

α -Pinene から鎖状二塩基性酸製造について*

南 享二・近藤 豊・宇津木 巖

Kyoji MINAMI, Yutaka KONDO and Iwao UTSUGI

The Preparation of Alkyl Dibasic Acids from α -Pinene

精油成分中含酸素成分は芳香を有するものが多く、香料として広く利用されているが、炭化水素ことに Monoterpene 類は比較的少量に天然に見出されるにかかわらず、溶剤・選鉱油などに用いられるほかは、 α -Pinene が僅かに人造樟脳の原料となるのが著しいのみで、その用途は限られている。

著者らははじめクロモジ油中の半ばを占めるという Phellandrene¹⁾ の利用を対象として研究に着手したが、市販のクロモジ油中の α -Phellandrene を Dien 数を測る方法により定量したところ、意外に含量が少ないという結果を得た。ここにおいて最も入手の容易の α -Pinene を原料として Fig. 1 の経路に従い、鎖状二塩基性酸を得ようと試みた。

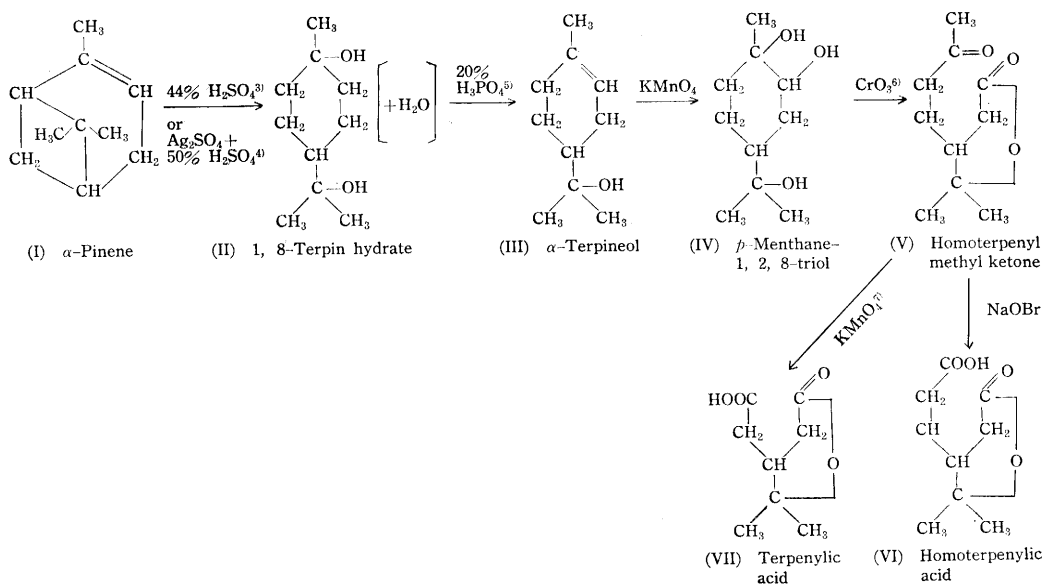


Fig. 1.

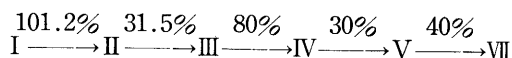
* ちなみに本実験は主として昭和 24, 25 年に行なったが、二塩基性酸利用の計画は実行に移さないままに時日を経過し、最近その計画を耳にするに至ったので、同定その他において意に満たないものもあるが、結果を資料に供する目的をもって印刷に附する。

α -Pinene (I) から 70% H_2SO_4 ⁸⁾, ベンゼンスルホン酸⁹⁾ で処理して, 直接 α -Terpineol (III) が得られるとされているが, 彼等も副生物の多いことを報じ, 著者らの実験も良い結果を得なかったので記載を省略する。

