酢酸コバルトを触媒とする *d*-リモネンの酸化反応

倉 田 武 夫・松 原 文 雄

明治大学工学部工業化学科（神奈川県川崎市多摩区生田 5158）

Oxidation of *d*-Limonene by Co-acetate Catalyst

Takeo KURATA and Fumio MATSUBARA

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Meiji University
(Ikuta, Tama-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken)

Selective synthesis of carvone by autoxidation of *d*-limonene was investigated.

- 1) The products were *d*-limonene-1, 2-epoxide, *trans*, *cis*-2, 8-*p*-menthadien-1-ol, *dl*-carvone, *dl*-carveol, and carveol acetate.
- 2) The activity of metal salts catalyst is in the following order :
Co-acetate > Mn-acetate > Ni-acetate > Cu-acetate, Zn-acetate, Pb-acetate, Cr-acetate.
- 3) The Co-acetate showed an excellent selectivity (71.2%) of carvone.
- 4) The optimal reaction temperature was 50°C.
- 5) Maximum yield of carvone was 31.4%.

1 緒 言

d-リモネンは、かんきつ類精油の主成分として天然に広く存在する。この *d*-リモネンの自動酸化反応は、James Verghese の総説¹⁾にもみられるように、長い間多くの研究者によって検討されてきた。現在まで報告^{1)~4)}されたその酸化生成物としては、リモネン-1, 2-エポキシド、リモネン-8, 9-エポキシド、*trans*-2, 8-*p*-メンタジエン-1-オール、*cis*-2, 8-*p*-メンタジエン-1-オール、*cis*-1, (7), 8-*p*-メンタジエン-2-オール、*trans*-*p*-メンタ-8-エン-1, 2-オール、カルボン、カルベオール、ペリラルデヒド、ペリリルアルコールなどがあげられる。これらは、*d*-リモネンの構造から予想にかたくないが、特定の成分のみを選択的に得ようとした研究例は意外に少ない。リモネンの自動酸化反応によってカルボンを選択的に合成する研究は従来行なわれていないため、本報では、その可能性を検討した。

2 実験方法と結果

2.1 試 料

d-リモネンは、市販品を金属ナトリウムで処理した後、塔径 20 mm, 充填高さ 1,000 mm, 充填物 1/8" ディクソンパッキングの精留塔（常圧全還流時理論段数約 20 段）を使用し、少量の窒素ガスを導入しながら減圧下で精留した。試料の物理定

数は次のとおりである。

bp 78.0°C/30 mmHg, n_D^{25} 1.4700, d_4^{25} 0.8402,

$[\alpha]_D^{25} + 110.6^\circ$

（文献値⁵⁾ bp 77.5~78.0°C/30 mmHg, n_D^{25} 1.4700, d_4^{25} 0.8402, $[\alpha]_D^{25} + 110.6^\circ$ ）

触媒および溶媒は、市販特級品をそのまま使用し、また酸素も市販ガス（ボンベづめ）をそのまま使用した。

2.2 反応装置とその操作

ガラス製閉鎖循環式装置を用い（Fig.-1），下記の操作によった。

反応容器（I）に触媒と溶媒を採取後、試料を加え反

A: Oxygen bomb B: Valve C: Three way stop-cock D: Water tank
E1-2: Gas burette F: Pressure gage G: Calcium chloride cylinder
H: Condenser I: Reaction flask J: Thermometer K: Bubbling agitator
L: Thermostat M: Agitator N: Thermoregulator O1-2: Cold trap
P: Gas circulation pump Q: Absorption reagent for gas analysis
R: Manometer S: Syringe

Fig.-1 Reaction apparatus.

応させた。反応系の減圧度が一定値を越えるごとに酸素を補給して常圧にもどす。所要酸素量をガスビュレットより読みとる。反応系内の酸素をポンプ (P) で循環するとともに反応系液相部へ吹き込み (5 l/min), かくはんした。

2.3 反応生成物の処理と分析

反応後溶媒の約 90% を留去し, 残部を氷冷しながら炭酸水素ナトリウム飽和水溶液で中和し, この水溶液をシュウ酸処理して触媒を除去後, 油状物をエチルエーテルで抽出する。無水硫酸ナトリウムで乾燥後エチルエーテルを留去し, 赤カッ色の油状酸化生成物を得た。この生成物を GLC により分析し注 1), *d*-リモネンの転化率も GLC (カラムは Silicone DC 550-Shimalite, 2.1 m × 4 mmφ, キャリヤガスは He 30 ml/min, カラム温度 180°C) で求めた。

