ノ ー ト

LiBr/Al₂O₃ 触媒による α -ピネン 2,3- エポキシドからの α -カンホレンアルデヒドの生成

倉田 武夫・小林 信行・増田 淳

明治大学理工学部工業化学科

(〒214 川崎市多摩区東三田 1-1-1)

Preparation of α -Camphorenaldehyde from α -Pinene 2,3-epoxide with LiBr/Al₂O₃ Catalyst

Takeo KURATA, Nobuyuki KOBAYASHI, and Atsushi MASUDA

Department of Industrial Chemistry,

School of Science and Technology, Meiji University

(1-1-1, Higashimita, Tama-ku, Kawasaki-shi, 〒214)

Reaction of α -pinene-2,3-epoxide (1) catalyzed by lithium bromide supported on activated alumina (LiBr/Al₂O₃) was studied.

A high selectivity of α -camphorenaldehyde (2) (89% isolated yield) was obtained by this simple solid-liquid phase heterogeneous reaction.

1 緒 言

α -カンホレンアルデヒド (2) は、アセトンとの縮合体がバイオレット香気を有するなど¹⁾、合成中間体として有用な化合物であり、その合成法については数多くの報告がある²⁾。著者らも、液相下で不均一系触媒を用いる α -ピネン 2,3-エポキシド (1) からの (2) の生成について、種々検討を行っている³⁾。

最近、Suga らは臭化リチウムを活性アルミナに担持した LiBr/Al₂O₃ 触媒を用いて、気相及び液相反応による環状エポキシドからのアルデヒドの生成について報告した⁴⁾。しかし、テルペン系の環状エポキシドへの適用例は見あたらないため、LiBr/Al₂O₃ 触媒を用いる (1) の異性化を検討したところ、(1) より選択性良く、簡便に (2) を得ることができることを見いだしたのでここに報告する。

2 実 験

2.1 LiBr/Al₂O₃ 触媒の調製⁵⁾

臭化リチウム (無水物) 5 g を蒸留水に溶解し、その中に活性アルミナ (クロマトグラフ用; 200 mesh, 和光純薬製) 20 g を加えた。かくはん後、ロータリーエバポレーターにより水分を除去した。さらに、150℃で 2 d 焼成した。この方法により、担持率 20 wt% の LiBr/

Al₂O₃ 触媒を調製した。本研究で使用した他の触媒もこの調製法に従った。

2.2 試 料

本研究で試料としたエポキシドは前報^{5), 6)}と同様に、相当するオレフィンを 40% 過酢酸でエポキシ化し、精留した物を使用した。

2.3 反応及び分析⁵⁾

エポキシド 2 mmol に溶媒 15 mL 及び触媒 2 g を加え、所定温度で 3 h 反応を行った。反応後、溶媒を除去し GLC により、エポキシドの転化率及び生成物の選択率を求めた。

3 結果と考察

3.1 各種テルペン系エポキシドの異性化

LiBr/Al₂O₃ 触媒存在下における、各種テルペン系エポキシドの異性化を検討した (Fig.-1)。エポキシドは (1) のほか、*d*-リモネン 1,2-エポキシド (10)、3-カルレン 3,4-エポキシド (20) を用いた。

(1) からは (2) が高い選択率で得られた。ピノカンホン (3)、及び *p*-シメン (7) も生成するが、少量であった。(10) からは (12)、及び (13) の 2 種類のアルデヒド^{3b)} が生成するが、主な生成物はジヒドロカルボン (11) であった。(20) からは 3,6,6-トリメチルビシクロ [3.1.0]ヘキサン-3-カルバルデヒド (21)⁶⁾ が得られたが

選択率は53%と低かった。

このように LiBr/Al₂O₃ 触媒存在下で (10) 及び (20) の異性化を行った場合には、(1) からの (2) の生成に比べ、生成するアルデヒドの選択率が低いことがわかった。

ここでは、エポキシドの転化率、アルデヒドの選択率とも良好な結果が得られた (1) から (2) への異性化反応を報告する。

3-2 金属ハロゲン化物の影響

アルカリ及びアルカリ土類金属のハロゲン化物を活性アルミナに担持した触媒を調製し、*n*-ヘキサンを溶媒として (1) の異性化を行った (Table-1)。

生成物は (2), (3), (7) のほか、ピノカルベオール (4), カルボタナセトン (5), カルベオール (6) であった (Fig.-1)。いずれの触媒においても、(1) の転化率はほぼ同様の値を示し主生成物は (2) であった。特に LiBr/Al₂O₃ 触媒が (1) から (2) への異性化に良好な結果を示すことがわかった。

また、いずれの触媒を用いた場合においても、反応液は無色透明であり、重合物や金属ハロゲン化物の溶出は認められなかった。

主生成物である (2) を単離し、LiBr/Al₂O₃ 触媒存在下での挙動を検討したところ (2) には変化はなく、この反応系において (2) は安定であることがわかった。

3-3 反応温度の影響

n-ペンタンから *n*-オクタンまでの炭化水素を溶媒とし、これらの溶媒の沸点下での反応を検討した (Table-2)。その結果、*n*-ヘキサンを用いた場合が最も良好であった。*n*-ペンタンを用いた場合は (3)~(6) の副生成物が認められ、*n*-オクタンを用いた場合は (3) 及び (7) が多く生成した。

n-ヘキサンを溶媒として 36°C で反応を行ったとこ

Table-1 Isomerization of (1) with various catalysts (metal halides/Al₂O₃).

