沸, 冷後析出した結晶を濾取, 酢酸エチルより再結晶, mp 293~294°. b) 加水分解: acetate を 0.5 N ブタノール性小酸化ナトリウムと 3 時間煮沸, 完全に加水分解しブタノールを水蒸気蒸留により除去, 析出した沈澱を集め水洗, 乾燥後ベンゼンで再結晶. 板状晶, mp 283~284°. $C_{30}H_{52}O$ 計算値 C 84.04, H 12.23, 実験値 C 83.72, H 12.38. epifriedelanol と混融して融点降下を認めない.

Epifriedelanol acetate 精製した mp 283~284° の板状晶を上記の方法と同様に処理. 板状晶, mp 293~294°. $C_{32}H_{52}O_2$ 計算値 C 81.64, H 11.56, 実験値 C 82.12, H 11.94. epifriedelanol acetate との混融は融点降下を認めない.

熊本大学教育学部

UDC 547.596.2

小倉 勲, 中西 愛, 柳田正衛, 井上侃子: Isoprenoide に関する研究 (第2報*)
1,8-Cineol 酸素環の開裂について

Isao Ogura, Ai Nakanishi, Masae Yanagida, and Naoko Inoue: Studies on
Isoprenoide. II. On the Emancipation of 1,8-Cineole Oxide Ring.

(Pharmaceutical Faculty, University of Kinki*)

It is known that an oxide ring is labile in acidity and the oxide ring of 1,8-cineole easily undergoes cleavage by acid treatment to form terpin or terpineol. The acidity at which the cleavage occurs was examined by preparing sulfuric acid solutions of pH 1~5. A mixture of 20 cc. of the sulfuric acid solution and 20 cc. of cineole was reacted in a three-necked flask of 200-cc capacity, in a water bath and a thermostat of 50°, with stirring. The mixtures of pH 1 and 2 were reacted for 16 hours at 2-hours intervals, and those of pH 3~5 at 3-hours intervals. The amount of changed cineole was calculated from the melting point of cre-cineole. The amount of cineole changed was greater, the higher the temperature and longer the reaction time and the amount decreased in a curve and not in a straight line. Iodine value was also found to increase with the decrease of cineole.

(Received August 5, 1957)

1,8-cineol は容易に co-ordinate を作り cineol の精製に燐酸が使用されるが²⁾, 一般に酸素環は酸性に弱く硫酸処理を行うと酸素環の開裂を起して terpin または terpineol に, また酸性酸化ではこれらの酸化生成物と同様のものを生成する³⁾.

著者等は cineole の酸素環がどの程度の酸性において, 如何なる程度に開裂を起すかを pH 1~5 までの硫酸を使用し, 50° 及び湯浴中で攪拌して試みた. 反応油の cineole の量は o-cresol を用いる方法⁴⁾ によつて測定した.

酸素環の開裂の状況は酸性が強く温度が高く, かつ反応時間の長い程大で, その変化は直線的でなく, 時間と共にやや曲線をなして開裂の度合が大きくなる. また硫酸処理を施した cineole を Wijs 法に従つて沃素価を測定すると, 酸素環の開裂の度合に従つて増加した. これは希硫酸処理のため, 加水反応は行われず, 開裂して terpineol を生成することによると考えられる.

実 験 の 部

試 料 樟脳白油より燐酸法によつて分離した粗製 cineole を, 金属ナトリウム上で 2 回蒸留して試料にした. cre-cineole の融点よりその cineole 含有量 92.52% を決定した (bp 173~174°, d_4^{25} : 0.9184, n_D^{25} : 1.4585,

* 第1報: 本誌 76, 1085(1956).

** Kowakae, Fuse, Osaka-fu.

1) A. Baeyer, V. Villiger: Ber. 34, 2684(1901).

2) A. Baeyer, V. Villiger: Ibid. 34, 2689(1901).

3) 川本, 小倉: 日化 72, 528, 743(1951).

4) 樟脳技術者協議会制定 “樟脳, 樟脳油並副産油分析法” 28(1940).

cre-cineole mp 52.85°, I. V. 16.6).

反 応 試料 20 g に各 pH の硫酸 20 cc 宛を使用し、200 cc 3 頸フラスコを 50° の恒温槽及び湯浴中に浸して攪拌反応した、反応が均一条件になるよう同一装置を使用し、攪拌も変圧器を使つて調節した。まず pH 2 について 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 16 時間の予備反応を行つたが、その結果は Fig. 1 に示す通りで、続いて pH 1 及び 2 について 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 時間、また pH 3~5 は 2, 5, 8, 11, 14 の 3 時間間隔で反応を試みた。

Fig. 1.
Decreasing Rate of Cineole by Emancipation
at pH 2

反応終了後直ちに冷却し、エーテルと共に分液漏斗に移して水層を分離後、5%苛性ソーダ液及び水で洗浄した。
Cre-cineole エーテルを留去して反応油を取出し、その 3 g に *o*-cresol 2.1 g を加え、cineole 定量用の温度計でその融点を測定した。cre-cineole の融点を Table I に示す。

Table I.

pH 浴	1		2		3		4		5	
	W*	S**	W	S	W	S	W	S	W	S
hrs.										
2	52.50	52.69	52.52	52.72	52.64	52.70	52.68	52.78	52.75	52.80
4	52.21	52.43	52.24	52.58						
5					52.32	52.45	52.40	52.55	52.50	52.72
6	51.36	52.29	52.01	52.40						
8	51.18	52.06	51.68	52.21	52.00	52.31	52.11	52.41	52.21	52.50
10	50.62	51.63	51.34	52.00						
11					51.44	52.03	51.83	52.19	51.87	52.39
12	49.88	51.60	50.90	51.84						
14	49.33	51.39	50.32	51.53	50.51	51.70	51.20	52.03	51.21	52.11
16	48.23	51.00	50.00	51.22						

* 湯浴中

** 50°C の恒温槽

Fig. 2.
Decreasing Rate of Cineole by Emancipation
at various pH

cre-cineole の融点より cineole の量を換算して、湯浴中における反応の cineole の変化量の一部を Fig. 2

に示す。(点線は pH 1 の恒温槽における反応)。

沃素価 各反応試料を Wijs 法に従つて沃素価を測定するに (1 時間放置) Table II の如くで, cineole の減少と共に増加するが, その差は余り大きくなかつた。

Table II.

pH 浴 hrs.	1		2		3		4		5	
	W	S	W	S	W	S	W	S	W	S
2	18.7	18.6	18.7	18.5	18.0	16.8	16.6	16.6	16.6	16.6
4	//	//	//	//						
5					18.0	16.8	16.6	16.6	16.6	16.6
6	19.3	18.7	19.0	18.5						
8	19.9	//	19.1	//	18.1	16.8	16.8	16.7	16.7	16.7
10	20.0	//	19.4	18.7						
11					18.8	16.8	16.8	16.7	16.8	16.7
12	20.4	19.3	19.4	19.4						
14	//	//	19.5	19.3	18.8	16.9	16.9	16.8	16.9	16.8
16	20.6	19.8	20.3	19.8						

近畿大学薬学部