ノ　ー　ト

[*Nippon Nôgeikagaku Kaishi*
Vol. 57, No. 2, pp. 139~142, 1983]

テルピンヒドレート類(1, 8- および 1, 4-
テルピン)の新しい脱水方法ならびに
脱水素生成物について

野村正人, 藤原義人
(近畿大学工学部工業化学科)

昭和 57 年 6 月 8 日 受 理

Novel Dehydrations and Dehydrogenations
of Terpin Hydrates(1, 8- and 1, 4-Terpin)

Masato NOMURA and Yoshihito FUJIHARA
Department of Industrial Chemistry, Faculty
of Engineering, Kinki University,
Hiro-machi, Kure 737-01

Novel dehydrations and dehydrogenations of 1, 8-terpin hydrate (1) and 1, 4-terpin hydrate (2) were carried out using copper and zinc (Cu-Zn) system, synthetic zeolites (A-3, A-4, A-5 and F-9) or polar aprotic solvents [dimethyl sulfoxide (DMSO), *N,N*-dimethyl formamide (DMF), ethylene carbonate (EC) and sulfolane (SF)] as catalysts. With the Cu-Zn system catalyst, the dehydration or dehydrogenation of (1) and (2) gave α -terpinene (5) and 1-methyl-4-isopropenyl benzene (7), respectively, as major products. With DMSO or A-3 zeolite, the dehydration of (1) gave predominantly β -terpineol (10) in high yield (87%). With DMSO, EC or A-4 zeolite, terpinene-1-ol (11) was obtained from (2) as the main product, amounting to 84% of the dehydration product under the best conditions. With SF or F-9 zeolite, terpinene-4-ol (12) was obtained as the main product from (2) in high conversion (80~82%) among dehydration products.

(Received June 8, 1982)

緒　　言

抱水テルピン(1)(1, 8-テルピンヒドレート)は, 工業的にはテルピネオール類合成の重要な中間体であり, また, *Eucalyptus* 属の精油成分をなす 1, 8- および 1, 4-シネオールの合成原料としても有用であり, 古くから漢方薬用として使用されている。

現在, (1)の工業的な脱水方法^(1,2)としては, リン酸, 硫酸, シュウ酸, ベンゼンスルホン酸および 8-キノリノール-5-スルホン酸などの酸触媒を脱水剤として用い, テルピネオール類を合成しているが, 合成時の廃液処理などに問題が残されている。

そこで今回, aromatics として重要な香料である α -テルピネオール(9)およびその代用品として有用である β -テルピネオール(10)の合成を目的に, 低公害かつ経済的にも有利な新しい脱水および脱水素反応の方法として, 従来, 著者らの開発した脱水素方法^(3,4)および4種の合成ゼオライトを触媒とする方法によりテルピネオール類合成の研究を行うとともに, その関連研究として, 1, 4-テルピンヒドレート(2)についても検討し, それぞれ特定の反応条件において, (1)から(9)および(10)を, (2)からテルピネン-1-オール(11)およびテルピネン-4-オール(12)をそれぞれ選択的に得ることができたので報告する。

実験方法

1. 試料 1, 8-テルピンヒドレート(*cis* 体)(1): 市販品 2-ピネン(安原油脂工業製)から雨宮らの方法⁽⁵⁾により合成し得たもので, 融点 116~117°C を有するものを使用した。

1, 4-テルピンヒドレート(*trans* 体)(2): 市販品テルピネン-4-オール(米国, Aldrich 社製)を希硫酸で加水⁽⁶⁾して合成し得たもので, 融点 137~138°C を有するものを使用した。

銅-亜鉛系触媒: 市販品 6.3×6.3×0.25 mm 形状の銅-亜鉛 1 種真鍮(Cu: 70%, Zn: 30%, Pb, Sn, Fe 1% 以下)を触媒として使用した。

極性非プロトン溶媒: ジメチルスルホキシド(以下 DMSO と略称する), ジメチルホルムアミド(DMF と略称する), スルホラン(SF と略称する)およびエチレンカーボネート(EC と略称する)溶媒は市販品(和光純薬工業製)特級を再度, 減圧下にそれぞれ蒸留したのち, モレキュラーシーブで乾燥したものを使用した。

合成ゼオライト: 市販品(東洋曹達工業製)A-3, A-4, A-5 および F-9 の各種球状合成ゼオライト(8~12 mesh)を使用した。

2. 反応操作

2.1 銅-亜鉛系触媒を用いる方法(実験番号 5 を例にあげる) 実験に使用した反応装置は著者らの既報⁽⁹⁾に従い, 銅-亜鉛系ラジッヒリング触媒(約 500 g)を充

