

始



3

(日本化学会誌第五十四卷第十二號別刷)

臺灣總督府中央研究所工業部報告

第一〇四號

タイワンイヌカウジュの精油

藤田安二

Report of the Department of Industry, Government Research Institute,  
Formosa, Japan.

No. 104.

Essential Oil of *Orthodon lanceolatum*,  
Kudo (Labiatae)

By Yasuji Fujita

(Reprinted from the Journal of the Chemical Society of Japan  
Vol. 54 No. 12 1933).

1934



藤田安二 タイワンイスカウジュの精油 (第五十四巻第十二号所載) 正誤

| 頁    | 行         | 誤                                                                   | 正                                                                   |
|------|-----------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 1181 | 1 行目      | Mosla leucantha                                                     | Mosla leucantha                                                     |
| 1182 | 4 行目      | b.p. 254°/700 mm                                                    | b.p. 254°/760 mm                                                    |
| ク    | 脚註 3      | 精油の含量は                                                              | 精油の含量は                                                              |
| 1185 | 中央        | 溜分 I, II Cineol を                                                   | 溜分 I, II は Cineol を                                                 |
| 1186 | 下より 13 行目 | b.p. 254°/770 mm                                                    | b.p. 254°/760 mm                                                    |
| ク    | 下より 10 行目 | Endalene                                                            | Endalene                                                            |
| ク    | 下より 8 行目  | Carysphyllene                                                       | Caryophyllene                                                       |
| 1187 | 5 行目      | O: 78.69%                                                           | C: 78.69%                                                           |
| ク    | 下より 3 行目  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O $\overset{\circ}{F}$ <sub>3</sub> | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O $\overset{\circ}{F}$ <sub>2</sub> |

# タイワンイヌカウジュの精油

(昭和八年十月九日受領 昭和八年十二月廿五日印刷)

藤 田 安 二

タイワンイヌカウジュ *Orthodon lanceolatum*, Kudo<sup>1)</sup> = *Mosla lanceolata*, Maxim. = *Mosla lanceantha*, Hayata) は臺灣の中部、北部の山野に自生する唇形科の植物であつて、高さ 2 尺位、莖は方形であつて全草に白色の毛を有する。葉は長卵形乃至卵形であつて鋸齒を有し、9 月にいたれば淡紫色の小唇形花を總狀に綴り、全草に樟腦性の快香を有してをる。このものは従來タイワンヒメジソと混同せられ、等しくタイワンヒメジソの名を以て呼ばれてゐたものであるが 著者の精油検索を機縁として、この兩者は全く別種であつて、このものは *Orthodon lanceolatum*, Kudo に相當する事判明するに至つた。これ等の詳細は別報する筈であるが *Orthodon lanceolatum*, Kudo には和名が無いからタイワンイヌカウジュなる新稱を付しここにその精油の検索の結果を報告する次第である。

昭和五年九月著者は臺北州産のものを蒸溜して 0.8% の精油を得た。このものは次の如き組成を有する。

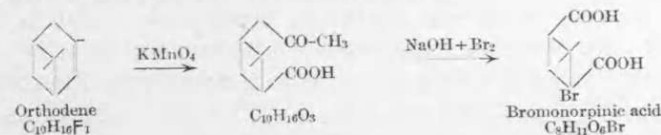
第 一 表 精油の組成

| 溜分   | 物 質                     | %     |
|------|-------------------------|-------|
| 低沸點部 | Cineol                  | 57    |
|      | $\alpha$ -Pinene        | trace |
|      | "Orthodene"             | 7     |
|      | Limonene                | 12    |
| 中沸點部 | d-Linalool              | 15    |
|      | Terpene alcohol ester   | 1     |
| 高沸點部 | $\alpha$ -Caryophyllene | 4     |
|      | "Orthodonene"           | 2     |
|      | Sesquiterpene alcohol   | 2     |

即ち本精油の主成分は Cineol, Linalool, Limonene であつてこの量の和、全油の 85% に及び、Sesquiterpene 中の  $\alpha$ -Caryophyllene を加ふるならばこの四者にて全油の 90% を占め、他の約 10% が新しき又は確證し得ざる成分よりなる。

