HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	α-ピネンのオキソ化および生成物の構造について
Author(s)	大塚, 博; 青村, 和夫; 富田, 宣 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 209-218
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40756
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_209-218.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

α-ピネンのオキソ化および生成物の構造について

大塚　博　青村和夫
富田　宣　松原睦哉
飯田允男

Oxonation of α-Pinene to Produce Cyclic Alcohols

Hiroshi OHTSUKA, Kazuo AOMURA, Nobu TOMITA,
Mutsuya MATSUBARA, Nobuo IIDA

Abstract

The oxonation of α-pinene was studied. The aim of this research is to observe the behavior of the double-bond in a ring terpene under the oxonation conditions.

α-pinene was separated from the desulfurized sulfate-turpentine fraction by means of high efficient rectification.

All experiments were conducted in a 300 ml autoclave with a magnetic agitator.

In every experiments, 50 g of α-pinene was used with cobalt catalyst in the form of dicobalt octacarbonyl. The amount of the catalyst addition was 2 wt % of the sample oil as cobalt metal. ($1H_2+1CO$) gas was introduced into the autoclave up to the initial pressure of 160–170 atm. The pressure was kept at 200 atm during the reaction by adding the gas mixture. The temperature of the oxonation was varied between 130°C and 160°C. The oxonation products were then hydrogenated at temperatures of 175–210°C and under hydrogen pressure of 200 atm in the presence of the cobalt catalyst.

When the oxonation temperature was 130°C or 140°C, the reaction products were mainly a mixture of cyclic alcohols (50–60%), esters (20–30%) and hydrocarbons (5%). The esters consisted of two components. One was low-boiling and distillable, while the other was high-boling and undistillable.

When the oxonation temperature was 150°C or 160°C, the reaction products were a mixture of cyclic alcohols (80–85%) and hydrocarbons (8–14%), together with a small amount of high-boiling undistillable esters.

The cyclic alcohols, boiling between 90° and 95°C under 5 mmHg, also consisted of two components. According to the elementary analysis and spectroscopic determinations by infrared absorption and nuclear magnetic resonance, one component was α-pinanecarbinol-1, and the other was α-pinanecarbinol-2 or -3.

1. 緒　　言

α-ピネンは二重結合をもった六員環のなかに四員環を有している双環性モノテルペンの一種で，きわめて活性が高く，快い樹脂臭をもった透明な液体である。これは松属植物中に多く

含まれ，名前のピネンも松の学名 Pinus からとられたものである。実際にはテレビン油中の主成分をなし，60～70% の含有率を示す。

筆者らは，このテレビン油の工業的利用法の一つとして，α-ピネンのオキソ化により，環状アルコールを合成する研究を行なった。

α-ピネンのオキソ化に関する研究は，G. Natta, P. Pino[1] らによって，種々オレフィンのオキソ化の一環としてなされており，α- および β-ピネンの混合物を一酸化炭素と水素で，触媒に沃化コバルトを用いてオキソ化した結果，生成油より，蒸留可能なアルデヒド $C_{11}H_{18}O$ と蒸留不可能な生成物のケン化により，$C_{11}H_{18}O_2$ の示性式をもつ酸が得られることを報告しているが，その詳細については，なんら明らかにされていない。

筆者らは，従来，当研究室[2] で行なわれてきた C_8-鎖状オレフィンのオキソ化実験に準じて，原料ガスに容量比が水素：一酸化炭素＝1 の水性ガス，触媒に 1 Co+2 ケイソウ土を用いてα-ピネンのオキソ化実験を行なったが，オキソ反応はほとんど進行せず，水素添加および四員環が開裂した生成物である α-ピナン，p-メンタンなどの炭化水素の生成をみただけであった。

