

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

(日本化學會誌第五十一輯掲載)

藤 田 安 二

前報¹⁾に於て著者は Nickel 觸媒による Cineole の接觸的變化に就きて考究し Cineole の *p*-Cymene 及び *p*-Menthane に變化する事實を知れり。而して是等の變化は Nickel 觸媒に Active charcoal, Thoria 等を加へたる場合に特に著しく Nickel 觸媒のみによりては不反應の Cineole 多くして、變化したるものは通導せし Cineole の 10% に過ぎざりき。然るに今回 Nickel 觸媒の代りに銅觸媒を用ひたるに同じ反應溫度に於て Cineole は容易に變化され主として *p*-Menthadiene となる。これ Nickel、銅間の接觸能の差違を明示するものにして觸媒の個性を論ずる上に興味ある事實なり。實驗の部に示すが如くして作りたる銅觸媒を用ひ溫度 180°C に於て行ひたる場合には Cineole は Terpinolene, Dipentene, α -Terpinene, γ -Terpinene に變化せり。Dipentene は Dipentene tetrabromide を作りて混融して證し、Terpinolene は Terpinolene erythrite, Terpinolene-tetrabromide m.p. 113-116°C を、 α -Terpinene は α , α' -Dioxy- α -methyl- α' -isopropyl-adipic acid m.p. 189-190°C, その Dilactone m.p. 73-74°C の外 Meso-form α , α' -Dioxy- α -methyl- α' -isopropyl-adipic acid m.p. 202-210°C を作りて證し、 γ -Terpinene は γ -Terpinene-erythrite m.p. 235-235.5°C により證したり。即ちこの際には Cineole は *p*-Menthadiene として止まる。これ Nickel 觸媒を用ひたる場合に生じたる中間生成物の *p*-Menthadiene なる事を示すものにして、銅を用ひたる場合にても溫度 200°C の場合には既に Dipentene, Terpinolene 等 Cineole より直接生じたりと考へらるゝ物質は變化し盡して α -Terpinene, γ -Terpinene 等の上者より間接に生じたる比較的安定なる物質の少量を残存し *p*-Menthadiene は主として *p*-Cymene に變化さる。

この際には *p*-Menthane の生成は證明し得ざりき。

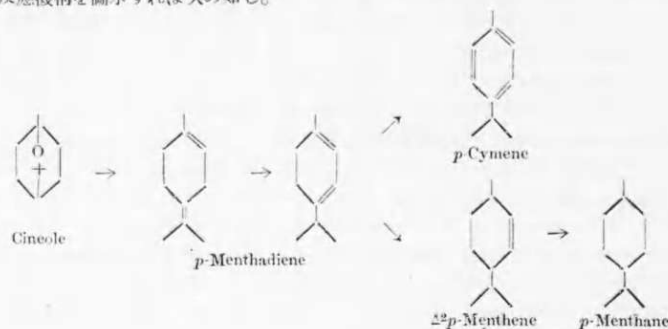
即ち Nickel 觸媒には脱水の作用少く、これに反し銅觸媒には脱水的作用多くして水素化する作用弱きを知る。

反應管を二分し前半に銅觸媒を、後半に Nickel 觸媒を具して 200°C にて Cineole を通じたる場合には上述の如く Cineole は銅觸媒によりて先づ *p*-Menthadiene となるも銅觸媒の量半減するを以て Cineole を残存する事多く、このものは Nickel 觸媒によりては變化せざるを以てそのまゝ最後まで残る。銅媒に觸れて生じたる *p*-Menthadiene は次に存在する Nickel 觸媒により前報の如く *p*-Cymene 及び *p*-Menthane に變化す。この際反應生成物中に残留せる *p*-Menthadiene を證明する努力は陰性に終りたれども Δ^2 *p*-Menthene を α -Methyl- α' -isopropyl-adipic acid m.p. 105-107°C として證明する事を得たり。これ銅觸媒によりて生じたる *p*-Menthadiene 中の最終生成物なる α -Terpinene が Nickel 觸媒により一部分更に還元されて *p*-Menthane となるに際して中間的に生じ、Nickel 觸媒の量少く且つ通速大なるが爲めに一部變化せずして最後まで残存したるによる。Conjugated double bond が Na と Alcohol とにより還元されて Dihydro-compound に至りて止まる事はよく知られたる事にして、Semmler²⁾は既に Terpinene を Na と Amyl alcohol を以て還元し

1) 池田、藤田：日本化學會誌 51, 184.