著者が Orthodene なる新名を與へた Terpene は  $C_{10}H_{16}F_1$  なる組成を有し未だ分溜によつては共存する Limonene より完全に分つ事は出来なかつたけれども、この溜分の酸化によつて m. p. 129-130° の新しき Ketocarboxylic acid  $C_{10}H_{16}O_3$  を得、更にこの酸の hypobromite による酸化により Br を含有する m. p. 76-77° の Dicarboxylic acid

$C_8H_{10}O_4Br$  を得てこの溜分の新しき Terpene よりなる事を明かにした。試料少量であつて構造はなほ不明であるけれども bicyclic であつて旋光性を有し、未知なる Terpene であつて上記の酸化反應を満足するものは次の如きものの外無い様に思へるのである。



1) Kudo: Mem. Fac. Sci. Agri. Taihoku Imp. Univ., II (1929), 2, 75.

これは Bromo-norpinic acid を合成して後決定さるべき問題である。  
Orthodonene なる名を與へたる  $C_{10}H_{16}F_2$  なる Sesquiterpene はほぼ次の如き物理的性質を有するものなるべく Eudalene 型に属する。

b. p.  $254^{\circ}/700\text{ mm}$ ,  $d_4^{20}$  0.9017,  $n_D^{20}$  1.4947  
M. R. L. 65.94, M. R. cal 66.14,  $\alpha_D^{25}$   $-13.28^{\circ}$

m. p.  $152-154^{\circ}$  の旋光性の nitrosite を與へ、又 nitrosochloride も結晶する様に見える。Eudesmene 様の bicyclic にあらずして Caryophyllene 様の bicyclic structure を有するものであらう。

さて佛蘭西に産する著名の香料植物である同じく唇形科の *Lavandula officinalis*, L. の精油が等しく Cineol, Linalool, Limonene,  $\alpha$ -Caryophyllene, Pinene 等を主として含む<sup>2)</sup>事よりすれば本精油は極めて Lavender oil に近く、ただ Lavender oil の Cineol は 20-30% であつて Linalool, Linalylacetate が主成分をなすに反し本油には Cineol 著しく多く、Linalool の含有量が稍少き差があるに過ぎない。

### 實 験 の 部

試料は臺北州文山郡新店庄及び深坑庄に野生せるものであつて昭和五年九月上旬採油した。全草高さ 1.5—2 尺、茎を有するものと有しないものとある。採集の翌日直に蒸溜を行ふ場合と陰干して後採油する場合とに於ける精油の収率を比較したるに次の如き結果を得た。

第 二 表

| 試料の蒸溜          | 仕込量 (kg) | 蒸溜時間 | 収油量 (g) | 収率 (%) |
|----------------|----------|------|---------|--------|
| 1. 採集の翌日       | 41       | 5    | 331     | 0.81   |
| 2. 陰干二日、採集後三日目 | 45       | 5    | 250     | 0.56   |
| 3. 陰干三日、採集後四日目 | 35       | 5    | 170     | 0.50   |

試料は陰干によつて水分を失つて減量するが故に陰干による精油の放散による減少は甚だ著しいものなる事を知る事が出来る。これ精油中の Cineol の如きものの放出による。

又九月中旬臺北州新莊郡觀音山方面に産する開花中のものを採つて翌日直に蒸溜したるに仕込量 45 kg より油分 316 g を得て収率 0.70% にあたる。これ開花に伴ふ精油の減少として説明せられる<sup>3)</sup>。

以上により生長の完了した青草は 0.8% の精油を含有する事を知る。採集の翌日採油したる油分は微黄色を呈し、特有の Cineol 様の強い香氣を有し次の性質を有する。

$d_4^{20}$  0.8945,  $n_D^{20}$  1.4649,  $\alpha_D^{25}$   $+9.76^{\circ}$   
酸價 0.0, エステル價 8.7, 酸化後のアセチル價 34.2

鹽化第二鐵溶液によるフェノール反應を有せず。Schiff 氏試薬を呈色し、又 Tollens 氏試薬を還元し、酸性亞硫酸ナトリウムによる吸収法によれば 1% 以下のアルデヒドを含有する。エステル價

