

アリルアセタートを有するゲラニオール誘導体の 二酸化セレンによる酸化反応

熊谷隆至・田窪和代子

(愛媛大学教育学部化学研究室)

(昭和61年10月8日受理)

Oxidation Reaction of Geraniol Derivatives having Allylic Acetate Moiety by Selenium Dioxide

Takashi KUMAGAI and Kayoko TAKUBO

Chemistry Laboratory, Faculty of Education,

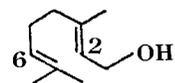
Ehime University

(Received October 8, 1986)

In order to synthesize geraniol derivatives in which C-4 methylene group or (*Z*)-terminal methyl group is oxidized, 1-substituted-6-acetoxy-3,7-dimethyl-2,7-octadienes, derived from four geraniol derivatives by four steps, were oxidized with selenium dioxide which can react on the allylic positions. Both benzyl geranyl ether and geranyl methyl ether derivatives were oxidized at C-4 methylene groups, while geranyl phenyl sulfone as well as isopropyl geranate derivatives with electron-withdrawing groups were oxidized at methyl groups which attached to C-7, or (*Z*)-terminal methyl group.

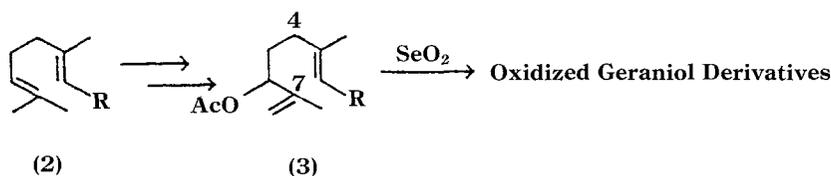
1. 緒 言

テルペノイド合成の一方法として、特定の位置が酸化されたゲラニオール誘導体を合成し、カップリング反応により高次イソプレノイドに導くものがある。ゲラニオール誘導体の酸化反応としては、2位および6位二重結合のエポキシ化²¹、二酸化セレン(SeO_2)による(*E*)-末端メチル基の選択的酸化反応³¹がよく知られている。そこで直接酸化の報告がない4位のメチレン基、(*Z*)-末端メチル基の酸化方法について検討することにした。ゲラニオール誘導体

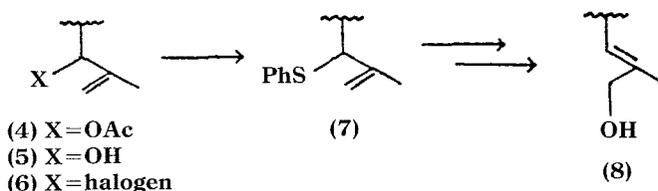


Geraniol(1)

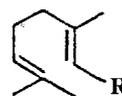
(2)においては目的とする位置がアリル位にあたることから、酸化剤としてはアリル位を酸化可能な二酸化セレンを選択した。しかしながら前述の様に、ゲラニオール誘導体に直接二酸化セレンを作用させると、通常は(E)-末端メチル基が選択的に酸化され、目的の生成物が得られないため、次の方法をとることにした。すなわち、ゲラニオール誘導体(2)をアリルアセタート体(3)に導くことができれば、(E)-末端メチル基は末端メチレン基に変換され、しかも目的とする4位のメチレン基、および(Z)-末端メチル基に相当する7位の炭素に結合したメチル基がアリル位となる。また3位の炭素に結合したメチル基もアリル位に相当するが、二酸化セレンによる三置換二重結合のアリル位の水酸化反応においては、置換基の多い方が酸化され、その容易さは $\text{CH}_2 > \text{CH}_3 > \text{CH}$ となることがすでに知られている⁴⁾ため、アリルアセタート体(3)を二酸化セレンと反応させると、4位のメチレン基、7位の炭素に結合したメチル基の酸化が期待される。なお、ここに記述した数字はゲラニオールの番号に



基づき付したものであるが、本論文で述べる他の化合物の位置番号についてもゲラニオールに基づいてつけることにする。またアリルアセタート部分は、他の官能基を適当な形で保護したのち、加水分解、ハロゲン化を行った後、チオフェノキッドを用いる反応により、イソプロピリデン型に戻すことが可能である。⁵⁾



今回筆者らは、ゲラニオール誘導体として、ベンジルゲラニルエーテル(2a)、ゲラニルメチルエーテル(2b)、ゲラニルフェニルスルホン(2c)、メチルゲラナート(2d)の4種を取り上げ、これらの化合物をアリルアセタート体(3)に導いたのち、二酸化セレンによる酸化反応を行ったので、その結果について報告する。



(2)

- a. R=CH₂OCH₂Ph
b. R=CH₂OCH₃
c. R=CH₂SO₂Ph
d. R=CO₂CH₃

2. 結果及び考察

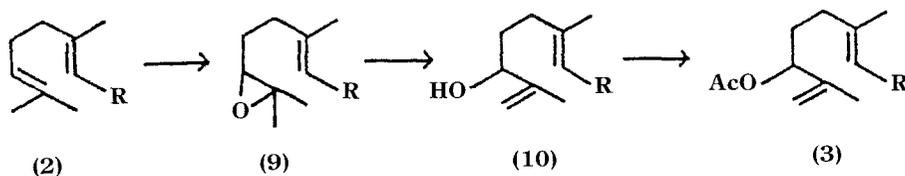
2-1 ゲラニオール誘導体の合成

ベンジルゲラニルエーテル(2a)及びゲラニルメチルエーテル(2b)については、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)中ゲラニオール(1)に水素化ナトリウムを加え、ナトリウム塩としたのち、それぞれ塩化ベンジル、ヨウ化メチルを反応させることにより

