

オホバグス(有樟)精油の研究 (第一報)

(日本化学会第五十一秋掲載)

池 田 鐵 作

オホバグス *Cinnamomum micranthum*, Hayata は土名 ^{バアチユン} 有樟 (Pha-chiun) と稱する樟科植物の一にして臺灣全島殊に中北部山地に眞樟、芳樟等と混生す。外見樟樹(眞樟又は芳樟)と酷似し僅かに葉の稍々大なる事によつて識別し得べく、腦丁¹⁾は材部を削りて其臭氣によつて識別す。

臺灣に於て産する樟樹類より得らる、揮發油は眞樟油、芳樟油、樟牛油、油樹油及び有樟油とす。従來樟腦油として本邦及び諸外國に於て研究されたるものは主として眞樟油にして其成分に關しては多數の研究あり、成分數も又多數に昇る²⁾、芳樟油は現在臺灣に於て主として採油しつゝあるものにして其成分に關しては永井の詳細なる研究あり³⁾他に慶松の研究あり⁴⁾。(芳樟は嘗つて臭樟と稱したり) 樟牛油及び油樹油の成分に關しては永井⁵⁾の研究あり。

而して有樟油(おほばぐす精油)に關しては未だ研究の發表されたるものを見ず。著者は產地明瞭なる有樟樹材部より採油して其成分を研究し其の第一報を發表す。

本油の性質 $n_D^{20} - 0.23$, $d_4^{20} 1.089$, $n_D^{25} 1.5457$ より見て本油は極めて特色あるものなり。即ち殆んど光學的に不活、比重 1 より大なり。分溜によつて得らる、各溜分に就いて見ても比重 1 より大或は之に近く旋光度は又極めて少なり。原油を -10°C に冷却すれば固化す。

酸置びエステル價より算出すれば酸性物質の含率は $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ として 0.05%, Ester $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OCOCH}_3$ として 1.2% にして Alcohol は $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ として 0.65% のみ。

注意すべき事は本油が殆んど Camphor を含まざる事なり。分溜によつても Camphor 溜分を得ず。又原油或は溜分より Semicarbazone として Camphor を検出し能はざりき。

本油の主成分は Safrol にて其精製溜分 92% に及ぶ。故に Safrol 全含量は更に大なるべく Safrol の原料として絶好のものなり。之を Safrol の原料として知らる、Sassafras oil⁶⁾ の一例と比較すれば下の如し。

	d_4^{20}	n_D^{20}	n_D^{25}	α_D	AV	EV
Pha-chiun	1.089	1.5457		-0.23°	0.5	3.5
Sassafras	1.070~1.080	1.5280~1.5290		$+2^\circ \sim +5^\circ$	0~1	1~2

本油は Terpene 炭化水素の部分を含ます。又 Terpene Alcohol の部殆んどなし。多量の原油より Metallic Na 又は Phthalic anhydride によつて Alcohol を分離する能はず。分溜初部中に僅かに Linalool と Cineol を検出し得たるのみ。

- 1) 臺灣に於て山地に労働する樟樹採集人夫なり。
- 2) 文献省略。
- 3) 臺灣總督府專賣局研究報告、「臺灣産芳香揮發油の『臭油』の研究」。
- 4) 藥學雜誌、253, 238.
- 5) 臺灣總督府專賣局研究報告「臺灣産樟牛油及油樹油研究報告」。
- 6) Finemore: *The Essential Oils* (1926) pp. 325.

Phenol ether として Safrol の外に 2 種の物質を含む。第一の物質は b.p. 110—112°/4mm, 255°/760 mm, d_4^{20} 0.9663, n_D^{20} 1.5148, n_D^{25} 1.5137, n_D^{30} 1.5131, 元素分析の結果は $C_{11}H_{16}O$ に相當す。KMnO₄ による酸化に依て m.p. 180°C の針狀結晶酸を得たるのみ。其他の特殊誘導體を得ず。且つ其少量なるため精製其他充分なる検索を行ふ能はず。たゞ Safrol に近き Phenol ether なるべき事の豫想にとゞめ最後の決定は保留す。第二の新 Phenol ether を “Laurol” と命名す。柱狀結晶 m.p. 59°—60°C b.p. 274°/761 mm, n_D^{20} 1.5140 元素分析の結果は $C_{12}H_{16}O_2$ に一致す。2 つの Bromide $C_{12}H_{16}O_2Br_2$ (m.p. 215°—217° and decomposed) 及 $C_{12}H_{16}O_2Br_2$ (m.p. 141°—142°) を與ふ。KMnO₄ の酸化によつて針狀結晶酸 $C_{10}H_{12}O_4$ m.p. 182°—183°C を與ふ。この Phenol ether は Asaron $C_{12}H_{16}O_3$ (CH_3O)₂ (C_6H_5) C_6H_5 によく似たり。即ち Laurol は $(CH_3O)_2(C_6H_5)(C_6H_5)C_6H_5$ なるべし。各基の位置は今後の研究によつて決定すべし。而して斯の如き物質の未だ得られたるを聞かず。

其他 Methyleneol の如き Phenol ether の存在を推定し得れ共誘導體を検出し得ざりき。

Fraction b.p. 128°—130°C/4mm を冷蔵したる際に微量の柱狀結晶 m.p. 89°—90°C あり。Acid にあらず Schiff's reagent に対して弱き桃色呈色反應を示す。Aldehyde なるや Ester なるや微量にして検索不可能なり。

新 Sesquiterpene “Micranene” は Cadinene 型 Bicyclic hydrocarbon b.p. 123°—124°/5mm, 266°—267°/758mm, d_4^{20} 0.93309, n_D^{20} 1.5169, $[a]_D^{20}$ +4.1° (4.632g in 100 cc alc. sol.), $[MR]_D^{20}$ 66.14 にして HCl 附加體 m.p. 106°C, HBr 附加體 m.p. 124°—125°C を與ふるを特徴とす。酸化に依て m.p. 181°C の酸を與ふ。Cadinene と極めて近き關係にある炭化水素にして誘導體の m.p. も接近したり。Cadinene との相異は二重結合の位置を異にする點なり。

Sesquiterpene alcohol “Micranol” b.p. 130°—135°/5mm, 284°/767 mm, d_4^{20} 0.9655, n_D^{20} 1.5027 は Cadinene 型 Bicyclic tertiary alcohol $C_{15}H_{26}O$ なり。Micranene と Micranol の關係は Cadinene と Caninol の關係と同一なるべし。少量にして誘導體を作るに至らず。

