テレピン油より樟腦の合成 (第 2 報)

鹽酸ピネンの精製

Synthesis of the Camphor from Terpentine Oil. II

Purification of the Pinene Hydrocarbon.

村 上 恭 平*

Kyohei Murakami

I 要 旨

第Ⅱ報に於てテレピン油に鹽化水素を作用し、鹽酸ピネン合成に當りその冷却濾液を酸化劑又は重合劑により加熱、處理鹽酸ピネンを好收率にて回収し得ることを報告した。本報はこの濾液を硝酸及び鹽化硫黄にて處理する場合の最適條件並に粗製鹽酸ピネンを硝酸及び鹽化硫黄により加熱、水蒸氣蒸溜することにより簡易に精製し得た研究結果を取纏めたものである。

II 實 験 (I)

沸點 $46\sim 53^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}$ $D_{20}^{20}=0.8558$ $[\alpha]_D^{20}=+37.6$ のテレピン油に、乾燥鹽化水素を最高 4°C に於て作用せしめ、反應生成物を $-20\sim -25^{\circ}\text{C}$ に冷却、結晶鹽酸ピネンを濾別した母液 ($D_{20}^{20}=0.9900\sim 0.9940$) に硝酸及び鹽化硫黄を加え、加熱攪拌、水蒸氣蒸溜し、溜出物を -10°C に冷却して結晶鹽酸ピネン回収の最適條件を試験した。

A. 硝酸の場合

a) 硝酸濃度の影響

鹽酸ピネン飽和母液を各 50g づつ三ツロフラスコに採り、各濃度の硝酸 100g を湯煎上に 2 時間攪拌加熱し水蒸氣蒸溜に附し、溜出物を -11°C に冷却して油分と結晶とを夫々秤量した。

硝酸濃度の大きくなるに従つて結晶鹽酸ピネンの收量は増大するが、硝酸濃度 30% 以上では顯著な効果が認められないばかりでなく、硝酸の分解が激しく、50% 以上では爆發的分解が起り極めて危険である。第 1 表参照。

b) 加熱時間の影響

鹽酸ピネン飽和母液を $-20\sim -25^{\circ}\text{C}$ に冷却して結晶を分離し、分溜により鹽酸ピネンを回収した液狀生成物 100g 及び 30% 硝酸 100g を湯煎上に攪拌加熱した後、前實驗同様に處理した。

第 2 表の如く加熱時間の影響は顯著でない。

*(大日本セルロイド株式会社)

第 1 表

實 驗 番 號	硝 酸 濃 度 (%)	溜 出 物		
		油 分 (g)	結 晶	
			g	%
1	5.2	15	17	34
2	10.3	8	27	54
3	20.5	4	29	58
4	30.9	1	33	66
5	41.0	1	33.5	67
6	51.3	—	34	68
7	61.8	—	35	70

第 2 表

實 驗 番 號	加 熱 時 間 (hr.)	溜 出 物		
		油 量 (g)	結 晶	
			g	%
1	2	27	39	39
2	4	27	44	44
3	6	23	43	43

第 3 表

實驗 番號	30.9% 硝 酸		加熱 時間 (hr.)	溜 出 物		
	g	試料/硝酸		油量 (g)	結 晶	
					g	%
1	50	1:0.5	2	45	30	30
2	100	1:1	2	27	39	39
3	200	1:2	2	28	48	48
4	300	1:2	2	32	48	48

c) 硝酸量と母液量の關係

前實驗と同一の試料 100g に 30.9% 硝酸の所要量を加えて同様に處理した。

この場合には母液の2倍量の硝酸が良好である。しかし加熱時間に於てはこの硝酸量は過剰であり、反應終了後も盛んに硝酸の分解が起つた。第3表参照。

B. 鹽化硫黄の場合

a) 加熱時間の影響

前實驗と同一の母液 100g に鹽化硫黄 10g (10%) を加え、65~70°C にて所定時間攪拌加熱後、前同様に處理した。第4表参照

第 4 表

實驗 番號	加 熱 時 間 (hr.)	溜 出 物			樹 脂 化 物 (g)
		油 分 (g)	結 晶		
			g	%	
1	1	34	40	40	26
2	2	30	41	41	25
3	4	26	40	40	30

