

Nor-デヒドロアビエチルアミンと二、三のベンズアルデヒドとの反応

山本 二郎・神尾 信影^{*1}・河藤 明德^{*2}・内川 晃夫^{*3}・浅野 誠司^{*4}
鳥取大学工学部物質工学科・^{*1}長岡香料(株)・^{*2}鳥取県立工業高等学校・^{*3}日立金属(株)・
^{*4}タツタ電線(株)

Reaction of Nor-dehydroabietylamine with some Benzaldehydes

Jiro YAMAMOTO, Nobukage KAMIO^{*1}, Akinori KAWATO^{*2}, Akio UCHIKAWA^{*3},
Seiji ASANO^{*4}

Department of Materials Science, Faculty of Engineering
Tottori University, Tottori, 680-8552 Japan

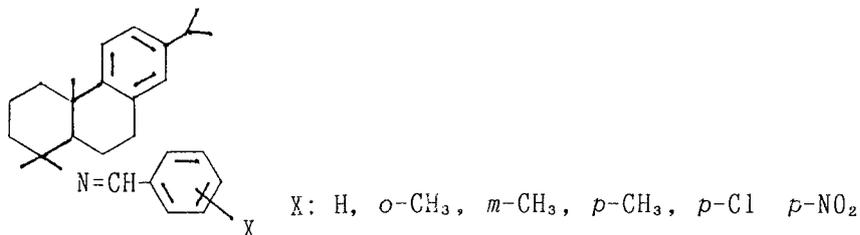
^{*1}Nagaoka Kouryo Corporation Ltd, Osaka, 5451-0046 Japan

^{*2}Tottori Public Industrial High School, Tottori, 689-0011 Japan

^{*3}Hitachi Kinzoku Corporation Ltd, 680-1121 Japan

^{*4}Tatsuta Densen Corporation Ltd, Fukuchiyama, 620-0858 Japan

Abstract: In the reaction of Nor-dehydroabietylamine(DHAA) with some benzaldehydes, corresponding imines were detected over 83% yield in gas chromatography.



The reaction of *o*-tolylaldehyde with DHAA, however, proceeded slower in comparison with those reactions indicated above. These reactions were carried out in fused state in the absence of catalyst. The rate-determined step in these reactions seems to be nucleophilic attack to carbon atom on benzaldehyde with amino group of DHAA. The reaction of DHAA with *p*-nitrobenzaldehyde proceeded much faster than the reaction of dehydroabietylal with *p*-nitroaniline.

Keywords : Nor-Dehydroabietylamine, Benzaldehydes, Imines of Nor-dehydroabietylamine, Non-catalyzed reaction

1. 緒言

ロジンに含まれる樹脂酸の主成分は、アビエチン酸とデヒドロアビエチン酸(1)であり、アビエチン酸は容易に脱水素されて1に変わるため、1は今後有用な有機工業の出発原料になり得るものである[1], [2]. このために、1および1の誘導体の基本的な変換反応について調査しておく必要がある。しかしながら、従来から行われてきた1の変換反応に関する研究は、1の環骨格に注目したものである[3].

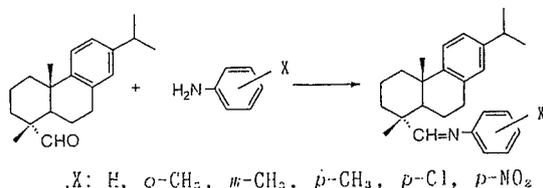
1の分子中にはC-4炭素にメチル基が存在して

おり、同じ炭素に結合している官能基は電子論的観点からも立体的見地からも興味ある反応性を示すことが予想される。

著者らは、以前に各種フェノールと1との反応を行って、置換基の種類と位置がエステル生成の速さにおよぼす影響について検討した[4]. 次いで、1のフェニルエステルやHomo-デヒドロアビエチン酸のフェニルエステルを過剰の塩化チタン(IV)で処理すると、エステルの種類に応じて加水分解やFries転位が起こることを明らかにした[5]. また、デヒドロアビエチナルとアニリン類との反応で、アニリンの誘導体もつ置換基の種類と位置が、イミンの生成の速さに大きく依存す

ることを見いだした[6].

