

ターペントインの活性炭素並に 硫黄添加蒸溜に就いて

井上吉之・三谷四郎

(木材化学第2研究室)

Yoshiyuki INOUE and Shirō MITANI : Studies on the Vacuum Distillation
of Turpentine in the case of Active carbon and Sulphur.

緒 言

本実験は著者等の研究室に於いて研究の結果完成せる松根油中の高沸点部分より採取されるレテンをクレヨン並びにゴム業に利用する研究の1題目として、ターペントインよりのレテンの収率並びに其の反応機構の研究である。著者等の研究室に於いては既にクレヨンのベースとして利用する事に関しては特許を得ている。

ターペントインとは各種の松柏科の樹木より分泌されるバルサムの総称であり、之を蒸溜すると溜出してくる油がテレピン油であり、残留する樹脂がロジン(コロホニウム)である。北米及び歐洲が主産地であり、採取の樹種は松属(*Pinus*)、タウヒ属(*Picea*)、モミ属(*Abies*)、等の植物である。今各地別に採取される主な樹脂を挙げると下記の如きものがある。

| | | |
|-------|---|--|
| 米 国 | <i>Abies balsamea,</i> <i>Pinus resinosa,</i> <i>Pinus palustris,</i> | <i>Pinus strobus,</i> <i>Pinus taeda,</i> <i>Pinus cubensis,</i> |
| 欧 洲 | <i>Abies pectinata,</i> <i>Pinus maritima,</i> <i>Pinus haricis,</i> | <i>Picea excelsa</i> <i>Pinus cembra,</i> <i>Pinus silvestris,</i> |
| 亜 細 亜 | <i>Pinus Khasiana,</i> <i>Pinus longifolia,</i> | <i>Pinus Merkusii,</i> <i>Pinus orientalis,</i> |
| 日 本 | <i>Pinus Thunbergii,</i> | <i>Pinus densiflora,</i> |

ターペントインの外観

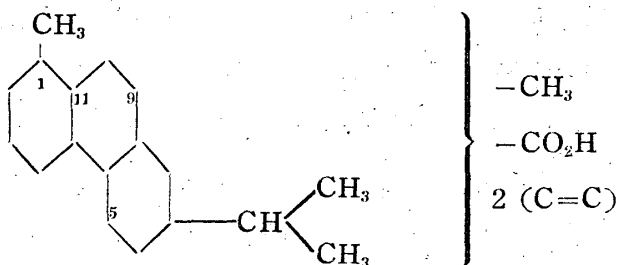
ターペントインは通常普通品と上等品との2種類に区別されて居る。ターペントインの外観は其の採取法及び樹種に依り異なるのは勿論であるが、普通品は一般に淡黄色乃至茶褐色の流動性又は粘稠な液体である。普通品は殆んどすべて混濁して居り、時には樹脂酸の結晶が粒状となつて多数に認められる事もある。普通品は透明であつても結晶が混入して居る事が特徴である。上等

品は透明であり淡黄色乃至茶褐色を呈し、結晶は混入して居ない。又ターペントインの分類法として産地名を附して呼ばれる事もある。

ターペントインの化学組成

ターペントインはテレピン油とコロホニウムの混合物であり、普通テレピン油15~20%、コロホニウム 65~75%、水分並びに夾雑物 5~20% である。テレピン油の沸点は大部分 200°C 以下であるが、亜細亜にて採取されるターペントインの内には沸点 250~280°C 位のセキス・テレピンが存在する事もある。テレピン油は揮発性のため採取の状況に依つて収率の相違があるのは当然の事である。テレピン油は普通沸点に依つて分類せられ、150~170°C のものを第1級テレピン油、170~190°C のものを第2級テレピン油と言われて居る。コロホニウムは多数の樹脂酸の混合物であり、今迄多数の研究が行われて居るが未だ確定して居ない。今迄の研究に依れば、主体は Abietin 酸 $C_{19}H_{29}CO_2H$ であり、その他 Dextropimar 酸 $C_{20}H_{30}O_2$, Lävopimar 酸 $C_{20}H_{30}O_2$, Sylvin 酸 $C_{20}H_{30}O_2$, Isosylvin 酸 $C_{40}H_{58}O_3$, Pinabietin 酸 $C_{20}H_{30}O_2$, Pyroabietin 酸 $C_{20}H_{30}O_2$, Kolophon 酸 $C_{20}H_{30}O_2$, Kolophen 酸 $C_nH_{2n-10}O_4$, Sapin 酸 $C_{20}H_{30}O_2$ 等の混合物と考えられて居る。之等の酸の他に尙数種の酸があると報告されて居るが、明確には判つて居ない。

