

E45-1	◎ ニッケル 觸媒による チネオールの 接觸的變化 附 硫 黄によるチ ネオールの 脱水素	池田鐵作 藤田安二	臺灣總督府中央研究 所工業部報告第 45 號；頁 1-5 (1929年3月著;1930 年11月刊登)	1 第 1 段 + 最 後一段 到 p. 2 前四行	5 ( 摘 要)	轉載自日 本化學會 誌第 51 帙	474
-------	--------------------------------------------------------------------	--------------	-----------------------------------------------------------------	----------------------------------------	----------------	-------------------------	-----

桉樹酚(Cineole)對還原劑頗為穩定,而且較一般物質更不易被還原。Mollel)將桉樹酚與碘化氫放在密封管內加熱取得名為 Cineolene 的碳化氫,一般稱為雙鍵薄荷酚( $\Delta^2$  p-Menthene),但雙鍵(double bond)位置仍然不清楚。現在回顧以鎳(Nickel)觸媒還原桉樹酚的前人研究軌跡:van Duin<sup>2</sup>)於1918年報告桉樹酚無法由鎳觸媒還原,Sabatier, Gaudion<sup>3</sup>)於1919年將Cineole接上與氫氣流加熱至350~360°C的鎳,結果獲得異丙基甲苯(p-Cymene)。

如上所述,這些情況的反應並非如預期般經由 p-Menthanol 或薄荷酚(p-Menthene),並非鎳觸媒使桉樹酚起變化,而是遇到引發脫水異構化的觸媒如活性碳(Active charcoal)、氧化鈦(Thoria)等形成 p-Menthadiene。p-Menthadiene 遇到鎳觸媒會不穩定而去氫形成 p-Cymene, 另一方面氫化成 p-Menthane。這些反應機制以銅(Copper)做為催化劑(Catalyser)時更能獲得驗證,此部分擬擇日再行報告。

- 1.本文實驗若干不同鎳觸媒形成的桉樹酚會產生什麼接觸性變化。反應溫度 180~240°C 都只獲得 p-Cymene、p-Menthane。
- 2.只有鎳觸媒時很少桉樹酚產生變化,但鎳觸媒裏加入活性碳、氧化鈦等容易使桉樹酚變成 p-Cymene 與 p-Menthane。
- 3.此時反應過程並未產生 p-Menthanol 或 p-Menthene,桉樹酚因活性碳、氧化鈦等直接形成 p-Menthadiene,這是因為鎳觸媒去氫成 p-Cymene 與氫化成 p-Menthane。
- 4.此外得知 p-Cymene 遇  $MnO_4$  會酸化成 p-Oxyisopropylbenzoic acid 及 p-Isopropenylbenzoic acid。
- 5.將桉樹酚與硫黃加熱後證明會形成 p-Cymene,顯示出硫黃如同桉樹酚般能將氧化物去氫。