ノ ー ト

酸素ふんい気下パラジウム触媒によるミルセン と酢酸の反応

須賀 恭一・渡辺 昭次・藤田 力・竹田 和俊

千葉大学工学部工業化学科 (千葉市弥生町 1-33)

Palladium Catalyzed Reaction of Myrcene with Acetic Acid under Oxygen

Kyōichi SUGA, Shōji WATANABE, Tsutomu FUJITA and Kazutoshi TAKEDA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Chiba University
(1-33, Yayoi-cho Chiba-shi))

The reaction of myrcene with excess acetic acid catalyzed by metallic palladium in the presence of copper diacetate and sodium acetate under oxygen stream gave a mixture of various acetates of terpene alcohols in a total yield of 20%.

ゲラニオール、ネロールなどの重要なモノテルペンアルコールの合成法はすでに二、三知られているが、著者らは前報¹⁾でベンゼン中窒素ふんい気下、塩化パラジウム-酢酸ナトリウム-各種ドナーを用いるミルセンと酢酸の反応により種々のモノテルペンアルコールの酢酸エステルが生成することを報告した。前報のように本反応では Cu(II) を加えると収率が向上すること、トリフェニルホスフィンなどは Pd(II) の還元を防ぐ役目を果たしている可能性があることから、今回は酸化的ふんい気下で反応を試みた。

前報で好結果を与えた Pd(OAc)₂-Cu(OAc)₂-NaOAc-P_φ 系触媒、PdCl₂-Cu(OAc)₂-NaOAc-P_φ 系触媒に酸素を通じつつミルセンと過剰の酢酸を反応させたところ約 10% の収率でテルペンアルコールの酢酸エステル混合物が得られるにすぎなかった。ネリルアセテート (IV)、ゲラニルアセテート (V) の生成の選択性を高め、またテルペンアルコールの酢酸エステルの収率を高めるために Table-1 に示すような種々の条件下で実験を試みた。すなわち酸素ふんい気下、過剰の酢酸とミルセンの反応で、酢酸銅、酢酸ナトリウム、金属パラジウムのみを用いて反応させる場合、いずれもアセテートの収率は低かったが、Pd-Cu (OAc)₂、Pd-Cu (OAc)₂-CH₃COONa 系触媒を用いるとテルペンアルコールの酢酸エステルの収率がよく (収率 21%)、また (IV)、(V) 生成の選択率がすぐれており、窒素ふんい気下の反応に比べてややすぐれた結果を示した。

Pd のかわりに Pd(OAc)₂、PdSO₄、Pd(NO₃)₂、PdCl₂ などを用いて同様な実験を試みたが、PdSO₄ の使用はテルペンアセテートの収率は上がるが、リナリルアセテート (I)、2-アセトキシ-3-メチレン-7-メチル-6-オクテン (II)、3-アセトキシメチル-7-メチル-2,6-オクタジエン (III) などができやすく選択性に乏しく、またその他の Pd 塩の使用は収率で劣ることがわかった。前報で触媒系にトリフェニルホスフィンなどのドナーを添加することは反応に重要な役割を示したが、本研究で二、三の触媒系にトリフェニルホスフィンを加え酸素ふんい気下で実験を試みたが、Table-1 に示すようにあまり顕著な差は認められなかった。これは Pd 存在下加熱することにより、ホスフィンがホスフィンオキシドになるためと推定される。

1 実 験

1.1 試 薬

市販の試薬はすべて蒸留し乾燥して用い、実験は乾燥した器具を用い乾燥精製した酸素ふんい気下で行なった。なお金属パラジウムは塩化パラジウムをギ酸で還元したものを、酢酸第二銅は五酸化リン上で乾燥し無水塩としたものを用いた。

1.2 酸素ふんい気下パラジウム触媒によるミルセンと酢酸の反応

500 ml のフラスコに酢酸 120.0 g (2.0 mol)、金属パラジウム 0.5 g (5.0 mmol)、酢酸第二銅 0.9 g (5.0

Table-1 The reaction of myrcene with acetic acid.