コロホニウムの主成分であるアビエチン酸の化学構造に関しては、今迄の研究の範囲では、メチル基、カルボキシル基及び2重結合の位置が明らかでない。現在の処次の如く表わされる。



VESTERBERG はアビエチン酸に 50% の硫黄を加えて加熱すると、200°C 附近で H_2S ガスを発生するが、更に加熱し 50°C にした後、減圧蒸溜してレテンを得たと報告して居る。

又塚本氏はアビエチン酸に 30% の活性炭素を加えて蒸溜して極く少量のレテンを得ている。尙アビエチン酸にパラジウム炭を用いて 300~330°C にて処理してもレテンが得られて居る。

実験並に結果

| I 実験試料 | 水分 | 8.54% |
|--|---------------|---------------|
| 実験試料として用いたターペントインは日本産の黒松 <i>Pinus Thunbergii</i> より採取せるものを用いた。 | 150°C 以下 | 0.81% |
| | 150~170°C | 11.63% |
| | 170~190°C | 3.50% |
| | 190~230°C | 9.94% |
| このものの乾溜結果は右の如きものであつた。 | 230°C 以上 (残渣) | 64.44% |
| | | <u>98.86%</u> |

尚 190°C 附近より分解を始め白煙を生じた。

ターペントイン並びにテルペン部分の比重，酸価は次の如きものであつた。

| | 比 重 | 酸 価 |
|---------|-------|-----|
| ターペントイン | 1.082 | 123 |
| テルペン | 0.849 | 0.4 |

200°C 迄の溜分は 26.1% であつた。

又アルコールに溶解せしめて，不純物を測定した所 0.9% の夾雑物を含有して居た。

II 予 備 実 験

ターペントインの活性炭素並びに硫黄添加蒸溜に依つて，脱炭酸作用を起し，レテンを生成するのは，アビエチン酸属の存在に依ると考えられるので，実験試料ターペントイン中のアビエチン酸の含有量を L. L. STEELE の方法に従つて測定した。

其の測定方法並びに結果は次の如きものであつた。

試料としてはターペントインの沸点 200°C 以上の部分を用いた。試料 100g をフラスコに入れ 98% の醋酸を 70cc 加え，逆流冷却器を附して，2 時間激しく加熱した。別にターペントインを少量フラスコにとり，アルコールを加えてテルペン並びに固形物表面の酸化物を溶解して傾斜し去る。この操作を 5 回繰返し其の都度再結晶せしめると殆んどアビエチン酸の結晶のみとなつた。斯くして得られたアビエチン酸を結晶促進のため，極く少量フラスコ中に投入し室温迄自然冷却せしめると，結晶が数時間して析出し始める。これを 2 日間放置結晶せしめて濾過した。其の結晶収量は 62.1g であつた。このものを更に少量のアルコールにて 3 回洗滌した。其の収量は 55.5g であつた。斯くして得られたものがアビエチン酸である。以上の実験数値は 3 回の平均値である。ターペントイン中の 200°C 以下の溜分は 26.1% である故，アビエチン酸の含有量はターペントインに対して，粗アビエチン酸 45.89%，精製アビエチン酸 41.02% であつた。

III ターペントインの活性炭素蒸溜

塚本氏は日本薬局方コロホニウムより L. L. STEELE の方法に依つて，アビエチン酸を精製採取して，其のアビエチン酸に約 30% の活性炭素を添加乾溜した結果，レテン，フェナントレン，アントラセンを得て居るが，之等の収率に関しては詳しく報告して居ない。故に活性炭素の添加量を種々に変化せしめて，レテンの収率実験を試みた。著者はアビエチン酸に対してでなく，ターペントインに対して活性炭素添加蒸溜を試みた。活性炭素が加熱によりテレピン油に何等かの影響を与えるや否やを検査す

るためターペントイン 200g に活性炭素 100g を加え加熱し，テレピン油を溜出せしめた結果第 1 表の如く
なつた。

第 1 表

| | 活性炭素添加蒸溜 (%) | 無添加蒸溜 (%) |
|--------------|--------------|-----------|
| 水 分 | 8.59 | 8.54 |
| 150° 以下 | 0.82 | 0.81 |
| 150° ~ 170°C | 11.67 | 11.63 |
| 170° ~ 190°C | 3.45 | 3.50 |

