報 文

過マンガン酸カリウム担持モレキュラシーブ触媒 による α -ピネン-2,3-エポキシド, d -リモネン- 1,2-エポキシド及びスチレンオキシドの反応

倉田 武夫・越山 孝雄・川島 浩志

明治大学工学部工業化学科 (〒214 神奈川県川崎市多摩区東三田 1-1-1)

Reaction of α -Pinene-2,3-epoxide, d -Limonene-1,2-epoxide, and Styrene Oxide by Molecular Sieve Catalyst Coated with Potassium Permanganate

Takeo KURATA, Takao KOSHIYAMA, and Hiroshi KAWASHIMA

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Meiji University
(1-1-1, Higashimita, Tama-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa)

The reaction of α -pinene-2,3-epoxide (1), d -limonene-1,2-epoxide (2) and styrene oxide (3) by the potassium permanganate coated molecular sieve catalyst ($\text{KMnO}_4/\text{sieve}$) were investigated. Epoxide (1) was easily isomerized to 2,2,3-trimethyl-3-cyclopenten-1-acetaldehyde (5) with a high selectivity of 78.6%. 1-Methyl-3-isopropenyl-cyclopentyl-1-carboxaldehyde (10) was obtained as the main product from (2). Benzaldehyde (15) was produced preferentially when the reaction of (3) was conducted in the presence of toluene at 110°C for 3 h.

1 結 言

Regen と Koteel¹⁾ は、過マンガン酸カリウムをモレキュラシーブに含浸させた触媒 ($\text{KMnO}_4/\text{sieve}$) を用い、第二級アルコールからケトン、第一級アルコールからアルデヒドをそれぞれ収率良く得ることができることを報告している。これは過マンガン酸カリウム本来の強い活性をモレキュラシーブへ吸着させることによって弱め、これにより過マンガン酸カリウムに選択性を出現させようとしたものと考えられ²⁾、多くの関心がもたれている³⁾。

著者らは、液相下で不均一触媒を用いたエポキシドの反応について検討を行っている^{4)~6)}が、今回上記の $\text{KMnO}_4/\text{sieve}$ 触媒に着目し、この触媒が α -ピネン-2,3-エポキシド (1)、 d -リモネン-1,2-エポキシド (2) 及びスチレンオキシド (3) にどのような挙動を示すか検討した。その結果、 $\text{KMnO}_4/\text{sieve}$ 触媒がこれらのエポキシドに有効に働き、エポキシドよりアルデヒドをそれぞれ選択性良く得ることができることを見いだしたので、これについて報告する。

2 実 験

2.1 試料及び触媒の調製

2.1.1 試 料

エポキシド (1), (2), (3) は、市販品の α -ピネン (P), d -リモネン (L) 及びスチレンを既報^{4)~6)}と同様、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。いずれのエポキシドも GLC で 98% 以上の純度である。

$\text{KMnO}_4/\text{sieve}$ 触媒存在下でのアリル型アルコールの反応性を検討するための試料とした *trans*-ピノカルベオール (7) は、既報⁴⁾と同様 Rykowski らの方法⁷⁾を用いて (1) より別途合成したものを使用した。またカルベオール (9) も既報⁴⁾と同様に市販のカルボン (19) を Meerwein-Ponndorf 還元⁸⁾し単離したものを使用した。

2.1.2 触 媒

モレキュラシーブ 3A, 4A 及び 13X は市販品 (和光純薬工業製) を使用した。本実験に使用した $\text{KMnO}_4/\text{sieve}$ 触媒の調製は、Regen と Koteel の方法¹⁾によった。すなわちモレキュラシーブ 13X $1/16$, 20g を 0.06 M の過マンガン酸カリウム水溶液 500 mL に入れ、室温で 3 h かくはんする。その後ロータリーエバポレーターで水を完全に除去し、デシケーター中で乾燥した。含浸されなかった過マンガン酸カリウムは、20 mesh のふるいで除去された。調製した $\text{KMnO}_4/\text{sieve}$ 触媒を水洗し、溶出した過マンガン酸カリウムの量を分析⁹⁾したとこ

ろ、モレキュラシーブ 1 g 当たり 0.10 mmol の過マンガン酸カリウムが含ま浸されていることがわかった。

2.2 溶 媒

溶媒に用いたベンゼン及びトルエンは常法にしたがって精製し、充分乾燥したものを使用した。アセトン、テトラヒドロフラン、酢酸エチルを溶媒として (1) の反応を検討したが、反応開始と同時に反応液に薄く過マンガン酸カリウムの赤紫色が認められたので、本研究ではベンゼンとトルエンを溶媒として採用した。