Ex. No.	Reaction conditions					Yield of acetate (%)	Proportions of monoterpene acetates (%)						
	Cu (OAc) ₂	CH ₃ COONa	Metal	PPh ₃	Temperature (°C)		I	II	*2	*3	III	IV	V
1	—	—	—	—	Reflux	Tr.							
2	—	○	—	—	Reflux	5.9	13	13	15	15	7	9	28
3	○	—	—	—	Reflux	6.0	23	—	11	—	—	17	49
4	—	—	Pd	—	Reflux	6.6	13	12	13	7	4	14	37
5	—	○	Pd	—	Reflux	8.8	13	10	12	8	6	14	37
6	—	○	Pd	○	Reflux	10.5	3	24	9	7	13	22	22
7	○	—	Pd	—	Reflux	17.0	20	15	8	—	8	23	26
8	○	○	Pd	—	Reflux	20.7	5	11	10	2	5	31	36
9	○	○	Pd	—	70	1.0	7	7	15	—	—	35	36
10	○	○	Pd	○	Reflux	8.8	1	4	10	2	5	34	44
11	○	○	Pd(OAc) ₂	—	Reflux	10.0	3	35	8	8	26	10	10
12	○	○	Pd(OAc) ₂	○	Reflux	8.1	2	43	3	4	26	10	12
13	○	○	PdSO ₄	—	Reflux	23.0	—	26	7	10	22	19	16
14	○	○	Pd(NO ₃) ₂	—	Reflux	8.0	—	10	19	10	22	10	29
15	○	○	PdCl ₂	—	Reflux	11.0	2	11	12	3	10	35	27
16	○	○	PdCl ₂	○	Reflux	9.0	2	12	11	2	11	35	27

*1 Yield based on myrcene *2, *3 Unidentified products

I linalyl acetate, II 2-acetoxy-3-methylene-7-methyl-6-octene, III 3-acetoxymethyl-7-methyl-2,6-octadiene, IV neryl acetate, V geranyl acetate

Reaction conditions : myrcene (0.1 mol), acetic acid (2.0 mol), copper acetate (5 mmol), sodium acetate (20 mmol), metal (5 mmol), time 15 hr

mmol), 酢酸ナトリウム 1.64 g (20 mmol) を仕込み酸素ガスを吹き込みながら 1 hr 煮沸還流した。放冷後、反応溶液にミルセン 13.6 g (0.1 mol) を加え、再び酸素ガスを通じつつ 15 hr かくはん還流した。反応混合物を常法通り処理して次の各留分を得た。留分 (1), 未反応ミルセン, bp 74~80°C/30 mmHg, 収量 4.9 g; 留分 (2), bp 100~130°C/20 mmHg, 収量 3.0 g; 留分 (3), bp 90~120°C/2 mmHg, 収量 1.0 g。

留分 (1) は少量のミルセン異性体を含む、未反応ミルセンであった。留分 (2) は標準品¹⁾と比較することによりリナリルアセテート (I), 2-アセトキシ-3-メチレン-7-メチル-6-オクテン (II), 3-アセトキシメチル-7-メチル-2,6-オクタジエン (III), ネリルアセテート (IV),

ゲラニルアセテート (V), その他の未確認物質であった。留分 (3) はミルセンダイマーの混合物と思われる。

同様にして種々の反応条件下について実験しそれぞれ **Table-1** に示す結果を得た。

ガスクロマトグラフは次の条件で測定した。カラム : シリコーン DC-200 (20%), Silicone SE-30 (15%), L AC-2 R-446 (20%) + Celite 545 (各 3 m); 温度 : 170 °C; 水素炎イオン化検知器 (キャリアーガス, 窒素); 装置 : Shimadzu 3 AF 型。

(昭和 48 年 1 月 22 日受理)

文 献

- 1) 須賀, 渡辺, 藤田, 土方, 油化学, **21**, 322 (1972)