反應は極めて短時間に終了し、2 時間加熱にて充分である。なほ硝酸の場合に比し注目すべきことは、鹽化硫黄が母液及び鹽酸ビネンを良く溶解し反應圓滑で、反應時間の短縮及び粗鹽酸ビネンの精製に極めて有効である

b) 鹽化硫黄と母液量の關係

同一試料に鹽化硫黄の所定量を混じ、60~70°C にて 2 時間攪拌加熱後同様の處理をした。

第 5 表

實驗 番號	鹽化硫黃量 (g)	溜 出 物			樹 脂 化 物 g
		油分 (g)	結 晶		
			g	%	
1	5(5%)	45	26	26	25
2	10(10%)	27	42	42	29
3	20(20%)	17	41.5	41.5	40
4	30(30%)	1	42	42	53

鹽化硫黄は母液の 10% にて充分であり、それ以上を添加してもその効果は殆んど認められない。第5表参照。

従つて鹽酸ビネン回収の最適條件としては、鹽化硫黄の場合には、母液の 10% 量用いて 60~70°C に 1~2 時間處理、又硝酸の場合には、濃度 30% のものを母液の約 2 倍量用いて 95~100°C に 2~4 時間處理で充分である。

■ 實 驗 (Ⅱ) 粗製鹽酸ビネンの精製

鹽酸ビネンは他のテレピン鹽化水素化合物より安定であつて、アルカリ及び熱等によつても容易に變質分解しないので、この性質を利用してアルカリ乃至酸による鹼化、アルコール等の溶劑による再結晶法、或は過マンガン酸カリ⁽¹⁾による不純物の酸化、濃硫酸による縮合⁽²⁾等の精製法が報告されている。

著者は稀アルカリ法、稀硫酸法、濃硫酸法、水洗法、

アルコールによる再結晶法等の種々の精製法について、精製物の鹼化價、融點及び外觀色相を比較検討した結果清水と煮沸後、更に水蒸氣蒸溜する簡単な操作(水洗法)にても相當に精製される成績を挙げた。更に、前述の母液より鹽酸ビネンの回収に利用した鹽化硫黄乃至 30% 硝酸にて處理し、次で水蒸氣蒸溜を行う精製法によつて鹽酸ビネンの収量を増加すると共に充分な精製効果を挙げ得る事が認められた。

A. 稀アルカリ法

粗製鹽酸ビネン 100g を 5% 苛性ソーダ溶液 400g と共に 105~110°C (鹽酸ビネン溶融) に 5 時間加熱攪拌後、冷却して鹽酸ビネンを結晶させ、濾別し、5 回水洗する。

B. 稀硫酸法

粗製鹽酸ビネン 200g に比重 1.5 の硫酸 100g を混じ、前同様に加熱し、冷却により析出した結晶鹽酸ビネンを濾過水洗し、更に 2% 苛性ソーダ及び水にて順次洗滌する。

C. 稀アルカリ及び稀硫酸併用法

(A) にて得られた結晶 200g を用いて (B) と同様に處理する。

D. 濃硫酸法

粗製鹽酸ビネン 500g に比重 1.8 の硫酸 750g を加え、常溫にて 5 時間攪拌後濾過し、2% 苛性ソーダにて中和し、水洗する。

E. 水洗法

粗製鹽酸ビネン 200g に蒸溜水 300g を加え、102°C にて 10 時間攪拌加熱後、冷却により結晶させ濾過し水洗する。

F. アルコールによる再結晶法

粗製鹽酸ビネンを 95Vol% のアルコールにて再結晶する。

以上の精製法は何れも粗製品に附着している不純物の除去を目的とする工業的豫備實驗であつて、この中水洗法が最良で、稀アルカリ法が之に次ぐ。濃硫酸法も亦良好であるが鹽酸ガスを發生する缺點がある。第6表参照

G. 酸化、重合劑による方法

粗製鹽酸ビネンの工業的精製法としては、比重 1.83~1.84 の濃硫酸による常溫處理法、過マンガン酸カリによる酸化法等が提案されているが、前記の鹽酸ビネン濾別母液に室溫 (22°C) に於て鹽酸ビネンを飽和させる爲に更に任意量の鹽酸ビネンを加え、硝酸或は鹽化硫黄を用いて前項實驗と同様に加熱攪拌後、水蒸氣蒸溜を行つて精製した。

a) 硝酸を用いた場合

試料 100g に對し濃度 30.9% の硝酸 200g を加え、湯煎上に 2 時間攪拌加熱後、水蒸氣蒸溜に附し、溜出物を -11°C に冷却して結晶と油分とに分離した。