しかし，その後一般にオキソ反応において，コバルトの触媒作用に関係あるといわれているジコバルトオクタカルボニルを製造して，これを触媒としてオキソ反応を行なったところ，ある程度の収率で環状アルコールを得ることができた。本報においては上記触媒による α-ピネンのオキソ化と生成環状アルコールの構造決定に関して報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 原料，合成ガスおよび触媒

(1) 原料 α-ピネンの精製 本研究に使用した α-ピネンは，サルファイトパルプ製造の際副生するサルフェートテレビン油より，1) 粗蒸留による α-ピネン留分の分離，2) メタノールソーダ洗浄法によるイオウ化合物の除去，3) 精密蒸留による α-ピネンの精製分離の 3 工程により得られたものである。

まず，容量 4 ℓ の丸底枝付きフラスコに約 2 ℓ のサルフェートテレビン油をとり，粗蒸留により，150～160°C 留分を α-ピネン留分として分離し，これを 2/3 容のメタノールソーダ溶液(4 N-苛性ソーダ 1 容と 99% メタノール 1 容の混合物)とともに，分液ロートに入れて振り，メタノールソーダ溶液の赤い着色がなくなるまで，メタノールソーダ溶液をとりかえてこの操作をくりかえす。以上の操作により得られたものを，芒硝で脱水した後，充填塔式精留塔を用いて精留を行ない，156～160°C 留分を得，これをオキソ化原料とした。なお精製 α-ピネンの性状は次のとおりである。

イオウ分： S として 0.1% 以下

bp_{759} 156～157°C； d_4^{20} 0.8580； n_D^{20} 1.4675

(2) **原料ガスの調製**

a. 一酸化炭素　内径 80 mm の磁製管に粉砕した木炭をつめ，これを 1,000～1,100°C に加熱し，そのなかへ 100～150 ℓ/hr の流速で市販の炭酸ガスを通して還元を行ない，生成した一酸化炭素を 30% 苛性カリ水溶液中に通して，未還元の炭酸ガスを除去した。

b. 水　素　市販の電解水素を使用した。

c. 合成ガス　a の方法で得られた一酸化炭素と，水素を容量比で 1:1 になるようにガスホルダーにとり調製した。

(3) **ジコバルトオクタカルボニルの製造**　硝酸コバルト 30% 水溶液に炭酸ソーダ 10% 水溶液を加えて，炭酸コバルトおよび水酸化コバルトの沈でんをつくった。この時の温度は 60°C に保った。この沈でんを水洗したのち乾燥し，200 メッシュ以下に粉砕した。この粉末 40 g を内容積 300 mℓ のオートクレーブ内のベンゼン 150 mℓ 中に分散させ，水性ガス初圧 160～180 atm，反応温度 150～160°C で反応を行なわせた。反応の進行に伴ないガス圧が降下した場合は一酸化炭素のみを補給して反応圧を 200～230 atm に保たせた。反応終了後，オートクレーブを約 40°C に冷却し，内容物を速やかに取り出し，これを氷室内に一夜放置するとジコバルトオクタカルボニルの結晶が析出する。この結晶を室温で乾燥させた。なお，溶剤として使用するベンゼンに，前回実験の傾しゃによって分離したジコバルトオクタカルボニルの飽和ベンゼン溶液を用いたところ，ジコバルトオクタカルボニルの収率は増大し，原料コバルトに対して 95% 内外の収率を示した。

2.2 反応装置および実験方法

(1) **反応装置**　本研究における α-ピネンのオキソ化実験は内容積 300 mℓ の縦型電磁上下かきまぜ式オートクレーブ内で行ない，その他の操作順序は Fig. 1 に示すとおりである。

