

14.2イ-2Pイ

1

ニッケル觸媒によるチネオール¹⁾の接觸的變化 附、硫黄によるチネオール²⁾の脱水素

(日本化學會誌第五十一卷掲載)

池 田 鐵 作
藤 田 安 二

およそ Cineole は還元剤に對して頗る安定にして普通の還元剤によりては何等變化せず。Molle¹⁾ は、Cineole を沃化水素と封管中に加熱してはじめて Cineolene と命名せる炭化水素を得たり、このものは Δ^2 *p*-Menthene なりと稱さるれども double bond の位置は明かにされたるものにあらず。今 Nickel 觸媒による Cineole 還元²⁾の試みの跡をたづねるに van Duin³⁾ は 1918 年 Cineole は Nickel 觸媒によりては還元し得ざる事を報ず、又 Sabatier, Gaudion⁴⁾ は 1919 年 Cineole を水素氣流と共に 350—360°C に加熱されたる Nickel 上に通じて *p*-Cymene を得たり。

著者等は Nickel 觸媒を用ひ反應溫度を 200—250°C 間に選り、觸媒を種々に變じて Cineole の oxide 橋を還元的に開裂せしめ *p*-Menthanol-(1) 又は *p*-Menthanol-(8) をへて Δ^1 *p*-Menthene 又は $\Delta^{(8)}$ *p*-Menthene にいたらん意圖を以て本研究をはじめたり。かくして先づ Kieselguhr を bed とせる Nickel 觸媒を用ひて水素氣流と共に 220—240°C にて Cineole を通じたるにこの際變化し得るものは通導 Cineole の 10% に過ぎず、*p*-Menthane 及び *p*-Cymene のみよりなるを見たり。次に Nickel 觸媒に Active charcoal を加へたる場合を同じ溫度にて行ひたるに Cineole は完全に變化されて *p*-Menthane 及び *p*-Cymene となる、この場合には *p*-Menthane 25%、*p*-Cymene 75% なりと推定さる。又脱水觸媒として代表的なる Alumina, Thoria のうち Thoria を Nickel 觸媒に加へたる場合には反應溫度 180°C の低温且つ通導 18g/h の速度を以てしてなほ完全に Cineole は變化されて *p*-Cymene 及び *p*-Menthane となるを見たり、この際には *p*-Menthane の生成は反應生成物の約 10% に過ぎず。かくの如く Nickel 觸媒のみを用ふる場合には Cineole を變化せしむる事少く、Active charcoal, Thoria 等の脱水異性化を起すべき物質を加ふる事によつてはじめて Cineole は容易に變化されて主として *p*-Cymene となる。反應溫度の更に高き場合には一層容易に *p*-Cymene のみを生ずるは當然にしてこの方法は *p*-Cymene の製法として多少の意義あり、特に Al_2O_3 , ThO_2 等の脱水觸媒を用ふる時に然り、これ等の場合には反應溫度は 300—350°C を適當とすべし。同様な反應としてすでに朝比奈、中西兩氏⁵⁾は Cineole を Active charcoal と沸騰して *p*-Cymene を得、小野氏⁶⁾は Cineole を酸性白土と處理して *p*-Cymene 及び *p*-Menthane 又は Limonene を得たり。

以上の如くこれ等の場合に於ては反應は豫想の如く *p*-Menthanol 又は *p*-Menthene を經過するものにあらず、Cineole を變化せしむるものは Nickel 觸媒にあらずしてむしろ Active charcoal, Thoria 等の脱水異性化を起す觸媒にして Nickel はこれ等によりて生じたる中間生成物を變化せしむるに役立つものなる事を知る。著者等はこれ等の反應機構を次の如く考ふ。即ち Cineole は Active

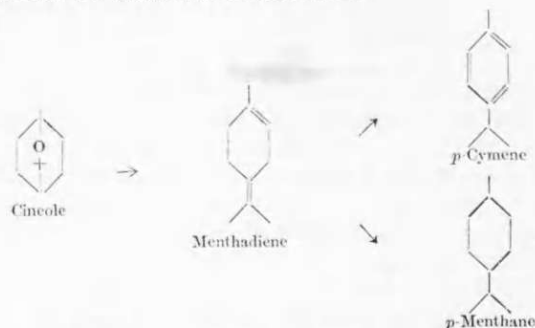
1) Thoms u. Molle: *Ar.*, 242, 181.2) C. F. van Duin: *C.*, 1918 I, 622.3) P. Sabatier, G. Gaudion: *C. r.*, 163, 670—72.