Ester 類は b.p. 124°/4mm. 以上の部に含まるゝ事を知れど何者たるか確定し得ず。

Aldehyde 部は主として高級脂肪族²⁾の Aldehyde にて、混合物は常温にて固化す。之より無色針狀結晶 m.p. 64°—66°C, b.p. 350° 以上/764mm. を得。飽和化合物にして分子式 $C_{18}H_{36}O$, Semicarbazone m.p. 105°—106°, Oxime m.p. 73°—74°C, 酸化すれば板狀結晶脂肪酸 m.p. 48°—53°C を與ふ。混融試験によつて Stearic acid との異同分明ならず。本實驗によつて得られたる結果によれば固體 Aldehyde は Stearic aldehyde と認め得。植物精油中に Stearic aldehyde の發見されし例を知らず。又 Stearic aldehyde に關したる研究の發表されしものも少なし³⁾。Stearic aldehyde の m.p. は 63.5°C とせられたり。而して Feulgen⁴⁾ は Stearic acid chloride を Pd を觸媒として還元して得たる Aldehyde を Ether. Alcohol 混合物に對する溶解度の差を用ひて二の物質に分ち冷溶媒に殆んど不溶なるもの、即ち、m.p. 63.5°C のものを Dimer 即ち Aldehyde の 2 分子 associate したるもの $(C_{18}H_{36}O)_2$ とし、Schiff's reagent, Ammonical Ag salt, Thiosemicarbazide 等に對して

- 1) Methyl 誘導體と見たるは該物質が Asaron と似たる事、及天然界に産する Phenol ether には Methyl 誘導體多き事などを理由とす。
- 2) Aliphatic aldehyde と決定したるは Semicarbazone oxime の m.p. 共に低きによる。Aromatic 又は Terpene ketone 又は aldehyde の oxime 又は Semicarbazone の m.p. は皆遙かに高し。
- 3) Kraft: Ber., 13, 1417.
Rosemund: Ber., 51, 592.
- 4) Feulgen etc: Z. physiol. Chem., 177, 221 (1928).

Aldehyde 特有の反應を行はずとし、冷溶媒に溶け易きものを Monomer 即ち $C_{18}H_{36}O$ とし上記諸試薬に對して完全に反應を呈すると報告せり。この説に對しては疑點少なからず、輕々しく肯定すべからず、著者の得たる物質は m.p. 64°—66°C なるにも拘らず試薬に對して Aldehyde の反應を呈し、分子量測定の結果も $C_{18}H_{36}O$ に近し。なほ Aliphatic aldehyde 又は Ketone にして $C_{18}H_{36}O$ の分子式を有するもの數種あれといへども m.p. 遙かに低し。なほ液狀の Aliphatic aldehyde 混在す。Lower homologue なれど少量にして分離検索不可能なりき。なほ Aldehyde 分離の際に Cinnamic aldehyde の香氣を有する少量の油狀 Aldehyde を得たれど確定する能はず但し該 Aldehyde の存在は疑ふ餘地なし。

Phenol 部には Carvacrol を含む事明らかなれど誘導體を得て證明し得ざりき、原油より直接抽出したる Phenol 部の主成分は一新 Phenol “Microl” なり。 $C_{15}H_{18}O_2$ b.p. 133°—136°/4mm, d_4^{20} 1.0113, n_D^{20} 1.5252, $[MR]_D^{20}$ 62.44 (cal. for $C_{15}H_{18}O_2$ 61.33), Phenylurethane m.p. 101°C, Naphthylurethane m.p. 116°—117°C を特徴とす。斯の如き誘導體を與ふる分子式 $C_{15}H_{18}O_2$ の Phenol は未知の物質なり。但し構造等決定するに至らず。されど本原油中に含まるゝ Phenol ether の構造より見て或は $(CH_3O)(HO)(CH_3)_2(C_6H_5)C_6H_5$ ならんかと豫想し得。この物質に對する最後の決定は保留し、更に試料を得たる上にて再研究すべし。

原油より抽出せる遊離酸の大部分は空氣中にて漸次精質物に變じ遂に黒褐色無定形固體となる。之より分離せる油狀酸は鱗片狀結晶酸を析出す。m.p. 47°—49°C Myristic acid とは混融試験にて異同を決し得ざれ共、結晶形等より見て Myristic acid と酷似したり。微量にて検索不可能なりき。高沸點部に Phenol ether と混在したる Ester を加水解して得るゝ酸も空氣中にて樹脂化し、臭氣其他の性質は遊離酸に含まるゝ酸と同一なり。

Phenol ether を酸化して得るゝ二の酸 m.p. 180°C のものと及び m.p. 182°—183°C のものは Monoxy- or Polyoxy-benzoic acid 又は Phenyl acetic acid の Methyl 或は Ethyl 誘導體なるべきにより $(CH_3)(HO)C_6H_4COOH$, $(CH_3)_2(HO)C_6H_3CH_2COOH$, $(C_2H_5)(HO)C_6H_4COOH$, $(C_2H_5)_2(HO)C_6H_3CH_2COOH$, $(CH_3)_2(HO)C_6H_3CH_2COOH$, $(CH_3)_2(HO)C_6H_3CH_2COOH$, $(HO)_2C_6H_3CH_2COOH$, $(CH_3)(HO)_2C_6H_3CH_2COOH$, $(CH_3)_2(HO)_2C_6H_3CH_2COOH$ 等の Methyl 或は Ethyl 誘導體を調査したれ共上記二酸に一致するものなし。故に間接構造決定も不可能なりき。

本精油は Safrol 以外の部、極めて少なく、各部分を精製處理を行ふ中に失はれ減少し或るものに至りては精製すら不可能なるものあり、故に充分誘導體生成等検索を深むる能はず。著者の實驗中生成不可能なりし誘導體も充分の量の試料を用ひなば生成し得るやもはかられず。従つて新物質の構造決定等も未済に終れり。本論文にては、試料を可及的留意有効に使用して得たる結果を基礎として論ずるものにして、更に多量の試料を得て研究を完結する機会を待つものなり。

實 驗 之 部

原油の性質

研究資料原油は臺灣臺北文山郡蕃地阿玉にて採集せる オホバグス Cinnamomum micranthum, Hayata 土名 有樟 Pha-chiun (樹齡約 130 年) の材部より、樟樹より樟腦油を採集すると同様の

- 1) Methyl-n-hexadecyl ketone 及び Ethyl-n-pentadecyl ketone 等。
- 2) 桶式。

方法²⁾によつて採油したるものなり。材部直径1尺5寸乃至4尺のものより採油歩留 0.78—2.0 % なり。

原油は比重重大なる淡黄色油なり。

$n_D^{20} = 0.23^\circ$ (10 cm tube.), $d_4^{20} 1.089$, $n_D^{25} 1.5457$, Acid value 0.5, Ester value 3.5, Saponification value after acetylation 5.7, Carbonyl comp. cal. for $C_{10}H_{18}O^{1)}$ 1.9%, Absorption by $NaHSO_3$ sat. sol. nearly 0.