合成した。⁶⁾ ゲラニルフェニルスルホン (**2c**) は、ゲラニオール (**1**) に四臭化炭素ートリフェニルホスフィンを作用させ臭化ゲラニルに誘導したのち、DMF 中でベンゼンスルフィン酸ナトリウムを加えることにより得られた。²⁾ またメチルゲラナート (**2d**) は二酸化マンガンを用いた酸化反応により合成した。⁷⁾

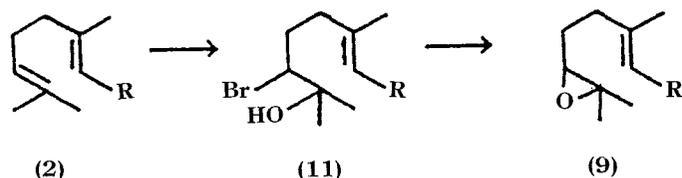
2-2 アリルアセタート体 (**3**) の合成

アリルアセタート体 (**3**) の合成には次の方法を用いた。末端二重結合を選択的にエポキシ化したのち、酸触媒によるエポキシドの開環反応を行い、アルコール体 (**10**) に導き、ついでアセチル化するというルートである。



まず、ベンジルゲラニルエーテル (**2a**) を出発物質として、反応の条件・試薬等を検討することにした。初めにメタクロ過安息香酸 (MCPBA) によるエポキシ化反応を試み、生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて単離したところ、NMR スペクトルにはエポキシドのつけ根のメチルが2本 (1.26, 1.36 ppm) 認められることから、末端二重結合が選択的にエポキシ化されたことがわかった。種々の条件下での合成を試みたが、収率は37%が最高であった。2位の二重結合がエポキシ化された副生成物を確認できなかったことから、フェニル基が酸化されていると推定された。

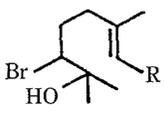
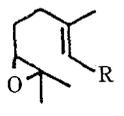
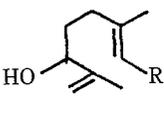
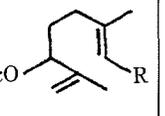
そこで次に、ブロモヒドリン体 (**11**) を経由する方法を試みた。ベンジルゲラニルエーテル (**2a**) を含水1,2-ジメトキシエタン (DME) に溶かし、N-ブロモスクシンイミド



(NBS) を0℃で4時間作用させ、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより生成物を単離した。NMR スペクトルには、1.33 ppm に水素原子6個に相当する水酸基のつけ根のメチル基のシグナルがみられることから、末端二重結合が選択的に反応したと推定した。さらに生成物をメタノール中炭酸カリウムで処理したところ、生成物のIRおよびNMR スペクトルは先に述べたMCPBAによる反応生成物のもとの完全に一致し、エポキシド体 (**9a**) の収率はベンジルゲラニルエーテル (**2a**) より81%と高いことから、他の化合物についても、このルートで合成することにした。次に、エポキシド体 (**9a**) のトルエン溶液にアルミニウムイソプロポキシド⁸⁾を加え、6時間還流を行い、生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。生成物のIR スペクトルでは3449 cm⁻¹に水酸基、901 cm⁻¹には末端メチレン基の吸収が認められた。またNMR スペクトルにおいても、4.83, 4.93 ppmに末端メチレン基の

シグナルがみられ、アルコール体 (10a) の得られたことが確認されたので、次に過剰のピリジン-無水酢酸を加え、室温で一晩放置することにより、目的とするアリルアセタート体 (3a) を合成した。ゲラニルメチルエーテル (2b), ゲラニルフェニルスルホン (2c) についても同様の操作で、それぞれアリルアセタート体 (3b, 3c) に誘導した。IR, NMR スペクトルではこれらの構造を支持する結果を得た。しかしながら、メチルゲラナート (2d) については、エポキシト開環反応に用いたアルミニウムイソプロポキシトのため、イソプロピルエステルに変換され収率も低いものであったが、そのまま反応を続けることにした。表に各反応生成物の収率を示した。

Table Yields of Products (%)

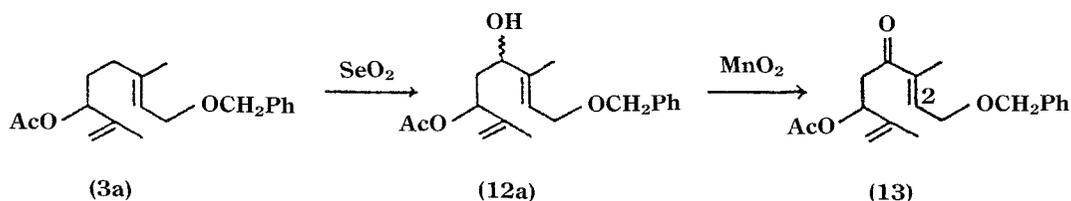
R	 (11)	 (9)	 (10)	 (3)
a. CH ₂ OCH ₂ Ph	86	94	98	95
b. CH ₂ OCH ₃	84	94	98	89
c. CH ₂ SO ₂ Ph	98	93	95	95
d. CO ₂ CH ₃	92	96	35*	89*