α -Pinene (I) から Terpin hydrate (II) に導くには小野³⁾と雨宮⁴⁾の両法を試みたが, 後者が収量が良い。Terpin hydrate (II) から α -Terpineol (III) への脱水の際には稀薄な酸を用いるが, その濃度により Terpineol, Terpinene, Terpinolene, Cineol などが生成する¹⁰⁾という。酸として $(\text{COOH})_2$ ^{11, 12)} および H_3PO_4 ⁵⁾ などが使用されている。両者を試み, 共に脱水が進みすぎたが, ことに前者は Terpineol が得られなかった。 α -Terpineol (III) からその Glycerol (IV) に導くには WALLACH⁶⁾, BAEYER および VILLIGER¹⁴⁾ らの報告を参照しつつ稀 KMnO_4 溶液を使用した。その Glycerol すなわち *p*-Menthane-1, 2, 8-triol (IV) から Homoterpenyl methyl ketone (V) への Glycol 開裂は $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ 使用による CRIEGE の方法を試みたが, 殆ど結晶を得られず, 結局 WALLACH⁶⁾ による CrO_3 法によって目的物を得た。

Homoterpenyl methyl ketone (V) から Homoterpenylic acid (VI) を得るには, 次亜ハロゲン酸で酸化するのが常識的であるが, 従来不可解な理由により反応が更に進み, Terpenylic acid (VII) を生ずるに至るとされている¹⁵⁾。しかし著者らは SCHILLER が *d*³-Carene の酸化成績体である 1,1-Dimethyl-2- γ -ketobutylcyclopropane-3-carboxylic acid を NaOBr で Homoterpenylic acid に導いた報告¹⁶⁾ に基づいて, (V) に今一度 NaOBr を働かすことを試みた。その結果 m. p. 101~102°C の無色の結晶を得, これは文献記載の Homoterpenylic acid の m. p. 101~102°C²⁴⁾ と一致するが, 収量が極めて少なく, 製法として意味が少ないのでそれ以上精査しなかった。なお Homoterpenyl methyl ketone (V) を酸化すれば Terpenylic acid (VII) が得られるが, WALLACH⁷⁾ の報告に従い KMnO_4 で酸化して (VII) を得た。

この一連の反応における収量 (原料に対する重量 %) は次の如くである。



以上の結果は二塩基性酸製法として良好でないので, 想を新たにして Fig. 2 のような経路に従う製法を試みた。

α -Pinene (I) から Pinonic acid (VIII) への酸化は KMnO_4 を用いて古くから種々行なわれて来たが, 一般に Pinonic acid の収量は低く, その原因については DUPONT¹⁷⁾, DELÉPINE¹⁸⁾ らの研究があり, 著者らは DELÉPINE のアルカリの作用の報告¹⁹⁾ に基づいて, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の存在下に氷冷下激しく攪拌しつつ KMnO_4 で酸化を行ない, 比較的好収量 55% (重量) で酸性分を得, ほかに中性分 34% (重量) を分離した。酸性分は油状酸 (含 Pinoylformic acid?) を含むのでエーテル 1: リグロイン 2 (V/V) の混合物で洗って油状物を除き, 得られた固体酸は石油エーテルで処理して光学活性 Pinonic acid と *d, l*-Pinonic acid とに分けた。なおエーテル・

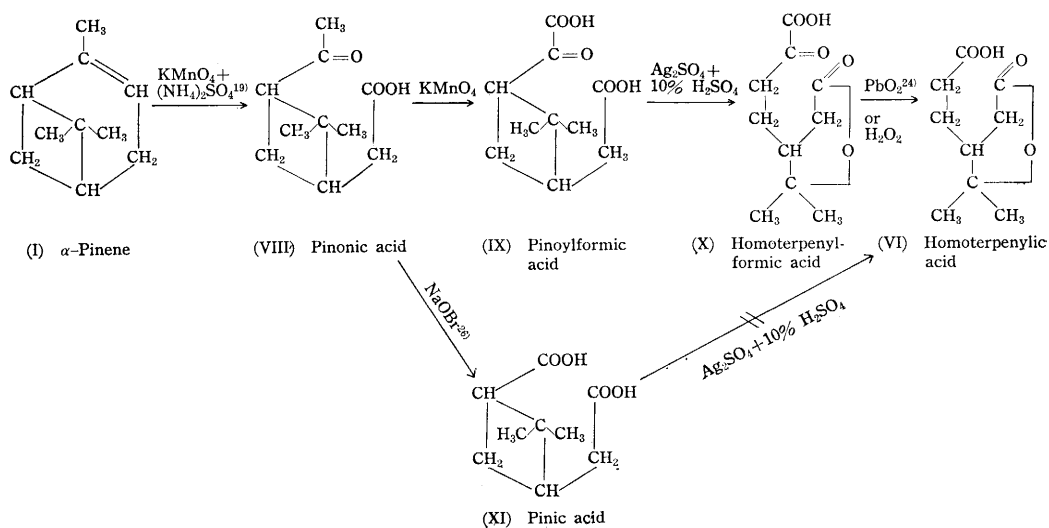


Fig. 2.

