(昭和47年1月12日受理)

アルキルテルペニルマレエートの合成[†]

松原義治*・山本繁美*
川崎正義*・峰松和作**

Synthesis of Alkyl Terpenyl Maleate
Studies on Surfactants containing Terpenyl Group I

Yoshiharu MATSUBARA*, Shigemi YAMAMOTO*,
Masayoshi KAWASAKI* and Wasaku MINEMATSU**

The economical synthesis of alkyl terpenyl maleate (ATM) was investigated, for they are expected to be valuable as intermediates for anionic, cationic, amphoteric or nonionic surfactants of succinate type.

The alkyl maleic monoesters were prepared at first by the reaction of maleic anhydride (1 mol) with various fatty alcohols (1 mol) at 105°C for four hours.

Then, to these monoesters, camphene (1.2 mol) was added in the presence of cation exchange resin as catalyst, the amount of which was 5% by weight of camphene. The temperature was kept at 65°C for ten hours further more.

ATM was obtained in 75% over all yield.

Terpenyl groups of ATM were confirmed mainly to exist as isobornyl and as minor constituents, as camphenyl, *l*- β -fenchyl, *n*-bornyl or epi-isobornyl.

It has been found that cation exchange resin can stand repeated use over again, and terpenyl groups of ATM were found to be much more stable than alkyl groups in alkaline condition.

概 要

サクシネート系アニオン、カチオン、両性、ノニオン界面活性剤合成の中間体として有用と思われるアルキルテルペニルマレエートの経済的な合成法について検討し

† この報文を“テルペニル基を有する界面活性剤合成に関する研究(第1報)”とする。

* 近畿大学理工学部応用化学科 ()

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Kinki University ()

** 島本水素油脂(株) ()

** Shimamoto Oil Co., Ltd. ()

た。

無水マレイン酸(1) 1 mol と脂肪族アルコール(2) 1 mol を油浴上 105°C で4時間かきまぜ、アルキルマレイン酸半エステル(3)を合成し、ついでカンフェン(4) 1.2 mol を加え、触媒として強酸性カチオン交換樹脂を(4)の5%重量添加して、65°Cに10時間かきまぜるとアルキルテルペニルマレエート(5)が75%以上の収率で得られた。テルペニル基は主としてイソボルニル基であり、その他少量のカンフェニル基、*l*- β -フェニル基、*n*-ボルニル基、エピーイソボルニル基であった。

触媒として使用した強酸性カチオン交換樹脂は反復使用しても活性が低下しない。またアルキルテルペニルマレエートのテルペニル基はアルキル基より著しくケン化されにくいことが判明した。

I. 緒 言

テルペニル基を有する低毒性のアニオンないしノニオン系界面活性剤合成を目的とする一連の研究の一つとして、アルキルテルペニルマレエートの経済的な合成法について検討した。

従来テルペニル基を有する界面活性剤として古くはテルペン、テルペンアルコールのサルフェート、スルホネート¹⁾がある。その後 Rummelsburg²⁾ はアロオシメンとクロトンアルデヒドの Diels-Alder 反応で得られるブテニル-トリメチル-テトラヒドロベンツアルデヒドの還元生成物、ブテニル-トリメチル-テトラヒドロベンジルアルコール、ブテニル-トリメチル-ヘキサヒドロベンジルアルコールをアルキル基とするスルホネート、ホスホネートを合成した。またアロオシメンと無水マレイン酸の Diels-Alder 反応付加体からそのジアルキルエステルを経てアニオン系界面活性剤が Aelony³⁾ によって合成された。

小田ら⁴⁾ は α -テルピネオールのグリシジルエーテルを、松原ら⁵⁾ は 3 あるいは 3'-フェニルカンファーのサルフェートを合成し、それらの界面活性性能について精査している。

最近古瀬ら⁶⁾ によってフェノールと 1-*p*-メンテンからメンチルフェノール、ジメンチルフェノールが合成され、それから興味あるノニオン系界面活性剤も得られている。また Martin⁷⁾ によってテルペンのサルフェートおよび第4級アンモニウム塩はそれら自身、殺菌性を有することが明らかにされた。

著者らはサクシネート系アニオン、カチオン、両性あるいはノニオン系界面活性剤合成中間体として有用と考えられるアルキルテルペニルマレエート類の経済的な合成法を確立し、それらの性状を明らかにするとともに界面活性剤中間体として重要な性質の一つである、耐アルカリ性について検討したので報告する。

