

# メントン誘導体に関する研究 (第1報)

オキシメンチル酸エステルの合成

阿部 和夫

(昭和 40 年 10 月 11 日受理)

## Studies on Syntheses of Derivatives of Menthone I.

Esters of *d*- $\beta$ -methyl- $\delta$ -isobutyryl-*n*-valeric acid

by Kazuo ABE

### Abstract

*d*- $\beta$ -methyl- $\delta$ -isobutyryl-*n*-valeric acid was synthesized by oxidations of *l*-Menthone and the menthone oil (contents: *l*-Menthone 74.5%, *d*-Isomenthone 19.2%) as the starting material of the syntheses of their esters. Three oxydizing methods (Treibs' reagent, chromic acid-acetic acid, chromic acid-pyridine) were examined in this process.

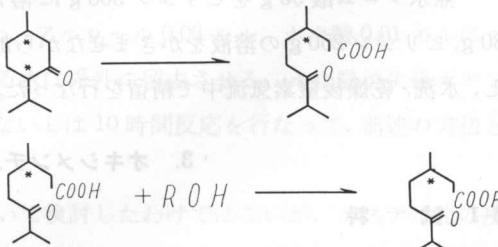
Six methods were studied to obtain the esters of *d*- $\beta$ -methyl isobutyryl-*n*-valeric acid (Benzyl,  $\beta$ -Phenyl ethyl, *d*-Citronellyl, Geranyl, *l*-Menthyl, Bornyl, 1,3-*l*-Mentyloxy propyl, 1- $\beta$ -Phenyl ethyloxy 3-*l*-Mentyloxy propyl, 1-Citronelloxy 3-*l*-Mentyloxy propyl). And then, the properties of nine esters were shown in Table 2.

### 1. 緒 言

メントンは無水クロム酸—酢酸<sup>1)</sup>, カロ酸・無水クロム酸<sup>2)</sup>, Treibs 試薬<sup>3)</sup>, 光酸化<sup>4)</sup>などの酸化反応によりオキシメンチル酸すなわち  $\beta$ -メチル- $\delta$ -イソブチリル-*n*-吉草酸を与える。

本報告では Treibs 試薬, 無水クロム酸—酢酸, 無水クロム酸—ピリジンによるメントンの酸化について検討し, さらに *d*- $\beta$ -メチル- $\delta$ -イソブチリル-*n*-吉草酸の香料アルコール(芳香族・鎖状テルペノン・環状テルペノン・ジアルコキシプロパンール<sup>5)</sup>)によるエステル化反応を試み, *d*- $\beta$ -メチル- $\delta$ -イソブチリル-*n*-吉草酸エステル(オキシメンチル酸エステル)を合成するとともに, その際の反応方法について研究を行なった。

合成した各種エステルの性状は後述の通りであって, 調合香料の原料としての用途が期待されるものである。



## 2. オキシメンチル酸の合成

### 2-1 試 料

*L*-メントン——*L*-メントールを重クロム酸ナトリウムで酸化して、十分精製したものを用いた。

$b_{P10}$  80~81,  $d_{20}^{20}$  0.8950,  $n_D^{20}$  1.4478,  $[\alpha]_D^{20}$  -27.84。

メントン油——*L*-メントン 74.5%, *d*-イソメントン 19.2% (ガスクロマトグラフによる分析値),  $d_{20}^{20}$  0.8977,  $n_D^{20}$  1.4505,  $[\alpha]_D^{20}$  -4.88。

### 2-2 実験方法

#### 2-2-1 Treibs 試薬による方法

*L*-メントンあるいはメントン油 50 g, 水 500 cc に、五酸化バナジウム 0.5 g, 30% 過酸化水素 1.5 cc から成る触媒液を加えた後、メタノールを加えて均一な溶液とする。かきませながらこれに 30% 過酸化水素 150 cc を 36 時間に内に加え、48 時間後液の色が緑色にかわるまで加熱する。メタノール留去後エーテルで抽出し、乾燥後窒素気流中で精密分留を行なった。得られた *d*- $\beta$ -メチル- $\delta$ -イソブチリル-*n*-吉草酸の性状は次に示す通りであつて、薄層クロマトグラフによって单一成分であることを確認した。