Metal Halide	Conversion of (1) (%)	Product composition (%)							Others
		(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)		
LiCl	96	65	18	—	—	14	3	—	—
LiBr	96	91 (89) ^{a)}	7	—	—	—	2	—	—
NaBr	96	47	27	3	2	6	6	9	—
KBr	96	50	30	4	2	4	3	7	—
MgBr ₂	98	72	24	—	—	—	2	2	—
CaBr ₂	97	75	13	2	4	2	2	2	—
SrBr ₂	96	74	21	—	—	2	1	2	—

a) : Isolated yield

(1) : 2 mmol

Solvent : *n*-Hexane (15 mL)

Catalyst : 2.0 g

Reaction temperature : 67°C

Reaction time : 3 h

Fig.-1 Isomerization of epoxides with LiBr/Al₂O₃ catalyst.

Table-2 Effect of reaction temperature.

Solvent	Reaction temp. (°C)	Conversion of (1) (%)	Product composition (%)							Others
			(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)		
<i>n</i> -Pentane	36	85	79	7	8	1	5	—	—	—
<i>n</i> -Hexane	67	96	91	7	—	—	—	2	—	—
<i>n</i> -Heptane	93	93	80	10	5	—	—	4	1	—
<i>n</i> -Octane	117	90	58	23	1	1	—	17	—	—

(1) : 2 mmol

Solvent : 15 mL

Catalyst : LiBr/Al₂O₃ (2.0 g)

Reaction time : 3 h

ろ、*n*-ペンタンを溶媒として用いた場合とはほぼ同様の結果が得られた。この様に (1) から (2) への異性化には反応温度が影響することがわかった。従って、溶媒として *n*-ヘキサンを用い、反応温度を制御する必要のない *n*-ヘキサンの沸点下という簡便な方法により (1) から (2) への異性化を行うことができた。

Fig.-2 Effect of LiBr content in LiBr/Al₂O₃ catalyst.

Table-3 Effect of supports.

Support	Conversion of (1)(%)	Product composition (%)						
		(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	
Al ₂ O ₃	96	91	7	—	—	—	2	
SiO ₂	95	66	1	6	1	17	9	
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	91	60	9	5	1	—	25	
Molecular sieves 13 X	86	67	16	2	3	4	8	
Activated carbon	82	70	10	9	—	6	5	

(1) : 2 mmol Reaction temperature : 67°C
 Solvent : *n*-Hexane(15mL) Reaction time : 3 h
 Catalyst : 2.0 g

3.4 LiBr の担持量の影響

活性アルミナに担持する臭化リチウムの量を変化させ、(1)の異性化を検討した (Fig.-2)。

その結果、臭化リチウムの担持量を増加させると、(1)の転化率及び(2)の選択率ともに上昇し、20 wt% 以上の担持率ではどちらもほぼ一定の値となった。

さらに、LiBr/Al₂O₃ 触媒の活性を知るために、活性アルミナ (1.6 g) と臭化リチウム (0.4 g) を別々に反応

フラスコに仕込み反応を行った。その結果、(1)の転化率は96%と良好であったが、(2)の選択率は36%と低く、(3)や(4)が多く生成した。LiBr (0.4 g) のみを反応に用いた場合には、(1)はほとんど反応しなかった (転化率4%)。また活性アルミナ (1.6 g) のみを反応に用いた場合には、(1)の転化率は64%であったが、(2)の選択率は10%と低かった。

これらの結果から、活性アルミナ上に臭化リチウムを担持させることにより、(1)から(2)への活性が生じることがわかった。

3.5 担体の影響

活性アルミナ以外の担体を用いて触媒を調製し、(1)の反応を行った (Table-3)。臭化リチウムの担持率はすべて20 wt% となるように調製した。

その結果、いずれの触媒を用いても(2)の選択率はAl₂O₃を担体とした場合より劣ることがわかった。シリカゲルを担体とした場合には(6)が、シリカ-アルミナを担体とした場合には(7)の生成が増加した。

以上の結果より、LiBr/Al₂O₃ 触媒を用い、反応温度は*n*-ヘキサンの沸点下という簡便な固相液相不均一系反応により、(1)より高選択性で(2)を得ることが可能であることを明らかにすることができた。

本報告の一部は第28回油化学討論会・油化学研究発表会 (広島) において発表した。

[平成元年 (1989) 11 月 29 日受理]

文 献

- 1) 奥田 治, “香料総覧” 広川書店 (1968) p. 893
- 2) 例えば a) 野村正人, 藤原義人, 日化, 1987, 883
 b) V.S. Joshi, S. Dev, *Tetrahedron*, 33, 2955 (1977)
 c) J.B. Lewis, G.M. Hedric, *J. Org. Chem.*, 30, 4271 (1965)
 d) L.L. King *et al.*, *J. Org. Chem.*, 26, 326 (1961)
- 3) a) T. Kurata, T. Koshiyama, *J. Jpn. Oil Chem. Soc. (Yukagaku)*, 37, 130 (1988)
 b) 倉田武夫, 越山孝雄, 川島浩志, 油化学, 36, 206 (1987)
- 4) H. Suga, H. Miyake, *Synthesis*, 1988, 394
- 5) 倉田武夫, 越山孝雄, 油化学, 36, 436 (1987)
- 6) 倉田武夫, 油化学, 31, 388 (1982)