

Blätteralkohol und Blätteraldehyd Minoru OHNO und Akikazu HATANAKA (Institut für Chemische Forschung, Universität Kyoto) Eingegangen am 31. Oktober 1960. *Botyu-Kagaku* 25, 168, 1960 (mit deutscher Resumé, 175.)

30. 青葉アルコールと青葉アルデヒド：大野 稔・畑中顯和（京都大学 化学研究所 大野研究室）
35. 10. 31. 受理

3-Hexen-1-ol を Lindlar Katalysator で 1 分子水添すると 3-*cis*-Hexen-1-ol のみになり全く *trans*-異性体を含まないものがえられることを明らかにした。その他青葉アルコールの構造異性体である 2-*cis*-, 2-*trans*-, 3-*trans*-, 4-*cis*-, 4-*trans*- および 5-Hexen-1-ol の 6 物質を合成して、それ等の性質を明らかにした。

天然青葉アルコール溜分中に約 5% の *trans*-異性体が共存することを証明した。

2-*trans*-Hexen-1-al を高収率で合成し併せて天然青葉アルデヒドの幾何構造は *trans*-型であることを決定した。

なお青葉アルコール、青葉アルデヒドおよびその近縁物質の 今後の発展特に立体化学構造の変移について取り纏めて記載した。

植物生葉中に広く存在する 2-Hexen-1-al および 3-*cis*-Hexen-1-ol はいづれも新鮮な“青葉のかおり”をもっているの、それぞれ Blätteraldehyd^{1,2)} (Leaf aldehyde, 青葉アルデヒド) および青葉アルコール (Blätteralkohol³⁾, Leaf alcohol) と名づけられた。

青葉アルコールは醗酵中の紅茶葉中にも見出され^{4,5)} 又日本産薄荷油の高沸点部中にフェニール酢酸エステルとして存在することも知られていた^{6,7)} が、ジャスモン (3-Methyl-2-(2'-pentenyl)-2-cyclopenten-1-on)^{8,9)} 菫葉アルデヒド^{10,11,12,13)} (2-*trans*-6-*cis*-Nonadien-1-al)* および胡瓜アルコール¹³⁾, ** (2-*trans*-6-*cis*-Nonadien-1-ol*) などの興味ある香気成分はいずれも



その分子中に 3-*cis*-Hexenyl 基 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{--}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{=}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{--CH}_2\text{--}$)

をもち青葉アルコール又は合成 3-*cis*-Hexen-1-ol を用いて天然物と同じ幾何構造のものが合成されるにおよんで青葉アルコールに対する関心はにわかに高められるに至った。即ちジャスモンは Treff 等¹⁴⁾, Harper 等¹⁵⁾により、菫葉アルデヒドおよび胡瓜アルコールは大野等¹⁶⁾, Ruzicka 等¹⁷⁾ および Jutz¹⁸⁾ などによってそれぞれ合成された***。

青葉アルデヒドは最近フロリダゴキブリ (*Eurycotis floridana* W.) の腺分泌物中にも見出された¹⁹⁾ がその“におい”は外敵を防禦し警戒させるのに役立つものである。又 Butenandt 等²⁰⁾ によって明らかにされたタガメの一種 *Belostoma indica* の雄の芳香性分泌物(雌を誘引する性質をもつ)の 2-*trans*-Hexen-1-ol-acetat や雌蚕蛾の分泌する性誘引物質^{21,22)} の

* 大野等 (農化, 14, 717 (1938)) は当時青葉アルコールを *trans*-型と考え、それから合成される Nonadienal および Nondienol はすべて *trans* であるとしたが後に Ruzicka 等 (*Helv. Chim. Acta*, 27, 1565 (1944)) によって Raman-Spektrum から青葉アルコールは *cis* であると改められた。従ってこれらの天然物は、2-*trans*-6-*cis*-型である。

** 大野等 (農化 15, 193 (1939)) が Gurkenalkohol, 胡瓜アルコールと名づけたことに対して Ruzicka 等 (*Helv. Chim. Acta*, 27, 1562 (1944)) はその後になって先に Veilchenalkohol と名づけたのであるからこの名称が優先すると述べているが、その名称の記載文献はない。

*** Nonadienol および Nonadienal の合成ははじめて Ruzicka 等 (*Helv. Chim. Acta*, 17, 1602 (1934)) によって Sorbinsäureäthylester を Na 還元してえた 3-Hexen-1-ol (このものは後に

trans-型であることが明らかにされた) を原料として合成されたが、その Nonadienal の Semicarbazon は Schmp. 156~7° で天然菫葉アルデヒドの同誘導体 Schmp. 157~8° と融点降下を示さないと報告されたので一時混乱したが、更にその後 (*Helv. Chim. Acta*, 27, 1561 (1944)) 上記合成物の Semicarbazon は再結により Schmp. 162~164° に上昇し天然物とは異なる *trans-trans*-異性体であると訂正された。

なお Nonadienal 又は Nonadienol は別に Hunsdiecker (*Chem. Ber.* 80, 137 (1947)) により 1-Brom-2-penten と 1,4-Dibrom-2-buten とから又 Nonadienal は Sondheimer (*J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4040 (1952)) により Dipropagyl と Äthyljodid とからえられる 1,5-Octadiin を Acetal 化, 1 分子水添, そして更に脱エチルする方法によって合成されている。

10, 12-Hexadekadien-1-ol* などはいずれもその分子中に 2-Hexenyl 基($\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2$)をもっている。また最近発見された Gypsy moth (*Parthetria dispar* L., マイマイ蛾の一種)の性誘引物質 10-(+)-Acetoxy-7-cis-hexadecen-1-ol³³⁾ も類縁物質として興味がある。***

更に青葉アルコール、青葉アルデヒドは共に昆虫を誘引し^{23a-d)}あるいはアゲハ蝶(*Papilio xuthus* L.)の蛹の色の変色に関与する性質²⁴⁾をもつことなどが明らかにされた。このように青葉アルコールおよび青葉アルデヒドはそれ自身が新鮮な青葉のかおりをもち又興味ある天然および合成香氣成分の中間体であることなどから著者等の研究室においても、かつてその研究^{3, 13, 25-28)}を行ったが上に述べたような昆虫生理に関与する諸事実の最近の発見に興味をもち再びこれらのものに就いて研究を行うことにした。研究の一部は既に報告^{29, 30, 31)}したが、ここに防虫科学誌25巻を記念し今日迄にえた結果を取り纏めて報告する。