2.3 反応方法と分析

50 mL の三口フラスコに所定量のエポキシド、触媒及び 10 mL の溶媒を仕込み、所定温度で所定時間反応を行った。反応後触媒を汜別し、無色透明の反応液を得た。反応生成物は減圧蒸留の繰り返し及び分取 GLC〔ガスクロ工業 (株) 製: Model-370, PEG 6000, 15% (Uniport HP, 60~80 mesh) ϕ 6 mm/ $\times$ 1 m, カラム温度 180°C, キャリヤガス: He (1 kg/cm²)〕により各生成物を採取し、IR (島津製作所製: IR-435), NMR (日電バリアン社製: EM-390) 及び GC-MS [日本電子 (株) 製: JMX-DX 300] スペクトル分析を行った。エポキシドの転化率及び生成物の生成割合は GLC [島津製作所製: GC-7 AG, PEG 6000, 25% (Shimalite, 60~80 mesh) または Silicone SE-30, 20% (Shimalite, 60~80 mesh) ϕ 3.2 mm $\times$ 2.1 m (glass), カラム温度 180°C, キャリヤガス: He (1 kg/cm²)〕による分析を基に算出した。

3 結果及び考察

(1) の 反 応

Table-1 Reaction of (1) by KMnO₄/sieve^{a)}.

Run	Solvent	Catalyst amount (g)	Reaction time (h)	Conversion (%)	Product composition (%)					
					(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
1	Benzene	2.5	1	91.6	2.5	78.1	6.1	0.4	5.0	7.9
				100	2.6	78.6	6.4	0.3	4.5	7.6
2	Benzene	5.0	1	100	4.1	75.0	6.6	Tr.	5.5	8.8
3	Toluene	2.5	1	100	8.6	72.0	10.6	Tr.	1.5	7.3
4	Toluene	5.0	1	100	10.0	70.4	10.5	Tr.	1.6	7.5

(1): 0.2 g

a) Reaction was carried out under reflux of solvent.

Table-2 Reaction of (1) by molecular sieves.

Molecular sieves	Conversion (%)	Product composition (%)							
		(P)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	
3A	57.6	1.4	9.5	62.4	15.1	2.9	3.6	5.1	
4A	100	8.7	10.0	55.0	12.6	1.0	5.0	7.7	
13X	100	26.7	33.2	36.1	3.4	Tr.	0.6	Tr.	

(1): 0.2 g, Molecular sieves: 5.0 g, Benzene: 10 mL, Reaction temp.: 80°C, Reaction time: 1 h

得られた各生成物 (Scheme-1) は、既知標品^{9),10)}との比較同定により、(4) は *p*-シメン, (5) は (2,2,3-トリメチル-3-シクロペンテニル) アセトアルデヒド (α -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*-カルベオールであることを確認した。

Scheme-1

Table-1 の結果より、(1) は KMnO₄/sieve 触媒の存在下で特有の香気をもち有機合成の中間体として有用な (5)¹¹⁾へ選択性良く異性化されることを知った。この異性化は、Montheard ら¹²⁾が示す様にエポキシ環の開裂と同時にピナン骨格の開裂が起こり環が縮小され (5) が生成するものと思われる (Scheme-1)。KMnO₄/sieve 触媒の触媒効果を知るため、モレキュラシーブ 3A, 4A 及び 13X による (1) の反応を検討した (Table-2)。

モレキュラシーブ 3A は、4A がカリウムでイオン交換されたもので非常に弱い酸点しか存在しないが、モレキュラシーブ 13X は、Na 型で Lewis 酸点及び Brønsted 酸点の両点が存在し、酸強度が大きいため活性度も強いといわれている¹³⁾。モレキュラシーブ 13X を用いた時、反応液が黄色となり脱酸素された (P) と (4) の生成が顕著であった。モレキュラシーブ 3A を用

いた時、(1)の転化率が57.6%と低かったが、主生成物は(5)であった。

Table-1と**Table-2**の結果から、モレキュラシーブ13Xに過マンガン酸カリウムを担持させたKMnO₄/sieve触媒は、モレキュラシーブ13Xが過マンガン酸カリウムでイオン交換されたため、モレキュラシーブ3Aと同様の触媒活性を示すものと推定される。

(1)の異性化については多くの研究があるが、液相下で不均一触媒を用いた例として固体酸塩基触媒による異性化法¹³⁾があげられる。そこでその結果¹³⁾〔SiO₂-TiO₂触媒を用いたとき(1)の転化率が63%で(5)の選択率が73%を示している〕と実験番号1の結果を比較すると、本研究の方が(1)の転化率及び(5)の選択率ともに上回っている。

