アルカリにて數回振りたる後クロロフォルム溶液を乾燥濃縮し石油エーテルを加へつゝ攪拌すれば無晶形の稍着色せる物質を得。更に之をクロロフォルムに溶かし前同様に扱ひ乾燥せる粉末となす。融點 132-9° 帶褐無晶形にして水、酸、苛性アルカリ、エーテル、石油エーテルに溶けず。クロロフォルム、アルコールに易溶なり。銅線によりハロゲンの反應あり。反應恐らく次の如し。

供試量 0.0926 g AgCl 0.0338 g Cl% 9.03
 C₁₇H₂₄NO₆Cl として „ 9.46

(大正十三年三月二十五日認む)

テレピン油よりボルネオール(第二報)

Y. Murayama, K. Abe a. S. Yamagishi : On the Formation
 of Borneol from Turpentine Oil. II.

薬學博士 村 山 義 温
 阿 部 桂 藏
 山 岸 貞 良

曩に著者等のうち村上阿部兩人はテレピン油に種々の有機酸類を作用せしめてボルネオール(龍腦)を製する方法及其際に起る化學的變化に關して研究したる結果を報告せり(本誌大正十二年八月號)。

その報告によるまきは供試有機酸類中特にトリクロール醋酸と蔞酸とが最も適當にしてテレピン油よりボルネオールの生成する量多かりき。然れどもトリクロール醋酸は高價なるが故に實際上蔞酸を用ふるを可とするこゝ獨逸特許 134553 の示すが如くなりき。

以上の方法は未だ多少の缺點を有し直ちに工業上に應用し難く思惟せらるゝを以て其後著者等は他の適当な方法を選定して實驗を重ねたる結果獨逸特許 208487 (Chem. Fabr. auf Akt. vorm. E. Schering) に據るを最も可なりとし専ら其方法を調査し遂に夫れに幾分の改良を施せるを以て其等の實驗成績を記述すべし。

今其原法の大要を記すれば次の如し。

テレピン油を四鹽化炭素又はベンツォールにて稀釋し脫水蓚酸に鹽化アルミニウム、五鹽化アンチモン、五鹽化磷、四鹽化錫等を添加して反應せしむ。

例へばテレピン油 100 分に四鹽化炭素 200 分を加へ 50° に温めて少量づゝ 50 分の脫水蓚酸と 5 分の鹽化アルミニウムとの密和せるものを加へ後 2-3 時間温度を 70° を越えざる様注意して放置し溶劑を溜取するときは蓚酸ボルネオールを残す。之を鹼化してボルネオールとなす。

余等は以上の方法を試むるに當り先づテレピン油に溶劑と脫水蓚酸とを作用せしめ接觸劑なき場合の結果(3回の平均 1.6%)を確かめたる後種々の接觸劑を加へたる場合に於けるボルネオールの得量を比較せり。

文獻を案ずるに五鹽化アンチモンはクロロフォルム溶液にて脫水蓚酸と作用して始め $C_2H_2O_4 + 2SbCl_5$ なる附加體を生じ加温によりて遂に $Cl_4Sb.O.CO.CO.O.SbCl_5$ となる(Anschütz Evans, Ann. **237**, 293; Rosenheim, Stellmann, Ber. **34**, 3381; Rosenheim, Löwenstamm, Ber. **35**, 118)。クロロフォルムに代ふるに四鹽化炭素を以てするも同様の結果を生ずることは想像に難からず。

五鹽化磷 1 分子は蓚酸 1 分子に作用して遂に一酸化炭素、炭酸及オキシクロール磷となる。 $C_2H_2O_4 + PCl_5 = CO + CO_2 + 2HCl + POCl_3$ (Gerhardt, A. ch. (3) **37**, 293; Ann. **87**, 67) 又 Leonce Burl 氏(Bull. soc. chim. **33**, 787-90, 1923) になるときはピネンは五鹽化磷に作用しカシモール等に變化す。

最近 Charles S. Venable 氏(J. Am. Chem. Soc. **45**, 728-734(1923)) はピネン

に對するフラス粘土の作用を研究し主としてヂペンテンミナルピネンを生じ高温にてはパラフィン炭化水素及カシモールを傍生すべき旨を報ぜり。又工學博士小林久平氏等(工業化學雜誌大正十二年四月號)はテレピン油と酸性白土を乾溜して石油炭化水素を得たることを報ぜり。此等に據りて考ふるにピネンは酸性白土が低温に作用して他のテルペンに變ずること Charles S. Venadle 氏の得たる成績の如くならんことは想像に難からず。

