報 文

テレピン油より樟腦の合成(第5報)

イソ龍腦の酸化

Preparation of the Camphor from Turpentine Oil. V
Dehydrogenation of the iso-Borneol

村 上 恭 平*

Kyohei Murakami

§ 結 言

イソ龍腦の酸化による樟腦合成に就いては多數の研究及び特許があるが、著者はセルロイド製造用樟腦の合成に當り、イソ龍腦の脱水素にニッケル觸媒を用い、その擔持物にはアルカリ土金屬の炭酸鹽が、イソ龍腦の脱水を防ぎ、觸媒には微量のアルカリ金屬、脂肪酸及びそのアルカリ鹽類が良好であるので、第4報のイソ龍腦醋酸エステル¹⁾の鹼化に、苛性ソーダ及び乳化劑として高級脂肪酸のアルカリ鹽類を用いて造つた。イソ龍腦は精製を行う必要なく、むしろアルカリ鹽の微量混在は脱水素反應を促進する。更に二成分系及び三成分系のニッケル觸媒は脱水素を促進し、特にコバルト、銅の助觸媒効果が大きい。又脱水素反應に於けるイソ龍腦溶劑には樟腦が良好で、反應生成物を單に昇華するのみにて、セルロイド製造用精製樟腦を得られ、その殘渣を灼熱有機物を焼却し容易にニッケルの回收が可能である。

§ 實 驗

(1) 觸媒の調製¹⁾

結晶硝酸ニッケル 29g を蒸留水 40cc に溶かし、沈降炭酸石灰 6g ($\text{Ni}:\text{CaCO}_3=1:1$) を加え、或は加えずして炭酸アンモニア 17g を蒸留水 100cc に溶かした溶液を攪拌しつつ添加、水酸化ニッケルを沈澱濾過す。沈澱は毎回 100cc の蒸留水にて5回洗滌し 100 cc に乾燥、ニッケル坩堝で灼熱酸化ニッケルとする。

毎回 0.5g に相當する試料を第1圖の還元器 A に入れ 60cc/min の精製水素を通じ、320~360°C で還元する。

助觸媒を混合するには、酸化ニッケルの一定量に各金

屬硝酸鹽溶液を一定量加え、灼熱酸化物としてから還元する。水素は稀硫酸と粒狀亜鉛より發生させ、第1圖の1より7迄の間で洗滌乾燥、更に痕跡の酸素を完全に除去する爲に赤熱還元銅網 60cm (C) 上に通じ、8 及び 9 で再乾燥、還元器 A 中に徐々に通じて酸化金屬を還元する。

(2) 脱水素反應操作

精製イソ龍腦 5g を第2圖の酸化器 R 中に精秤し、流動パラフィン 10cc を加え、全裝置内の空氣を炭酸ガスにて置換後、觸媒を先づ其全量の 2/3 だけ加え攪拌しつつ徐々に溫度を上昇させ發生水素量を測定する。水素の發生が殆ど止むに及び更に殘部の觸媒の半量を加え、攪拌加熱する。

次に最後の殘部觸媒を加え、最早や水素の發生を認めなくなつてから酸化生成物を水蒸氣蒸溜²⁾に附し、乾燥點を測定し、且つセミカルバゾン法にて樟腦の純度測定をした。

發生水素量は標準狀態に換算し、その發生量、發生溫度及び速度更に樟腦の純度によつて觸媒能を試験した。

(3) 擔體の影響

Ni50% と各擔體 50%との混合物につき、Ni 0.5g に相當する量の觸媒をイソ龍腦 5g に加え水素の發生量及び發生溫度を測定した。

硝酸ニッケル (3) 及び硝酸銅 (13) を灼熱、酸化物としてから還元した金屬觸媒では、常に脱水反應が起つてカンフェンを生成し、脱水素反應は極めて僅かしか行れない。

之に反し、硝酸ニッケル (4 及び 5) より水酸化ニッケルを経て酸化ニッケルとして還元した觸媒に於ては、脱水素及び脱水の兩反應を相當に起して樟腦とカンフェンを生成する。