*e. R = CO₂CH(CH₃)₂

2-3 二酸化セレンによる酸化反応

(i) ベンジルゲラニルエーテル誘導體

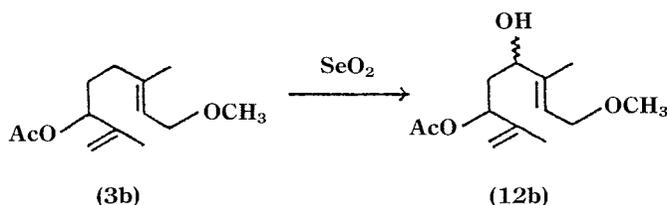
アセタート体 (3a) を95%エタノールに溶かし、等モルの二酸化セレンを加えて1時間還流を行ったところ、TLC上の原料スポットは消失し、あらたにR_f=0.22 (展開溶媒; ヘキサン: 酢酸エチル=2:1) のスポットが現れた。反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィにより単離したところ、IR スペクトルに水酸基の吸収 (3449 cm⁻¹) がみられ、NMR スペクトルでは -CH₂OCH₂Ph のシグナル (4.06 ppm) と重なっているものの、明らかに3.9-4.1 ppm に水酸基のつけ根のメチンプロトンと思われるシグナルが認められた。アセチル基のシグナルが2本、アセトキシ基のつけ根のメチンプロトンのシグナルも三重線が2組重なっていることから、ジアステレオマー混合物が生成したものと考えられ、これらのデータから4位のメチレン基が酸化された生成物の構造式 (12a) を推定した。この構造を確認するため、二酸化マンガンによる酸化反応を行ったところ、酸化生成物のNMR スペクトルでは2位のオレフィンプロトンが6.71 ppm に大きく低磁場シフトし、化合物 (13) の推定構



造が支持されたと考えられる。セレン酸化による化合物 (**12a**) の収率は46%であった。なお、セレン酸化反応の副生成物についても分析を行ったが、複雑な混合物のため構造を推定することはできなかった。

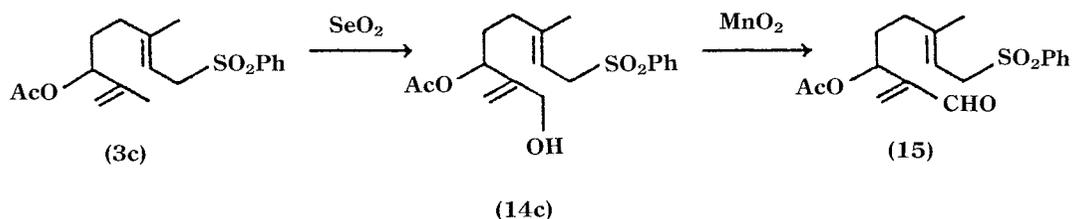
(ii) ゲラニルメチルエーテル誘導体

ゲラニルメチルエーテル (**2b**) より得られたアリルアセタート体 (**3b**) についても (i) と同様の操作を行ったところ、TLC 上 $R_f = 0.13$ (展開溶媒; ヘキサン: 酢酸エチル = 2:1) のスポットがみられた。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離したところ、IR スペクトルでは水酸基の吸収 (3450 cm^{-1}), また NMR スペクトルでは $3.85\text{--}4.1\text{ ppm}$ に水素原子 1 個に相当するシグナルがあり、さらにアセチル基のシグナルが 2 本みられるなど、(i) の場合と同じ結果が得られた。したがって、この場合も 4 位のメチレン基が酸化された構造 (**12b**) を推定した。なお収率は51%であった。



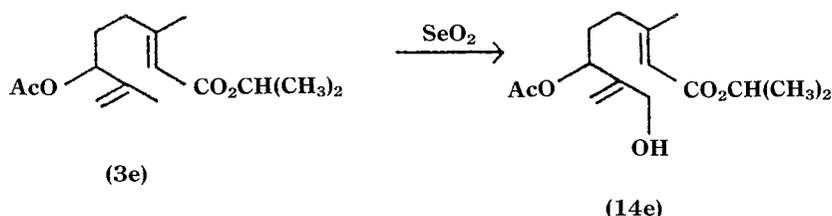
(iii) ゲラニルフェニルスルホン誘導体

アリルアセタート体 (**3c**) についても、等モルの二酸化セレンを加えて1時間還流を行ったが、TLC 上には未反応の原料スポットが強く現れたため、さらに等モルの二酸化セレンを加え1時間反応させた。未反応の原料スポットは認められたが、常法処理後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより主生成物 ($R_f = 0.34$, 展開溶媒; ヘキサン: 酢酸エチル = 2:1) を単離した。なお、原料は40%が回収された。生成物の IR スペクトルでは水酸基の吸収 (3500 cm^{-1}) が認められた。また NMR スペクトルでは 4.14 ppm に水酸基のつけ根のメチレン基と思われるシグナルが観察され、7位の炭素に結合したメチル基のシグナルが消失し、末端メチレン基のシグナルもわずかに低磁場シフトしていることから、7位の炭素に結合したメチル基が酸化された構造 (**14c**) を推定した。この構造を (i) の場合と同様に、二酸化マンガンによる酸化方法で確認することにした。反応生成物の NMR スペクトルには 9.54 ppm にホルミル基のシグナル、末端メチレン基の大きな低磁場シフトがみられた。このことから (**14c**) の構造が支持されたと考えられる。セレン酸化反応の収率は原料回収を考慮に入れると20%であった。



