

# 天然由来化学資源の有用物質への化学変換に関する研究

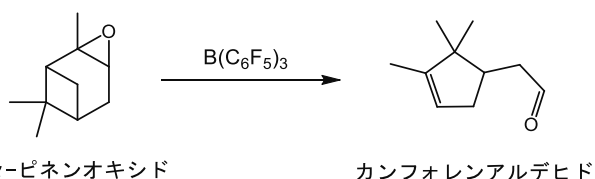
材料技術課 山崎茂一\*

## 1. 緒言

木材は、石油や石炭などの化石資源に代わる、再生可能な有機資源として期待され、その有効利用を目指した研究が活発に進められている。松の木の樹脂成分・いわゆる「松やに」は、高沸点のロジンと低沸点のテレピン油とに分離される。ロジンはインク用の樹脂として需要があるが、テレピン油は大部分が安価な塗料用の溶剤として利用されている。「松やに」から得られるテレピン油の主成分は $\alpha$ -ピネンであるが、これを高付加価値化させた製品の開発はあまり進んでいない。

$\alpha$ -ピネンを原料とした高付加価値化合物のひとつに、カンフォレンアルデヒドがある。サンダルウッド（白檀）様の香りを有するサンダロールのやジャバノールといった香料がカンフォレンアルデヒドを経由して、工業的に合成されている。カンフォレンアルデヒドは一般に $\alpha$ -ピネンをエポキシ化して得られる $\alpha$ -ピネンオキシドに、ルイス酸触媒を作用させ異性化することにより合成される。様々なルイス酸が触媒として検討されているが、収率は60~70%程度のもが多く、より高収率、高効率の触媒の開発が求められている。

今回、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランが、 $\alpha$ -ピネンオキシドをカンフォレンアルデヒドへ変換する有効な触媒として働くことを見出したので報告する。



$\alpha$ -ピネンオキシド

カンフォレンアルデヒド

## 2. 実験

$\alpha$ -ピネンを溶媒に溶かし、所定の温度で攪拌しているところに、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランの溶液を滴下し反応を行った。反応率およびカンフォレンアルデヒドの収率はガスクロマトグラフ分析により求めた。

## 3. 結果と考察

トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランは様々な反応を触媒することが知られているが、エポキシドのカルボニル化合物への転位反応を促進することが20年以上前に石原、山本らによって報告されている。[1] しかしながら、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランの $\alpha$ -ピネンオキシドへの適用例はこれまで報告されていない。

トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランをルイス酸触媒として $\alpha$ -ピネンオキシドに作用させると、転位反応により $\alpha$ -ピネンオキシドの異性化がスムーズに進行し、カンフォレンアルデヒドが高い選択性で得られる。触媒活性は非常に高く、0.05 mol%の触媒量で、ベンゼン中 50°C、45 分の反応で $\alpha$ -ピネンオキシドは消失し、カンフォレンアルデヒドが 87%の収率で得られた。

0.05mol%という触媒量は、 $\alpha$ -ピネンオキシドのカンフォレンアルデヒドへの変換反応で報告されている触媒量としては圧倒的に少ない。

まず、反応溶媒について検討した。(Table 1) ベンゼン以外にも、トルエン、クロロベンゼン、ベンゾトリフルオリドなど芳香族炭化水素系溶媒で良好な結果が得られた。ジクロロメタン中では 0.05mol%の触媒量で 20°C で反応がスムーズに進行し、30 分の反応で 72%の収率でカンフォレンアルデヒドが得られた。1,2-ジクロロエタンでも同様の条件下反応は進行するが収率はかなり低下した。THF 中では 0.1mol%の触媒を用い 50°C の反応で 67%、酢酸エチル中では同様に 77%で目的物が得られた。アセトン中では目的物の収率は 23%と低く、アセトニトリル中では反応がほとんど進行しなかった。

