サルフェートテレピン油の触媒毒について (第1報)*

イソボルネオールの脱水素触媒毒

楠 木 陽 一 (日本専売公社中央研究所)

昭和33年8月15日受理

サルフェートテレピン油はクラフトパルプ工業の副産物であるため、ガムテレピン油に比較して安価でありかつ供給が安定しているという特徴をもつが、これをビネンの給源としてそのまましょう脳合成の原料に使用する場合、その中に含まれているイオウ化合物が合成工程中に入ってきて各中間物質を汚染し触媒反応を阻害すること、銅クロマイト触媒によるイソボルネオールのしょう脳への脱水素反応⁽¹⁾において触媒の被毒が著しい。この汚染イソボルネオールは除毒が相当困難であるので、酢酸イソボルニルの段階で除毒する方法を研究しその酸化処理による除毒法を見出した⁽²⁾が、触媒毒の本体を明らかにするまでには至らなかった。そこでさらに研究を進めた結果、イソボルネオール脱水素の際の触媒毒化合物および汚染酢酸イソボルニルが酸化処理によって除毒される機構などをほぼ明らかにすることができたので、その成績について報告する。

一般に銅クロマイト等重金属触媒に対する有機イオウ化合物の毒性については、有機イオウ化合物分子中のイオウ原子に非共有電子対のあるもの、すなわちメルカプタン、スルフィド、ジスルフィド、スルホキンド等は毒性があり、非共有電子対をもたないもの、すなわちスルホン、スルホン酸等は毒性がないとされている⁽³⁾。

ところでサルフェートテレピン油から製造した汚染酢酸イソボルニルをクロム酸混液で酸化処理すればそれから製造したイソボルネオールの脱水素反応は円滑に行われ、その際に使用した酸化液からはスルホンと推定されるイオウ化合物が得られた⁽²⁾ので、さらに実験を行った結果このものがスルホンであることをほぼ確認するに至り、これをスルホンAと名付けた。このスルホンAは酢酸イソボルニル中の触媒毒成分がクロム酸混液によって酸化されて生じたものであることは当然考えられ、したがって酢酸イソボルニル中の触媒毒は主としてスルフィドまたはスルホキンドであろうと推定された。

そこで、このスルホンAの構造を明らかにするためカリ融解を行ってみた。スルホンのカリ融解は G. W. Fenton ら⁽⁴⁾によって相当するオレフィンとスルフィン酸を生ずると報告されているが、スルホンAのカリ融解では酸性物質は微量しか得られず、イオウを含む中性物質が高収率で得られたので、オレフィンとスルフィン酸への分解はほとんど起らなかったものと認められた。この中性イオウ化合物については種々実験の結果、これもやはりスルホンであってスルホンAの立体異性体であることが推定され、これをスルホンBと名付けた。ところで、スルホンBの融点は W. Borsche ら⁽⁵⁾の合成したボルニルメチルスルホン(Ⅲ)の融点に近いので、W. Borsche

らの方法にしたがって塩化ボルニル(Ⅰ)からその合成を行い、合成品とスルホンBが同一物であることを確認した。したがってスルホンAはボルニルメチルスルホンの立体異性体、すなわちイソボルニルメチルスルホン(Ⅵ)であると考えられたので、イソボルニルメチルスルフィド(Ⅴ)をへてイソボルニルメチルスルホンの合成を行い、合成品とスルホンAが同一

第1図 スルホン異性体の合成

* On the Catalyst Poisons from Sulfate Turpentine. Part I. Catalyst Poison in Dehydrogenation of Isoborneol.

By Yoichi KABURAKI (Central Research Institute, Japan Monopoly Corporation)

第 1 表 イソボルニルメチルスルホンとボルニルメチルスルホンの比較

立 体 構 造	イソボルニル メチルスルホン	ボルニル メチルスルホン
	エキソ型	エンド型
m. p.	103.5~104°	61~61.5°
b. p.	123~124°/1 mm	127~128°/1 mm
溶 解 度	小	大
赤外特性吸収 ⁽⁷⁾ (Nujol)	1272, 1119 cm ⁻¹	1272, 1117 cm ⁻¹

第 2 図 イソボルニルメチルスルホン (スルホン A) およびボルニルメチルスルホン (スルホン B) の赤外吸収スペクトル (Nujol)

