報 文

パラジウム触媒による α -ピネンオキシドからの
カルバクロールの生成

倉 田 武 夫

明治大学工学部工業化学科 (神奈川県川崎市多摩区東三田 1-1-1)

Formation of Carvacrol from α -Pinene Oxide by Palladium Catalyst

Takeo KURATA

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

The formation of carvacrol (10) from α -pinene oxide (1) by platinum group metal catalysts was studied.

It was found that (10) was formed with other products from (1) in the presence of palladium catalyst at 200°C.

The reaction scheme of (10) from (1) was proposed on the basis of results under various reaction conditions.

1 緒 言

α -ピネンオキシド (1) の異性化については、古くより数多くの報告¹⁾ がなされているが、(1) より直接カルバクロール (10) を生成した例は見あたらない。

著者は、先にパラジウム触媒による *d*-リモネン-1,2-エポキシド (A)²⁾ 及びカルボメンテンエポキシド (B)³⁾ からの (10) 生成について報告したが、既報^{2),3)} に続き今回、パラジウム触媒による (1) の異性化を詳細に検討した結果、(1) から (10) の生成が可能であることを見だし、(1) から (10) への反応経路についてもいくらか検討を試みたので、これについて報告する。

2 実 験

2.1 試料及び触媒

2.1.1 試料

(1) は市販の α -ピネン (3) を過酢酸でエポキシ化し、窒素気流下で減圧蒸留したものを用いた。その物理定数は次のとおりである。

bp 48~50°C/5 mmHg, n_D^{20} 1.4683, d_4^{20} 0.9645, $[\alpha]_D^{20}$ -71.8° (neat) (文献値⁴⁾ bp 102~103°C/50 mmHg, n_D^{20} 1.4687, d_4^{20} 0.9656, $[\alpha]_D^{20}$ -92.0°)

反応経路解明 3.5 のための試料とした 2,2,3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-アセトアルデヒド [カンホレンアルデヒド, (5)], ピノカンホン (6), ピノカルベオ

ール (7), カルボタナセトン (8) 及びカルベオール (9) は、それぞれ下記の方法で別途合成したものをを用いた。

(5) はベンゼン中で臭化亜鉛を触媒として (1) を異性化する Arbuzov の方法^{1a)} により合成した。

bp 84~86°C/14 mmHg, n_D^{20} 1.4645, d_4^{20} 0.9223, $[\alpha]_D^{20}$ -3.8° (C=10, C₂H₅OH) (文献値^{1a)} bp 83°C/12.5 mmHg, $n_D^{17.5}$ 1.4668, $d_4^{17.5}$ 0.9203, $[\alpha]_D$ -4.94°)

(6) と (7) については、それぞれ多数の合成法が報告⁵⁾ されているが、ここでは Rykowski らの方法⁶⁾ を用いた。すなわち (1) をカリウム *t*-ブトキシドで異性化すると (6) と (7) がおよそ 4:6 の比で生成する。そこで蒸留を繰り返したのち、GLC で (6) と (7) をそれぞれ分取した。

(6); IR (cm⁻¹): 1710 (>C=O), 1370 [C(CH₃)₂], NMR (δ): 0.91, 1.36 [6H, two s, C(CH₃)₂], 1.03 (3H, d, CH₃)

(7); IR (cm⁻¹): 3380 (-OH), 1650, 900 (>C=CH₂), NMR (δ): 0.65, 1.30 [6H, two s, C(CH₃)₂], 4.35 (1H, d, >CH-OH), 4.76, 4.95 (2H, two s, >C=CH₂)

(8) は市販のカルボン酸をパラジウム触媒の存在下で水素化して合成した。

bp 103~104°C/20 mmHg, n_D^{20} 1.4816, d_4^{20} 0.9350, $[\alpha]_D^{20}$ -59.3° (C=10, C₂H₅OH) (文献値⁷⁾ bp 88~88.5°C/5 mmHg, n_D^{20} 1.4822, d_4^{20} 0.9345, $[\alpha]_D^{20}$ -60.34°)

(9) は市販のカルボン酸を Meerwein-Ponndorf 還元⁸⁾

し、蒸留の後、GLC で分取して得た。IR (cm^{-1}): 3350 ($-\text{OH}$), 1640, 890 (>C=CH_2), NMR (δ): 1.74 (3H, s, CH_3), 3.94 (1H, m, $-\text{OH}$), 4.71 (2H, broad s, $=\text{CH}_2$), 5.53 (1H, m, $=\text{CH}$)