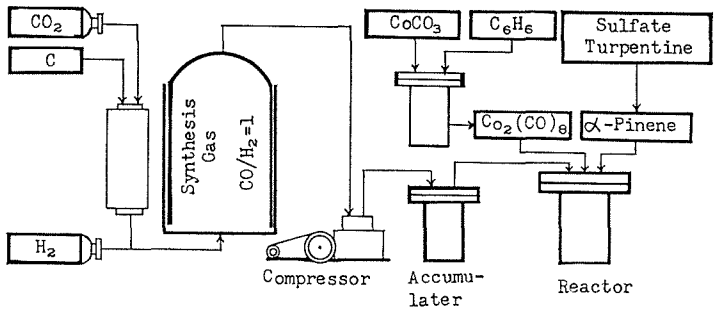

Fig. 1. Flowsheet of the Experiment

(2) **オキソ化，コバルトカルボニルの分解および水素添加反応実験方法**　オキソ化実験は溶媒を使用せず，α-ピネンのなかに触媒のジコバルトオクタカルボニルの結晶を溶解させて行なった。触媒の添加量は金属コバルトとして原料に対して 2 wt% であった。オキソ反応は 130°C, 140°C, 150°C, 160°C の 4 つの温度で行ない，反応中消費されるガスは蓄圧器より補い，反応圧は 200 atm 一定とした。オキソ反応終了後，残ガスを抜き出し，ヘンペル法によってガ

ス分析を行なった。

引き続いて，水素圧 100～150 atm で 130～140°C に 1 時間加熱してコバルトカルボニルの分解を行ない，冷却後，オートクレーブ内の一酸化炭素を完全に抜き去った後，再び水素を充填して水素添加を行なった。水素添加反応温度は 170～210°C, 水素初期充填圧は 150～160 atm であった。

2.3 生成物の分析方法

まず，α-ピネンのオキソ生成油を炭化水素と含酸素化合物とに減圧単蒸留で分離し，そのおのおのについて精留を行なった。精留塔にはコンセントリック型精留塔を使用した。

また，生成油中のアルコールは無水酢酸-ピリジン法，カルボニル化合物は塩酸ヒドロキシルアミン法，酸は苛性カリによる滴定，エステルはケン化価の測定法によりその含有率を測定した。

そのほか，元素分析，ガスクロマトグラフィー，赤外線吸収スペクトルおよび核磁気共鳴吸収スペクトル測定を行なった。使用機器およびその操作条件は次のとおりである。

ガスクロマトグラフ　島津製 GC-2B 型

カラム	内径 4 mm, 長さ 3 m
充填剤	シリコン DC-550
カラム温度	170°C
キャリヤガス	H_2
キャリヤガス流速	40 mℓ/min

赤外線分光光度計　日立製 EPI-2 型

NaCl 結晶によるサンドウィッチ法により測定。

核磁気共鳴スペクトロメーター　日本電子製 3H60 型

四塩化炭素溶液中において室温で測定。

3. 実験結果とその考察

3.1 オキソ反応，水素添加反応および生成油分析結果とその考察

オキソ反応および水素添加反応の条件とガス消費率および生成油中の炭化水素と含酸素化合物の含有率との関係は Tab. 1 に示すとおりである。

なお，オキソ反応において，オートクレーブ内の圧が降下し，明らかに反応が開始されたと認められる温度は 130°C で，それ以下の温度では，反応によるガスの吸収は認められなかった。

次表中，オキソ反応温度に対するガス消費率および生成油成分との関係をグラフに描くと Fig. 2, Fig. 3 に示すとおりである。

反応温度が低くなるに従い一酸化炭素の消費量がわずかであるが大きくなる傾向を示し，

Tab. 1. α-ピネンのオキソ反応，水素添加反応の条件およびその結果

実験番号	オキソ反応温度 (C°)	*ガス消費率 CO %	*ガス消費率 H_2 %	水素添加反応温度 (°C)	ガス消費率 H_2 %	生成油 炭化水素 (%)	生成油 含酸素化合物 (%)
I	130	142	141	165	75.8	5.0	95.0
II	140	139	176	195	94.3	5.0	95.0
III	150	140	200	210	84.8	8.4	91.6
IV	160	112	210	210	26.6	13.5	86.5