そこで、合成したイソボルニルメチルスルフィドをイオウ化合物を含まないイソボルネオールに混合して銅クロマイト触媒による脱水素試験を行ったところ、このスルフィドはイソボルネオール中に 0.01% 混入していてもすでに脱水素反応を阻害し、相当強い触媒毒であることが認められた。ところがこのスルフィドを酸化して得られるイソボルニルメチルスルホンまたはその立体異性体ボルニルメチルスルホンは、上記の理論⁽⁸⁾から予想されるように銅クロマイト触媒に対して毒性を示さないことが認められた。したがって、汚染酢酸イソボルニルをクロム酸混液で酸化処理すれば除毒されるということは、イソボルニルメチルスルフィドが酸化されてスルホンになり触媒毒作用を失った結果であって、その際に使用した酸化液を長期間放置するとしだいにスルホンの結晶を析出してくることから考えて、酸化処理の際に副生したスルホキシドは大部分酸化液に移行し酢酸イソボルニルから除去されるものと考えられる。

実 験 の 部

1. 汚染酢酸イソボルニルから得られたスルホン A m. p. 103.5~104°, b. p. 123~124°/1 mm, $[\alpha]_D^{25} \pm 0^\circ$

物であることを確認した。以上を図示すれば第 1 図のようになる。

以上によって、スルホン A とスルホン B は立体異性の関係にあり、それぞれのメチルスルホニル基の立体配置がスルホン A ではエキソ型、スルホン B ではエンド型をとるものであって、エキソ型のスルホンがアルカリの作用によってエンド型に異性化したことがわかる。このような例としては F. G. Bordwell ら⁽⁶⁾がシス-2-メチルシクロヘキシルベンジルスルホンを *n*-プロパノール中、ナトリウム-*n*-プロピラートと長時間加熱してより安定なトランス異性体を得ているが、カンファン核の場合は *gem*-ジメチルの立体障害によりエンドの位置の方がより安定であるために、アルカリの作用によってエキソ型のスルホンがエンド型に異性化したものと考えられる。これら二つの異性体を比較すれば第 1 表および第 2 図のとおりである。

以上、汚染酢酸イソボルニルの酸化処理によって生じたものがイソボルニルメチルスルホンであることが明らかになったので、酢酸イソボルニル中の触媒毒成分として考えられるものは酸化によりイソボルニルメチルスルホンを生ずるもの、すなわちイソボルニルメチルスルフィドかまたはイソボルニルメチルスルホキシドのいずれかである。ところがさきに合成したイソボルニルメチルスルフィドの沸点は酢酸イソボルニルの沸点とほとんど同じであるのに対し、イソボルニルメチルスルホキシドの沸点はスルホキシドの通性として対応するそのスルフィドよりもはるかに高いものと考えられ、酢酸イソボルニル中の触媒毒は蒸留によって除去されにくくアルカリに対して安定である事実（工業化試験における実験結果）から考えて、酢酸イソボルニル中の触媒毒の主成分はイソボルニルメチルスルフィドであることは明らかである。したがってイソボルネオール中の触媒毒もイソボルニルメチルスルフィドを主とするものである。

($c=7.00$, エタノール) 分析値: C 61.07%, H 9.54%, S 14.26%, MW 215, $C_{11}H_{20}O_2S$ としての計算値: C 61.07%, H 9.32%, S 14.82%, MW 216.

2. スルホンAの力融解——スルホンB スルホン A 20.0 g, 水酸化カリウム 100 g, 水 20 cc を銅製レトリットにいれ, 油浴中に 3 時間浴温 $195\sim 205^\circ$ で加熱する. 反応中ガスの発生は認められなかった. 冷却後反応物に水を加えて水酸化カリウムをとかし, エーテル抽出, 水洗, 乾燥後エーテルを留去すれば残留物は結晶化する. 収量 18.7 g (93.5%). m. p. $59\sim 60.5^\circ$. 石油エーテルで再結晶すれば m. p. $61\sim 61.5^\circ$ となる. b. p. $127\sim 128^\circ/1\text{ mm}$, $[\alpha]_D^{20} \pm 0^\circ$ ($c=10.0$, エタノール) 分析値: C 61.46%, H 8.87%, S 14.68%, MW 217, $C_{11}H_{20}O_2S$ としての計算値: C 61.07%, H 9.32%, S 14.82%, MW 216. エーテル抽出した後のアルカリ液から酸性部分 0.1 g を得た.