2) Semmler: Ber. 42 526.

て Δ^2 -Menthene を得たり。然れども接觸的に還元する場合には之に反し一般に直に Saturated compound に至るものと考へられ、Paal³⁾ の如きは Conjugated double bond の部分的還元は不可能なりと稱す。然れども Paal の假説は簡單なる數箇の實驗によるのみにしてその正否の決定は未だ論外にあり。最近に至り Lebedev, Yakubchik⁴⁾ は Paal の實驗と同じ物質を同じ條件にて Pt black, Pt colloid 等にて還元して明かに中間物質を捕捉し得る事を示す。即ち著者の實驗に於て得たるが如く Conjugated double bond の還元は少くとも内面的には必ず中間 Dihydro-compound を經過するものなる事を知り得るなり。今この際に於ける反應機構を圖示すれば次の如し。



實驗の部

使用したる銅觸媒は次の如くして作る。Kieselguhr 60g に純硝酸と少量の蒸留水を加へて加熱し、後多量の蒸留水を以てよく洗滌す、之を傾瀉して粒の大きなものより分ちこのものに硝酸銅 160g (Cu として 54g) を加へて溶かし、加温して NaHCO_3 溶液を加へて炭酸銅を Kieselguhr 上に沈澱せしむ。蒸留水にてよく洗滌後濾過乾燥して粉末とす。之を燃焼管につめ 340°C にて空氣を通じて酸化し 230°C にて水素を通じて還元す。還元には 2 時間を要す。還元銅は Kieselguhr を有するを以て帶白紫色を呈す。

I 銅觸媒を用ひ温度 180°C の場合

この銅觸媒を用ひ爐の温度 $180\text{—}190^\circ\text{C}$ にて水素にていざなひたる Cineole を通す。實驗裝置、操作其他全く前報と同一なり。通導 14.5hrs, 反應生成物を凝縮捕集すれば水と共に 118g あり、8g/hr にあたる。

Resorcinol soln と振盪するに Cineole-resorcinol の結晶を生ずるを以て更に數回振盪して可及的に Cineole を除けば油分 86g を得。水洗後乾燥し Na と沸騰後 Widmer column を付して分溜するに次の如し。

3) Paal. Ber. 45, (1912) 2221.

4) S. V. Lebedev A. O. Yakubchik; J.C.S. 1928, 823, 2190, 1929, 220,

Fraction	b.p./758mm	Volume	d_4^{20}	n_D^{20}
(1)	173—176°	10%	0.8573	1.4695
(3)	176—177°	11%	—	—
(3)	177—179°	51%	0.8573	1.4734
(4)	179—181°	27%	0.8528	1.4794

これ等の溜分は Limonene に似たる特臭を有し皆よく Br を吸収し又 KMnO_4 soln を脱色す。相當不安定なるが如く放置すれば微黃色を呈するにいたる。