青葉アルコールおよびその幾何異性体の合成

青葉アルコール 3-cis-Hexen-1-ol の合成：3-Hexen-1-ol は古く Reichstein 等³²⁾による 2, 4-Hexadien-1-ol の部分還元**、Fischer 等³³⁾による Sorbin-aldehyd の酒精-Na 還元、Ruzicka 等³⁴⁾、武居等²⁶⁾による Sorbinsäureäthylester の酒精 Na 還元などでそれぞれ合成されているがその幾何構造に関しては武居等がはじめて Sorbinsäureäthylester の Bouvault-Blanc 還元による 3-Hexen-1-ol は天然物と香氣が異り又両者の誘導体の融点から推して cis-型であるとしたが後にこのものは trans-型^{15, 35)}で他に少量の構造異性体が混合したものであることが明らかにされた。Crombie 等³⁶⁾は 2-Äthyl-3-chlor-tetrahydrofuran を Na-開環して 3-cis-, trans-(reich)-Hexen-1-ol 混合物を合成した。彼等はこのものを直接両異性体に分別しようと試みたが成功しなかった。一般に三重結合化合物の Pd-触媒による 1 分子水添は cis-異性体をうる有効な手段である。相当する in-ol を經由して 3-cis-Hexen-1-ol とする企ては Stoll³⁷⁾によってはじめて成功がもたらされた。彼等は Methyläthylketon を出発物として 1-Butin を経て 3-Hexin-1-ol を合成した。然しこの方法による 3-Hexin-1-ol の収率 (2.28%) があまりにも低いので著者等²⁹⁾は Crombie 等³⁶⁾が合成した 3-cis-, trans-Hexen-1-ol 混合物を大野等²⁷⁾の方法で Dibrom 化して後アルカリで 2 分子脱 HBr する方法によって Hexinol の収率を高めようと試みた。cis-異性体からの threo-3, 4-Dibrom-hexanol は容易に 2 分子脱 HBr されて Hexinol になるが trans-異性体からの erythro-3, 4-Dibrom-

hexanol は 1 分子脱 HBr されるだけで Monobrom-hexenol に止まる。もともと trans-異性体の多いこの混合 Hexenol から上記の方法によってえられた Hexinol の収率は Tetrahydrofuran から通算すると僅かに 16% であって好ましい方法とは云えない。これらの方法に較べると Acetylen を出発物とする Sondheimer³⁸⁾の 3-Hexin-1-ol の合成法は中間物を取り出すことなく一挙に行いうることで著者等が追試改変した結果では使用した Äthyljodid に対し収率 56% であって優れた方法である。

つぎに Hexinol の 1 分子水添を Stoll 等³⁷⁾は Kolloidal-Pd で、大野等²⁷⁾は Pd-BaSO₄ で -18° で、Crombie 等³⁵⁾は Pd-BaSO₄ で、又 Sondheimer³⁸⁾は Pd-CaCO₃ 触媒でそれぞれ行っている。Stoll 等は 1 分子水添物の 3, 5-Dinitrobenzoat を繰返し再結してようやく Schmp. 45~6° のものを収率 40% でえているが純品の 3, 5-Dinitrobenzoat は Schmp. 49° であることから Stoll 等がえたものは cis-(reich), trans-異性体の混合物であることは彼等も認めているように疑いの余地がない。又大野等 Crombie 等のものも著者等²⁹⁾が更めて Pd-BaSO₄ 触媒で 1 分子水添したものを IR-Spektrum で検討して見るとやはり少量の trans-異性体が生成している (Abb. 1-b)。つぎに Sondheimer の 1 分子水添物も彼等の IR-Spektrum から明らかなように又彼等自身も認め Harper 等も指摘³⁵⁾しているように可成りの trans-異性体を混合するものである (Abb. 1-a)。著者等の実験²⁹⁾によると cis-異性体に少量の trans-異性体が混合すると 3, 5-Dinitrobenzoat にして再結を繰返してもその分離は容易でない。

物質の動物に対する生理現象はその幾何構造や光学異性などにより支配されることは既によく知られたことである。著者等が目的とする昆虫生理に関係ある諸事実の究明には幾何構造の異なる物質の混合物であることは望ましくない。そこで著者等は上に述べたように既知の方法を検討すると共に幾何構造的に単一なものだけがえられるような方法を探索した。その結果 Sondheimer の方法をいくらか改変して 3-Hexin-1-ol を合成しその 1 分子水添に触媒として Lindlar Kataly-

* 10, 12 位の幾何構造は明らかでない。従って青葉アルデヒドの幾何構造とこのものの 10 位の幾何構造との関係は明らかでない。

** この Hexenol から合成した Nonadienal の Semicarbazon は Schmp. 157° (Hunsdiecker, Chem. Ber., 80, 139 (1947)) で天然物の同誘導体と混融すると僅かに融点降下を示す。

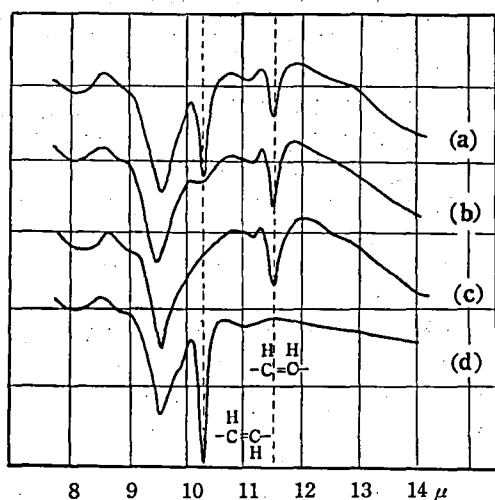
*** 本誌 176 頁抄録

sator³⁹⁾を用いると IR-Spektrum によっても全く

$\text{trans} \begin{pmatrix} \text{H} \\ | \\ -\text{C}=\text{C}- \\ | \\ \text{H} \end{pmatrix}$ 吸収のない 3-*cis*-Hexen-1-ol (特性

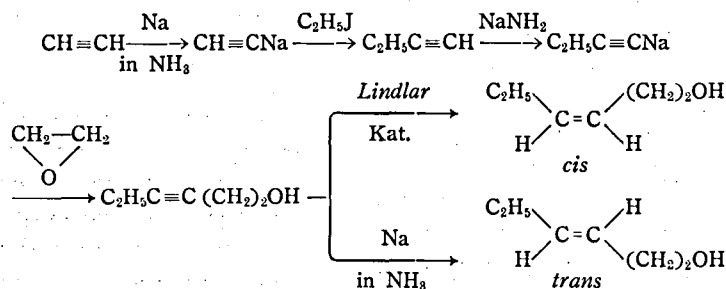
吸収 11.5μ および 13.8μ) がえられることを知った* (Abb. 1-c).