3. ボルニルメチルスルホン (III) W. Borsche ら⁽⁵⁾の方法により, 塩化ボルニル (I) (m. p. $127\sim 127.5^\circ$, $[\alpha]_D^{25} -30.2^\circ$ [$c=2.15$, エタノール]) から合成した. m. p. $58.5\sim 60^\circ$ (文献 m. p. $57\sim 58^\circ$), カリ融解によって得たスルホンBと混融すれば m. p. $59\sim 61.5^\circ$ となる. 赤外吸収スペクトル (Nujol) もスルホンBと一致した.

4. イソボルニルメチルスルホン (VI)

(1) イソボルニルメルカプタン (IV): L. A. Subluskey ら⁽⁶⁾の方法によりカンフェン (m. p. 48° , b. p. $156\sim 157^\circ$, $[\alpha]_D^{24} -11.82^\circ$ [$c=12.00$, エタノール], トリシクレン約 20% を含む) またはイソボルネオール (m. p. $207\sim 208^\circ$, $[\alpha]_D^{25} \pm 0^\circ$ [$c=10.00$, エタノール], ボルネオール約 3% を含む) から合成した. カンフェンからのもの m. p. $138.5\sim 140^\circ$, $[\alpha]_D^{25} +6.6^\circ$ ($c=10.00$, エタノール), イソボルネオールからのもの m. p. $143\sim 144^\circ$.

(2) イソボルニルメチルスルフィド (V): カンフェンから得たイソボルニルメルカプタン 10.8 g を 2 規定アルコールカリ 31.8 cc にとかし, 冷却しながらヨウ化メチル 9.1 g を加え室温にしばらく放置後, 約 20 分間ゆるく加熱する. 反応液に水を加えてエーテル抽出, 水洗後, 5% 水酸化ナトリウム水溶液で洗い, 水洗, 炭酸カリウムで乾燥後エーテルを留去して粗製品 11.4 g を得た. これを分留して主留分として b. p. $100\sim 100.5^\circ/10\text{ mm}$ の部分 10.2 g を得た. 収率 87.4%, $d_4^{25} 0.9706$, $n_D^{25} 1.5058$, $\alpha_D^{19} +6.61^\circ$. 弱い臭を有する. イソボルネオールから得たものは $d_4^{25} 0.9702$, $n_D^{25} 1.5058$, $\alpha_D^{24} \pm 0^\circ$. その赤外吸収スペクトルは第 3 図のとおりである.

塩化第二水銀附加物: イソボルニルメチルスルフィド 0.18 g とエタノール 1 cc の溶液に塩化第二水銀 0.4 g とエタノール 3.5 cc の溶液を加えると直ちに白色沈殿を生ずる. これを集めてエタノールから再結晶する.

収量 0.32 g (70%) m. p. 119° , 分析⁽⁹⁾値: Hg 43.80%, $C_{11}H_{20}O_2S \cdot HgCl_2$ としての計算値 44.01%.

(3) イソボルニルメチルスルホン (VI)

(i) 過酸化水素による酸化 カンフェンから製したイソボルニルメチルスルフィド 0.92 g, 氷酢酸 2 cc, 30% 過酸化水素水 2 cc を蒸発皿にいれ, 水浴上で加熱蒸発させる. 残渣は結晶し, これを水洗, 乾燥して粗製品 0.90 g (83%), m. p. $101\sim 102^\circ$ が得られる. エタノールから再結晶すれば m. p. $103.5\sim 104^\circ$ となり, 汚染酢酸イソボルニルの酸化処理によって得たスルホンAと混融しても融点降下を示さず, 赤外吸収スペクトル (Nujol) もスルホンAと一致した. $[\alpha]_D^{19} \pm 0^\circ$ ($c=5.00$, エタノール).

第 3 図 イソボルニルメチルスルフィドの赤外吸収スペクトル

第2表 イソボルニルメチルスルフィド添加イソボルネオールの脱水素試験成績

イソボルネオール原料	スルフィド (%)	触媒量 (g)	反応温度 (°C)	所要時間 (分)
ガムテレピン油	0	2.0	153~145~161	26
	0.01	2.0	153~146~178	60
	0.05	4.0	151~163	89
	0.10	6.0	145~185	181
サルフェートテレピン油	—	12.0	161~187	159