II. 実験方法、結果および考察

図 1 にあげたように無水マレイン酸 (1) と脂肪族アルコール (2) から各種脂肪族アルコールのマレイン酸半エステル (3) を合成し、ついでカンフェン (4) を加え、触媒として強酸性カチオン交換樹脂を添加して加熱下にかきまぜると目的のアルキルテルペニルマレエート (5) が得られることを見出した。

アルキルテルペニルマレエートの収率よく得られる反応条件を決定するために、*n*-ブチル-テルペニルマレエート (BIBM) について、反応温度、時間、触媒活性保

図 1 アルキルテルペニルマレエートの合成経路

持回数について検討した。

実験はすべて (1) 1.5 mol (147 g) に *n*-ブタノール 1.5 mol (111 g) を加え、湯浴上 105°C に 4 時間かきまぜ、*n*-ブチルアルコールのマレイン酸半エステル 1.5 mol (258 g) を得た、ついでカンフェン (3) 1.7 mol (241 g) と触媒を添加して所定の温度に内温を保ち、所定の時間かきまぜた後、触媒をろ別、5% 炭酸ナトリウム水溶液、水で順次洗浄後減圧下に精留し、bp 165~170°C/2 mmHg の留分を BIBM 留分とし、エステル価 (EV) を測定した。

表 1 実験番号 1~4 に示したように反応温度は 65°C が適当で 50°C の場合は収量が低く、65°C 以上の場合には収量は向上するが EV (BIBM の理論値 EV 364) が低くカンフェンオリゴマー* の副生が認められた。

実験番号 2, 5~8 に示したように、反応時間は 8~10 時間が適当で EV も理論値に一致し、10 時間以上反応を続けても収量の向上は認められなかった。

表 1 反応温度と反応時間の影響

実験番号	触媒 (g)	反応温度 (°C)	時間 (hr)	収量 (g)	EV
1	12	50	6	256	366
2	"	65	"	338	365
3	"	80	"	375	333
4	"	100	"	370	308
5	"	65	4	305	364
6	"	"	8	376	"
7	"	"	10	383	362
8	"	"	14	379	364

表 2 実験番号 7, 9~11 に示したように触媒量を増加すると BIBM の収量に差異は認められないが BIBM 留分の EV が低下し、カンフェンオリゴマーの副生が認められた。

触媒活性保持回数は実験番号 7, 12~14 に示したように 8 回使用後 (表 2 触媒 g 数後のカッコ内数字は反復

* カンフェンに強酸性カチオン交換樹脂を添加して 60~120°C でかきまぜるとカンフェンオリゴマーが生成する。〔松原義治、岸本孝夫、山内達雄、近畿大理工研究報告 5 (1970)〕

使用回数)も活性低下は全く認められなかった。

エチルテルペニルマレエート (EIBM), 2-エチルヘキシルテルペニルマレエート (OIBM) の合成条件も BIBM 合成条件と同よう, 反応温度 65°C, 反応時間 10 時間, 触媒使用量がカンフェン量の 5% の場合, 最高の収量を与え, カンフェンオリゴマーの副生も認められなかった。

表 2 触媒使用量の影響

実験 番号	触 (g)	反応温度 (°C)	時 間 (hr)	収 量 (g)	EV
9	6	65	10	199	362
7	12	"	"	383	"
10	18	"	"	385	337
11	24	"	"	386	264
12	12(3)	"	"	403	364
13	12(6)	"	"	395	"
14	12(8)	"	"	397	366

著者らの得た 3 種のアルキルテルペニルマレエートの性状を表 3 にあげた。3 種のアルキルテルペニルマレエートはいずれも無色透明, ほとんど無臭の液体で分子屈折率 (MR), EV とともに計算値によく一致していた。また BIBM, OIBM の性状はかつて松原ら⁸⁾の得たそれらの性状に一致していた。

表 3 3 種のアルキルテルペニルマレエートの定数

アルキ ル基	bp/ 2mmHg (°C)	n_D^{25}	d_4^{25}	MR		EV	
				実測値	計算値	実測値	計算値
C ₆ H ₅	159~161	1.4812	1.0572	75.49	75.06	396	400
C ₈ H ₉	165~170	1.4779	1.0302	84.72	83.77	368	364
C ₈ H ₁₇	187~195	1.4759	0.9992	102.18	102.77	310	308

つぎにテルペニル基の構造を確認するために BIBM 150 g を水酸化カリウムエタノール溶液でケン化し, *n*-ブタノールを留去するとボルネオール様の芳香の強い結晶約 60 g が得られた。この結晶は図 2 にあげたようにガスクロマトグラム (GLC) に 5 本のピークが認めら