2.1.2 触媒

本実験に使用した白金族金属触媒は、市販品の 10% パラジウム・アスベスト, 10% 白金・アスベスト, 5% ルテニウム・カーボン粉末, 5% ロジウム・カーボン粉末である。実験に使用した触媒量は、おのおのの金属のモル数である。

2.2 反応操作及び分析

既報²⁾と同様である。

3 結果及び考察

3.1 生成物

(1) をパラジウム触媒とともに加熱したときの生成物の GLC の一例を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 GLC of the reaction products.

(5)~(9) の生成物は、既報^{3b), 9)~12)} のスペクトルデータとの比較により、(5) はカンホレンアルデヒド、(6) はピノカンホン、(7) は *trans*-ピノカルベオール、(8) はカルボタナセトン、(9) は *trans*-カルベオールと考

えた。

(4)、(10) の生成物は、既報^{2), 3)} の結果と一致することから、(4) は *p*-シメン、(10) は目的とするカルバキロールと考えた。

(3) は (1) 合成の原料とした α -ピネンである。

(2) は 3.5 のところでも詳述するが、(5) をパラジウム触媒の存在下で加熱すると容易に生成され、次のようなスペクトルデータを与えることより、2, 3, 3, 4-テトラメチル-1-シクロペンテンと推定した。

MS (m/e): 124 (M^+), IR (cm^{-1}): 1378 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 806 (>C=CH-), NMR (δ): 0.71, 0.92 [6H, two s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 0.91 (3H, d, CH_3), 1.58 (3H, s, CH_3), 5.13 (1H, s, $=\text{CH}$)

3.2 白金族金属の触媒活性

Table-1 に各種白金族金属 (Pd, Pt, Ru, Rh) 触媒存在下における (1) の反応結果を示す。

これらの金属はいずれも (1) の異性化活性を有し、反応開始後 6 h までの活性序列は $\text{Pd} > \text{Rh} > \text{Ru} > \text{Pt}$ の順であり、目的物である (10) の生成を認めたのは、パラジウム触媒を使用したときのみであった。

ロジウム、ルテニウム、白金を使用したときは、五員環のアルデヒドである (5) の生成が顕著であった。またこれらの触媒では、反応開始後 12 h 経過しても (10) の生成は認められなかったため、本研究でも既報³⁾と同様パラジウム触媒存在下における反応を中心に検討を進めた。

3.3 触媒量の影響

パラジウム触媒を用いて生成物の生成割合に及ぼす触媒量の影響について検討した (Table-2)。

無触媒下の熱異性化では、反応開始後 6 h で (1) の

Table-1 Catalytic activity of platinum group metal catalysts.

Catalysts	Reaction time (h)	Conversion of (1) (%)	Products composition (mol%)									
			(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	Others*
Pd	2	100	20.4	1.6	10.2	—	14.2	—	—	—	42.9	10.7
	4	100	21.4	1.9	11.8	—	10.5	—	—	—	43.7	10.7
	6	100	19.2	1.9	14.0	—	10.2	—	—	—	44.1	10.6
Pt	2	80.2	—	0.7	24.7	45.7	2.5	—	1.9	—	—	24.5
	4	80.9	1.0	0.3	27.4	45.7	2.8	—	2.4	—	—	20.4
	6	81.0	1.3	0.3	30.1	36.8	6.3	—	4.8	—	—	20.4
Ru	2	87.7	0.7	2.2	20.3	49.6	6.3	—	—	—	—	20.9
	4	91.8	1.6	3.1	29.9	38.7	4.8	—	—	—	—	21.9
	6	94.6	1.7	3.0	40.8	28.0	7.5	—	—	—	—	19.0
Rh	2	90.2	1.2	1.0	19.5	52.6	—	—	—	—	—	25.7
	4	92.2	10.7	1.9	32.9	31.8	—	—	—	—	—	22.7
	6	96.9	11.7	1.4	56.6	12.4	—	—	—	—	—	17.9

* Consisting of several, unidentified compounds.

Catalysts: 5×10^{-4} mol (metal), (1): 5×10^{-2} mol, Reaction temp. 200°C

Table-2 Effect of the amount of palladium.