KMnO₄/sieve触媒の存在下でアルコール類はカルボニル化合物に酸化されるといわれている。そこで(1)の反応から生成した2種類のアリル型アルコール(7)及び(9)がKMnO₄/sieve触媒の存在下でどのような挙動を示すか検討した。

トルエン5mL中に(7)0.1g、KMnO₄/sieve触媒2.5gを加え、100°Cで7h反応を続けたが、(7)には全く変化が認められなかった。次に(7)と同様の反応条件下で(9)の反応を検討した。(9)は反応時間の経過とともに変化し、(9)からの生成物は(19)のみであった〔(9)の転化率は1hで15%、3hで33%、5hで41%〕。しかし(1)の反応生成物中には(19)が認められないことから、(1)の反応系内では(9)から(19)への酸化は非常に遅いものと推察された。

(2)の反応

得られた各生成物(**Scheme-2**)は、既知標品^{5),10)}との比較同定により、(4)は前述した α -シメン、(10)は3-イソプロペニル-1-メチルシクロペンタンカルパルデヒド、(11)はジヒドロカルボン、(12)はカルベノ

ン、(13)はエキソカルベオール、(14)はエンドカルベオールであることを確認した。

Scheme-2

(1)の反応が容易に進行する(**Table-1**)のに対して、トルエン中で(2)がすべて変化するには4~5hの反応時間を要した(**Table-3**)。

Table-3の結果を見ると、(2)からの主生成物はエポキシ環の開裂と同時にシクロヘキサン環が縮小した(10)であるが、高い選択性を示すとは言えない。しかし固体酸塩基触媒¹⁴⁾〔TiO₂-SiO₂-MgO触媒を用いたとき転化率90%、(10)の選択率30%〕や最近報告された合成ゼオライト触媒¹⁵⁾を用いた結果〔転化率71%のとき(10)の選択率28%〕と比べると、**Table-3**中の(10)は、良好な選択性を示していると考えられる。

(1)の時と同様、モレキュラシーブ3A、4A及び13Xによる(2)の反応を検討した(**Table-4**)。

モレキュラシーブ13Xを用いた時、脱酸素された(M)、(L)、(4)の3種類の炭化水素と、異性化物として(10)と(10)が2次異性化された(20)が得られた。モレキュラシーブ3Aを用いてベンゼンの沸点下で5h、(2)の反応を行ったが(2)の転化率はわずかに3%であった。トルエンを溶媒とし110°Cで5h反応を行ったが(2)の転化率は14.4%と低かった。

この様にモレキュラシーブ3Aによる(2)の反応があまり進行しなかったため、(1)の反応の様にKMnO₄/

Table-3 Reaction of (2) by KMnO₄/sieve^{a)}.

Solvent	Catalyst amount (g)	Reaction time (h)	Conversion (%)	Product composition (%)					
				(4)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)
Benzene	5.0	1	35.2	2.0	55.3	29.2	2.2	3.0	8.3
		3	53.8	2.1	54.4	27.5	4.7	3.0	8.3
		5	61.4	2.2	54.1	24.9	7.5	3.1(5.2)*	8.2(6.3)*
Toluene	2.5	5	100	2.7	54.6	21.6	7.9	4.0(5.0)*	9.2(6.3)*
Toluene	5.0	1	63.0	3.0	54.4	24.1	2.5	4.3	11.7
		2	88.1	3.0	54.2	23.5	3.7	4.2	11.4
		3	95.6	3.7	54.1	21.7	6.1	3.9	10.5
		4	100	4.1	54.0	19.1	8.4	4.0(5.0)*	10.4(6.0)*

(2): 0.2g

* Numerals in parentheses are relative ratio of *trans* against *cis*.

a) Reaction was carried out under reflux of solvent.

Table-4 Reaction of (2) by molecular sieves.

