ビス {1-(2-ヒドロキシナフチル)} ジスルフィド 存在下におけるアビエチン酸の 不均化及び開裂反応

井 上 良 計・石 上 雅 久

播磨化成工業株式会社中央研究所 (加古川市野口町水足)

Disproportionation and Cleavage Reaction of Abietic Acid in the Presence of Bis [1-(2-hydroxynaphthyl)] disulfide

Yoshikazu INOUE, and Masahisa ISHIGAMI

Harima Chemicals Inc. (Mizuashi, Noguchi, Kakogawa)

Disproportionation and cleavage reaction of abietic acid by arylthiol was studied. Bis{1-(2-hydroxy-naphthyl)}disulfide (BNDS) was an excellent catalyst among the several catalysts. When BNDS was used as the catalyst, disproportionation reaction of abietic acid proceeded predominantly at high temperatures, but at low temperatures cleavage reaction proceeded and secodehydroabietic acid was mainly produced.

When abietic acid was treated with 1wt% BNDS for 14 h at 200°C, reaction products were secodehydroabietic acid (54.8%), deisopropyldehydroabietic acid (11.7%), dehydroabietic acid (11.5%), and abietic acid (3.6%). It was found that secodehydroabietic acid was obtained in reasonable yield at low temperature (200°C).

1 緒 言

アビエチン酸 (Fig-1 [V]) の不均化反応については種々の触媒が検討されており^{1)~3)}著者らもヨウ素⁴⁾, ヨウ化鉄⁵⁾ 鉄ペンタカルボニル⁶⁾ を触媒としてアビエチン酸の不均化反応について検討して来た。ヨウ素触媒を使用した場合副反応生成物としてセコデヒドロアビエチン酸が最大 25% も生成する事が明らかになった⁴⁾。

セコデヒドロアビエチン酸 (Fig-1 [I], [II]) はレボピマル酸とアルカリの加熱反応により生成することが、Takeda らによって報告されており⁸⁾その後 Zinkel らによってトル油の中間留分にも含まれることが明らかになった⁹⁾。またヨウ素とアビエチン酸の不均化反応においても生成することが確認され⁴⁾, アリールチオール触媒によるロジンの不均化反応中にも生成する¹⁾。

アリールチオールの不均化反応への適用はロジンに対してなされており, ピマル酸, イソピマル酸などの不純物が含まれるため反応の詳細な検討はなされていない。Thorpe ら¹⁾の目的はロジンを 250~275°C の範囲で不均化しセコデヒドロアビエチン酸を 5~10% 程度生成さ

せることにより非結晶性の不均化ロジンを製造することにある。著者らはアリールチオールを触媒としてアビエチン酸の不均化反応について詳細に検討し, 反応条件により不均化反応よりも開裂反応が主となりセコデヒドロアビエチン酸が著しく増加することが明らかになったので報告する。

2 実 験

2.1 試料

アビエチン酸は前報¹⁾と同様中国産ガムロジンより精製した (純度 94%GLC)。トルエン-3,4-ジチオール (TDT), チオサリチル酸 (TSA), 1-ドデカンチオール (DT) は市販試薬を使用し, チオビスフェノールは住友化学スミライザー WX を使用した。ビス {1-(2-ヒドロキシナフチル)} ジスルフィド (BNDS) は Jusa らの方法に従って合成した¹⁰⁾(mp 167~169°C 文献値 169°C)。ビス {1-(2-ヒドロキシナフチル)} スルフィド (BNS) は Onufrowicz の方法に従って合成した¹¹⁾ (mp 218~219°C, 文献値 215°C)。

2.2 反応

アビエチン酸 20 g を 50 ml 四つ口フラスコに仕込み、各触媒を所定量添加した後加熱し所定の温度まで昇温後、0.5, 1.0, 2.0, 4.0 h でサンプルを採取しジアゾメタンでメチル化後 GLC 分析した。生成物の同定は GC-MS により行った。各質量スペクトルは前報⁴⁾で分離したものとよく一致した。

3 結果および考察

3-1 種々のチオールの触媒効果

反応温度 200°C, 250°C における各種チオールの不均化反応に対する触媒効果の比較を行った。反応 4 h での主な生成物の GLC 分析の結果を **Table-1** に示す。また主な反応生成物の構造を **Fig-1** に示す。