リグロイン混合溶液からはさらに Pinonic acid が回収された。

Pinonic acid (VIII) から Pinoylformic acid (IX) への酸化は FERTSCHLIKOWSKY²⁰⁾ の指示に従い、GLÜCKMANN の処方により常温²¹⁾、氷冷下²²⁾ にアルカリ性稀 KMnO_4 水溶液で行なった。成績体は油状で結晶となし得なかったが、銀塩及び Phenylhydrazone として定性した。油状の Pinoylformic acid (IX) を Homoterpenylformic acid (X) に導くには、BAEYER²³⁾ によれば 10% H_2SO_4 で煮沸することが示されているが、著者らの実行したところによると、煮沸時間を延長しても収量 53% (重量) で好収量とはいえない。著者らはこの反応が水和反応であることに着目して、新しい試みとして Ag_2SO_4 を助剤として 10% H_2SO_4 で煮沸して 84% (重量) の好収量で Homoterpenylformic acid (X) を得た。

Homoterpenylformic acid (X) から Homoterpenylic acid (VI) への酸化は、BAEYER²⁴⁾ による PbO_2 法と HOLLEMANN による keto-carboxylic acid の酸化の報告²⁵⁾ に基づいた H_2O_2 法を試み、後者の方が好収量約 60% (重量) を与えることを知った。

なお Pinonic acid (VIII) を NaOBr で処理すると、定量的に Pinic acid (XI) が得られることは古く²⁶⁾ から知られているが、後者の Butane 環を開いた事実は著者らの調べた限りにおいて文献中に見出されない。そこで著者らは Ag_2SO_4 を助剤として 10% H_2SO_4 で煮沸することにより開環して、Homoterpenylic acid (VI) を得ようと試みたが、油状物を得たのみで遂に Homoterpenylic acid を結晶として得られなかった。しかしさらに十分な再検討の余地があり、後日の再試に期待する。

かくして α -Pinene より炭素数の多い鎖状二塩基性酸を得るには $\text{I} \rightarrow \text{VIII} \rightarrow \text{IX} \rightarrow \text{X} \rightarrow \text{VI}$ によると比較的好収量で目的物が得られた。I \rightarrow VIII \rightarrow XI \rightarrow VI の経路は反応数が少なく、製法と

55% 100% 84% 60%

しては好ましい要素をもつが、上記のように Pinic acid の開環において成果をあげ得なかった。

実験の部

クロモジ油中の Phellandrene の含量

クロモジ油*の恒数：酸価 0.721。エステル価 31.76、アルコールを linalool, geraniol として計算すると原油中のエステル含量 12.5%。

原油を 15 mmHg, 30 mmHg, 30 mmHg の 3 回分溜し, Phellandrene 含有溜分として 70~72°C/30 mmHg [$d_{20}^{20}=0.8922$], 74~85°C/30 mmHg [$d_{20}^{20}=0.8954$] の溜分をとり, Cineol を除くために 20% Resorcinol 水溶液を沈澱の生じなくなるまで加え, 分離した油層を 10% NaOH で洗い, 無色透明の油層を分取し, 乾燥芒硝を加え脱水する。芒硝を汙取した溜分に少量の乾燥エーテルを加え, Na 線を入れ, CaCl₂ 管を附して一夜放置。Na を汙別, 汙液を減圧蒸溜して 78~79°C/30 mmHg 溜分を得, 物理恒数を測定した。比重 $d_{20}^{21}=0.8878$ [文献値 $d_4^{20}=0.8324^{27)}$]。 $n_D^{23}=1.4630$ [文献値 $n_D^{20}=1.4724$]。分子屈折, 計算値 45.246, 実測値 42.192。 $[\alpha]_D^{20}=+37.13^\circ$ [文献値 $\alpha_D=+45^\circ$ ²⁷⁾]。KAUFMANN の方法²⁾による Dien 数 26.77, , 故に Phellandrene 含量 $26.77 \times 100/187 \doteq 14.3\%$, 原油 (芒硝により脱水) の Dien 数 7.5, Phellandrene 含量 4.0%。