2) Gildemeister, Finnemore の著書参照。Lavender oil は本油になきものとしてなほ Geraniol, Borneol, Nerol, Thymol 等を含む。3) 油精の含量は普通若の生じて未だ開花しない時が最も多い。

よりエステルを acetate として計算すれば 3.0%。酸化後のアセチル價より遊離アルコールの量を計算すれば 7.1% となる。<sup>4)</sup>

以上に得たる數種の油分を含し乾燥後 920 g を取つて 18 mm にて蒸溜して  $85^{\circ}/18\text{ mm}$  以下の部分を集むるに 690 g を得る。全油の 74.7% にあたる。Cineol 臭強くレゾルシン溶液 (水 1 に對しレゾルシン 2) にてこの部の Cineol を定量<sup>5)</sup>すれば Cineol 76% なる値を得、したがつて Cineol は全油の 56% に及ぶ。

Terpene 油分中の Cineol を Cineol-resorcine として分ち、水洗後石油エーテルにて洗滌して後水蒸氣蒸溜して Cineol を再生する方法を繰返して Cineol 445 g Cineol 以外の部 180 g を得た。

この Cineol 分は  $d_4^{20}$  0.9116,  $n_D^{20}$  1.4530,  $\alpha_D^{25}$   $+1.88^{\circ}$ , M. R. L. 45.66, M. R. cal 45.62 であつて純 Cineol の物理的性質にほぼ一致する。これを過マンガン酸加里 80 g、苛性加里 30 g、水 1900 cc を以て酸化して混在 Terpene を除き Na を加へて分溜すれば b. p.  $175.0-175.5^{\circ}/760\text{ mm}$  corr.,  $d_4^{20}$  0.9155,  $n_D^{20}$  1.4523,  $\alpha_D^{25}$   $+0.26^{\circ}$ , M. R. L. 45.41, M. R. cal 45.62 なる純 Cineol 420 cc を得る。

#### Cineol の證明

1. Cineol-resorcine. 先に得た Cineol-resorcine の結晶の一部をアルコールより再結晶すれば m. p.  $90^{\circ}$  の針狀結晶となる。Cineol-resorcine のそれに一致する。

2. Cineol の酸化。得たる Cineol 12 cc を Wallach<sup>6)</sup> に従つて酸化し Cineolic acid 8 g を得た。アルコールより再結晶すれば m. p.  $204-206^{\circ}$  (decomp) の稜柱狀の美品となる Rupe<sup>7)</sup> の得たる Racemic cineolic acid にあたる。

Cineol 分に混じたる Terpene 分の酸化生成物を處理すれば Cineolic acid の外に m. p.  $128-130^{\circ}$  の板狀結晶少量を得る。これ後述する如く新 Terpene の酸化生成物である。

#### Cineol 以外の Terpene 分

Cineol 以外の Terpene 分を 19 mm にて分溜すれば次の如く分れる。

第 三 表

| 溜分 | b. p./19 mm     | b. p./760 mm  | cc | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | M. R. L. | M. R. cal                  | $\alpha_D^{20}$  |
|----|-----------------|---------------|----|------------|------------|----------|----------------------------|------------------|
| 1  | $55-56^{\circ}$ | $157^{\circ}$ | 2  | 0.8557     | 1.4653     | 43.97    | 43.51 as $C_{10}H_{16}F_1$ | $+16.68^{\circ}$ |
| 2  | $56-62^{\circ}$ | $164^{\circ}$ | 5  | 0.8624     | 1.4675     | 43.80    | 〃                          | $+24.92^{\circ}$ |
| 3  | $62-64^{\circ}$ | $166^{\circ}$ | 53 | 0.8513     | 1.4675     | 44.38    | 〃                          | $+33.64^{\circ}$ |
| 4  | $64-68^{\circ}$ | $166^{\circ}$ | 2  | 0.8713     | 1.4711     | 43.64    | 〃                          | $+40.60^{\circ}$ |
| 5  | $68-70^{\circ}$ | $172^{\circ}$ | 53 | 0.8387     | 1.4678     | 45.06    | 45.24 as $C_{10}H_{16}F_2$ | $+57.00^{\circ}$ |
| 6  | residue         | —             | —  | —          | —          | —        | —                          | —                |