4) 朝比奈、中西: 藥學雜誌 551, 1 (1928).

5) 小野: 再製樟腦第一回報告、大正十三年十二月 65 頁
Ono, Miyazaki: *Bull. Chem. Soc. Japan* 2, 207 (1927).

charcoal, Thoria 等の脱水異性化を起す觸媒にふれて *p*-Menthadiene となる。*p*-Menthadiene は接觸劑、特に Nickel 觸媒の存在に於ては不安定なれば直に變化されて一方は *p*-Cymene に脱水素され同時に他方 *p*-Menthane に水素化されるものなり⁶⁾。これ等の反應機構は Catalyser として Copper を用ひたる場合に更に確證さる、これに關して後報す。

即ち上述の場合に於ける反應機構を圖示すれば次の如し。



この外著者等は Cineole を硫黄と共に加熱して *p*-Cymene の生成を證明せり。Sesquiterpene の硫黄による脱水素が Ruzicka によつて初めて用ひられて以來、硫黄による脱水素を用ふる構造の探究は常に行はるゝ處なれども、なほ Tricyclic sesquiterpene 其他に關しては脱水素により骨格を得る事能はず、Terpene につきても Ruzicka 等⁷⁾が Limonene, Terpinene を硫黄を用ひて脱水素して前者より 15%、後者より 50% の *p*-Cymene を得し外、小松氏等⁸⁾が Pinene 及び Menthene を同様に處理して *p*-Cymene を得たるを知るのみ、⁹⁾硫黄が Cineole の如き oxide をも變じて *p*-Cymene にいたらしめ得る事は甚だ興味ある事なりと信ず。

實驗の部

原料 Cineole は芳白油(芳樟油低沸點部)より Resorcine-cineole となして分ち、水及び Pet. ether にてよく洗滌したる後水蒸氣蒸溜に付して再生し、乾燥後 Na を加へて沸騰し分溜したるものにして b.p 175.1—175.6°C/760mm corr., d_4^{20} 0.9239, n_D^{20} 1.45607, $[\alpha]_D^{20} \pm 0^\circ$ のものなり。

A. Nickel と Active charcoal の共存せる場合。

使用したる Nickel catalyser は Kieselguhr を bed とせるものにして次の如くして作る。Kieselguhr (Geglüht) (Kahlbaum) 30g に少量の蒸溜水を加へ、このものに純硝酸を加へて加熱し精製す、後蒸溜水を加へてよく洗滌し含水硝酸ニツケル 160g を加へて溶かし加温し攪拌しながら 70g の K_2CO_3 を水に溶かせるものを加へて Basic nickel carbonate を Kieselguhr 上に沈澱せしむ、冷却後蒸溜水にてよく洗滌し濾過乾燥し粉末となす、このものを還元すれば Catalyser 中には當量の

Nickel と Kieselguhr とを有す。この Basic nickel carbonate (Kieselguhr) 20g に Active charcoal (Merk) 10g を加へ硝子管に入れ、燃燒爐にて空氣を通じて 350°C にて酸化し、續いて 300—320°C にて水素を通じて還元す。還元完了すれば爐の温度を 220—240°C にひきさけて水素にていざなひたる Cineole を通す。Cineole はこれを 100c.c 側管フラスコにをさめ 200°C に加熱し、このものを通じて毎時約 4L. の水素を通じたり。Cineole 浴の温度を變すれば容易に Cineole の通量を加減し得。通導 7.5hrs, 反應生成物を凝縮して水と共に 105g を得たり、14g/h にあたる。Cineole 臭強からず Resorcine soln と振盪するも Resorcine-cineole の結晶を生ぜず。油分を集めて乾燥後 20mm にて分溜し高沸點部の生成無きを確め Na を加へて沸騰後常壓分溜するに次の如き結果を得。

