(昭和48年2月2日受理)

2-ピネンならびにアロオシメンの Cu-Zn 系触媒による減圧下気相異性化反応[†]

藤原義人*・松原義治**・畑 忠太*

Thermal Isomerization of 2-Pinene and Alloocimene with the Catalyst
Systems Composed of Copper and Zinc under Reduced Pressure

Yoshihito FUJIHARA*, Yoshiharu MATSUBARA** and Chuta HATA*

Alloocimene and 1,8-*p*-menthadiene were obtained from 2-pinene (1), when (1) was thermally isomerized with the catalyst systems composed of copper and zinc, at $250 \pm 5^\circ\text{C}$ under a reduced pressure.

In a similar fashion, α -pyronene, β -pyronene and 1,3-dimethyl-1-ethyl-3,5-cyclohexadiene were obtained when the recyclization of alloocimene was carried out.

In this method, the yields of other cyclization products and by-products were much smaller compared with those in the conventional methods.

I. 緒 言

2-ピネン(1)の熱異性化は、B.A. Arbuzov^{1,2)}が(1)の蒸気をガラスをつめたパイプ中および還元銅上を $340 \sim 350^\circ\text{C}$ で通し、約 26% の収率でアロオシメン(2)を得たと報告したのが始めて、その後多数³⁻¹⁵⁾の報告が見られるが、いずれも(1)の熱異性化の場合には目的の(2)、1,8-*p*-メンタジエン(3)あるいは(2)の環化の場合には目的の α -ピロネン(4)、 β -ピロネン(5)および

1,3-ジメチル-1-エチル-3,5-シクロヘキサジエン(6)のほか、いずれの場合も 10 種におよぶ少量成分の副生をともないかつ収率も低く、経済的な熱異性化方法とはいえない。

今回著者らは従来 2-ピネン(1)、アロオシメン(2)の熱異性化反応において試みられたことのない Cu-Zn 系触媒を用いて比較的低温で減圧下気相で異性化反応を行ない、(1)の異性化反応においては従来の報文と比較してかなり低温で熱異性化反応が生じ好収率で目的の(2)、(3)が得られ、(2)、(3)以外の生成物の成分の数、量の半減されること、また(2)の環化反応においても(1)の異性化と同様に目的の(4)、(5)、(6)以外の環化生成物の成分の数、量が大幅に低減され、熱異性化反応生成物がクリーンであることが判明し、経済的に有利な熱異性化方法と考えられるので報告する。

II. 結果および考察

実験に使用した熱異性化反応装置は 図 1 にあげた通

† この報文を「テルペン類の減圧下気相異性化、脱水素反応(第1報)」とする。

* 近畿大学工学部工業化学科()

* Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kinki University ()

** 近畿大学理工学部応用化学科()

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

りである。本装置の塔内を 25~30 mmHg に保つように、塔頂から空気を導入しながら少量の水を滴下する。ついで塔下部出口温度を所定の温度に保つように外部か

図 1 熱異性化装置

ら加熱する。所定の温度に 1 時間保持したのち、水の滴下を止め、4~5 mmHg の減圧で 2-ビネン (1) を 10~20 ml/hr で滴下した。反応終了後は塔内圧を 25~30 mmHg に戻し、少量の水を滴下、塔内に残留する試料（大半は異性化反応生成物）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。

アロオシメン (2) の熱異性化反応の場合には上記操作によって所定の温度に 1 時間保持したのち、水の滴下を止め 1~2 mmHg の減圧下 (2) を 20~30 ml/hr で滴下した。反応後の操作は上記の方法にしたがい実施した。

上記熱異性化反応装置を用い (1) を 2~4 mmHg の減圧下塔下出口温度、 $255 \pm 5^\circ\text{C}$ 、流量 10~20 ml/hr で熱異性化反応を行なった。得られた反応油のガスクロマトグラム (GLC) は図 2 にあげた通りで、7 本のピークが見られた。出現順に P-1~P-7 とする。P-3、および P-6、と P-7 の混合物は精留で分離した。P-3 はその定数、NMR スペクトルが標品 1,8-*p*-メンタジエンと一致することから (3) と決定した。P-6 と P-7 は PEG-20M を固定相とする GLC で分取した後 NMR を測定し、標品、4-*trans*-6-*cis*-アロオシメン (2b)、4,5-*trans*-6,7-*trans*-アロオシメン (2a) の NMR スペ

図 2 2-ビネン熱異性化油のガスクロマトグラム

クトルと一致することから P-6 は (2b)、P-7 は (2a) であることを認めた。また P-1 は 2-ビネン (1) と、P-2 は 1,3-*p*-メンタジエン (7)、P-4 は 1,4 (8)-*p*-メンタジエン (8)、P-5 は 2,4 (8)-*p*-メンタジエン (9) の標品と GLC で同定、一致することから、P-1 は (1)、P-2 は (7)、P-4 は (8)、P-5 は (9) であることを確認した。

