



Title	亜硫酸パルプ副生テルペン油の利用に関する研究 : 第1報. $\alpha$ -ピネンのオゾン酸化
Author(s)	大塚, 博; Ohtsuka, Hiroshi; 中条, 伸吾 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 22, 1-13
Issue Date	1959-12-20
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40661">https://hdl.handle.net/2115/40661</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	22_1-14.pdf



# 亜硫酸パルプ副生テルペン油の利用に関する研究

## 第 1 報 $\alpha$ -ピネンのオゾン酸化

大 塚 博

中 条 伸 吾

(昭和 34 年 9 月 30 日 受理)

## Studies on the Utilization of Sulfite Terpentine Oil

### I. Ozonolysis of $\alpha$ -Pinene

Hiroshi OHTSUKA

Shingo NAKAJO

#### Abstract

A wood terpentine oil was fractionated into up to 150°C, 150°~160°C and 160°C over fractions. The middle fraction was rectified, after washing with methanol-soda solution to remove sulfur compounds, and the 156°~157°C fraction was collected as  $\alpha$ -pinene. The yield of  $\alpha$ -pinene was ca. 70% based on the crude terpentine oil.

$\alpha$ -Pinene was treated with ozonized oxygen (containing 1~2% ozone) in glacial acetic acid medium at 15°~20°C. The ozonide thus produced, dissolved in glacial acetic acid, was decomposed to produce pinonic acid by heating at 90°~100°C. This oxidation decomposition was very much accelerated by blowing oxygen into the solution or by adding manganese acetate as a oxidation catalyst. Pinonic acid in the decomposition product was identified by the semicarbazone formation and its content was estimated by chromatographic determination. The yield of pinonic acid was about 50% of theory. The formation of a fairly large amount of non-acidic polymeric substances (presumably polymers of aldehydes) was observed in the course of the decomposition. Pinonic acid was separated from the decomposition product by esterification with methanol. However, pure pinonic acid could not be obtained by hydrolysing the methyl ester.

#### I 目 的

亜硫酸パルプ製造の際に副生するテルペン油は未処理のままその一部が浮遊選鉱剤、燃料等に利用されているにすぎない。しかし、この副生テルペン油は多くの場合  $\alpha$ -ピネンを主成分とするから、これを  $\alpha$ -ピネンを原料とする各種合成法の出発原料とするのが最も合理的な利用法であると考えられる。

$\alpha$ -ピネンを酸化して得られるピノン酸、ピン酸の如き特殊の環を有する酸のエステル類は可塑剤、潤滑剤として興味ある性質を有することが知られているので、著者はこの問題をとり

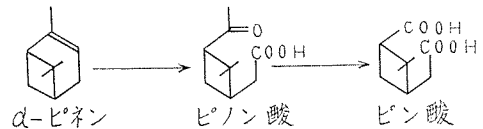
あげ  $\alpha$ -ピネンをオゾン酸化してピノン酸、及びピン酸を合成する研究を行なつた。

## II 試 料

原料テルペン油はメルカプタン様の悪臭を有しているので最初脱硫試験を行なつた。脱硫には石油工業において屢々利用されているメタノール・ソーダ法を適用した。硫黄分の分布状態をしらべると、全硫黄の約 80 wt% が、原料テルペン油中の 1.5 wt% を占めるにすぎない初留 (約 30°C) から 150°C 留分に集中存在していることがわかつた。それ故、最初単蒸留を行なつて初留から 150°C 迄の硫黄分の主として存在する軽質留分を除去し、150°~160°C 粗  $\alpha$ -ピネン留分を集め、このものについて脱硫試験を行なつた。即ち、各種濃度の苛性ソーダとメタノールを種々の割合に混合した溶液で 150°~160°C 留分を洗滌した。実験の範囲内では 150°~160°C 留分 1 容を 4 規定苛性ソーダ 1 容とメタノール 1 容を混合した溶液 1/2 容で洗滌脱硫するのが最も効果的であつた。この様にして脱硫されたテルペン油は水洗脱水後精密蒸留を行い、 $\alpha$ -ピネン留分として 156°~157°C 留分を集め、これをオゾン酸化に供する試料とした。原料テルペン油に対してこの  $\alpha$ -ピネン留分は約 70% の収率で得られる。