ベンゼンを溶媒として、触媒量や反応温度を変えて反応を検討した。(Table 2) トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランなしでは反応は全く進行しない。触媒量を 0.02mol%に減らすと反応は途中で止まってしまった。ジクロロメタン中では触媒量 0.02mol%でも原料は全て消失するが、収率は 67%とやや低下した。触媒量 0.05mol%としたとき、室温や 30°C では反応は遅く収率も 70%台であるが、50°C では反応が加速されかつ収率も向上した。触媒量を 0.1mol%とさらに増やしても収率の向上は見ら

\*1 現 加工技術課

Table 1 B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Catalyzed Isomerization of  $\alpha$ -Pinene Oxide in Various Solvent.

Entry	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> / mol%	Solvent	Temp / °C	Time / min	Conv / %	Yield / % <sup>a</sup>
1	0.05	benzene	50	45	100	87
2	0.05	toluene	50	30	100	83
3	0.05	Cl-benzene	50	30	100	83
4	0.1	benzotrifluoride	50	30	100	76
5	0.05	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20	30	100	72
6	0.05	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	20	30	100	48
7	0.1	THF	50	60	100	67
8	0.1	AcOEt	50	30	100	77
9	0.1	acetone	50	30	100	23
10	0.1	CH <sub>3</sub> CN	50	120	0	0

a) Determined by GC internal standard method.

Table 2 B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Catalyzed Isomerization of  $\alpha$ -Pinene Oxide.

Entry	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> / mol%	Temp / °C	Time / min	Conv / % <sup>a</sup>	Yield / % <sup>a</sup>
1	0	50	120	0	0
2	0.02	50	120	44	43
3 <sup>b</sup>	0.02	20	60	100	67
4	0.05	RT	300	100	70
5	0.05	30	300	100	74
6	0.05	50	45	100	87
7	0.1	50	15	100	81

a) Determined by GC internal standard method.

b) Reaction in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

れなかった。

反応混合物のガスクロマトグラムには、カンフォレンアルデヒドのピークの前後に多数の副生成物が見られる。GC-MSにより各ピークの同定を行ったところ、量的に最

も多いのはイソピノカンホンであり、カンフォレンアルデヒドとはメチル基の位置が異なる異性体（フェンコレンアルデヒド）や *trans*-カルベオールが確認できた。また、微量のシメンも検出された。それ以外のピークは同定には至らなかった。これら副生成物の割合は、用いる溶媒により変化した。

#### 4. まとめ

トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランが、 $\alpha$ -ピネンオキシドの異性化反応を触媒し、カンフォレンアルデヒドが高収率で得られることを見出した。触媒活性は非常に高く、0.05mol%の触媒量でベンゼンやトルエンなどの芳香族炭化水素を溶媒としたときに、80%以上の収率でカンフォレンアルデヒドが得られた。

#### 「参考文献」

[1] K. Ishihara, N. Hanaki, H. Yamamoto, *Synlett*, **1995**, 721.

キーワード： $\alpha$ -ピネンオキシド、カンフォレンアルデヒド、異性化、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン

## Tris(pentafluorophenyl)boran-Promoted Isomerization of $\alpha$ -Pinene Oxide to Campholenic Aldehyde

Shigekazu YAMAZAKI

Campholenic aldehyde is an important intermediate for the synthesis of santalol, a component of fragrances from sandalwood. The aldehyde is prepared by Lewis acid-catalyzed isomerization of  $\alpha$ -pinene oxide. Tris(pentafluorophenyl)boran is known as an efficient Lewis-acid catalyst for the rearrangement of epoxides. We present here tris(pentafluorophenyl)boran as an efficient Lewis acid catalyst for the isomerization of  $\alpha$ -pinene oxide to campholenic aldehyde in high selectivity. The catalytic activity is very high, and with 0.05 mol% catalyst  $\alpha$ -pinene oxide could be converted to campholenic aldehyde in 87% selectivity at 50 °C within 1h.