第3表 イソボルニルメチルスルホンおよびボルニルメチルスルホン添加イソボルネオールの脱水素試験成績

スルホン異性体 (%)	触媒量 (g)	反応温度 (°C)	所要時間 (分)
0	2.0	157~147~159	17
エキソ体 { 1.0 5.0	2.0	153~145~156	17
	2.0	153~145~157	19
エンド体 { 1.0 5.0	2.0	160~145~162	17
	2.0	159~151~162	21

ルミナ 1.3 g) を加え、加熱して脱水素反応を行わせて発生する水素を捕集計量し、水素発生量 9.0 l をほぼ反応の終了する点として反応温度と所要時間を測定するものである。毒性試験は、そのイソボルネオールにイソボルニルメチルスルフィドを添加して同様に脱水素を行い、スルフィドの触媒毒作用によって反応が停止されたときはさらに少量のキシロールとともに触媒 2.0 g ずつを加えて水素発生量 9.0 l に至らせ、所要触媒量、反応温度、所要時間を比較した。その結果は第2表のとおりである。対照として掲げた汚染イソボルネオールはサルフェートテレピン油原油 (d_4^{25} 0.8652, n_D^{25} 1.4691, α_D^{25} -25.6°) から製造した m.p. 194~201° のものである。

6. スルホンの銅クロマイト触媒に対する毒性試験 イソボルニルメチルスルフィドの場合と同様に行った。用いたイソボルネオールは m.p. 206~208° のものである。その結果は第3表に示すとおりである。

要 約

サルフェートテレピン油を原料としてしょう脳を合成する場合に、酢酸イソボルニルおよびイソボルネオールを汚染してイソボルネオールからしょう脳への接触的脱水素の際の触媒毒となるイオウ化合物の本体を明らかにした。すなわち、汚染酢酸イソボルニルの酸化処理により得られたスルホンをカリ融解してボルニルメチルスルホンを得たことから、もとのスルホンはその立体異性体イソボルニルメチルスルホンであり、酢酸イソボルニルおよびイソボルネオール中の触媒毒イオウ化合物はおもにイソボルニルメチルスルフィドであることがわかった。このスルフィドは脱水素触媒に対して強い毒作用をもっているが、その酸化生成物イソボルニルメチルスルホンは毒作用がなく、酸化処理された汚染酢酸イソボルニルから製造されたイソボルネオールが除毒されているのはそのためである。

終りに臨み、御指導を戴いたしょう脳研究部長北島正栄博士、一部の赤外吸収スペクトル測定をお願いした竹下常一氏および実験に協力された宮井隆子氏に厚く感謝する。

(本報告の概要については昭和32年11月30日、日本化学会「香料、テルペンおよび精油化学に関する討論会」で講演した。)

- (1) 特許, 229,608; 祝原治男, 小菅昭治: 専売研, 95, 35 (1956).
- (2) 鐫木陽一, 宮井隆子: しょう脳技協講, 21, 198 (1956).
- (3) E. B. Maxed: "Advances in Catalysis and Related Subjects" Vol. III, 129, Academic Press Inc. (1951).
- (4) G. W. Fenton, C. K. Ingold: J. Chem.

(ii) クロム酸混液による酸化 イソボルニルメチルスルフィド 0.09 g にクロム酸混液 (重クロム酸カリウム 8.0 g, 硫酸 26.4 g, 水 100 cc を混合) 30 cc を加え、ときどきふりまぜながら室温に5日間放置、固形物を集めてエーテル抽出する。0.04 g, m.p. 85~93°, エタノールから再結晶すれば m.p. 103.5~104° となり、スルホン A と混融して融点降下を示さない。

5. イソボルニルメチルスルフィドの銅クロマイト触媒に対する毒性試験 祝原ら⁽¹⁾の装置を用い、イソボルネオールにイソボルニルメチルスルフィドを添加して脱水素を行った。イソボルネオールはガムテレピン油から製造したもので m.p. 202~204°, あらかじめ脱水素試験を行って脱水素反応が円滑に行われるものであることを確かめた。その方法はイソボルネオール 60.0 g にキシロール (しょう脳約 20% を含む) 100 cc, 触媒 2.0 g (銅クロマイト 0.7 g, 活性ア

Soc., 1928, 3127; *ibid.*, 1929, 2338; *ibid.*, 1930, 705.

(5) W. Borsche, W. Lange: *Ber.*, 39, 2346 (1906).

(6) F. G. Bordwell, W. A. Hewett: *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 3493 (1957).

(7) D. Barnard, J. M. Fabian, H. P. Koch: *J. Chem. Soc.*, 1949, 2442.

