

吸着によるメントンの異性化*

伊藤 昌 明***

若松 茂***

阿部 和 夫**

(昭和42年9月29日受理)

Isomerization of Menthones on Active Surface of Adsorbents

by Masaaki ITO, Shigeru WAKAMATSU, Kazuo ABE

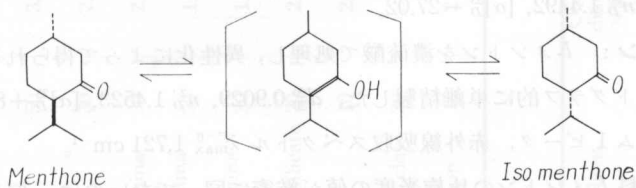
A geometrical isomerization of *l*- and *d*-isomenthones can arise on active surface of acidic or basic alumina. Either *l*- or *d*-isomenthone, when treated, undergoes a state of equilibrium in which an enol intervenes as intermediate, and the ratio of trans and cis isomers is about 7:3 at the state of equilibrium.

Several other adsorbents were also examined.

1. 緒 言

l-メントンは和種ハッカ草 *Mentha arvensis* var *piperascens* Holm. の精油のほか、種々の精油中に存在する単環テルペンケトンの一つであるが、立体化学的に不安定な物質である。

酸(硫酸・塩酸・酢酸)あるいは塩基(水酸化カリウム・アルコールカリ・ナトリウムアルコール)の作用により、*l*-メントンが容易に異性化を起すばかりでなく、単に水と煮沸しても同様の挙動を示すことは古くから知られた事実であって、この異性化機構については Beckmann¹⁾, Kipping²⁾, Gardner, Perkin and Watson³⁾, Read and Robertson⁴⁾, Weißberger⁵⁾ らによって次式に示すような結果が結論されている。



* 日本化学会第7年会講演(4/IV/1954), ハッカに関する研究, 第9報; ハッカに関する研究, 第8報, 工化, 5, 377~378 (1954); ハッカに関する研究, 第10報, 日化, 78, 172~175 (1957).

** 北見工業大学工業化学科

*** 当時 北海道立工業試験場

その後異性化を起す試薬として、塩化水素・スルホサリチル酸⁶⁾、アルカリエチラート⁷⁾、ギ酸・ブロモホルム⁸⁾、モノ-, ジ-, トリクロロ酢酸^{9), 10)}、臭化水素¹¹⁾、無水酢酸¹²⁾、グリニヤ試薬¹³⁾、酸触媒¹⁴⁾、無水酢酸¹⁵⁾なども検討された。

著者の一人はハッカ油中のメントールをホウ酸エステル法でとり出すさいに、共存するメントンが部分的に異性化することおよび光エネルギーも異性化の起動力になることを報告している¹⁶⁾。その後ハッカ油成分のクロマトグラフ的研究に際し、*l*-メントンが活性アルミナなどの吸着活性表面上で異性化することを見出し、吸着剤の種類・異性化の方向などについて実験的に研究した結果を以下に報告する。

2. 実験および結果

2-1 各種吸着剤のメントンの異性化に及ぼす影響

2-1-1 吸着剤

無水ケイ酸: “Cica” 1級品を100メッシュ以下に粉碎し、アセトン水溶液で洗浄後、200°Cに24時間乾燥した。

シリカゲル: “WAKO” ゲル Q-50。

アルミナ: “Cica” 化学用1級品を100メッシュ以下に粉碎し、アセトンと水で洗浄後、100°Cで乾燥。

活性アルミナ: 上記のアルミナを300~400°Cに3.5時間灼熱。

酸性活性アルミナ, 塩基性活性アルミナ: “WOELM” クロマト用。

ケイ酸アルミニウム: “Cica” 1級品を無水ケイ酸と同様に精製処理、ただし乾燥温度400°C。

酸性白土: “Cica” 特級品。

活性酸性白土: 上記酸性白土を400°Cに2.5時間灼熱。

活性炭: 市販品を200°Cに1時間加熱。

2-1-2 試料メントンおよびイソメントン

***l*-メントン:** *l*-メントールを常法に従いクロム酸混液で酸化後精留によって精製、 $b_{10} 80 \sim 81^\circ\text{C}$, $d_{20}^{20} 0.8979$, $n_D^{20} 1.4492$, $[\alpha]_D^{20} -27.02$ 。