(iv) イソプロピルゲラナート誘導体

(i), (ii) 同様, 等モルの二酸化セレンを加え1時間還流したが, TLC上に原料のスポットが認められたので, 二酸化セレンを等モル追加し, さらに1時間反応させた。主生成物 ($R_f=0.16$, 展開溶媒; ヘキサン: 酢酸エチル=2:1) をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製したところ, IR スペクトルには水酸基の吸収 (3522 cm^{-1}) がみられ, また NMR スペクトルには, あらたに水酸基のつけ根のメチレンプロトンと思われるシグナルが 4.15 ppm にあらわれた。7位の炭素に結合したメチル基の消失, 末端メチレン基の低磁場シフトなど (iii) の場合と同じ結果が得られ, 7位の炭素に結合したメチル基が酸化された構造 (14e) を推定した。なお原料の50%が回収され, 収率は回収を考慮すると26%であった。



以上の実験結果から, ベンジルゲラニルエーテルおよびゲラニルメチルエーテル誘導体については, 二酸化セレンにより, 4位のメチレン基が酸化され, ゲラニルフェニルスルホンおよびイソプロピルゲラナート誘導体の場合には, 7位の炭素に結合したメチル基が酸化されることが明らかとなった。

二酸化セレンによるアリル位酸化の確かな機構についてはまだ明らかにされていないが, 水と二酸化セレンから生じた亜セレン酸, あるいは二酸化セレンと二重結合とのエン反応が最初に起こると考えられている。⁴¹ この機構によれば, 反応には二重結合の求核性が重要な因子であると考えられる。したがって, ベンジルゲラニルエーテルおよびゲラニルメチルエーテル誘導体においては, より求核性の強い三置換二重結合のアリル位にあたる4位のメチレン基が酸化されたと思われる。一方, ゲラニルフェニルスルホンおよびイソプロピルゲラナート誘導体の場合では, 置換基の電子吸引性のため, 三置換二重結合の求核性が減少し, 反応性の低い末端二重結合がエン反応を起こしたものと思われる。使用する二酸化セレン, 反応時間を2倍にまで変化させたにもかかわらず, 原料回収が多く収率が低いことから, このことが支持されることが考えられる。

今回は, アリルアセタート部分をイソプロピリデン型に変換する反応については試みなかったが, 4位のメチレン基, (Z)-末端メチル基を選択的に酸化する今回報告の手法の確認により, これを利用するテルペノイドの天然物合成も, 今後十分期待できると考えられる。

終わりに, 質量スペクトル, 元素分析の測定をして頂いた愛媛大学機器分析センターの諸氏に感謝します。

3. 実験の部

IR スペクトルの測定は日立215型赤外分光光度計を使用し, NMR スペクトルは日本電子FX-100型核磁気共鳴吸収装置を用い測定し, 化学シフトはTMSを内部標準として δ 値で表

した。質量スペクトルは日立M-80B型二重収束GC質量分析装置を使用した。シリカゲルはメルク社製シリカゲル60(70-230メッシュ)を、またTLCはメルク社製TLCアルミシートシリカゲル60F₂₅₄を5×1cmに切断後使用した。

各化合物における反応はすべて同じ操作で行ったため、ベンジルゲラニルエーテルを代表例として取り上げ、その実験法を示した。その他の各化合物については物理データのみを記すことにする。

ベンジル 6-ブロモ-7-ヒドロキシ-3,7-ジメチル-2-オクテニルエーテル (11a)

ベンジルゲラニルエーテル (2a) 2.913 g (11.92 mmol) を DME に溶かし、氷浴中 0-5 °C に冷却した。これに水 4 ml, NBS 2.122 g (11.92 mmol) を加え、4 時間かくはんした。TLC 上原料消失確認後、反応混合物を水 100 ml に加えエーテル (50 ml × 3) で抽出を行った。合わせた抽出層は水、飽和炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水で順次洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒; ヘキサン: 酢酸エチル = 6 : 1) により精製し、無色油状物 3.499 g を得た。: IR (CCl₄) ν 3494, 1075, 696 cm⁻¹; NMR (CDCl₃) δ 1.33 (6H, s, Mes-7), 1.65 (3H, bs, Me-3), 3.85-4.0 (1H, e, H-6), 4.03 (2H, d, J=6.3 Hz, H-1), 4.51 (2H, s, -CH₂Ph), 5.47 (1H, bt, J=6.3 Hz, H-2), 7.33 (5H, bs, -Ph); MS *m/e* no M⁺, 243, 233, 135, 91. Anal. Calcd. for C₁₇H₂₅O₂Br : C, 59.83; H, 7.38. Found : C, 59.86; H, 7.38.

6-ブロモ-7-ヒドロキシ-3,7-ジメチル-2-オクテニルメチルエーテル (11b) : IR (CCl₄) ν 3494, 1108, 1087 cm⁻¹; NMR (CDCl₃) δ 1.34 (6H, s, Mes-7), 1.68 (3H, bs, Me-3), 3.33 (3H, s, -OCH₃), 3.94 (2H, d, J=6.8 Hz, H-1), 3.9-4.1 (1H, e, H-6), 5.42 (1H, bt, J=6.8 Hz, H-2); MS *m/e* no M⁺, 167, 135, 85. Anal. Calcd. for C₁₁H₂₁O₂Br : C, 49.82; H, 7.98. Found : C, 49.60; H, 7.90.