上記結果より計算すれば原油中1 kg 中に酸 $C_9H_8O_2$ として 0.5 g を含むのみ。Ester の含率は $C_{10}H_{18}O$ の acetate と見て 1.2%, Alcohol は $C_{10}H_{18}O$ として 0.55% なり。

定性試験。

Litmas に対して酸性なり。Tollen's reagent 及び Schiff's reagent に対して Aldehyde の反應を示し、 $FeCl_3$ -alcohol solution に対して黄緑の Phenol 呈色反應を示し、又 phenol の Diazoreaction²⁾ を行ふ。

—10°C に冷却して Safrol の小片を投ずれば全體固化す。

原油の成分分離

(I) 酸の分離

原油 4700 cc. に對し 400 cc. の飽和炭酸普達溶液を三回に分ちて加へ常温にて激しく攪拌して有離酸を結合せしむ。原油の比重1より大なるため Emulsion を形成して操作困難なり。水溶液部を Ether にて洗ひ充分油を除き H_2SO_4 にて酸性として有機酸を有離せしむ。有離せる酸の大部分は樹脂化して赤褐色の無定形固體となる。Ether に不溶なり。油狀酸は Ether を以て抽出す。油狀酸の得量 2g, Ether に不溶の固形物 1.4 g, 油狀酸の一部も之を空氣中に放置すれば polymerise して Ether に不溶なる樹脂狀物質に變ず。

(II) Phenol の分離

遊離酸を分離したるあとの油より 1 N KOH 800 cc. を数回に分ちて共に振盪し Phenol 部を抽出す。水溶液は Ether にて洗滌して後 dil. H_2SO_4 にて酸性にし Ether にて抽出す。この際にならば赤褐色の固形物を生ず。Phenol の得量 8.1 g.

(III) Aldehyde の分離

Phenol 分離後の原油より Saturated $NaHSO_3$ sol. 400 cc. を数回に分ちて用ひて Aldehyde を結晶性附加體と變じて抽出す。附加體を Na_2CO_3 sol. と共に湯煎鍋上にて加温して分解し、之を Ether にて處理して遊離 Aldehyde を抽出す。得量 9g. 之を冷蔵すれば固化し針狀結晶を析出す。室温に於ても固體なり。

Ether 抽出の際の水溶液殘渣を水蒸氣蒸溜に附すれば少量の液狀 Aldehyde を得。室温にて固化せず。

(IV) 原油の分離試験

前記の分離操作をうけたる油を充分水洗乾燥の後分溜に附す。即ち Widmer 式分溜管を用ひ諸條件一定の許に減壓 4 mm. Hg に於て4回分溜に附す、分溜成績下の如し、分溜試験に用ひたる總油量 3550 cc. なり。

Total volume taken: 3550 cc.

Pressure 4 mm. Hg.

fr.		cc.	%	Kp	d_4^{20}	n_D^{20}	α_D^{25}
1	→80°	5	0.1	—	—	1.4664	—
2	80°—85°	3	0.08	—	—	—	—
3	85°—90°	5	0.1	—	—	—	—
4	90°—92°	18	0.50	232°	1.082	1.5310	0.2°
5	92°—93°	520	14.7	232°	1.0885	1.5330	+0.19°
6	93°—94°	531	15.0	233°	1.0900	1.5332	±0°
7	94°—95°	2158	60.8	233°	1.0891	1.5331	±0°
8	95°—96°	36	1.0	234°	—	1.5325	—
9	96°—98°	12	0.3	234°	1.0770	1.5311	+0.9°
10	98°—105°	0	—	—	—	—	—
11	105°—110°	6	0.2	—	0.9837	1.5174	—
12	110°—112°	25	0.70	255°	0.9663	1.5148	+1.3°
13	112°—114°	5	0.1	—	—	—	—
14	114°—116°	7	0.2	260°	0.9338	1.5084	—
15	116°—118°	4	0.1	—	—	—	—
16	118°—120°	9	0.3	265°	0.9300	1.5083	—
17	120°—122°	21	0.6	266°	0.9363	1.5098	—2.5°
18	122°—124°	24	0.7	267°	0.9427	1.5107	—1.9°
19	124°—128°	6	0.1	—	0.9756	1.5136	—
20	128°—130°	17	0.5	275°	1.014	1.5139	+0.70°
21	130°—132°	7	0.2	—	1.018	1.5134	—
22	132°—134°	0	0	—	—	—	—
23	134°—136°	11	0.3	277°	1.0134	1.5128	+1.0°

各成分の檢索

(I) Terpene 類の存在に就て。

分溜成績を見るに初溜は 4 mm. にて 80°C なり。故に Terpene 部に相當する部分なし。原油の比重1より大にして旋光度極めて低きこと、或は各溜分に就て見るも比重重大、旋光度極めて低き事より見るも原油中には殆んど Terpene 類を含まざるもの、如し。

(II) 最低沸點部に就て。

原油の分溜に際し廢棄瓦斯を —10°C の冷却槽中を通じて得らる、油分中に Furfural 臭を有するにより、この部に Furfural 又は Pyrrol の存在するや否やを檢索したり。Pyrrol 檢索のために (1) HCl と木片による、¹⁾ (2) Chinon による、²⁾ 及び (3) Vanillin 及び HCl による³⁾ 呈色反應を行ひたれど陰性或は不明瞭に終り。又 Furfural 檢出のために (1) Anilin 及び CH_3COOH ⁴⁾ によ

1) Runge: Rosenthaler: Der Nachweis org. Verbindungen pp. 567 (1923).

2) V. Meyer u. O. Stadler: Ber., 17, 1034 (1884).

3) Deniges: Z. f. anal. Chem., 49, 317 (1910).

4) Schiff: Ber., 20, 540 (1887); Z. f. anal. Chem., 27, 72.

5) Rosenthaler: Z. f. anal. Chem., 48, 165 (1900).

1) 著者の方法 理化學研究所報 5 657

2) Rosenthaler: Der Nachweise org. Verbindungen pp. 239 (1923)

る及び(2) Aceton 及び $\text{fum. HCl}^{1)}$ による呈色反応を行ひたれど前者は陰性後者は不明瞭に終れり。但し Furfural の特異なる臭氣は明瞭に識別し得。この部に混じて存するものは主として Safrol なり。なほ Linalool の香氣を識別し得。

(III) 樟腦の存在に就て。

分溜成績を見るに、Camphor (b.p. 209°/759mm.) に相當したる溜分なし。又各溜分に就いて見ても Camphor 香氣を有するもの、或は冷却して Camphor を析出する部分なく、旋光度も著しく低し。故に本原油は殆んど Camphor を含まざる事を知る。なほ之を確むるために次の如き實驗を行へり。

(1) Semicarbazone の生成 (1)

原油を NaHSO_3 soln にて處理したる後の試料 50 g をとり、氷醋酸溶液に於て Semicarbazone 生成を行ひたり。結晶生成物を析出せず。水にて稀釋するも固體を得ず。析出したる油は 4mm. に於て 93°—100°C 間に溜出す。是等の殘渣に Petroleum ether を加へて樹脂性物質を得たるのみ。Camphor semicarbazone とおほしきものを得ず。

(2) Semicarbazone の生成 (2)

未だ何等處理を加へざる原油 50 g を用ひて同様に Semicarbazone 生成を行ふ。少量の結晶性沈澱を得。このものは 250°—260°C 間に熔融分解し、Hydrazo dicarbamide にして Camphor semicarbazone にあらず。氷醋酸溶液に水を加へて得らる、帶黄色沈澱を熱 Alcohol を用ひて可溶物と取り之に水を加へて沈澱せしめたる無定形固體は 230°—233°C に於て分解熔融す。但し Camphor semicarbazone なるや否やは不明なり。故に本原油は殆んど Camphor を含まずとなし得。