母液 50g に鹽酸ビネン 75g 以上を加えると硬い粥狀

第 6 表

精 製 法	融 點 (°C)	鹼化價%	外 觀
稀 アルカリ法	120.5~123.5	2.26	淡褐色
稀 硫 酸 法	120.0~125.5	12.89	淡灰色
稀アルカリ稀硫酸併用法	119.5~122.0	7.86	微褐色
濃 硫 酸 法	120.0~123.5	18.69	微橙色
水 洗 法	120.0~123.0	1.69	無 色
アルコール再結晶法(1回)	122.0~125.0	9.18	同 上
同 上 (4回)	125.0~126.0	3.76	同 上
同 上 (6回)	126.0~128.0	2.58	同 上
粗 製 鹽 酸 ビ ネ ン	96.0~122.0	44.05	無 色
同 上 母 液	液 體	147.70	淡褐色

※(鹼化價。試料約5gを精秤し、96Vol%アルコール30ccに溶解し、N/2 酒精加里 25cc をピペットにて正確に加え、湯煎上に 30 分間加熱冷却後 N/2 H_2SO_4 でフェノールフタレインを指示薬として、滴定を行ひ、試料 1g

第 7 表

實驗 番號	試 料		反 應 生 成 物		
	母液(g)	添加せる 鹽酸ビネン (g)	油 分 (g)	結 晶 (g)	樹 脂 化 物 (g)
1	100	—	—	56	24
2	50	25	—	52	11
3	50	50	—	79	10
4	50	75	—	104	9

により消費された KOH の mg 數を以て示す。) 物となつて攪拌困難となる。又鹽酸ビネンの添加量に關係なく、原母液中に含まれる鹽酸ビネンは回収されている。第7表参照。

b) 鹽化硫黄を用いる場合

前實驗と同一の試料に鹽化硫黄 10%を混じ、60~70°C に 2 時間加熱攪拌し、前同様に處理した。第8表参照

第 8 表

實驗 番號	試 料		反 應 生 成 物		
	母液(g)	添加せる 鹽酸ビネン (g)	油 分 (g)	結 晶 (g)	樹 脂 化 物 (g)
1	100	—	25	49	21
2	50	25	12	50	12
3	50	50	10	78	11
4	50	75	8	98	10
5	50	100	7	123	9

硝酸の場合と同様に、試料の組成に關係なく常に母液中の一定量の鹽酸ビネンを回収し得る。従つて鹽酸ビネン

の精製が完全に行われると同時に、母液に含有される鹽酸ビネンの全量が精製された状態で回収され得る。

テレピン油に乾燥鹽酸ガスを作用させて得られた反應生成物を 150g 採り、それぞれ次の各法により鹽酸ビネンの回収並に精製を行ひその結果を比較した。

このように酸化及び重合剤を用いる時は回收量も多く精製度も高い。工業的な鹽酸ビネンの精製法としては、鹽化硫黄乃至 30% 硝酸にて充分その目的を達し得られこの方法により鹽化水素化反應生成物を直ちに酸化、重合剤にて處理し、水蒸氣蒸溜に附することによつて鹽酸ビネンの收率を著しく向上させると共に、精製度の高い鹽酸ビネンが得られる。

第 9 表

實驗 番號	精 製 方 法		精 製 物		
	重 合 剤	反應溫度 (°C)	反應 時間 (hr.)	結晶 量 (g)	融 點 (°C)
1	鹽化硫黄 18g	65~70	2	147	118~124
2	30%硝酸 360g	98	2	143	116~122
3	硫酸(比重1.84) 180g	27~30	2	143	113~120
4	水 180g 鹽素 約 14l	98	2	145	113~121
5	-11~-12°に 冷却、濾過	—	—	127	105~114

IV 結 言

テレピン油に乾燥鹽化水素を作用して鹽酸ビネンを製造するに當りては、

1. 原料テレピン油は炭化石灰をその 5% 程度を加え暗所、常溫に於て空氣を遮斷乾燥後、可及的低溫で精溜すること。

2. 鹽化水素は完全に乾燥狀態のものをを用いること。

3. 反應溫度は可及的低く 20°C 以下に保持すること。

4. 觸媒としてシリカゲル等の固體のものは極く微粉狀のものをを用いることが良好であるが、乾燥した鹽酸ビネン母液 30% 程度を用いるのが最良である。

5. 鹽酸ビネンの收率は冷却法による時は原テレピン油に對し 100%程度であるが、反應生成物又は結晶鹽酸ビネン濾液に 30% 硝酸をその 2 倍量、又は鹽化硫黄 10% と加熱處理することによつて、112.5% 或はそれ以上向上せしめ得る。

7. 粗製鹽酸ビネンの精製は 30% 硝酸又は鹽化硫黄と加熱水蒸氣蒸溜する方法が最も經濟的であることをこの研究により確かめ得た。

引 用 文 獻

(1) F. P. 348,618

(2) D. R. P. 182,044

(昭和 25 年 5 月 10 日受理)