* ガス消費率というのはオキソ反応において化学量論的に α-ピネン1モルに対し，CO および H_2 がそれぞれ1モルずつ消費される量を100としてこれに対して実際に消費された量の割合を計算したものである。

その量が理論量より多くなっているが，この理由はオキソ反応中に生成したアルデヒドと一酸化炭素の反応によりギ酸エステルが生成したためと考えられる。オキソ反応中にギ酸エステルがある程度生成されることはすでに報告されているが[3]，この α-ピネンのオキソ化生成油の赤外線吸収スペクトルにおいては，ギ酸エステルのものと考えられる1,740 cm^{-1} 付近の C=O 伸縮振動および1,190 cm^{-1} 付近の C-O 伸縮振動に基づく比較的強い吸収がみられ，オキソ反応温度が低いほどこの傾向が強くなっている。

水素の消費率は反応温度が高くなるに従って大きくなる傾向を示しており，とくに反応温度が150°C および160°C において理論量の2倍以上の値を示している。この原因としては，この温度においてはコバルトカルボニルによるアルデヒドのアルコールへの液相均一水添が行なわれたためと考えられる。

生成油の組成分析の結果，反応温度の高くなるほど含酸素化合物の量が減少しているが，これは反応温度の上昇に伴ないα-ピネンの水素添加反応が促進され，その結果オキソ反応に関与する二重結合が消失することに起因するものと推定される。

生成油の精留による各留分について，存在

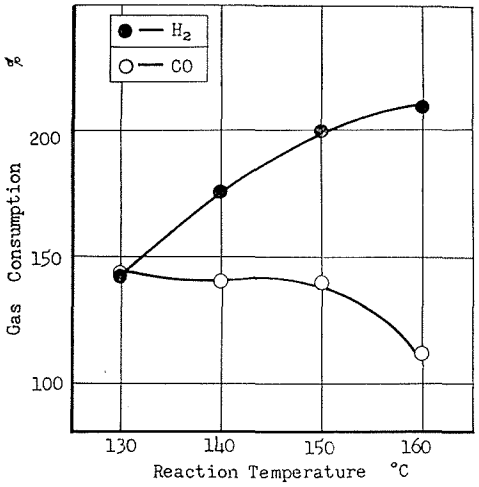

Fig. 2. Gas Consumption of the Oxo Reaction

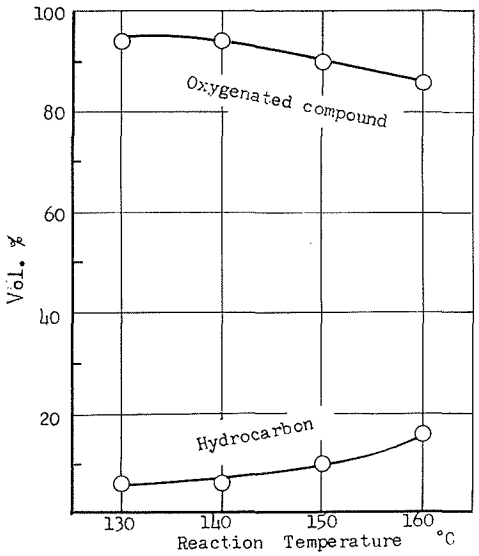

Fig. 3. Composition of the Oxo Reaction Products

する官能基の種類によりその構造を検討するために赤外線吸収スペクトルを測定した。その結果を Tab. 2 に示す。また，生成油中の官能基の定量を行なった結果は Tab. 3 に示すとおりである。

Tab. 2. 種々の反応温度におけるオキソ生成油の精留および赤外線吸収による官能基の分析結果

実験番号	反応温度 (°C)	留分 (°C)	含有量 (%)	IR による官能基の検出
II	140	bp_6 80～104	34.0	アルコール，エステル
		bp_6 104～110	15.0	アルコール，エステル
		bp_6 110～170	7.0	エステル
		釜残	54.0	エステル
III	150	bp_5 88～95	51.0	アルコール
		bp_5 95～155	13.0	アルコール，エステル
		釜残	36.0	エステル
IV	160	bp_5 87～97	59.0	アルコール
		bp_5 97～160	6.0	アルコール，エステル
		釜残	35.0	エステル

