

テルペンに関する研究 (第1報)

サルフェート・ターペンチンの成分組成について

隈元実忠・林宏子

(受理 昭和40年5月31日)

THE COMPONENTS OF SULFATE TURPENTINE

Sanetada KUMAMOTO*, Hiroko HAYASHI*

The crude sulfate turpentine (CST) was recovered from the waste liquor of kraft pulp process. In order to research the higher utilization of the CST, firstly it is necessary to define their components containing in the CST.

The authors tried to the identification of offensive odor components, monoterpene hydrocarbon fractions and high boiling substances in the CST. And each components was studied to use the methods of fractional distillation, gas chromatography and Infra-red spectra.

It was resulted that the existence of 27 components in the CST was analyzed to use gas chromatography. The organic sulfur compound (offensive odor component) in the CST was only dimethylsulfide, CH_3SCH_3 (1.6%). As the monoterpene hydrocarbons, α -pinene (63.3%), camphene (2.6%), β -pinene (5.0%), dipentene (4.9%) and *p*-cymene (0.8%) was confirmed. Among the high boiling parts (distillation residual, above bp 64°C/mmHg, 21%) containing in the CST, camphor (1.3%) and longifolene (8.8%) were confirmed. And the longifolene in the CST was purified to use gas chromatography and determined by Infra-red spectra.

I. 緒 言

サルフェート・ターペンチンの成分に関する研究報告は数多く見られるが、クラフトパルプ工場における使用原木の種類、蒸解条件、設備機構などによつて回収されるサルフェート・ターペンチンの成分組成も異なるものと考えられ、文献に見られる成分組成にもかなりの相異が見られる。たとえば、Ira A. Stine^らはガスクロマトグラフ分析で、 α -ピネン 69.2%、カンフェン 1.16%、 β -ピネン 19.77%、カレン 1.49%、ジペンテン 8.72%であつたと報告している。

さて、クラフトパルプ工場で使用される原木の種類は次第に変遷し、わが国ではカツ葉樹の比率が増えている。したがつて、サルフェート・ターペンチンの収量が減少するとともに、その成分組成の変化が予想される。

そこで、中越パルプ工業(株)川内工場(鹿児島県)では原木1トンに対して約3kgの粗製サルフェート・ターペンチンが回収されている。このターペンチンの

成分分析をガスクロマトグラフ、赤外吸収スペクトルによつて実施した。サルフェート・ターペンチンの新しい利用研究を進めるについても、その成分組成を明確に知ることが基本と考えられる。

粗製サルフェート・ターペンチン(以下CSTと略記)は極めて悪臭が強く、揮発性の含イオウ化合物の存在が予想され、茶黄色の液体である。B. D. Bogomolov^らによれば、クラフトパルプ工程中の有機イオウ化合物は H_2S 、 CH_3SH 、 CH_3SCH_3 であるとし、A. E. Werner^らによれば、黒液中には H_2S と CH_3SH 分であると述べている。

それゆゑ、CSTの成分分析については、まず、悪臭の原因と考えられる有機イオウ化合物は何か、モノテルペン炭化水素留分の成分組成、高沸点留分検索の3点を中心課題として、精密分留、ガスクロマトグラフ分析、分取、および赤外吸収スペクトルを用いて、成分組成を研究し、主なる成分については化合物を確認し、その含有率を明らかにすることができた。

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kagoshima University: Kamoike-dori, Kagoshima shi, Kagoshima ken, Japan.

II. 実験と結果

II-1 精密分留試験

CSTの分留： α -ピネン前留分（有機イオウ化合物を含むとおもわれる）を捕集するため、CST 500gを前処理しないで、そのまま精密分留（充填塔 60cm）に付して bp 150°C 以下の前留分（A）を氷冷して捕集し、5.5g をえて密栓して冷蔵庫に貯えた。さらに中間留分（B）20.8g を常圧蒸留でとつたあと、減圧蒸留で bp 58~64°C/50mmHg のピネン留分（C）335g をえた。高沸点留分として蒸留残渣（D）105g がえられた。CST の分留試験結果を表1に示した。