余等は今テレピン油と脱水蓚酸との作用に接觸劑として鹽化アルミニウム、四鹽化錫、五鹽化磷、クロール亞鉛、過クロール鐵、酸性白土、木炭等を作用せしめたるに夫々ボルネオールの得量として平均 22%, 21%, 0%, 11.5%, 25%, 11%, 6.6% なる數を得たり。此等の成績によりて鹽化アルミニウム、四鹽化錫及過クロール鐵を最も推奨するに足るものとせり。然れども五鹽化磷を除ける他の接觸劑は之を用ゐざる場合よりも遙かに反應を推進せしめたること明かなるが故にボルネオールの生成に與ること共に蓚酸又はテレピン油に對して他の反應を起し多少ボルネオールの生成を妨けたるものと見做し得べきこと如上の文獻の示すが如くなるべく殊に五鹽化磷の場合はボルネオールを生成せざりしは Gerhardt 氏の研究によりて能く説明するを得べし。

酸性白土及木炭がテレピン油よりボルネオールの生成の場合に接觸劑として有効なることは興味ある事實なり。此兩者は共に吸着作用を有し從て吸着作用とボルネオールの生成に何等かの關係を著け得んも此等の理論に涉る點は今茲に論せず。單に實驗の結果のみを記載し置かん。

余等の實驗は凡て以下の如く施行せり。

テレピン油を倍量の四鹽化炭素にて稀釋し之を三頸を有す攪拌器附コルベンに容れ約 50° に溫め脱水蓚酸と接觸劑とを密和し又は別々に徐々に投入し操作中絶えず攪拌し四鹽化炭素が緩和に沸騰を保つ程度に (70-80°) 溫め後一旦放冷し濾過して未反應の蓚酸其他を除き濾液を炭酸ソーダ溶液にて洗滌したる後水蒸氣

蒸溜に附して溶劑及テレピン油を除き残留物(ボルネオールエステル)に酒精製カリ液を加へて約 1 時間煮沸し再び水蒸氣蒸溜に附してボルネオールを採取す。之を素焼板上に能く乾燥して秤量す。其熔融點 170-190°なり。原料及供試藥品の數量及反應時間等は實驗之部に明かなり。

實 驗 之 部

紐育スタンダード會社の商標あるテレピン油に金屬ナトリウムを加へて蒸溜し 158-161°の溜分を集め之を原料とし次に列記する實驗を行へり。

供試溜分は比重 0.8644(15°), 旋光度-6.00° (94.1mm管)にして鹽化水素により殆んど全部 125°に熔融する鹽化水素ピネンを生じ又ニトロジールクロリドにより多量のニトロゾクロリドを生ず。

(1) 蓚酸(接觸劑を加へず)のみの場合

接觸劑を使用せず單に四鹽化炭素にて稀釋し四鹽化炭素の沸騰する程度にて脫水蓚酸を作用せしめたるに下の如し。

第一表	テレピン油	400g	四鹽化炭素	600g
	蓚 酸	100g	時間	5 時間
	ボルネオールの得量			1.6g(0.4%)
第二表	同 上		時間	10 時間
	ボルネオールの得量			2.4g(0.6%)
第三表	同 上		時間	20 時間
	ボルネオールの得量			10.0g(2.5%)

(2) 蓚酸ニアルミニウムクロリドの場合

脫水蓚酸ニアルミニウムクロリドの密和せるものをテレピン油及四鹽化炭素の混合液中に少量づゝ加ふるときは一時に餘り多量加へざるときは反應餘り烈しからず。緩和に沸騰す。約 4 時間温め一旦放冷し濾過して少量の蓚酸を除き濾液に水蒸氣を通じて溶劑及テレピン油を除き残留せるエステルに過剰の酒精製カリ液を加へて約 1 時間煮沸鹼化し再び水蒸氣を通じ先づ酒精を除き次に液狀の部分と共に溜出するボルネオールを採集しよく冷却して結晶せしめ液狀部分に分つ。之を素焼板上に塗布

乾燥し秤量す。此物は熔融點 170-190°を示せざるも 2-3 回石油エーテルより再結晶するときは熔融點 203-204°となる。其旋光度は ± 0 なり。

第一表	テレピン油	400 g	四鹽化炭素	800 g
	脱水蓚酸	200 g	鹽化アルミニウム	20 g
	粗製ボルネオールの得量			102 g(25.5%)
第二表	同上		脱水蓚酸	150 g
	鹽化アルミニウム	20 g	粗製ボルネオール	70 g(17.5%)
第三表	同上		脱水蓚酸	100 g
	鹽化アルミニウム	20 g	粗製ボルネオール	90 g(22.5%)
第四表	同上	鹽化アルミニウム	25 g	粗製ボルネオール 88 g(22%)
第五表	同上	鹽化アルミニウム	17 g	
	粗製ボルネオール			95.2(23.8%)
	粗製ボルネオールの平均得量			89.04 g(22.3%)

