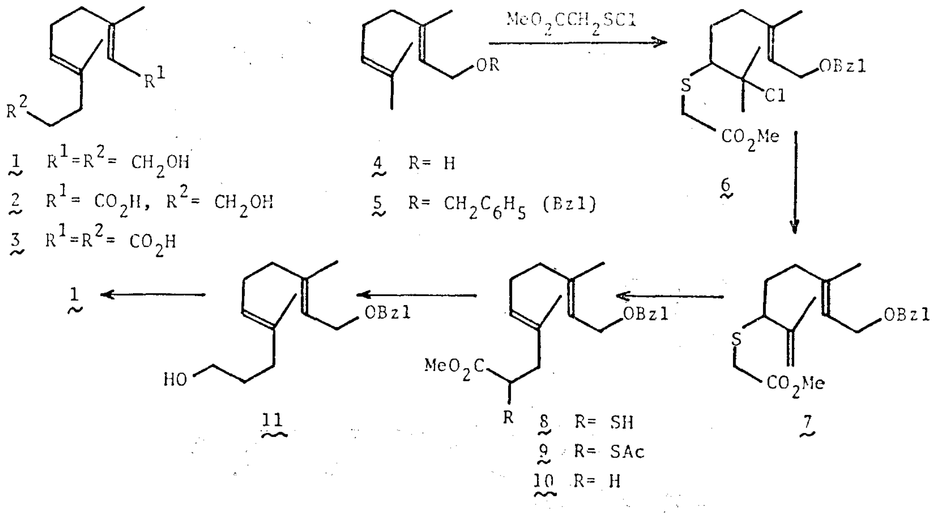
〔Chem. Lett., 1980, 1061〕

A New Steroselective Synthesis of a Terpenoid Diol Component of the Pheromonal Secretion of the Queen Butterfly

YUKIO MASAKI, KAZUHIKO SAKUMA, KENJI KAJI

マダラチョウが分泌するフェロモン性物質の中のテルペノイドジオールの新しい立体選択的合成

正木幸雄，佐久間和彦，鍛冶健司

数種のマダラチョウの分泌する性フエロモンの中には一群の減成セスキテルペノイド骨格を有する化合物 (1,2,3) が存在する。それ等テルペノイドは構造上ゲラニオール (4) に近縁であるにも拘らず，(4) の炭素骨格を有効に利用した合成例は非常に限られている。我々は (4) を有効に利用してジオール (1) を合成した。ベンヂルエーテル (5) にチオグリコール酸メチルエステルより得られるスルフエニルクロリドを CCl4 中 0° で滴下して加え，得られる付加体 (6) をDMF 中 60° で加温し，アリルスルフィド (7) を73%で得た。(7) を THF-DMSO (1 : 1) 中 1.2 当量の t-Buok を 0° で作用させ α-メルカプトエステル (8) を72%で得た。次いでラネーニッケルで脱硫しエステル (10)(82%) とした。この段階で GC, GC-MS により転位によって生じた二重結合の立体選択性は，E : Z=89 : 11 である事がわかった。次いで常法により $LiAlH_4$ でエステルを還元し (11) を経て，液体アンモニア中リチウムにより脱ベンヂル化して目的物 (1) を (10) より68%で得た。