表1 CST の分留試験

C.S.T. 500g			
留分番号	B.P.(°C/mmHg)	収量(g)	備考
A(前留分)	36~150	5.5	
B(α -ピネン)	155.5~156.5	20.8	
C(ピネン留分)	58~64/50mmHg	335.0	
D(蒸留残渣)		105.0	蒸留損失 34g

蒸留残渣（D）の精密分留：蒸留残渣（D）は高沸点成分を検索するために、さらに精密分留に付した。すなわち、（D）105g 中 18g を取り、回転バンド式精密分留装置（大科工業製）で分留し、表2の結果をえた。留分 II, III は放置すると結晶が析出し、留分 V

~IX はその沸点範囲から（D）の主成分と予想される。また、精密分留の残渣が非常に少いことから、それほど高沸点の成分は含まれていないことがわかる。

表2 蒸留残渣（D）の精密分留

留分	B.P.(°C/mmHg)	収量		備考
		(g)	(%)	
I	78~85/60	0.7	4.4	} 結晶析出 (カンファー)
II	86~90/60	0.6	3.7	
III	92~93/60	1.3	8.1	
IV	96~107/60	0.7	4.4	} ロングホレン が主成分 (41.6%)
V	108~109/60	1.0	6.2	
VI	109~112/60	1.2	7.5	
VII	89~92/10	0.8	5.0	
VIII	92~93/10	2.9	18.1	
IX	93~94/10	2.1	13.2	
X	94~96/10	1.9	11.9	
XI	96~97/10	0.6	3.8	
XII	98~106/10	1.6	6.2	
残渣		1.2	7.5	

II-2 各留分のガスクロマトグラフ

本実験に使用したガスクロマトグラフ装置は、いづれも柳本製作所製 GCG-2 型である。

CST のガスクロマトグラフ：工場で回収された CST のガスクロマトグラフ（固定相：PEG-6000, カラム温度 150°C, キャリヤガス H₂ 流量：77ml/min, 試料量 8 μ l）を図1に示した。このガスクロマトグラフ図より 20 数成分の存在が認められる。

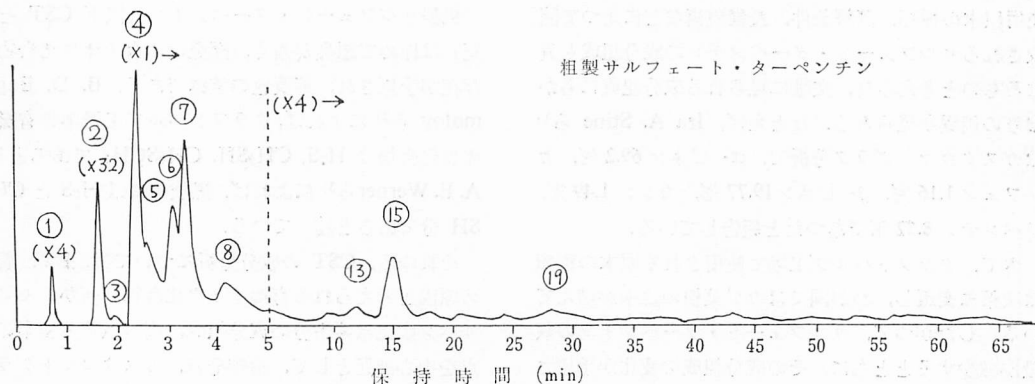


図1 CST のガスクロマトグラフ

前留分（A）のガスクロマトグラフ：前留分（A）のガスクロマトグラフを固定相：PEG-6000, カラム温度 80°C, H₂ 流量 64.5 ml/min で測定し図2の上図に示した。ピーク(1)は1.95分に大きく表われ、ピ

ーク(2)は α -ピネンである。このガスクロマトグラフより前留分（A）の主成分はピーク(1)で、その他の成分は極め微量であることがわかった。そこで、沸点および保持時間から予想される有機イオウ化合物と