Fraction	Distillate	Volume	d_4^{20}	n_D^{20}
(1)	162°C 以下	2c.c	0.8388	1.47194
(2)	162—176°C	8 "	0.8391	1.46780
(3)	170—174°C	24 "	0.8444	1.46928
(4)	174—176°C	48 "	0.8518	1.46552

各溜分は石油臭を有し Br を吸収せず、 $KMnO_4$ soln を脱色せず、*p*-Cymene 及び *p*-Menthane の存在を推定し得るを以て先づ溜分(4)を用ひて *p*-Cymene の檢出を行ふ事次の如し。即ち Fr(4)2g を $KMnO_4$ 12g, 水 330c.c と共に 80—90°C にて 6 時間攪拌す、一夜の後 $KMnO_4$ の過剰を SO_2 にて破壊し濾過後濾液を蒸發乾固し Alcohol にて温浸す、Alcohol を溜去して 2N H_2SO_4 にて酸性にすれば直に結晶を生ず濾別すれば 1.02g あり、Alcohol より再結晶する事 2 回 m.p 157—157.5°C の美しき needle crystal となる。¹⁰⁾ 既知 *p*-Cymene を全く同様に酸化して得たる m.p 156—157°C の *p*-Oxyisopropylbenzoic acid と混融して本溜分の主として *p*-Cymene よりなるを證す。更に溜分(2)を同様に酸化してまた *p*-Oxyisopropylbenzoic acid を得て *p*-Cymene を含有する事を證したり。これ等の溜分より *p*-Cymene をより純粋なる状態に得るために溜分(4) 15g を dil. $KMnO_4$ soln にて振盪せり、この際不反應にして回收されたる油分を乾燥後分溜したるに b.p 174—176°C の溜分 16c.c を得。 d_4^{20} 0.8528, n_D^{20} 1.47576, M. RL 44.30 (M=134), M. R cal 44.78, $C_{10}H_{14}O$ 。Balbiano¹¹⁾ に従つて Mercuric acetate と振盪して精製せる場合に得たるものは b.p 174.5—175.5°C, d_4^{20} 0.8548, n_D^{20} 1.47674, M. RL 44.28 (M=134), M. R cal 44.78 のものなりき。精製の能率悪きは *p*-Menthadiene を混有せずして *p*-Menthane を混有するが爲めにして溜分中に混する *p*-Menthane を證明する爲めに溜分(2)(3)の混合物 18g を 80g の濃硫酸と振盪し *p*-Cymene を Sulfonic acid となし¹²⁾ 不反應の *p*-Menthane を分ちて Na と沸騰後分溜す。

(1)	165.5—168.0°C	2 c.c	
(2)	168.0—169.0°C	2.5c.c	754mm.

溜分(2)は d_4^{20} 0.7947, n_D^{20} 1.43630, M. RL 46.09 (M=140), M. R cal 46.18, $C_{10}H_{20}$, diff—0.09 にして其物理的性質、臭等 *p*-Menthane なる事確實なり。酸化の成績其他より推定すればこの際生じたる生成物は大約 *p*-Cymene 75%、*p*-Menthane 25% よりなるものと考へらる。

6) W. Treibs, H. Schmidt: *Ber.*, **60**, 2341 (1927).

Zelinsky, Lewina: *Ber.*, **62**, 3390 (1929).

Zelinsky: *Ber.*, **57**, 2058 (1924).

7) Ruzicka, Meyer, Mingazzini: *Helv.*, **5**, 356 (1922).

8) Komatsu, Nakamura, Kurata: *Memoirs. Coll. Sci. Kyoto, Imp. Uni.*, vol. 6, no. 4. 1923.