填したステンレス製小規模反応塔(内径 18 mm, 長さ 420 mm)を使用し, 試料量により装置を使い分けた. 操作法は通常, 塔内圧を 40~50 mmHg に保つように塔頂より空気を導入し, 少量の水を滴下しながら温度を上げ塔下出口温度(反応温度)を所定の温度に約 1 時間保ったのち水の滴下を止め, 反応温度 320°C, 塔内圧 20 mmHg で塔頂より試料(2) 10 g ((2): メタノール=1:1.3 混合溶液)を 10 ml/hr の滴下速度で反応を行った. 反応終了後, 塔内圧を 40~50 mmHg に戻し塔頂より少量の水を滴下, 塔内に残留する試料の留出が認められなくなってから加熱を止め, 水の滴下量を増加し塔内温度を室温まで下げたのち, 塔内圧を常圧に戻した. 得られた油分をヘキサン抽出したのち, 無水硫酸ナトリウムで乾燥後, ヘキサンを湯浴上で留去し, 残液を減圧下に蒸留して淡黄色の反応油 7.6 g を得た. 反応生成物の GLC (PEG 6000 10%, 60~80 mesh, Support Celite 545, ϕ 3mm $\times$ 3m, column temp. 120°C, carrier gas H_2 0.8 kg/cm²) には 5 種の成分((3)~(7))が認められ, GLC 相対面積強度から算出した組成は(3):(4):(5):(6):(7)=74:trace:12:8:6 であり, GLC 保持値(t_R)は 1.6, 2.4, 2.8, 3.2, 5.1 (min)であった. 各成分の単離は精留の反復あるいは分取 GLC (PEG-20M 25%, ϕ 3mm $\times$ 5m, column temp. 120°C, carrier gas H_2 0.6 kg/cm²) で分離し, 反応油に対して(3)を 70% および(5)を 9% の収率で得た. 各成分の構造は物理定数, IR (日本分光工業製, IRA-2 型), NMR (日本電子製, JNM-MH-60) および GC-MS⁽⁷⁾ (日本電子製, JMS-DX 300) スペクトルにより確認した.

2.2 極性非プロトン溶媒を用いる方法(実験番号 1 を例にあげる) 温度計, 還流冷却器, ガラス濾過器付き

酸素導入管を付した直径 1.8 cm, 長さ 60 cm のガラス製の反応容器中に, (1) 5 g (0.03 mol) と DMSO 溶媒 40 g をとり, 酸素(塩化カルシウム, 硫酸により乾燥したもの)を 40 ml/hr の割合で吹き込み, 反応温度 80 $\pm$ 5°C で 75 時間加熱して反応を行った. 反応終了後, Widmer 式分留塔を用いて DMSO 溶媒を 85~87°C/25 mmHg の範囲で減圧下留去したのち, 残液を 10% 炭酸ナトリウム水溶液で微アルカリ性にし, 油層をヘキサン抽出して水で数回洗浄後, 無水硫酸ナトリウムで乾燥, ヘキサンを湯浴上で留去したのち, 残液を減圧下に蒸留し, 淡黄色の反応油 3.8 g を得た. 反応生成物の定量 [GLC: column temp. 180°C, carrier gas H_2 1.0 kg/cm², (9):(10):(13)=10:81:9 (t_R =5.4, 5.0, 7.4 (min))], 単離(分取 GLC: column temp. 170°C, carrier gas H_2 0.8 kg/cm²) および構造確認は 2.1 の項に示した方法により行い, 反応油に対して(9)を 7%, (10)を 76% および(13)を 6% の収率で得た.

2.3 合成ゼオライトを触媒とする方法(実験番号 2 を例にあげる) 2.1 の項で使用した反応装置を用いて, 塔内に A-3 の球状合成ゼオライトを約 60 g 充填した. 次いで, 反応塔内を 180 $\pm$ 5°C (反応温度)に保ったのち, 内圧 40 mmHg の条件下で 2.1 の項と同様な方法で試料調製した(1) 10 g を滴下速度 10 ml/hr の条件で反応を行った. 反応終了後, 得られる油分を 10% 炭酸ナトリウム水溶液で微アルカリ性にしたのち, 油層をヘキサン抽出し, 水で数回洗浄後, 無水硫酸ナトリウムで乾燥, ヘキサンを湯浴上で留去し, 残液を減圧下に蒸留して淡黄色の反応油 8.1 g を得た. 反応生成物の定量 [(8):(9):(10)=3:10:87 (t_R =4.8, 5.4, 5.0 (min))], 単離および構造確認は 2.2 の項に示した方法

Fig. 1. The Reaction Products from (1) and (2).