Amount of catalyst (mol)	Reaction time (h)	Conversion of (1) (%)	Products composition (mol%)									
			(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	Others*
none	2	19.5	—	—	—	30.7	15.9	44.8	—	—	—	8.6
	4	23.9	—	—	—	26.2	13.5	54.0	—	—	—	6.3
	6	32.0	—	—	—	27.4	11.7	58.7	—	—	—	2.2
1×10^{-4}	2	95.1	9.3	1.8	9.5	16.5	11.7	10.6	9.9	7.8	19.1	3.8
	4	99.0	10.1	1.3	12.7	4.7	12.8	12.5	11.2	1.9	28.8	4.0
	6	100	8.5	1.0	12.5	1.0	14.0	11.5	11.0	—	36.7	3.8
5×10^{-4}	2	100	20.4	1.6	10.2	—	14.2	—	—	—	42.9	10.7
	4	100	21.4	1.9	11.8	—	10.5	—	—	—	43.7	10.7
	6	100	19.2	1.9	14.0	—	10.2	—	—	—	44.1	10.6
1×10^{-3}	2	100	13.7	—	33.7	—	4.8	—	—	—	40.5	7.3
	4	100	10.4	—	34.4	—	4.6	—	—	—	42.7	7.9
	6	100	9.8	—	35.4	—	3.2	—	—	—	43.8	7.8

* Consisting of several, unidentified compounds.

(1) : 5×10^{-2} mol, Reaction temp. 200°C

Table-3 Effect of the reaction temperature.

Reaction temp. (°C)	Reaction time (h)	Conversion of (1) (%)	Products composition (mol%)									
			(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	Others*
50	6	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	2	80.7	0.5	2.2	9.4	55.1	—	—	4.1	27.3	—	1.4
	4	85.3	0.4	2.3	9.6	51.5	—	—	4.1	30.7	—	1.4
	6	91.5	0.4	2.2	9.7	50.0	—	—	2.8	33.3	—	1.6
150	2	89.5	0.4	1.9	10.7	45.8	6.3	—	3.1	29.7	—	2.1
	4	91.1	0.8	2.0	13.2	48.4	6.3	—	2.5	24.4	—	2.4
	6	96.9	1.7	2.3	17.0	45.3	4.2	—	3.3	22.6	—	3.6
200	1	97.5	12.3	2.0	6.3	7.5	16.8	—	7.3	—	38.4	9.4
	2	100	20.4	1.6	10.2	—	14.2	—	—	—	42.9	10.7
	4	100	21.4	1.9	11.8	—	10.5	—	—	—	43.7	10.7
	6	100	19.2	1.9	14.0	—	10.2	—	—	—	44.1	10.6

* Consisting of several, unidentified compounds.

Pd : 5×10^{-4} mol, (1) : 5×10^{-2} mol.

転化率は 32.0% に達し、主生成物は、五員環のアルデヒドである (5), エポキシ環が開環異性化した (6) 及びアリル型アルコールである (7) の 3 種類であった。(7) は無触媒下及びパラジウム量が (1) に対して 1/500 倍モルのとき認められるが、パラジウム量が増加すると認められなくなった。

触媒量が増加すると (1) の転化率及び (10) の収率ともに向上した。しかし (10) の収率は既報の (A)²⁾ や (B)³⁾ の結果と比較すると低かった。これは後述する 3・5 の結果とも合わせて考えると、(10) の生成経路とはならないと思われる炭化水素類 [(2)~(4)] の生成が、(A)²⁾ や (B)³⁾ をパラジウム触媒で処理した時の炭化水素類 [(A) からは *d*-リモネンと (4), (B) から

はカルボメンテンと (4)] の生成よりも容易に進行しているものと推察された。

3・4 反応温度の影響

パラジウム触媒を用いて反応温度の影響を検討した (Table-3)。

50°C では反応開始後 12 h 経過しても反応は全く進行しなかった。

100°C, 150°C では 6 h 経過しても (10) の生成は全く認められず、(10) が生成するには 200°C が必要ながことがわかった。また (A)²⁾ や (B)³⁾ から (10) を生成した時、反応時間の経過とともに (反応開始後約 12 h まで) (10) の収率が増加する傾向が認められたのに対して、(1) から (10) の生成は、反応開始後約 2 h で

大方進行していることが推察された (Table-3)。

3.5 反応経路

パラジウム触媒を用いて (1) より直接 (10) を生成することが可能であることを見いだすことができた。(1) より (10) が生成するには、エポキシ環の開環異性化、双環より六員環への変化及び脱水素反応が必要である。ここでは (1) より (10) への反応経路を考察するため、反応生成物として認められた (5)~(9) の化合物をそれぞれ別途合成し、パラジウム触媒存在下での挙動を検討した (Table-4~7)。

Table-4 Isomerization of (5) by Pd catalyst.