(IV) Alcohol の存在に就て。

原油の Acetylation values より算出すれば Alcohol の含量は $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ として 0.55% にして極めて少量なり。なほ原油の分溜成績を見るに 4 mm. に於て 90°C まで(常壓にて 232°C 以下)の溜分は極めて少し。即ち、原油中の Alcohol の含量は少にして Alcohol の検別不可能なり。なほ念のため原油より直接 Alcohol の抽出を行ひたり。

(1) 原油(Aldehyde, free Acid 及び Phenol を除去したるもの) 100 g に Na-metal を加へ 180°—200°C に 8 時間加熱し、不反應油を減壓によつて除去して得らる、殘渣より常法によつて Alcohol を抽出す。少量の粘質物を得たるのみ。検索不可能なり。之より何等の Phenylurethane を得ず。

(2) 原油 100 g に Phthalic anhydride 50 g を加へ、130°—140°C に 3 時間加熱す、冷却後の固體物を Petr. ether にて浸出し、之より NaHCO_3 溶液を用ひて酸性物質を抽出して、更に之より少量の固形物を得たり。之を Alcohol より再結晶して得らる、針狀結晶は 203°C に於て分解し、Phthalic acid と一致す。再結晶の際の濾液より銀鹽を製したれど Phthalic acid の銀鹽を得たるのみ。Geranyl phthalic ester Acid 等の銀鹽を得ず。

以上の結果より原油中に殆んど Terpene alcohol 類を含まざる事を知る。

(V) Linalool 及び Cineol の検出。

Fraction 1 (b.p. →80°/4mm, n_D^{20} 1.4664) に於て Linalool 及び Cineol の香氣を識別し得。其量少なるため分離及び充分なる検索不可能なりしが、たゞ兩者の存在を次の如くにして検出し得たり。常法により Phenylurethane m.p. 64°—66°C を得。既知の Linalool phenylurethane m.p. 66°C と混融して融點降下なし。

Chromic acid mixture にて酸化すれば Citral の香氣を發す。之より Citral を抽出する能はざり

1) Bertram u. Walbaum: J. f. prakt. Chem., 45, 599 (1892).

しも其生成は明らかなり。

本溜分を 50% Resorcin soln の少量と振盪して永く放冷すれば微量の白色固體を析出せる傾向を示し油分の一部は吸収さる。微量にして抽出不可能なれども其香氣によつて Cineol の存在を識別し得。なほ Camphor によつて來る香氣なるやの疑あれば一部をとり Semicarbazone 生成を試みたれど結果陰性に終れり。

(VI.) Safrol の検出。

Fraction 5, b.p. 92°—93°/4mm, 232°/760mm, n_D^{20} 1.5330, d_4^{20} 1.0885, $\alpha_D^{20} + 0.19^\circ$

Fraction 6, b.p. 93°—94°/4mm, 233°/760mm, n_D^{20} 1.5332, $\alpha_D^{20} \pm 0$, d_4^{20} 1.0900

Fraction 7, b.p. 94°—95°/4mm, 233°/760mm, n_D^{20} 1.5331, d_4^{20} 1.0891, $\alpha_D^{20} \pm 0$, found C=74.10% H 6.40%, cal. for $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ C=74.07 H=6.17

以上の溜分(總油量の 92%)は Safrol なり。次の如くにして證明す。

(1) Bromination.¹⁾

Fraction 7 (b.p. 94°—95°/4mm.) 10 g 中に常温に於て 40 g の Bromine を徐々に滴下す。發熱して反應す。2 日間放置すれば固化す。之を Petr. ether にて煮沸して可溶物を除き殘渣を Benzene より再結晶す。結晶形 Prism, m.p. 168°—169°。之れ Safrol pentabromide なり。Petr. ether にて洗滌の際可溶部より得らる、固體を再び Benzene より再結晶すれば少量の無色 prism m.p. 128°—130°を得。不安定にして乾燥中に漸次分解して着色す。Safrol の低級 Bromide ならむと思ふ。之に關しては再調査の豫定。²⁾

(2) Oxidation.

Fraction 7 (b.p. 94°—95°/4 mm.) 10 g を 500 cc. の Aceton に溶かし 30 g の KMnO_4 を少量づつか加へつ、攪拌す。³⁾ 温度を 10°C 以下に保つ。反應終了後濾別して殘渣をとり之を水にて浸出して生成酸加里鹽を溶出せしむ、浸出液を稀硫酸にて酸性にて冷却して放置すれば結晶を析出す。なほ温水にて處理して不溶物を除き之を Alcohol より再結晶す。m.p. 228°C Piperonic acid (CH_2O_2) $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ なり。既知の試料との混融によつて確かむ。

Piperonic acid を析出したる際の濾液を蒸つむれば針狀結晶を析出す、水より再結晶す、針狀結晶 m.p. 127°—128°C。混融試験によつて Homopiperonic acid (CH_2O_2) $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$ なる事を確む。再結晶の際の濾液を Ether にて抽出したるものより得らる、針狀結晶も Homopiperonic acid m.p. 127°—128°C にして他に酸化生成物を得ず。

KMnO_4 にての酸化の際 Aceton 濾液中には Aldehyde を含む。Aldehyde の呈色反應を行ふ。Piperonal を液狀不純狀態にて得たるのみ。Semicarbazone m.p. 223°—225°C (Piperonal semicarbazone) を検出し得たり。

(VII) Fraction 2, 3, 4. に就て。

Fraction 2 (b.p. 80°—85°/4mm.): Fraction 3 (b.p. 85°—90°/4mm.): Fraction 4 (b.p. 90°—92°/4 mm, 232°/760 mm, d_4^{20} 1.082, n_D^{20} 1.5310, $\alpha_D^{20} - 0.2^\circ$)。はいづれも主として Safrol よりなる。いづれの溜分よりも Phenylurethane, Naphthylurethane 法によつて或は Phthalic anhydride を用ひても

1) Ber., 38, 3466.

” 40, 1101.

2) Isosafrol の Dibromide は m.p. 128°—130°C なり。上記の物質と m.p. は一致したるも性質に於て異なる所あり。Safrol dibromide は從來 Syrupy liquid として得られたるのみ。

3) Ann., 395, 295.

何等 Alcohol を検出し得ず。又 Camphor semicarbazone を得ず、Metallic Na と反應する形跡あれども明らかならず。2N KOH に微に着色する事より Eugenol の如き Phenol を含む形跡あれど分離し得ず。なほ Methyl heptenol に類似したる臭氣を有する脂肪族 Alcohol を含むが如けれど確證する能はず。

(VIII) Fraction 5, 8, 9, に就て。

Fraction 5 は Safrol 部なれど 2 N KOH sol. を微濁に着色す。

Fractoin 8 (b. p. 95°—96°/4 mm, 234°/760 mm, n_D^{20} 1.5325); Fraction 9 (b. p. 96°—98°/4 mm, 234°/760 mm, d_4^{20} 1.077, n_D^{20} 1.5311, $n_D^{20} + 0.9^\circ$) は不純なる Safrol なり。2 N KOH sol. にて抽出し、dil H_2SO_4 によつて少量の黄褐色の Phenol を得。Carvacrol の臭氣強けれど確證し得ず。なほ Methyl eugenol の如き Phenol ether を檢證せんがために $KMnO_4$ にて酸化¹⁾したれどたゞに Piperonic acid 及び Homopiperonic acid を得たるにすぎず。