*大日本セルロイド株式會社

第1圖 觸媒還元装置

還元 Ni 觸媒の擔體として硅藻土、アルミナ、活性炭（ノーリット 350~400 メッシュ）、燐酸石灰、及び硫酸石灰は専ら脱水反應が起つてカンフェンを生成する。

(4) 助觸媒

Ni 及び炭酸石灰が 1:1 の割合になつている硝酸ニッケル水溶液と炭酸石灰の混合物に、炭酸アンモニア水溶液を加え水酸化ニッケルを沈澱、水洗乾燥したものゝに所要量の炭酸ソーダ、Co, Cu, Cd, Mg, Fe, Mn 及び Cr の硝酸鹽水溶液を加え、加熱酸化物としてから還元して造つた觸媒を各 1g (Ni として 0.5g) づつ用い前同様イソ龍腦

第2圖 酸化装置

第 1 表

實驗 番號	觸 媒		脱 水 素 反 応		
	組 成	還元溫度 (°C)	溫度(°C)	發生水素量 (cc)	生 成 物
1	硅藻土(75%)+Ni (25%)	370	190~193	—	カンフエン
2	Ni (100%)	390	186~211	227	カンフエン及微量の樟腦
3	"	350	190~205	353	樟腦及カンフエン
4	"	340	196~205	221	" "
5	Co(6%)+Ni(94%)	390	194~204	274	" "
6	Na(1%)+Ni(99%)	320	195~214	347	" "
7	Ni(50%)+Al ₂ O ₃ (50%)	350	143~196	—	カンフエン
8	Ni(50%)+活性炭(50%)	"	160~207	—	"
9	Ni(50%)+磷酸石灰(50%)	"	171~192	—	"
10	Ni(50%)+硫酸石灰(50%)	"	166~220	—	"
11	Ni(50%)+炭酸石灰(50%)	"	172~199	715	樟腦(98.0%)
12	Ni(50%)+炭酸バリウム(50%)	"	163~204	707	" (97.9%)
13	Cu(100%)	220	174~189	—	カンフエン

第 2 表

觸 媒 組 成	反 応 溫 度 (°C)	發生水素量 (cc)	樟 腦	
			純 度 (%)	融 點 (°C)
Ni-CaCO ₃ =50 : 50	168~208	684.9	92.30	170~174
Ni-Na-Ca-CO ₃ =50 : 0.023 : 50	182~206	689.9	96.94	174~177
Ni-Na-CaCO ₃ =50 : 0.23 : 50	179~208	710.3	97.80	175~178
Ni-Na-CaCO ₃ =50 : 2.3 : 50	186~220	711.2	98.19	172.5~175
Ni-Co-CaCO ₃ =50 : 2.5 : 50	178~205	586.7	96.24	168.5~172
Ni-Co-CaCO ₃ =50 : 5 : 50	176~206	688.4	98.25	169.5~173
Ni-Co-CaCO ₃ =50 : 10 : 50	140~192	693.2	98.53	173~175
Ni-Co-CaCO ₃ =50 : 20 : 50	164~197	696.7	98.91	174~177
Ni-Cu-CaCO ₃ =50 : 5 : 50	159~201	716.1	99.38	174~177.5
Ni-Cu-CaCO ₃ =50 : 10 : 50	174~200	689.1	97.93	173~176
Ni-Cd-CaCO ₃ =50 : 10 : 50	198~213	512.7	86.44	174~182
Ni-Cd-CaCO ₃ =50 : 20 : 50	210~218	518.7	86.88	177~185
Ni-Mg-CaCO ₃ =50 : 5 : 50	180~200	692.4	94.60	174~178
Ni-Mg-CaCO ₃ =50 : 10 : 50	186~201	702.4	96.60	174.5~176.5
Ni-Fe-CaCO ₃ =50 : 5 : 50	189~208	199.7	49.14	188~201
Ni-Fe-CaCO ₃ =50 : 10 : 50	183~209	450.4	66.39	179~189
Ni-Mn-CaCO ₃ =50 : 5 : 50	201~218	496.8	72.42	176~184
Ni-Mn-CaCO ₃ =50 : 10 : 50	175~213	435.7	65.38	177~185.5
Ni-Cr-CaCO ₃ =50 : 5 : 50	199~214	466.6	79.11	176~179.5
Ni-Cr-CaCO ₃ =50 : 10 : 50	195~217	468.6	82.10	175~178.5
Ni-Cu-Na-CaCO ₃ =50 : 5 : 0.23 : 50	192~201	718.6	99.86	176~177.5
Ni-Cu-Na-CaCO ₃ =50 : 10 : 0.23 : 50	183~202	720.5	98.34	174~176.5
Ni-Co-Na-CaCO ₃ =50 : 10 : 0.23 : 50	190~208	699.9	98.91	173~175.5
Ni-Co-Na-CaCO ₃ =50 : 20 : 0.23 : 50	187~207	672.2	97.97	173~175