Molecular sieves	Conversion (%)	Product composition (%)							
		(M) ^{a)}	(L)	(4)	(10)	(20)	(11)	(12)	(13)
3A ^{b)}	14.4	3.2	2.6	1.0	Tr.	Tr.	36.8	2.6	13.2
4A	62.3	Tr.	1.5	5.0	31.6	Tr.	41.6	2.2	6.9
13X	95.5	7.9	11.3	43.2	7.3	27.3	2.5	Tr.	0.5

(2) : 0.2 g, Molecular sieves : 5.0 g, Benzene : 10 mL

Reaction temp. : 80°C, Reaction time : 5 h

a) 1-*p*-Menthene

b) Solvent : Toluene 10 mL, Reaction temp. : 110°C

sieve 触媒がモレキュラーシー

ブ 3A と同様の触媒活性を示すか否かについて推察することができなかった。しかし、野村らの結果¹⁵⁾より KMnO₄/sieve 触媒は、モレシラシーブ 3A 型となり活性を低下させることによって選択性が向上し、細孔径が大きくなることによって転化率が向上するものと推定される。

Table-3 において生成物の生成割合に注目すると、反応時間の経過とともに (11) から (12) への 2 次異性化が徐々に進行していることが推測される。(11) から (12) への異性化については、活性炭を触媒としたとき容易に進行することを既報⁶⁾で明らかにしている。

(10) からの 2 次異性化物として 3-イソプロピリデン-1-メチルシクロペンタンカルバルデヒド (20)¹⁴⁾ の生成が考えられるが、Table-3 の反応条件下では確認されなかった。

また (1) の場合と同様、(2) の反応生成物中には (13) 及び (14) のアリル型アルコールからの 2 次生成物も確認されなかった。

(2) の異性化において (11) が選択性良く得られるという報告^{5), 15)}が多いが、本反応においては (10) が主生成物として得られることがわかった。

(3) の 反 応

(3) からはベンズアルデヒド (15)、フェニルアセトアルデヒド (16)、及びアセトフェノン (17) の 3 種類のカルボニル化合物を確認した。(3) の反応において転化率の算出には PEG 6000 のカラムを、生成物の生成割合の算出には Silicone SE-30 のカラムを使用した [PEG 6000 のカラムでは (16) と (17) のピークが重なる]。

KMnO₄/sieve 触媒存在下における (1) や (2) の反応では、(1) や (2) の異性化が優先的に進行したが、(3) の反応では、(16), (17) への異性化よりも分解物と考えられる (15) への生成が優先された (Table-5)。特にトルエンの煮沸還流下 (110°C) での反応では (15) への生

Table-5 Reaction of (3) by KMnO₄/sieve.

Solvent	Reaction temp. (°C)	Reaction time (h)	Conversion (%)	Product composition (%)		
				(15)	(16)	(17)
Benzene	50	5	24.0	52.0	47.0	1.0
	65	5	40.0	60.0	39.2	0.3
	Reflux (80)	5	79.0	73.1	26.3	0.6
Toluene	Reflux (110)	3	100	91.8	8.2	Tr.

(3) : 0.15 g, Catalyst : 5 g

成割合が 91.8% を示した。

この反応系内において、(15), (16) のアルデヒドからカルボン酸への変化の有無を塩化鉄(III)法¹⁶⁾でしらべたが、カルボン酸の存在は認められなかった。Regen と Koteel¹⁾ もこの触媒の存在下では、アルデヒドは安定であると報告している。

以上の様に KMnO₄/sieve 触媒が、(1), (2), (3) の様なエポキシドに有効に働き、香料や医薬品などへの合成中間体として有用なアルデヒドの生成に役立つことを明らかにすることができた。

(昭和 61 年 7 月 17 日受理)

文 献

- 1) S.L. Regen, C. Koteel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3837 (1977)
- 2) 北條 卓, 増田良一, 有合化, **42**, 635 (1984)
- 3) 日本化学会編, “有機合成反応をいかに制御するか”, 学会出版センター (1985) p. 174
- 4) 倉田武夫, 油化学, **30**, 562 (1981)
- 5) 倉田武夫, 油化学, **27**, 226 (1978)
- 6) 倉田武夫, 越山孝雄, 川島浩志, 油化学, **34**, 1032 (1985)
- 7) Z. Rykowski, K. Burak, Z. Chbudzinski, *Rocz. Chem.*, **48**, 1619 (1974)
- 8) 奥田 治, “香料化学総覧”, 広川書店 (1980) p. 577
- 9) 日本分析化学会編, “分析化学便覧”, 丸善 (1971) p. 926
- 10) 日本香料協会編, “Spectral Atlas of Terpenes and the Related Compounds”, 広川書店 (1973) p. 32, 36, 62, 184
- 11) 8) の文献 p. 763
- 12) J.P. Montheard, Y. Chretien-Bessiere, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1968**, 336
- 13) K. Arata, K. Tanabe, *Chem. Lett.*, **1979**, 1017
- 14) K. Arata, S. Akutagawa, K. Tanabe, *J. Catalysis*, **41**, 173 (1976)
- 15) 野村正人, 藤原義人, 油化学, **35**, 454 (1986)
- 16) 9) の文献 p. 548