***d*-イソメントン:** *l*-メントンを濃硫酸で処理し、異性化によって得られるものをシリカゲルカラムでクロマトグラフ的に単離精製した、 $d_{20}^{20} 0.9029$, $n_D^{20} 1.4523$, $[\alpha]_D^{20} +89.69$ (2%, CCl_4)、ガスクロマトグラム1ピーク、赤外線吸収スペクトル $\lambda_{\text{max}}^{\text{C=O}} 1,721 \text{ cm}^{-1}$ 。

Table 1の試料*l*-メントンの比旋光度の値が厳密に同一でないのは、偏光計が旧式で温度調節ができない故である。よって異性化物の測定の際に毎回試料の方も測定しなおした。

2-2 吸着による異性化

2-2-1 *l*-メントン: 2-1-1にあげた吸着剤のカラムに、吸着剤の約1/10量に相当する試

Table 1. Isomerization of *l*-menthone on the active surface of various adsorbents

Adsorbent (g)	Column diameter × height (cm)	Menthone (g)	Solvent (mℓ)	Treatment time (min)	Product (g)	Conversion (%)	Specific rotation [α] _D	
							Menthone	Product
Silicic anhydride 30	2.2×16	3.0	15 vol % Et. acetate. <i>n</i> -hexane, 75	75	2.5		-26.00	-25.33
Silica gel 50	3.0×16	5.0	15 vol % Et. acetate. <i>n</i> -hexane, 75	90	4.0		-28.04	-28.09
Alumina 30	2.4×6.5	3.0	15 vol % Et. acetate. <i>n</i> -hexane, 70	95	2.5		-27.80	-27.15
Active alumina 30	2.4×7.5	3.0	15 vol % Et. acetate. <i>n</i> -hexane, 70	120	2.5		-27.90	+1.60
Active alumina 30 acidic	1.9×13	3.0	Pet. ether 30-40°C, 100	60	2.1	30.5	-27.02	+12.69
Active alumina 30 basic	1.9×13	3.0	Pet. ether 30-40°C, 100	60	2.2	28.8	-27.02	+8.59
Aluminum silicate 20	2.2×9.5	3.0	15 vol % Et. acetate. <i>n</i> -hexane, 60	85	2.4		-27.33	-27.29
Acid clay 10	2.0×4.0	3.0	Ether, 20	20	2.1		-28.04	-27.33
Active acid clay 30	2.2×10	3.0	15 vol % Et. acetate. <i>n</i> -hexane, 75	90	2.2		-27.33	-24.36
Active carbon 7	2.2×4.5	3.0	Ethyl alc., 30	25	2.1		-28.04	-28.09

Table 2. Isomerization of *d*-isomenthone on the active surface of aluminas

Adsorbent (g)	Column diameter × height (cm)	Starting material (g)	Solvent (mℓ)	Treatment time (min)	Product (g)	Conversion (%)	Specific rotation [α] _D	
							Menthone	Product
Active alumina 30	2.2×9.7	Isomerized mixture 3.0	Ethyl alc. 60	90	2.6		+6.13	+3.60
Active alumina 30	2.4×8	Isomerized mixture 3.0	15 vol % Et. acetate. <i>n</i> -hexane 60	40	2.5		+1.82	+0.98
Active alumina 5 acidic	1.0×7.6	Pure isomen- thone 0.5	Pet. ether 30-40°C 30	10	0.36	75.3	+89.69	+5.86