*d*- $\beta$ -メチル- $\delta$ -イソブチリル-*n*-吉草酸の性状;  $b_{P10}$  172~174,  $d_{20}^{20}$  1.0079,  $n_D^{20}$  1.4491,  $[\alpha]_D^{20}$  6.47  
 $UV \lambda_{max}$  215 m $\mu$ , 含量 97%, 収率 20~25%。

原料として、*L*-メントンを用いても粗製メントン油を用いても、生成物収率に関して同様の結果が得られた。

#### 2-2-2 無水クロム酸——酢酸による方法

*L*-メントンあるいはメントン油 50 g を冰酢酸 500 cc に溶かした溶液に、無水クロム酸 40 g, 水 40 cc, 冰酢酸 100 cc の溶液をかきませながら約 2 時間にわたって加え、一夜放置する。酢酸を留去後エーテルで抽出し、水洗、乾燥後窒素気流中で精留を行なった。その性状は  $b_{P10}$  172~174,  $d_{20}^{20}$  1.0041,  $n_D^{20}$  1.4483,  $[\alpha]_D^{20}$  7.09, 含量 97%, 収率 25~30%。

#### 2-2-3 無水クロム酸——ピリジンによる方法

無水クロム酸 30 g をピリジン 300 g に溶かした溶液に、*L*-メントンあるいはメントン油 30 g, ピリジン 250 g の溶液をかきませながら加え一夜放置する。水中にあけてエーテルで抽出し、水洗、乾燥後窒素気流中で精留を行なった。その結果は目的物を得ることができなかつた。

## 3. オキシメンチル酸エステルの合成

### 3-1 試 料

香料アルコールとして次のような試料を選んだ。

ベンジルアルコール:  $b_{P10}$  89~90,  $d_{20}^{20}$  1.0451,  $n_D^{20}$  1.5385

$\beta$ -フェニルエチルアルコール:  $b_{P_{10}}$  95~96,  $d_{20}^{20}$  1.0197,  $n_D^{20}$  1.5302

シトロネロール:  $b_{P_{10}}$  105~106,  $d_{20}^{20}$  0.8598,  $n_D^{20}$  1.4577,  $[\alpha]_D$  2.13

ゲラニオール:  $b_{P_{10}}$  113~114,  $d_{20}^{20}$  0.8754,  $n_D^{20}$  1.4681

リナロール:  $b_{P_{10}}$  85~86,  $d_{20}^{20}$  0.8732,  $n_D^{20}$  1.4626

L-メントール: mp. 42.5°C,  $[\alpha]_D$  -49.60

$\alpha$ -ターピネオール: mp. 35°C

ボルネオール: mp. 203.5°C

### ジアルコキシプロパノール

	$bp_5$	$d_{20}^{20}$	$n_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	OH% ( ) 内計算値
1.3- $\beta$ -フェニルエチロキシ	214~215	1.0713	1.5372	—	5.63 (5.66)
1.3-シトロネロキシ	214~215	0.9087	1.4662	2.34	4.59 (4.61)
1.3-メンチロキシ	205~206	0.9480	1.4714	-88.41	4.58 (4.61)
$\beta$ -フェニルエチロキシ > シトロネロキシ >	212~213	0.9711	1.4942	1.82	5.05 (5.08)
$\beta$ -フェニルエチロキシ > L-メンチロキシ >	210~211	0.9982	1.4982	-56.74	5.06 (5.08)
シトロネロキシ > L-メンチロキシ >	208~209	0.9290	1.4694	-46.89	4.58 (4.61)

### 3-2 エステル化反応

エステル化の触媒として、硫酸、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素を選び、また無触媒法およびホウ酸によるエステル合成法についても検討した。

