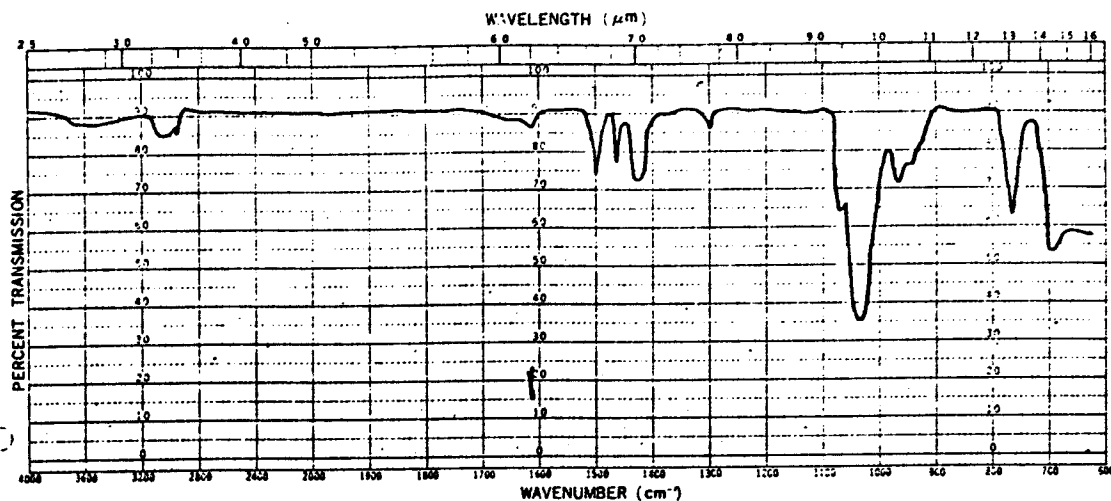


☒ 6-9 反応生成物

117



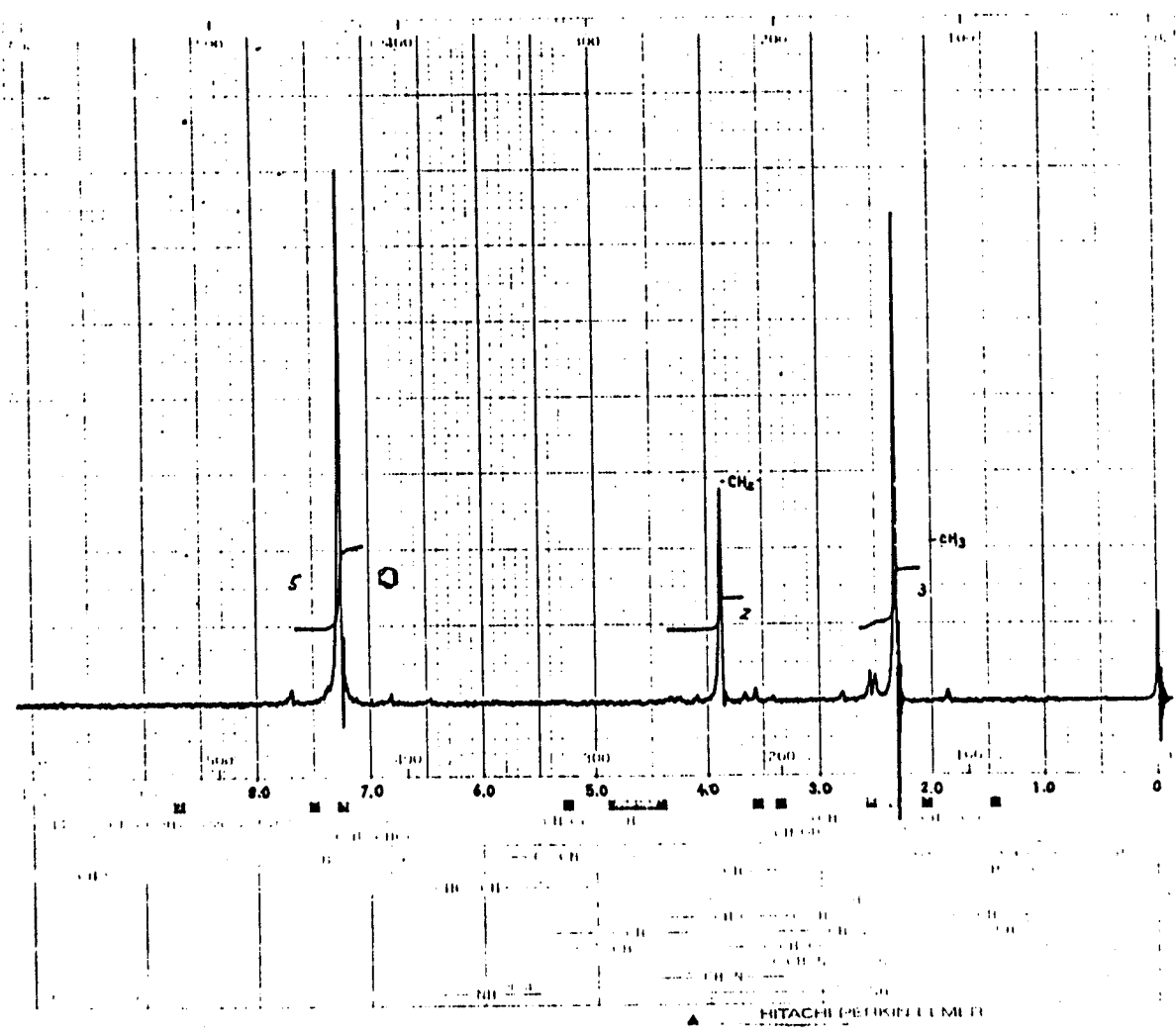
6-8 フェニルアセトアルデヒドジメチルメルカプタールS-オキシドのNMRスペクトル



SPECTRUM NO.	SAMPLE	STATE	REMARKS	JAPAN SPECTROSCOPIC CO., LTD. 日本分光工業株式会社
DATE	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ (2)			S-58

☒ 6-10 メチルベンジルスルホキシドのIRスペクトル

119



c1ccccc1CH2SOCH3
CH3SCH2SCH3 + CH2Br
 副生成物
 TMS
 10
 50-3-18
 H Omitte

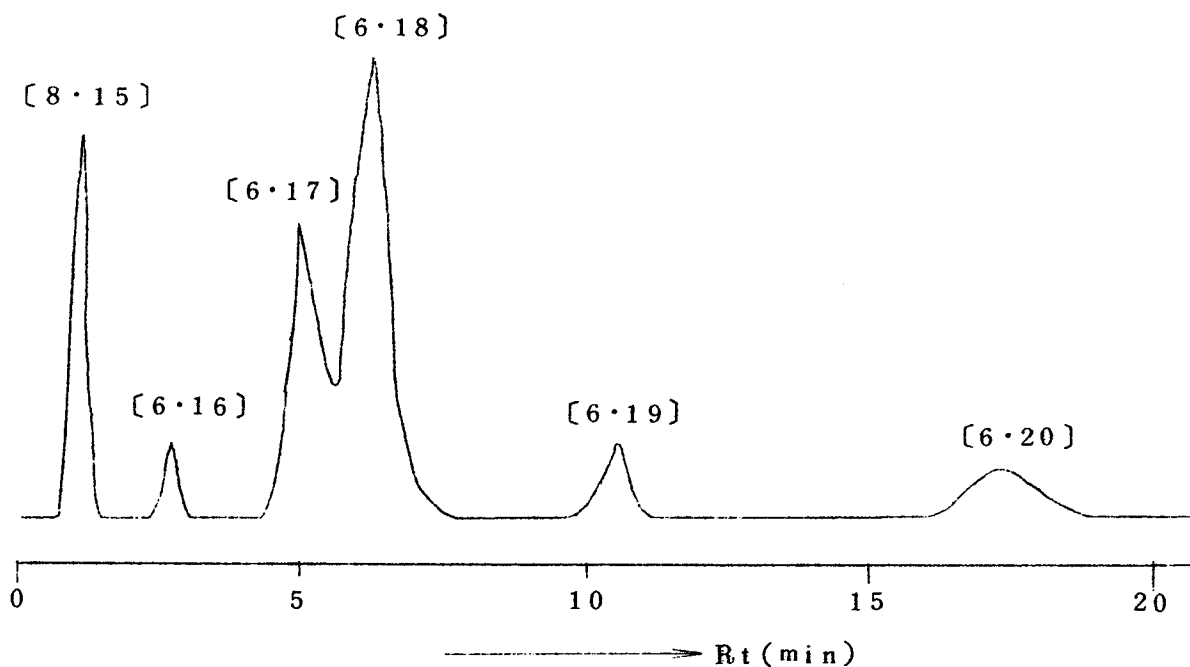
図 6-11 メチルベンジルスルホキシドのNMRスペクトル

で δ 7.25 (S, 5H, C₆H₅-) のシグナルが認められたことより [6.11] はメチルベンジルスルホキシドと推定した。

ヘキサン留分からは油状物質 0.5 g が得られた。この油状物質もスペクトル測定より、熱で変化しないことが明らかになった。そこでガスクロマトグラフで分析したところ 3 個のピークが認められ、それぞれのピークを [6.12], [6.13] および [6.14] とし構造を検討した。[6.12] および [6.13] はガスクロマトグラム保持時間および IR スペクトルがそれぞれの標品と一致したのでシス-メチルステリルスルフィドおよびトランス-メチルステリルスルフィドと推定した。[6.14] はガスクロマトグラム保持時間および MS スペクトルが標品と一致したことよりジベンジルと考えられる。

6.2.6. メチル-1-ヘプテニルスルフィドの合成

この熱分解反応には減圧蒸留の装置をそのまま使用した。蒸留フラスコにヘプテナルデヒドジメチルメルカプタール S-オキシド 1.04 g (0.05 mol) を入れ、窒素ふんい気下、減圧しながら浴温を 160°C に加熱した。まず減圧度を 100~140 mmHg に保って 30~70°C の留分 1.5 g を留出したのち、減圧度を 20 mmHg にして 83~90°C の留分 7.2 g を得た。83~90°C / 20 mmHg の留分のガスクロマトグラムを図 6-12 に示す。図 6-12 では 6 個のピークが認められ、これらピークをそれぞれ [6.15]~[6.20] とし、構造を検討した。構造の判明した化合物を図 6-13 に示した。[6.15] は MS スペクトルで m/e 94 (M^+), NMR スペクトルで δ 2.4 (S, CH₃S) のシグナルが認められ、さらにガスクロマトグラム保持時間および IR スペクトル (図 6-14) が標品と一致したことよりジメチルジスルフィドと推定した。また、この化合物の MS スペクトル (109) および IR スペクトル (110) は文献値と一致した。[6.16] はガスクロマトグラム保持時間および IR スペクトルが標品と一致したことよりヘプテナルデヒドと考えられる。[6.17] は MS スペクトルで m/e 144 (M^+), IR スペクトル (図 6-15) で 720 cm^{-1} の吸収を示し、NMR スペクトルで δ 5.30 (m, 2H, CH=CH, J=7.2 Hz) のシグナルが認められたことよりシス-メチル-1-ヘプテニルスルフィドと推定した。[6.18] は MS スペクトルで m/e 144 (M^+), IR スペクトル (図 6-16) で 930 cm^{-1} の



条件 : カラム, 20% NGS, 2.0 m,
 カラム温度 120°C, キャリヤガス H₂, 0.8 kg/cm²

図 6-12 ヘブチルアルデヒドジメチルメルカプタール
 S-オキシドの熱分解後のガスクロマトグラム

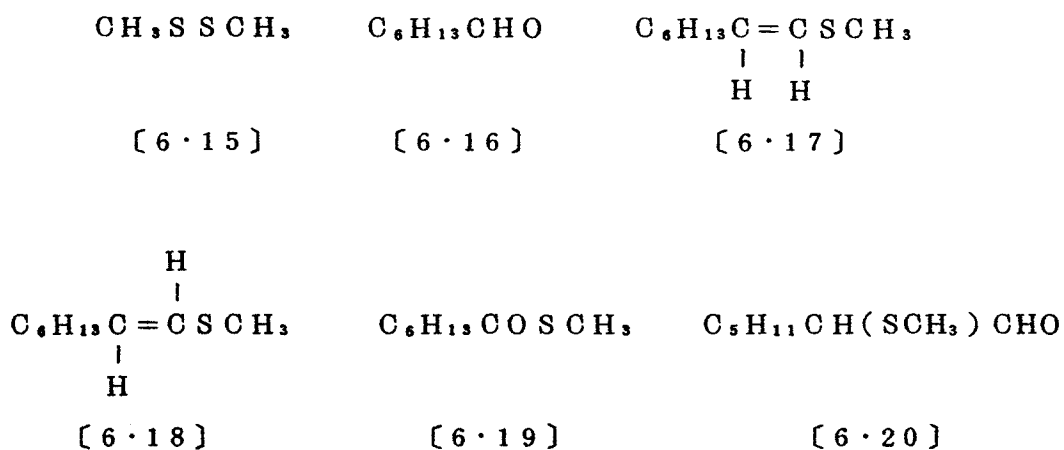
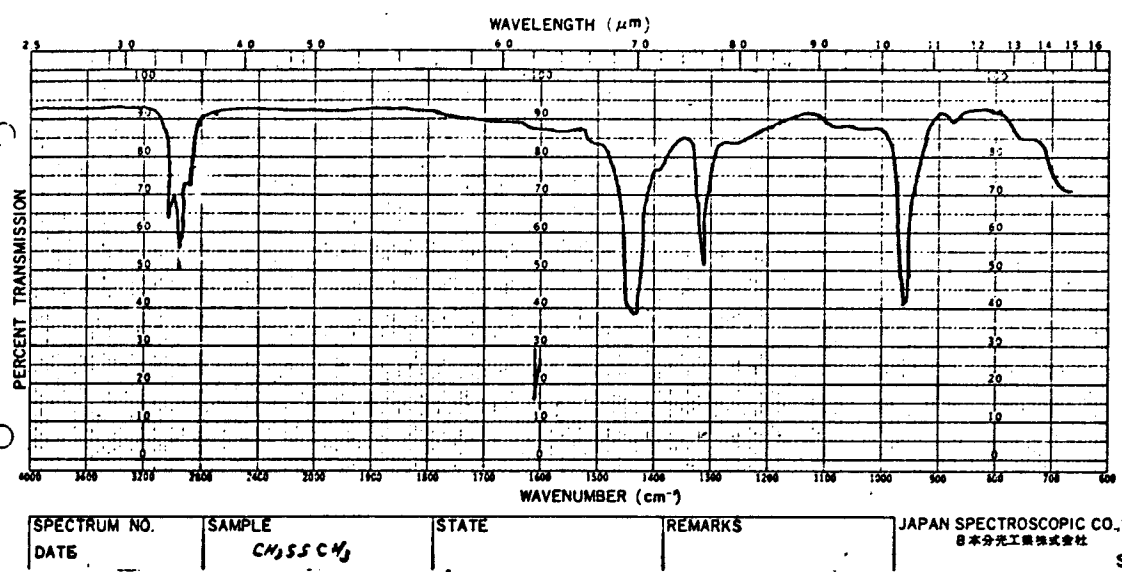
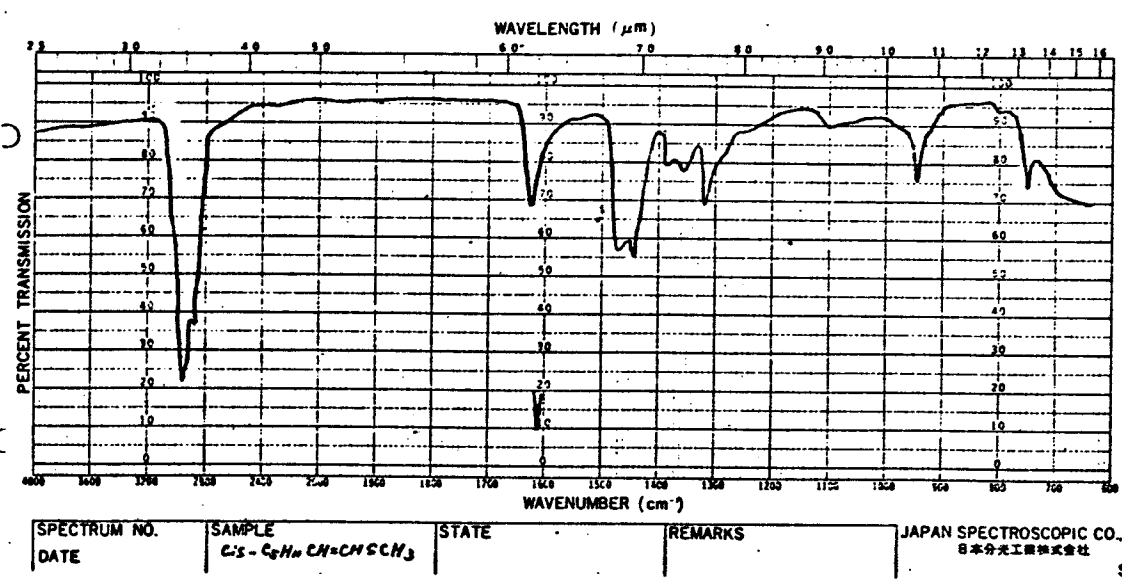


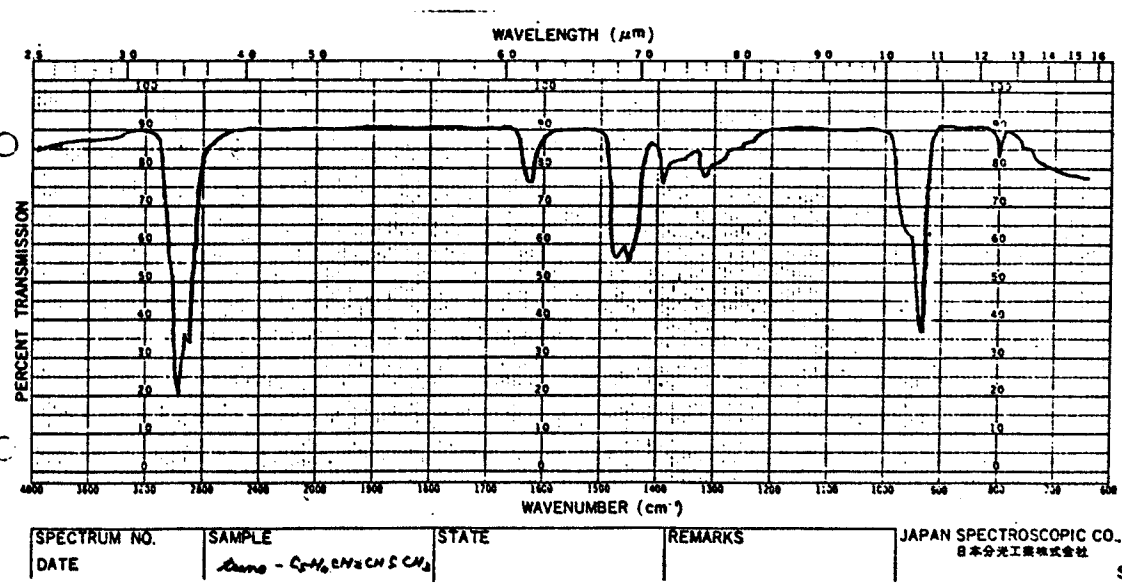
図 6-13 ヘブチルアルデヒドジメチルメルカプタール S-オキシドの熱分解
 生成物



☒ 6-14 ジメチルジスルフィドのIRスペクトル



☒ 6-15 シス-メチル-1-ヘプテニルスルフィドのIRスペクトル



☒ 6-16 トランス-メチル-1-ヘプテニルスルフィドのIRスペクトル

吸収を示しNMRスペクトルで δ 5.70 (m, 2H, CH=CH, J=15.0Hz)のシグナルが認められたことよりトランス-メチル-1-ヘプテニルスルフィドと推定した。シス体, トランス体を合わせたメチル-1-ヘプテニルスルフィドの収量は7.0g (収率97%)であった。〔6.19〕はIRスペクトル(図6-17)で 1700 cm^{-1} (C=O)の吸収を示し, NMRスペクトル(図6-18)で δ 2.30 (s, 3H, CH₃-S-) および δ 2.55 (t, 2H, CH₂CO)のシグナルを示したことからS-メチルヘプタンチオエートと推定した。また, この化合物は6.2.7に示す方法で合成したS-メチルヘプタンチオエートとガスクロマトグラム保持時間, IRスペクトルおよびNMRスペクトルが一致した。したがって〔6.19〕はS-メチルヘプタンチオエートに相違ないものと思われる。〔6.20〕はMSスペクトルで m/e 160 (M^+), IRスペクトル(図6-19)で 1715 cm^{-1} (C=O)の吸収を示し, NMRスペクトル(図6-20)で δ 9.15 (d, 1H, -CHO)のシグナルが認められたことより α -メチルチオヘプチルアルデヒドと推定した。この化合物は6.2.8に示す方法で合成した α -メチルチオヘプチルアルデヒドとガスクロマトグラム保持時間, IRスペクトルおよびNMRスペクトルが一致した。

生成物であるヘプチルアルデヒド, シス-メチル-1-ヘプテニルスルフィド, トランス-メチル-1-ヘプテニルスルフィド, S-メチルヘプタンチオエートおよび α -メチルチオヘプチルアルデヒドのガスクロマトグラムのピーク面積百分率は0.7%, 36%, 62%, 1.5%および0.8%であった。

30~70℃/100~140mmHg留分(1.5g)は2層に分離し, 下層は水(0.8g), 上層はジメチルジスルフィドであることをMSスペクトルおよびIRスペクトルで確認した。

6.2.7 S-メチルヘプタンチオエートの合成

S-メチルヘプタンチオエートを次の図6-21に示す工程で合成した。

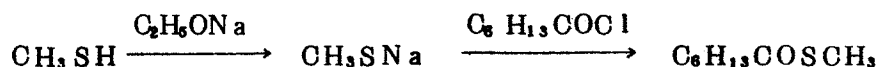
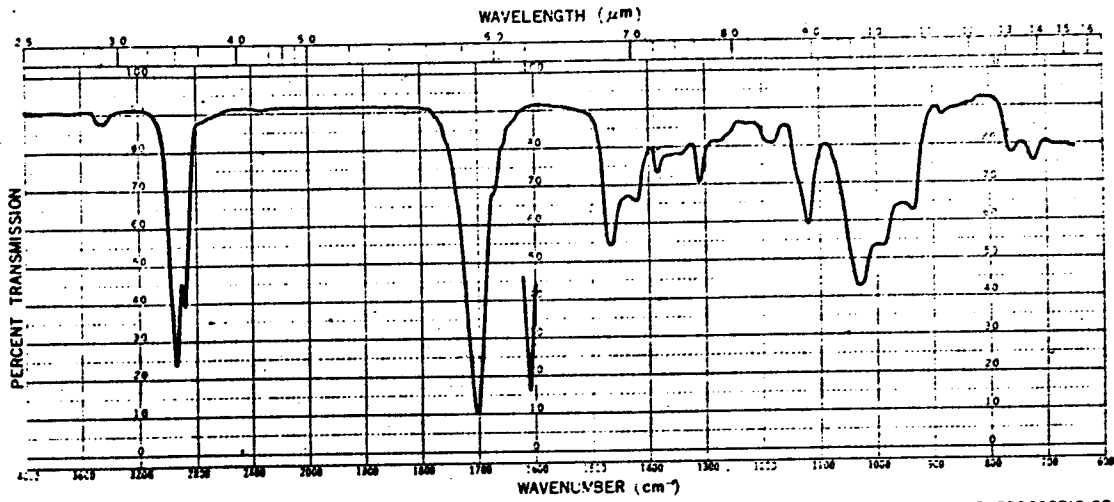
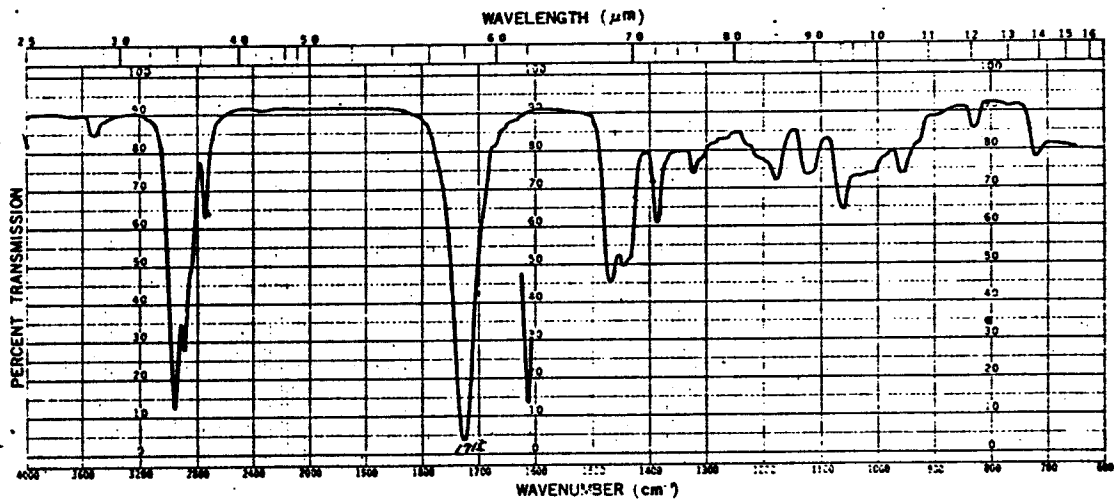


図6-21 S-メチルヘプタンチオエートの合成



SPECTRUM NO.	SAMPLE	STATE	REMARKS	JAPAN SPECTROSCOPIC CO.,LTD. 日本分光工業株式会社
DATE 4.27	正 庚烷 411	液	純品 50mg	S-58

☑ 6-17 S-メチルヘプタンチオエートのIRスペクトル



SPECTRUM NO.	SAMPLE	STATE	REMARKS	JAPAN SPECTROSCOPIC CO.,LTD. 日本分光工業株式会社
DATE 4.27	正 α-メチルチオヘプタン 412		純品 50mg	S-58

☑ 6-19 α-メチルチオヘプタンアルデヒドのIRスペクトル

125

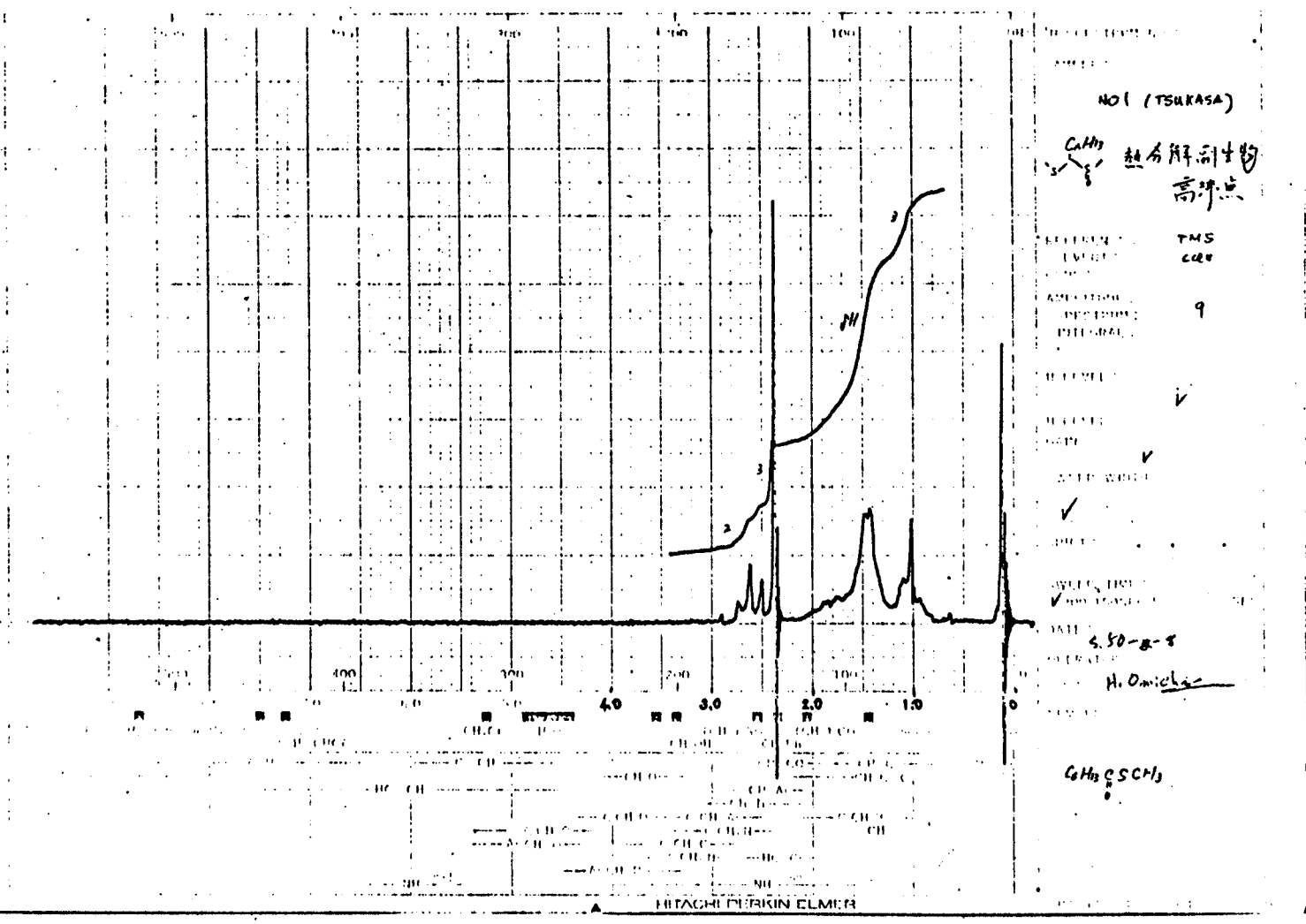
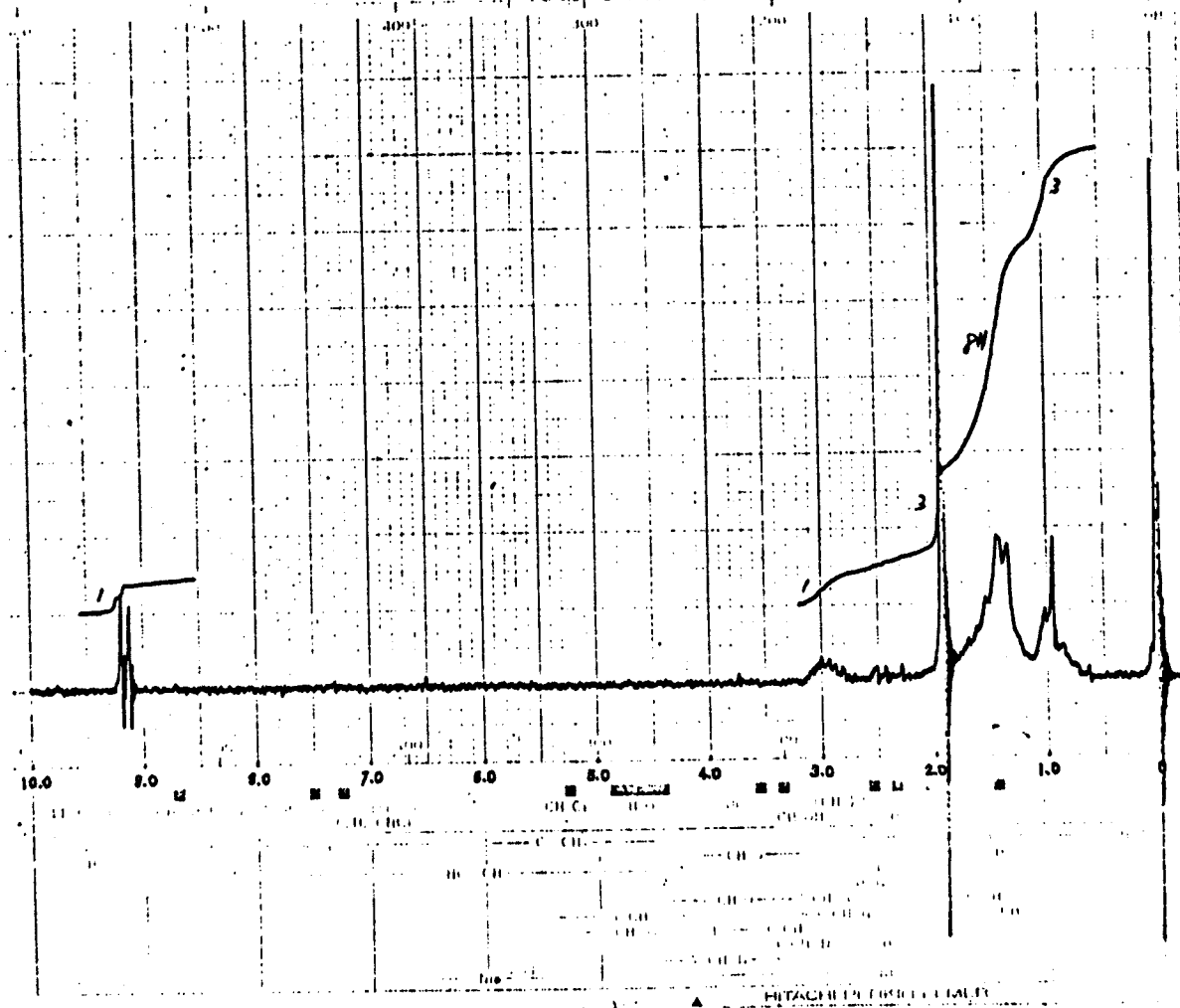