注 1) 各酸化生成物の相対感度補正を行なった。すなわち, *d*-リモネンの mol 当たり面積感度を 100 としたときの各酸化生成物の相対 (面積) 感度は, peak 2 : 81.5, peak 3, 4 : 55.3, peak 5 : 57.6, peak 6 : 69.2, peak 7 : 62.6 であった。Table-1, 2, 3, 5 はすべて感度補正を行なった値を示す。

2.4 生成物の検索

酸化生成物は, 分別蒸留 (Table-5), 分取 ガスクロマトグラフィーなどを組み合わせて各成分を単離し, IR および物理定数により構造を決定した (Fig.-2)。なお Table-5 でも明らかなように, GLC で溶出しな

Fig.-2 GLC of oxidation reaction products.

Table-1 Activity of metal acetate salts.

Catalyst	Conversion of <i>d</i> -limonene (%)	Oxygen absorption rate (mol·l ⁻¹ ·sec ⁻¹)	Proportions of products (%)						
			Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5	Peak 6	Peak 7	Peak 8
Co	71.2	34.9 × 10 ⁻⁵	3	9	10	7	49	20	2
Mn	48.8	22.3 × 10 ⁻⁵	3	9	16	5	40	24	3
Ni	30.3	7.7 × 10 ⁻⁵	12	12	14	0	36	26	0
Cu	0								
Zn	0								
Pb	0								
Cr	0								

い樹脂状物質の分析は行っていない。

ピーク 1 は, GLC による保持時間および IR 吸収から未反応 *d*-リモネンと考えられる。ピーク 2 の物理定数は, d_4^{20} 0.932, n_D^{20} 1.4695, $[\alpha]_D^{20} + 67.9^\circ$ (文献値⁶⁾ d_4^{20} 0.929, n_D^{20} 1.4697, $[\alpha]_D^{20} + 67.37^\circ$ で, IR 吸収は, 800 ~ 900 cm⁻¹ にエポキシ環, 1,650 cm⁻¹ に $\nu_{C=C}$, 3,040 cm⁻¹ にエポキシ環の CH₂, 1,380 cm⁻¹ に δ_{CH_3} を示すことから *d*-リモネン-1, 2-エポキシドと考えられる。ピーク 3 とピーク 4 の分離はいくぶん不完全ではあったが, ピーク 3 は, d_4^{20} 0.940, n_D^{20} 1.490, $[\alpha]_D^{20} + 65.1^\circ$ で IR 吸収は, 3,085, 1,800, 1,650, 892 cm⁻¹ に $\nu=CH_2$, 738 cm⁻¹ に *trans* 型 C=C, 3,380, 1,110 cm⁻¹ に $\nu-OH$ (第三級) を示し, これらは G.O. Schenck³⁾ らの測定値と一致したため *d-trans*-2, 8-*p*-メンタジエン-1-オールと考えられる。ピーク 4 は, d_4^{20} 0.934, n_D^{20} 1.491, $[\alpha]_D^{20} + 175.5^\circ$ を示し IR 吸収は, 3,075, 1,786, 1,650, 892 cm⁻¹ に $\nu=CH_2$, 746 cm⁻¹ に *cis* 型 C=C, 3,360, 1,123 cm⁻¹ に $\nu-OH$ (第三級) を示し, G.O. Schenck³⁾ らの結果と一致したため *d-cis*-2, 8-*p*-メンタジエン-1-オールと考えられる。ピーク 5 は, 比較的高温で生成 (Table-3) し, 1,740 cm⁻¹ にエステルの $\nu_{C=O}$, 1,240 cm⁻¹ にアセテートを示し, 奥田, 河内⁷⁾ らの方法でケン化するとカルベオールが得られたことから, カルベオールアセテートと考えられる。ピーク 6 は, d_{15}^{20} 0.962, n_D^{20} 1.5000, $[\alpha]_D^{20}$ 0° (文献値⁶⁾ d_{15}^{20} 0.9645, n_D^{20} 1.5003) で, 1,676 cm⁻¹ に $\nu_{C=O}$, 3,000, 1,650, 895 cm⁻¹ に $\nu=CH_2$, 1,372 cm⁻¹ に δ_{CH_3} を示すことから *dl*-カルボンと考えられる。ピーク 7 は, d_{15}^{18} 0.950, n_D^{18} 1.456, $[\alpha]_D^{20}$ 0° (文献値⁶⁾ d_{15}^{18} 0.9510, n_D^{18} 1.456) で 3,400 cm⁻¹ に $\nu-OH$ (第二級), 1,460 cm⁻¹ に δ_{CH_2} , 1,385 cm⁻¹ に δ_{CH_3} , 1,660 cm⁻¹ に $\nu_{C=C}$ を示し *dl*-カルベオールと考えられる。ピーク 8 は, 微量副生するにすぎず, 構造はまだ明らかでない。