料を2倍量の石油エーテルに溶解して吸着させ、続いて Table 1 に示す各溶剤で溶離を行なった。取得物を溶離液から回収するさいには強熱しないよう注意を払った。

Table 1 の実験結果は、活性アルミナが酸性、塩基性どちらでも *l*-メントンの旋光性を著しく変えることを示している。この旋光性の変化がトランス→シス異性化によることを示すために、ガスクロマトグラフで異性化混合物成分の分離確認を行なった。Fig. 1 に示すとおりである。異性化混合物中にメントン類以外の成分を含まず、異性化物が *d*-イソメントンであることは 2-1-2 の試料で同定・確認した。

ついで、*l*-メントンの異性化に及ぼす吸着剤使用量の影響を調べたのが Fig. 3 で、アルミナの使用量の増加とともに二次曲線的に旋光度を減じ (*d*-イソメントンが生成し)、ほぼ約 10 倍量で一定値に達する。

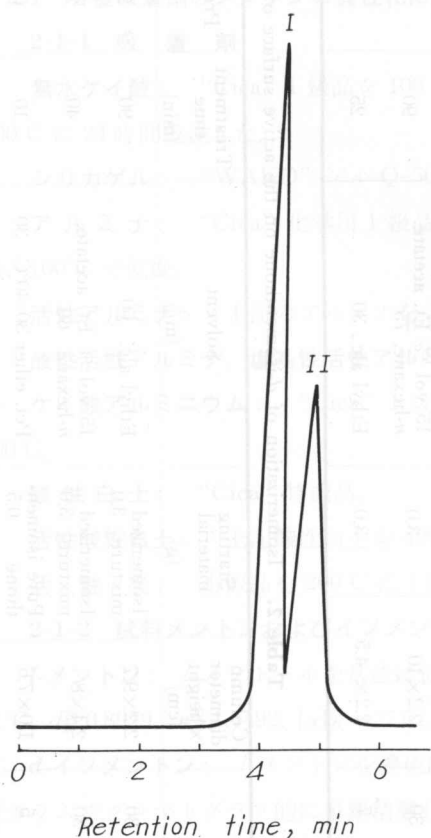


Fig. 1. Vapor chromatogram of isomerization product from *l*-menthone.

I: *l*-Menthone

II: *d*-Isomenthone

Column: 25% Polyethyleneglycol 1,600 on Microsorb S 3.3 m, 150°C.

Carrier gas: He 40 ml/min.

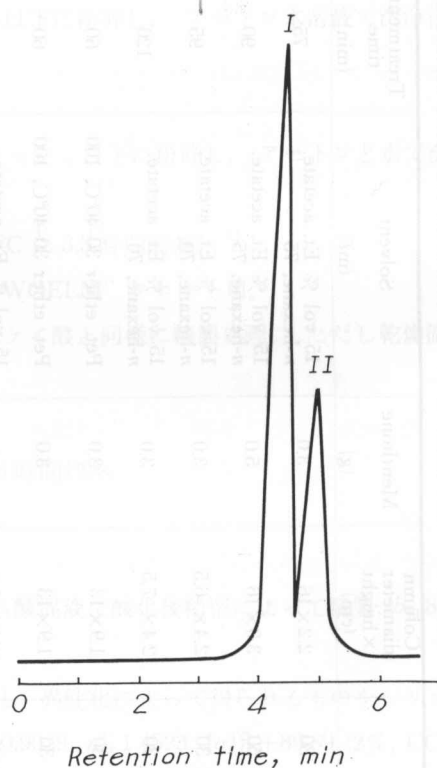


Fig. 2. Vapor chromatogram of isomerization product from *d*-isomenthone.