図6-18 S-メチルヘプタンチオエートのNMRスペクトル

139

126



No 2 (TSUKASA)

例生 (熱分解)
CCCCC(C)S 高沸点

REFRACTIVE INDEX TMS
 DENSITY ccl₄
 VIS. ABSORPTION 11
 IR ABSORPTION 10
 MASS SPECTROMETRY ✓
 ELEMENTAL ANALYSIS ✓
 NMR ✓
 X-RAY CRYSTALLOGRAPHY ✓

S 50-2-8
 H. Omichi

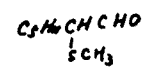


図 6-20 α-メチルチオヘブチルアルデヒドのIRスペクトル /

還流冷却器，かくはん機，滴下ロートおよび温度計を備えたフラスコにナトリウムメチルスルフィドのエチルアルコール溶液¹¹¹⁾(ナトリウムメチルスルフィド0.6 mol, 無水エチルアルコール60 ml)を入れ室温でかくはんしながらヘブタン酸クロリド7.4 g (0.05 mol) を少しずつ滴下した。滴下後，溶液を60℃で1時間かくはんし，生成した塩を口別した。エチルアルコールを留去したのち減圧蒸留しbp 82~84℃/15 mmHgでS-メチルヘブタンチオエート6.5 g (収率81%)を得た。

6.2.8 α-メチルチオヘブチルアルデヒドの合成

α-メチルチオヘブチルアルデヒドを次の図6-22に示す工程で合成した。

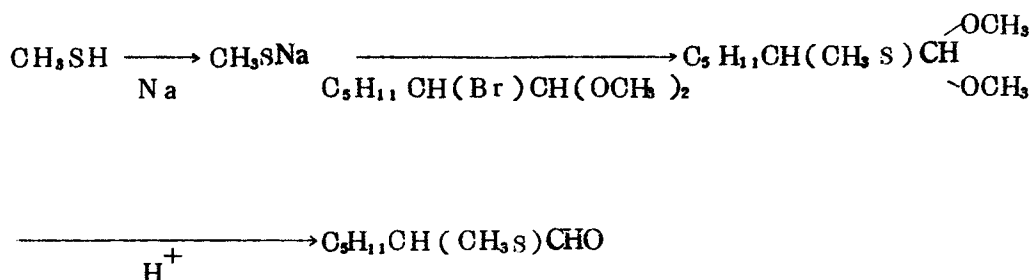


図6-22 α-メチルチオヘブチルアルデヒドの合成

6.2.8.1 1.1-ジメトキシ-2-メチルチオヘブタンの製造

還流冷却器，かくはん機，滴下ロートおよび温度計を備えたフラスコにナトリウムメチルスルフィドのエチルアルコール溶液¹¹¹⁾(ナトリウムメチルスルフィド0.12 mol, 無水エチルアルコール60 ml)およびDMF 30 mlを入れ，かくはんしながら1.1-ジメトキシ-2-プロモヘブタン¹¹²⁾25 g (0.1 mol) を除々に加え70℃で4時間かくはんした。冷却後，反応生成物を500 mlの水に投じ，エーテルで抽出し，抽出液を無水炭酸ナトリウムで乾燥した。エーテルを留去したのち減圧蒸留しbp 94~95℃/16 mmHgで1.1-ジメトキシ-2-メチルチオヘブタン〔6.21〕15.0 g (収率73%)を得た。この化合物の構造はIRスペクトルおよびNMRスペクトルで確認した。

6.2.8.2 α -メチルチオヘブチルアルデヒドの製造

還流冷却器，かくはん機および温度計を備えたフラスコに1,1-ジメトキシ-2-メチルチオヘブタン1.03g (0.05 mol) および20%硫酸水溶液50mlを入れ，60℃で3時間かくはんした。冷却後，反応生成物を100mlの水に投じ油層と水層とを分離した。油層を無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち減圧蒸留しbp 94~95℃/16mmHgで α -メチルチオヘブチルアルデヒド7.4g (収率93%)を得た。

6.2.9 メチルステリルスルフィドの合成

フェニルアセトアルデヒドジメチルメルカプタールS-オキシド1.07g (0.05 mol) より6.2.6と同様の方法でシス-メチルステリルスルフィド〔6.2.2〕およびトランス-メチルステリルスルフィドの混合物7.2g (収率96%，bp 122~124℃/15mmHg)を得た。得られたシスおよびトランス-メチルステリルスルフィドはIRスペクトル(図6-23, 図6-24) MSスペクトル，¹H NMRスペクトルおよび元素分析により構造を確認した。この反応の生成物を図6-25に示す。

また，副生成物としてbp 30~70℃/100~140mmHgの留分1.4gが得られた。この留分は2層に分離し，MSスペクトルおよびIRスペクトルを測定した結果，上層はジメチルジスルフィド，下層は水であることが判明した。なお，高沸点の反応副生成物は微量のため構造の確認ができなかった。

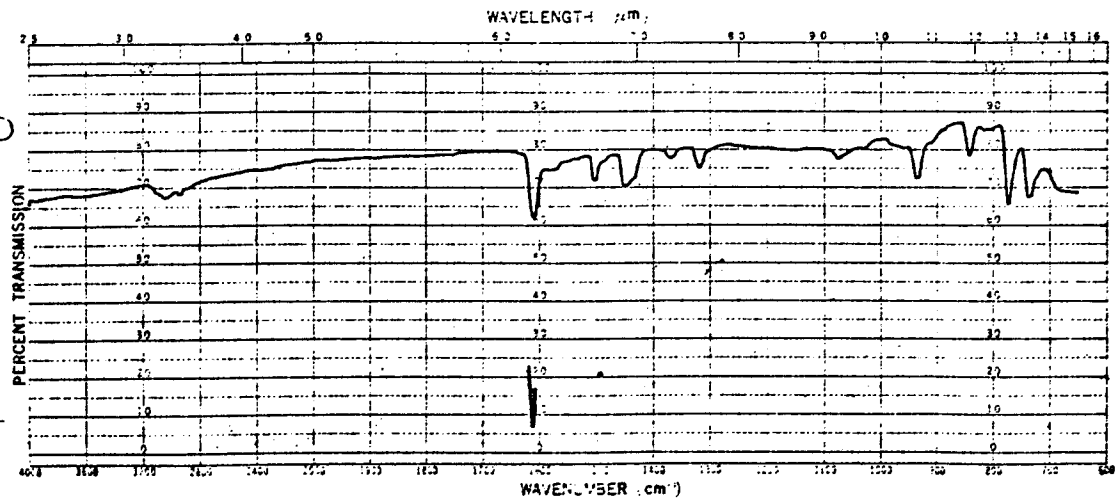
6.3 結果と考察

6.3.1 FAMS Oのアルキル化反応について

アルキル化反応の縮合剤に金属-ナフタリンを使用する例はアミン類のN-アルキル化¹¹³⁾反応にみられるが，本研究のように，活性メチレンのアルキル化反応に使用したという報告はみあたらない。

このアルキル化反応の縮合剤としてはナトリウムナフタリンが最も良く，カリウムナフタリンおよびリチウムナフタリンを用いた時，反応生成物の収率はそれぞれ34%，10%と低下した。

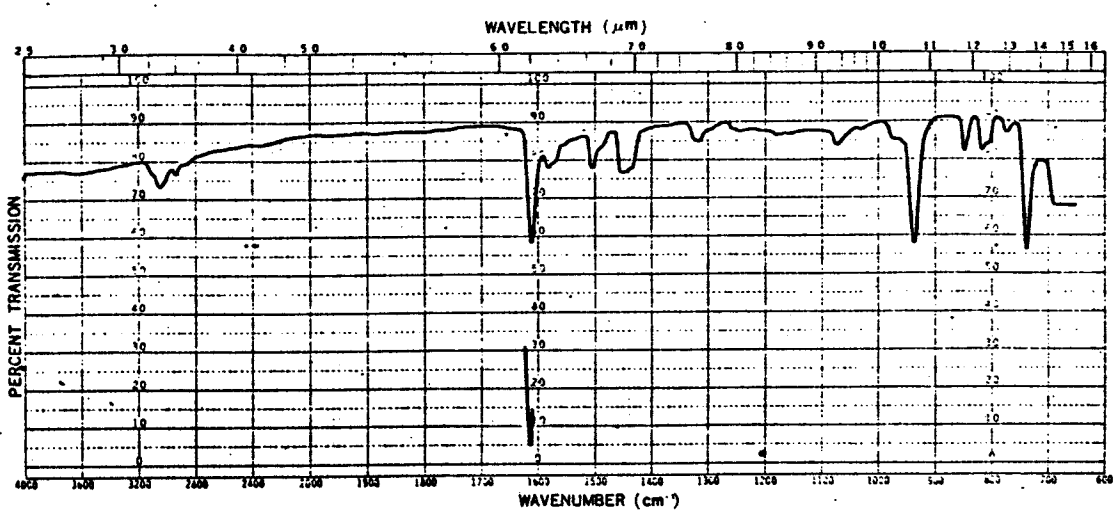
副生成物の，n-ドデカンおよびシベンジルはアルキル化反応中に起った



SPECTRUM NO.	SAMPLE	STATE	REMARKS	JAPAN SPECTROSCOPIC CO., LTD.
DATE	<i>cis-2-butene-2-sulfide</i>			日本分光工業株式会社

S-58

☒ 6-23 シス-メチルスチルスルフィドのIRスペクトル

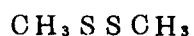
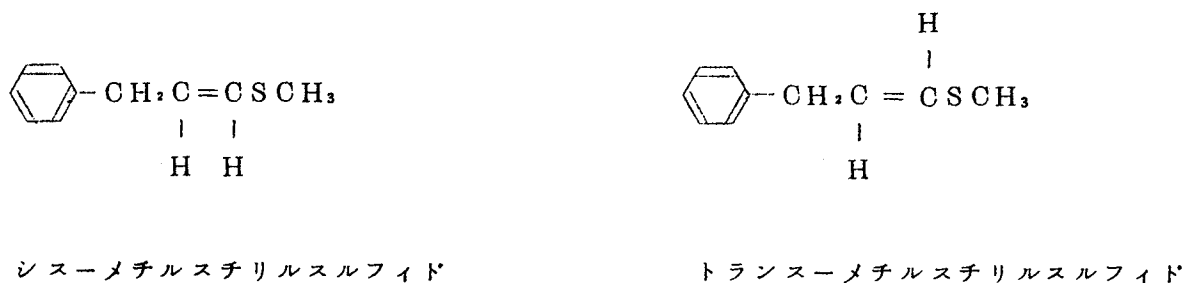


SPECTRUM NO.	SAMPLE	STATE	REMARKS	JAPAN SPECTROSCOPIC CO., LTD.
DATE	<i>trans-2-butene-2-sulfide</i>			日本分光工業株式会社

S-58

☒ 6-24 トランス-メチルスチルスルフィドのIRスペクトル

Wurtz型の副反応で生成したものと考えられる。この副反応の工程を図6-26に示す。



ジメチルジスルフィド

図6-25 フェニルアセトアルデヒドジメチルメルカプタールS-オキシドの熱分解生成物

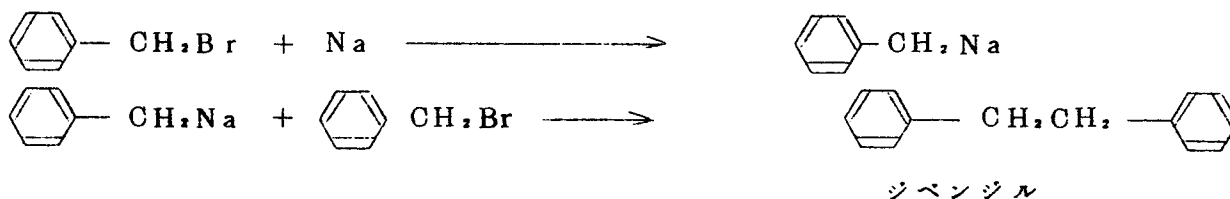
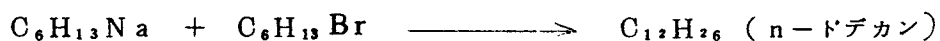
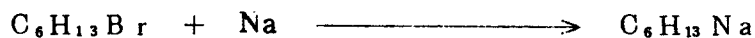


図6-26 副反応

また、副生成物のビニルスルフィドおよびメチルアルキルスルホキシドの生成量は反応中、ハロゲン化アルキルを滴下する際に反応温度を上昇させると増大する傾向を示した。

このようにFAMS Oのアルキル化反応でメチルアルキルスルホキシドが生成する例は従来の文献にはみあたらない。そこで、このメチルアルキルスルホキシドが生成する理由を明らかにするため次の実験をおこなった。実験の工程を図6-27に示す。

ヘプチルアルデヒドジメチルメルカプターールS-オキシド、臭化ヘキシルおよびTHFの混合物を55~60℃に加熱し、窒素ふんい気下でナトリウムナフタリンを加えた。この反応生成物はメチルヘキシルスルホキシド、メチル-1-ヘプテニルスルフィド（シス体およびトランス体混合物）および数種類の未確認物質であった。またフェニルアセトアルデヒドジメチルメルカプターールS-オキシド、臭化ヘキシルおよびTHFを用いて、上記と同様の条件で反応させたところメチルヘキシルスルホキシド、メチルスチリルスルフィドおよび数種類の未確認物質が得られた。このように、いづれの反応においてもメチルヘキシルスルホキシドが生成することから、FAMS Oのアルキル化反応でメチルアルキルスルホキシドが生成する理由は図6-28に示したような工程を考えると合理的に説明できる。

すなわち副生するメチルアルキルスルホキシドはFAMS O〔6.I〕のアルキル化物であるアルデヒドジメチルメルカプターールS-オキシド〔6.II〕から直接生成するのではなく、アルキル化反応中に生成したアルデヒドジメチルメルカプターールS-オキシド〔6.II〕の一部が分解してビニルスルフィド〔6.IV〕およびメタンチオールS-オキシド〔6.V〕となる。ここで生成したメタンチオールS-オキシド〔6.V〕は反応液中に存在するナトリウムナフタリンと臭化ヘキシルのために、さらにアルキル化しメチルアルキルスルホキシド〔6.VI〕になると考えられる。

またFAMS Oのアルキル化反応で得られたヘプチルアルデヒドジメチルメルカプターールS-オキシドはジャスモン⁴⁴⁾の中間体として有用な物質である。

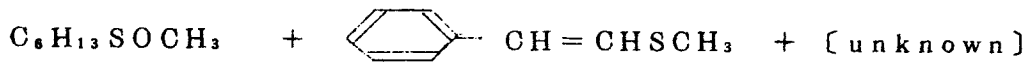
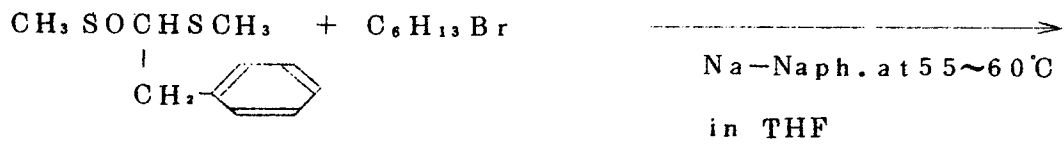
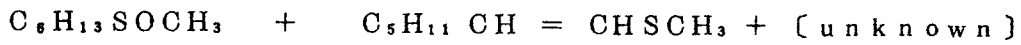
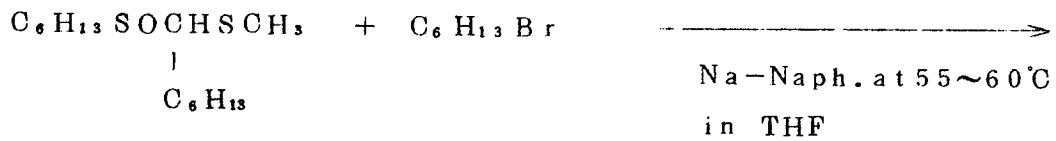


图 6-27 反应工程

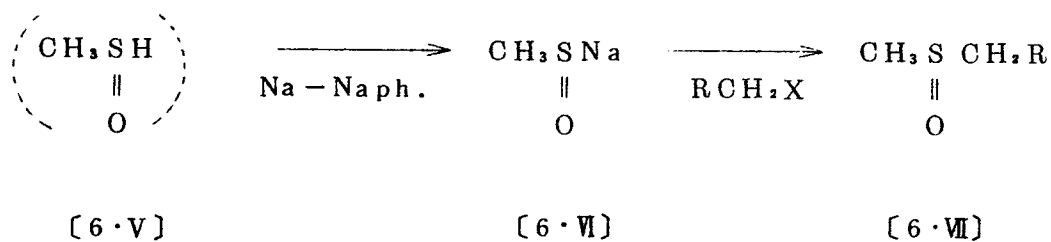
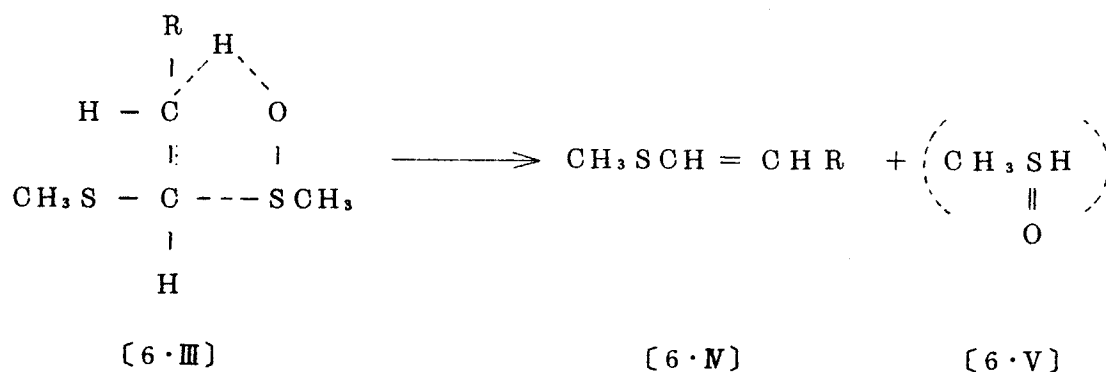
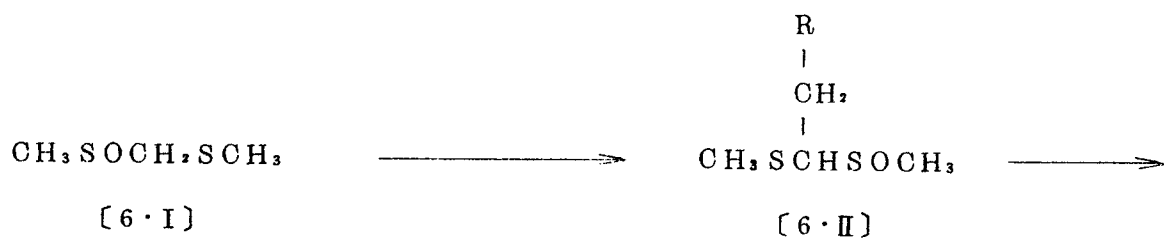


図6-28 メチルアルキルスルホキシドの生成

6.3.2 ビニルスルフィドの合成について

メチルビニルスルフィドはアルデヒドジメチルメルカプタールS-オキシドを160℃で熱分解したとき最も良い収率(96~97%)で得られ、50℃以下では分解しなかった。ヘプチルアルデヒドジメチルメルカプタールS-オキシドの熱分解反応におけるビニルスルフィドの収率と分解温度との関係を図6-29に示す。

ガスクロマトグラムのピーク面積によるシス-およびトランス-メチル-1-ヘプテニルスルフィドの生成比は37:63であり、NMRスペクトル(図6-30)のピーク積算比も同様の値を示した。したがってこれら化合物の実際の生成比もほぼ4:6であると考えられる。またシス-およびトランス-メチルステリルスルフィドのガスクロマトグラムによるピーク面積比は17:83であり、NMRスペクトル(図6-31)のピーク積算比も同様の値を示した。したがってこれら化合物の実際の生成比はほぼ2:8と考えられる。

この熱分解反応の機構はFAMSOのアルキル化反応における副生成物の構造(114), (115)より一般のスルホキシドの熱分解反応と同様に図6-28の中の〔6.Ⅲ〕のような中間化合物を経るものと考えられるが、従来の文献と同様にメタンチオールS-オキシドを単離することはできなかった。

この熱分解反応を行う際、原料であるアルデヒドジメチルメルカプタールS-オキシドの中に少量の酢酸ニッケルを添加したところ副生成物であるS-メチルヘプタンチオエートは生成せず、副生成物である α -メチルチオヘプチルアルデヒドの生成量が無添加のときとくらべ約1.5倍となった。しかし、これら副生成物が得られる反応機構については不明である。

上に述べたアルデヒドジメチルメルカプタールS-オキシドの熱分解によるビニルスルフィドの合成法は収率も良く、リン化合物やカルボニル化合物を必要としないので従来のWittig反応による合成法よりすぐれていると思われる。

以上のように本研究ではFAMSOを出発原料としたアルデヒドジメチルメルカプタールS-オキシドおよびビニルスルフィドの新規合成法について記述した。特に精製がむずかしいアルデヒドジメチルメルカプタールS-オキシドを熱分解することにより蒸留で容易に精製できしかも生化学の分野にも用途のあるビニル

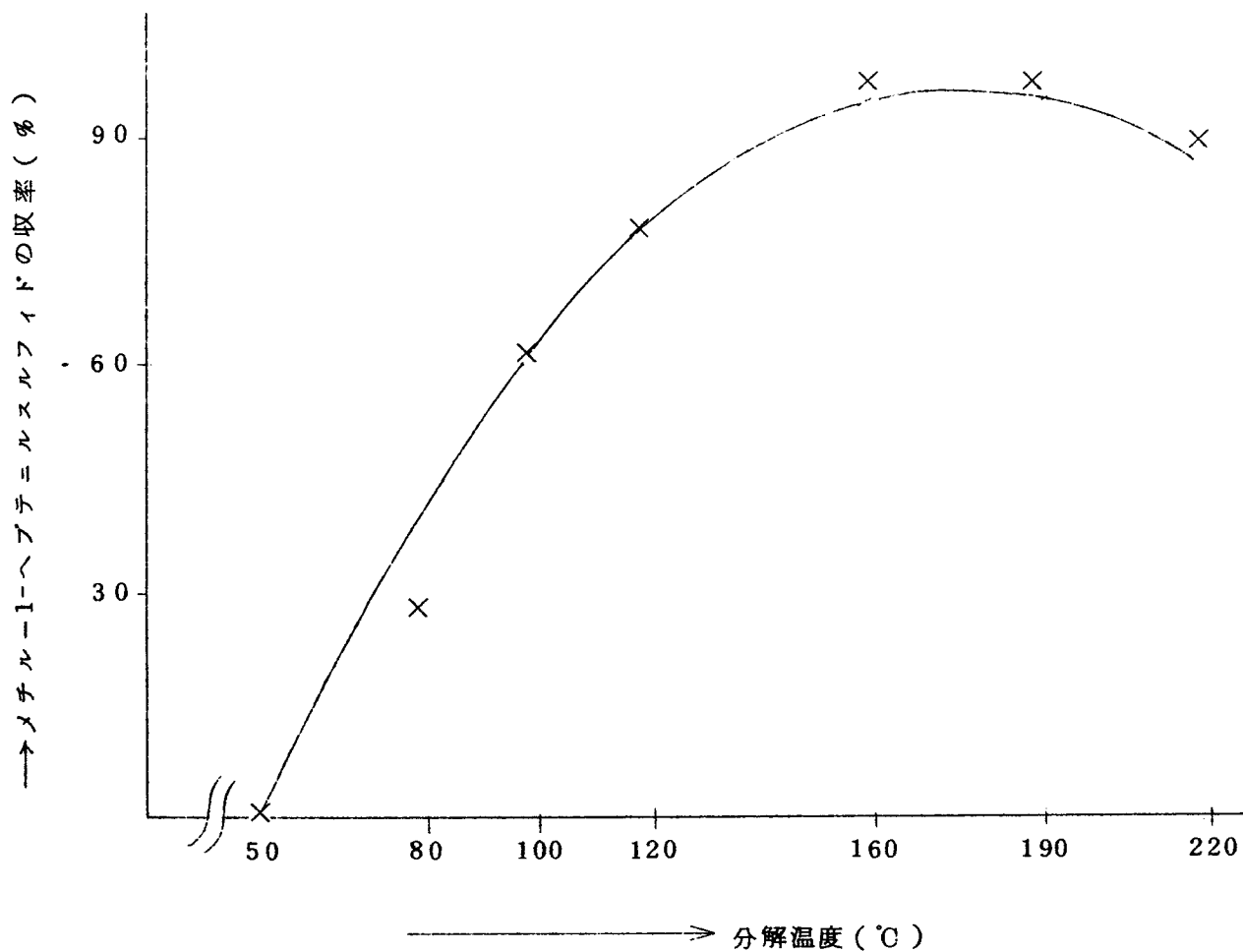
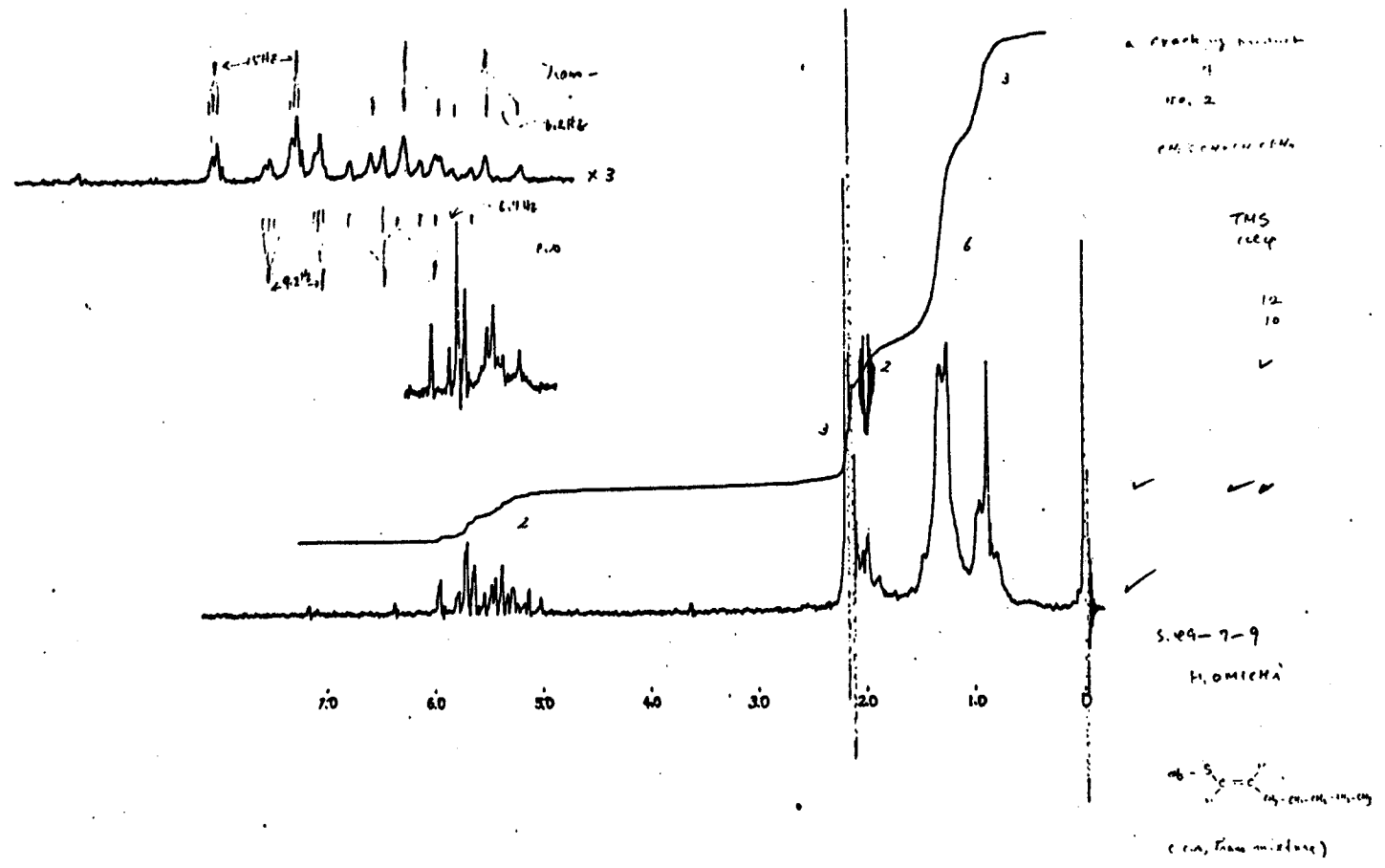


図 6-29 へブチルアルデヒドジメチルメルカプタール
 S-オキシドの熱分解反応における分解温度
 の影響

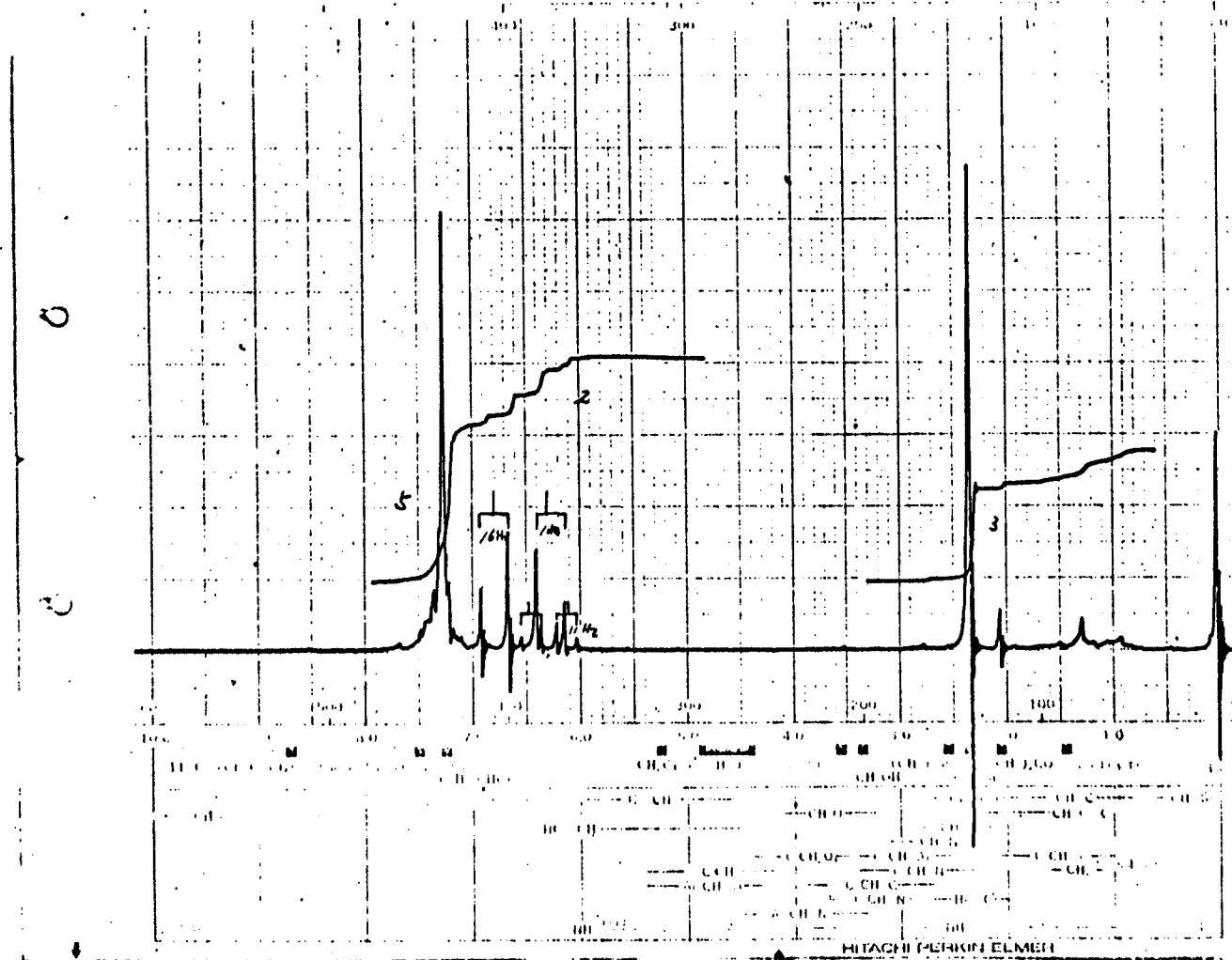
136



☒ 6-30 メチル-1-ヘプテニルスルフィドのNMRスペクトル

151

137



DAKUSA
CC(=C)SCC
 (cis-trans)

REFERENCE TMS
 SOLVENT CDCl₃
 CONCENTRATION 10%
 COIL USED 7
 REPRODUCTION 6
 PULSE ✓
 PULSE WIDTH ✓
 SWEEP TIME ✓
 DATE 5-19-68
 M. OHTA

TRANS rich!