6-ブロモ-7-ヒドロキシ-3,7-ジメチル-2-オクテニルフェニルスルホン (11c) : IR (CCl₄) ν 3524, 1313, 1154, 688 cm⁻¹; NMR (CDCl₃) δ 1.33 (6H, s, Mes-7), 1.40 (3H, bs, Me-3), 3.83 (2H, d, J=7.9 Hz, H-1), 3.89 (1H, dd, J=2.4 および 10.5 Hz, H-6), 5.27 (1H, bt, J=7.9 Hz, H-2), 7.3-8.0 (5H, m, -Ph); MS *m/e* no M⁺, 233, 153, 135, 81. Anal. Calcd. for C₁₆H₂₃O₃SBr : C, 51.20; H, 6.18. Found : C, 51.09; H, 6.18.

6-ブロモ-7-ヒドロキシ-3,7-ジメチル-2-オクテン酸メチル (11d) : IR (CCl₄) ν 3576, 1725, 1652, 1224, 1148 cm⁻¹; NMR (CDCl₃) δ 1.36 (6H, s, Mes-7), 2.17 (3H, d, J=1.0 Hz, Me-3), 3.69 (3H, s, -COOCH₃), 3.92 (1H, dd, J=2.4 および 10.7 Hz, H-6), 5.74 (1H, bs, H-2); MS *m/e* 280 (M+2), 278 (M⁺), 247, 181, 149, 114. Anal. Calcd. for C₁₁H₁₉O₃Br : C, 47.32; H, 6.86. Found : C, 47.62; H, 6.87.

ベンジル 6,7-エポキシ-3,7-ジメチル-2-オクテニルエーテル (9a)

プロモヒドリン体 (11a) 3.699 g (10.84 mmol) を乾燥メタノールに溶かし、塩化カルシウム管を取り付ける。炭酸カリウム 1.498 g (10.84 mmol) を加えたのち、4 時間室温で激しくかくはんした。TLC 上原料消失確認後、反応混合物を水 100 ml に加え、エーテルで抽出した (50 ml × 3)。合わせた抽出層は水、飽和食塩水で順次洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒; ヘキサン: 酢酸エチル = 8 : 1) にて精製し、無色油状物 2.653 g を得た。: IR (CCl₄) ν 1073, 695 cm⁻¹; NMR (CDCl₃) δ 1.26, 1.30 (each 3H, s, Mes-7), 1.67 (3H, bs, Me-3), 2.71 (1H, t, J=6.1 Hz, H-6),

4.03(2H, *d*, $J=6.8\text{Hz}$, H-1), 4.50 (2H, *s*, $-\text{CH}_2\text{Ph}$), 5.45 (1H, *bt*, $J=6.8\text{Hz}$, H-2), 7.32 (5H, *bs*, $-\text{Ph}$); MS *m/e* no M^+ , 174, 149, 123, 91. Anal. Calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$: C, 78.42; H, 9.29. Found: C, 78.12; H, 9.29.

6, 7-エポキシ-3, 7-ジメチル-2-オクテニルメチルエーテル (9b): IR (CCl_4) ν 1121, 1096 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3) δ 1.26, 1.30 (each 3H, *s*, Mes-7), 1.71 (3H, *bs*, Me-3), 2.72 (1H, *t*, $J=6.1\text{Hz}$, H-6), 3.33 (3H, *s*, $-\text{OCH}_3$), 3.94 (2H, *d*, $J=6.8\text{Hz}$, H-1), 5.40 (1H, *bt*, $J=6.8\text{Hz}$, H-2); MS *m/e* no M^+ , 149, 111, 85. Anal. Calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$: C, 71.70; H, 10.94. Found: C, 71.78; H, 10.91.

6, 7-エポキシ-3, 7-ジメチル-2-オクテニルフェニルスルホン (9c): IR (CCl_4) ν 1324, 1155, 688 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3) δ 1.26, 1.30 (each 3H, *s*, Mes-7), 1.38 (3H, *bs*, Me-3), 2.66 (1H, *t*, $J=6.1\text{Hz}$, H-6), 3.82 (2H, *d*, $J=7.9\text{Hz}$, H-1), 5.24 (1H, *bt*, $J=7.9\text{Hz}$, H-2), 7.4-8.0 (5H, *m*, $-\text{Ph}$); MS *m/e* 294 (M^+), 153, 81, 71. Anal. Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S}$: C, 65.27; H, 7.53. Found: C, 65.08; H, 7.47.

6, 7-エポキシ-3, 7-ジメチル-2-オクテン酸メチル (9d): IR (CCl_4) ν 1725, 1654, 1223, 1151 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3) δ 1.27, 1.31 (each 3H, *bs*, Mes-7), 2.19 (3H, *d*, $J=1.2\text{Hz}$, Me-3), 2.71 (1H, *t*, $J=6.1\text{Hz}$, H-6), 3.69 (3H, *s*, $-\text{COOCH}_3$), 5.72 (1H, *bs*, H-2); MS *m/e* 198 (M^+), 127, 95, 85. Anal. Calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$: C, 66.64; H, 9.15. Found: C, 66.65; H, 9.15.