Abb. 1. IR-Spektren des 3-*cis*-Hexen-1-ols



- (a) Pd-CaCO₃ : Sondheimer (1950)
 (b) Pd-BaSO₄ : Autor (1959)
 (c) Pd-CaCO₃-Bleiacetat : Autor (1960)
 (d) Na in NH₃ : 3-*trans*-Hexen-1-ol : Autor (1959)

Abb. 2. Darstellung von 3-*cis*-Hexen-1-ol und 3-*trans*-Hexen-1-ol



3-*trans*-Hexen-1-olの合成：このものは青葉アルコールの幾何異性体であって両者の諸性質を比較する必要から合成した。このものは既に3-Hexin-1-olを液安中でNa還元し、あるいは3-*trans*-Hexen-1-säure³⁵⁾ またはその Äthylester の LiAlH₄ 還元¹⁸⁾ によっても合成されているが、著者等は前法によった (Abb. 2).

青葉アルコールの構造異性体の合成

2-*cis*-Hexen-1-olの合成：Colonge等⁴⁰⁾は2-*cis*-4-Chlorbuten-1-ol と C₂H₅MgBr とから Smets⁴¹⁾ は2-Hexin-1-ol の Kolloidal-Pd による1分子水添

で合成している。著者等は Abb. 3 に示すような方法で2-Hexin-1-ol²⁹⁾をえて、これを Lindlar Katalysator で1分子水添して合成した。

2-*trans*-Hexen-1-olの合成：このものは上の2-Hexin-1-olを液安中Naで還元してえた。又このものは2-*trans*-Hexen-1-säure-chlorid の LiAlH₄ 還元によってもえられた。

4-*cis*-Hexen-1-olの合成：Crombie等⁴²⁾は3-Chlor-2-methyltetrahydropyran の Na による開環でえられる4-*cis*-, *trans*-Hexen-1-ol を Brom 化して後、脱 HBr して4-Hexin-1-olを合成している。又 Newman⁴³⁾ は1-Jod-4-hexin と Kaliumacetat とからこのものの合成を試みたが成功しなかった。著者等は Kaliumacetat の代りに Silberacetat を用いて好収量で4-Hexin-1-olをえた。ついでこのものを Pd-BaSO₄ 触媒で1分子水添して4-*cis*-Hexen-1-olを合成した (Abb. 4).

4-*trans*-Hexen-1-olの合成：上記の4-Hexin-1-olを液安中でNaで還元してこのものを合成した (Abb. 4).

5-Hexen-1-olの合成：Abb. 5 に示すような経路を経て5-Hexin-1-olを合成した。このものを液安中でNa還元で1分子水添して5-Hexen-1-olをえた。このものは幾何異性体をもたない。

上述のようにして合成した4種の Hexinol のうち3-Hexin-1-ol 以外のものの IR-Spektrum は三重結合

にもとずく特性吸収を 4.4~4.7μ に明瞭に示しているが3-Hexin-1-olのみはそれが殆んど認められない²⁹⁾。この現象については Wotiz⁴⁴⁾が Symmetrische Acetylen 化合物について述べていることと一致する。

* C. Jutz も著者等と同年 (Chem. Ber., 92, 1983 (1959)) 3-Hexin-1-ol を Lindlar Katalysator で1分子水添して3-*cis*-Hexen-1-olを合成しているがその幾何異性体の混在の有無、および IR-Spektrum については述べていない。