## III 実験方法

$\alpha$ -ピネンをオゾン酸化した場合の主生成物はピノン酸でその他ピン酸、アルカリ不溶性物質、未確認の酸である。その主反応式は右記の如し

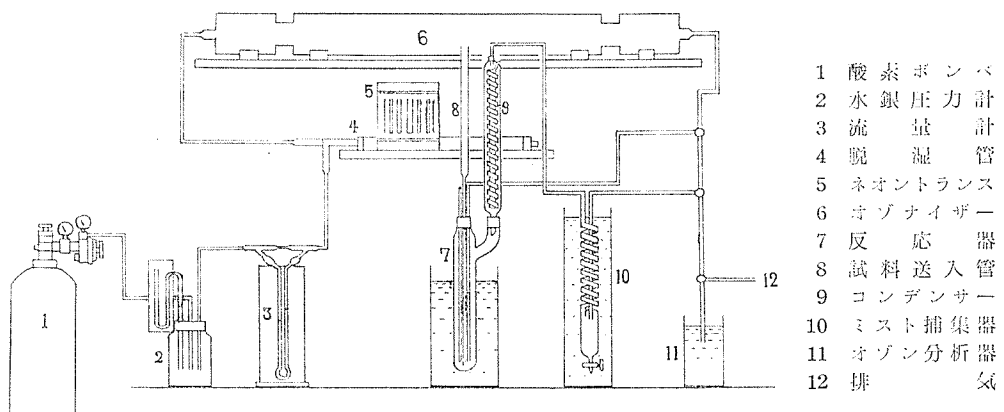


### (A) オゾン酸化

オゾン酸化に使用した装置は下図の如くである。

オゾン酸化の方法は次の通りである。即ち、反応器に溶剤として氷酢酸又は四塩化炭素を

オゾン酸化装置



一定量入れ、外部より水又は氷水で、氷酢酸を使用した場合には約  $15^{\circ}\sim 20^{\circ}\text{C}$ 、四塩化炭素を使用した場合には約  $-10^{\circ}\sim \pm 0^{\circ}\text{C}$  に保たれるように冷却する。オゾンナイザーに約 6000~6600 ボルトの電圧を加え、これに  $1\ \ell/\text{min}$  の流速で酸素を送入してオゾン化する。オゾン化酸素中のオゾン含有量は約  $1\sim 2\ \text{wt}\%$  である。

$\alpha$ -ピノン留分は  $10\ \text{g}/2.5\ \text{hr}$  の速度で溶剤中に滴下して行く。所定量を加え終つてから、尚 2 時間オゾン化酸素を送入して酸化反応を完結する。

### (B) オゾンナイドの分解

生成オゾンナイドは溶剤と共に反応器に入れたまま分解する。分解は反応器内容物を熱水浴により  $90^{\circ}\sim 100^{\circ}\text{C}$  に一定時間加熱する。この時分解を促進するために、加熱中酸素を導入したり、分解助剤として過酸化水素、酢酸マンガンを添加する等の方法を適用した。

分解反応終了後、減圧蒸留により溶剤を除去し黄色あるいは褐色の粘稠な分解生成物を得る。

### (C) 分解生成物の分析

分解生成物の分析は Baldwin<sup>1)</sup> の Partition Chromatography の方法を採用した。即ち、100~115 mesh 珪酸  $20\ \text{g}$  に  $14\ \text{ml}$  の蒸留水を吸着させ、これを水を飽和したベンゾールと共に内径  $16\ \text{mm}$ 、管長  $55\ \text{cm}$  のクロマト柱(硬質ガラス製)に流し入れ静置したものを使用した。このクロマト柱に  $0.55\ \text{ml}$  の分解生成物を添加し一夜放置後水を飽和したベンゾールで展開し展開液を吸着層下部より順次  $10\ \text{ml}$  ずつ採取しこれを約 0.2 規定の苛性ソーダで滴定して各  $10\ \text{ml}$  の展開液中に分配された酸性物質の量を観察する。別に  $0.55\ \text{ml}$  の分解生成物を同じ苛性ソーダで中和してその際の苛性ソーダ消費量を 100% として各  $10\ \text{ml}$  の展開液に対する苛性ソーダ消費量の%を算出すれば各  $10\ \text{ml}$  の展開液中の酸性物質の分布状態が判明する。

Baldwin の製作したクロマト柱による実験では、我々の目的とする  $\alpha$ -ピノンの酸化分解生成物であるピノン酸は吸着層の下より採取した展開液の  $70\ \text{ml}$  目より  $80\ \text{ml}$  目の間の  $10\ \text{ml}$  に大部分集中存在している。そしてここにアルカリ消費量の大きいピークがある。同じクロマト柱に酪酸をかけた時に酪酸は展開液の  $80\ \text{ml}$  目より  $90\ \text{ml}$  目の間の  $10\ \text{ml}$  に集中され両者のピークには  $10\ \text{ml}$  の差がある。