して、メチルメルカプタン (bp 5.9°C), エチルメルカプタン (bp 37°C), ジメチルサルファイド (bp 37.5~38.0°C) の標品のガスクロマトグラフを同一条件で測定すると、ジメチルサルファイドに保持時間 (t_R) が一致するが、エチルメルカプタンの t_R (1.81分) も極めて接近している、それゆえ、同一測定条件下に前留分(A) にそれぞれ標品を添加してガスクロマトグラフにかけると、ジメチルサルファイドはピーク(1)と完全に一致するが、エチルメルカプタンは図2の下図のように一致せず、ピーク(1)はジメチルサルファイドであることが確認できた。しかも、ピーク(1)とピーク(2)の間に認められるいくつかの小ピークはきわめて微量であり、悪臭成分はジメチルサルファイドであることが確認できた。なお、ガスクロマトグラフ図より面積比(プランメーターを使用)で求めたジメチルサルファイドの含有量はCST中に1.6%という分析結果をえたが、低沸点成分であるために冷却捕集の際に、かなりの損失が予想され、実際の含有量は1.6%以上と考えられる。

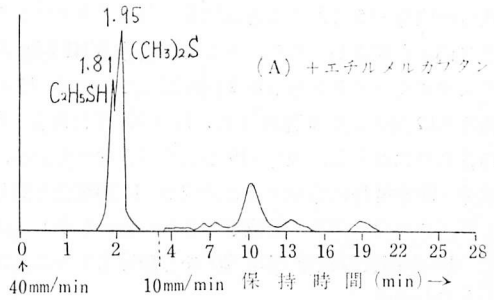
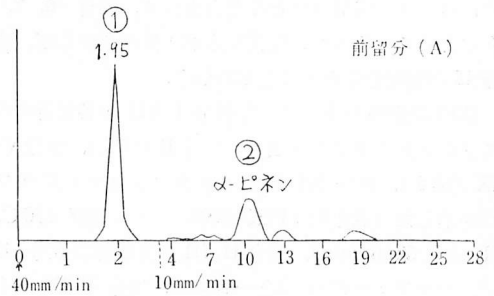


図2 { α-ピネン前留分(A)
(A)+エチルメルカプタン (1.2μl+0.8μl)
ガスクロマトグラフ

留分(B), (C) のガスクロマトグラフ：固定相：PEG-6000, カラム温度 150°C, H₂ 流量 63ml/min, 試料量 2 μl で、留分(B) および(C) のガスクロマトグラフを測定し図3に示した。留分(B) はジメチルサルファイド 0.8% を含むが留分(C) では認められない。(B) の α-ピネン含有量は 93.6%, (C) は 88.4% であつた。その他、カンフェン, β-ピネン, ジペンテン, リモネンなどが認められるが、(B), (C) 留分については特に確認はおこなわなかつた。

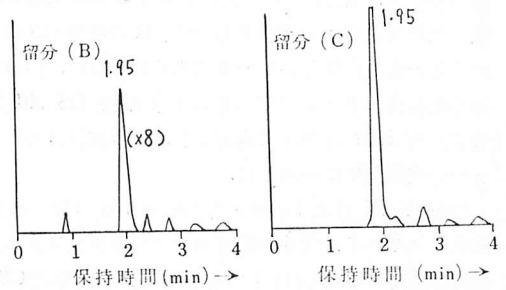


図3 留分(B), (C) のガスクロマトグラフ

蒸留残渣(D) およびその各留分(I-XII) のガスクロマトグラフ：(D) のガスクロマトグラフを固定相：PEG-6000, カラム温度 150°C, H₂ 流量 75.0ml/min, 試料量 6 μl で測定し、図4のとおりである。(D) の

蒸留残渣(D)