Abb. 3. Darstellung von 2-*cis*-Hexen-1-ol und 2-*trans*-Hexen-1-ol

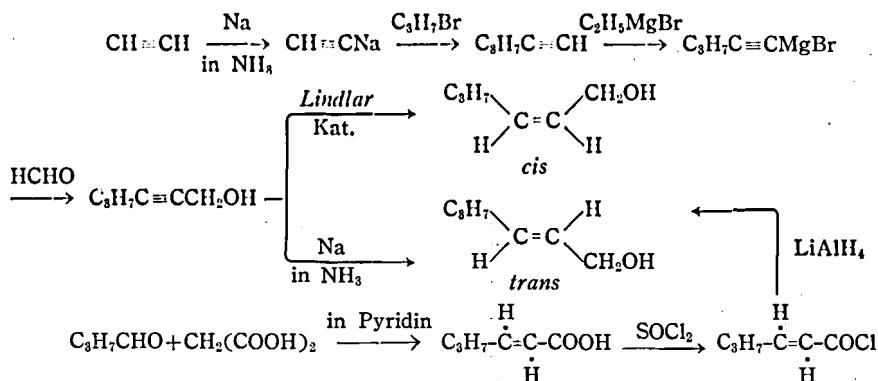


Abb. 4. Darstellung von 4-*cis*-Hexen-1-ol und 4-*trans*-Hexen-1-ol

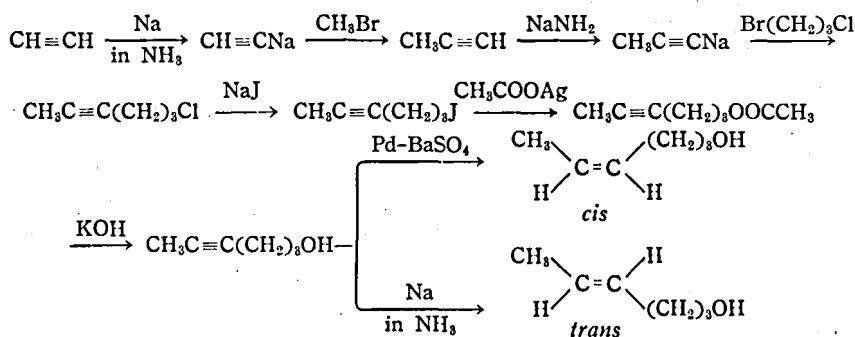


Abb. 5 Darstellung von 5-Hexen-1-ol

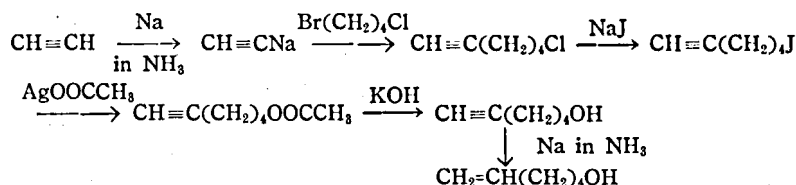
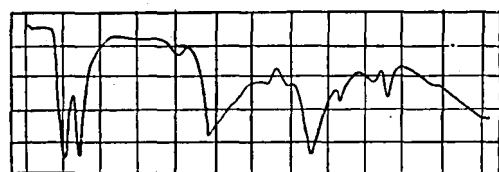
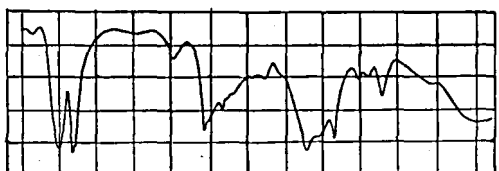


Abb. 6. IR-Spektren des natürlichen Blätteralkohols



(aus Pfefferminzöl : Crombie)



2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
λ (μ) →

(aus Teeblättern : Autor)

なおそれぞれの n_D , Sdp., 3,5-Dinitrobenzoat の Schmp. 等は既に報告した²⁹⁾.

天然青葉アルコール溜分中の 3-*trans*-Hexen-1-ol の存在の確認

青葉アルコールの幾何構造に関しては武居等²⁸⁾が *trans*-型であるとしたのに対して Ruzicka 等¹⁷⁾は Raman-Spektrum から, Stoll 等^{37,45)}は三重結合化合物の Pd-触媒による 1 分子水添生成物の定説から Crombie 等³⁵⁾は天然物の IR-Spektrum から又湯川等⁴⁶⁾は合成化学的な理由からそれぞれ *cis*-型であると決定した. しかしに Crombie 等³⁵⁾が示した天然物*の IR-Spektrum を仔細に観察すると *cis*-Äthylen 結合による 11.5μ および 13.8μ の吸収の他に 10.3μ に *trans*-Äthylen 結合にもとずく吸収を顕著に示してい

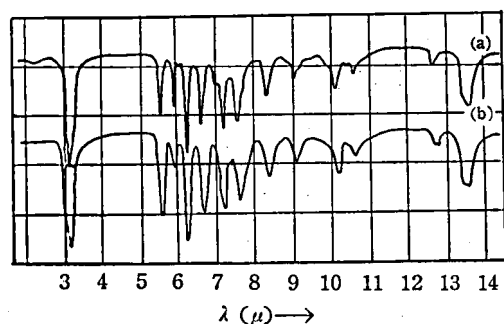
* 原料は薄荷精油の高沸点部.

る (Abb. 6-a).

それに対して著者等が合成した 3-*cis*- および 3-*trans*-Hexen-1-ol の IR-Spektrum はそれぞれ他の幾何異性体の吸収を全く示さない (Abb. 1-c, d) このことは天然物から青葉アルコール溜分を調製する過程で *cis* から *trans* への異性化がおきたか、あるいはもともと天然物中に *cis*-体と共に *trans*-体も存在するのではない、という二つの疑問を提供する。前の疑問に対しては 3-*cis*-Hexen-1-ol について茶葉から青葉アルコール溜分を調製する際にとった処理条件で、そのフタル酸の半エステル、あるいは 3,5-Dinitrobenzoat をつくり、それぞれ40%苛性加里溶液と共に水蒸気蒸溜を行なったが処理前後の n_D , Sdp. および IR-Spektrum 等に変化は認められなかった。従って青葉アルコール溜分調製の際の処理による *cis*→*trans* 異性化はおこらない。

そこで著者等は新たに茶生葉から調製した粗青葉アルコール溜分 2.0g を 3,5-Dinitrobenzoat に導き分別再結を繰返し各区の融点 IR-Spektrum 等について検討しながら順次 *cis* 異性体の除去を行い、ついに Schmp. 43° (純品 47.5°) を示し、その IR-Spektrum が本来の 3-*trans*-Hexen-1-ol の 3,5-Dinitrobenzoat に全く一致し元素分析も一致するものを分離することに成功した。

Abb. 7 IR-Spektren von natürlichem *trans*-Ester (a) und synthetischem *trans*-Ester (b)

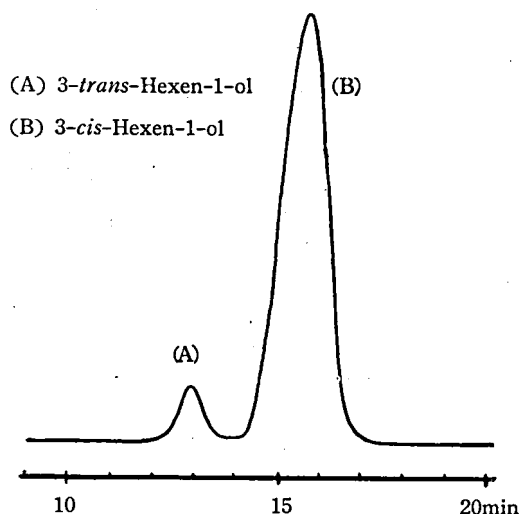


一方この溜分を Gaschromatographie にかけて2つのピークに分離することに成功した。又合成 3-*cis*- および 3-*trans*-Hexen-1-ol を同一方法で測定し天然物のそれと同定して *trans*-体が約5%混在していることを確認した³⁰⁾。

以上のことから天然青葉アルコール溜分中には少量の *trans*-異性体が混在することが明らかになった。しかし混乱をさけるために青葉アルコール (Blätteralkohol, Leaf alcohol) という名称は 3-*cis*-Hexen-

1-ol だけを呼ぶことにする。

Abb. 8 Gaschromatogram des natürlichen Blätteralkohols



Kolonne (0.6cm×3m): P. E. G. (6000), Trägergas: N_2 , Strömungsgeschwindigkeit: 45ml/min, Temperatur: 130°, Spannung: 4mV, Gerät: Shimadzu 2-A.