200°C では BNDS および BNS 以外は、ほとんど触媒効果を示さない。BNDS の触媒作用は主にアビエチン酸骨格の B 環の開裂によるセコデヒドロアビエチン酸の生成に有効であり、アビエチン酸系成分の減少量の約半分に相当する 37.7% のセコデヒドロアビエチン酸が生成している。これに対し不均化反応は起こりにくくデヒドロアビエチン酸は 13% 生じているがジヒドロアビエチン酸は全異性体合わせて 4.4% しか生じておらずむしろ脱水素反応とみなすべきである。

250°C では TDT が不均化触媒として有効に作用している。アビエチン酸の残存量は 9.5% と BNDS, BNS に比較して多いけれども不均化反応生成物であるデヒドロアビエチン酸とジヒドロアビエチン酸の量は BNDS および BNS より 10% 以上も多く生じている。これは TDT が不均化反応に有効であるのに対し BNDS および BNS が B 環の開裂反応に有効であることを示している。250°C で TSA, WX はある程度の触媒作用を示しているが DT ではほとんど触媒作用を示さない。不均化

Fig-1 Structure reaction product.

又は脱水素に有効なチオールは脂肪族のものよりも芳香環に直接結合しているものが効果が大きいといえる。

2-2 BNDS の触媒作用

前述のように BNDS が B 環の開裂反応の触媒として特に低温において有効であることが認められたので、この点についてさらに詳細に検討するため、200°C, 250°C, 290°C において触媒量を変えて反応を行った。結果を **Table-2** に示す。結果から反応温度が低いほどセコデヒドロアビエチン酸の生成する割合が高くなっていることが明らかである。触媒 1 wt% における 200°C, 250°C, 290°C での反応したアビエチン酸量 (反応前のアビエチン酸より残存するアビエチン酸, パラストリン酸, ネオアビエチン酸の量を差し引いた値) に対する生成したセ

Table-1 Disproportionation reaction with several catalysts.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Catalyst	BNDS	BNS	TDT	TSA	WX	DT	BNDS	BNS	TDT	TSA	WX	DT
Catalyst(wt%)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Reaction Temp.	200	200	200	200	200	200	250	250	250	250	250	250
Reaction time	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
secoDehAb(I)*1	23.3	10.6	2.1	—	—	—	22.2	20.8	7.9	1.6	1.1	0.6
secoDehAb(II)	14.4	6.9	1.3	—	—	—	18.1	17.6	7.7	2.3	2.2	0.6
secoDehAb(total)	(37.7)	(17.5)	(3.4)	—	—	—	(40.3)	(38.4)	(15.6)	(3.9)	(3.3)	(1.2)
DihAb(total)*2(III)	4.4	2.9	—	—	—	—	10.0	10.3	13.3	10.4	9.9	5.0
DeisoPrDehAb*3(IV)	9.3	4.4	—	—	—	—	11.1	9.3	5.5	2.6	—	—
Abietic acid(V)	21.8	38.4	57.3	65.6	68.0	68.1	0.1	1.4	9.5	30.3	34.3	44.7
Dehydroabietic acid(VI)	13.2	17.7	13.6	9.7	7.1	7.2	25.8	30.3	41.4	29.4	28.2	18.5
Neoabietic acid	—	2.9	4.7	5.0	5.4	5.3	—	—	—	3.2	4.0	3.6

*1 Secodehydroabietic acid

*2 Dihydroabietic acid

*3 Deisopropyldehydroabietic acid

Table-2 Disproportionation reaction of abietic acid with BNDS.