Beckmann's chromic acid mixture⁵⁾ を以て常温振盪すれば直に褐色沈澱を生じ Terpinene 含有の豫想強し。即ち溜分 (3) 7g を Wallach⁶⁾ に従ひ 33g の KMnO_4 , 14g KOH, 400g の水と 400g の水を以て酸化す。振盪 2 時間濾過して CO_2 を通じながら蒸發乾固し Alcohol にて温浸し溶媒を溜去す。真空乾燥器中に放置すれば結晶を生ずるを以て少量の Acetic ester を以て濾集す。Acetic ester より再結晶すれば m.p. $235\text{—}235.5^\circ\text{C}$ にして γ -Terpinene erythrite に一致す。Schuchardt 製 Terpinene を同様にして酸化して得たる γ -Terpinene erythrite の m.p. $234\text{—}235^\circ\text{C}$ のものと混融して其然るを證す。 γ -Terpinene erythrite の濾液は 2N 硫酸にて酸性にし Acetic ester にて抽出し、溶媒を溜去すれば少量の鱗片狀結晶を生ず。少量の Acetic ester を以て濾集す、m.p. $208\text{—}210^\circ\text{C}$ 。この濾液より Acetic ester を去れば更に結晶を生ず。温水より再結晶すれば m.p. $189\text{—}190^\circ\text{C}$ (水を放ちて熔融) にして α -Terpinene の酸化によりて生じたる Inactive α , α' -Dioxy- α -methyl- α' -isopropyl-adipic acid なり。既知 Terpinene を酸化して得たる m.p. $190\text{—}191^\circ\text{C}$ のそれと混融するに m.p. $189\text{—}190.5^\circ\text{C}$ にして全く同一物なり。 α , α' -Dioxy- α -methyl- α' -isopropyl-adipic acid を集めたる濾液を放置すれば更に別の結晶を生ず。Alcohol と水とより再結晶すれば m.p. $73\text{—}74^\circ\text{C}$ にして之を既知 Terpinene の酸化によりて得たる m.p. $73\text{—}74^\circ\text{C}$ の結晶と混融するに全く變化無し。之 α , α' -Dioxy- α -methyl- α' -isopropyl-adipic acid より得る、Dilactone なり⁷⁾。

Henry, Paget⁸⁾ は α -Terpinene の Acetone 溶液中の酸化により m.p. $203\text{—}204^\circ\text{C}$ (Decompose, 分解點は $203\text{—}214^\circ\text{C}$ の間に變化す) の α , α' -Dioxy- α -methyl- α' -isopropyl-adipic acid の外、m.p. 180°C (Decompose, 分解點は $188\text{—}192^\circ\text{C}$ の間に變化す) のものと及び兩者の混合物なりと考へらるる m.p. 179°C の α , α' -Dioxy- α -methyl- α' -isopropyl-adipic acid を得たり。全部 Inactive にして Wallach⁹⁾ が得たる酸の m.p. $205\text{—}206^\circ\text{C}$, m.p. $188\text{—}190^\circ\text{C}$ のもの、中前者が後者の Optical active なるものなりとの説に反す。著者は m.p. $190\text{—}191^\circ$ (水を放出、分解點は場合により $188\text{—}189^\circ\text{C}$) の普通の α , α' -Dioxy- α -methyl- α' -isopropyl-adipic acid の外に上述の如く m.p. $208\text{—}210^\circ\text{C}$ の鱗片狀結晶を得たり。このものは多くの溶媒に溶け難く、多量の Hot acetic ester にて digest せるに m.p. $202\text{—}210^\circ\text{C}$ の不變化の結晶を残し Acetic ester に溶けたる部分より少量の m.p. $175\text{—}178^\circ\text{C}$ (分解) のものを得たり。m.p. $202\text{—}210^\circ\text{C}$ のものは Henry, Paget の得たる m.p. $203\text{—}204^\circ\text{C}$ の酸に相當し、m.p. $175\text{—}178^\circ\text{C}$ のものは m.p. 179°C のそれと全く一致す。Henry, Paget¹⁰⁾ によれ

5) Baeyer. Ber. 27 (1894) 815.

6) Wallach. Ann. 362 (1908) 297.

7) Wallach. Ann. 356, 211, 362 (1908) 267, Henry, Paget; J.C.S. 123 (1923) 1879.

8) Henry, Paget; J.C.S. 119 (1921) 1720.

9) Wallach. Ann. 356 (1907) 212.

10) Henry Paget; J.C.S. 123 (1923) 1878.