α -Pinene (I) から Terpin hydrate (II) の作製

テレピン油の 65~67°C/40 mmHg の溜分を集め, Na を加え, 常圧下 N₂ 気流中で蒸溜し 155~157°C の溜分を α -Pinene として使用した。

(1) 助剤を使用しない場合 α -Pinene 97.5 g を氷-食塩の冷却下で激しく攪拌し, 44% H₂SO₄ 291 g を 1 時間にわたって滴下した。引続き 0~8°C において 15 時間攪拌を続けた。結晶が析出しないままに H₂SO₄ を中和するために約 40 g の Na₂CO₃ を加えると, 急激に多量の結晶が析出した。結晶を吸引汙過し, 汙液を Na₂CO₃ 水溶液で正確に中和し, 一夜放置するとさらに結晶を得た。これらの結晶を集め少量の石油エーテルと練り吸引汙過し, これをくり返して純白の結晶を得, 温エタノールより再結する。m.p. 115~116°C。文献値 m.p. 116~117°C²⁸⁾ 収量 85 g。

(2) Ag₂SO₄ を助剤として使用する場合 α -Pinene 80 g に Ag₂SO₄ 1.7 g を加え, 細氷-食塩で十分に冷却 (-10°C) し, 激しく攪拌しながら 50% H₂SO₄ 240 g を 1 時間にわたり滴下した。滴下後も反応系を -5~3°C に保ってさらに 4 時間攪拌を続けた。4 時間後少量の結晶が容器内に析出しているが, 水を加えて反応液を 2 倍容にうすめると急に多量の結晶が析出した。結晶を分離後, 母液を Na₂CO₃ で中和するとさらに少量の結晶を得た。結晶は (1) の場合と同様に石油エーテルで処理後, 温エタノールから再結。収量 81 g, m.p. 115~116°C。

* 東京, 神田, 山田商会より購入

Terpin hydrate (II) から α -Terpineol (III) の作製

(1) $(\text{COOH})_2$ 法 逆流冷却器を附した容器中に 0.5% $(\text{COOH})_2$ 26.2 g をとり、沸騰水溶上で激しく攪拌しつつ Terpin hydrate 15 g を少量ずつ加え、4 時間加熱攪拌する。次に内容物を水蒸気蒸溜に附する。水層から分離した油層を乾燥芒硝で脱水後分溜した。66~70°C/20 mmHg, 71~76°C/20 mmHg および着色した樹脂状残渣を得たのみで α -Terpineol に相当する溜分は得られなかった。条件が強すぎる恐れがあったので、上記と同一の装置、 $(\text{COOH})_2$ 量、Terpin hydrate 量を用い、Terpin hydrate の結晶が消えるとすぐに加熱を止め水蒸気蒸溜に附したが、やはり α -Terpineol の溜分は得られなかった。

(2) H_3PO_4 法 20% H_3PO_4 44 cc と 22 g の Terpin hydrate とを 15 分間激しく攪拌しながら僅かに湯溶上で温める。Terpin hydrate の結晶は殆ど不溶のままに止る。そのまま水蒸気蒸溜に附し、得た油層を乾燥芒硝により脱水し、減圧分溜する。主な溜分として、71~80°C/20 mmHg 5.3 g, 104~109°C/20 mmHg 8.7 g を得た。後者の溜分より製した²⁹⁾ Nitroschloride m.p. 111~112°C, 文献値 m.p. 112~113°C³⁰⁾。

以上の結果から Terpin hydrate は単に 20% H_3PO_4 の存在下に水蒸気蒸溜すれば相当量が α -Terpineol に変化すると考えられる。

α -Terpineol (III) から *p*-Menthane-1, 2, 8-triol (IV) の作製

本実験には前記実験で得られた Terpineol と高砂化学工業株式会社のご好意により贈られた α -Terpineol を 2 回減圧蒸溜して得た 87~90°C/7 mmHg の溜分を原料として用いた。