図 2 BIBM をケン化して得られた中性部のガスクロマトグラム

れた。松原ら⁸⁾の方法にならない, 結晶 60 g に同量の無水フタル酸と乾燥ベンゼンを加え, 湯浴上に 80°C に 2 時間加熱, 得られた酸性フタル酸エステルをケン化すると, 中性生成物 5 g が得られた。GLC で定量するとピーク II のほかに少量 (約 8%) のピーク I, III~V を含有していたので再度同様の処理を行ない, GLC 純度 98.5% のピーク II に相当する結晶 3.2 g を得た。希エタノールから再結晶, mp 59~60°C の結晶を 1.7 g 得た。カンフェニルアルコールの標品⁸⁾ mp 59~60°C と混融, 融点降下を認めなかったのでカンフェニルアルコール (7) (図 3) と決定した。(7) を酸性フタル酸エステルとして除去後のアルコール部 53 g から常法によって *p*-ニトロベンゾエートをつくり 70 g の粗結晶を得た。90% エタノールから分別結晶を反覆し, 最も難溶部から mp 152~153°C の鱗片状結晶 0.02 g と mp 130~131°C の白色針状結晶 31 g を得た。前者は *n*-ボルネオールの *p*-ニトロベンゾエート⁸⁾ mp 152~153°C

図 3 アルキルテルペニルマレエートをケン化して得られたテルペンアルコール

と, 後者はイソボルネオールの *p*-ニトロベンゾエート⁸⁾ mp 130~131°C と混融, 融点降下を認めなかった。また前者のケン化生成物はピーク V, 後者のそれはピーク I に一致する。したがってピーク V は *n*-ボルネオール (9), ピーク I はイソボルネオール (6) であることが判明した。

つぎに 112~126°C の mp 範囲をもつ *p*-ニトロベンゾエート 13 g をケン化し, 得られる 5 g の結晶を活性アルミナを用い, 石油エーテル, ベンゼン, メタノールで順次溶出させると最初にピーク I が, ついでピーク IV が溶出してきた。GLC でピーク IV 66% を含有する結晶 0.28 g を得, ついで GLC で分取 0.13 g のピーク IV を得た。mp 194~195°C を示した。*d*-エピイソボルネオールの文献値 mp 195°C¹⁰⁾, 194.5~195.5°C¹¹⁾, 194~196°C⁸⁾ に一致し, *d*-エピイソボルネオールと推定された。ピーク I とピーク IV の混合物 (73/27 = I/IV) を液相で銅クロマイト触媒を加え, 加熱して脱水素し, 得られたオキシ化合物は図 4 にあげたように GLC にカ

ンファー (11) とエピカンファー (12) に一致するピークの出現することからピークIVは *d*-エピイソボルネオール (10) と決定した。

最後に *p*-ニトロベンゾエート mp 73~108°C の範囲の mp をもった結晶 7g をケン化し得られた約 3g の結晶の GLC はピークIIIが主成分で約 30% のピーク I, IIが見られた。GLC でピークIIIを分取し, *p*-ニトロベンゾエートの生成を試み 90% エタノールから再結晶すると mp 82~83°C の結晶が得られた。*l*-β-フェンチルアルコールの *p*-ニトロベンゾエートの文献値¹²⁾ mp 82~83°C に一致した。この *p*-ニトロベンゾエートをケン化して得られたアルコール体を氷酢酸に溶解し, 無水ク

図4 脱水素で得られたオキソ化合物のガスクロマトグラム
 ロム酸で酸化するとショウノウのような芳香をもったオキソ化合物が得られた。常法でオキシムの生成を試み, 得られる結晶をエタノールから再結晶するとフェンチオンのオキシムの mp に一致する mp 158~159°C の結晶が得られることから, *l*-β-フェンチルアルコール (8) であることを認めた。

今回著者らの得た3種のアシルテルペニルマレエートをケン化して得られるテルペンアルコールの組成を GLC で定量した結果は表4にあげた通りでいずれもイソボルネオール (6) を主成分と少量 (7)~(10) を含有していた。

表4 アシルテルペニルマレエートのテルペニル基の組成比

テルペニル基	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
アルキル基					
C ₂ H ₅	94.0	2.0	3.9	0.1	—
C ₄ H ₉	76.8	10.6	9.1	2.1	1.4
C ₈ H ₁₇	96.4	0.6	2.3	0.3	0.4

最後に著者らの得たアシルテルペニルマレエートのうち OIBM の耐アルカリ性について検討した。図4は N/20 水酸化カリウムエタノール溶液で OIBM をケン化し, 単位時間におけるケン化生成物中の 2-エチルヘ