6-31 メチルスチリルスルフィドのNMRスペクトル

152

スルフィドに導いた意義は大きいものと思われる。

次章では、これらアルデヒドジメチルメルカプタールS-オキシドおよびビニルスルフィドを加水分解して得られるアルデヒドを原料とするジャスモン類の新規合成法について記述する。

第7章 アルデヒドと α , β -不飽和ケトンのラジカル付加反応によるジャスモン類の合成

7.1 研究要旨

本研究では前章に記述したFAMSOの反応を利用してアルデヒドを得、そのアルデヒドとビニルケトンとのラジカル付加反応により1,4-ジケトンを合成することを検討した。これらの反応の工程を図7-1および図7-2に示す。

7.2 実験

7.2.1 試料

メチルビニルケトン、ヘプチルアルデヒドおよびアセトアルデヒドは市販品を精留して使用した。ヘキシルビニルケトンはヘキシルビニルカルビノール¹¹⁶⁾ ¹¹⁷⁾を酸化して得た。シス-4-ヘプテニルアルデヒドはFAMSOと臭化シス-3-ヘキセニルとから合成し使用した。

7.2.2 生成物の分離と分析

反応生成物は第3章3.2.2と同様の方法で分離し、同様の機器を用いて分析した。分離した化合物のスペクトルデータを表7-1に示す。

7.2.3 ウンデカン-2,5-ジオンの合成

7.2.3.1 メチルビニルケトンとヘプチルアルデヒドとの反応によるウンデカン-2,5-ジオンの合成

遠流冷却器、かくはん機、温度計および滴下ロートを備えたフラスコにメチルビニルケトン10g、ヘプチルアルデヒド50gおよび過酸化ベンゾイル2gを入れ、窒素ふんい気下、90℃で30分かはんした。ついでこれに、メチルビニルケトン26g(全使用量36g, 0.5mol)および過酸化ベンゾイル3g(全使用量5g, 0.021mol)の混合物を滴下し、引き続き同温度で4時間かはんをつづけた。冷却後、生成物を500mlの5%炭酸ナトリウム水溶液に投じ、油層と、水層を分離し、水層は酢酸エチルで抽出、油層と酢酸エチル層を合わせ、これを無水硫酸ナトリウムで乾燥した。

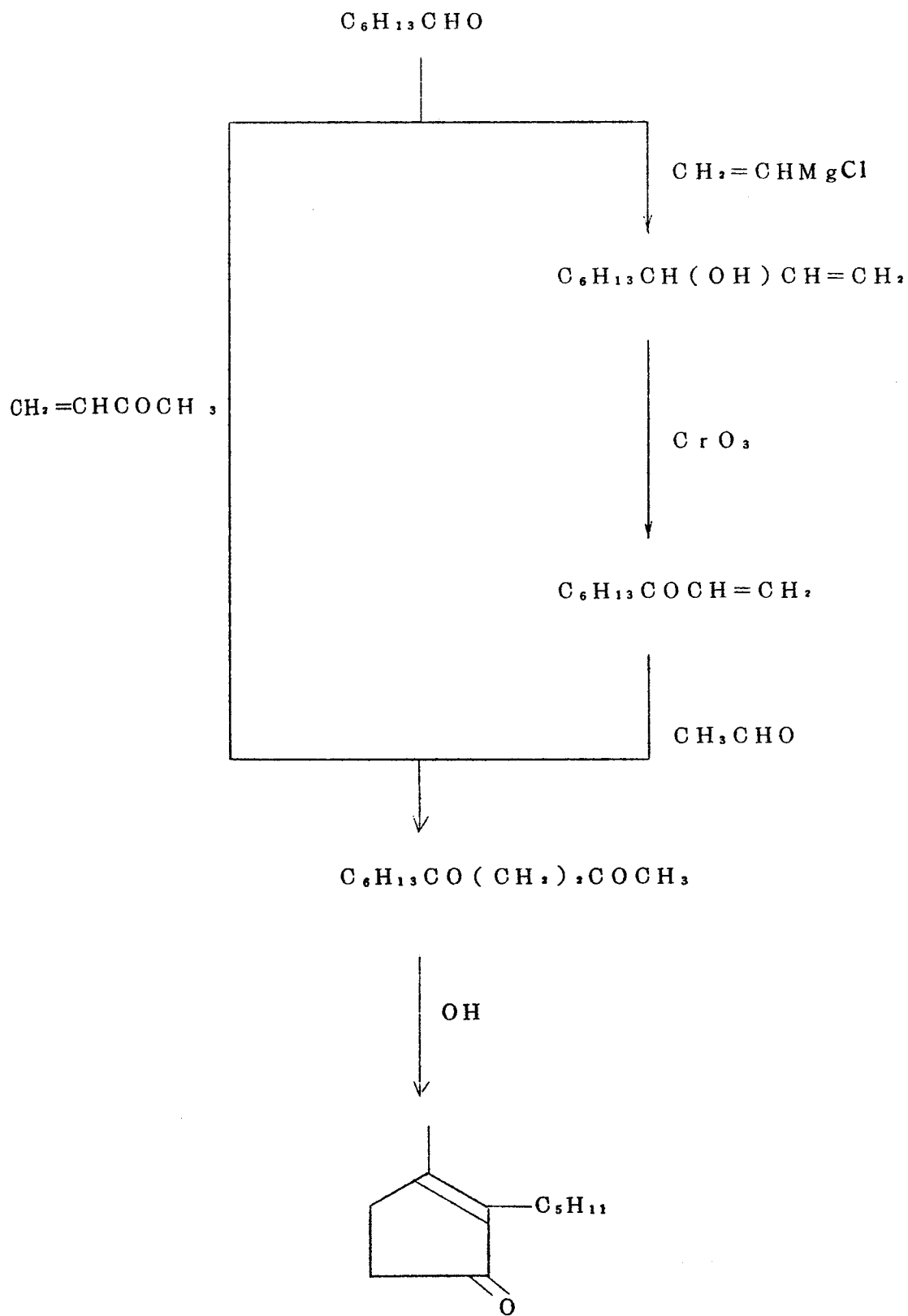


図 7-1 ジヒドロジャスモンの合成

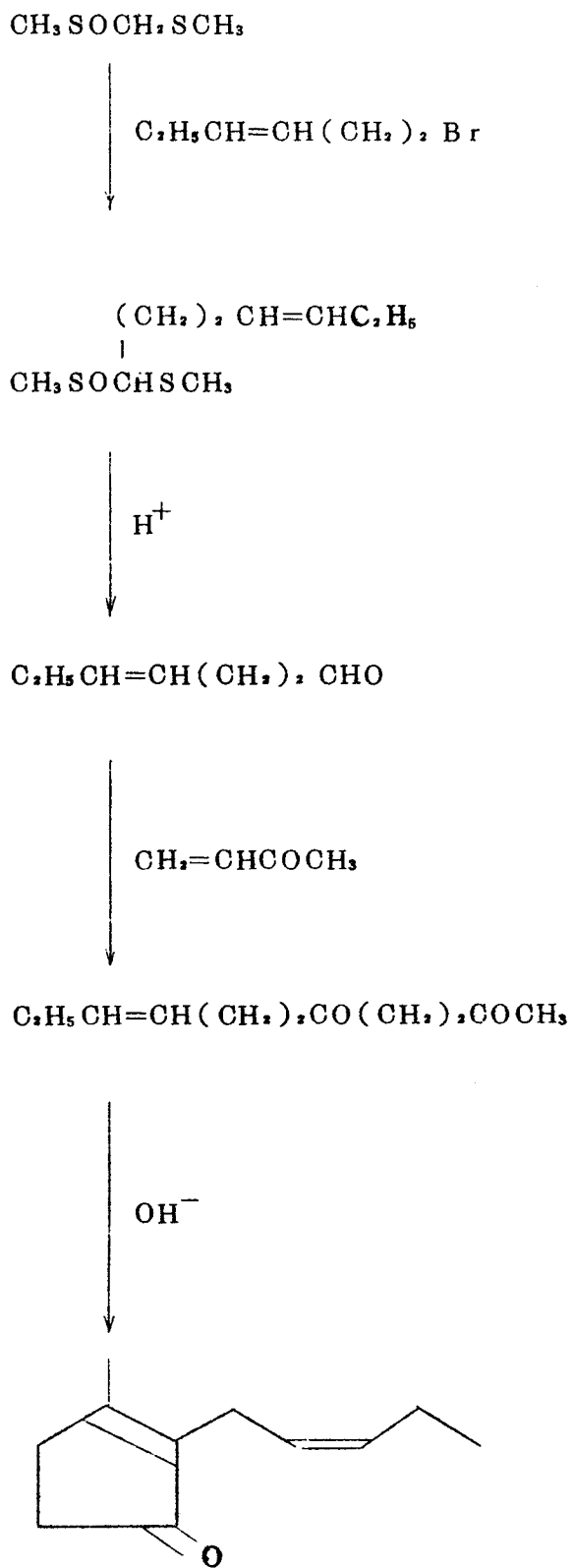


図 7-2 シス-ジャスモンの合成

Product	MS (m/e)	IR (cm ⁻¹)	NMR*
(7·6)	—	1100, 1140 (C-O-C)	0.90 (t, 9H, CH ₂ CH ₃), 1.40 (m, 30H, CH ₂), 4.65 (t, 3H, O-CH-O)
(7·5)	184(M ⁺)	1730 (C=O)	0.90 (t, 3H, CH ₂ CH ₃), 1.10~1.60 (m, 8H, CH ₂), 2.10 (s, 3H, CH ₃ CO), 2.35 (t, 2H, CH ₂ CO), 2.60 (s, 4H, CO(CH ₂) ₂ CO)
(7·11)	—	—	—
dihydro jasmane	166(M ⁺)	1690 (C=O), 1645 (C=C)	0.90 (t, 3H, CH ₂ CH ₃), 1.10~1.60 (m, 6H, CH ₂), 2.10 (s, 3H, C=C-CH ₃), 2.20~2.60 (m, 6H, C=C-CH ₂ , CH ₂ CO)
(7·16)	206(M ⁺)	2730 (-CHO), 1690 (C=O), 1650 (C=C)	1.00 (t, 6H, CH ₂ CH ₃), 1.80~2.60 (m, 8H, CH ₂ CH ₂ , C=C, =CHCH ₂ CH ₂ , C=C), 2.95 (d, 2H, CH=CHCH ₂ (CHO)=), 5.10~5.55 (m, 4H, CH=CH), 6.30 (t, 1H, =CH-), 9.25 (s, 1H, CHO)
(7·13)	182(M ⁺)	1730 (C=O)	0.95 (t, 3H, CH ₂ CH ₃), 2.10 (s, 3H, CH ₃ CO), 2.15~2.50 (m, 6H, CH ₂ CH=CHCH ₂ , CH ₂ CO), 2.55 (s, 4H, CO(CH ₂) ₂ CO), 5.10~5.50 (m, 2H, CH=CH)
cis- jasmane	164(M ⁺)	1960 (C=O), 1650 (C=C)	1.00 (t, 3H, CH ₂ CH ₃), 2.00 (s, 3H, C=C-CH ₃), 2.05~2.60 (m, 6H, CH ₂ CH ₂ CO, C=C-CH ₂ CH ₂), 2.85 (d, 2H, C=CCH ₂ CH=CH), 4.80 (m, 2H, CH=CH, J=7.0Hz)

* It was run in CCl₄ solution with TMS as an internal standard. Chemical shifts are expressed in δ value.

表 3-1 生成物のスペクトルデータ

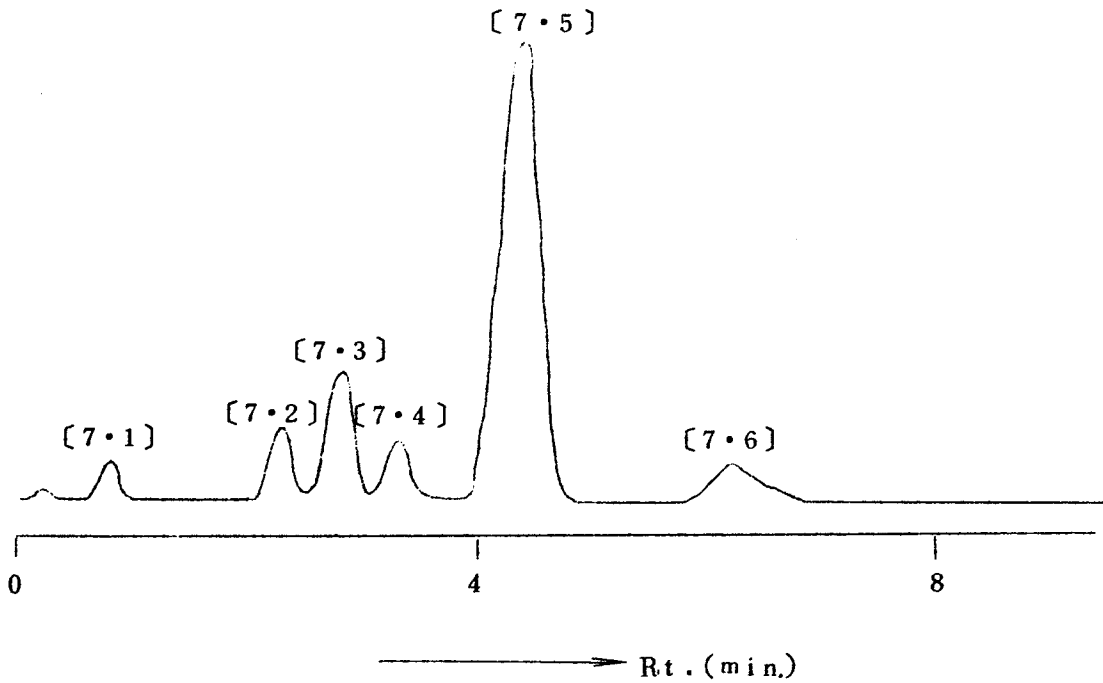
酢酸エチルを留去したのち、減圧下で蒸留して(7-A), (7-B)および(7-C)の3留分に分離した。

それぞれの留分の沸点範囲を次に示す。

留 分	沸 点 範 囲	収 量 (g)
(7-A)	60~62°C/30mmHg	150
(7-B)	62°C/30mmHg~93°C/2mmHg	2
(7-C)	93~98°C/ 2mmHg	10

(7-A)留分はガスクロマトグラム保持時間およびIRスペクトルが標品と一致したことより未反応のヘプチルアルデヒドと考えられる。(7-B)留分はガスクロマトグラム保持時間およびIRスペクトルより(7-A)留分と(7-C)留分の混合物と考えられる。(7-C)留分のガスクロマトグラムを図7-3に示す。図7-3では6個のピークが認められ、これらのピークをそれぞれ〔7.1〕~〔7.6〕とし構造を検討した。構造の判明した化合物を図7-4に示す。〔7.1〕はガスクロマトグラム保持時間およびIRスペクトルが標品と一致したことより未反応のヘプチルアルデヒドと考えられる。〔7.2〕はガスクロマトグラム保持時間およびIRスペクトルが標品と一致したことよりエナント酸と推定した。〔7.5〕はMSスペクトルで m/e 184 (M^+), IRスペクトル(図7-5)で 1730 cm^{-1} (C=O)の吸収を示し、NMRスペクトル(図7-6)で δ 2.60 (s, 4H, CO(CH₂)₂CO) が認められたことよりウンデカン-2.5-ジオンと推定した。〔7.6〕はIRスペクトル(図7-7)で 1100 cm^{-1} および 1140 cm^{-1} のエーテル結合を示す吸収を示し、NMRスペクトル(図7-8)もその構造を支持したので、2,4,6-トリヘキシル-1,3,5-トリオキサンと推定した。他のピークは微量のため構造の検討ができなかった。

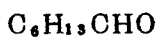
(7-B)および(7-C)の留分より10.0g(収率11%)のウンデカン-2.5-ジオンが得られた。



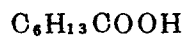
条件 : カラム 20% NGS 2.0 m

カラム温度 180°C, キャリアガス H_2 , 80 ml/min.

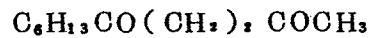
図 7-3 メチルビニルケトンとヘプチルアルデヒドとの反応の生成物のガスクロマトグラム



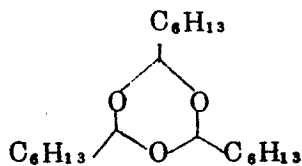
[7.1]



[7.2]

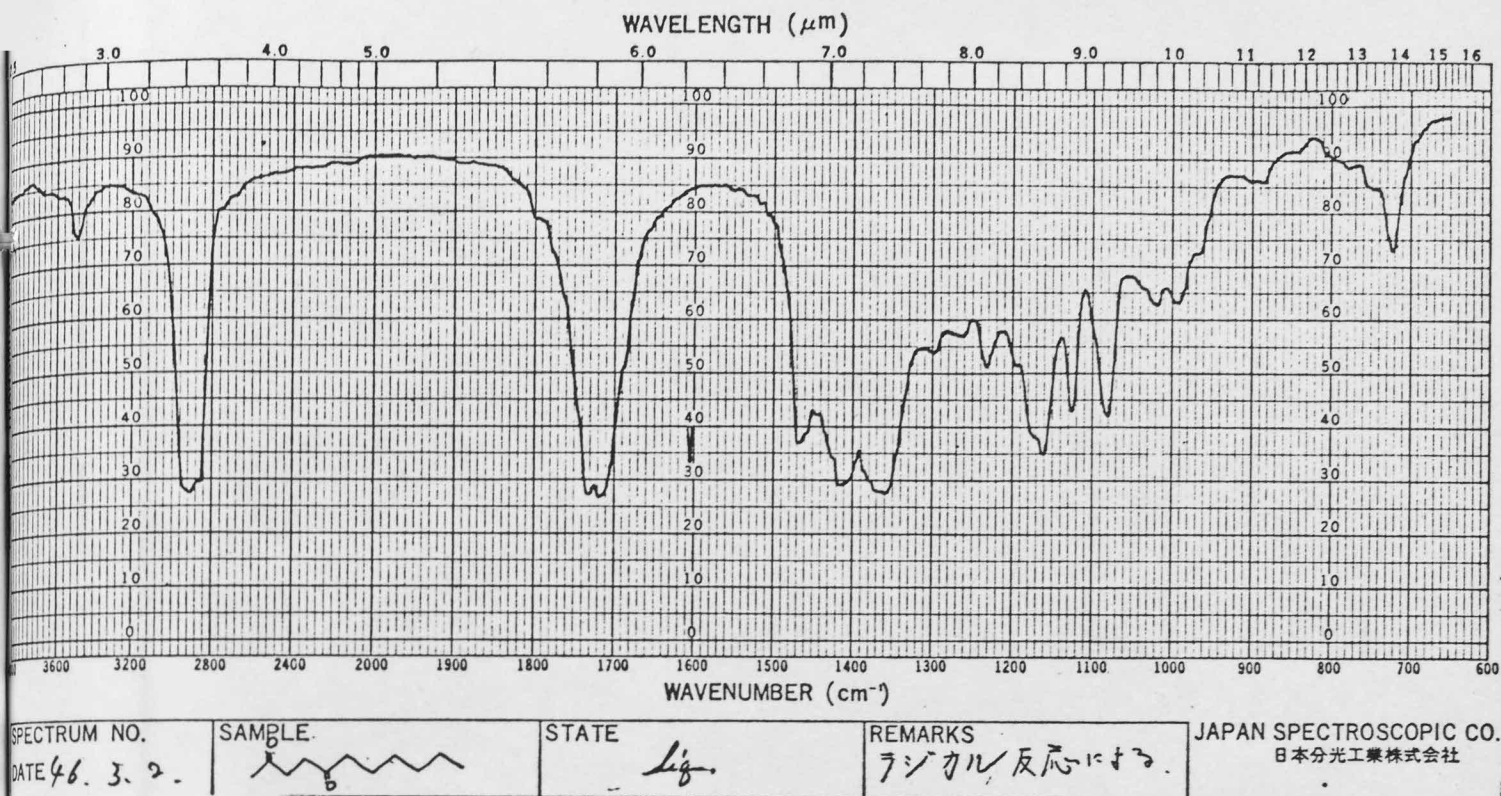


[7.5]

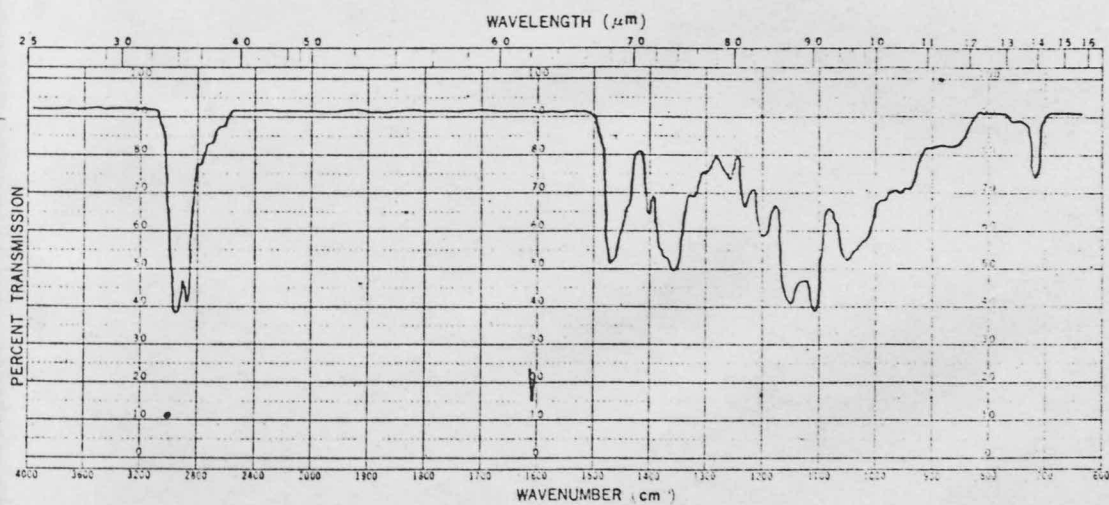


[7.6]

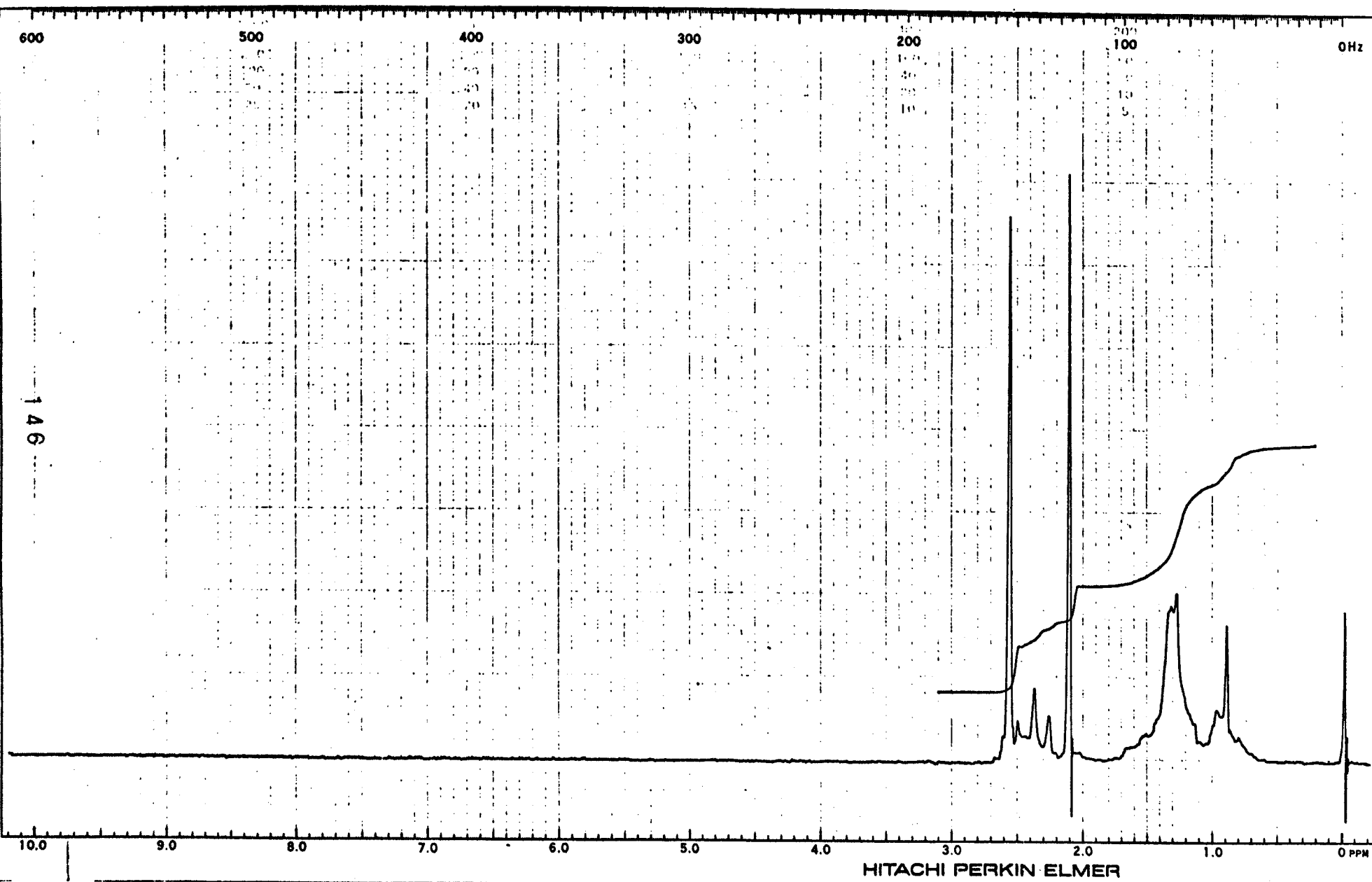
図 7-4 メチルビニルケトンとヘプチルアルデヒドとの反応の生成物



☒ 7-5 ウンデカン-2,5-ジオンのIRスペクトル



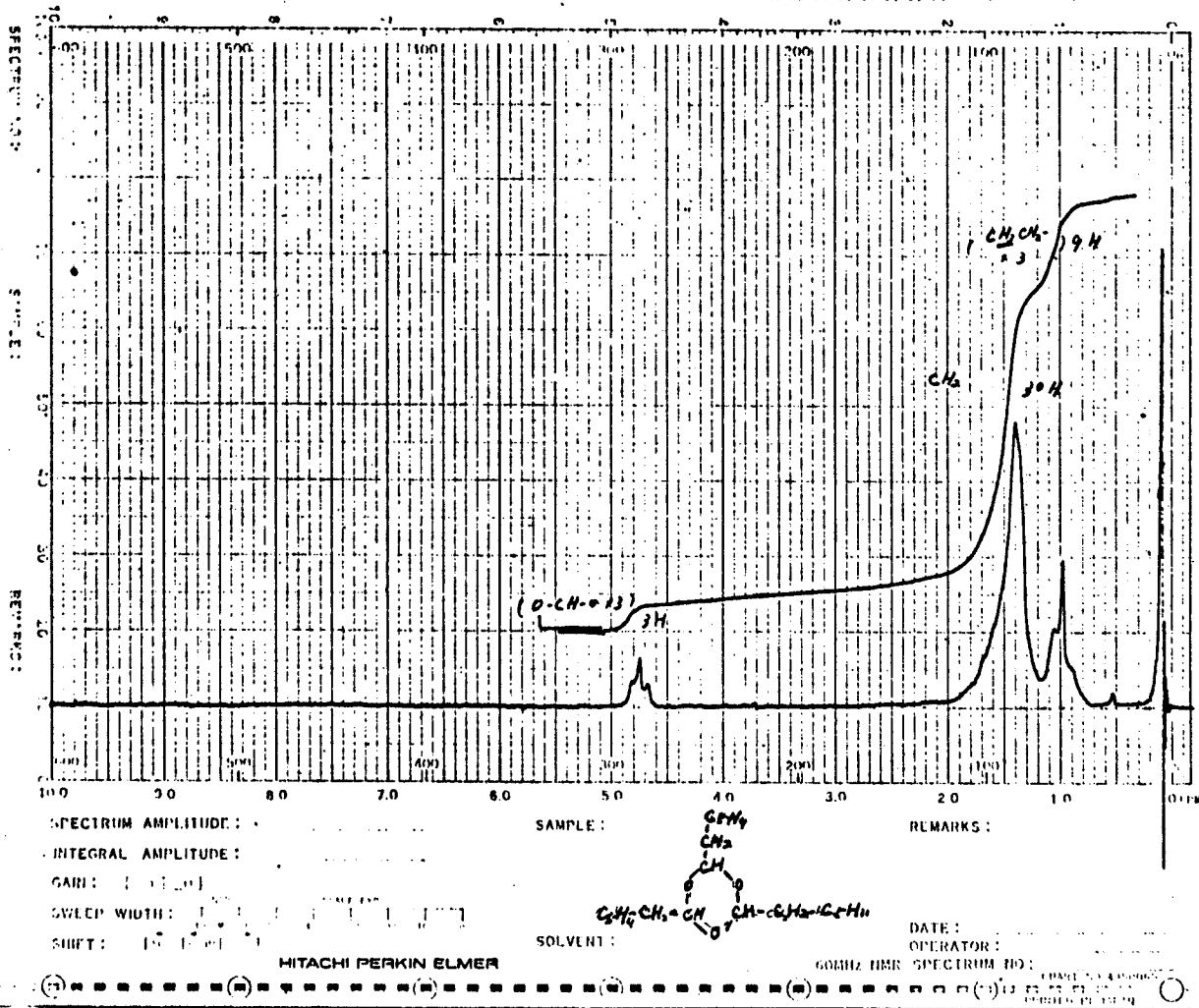
☒ 7-7 2,4,6-トリヘキシル-1,3,5-トリオキサンのIRスペクトル



SPECTRUM NO.	
NUC. & FREQ.	
MHz	
SAMPLE:	
<chem>CCCCCCCC(=O)CC(=O)C</chem>	
(32016 Hz)	
12.43	
TEMP	<input type="checkbox"/> 25 <input checked="" type="checkbox"/> 35°C
SOLVENT	CH ₂
CONC.	
REFERENCE	TMS
SWEEP WIDTH	600 <input type="checkbox"/> Hz <input checked="" type="checkbox"/> PPM
SWEEP TIME	400 SEC
TIME CONST.	0.1 SEC
SHIFT	
H. LEVEL	5 x 10 ⁴
SENSITIVITY	NOR 1000
INT	
DATE	7/2
OPERATOR	Yach
REMARKS:	