4 g の α -Terpineol に水冷下激しく振盪しつつ 100 cc の 25% KMnO_4 水溶液を徐々に加える。発熱反応で MnO_2 を生じ、反応液は極めて粘稠になる。さらに 100 cc の 25% KMnO_4 液を同様に水冷下激しく振盪しつつ加える。内容物が暗褐色となり、発熱しなくなれば反応の終わったものと考え、遠心分離により沈澱を分離し、沈澱を吸引濾過しつつ水 200 cc で洗滌する。洗滌液と前記の上澄液を一度濾過したものとを合わせ、 CO_2 気流中減圧濃縮し、粘稠となると中止した。放冷後、粘稠液をくり返しエタノールで抽出し、エタノール抽出液は濾過後、エタノールを溜去し、残渣を減圧蒸溜に附した。155~176°C/7 mmHg で粘稠な淡黄色物質 3.1 g を得る。エーテルで練りつつ数回洗滌し、温水から再結を試みたが、容易に結晶せず、僅かに針状晶を得たが、判然とした融点を示さないで、同定をあきらめて次の反応の原料に供した。

p-Menthane-1, 2, 8-triol (IV) から Homoterpenyl methyl ketone (V) の作製

(1) CRIEGE の反応 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ を井上、船久保³¹⁾ に準じて製し、triol 1.8 g を逆流冷却器と攪拌器を附した容器にとり、10 cc の氷醋を加えてとかし、水溶上で 50~60°C に保ち、激しく攪拌しつつ $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ 4.4 g を若干の氷醋に懸濁させたものを徐々に加えた。1 時間攪拌後、2N-HCl を加え、 PbCl_4 の沈澱を濾別し、濾液はもはや HCl で沈澱を生じないことを確かめたのち NaHCO_3 で中和し、クロロホルムで 3 回抽出した。クロロホルム抽出液は乾燥後

クロロホルムを溜去し、残渣に少量のエーテルを加え、室温に放置した。少量の結晶を得たのみで、熱水から再結。m.p. 60~61°C。BRADY の試薬により紅色の沈澱を与える。

(2) CrO_3 法 Triol を少量の温水にとかし、放冷後計算量の 1.5 倍の CrO_3 を相応量の H_2SO_4 を含む 33% H_2SO_4 にとかした溶液を、激しく攪拌しながら極めて徐々に滴下する。滴下後しばらく攪拌を続けたのち、クロロホルムで 5 回成績体を抽出する。クロロホルム抽出液は N/10 KOH, 水の順で洗ったのち、乾燥芒硝で脱水後クロロホルムを溜去した。残渣を水から 3 回再結。m.p. 62°C, 文献値 m.p. 62~63°C⁶⁾。元素分析 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ 計算値 C 65.19, H 8.75 実測値 C 65.00, H 8.85。収量約 30% (重量)。Oxim m.p. 76°C, 文献値 76~78°C²²⁾。2,4-Dinitrophenylhydrazone m.p. 154°C (文献記載は見出せない)。

Homoterpenyl methyl ketone (V) と NaOBr との反応

1.2 g の Br_2 と 0.9 g の NaOH とを 17.5 cc の水にとかす。Homoterpenyl methyl ketone 0.3 g を 0.9 g の NaOH を含む 10% 水溶液にとかし、水冷下上記 NaOBr 液を振盪しつつ徐々に加える。室温で時々振盪しつつ 1 時間放置すると白色の沈澱を生じたが、これを汙別し、汙液に SO_2 を通じたのち、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ で塩析しつつエーテルで抽出した。淡黄色のエーテル抽出液は乾燥芒硝で脱水後、エーテルを溜去した。残渣には固体がまじり汉取して分け汉液は 20 日間放置した。粘稠な物質の中に結晶が析出した。結晶を吸汉し、温エタノールから再結すると無色透明な大きな結晶となる。m.p. 101~102°C, Homoterpenylic acid の文献値²⁴⁾ m.p. 101~102°C。