	13	14	15	16	17	18	19	20
BNDS(wt%)	0.5	1.0	3.0	0.5	1.0	0.1	0.5	1.0
Reaction temperature	200	200	200	250	250	290	290	290
Reaction time	4	4	4	4	4	4	4	4
seco-DehAb* ¹ (I)	14.0	23.3	28.4	16.8	22.2	2.9	14.0	18.7
" (II)	9.4	14.4	16.5	14.4	18.1	4.0	10.1	13.3
" (total)	(23.4)	(37.3)	(44.9)	(31.2)	(40.3)	(6.9)	(24.1)	(32.0)
DihAb(total)* ² (III)	4.4	4.4	7.0	1.8	1.6	1.7	1.1	1.2
DeisoPrDehAb* ³ (IV)	6.6	9.3	10.6	8.4	11.1	2.6	6.5	10.1
Abietic acid (V)	38.0	21.8	8.2	1.0	0.1	0.0	0.0	0.0
DehAb* ⁴ (VI)	11.9	13.2	23.1	31.3	25.8	52.3	42.1	31.6
Neoabietic acid	1.8	—	—	—	—	—	—	—

*¹ Secodehydroabietic acid*² Dihydroabietic acid*³ Deisopropyldehydroabietic acid*⁴ Dehydroabietic acid

コデヒドロアビエチン酸の占める割合はおおの 52%, 40%, 32% になっている。この傾向は, 0.5 wt% BNDS においても同様であった。

触媒量が反応生成物に及ぼす影響も Table-2 から理解できる。反応温度が 250, 290°C においては触媒量が増加するほどセコデヒドロアビエチン酸の生成量が多くなりそのためデヒドロアビエチン酸およびジヒドロアビエチン酸の生成量は減少している。特に 290°C 触媒 0.1 wt% では脱水素反応が主でありデヒドロアビエチン酸が 52.3% と半分以上も生成しているが, 290°C 触媒 1.0 wt% では開裂反応が約半分でセコデヒドロアビエチン酸は 32% でデヒドロアビエチン酸とほぼ同量になっている。

反応温度を低くした時, 200°C でセコデヒドロアビエチン酸は反応量の約 50% まで増加するが BNDS を多くしてもそれ以上のセコデヒドロアビエチン酸の増加は認められなかった。

2.3 低温における BNDS の触媒作用

反応温度 200°C 触媒量 1.0 wt% におけるアビエチン酸の加熱反応生成物の経時変化を Fig.-2 に示す。この図よりデヒドロアビエチン酸の生成量が初期において大であり以後あまり増加していないことから脱水素反応は初期にのみ進んでいることが明らかである。またジヒドロアビエチン酸の生成量が少ないことから水素化反応はほとんど進んでいないこと, 主に開裂反応が進行し 55% のセコデヒドロアビエチン酸と 12% のデイソプロピルデヒドロアビエチン酸の生成することが認められた。

以上の事実を説明するのに触媒の活性状態として, チイルラジカルを仮定すると説明しやすい。ジエン構造を有する反応物からチイルラジカルによる水素引き抜きが起り, 生成するチオールは不安定な低温条件では B 環の開裂後, 水素供与が起り開裂反応が主となる。逆にチ

Fig.-2 BNDS catalysed reaction process of abietic acid.

オールは不安定な高温条件下ではチオールは系外に水素を放出して再度チイルラジカルとして水素引き抜きをして脱水素反応が主となると考えるのが妥当であろう。これらの開裂, 脱水素反応は芳香族化による安定化が進行を容易にしていると考えられる。

(昭和51年9月20日受理)

文 献

- 1) E.E. Fleck, S. Palkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 921 (1938)
- 2) T. Hasselstrom *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1759 (1941)
- 3) P. Kajanane *et al.*, *Papperi ja Puu*, **39**, 377 (1957)
- 4) 石上雅久, 井上良計, 阿河利男, 油化学, **25**, 10 (1976)
- 5) 石上雅久, 山根耕治, 井上良計, 大城芳樹, 阿河利男, 油化学, **25**, 463 (1976)
- 6) 石上雅久, 井上良計, 大城芳樹, 阿河利男, 油化学, **25**, 266 (1976)
- 7) S.D. Thorpe, *U.S. Pat.*, 3,872,073 (1975)
- 8) H. Takeda, W.H. Schiller, R.V. Lawrence, *J. Org. Chem.*, **33**, 3718 (1968)
- 9) D.F. Zinkel *et al.*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **46**, 633 (1969)
- 10) E. Jusa, B. Hönigsfeld, *Monatsh. Chem.*, **72**, 93 (1939)
- 11) Onufrowicz, *Ber.*, **23**, 3364 (1890)