2.5 触媒の探索

d-リモネン 0.4 mol, 酢酸 3 mol に触媒 (各種金属酢酸塩 0.04 mol, 金属換算 1×10^{-2} g) を添加し, 50°C で触媒活性ならびに, 主生成物 (カルボン) の選択的生成率を検討した (緒言でも述べたように, 自動酸化反応によってカルボンを選択的に合成した研究例はない)。酸素吸収開始後 6 hr までの *d*-リモネンの転化率, 平均酸素吸収速度および生成物組成比を Table-1 に示す (この値は GLC に現われた生成物のみを考えたもので Table-5 に示すように酸化生成物中約 27% の樹脂状物質がある。Table-2, 3 についても同様)。

斎藤²⁾は、金属ステアリン酸塩を用いて *d*-リモネンの酸化を行ない触媒の活性序列は、亜鉛>ニッケル>コバルト>銅の順であり、生成物は主として3位にカルボニル酸素あるいは水酸基をもつもので還元するとメントールが得られたと述べているが、著者らの結果では、各種酢酸塩の活性序列は、コバルト>マンガン>ニッケル>銅、亜鉛、鉛、クロムであり、主生成物はカルボンであった。

コバルト、マンガン、ニッケル触媒ではまったく誘導期間が認められなかった。これに反し、銅、亜鉛、鉛、クロム触媒では、誘導期間が少なくとも24 hr以上に及んだ。

以上の結果から、コバルト触媒が最も強い活性を示し、カルボンの選択性もかなりすぐれていた。これは、カルボンの選択的合成が可能であることを示す興味ある結果と考えられる。

2.6 陰イオンの影響

2.5の結果から酢酸コバルトが特に良好な成績を示すという知見を得たが、さらにコバルトに結合する陰イオンの影響を2.5と同様の条件で検討した (Table-2, Fig.-3)。

酢酸コバルトおよびコバルト (II), (III) アセチルアセトナートがすぐれた活性を示した。塩化コバルト触媒では、35 min の誘導期間が認められ、また酸素が吸収されるとともに、淡青色さらには桃色へと変化した。酢酸コバルト、コバルト (II), (III) アセチルアセトナートでは、まったく誘導期が認められず、しかもいずれも同様の酸素吸収曲線を示したが、カルボンの選択性においては酢酸コバルトが一段とすぐれていることを見いだした。

2.7 反応温度の影響

Table-2 Effect of anions.

Catalyst	Conversion of <i>d</i> -limonene (%)	Oxygen absorption rate (mol·l ⁻¹ ·sec ⁻¹)	Proportions of products (%)							
			Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5	Peak 6	Peak 7	Peak 8	
Co(CH ₃ COO) ₂ ·4 H ₂ O	71.2	34.9×10 ⁻⁵	3	9	10	7	49	20	2	
Co-Naphthenate ^(a)	58.8	26.5×10 ⁻⁵	14	7	14	6	32	24	3	
Co(CH ₃ COCHCOCH ₃) ₃	74.8	36.3×10 ⁻⁵	5	11	16	10	29	24	5	
Co(CH ₃ COCHCOCH ₃) ₂	71.4	34.4×10 ⁻⁵	2	12	13	7	29	30	7	
CoCl ₂ ·6 H ₂ O	67.3	31.0×10 ⁻⁵	23	11	18	3	30	13	2	

(a) : Cobalt content=10 wt%

Table-3 Effect of reaction temperature.

Reaction temp. (°C)	Conversion of <i>d</i> -limonene (%)	Oxygen absorption rate (mol· <i>l</i> ⁻¹ ·sec ⁻¹)	Proportions of products (%)							
			Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5	Peak 6	Peak 7	Peak 8	
30	35.8	15.4×10 ⁻⁵	6	16	18	0	40	20	0	
40	58.2	26.5×10 ⁻⁵	4	13	16	4	41	20	2	
50	71.2	34.9×10 ⁻⁵	3	9	10	7	49	20	2	
60	70.9	30.9×10 ⁻⁵	1	6	12	13	36	28	4

Fig.-3 Oxygen absorption curves.