Homoterpenyl methyl ketone (V) から Terpenylic acid (VII) の作製

2.0 g の KOH を 40 cc の水にとかし、これに Homoterpenyl methyl ketone (m.p. 60°C のもの) 2.0 g をとく。この溶液に室温で攪拌しながら 1.25% KMnO_4 水溶液を滴下する。約 4 時間にわたって計算量の 1.5 倍量の KMnO_4 を滴下すると KMnO_4 の赤色が消えなくなる。反応液に SO_2 を通じて過剰の KMnO_4 と生じた MnO_2 をとかし、 NaHCO_3 を加えて弱アルカリ性とし汉過する。汉液は扇風機による送風下で濃縮する (WALLACH は CO_2 気流中で濃縮し酸化を避けている)。濃縮液は MnSO_4 の白色固体をまじえた黄色粘稠物質となった。これをエタノールでくり返し抽出し、黄色のエタノール抽出液はエタノールの大部分を溜去し、Methyl orange を指示薬として 10% H_2SO_4 で酸性とし醋酸エチルでくり返し抽出する。醋酸エチル抽出物は芒硝で乾燥後醋酸エチルを除き、淡黄色粘稠な残渣を放冷すると無色透明な結晶が析出する。結晶を汉別し、エーテルで洗い、水から 2 回再結、気乾すると m.p. 55°C (WALLACH⁷⁾ によれば 1 分子の結晶水を含むもの m.p. 57°C)。収量 0.5 g。減圧で乾燥したものは m.p. 88.5~89°C (WALLACH⁷⁾ によれば m.p. 90°C)。元素分析 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ 計算値 C 55.80, H 7.03。実測値 C 55.80, H 7.31。滴定による分子量 計算値 172, 実測値 168。

α -Pinene (I) から Pinonic acid (VIII) の作製

KMnO₄ 158 g, (NH₄)₂SO₄ 33 g, 水 300 cc をませ、激しく攪拌しつつ α -Pinene 100 g と粉碎した水 1300 g を加え、この間温度を 18~20°C に保ち約 6 時間を要した。KMnO₄ 色が完全に消えたのち濾過し、MnO₂ の沈澱は 100 cc の水で 4 回洗い、濾液と洗液をあわせ、クロロホルム 40 cc ずつで 5 回抽出し、中性物 34 g を得、残りの水溶液に約 40% H₂SO₄ 140 cc を加えて Pinonic acid を遊離せしめ、直ちにクロロホルム 40 cc ずつで 3 回抽出する。クロロホルム抽出液は少量の水で洗ったのち乾燥芒硝で脱水する。クロロホルムを溜去すると黄白色固体が残る。収量 55 g。酸化鉄の悪影響¹⁸⁾をさけるため KMnO₄ を再結して使用したが、未再結のものと収量はさほどの差はない。上記の粗 Pinonic acid は油状物を含んでいるので、エーテル：リグロイン=1：2 の混合溶液で洗滌し、固体酸 35 g を得た。洗液からは放置すると結晶が相当量回収された。固体酸の m.p. は 64~100°C にわたり、光学活性と光学不活性の Pinonic acid の混合物と考えられ、石油エーテルで処理し、熱時可溶物から冷後析出する結晶を石油エーテルから再結をくり返すと m.p. 67~69°C の結晶を得た。光学活性体文献値 67~68°C³⁹⁾。石油エーテルに熱時不溶のものはベンゼンを加えて難溶の結晶を分ち取った。m. p. 103°C, 不活性体文献値 103~104°C¹⁷⁾。

Pinonic acid (VIII) から Pinoylformic acid (IX) の作製

固体 Pinonic acid 18.4 g を 150 cc の水に分散し、攪拌しつつ KMnO₄ 31.6 g, NaOH 10.0 g を水 1 l にとかした溶液を徐々に加える。液温最高 35~38°C に達し、30~40 分間後 KMnO₄ の色は消える。MnO₂ の沈澱を濾過し、沈澱はさらに 4 回 50 cc の水で洗い、洗液と濾液を合し、20% H₂SO₄ で中性にする。中和溶液は扇風機の風力を用い湯浴上で濃縮する。やや黄色を帯びた濃縮液に 52% H₂SO₄ 20 cc を加え酸性とし、さらに NaCl 約 80 g を加えて塩析しつつエーテル 15 cc ずつで 6 回抽出する。エーテル抽出液は帯黄色でやや濁っているため少量の飽和食塩水で振れば清澄色となる。乾燥芒硝を加えて脱水し、エーテルを溜去し、残渣を氷室に放置したが結晶は析出しなかった。収量 19 g。そこで定性法としてエタノール性 AgNO₃ 溶液に油状の残渣を加えると直ちに銀塩の白色沈澱を生じ、また KHSO₃ 水溶液を油状物と温めると微細な沈澱を生じ、さらに BRADY の試薬に陽性に呈色する。分析 C₁₀H₁₈O₅Ag, Ag 計算値 29.23, 実測値 28.90。Phenylhydrazone m.p. 192°C, 文献値 m.p. 192.5°C³⁹⁾。分析 C₁₆H₂₀N₂O₄, 計算値 N 9.21, 実測値 9.40。