ば m.p. 203—204°C のものと m.p. 189°C のものとは Optical isomer にして前者は Meso-form, 後者は Anti, para type の Racemic-form なり。

即ち本溜分に α -Terpinene, γ -Terpinene の存在は確證せられたり。此の溜分を用ふる Nitroschloride の試製は結晶を得る事困難なりしかど試料 2g を Acetic acid に溶かし Br を滴下して Bromide を作り放置後濾過して少量の結晶を得たり m.p. 118—122°C, 再結晶するに足らざりしかど Kahlbaum 製 Dipentene より得たる m.p. 123—125°C の Dipentene-tetrabromide と混融してこの溜分の Dipentene を含有する事を證したり。

溜分 (4) 10g を上の場合と全く同様にアルカリ性 KMnO_4 溶液にて酸化し、中性物質中より m.p. 234—235°C の γ -Terpinene erythrite を得たり。 γ -Terpinene erythrite を Ethylacetate を以て濾集したる濾液より Ethylacetate を蒸發すれば結晶を生ず、m.p. 145—150°C にして、無水なる Terpinolene erythrite¹¹⁾ の m.p. 149—150°C (unsharp) なるに一致す。味にがじし。m.p. 145—150°C の結晶を濾別せる残渣を放置して更に m.p. 110—120° (90° sinter) のものを得たり、このものは含水 Terpinolene-erythrite に一致す。又酸性物質中よりは m.p. 189—190°C の α , α' -Dioxy- α -methyl- α' -isopropyl-adipic acid の外、このもの、Dilactone m.p. 73—74°C のものを得、それぞれ既知物質と混融して證明せり。この外又少量の m.p. 202—210°C の Meso-form α , α' -Dioxy- α -methyl- α' -isopropyl-adipic acid をも得る事を得たり。

溜分 (4) 3g を用ひて Tetrabromide を作りたるに Br 7g を吸収す。翌日に至り少量の針狀結晶を生ずるを以て濾別してよく乾燥すれば m.p. 113—116°C。既知 Dipentene tetrabromide と混融すればすでに 90—101°C にて熔融す、Terpinolene tetrabromide なり。

溜分 (1) (2) 等皆 Br の吸収量よりすれば α -Menthadiene に相當すれども Tetrabromide は結晶せず他の誘導體の試製も皆陰性に了たり。

即ち以上の如くして本實驗の條件にては Cineole は變化して Terpinolene, Dipentene, α -Terpinene 及び γ -Terpinene となる事明かになり、このうち α -Terpinene は安定にして其生成量最も多く反應の終局生成物なり。

II. 銅觸媒を用ひ温度 200°C の場合

爐の温度を 200—210°C に保ち水素にていぎなひたる Cineole を通す。通導 4 時間反應生成物を凝縮捕集すれば水と共に 80g あり、20g/hr にあたる。Resorcine soln と振盪するに Cineole-resorcine の結晶を生ぜず。水洗後乾燥し更に Na を加へて沸騰し Widmer column を付して分溜す。

(1)	174—174.5°	9 c.c
(2)	174.5—177.5°	47 c.c
(3)	177.5—178.5°	17 c.c

溜分 (2) は d_4^{20} 0.8562, n_D^{20} 1.46592. 溜分 (3) は d_4^{20} 0.8717, n_D^{20} 1.47076. なり。

溜分 (3) の 3g は Br 2.5g を吸収し α -Menthadiene は約 40% にして他は α -Cymene の如き Br に作用せざるものなる事を示す。Limonene に類する特臭あり。吸込めば苦味を感じ又 Beckmann's chromic acid mixture により褐色沈澱を生ずるを以て Terpinene の存在を知る。