9) 高木、田中(藥學雜誌, **517**, 239(1925))は Menthone を硫黄と加熱して 25% の Thymol を得、^a Thujon, Carvon, Carvenone 等より Carvacrol を得たり。

10) Wallach: *Ann.*, **264**, 10 (1891).

11) Balbiano: *Ber.*, **43**, 399 (1915).

12) Phillips: *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 686 (1924).

B. Nickel 觸媒のみを用ふる場合。

Catalyser の還元温度 300—350°C。爐の温度 220—240°C にて水素と Cineole の混合物を通ず、操作全く前回と同様なり。Cineole 浴の温度 190°C、通導 14 時間、反應生成物を集むれば 100g あり 7g/h にあたる。生成する水の量多からず、Cineole の殘留する事多きを以て Resorcine soln と振盪して可及的に Cineole をのぞき乾燥後蒸溜すれば 6 c.c. の油分を得るのみ、Na を加へて沸騰し更に分溜すれば

(1) 160.5—167.5°C	1 c.c.	n_D^{25} 1.4580
(2) 167.5—172.5°C	4 c.c.	n_D^{25} 1.4577

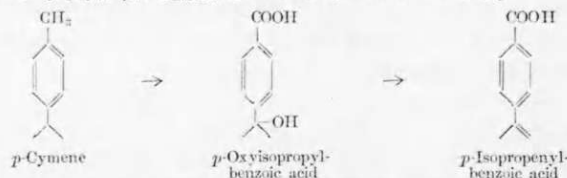
共に KMnO_4 soln を脱色せず、(1) は石油臭を有し主として *p*-Menthane よりなるものなり、濃硫酸と振盪して不反應の *p*-Menthane 0.2c.c. を分取し得たり。(2) は主として *p*-Cymene よりなるものにして KMnO_4 により酸化して *p*-Oxyisopropylbenzoic acid の少量を得て證したり。

C. Nickel と Thoria の共存せる場合。

Basic nickel carbonate (Kieselguhr) 20g に ThO_2 (Kahlbaum) 10g を混じ 340—350°C にて酸化し、320—340°C にて還元す。爐の温度 180°C にて Cineole と水素の混合物を通じたり。通導 6.5hrs、水と共に 119g の反應生成物を得、18g/h にあたる。乾燥後蒸溜して Alcohol 分の生成を検するも得ず、Resorcine soln とよく振盪せるも Resorcine-cineole の結晶を生ぜず。水洗後乾燥し Na を加へて常壓分溜に付す。

(1) 169—173°C	3c.c.	
(2) 173—174°C	17c.c.	
(3) 174—176°C	95c.c.	758mm.

各溜分とも Br を吸収せず、 KMnO_4 を脱色せず、溜分 (3) は d_4^{20} 0.8578, n_D^{20} 1.46908 なり。この溜分 6g を 36g KMnO_4 , 1000c.c. water と共に 85—95°C に 7 時間攪拌し、一夜放置後 NaHSO_3 soln を加へて殘存せる KMnO_4 を消滅し濾過す、濾液を蒸發乾固し、温アルコールにて浸出し、Alcohol を溜去して 2N H_2SO_4 にて酸性にして結晶を分つ、このもの 2.4g あり、そのまゝにては m.p 127—131°C ながらも Alcohol より再結晶すれば m.p 157—158°C の柱狀結晶となる、既知 *p*-Oxyisopropylbenzoic acid と混融してその然るを證す。*p*-Oxyisopropylbenzoic acid の結晶を濾別せる母液を Ethylacetate にて浸出し solvent を溜去すれば 2.1g の結晶あり、Alcohol と水との混合物より再結晶する事 2 回 m.p 162—163°C (160° sinter) なる needle crystal を得たり。¹³⁾ これ *p*-Oxyisopropylbenzoic acid より水が取れて生じたる Isopropenylbenzoic acid なり。¹⁴⁾



即ち *p*-Cymene は證明せられたり。混在する *p*-Menthane を證明するために溜分 (1) (2) の全部 20c.c. を 60g の濃硫酸と振盪す、これを水上に注下し Ether にて抽出し洗滌し乾燥す、Ether を溜去し Na を加へて分溜すれば

13) 結晶形は再結晶の状態により異なり板狀又は針狀となる。

14) Meyer, Rosicki: Ann., 219, 270.