本報は、上の反応に関与している二つの試薬の官能基をお互いに交換したと考えられるNor-デヒドロアピエチルアミン(以下Nor-DHAA)とベンズアルデヒド類との反応を試み、二つの反応を比較して類似点と相違点を見いだそうとしたものである。



2. 実験

2.1 デヒドロアピエチン酸の精製[7]

不均化ロジンをエタノール、モノエタノールアミン、2,2,4-トリメチルペンタンおよび70%エタノールを用いて精製し、純粋な**1**を得た。mp 170.0–171.1°C(文献値[8]:170.0–171.1°C)。

IR(KBr); 1440, 1370, 1245, 1170, 820 cm⁻¹.

1をジアゾメタンでメチル化してデヒドロアピエチン酸メチル mp 62.5–62.5°C(文献値[7]:62.0–62.5°C)を得て、これをガスクロマトグラフィーで分析し、純度が98%であることを確かめた。

2.2 Nor-デヒドロアピエチン酸の合成

1と塩化チオニルを無水エーテル中で混合し、赤褐色油状の塩化Nor-デヒドロアピエチル(**2**)をほぼ100%の収率で得た[9].

IR(KBr); 2950, 1725, 1690, 1500, 1460, 1385, 1245, 1170, 1130, 1110, 1040, 820, 630 cm⁻¹.

2を無水エーテルに溶解し、−4°Cから−8°Cで保ちながら乾燥アンモニウムを導入してNor-デヒドロアピエチン酸アミド(**3**)を得た。収率90%, mp 170.0–172.0°C(文献値[9]:170.0–172.0°C)。

IR(KBr); 3440, 2950, 1630, 1600, 1480, 1460, 1300, 1085, 1040, 920, 630, 630 cm⁻¹.

3, ナトリウムメトキシドおよび臭素の無水メタノール溶液に窒素ガスを通じながら還流し、淡黄色油状物をしたメチル-Nor-デヒドロカルバマート(**4**)を91%の収率で導いた。

IR(KBr); 3700, 2980, 1610, 1500, 1480, 1240,

1190, 1150, 1040, 820, 780, 680 cm⁻¹.

4の95%エタノール溶液に水酸化ナトリウムと水を加えて加熱還流し、黄色油状物のNor-DHAAを99%の収率で得た[9].

IR(KBr); 2950, 1725, 1600, 1460, 1380, 1360, 1330, 1070, 880, 820, 630 cm⁻¹.

2.3 Nor-デヒドロアピエチルアミンとベンズアルデヒドとの反応

Nor-DHAA 1.00g(3.7 mmol)とベンズアルデヒド 0.39g(3.7 mmol)の混合物を室温でかきまぜたのち、12時間室温で放置した。反応混合物をガスクロマトグラフィーで測定したのち、エタノールで再結晶し、N-ベンジリデン-Nor-デヒドロアピエチルアミン(**5**)0.656g(50%)を得た。

N-ベンジリデン-Nor-デヒドロアピエチルアミン(**5**) mp 87.0–87.5°C(白色結晶)。

IR(KBr); 2930, 1642(C=N), 1600, 1500, 1460(CH), 1040, 980, 925, 860, 590 cm⁻¹.

¹H-NMR(CDCl₃); δ = 1.22(isopropyl), 1.26(C10-CH₃), 1.39(C4-CH₃), 6.85–7.77(Aromatic), 8.25(CH).

分析値; C 86.95%, H 9.35%, N 3.98%

C₂₆H₃₈Nとしての

計算値; C 86.35%, H 9.25%, N 3.90%

Nor-DHAAとほかのアルデヒドとの反応も同じ方法で行って、それぞれ対応するイミンを導いた。

N-(2-メチルベンジリデン)Nor-デヒドロアピエチルアミン(**6**), 収率49%(油状物質)。

IR(KBr); 2950, 1730, 1642(C=N), 1600, 1500, 1460, 1380(CH), 1295, 1230, 1100, 1020, 990, 860, 820 cm⁻¹.