實驗 番號	添 加 物		反 應 温 度 (°C)	發 生 水 素 量 (cc)	樟 腦	
	種 類	イソ龍腦量に 對する (%)			純 度 (%)	融 點 (°C)
1	—	—	170~196	672.9	91.91	168~171
2	ス テ ア リ ン 酸	1.00	192~205	656.2	91.96	168~173
3	バ ル ミ チ ン 酸	〃	198~209	669.3	92.63	169~175
4	オ レ イ ン 酸	〃	195~203	666.6	91.86	168~174
5	蟻 酸 ソ ナ ダ	〃	176~198	694.4	96.70	169~173
6	醋 酸 ソ ナ ダ	〃	156~190	699.6	96.36	172~174
7	ス テ ア リ ン 酸 ソーダ	〃	178~194	716.2	98.52	172~175
8	バ ル ミ チ ン 酸 ソーダ	〃	172~195	704.0	96.86	171~175
9	オ レ イ ン 酸 ソーダ	〃	184~201	688.7	95.78	169~173
20	イソ龍腦蟻酸エステル	0.51	172~195	689.8	92.52	169~172
11	ソイ龍腦醋酸エステル	〃	172~190	699.8	92.98	169~172.5

の脱水素を試験した。

Ni と同様に比較的低温にて還元される Co, Cu, Mg, 及び Na は還元 Ni の接觸作用を促進し、イソ龍腦の脱水素が低温、反應速度早く行れる。之に反して Fe, Cd, Mn, 及び Cr の如く還元が高温度の金属は、脱水素作用を促進せず、脱水素反應温度高く速度も小さい。

Ni-Cu-Na 及び Ni-Co-Na の三成分系觸媒は二成分系觸媒よりも脱水素反應を促進する。

(5) 脂肪酸、そのアルカリ鹽類、及びイソ龍腦エステルの影響

Ni觸媒による油脂類の水素添加に於て揮發性有機酸の存在はこの反應を促進する事が知られている。

著者は第4報に記した如くイソ龍腦醋酸エステルのアルカリ水溶液による鹼化に高級脂肪酸又はそれ等のアルカリ鹽類を乳化剤として併用する場合に、生成するイソ龍腦中にこれ等の乳化剤が微量に混入する恐れがあるのでこの様な高級脂肪酸又はそれアルカリ等の鹽類の、イソ龍腦の脱水素反應に及ぼす影響を検討した。又同様に未鹼化のイソ龍腦有機酸エステルの影響試験をした。觸媒は Ni-CaCO₃=50:50 を用う。

高級脂肪酸及びイソ龍腦エステルの存在は、反應を僅かに促進し、低級脂肪酸のアルカリ鹽類は著しく促進、低温度、水素の發生速度を増大せしめる。又イソ龍腦エステルの存在もこの反應に何等悪い影響は與えない。

(6) 樟腦とイソ龍腦混合物の融點

融點の測定は Rast 法を改良した加福均三氏の提案による凝固法（專賣品樟腦檢定法）によつた。

融點 178~178.4°C の精製樟腦及び融點 211~212°C の精製イソ龍腦の所要量づつを混合し、その約 5g を封管中で熔融混合し、四分法によつて、更にその約 1g を採り、再び封管中にて熔融した後、急速に凝固させてその熔塊を平板上で磨り碎き四分法でその中の約 0.1g を細管に封入、融點を測定した。混合比と融點とは直線的關係を有する。(第3圖)