I: *l*-Menthone

II: *d*-Isomenthone

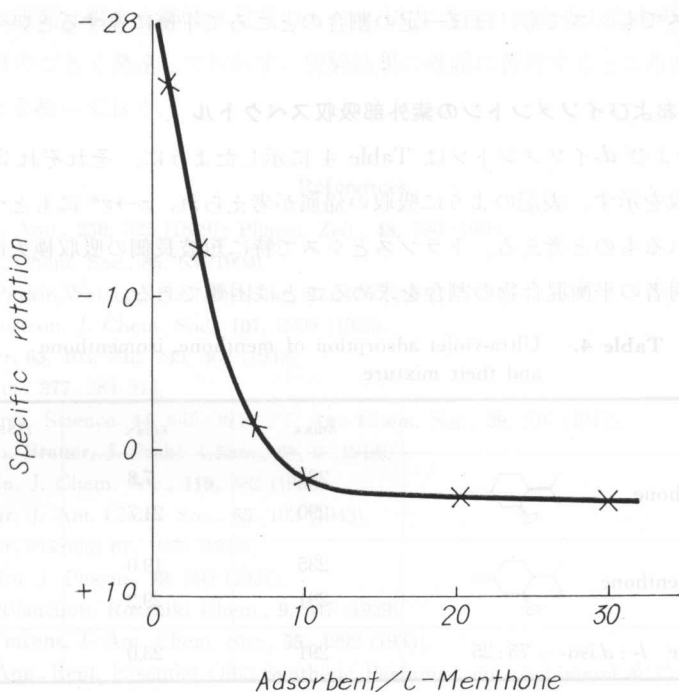


Fig. 3. Influence of volume used of adsorbent on the depression of specific rotation of menthone.

2-2-2 イソメントン： 上述の *l*-メントンを異性化した取得物を，新たに用意したアルミナのカラムに通すと，Table 2 に示すごとく，その比旋光度は（-）側に変化する。つまりシス→トランスの変化が起るものと思われる。

2-1-2の *d*-イソメントンを酸性の活性アルミナに石油エーテルを溶媒として吸着・溶離させると，期待どおりその旋光性が（-）側に著しく変化することは Table 2 に示した。この取得物のガスクロマトグラムは Fig. 2 のとおりで，異性化物が *l*-メントンであることを同定・確認した。

2-2-3 吸着活性表面上でのトランス⇌シス平衡： Table 1 および 2 に示した純 *l*-メントンおよび *d*-イソメントンの酸性活性アルミナによる異性化の結果を Fig. 1 および 2 のクロマトグラムと総括すると，Table 3 に示すような結果となり，同一の吸着剤で処理した場合には

Table 3. Dynamic equilibrium of stereoisomers of menthones on active surface of alumina

Starting material	Trans: cis % at equilibrium	optical rotation of mixture
<i>l</i> -Menthone (trans)	70:30*	+12.69
<i>d</i> -Isomenthone (cis)	75:25*	+5.86



* These values were evaluated with the vapor chromatograms of Fig. 1 and 2.

出発物がトランスでもシスでも、ほぼ一定の割合のところまで平衡に達するといってもよいかと考える。

2-3 メントンおよびイソメントンの紫外吸収スペクトル

l-メントンおよび *d*-イソメントンは Table 4 に示したように、それぞれ 215~350 *mμ* の領域に二つの吸収を示す。表記のように吸収の帰属が考えられ、 $\pi \rightarrow \pi^*$ にもとづく吸収はより短波長側に現われるものとする。トランスとシスで特に短波長側の吸収極大にかなりの相異が見られるが、両者の平衡混合物の割合を求めることは困難である。

Table 4. Ultra-violet adsorption of menthone, isomenthone and their mixture

		λ_{\max}	ϵ_{\max}	Assignment
<i>l</i> -Menthone		234	7.8	$\pi \rightarrow \pi^*$
		290	21.7	$n \rightarrow \pi^*$
<i>d</i> -Isomenthone		235	19.0	$\pi \rightarrow \pi^*$
		291	29.2	$n \rightarrow \pi^*$
Mixture <i>l</i> : <i>d</i> -iso = 75 : 25		291	23.0	$n \rightarrow \pi^*$

solvent; EtOH

3. 考 察

メントン⇌イソメントンの異性化は、緒言でふれたような化学試薬などばかりでなく、酸性および塩基性の活性アルミナの表面上でも起ることを実証した。また吸着剤を試料の約10倍量以上用いるときに、この異性化は吸着剤特有の値で平衡に達することを示した。酸性活性アルミナの場合には、その値がトランス:シス=7.5:2.5ないしは7.0:3.0である。