クロマト柱の原料珪酸、製作方法の違いで同じ化合物でも展開液中でピークを示す位置は異なる。著者らは二つのクロマト柱を使用したか、これらについて酪酸を展開すると 1 号クロマト柱では  $40\sim 50\ \text{ml}$  の間の  $10\ \text{ml}$  に、2 号クロマト柱では  $50\sim 60\ \text{ml}$  の間の  $10\ \text{ml}$  に夫々酪酸のピークが現われる。分解生成物をこれらのクロマト柱にかけると 1 号クロマト柱の場合には展開液の  $30\sim 40\ \text{ml}$ 、或は  $20\sim 30\ \text{ml}$  の間の  $10\ \text{ml}$  に、2 号クロマト柱の場合には  $40\sim 50\ \text{ml}$  の間の  $10\ \text{ml}$  に酸性物質の集中存在を示す大きいピークが得られる。Baldwin らの実験と比較して酪酸のピークの存在する個所より約  $10\ \text{ml}$  少ない個所にピークのある点より考えてこの酸性物質はピノン酸であると推定される。

実験結果の項においてはピノン酸のピークの存在する展開液 10 ml 中のピノン酸の量を前述の方法で全酸性物質に対する % で示すとともに、ピークの存在する展開液 10 ml の両隣の 10 ml の展開液中の酸性物質もピノン酸であると仮定してこの合計 30 ml の展開液中のピノン酸全量を同じく全酸性物質に対する % で示している。

尚ピノン酸の存在を確認するために、分解生成物に塩酸セミカルバジットを作用せしめた処、多量のカルバゾンの白色結晶を得た。この結晶の融点は 205°~206°C でピノン酸セミカルバゾン  $[\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{C}_4\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}]$  の融点 206°~207°C に殆ど一致する。

従つて、この結果と Chromatography による酸性物質の分布状態とを併せ考えるときには、酸性物質の殆ど大部分がピノン酸であると見て差支えないと思われる。

#### IV オゾン酸化溶剤に氷酢酸を使用した場合

予備実験として  $\alpha$ -ピネン 5 g をとつてオゾン酸化、分解実験を行なつた。実験結果は第 1, 2, 3, 4 表の通りである。表中触媒の項は分解時に添加した酢酸マンガンの試料  $\alpha$ -ピネンに対する添加量 (%) である。酢酸マンガンは 1% 水溶液として使用している。過酸化水素の項の数字は (添加した過酸化水素のモル数/試料より理論的に生成するオゾナイドのモル数) の比であ

第 1 表  $\text{H}_2\text{O}_2$  無添加

実験 番号	オゾン酸化		分 解 条 件				分 解 生 成 物			
	温 度 (°C)	時 間 (hr)	温 度 (°C)	時 間 (hr)	触 媒 (%)	酸 素 (1 l/min)	得量 (g)	酸 価	カルボ ニル価	ピノン酸全量 (%)
36	14~20	3.5	90~93	1	—	+	5.6	251	285	65.32
39	17~18	3.5	90	2	—	—	7.2	207	300	54.85
33	17	3.25	90~95	2	—	—	5.6	268	238	66.84
41	17~20	3.25	95	2	—	—	6.4	247	253	63.82
32	14~17	3.5	89~93	2	—	+	5.4	258	246	66.07
37	14~17	3.5	91~92	2	—	+	5.9	271	237	75.44
50	16	3.0	94	2	—	+	6.0	294	242	63.32
34	20	3.5	90~91	2	1	—	5.6	251	278	73.03
40	19	3.5	90~95	2	1	—	6.8	249	264	75.18
22	21	4.0	91~93	2	1	+	6.9	249	274	61.63

第 2 表  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加 1 mol/Ozonid mol

実験 番号	オゾン酸化		分 解 条 件				分 解 生 成 物			
	温 度 (°C)	時 間 (hr)	温 度 (°C)	時 間 (hr)	触 媒 (%)	酸 素 (1 l/min)	得量 (g)	酸 価	カルボ ニル価	ピノン酸全量 (%)
28	15	4.0	89~92	2	—	+	6.8	288	422	52.76
31	15~20	3.0	91~93	2	—	+	5.1	266	374	51.25