(1) 165.5—168.0°C	1.5c.c.	
(2) 168.0—169.5°C	2.3c.c.	758mm.

溜分 (2) は d_4^{20} 0.7927, n_D^{20} 1.43539, M.R.L. 46.13 ($M=140$), M.Real 46.18, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$, diff — 0.05 にして純粹なる *p*-Menthane なり、元素分析すれば次の如し。

Sample taken 0.1500g.	CO_2 0.4714g	H_2O 0.1920g.
C%	75.70	H% 14.32
Calc. as $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	75.7	14.3

p-Menthane の生成は全油の約 10% なりと推定さる。

附、硫黄によるチネオールの脱水素。

Cineole 30g に硫黄華 15g を加へ逆流冷却器を付して 170—180°C に加熱すれば惡臭ある瓦斯を發生し、又水を生じて bumping する事甚し。加熱 32 時間に及べども水を生じて bumping する爲め硫黄との反應完了せず。減壓を加へて油分を取り出し NaOH soln にて洗滌す。殘渣は黑色樹脂狀物質なり、油分を Resorcine soln と振盪すれば大部分 Resorcine-Cineole としてのぞかれ完全に Cineole を分ちたる油分は 2c.c. に過ぎず b.p 174—176°/760mm, d_4^{20} 0.8654, n_D^{20} 1.47782 にして *p*-Cymene なる事推定さる。0.8g の油分を 6g の KMnO_4 , 160c.c. の水を以て常の如く酸化す。濾液を蒸發乾固し Alcohol にて浸出し Alcohol を溜去し 2N H_2SO_4 にて酸性となすに結晶化する酸は微量にすぎず、この際には *p*-Oxyisopropylbenzoic acid を純粹に捕捉する事を得ず、濾液を Ether にて抽出し Ether を溜去すれば相當量の結晶を生ず、Alcohol と Water との混合物より再結晶すれば m.p 162—163°C の板狀結晶となる、*p*-Oxyisopropylbenzoic acid と混融すれば 138°C 以下にてすでに熔融し、先に得たる Isopropenylbenzoic acid と混融すれば全く同一物なり。即ち *p*-Cymene は證明せられたり。この際得られたる *p*-Cymene は原料 Cineole の 10% 餘に過ぎざれどもこれは水の生成による脱水素の防止によるものにして適當に水分をのぞき得ばよく脱水素を進行せしめ得るものなり。

摘 要

1. 二三の異なる Nickel 觸媒による Cineole の接觸的變化につきて實驗せり。反應温度 180—240°C に於てはいづれの場合にも *p*-Cymene, *p*-Menthane のみを得たり。
2. Nickel のみの觸媒は Cineole を變化せしむる事少けれども Nickel 觸媒に Active charcoal, Thoria 等を加ふる事により Cineole は容易に變化されて *p*-Cymene 及び *p*-Menthane となる。
3. この際の反應は中間に *p*-Menthanol 又は *p*-Menthene を經過するものにあらずして Cineole が Active charcoal, Thoria 等により *p*-Menthadiene となりこのものが Nickel 觸媒によつて一方は *p*-Cymene に脱水素され、同時に一方は *p*-Menthane に水素化さるゝものなり。
4. この外 *p*-Cymene は KMnO_4 により酸化されて *p*-Oxyisopropylbenzoic acid を與ふると同時に *p*-Isopropenylbenzoic acid をも與ふるものなる事を知り得たり。
5. また Cineole を硫黄と加熱して *p*-Cymene の生成を證明し、硫黄は Cineole の如き oxide をも脱水素する能力ある事を示したり。

本研究は理學博士加福均三氏の御指導の下に行ひたるものなり、稿を終るにのぞみ、あつき感謝の意を表す。

(昭和四年三月於有機工業化學科)