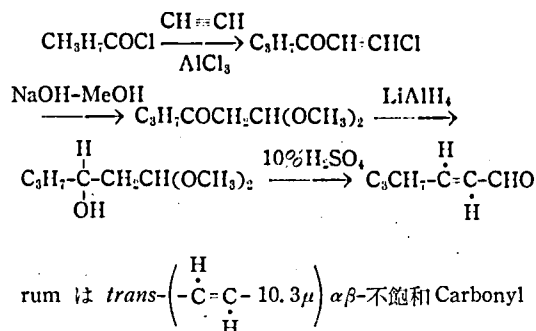
青葉アルデヒドの合成および幾何構造

2-*trans*-Hexen-1-al の合成: 2-Hexen-1-al の合成は 2-Hexen-1-ol の Kaliumdichromat による酸化⁴⁷⁾, 2-Hexen-1,4-diol 又は 3-Hexen-1,2-diol の稀硝酸による脱水⁴⁸⁾, 1,1,3-Triäthoxyhexan を 2% 塩酸と煮沸⁴⁹⁾, 4-Hydroxy-5-oxo-2-propyl-2,5-dihydrofuran を N_2 ガス中で 270~320° で加熱⁵⁰⁾ する等の方法で合成されているが、いずれも複雑な合成法で且つ収率もよくない。又その幾何構造に関しては最後の方法によって合成されたものについては *trans*-型であると思われるとある以外は明確でない。そして一般に $\alpha\beta$ -*cis*-不飽和アルデヒドは不安定⁵¹⁾ であるので天然物は恐らく *trans*-型であろうと想像されているに過ぎない。

著者等³¹⁾ はつぎのようにして好収率で 2-*trans*-Hexen-1-al を合成した。即ち Buttersäurechlorid の CCl_4 溶液に $AlCl_3$ の存在のもとに Acetylen を吹き込んで Propyl- β -chlorvinylketon としこれを Acetyl 化して後 $LiAlH_4$ で還元して β -Hydroxyhexanal-dimethylacetal とした。このものを 10% 硫酸で蒸気蒸溜すると Acetal の分解と脱水が行われて 2-*trans*-Hexen-1-al を通算 50% の収率でえた。

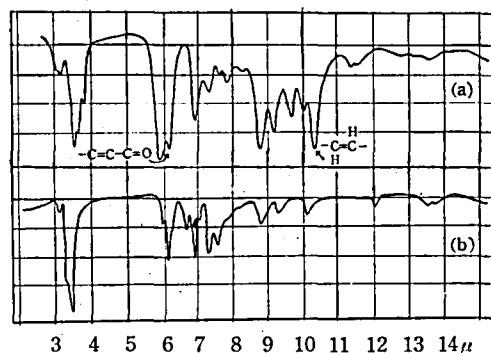
ここにえられた 2-*trans*-Hexen-1-al の IR-Spekt-

Abb. 9 Darstellung des 2-trans-Hexen-1-als



($-\text{C}=\text{C}-\text{O}$ 6.1 μ , $-\text{CHO}$ 3.5 μ) にそれぞれ特性吸収を明瞭に示している (Abb. 10-a). Acetal の分解と脱水が同時に行われて $\alpha\beta\text{-不飽和 Carbonyl}$ 化合物が生成する場合には二重結合と $\text{C}=\text{O}$ との Hyperkonjugatsiche Resonanz-effekt により安定な *trans*-型になること、および先に合成し幾何構造の確認された 2-*trans*-Hexen-1-ol の CrO_3 酸化でも好収率でえられることなどからここに著者等の合成したものは 2-*trans*-Hexen-1-al であることは疑問の余地がない。

Abb. 10. IR-Spektren des 2-trans-Hexen-1-als (a) und dieses 2,4-Dinitrophenylhydrazons (b)



青葉アルデヒドの幾何構造: 前記の方法で合成した 2-*trans*-Hexen-1-al の 2,4-Dinitrophenylhydrazon (Schmp. 147°), Semicarbazon (Schmp. 173°) は、かつて大野等²³⁻²⁴⁾が天然物からえた青葉アルデヒドのそれぞれの誘導体と融点および IR-Spektrum (Abb. 10-b) が完全に一致する。従って従来明確でなかった青葉アルデヒドの幾何構造は *trans*-型であることがここにはじめて決定された。従って立体構造的に今日まで明らかでなかった青葉アルデヒド (Blätteraldehyd, Leaf aldehyde) は 2-*trans*-Hexen-1-al であることが解った。

実 験

青葉アルコールおよびその幾何ならびに構造異性体の合成*

3-Hexin-1-ol の Lindlar Katalysator による 1 分子水添: フタル酸の半エステルを経て単離精製した 3-Hexin-1-ol 2.0g を酢酸メチル 20cc に溶かし Lindlar Katalysator²⁹⁾ 1.5g の存在下常温で振とうしながら水添する。触媒を除去・溶媒を追って蒸溜すると Sdp. 157° で 3-*cis*-Hexen-1-ol をえる。n_D²⁰ 1.4410, 収量 1.81g (90%)。

2-trans-Hexen-1-ol の合成

2-*trans*-Hexen-1-säure: Butyraldehyd 50g と Malon säure 70g に Pyridin 72g と Piperidin 1g を加え湯浴上で 5 時間加熱還流させる。炭酸ガスの発生がやむと反応を止め反応物を氷水の中に注ぎ込む。結晶が析出するからこれをエーテルで抽出後 2n HCl 次に水で洗滌、よく乾燥する。エーテルを追って蒸溜すると 115~117°/15mm で 2-*trans*-Hexen-1-säure をえる。Schmp. 32~4°, 収量 62g (78%), p-Jodphenacyl ester は Schmp. 89°。