表 1 2-ビネン異性化条件および生成物の成分組成

実験 番号	塔出口 温度 ($^\circ\text{C}$)	塔内圧 mmHg	試料 流速 ml/hr	反 応 生 成 物*					
				(1)	(2a+2b)	(3)	(7)	(8)	(9)
1	250	2	10	7	40	46	2	3	2
2	253	2	11	9	37	46	2	4	2
3	257	2	14	11	41	40	2	4	2
4	260	2	13	7	43	40	2	5	3

* 組成は glc の相対面積強度より算出。

著者らの製作した熱異性化反応装置では (1) の異性化反応条件は表 1 に摘録（組成比は GLC の相対面積強度から算出した）したように塔下出口温度 $255 \pm 5^\circ\text{C}$ 、2 mmHg の減圧下、流量 10~14 ml/hr が適当で、約 85% の収率で (2)、(3) が得られ、損失および重合物の生成は僅少で、試料 (1) に対して 98% が (1)~(3)、(7)~(9) として得られた。

つぎに (2) [(2a) : (2b) = 35 : 65] を 1~20 mmHg の減圧下、塔下出口温度、 $290 \pm 5^\circ\text{C}$ 、流量 20~30 ml/hr で環化反応を行ない得られた反応油の GLC は図 3 にあげた通りで 8 本のピークが見られた。出現順に A-1~A-8 とする。

各成分は反応油に重合防止剤としてピロガロールを添加した後、精留あるいは精留後、分取 GLC で GLC に単一ピークを与えるまで分離した後、定数、分子屈折率 (MR) および NMR スペクトルの測定結果あるいは標

図3 アロオシメンの熱異性化油のガスクロマトグラム

品との GLC の同定などによって、図4に示すごとくピーク A-1 は α -ピロネン (4)、ピーク A-2 は 1,3-

図4

メチル-1-エチル-3,5-シクロヘキサジエン (6), A-3 は β -ピロネン (5), A-4 は 1,8-*p*-メンタジエン (3), A-5 は 1,4(8)-*p*-メンタジエン (8), A-6 は 2,4(8)-*p*-メンタジエン (9), A-7, A-8 は未反応アロオシメン (2a), (2b) であることを決定した。

すなわちピーク A-1 は MR は $C_{10}H_{16}$ としての計算値に一致し、NMR スペクトルには δ 0.85 (3H, d), 0.98 (6H, s), 1.75 (3H, s) に 4 つのメチル基のプロト

ン, 2.53 (1H, q), 5.21 (1H, m), 5.48 (1H, m), 5.70 (1H, m) に 1 つのメチンプロトンと 3 つのオレフィンプロトンに帰属されるシグナルが見られ (4) の構造を強く支持している。

ピーク A-3 は MR は $C_{10}H_{16}$ としての計算値に一致し、NMR スペクトルには、 δ 0.94 (6H, s), 1.68 (6H, s) に 4 つのメチル基のプロトンのシグナル, 1.98 (2H, d, $J=3.0$ Hz) に 1 つのメチレンプロトン, 5.61 (1H, d), 5.67 (1H, s) に 2 つのオレフィンプロトンに帰属されるシグナルが見られ (5) の構造を強く支持している。またピーク A-2 も $C_{10}H_{16}$ としての計算値に MR が一致し、NMR スペクトルには、 δ 0.87 (3H, d), 0.93 (3H, s) に 2 つのメチル基のプロトン, 1.12~1.55 (2H) と 1.75 (3H, t) にエチル基のプロトン, 1.98 (2H, m) にメチレンのプロトン, 5.18 (1H, m), 5.39 (1H, m), 5.68 (1H, m) に 3 つのオレフィンプロトンに帰属されるシグナルが見られ (6) の構造を強く支持している。

つぎにピーク A-4, A-5, A-6 は 1,8-*p*-メンタジエン (3), 1,4(8)-*p*-メンタジエン (8), 2,4(8)-*p*-メンタジエン (9) の標品と GLC で同定、一致することから A-4 は (3), A-5 は (8), A-6 は (9) であることを認めた。

またピーク A-7, A-8 は精留によって混合物として単離、定数を測定すると (2) の定数に酷似し、その上 GLC の同定で、A-7 は未反応 (2b), A-8 は未反応 (2a) であることが判明した。

著者らの製作した熱異性化反応装置では (2) の環化反応条件は、表2に摘録 (組成比は GLC の相対面積強度から算出) したように塔下出口温度 $290 \pm 5^\circ\text{C}$, 1~2mm Hg の減圧下, 流量 20~30ml/hr が適当で (2) の 75% が環化し、転換された環状化合物の内 90% 近くは目的の (4)~(6) で、損失および重合物も微量で未反応アロ

表2 アロオシメンの環化条件および生成物の組成

実験 番号	塔出口 温度 ($^\circ\text{C}$)	塔内圧 mm Hg	試料 流速 ml/hr	反 応 生 成 物*							
				(3)	(4)	(5)	(6)	(8)	(9)	(2a+2b)	
5	289	2	20	6	17	28	21	3	1	24	
6	291	1	27	6	14	30	16	3	2	29	
7	293	1	28	7	15	29	20	2	1	26	
8	293	2	21	8	17	28	21	3	2	23	