で行い、反応油に対して(8)を1.5%、(9)を8%および(10)を84%の収率で得た。

実験結果および考察

1. 銅-亜鉛系触媒を用いる方法 反応温度の相違により生成物の選択性にかなりの大差が認められ、(1)および(2)から最高5種の成分(3)~(7)の炭化水素のみが得られた。Table I に示したように、反応温度300~400°Cの範囲において最適反応条件を見出すことができた。すなわち、(1)の反応では実験番号2に示した条件において、ニカメイガの幼虫の誘引物質(*l*-メチルアセトフェノン(13))合成時の中間体として有用である1-メチル-4-イソプロベニルベンゼン(7)を72%の生成比で得ることができるが、反応温度を上げた実験番号4(400°C)では、*l*-シメン(6)への生成比増加(77%)が認められた。

(2)の反応では実験番号5に示したように反応温度320°Cにおいて、モノテルペンアルコール(テルピネオール類)合成原料の中間体として重要と思われるテルピノーレン(3)が74%の生成比で得られ、さらに、反応温度を上げた実験番号6においては、 α -テルピネン(5)が最高78%の生成比で得られることが判明した。次に、反応温度を100~280°Cの範囲でモノアルコール

体を得る条件を検討した結果、いずれも2~5%の転化率(GLCの面積より算出)で、わずかながら2成分の炭化水素と3成分のモノアルコールの生成を確認することができた。なお、生成物(4)はスペクトル解析から1,8-*l*-メンタジエン(4)であることを確認した。

2. 極性非プロトン溶媒および合成ゼオライトを触媒とする方法 溶媒あるいはゼオライトの種類および反応温度の相違により、最適反応生成物を得る反応条件を見出すことができた。

(1)の反応で、極性非プロトン溶媒を用いた場合にはTable II に示したようにDMSOおよびEC溶媒において、また、合成ゼオライトを用いた場合には、Table III に示したようにA-3およびF-9のゼオライトにおいて比較的良好な選択性が認められ、目的の α -および β -テルピネオール(9)、(10)の2成分が主成分として得られた。すなわち、DMSO溶媒を用いた実験番号1(Table II)では(10)が81%の生成比で得られるが、A-3の合成ゼオライトを用いた実験番号2(Table III)では87%の生成比で得ることができ、DMSO溶媒を用いた方法よりも簡単な操作により、しかも好転化率(81%)で(10)が得られるとともに、従来の報告⁽⁸⁻¹⁰⁾に見当たらない結果が得られた。また、EC溶媒を用いた

Table I. Conditions of Dehydration or Dehydrogenation and Product Composition from (1) and (2)

Run	Substrate ^a	Temp. (°C)	Press (mmHg)	Flux (ml/hr)	Yield (%)	Product composition (%)				
						(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
1	(1)	300	30	10	80	4	12	—	28	56
2	(1)	360	25	15	75	2	5	—	21	72
3	(1)	380	30	10	70	3	3	—	52	42
4	(1)	400	25	15	72	4	5	—	77	14
5	(2)	320	20	10	76	74	t	12	8	6
6	(2)	360	25	15	74	15	t	78	4	2

^a Reaction scale : (1) or (2) : 10 g, CH₃OH : 18 g.

Table II. Conditions of Dehydration and Product Composition from (1) and (2)

Run	Substrate ^a	Solvent	Temp. (°C)	Time (hr)	O ₂ (ml/hr)	Yield (%)	Product composition (%)										
							(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)
1	(1)	DMSO	80	75	40	76	—	—	—	—	—	—	10	81	—	—	9
2	(1)	DMSO	100	145	50	77	—	—	—	—	—	—	52	48	—	—	—
3	(1)	EC	120	30	40	69	—	—	—	—	—	t	76	20	—	—	4
4	(1)	EC	140	25	40	72	—	—	—	—	—	t	42	42	—	—	16
5	(2)	DMSO	140	24	40	80	t	—	t	t	—	t	—	—	71	28	1
6	(2)	SF	140	18	40	82	—	—	3	5	—	t	—	—	12	80	t
7	(2)	EC	140	12	40	77	—	—	t	t	—	t	—	—	74	24	2

^a Reaction scale : (1) or (2) : 5 g, solvent : 40 g.

^b $\pm 5^\circ\text{C}$.