(IX) 新 Phenol ether と覺しきものゝ存在に就て。

Fraction 12 (b. p. 110°—112°/4 mm, 255°/760 mm, d_4^{20} 0.9663, n_D^{20} 1.5148, $n_D^{20} + 1.3^\circ$, subst. 0.1527, CO_2 0.4503, H_2O 0.1337, found C=80.4% H=9.7%) は一の Phenol ether $C_{11}H_{16}O$ (cal. C=80.4 H=9.8) に相當する組成なり。

Liebermann 氏呈色反應。無水醋酸溶液に於て紅→紫→紅紫色、Chloroform 溶液に於て黄→黄褐→赤色。

Ehstätt 法²⁾によつて Nitroschloride を得ず。 $NOCl$ gas を吸収せずして溶液は直ちに褐色に變ず。HCl 瓦斯を Ether solution に於て寒剤にて冷却しつゝ作用せしむるも附加體を得ず。

Metallic Na を加へて常溫に放置するに微に反應する形跡あれど著しからず。數日後に於て Polymerization の結果樹脂狀物質を生ず。

Phenylurethane を作らず。2 N KOH に全然溶解せず。Aldehyde test 陰性。

Ether solution に於て試料 1 g ははゞ同量の Bromine を吸収す。而して著しく HBr 瓦斯を發生す。脱色は徐々に行はれ殊に 0°C にて緩徐なり。之より得らるゝものは緑褐色の粘質物にして結晶性物質を得ず。

以上の定性實驗によれば Alcohol, Phenol, Aldehyde, Hydrocarbon いづれにもあらず。Ester、或は、より遙かに確實性を以て Phenol ether と見るべきなり。元素分析によつて C=80.4 H=9.7 即ち $C_{11}H_{16}O$ (C=80.4 H=9.8) に類似す。今 $C_{11}H_{16}O$ を $(CH_3O)(CH_3)(C_5H_7)C_6H_3$ とすれば [MRD]_D found 51.17, cal. 51.04 即ち Exaltation なき Phenol ether なるが如し。但し $C_{11}H_{16}O$ とすればこのものは側鎖に不飽和炭素鎖を有せざる事となる。これは Bromine を吸収する事と矛盾す。(Bromine 脱色に際し HBr の發生著しければ附加と同時に置換も行はるゝ事は明かなり。)

試料少量にして前記定性試験の外に充分なる精製或は構造決定に必要な種々の反應を行はしむる事能はざりし故に、本物質が $C_{11}H_{16}O = (CH_3O)(CH_3)(C_5H_7)C_6H_3$ なる Phenol ether なりと確言する事を保留したるに $C_{11}H_{16}O$ 或は $C_{11}H_{14}O$ 、或は之に近き分子式を有する Phenol ether の存在を豫想するにとゞむ。更に多量の試料を得て本溜分の検査を行はんと欲す。なほ $(CH_3O)(CH_3)(C_5H_7)C_6H_3$ 又は $(CH_3O)(CH_3)(C_5H_5)C_6H_3$ なる Phenol ether にして未だ得られたるものを聞かす。

本溜分構造決定の一助として酸化を行へり。試料 2 g を $KMnO_4$ 4 g H_2O 80 cc, 2 N KOH 20 cc.

1) Wallach and Reindorf: *Ann.*, 271, 306 (1892).

2) Ehstätt: *Ber. von Schimmel & Co.*, 165 (1910).

と混じ Temp. 30°C 以下に於て振盪して反應せしむ。反應終了後濾別し、濾液を濃縮して dil. H_2SO_4 にて酸性として放冷すれば無色針狀結晶を析出す。dil. Alcohol より再結晶す。無色針狀結晶 m. p. 180°C。元素分析。試料 0.0976, CO_2 0.2172, H_2O 0.0511, C=60.69%, H=5.82% ($C_{24}H_{28}O$)_n。

試料 2 g を $K_2Cr_2O_7$ 10 g 及 conc. H_2SO_4 15 g を 50 cc. に稀釋したるものにて常溫に於て酸化す。結晶性酸化生成物を得ず。結果陰性なり。

Fraction 11 (b. p. 105°—110°, d_4^{20} 0.9837, n_D^{20} 1.5174, found C=79.80% H=9.20%) も Fraction 12 と同一物なり。 $KMnO_4$ の酸化によつて Fraction 12 より得たると同一なる酸 m. p. 180°C を得たり。

(X) 新 Sesquiterpene “Micranene” 及び Sesquiterpene alcohol に就て。

Fraction 17 (b. p. 120°—122°/4 mm, 266°/760 mm, n_D^{20} 1.5098, d_4^{20} 0.9363, $n_D^{20} - 2.5^\circ$) 及び Fraction 18 (b. p. 122°—124°/4 mm, 267°/760 mm, n_D^{20} 1.5107, d_4^{20} 0.9427, $n_D^{20} - 1.9^\circ$) は、其元素分析の結果、(Fraction 17 C=85.1% H=11.0% O=3.9%, Fraction 18 C=84.1% H=10.7% O=5.2%) より見て、Sesquiterpene 及び Sesquiterpene alcohol の混合物なる事を知る。conc. H_2SO_4 による呈色反應($CHCl_3$ 溶液にて) 前者は黄→褐→赤色、後者は暗緑→青→紫→赤、兩者共に 2 N KOH soln に着色せず Metallic Na と反應し、後者に於ては殊に著し、Ehstätt 法により又は Amyl nitrite 法¹⁾によつて Nitroschloride を得ず。Phenylurethane を作らず。

Fraction 17 及び 18 は共に同一の HCl—附加體を與ふ。試料を 2—3 倍の乾燥エーテルに溶かし之に乾燥 HCl 瓦斯を飽和し冷所に放置して反應を完結せしめ、後 HCl を除去したるものより得らるゝ針狀結晶を Acetic ester 或は Alcohol より再結晶す、無色針狀結晶 m. p. 105°C, Camphor の融點降下法によつて分子量を測定すれば Dihydrochloride $C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$ に相當す。本物質は Cadinene dihydrochloride と全然異なれり。(混融試験によつて確かむ)。斯の如き HCl 附加體を與ふる Sesquiterpene は新物質なり。

Fraction 16, 17 及び 18 を合して之より Sesquiterpene 及び Sesquiterpene alcohol の分離を行ふ。全試料 25 g を過剰の Metallic Na と共に 140°—150°C に 4 時間時々攪拌しながら熱し、真空蒸溜によつて未反應油 (Terpene 部) を分離す。この操作を繰返す事二回の後に 17 cc. の Sesquiterpene 部を得。

Sesquiterpene の部 Widmer 分溜塔を用ひて二回分溜す。主溜分として 123°—124°/5 mm. の部 13 cc. を得。b. p. 123°—124°/5 mm, 266°—267°/758 mm, d_4^{20} 0.93309, n_D^{20} 1.5169, $[a]_D^{20} - 4.1^\circ$ (4.632 g in 100 cc. alc. sol.), [MRD]_D 66.14, cal. for $C_{15}H_{24}$ 66.1 (Bicyclic)。

本物質は Bicyclic sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ なり。

Liebermann 呈色反應, Acetic anhydride 溶液に於て黄緑→暗緑→暗褐色。Chloroform 溶液に於て黄→赤褐→黄褐色。

前述の如く乾燥 HCl gas と結合して HCl 附加體 $C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$ m. p. 105°C, 無色針狀結晶を得。混融試験によつて Cadinene dihydrochloride と異なることを確む(混合物 m. p. →98°C)。

Ether solution に於て HBr 瓦斯を作用せしめて HBr 附加體 $C_{15}H_{24} \cdot 2HBr$ を得 Alcohol より再結晶、針狀結晶 m. p. 124°—125°C. Cadinene dihydrobromide とは全然異なる事を混融試験によつて確む。混合物 m. p. 112°—115°C。

Nitroschloride, Nitrosite として結晶性化合物を作らず。

1) *Berichte von Schimmel & Co.*, Oktober 52 (1908).