(8) L. A. Subluskey, L. C. King : *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2647 (1951).

(9) W. F. Faragher, J. C. Morrell, S. Comay : *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 2774 (1929).

サルフェートテレピン油の触媒毒について (第 2 報)*

脱水素触媒毒の生成と自動酸化

楠 木 陽 一 (日本専売公社中央研究所)

昭和 33 年 8 月 15 日 受 理

第 1 報⁽¹⁾においてサルフェートテレピン油を除毒操作を加えずにしょう脳合成の原料とした場合、製造された酢酸イソボルニルおよびイソボルネオール中に混入してきてイソボルネオールをしょう脳に脱水素する触媒を被毒させるものはおもにイソボルニルメチルスルフィドであることを明らかにしたが、今回はこのものがいかなる経路でそれらに混入してくるか、また貯蔵中にいかなる変化をうけるかについて研究した結果報告する。

イソボルニルメチルスルフィドが酢酸イソボルニル中に混入してくる経路を考える場合に、このものが原料のサルフェートテレピン油中にすでに存在していたとは考えられず、また存在するとの文献もなく、もし少量存在していたとしてもその沸点から考えてピネンの採取の際およびピネンからカンフェンへの異性化⁽²⁾の際の蒸留により除去されるはずである。そこでサルフェートテレピン油中のイオウ化合物がしょう脳合成工程中に混入してきて、その工程中で化学変化を受け二次的にイソボルニルメチルスルフィドを生ずる可能性を検討してみた。

サルフェートテレピン油に含まれるイオウ化合物はその各留分にわたり分布していて、特に低沸点部と蒸留残留部に多いとされているが、そのうち一般的に存在の確認されているものはメチルメルカプタン、メチルスルフィド、メチルジスルフィド等低沸点のものである^(3,4)。このうちメチルメルカプタンはもしカンフェン分⁽²⁾中に混じってきたとすれば、カンフェン分の酢化の際硫酸の存在下にカンフェン、トリシクレンなどと反応することが予想される。V. N. Ipatieff ら⁽⁵⁾によれば、オレフィンヘチオフェノールの附加は硫酸触媒によっては Markownikoff の法則にしたがうとされているが、カンフェンまたはトリシクレンにメチルメルカプタンが硫酸触媒によって附加すれば同時に Wagner-Meerwein 転位を起してイソボルニルメチルスルフィドを生ずることが予想される。それを確かめるため、カンフェン (トリシクレンを含む) にメチルメルカプタンを加えて酢化を行い、得られた酢酸イソボルニル分を酸化処理してイソボルニルメチルスルホンを得、イソボルニルメチルスルフィドの生成を確かめることができた。

しかしメチルメルカプタンは沸点が低い (6°) のでピネンの採取の際の蒸留およびピネンの異性化の際の蒸留によって除去されてカンフェン分に混入してくる量は僅少であると考えられ、またメチルスルフィドも沸点が低く (38°) カンフェン分に混入してくる量も同様に僅少であり、もし混入してきたとしてもカンフェン分とは反応せず酢化油の蒸留の際に除去されるはずである。したがってカンフェン分に混入してくる可能性の最も多いのはメチルジスルフィド (b. p. 110°) であると考えられたので、カンフェン (トリシクレンを含む) にメチルジスルフィドを混合して酢化を行い汚染酢酸イソボルニルを製し、メチルメルカプタンの場合と同様にしてイソボルニルメチルスルホンを得たが、さらにその汚染酢酸イソボルニルをけん化して製したイソボルネオール分からクロマトグラフィーによりイソボルニルメチルスルフィドを分離確認することができた。これによってメチルメルカプタンだけでなくメチルジスルフィドも硫酸触媒の存在によってカンフェン分と反応してイソボルニルメチルスルフィドを生ずることが明らかとなった。

第 1 図 イソボルニルメチルスルフィドの生成

以上のことおよび第 1 報で得た知見を総合すると、サルフェートテレピン油からイソボルネオールを製する場合にイソボルネオールがイオウ化合物により汚染される機構として、サルフェートテレピン油からピネン分およびカンフェン分に混入してくるイオウ化合物のうちメチルメルカプタンおよびメチルジスルフィドが

* On the Catalyst Poisons from Sulfate Turpentine. Part II. Formation and Autoxidation of the Catalyst Poison.

By Yoichi KABURAKI (Central Research Institute, Japan Monopoly Corporation)