図 7-6 ウンデカン-2,5-ジオンのNMRスペクトル

147



☒ 7-8 2,4,6-トリヘキシル-1,3,5-トリオキサンのNMRスペクトル

7.2.3.2 ヘキシルビニルケトンとアセトアルデヒドとの反応によるウンデカン-

2.5-ジオンの合成

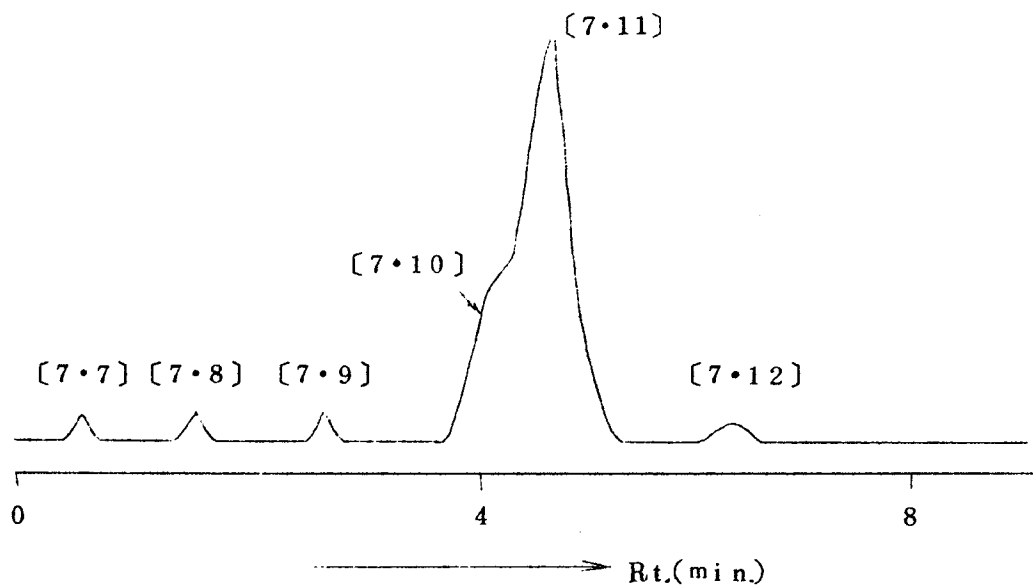
ガラス製のアンブルチューブにヘキシルビニルケトン 7 g (0.05 mol), アセトアルデヒド 20 g (0.45 mol) および過酸化ベンゾイル 1.5 g (0.006 mol) をとり, 窒素で中の空気を置換した。ついでこのアンブルチューブをステンレス製オートクレーブに入れ, 90℃で3時間加熱した。冷却後, 生成物を飽和食塩水に投じ酢酸エチルで抽出し, 抽出液を5%炭酸ナトリウム水溶液で洗滌した。これを無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち酢酸エチルを留去し, 残部を減圧蒸留して(7-D)および(7-E)の2留分を得た。これら留分の沸点範囲を次に示す。

留 分	沸 点 範 囲	収 量 (g)
(7-D)	67~68℃/17 mmHg	0.3
(7-E)	68℃/17 mmHg~92℃/1 mmHg	2.0

(7-D)留分はガスクロマトグラム保持時間およびIRスペクトルが標品と一致したことより未反応のヘキシルビニルケトンと考えられる。

(7-E)留分のガスクロマトグラムを図7-9に示す。図7-9では6個のピークが認められこれらピークをそれぞれ〔7.7〕~〔7.12〕とし構造を検討した。構造の判明した化合物を図7-10に示す。〔7.7〕はガスクロマトグラム保持時間およびIRスペクトルより未反応のヘキシルビニルケトンと考えられる。〔7.11〕はガスクロマトグラム保持時間, IRスペクトル(図7-11)およびMSスペクトルが7.2.3.1で得た標品と一致したことより目的のウンデカン-2.5-ジオンと考えられる。他のピークは微量のため構造の確認ができなかった。

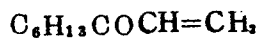
(7-E)留分より1.8 g (収率20%)のウンデカン-2.5-ジオンが得られた。



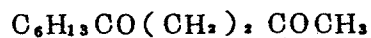
条件 : カラム 20% NGS 2.0 m

カラム温度 180°C, キャリアガス H_2 , 80 ml/min.

図 7-9 ヘキシルビニルケトンとアセトアルデヒドとの反応のガスクロマトグラム

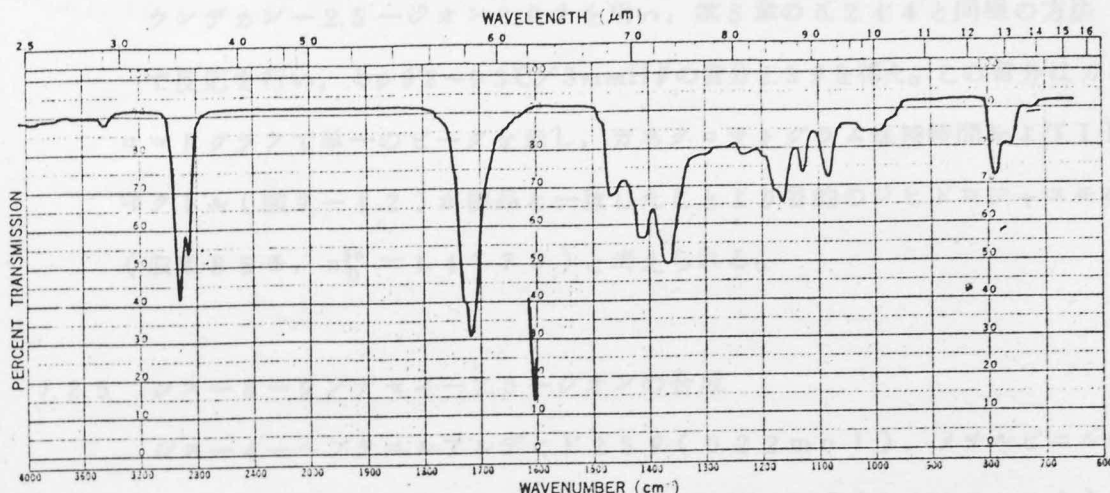


[7.7]



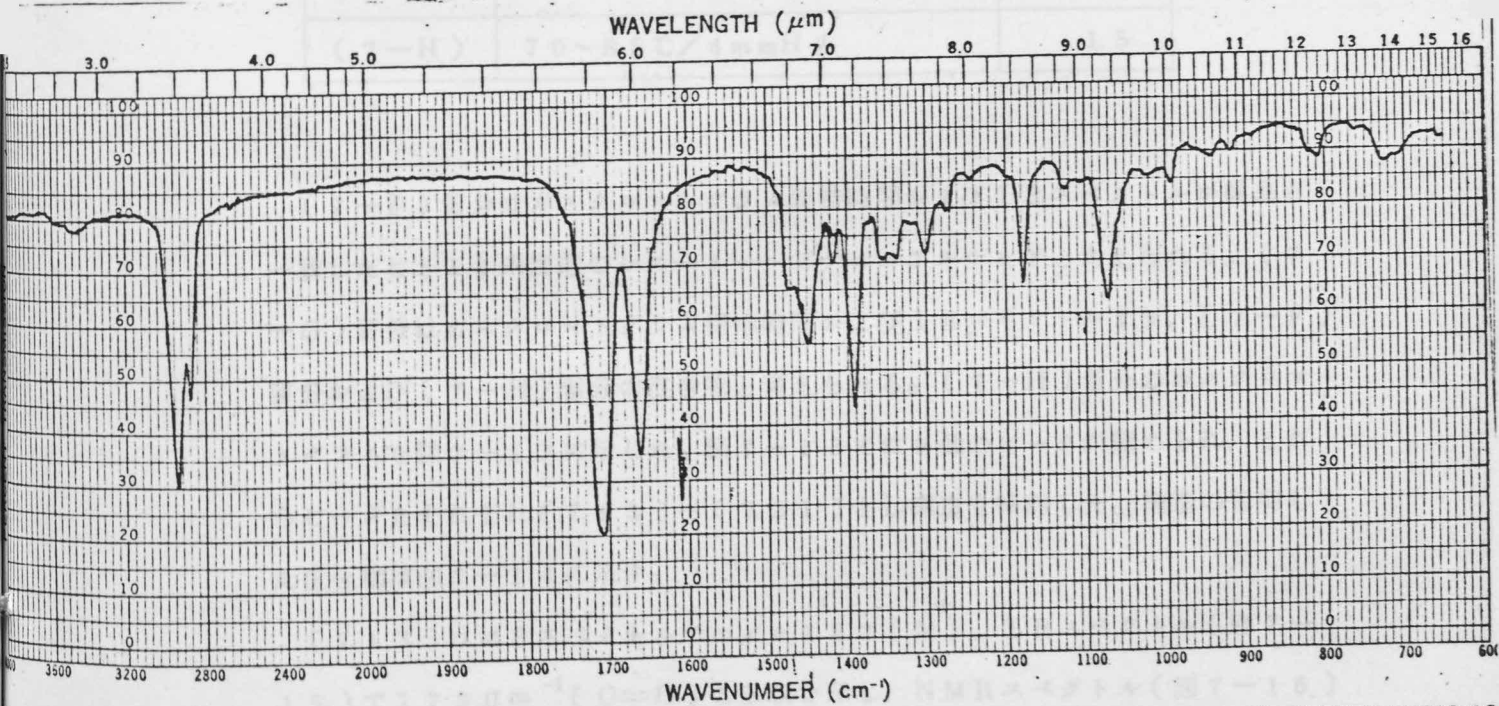
[7.11]

図 7-10 ヘキシルビニルケトンとアセトアルデヒドとの反応の生成物



SPECTRUM NO.	SAMPLE	STATE	REMARKS	JAPAN SPECTROSCOPIC CO., LTD. 日本分光工業株式会社
DATE 5.6.14	<chem>CH3(CH2)8COCH3</chem>	室温で結晶	in CCl ₄	

☒ 7-11 ヘキシルビニルケトンとアセトアルデヒドとの反応による
ウンデカン-2,5-ジオンのIRスペクトル



SPECTRUM NO.	SAMPLE	STATE	REMARKS	JAPAN SPECTROSCOPIC CO. 日本分光工業株式会社
DATE 5.2.26	dihydrojasmonone	liq.	7-ジエンル反応による。	

☒ 7-12 ジヒドロジャスモンのIRスペクトル

7.2.4 ウンデカン-2,5-ジオンの環化反応

ウンデカン-2,5-ジオン 3.0 g を用い、第5章の 5.2.4.4 と同様の方法で反応を行い、bp 92~93°C/3 mmHg の留分 2.3 g を得た。この留分はガスクロマトグラフで単一のピークを示し、ガスクロマトグラム保持時間および IR スペクトル (図 7-12) が標品と一致したことより目的のジヒドロジャスモン (収率 85%, $n_D^{20} = 1.4770$) と考えられる。

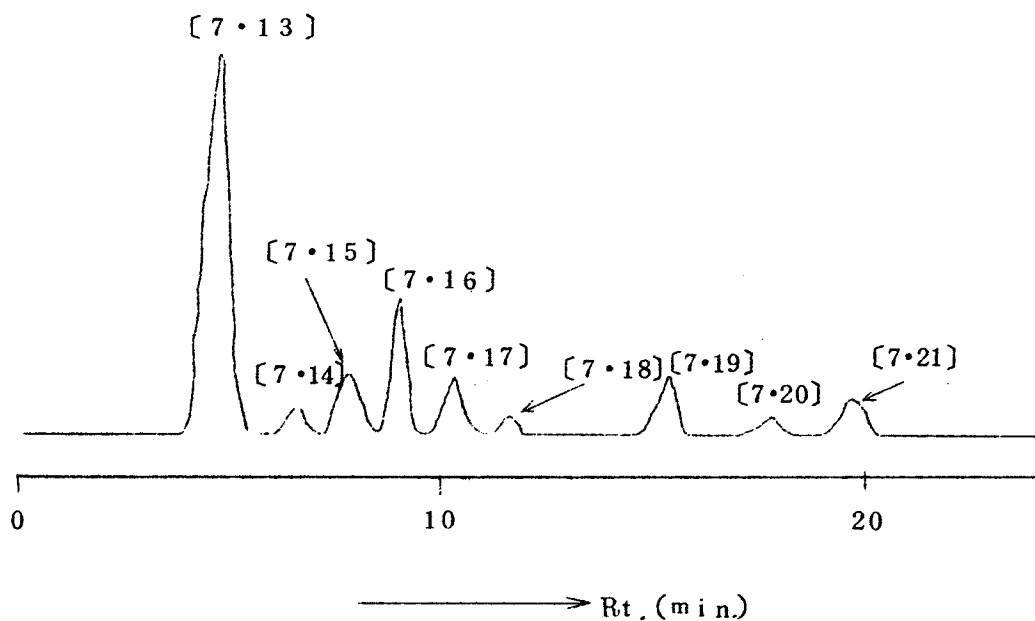
7.2.5 シス-8-ウンデセン-2,5-ジオンの合成

シス-4-ヘプテニルアルデヒド 2.5 g (0.22 mol), メチルビニルケトン 4 g (0.06 mol) および過酸化ベンゾイル 1.5 g (0.006 mol) を使用し、7.2.3.2 と同様の方法で反応を行い、(7-F), (7-G) および (7-H) の 3 留分を得た。各留分の沸点範囲を次に示す。

留分	沸点範囲	収量(g)
(7-F)	53~54°C/15 mmHg	1.5
(7-G)	54°C/15 mmHg~70°C/4 mmHg	0.2
(7-H)	70~85°C/4 mmHg	1.5

(7-F) 留分はガスクロマトグラム保持時間および IR スペクトルが標品と一致したことより未反応のシス-4-ヘプテニルアルデヒドと考えられる。(7-G) 留分はガスクロマトグラム保持時間および IR スペクトルより、(7-F) 留分および (7-H) 留分の混合物と考えられる。(7-H) 留分のガスクロマトグラムを図 7-13 に示した。図 7-13 では 9 個のピークが認められ、これらピークをそれぞれ [7.13] ~ [7.21] とし構造を検討した。構造の判明した化合物は図 7-14 に示す。

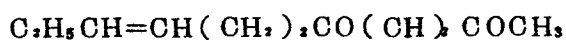
[7.13] は MS スペクトルで m/e 182 (M⁺), IR スペクトル (図 7-15) で 1730 cm^{-1} (C=O) の吸収を示し、NMR スペクトル (図 7-16) で δ 2.55 (s, 4H, CO(CH₂)₂CO) および δ 5.10~5.50 (m, 2H, CH=CH) の吸収を示したことより目的のシス-8-ウンデセン-2,5-ジオ



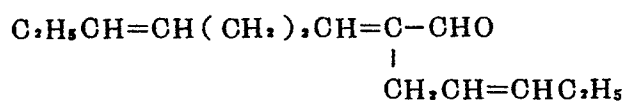
条件 : カラム, シリコンKF-54, 2 m

カラム温度 180°C, キャリアガス H₂, 80 ml/min.

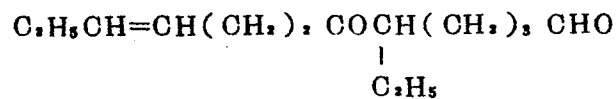
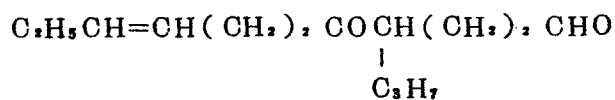
図7-13 シス-4-ヘプテニルアルデヒドとメチルビニルケトンとの反応
のガスクロマトグラム



[7.13]

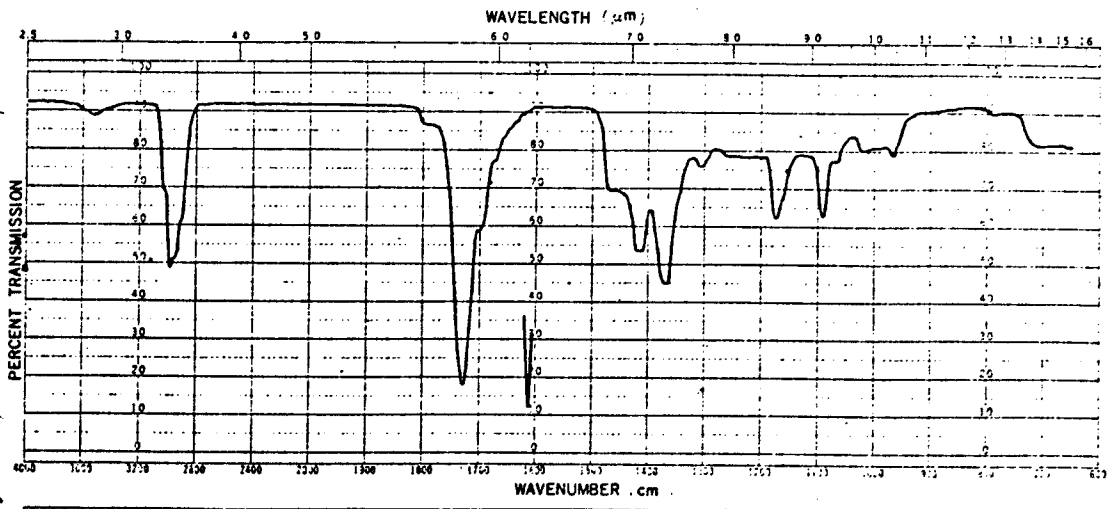


[7.16]



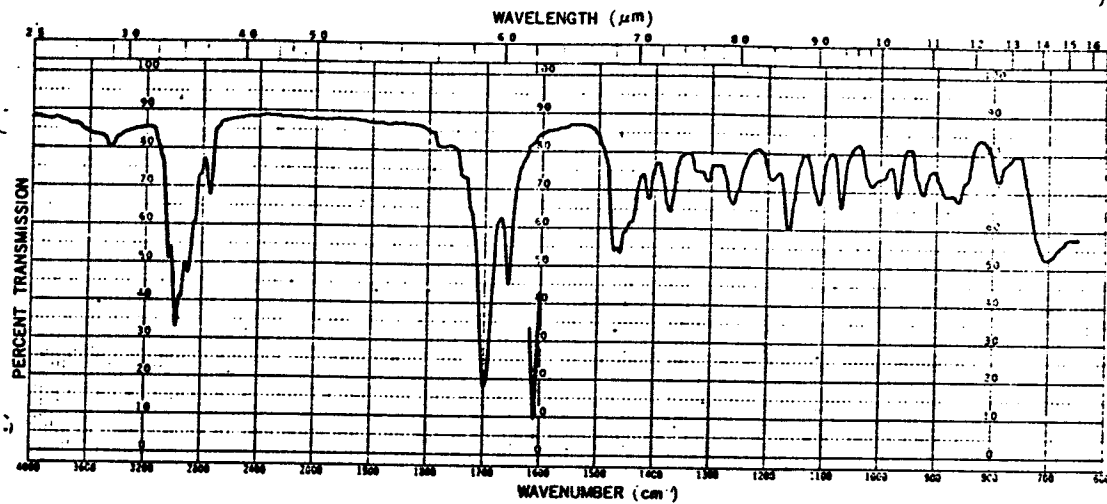
[7.19]

図7-14 シス-4-ヘプテニルアルデヒドとメチルビニルケトンとの反応
の生成物



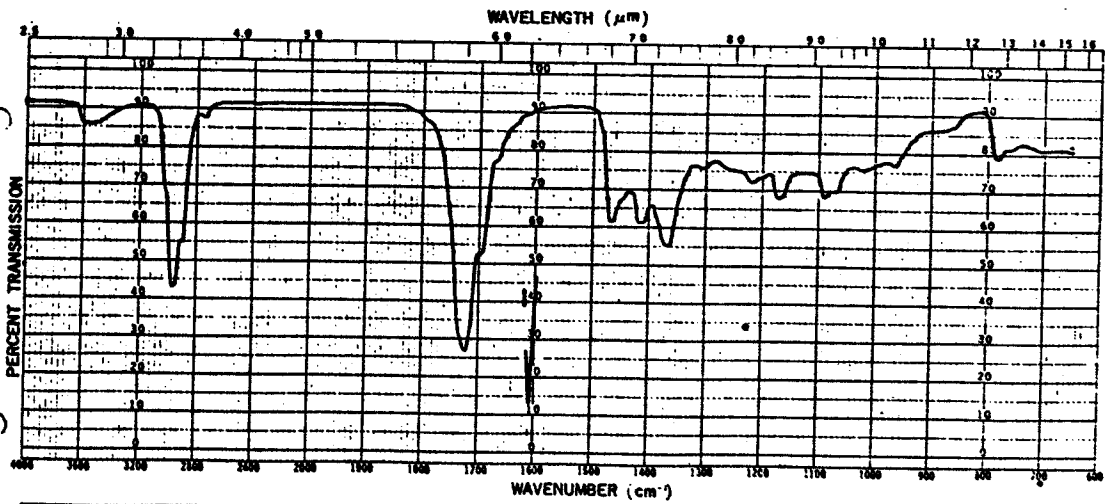
SPECTRUM NO. SAMPLE STATE REMARKS JAPAN SPECTROSCOPIC CO.,LTD.
 DATE 50. 1. 14 CH2=CH-C≡C-CH2-CH2-CH2-CH3 CH3-CH=CH-CH2-CH2-CH2-CH3 MVK + Cis-4-heptene 日本分光工業株式会社 S-58

図 7-15 シス-8-ウンデセン-2,5-ジオンのIRスペクトル



SPECTRUM NO. SAMPLE STATE REMARKS JAPAN SPECTROSCOPIC CO.,LTD.
 DATE 50. 12. 22 CH2=CH-CH=CH-CH2-CH2-CH2-CH2-CH3 CH3-CH=CH-CH2-CH2-CH2-CH2-CH3 2-(2'-ペンチニル)-2,6-ノナジエナル 日本分光工業株式会社 S-58

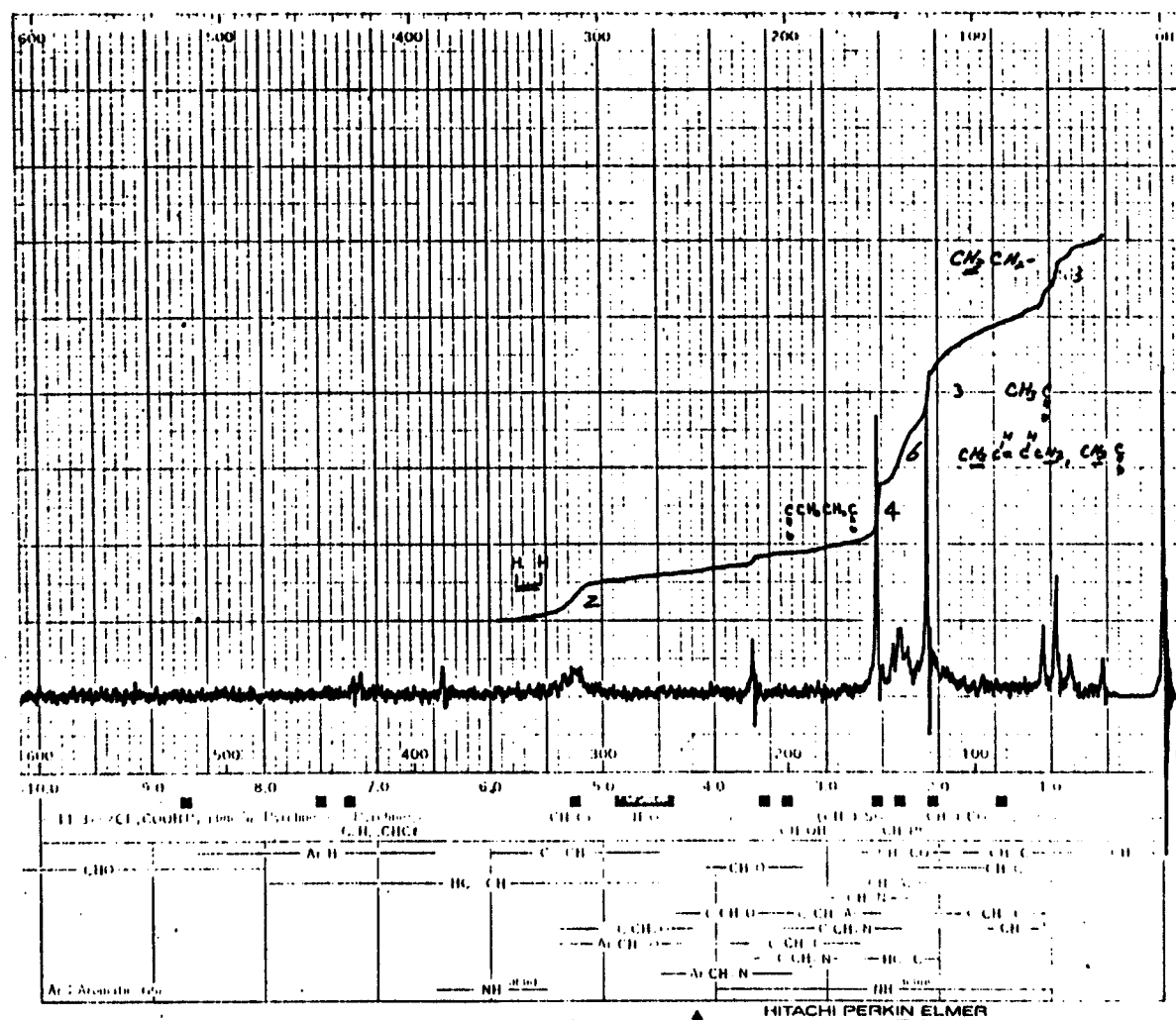
図 7-17 2-(2'-ペンチニル)-2,6-ノナジエナルのIRスペクトル



SPECTRUM NO. SAMPLE STATE REMARKS JAPAN SPECTROSCOPIC CO.,LTD.
 DATE 50. 1. 14 CH2=CH-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH3 CH3-CH=CH-CH2-CH2-CH2-CH2-CH3 5-エチル-9-ウンデセン-6-オン-1-アールのIRスペクトル 日本分光工業株式会社 S-58

図 7-19 5-エチル-9-ウンデセン-6-オン-1-アールのIRスペクトル

154



REFERENCE: _____
 SAMPLE: 1
C=CCCCC1OC(=O)CC(=O)O1
 (CHO +)
 REFERENCE: _____
 SOLVENT: _____
 CON: _____
 AMPLITUDE: _____
 SPECTROM: 13
 INTEGRAL: 12
 OFFSET: _____
 LEVEL: _____
 GAIN: _____
 SWEEP WIDTH: _____
 SWEEP TIME: _____ SEC.
 DATE: 5-10-56
 OPERATOR: H. Omachi
 REMARKS: _____

図7-16 シス-8-ウンデセン-2,5-ジオンのNMRスペクトル

172

ンと推定した。〔7.16〕はMSスペクトルで m/e 206 (M^+), IRスペクトル(図7-17)で 2730 cm^{-1} (CHO), 1690 cm^{-1} (C=O)および 1650 cm^{-1} (C=C)の吸収を示し, NMRスペクトル(図7-18)で δ 9.25 (s, 1H, CHO)のシグナルが認められたことより2-2'-ペンテニル)-2,6-ノナジエナルと推定した。〔7.19〕はMSスペクトルで m/e 224 (M^+), IRスペクトル(図7-19)で 2730 cm^{-1} (CHO)の吸収の吸収を示したことから5-エチル-9-ウンデセン-6-オン-1-アルあるいは4-プロピル-8-ドデセン-5-オン-1-アルと推定したが微量のためNMRスペクトルの測定ができず構造の確認にはいたらなかった。他のピークは微量のため構造の検討ができなかった。