脱水素試験。

6 g の試料と 3 g の硫黄を混じ 220°—230°C にて 30 時間加熱し、減壓蒸溜にて油分を分ち、Metallic Na を加へ 150°C にて 7 時間加熱したる後、減壓蒸溜にて不反應油を分離し、之を分溜す (Widmer 管を用ふ)。主溜分として 155°—160°/5 mm. の部を得、b.p. 287°/759 mm, d_4^{20} 0.9721, d_4^{20} 1.5750, $[\alpha]_D^{20}$ $\pm 0^\circ$, $[\text{MR}]_D^{20}$ 67.3, EM_D^{20} 2.7。

Picrate (Alcohol より再結晶) m.p. 115°C 既知の Cadaline picrate m.p. 115°C と混融して降下なし、故に脱水素反應にて得られたるものは Cadaline なり。即ち Micranene は Cadinene 型 Sesquiterpene なり。

酸化試験。

試料 5 g を Aceton 30 cc. にとかし、5 g KMnO_4 の粉末を徐々に加へ、攪拌しつゝ、常温に於て酸化を行はしむ。後濾別し、残液を Ether にて洗ひて附着せる油分を除きたる後熱水にて浸出す。得らるゝ水溶液を 2 N H_2SO_4 にて酸性とし冷放すれば針狀結晶酸を得。母液を Ether にて抽出して油狀酸を得。

結晶酸は Dilute alcohol より再結晶す。美麗なる針狀結晶として得らる。m.p. 181°C。このものは Fraction 12 を酸化して得た酸 m.p. 179°—180°C と混融すれば m.p. 148°—155°C。即ち兩者は全然異なる物質なり。但し試料少量にして之が構造決定を行ふ能はず。

油狀酸よりは Semicarbazone と思はるゝ、同體の少量を得たれど微量にして確定する能はず。

酸化の際の Aceton 溶液より中性物質を得。未反應 Hydrocarbon の外に Ketone の存在を豫想し Semicarbazone 生成を試みたれど結果陰性。

Sesquiterpene alcohol の部。Sesquiterpene を分解する際 Na と結合せる部より、常法にしたがつて Sesquiterpene alcohol を得。少量なれば之を他部より得らるゝものに加へて檢索に供す。

(XI) Sesquiterpene alcohol "Micranol" に就いて。

Fraction 20 (b.p. 128°—130°/4 mm. 275°/760 mm, d_4^{20} 1.0140, n_D^{20} 1.5139, $\alpha_D^{20} \pm 0.76^\circ$, found C=73.7% H=8.98% O=17.3%) 及び Fraction 23 (b.p. 134°—136°/4 mm, d_4^{20} 1.0134, n_D^{20} 1.5128, $\alpha_D^{20} \pm 1.0^\circ$, found C=74.8% H=9.5% O=15.7%) は元素分析の結果より見て Phenolether と Sesquiterpene alcohol との混合物なり。いづれも氷醋酸溶液に於て conc H_2SO_4 より黄→褐色の呈色反應を有す。2 N KOH に溶解せず HCl 附加體 Phenylurethane 等を作らず。Metallic Na と反應して固化す。

Fraction 20 を冷蔵したるに微量の柱狀結晶を析出したり。數箇月貯藏したるに増加の傾向なし。之を A 物質とす。A 物質を濾過したる後の残油を分溜してなほ A 物質を抽出せんとせり。分溜成績 89°—128°/4 mm. 1.5 cc.; 128°—130°/4 mm. 4.2 cc. (d_4^{20} 1.0234, n_D^{20} 1.5173); 130°—132°/4 mm. 5.4 cc. (d_4^{20} 1.0322, n_D^{20} 1.5188) 各溜分は無臭、 Br_2 を吸収し、 -10°C にて永く冷却すれば物質 A を再び析出せず。

Fraction 21 は Fraction 20 の Fraction に加へ Fraction 23 と共に Metallic Na を作用せしめて Alcohol 部と Phenolether 部を分つ。この際 Na と結合したる部を分解して Ether にて抽出し 2 N KOH 溶液にて處理する時は油狀酸を分離し得。このものゝつて来る所不明なれど、少量に含まるゝ Ester がこの部に混在し、Na によつて分解されて生じたるものなるべし。酸を分離したる Ether 溶液より Sesquiterpene alcohol を得。斯の如くにして Sesquiterpene alcohol. Phenolether 及び酸性物質の三部に分つ。

Sesquiterpene alcohol の得量 4 g にすぎず。之を分溜して 2 g の主溜分を得たり。b.p. 130°—135°/5 mm, 284°/767 mm, d_4^{20} 0.9655, n_D^{20} 1.5029, $[\text{MR}]_D^{20}$ 68.00, cal. for $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ 68.12 故に Bicyclic sesquiterpene alcohol $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ なり。試料少量なるため充分なる檢索を行ふ能はず。

脱水素反應。

試料 1.5 g を用ひ硫黄による脱水素を行ふ。減壓蒸溜によつて得たる油を用ひて直に Picrate を作る。m.p. 115°C. Cadalin picrate と一致す。即ち本 Sesquiterpene alcohol は Bicyclic, Tertiary alcohol にして (Tertiary alcohol なるを硫黄脱水素に際し容易に脱水の先づ行はるゝ現象より見る) かつ Cadinene 型なり。Liebermann 呈色反應 Acetic anhydride 溶液にて暗緑→暗紫色。Cadinol が Cadinene に對すると同様な關係を本物質が Micranene に對して有することは明らかでなれば、Micranol と命名したり。

(XII) 新 Phenol ether "Lauro" に就いて。

Fraction 20—23 に Metallic Na を作用せしめて Alcohol. Acid を除去したる際の不反應油を冷蔵すれば無色柱狀結晶を析出して固化す。濾別して得たる液狀部を更に低温に保てば更に結晶を析出す。可及的冷却濾過を繰り返して 2 g の柱狀結晶を得たり。

結晶は再結晶前に於て m.p. 59°—60°, 之を dil. Alcohol より再結晶すれば美麗なる柱狀結晶又は柱狀結晶集合して板狀をなして得らる。m.p. 59°—60°C, b.p. 274°/761 mm, $\alpha_D^{20} \pm 0.7^\circ$ 元素分析, subst. 0.0972, CO_2 0.2663, H_2O 0.0714, found C=74.72%, H=8.16% cal. for $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ C=75.0 H=8.3。

本物質は冷 Alcohol, Aceton に難溶 Ether に可溶にして、conc. H_2SO_4 に溶けて黄色に着色す。Bromine を迅速に吸収す。2 N KOH と煮沸するもとけず、Metallic Na と反應せず Aldehyde 又は Ketone にあらず。之を一の Phenol ether とす。而して斯の如き Phenol ether の嘗て得られたるを聞かず。之を新 Phenol ether "Lauro" $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ と命名す。

Bromination of Laurol.