溜分 1 は Pinene 臭を有し物理的性質も亦よく  $\alpha$ -Pinene に一致する。試料少量なれば充分確證し得なかつたけれども hydrochloride を作れば微量の Pinene hydrochloride を得又 Pinene より生じた Limonene dihydrochloride を得る。

4) 混在するアルコールが全部酸化したものとして計算する。實際は後述の如くアルコールは Tertiary alcohol である Linalool であつて 50% 以上は酸化し難い。5) Cineol の含量多きが故にレゾルシンは甚濃厚なるものを用ひざればレゾルシンに不足を來して Cineol の吸収不完全となる。6) Wallach, Gildemeister: Ann., 248 (1888), 268. 7) Rupe, Ronus: Ber., 33, 3544.

溜分 3 は Beckmann's chromic acid mixture に安定であつて bromide, nitrosochloride, nitrosite, nitrosate 等何等結晶せず。

この溜分に Na を加へ常壓分溜を行つて b. p. 168-170°/757 mm. corr. の溜分 22 cc を得た,  $d_4^{20}$  0.8430,  $n_D^{20}$  1.4670, M. R. 44.89,  $C_{10}H_{16}F_1$  として M. R. cal 43.51, diff + 1.38,  $\alpha_D^{20}$  + 32.60°.

分析の結果は  $C_{10}H_{16}$  に一致し, この 0.7490 g は Br 1.5823 g を吸収し,  $C_{10}H_{16}F_2$  として 1.7495 g を吸収する筈であるから  $F_1$  と  $F_2$  の混合物の様になる。

試料 0.0846 g,  $H_2O$  0.0867 g,  $CO_2$  0.2724 g  
H: 11.39%, C: 87.82%  
 $C_{10}H_{16}$  として H: 11.8%, C: 88.2%

このもの 7 g を過マンガン酸加里 30 g 苛性曹達 10 g, 水 800 g を以て酸化し不反応油を水蒸気蒸溜にて取り, 二酸化マンガンを通りながら蒸発乾固し水を加へて可溶性の部分と不溶性の部分とに分ち, 不溶性の部分に酸性にすれば結晶酸を得る。水より再結晶すれば m. p. 129-130° の板状結晶となる。これ前述の如く不純 Cineol 分酸化の際に得たる酸と同一物であつて混融によつて變化しない。しかるにこのものを m. p. 127-128° の Nopinic acid と混融すれば 105-120° にてすでに熔融し, 元素分析の結果も亦 Nopinic acid にあらずして  $C_{10}H_{16}O_3$  なる keto carboxylic acid なる事を示す。

試料 0.0862 g,  $H_2O$  0.0698 g,  $CO_2$  0.2075 g  
H: 8.99%, C: 65.58%  
 $C_{10}H_{16}O_3$  として H: 8.7%, C: 65.2%

常の如くして semicarbazone を作れば m. p. 116-118° のものが得られる。しかれどもこのものは不安定なるが如く温水より再結晶するに次第に分解して酸を再生する。<sup>8)</sup>

m. p. 129-130° の keto carboxylic acid 0.5 g を苛性曹達 1.5 g, 臭素 2 g, 水 28 cc にて作つた hypobromite と加温して酸化し放置すれば結晶を生じる。これを水とアルコールより再結晶すれば m. p. 76-77° の針状結晶となる。Br を含有し Beilstein の反応極めて強く, 元素分析に於ても多量の  $CuBr_2$  を生じた。

試料 0.0953 g,  $H_2O$  0.0416 g,  $CO_2$  0.1328 g  
H: 4.85%, C: 38.00%  
試料 0.1079 g,  $H_2O$  0.0424 g,  $CO_2$  0.1511 g  
H: 4.36%, C: 38.19%  
 $C_8H_{11}O_4Br$  として H: 4.38%, C: 38.25%

即ち  $C_{10}H_{16}O_3$  より炭素 2 箇を減じたる  $C_8H_{11}O_4Br$  なる brom-dicarboxylic acid なる事は疑無。この溜分はなほ不純であるとしても新しい Terpene を含む事は確實であつてこのものに Orthodene なる新名を與へて構造の確證を後報に譲る。