以上のオキソ反応および生成油の分析結果より，α-ピネンのオキソ化において，反応温度が 130～140°C の場合，二重結合に対する水素添加反応が抑制されて一酸化炭素の吸収が多くなり，その結果生成油中の含酸素化合物の含有率が 95% という大きな値を示す。しかしこの含酸素化合物中のアルコール含有率は小さく約 54% で，エステルの含有率が大きく約 30% である。また精密分留により留出しない高沸点留分の多く存在することが認められた。この高沸点留分の赤外線吸収スペクトルを観察した結果，COOR 型のエステルの吸収が認められたが，エステルの C=O 伸縮振動による吸収は同スペクトル内の C-H 伸縮振動による吸収に比較して弱いものであった。ふつう，カルボニル化合物の C=O による吸収はきわめて強く現われる。したがって化合物中のカルボニル基の占める割合は小さいものであり，α-ピネンの六員環がカルボニル基を間に結合した高沸点の化合物を生成しているものと考えられる。また，精密分留により留出したエステルは赤外線吸収スペクトルによりギ酸エステルの吸収が認められた。

Tab. 3. オキソ生成油の成分分析

成分	実験 I 生成油 (%)	実験 III 生成油 (%)
アルコール	53.9	84.6
エステル	31.4	1.0
酸	2.9	0.3
カルボニル	6.8	5.7
炭化水素	5.0	8.4

反応温度 150°C, 160°C でオキソ反応を行なった場合，炭化水素の生成が増加し，含酸素化合物の含有率は 85～90% と減少している。しかし，アルコールの含有率は反応温度 130～

140°C の場合に比較して著しく増加し，約 85% の値を示しエステルの生成はほとんど認められず，また，精密分留により留出しない高沸点留分も減少することが観察された。なお，この高沸点留分は前述の反応温度 130°C，140°C で行なった場合と同じものであることが赤外線吸収スペクトルにより認められた。

3.2 生成アルコールの構造決定

以上の実験において，オキソ反応温度 150～160°C でオキソ化を行なった場合に得られた環状アルコールの構造決定について行なった実験結果はつぎのとおりである。

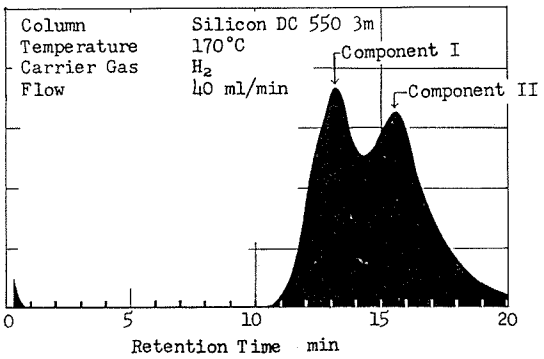

Fig. 4. Gas Chromatogram of the bp_5 88-95°C Fraction

まず，生成油中の主留分である bp_5 88～95°C 留分のガスクロマトグラムを検討すると，Fig. 4 にみられるように 2 つのピークとなって現われている。これを成分 I，成分 II と名づけ，この 2 成分について追求することにした。この 2 成分を単離するため，精留を数回くり返したが，この留分をガスクロマトグラムで検討した結果，成分 I および成分 II を単一成分として分取することに成功した。

その物理的性状は次に示すとおりである。

	成 分 I	成 分 II
bp_5	91～93°C	93～95°C
d_{20}^{20}	0.9462	0.9463
n_D^{20}	1.4848	1.4848
3-ニトロフタル酸エステルの融点	143～144°C	149～150°C