Pinoylformic acid (IX) から Homoterpenylformic acid (X) の作製

(1) 助剤を用いない場合 油状 Pinoylformic acid 19 g に 10% H₂SO₄ 180 cc を加え、逆流冷却器を附して油浴上で加熱し緩やかに煮沸させた。1 時間後煮沸を止め、(NH₄)₂SO₄ 130 g を加えて塩析し、鱗片状の Homoterpenylformic acid と共に油状の Pinoylformic acid が相当量浮いてくる。これを分け、結晶を吸引濾過して分離する。収量 5~8 g。油状部は合わせて 10

倍容の 10% H_2SO_4 とさらに 1 時間煮沸をくり返し、再び $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ で塩析すると Homoterpenylformic acid と共になお相当量の油状 Pinoylformic acid を回収する。水層母液をクロロホルムで抽出し、これからクロロホルムを溜去しても僅かに 0.3 g の結晶が得られたにすぎない。結局、収量約 10 g。

(2) 助剤 Ag_2SO_4 を用いる場合 油状 Pinoylformic acid 19.3 g に 0.27 g の Ag_2SO_4 を加え、10% H_2SO_4 180 cc と煮沸する。2 時間煮沸後 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 130 g を加えて塩析する。析出する油状 Pinoylformic acid は僅かで大部分鱗片状結晶である。収量 16.3 g。母液からクロロホルムで抽出すると 0.5 g の結晶を得る。粗 Homoterpenylformic acid をクロロホルムから再結。m.p. 115~116°C。文献記載値 m.p. 126~129°C³⁴⁾ と著しく異なるので数回再結をくり返したが、m.p. は上昇しなかった。滴定法による分子量 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$ 、計算値 214、実測値 213。熱水・醋酸エチルに易溶。エーテル・クロロホルム・冷水に難溶。

Homoterpenylformic acid (X) から Homoterpenylic acid (VI) の作製

(1) PbO_2 による酸化 再結した Homoterpenylformic acid 5 g に水 200 cc、25% H_2SO_4 25 cc を加えて溶解せしめ、逆流冷却器を附し、湯浴上で液温 96°C にまで加熱し、 PbO_2 25 g を少量ずつ加え、この際反応により生じた CO_2 が激しく出る。15~20 分で PbO_2 を加え終わったが、 CO_2 が依然として発生するのでさらに 2~3 g の PbO_2 を加えた。反応液は冷後 PbO_2 の沈澱を濾過し、沈澱は少量の水で洗い、洗液・濾液を合わせて約 250 cc を得た。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 160 g を加えて塩析すると細い結晶として Homoterpenylic acid が析出する。収量 2.5 g。母液をエーテルで抽出するとさらに 0.2 g の Homoterpenylic acid を得た。m.p. 101~102°C。文献記載値²⁴⁾ と一致する。

(2) H_2O_2 による酸化 1 g の Homoterpenylformic acid を 20 cc の水にとかし、60°C に温め、微アルカリ性 34% H_2O_2 0.6 g を加える。直ちに CO_2 が発生するが PbO_2 の場合に比し勢が弱く、間もなく発生がやむ。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 14 g を加えて塩析し、析出する結晶を濾別する。濾液はエーテルで 5 回抽出した。エーテル抽出液からは極めて少量の油状物が回収され、結晶の 1 片を加えると固まる。得られた結晶はあわせてエーテルから再結。収量 0.55 g, m.p. 101~102°C。 PbO_2 より収量が良い。滴定分子量 $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ 、計算値 186、実測値 189。元素分析計算値 C 58.05, H 7.58。実測値 C 58.31, H 7.40。