活性アルミナ以外では、活性酸性白土が僅かに異性化を示し、普通のアルミナその他の吸着剤はこの異性化に与らない。

一般に活性アルミナの表面上での異性化は、1-オキソ-2-アルキルオクタヒドロ-2-フェナントレンカルボン酸エステル¹⁷⁾、イソノレチノシステンジオン¹⁸⁾、ケトオクタヒドロフェナントレンカルボン酸エステル¹⁹⁾、5-コレステレン-3-オン²⁰⁾、トランス- β -カロテン、トランス-リコペン²¹⁾などについて報告があり、またアルミナは炭化水素の接触的異性化などに広く用いられる物質であることはいうまでもない。

メントンの活性アルミナの表面上での反応機構を実験的に解明はしていないが、普通のアルミナでは異性化が起らず、灼熱により活性化した場合に初めて異性化の現象が見られることから、吸着が強くこの異性化に与るものと思われる。また酸および塩基がケトンのエノール化を速やかに起すことは別に知られた事実であるが故に、アルミナの活性表面上でも化学試薬による異性化と同じく、一旦エノール化を起したのちに幾何異性体に異性化するものと考えられる。

付記： 本研究は第1頁脚註に記載のとおり13年前に口頭発表したものであるが、当時機器分析が今日のごとく発達しておらず、実験結果の確認に苦汁するところがあったので、印刷が遅れたことを断っておく。

References

- 1) Beckmann, Ann., **250**, 325 (1889); Pharm. Zeit., **48**, 780 (1903).
- 2) Kipping, J. Chem. Soc., **85**, 65 (1904).
- 3) Gardner, Perkin, Watson, J. Chem. Soc., **97**, 1760 (1910).
- 4) Read, Robertson, J. Chem. Soc., **107**, 2209 (1926).
- 5) Weißberger, **65**, 102, 242, 245, 402 (1943).
- 6) Jubant, Ann., **377**, 284-314.
- 7) Gruse, Acree, Science, **44**, 645 (1916); J. Am. Chem. Soc., **39**, 376 (1917).
- 8) Grossmann, Brauer, J. Prakt. Chem., **98**, 9 (1918).
- 9) Bell, Caldin, J. Chem. Soc., **119**, 382 (1938).
- 10) Weißberger, J. Am. Chem. Soc., **65**, 102 (1943).
- 11) Weißberger, ebenda, **67**, 1622 (1945).
- 12) Gordon, Am. J. Pharm., **99**, 599 (1927).
- 13) Grignard, Blanchon, Roczuiki Chem., **9**, 547 (1929).
- 14) Bartlett, Vincent, J. Am. Chem. Soc., **55**, 4992 (1933).
- 15) Schmidt, Ann. Rept. Essential Oils, Synthetic Perfumes, etc., Schimmel & Co., **1938**, 124.
- 16) 伊藤, 北工試, **102**, 14 (1950).
- 17) K. Miesher, Anner, U.S. 2, 621, 206.
- 18) Alves, Noller, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4043 (1952).
- 19) CIBA Ltd., Brit. 650, 289.
- 20) Birch, J. Chem. Soc., 2325 (1950).
- 21) Meunier, Jouanueteau, Zwingelstein, Bull. Soc. Chim. Biol, **33**, 1228 (1951).

参考文献

フミン酸のメタリ水溶液が、特異的な赤褐色を示すことを利用して、其色変化の分子構造などによるフミン酸類の定量や化学的性質及び化学反応についての研究など行われてきているが、しかしフミン酸メタリ水溶液は不安定で、放置すると赤褐色が退色する。この退色変化は光の照射や酸素の存在により起ることを報告されてきた。著者らは種々の抽出方法による得た異なるフミン酸のメタリ水溶液に紫外線照射によって、退色変化を可逆的現象スタートの測定によるで調査した結果、抽出方法の異なるフミン酸は退色変化も異なることを見出した。これら抽出方法の異なるフミン酸は、分子量と成分中の多環組成に異なることが認められたので、フミン酸と結合している種々の金属の退色におよぼす影響について検討を行なった。また酸素による影響についてもあわせて考察した。