Reaction time (h)	Composition (%)	
	(2)	(5)
1	54.0	46.0
2	84.7	15.3
3	100	0

(5) : 5×10^{-2} mol, Pd : 5×10^{-4} mol, Reaction temp. 200°C

Table-5 Isomerization of (6) by Pd catalyst.

Composition (%)						
(3)	(4)	(1)	(6)	(7)	(8)	(9)
25.9	39.7	4.1	21.5	2.4	0.9	5.5

(6) : 2.5×10^{-3} mol, Pd : 2.5×10^{-5} mol, Reaction temp. 200°C, Reaction time 6 h

Table-6 Isomerization of (8) by Pd catalyst.

Reaction time (h)	Composition (%)	
	(8)	(10)
0.5	36.1	63.9
1	26.5	73.5
2	0	100

(8) : 5×10^{-2} mol, Pd : 5×10^{-4} mol, Reaction temp. 200°C

Table-7 Isomerization of (9) by Pd catalyst.

Reaction time (h)	Composition (%)			
	(3)	(4)	(9)	Others*
1	4.8	59.8	0	35.4
2	5.2	63.5	0	31.3

(9) : 5×10^{-2} mol, Pd : 5×10^{-4} mol, Reaction temp. 200°C

* Consisting of several, unidentified compounds.

なお (7) については、(7) : 5×10^{-3} mol, Pd : 5×10^{-5} mol, 反応温度 200°C の条件下で 6 h 異性化反応を行ったが、(7) には変化が認められなかった。

Table-4 より (5) からは選択性良く (2) が生成することを知った。この結果より Table-1~3 で、200°C でパラジウム触媒を 5×10^{-4} mol 以上使用したとき (5) の生成がほとんど認められないのは、反応系内で容易に

(5) より (2) への変化が進行しているものと推察される。

(6) の異性化 (Table-5) では、(3) 及び (4) の炭化水素への異性化が (7)~(9) への異性化よりも顕著であることがわかった。

Table-6 より (8) からは選択性良く (10) が生成することがわかった。しかし Table-1~3 で、(10) が生成しているときは、ほとんど (8) の生成が認められないことから、(8) より (10) への変化は容易に進行するものと推察される。

Table-7 より (9) からは主に (4) が生成することが明らかになった。

以上の結果より、(1) から (10) への主な反応経路は、Fig.-2 のようであろうと推察した。

Fig.-2 The suggested reaction scheme.

本研究の一部は昭和 55 年 9 月、日本化学会第 42 秋季年会 (仙台) において報告した。

(昭和 56 年 5 月 11 日受理)

文 献

- 1) 例えば古いところでは、a) B.A. Arbuzov, *Ber.*, **68**, 1430 (1935); 最近では、b) K. Arata, K. Tanabe, *Chem. Lett.*, **1979**, 1017 など
- 2) 倉田武夫, 油化学, **27**, 226 (1978)
- 3) 倉田武夫, 油化学, **28**, 407 (1979)
- 4) 奥田 治, “香料化学総覧”, 広川書店 (1968), p. 700
- 5) 例えば、a) A.B. Booth, E.A. Klein, *US Pat.*, 2,803, 659 (1957); b) M.P. Hartshorn, A.F.A. Wallis, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 5254 など
- 6) Z. Rykowski, K. Burak, Z. Chabudzinski, *Rocz. Chem.*, **48**, 1619 (1974)
- 7) 4) の文献, p. 920
- 8) 4) の文献, p. 577
- 9) V.S. Joshi, N.P. Damodaran, Sukh Dev, *Tetrahedron*, **24**, 5817 (1968)
- 10) V.S. Joshi, N.P. Damodaran, Sukh Dev, *Tetrahedron*, **27**, 475 (1971)
- 11) T. Zawisza, *Pol. J. Pharmacol. Pharm.*, **26**, 531 (1974)
- 12) G. Zweifel, H.C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 393 (1964)