(7-H)留分より1.0g(収率10%)のシス-8-ウンデセン-2.5-ジオンが得られた。

7.2.6 シス-8-ウンデセン-2.5-ジオンの環化反応

シス-8-ウンデセン-2.5-ジオン2g(0.01mol)を用い, 第5章5.2.4.4と同様の方法で反応を行いbp 87~88°C/1mmHgの留分1.4gを得た。この留分はガスクロマトグラムで単一のピークを示し, ガスクロマトグラム保持時間およびIRスペクトル(図7-20)が標品と一致したことからシス-ジャスモン(収率85%, $n_D^{20} = 1.4980$)と考えられる。

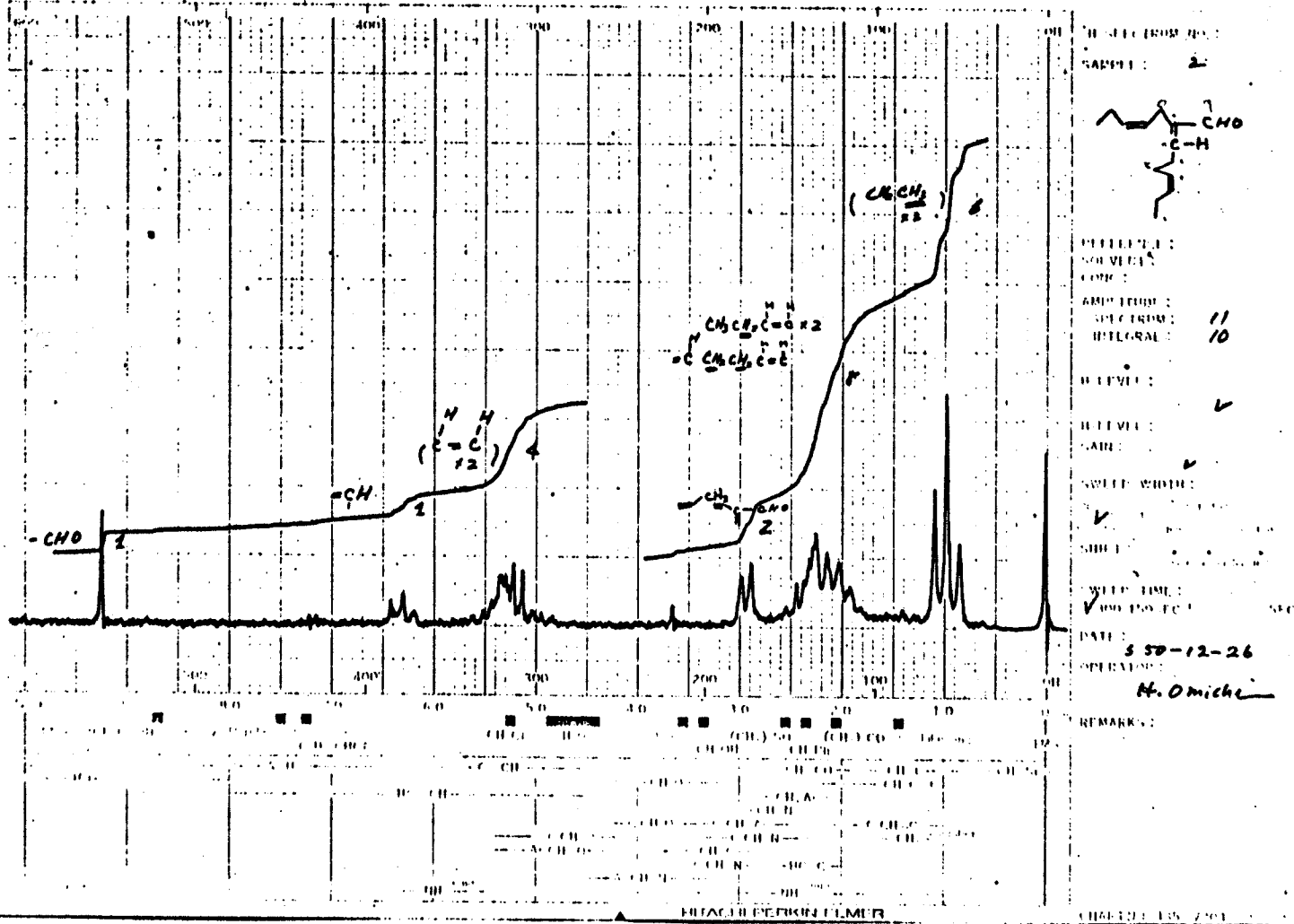
7.3 結果と考察

7.3.1 ウンデカン-2.5-ジオンの合成について

7.3.1.1 原料のしこみ割合の影響

ヘプチルアルデヒドとメチルビニルケトンとの反応において原料のしこみ割合の影響について検討した。結果を図7-21に示す。

図7-21から明らかなようにメチルビニルケトンとヘプチルアルデヒドとの割合は1:4が最適であり, アルデヒドをそれ以上増しても収率は向上しなかった。またアルデヒド/メチルビニルケトンを1以下にすると収率が低下するだけでなく蒸留残渣が増大した。



SAMPLE: 2
CCCCC=CCCC=O
 RECEIVED:
 SOLVENT:
 CONCENT:
 AMPLITUDE:
 SPECTROM: 11
 INTEGRAL: 10
 G LEVEL:
 H LEVEL:
 GAIN:
 SWEEP WIDTH:
 SWEEP TIME:
 DATE: 5-50-12-26
 OPERATOR: H. Omichi
 REMARKS:

図7-18 2-(2'-ペンテニル)-2,6-ノナジエナルのNMRスペクトル

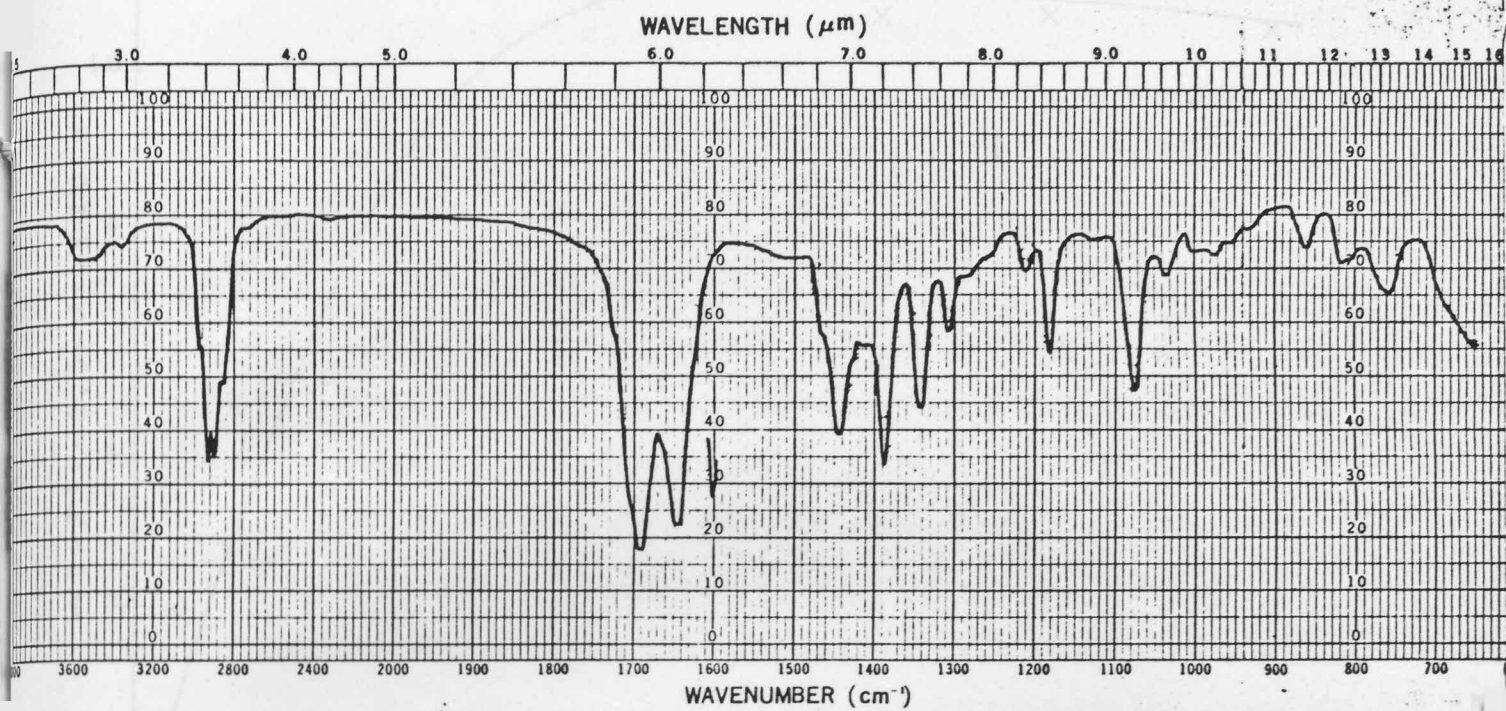


図 7-20 シス-ジャスモンの IR スペクトル

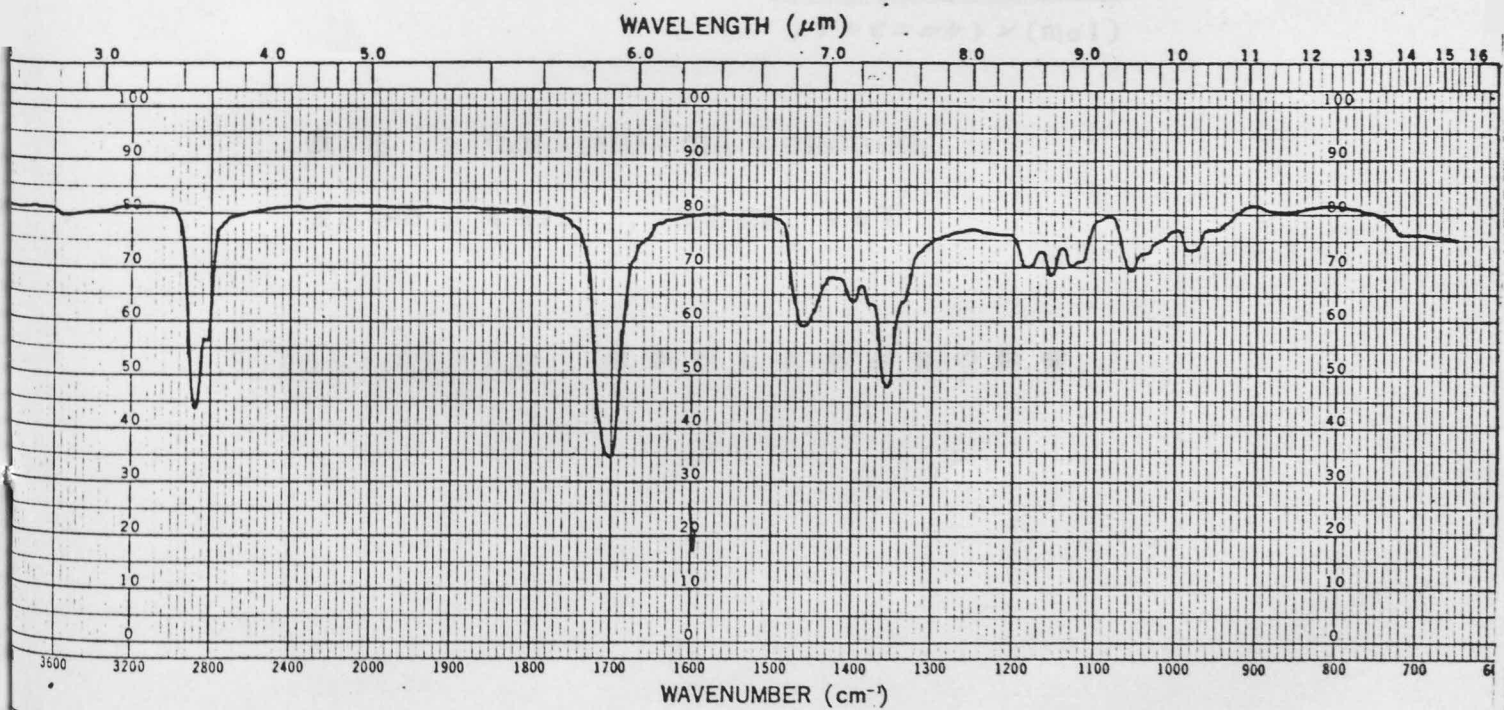
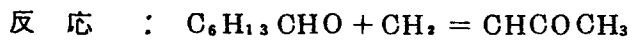
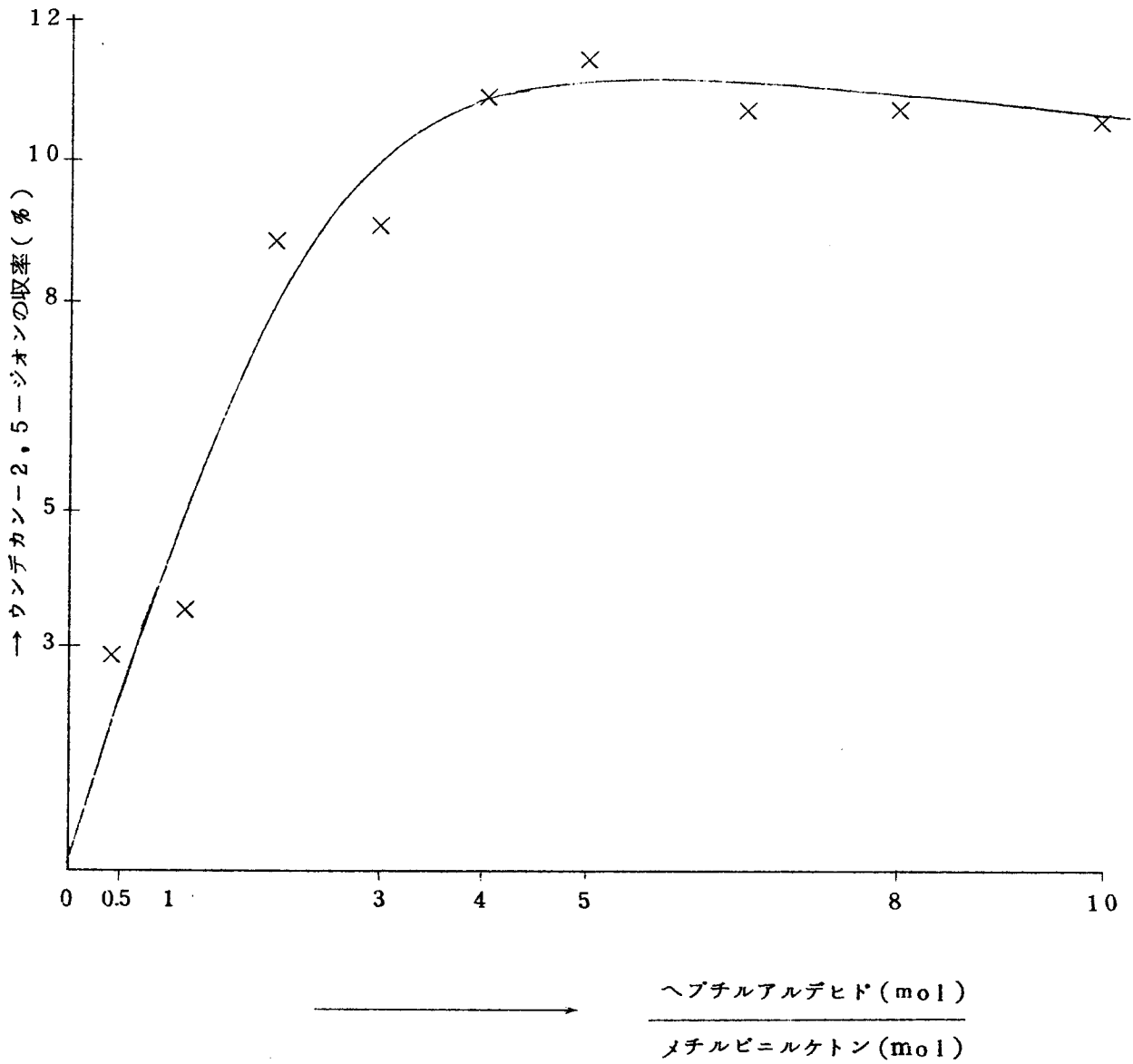


図 7-23 4,4-ジメチル-ウンデカン-2,5-ジオンの IR スペクトル



反応時間 : 4 hrs , 反応温度 90°C

図7-21 原料のしこみ割合の影響

7.3.1.2 反応時間の影響

ヘプチルアルデヒドとメチルビニルケトンとの反応における反応時間の影響について検討した。結果を図7-22に示す。

図7-22から明らかなように、ウンデカン-2,5-ジオンの収率は4時間反応させたとき最高で、それより長時間反応させると蒸留残渣が増大した。

7.3.1.3 収率および副生成物について

以上述べたビニルケトンとアルデヒドとの反応の収率は10~20%と比較的低く、収率を上げることは困難であった。そこで、この反応の収率が低い原因を確かめるために次の実験をおこなった。

まず第1に、アルデヒドを用いず、メチルビニルケトンと過酸化ベンゾイルを使用し、7.2.3.2と同様の方法で反応をおこなった。この実験ではメチルビニルケトンは回収されず、全て樹脂状の高沸点物質に変化した。

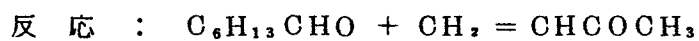
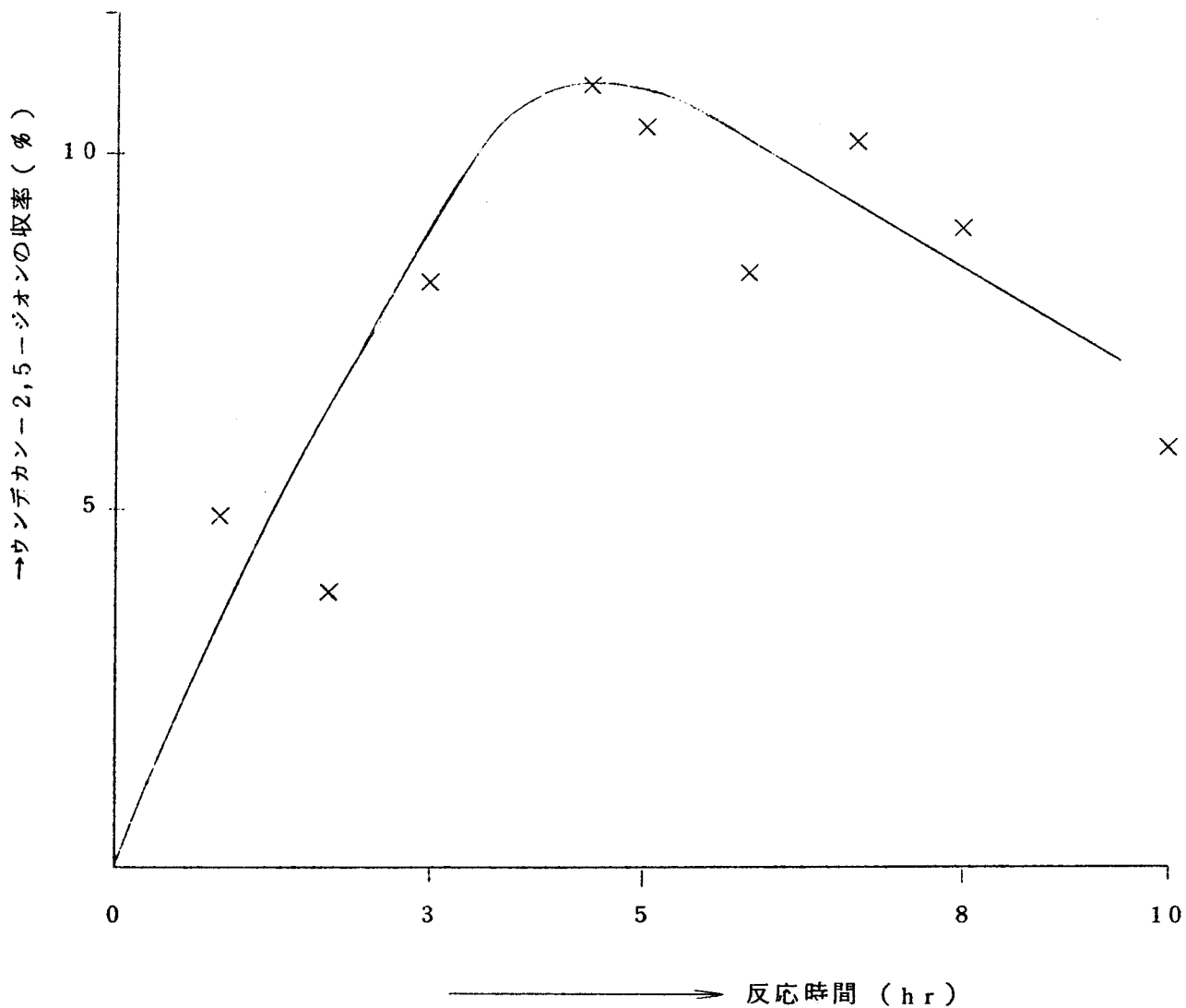
第2の実験として、メチルビニルケトンと類似の炭素骨格を有し、比較的安定な化合物であるメンチルオキサイドとヘプチルアルデヒドとを7.2.3.1と同様の方法で反応させたところ、1,4-ジケトンである4,4-ジメチルウンデカン-2,5-ジオンが収率70%で得られた。この化合物の構造はMSスペクトルおよびIRスペクトル(図7-23)で確認した。

以上の結果より、ビニルケトンとアルデヒドとの反応で収率が低く、向上しないのは、これら反応に用いたビニルケトンの反応性が高いために、アルデヒドとの反応よりビニルケトンの自己反応の方が優先的に起こるためと思われる。このことはメチルビニルケトンよりも反応性の低いヘキシルビニルケトンを反応に用いたときには、メチルビニルケトンを使用したときに比べわずかではあるが収率の向上がみられたことから推察される。

副生成物であるエナント酸はヘプチルアルデヒドが反応中に酸化して生成したものと考えられる。また、2,4,6-トリヘキシル-1,3,5-トリオキサンはヘプチルアルデヒドが反応中に三量化して生成したものと推察した。

7.3.2 シス-8-ウンデセン-2,5-ジオンの合成について

副生成物である2-(2¹-ペンテニル)-2,6-ノナジエンールは、シス-4



しこみ割合 : $\frac{C_6H_{13}CHO (mol)}{CH_2 = CHCOCH_3 (mol)} = \frac{4}{1}$

反応時間 : 90°C

図7-22 反応時間の影響

一ヘブテニルアルデヒドの2分子が縮合して生成したものと考えられる。また、4-プロピル-8-ドデセン-5-オン-1-アールはシス-4-ヘブテニルアルデヒドの2分子がラジカル付加反応をして生成したものである。

以上のように本研究では、石油化学の副生成物として大量に得られるビニルアセチレンから製造される メチルビニルケ
トンとFAMS Oより合成されるアルデヒドとのラジカル付加反応で1,4-ジケトンを得、それよりジャスモン類を合成することができた。この合成法は過去の文献に記載されていないまったく新しい方法である。この方法によるジャスモン類の収率は既知方法に比べ必ずしも良好とは言えないが、工程が少なく、操作が簡便であるという利点を有する。そこで、この方法を用いて、収率良くジャスモン類を得るために、アクロレンジエチルアセタールとアルデヒドとの反応について検討したので次章に記述する。

第8章 アルデヒドとアクロレンアセタールとのラジカル付加反応による γ -ケートアルデヒドの合成

8.1 研究 要 旨

シス-7-デセン-4-オン-1-アールや4-オキソデカナールなどの γ -ケートアルデヒドは1,4-ジケトンと同様にジャスモン類を合成する上で重要な化合物である。 γ -ケートアルデヒドの合成についての報告も少なくないが、これらの方法の多くは特種な試薬を用いたり、複雑な合成行程を必要とするものである。^{64)~66)}

本研究では γ -ケートアルデヒドがアルデヒドとアクロレンアセタールとのラジカル付加反応で容易に得られることを見出し、それよりジャスモンやジャスモン酸メチルの前駆物質である2-アルキル-2-シクロペンテノン¹¹⁸⁾を合成した。反応工程を図8-1に示す。

8.2 実 験

8.2.1 試 料

過酸化ベンゾイル, α , α' -アゾビスイソプロピロニトリル, モレキュラーシーブ, 無水炭酸カリウム, 無水硫酸ナトリウムおよび無水塩化カルシウムは市販品をそのまま使用した。ヘプチルアルデヒドは市販品を5%炭酸ソーダ水溶液で洗滌し, 無水硫酸ナトリウムで乾燥後, 精留 (bp71~72°C/50mm Hg) して用いた。シス-4-ヘプテニアルデヒドはFAMSO とシス-3-ヘキセニルブロマイドとより第6章に記述した方法で合成した。アクロレンジエチルアセタールはアクロレンとエチルアルコールとから文献の方法で合成した。¹¹⁸⁾

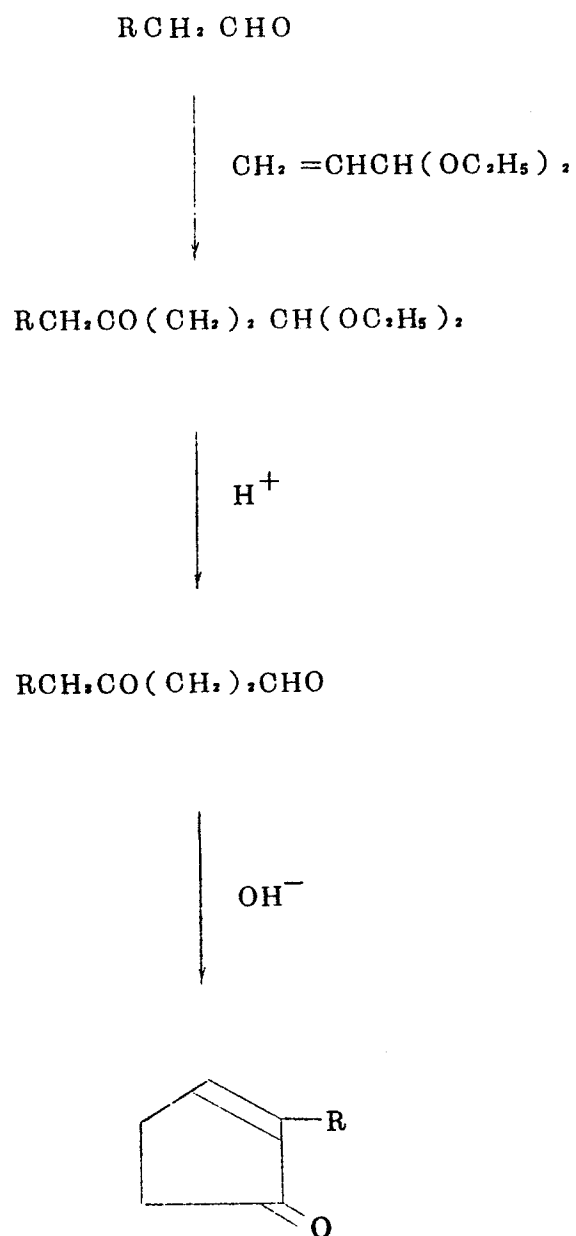
8.2.2 生成物の分離と分析

生成物の分離は第3章3.2.2と同様の方法で行い, 同様の機器を用いて分析した。分離した化合物のスペクトルデータを表8-1に示す。

8.2.3 反応方法

8.2.3.1 アルデヒドとアクロレンジエチルアセタールとのラジカル付加反応

アクロレンジエチルアセタール 0.05 mol, アルデヒド 0.2 mol, 無水硫酸ナ



R : C₅H₁₁ or C₂H₅CH=CHCH₂

图 8-1 反 应 工 程

Product	MS	IR(cm^{-1})	NMR*
Cis-7-decen-4-one-1-al	168(M ⁺)	2730(CHO), 1730(shoulder), 1715(C=O)	1.00(t, 3H, CH ₃), 2.00~2.50(m, 6H, CH=CHCH ₂ , CH ₂ CO), 2.65(s, 4H, COCH ₂ CH ₂ CHO), 5.10~5.50(m, 2H, CH=CH), 9.70(s, 1H, CHO)
4-oxodecanal	170(M ⁺)	2730(CHO), 1730(shoulder), 1705(C=O)	0.85~1.10(m, 3H, CH ₃), 1.10~1.80(m, 8H, CH ₂), 2.20~2.60(m, 2H, CH ₂ CO), 2.65(s, 4H, COCH ₂ CH ₂ CHO), 9.70(s, 1H, CHO)
Cis-2-(2-pentenyl)-2-cyclopentenone	150(M ⁺)	1705(C=O), 1635(C=C)	
Z-pentyl-2-cyclopentenone	152(M ⁺)	1705(C=O), 1635(C=C)	0.80~1.10(m, 3H, CH ₃), 1.10~1.20(m, 6H, CH ₂), 2.00~2.60(m, 6H, CH ₂ CO, CH ₂ CH=C, CH ₂ C=C), 7.50~7.25(m, 1H, CH=C)
[8 · 5]	206(M ⁺)	2730(CHO), 1690(C=O), 1650(C=C)	1.00(t, 6H, CH ₂ CH ₂), 1.80~2.60(m, 8H, CH ₂ CH ₂ C=C, =CCH ₂ CH ₂ C=C), 2.95(d, 2H, CH=CHCH ₂ (CHO)=), 5.10~5.55(m, 4H, CH=CH), 6.30(t, 1H, =CH), 9.25(s, 1H, CHO)
[8 · 6]	197(M-45)	1715(C=O), 1115, 1050 (C-O-C)	0.85~1.40(m, 9H, CH ₃), 1.70~2.25(m, 6H, CH=CHCH ₂ , CH ₂ CH(OC ₂ H ₅) ₂), 2.30~2.70(m, 4H, CH ₂ CO), 3.30~3.90(m, 4H, OCH ₂ CH ₂), 4.50(t, 1H, CH(OC ₂ H ₅) ₂), 5.20~5.50(m, 2H, CH=CH)
[8 · 7]	197(M-45)	1715(C=O), 1115, 1050 (C-O-C)	0.80~1.40(m, 12H, CH ₃), 1.70~2.20(m, 4H, CH=CHCH ₂), 2.10~2.55(m, 3H, CH ₂ CO, CHCO), 3.30~3.90(m, 4H, OCH ₂ CH ₂), 4.50(t, 1H, CH(OC ₂ H ₅) ₂), 5.20~5.55(m, 2H, CH=CH)
[8 · 8]	136(M ⁺)	2240(CN)	1.52(s, CH ₃)
[8 · 9]	210(M ⁺)	2730(CHO), 1690(C=O), 1650(C=C)	0.80~1.10(m, 6H, CH ₃), 1.10~1.80(m, 14H, CH ₂), 2.10~2.45(m, 4H, CH ₂ CH=C, CH ₂ C=CH), 6.40(t, 1H, =CH), 9.30(s, 1H, CHO)
[8 · 12]	199(M-45)	1715(C=O), 1115, 1050 (C-O-C)	0.80~1.10(m, 9H, CH ₃), 1.10~1.50(m, 8H, CH ₂), 1.50~1.95(m, 2H, CH ₂ CH(OC ₂ H ₅) ₂), 2.10~2.50(m, 4H, CH ₂ CO), 3.20~3.70(m, 4H, OCH ₂ CH ₂), 4.36(t, 1H, CH(OC ₂ H ₅) ₂)

* It was run in CCl₄ solution with TMS as an internal standard. Chemical shifts are in δ value.