第3表 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加 2 mol/Ozonid mol

実験 番号	オゾン酸化		分解条件				分解生成物			
	温度 (°C)	時間 (hr)	温度 (°C)	時間 (hr)	触媒 (%)	酸素 (l/min)	得量 (gr)	酸価	カルボ ニル価	ピノン酸全量 (%)
14	17~26	7.0	90	1	—	+	6.9	310	149	28.34
21	23	4.0	93	1	—	+	7.2	273	251	49.65
35	17~20	3.5	90~95	2	—	—	6.2	270	171	64.21
43	14~17	3.25	92~94	2	—	—	6.8	298	206	59.33
29	16~19	3.0	93~95	2	—	+	6.8	296	347	47.67
20	20~23	4.0	93~95	1	0.5	+	6.6	293	201	47.47
19	20~23	4.0	87~90	1	0.5	+	6.6	292	247	64.64
18	20~23	4.0	86~87	1	1	+	6.2	296	251	58.23
17	16~23	5.0	90~93	1	1	+	6.2	306	251	65.02
23	18~23	3.5	92~94	2	1	+	6.4	272	296	59.88
47	11~15	3.25	91~92	2	1	+	6.7	285	284	61.49
15	16~21	7.0	85~90	1	2	+	6.2	292	262	53.01
16	16~23	5.5	89~93	1	2	+	6.8	305	220	64.93
24	11~17	3.5	91~93	2	2	+	6.8	285	273	54.32
46	14~16	3.17	90	2	2	+	6.3	273	304	59.94
25	16~20	3.0	90	2	4	+	6.6	310	260	42.20

第4表 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加 4 mol/Ozonid mol

実験 番号	オゾン酸化		分解条件				分解生成物			
	温度 (°C)	時間 (hr)	温度 (°C)	時間 (hr)	触媒 (%)	酸素 (l/min)	得量 (g)	酸価	カルボ ニル価	ピノン酸全量 (%)
27	18	3.5	91	2	—	+	7.2	285	245	55.57
49	16~17	3.25	90	2	—	+	6.1	274	249	42.31
44	13.7~15	3.0	90.5~91	2	—	+	7.2	282	343	55.76
13	16	5.5	90	1	2	+	6.8	274	262	33.21
42	11~17	3.0	91~93	2	2	+	4.7	286	282	56.83
48	14~16	3.25	92~93	2	4	+	5.5	277	278	33.33
26	16~18	3.5	90~92	2	4	+	6.8	298	272	49.86
45	11~15	3.0	91~91.5	2	4	+	6.2	303	229	44.77

る。試料  $\alpha$ -ピネン 5 g から理論的に生成するオゾナイド (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>) は 6.75 g で 0.03675 mol に相当するから、例えば過酸化水素の項の数字が 2 とあるのは過酸化水素を 0.03675 × 2 = 0.0735 mol だけ添加した意味である。尚、過酸化水素は 18~24% 水溶液として加えている。酸素流通の項で + とあるのは分解の際酸素を 1 l/min の流速で反応液中に通じたことを示し、— とあるのは酸素流通を行わなかったことを示している。

### 1.1 実験結果に対する考察

過酸化水素無添加の場合、分解生成物中のピノン酸含量は約 51~75% で、その他の過酸

化水素を使用した実験結果に比較して高い値を示している。その内でも触媒1%を加えて加熱した実験がこれら予備実験中最高のピークを示し、その収率も約73~75%と高い。又酸素流通のみの分解実験でも約63~75%の収率で高い。一方酸素流通下、過酸化水素の効果は認められない。

## 2.2 実験結果

予備実験の結果に基づき重ねて本実験を行なった。分解の初期に過酸化水素、酸素流通、触媒の互いに共存しない条件を選び試料は10g 或いは20g、溶剤を50g 或いは100g 使用した。第5表がその結果である。

第 5 表

実験番号	分 解 条 件				分 解 生 成 物			試料 $\alpha$ -ピネン に対するピノ ン酸収量 (%)
	触 媒 (%)	酸 素 (1 l/min)	過酸化水素 (mol/ Ozonid mol)	時 間 (hr)	得 量 (g)	ピークのピ ノン酸含量 (%)	ピーク前後の ピノン酸全量 (%)	
61	—	+	—	1	13.0	38.14	56.75	53.4
62	1	—	—	2	13.0	28.15	58.71	54.6
63	1	—	—	2	13.0	35.00	70.39	55.7
64	—	+	—	1	12.0	64.00	75.79	57.3
65	1	—	—	2	9.7	31.90	60.93	40.4
66	—	—	1	1	12.6	32.21	70.12	60.4
67	—	—	1	2	13.0	37.14	58.68	56.1
68	1	—	—	1	13.0	25.30	46.18	46.8
69	2	—	—	2	11.3	48.09	76.91	47.7
70	2	—	—	2	12.0	44.89	71.83	44.3
108	3	—	—	4	22.9	45.19	89.66	51.7
109	3	—	—	4	23.2	41.49	91.44	53.7
73	4	—	—	2	11.1	33.87	68.87	39.8
74	4	—	—	2	11.2	47.73	83.92	50.6
110	5	—	—	4	22.6	44.33	83.66	36.6
111	5	—	—	4	23.5	34.03	72.23	29.4
71	—	—	—	—	11.5	38.00	80.60	38.9
72	1	—	—	1	11.4	40.81	76.90	42.9
77	—	—	—	—	11.5	34.40	63.88	42.3
78	—	—	—	—	9.9	30.80	55.50	30.4
79	1	—	—	1	12.6	25.31	51.74	44.3
80	—	—	—	—	11.0	28.60	68.91	41.1