¹H-NMR(CDCl₃); δ = 1.22(isopropyl), 1.26(C10-CH₃), 1.60(C4-CH₃), 6.80–7.75(Aromatic), 8.30(CH).

分析値; C 85.26%, H 9.51%, N 3.74%

C₂₉H₃₅Nとしての

計算値; C 86.81%, H 9.44%, N 3.75%

N-(3-ベンジリデン)Nor-デヒドロアピエチルアミン(**7**), 収率59%, mp 86.0–87.0°C(白色結晶)。

IR(KBr); 2490, 1640(C=N), 1500, 1460, 1380(CH), 835, 825, 800 cm⁻¹.

¹H-NMR(CDCl₃); δ = 1.20(isopropyl), 1.23(C10-CH₃), 1.60(C4-CH₃), 6.80–7.82(Aromatic), 8.55(CH).

分析値; C 85.63%, H 9.42%, N 3.74%

C₂₇H₃₅Nとしての

計算値 ; C 86.81%, H 9.44%, N 3.75%

N-(4-メチルベンジリデン)Nor-デヒドロアビエチルアミン(8), 収率75%, mp 126.7-129.0°C (白色結晶).

IR(KBr); 2940, 1640(C=N), 1620, 1500, 1380(CH), 1320, 1170, 1120, 1040, 845, 820 cm⁻¹.

¹H-NMR(CDCl₃); δ=1.23(isopropyl), 1.26(C10-CH₃), 1.60(C4-CH₃), 6.88-7.60(Aromatic), 8.23(CH).

分析値 ; C 87.22%, H 9.49%, N 3.75%

C₂₇H₃₅Nとしての

計算値 ; C 86.81%, H 9.44%, N 3.58%

N-(4クロロベンジリデン)Nor-デヒドロアビエチルアミン(9), 収率57%, mp 128.0-130.0°C (白色結晶).

IR(KBr); 2940, 1640(C=N), 1620, 1500, 1380(CH), 1320, 1170, 1120, 1040, 845, 820 cm⁻¹.

¹H-NMR(CDCl₃); δ=1.23(isopropyl), 1.26(C10-CH₃), 1.60(C4-CH₃), 6.88-7.60(Aromatic), 8.23(CH).

分析値 ; C 78.95%, H 8.26%, N 3.38%

C₂₆H₃₂NClとしての

計算値 ; C 79.26%, H 8.19%, N 3.56%

N-(4-ニトロベンジリデン)Nor-デヒドロアビエチルアミン(10), 収率63%(淡黄色結晶).

IR(KBr); 2940, 1660(C=N), 1600, 1530, 1500, 1380(CH), 1345, 1140, 855, 835, 750, 690cm⁻¹.

¹H-NMR(CDCl₃); δ=1.22(isopropyl), 1.28(C10-CH₃), 1.60(C4-CH₃), 6.88-7.70(Aromatic), 8.27(CH).

分析値 ; C 77.34%, H 7.94%, N 6.68%

C₂₆H₃₂N₂O₂としての

計算値 ; C 77.19%, H 7.97%, N 6.93%

ガスクロマトグラフィーは島津GC-8Aを使用した. 検出器 : FID, カラム ; SE-30, 試料注入温度 ; 300°C, カラム温度 ; 180-280°C, 昇温速度 ; 5°C/min, 流量 ; 60mL/min, キャリヤース ; He.

3 結果と考察

1 からNor-DHAAの合成は次の順序に従って行い, いずれの段階も90%以上の収率を示した.

RCOOH(1)→RCOCl(2)→RCONH₂(3)→RNHCOOCH₃(4)→RNH₂(Nor-DHAA)

生成物をエタノールで再結晶したときの単離収率は49%から75%であり, 6は油状で得られたが, 他のイミン類は明確なmpを示した. 生成物の元素分析値は計算値一致し, スペクトルデータも妥当であった.