Phenol ether (m.p. 59°—60°C) を Ether に溶かし 0°C に於て脱色せざるまで Bromine を加へ、Bromine の過剰は Na-thiosulphate にて除去し ether を除去すれば無色針狀結晶を生ず。再結晶前 136°—175°C 間にて熔融して黒變す。

之を多量の熱 Alcohol を用ひて三度再結晶したるものは m.p. 215°—217°C、熔融すると同時に黒變す。無色針狀結晶にして冷 Alcohol. Ether に難溶なり。

Bromide m.p. 215°—217°C のものゝ再結晶の際に得らるゝ、濾液を再び冷却して或は濾液に水を加へて得らるゝ針狀結晶を Alcohol より再結晶すれば第二種の針狀結晶を得 m.p. 141°—142°C 熔融して無色の液體となり分解する事なし。第一種の Bromide に比して Alcohol Ether に對する溶解度大なり。

第一種 Bromide (m.p. 215°—217°C & blacken) の分子量を Camphor の融點降下法によつて測定するに平均値 497 となる (subst. 0.01521 g, Camphor 0.21205, ΔT =5.70, M =502 或は subst 0.01684, Camphor 0.15380, ΔT =8.90, M =489 等) 即ち Tetrabromide $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2 \text{Br}_4$ (M =512) に一致す。

第二種 Bromide (m.p. 141°—142°C) は同様にして平均分子量 336 となる (subst. 0.00712, Camphor 0.2233, ΔT =3.80, M =336) 即ちこのものは Dibromide $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2 \text{Br}_2$ なり。

Oxidation of Laurol.

Phenol ether 0.3 g を KMnO_4 1.6 g, H_2O 40 cc, 2 N KOH 10 cc. を混じたるものゝ半量に加

へ、60—70°C にて攪拌酸化す。酸化液の後半部は酸化進行と共に加ふ。酸化終了後過剰の KMnO_4 を CH_3OH の少量を加へて分解し、加温濾過し、濾液をや、濃縮して dil. H_2SO_4 を加へて酸性として放冷すれば無色針狀の結晶を析出す。 MnO_2 中に含まる、中性物質は Ether にて抽出す。

結晶酸は dil. Alcohol より再結晶す。無色針狀結晶、m.p. 182°—183°C、元素分析 subst. 5.050 mg, CO_2 11.206 mg, H_2O 2.900 mg, C=60.50%, H=5.96%, cal. for $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$, C=61.2% H=6.1%。故にほゞ $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ に相當す。

中性物質は微量なるために處理不可能なり。

液狀物質の處理。

先に結晶 Phenol ether より分ちたる液狀物質は n_D^{20} 1.5203, d_4^{20} 0.9832, b.p. 274°/768 mm. にして未だ Sesquiterpene alcohol を含む形跡あれば Metallic Na を加へ 130°—140°C に 6 時間加熱す。反應する形跡なし。不反應物を分溜し主溜分 b.p. 274°/759 mm, d_4^{20} 0.9796, n_D^{20} 1.5200, $[\alpha]_D^{20}$ を得たり。冷却放置すれば更に柱狀結晶を析出す。Phenol ether m.p. 59°—60°C と同一物なり。此液狀物質を直ちに Ether solution にて Bromination を行へば無色柱狀結晶 m.p. 215°—219°C & deco. の Tetrabromide $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2 \cdot \text{Br}_4$ を得。Alkali 性に於て KMnO_4 を用ひ 50°—60°C に於て酸化すれば針狀結晶酸 m.p. 182°C を得。これも前記の結晶 Phenol ether の酸化物と同一物なり。故に液狀物質は Laurol と他の不純物との混合物なり。

Phenol ether 精製の際に Metallic Na と結合して残るものは Sesquiterpene alcohol にして前記 Micranol と同一物ならむ。不純試料 1.4 cc. を用ひて硫黄による脱水素試験を行ひて Cadalin を Picrate として検出し得たり。

(XIII) 結合酸に就て。

Fraction 20, 21 及 23 より Phenol ether, 及び Sesquiterpene alcohol を分離する際に得る、酸性物質の Alkali salt の溶液は黒褐色にして酸性にすれば液狀酸と共に多量の固形物を析出す。後者は不溶物残渣として Ether 抽出の際残り、液狀酸も放置する事によつて樹脂化する傾向あり。其性質原油より分離したる遊離酸とよく一致せり。同一物なるべし。原油中に Ester として存在せしものなるべきも如何なる Ester なりしや不明なり。其得量は分離の際同時に得る、Sesquiterpene alcohol の得量と大差なし。

(XIV) Aldehyde に就て。

原油の豫備分離操作に於て得たる Aldehyde 部は常温に於て (22°—30°C) 固化し液狀部分極めて少し。Lower fatty aldehyde たる Formaldehyde, Acetaldehyde 等は原油蒸溜の際に失はれたるものなるべし。濾別して固體と液體とに分つ。液狀部も冷却 (0°C) すれば再び固化す。

固體 Aldehyde は素焼板に乾かしたるまゝにて m.p. 45°—55°C, 冷 Alcohol に比較的難溶なり。Alcohol より再結晶を繰り返して無色針狀結晶として得る。m.p. 64°—66°C b.p. over 350°/764 mm.

Hot alcohol, hot ether 及び hot acetone によく溶く。320°C 以上に分解し初むるが如し。Ether solution に於て Bromine を吸収せず。Schiff's reagent にて青紫に着色し Tollen's reagent を表面に於て還元す。脂肪族 Aldehyde 特有の臭氣を有す。

元素分析, subst. 0.0894 g, CO_2 0.2641, H_2O 0.1089, C=80.56%, H=13.54%, cal. for $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}$, C=80.6%, H=13.4%, 分子量, Rast 法により, subst. 14.00 mg, Camphor 224.3 mg, $\Delta T=9.10^\circ$ — 9.20° , M=274—271, cal. for $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}$ M=268.