実験番号	分解条件				分解生成分			試料 $\alpha$ -ピネン に対するピノ ン酸収量 (%)
	触媒 (%)	酸素 (l/min)	過酸化水素 (mol/ (Ozonid mol))	時間 (hr)	得量 (g)	ピークのピ ノン酸含量 (%)	ピーク前後の ピノン酸全量 (%)	
75	2	—	—	1	11.2	41.66	69.49	37.8
76					11.9	37.50	68.21	40.6
81					12.2	29.73	62.84	47.7
82	2	—	—	1	12.0	22.43	50.20	33.5
83	1	—	—	1.5	11.5	26.48	59.11	32.6
84	1			2.5	12.5	23.20	42.96	37.3
85	1	—	—	1	10.6	37.80	84.29	40.7
87					11.2	39.39	96.94	44.7
89					11.2	28.48	58.80	30.3
86	1	—	—	2	12.3	29.42	57.15	45.3
88	1			2	11.2	37.70	92.70	43.7
90	粉末触媒 1	—	—	1	12.2	29.92	48.17	23.1
91	〃			2	10.0	24.41	51.40	18.3
92	〃	—	—	1/4	10.3	20.30	43.50	17.3
93	〃			2	10.8	30.30	63.47	22.6

## 2.2 実験結果に対する考察

酸素流通と触媒との組合せが良好な結果を示し、特に実験番号 63, 64 の如く触媒を最初から使用した方がよいようである。過酸化水素と触媒との組合せもさほど良好でない。又触媒のみの実験ではいずれも 30~50% のピノン酸収率を示している。

## 3.1 実験結果

Fisher<sup>2)</sup> の実験によると稀薄オゾンを使用した分解実験でも比較的良い結果を得ていたが実験番号 95, 96 は約 0.5~0.7 wt% のオゾン化酸素を使用した実験で収率は 51% であった。

今までの実験結果から、触媒としての酢酸マンガンの効果は認められた。マンガンを使用した場合或程度の時間を経過して大抵の場合着色現象が見られる。この着色現象は反応温度が急速に上昇することから酸化反応の開始を表わしていると思われる。そこで規定の分解温度に達してから着色現象が現われる迄に要する時間即ち誘導期間の短縮を計る必要がある。この見地より触媒とオゾンとの組合せによる分解実験を行った。第 6 表はその結果である。唯これらの実験では試料  $\alpha$ -ピネンを 20 g 使用した時には溶剤は 100 g を使用しもちろん生成物も 20 g 以上となっている。

第 6 表

実験番号	分解条件			分解生成分			試料 $\alpha$ -ピネン に対するピノン酸収量 (%)
	触媒 (%)	オゾン (wt%)	時間 (hr)	得量 (g)	ピークのピノン酸含量 (%)	ピーク前後のピノン酸全量 (%)	
95	—	0.478	4	12.2	26.57	59.98	51.2
96	—	0.687	4	11.5	31.54	69.56	51.3
94	粉末触媒 1	0.478	4	12.3	20.20	49.09	44.4
97		0.478	4	12.0	24.89	56.01	43.0
98		0.600	4	12.5	27.59	65.45	53.1
99		0.448~0.820	4	11.2	29.24	59.45	43.0
100		0.478	3.5	11.8	31.74	65.69	46.7
103	1 (水溶液として)	—	2	21.7	26.91	55.95	23.8
		0.0813	2				
105	1	—	2	23.3	22.43	51.46	46.4
		2.0	2				
106	1	—	2	22.8	16.27	39.19	40.3
		2.27	2				
107	1	—	2	22.4	28.62	49.94	47.3
		2.20	2				
112	{ 粉末触媒 1	—	0.5	26.4	11.85	30.87	34.8
113		約 2.0	0.5	13.2	9.28	20.41	28.0
114	粉末触媒 1	約 2.0 着色後酸素 流通にする	1	12.6	16.68	40.37	45.8
115				12.0	17.21	44.21	46.9
116	粉末触媒 0.1	約 2.0	1	11.7	24.65	62.42	53.3
117				13.0	19.30	47.52	48.7
118	粉末触媒 0.1	約 2.0	2	11.5	16.68	43.05	42.8
119				12.9	11.33	32.52	36.7
120				11.3	11.87	30.19	30.5