**触媒を使用する方法**——アルコール 0.02 モルあるいはアルコキシプロパノールの 0.01 モルに、当モルのオキシメンチル酸、濃硫酸の 1/20 当量加えて 5~8 時間 (あるいは塩化亜鉛および塩化アルミニウムは 3/10 当量、三フッ化ホウ素の 1/10 当量加えて 12 時間加熱下に反応させた) 加熱した。触媒除去後、生成物の薄層クロマトグラフを行ない、さらに酸価、ケン化値を測定し、エステル化率を求めた。

**無触媒法**——オキシメンチル酸、アルコール各 0.025 モルを窒素気流中、減圧下に沸点近い温度で 24 時間加熱を行なって、前述の方法と同様にしてエステル化率を求めた。

**ホウ酸法<sup>6)</sup>**——代表的な数例について試みた。アルコール 0.03 モル、ホウ酸 0.01 モルにベンゼン 5 cc を加え、還流下に反応させ、生成する水は系外に留去させる。ホウ酸消失後オキシメンチル酸 0.03 モルを加え、ホウ酸の析出までないしは 10 時間反応を行なって、前述の方法と同様にしてエステル化率を求めた。

以上の諸方法をすべてのアルコール類について検討したわけではないが、エステル化の反応率を取りまとめたのが第 1 表である。

第1表 エステル化の反応率 (%)

ROH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>	BF <sub>3</sub>	ホウ酸法	無触媒法 °C/mmHg
ベンジルアルコール	88	18	15	42	27	85~93/12 25
β-フェニルエチルアルコール	96	—	—	16	—	97~105/15 40
シトロネロール	87	27	14	43	9	100~105/11 35
ゲラニオール	50	19	43	26	29	120~125/21 64
リナロール	—	—	—	—	6	80~85/15 —
L-メントール	65	19	9	12	17	—
α-ターピネオール	15	8	—	—	—	98~105/12 11
ボルネオール	71	53	—	42	—	—
1,3-β-フェニルエチロキシプロパノール	92	—	—	—	—	—
1,3-シトロネロキシ	51	—	—	—	—	—
1,3-L-メンチロキシ	70	14	—	41	—	—
β-フェニルエチロキシ>	67	8	—	55	22	160~165/10 61
β-フェニルエチロキシ>	52	—	—	—	—	—
シトロネロキシ>	59	25	—	18	18	160~165/10 56
L-メンチロキシ	—	—	—	—	—	—

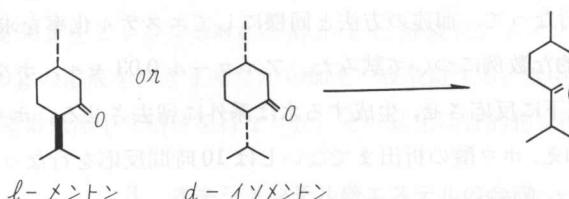
### 3-3 オキシメンチル酸の諸エステル

3-2で検討した結果の最適の方法で得られた種々のエステル類について、それらの物理化学的性状を示したのが第2表である。

リナロール、α-ターピネオールのエステルは、本研究の範囲内では収率悪く、また1,3-β-フェニルエチロキシ、1,3-シトロネロキシ、1-シトロネロキシ-3-L-メンチロキシプロパノール等は分子の大なるわりに好収率でエステル化されるが、普通の減圧蒸留では熱分解を起し精製が困難であるがゆえに、以上の5種類のエステルの性状は示し得ない。

### 4. 考 察

L-メントンはトランス型、d-イソメントンはシス型であるが、メチル基の立体配置は同様である故、いずれにしても d-β-メチル-δ-イソブチリル-n-吉草酸を与えることは、前述の実験結果に示した通りである。



オキシメンチル酸を得るための酸化方法としては、無水クロム酸—ピリジン法は目的物を与えず、Treibs 試薬による方法および無水クロム酸—酢酸法が良結果を与えたが、両者を比較すると文献的には古い後者の方が収率がよく 25~30% であった。

