

E45-2	◎ 水素氣流中に於て銅の存在によるチネオールの接觸的變化	藤田安二	臺灣總督府中央研究所工業部報告第 45 號；頁 7-12 (1929 年 4 月著)	7-8 ?	無	轉載自日本化學會誌第 51 帙	1060
-------	------------------------------	------	---	-------	---	-----------------	------

本文作者在前一篇論文 1) 探討鎳觸媒和桉樹酚 (Cineole) 的催化，結果得知桉樹酚會變成 p-Cymene 與 p-Menthane。當鎳觸媒裏加入活性碳、氧化鈦時變化尤其顯著，只有鎳觸媒時會殘留較多未反應的桉樹酚 (產生變化的只有 10% 的桉樹酚)。本文在相同反應溫度下將以銅取代鎳觸媒時桉樹酚可容易變成 p-Menthadiene，顯示出鎳與銅之間的催化性能有所差異，這是有趣的觸媒特色。

如同本文實驗章節所示，在 180℃ 下使用銅觸媒時桉樹酚會變成異松油烯 (Terpinolene)、雙戊烯 (Dipentene)、 α -松油烯 (α -Terpinene) 與 γ -松油烯 (γ -Terpinene)。雙戊烯是經形成四溴化雙戊烯 (Dipentene tetrabromide) 再將之混合後驗證其存在，異松油烯是經製作異松油烯鈷華 (Terpinolene erythrite) 與異松油烯四溴化雙戊烯 (Terpinolene-tetrabromide) 發現其 m.p. (melting point; 熔點) 113 ~ 116 °C 後驗證其存在， α -Terpinene 是經製作 α , α' -Dioxy- α -methyl- α' -isopropyl-adipic acid m.p. 189 ~ 190 °C 以及雙內酯 (Dilactone) m.p. 73 ~ 74 °C 與內消旋型 (Meso-form) α , α' -Dioxy- α -methyl- α' -isopropyl-adipic acid m.p. 202 ~ 210 °C 驗證其存在。 γ -Terpinene 則是經製作 γ -Terpinene-erythrite m.p. 235 ~ 235.5 °C 驗證其存在。換言之，使用銅觸媒時桉樹酚變成 p-Menthadiene 後即停止反應。

這顯示出桉樹酚使用鎳觸媒時 p-Menthadiene 是反應過程中的生成物；但如果在 200℃ 以銅為觸媒時，直接由桉樹酚產生的雙戊烯、異松油烯等成分因為已經反應殆盡，而留下少量的 α -松油烯、 γ -松油烯等間接由上層成分所產生的較穩定成份。因此使用鎳觸媒時桉樹酚反應過程中的生成物 p-Menthadiene 主要會變成 p-Cymene，但本文作者無法證明 p-Menthane 的產生。由此可得知鎳觸媒的去氫作用小，反之銅觸媒去氫化作用大而氫化作用弱。

另外，將反應管一分為二，前半部為銅觸媒，後半部為鎳觸媒，在 200℃ 加入桉樹酚時如前所述桉樹酚會因銅觸媒先形成 p-Menthadiene；銅觸媒含量為先前實驗的一半時桉樹酚在反應管後半部不會因鎳觸媒而變化所以留下較多桉樹酚。在反應管前半部桉樹酚催化銅觸媒所產生的 p-Menthadiene 到了反應管後半

部會像前篇報告般因鎳觸媒作用而變成 *p*-Cymene 與 *p*-Menthane。本文作者原本想證明反應管後半部殘留反應中途生成物 *p*-Menthadiene 的存在，雖然沒有成功，但是卻證明出雙鍵薄荷酚 (Δ^2 *p*-Menthene) 變成 α -Methyl- α' -isopropyl-adipic acid m.p. 105~107°C。這是由於反應管前半部銅觸媒產生的 *p*-Menthadiene 內最終生成物 α -松油烯到了反應管後半部會因鎳觸媒而部分再次被還原成 *p*-Menthane。但由於反應管後半部鎳觸媒含量少而且成分通過速度快，所以導致一部分 α -Methyl- α' -isopropyl-adipic acid m.p. 105~107°C 沒有變化而最後留下。眾所周知，共軛雙鍵 (Conjugated double bond) 會因鈉與酒精最終還原成二氫化合物 (Dihydro-compound)。Semmler²⁾ 已經將松油烯透過鈉與戊醇 (Amyl alcohol) 還原獲得雙鍵薄荷酚。但相反地，一般認為催化性還原時會直接反應成飽和化合物 (Saturated compound)，像 Paal³⁾ 就主張共軛雙鍵無法部分還原。但 Paal 的假設僅建立於數個簡易實驗結果上，因此其主張正確與否在此不予置評。最近 Lebedev, Yakubchik⁴⁾ 所做的實驗無論成分與條件都與 Paal 的實驗一致，他們使用 Pt black, Pt colloid 等加以還原後成功獲取反應中途成分。換言之，如同本文作者實驗結果，共軛雙鍵的還原必須在反應過程中經歷二氫化合物的階段。

反應機制如下。