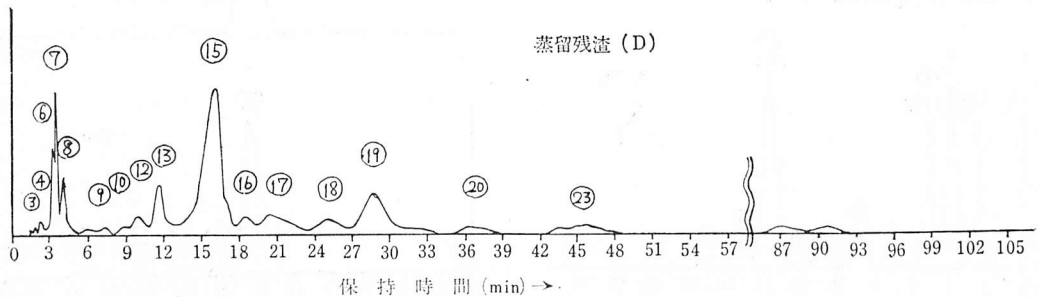


図4 蒸留残渣(D) のガスクロマトグラフ

中にはピネン成分はほとんど含まれず、成分-6, 7, 8などのモノテルペン炭化水素が少量存在するが、成分15が主成分であることがわかる。

(D)を精密分留してえた留分I-XIIの各留分のガスクロマトグラフを測定し、留分II(図5)、留分V-IX(図6)、留分XI(図7)のガスクロマトグラフ図を示した(固定相: PEG-6000, カラム温度 150°C, H₂ 流量 63ml/min)。留分II, IIIの主成分は成分-13で、カンファアの *t_R* 値と一致する。留分V-IXの主成分は成分-15であることは図6の各ガスクロマトグラフ図から明らかである。そこで、留分VIII 2.9gのガスクロマトグラフ分取を2回繰返して、成分-15の純度 96.2%の試料 0.7gをえた。留分XIでは成分-15の含有量は減少し、成分-19が主成分となっている。成分-19を純粋に分離するため成分-15の場合と同じくガスクロマトグラフ分取をおこなった。しかし、成分-19の前後の成分-18, 20を分離除去することはできなかった。

II-3 赤外吸収スペクトル

(D)の留分II, IIIを冷却放置すると結晶を析出した。結晶をロ別し、昇華精製を繰返して mp 170°Cの無色結晶をえた。カンファアの標品と混融しても融点は下らない。また、カンファアを留分IIに添加して測定したガスクロマトグラフも、留分IIの成分-13のピークと一致し、新しいピークはあらわれない。さらに、赤外吸収スペクトル(すべて日本分光製 DS 301型装置)を KBr 錠剤法で測定した。各吸収帯はカンファアの文献値⁴⁾に一致した。

留分V-IXは表2の精密分留結果より(D)の50%をしめている。図6の各ガスクロマトグラフより主成分は成分-15で(D)中の41.6%もあり、原油 CST中の含有量も8.8%に相当する。前記ガスクロマトグラフ分取でえた高純度の成分-15のIRスペクトル

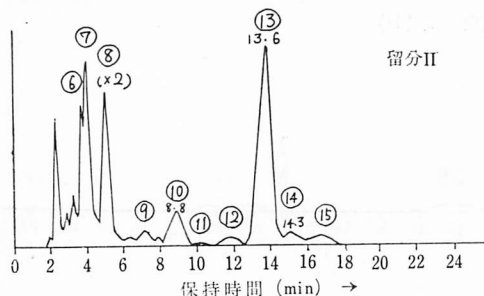


図5 留分IIのガスクロマトグラフ

(液膜法)は図8の上図のとおりで、近年⁵⁾⁶⁾⁷⁾構造が決定されたセスキテルペン炭化水素 longifolene (C₁₅H₂₄)のIRスペクトル⁸⁾に一致した。また、ロンギホレンは松柏科の植物に含まれていることが確認されている⁹⁾。そのほか特徴として、ロンギホレンは塩化水素と容易に反応して Wagner 転移をおこし、めず