### 3.2 実験結果に対する考察

これらの実験結果からオゾン濃度の濃い程ピノン酸収率の良い事が認められる。又触媒を入れて処定の分解温度に達してから着色現象が現われるまでに要する時間は大体 1 時間前後でその着色速度も除々である。

一般にオゾナイドは加熱したのみでも分解し、又水の存在下で分解するときの主生成物はアルデヒド、ケトンである。実験では酸の生成が主目的であるから分解時に水を存在させない

方が良いのではないかと考えられるが、実験結果からは1%水溶液の状態と粉末状態の触媒との間に差は認められない。そこで次に粉末触媒とオゾンとの組合せ実験を行つた。これらの実験結果では収率は大体40~53%程度で触媒1%使用の場合オゾンの濃度が比較的濃い(2wt%)場合には分解時間が1時間の時と4時間の時との間に収率の変化はあまり見られない。このことはオゾン濃度が高い場合には分解時間が短くても反応が完結することを意味している。

以上の各種実験結果からその操作上の問題について述ると次の如きことが云える。先づ氷酢酸溶剤100部に対し試料 $\alpha$ -ピネンを10部用いる場合と20部用いる場合とでは実験結果にそれ程の変化は認められないが、実験を行うにおいてミスト損失、粘度上昇に伴うオゾン吸収の減少等の問題によりその比の大なるに越した事はない。オゾン酸化温度は溶剤に氷酢酸を使用した場合その凝固点が約17°Cであるからあまり反応温度の低下を期することはできない。大体15~20°Cである。 $\alpha$ -ピネンの滴下送入速度は10g/2.5hr以上の場合ミストの発生著しく実験経続不可能である。分解時間はオゾナイド、使用溶剤、反応条件等に関係するが氷酢酸を溶剤に使用した場合には1時間程度で充分と思われる。

## V オゾン酸化溶剤に四塩化炭素を使用した場合

有機化合物に対するオゾンの吸収は一般に低温で行なう程良いとされている。そこで反応温度を低下し、オゾナイド含有量を増加せしめ、併せて生成物の酸の定量に便を招くためオゾン酸化工程の溶剤として四塩化炭素を用いて実験を行なつた。

### 1-1 実験方法及び実験結果

市販の四塩化炭素を単蒸留した精製四塩化炭素100~200部を反応器に入れ、塩をまぶした細氷片にて-10°C程度に冷却する。その中に10~20部の $\alpha$ -ピネンをオゾン化酸素を吹き込

第 7 表

実験 番号	オゾン 生成量 (g)	分 解 条 件				分 解 生 成 物			
		使用し たオゾ ナイド (g)	粉 末 触 媒 (%)	使 用 溶 剤 (g)	オゾン及び酸素	得量 (g)	酸 価	ビーク前後 のピノン酸 全 量 (%)	$\alpha$ -ピネンに 対するピノ ン酸収量 (%)
131	13.3	8.7	0.1	トルエン 100	2wt% オゾン 0.5 hr 酸 素 3.5 hr	9.3	183	58.89	37.8
132	25.4	20.4	0.1	トルエン 200		19.5	192	72.04	33.8
133				トルエン 147		10.9	203	54.86	36.5
134				135		27.2	10.0	0.1	
125	14.8	5.0	0.1	氷醋酸 50	2wt% オゾンで着色後 酸素流通。褪色すると 再びオゾン使用。4 hr	3.7	320	42.70	39.6
137	13.0	12.9	0.1	氷醋酸 200	2wt% オゾン 0.5 hr 酸 素 3.5 hr	11.0	325	35.82	32.6
136	27.2	8.6	0.1	氷醋酸 126		7.1	394	47.65	38.9

みながら一度に送入する。反応時間は 4~6 時間である。オゾン酸化反応終了後四塩化炭素を温浴上で 30°~50°C に加温しつつ約 20 mm Hg 減圧下で留去する。単離したオゾナイドは分解時に溶剤として氷酢酸を使用するとその分解生成物に少量の氷酢酸が残存し、酸の定量に不便であるので一部の実験ではトルエンに溶解して分解を行なつた。実験の結果は 7 表の如くである。