表 8-1 生成物のスペクトルデータ

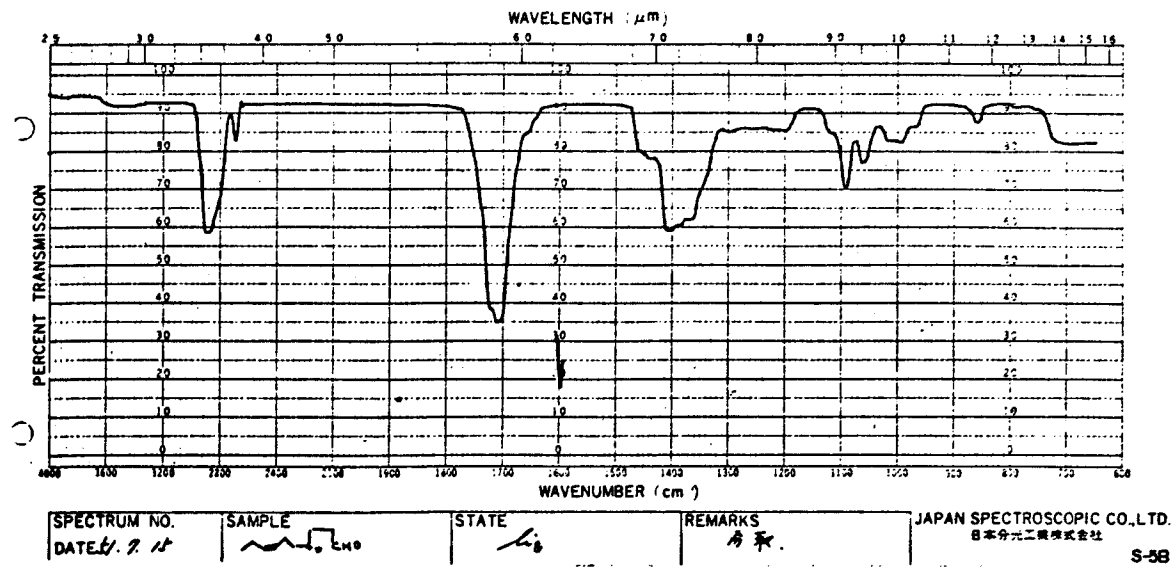
トリウム 0.5 g および過酸化ベンゾイルあるいは α, α' , -アゾビスイソブチロニトリル 0.7 g の混合物をオートクレーブに入れ、中の空気を窒素で置換した。オートクレーブを 90℃ で 10 時間加熱したのち反応生成物を 50 ml の 5% 炭酸ナトリウム水溶液に投じ、油層と水層とに分離し、水層はエーテルで抽出した。この抽出液と油層を合わせ無水硫酸ナトリウムで乾燥後、エーテルを留去し、残留油を減圧蒸留した。これら反応の生成物については 8.3.1 および 8.3.2 で述べる。

8.2.3.2 γ -ケートアルデヒドの製造

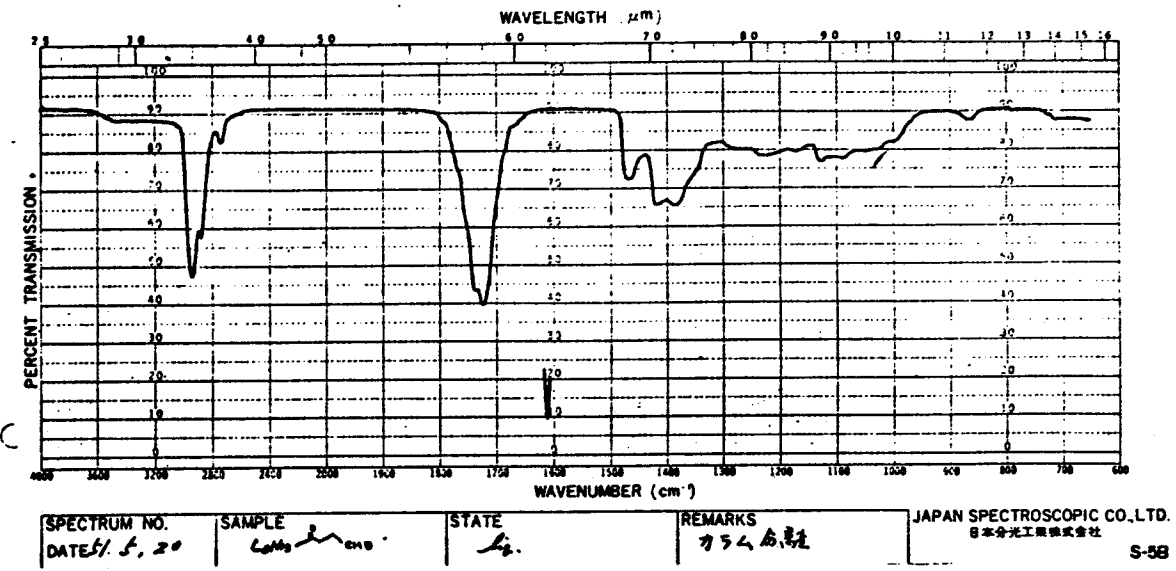
かくはん機、還流冷却器および温度計を備えたフラスコに γ -ケートアルデヒドジエチルアセタール 0.2 mol および 20% 硫酸水溶液 50 ml を入れ、50℃ で 90 分かくはんした。反応後、生成物を油層と水層に分離し、水層はエーテルで抽出し、油層とエーテル層を合わせこれを無水硫酸ナトリウムで乾燥した。エーテルを留去したのち残留油を減圧蒸留した。シス-7-デセン-4-オン-1-アル (8.1) は bp 78~79℃/2.5mmHg で、また 4-オキソデカナル (8.2) は bp 79~81℃/2.5mmHg で得られた。これら γ -ケートアルデヒドの収率はいずれも 92% であり、MS スペクトル、IR スペクトル (図 8-2, 図 8-3) および NMR スペクトルで構造を確認した。

8.2.3.3 γ -ケートアルデヒドの環化反応

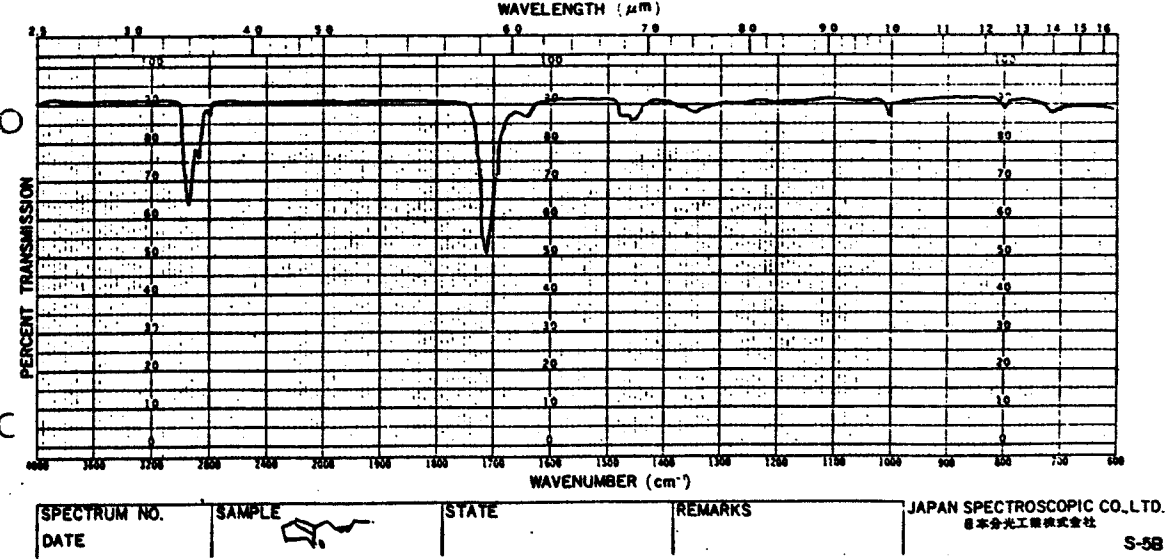
かくはん機および還流冷却器を備えたフラスコに γ -ケートアルデヒド 0.2 mol および 1% 水酸化ナトリウム水溶液 20 ml を入れ、はげしくかくはんしながら 30 分煮沸還流した。反応生成物を希塩酸で中和したのち油層と水層とに分離し、水層はエーテルで抽出、エーテル層と油層を合わせこれを無水硫酸ナトリウムで乾燥した。エーテルを留去した後、減圧蒸留して生成物を得た。シス-2-(2-ペンテニル)-2-シクロペンテノン (8.3) は bp 80~85℃/2mmHg で、また 2-ペンチル-2-シクロペンテノン (8.4) は、bp 82~86℃/2mmHg で得られた。これら 2-アルキル-2-シクロペンテノンの収率はいずれも 70% であり、MS スペクトル、IR スペクトル (図 8-4, 図 8-5) および NMR スペクトルで構造を確認した。



☒ 8-2 シス-7-デセン-4-オン-1-アールの IR スペクトル



☒ 8-3 4-オキシデカナールの IR スペクトル



☒ 8-4 シス-2-(2-ペンテニル)-2-シクロペンテノンの IR スペクトル

8.3 結果と考察

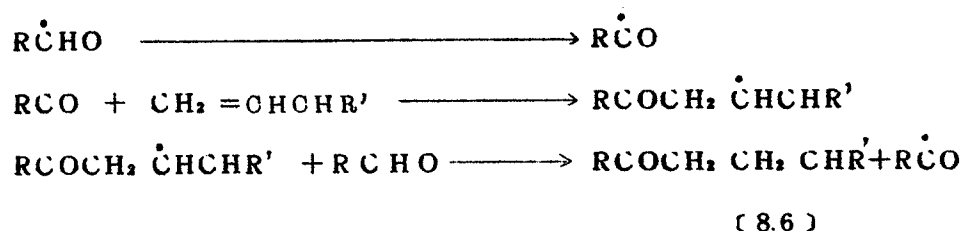
8.3.1 シス-4-ヘプテニルアルデヒドとアクロレンジエチルアセタールとの反応について

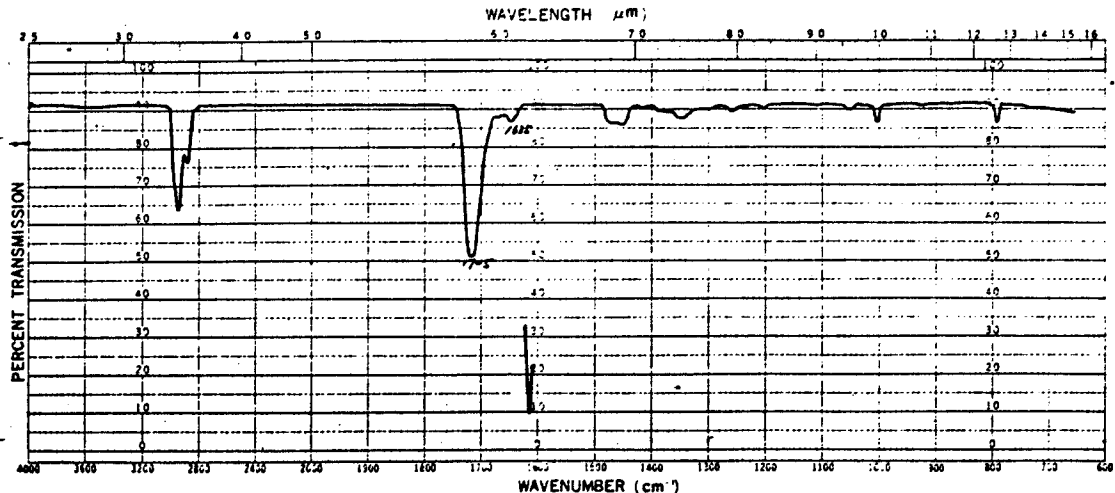
シス-4-ヘプテニルアルデヒドとアクロレンジエチルアセタールとの反応により bp 97~99°C/2mmHg の留分 6.3 g を得た。この留分のガスクロマトグラムを図 8-6 に示す。図 8-6 では 3 個のピークが認められ、これらピークをそれぞれ (8.5), (8.6) および (8.7) とし構造を検討した。

(8.5) は MS スペクトルで m/e 206 (M^+), IR スペクトル (図 8-7) で 2730 cm^{-1} (C=O), 1650 cm^{-1} (C=C) の吸収を示し, NMR スペクトルもその構造を支持したので 2-(2-ペンテニル)-2,6-ノナジエンールと推定した。またこれらのスペクトルデータは前章で確認した 2-(2-ペンテニル)-2,6-ノナジエンールのスペクトルデータと一致した。(8.6) は MS スペクトルで 197 ($M-45$) の標準ピーク¹¹⁹⁾を示し, IR スペクトル (図 8-8) で 1715 cm^{-1} (C=O) の吸収を示した。また NMR スペクトル (図 8-9) で δ 5.35 (m, 2H, CH=CH) および δ 3.50 (m, 4H, OCH, CH₂) のシグナルが認められたことより (8.6) は 1,1-ジエトキシシス-7-デセン-4-オンと推定した。(8.7) は MS スペクトルで 197 ($M-45$) の標準ピークを示し, IR スペクトル (図 8-10) で 1715 cm^{-1} (C=O), 1115 cm^{-1} および 1050 cm^{-1} の (C-O-C) の吸収を示した。さらに NMR スペクトル (図 8-11) もその構造を支持したので 1,1-ジエトキシ-2-メチルシス-6-ノネン-3-オンと推定した。以上確認した生成物を図 8-12 に示す。

この反応で 5.7 g (収率 47%) の 1,1-ジエトキシシス-7-デセン-4-オンが得られた。

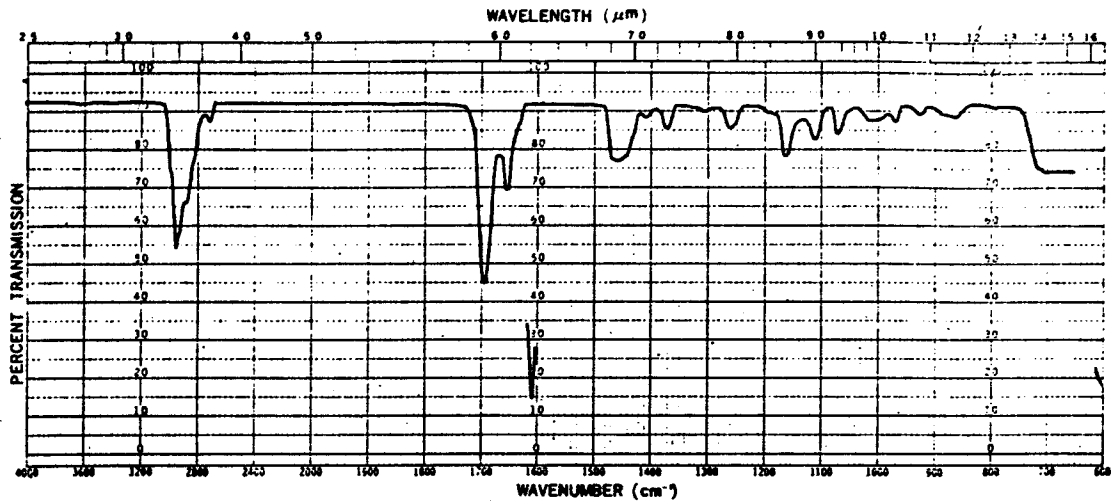
ここで得られた 1,1-ジエトキシシス-7-デセン-4-オン (8.6) および 1,1-ジエトキシ-2-メチルシス-6-ノネン-3-オンは次の図 8-13 に示すような過程で生成するものと考えられる。





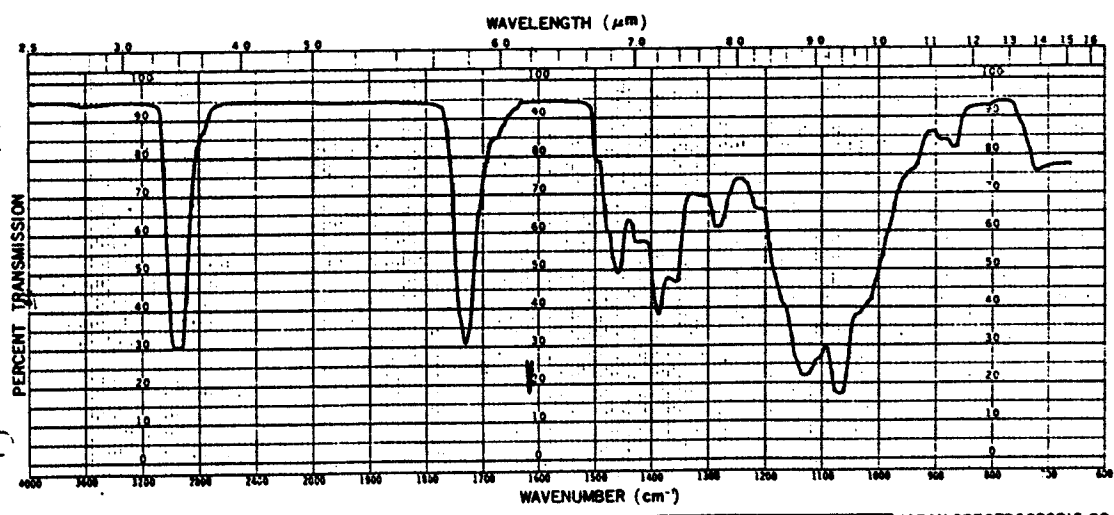
SPECTRUM NO. DATE 5/5/21	SAMPLE <chem>CCCCC1(C)CCCC1=O</chem>	STATE A	REMARKS 1772 cm⁻¹ 1722 cm⁻¹ A 取 3/15/22 646 (1773)	JAPAN SPECTROSCOPIC CO., LTD. 日本分光工業株式会社 S-58
-----------------------------	---	------------	---	---

☒ 8-5 2-ペンチル-2-シクロペンテノンのIRスペクトル



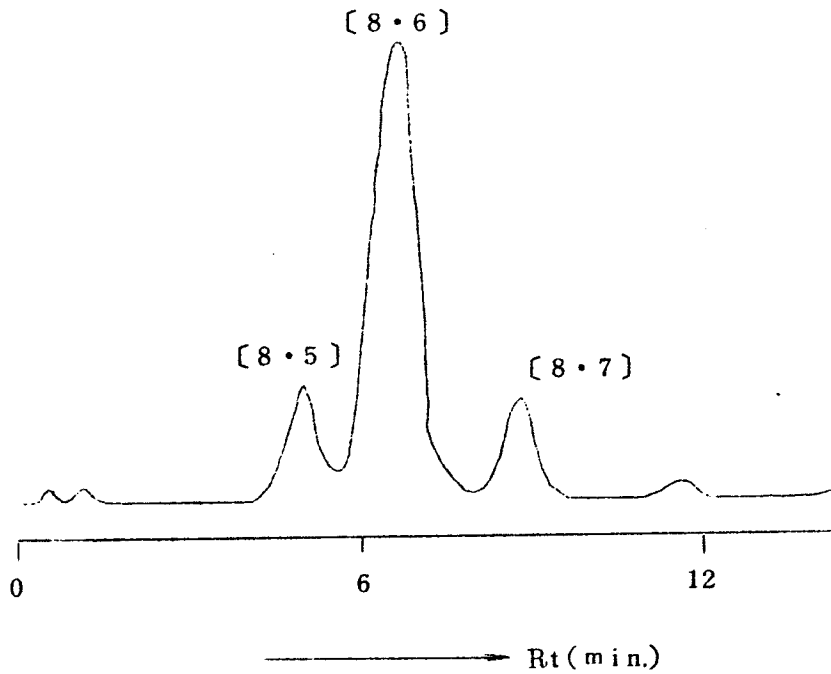
SPECTRUM NO. DATE 5/7/9	SAMPLE <chem>CCCCC1=CC=C2C(=O)C=CC2=C1O</chem>	STATE A	REMARKS 1700 cm⁻¹ 1650 cm⁻¹ 1600 cm⁻¹ 1550 cm⁻¹ 1500 cm⁻¹ 1450 cm⁻¹ 1400 cm⁻¹ 1350 cm⁻¹ 1300 cm⁻¹ 1250 cm⁻¹ 1200 cm⁻¹ 1150 cm⁻¹ 1100 cm⁻¹ 1050 cm⁻¹ 1000 cm⁻¹ 950 cm⁻¹ 900 cm⁻¹ 850 cm⁻¹ 800 cm⁻¹ 750 cm⁻¹ 700 cm⁻¹ 650 cm⁻¹ 600 cm⁻¹ 550 cm⁻¹ 500 cm⁻¹	JAPAN SPECTROSCOPIC CO., LTD. 日本分光工業株式会社 S-58
----------------------------	---	------------	--	---

☒ 8-7 2-(2-ペンテニル)-2,6-ナジエナールのIRスペクトル



SPECTRUM NO. DATE 5/7/1	SAMPLE <chem>CCCCCCCCCCCC(=O)C1(C)CCCC1</chem>	STATE A	REMARKS	JAPAN SPECTROSCOPIC CO., LTD. 日本分光工業株式会社 S-58
----------------------------	---	------------	---------	---

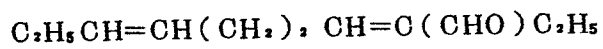
☒ 8-8 1,1-ジエトキシシス-7-デセン-4-オンのIRスペクトル



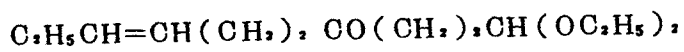
条件 : カラム 5% PEG 20 M 2 m

カラム温度 140°C, キャリアガス H_2 , 1.0 Kg/cm^2

図 8-6 シス-4-ヘプテニルアルデヒドとアクロレンジエチルアセタールとの反応のガスクロマトグラム



[8.5]



[8.6]

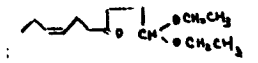
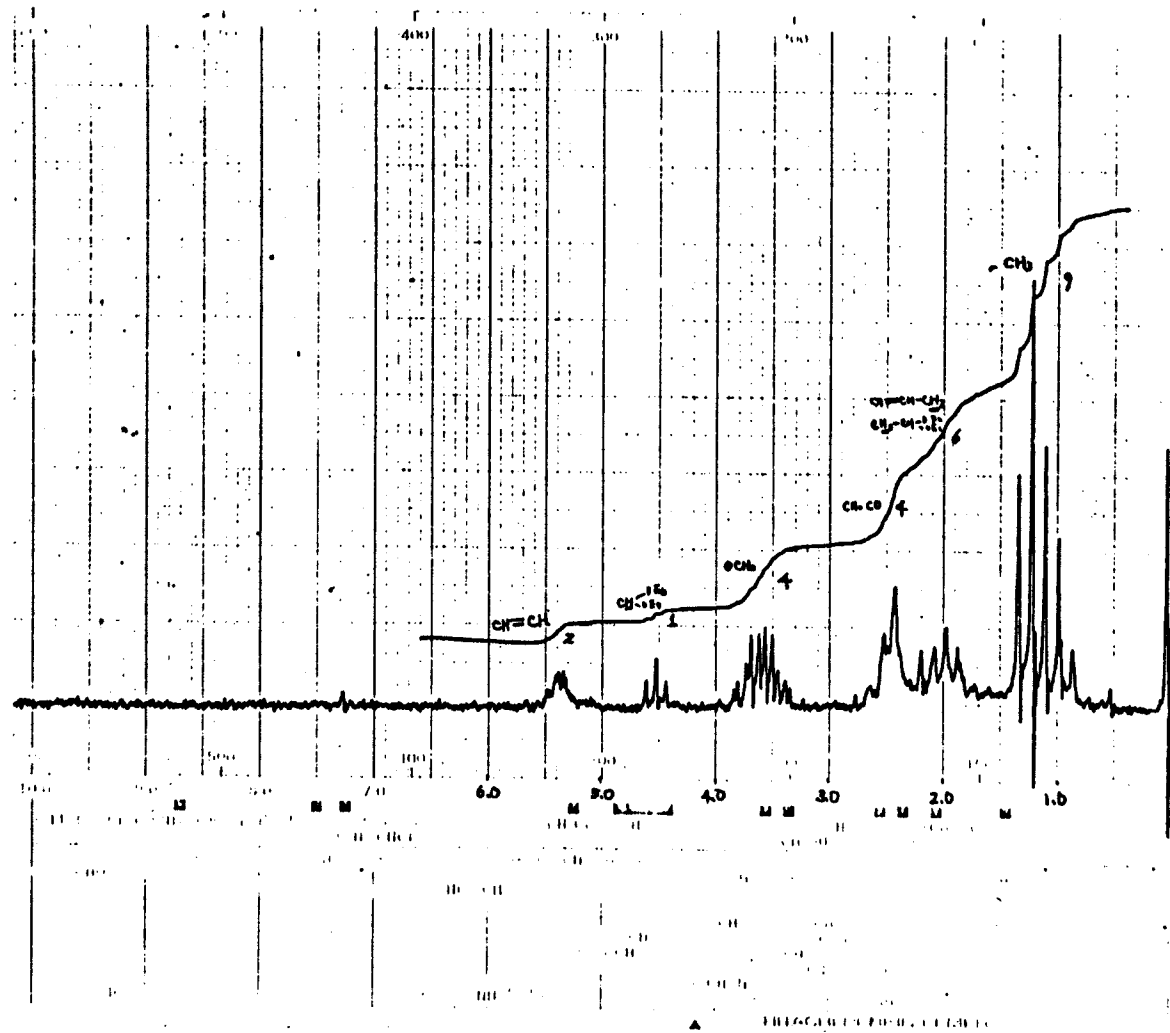


[8.7]

図 8-12 シス-4-ヘプテニルアルデヒドとアクロレンジエチルアセタールとの反応の生成物

170

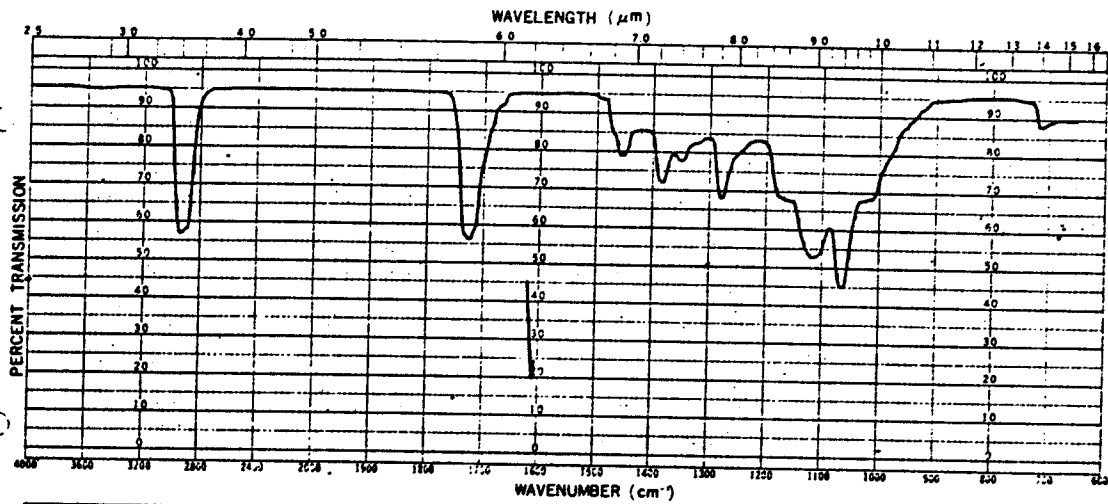
C C



1,1-ジエトキシ-7-デセン-4-オン
 分子量 212
 沸点 120
 融点 10
 密度 0.85
 折光率 1.45
 屈折率 1.45
 旋光度 0
 溶解性 可溶
 分析値
 C 75.17%
 H 11.46%
 O 13.37%

8-9 1,1-ジエトキシ-7-デセン-4-オンのNMRスペクトル

189



SPECTRUM NO. DATE 4/7/6	SAMPLE α - β - CH_2 CO	STATE /	REMARKS	JAPAN SPECTROSCOPIC CO., LTD. 日本分光工業株式会社
----------------------------	---	------------	---------	---