Table III. Conditions of Dehydration and Product Composition from (1) and (2)

Run	Substrate ^a	Zeolite	Temp. ^b (°C)	Press (mmHg)	Flux (ml/hr)	Yield (%)	Product composition (%)									
							(3)	(4)	(5)	(6)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	
1	(1)	A-3	130	50	10	72	—	—	—	—	3	35	62	—	—	
2	(1)	A-3	180	40	10	81	—	—	—	—	3	10	87	—	—	
3	(1)	A-4	150	50	10	76	5	9	—	—	2	39	45	—	—	
4	(1)	A-5	150	40	10	74	—	—	—	—	4	49	47	—	—	
5	(1)	F-9	180	40	10	74	—	—	—	—	1	88	11	—	—	
6	(2)	A-3	150	40	10	69	4	—	7	6	—	—	—	62	21	
7	(2)	A-4	180	50	10	74	t	—	2	3	—	—	—	84	11	
8	(2)	A-5	180	60	10	70	3	—	5	4	—	—	—	42	46	
9	(2)	F-9	150	50	10	72	—	—	—	—	—	—	—	18	82	

^a Reaction scale : (1) or (2) : 10 g, CH₃OH : 18 g.^b ±5°C.

実験番号 3 (Table II) および F-9 の合成ゼオライトを用いた実験番号 5 (Table III) では, 従来の方法^(11,12)と同様に (9) が主成分として得られるが, 収率および生成比とも F-9 の合成ゼオライトを用いた場合のほうが良好な結果が得られ, 最高 88% の生成比で (9) が得られることが判明した. さらに, DMSO および EC 溶媒を用いて反応温度を上げた実験番号 2 および 4 と, A-4 および A-5 の合成ゼオライトを用いた実験番号 3 および 4 において (9) および (10) の 2 成分の生成割合がほぼ同程度になる傾向が認められた. 生成物 (3), (4), γ-テルピネオール (8) および α-メチルアセトフェノン (13) も少量成分として確認することができた.

次に, (2) の反応で DMSO, SF, EC 溶媒および A-4, F-9 の合成ゼオライトを用いた場合, Table II および III に示したように, 目的のテルピネン-1-オール (11) とテルピネン-4-オール (12) の 2 成分が主成分として得られた. EC 溶媒および A-4 の合成ゼオライトを用いた反応条件 (いずれも実験番号 7) においては, 収率 (74~77%) にはあまり大差は認められないが, (11) の生成比 (70% 以上) にかなりの差が認められた. とくに, A-4 の合成ゼオライトを用いた場合には最高 84% の生成比で得られることから C₄ 位の水酸基が優先的に脱水されることが判明した. また, SF 溶媒および F-9 の合成ゼオライトを使用した実験番号 6 (Table II) および 9 (Table III) においては, C₁ 位側の水酸基が優先的に脱水して生成する (12) がいずれも 80% 以上の生成比を占めた. とくに, F-9 の合成ゼオライトを用いた場合には, 最高 82% の生成比で得られるほか, 組成が非常に簡単で, 少量成分として (11) の生成のみが認められる

ことから, 工業的にも効率のよい (12) の合成条件であることを見出すことができた.

このように合成ゼオライトを触媒とする気相接触熱分解反応では, 分子ふるい効果の影響によるものと考えられる特異的な反応性が認められ, 従来の方法よりも簡単な操作により化粧品用香料として重要である (9), (10), (11) および (12) の各モノテルペンアルコール類が選択的に得られ, 工業的観点からも興味ある方法と考える.

終りに本研究を行うにあたりご指導いただいた近畿大学理工学部松原義治教授に深謝します.

本報告は 1982 年 4 月, 日本化学会第 45 春季年会 (日大・文理) で一部発表した.

- (1) C. H. Sheffield : *U. S. P.*, 2, 052, 742 (1935).
- (2) W. C. Meully : *U. S. P.*, 2, 088, 030 (1936).
- (3) 藤原義人, 畑 忠太, 松原義治 : 油化学, **24**, 314 (1975).
- (4) 野村正人, 藤原義人 : 日化, **1980**, 779.
- (5) 雨宮登三, 小口勝也 : 工化, **53**, 87, 130 (1950).
- (6) O. Wallach : *Ann.*, **356**, 197 (1907).
- (7) 湯川泰秀, 伊東 徹監修 : "Spectral Atlas of Terpenes and the Related Compounds," 廣川書店, 1973, p. 208, 210, 212.
- (8) G. W. Gladden and G. Watson : *Perfum. Essent. Oil Rec.*, **55**, 793 (1964).
- (9) G. W. Gladden, F. Johnson and G. Watson : *Brit. P.*, 1, 034, 355 (1965).
- (10) G. W. Gladden, F. Johnson and G. Watson : *Brit. P.*, 1, 034, 690 (1966).
- (11) M. Weckwerth, W. Klose and P. Gawin : *Ger. (East) P.*, 42, 113 (1965).
- (12) M. Weckwerth, W. Klose and K. H. Krakau : *Ger. (East) P.*, 49, 840 (1966).