### 1.2 実験結果に対する考察

オゾン酸化の溶剤に四塩化炭素を使用した場合、そのオゾナイドは相当の粘度をもつた無色透明物質でありオゾナイド含有量も氷酢酸を用いた場合よりも一般に高く、一例では最高値 76% を示しその時の酸価は 92 であつた。オゾナイド含有量の少ない時は酸価も高く、この事から脱溶剤の工程で一部分が分解して酸性物質になるものと見られる。

分解時に使用する溶剤としてのトルエンと氷酢酸の間には分解時間が 4 時間にもなると収率にそれほど変化は認められない。しかしトルエンを用いると酸の定量には便であるが分解生成物に黄色浮遊物が出来最悪の場合にはその高い粘性のためクロマトグラフィーによる展開が不可能になる。

## VI $\alpha$ -ピネン・オゾン酸化生成物のエステル試験

$\alpha$ -ピネンのオゾン酸化実験においてはいつれの場合にも相当量の重合油の生成を見、これがため、ピノン酸の結晶化分離を不可能にしているものと思われる。例えばオゾン酸化生成物並びにその内の水溶性物質及びその時の残渣の酸価、平均分子量を測定した一例を示すと次表の如き結果となつた。

第 8 表

実験番号		オゾン酸化生成物	水溶性物質	残渣	備考
112	酸 価	344	291	244	オゾン酸化、分解の溶剤に氷酢酸使用。
	平均分子量	366	403	355	
128	酸 価	196	335	160	オゾン酸化溶剤に四塩化炭素、分解溶剤としてトルエンを使用。
	平均分子量	586	253	888	

この表からいつれも高い平均分子量を有し、ピノン酸の分子量 184 の 2~5 倍に相当していることがわかる。この事からオゾン酸化生成物中の重合物質とピノン酸との分離を水溶性物質と残渣という型で行なうことは困難と思われる。そこでオゾン酸化生成物を直接エステル化し、然る後蒸留法により生成エステル分とその他の重合物質等との分離を計つた。エステルには実験室的に簡単なメタノールエステルを選んだ。

### 1.1 実験方法及び実験結果

原料は各種分解条件によつて生じたオゾン酸化生成物を使用しメタノールは市販品を一度単蒸留し精製したものを用い、又、触媒として濃硫酸を使用した。

実験は次の要領で行なつた。容量 200 ml の四つ口丸底フラスコにオゾン酸化生成物 30 g を採取し、これに 20 g のメタノールを注入して溶解し濃硫酸 0.5 g を滴下して反応温度 74°~79°C, 反応時間 8 時間, 攪拌しながら反応を行なつた。反応終了後アスピレーターにて温浴上約 20 mm Hg 減圧下で末反応過剰メタノール, 生成水等の軽質分を留去しその後真空ポンプにて 10 mm Hg 減圧下で蒸留を行いピノン酸メチルエステルとして約 110°~137°C 留分を集めた。得られたピノン酸メチルエステル留分は初めは淡黄色であるが日数が経つにつれてその着色度の増加するものがある。実験の一例としてその物理恒数を示すと次表の通りである。

第 9 表

物理恒数	沸点範囲 (°C) 10 mm Hg	エステル前留分	エステル留分 1	エステル留分 2	文献値
		初留 (約 40°C)~110°C	110°~132°C	120°~130°C	133°~137°C
屈折率	$n_D^{20}$	1.4466	1.4575	1.4568	1.4579
比重	$D_4^{20}$	1.0096	1.0264	1.0263	1.0264
カルボニル価		243	277	255	283
エステル価		262	275	258	283
酸 価		119	16.7	9.1	—
平均分子量		170	190	183	198

## 1.2 実験結果に対する考察

生成エステル留分中のエステル含有量(%)を第 9 表の理論値, カルボニル価, エステル価, 平均分子量より計算すると第 10 表の如くなり相当量のエステルが含有されていることがわかる。

第 10 表

エステル含有量 (%)	沸点範囲 (°C) 10 mm Hg	エステル前留分	エステル留分 1	エステル留分 2
		初留(約 40°C)~110°C	110°~132°C	120°~130°C
$\frac{M W \times CO V}{56.1} \times 100$		73.5	93.7	83.1
$\frac{M W \times E V}{56.1} \times 100$		79.5	93.0	84.1
$\frac{M W}{198} \times 100$		85.8	96.0	92.4