試料 10g を KMnO_4 47g, KOH 20g, 水 570g, 氷 570g, を以て酸化す。振盪する事 6 時間過

剰の KMnO_4 を NaHSO_3 溶液にて破壊し濾過し CO_2 を通じながら蒸發乾固す。Alcohol にて温浸し Alcohol を溜去して生ずる Syrup を Ethylacetate にて浸出しこのものより Ethylacetate を溜去すれば結晶を生ず。再び少量の Ethylacetate を加へて濾集すれば微量の不溶性の融點高き結晶を残す、これ γ -Terpinene erythrite なり、精製するに足らざりき。Ethylacetate に溶けたる部分より溶媒を除き結晶を析出せしめ水を加へて取り出す、温水を用ひて再結晶すれば m.p. 156—157°C の稜柱狀結晶を生ず。之を m.p. 157—158°C の既知 α -Oxy-isopropyl-benzoic acid と混融するに m.p. 156—158°C にして全く同一物なり。温 Ethylacetate にて抽出せる残渣は更に 2N 硫酸にて酸性にして Ethylacetate にて抽出す、Ethylacetate を溜去すれば多量の結晶を生ず。少量の Ethylacetate にて digest するに少量の鱗片狀結晶を残す m.p. 203—210°C にして Meso-form α , α' -Dioxy- α -methyl- α' -isopropyl-adipic acid なり。Ethylacetate に溶けたる部分より再び結晶を生ぜしむれば m.p. 155—163°C, 水と Alcohol との混合物より再結晶すれば m.p. 162—163°C, 之を既知 α -Isopropenyl-benzoic acid の m.p. 161—162°C のものと混融してその同一物なるを證す。即ち本溜分は主として α -Cymene よりなり α -Menthadiene としては α -Terpinene 及び γ -Terpinene を含有するを知る。

溜分 (2) 亦 Beckmann's chromic acid mixture により褐色沈澱を生じ、Br の吸収量よりすれば Terpinene の量は約 50% に相當す。其他 Tetrabromide, Nitroschloride 等を繰返し試製したるも何等結晶を得ず。Terpinene 以外の α -Menthadiene は存在せず。溜分 (1) につきてもこれを過剰の硫酸と振盪して α -Menthane の生成を検したるが α -Menthane は生成せず。

即ち Cineole は温度 200°C に於ては α -Cymene 及び α -Terpinene, γ -Terpinene のみに變化す。

III. 銅觸媒にニツケル觸媒を併用したる場合

反應管を石綿を以て二分し前半に炭酸銅(Kieselguhr), 後半に鹽基性炭酸ニツケル(Kieselguhr)を加へ 320—350°C にて空氣を通じて酸化す。酸化に 5 時間を要す。銅の部分は温度 180—210°C, Nickel の部分は 250—280°C にて水素を通じて還元せり。銅は 1 時間にて十分還元すれども Nickel には 8 時間を要したり。爐の温度 200°C にて Cineole を通す。通導 22 時間水と共に、反應生成物 272g を得、13g/hr にあたる。銅觸媒の長さ半減せらるゝが爲めに Cineole の残存するもの多く Resorcine 溶液にて Cineole を可及的に振盪除去すれば 85g の油分を得るに過ぎず。CaCl₂ にて乾燥後 Na と沸騰し分溜す。

(1)	169—172°	12 c.c
(2)	172—176°	81 c.c

別に Flask residue に少量の減壓を與へて取り出したるもの 7 c.c. 溜分 (1) は d_4^{20} 0.8246, n_D^{20} 1.4596, 溜分 (2) は d_4^{20} 0.8327, n_D^{20} 1.46304, なり。共に比重小く溜分 (1) 3g は水醋酸溶液にて 1g 弱の Br を吸収するに過ぎず。これ α -Menthane の存在するが爲めに溜分 (1) 6g, 溜分 (2) 14g の混合物を濃硫酸 100g と振盪して α -Menthane を分離すれば其量 11.5 c.c あり。主溜分は b.p. 168.5—169.5/768 mm. にして d_4^{20} 0.79588, n_D^{20} 1.43851, M.R.I. 46.23 M.Rcal 46.18 as $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ diff + 0.05 なり。取り出されたる α -Menthane の量より推せば油分中の α -Menthane は 45% にも及ぶものなり。

次に溜分 (2) 7g を 11g KMnO_4 , 5g KOH, 400g の氷, 400g の水を以て酸化し水蒸氣蒸溜

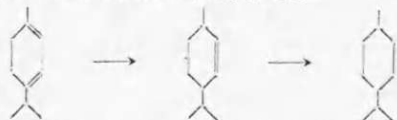
11) Wallach: Ann. 368, 12.