C₁₄H₂₄O₃J (364.22) Ber. C 46.16 H 5.81

Gef. C 46.22 H 5.82

2-*trans*-Hexen-1-ol: あらかじめ LiAlH₄ 1.0g をエーテル 50cc に懸濁させ冷却攪拌下 2-*trans*-Hexen-1-säure と SOCl₂ から 90% の収率でえられた 2-*trans*-Hexen-1-säurechlorid 5.0g をゆっくり滴下する。湯浴上で 4 時間加熱還流させて後反応物を冷却しながら 3n H₂SO₄ 35cc を滴下する。エーテル抽出氷冷食塩飽和水で洗滌する。充分乾燥しエーテルを追って蒸溜すると Sdp. 156° で 2-*trans*-Hexen-1-ol をえる。n_D²⁰ 1.4369, 収量 2.3g (69%)。

天然青葉アルコール溜分の調製

摘取って直ちに搗砕した茶の生葉 3.3kg を同量の水に浸せきし蒸気蒸溜にかける。溜出液は食塩飽和、エーテル 500cc 宛で 3 回抽出後このエーテル抽出液を 2n HCl, 次で 2n KOH で洗滌する。乾燥、エーテルを追って蒸溜する。この操作を 30 回繰返して新鮮な茶の生葉 95kg から 68°/28mm の溜分 7.3g を得た。再溜によって 150~160° 溜分 4.29g をえた。この溜分を無水フタル酸 9.2g とベンゾール 20cc 中で 3 時間加熱還流する。得られた半エステル 11g は 15% 苛性苛達溶液で蒸気蒸溜にふして後処理を行い 152~4°

* Hexinol 類および Hexenol 類の合成は既に報告²⁹⁾したので重複をさけて省略し、その後新たに改めた点、および追加した実験だけを記した。

で溜出する部分 3.08g を得た。 n_D^{25} 1.4378 (Abb. 6-b).

天然青葉アルコール溜分から 3-*trans*-Hexen-1-ol の単離: 152~4° 溜分 2.02g と 3,5-Dinitrobenzoylchlorid とからエステル 6.0g をえた。このエステルを石油エーテル (Sdp. 35~40°) で系統的に分別再結を繰返して Schmp. 43° を示すもの 5mg を単離した。その IR-Spektrum (Abb. 7-a) は合成 3-*trans*-Hexen-1-ol-3,5-dinitrobenzoat の IR-Spektrum (Abb. 7-b) と完全に一致した。3,5-Dinitrobenzoat は Schmp. 43°.

$C_{18}H_{14}O_6N_2$ (294.27) Ber. C 53.06 H 4.76
Gef. C 53.29 H 4.96

天然青葉アルコールの Gaschromatographie による分離: i) Kolonne (0.6×3m), Polyäthylenglykol (6000); Trägergas N_2 ; Strömungsgeschwindigkeit 45cc/min; Temperatur, 130°; ii) Gerät Shimadzu 2-A の条件で測定した。その結果天然物は完全に 2つの部分に分離しその Retentionszeit は 13分と 15分40秒で前者は約5%であった。つぎに別に合成した純粋の 3-*cis*- および 3-*trans*-Hexen-1-ol を各々同一条件で測定し *cis*-体は 15分40秒, *trans*-体は 13分にピークを示した。従って天然物の先に流出の部分は *trans*-体、後に出る部分は *cis*-体であることを確認した。

2-*trans*-Hexen-1-al (青葉アルデヒド) の合成

Propyl-β-chlorvinylketon: よく乾燥した三口フラスコに Buttersäurechlorid 107g と CCl_4 400cc を加えこれに $AlCl_3$ 粉末 15g を添加し 0° に冷却しながら激しく攪拌する。そして十分に乾燥精製した Acetylen を吹き込む。1時間を要して $AlCl_3$ 粉末を3回に分けて加える。添加と同時に急激に反応温度が上がるからよく冷却して 5° 以下に保たねばならない。更に7時間半 4~5° に保ちながら Acetylen を吹き込む。反応物は直ちに食塩飽和氷水 1500cc に徐々に注ぎ込み、水層はエーテル 100cc 宛4回抽出しエーテル抽出液と CCl_4 層と合わせ乾燥後エーテルを追う。これを蒸溜すると CCl_4 の溜出後 Sdp. 75°/31mm で Propyl-β-chlorvinylketon をえる。 n_D^{25} 1.4688, 収量 114g (86.3%)⁵²⁾.

β-Oxo-n-hexanal-dimethylacetal: Propyl-β-chlorvinylketon 106g をメタノール 150cc に溶かし、これをあらかじめ -18° に冷却。攪拌下 -4~-10° に保ちながら2時間半を要してメタノール性苛性加里溶液 300cc (メタノール 350cc 中に 1.5mol の KOH を含む) をゆっくり滴下し更に -10°~-15° で1時間攪拌して反応を終る。反応物は食塩飽和氷水 800cc の中へゆっくり注ぎ込む。エーテル 100cc 宛4回抽出

し水で洗滌、乾燥後エーテルを追って蒸溜すると Sdp. 100°/27mm で β-Oxo-n-hexanal-dimethylacetal をえる。 n_D^{25} 1.4285, 収量 105g (82%)⁵²⁾.

β-Hydroxy-n-hexanal-dimethylacetal: あらかじめよく乾燥した三口フラスコに乾燥エーテル 400cc 中に $LiAlH_4$ 7.5g を懸濁させ冷却攪拌下 Diacetal 100g を乾燥エーテル 300cc に溶かしたものをゆっくり滴下する。滴下後なお2時間湯浴上で温めて反応を終わる。反応物を冷却し、3n H_2SO_4 を 300cc ゆっくりと滴下して過剰の $LiAlH_4$ を分解する。エーテル抽出し水と重曹水で洗滌し乾燥する。エーテルを追って蒸溜すると Sdp. 110°/24mm で β-Hydroxy-n-hexanal-dimethylacetal をえる。 n_D^{25} 1.4405, 収量 77g (75.8%)。

2-*trans*-Hexen-1-al: β-Hydroxy-n-hexanal-dimethylacetal 20g を 10% H_2SO_4 で水蒸気蒸溜にふして塩折エーテル抽出後エーテルを追って蒸溜すると Sdp. 146~7° で 2-*trans*-Hexen-1-al をえる。 n_D^{25} 1.4480, 収量 11g (93%)。

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 147°
 $C_{12}H_{14}O_4N_4$ (278.26) Ber. C 51.79 H 5.03
Geg. C 51.85 H 5.13