ベンジル 6-ヒドロキシ-3, 7-ジメチル-2, 7-オクタジエニルエーテル (10a)

還流冷却器を付したなすフラスコ中, エポキシド体 (9a) 2.621 g (10.06 mmol) をトルエン 15 ml に溶かし, アルミニウムイソプロポキシド 2.056 g (10.06 mmol) を加え, 窒素雰囲気下 (常圧, 風船) 6 時間加熱還流した。TLC 上原料消失確認後, 室温まで放冷したのち, 2 N 塩酸 100 ml に加えエーテルで抽出した (50 ml \times 3)。合わせた抽出層は水, 飽和炭酸水素ナトリウム水, 飽和食塩水で順次洗浄後, 硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒留去後, シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン: 酢酸エチル = 4:1) にて精製し, 無色油状物 2.569 g を得た。: IR (CCl_4) ν 3449, 1652, 1066, 901, 696 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3) δ 1.65, 1.72 (each 3H, *bs*, Mes-3, 7), 3.9-4.1 (1H, *e*, H-6), 4.02 (2H, *d*, $J=6.7\text{Hz}$, H-1), 4.50 (2H, *s*, $-\text{CH}_2\text{Ph}$), 4.83, 4.93 (each 1 H, *bs*, $=\text{CH}_2$), 5.43 (1H, *bt*, $J=6.7\text{Hz}$, H-2), 7.32 (5H, *s*, $-\text{Ph}$); MS *m/e* no M^+ , 242, 174, 151, 123, 91. Anal. Calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$: C, 78.42; H, 9.29. Found: C, 78.72; H, 9.27.

6-ヒドロキシ-3, 7-ジメチル-2, 7-オクタジエニルメチルエーテル (10b): IR (CCl_4) ν 3440, 1652, 1122, 1086, 901 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3) δ 1.68, 1.72 (each 3H, *bs*, Mes-3, 7), 3.32 (3H, *s*, $-\text{OCH}_3$), 3.93 (2H, *d*, $J=6.8\text{Hz}$, H-1), 4.03 (1H, *e*, H-6), 4.84, 4.94 (each 1H, *m*, $=\text{CH}_2$), 5.38 (1H, *bt*, $J=6.8\text{Hz}$, H-2); MS *m/e* no M^+ , 166, 134, 93, 85. Anal. Calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$: C, 71.70; H, 10.94. Found: C, 71.64; H, 10.85.

6-ヒドロキシ-3, 7-ジメチル-2, 7-オクタジエニルフェニルスルホン (10c): IR (CCl_4) ν 3508, 1652, 1324, 1055, 901, 688 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3) δ 1.33 (3H, *bs*, Me-3), 1.71 (3H, *bs*, Me-7), 3.81 (2H, *d*, $J=8.0\text{Hz}$, H-1), 3.99 (1H, *t*, $J=6.2\text{Hz}$, H-6), 4.84, 4.93 (each 1H, *m*, $=\text{CH}_2$), 5.23 (1H, *bt*, $J=8.0\text{Hz}$, H-2), 7.3-8.0 (5H, *m*, $-\text{Ph}$); MS *m/e* 294 (M^+), 153, 135, 93. Anal. Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S}$: C, 65.27; H, 7.53. Found: C, 65.54; H, 7.56.

6-ヒドロキシ-3,7-ジメチル-2,7-オクタジエン酸イソプロピル (10e) : IR (CCl₄) ν 3500, 1714, 1649, 1224, 1148, 903cm⁻¹; NMR (CDCl₃) δ 1.25 (6H, *d*, *J*=6.3Hz, -CH(CH₃)₂), 1.74 (3H, *bs*, Me-7), 2.17 (3H, *bs*, Me-3), 4.05 (1H, *m*, H-6), 4.85, 4.96 (each 1H, *bs*, =C H₂), 4.9-5.1 (1H, *e*, -CH(CH₃)₂), 5.66 (1H, *bs*, H-2); MS *m/e* 226 (M⁺), 209, 167, 121. Anal. Calcd. for C₁₃H₂₂O₃: C, 68.99; H, 9.80. Found: C, 68.69; H, 9.64.

6-アセトキシ-3,7-ジメチル-2,7-オクタジエニルベンジルエーテル (3a)

アルコール体 (**10a**) 2.530 g (9.72 mmol) をピリジン6.2 ml (76.7 mmol) に溶かし、無水酢酸2.2 ml (23.3 mmol) を加え、密封後、室温にて終夜放置した。反応混合物を1 N塩酸100 mlに加え、エーテルで抽出した (50 ml × 3)。合わせた抽出層は1 N塩酸、水、飽和炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水で順次洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒; ヘキサン: 酢酸エチル = 4 : 1) にて精製し、無色油状物2.792 gを得た。: IR (CCl₄) ν 1742, 1653, 1238, 1068, 901,697cm⁻¹; NMR (CDCl₃) δ 1.64, 1.72 (each 3H, *bs*, Me-3,7), 2.04 (3H, *s*, -OCOCH₃), 4.01 (2H, *d*, *J*=6.8Hz, H-1), 4.49 (2H, *s*, -CH₂Ph), 4.89, 4.94 (each 1H, *bs*, =CH₂), 5.14 (1H, *t*, *J*=6.3Hz, H-6), 5.40 (1H, *bt*, *J*=6.8Hz, H-2) 7.32 (5H, *s*, -Ph); MS *m/e* no M⁺, 242, 134, 107, 91. Anal. Calcd. for C₁₉H₂₆O₃: C, 75.46; H, 8.67. Found: C, 75.43; H, 8.67.