に付し 7c.c の油分を回収せり b.p. 173—174°/764 mm, n_D^{20} 1.4624. 溜出水につき Iodoform 反應を行ふに確實に Acetone の存在を證し得るを以て Terpinolene 又は Δ^1 α -Menthene の如きもの、少量を含有する事を推定し得。この際の酸化生成物は少量に過ぎて檢索し得ざりしが回収油 5g を KMnO_4 30 g, 水 800 c.c と共に 90—100°C に 7 時間攪拌酸化して α -Cymene の證明を行ひたり。即ち常の如く Alcohol 浸出液より Alcohol を溜去し 2N H_2SO_4 にて酸性にすれば多量の結晶を生ずこのものは前報に記したるが如く α -Oxy-isopropyl-benzoic acid と α -Isopropenylbenzoic acid との混合物にしてそのまゝにては m.p. 135—138°C なれども Alcohol と水との混合物より再結晶すれば美しき稜柱狀結晶として α -Oxy-isopropyl-benzoic acid を分つ事を得、m.p. 157—158°C にして既知物質と混融してその然るを證す。即ち α -Cymene 存在は確證せられたり、その量溜分 (2) の 60% に及ぶものと考へらる。 α -Cymene の證明にあたつて酸化せずして回収されたる油分は其量 1 c.c. b.p. 169—170°C /768 mm, n_D^{20} 1.4420 にして α -Menthane なり。

反應生成物中に混する α -Menthadiene 又は α -Menthene を證明するために溜分 (2) 35 g. を KMnO_4 33 g, KOH 12 g, 水 400 g, 水 400 c.c. と 4 時間振盪し残存せる多量の KMnO_4 を NaHSO_3 にて破壊し水蒸氣蒸溜に付す。溜出水よりは Iodoform reaction により Acetone の生成を檢知する事を得。不反應油を溜去したる後は濾過して MnO_2 を分ち CO_2 を通じつゝ蒸發乾固して常の如く處理したるに稜柱狀結晶少量を分収する事を得たり。m.p. 105—107°C, 酸性を呈し Δ^2 α -Menthene の酸化により得たる α -Methyl- α' -isopropyl-adipic acid (m.p. 105—106°C) に一致す。¹²⁾



即ち Δ^2 α -Menthene の生成は明かにして、中間的に銅觸媒によりて前述の如く生じたる α -Menthadiene 中特に最も安定なる α -Terpinene が Nickel 觸媒により更に還元せられて α -Menthane となるに際して中間的に生じて残存せるものなる事を想像し得。



此の外上述の酸化に於て水蒸氣蒸溜により溜出せる油分につき Semicarbazone を試製せるも之を得る能はざりき。又 α -Menthadiene を證明するが爲めには更に Nitroschloride, Tetrabromide 等を作りたるがすべて陰性に終り積極的結果を擧ぐる事を得ざりき。

即ちこの際には α -Cymene, α -Menthane, 少量の α -Menthene 及び微量の α -Menthadiene の生成し居る事を知る。

本研究は理學博士加福均三氏及池田鐵作氏の御指導の下に行ひたるものなり。稿を終るに臨み厚き感謝の意を表す。

昭和四年四月於有機工業化學科

12) B. Mereschkowski: *C.* 1914, 1 1425,
Blanc: *C. r.* 141 (1905) 1030

Martine: *C. r.* 134, 1437

H. Rupe, Gulber: *Helv.* 9, 582, *C.* 1926, 11 1024

アルコール溶液中に於ける 硫酸によるチネオールの變化

藤 田 安 二