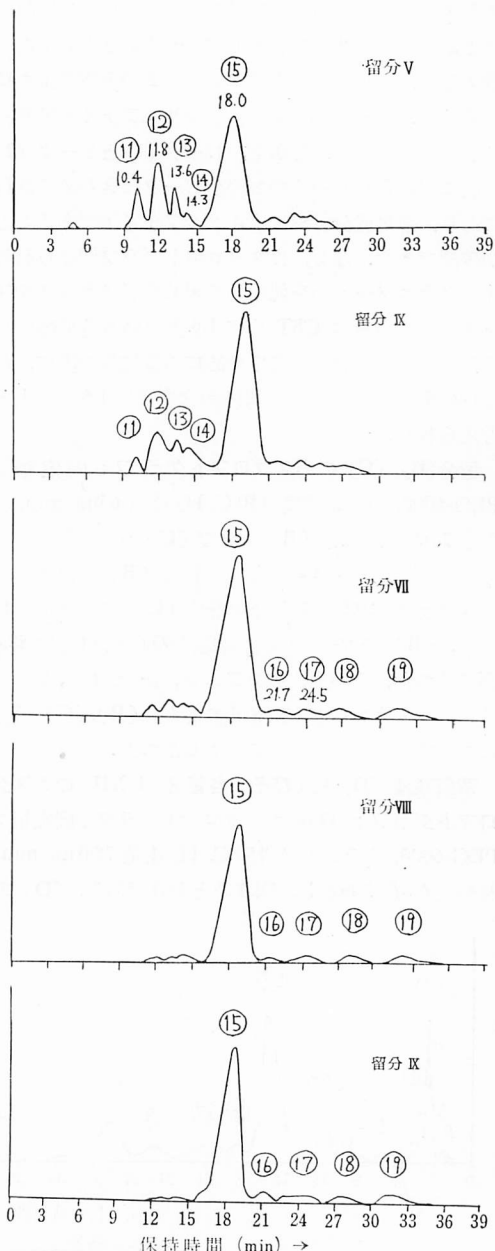


図6 留分V~IXのガスクロマトグラフ

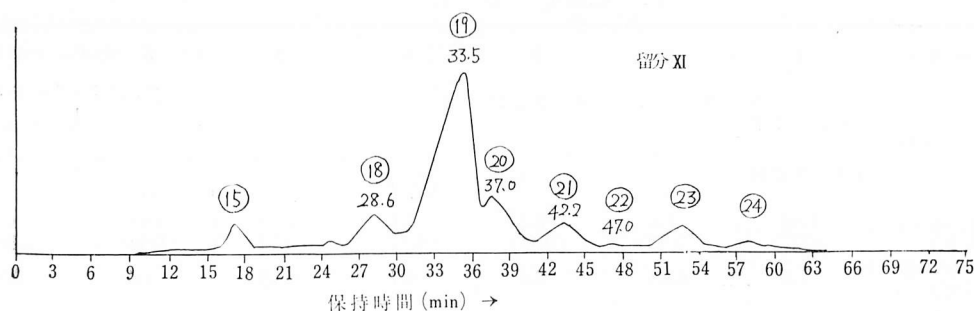


図 7 留分 XI のガスクロマトグラフ

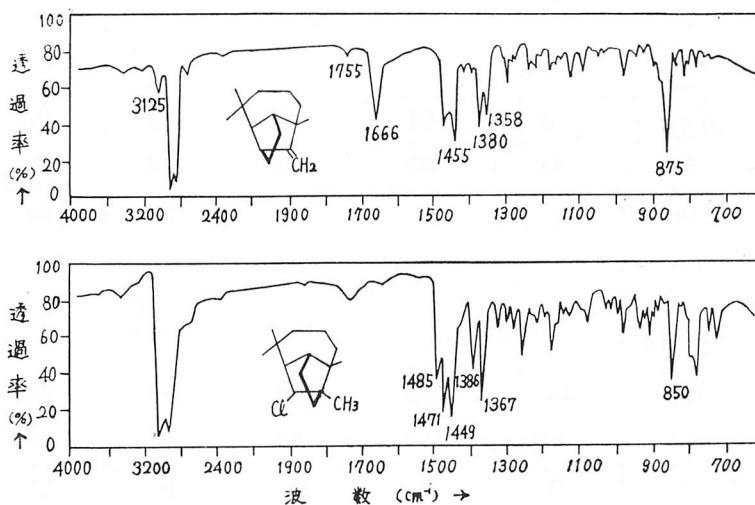
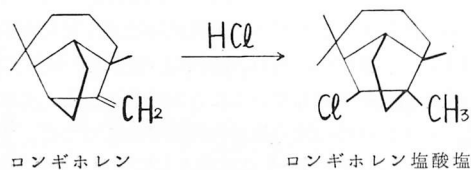