第2表 各種オキシメンチル酸エステルの性状

	R	b <sub>p</sub>	d <sub>20</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	[\alpha] <sub>D</sub> <sup>20</sup>	吸率 %	エステル価 ( ) 内計算値	赤外線吸収スペクトル $\lambda_{\max}$
$\text{ベンジルアルコール}$	228 230/6	1.0200	1.4912	2.43	56 (61.24)	60.89	3.43 CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> 5.13 C=O 5.22 フエニル	7.23 7.32 13.3 14.25 フエニル
	240 242/6	1.0103	1.4901	4.63	70 (58.28)	58.04	3.43 CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> 5.14 C=O 5.34 フエニル 6.67 フエニル	7.23 7.32 13.3 14.2 フエニル
$\beta$ -フェニルエチルアルコール	221 222/2	1.9205	1.4532	2.22	54 (52.16)	51.38	3.45 CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> 5.8 C=O 7.28	6.83 7.22 7.94 フエニル 7.28
	239 241/6	0.9260	1.4609	3.71	51 (52.48)	51.27	3.41 CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> 5.77 C=O 5.8 C=O	6.8 7.2 7.93 フエニル 8.6 7.28
$\beta$ -メントール	190 191/6	0.9470	1.4594	-43.76	44 (52.16)	51.33	3.45 CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> 5.84 C=O 7.3	6.87 7.76 7.98 フエニル 9.1 10.87 10.1 11.82
	213 214/6	0.9841	1.4695	16.71	58 (52.48)	51.97	3.45 CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> 5.79 C=O 7.27	6.83 7.2 7.93 フエニル 8.63 9.73
1,3- $\beta$ -メンチロキシプロパン	266 267/5	0.9657	1.4698	-62.26	37 (31.53)	30.19	3.45 CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> 5.82 C=O 7.27	6.85 8.05 フエニル 9.88 10.85 11.78
	262 264/5	1.0004	1.4882	-27.71	45 (33.67)	31.88	3.5 CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> 5.83 C=O 6.86	6.22 7.05 フエニル 8.0 フエニル 9.88 13.3 フエニル 14.2 フエニル
$\beta$ -フェニルエチロキシ	265 267/5	0.9506	1.4670	-28.61	34 (31.53)	30.16	3.45 CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> 5.8 C=O 7.24	6.83 7.95 フエニル 9.0 フエニル 10.83 11.25 11.79

本報告で合成を行なったオキシメンチル酸のエステル中、分子量の大なるものは 536 でかなり大きな分子であるが、一般にエステル化反応は濃硫酸の存在下で好収率に進行する。第2表に示した通り、新しく 9 種類のエステルを合成した。ただしゲラニオールのみは、無触媒法が適当であった。また 5 種類のエステルについては、遺憾ながら反応率の悪いものおよび反応率はよいが減圧下で蒸留中熱分解を起すものがあって、その性状を明らかにし得なかった。

終りに、本研究に終始御指導を賜わった本学教授伊藤昌明博士、試料の御提供をいただきた高砂香料工業株式会社、北連北見ハッカ工場の御厚意に深謝する。

(日本化学会、第9回香料テルペンおよび精油化学に関する討論会講演、昭和40年10月18日)

### 文 献

- 1) Beckmann, Mehrlander: *Annalen*, 1896, **289**, 368.
- 2) Treibs, W.: *Ber.*, 1899, **32**, 3625.
- 3) Ibid. 1939, **72**, 1194.
- 4) Ciamician, Silber: *Ber.*, 1907, **40**, 2419; 1909, **42**, 1510.
- 5) 伊藤・阿部: 北見工短研報, **2**, 43 (1964).
- 6) 面谷他: ホウ酸によるエステルの合成、第8回香料テルペンおよび精油化学に関する討論会 (Sept. 30, 1964).