(3) 蓚酸と四鹽化錫との場合

(2) の場合と同様に操作し鹽化アルミニウムの代りに四鹽化錫を用ゐたるに其反應甚激烈にして極めて徐々に投入するを要し鹽化アルミニウムに比して少量にて足る。テレピン油 200 g を使用したる場合には四鹽化錫は 5 g にて充分にして初めは約 1 g を注意して加へ液色濃黄に變じて以後初て徐々に加温し反應完結せるを窺ひ更に約 1 g を加へ注意して反應を進行せしむ。物質を一時に多く加ふるこき反應一時に起り内容液を泡沸せしむ。四鹽化錫全部を加へたる後尙加温して反應を完結せしめ(反應時間約 5 時間)溶劑及未反應のテレピン油を水蒸氣にて蒸溜し去り其殘留物を鹼化して再び水蒸氣蒸溜に附してボルネオールを採取す。此場合ボルネオールとならざる部分は大部分樹脂様物質となる。

第一表	テレピン油	200 g	四鹽化炭素	400 g
	脱水蓚酸	40 g	四鹽化錫	5 g
	粗製ボルネオールの得量		64 g(32%)	
第二表	同上		四鹽化錫	3 g
	粗製ボルネオール		32.2 g(16%)	
第三表	同上	脱水蓚酸	50 g	四鹽化錫 5 g
	粗製ボルネオール		58 g(29%)	
第四表	同上		四鹽化錫	10 g

粗製ボルネオール	30 g(15%)
平均	46.05 g(23%)

(4) 蔞酸と五鹽化磷との場合

如上の方法によりテレピン油及四鹽化炭素との混液に脱水蔞酸及五鹽化磷を徐々に加へたるに反應非常に烈しく大部分を樹脂様物質に變化せしめボルネオールの生成を認め得ざりき。

(5) 蔞酸とクロール亞鉛との場合

如上の方法によりて反應せしむ。其反應は餘り強からず。

第一表	テレピン油 300 g	四鹽化炭素 600 g
	脱水蔞酸 80 g	クロール亞鉛 20 g
	粗製ボルネオールの得量	31 g(10.3%)
第二表	同上	ボルネオール 61 g(15.3%)
第三表	同上	ボルネオール 26 g(8.7%)
第四表	同上	ボルネオール 22 g(7.3%)
第五表	同上	クロール亞鉛 12 g
	ボルネオール	32 g(10.7%)
	平均	34.4(11.5%)

(6) 蔞酸と過クロール鐵との場合

實驗は凡て如上の方法に従ふ。此過クロール鐵は鐵片に乾過クロール瓦斯を通じて昇華して製せるものを使用せり。此場合反應は緩徐なるを以て過クロール鐵を一時に加ふるも可なり。

第一表	テレピン油 400 g	四鹽化炭素 800 g
	脱水蔞酸 80 g	過クロール鐵 20 g
	粗製ボルネオールの得量	118 g(29.5%)
第二表	同上	ボルネオール 118 g(29.5%)
第三表	同上	
	脱水蔞酸 100 g	過クロール鐵 25 g
	ボルネオール	76 g(19%)
第四表	同上	過クロール鐵 15 g
	ボルネオール	90 g(22.5%)
	平均	100.5(25.1%)

(7) 蔞酸と酸性白土との場合

テレピン油と四鹽化炭素との混液中に脱水蔞酸を豫め熱して除水せる酸性白土を徐々に加へ絶えず攪拌しつゝ殆んど半量を

加へたる時温度を約 45°としたるに俄かに反應せり。此時加温を止め反應の終結を俟ちて更に他の半量を徐々に加へ約 50°に温め注意して反應せしめ後温度を四鹽化炭素の微に沸騰する程度に高め前後合せて約 5 時間作用せしめ如上の方法により處理せり。

第一表	テレピン油	400 g	四鹽化炭素	800 g
	脱水蓚酸	100 g	酸性白土	100 g
	粗製ボルネオールの得量			32 g(8%)
第二表	同上	ボルネオール		21 g(5.3%)
第三表	同上	ボルネオール		47 g(11.8%)
第四表	同上	ボルネオール		48 g(12%)
第五表	同上	ボルネオール		50 g(12.5%)
第六表	同上	ボルネオール		54 g(13.5%)
第七表	同上	ボルネオール		56 g(14%)
		平均		44 g(11%)

(8) 蓚酸と木炭との場合

初め骨炭を使用して豫試験を行ひたるに反應を催進する作用あることを確め次に木炭末を使用して同様の結果を得たり。木炭は市販品を粉碎し局方五號篩にて篩過せるものを用ゐたり。其反應は緩徐にしてテレピン油 400 g に對して木炭約 120 g を使用したる場合良好なり。之より減量するときはボルネオールの得量を減す。反應時間は 5 時間なり。

第一表	テレピン油	400 g	四鹽化炭素	800 g
	脱水蓚酸	80 g	木炭末	120 g
	粗製ボルネオールの得量			32 g(8%)
第二表	同上	ボルネオール		31.5g(7.8g)
第三表	同上	木炭末 100 g		
		ボルネオール		24 g(6%)
第四表	同上	ボルネオール		18.5g(4.6%)
		平均		26.4g(6.6%)

大正十三年三月 内務省東京衛生試験所製薬部にて