第1表の結果より活性炭素はターペンタインの低沸点部分には、沸点に関する限り加熱に対する影響なきものと考えられる。故に蒸溜実験は 200°C 以上のものを採取して試料とした。

ターペンタイン中の 200°C 以上のもの 200g に活性炭素を 30g, 40g, 50g, 60g, 70g, 80g, 90g, 100g, 110g, 120g を夫々加え 200°C 以上にて 5 時間加熱した後、減圧蒸溜に附して 20mmHg

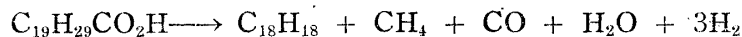
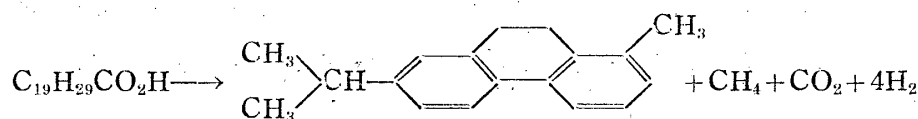
第 2 表

| 試 料 (g) | 活性炭素(g) | 粗レテン(g) | レテン (g) | 粗レテン収率 (%) |
|---------|---------|---------|---------|------------|
| 200 | 30 | 4.6 | 4.0 | 2.3 |
| 200 | 40 | 6.8 | 6.1 | 3.4 |
| 200 | 50 | 7.3 | 6.6 | 3.7 |
| 200 | 60 | 8.1 | 7.2 | 4.1 |
| 200 | 70 | 9.5 | 8.7 | 4.8 |
| 200 | 80 | 10.0 | 9.4 | 5.0 |
| 200 | 90 | 10.4 | 9.8 | 5.2 |
| 200 | 100 | 10.5 | 9.8 | 5.3 |
| 200 | 110 | 10.3 | 9.6 | 5.2 |
| 200 | 120 | 10.7 | 10.1 | 5.4 |

した。この結晶をアルコールにて再結晶せしめた物質の融点は 93°C であつた。この結晶をアセトン・アルコール混液にて再結晶し、更に氷醋酸にて再結晶すれば融点 95~98.5°C の白色固形物質を得た。このものはレテンの融点と近似する故、レテンと考えられる。その収量は第2表の如きものであつた。

第2表の結果によればレテンは試料の 40% 以上の活性炭素を添加した場合に最高収量が得られる。この試料中にはアビエチン酸が 62.1% 含有されて居るからアビエチン酸に対する活性炭素の適量は約 65% 以上と考えられる。又アビエチン酸に対する収率は 8.63% であつた。

蒸溜中に発生するガスとしては CO₂, CO, H₂, CH₄ が検出された。故にアビエチン酸 C₁₉H₂₉CO₂H より活性炭素添加蒸溜に依り得られるレテン C₁₈H₁₈ の反応機構は次の如く考えられる。



上式が主反応で下式が副反応と思われる。

第 3 表

IV ターペンタインの硫黄添加蒸溜

活性炭素を添加して蒸溜せる場合と同様な操作に依りターペンタイン 200g に硫黄 100g を加えて蒸溜し、テレピン油を溜出せしめた結果は第3表の如くであつた。

| | 硫黄添加蒸溜(%) | 無添加蒸溜(%) |
|------------|-----------|----------|
| 水分 | 8.55 | 8.54 |
| 15°C以下 | 0.80 | 0.81 |
| 150°~170°C | 11.70 | 11.63 |
| 170°~190°C | 3.48 | 3.50 |

第3表の結果によれば硫黄はテレピン油に沸点に関しては大した影響を与えない。しかし、このテレピン油は無添加のテレピン油より硫黄含有率は 0.8% 多くなつて居た。

ターペンタインの 200°C 以上のもの 200g をとり、硫黄を 20g, 30g, 40g, 50g, 60g, 70g, 80g, 90g, 100g 添加し 5 時間加熱せる後減圧蒸溜に附し、20mmHg にて 260~275°C の溜分

を集め活性炭素添加蒸溜の時と同様操作に依り，再結晶せしめて，得たものの融点は 96~98°C であつたので，このものはレテンであると考えられる。斯くして得られたレテンは硫化水素の臭気を有し精製するも脱臭し得なかつた。その収量は第4表に示す。