イミンの生成の速さを比較するために, ガスク

Table 1 The yields of N-benylidene nor-dehydroabietylamine and N-dehydroabietylidene anilines

Entry X	R- N=CH- 		Recovered ^{a)}	R-CH=N- 		Recovered ^{b)}
	(%)	benzaldehydes(%)	(%)	anilines(%)		
1 H	5	87	2	91	6	
2 2-CH ₃	6	66	20	2	62	
3 3-CH ₃	7	83	6	80	9	
4 4-CH ₃	8	94	2	86	1	
5 4-Cl	9	95	Not detected	98	1	
6 4-NO ₂	10	93	Not detected	Not detected	72	

a) The equimolar mixture of nor-DHAA and benzaldehydes was stirred at room temperature for 1h and allowed to stand at room temperature for 12h.

b) The equimolar mixture of dehydroabietylal and anilines was refluxed in ethanol for 7h.

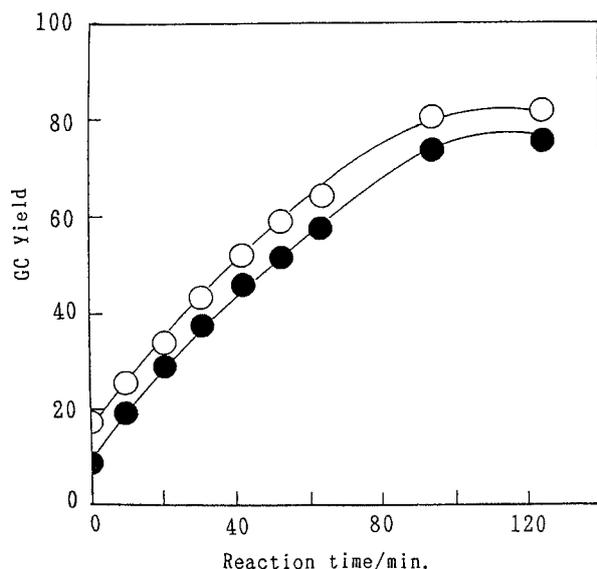


Fig 1 Equimolar reaction of nor-dehydroabietylamine with benzaldehyde

A mixture of nor-dehydroabietylamine 1.00g(37 mmol) and benzaldehyde 0.39g(3.7 mmol) was stirred at room temperature.

- : N-Benzilidene nor-dehydroabietylamine in the presence of Na₂SO₄
- : N-Benzilidene nor-dehydroabietylamine in the absence of Na₂SO₄

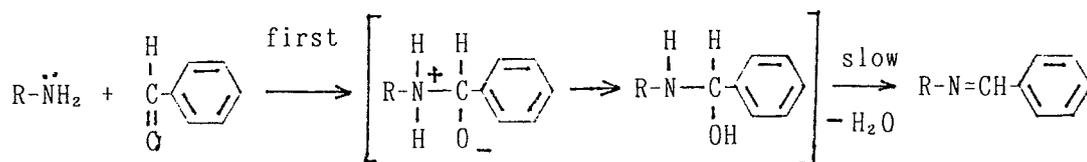
ロマトグラフィーを用いて収率を比較した (Table 1). Table 1には、デヒドロアビエチノールとアニリン類との反応も併記した [7]. **5** の収率は87%を示し、ベンズアルデヒドの回収率は低かった (Entry 1, Table 1). 3種類のパラ置換ベンズアルデヒド(CH₃, Cl, NO₂)とNor-DHAAとの反応はほぼ完結している (Entries 4, 5, 6, Table 1). 3種類のトルアルデヒドとNor-DHAAとの反応では、*p*-トルアルデヒド > *m*-トルアルデヒド > *o*-トルアルデヒドの順であって、メチル基とカルボニ

ル基の距離が離れるほど速くなっている (Entries 4, 5, 6, Table 1). Nor-DHAAの4位にあるメチル基が、同じ炭素上にあるアミノ基に電子を強く供給し、Nor-DHAAの窒素原子によるアルデヒドへの求核攻撃を容易にしたために、アルデヒドがもつ置換基の種類に影響されることなく反応が速く進行したと思われる (Entries 1, 3, 4, 5, 6, Table 1). 一方*o*-トルアルデヒドの場合は、反応点の隣接位にメチル基があるため、Nor-DHAA上にあるメチル基と反発してアミノ基によるカルボニル基への接近が困難になり、反応が遅くなったと考えられる (Entry 2, Table 1).