6-アセトキシ-3,7-ジメチル-2,7-オクタジエニルメチルエーテル (3b) : IR (CCl₄) ν 1739, 1655, 1236, 1089, 904cm⁻¹; NMR (CDCl₃) δ 1.68, 1.72 (each 3H, *bs*, Me-3, 7), 2.06 (3H, *s*, -OCOCH₃), 3.32 (3H, *s*, -OCH₃), 3.92 (2H, *d*, *J*=6.7Hz, H-1), 4.89, 4.94 (each 1H, *m*, =CH₂), 5.14 (1H, *t*, *J*=6.2Hz, H-6), 5.35 (1H, *bt*, *J*=6.7Hz, H-2); MS *m/e* no M⁺, 195, 166, 134, 111, 98, 85. Anal. Calcd. for C₁₃H₂₂O₃: C, 68.99; H, 9.80. Found: C, 68.77; H, 9.75.

6-アセトキシ-3,7-ジメチル-2,7-オクタジエニルフェニルスルホン (3c) : IR (CCl₄) ν 1745, 902, 688cm⁻¹; NMR (CDCl₃) δ 1.32 (3H, *bs*, Me-3), 1.70 (3H, *bs*, Me-7), 2.06 (3H, *s*, -OCOCH₃), 3.81 (2H, *d*, *J*=7.3Hz, H-1), 4.93 (2H, *m*, =CH₂), 5.09 (1H, *t*, *J*=6.3Hz, H-6), 5.21 (1H, *bt*, *J*=7.3Hz, H-2) 7.3-7.9 (5H, *m*, -Ph); MS *m/e* no M⁺, 276, 135, 93. Anal. Calcd. for C₁₈H₂₄O₄S: C, 64.26; H, 7.19. Found: C, 64.20; H, 7.21.

6-アセトキシ-3,7-ジメチル-2,7-オクタジエン酸イソプロピル (3e) : IR (CCl₄) ν 1741, 1712, 1654, 1231, 1149, 903cm⁻¹; NMR (CDCl₃) δ 1.25 (6H, *d*, *J*=6.3Hz, -CH(CH₃)₂), 1.73 (3H, *bs*, Me-7), 2.06 (3H, *s*, -OCOCH₃), 2.15 (3H, *bs*, Me-3), 4.96 (2H, *m*, =CH₂), 4.9-5.2 (2H, *e*, H-6 および -CH(CH₃)₂), 5.64 (1H, *bs*, H-2); MS *m/e* no M⁺, 208, 166, 121, 111. Anal. Calcd. for C₁₅H₂₄O₄: C, 67.14; H, 9.01. Found: C, 67.43; H, 9.12.

6-アセトキシ-4-ヒドロキシ-3,7-ジメチル-2,7-オクタジエニルベンジルエーテル (12a)

アセタート体 (**3a**) 1.143 g (3.78 mmol) を95%エタノール8 mlに溶かし、二酸化セレン0.419 g (3.78 mmol) を加え、還流冷却器、塩化カルシウム管を取り付けた後、1時間加熱還流を行った。室温まで放冷したのち、吸引ろ過を行い、ろ液を濃縮後、水50 mlを加えエーテルで抽出した (50 ml × 3)。まとめた抽出層は水、飽和炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水で順次洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒; ヘキサン: 酢酸エチル = 4 : 1) にて精製し、淡黄色油状物0.553 gを得

た。 : IR (CCl₄) ν 3449, 1741, 1238, 1068, 902, 698cm⁻¹ ; NMR (CDCl₃) δ 1.64, 1.74 (each 3H, *bs*, Mes-3, 7), 2.02, 2.06 (3H, *s*, -OCOCH₃), 3.9-4.1 (1H, *e*, H-4), 4.06 (2H, *d*, *J*=6.3Hz, H-1) 4.50 (2H, *s*, -CH₂Ph), 4.89, 4.99 (each 1H, *bs*, =CH₂), 5.24, 5.37 (1H, *bt*, *J*=6.1Hz, H-6), 5.65 (1H, *m*, H-2), 7.32 (5H, *s*, -Ph) ; MS *m/e* 318 (M⁺), 137, 91, 68. Anal. Calcd. for C₁₉H₂₆O₄ : C, 71.67 ; H, 8.23. Found : C, 71.83 ; H, 8.25.

6-アセトキシ-4-ヒドロキシ-3,7-ジメチル-2,7-オクタジエニルメチルエーテル (12b) : IR (CCl₄) ν 3450, 1740, 1655, 1123, 906cm⁻¹ ; NMR (CDCl₃) δ 1.67, 1.74 (each 3H, *bs*, Mes-3, 7), 2.05, 2.07 (3H, *s*, -OCOCH₃), 3.31 (3H, *s*, -OCH₃), 3.96 (2H, *d*, *J*=6.6Hz, H-1), 3.85-4.1 (1H, *e*, H-4) 4.89-4.98 (each 1H, *m*, =CH₂), 5.23, 5.34 (1H, *bt*, *J*=6.8Hz, H-6), 5.59 (1H, *bt*, *J*=6.6Hz, H-2) ; MS *m/e* no M⁺, 137, 113, 68. Anal. Calcd. for C₁₃H₂₂O₄ : C, 64.44 ; H, 9.15. Found : C, 64.72 ; H, 9.32.