この 2 つの成分の赤外線吸収スペクトルは Fig. 5 に示すとおりである。3,300～3,400 cm^{-1} の水素結合をなした OH 基の伸縮振動による吸収，1,050 cm^{-1} 付近の第一級アルコールの C-O 伸縮振動による強い吸収により 2 成分とも第一級アルコールであることが確認された。

以上の結果から，この 2 成分は Fig. 6 に示される 6 個の構造のうちのどれかを有するものと思われる。

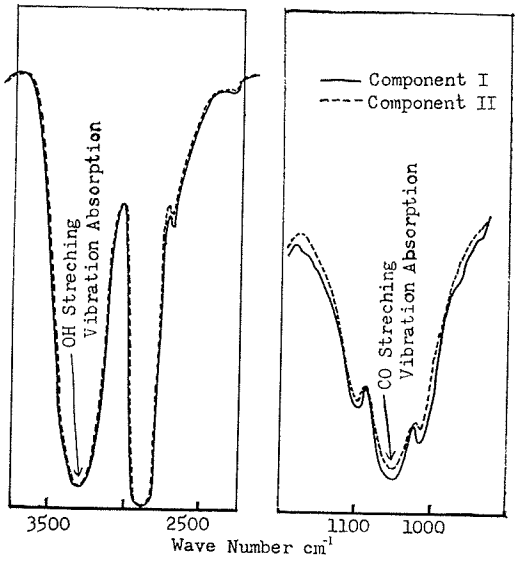

Fig. 5. Infrared Absorption Spectra of the Oxo Alcohols

α-ピネンの四員環が開裂していないもの

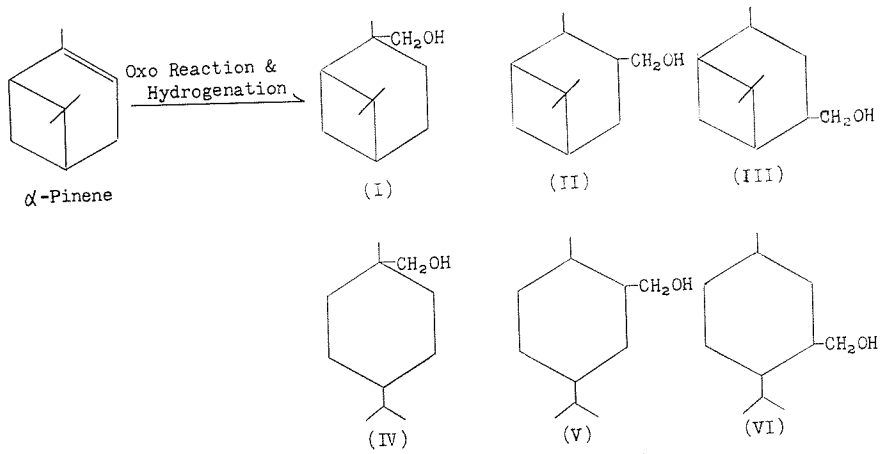

Fig. 6. The Structures of the Oxo Products of α-Pinene

と，開裂しているものとの C と H の元素分析値を計算してみると次のとおりである。

開裂していないもの $(C_{11}H_{20}O)$； C：78.51%　H：11.95%

開裂しているもの $(C_{11}H_{22}O)$； C：77.58%　H：13.02%

2成分の元素分析による実験結果は

成分 I； C：78.56%　H：12.18%

成分 II； C：78.48%　H：12.17%

となった。これは，2成分とも四員環が開裂していない構造をもつものと考えた場合の計算値とほとんど一致する。したがって，成分 I，成分 II は α-ピナンにカルビノール基が付加した構造を有するものであることが確認された。