(7) イソ龍腦の溶媒としての樟腦の利用

イソ龍腦を流動パラフィンに溶解し、還元ニッケルで

第3圖 樟腦—イソ龍腦融點曲線

脱水素を行う前記の方法では、還元終了後に樟腦を蒸溜又は水蒸気蒸溜によつて分離し、残存パラフィンよりNiを回収せねばならない。この際樟腦にパラフィンの混入は免れず、又パラフィンの損失と汚損を伴うのでイソ龍腦の溶媒として樟腦を用い、脱水素終了後、單に樟腦を昇華せしめる事によつて樟腦の精製も同時に行れて、昇華残渣を灼熱して有機物質を除けばニッケルは酸化物と

して簡単に回收される。よつて各種のニッケル觸媒をイソ龍腦の20% 即ち1g 用い、樟腦約5g とイソ龍腦約5gとの混合物の脱水素反應を行つた。

この方法では脱水素反應中に樟腦は次第に昇華し、これに一部のイソ龍腦も伴われるので、イソ龍腦の完全な脱水素は行れなかつたがこの様な缺點は裝置の改善によつて工業的には防止され得るものと考えられる。

第 4 表

觸 媒 組 成	反 応 温 度 (°C)	發生水素量 (cc)	樟 腦	
			純 度(%)	融 點 (°C)
Ni-CaCO ₃ =50:50	175~208	672.5	96.36	174~181
Ni-Na-CaCO ₃ =50:0.23:50	179~210	701.2	96.00	172~179
Ni-Co-Na-CaCO ₃ =50:10:0.23:50	174~207	697.0	96.52	172~176
Ni-Co-Na-CaCO ₃ =50:20:0.23:50	170~200	682.7	95.96	171~175
Ni-Cu-Na-CaCO ₃ =50:5:0.23:50	175~202	716.1	97.00	172~175
Ni-Cu-Na-CaCO ₃ =50:10:0.23:50	174~200	689.1	96.02	173~177.5

この實驗では反應の終點に近づくに従つて微量の樹脂物が生成してニッケル觸媒を汚損し、水素の發生が緩慢となる。水素の發生が止んでから昇華により樟腦を採り残渣を灼熱し硝酸を加えてNiを硝酸鹽として再生する。

この研究は昭和6年より9年に到る間に行つたものである。今回發表を御許可賜りし、大日本セルロイド會社御當局に感謝する。(昭和25年5月15日受理)

引 用 文 献

- (1) F. P. 636,809; H. Adkins, *J. A. C. S.*, 1931~1932
- (2) 著者 未發表
- (3) E. P. 18,282; 上野精一, 工化, (大正7年); 喜多 及 馬詰, 工化, (大正12~13年)

協 會 の 動 き

協會ではタール工業技術者連盟と共に11月20日午後東京明菜ビル6階で第20回講演會を催した。講演要旨を次に紹介する。

有機合成原料としてのタール製品

大日本タール工業(株)技術部長 唐澤保雄氏

有機合成原料としてのコールタールは石油、アセチレンに比し古い歴史を持つているが、その利用は殆んど19世紀後半に完成したものである。現在ではガス輕油の回收が必然となつてゐるが、最近の化學工學の進歩により新製品の分離が可能になつた。將來は蒸留も Pipe Still に置き換る日が来るであろう。タール製品の用途は染料及中間物、醫藥、合成香料、硫化促進劑、寫眞現像藥、甘味劑、殺蟲劑、ゴム老化防止劑、合成樹脂等に亘つてゐる。

ピリジンはアンモニア母液から回收することにより生産が著しく増加するが、純ピリジンの數倍量得られるピ

コリン類の利用面が狭く多量の新用途開拓が望まれてゐる。ナフタリンも生産が多くなれば染料、フタル酸以外に新用途がほしい。新製品としては α -メチルナフタリン、 β -メチルナフタリン、アセナフテン、フルオレン、ジメチルナフタリン等が分離出来るが、實際の生産は合成への應用により制約される。又精製の際の廢棄分としてベンゾール中のチオフエンを回收して樹脂、可塑劑に應用する研究も行われ、キシロール中のスチロールが硫酸精製で重合して出来るスチロール・キシロールの様なものも利用すべきである。低温乾留タールは現在合成樹脂以外には殆んど用ゐられないが、操作の改良により品質を向上させることが可能であり、合成への應用が望ましい。(文責在編集員)

石油を原料とした有機合成化學

日本曹達株式會社販賣部長 日比野英一氏

本講演の内容は日比野氏の別稿(本卷總説の部に記載)につくされてゐるのでこゝでは省略する。