Semicarbazone 生成。

結晶 Aldehyde を用ひ Alcohol 溶液に於て Semicarbazone を作る。Alcohol より再結晶す。美麗なる針狀結晶又は之が集合したる花型の結晶團として得る。m.p. 105°—106°C。

Oxime 生成。

Alcohol 溶液に於て Oxime を作る。Alcohol を用ひて再結晶すれば針狀結晶として得る。m.p. 73°—74°C。

以上の結果より見るに本 Aldehyde の分子式及び分子量は $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}$ に一致し、飽和化合物にして、脂肪族 Aldehyde 特有の臭氣を有し Semicarbazone 及び Oxime の m.p. 低し。故に Aromatic-或は Terpene-ketone 或は Aldehyde ならずして Aliphatic aldehyde なる事を知る。即ち Stearic aldehyde $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$ に相當す。

Aldehyde の酸化。

Aldehyde 0.7 g, KMnO_4 0.1 g, H_2O 10 cc., 2 N KOH 2 cc. を混合し常温に於て振盪して徐々に酸化す。生成物として少量の固形酸を得 Alcohol より再結晶すれば m.p. 60°C の板狀結晶を得。少量にして檢索し得ず。固體 Aldehyde を水溶液に懸濁したるまゝ、酸化するのみなれば酸化不完全なり。不反應 Aldehyde を更に Acetone に溶解しや、過剰の KMnO_4 を加へて酸化し熱時濾過す。残渣 MnO_2 中に白色粉末を残す。残渣を直ちに 2 N H_2SO_4 にて處理し MnO_2 を溶かし去れば無色板狀結晶を析出す、dil. Alcohol より再結晶す。m.p. 48°—49°C。Acetone 濾液を冷却したるに白色粉末狀物質を析出せり。之れ Fatty acid の加里鹽なり。熱水に溶かし dil. H_2SO_4 にて酸性として放置すれば無色板狀結晶を析出す。dil. Alcohol より再結晶す。板狀結晶 m.p. 48°—53°C。之を Lauric acid (m.p. 45°—46°C) と混融すれば融點降下著し。而して Stearic acid (m.p. 68°—69°C) と混融すれば m.p. 49°—58°C、即ち混合物の m.p. は兩者の中間にあり。異同分明ならず。酸化生成物 m.p. 48°—53°C の酸は Stearic acid にして之に少しく低級酸混入して分離不可能となりしものなるむ。

液狀 Aldehyde に就て。

固體 Aldehyde に混じて少量の液狀 Aldehyde 存在す。減壓吸引して得たる液狀部を用ひて Semicarbazone を作り分別再結晶によつて Lower fatty aldehyde を検出せんとせり。得られたる Semicarbazone を Alcohol より再結晶する際の濾液に水を加へて沈澱せしめたるものを Alcohol より再結晶せしめたるに m.p. 65°—71°C なり。即ち m.p. 低き Semicarbazone を含むこと明かなり。而して一定の m.p. を示す Lower fatty aldehyde の Semicarbazone を得ること不可能に終れり。

Cinnamic aldehyde の存在に就て。

原油を NaHSO_3 飽和溶液と振盪して生ずる結晶を濾別し濾液に NaOH を加へて水蒸氣蒸溜に附せば溜出水中に油粒を生じ著しく Cinnamic aldehyde の香氣を有す。微量に誘導體を補足し能はざりしも Cinnamic aldehyde の存在は明白なり。

(XV) 新 Phenol „Microl” に就て。

豫備處理に於て得たる Phenol 部を更に Na_2CO_3 溶液にて洗ひ 4 mm. に於て蒸溜して 105°—133°C/4 mm. の部 13 cc. を得、更に之を分溜に附したり。

4 mm.	cc.	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\text{MRL}]_D$	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$
1) 105°—133°	1	—	—	—	—
2) 133°—136°	9	1.0113	1.5252	62.44	61.33
3) 136°—138°	2.5	1.0176	1.5250	62.05	—

元素分析, subst. 0.1361, CO_2 0.3791, H_2O 0.1037, $\text{C}=75.97\%$, $\text{H}=8.46\%$, cal. for $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ $\text{C}=75.7\%$, $\text{H}=8.7\%$. 分子量, Rast 法 subst. 23.37 mg. Camphor 523.68 mg. $\Delta T=9.0^\circ\text{C}$, $M=198$, cal. for $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ $M=206$.

FeCl_3 に依る呈色反應 Fraction (2) 及 (3) 共に $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液にて青→綠色。

Na_2CO_3 濃溶液に冷時熱時共に溶解せず。故に有機酸にあらず。

Phenylurethane, dil. Alcohol より再結晶 m.p. 101°C 羽毛狀針結晶。

Naphthylurethane, dil. Alcohol より再結晶 m.p. $116^\circ\text{—}117^\circ\text{C}$ 細柱狀結晶。

Benzoylchloride を作用せしめて結晶性 Benzoyl 誘導體を作らむとし種々の方法を用ひしも遂に反應生成物は粘質物にて固化せず。

Ether 溶液に於て 0°C に於て Bromination を行ひたれど附加作用と置換作用と同時にほれし形跡あり、生成物は結晶せず。

Aceton 溶液に於て試料 1.5 g に対し KMnO_4 4.5 g を用いる常溫にて酸化したれど粘質物を得たるのみ。Aceton 中に溶解して存する中性酸化生成物の Semicarbazone を作らむとせしも結果陰性なり。

本物質は前記の如く有機酸にあざれば Phenol なる事は確實なり。而して前記の如き性質を有し前記の如き融點を有する Phenylurethane 及び Naphthylurethane を與ふる分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ なる Phenol は未だ自然界に或は合成的に得られたるを聞かず。而して本實驗に於て得られざりし種々の誘導體も充分なる試料を得て操作を行へば生成するものなるべしと信ず。僅少なる試料を用ひて行ひし實驗なれば構造式を決するに至らず或は觀察の誤謬あるやもはかり知れず。充分の量の試料を得て研究を繰り返さんとす。

本物質を $(\text{CH}_3\text{O})(\text{OH})(\text{CH}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$ とすれば分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ によく一致す。本油中に含まる、Phenol ether 類より考察して斯の如き構造式の可能性もなきにしもあらず。この點も第二報まで保留す。

(XVI) Free Acid.

豫備分離に於て原油より抽出せる Free acid は放置する事によつて粘質物を析出す之より分離せる油狀酸は脂肪酸特有の臭氣を有し、放置すれば無色板狀結晶を析出す。

微量に得られたる結晶酸は板狀結晶にして m.p. $47^\circ\text{—}49^\circ\text{C}$ なり。Lauric acid の m.p. に近けれど混融すれば著しく融點下降す。Myristic acid (m.p. 53°C) との混合物は m.p. $48^\circ\text{—}51^\circ\text{C}$ 即ち融點は兩者の中間にあり。融點結晶形より見て Myristic acid なるべしと信ず。微量なるためより以上の檢索不可能なり。

(XVII) 不明の一物質に就て。

Fraction 20 を冷蔵したるに微量の柱狀結晶を析出したる事は實驗 (XI) に A 物質として記載せり。このものは m.p. $89^\circ\text{—}90^\circ\text{C}$ を示す。酸にあらず。Fuchsin sulphurous acid reagent に対して桃色に着色す。冷 Alcohol に不溶なり。この物質の何物なるやは不明なり。

本研究は理學博士加福均三氏の御指導の下に行ひたり。謹んで感謝の意を表す。又研究材料を贈與せられたる當局の方々に深謝す。

(昭和四年七月於有機工業化學科)

1) 分子屈折に於て 1.11 の Exaltation あり。

昭和五年十二月十二日印刷

昭和五年十二月十四日發行

臺灣總督府中央研究所

(臺北市幸町)

臺北市大正町四丁目三十七番地

印刷人 穎川 首

臺北市大正町四丁目三十二番地

印刷所 株式會社 臺灣日日新報社