Semicarbazon: Schmp. 173°
 $C_7H_{13}ON_3$ (155.19) Ber. C 54.17 H 8.44
Gef. C 54.43 H 8.37

文 献

- 1) Crutius, T. u. Franzen, H., *Ann.*, **390**, 89 (1914)
- 2) *ebenda*, *Ann.*, **404**, 93 (1914)
- 3) Takei, S., Sakato, Y., Ohno, M. u. Kuroiwa, Y., *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, **14**, 709 (1938)
- 4) Van Romburgh, P., C., **1920**, II, 83.
- 5) Yamamoto, R. u. Kato, A., *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, **10**, 661 (1934)
- 6) Walbaum, H., C., **1918**, 25.
- 7) Sinozaki, A. u. Nagasawa, T., 大阪工業試験所報告, **9**, (1930)
- 8) Treff, W. u. Werner, H., *Ber.*, **66**, 1521 (1933)
- 9) Ruzicka, L. u. Pfeiffer, M., *Helv. Chim. Acta*, **16**, 1208 (1933)
- 10) Walbaum, H. u. Rosenthal, A., *J. pr. Chem.*, **124**, 55 (1930)
- 11) Ruzicka, L. u. Schinz, H., *Helv. Chim. Acta*, **17**, 1592 (1934)
- 12) Späth, E. u. Keszler, F., *Ber.*, **67**, 1496 (1934)
- 13) Takei, S. u. Ohno, M., *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, **15**, 193 (1939)

- 14) Treff, W. u. Werner, H., *Ber.*, 68.640(1935)
- 15) Harper, S. H. u. Smith, R. J. D., *J. Chem. Soc.*, 1955, (1512)
- 16) Takei, S., Ohno, M., Kuroiwa, Y., Takahata, T. u. Sima, T., *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, 14, 717 (1938)
- 17) Ruzicka, L., Schinz, H. u. Susz, B. P., *Helv. Chim. Acta*, 27, 1561 (1944)
- 18) Jutz, C., *Chem., Ber.*, 92. 1983 (1959)
- 19) Pavan, M., *Significatis chimico e kiologico di alcuni veleni di insetti* (Pavia 1958)
- 20) Butenandt, A. u. Nauyen Dang, T., *Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem.*, 308, 277 (1957)
- 21) Butenandt, A., *Nova Acta Leopoldina N. F.*, 17, 445 (1955), *Naturwiss. Rdsch.*, 8, 457 (1955)
- 22) Butenandt, A., Beckmann, R., Stamn, D. u. Hecker, E., *Z. Naturforschg.*, 14b, 283 (1959)
- 23) a. Watanabe, T., *Nature*, 182, 325 (1958) b. Butenandt, A., *Naturwiss. Rdsch.*, 12, 463(1955) c. Butenandt, A., Hecker, E. u. Zachau, H. G., *Chem. Ber.*, 88, 1185 (1955) d. Matsumoto, Y. u. Sugiyama, S., *Ber., des Ohara Inst. für landwirtschaftliche Biologie Bd. XI, Heft., 3*, 359 (1960)
- 24) Hidaka, T., *科学*, 27, 93 (1957)
- 25) Takei, S., Sakato, Y. u. Ohno, M., *Bull. Inst. Phys. Chem. Tokyo*, a. 13, 128 (1934) b. 14, 303 (1935), c. 14, 1261 (1935), d. 17, 871 (1938)
- 26) Takei, S., Imaki, T. u. Tada, Y., *Bull. Inst. Phys. Chem. Tokyo*, 14, 507 (1935), *Ber.*, 68, 953 (1935)
- 27) Takei, S., Ohno, M. u. Sinozaki, K., *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, 16, 772 (1940), *Ber.*, 73, 950 (1940)
- 28) Takei, S., Ohno, M., *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, 18, 119 (1942)
- 29) Hatanaka, A. u. Ohno, M., *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, 24, 115 (1960) *Botyu-Kagaku*, 24, 151 (1959)
- 30) Hatanaka, A. u. Ohno, M., *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, 24, 614 (1960); *Naturforschg.*, 15-b, 415 (1960) (*Notizen*)
- 31) Hatanaka, A. u. Ohno, M., *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, (*im Druck*) *Bull. Arg. Chem. Soc. Japan*, 24, 532 (1960) (*short Communication*)
- 32) Reichstein, T., Aman, C. u. Trivelli, G., *Helv. Chim. Acta*, 15, 261 (1932)
- 33) Fischer, F. Gottwalt u. Wiedemann, O., *Ann.*, 522, 1 (1936)
- 34) Ruzicka, L. u. Schinz, M., *Helv. Chim. Acta*, 17, 1602 (1934)
- 35) Crombie, L. u. Harper, S. H., *J. Chem. Soc.*, 1950, 873
- 36) ebenda, , *J. Chem. Soc.*, 1950, 1714
- 37) Stoll, M. u. Rouve, A., *Helv. Chim. Acta*, 21, 1542 (1938)
- 38) Sondheimer, F., *J. Chem. Soc.*, 1950, 887
- 39) Lindlar, H., *Helv. Chim. Acta*, 57, 446(1952)
- 40) Colonge u. Poilane, C. R., 238, 1821 (1954), *Bl.* 1955, 954
- 41) Smets, G., C. A., 1950, 8315
- 42) Newmann, M. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1292 (1949)
- 43) Crombie, L. u. Harper, S. H., *J. Chem. Soc.*, 1950, 1707
- 44) Wotiz, J. H. u. Miller, F. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 3441 (1949)
- 45) Stoll, M. u. Rouve, A., *Ber.*, 73, 1358 (1940)
- 46) Yukawa, Y. u. Hanabusa, A., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 76, 572 (1955)
- 47) Delaby, Guillot-Allegre. *Cr.*, 192, 1468 (1931), *Bl.* (4) 53, 308 (1933)
- 48) Prevost, *Bl.* (5) 11, 224 (1934)
- 49) Hoaglin, R. I. u. Hirsh, D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 3468 (1949)
- 50) Schinz, H. u. Rossi, A., *Helv. Chim. Acta*, 31, 1961 (1948)
- 51) Raphael, R. u. Sondheimer, F., *J. Chem. Soc.*, 1951, 2693
- 52) Price, C. u. Pappalardo, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 2613 (1950)
- 53) Jacobson, M., Beroza, M. and Jones, W. A., *Science*, 132, 1011 (1960), Beroza, M., *Agr. Chem.*, 15-7, 37 (1960)