* 組成比は glc の相対面積強度により算出。

オシメン (2) もほとんど定量的に回収されることを認めた。

III. 実 験

1. 試料の調製

i. 2-ピネン (1) 市販ガムテレピン油を精留し得たものでつぎの性状を有する。bp 155~156°C, d_4^{25} 0.8561, n_D^{25} 1.4635, α_D^{25} -36.54

ii. アロオシメン (2) 安原油脂工業 (株) 製アロオシメンを蒸留し得たものでつぎの性状を有する。bp 80~81°C/11 mmHg, d_4^{25} 0.8206, n_D^{25} 1.5280; 4-*trans*-6-*trans* (2a): 4-*trans*-6-*cis* (2b) = 35 : 65 の混合物

2. 1,8-*p*-メンタジエン (3) bp 105~106°C/mm Hg, d_4^{25} 0.8524, n_D^{25} 1.4756。NMR スペクトルに 1,8-*p*-メンタジエン特有のシグナル δ 4.67 (2H, s, =CH₂), 5.38 (1H, m, =CH) が見られる。

3. 4-*trans*-6-*trans*-アロオシメン (2a) NMR (CDCl₃ 中) δ 1.68 (3H, d), 1.78 (9H, s), 5.48 (1H, m), 5.83 (1H, m), 6.18 (1H, m), 6.29 (1H, q)

4. 4-*trans*-6-*cis*-アロオシメン (2b) NMR (CDCl₃ 中) δ 1.67 (3H, d), 1.80 (9H, s), 5.35 (1H, q), 5.88 (1H, m), 6.39 (1H, s), 6.48 (1H, d, J=6.0 Hz)

5. α -ピロネン (1,1,2,3-テトラメチル-3,5-シクロヘキサジエン (4) n_D^{25} = 1.4713, d_4^{25} = 0.8393, MR 45.64, C₁₀H₁₆ としての計算値 45.25

6. β -ピロネン (1,1,2,3-テトラメチル-2,4-シクロヘキサジエン (5) bp 68~69°C/82 mmHg, n_D^{25} = 1.4815, d_4^{25} = 0.8480, MR 45.76, C₁₀H₁₆ としての計算値 45.25

7. 1,3-ジメチル-1-エチル-3,5-シクロヘキサジエン (6) n_D^{25} = 1.4759, d_4^{25} = 0.8284, MR 46.38, C₁₀H₁₆-

としての計算値 45.25

8. 1,3-*p*-メンタジエン (7); 1,4 (8)-*p*-メンタジエン (8); 2,4 (8)-*p*-メンタジエン (9) 2-ピネン (1) に同量の 3.5% 硫酸水溶液を加え前報¹⁶⁾ 同様の操作により得た反応油を反復精留した。

(7), bp 79°C/33 mmHg, d_4^{25} 0.8462, n_D^{25} 1.4768

(8), bp 88°C/33 mmHg, d_4^{25} 0.8584, n_D^{25} 1.4853

(9), bp 89°C/33 mmHg, d_4^{25} 0.8667, n_D^{25} 1.4991

(本報の一部は昭和 47 年 10 月, 日本化学会中国・四国・九州支部合同宇部大会にて講演)

文 献

- 1) B.A. Arubuzov, *Ber.* **67** 568 (1934)
- 2) B.A. Arubuzov, *Ber.* **67** 569 (1934)
- 3) Dupont, Dulou, Attix Congr. intern. **3** 123-129, 129-139 (1939)
- 4) L.A. Goldblatt, S. Palkin, *J. Amer. Chem. Soc.* **66** 655 (1944)
- 5) E.D. Parker, L.A. Goldblatt, *ibid.* **72** 2151 (1950)
- 6) K. Alder, A. Oreike, *Ann. Chim.* **609** 1 (1957)
- 7) A.L. Rummelsburg, *USP* 2, 444, 790 (1948); *C.A.* **43** 5423 f (1949)
- 8) T.R. Sarvich, *USP* 2, 437, 759 (1948); *C.A.* **42** 5471a (1948)
- 9) Y. Chrétien-Bessière, *Ann. Chim.* **2** 301 (1957)
- 10) R.C. Palmer, *USP* 2, 325, 422 (1944); *C.A.* **38** 382₂ (1944)
- 11) R.E. Euguitt, J.E. Hawkins, *J. Amer. Chem. Soc.* **67** 242 (1945)
- 12) B.A. Arbuzov, *Doklady Akad. Nauk. SSSR.* **57** 785 (1947); *C.A.* **45** 10187 (1951)
- 13) G.A. Rudakov, *Zhur. Priklad. Khim.* **22** 180 (1949); *C.A.* **43** 5656 (1949)
- 14) V.M. Nikitin, *J. Gen. Chem. USSR* **16** 1047 (1946); *C.A.* **41** 2712 (1947)
- 15) V.M. Nikitin, *ibid.* **16** 1047 (1946)
- 16) 松原義治ら, 日化 **92** 437 (1971)