溜分 5 は nitrosite, nitrosate 等を結晶しなけれども bromide を作れば容易に m. p. 103-104.5 の  $d$ -Limonene tetrabromide を得, 又 m. p. 123-124° の Dipentene tetrabromide をも得る事が出来る。

Nitrosochloride を作れば m. p. 108-109° の Limonene  $\alpha$ -nitrosochloride<sup>9)</sup> を得, Nitrol benzylamine を作れば m. p. 92-93° であつて Limonene nitrol benzylamine に一致する。即ち本溜分の Limonene よりなる事を知る。

8) Aschan: Zentbl, 1909, II, 26 参照。 9) 池田, 藤田: 本誌, 51 (1930), 352.

### Terpene 溜分以上の部分

先に得た Terpene 溜分以上の部分は減壓蒸溜に付して次の如く分けた。

第 四 表

| 溜分   | b.p./dim.press. | b.p./760 mm | cc   | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | M. R., M. R. cal                  | $\alpha_D^{17}$ |
|------|-----------------|-------------|------|------------|------------|-----------------------------------|-----------------|
| I    | 70-75°/20 mm    | —           | 5    | —          | —          | —                                 | —               |
| II   | 75-94°/ "       | —           | 1    | —          | —          | —                                 | —               |
| III  | 94-96°/ "       | 198°        | 11 A | 0.8688     | 1.4572     | 48.30 48.97 as $C_{10}H_{18}OF_2$ | +12.68°         |
|      |                 |             | 93 B | 0.8632     | 1.4570     | 48.59 "                           | +14.36°         |
| IV   | 70-90°/5 mm     | 204°        | 6    | 0.8919     | 1.4666     | 47.88 "                           | + 8.12°         |
| V    | 90-99°/ "       | 227°        | 7    | 0.9138     | 1.4826     | —                                 | - 5.52°         |
| VI   | 100-107°/ "     | 233°        | 13   | 0.9038     | 1.4890     | 65.14 66.14 as $C_{10}H_{18}F_2$  | - 5.40°         |
| VII  | 107-109°/ "     | 258°        | 14   | 0.8956     | 1.4940     | 66.31 "                           | - 4.48°         |
| VIII | 109-120°/ "     |             | 6    | 0.9111     | 1.4666     | 65.41 "                           | - 4.20°         |
| IX   | 120-129°/ "     | 273°        | 3    | 0.9475     | 1.4963     | —                                 | -15.60°         |
| X    | 129-135 / "     | 276°        | 4    | 0.9639     | 1.4986     | —                                 | -18.68°         |
| XI   | 135-138°/ "     | 278°        | 13   | 0.9717     | 1.4986     | —                                 | -14.20°         |
| XII  | 138-155°/ "     | 280°        | 7    | 0.9870     | 1.5070     | —                                 | + 5.40°         |
| XIII | 155-173°/ "     | 287°        | 8    | 1.0064     | 1.5099     | —                                 | + 5.20°         |
| XIV  | 173-182°/ "     | —           | 2    | —          | 1.5103     | —                                 | —               |

### 溜分 III

溜分 I, II Cineol を含んだ Terpene 分であるけれども溜分 III は Terpene alcohol であつて b. p. 94-95°/20 mm, 198°/760 mm,  $d_4^{20}$  0.8632,  $n_D^{20}$  1.4570, M. R. 48.59, M. R. cal  $C_{10}H_{18}OF_2$  とし 48.97,  $\alpha_D^{17}$  +14.36°, Linalool<sup>10)</sup> の b. p. 198-199°/760 mm,  $d_{15}^{20}$  0.870,  $n_D^{20}$  1.4668 なるに一致し, 本溜分は  $d$ -Linalool に他ならぬ。元素分析の結果も亦  $C_{10}H_{18}O$  に一致する。

試料 0.0562 g,  $H_2O$  0.0583 g,  $CO_2$  0.1613 g  
H: 11.51%, C: 78.27%  
 $C_{10}H_{18}O$  として H: 11.7%, C: 77.9%

Phenylurethane を作るに容易に m. p. 66-67° の結晶を得る。Linalool phenylurethane に一致する。既知物質と混融して證明した。