S-58

図 8-10 1,1-ジエトキシ-2-メチル-シス-6-ノネン
-3-オンの IR スペクトル

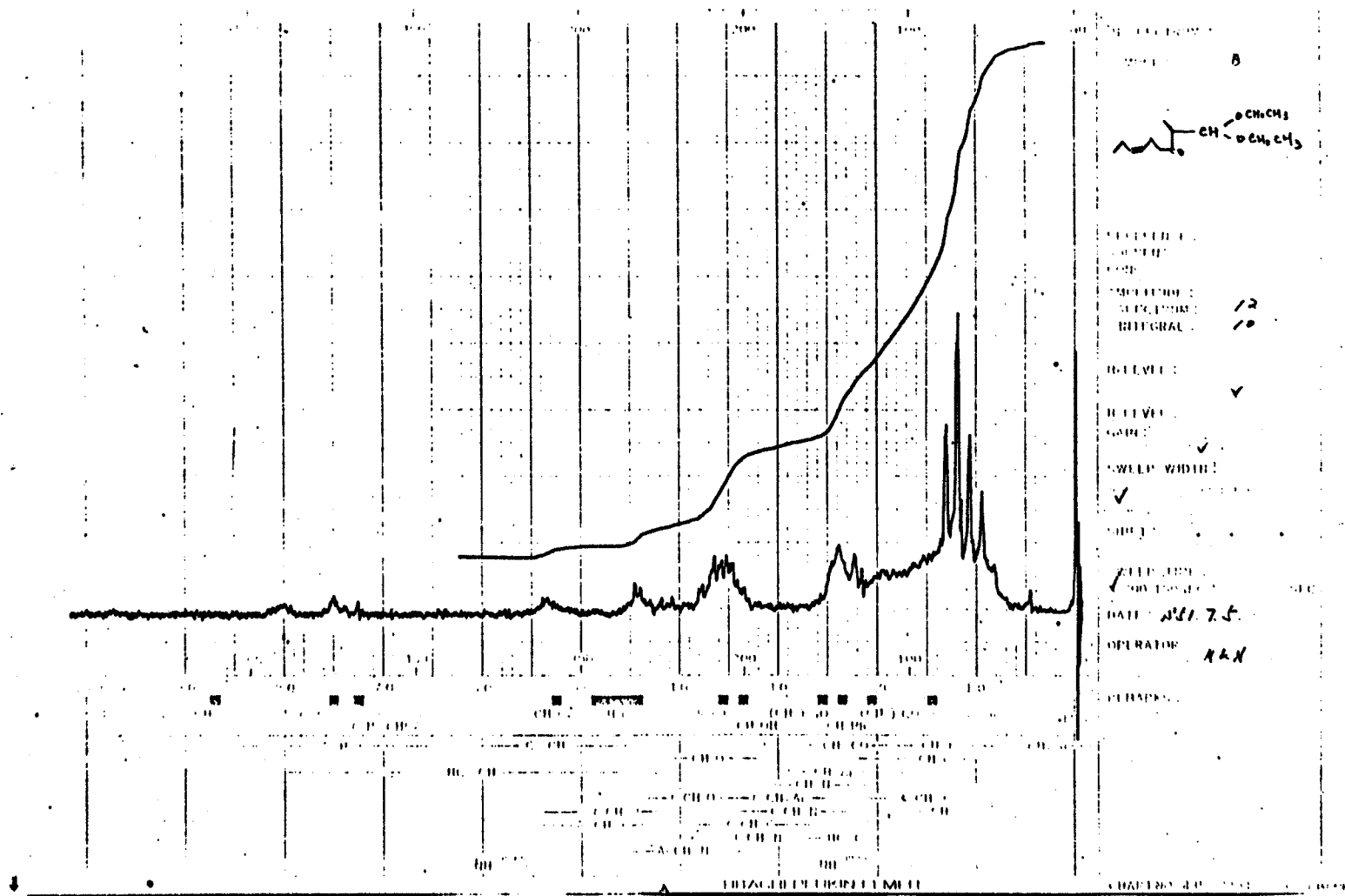


図 8-11 1,1-ジエトキシ-2-メチル-シス-6-ノネン-3-オンのNMRスペクトル

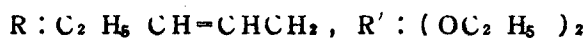
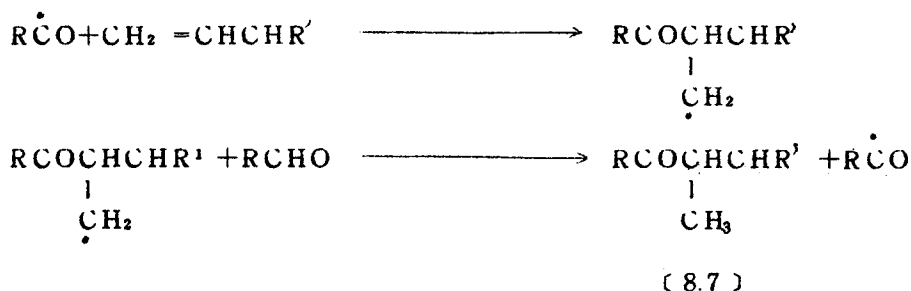


図 8-13 反 応 機 構

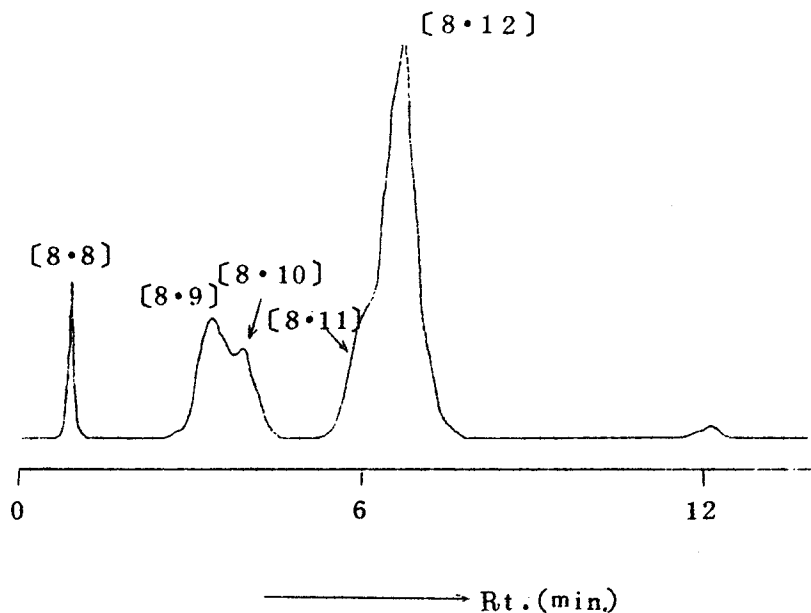
8.3.2 ヘブチルアルデヒドとアクロレンジエチルアセタールとの反応について

ラジカル発生剤に α, α' -アゾビスイソブチロニトリルを用いヘブチルアルデヒドとアクロレンジエチルアセタールとを反応させ、bp 98~101°C/2mmHg の留分 7.2 g を得た。この留分のガスクロマトグラムを図 8-14 に示す。図 8-14 では 6 個のピークが認められ、これらピークをそれぞれ (8.8)~(8.12) とし構造を検討した。構造の判明した化合物は図 8-15 に示した。

(8.8) は MS スペクトルで m/e 136 (M^+), IR スペクトル (図 8-17) で 2240 cm^{-1} (CN) の吸収を示し、NMR スペクトルで δ 1.52 (s, CH_3) のシグナルが認められたことよりテトラメチルスクシノニトリルと推定した。この生成物はラジカル発生剤として用いた α, α' -アゾビスイソブチロニトリルが分解して生成したものと考えられる。(8.9) は MS スペクトルで m/e 210 (M^+), IR スペクトル (図 8-18) で 1690 cm^{-1} (C=O) および 1650 cm^{-1} (α, β -不飽和 C=O) の吸収を示し、NMR スペクトル (図 8-19) で δ 9.30 (s, 1H, CHO) のシグナルが認められたことより 2-ペンチル-2-ノン-1-オールと推定した。(8.11) はガスクロマトグラム保持時間および IR スペクトルが標品と一致したことよりヘブタン酸と考えられる。

(8-12) は MS スペクトルで 199 ($\text{M}-45$) の標準ピークを示し、IR スペクトル (図 8-20) で 1715 cm^{-1} (C=O) の吸収を示した。また NMR スペクトル (図 8-21) において δ 3.50 (m, 4H, OCH_2CH_3) のシグナルが認められたことより (8.12) は目的の 1,1-ジエトキシデカン-4-オンと推定した。

この反応で 7.0 g (収率 57%) の 1,1-ジエトキシデカン-4-オンが得られた。



条件 : カラム 5%PEG20M 2.0 m

カラム温度 140°C, キャリアガス H₂ 1.0 Kg/cm²

図8-15 ヘプチルアルデヒドとアクロレンジエチルアセタールとの反応の
ガスクロマトグラム

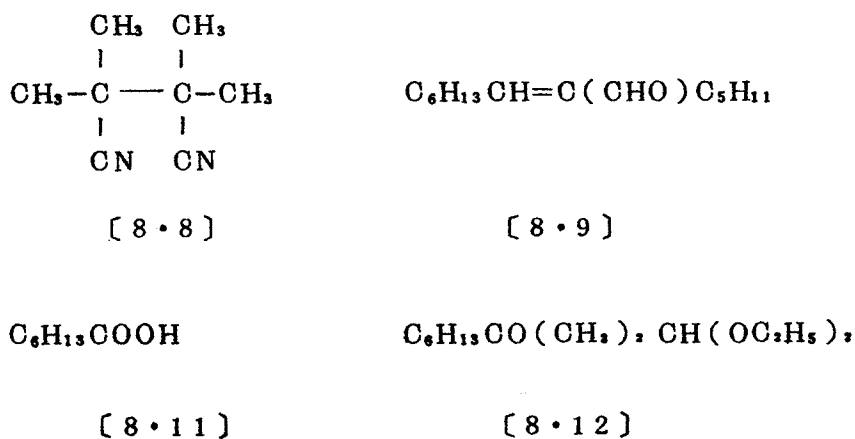
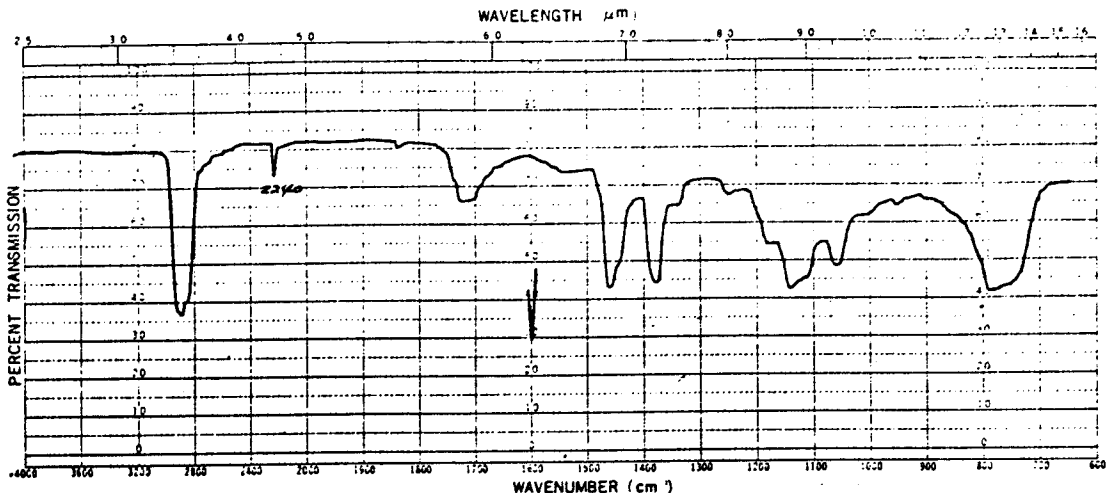
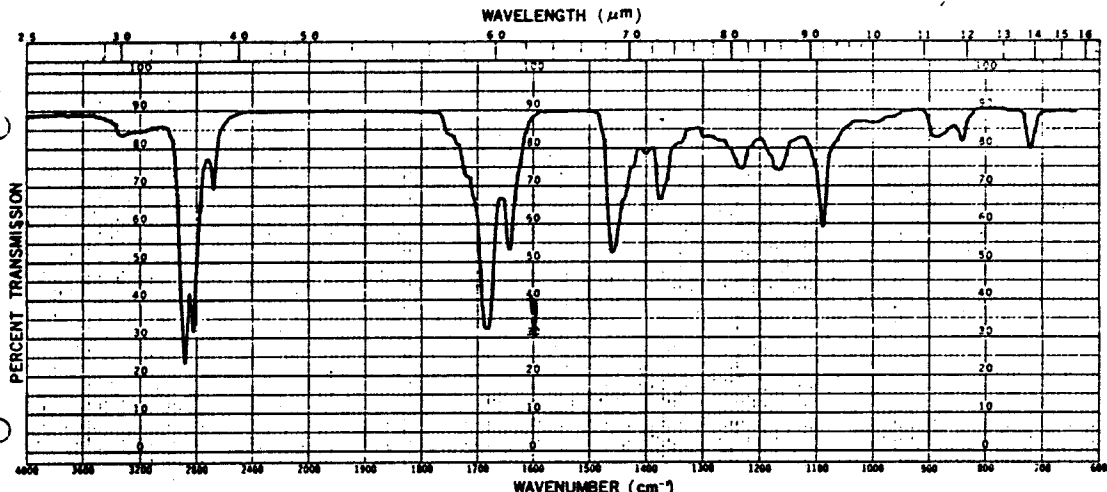


図8-16 ヘプチルアルデヒドとアクロレンジエチルアセタールとの反応の
生成物



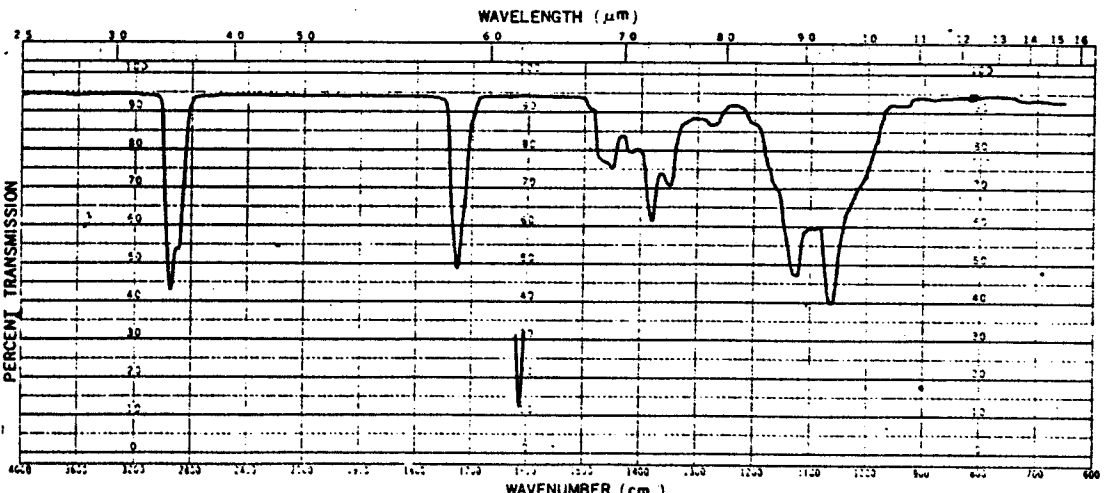
SPECTRUM NO.	SAMPLE <i>CH₃-S(=O)₂-CH₃</i>	STATE <i>solid</i>	REMARKS	JAPAN SPECTROSCOPIC CO., LTD. 日本分光工業株式会社
DATE	<i>4/10</i>	<i>CEL</i>		S-58

☒ 8-17 テトラメチルスルフィニトリルのIRスペクトル



SPECTRUM NO.	SAMPLE <i>CH₃(CH₂)₄C(OH)C(CH₂)₄CH₃</i>	STATE <i>liq</i>	REMARKS <i>CH₃(CH₂)₄C(OH)C(CH₂)₄CH₃</i>	JAPAN SPECTROSCOPIC CO., LTD. 日本分光工業株式会社
DATE <i>H.P. 11</i>			<i>6/2</i>	S-58

☒ 8-18 2-ペンチル-2-ノネン-1-アルのIRスペクトル



SPECTRUM NO.	SAMPLE <i>C₁₂H₂₀O</i>	STATE <i>liq</i>	REMARKS <i>カラム試料</i>	JAPAN SPECTROSCOPIC CO., LTD. 日本分光工業株式会社
DATE <i>5. 5. 77</i>				S-58

☒ 8-20 1,1-ジエトキシデカン-4-オンのIRスペクトル

17.6

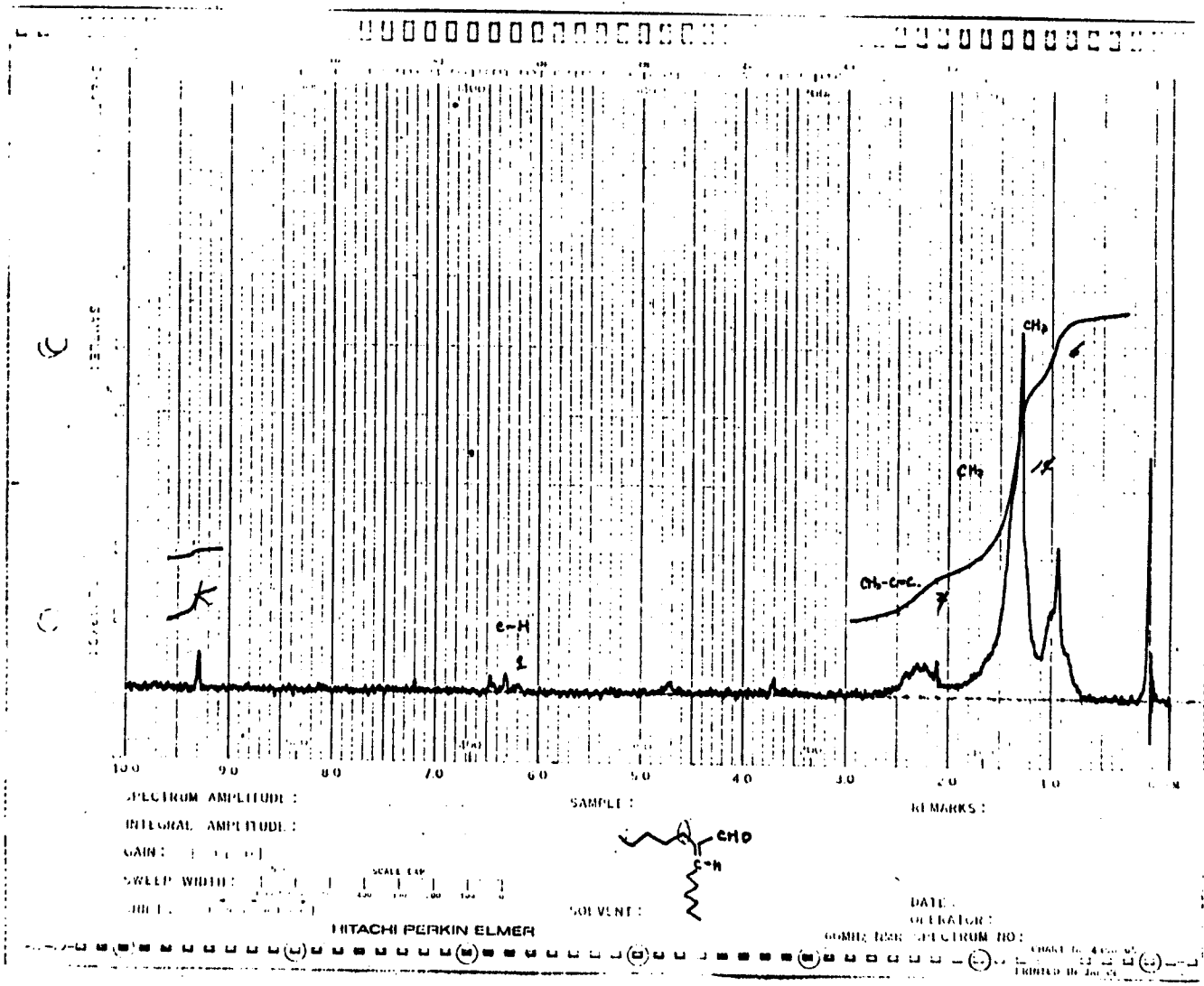
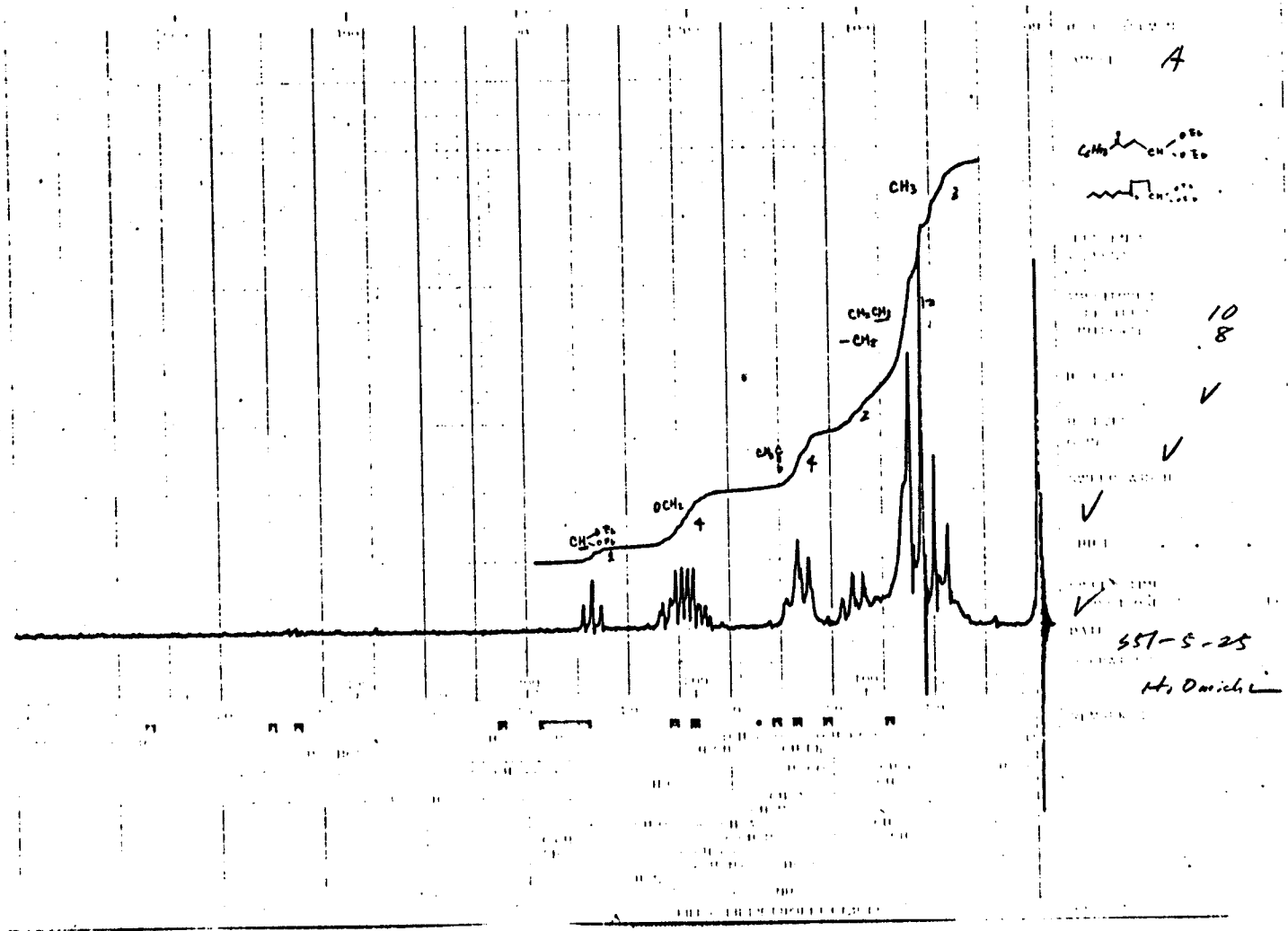


図 8-19 2-ペンチル-2-ノネン-1-アルのNMRスペクトル

177



☒ 8-21 1,1-ジエトキシデカン-4-オンのIRスペクトル

187

8.3.3 添加剤の影響

ヘプチルアルデヒドとアクロレンジエチルアセタールとの反応における添加剤の影響について検討した。結果を表8-2に示す。

表8-2から明らかなように添加剤としては無水硫酸ナトリウムが最も効果的で、目的の1,1-ジエトキシデカン-4-オンが収率良く得られた。無水炭酸カリウムを用いたときは副生成物である2-ペンチル-2-ノネン-1-オールが増大した。

表8-2 添加剤の影響

添加剤	生成物(収率%)		残渣(%)
	(8.12)	(8.9)	
Na ₂ SO ₄	57	trace	2.5
無 添 加	28	2.2	5.0
モレキュラーシーブ	26	1.5	6.5
K ₂ CO ₃	14	7.0	5.0
CaCl ₂	1	0.5	4.5

(8.12) : 1,1-ジエトキシデカン-4-オン

(8.9) : 2-ペンチル-2-ノネン-1-オール

反 応 : C₈H₁₆CHO (0.2mol) + CH₂=CHCH(OC₂H₅)₂ (0.05mol)
+ 添加剤 (0.5g)

反応時間 : 10hrs

反応温度 : 90℃

8.3.4 反応時間と収率の関係

ヘプチルアルデヒドとアクロレンジエチルアセタールとの反応における反応時間と収率との関係について検討した。結果を図8-22に示す。図8-22から明らかなように、反応時間が10時間までは次第に収率が増加するが、それ以上長時間反応をおこなっても収率は変化しないことがわかる。したがって反応時間

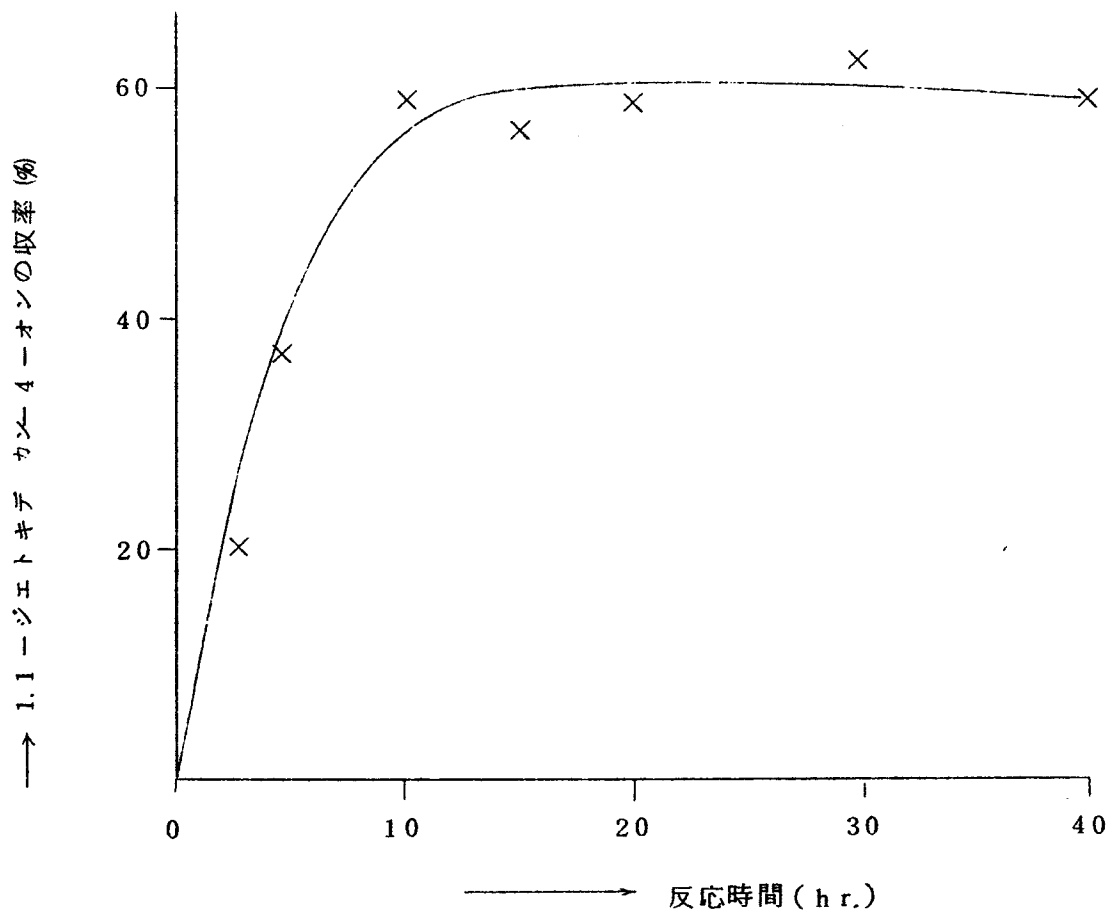


図 8-22 反応時間と収率との関係

は10時間が適当と思われる。

8.3.5 γ -ケートアルデヒドの製造について

本研究で得た γ -ケートアルデヒドのNMRスペクトルでアルデヒドを示すシグナルはいづれも単一線として現われている。これは本来三重線として現われるべきシグナルが、測定装置の分解能(60Mz)が低いためにみかけ上単一線となって現われているものと考えられる。

以上のように本研究ではアクロレンジエチルアセタールとアルデヒドとのラジカル付加反応で γ -ケートアルデヒドのジエチルアセタールを得、それより γ -ケートアルデヒドおよび2-アルキル-2-シクロペンテノンを作成した。この方法は過去の文献に記載のないまったく新しい方法である。2-アルキル-2-シクロペンテノンからジャスモンあるいはジャスモン酸メチルに導く方法は一般法として文献に記載されている。^{64)~66)}

この反応で使用した原料はいづれも入手が容易であること、収率も従来の方法と比べ差がないこと、反応工程が少なく単純であること、ここで得られる2-アルキル-2-シクロペンテノンはジャスモンだけでなくジャスモン酸メチルの中間体として利用できること等を考え合わせると、この方法は工業的にも有望な合成法と思われる。

第9章 本研究における各法の比較検討

本研究ではジャスモンならびにその中間体の合成法について検討し、その結果を第3章より第8章までに記述した。これらはいづれも従来の文献に記載のないまったく新しい方法である。しかし、これらの方法も工業的な立場よりみた場合、一長一短があり、それぞれ問題点をもつものと思われる。そこで本章では、これまでに記述した各方法を実用的な立場から比較検討することとした。本研究の各法をそれぞれA, B, C, Dとし、次のi)~iv)の項目について比較した。結果を表9-1に示す。

A法：3-メチル-2-シクロペンテノンのアルキル化によりジャスモン類を合成する方法(第3章)

B法：4-エチレンジオキシペンタン酸エチルとグニヤール試薬との反応を用いて、1,4-ジケトンを得、それよりジャスモンを合成する方法(第5章)

C法：アルデヒドとメチルビニルケトンとのラジカル付加反応で1,4-ジケトンを得それよりジャスモンを合成する方法(第7章)

D法：アルデヒドとアクロレンジエチルアセタールとのラジカル付加反応で α -ケトアルデヒドのアセタールを得、それより α -ケトアルデヒドを経てジャスモンを合成する方法(第8章)

i) 収率

ii) 原料入手の難易

iii) 反応操作の難易

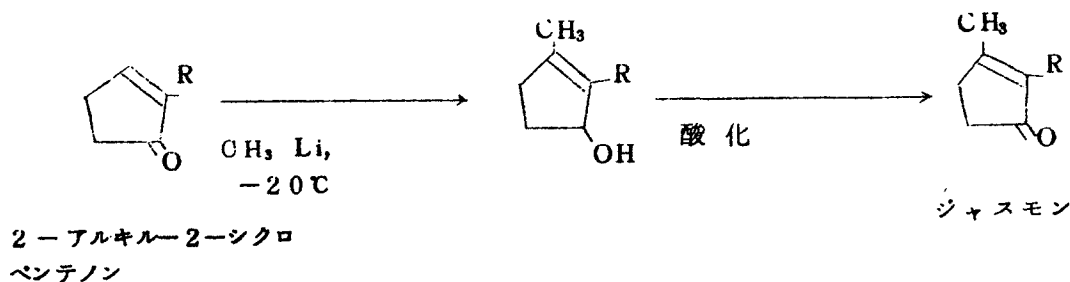
iv) ジャスモン誘導体を合成することの可否

ここで特にiv)の項目を設けたのは、近年調査ジャスミンの香りに幅をもたせる目的でジャスモン類似体(側鎖の長さや環構造の異なるもの)を添加することが多くなってきたためである。

表9-1 各法の比較検討

方法	収率	原料の入手	反応操作	誘導体の合成
A	良	易	易	可
B	やや悪	易	やや難	否
C	やや悪	易	易	否
D	やや良	非常に易	易	可

A法は収率が40%と比較的良好なこと、反応が室温で進行すること、ジャスモン類似体を容易に合成できること等の利点をもつので、これら4種類の合成法の中では最もすぐれていると考えられる。B法は収率が20%とやや低く、グリニヤール反応を用いるため反応操作もやや複雑である。C法も収率が20%とやや低いことが難点である。D法は α -ケトアルデヒドの収率が従来法に比べて良好で、反応操作も単純なため実用性に富む方法と考えられる。さらにこの方法は、近年ジャスミン精油の重要な微量成分として注目されているジャスモン酸メチルの合成にも応用できる。しかし、2-アルキル-2-シクロペンテノンよりジャスモンを得るためには、次に示す2行程が必要であり、この方法をジャスモンの合成法として見た場合にはやや難があるものと思われる。