6-アセトキシ-7-ヒドロキシメチル-3-メチル-2,7-オクタジエニルフェニルスルホン (14c) : IR (CH₂Cl₂) ν 3500, 1733, 1662, 1154, 895cm⁻¹ ; NMR (CDCl₃) δ 1.33 (3H, *d*, *J*=1.2Hz, Me-3), 2.07 (3H, *s*, -OCOCH₃), 3.81 (2H, *d*, *J*=8.1Hz, H-1), 4.14 (2H, *bs*, -CH₂OH) 5.05-5.35 (2H, *e*, Hs-2, 6) 5.12-5.22 (each 1H, *m*, =CH₂), 7.4-8.0 (5H, *m*, -Ph) ; MS *m/e* no M⁺, 292, 211, 133, 105, 81. Anal. Calcd. for C₁₈H₂₄O₅S : C, 61.34 ; H, 6.86. Found : C, 61.49 ; H, 7.01.

6-アセトキシ-7-ヒドロキシメチル-3-メチル-2,7-オクタジエン酸イソプロピル (14e) : IR (CCl₄) ν 3522, 1741, 1714, 1649, 1236, 1151, 913cm⁻¹ ; NMR (CDCl₃) δ 1.25 (6H, *d*, *J*=6.3Hz, -CH(CH₃)₂), 2.07 (3H, *s*, -OCOCH₃), 2.15 (3H, *bs*, Me-3), 4.15 (2H, *bs*, -C H₂OH) 5.14, 5.23 (each 1H, *bs*, =CH₂) 4.8-5.3 (2H, *e*, H-6 および -CH(CH₃)₂), 5.63 (1H, *bs*, H-2) ; MS *m/e* 284 M⁺, 224, 164, 119. Anal. Calcd. for C₁₅H₂₄O₅S : C, 63.36 ; H, 8.51. Found : C, 63.63 ; H, 8.79.

6-アセトキシ-3,7-ジメチル-4-オキソ-2,7-オクタジエニルベンジルエーテル (13)

アルコール体 (12a) 514 mg (1.61 mmol) を塩化メチレン 19ml に溶かし、活性二酸化マンガン 5.140 g (59.1 mmol) を乳鉢でよくすりつぶしたのち加え、室温で1時間激しくかくはんした。ろ過後、二酸化マンガンを酢酸エチルでよく洗浄する。濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 ; ヘキサン : 酢酸エチル = 4 : 1) により精製し淡黄色油状物を得た。収率54%。 : IR (CCl₄) ν 1746, 1678, 1236, 903, 696cm⁻¹ ; NMR (CDCl₃) δ 1.74 (6H, *bs*, Mes-3, 7), 2.00 (3H, *s*, -OCOCH₃), 4.27 (2H, *d*, *J*=4.6Hz, H-1), 4.57 (2H, *s*, -CH₂Ph) 4.89, 4.99 (each 1H, *bs*, =CH₂) 5.5-5.7 (1H, *m*, H-6), 6.71 (1H, *bt*, *J*=4.6Hz, H-2) 7.35 (5H, *s*, -Ph).

6-アセトキシ-7-ホルミル-3-メチル-2,7-オクタジエニルフェニルスルホン (15) : IR (CCl₄) ν 1746, 1697, 899, 687cm⁻¹ ; NMR (CDCl₃) δ 1.32 (3H, *bs*, Me-3), 2.10 (3H, *s*, -OCOCH₃), 3.79 (2H, *d*, *J*=8.3Hz, H-1), 5.20 (1H, *bt*, *J*=8.3Hz, H-2), 5.52 (1H, *bt*, *J*=5.9Hz, H-6), 6.11, 6.38 (each 1H, *bs*, =CH₂) 7.4-8.0 (5H, *m*, -Ph), 9.54 (1H, *s*, -CHO).

参 考 文 献

- 1) K.B.Sharpless *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 295 (1972) ; **95**, 6136 (1973).
- 2) S.Torii, K. Uneyama, and S. Matsunami, *J. Org. Chem.*, **45**, 16 (1980).
- 3) K. Mori, M. Ohki, and M. Matsui, *Tetrahedron*, **30**, 715 (1974).
- 4) N. Rabjohn, *Org. React.*, **24**, 261 (1976) ; 日本化学会編, “新実験化学講座, 酸化と還元〔I-1〕”, 丸善 (1976) P.331.
- 5) Y. Masaki, K. Hashimoto, and K. Kaji, *Tetrahedron Letters*, 4539 (1978).
- 6) L.J.Altman, L.Ash, and S. Marson, *Synthesis*, 129 (1974) ; 日本化学会編, “新実験化学講座, 有機化合物の合成と反応〔I〕”, 丸善 (1977) P.567.
- 7) E.J.Corey, N.W.Gilman, and B.E.Ganem, *J.Am.Chem. Soc.*, **90**, 5616 (1968).
- 8) S. Terao, M. Shiraishi, and K. Kato, *Synthesis*, 467 (1979).