Resumé

Blätteralkohol¹³⁾ und Blätteraldehyd^{1,2)} vorkommen im Pflanzen-reich weit verbreitet und zeigen eigentümlichen Geruch nach grünen Blätter. Dieser Alkohol, der das Bruchstück von Jasmon^{14,15)}, Veilchenblätteraldehyd und Gurckenalkohol¹⁶⁻¹⁸⁾ ist, ist von pflanzenphysiologischem sowie riechstoffem Gesichtspunkte aus und auch von

geometrischen konstitutionellen Interesse aus untersucht worden. Neuerdings wurde es veröffentlicht, dass Blätteralkohol aus Maulbeer-blätter (3-*cis*-Hexen-1-ol) für Seidenraupe Lockwirkung besitzt^{23-a,b)} und 2-*trans*-Hexen-1-ol-acetat (ein Verwandtstoff des Blätteralkohols) Sexual-lockstoff gegen männlichen *Belostoma indica* ist²¹⁾. Der Blätteraldehyd ist reizvoll für uns, da er Insekten-lockwirkung besitzt^{23-a)} und mögliches Bruckstück des Sexual-lockstoffs des Seidenspinners (n-Hexadecadien-10, 12-ol-1)²²⁾ sowie giftige Sekreten von *Eurycotis Florida* W. gegen andere Insekten¹⁹⁾ und auch ein Stoff des der Schutzfarbe von *Papilio xuthus* L. Entscheid gebenden Faktors²⁴⁾ ist.

Die alle vier isomeren n-Hexin-1-olen wurden aus Acetylen in guter Ausbeute gewonnen. Die theoretisch möglichen sieben geometrischen Stellungsisomere von n-Hexen-1-olen wurden aus den vier entsprechenden n-Hexin-1-olen in geometrisch reinen Formen dargestellt und dann die physikalische, chemische Eigenschaften über diese Verbindungen betrachtet wurden. Obgleich man 3-*cis*-Hexen-1-ol bisher in reinem Zustand nicht erhalten hat, konnten wir ihn in geometrisch ganz reiner Form durch Hydrierung des 3-Hexin-1-ols mit Lindlar Katalysator herzustellen.

Das *cis*, *trans*-Problem des natürlichen Blätter-

alkohols, das von Stoll²⁷⁾ und Takei²⁷⁾ seit 1938 bearbeitet wurde, konnte von Crombie³⁵⁾ an Hand des IR-Spektrums zugunsten der *cis*-Konfiguration entschieden werden. Seither sind an der geometrischen Konstitution des natürlichen Blätteralkohols als 3-*cis*-Hexen-1-ol keine Zweifel mehr geäußert worden. Man kann aber bei genauerer Betrachtung des IR-Spektrums von Crombie³⁵⁾ eine sehr schwache Bande bei 10.3 μ nicht übersehen. Zur genaueren Ermittlung für die *trans*-Bande des natürlichen Blätteralkohols isolierten wir ihn aus frischen Teeblättern und klärten durch IR-Spektrum und Gaschromatographie, dass 3-*trans*-Hexen-1-ol in der natürlichen Blätteralkohol-fraktion etwa 5% vorkommt, auf.

Über die *cis*, *trans*-Konfiguration sowie ergiebige Synthese des Blätteraldehyds werden noch nichts berichten. Die Konfiguration des Blätteraldehyds war als *trans*-Form nur hypothetisch angenommen worden, da die Stabilität der *cis*- $\alpha\beta$ -ungesättigten Aldehyde theoretisch sehr schwer zu existieren kann³¹⁾. Wir konnten 2-*trans*-Hexen-1-al aus Acetylen in vier Stufen (Abb.9) über die neue Zwischenprodukte und in guter Ausbeute (50% überalles) darstellen. Demnach wurde es beweis, dass die geometrische Konfiguration des natürlichen Blätteraldehyds zur *trans*-Form gehört.

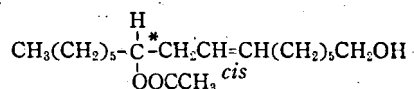
抄 録

マイマイ蛾の性誘引物質の単離、構造決定と合成

Isolation, Identification and Synthesis of the Sex Attractant of Gypsy Moth, M. Jacobson, M. Beroza and W. A. Jones, *Science*, **132**, 1011 (1960)

雌マイマイ蛾 50万頭の後腹部にある分泌腺の benzene 抽出物から晶出させた固形物を acetone で精製してえた薄黄色の粘調な油状物 75mg は生物試験および野外試験で雄蛾を非常によく誘引する。Paperchromatography で 5 つの spot に分けたがこのうち R_f 0.0 のものだけが誘引性を示した。この部分を 95% の冷 ethanol で抽出し白ロウ状の結晶 (a) 3.4mg と次に petroleumether で抽出し、無色で螢光を発する液体 (b) 20mg とをえた。(b) は野外試験で 10⁻⁷ μ g (10⁻⁷ γ) で雄蛾を誘引し、(a) は (b) の約 1/4 の効力を示した。(b) は $\alpha_D = +7.9^\circ$ で C₁₇H₃₂O₃ 又は C₁₈H₃₄O₃ に相当し、第 1 級 -OH 基, 第 2 級 -OOCCH₃ それに少くも

4 つの -CH₂- 基をもつ直鎖で、一つの二重結合は多分 *cis* 型である。Aromatic ring, *trans*-型二重結合, 三重結合, 分岐の -CH₃ 基はない。KJO₄, KMnO₄ 酸化で 3-acetoxy-1-nonanoic acid を、又 KMnO₄ 酸化では pimelic acid を得た。従って物質 (b) は (+)-10-acetoxy-1-hydroxy-*cis*-7-hexadecene



であって、このものの dl 体を n-heptaldehyde と propagylbromide とから 7 工程を経て合成した (収率 0.2%)。合成物の旋光度は 0 で、それ以外は天然物と全く同一である。この合成 dl-化合物と光学活性の天然物 (b) とは野外試験でほとんど同じ誘引力を示した。この合成は天然の性誘引物質についての初めてのものである。(畑中顕和)