Nor-DHAAとベンズアルデヒドの等モル反応から生成する **5** の収率と、これらの混合物に等モルの無水硫酸ナトリウムを添加したときの収率を2時間の経時変化で比較した (Fig. 1). 無水硫酸ナトリウムを加えたときが無添加の場合より常に高いため、Nor-DHAAによるアルデヒドへの攻撃が速く進行し、アルデヒドとNor-DHAAとの付加物から脱水する過程が遅く進むと推定される.

イミン類の合成は、ブチリデンプロピルアミンのように水酸化ナトリウムを触媒として用いることもあるが、一般にカルボニル化合物とアミンとの反応は酸により促進作用をうけるので、この方法が用いられる [10], [11], [12], [13]. Nor-DHAAと二、三のアルデヒドとの反応は、**6** の場合をのぞき触媒を使用することなく、反応物質を室温でかきまぜるだけで反応がほぼ完結するために、反応進行の点で特徴ある結果であると考えられる.

デヒドロアビエチルアミンとアニリン類との反応は、アニリン、*m*-および*p*-トルイジンおよび*p*-クロロアニリンは円滑に反応したものの (Entries 1, 3, 4, 5, Table 1), *o*-トルイジンと*p*-トルイジンはほとんど反応していない (Entries 2, 6, Table 1). 反応する官能基を交換したNor-DHAAと **2** あるいはNor-DHAAと **6** との反応とは大きく異なっており、興味ある結果であると考えられる (Entries 2, 6, Table 1).



参考文献

- [1] D. Zinkel, J. Russel 編, 長谷川吉弘 訳, "松の化学"上, ハリマ化成株式会社 (1993).
- [2] D. Zinkel, J. Russel 編, 長谷川吉弘 訳, "松の化学"下, ハリマ化成株式会社 (1993).
- [3] 大沢富彦, 大塚やす央, 中田 忠, 松田弘孝, 嶋垣正之, 有合化, **34**, 920(1967).
- [4] 山本二郎, 河藤明德, 内川章夫, 柴田 彩, 油化学, **41**, 574(1992).
- [5] J.Yamamoto, Y.Ohmae, A.Uchikawa, A.Kawato, A.Shibata, T.Mizutani, R.Nakashima, J. Jpn. Oil.Chem. Soc., (YUKAGAKU), **42**, 21(1993).
- [6] J.Yamamoto, S.Asano, A.Uchikawa, A.Kawato, A.Shibata, Chem. Express, **7**, 129 (1992).
- [7] M. J. Helbrook, R. V. Lawrence, J. Org. Chem., **31**, 4264(1966).
- [8] 広瀬敬之, "化学大辞典" **6**, 共立出版 (1963) p. 179.
- [9] 菅野英男, 日化, **82**, 113(1961).
- [10] S. R. Sandler, W. Karo 著, 稲本直樹ら訳, 官能基別, "有機化合物合成法"(II), 広川書店 (1971) p. 268.
- [11] N. L. Allinger 著, 吉越 昭ら訳, アリジンジャー"有機化学"(中), 東京化学同人 (1976) p. 742.
- [12] J. Mcmurry 著, 児玉三明ら訳, マクマリー"有機化学"(下), 東京化学同人 (1987) p. 742.
- [13] L. G. Wade 著, 大槻哲夫ら訳, ウエイド"有機化学"(II), 丸善 (1989) p. 1055.

(受理 平成11年9月30日)