このエステル化反応の場合触媒として濃硫酸を使用しているため, 更に一層の重合反応が併行して起る様で蒸留残渣は黒褐色の固型物質であり大体原料の半分近くを占めている。無触媒実験も数度行つたが反応速度おそくエステルの取率も悪い。又分解溶剤にトルエンを使用して得られたオゾン酸化生成物のエステル化反応では生成油の蒸留を行うとピノン酸メチルエステルと大体同じ留分に結晶性物質の留出を見る。これはトルエンの分解生成物と思われる。

## VII ピノン酸メチルエステルの加水分解

前述の如くして得られたピノン酸メチルエステルを加水分解してピノン酸の合成実験を行った。

## 1.1 実験方法及び実験結果

先に得られたピノン酸メチルエステル 10 g に 23% 塩酸 3 滴～10 ml を添加し反応温度 103°～115°C, 反応時間 5～9 時間で反応させた。実験に使用したピノン酸メチルエステルの物理恒数は次表の如し

第 11 表

ピノン酸メチルエステル沸点範囲 110°～130°C 10 mm Hg			
酸 価	10.0	屈 折 率 $n_D^{20}$	1.4567
カルボニル 価	220	比 重 $D_4^{20}$	1.0318
エ ス テ ル 価	335	平均分子量	195

このエステルを使用して得られた生成物の物理恒数は次表の如し

第 12 表

実験 番号	反 応 条 件					備 考	生成物下層部物理恒数			
	使用した エステル (gr)	添加した 23% HCl (ml)	添加した 蒸留水 (ml)	反 応 温 度 (°C)	反 応 時 間 (hr)		酸 価	カルボ ニル 価	エス テ ル 価	平 均 分 子 量
1	10	10	—	115	5	100°C で黄色より次第に黒褐色	—	—	—	—
2	10	3 drop	50	103	9	反応終了後上下2層に別れる	15.7	202	72	345

## 1.2. 実験結果に対する考察

加水分解実験の結果いずれの場合にも重合物質の生成を見、ピノン酸の分離、結晶化は出来なかつた。これはピノン酸に存在するメチルケトン基の活性に基づく不安定性が原因と思われる。

## VIII ピノン酸メチルエステルの酸化実験

## 1.1 実験方法及び実験結果

ピノン酸メチルエステルを酸化してピノン酸メチルエステルとしその後加水分解してピノン酸を合成しようとするものでその実験は次の如きである。蒸留水より作った氷 250 g に 15 g の苛性ソーダを溶解し、これに 20 g の臭素を末融解水の存在下で攪拌しながら滴下する。この全溶液に 5～5.5 g のピノン酸メチルエステルを一度に加え攪拌しながら各種反応温度で反応させた。反応終了後重亜硫酸ソーダを加え末反応の次亜臭素酸塩を分解し、次に加熱加水分解を行い、更に稀硫酸で中和、塩化ナトリウムを飽和後エーテル抽出を行った。実験の反応条件は大

体次表の如きである。

第 13 表

実験番号	水 (g)	苛性ソーダ (g)	臭 素 (g)	エステル (g)	反 応 温 度 (°C)	反 応 時 間 (hr)
1	250	15	20.5	5.5	-1~+1	6
2	250	15	20	4.9	22~25	48
3	250	15	20	5.0	25~32	24

次亜臭素酸ソーダ溶液にピノン酸メチルエステルを滴下し約5分間経過すると溶液は濁りを生じ次第に白色の沈澱物を生成してくる。このものは加熱溶融試験を試みたが溶融することなく無機物と推定される。白色沈澱物と同時に黄色浮遊物を生ずる。この浮遊物はエーテルに可溶性、水に不溶性、温水にて油滴となる性質がある。エーテル抽出油の物理恒数は次表の如きである。

第 14 表

酸 価	437	エステル 価	194
平均分子量	298	カルボニル 価	42

## 1.2 実験結果に対する考察

抽出油は石油エーテルに難溶性で結晶化は出来なかつた。しかしかなり高い酸価を示している。即ち、ピン酸の理論値 603 に対し 72% である。一方分子量は理論値に対し 1.6 倍であつた。原料であるピノン酸メチル・エステルの分子量 198 に対し 1.5 倍に増加していることから多少の重合反応が起こつたものと思われる。

## 文 献

- 1) Doris E. Baldwin, Virginia M. Loeblich, Ray V. Lawrence, Ann., **26**, 760 (1954)
  - 2) G. S. Fisher, J. S. Stinson, Ind. Eng. Chem., **47**, 2111 (1955)
- その他
- F. Holloway, H. J. Anderson and W. Rodin, Ind. Eng. Chem., **47**, 2111 (1955)
- Marchell Grandperrin, Ann., **6**, 5-52 (1936).