次に，カルビノール基の付加している位置を確認するために核磁気共鳴吸収スペクトルにおける陽子のスピン-スピン分裂を観察した。

Fig. 6 に挙げた構造において，いま，1の位置についたメチル基の陽子の吸収に着目すると，もし I の構造をもっているならば，このメチル基の吸収は，隣りの炭素に陽子が存在せず1本だけとなって現われるはずであるが，しかし，II, III の構造をもつならば，隣りの炭素に1個の陽子が存在するので2本に分かれるはずである。

成分 I，成分 II の核磁気共鳴吸収スペクトルを測定した結果は Fig. 7，Fig. 8 に示すとおりである。

図に示されるように，1の位置についたメチル基の吸収は，四員環についた2個のメチル基の吸収の間にあらわれ，成分 I のものは1本，成分 II のものは2本に分かれている。

したがって，成分 I は I の構造を，成分 II は II または III の構造をもつことがわかった。

文献[4,5]によると，オキソ反応において，tert-C にアルデヒド基が付加して，第四級の炭素を形成することはほとんどないか，あるいはあっても 5% 以上にはならないと報告されている。しかし筆者らの実験結果によると α-ピネンの場合は，そのような構造を有するものが多量生成

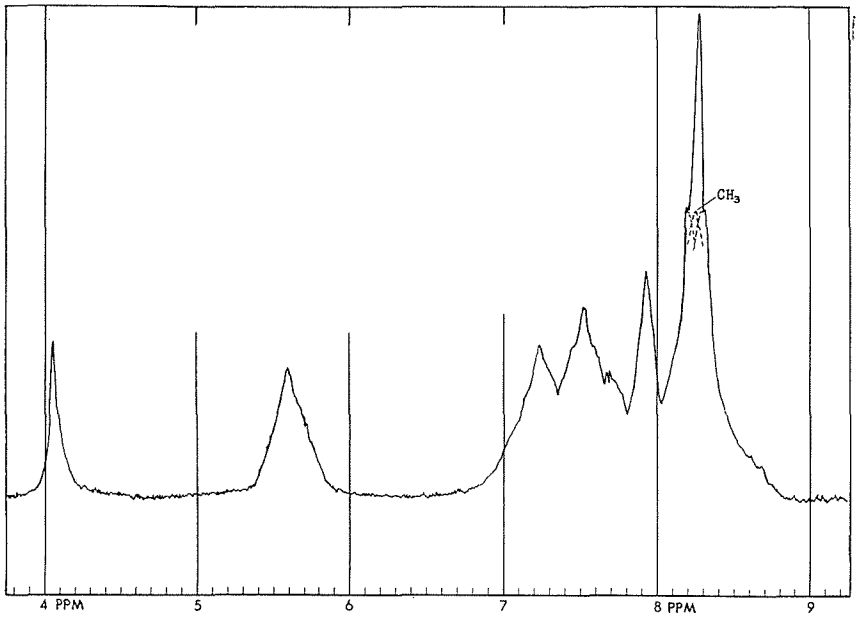

Fig. 7. NMR Spectrum of Component I

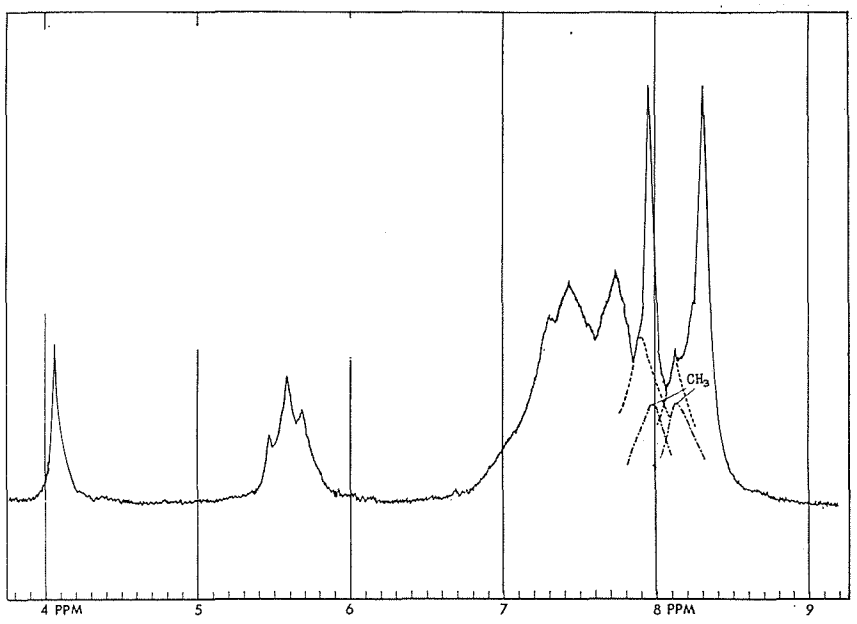

Fig. 8. NMR Spectrum of Component II

し，ガスクロマトグラムのピークより計算の結果，生成アルコールの 50% 以上も占めることが確認された。

ここで，原料の α-ピネンおよび Fig. 6 に示した I, II, III の化合物の立体構造を考えてみると Fig. 9 のとおりになる。

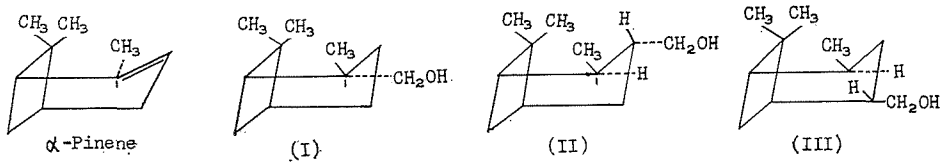

Fig. 9. Steric Structures of the Cyclic Alcohols

I および II の構造をもつものについて立体障害の面からその安定性をみると，四員環についた2つのメチル基のため，カルビノール基が図に示すように equatorial に C_1 についたほうが C_2 につくより立体障害が小さくなるものと考えられる。したがって I の構造の方が安定と考えられ，このことから，第四級炭素にカルビノール基が付加した生成物のほうが多く生成することもうなづけるのである。