以上検討した結果より、これら方法にすぐれていると思われるものから順位をつけると、1,A法、2,D法、3,C法、4,B法という順になる。

以上、本研究における各法の比較検討について記述したが、次章では、これら4種類の方法の中で最も良いと思われるA法を工業化するとき遭遇するであろう種々の問題を検討する。

第10章 3-メチル-2-シクロペンテノンのアルキル化反応を用いるジャスモン合成法の問題点

前章で記述したように、3-メチル-2-シクロペンテノンのアルキル化反応によるジャスモン合成法は多くの利点を有する。しかし、この方法を実用的な立場に立って見た場合、2つの大きな問題の解決が必要と考えられる。その第1は反応に用いた極性非プロトン性溶媒の回収であり、第2は副生成物を減少させることである。ここでは、それら問題の解決法について検討した。

10.1 反応溶媒の回収

このアルキル化反応で用いた極性非プロトン性溶媒は水に可溶なために単なる蒸留で水の含まれていない溶媒を回収することが困難である。そこで次に示す方法を試みたところ溶媒を効果的に回収することができた。

かくはん機、H字型脱水トラップ、還流冷却器および温度計を備えたフラスコにアルキル化反応の処理水700ml（DMSO等の極性非プロトン性溶媒100mlと水600mlおよび反応により生成した塩の混合溶液）およびベンゼン200mlを入れ、水とベンゼンを共沸蒸留しH字型脱水トラップより水を取りベンゼンを還流しながら、水が出なくなるまで加熱かくはんをつづけた。冷却後、析出した塩を口別し、ベンゼンを留去してから減圧蒸留をし溶媒を回収した。この方法により使用量の96%以上の溶媒を回収することができた。

10.2 副生成物の検討

このアルキル化反応で副生するジアルキル化物は香りをもたず、この化合物がジャスモン類の中に混中するとその香気に油くささが増すという悪影響をおよぼした。そこで、このジアルキル化物の生成を減少させる方法について検討した。

第3章の実験結果および文献よりアルキル化反応でジアルキル化を防ぐには次の3方法^{120)~122)}が考えられる。その第1は反応性の低いアルキル化剤（例えば塩化メチル）を用いることであり、第2はアルキル化剤を徐々に加えること、第3は反応をできるだけ低温で行うことである。これら各法について順次検討をおこなった。

10.2.1 反応性の低いアルキル化剤を用いる方法

3-メチル-2-シクロペンテンとアルキル化剤との反応において、臭化ベンチルの代わりに塩化ベンチルを使用した。結果を図10-1に示す。図10-1と第3章に記載した図3-18との比較で明らかなように、この方法においては、わずかではあるが、ジアルキル化物が減少することが認められる。

10.2.2 アルキル化剤を徐々に加える方法

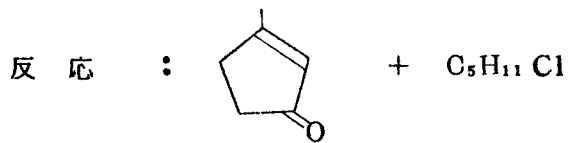
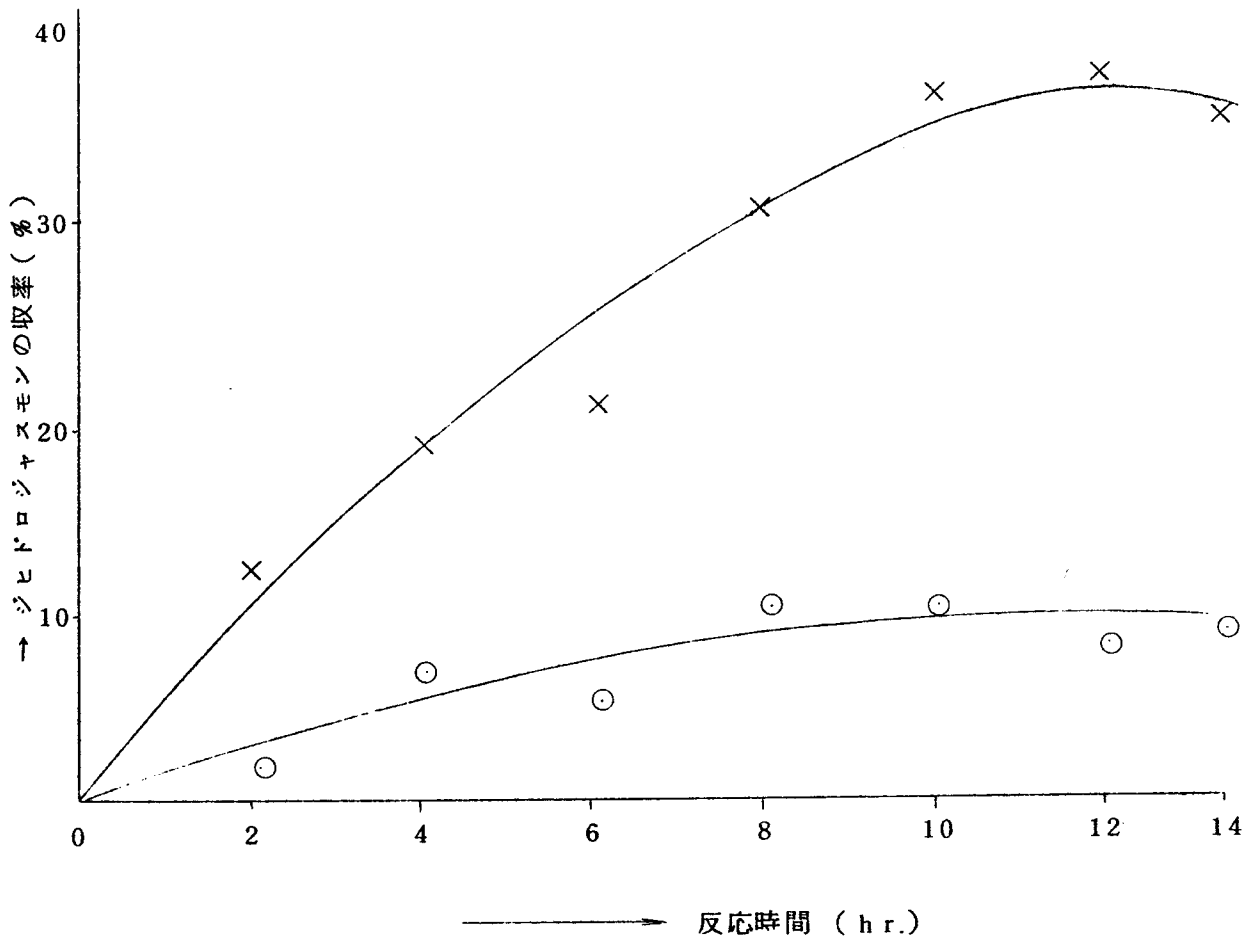
3-メチル-2-シクロペンテノンと臭化ベンチルとの反応において、この方法を適用したところ、モノアルキル化物であるジヒドロジャスモンの収率が25%と低下し、蒸留残渣が増大した。これは、原料に用いた3-メチル-2-シクロペンテノンがアルカリで自己縮合しやすいという性質に起因するものと考えられる。したがって、この方法は採用できないものと思われる。

10.2.3 反応を低温で行う方法

DMSOの融点が18.5℃であるために、溶媒にDMSOを用いて、低温でアルキル化反応をおこなうことは困難である。そこで溶媒としてDMF(mp -61℃)を用いることとした。3-メチル-2-シクロペンテノンと臭化ベンチルとの反応を0~5℃でおこなったときの反応時間と収率との関係を図10-2に示す。

図10-2から明らかなように、この反応は、溶媒にDMSOを用いたときと比べ2倍以上の反応時間を必要とするが、ジアルキル化物の生成が減少し、ジヒドロジャスモンの収率が増大するという好結果をもたらした。

以上の検討結果より、3-メチル-2-シクロペンテノンのアルキル化反応において、モノアルキル化物の収量を増大させ、ジアルキル化物の生成を減少させるにはDMF溶媒の中でアルキル化剤に塩化物を用い、反応温度をできるだけ低くして反応を行うことが必要であるという結論を得た。



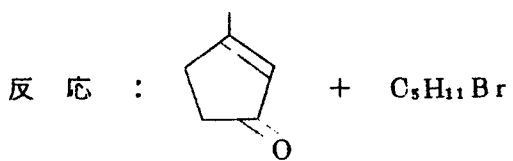
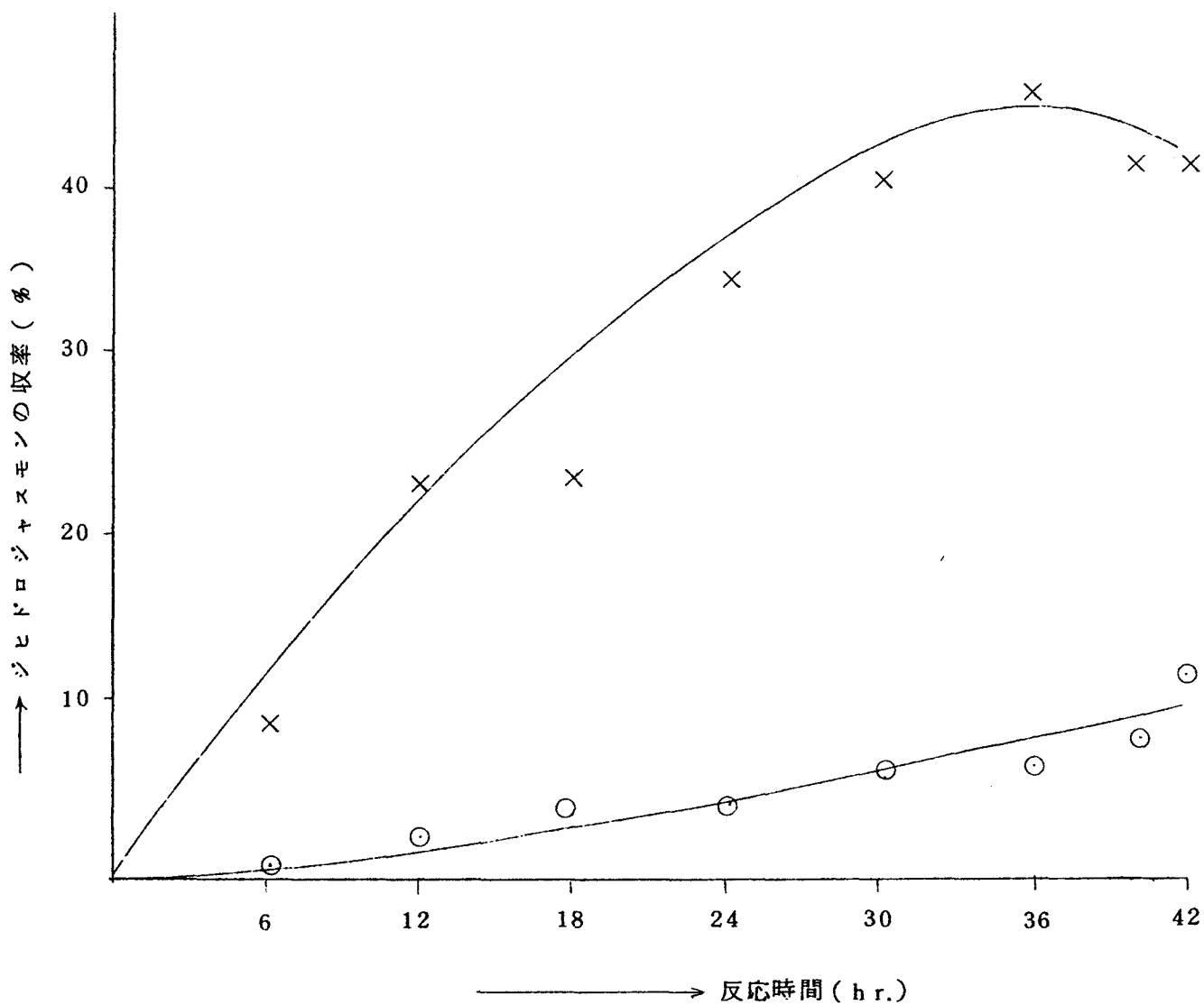
反応条件 : 溶媒 DMSO, 反応温度 20 ~ 30 °C

縮合剤 KOH

× : ジヒドロジャスモン

⊙ : 2-ペンチル-3-ヘキシル-2-シクロペンテノン

図10-1 3-メチル-2-シクロペンテノンと塩化ペンチルとの反応



反応条件 : 溶媒 DMF, 反応温度 $0 \sim 5^\circ C$

縮合剤 KOH

× : ジヒドロジャスモン

○ : 2-ペンチル-3-ヘキシル-2-シクロペンテノン

図 10-2 反応温度の影響

第 1 1 章 結 論

本論文はジャスモン類の新規合成法の開発を目的とし、その合成法について論述したものである。本研究で得られた結果をまとめると次の通りである。

- (1) まず 3-メチル-2-シクロペンテノンにアルキル基を直接導入する合成法を考え、その方法に必要な環状 α , β -不飽和ケトンとハロゲン化アルキルとの反応について検討した。この結果、環状 α , β -不飽和ケトンはジメチルスルホキシド (DMSO) や N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) などの極性非プロトン性溶媒を用いると室温で容易にアルキル化されることを見い出した。この反応を 3-メチル-2-シクロペンテノンのアルキル化に適用しジャスモン類を合成し得たことは大きな結果と考える。また、この反応を 3-メチル-2-シクロヘキセノンやイソホロンにも適用し、多くのジャスモン類似体を合成することができた。
- (2) さらに、ジャスモンの合成中間体およびジャスモン類似体を得る目的で、このアルキル化法を 3-エトキシ-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセノン, 3-エトキシ-2-シクロヘキセノン, 2-シクロヘキセノン, 5,5-ジメチル-2-シクロヘキセノンなど β -位にアルキル基をもたない環状 α , β -不飽和ケトンに適用することを試みた。この結果、これらの化合物も(1)に記述した 3-メチル-2-シクロペンテノンなどの場合と同様に容易に反応し得ることを見い出した。これらの反応を用いて、ジャスモンの合成中間体である 3-エトキシ-2-ペンチル-2-シクロヘキセノンだけでなく、多くのジャスモン類似体を合成し得たことは、このアルキル化反応の実用性を高めるという意味においても意義深いものと思われる。
- (3) 次に、1,4-ジケトンを経るジャスモンの合成法について検討した。この方法は、最も一般的なジャスモン合成法とされているものである。

4-エチレンジオキシペンタン酸エチルのグリニヤール反応を詳細に検討した結果、エステルでのグリニヤール反応では第三アルコールのみが生成し、ケトンは得られないという従来の予想と異なり、1,4-ジケトンの誘導体が生成することを見い出した。この反応を、4-エチレンジオキシペンタン酸エチルと臭化ヘキシルあるいは臭化シス-3-ヘキセニルのグリニヤール試薬との反応に適用し、1,4-ジケトンを得、それよりジャスモンを合成することができた。この方法におけるジャスモンの収率は従

来の合成法と大きな差が認められなかったが、ここで特異な反応を発見し、それを巧みに有用な化合物の合成に利用したという点で意義のある方法と考える。

- (4) つづいてラジカル付加反応を用いるジャスモンの合成法を思いつき、まずその方法の原料となるアルデヒドを得るために、メチルメチルチオメチルスルホキシド（ホルムアルデヒドジメチルメルカプタールS-オキシド：FAMSO）を用いる反応の検討をした。

従来FAMSOをアルキル化するには水素化ナトリウムや水素化カリウム等の比較的不安定な縮合剤が必要とされていた。本研究ではこれらより安定でかつ安全なナトリウムナフタリンを縮合剤として用いるとFAMSOが容易にアルキル化されることを見い出した。この方法を用いてジャスモンの合成中間体であるヘプチルアルデヒドジメチルメルカプタールS-オキシドを合成することができた。さらに、このアルキル化反応で得られたアルデヒドジメチルメルカプタールS-オキシドを熱分解することによりビニルスルフィドを高収率で合成することができた。これら反応で得られたアルデヒドジメチルメルカプタールS-オキシドおよびビニルスルフィドを加水分解してアルデヒドとし、これをラジカル付加反応の原料とした。以上のように比較的安定で、取扱いの容易な縮合剤を用いてFAMSOをアルキル化し、さらにそのアルキル化物から用途の広いビニルスルフィドに導いた意義は大きいものと思われる。

- (5) 次に、アルデヒドとメチルビニルケトンのラジカル付加反応を用いるジャスモン類の合成について検討した。この反応により1,4-ジケトンを合成し、それよりジャスモンを得ることができた。この方法によるジャスモンの収率は従来法にくらべて必ずしも良好とは言えないが、工程数が少なく、操作も簡便であることから、実用性のある有意義な方法と考えられる。

- (6) つづいて、アルデヒドとアクロレンジエチルアセタールとのラジカル付加反応を用いるジャスモン類の合成法について検討した。この結果アルデヒドとアクロレンジエチルアセタールとの反応によりγ-ケートアルデヒドのジエチルアセタールが得られることを見い出し、それよりγ-ケートアルデヒドおよび2-アルキル-2-シクロペンテノン合成することができた。この方法は従来法にくらべて収率が良好でかつ入手容易な原料を使用し得るという点で実用的にも意味のある方法と考えられる。また、この方法で得られた2-アルキル-2-シクロペンテノンからジャスモンおよびジャスモン酸メチルの合成が可能であるということからも意義の深い方法と考えられる。

上に記述したジャスモンの合成法を実用的な立場から比較検討するとき、結論として3-メチル-2-シクロペンテノンのモノアルキ化による方法が最もすぐれていると考えられる。そこで、この方法を実用的規模に拡大したとき大きな問題となる所はジアルキル化並びにそれ以上アルキル化の進行した副生成物の生成を阻止することと、やむを得ず生成する副生成物の利用研究である。また、この方法は多量の溶媒を使用するため回収方法をも考えなければならないが、この問題に対し研究を進め、これらに対する新しい知見を得、これを本文中に併記した。

謝 辞

本研究を行うにあたり，終始絶大なる御指導と御鞭撻を賜った明治大学教授齋藤鐘次郎博士に深甚なる謝意を表します。

また日頃変らぬ御指導と御鞭撻を賜わっている明治大学教授松原文雄博士，吉弘芳郎博士に深く感謝の意を表します。

また実験にあたり御指導，御協力を得た明治大学講師大道弘昭氏，助手宮腰哲雄氏に感謝の意を表します。

なお試料の提供および生成物の分析などの御協力を得た豊玉香料株式会社に感謝の意を表します。

文 献

1. E.H. Polak, *Cosmetics and Perfumery*, 88, 46 (1973).
2. A. Hesse, F. Müller, *Ber.*, 32, 565, 765 (1899).
3. L. Ruzicka, M. Pfeiffer, *Helv.*, 16, 1208 (1933).
4. W. Treff, H. Warner, *Ber.*, 66, 1521 (1933).
5. E. Demole, E. Lederer, D. Mecier, *Helv.*, 45, 675 (1962).
6. E. Demole, B. Willhalm, M. Stoll, *Helv.*, 47, 1152 (1964).
7. M. Winter, G. Malet, M. Pfeiffer, E. Demole,
Helv., 45, 1250 (1962).
8. R. Kaiser, D. Lamparsky, *Tetrahedron Lett.*, 3413 (1974).
9. S. Torii, *Kagaku*, 20, 609 (1965).
10. E. Sundt, B. Willhalm, M. Stoll, *Helv.*, 47, 408 (1964).
11. 松井 洸, *香料*, 77, 63 (1965).
12. W. Treff, H. Werner, *Ber.*, 68, 640 (1935).
13. R. Frank, P. G. Arvan, J. W. Richter, C. R. Vanneman,
J. Amer. Chem. Soc., 66, 4 (1944).
14. S. M. Gupta, S. S. Deshapande,
J. Indian Chem. Soc., 30, 23 (1953).
15. C. Rai, S. Dev, *J. Indian Chem. Soc.*, 34, (1957).
16. M. Elliot, *J. Chem. Soc.*, 2231 (1956).
17. K. Shishido, S. Torii, M. Kawanishi,
J. Org. Chem., 29, 904, 2290 (1964).
18. J. H. Amin, S. C. Bhattacharyya,
Indian Pat., 64959 (1960).
19. I. V. Machinskaya, A. S. Podberezina,
Maslob. Zhir. Prom., 27, 29 (1961).
Chem. Abst., 58, 456f (1963).
20. 宮川 正美, 荒木 次郎, *工化.*, 68, 2236 (1965).

21. K. Shishido, Y. Kawashima, C. Ishida,
Perfum. Essent. Oil Rec., 57, 364 (1966).
22. R. Rothstein, Compt. rend., 234, 1694 (1952).
23. S. G. Patnekar, H. H. Mathur, S. C. Battachryya,
Indian J. Chem., 4, 67 (1966).
24. H. Hunsdiecker, E. Wirth, Ber., 75B, 460 (1942).
25. L. Crombie, S. H. Harper, J. Chem. Soc., 869 (1952).
26. S. H. Harper, R. J. D. Smith, J. Chem. Soc., 1512 (1955).
27. J. H. Amin, R. K. Razdan, S. C. Bhattacharyya,
Perfum. Essent. Oil Rec., 49, 502 (1958).
28. E. Thiele, German Patent (DDRP), 30727 (1966).
Chem. Abst. 65, 8789 (1966).
29. W. F. Berkowitz, J. Org. Chem., 36, 341 (1972).
30. H. Hunsdiecker, Ber., 75B, 447 (1942).
31. N. Zefirov, P. Kostetski, Yu. Yurev.,
Zh. Obsch. Khim., 34, 1067 (1964).
32. T. Moroe, M. Indo, T. Matsui, K. Tsuchiya,
Brit., 1202,343 (1970).
33. J. Schablar, Ger. Pat. 1,959,513 (1970).
34. M. Fetizon, J. Schablar, Fr. Sés. Perfume, 12, 330 (1969).
Chem. Abst., 72, 42886 (1970).
35. K. Shishido, Y. kawasima, T. Ishida,
Perfum. Essent. Oil Rec., 57, 369 (1966).
36. G. B ü chi, H. W ü est, J. Org. Chem., 31, 977 (1966).
37. A. Takeda, H. Hoshishima, S. Torii,
Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1354 (1966).
38. A. Allain Jr., Diss. Abst. Int. B, 30, 1579 (1969).
39. T. L. Ho, H. C. Ho, C. M. Wong, Can. J. Chem., 51, 153 (1972)
40. H. C. Ho, T. L. Ho, C. M. Wong, Can. J. Chem., 50, 2718 (1972).
41. R. A. Ellison, W. D. Woessner, Chem. Commun., 529 (1972).

42. T. Mukaiyama, K. Narasaki, M. Furusato,
J. Amer. Chem. Soc., 95, 4763 (1973).
43. T. Mukaiyama, M. Araki, H. Takei,
J. Amer. Chem. Soc., 94, 8641 (1972)
44. T. L. Herrmann, J. E. Richman, R. H. Schlessinger,
Tetrahedron Lett., 3275 (1973).
45. M. Fetizon, J. Schalbar, Ger. Offen. 2028,510 (1971).
Chem. Abst., 74, 76091d (1971).
46. J. Ficini, J. P. Genet[^], Tetrahedron Lett., 1565 (1971)
47. J. Ficini, J. d' Angelo, J. P. Genet[^], J. Noiré.
Tetrahedron Lett., 1569 (1971).
48. J. E. McMurry, T. E. Glass, Tetrahedron Lett., 2575 (1971).
49. J. E. McMurry, J. Melton, J. Amer. Chem. Soc., 93, 5309 (1971).
50. T. Sakan, Y. Mori, Y. Yamazaki, Chem. Lett., 713 (1973).
51. Th. Curvigny, M. Larcheveque[^], H. Normat,
Tetrahedron Lett., 1237 (1974).
52. W. Reppe, Ann., 596, 158 (1955)
53. G. Stork, R. Borch, J. Amer. Chem. Soc., 86, 935 (1964).
54. 熊野 裕 従, 公開特許, No78,114, 昭和48年12月
55. T. L. Ho, C. M. Wong, Experimentia, 29, 1195 (1973).
56. H. Stetter, H. Kuhlmann, Synthesis, 379 (1975).
57. R. T. Dahill Jr., J. Org. Chem., 31, 2694 (1966).
58. L. Givaudan Cie. S. A., Neth. Appl., 6604284 (1960).
59. J. L. E. Erickson, F. E. Collins Jr., J. Org. Chem., 30, 1050 (1965).
60. K. Katsube, M. Matsui, Agr. Biol. Chem., 33, 1078 (1969).
61. G. Büchi, B. Egger, J. Org. Chem., 26, 2021 (1971).
62. S. Weinreb, R. J. Cvetorich, Tetrahedron Lett., 1233 (1972).
63. A. Barco, S. Benetti, G. P. Pollin, Synthesis, 33 (1974).
64. K. Oshima, H. Yamamoto, H. Nozaki,
J. Amer. Chem. Soc., 95, 4446 (1973).

65. A. I. Meyers, N. Nazarenko, *J. Org. Chem.*, 38, 175 (1973).
66. P. M. McCurry Jr., K. Abe, *Tetrahedron Lett.*, 1387 (1974).
67. H. Staudinger, L. Ruzika, *Helv.*, 7, 256 (1924).
68. T. Yoshida, A. Yamaguchi, A. Komatsu, *Agr. Biol. Chem.*, 30,
370 (1966).
69. G. Stork, G. Nelson, R. Raouressac, O. Grigore,
J. Amer. Chem. Soc., 93, 3091 (1971).
70. P. Grieco, *J. Org. Chem.*, 37, 2363 (1972).
71. Y. Bahuel, L. Cottier, G. Descotes,
Synthesis, 118 (1974).
72. M. Yanagita, M. Hirakura, F. Seki, *J. Org. Chem.*, 23, 841 (1958)
73. J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1040 (1956).
74. R. M. Acheson, sir R. Robinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1127 (1952).
75. 宮腰 哲雄, 大道 弘昭, 斎藤鐘次郎, *日化.*, 123 (1973).
76. J. M. Conia, A. Sandre-Le Craz, *Tetrahedron Lett.*, 505 (1962).
77. J. M. Conia, A. Sandre-Le Craz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1929 (1960).
78. J. M. Conia, *Compt. Rend.*, 237, 910 (1953).
79. A. L. Voitsekhovskaya, T. A. Rudol' fi, V. M. Dashunin, V. N.
Belov, *Zh. Org. Khim.*, 3, 1815 (1967).
80. A. J. B. Edger, S. H. Harper, M. A. Kaji.,
J. Chem. Soc., 1083 (1957).
81. A. L. Voitsekovskaya, T. A. Rudol' fi, V. M. Dashunin, V. N.
Belov, *Zh. Vses. Khim. Obschest.*, 12, 116 (1967).
82. S. A. Arctander, "Perfume and Flavor Chemicals", II,
11902, Montclair, N. J. (U. S. A).
83. A. I. Vogel "Practical Organic Chemistry", Longmans,
Green and Co., London, P277 (1954).
84. W. F. Ganon, H. O. House, "Org. Syn.", vol 40, P41 (1960).
85. W. F. Ganon, H. O. House, "Org. Syn.", vol 40, P14 (1960).
86. C. H. De Puy, K. L. Eilers, "Org. Syn.", vol 42, P38 (1962).

87. M. S. Newman, V. De Vries, R. Dark,
J. Org. Chem., 31, 2171 (1966).
88. 奥田 治 “香料化学総覧”, 広川, 東京, P 896 (1972).
89. J. M. Conia, A. Le Craz, Bull. Soc. Chim. Fr., 1934 (1965).
90. J. A. Marshall, N. Cohen, J. Amer. Chem. Soc., 87, 2773 (1965).
91. S. Murayama, D. Chan, M. Brown, Tetrahedron Lett, 3715 (1968).
92. W. G. Dauben, G. H. Berezin, J. Amer. Chem. Soc., 85, 468 (1963).
93. H. Gilman, “Organic Chemistry”, P419.
94. F. C. Whitmore, W. S. Forster, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2966 (1942).
95. K. Ogura, G. Tsuchihashi, Tetrahedron Lett, 3159 (1971).
96. W. E. Truce, J. A. Simms, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2756 (1956).
97. D. S. Tarbell, W. E. Lovett, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2259 (1956).
98. H. C. Volger, J. F. Arens, Rec. Trav. Chim., 76, 852 (1957).
99. M. Green, J. Chem. Soc., 1324 (1963).
100. I. Shahak, J. Almog, Synthesis, 170 (1969).
101. G. Wittig, M. Schlosser, Chem. Ber., 94, 1373 (1961).
102. T. Mukaiyama, S. Fukuyama, T. Kumamoto,
Tetrahedron Lett. 3787, (1968).
103. E. J. Corey, J. I. Shulman, J. Org. Chem, 3, 777 (1970).
104. B. S. Kupin, A. A. Petrov, Zh. Org. Khim., 3, 975 (1967).
105. J. H. S. Weiland, J. F. Arens, Rec. Trav. Chim., 79, 1293 (1960).
106. K. Oshima, K. Shimoji, H. Takahashi, H. Yamamoto, H. Nozaki,
J. Amer. Chem. Soc., 95, 2694 (1973).
107. 小倉 克之, 土橋 源一, 日化第30年会, 2-0-32 (1974).
108. 奥村 重雄, 実験有機化学”, 三共, 東京, P531 (1974).
109. 堀口 博, 赤外吸光図総覧”, 三共, 東京, P301 (1973)
110. 中川 有造, 池田 正澄 “有機化合物のマススペクトル”, 丸善, 東京, P291,
(1973).
111. W. Windus, P. R. Shildneck, Org. Syn., Coll. Vol. 2, 345 (1948).
112. P. Z. Bedoukian, Org. Syn., Coll. Vol. 3, 127 (1953).

113. K. Suga, S. Watanabe, T. Fujita, T. P. Pan,
Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 3606 (1969).
114. C. Walling, L. Bollyky, J. Amer. Chem. Soc., 29, 2699 (1964).
115. G. A. Russel, E. Saboum, G. J. Mikol. J. Amer. Chem. Soc., 31,
2854 (1966).
116. J. C. H. Hwa, H. Sims, Org. Syn., 41, 49 (1961).
117. J. Meinwald, J. Crandall, W. E. Hywans, Org. Syn., 45, 77 (1965).
118. J. A. Van Allan, Org. Syn., Coll. Vol. IV, 21 (1963).
119. 中川 有造, 池田 正澄 "有機化合物のマスマスペクトル", 丸善, 東京, P256,
(1973).
120. N. W. Atwater, J. Amer. Chem. Soc., 82, 2849 (1960).
121. J. Ringold, S. K. Malhotra, Tetrahedron Lett., 669 (1962).
122. J. Ringold, S. K. Malhotra, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3402 (1962).