図 8 赤 外 吸 収 ス ペ ク ト ル

上：ロンギホレン
下：ロンギホレン塩酸塩

らしく結晶性のロンギホレンヒドロクロライドを生成することが知られている⁵⁾⁷⁾。そこで留分 IX を 2 g とりエチルエーテル溶媒で塩化水素ガスを通じて暫時放置したのち、エーテルを回収して冷蔵庫中に一夜放置すると無色結晶を析出した。結晶をロ別し石油エーテルで 2 回再結晶すると mp 59~60°C (文献値：59~60°C⁵⁾, 59.5°C¹⁰⁾) の無色結晶がえられた。

ロンギホレン塩酸塩が無色結晶として純粋にえられ








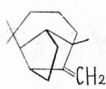
たので、KBr 錠剤法で測定した IR を図 8 の下図に示した。上図のロンギホレンの IR と比較すると、ロンギホレンの末端メチレン基に由来する $\nu\text{C-H}$ 3125 cm^{-1} , 1666 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$) および 875 cm^{-1} (末端メチレン基の $\delta\text{C-H}$ 面外変角) の吸収が塩酸塩では消失して、HCl が付加したと推定される。しかし、各吸収帯の帰属については明らかでない。

III. 考 察

CST 中の各成分の含有量 (%) は精密分留試験結果からえられた各留分の収量 (%) と各留分のガスクロマトグラフから面積比で求めた各成分の含有率より計算して求めた。

CST の成分組成について、表 3 にガスクロマトグラ

表 3 C.S.T の成分組成

成分番号	1	2	3	4	5	6	7
成分化合物	ジメチルサルファイド $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$	α -ピネン 	カンフェン 	β -ピネン 		ジペンテン(リモネン) 	
保持時間(分)	1.95 (80°C)	5.8 (0.36)	8.2 (0.46)	9.1 (0.57)	11.9 (0.72)	14.8 (0.93)	15.7 (0.98)
含有率(%)	1.6	63.3	2.6	4.7	62.5	1.6	3.3
成分番号	8	9	10	11	12	13	14
成分化合物	P-シメン 					カンファー 	
保持時間(分)	21.3 (1.33)	7.2	8.8	10.4	11.8	13.6	14.3
含有率(%)	0.8	0.1	0.2	0.3	0.8	1.3	0.5
成分番号	15	16	17	18	19	20	21
成分化合物	ロンギホレン 					セスキテルペン炭化水素	
保持時間(分)	18.0	21.7	24.5	28.6	33.5	37.0	42.2
含有率(%)	8.8	0.8	1.3	0.9	1.5	0.4	0.3
成分番号	22	23	24	25	26	27	残留液
成分化合物							
保持時間(分)	47.0	54.5	60.7	80.0	106.5	115.0	
含有率(%)	0.07	0.2	0.06	0.01	0.3	0.1	1.6

(註) ガスクロマトグラフの測定条件

成分-2~8 {カラム温度 100°C
H₂ 流速 63 ml/min成分-9~27 {カラム温度 150°C
H₂ 流速 63 ml/min

フ分析のピークの成分番号, 確認できた化合物, 各成分の保持時間 t_R (min) および含有率(%)を示した.

ジメチルサルファイドの確認: CSTの悪臭成分については H₂S, CH₃SH, CH₃SCH₃などが報告されているが, 本研究によつて CST中に溶存している悪臭成分はジメチルサルファイド CH₃SCH₃(bp 37.5~38.0°C)のみが単一成分として1.6%以上溶存している, その他の成分はほとんど認められないという事実

が明らかにできた.

モノテルペン炭化水素: テレピン油の主成分が α -ピネン, β -ピネンであることは衆知の事実である. しかし, 近年クラフトパルプ工場における原料材が針葉樹よりカツ葉樹へと移り, それに伴つてえられる CSTの成分組成も変化していることが予想される. それゆえ, ピネン以外の成分組成の検索をおこなつた. すなわち, 表3の成分-2~8は試料として留分Iをえらび,

固定相 PEG-6000 2m, カラム温度 100°C, H₂ 流量 65 ml/min で, 1,8-シネオールを内部標準物質としてガスクロマトグラフを測定し, 保持時間 t_R (min) を求め, 相対保持値を括弧内に示した. また成分-1, 2, 3, 4, 6, 8 はそれぞれ標品を添加測定して同定確認した. しかし, 成分-5 は相対保持値 0.72 より 3-カレン, ミルセン, α -フェランドレンなどが予想されるが確認できなかつた. 成分-6 は標品の添加測定でジペンテンと確認されたが, 相対保持値がきわめて接近している成分-7 (相対保持値: 0.98) はリモネン異性体ではなからうか. 成分-8 は標品の添加測定で p-シメンと同定した. 以上モノテルペン炭化水素については, α -ピネン, カンフェン, β -ピネン, ジペンテン (リモネン異性体), p-シメンの存在を確認し, 各成分の含有率を明らかにした.