成分 II については，核磁気共鳴吸収法により測定した結果では構造 II, III の2つが考えられる。α-ピネンの構造から成分 II は構造 II を有すると考えられるが，立体障害の点から III の構造の方が安定に存在するように考えられる。また，オキソ反応においては二重結合の移動することが知られており，したがって III の構造を有する化合物が生成することも充分考えられる。ガスクロマトグラムにおいてはひとつのピークとなってあらわれているが，2つの化合物の混合物とも考えられ，したがって成分 II が構造 II，構造 III あるいはこの2つの混合物のいずれかは現在不明である。

4. 総　　括

α-ピネンのオキソ化による環状アルコールの生成反応においては，ジコバルトオクタカルボニルを触媒として使用し，150～160°C で反応を行なわせた場合に最も良い収率で環状アルコールが得られ，それより低い反応温度においては，かえって副反応生成物であるエステルの生成が多くなり，したがって環状アルコールの収率は少なかった。

生成した環状アルコールは，α-ピネンカルビノール-1 および α-ピネンカルビノール-2 あるいは -3 ともよぶべき第一級アルコールで，とくに主成分である成分 I は，これまでのオキソ化生成物に対する定説とは異なった第四級炭素にカルビノール基が付加した構造を有するものであり，これは α-ピネンの四員環およびそれについた2個のメチル基の立体障害に起因して生成したものと結論した。

参 考 文 献

1) G. Natta and P. Pino: Chemie & Industrie, **63**, 467 (1950).
2) 大塚ほか: 日化, 支部大会講演 (1962), (1963).
3) W. Dawydoff: Chemische Technik, Juli, (1960).
4) Keulemans, Kwantes and Bavel: J. Am. Chem. Soc., **77**, 5760 (1955).
5) Wender, Feldman and Orchin: J. Am. Chem. Soc., **72**, 4375 (1950).