第4表に依れば硫黄添加量 70g

第 4 表

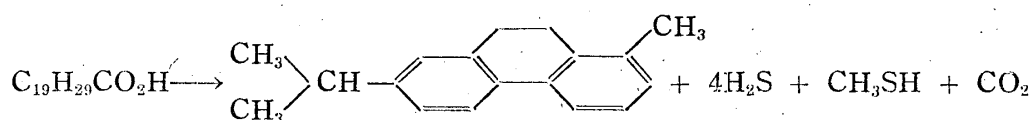
以上の時はレテン収量が最大となる。

この場合の硫黄はアビエチン酸に対して 56.5% である。

前処理加熱を5時間とせず2時間或は加熱せざる時はレテン収量は減少する。これは脱炭酸作用が完全に行われていないためである。

| 試料(g) | 硫黄(g) | 粗レテン(g) | レテン(g) | 粗レテン収率(%) |
|-------|-------|---------|--------|-----------|
| 200 | 20 | 7.2 | 6.0 | 3.6 |
| 200 | 30 | 12.0 | 11.2 | 6.0 |
| 200 | 40 | 13.7 | 13.0 | 6.9 |
| 200 | 50 | 16.4 | 15.2 | 8.2 |
| 200 | 60 | 20.1 | 19.2 | 10.1 |
| 200 | 70 | 23.3 | 22.5 | 11.7 |
| 200 | 80 | 24.5 | 23.2 | 12.3 |
| 200 | 90 | 24.2 | 23.5 | 12.1 |
| 200 | 100 | 24.6 | 23.5 | 12.3 |

アビエチン酸に硫黄を添加蒸溜せる時の化学変化は次の如く考えられる。



要 約

ターペントインに活性炭素並びに硫黄を添加して蒸溜した時生成するレテンの最高収量を得るためには，活性炭素並びに硫黄の添加量は下記の如くとなつた。

(A) 活性炭素の場合

(B) 硫黄の場合

| | 活性炭素(%) | レテン収量(%) | | 硫黄(%) | レテン収量(%) |
|-----------------------|---------|----------|-----------------------|-------|----------|
| ターペントイン | 33.3 | 3.8 | ターペントイン | 29.6 | 9.1 |
| ターペントイン 200°C以上の部分 | 45.0 | 5.2 | ターペントイン 200°C以上の部分 | 40.0 | 12.3 |
| アビエチン酸 | 72.5 | 8.4 | アビエチン酸 | 64.4 | 19.8 |

上記の如く活性炭素添加によるよりも硫黄添加によりレテンを得る方が約2.4倍の収率を挙げ得た。

Summary

In regard to the yield of Reten, obtainable by the distillation of turpentine, it was investigated to distill with decarboxylating agents for abietic acid, such as active carbon or sulphur and determined the optimum quantity of each to get the maximum yield.

The results are shown in Table 2, 4 and the last table.

The turpentine, which had been gained from Japanese Kuromatsu (*Pinus Thunbergii*), was estimated to contain 45.89% of abietic acid by the STEELE'S method.

The distillation fraction of 260~275°C under 20mm Hg pressure of turpentine with the agents was recognized as the mother liquor of Retene.

The maximum yield of Retene was 3.4% to turpentine in the case when 33.3% of active carbon was used, while 9.1% of the yield was obtained when 29.6% of sulphur employed.

Therefore, it was concluded that sulphur was so far superior to active carbon as 2.4 times.

参 考 文 献

- 1) 本間 : 農化, **3**, 385 (1927)
- 2) 飯盛・鈴木 : 理研彙報, **2**, 561 (1923)
- 3) 飯盛・磯野 : 理研彙報, **2**, 585 (1923)
- 4) 飯盛・磯野 : 理研彙報, **4**, 523 (1925)
- 5) 飯盛・磯野 : 日化, **48**, 451 (1927)
- 6) 川合 : 工化, **27**, 191 (1924)
- 7) 塚本 : 薬学雑誌, **48**, 123 (1928)
- 8) 塚本 : 薬学雑誌, **48**, 1169 (1928)
- 9) Bucher : J. Ame. Che. Soc., **32**, 374 (1910)
- 10) Steele : J. Ame. Che. Soc., **44**, 1323 (1922)
- 11) Karrman : Chem. Abst., **42**, 553 (1948)
- 12) 日月 : 天然樹脂化学