高沸点成分の検索: 表 1 に示したように bp 64°C/50mmHg 以上の蒸留残渣 (D) は CST 中に 21~22% 含まれている. この (D) を精密分留した各留分のガスクロマトグラフを測定し, 成分の検索をおこないカンファーとロンギホレンの二成分を確認した. CST 中のカンファーとロンギホレンの含有率はそれぞれ 1.3%, 8.8% であつた. その他の成分についても比較的含有量の多い成分-19 をガスクロマトグラフ分取で純粋にえようと試みたが, 成功しなかつた. しかし, その IR スペクトル測定から, OH, C=O などの官能基の存在は認められず, その沸点から推察してセスキテルペン炭化水素と考察される.

以上, CST のガスクロマトグラフより 27 成分の存在が認められた. その中で 1% 以上存在する成分については, 大体その化合物を確認することができた.

IV. 結 語

1. クラフトパルプ工場で回収された CST 中の有機イオウ化合物といわれる悪臭成分は, 以外にも単一成分のジメチルサルファイドだけであることがわかつた. ジメチルサルファイドは最近溶剤として注目されているジメチルスルホキシドに酸化することができる. CST から効率よく回収できれば, 相当純度の高いジメチルサルファイドがえられると推定される.

2. CST の主成分はなんといつても α -ピネンで, 63.3% 含まれる. その他のモノテルペン炭化水素としては, カンフェン 2.6%, β -ピネン 5.0%, リモネン成分 (ジペンテンを含む) 4.9%, p-シメン 0.8% などが含まれる. しかし, 主成分はやはり α -ピネンで, 新しい応用研究を期待したい.

3. 低沸点部 (モノテルペン) をとつた残りの高沸点部中に 41.6% も含まれ, CST 中に 8.8% も含まれているロンギホレンなるセスキテルペンは最近その構造が決定された多環の特異な立体構造をもつ化合物である. しかも, CST 中に単一成分としては α -ピネンについて 10% 近く含まれていることは興味深い. 学問的にも研究の発展を期待したい興味ある化合物であり, 一方, 比較的容易に純粋に分離できそうで, 未利用の複雑な構造をもつた単一化合物として, 工業的立場での応用研究も興味ある問題と考える.

本研究の試料ターペンチンは中越パルプ工業 (株) 川内工場で採取していただいたもので, 村上地区長, 河口工場長をはじめ多くの担当の方々の御援助を深謝いたします.

文 献

- 1) Ira A. Stine etc. : Forest Products J., **11**, 530~535 (1961).
- 2) B. D. Bogomolov etc. : Chem. Abst., **56**, 7752 d (1962).
- 3) A. E. Werner : Can. Pulp & Paper Ind., **16**, 35~43 (1963).
- 4) IRDC カード No. 2874 (赤外データ委員会, 南江堂).
- 5) 小竹無二雄監修: 大有機化学, 第 7 巻 (脂環式化合物 II), p. 204~5 (1959), [朝倉書店].
- 6) R. H. Moffet & D. Rogers : Chem. & Ind., **1953**, 916.
- 7) 大野雅二: 化学の領域, **15**, 591~7 (1961).
- 8) 中西香爾: 赤外線吸収スペクトル—定性と演習—(演習編), p. 51 (1960), [南江堂].
- 9) J. L. Simonsen and D. H. R. Barton : "The Terpenes" Vol. III, p. 92 (1952), [Cambridge Univ. Press].
- 10) 藤瀬 裕ら: 第 7 回香料テルペンおよび精油化学に関する討論会講演要旨集, p. 83 (1963).