キサノールとイソボルネオールの生成比を GLC で測定した結果である。また表5は N/160~N/2 の水酸化カリウムエタノール溶液で OIBM を 10 分ケン化後ケン化生成物中の 2-エチルヘキサノールとイソボルネオールの生成比を GLC で測定した結果を示したものである。図5, 表5からわかるようにアルキルテルペニル

表5 OIBM の 2-エチルヘキシル基とテルペニル基の耐アルカリ性 (その2)

規定度	1/160	1/80	1/40	1/20	1/10	1/5	1/2
アルコール							
2-エチルヘキシル	96	88	77	74	65	61	56
イソボルネニル	4	12	23	26	35	39	44

マレエート中のアルキル基はテルペニル基にくらべ, 容易にケン化されることが明らかである。またジ-2-エチ

図5 OIBM の 2-エチルヘキシル基とテルペニル基の耐アルカリ性 (その1)

ルヘキシルマレエート (bp 177~178°C/mmHg; $d_4^{25} = 0.9479$; $n_D^{25} = 1.4596$) を合成し, OIBM と耐アルカリ性を比較すると前者は N/20 水酸化カリウムエタノール溶液で 30 数分で完全にケン化されるが後者は 2 時間以上を必要とし, アニオンないしノニオン系界面活性剤合成中間体として, 耐アルカリ性においてはるかに優ることが推定される。

III. 実験

1. カンフェンの調整 市販ガムテレピン油に酸化チタン系異性化触媒⁹⁾ をテレピン油に対し 2% 添加し, 油浴上で 6 時間還流させたのち, 触媒をロ別, 常圧下に蒸留し, bp 155~160°C の留分を集め, 氷冷した。析出する結晶をロ取したのち, 精留するとつぎの性状の *l*-カンフェンが得られた。bp 157~158.5°C, mp 46~49°C $d_4^{20} = 0.8510$, $n_D^{20} = 1.4645$, $[\alpha_D^{25}] = -34.86$ (C=10, 無水エタノール)。

2. *d*-エピイソボルネオール (10) mp 194~195°C, 分析値, C 77.96%, H 11.85%, C₁₀H₁₈O として

の計算値, C 77.92%, H 11.69%

脱水素: $[\eta]_{10} = 73/27$ 混合体 2.8 g をキシレン 20 ml に溶解し, 銅-クロマイト系触媒 0.3 g を添加し, 湯浴上にかきまぜながら温度を上昇させると, キシレンの還流とともに水素がはげしく発生する。水素の発生が終ったのち, 触媒をロ別, キシレンを留去するとカンファー臭の強い結晶 2.0 g が得られた。

3. 1-β-フェンチルアルコール (8) *p*-ニトロベンゾエート, mp 82~83°C

酸化: 試料 0.5 g を 10 ml の氷酢酸に溶解し, 計算量より少し過剰の無水クロム酸希氷酢酸溶液を冷却しながら滴下, その後 30 分 70°C に加熱, 放冷後水酸化ナトリウム水溶液で中和, エーテル抽出, エーテル溶液を水洗, 無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち, エーテルを留去するとカンファーのような芳香をもったオキシ化合物が得られた。常法によってオキシムの生成を試み, 得られた結晶を 80% エタノールから再結晶すると mp 158~159°C の白色結晶が得られた。

(昭和 46 年 10 月, 油化学研究発表会講演)

文 献

- 1) GP 699, 655
- 2) A.L. Rummelsburg, *USP* 2, 354, 744 (1944)
- 3) D. Aelony, *USP* 2, 403, 038 (1946)
- 4) 小田良平, 磯田孝一, 浅香博夫, 工化 **53** 431 (1950)
- 5) 松原義治, 部谷好昭, 石栗宣男, 高松淳久, ショウ脳技協講 **18** 1, 5 (1953)
- 6) 古瀬一磨, 藤原悦郎, 特許公告昭 44-301 (1969)
- 7) C. Bartin, *Compt. rend. acad. agr. France* **24** 735 (1938)
- 8) 松原義治, 山賀谷一郎, 近畿大理工研究報告 **6** 27 (1971)
- 9) 松原義治, 渡辺雄一, 日化 **77** 187 (1956)
- 10) P. Lipp, *Ber.* **68** 249 (1935)
- 11) I.I. Bardyshev, L.V. Kasnikowa, *J. Gen. Chem. USSR* **35** 1658 (1965)
- 12) 松原義治, 若林昭二, 石栗宣男, 工化 **56** 794 (1954)