Pinonic acid (VIII) から Pinic acid (XI) の作製

250 cc の水に 15 g の NaOH をとかし、水冷下振盪しつつ 2 g の Br_2 を加え、これにアルカリにとかした 5 g の Pinonic acid を一度に加えた。しばらくして CHBr_3 が沈下しはじめ、さらに 3 g の NaOH を加え 1 時間放置する。ついで反応液を水冷下 NaHSO_3 5 g、10% H_2SO_4 500 cc の混合液に注ぎこむ。分離する CHBr_3 を分別し、水層を $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ で飽和せしめ、エーテルで 10 回抽出する。エーテル抽出液を芒硝で乾燥したのちエーテルを溜去すると、粘稠な

残渣が残り，放置すると結晶状に固まる。収量 4.0 g。稀エタノールから再結。m.p. 101~101.5°C。文献値 101~102.5°C²⁶⁾。滴定分子量 C₉H₁₄O₄，計算値 186，実測値 184，元素分析計算値 C 58.05, H 7.53, 実測値 C 57.81, H 7.62。

Pinic acid (XI) から Homoterpenylic acid (VI) の作製

Pinic acid 1 g と Ag₂SO₄ 0.015 g を 10% H₂SO₄ 15 cc に加え，3 時間煮沸する。冷後濾過し，沈澱は水で洗い，洗・濾液を合わせ，(NH₄)₂SO₄ 13 g を加えて塩析する。液の表面に油状物が浮かぶ。氷室に放置しても結晶せず，エーテルで 6 回抽出する。エーテル抽出液は少量の水で洗ったのち，乾燥芒硝で脱水する。エーテルを溜去すると殆ど無色の帯黄色油状物 0.9g を得た。氷室放置，エタノール・アセトン・エーテルをそれぞれ別個に少量滴下しては氷室放置，あるいはエーテルに溶解後石油エーテルを混濁するまで加え氷室に放置など種々試みたが，結晶性のものは得られなかった。

著者らは本実験に際し与えられた芝本教授の御鞭撻を深謝し，元素分析を施行して頂いた東大農学部分析室および東大薬学科分析室職員各位のご好意に対し厚い謝意を表する。

文 献

- 1) 篠原: 工化, 18, 417 (1915)
篠崎: 大工試報, 7 (15), 29 (1927)
- 2) DIELS & ALDER: Ann., 460, 116 (1928)
LITTMANN: J. Am. Chem. Soc., 57, 5886 (1937); *ibid*, 58, 1316 (1938)
KAUFMANN, BALTES & JOSEPHS: Ber., 70, 903, 908 (1937)
- 3) 小野: 日化, 45, 73 (1924)
- 4) 雨宮: 日本香料協会 内外香料資料速報 No. 25, 8; No. 27, 23.
- 5) ULMANN: Enzyk. der Tech. Chem., 9, 581 (1921)
- 6) WALLACH: Ann., 275, 151 (1893)
- 7) WALLACH: Ann., 277, 118 (1893)
- 8) PAOLINI: C. A., 20, 1398 (1926); C., 1926, I, 3597.
- 9) GERMUTH: C., 1927, II, 1565.
BARBIER & GRIGNARD: C., 1908, I, 734.
- 10) 加福: “テルペン”, 上 284 (1939)
- 11) ACHARYA & WHEELER: C. A., 32, 3763 (1938)
- 12) 小野, 武田: 再製樟脳研報, 11 (1924)
- 13) BAEYER & VILLIGER: Ber., 32, II, 3633 (1893)
- 14) 化学実験学 第2部 反応篇 I 1620 (1941)
- 15) 加福: “テルペン”, 上 239 (1923)
SIMONSEN “The terpenes”, Bd. I, 260 (1947)
- 16) SCHILLER: Ber., 60, 1600 (1927)
- 17) DUPONT & BRUS: Ann. Chim., [IX] 19, 186 (1923)
- 18) DELÉPINE & GRANDPERRIN-HARISPE: Ann. Chim., [XI] 6, 5 (1943)
- 19) DELÉPINE: Bull. Soc. Chim., [V] 3, 1369 (1936)