Fig.-4 Arrhenius plot.

d-リモネンは、熱酸化を受けやすいと考えられるので比較的低温 (30~60°C) で2.5に準じて反応させた (Table-3)。

反応温度を50°Cまで高めると *d*-リモネンの転化率も上昇するが、さらに高温ではかえって反応が阻害される。この現象を反応後回収された触媒の汚染状況から推測すると、*d*-リモネンの熱酸化

や熱重合による副反応生成物によって触媒が被覆または被毒されるためではないかと考えられる。したがって、反応温度としては50°Cが最適であるといえる。初期反応 (~3 hr) の総括活性化エネルギーは8.7 kcal/mol であり (Fig.-4), 斎藤²⁾

Table-4 Effect of solvent.

Solvent	Solubility of catalyst	Conversion of <i>d</i> -limonene (%)	Oxygen absorption rate (mol·l ⁻¹ ·sec ⁻¹)
No solvent	Insoluble	0	0
Acetic acid	Soluble	71.2	34.9×10 ⁻⁵
Benzene	Insoluble	0	0
Acetic acid (60 ml) + Benzene (120 ml)	Soluble	58.1	28.5×10 ⁻⁵

Amount of solvent=180 ml

Table-5 Distillation of reaction products.

Fractn. No.	bp (°C/14 mmHg)	Yield (g)	<i>n</i> _D ²⁰	Distribution of peaks (cf. Fig.-2)
1	75~102	15.5	1.4706	peak 1 : 100%
2	102~140	7.3	1.4902	peak 2 : 15%, peak 3 : 38%, peak 4 : 47%
3	140~165	18.4	1.4922	peak 5 : 10%, peak 6 : 90%
4	165~198	9.3	1.4901	peak 6 : 15%, peak 7 : 85%
5	Residue	12.9	—	Resin

らが開始剤としてベンゾイルペルオキシドを用いて *d*-リモネンを酸化したときの 21 kcal/mol に比し著しく小さな値が得られた。

2・8 溶媒の影響

各種溶媒中での反応結果を Table-4 に示す (反応条件は 2・5 に準ずる)。

本実験の範囲内では酢酸コバルトは、*d*-リモネンおよびベンゼンに不溶である。ここに酢酸を共存させて初めて均一系となり反応が進行することから、本反応では酢酸の存在が必要と考えられる。

2・9 カルボンの最適合成条件

d-リモネン 0.4 mol, 酢酸コバルト 0.04 mol, 氷酢酸 3 mol, 50°C, 6 hr で *d*-リモネンの転化率 71.2%, カルボンの生成比 49% を得た。2・3 の処理により赤カッ色の油状物を得た。収量 64 g。この生成物の GLC は Fig.-2 に示すとおりである。次にこの生成物よりカルボンを分離するために減圧蒸留を行なった (Table-5)。

各留分の組成分析は GLC と IR により行なった。次に第 3, 第 4 留分に中性亜硫酸ナトリウム付加を行な

い精製カルボン 17.1 g (試料に対して 31.4 wt%) を得た (物理定数: 2・4)。

3 考 察

本研究において、酢酸コバルトを用い酢酸溶媒中 50°C で酸化反応を行なうと選択性良くカルボンが合成できることを見いだした。

反応は次のように進むと考えられる。すなわち酢酸コバルトにより誘導期間が消失することおよび無触媒では反応が起こらないことから従来の通

説^{8)~10)}にならって次の連鎖開始反応が考えられる。

本研究で明らかにした最適条件を採用すれば *d*-リモネンから 31.4% の収率でカルボンを得ることができ。もっとも、反応後のカルボンとカルベオールの分離について、精留法, 化学的処理法 (中性亜硫酸ナトリウムによる付加法など), 溶剤抽出法などを別途検討する必要がある。

(昭和 48 年 6 月 27 日受理)

文 献

- 1) J. Verghese, *Perf. & Essent. Oil Record*, **1968**, 876
- 2) 斎藤ら, 工化, **64**, 126 (1961)
- 3) G.O. Schenck *et al.*, *Ann.*, **674**, 93 (1964); **687**, 26 (1965)
- 4) E.E. Royals *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 187 (1955)
- 5) 藤田ら, 日化, **78**, 1112 (1957)
- 6) 奥田, “香料化学総覧”, 広川書店
- 7) 奥田, 河内, 樟脳技協議会講演集 No. 17, 9 (1952)
- 8) N. Uri, *Nature*, **177**, 1177 (1956)
- 9) Y. Kamiya, *Tetrahedron Letters*, **48**, 4065 (1968)
- 10) G. Scott, “Atmospheric oxidation and Antioxidants”, p. 91 (1965) Elsevier