Beckmann's chromic acid mixture にて酸化すれば Citral 臭を發する。油分を分ちてそのまま  $\alpha$ -Citryl- $\beta$ -naphtho cinchoninic acid を作り, アルコールより再結晶すれば m. p. 200-201° (decomp) の美品となる。

又 Deniges' reagent (5 g 酸化第二水銀 40 g 硫酸, 100 cc 水) により rose red より violet となり直に dark violet となつて多量の沈澱を生じ, Linalool の特徴ある呈色反應<sup>11)</sup>をなす。

### 溜分 V

溜分 V は b. p. 227°,  $d_4^{20}$  0.9138,  $n_D^{20}$  1.4826,  $\alpha_D^{17}$  -5.52° であつて Beckmann's chromic acid

10) Gildemeister: Die Ätherischen Öle; Bd. I (1928), 423. 11) 永井: 臭油の研究, 臺灣專賣局, 明治四十五年, 145 参照。

mixture と振盪するに Citral 臭を發せず, Deniges' reagent により Linalool の呈色反應を呈せず, 又 phenylurethane も生ぜず, 元素分析の結果は H: 11.47%, C: 81.15% であつて Sesquiterpene と Terpene alcohol ester の混合物である. エステル臭を有しエステル價 55.7 なる値を與へ約 20% のエステルを含む. 餾化油も亦 Linalool の反應を有せず, Linalool のエステルではない.

#### 溜分 VII

Sesquiterpene 部の主溜分は b. p. 107-109°/5 mm, 158°/760 mm,  $d_4^{20}$  0.8956,  $n_D^{20}$  1.4940, M. R. L. 66.31, M. R. cal  $C_{15}H_{24}F_2$  として 66.14,  $\alpha_D^{25}$  -4.48° であつてその物理的性質よりすれば Caryophyllene 系に屬する Sesquiterpene である. 元素分析の結果もよく  $C_{15}H_{24}$  に一致する.

|                              |                            |                          |
|------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 試料 0.0825 g,                 | H <sub>2</sub> O 0.0868 g, | CO <sub>2</sub> 0.2664 g |
|                              | H: 11.69%,                 | C: 88.07%                |
| $C_{15}H_{24}$ として H: 11.8%, |                            | C: 88.2%                 |

しかるにこのものは Sesquiterpene の混合物であつて, Caryophyllene 型の Sesquiterpene は Se, S 等により脱水素しない筈であるが, このものを Se により脱水素すれば少量ながら Eudalene を得る. m. p. 88-91.5° の Eudalene picrate として既知物質 (m. p. 91-92.5°) と混融して證明した.

Nitroschloride を作れば m. p. 169° (decomp.) の結晶を生じ,  $CHCl_3$  より精製すれば m. p. 175° (decomp.) となり  $\alpha$ -Caryophyllene nitroschloride に一致する. このものより nitrol benzylamine を作ればアルコールより再結晶して m. p. 127-129° の  $\alpha$ -Caryophyllene nitrol benzylamine を得る.<sup>12)</sup>

$\alpha$ -Caryophyllene nitroschloride を過剰した後は m. p. 106-108° (decomp.) の Caryophyllene nitroschloride にあらざる結晶を得る. クロロホルム溶液にて -90° 位の旋光度を有する様である.

Nitrosate を作れば m. p. 155° (decomp.) のものを得. ベンゼンにて精製すれば m. p. 164° (decomp.) となり  $\alpha$ -Caryophyllene nitrosate<sup>13)</sup> に一致する.

試料 6 cc をエーテルと濃硫酸により加水<sup>14)</sup>すれば m. p. 114-117° の  $\alpha$ -Caryophyllene alcohol 1 g を得. Phenylurethane を作れば m. p. 179-181° を與へる.

この際加水せずに同収された油分はその量 2 cc b. p. 254°/7.0 mm,  $d_4^{20}$  0.9017,  $n_D^{20}$  1.4947, M. R. L. 65.94, M. R. cal  $C_{15}H_{24}F_2$  として 66.14,  $\alpha_D^{25}$  -13.28° であつて Sesquiterpene 溜分の左旋性は  $\alpha$ -Caryophyllene に混ずるこの Sesquiterpene によるものである, これこそ Se による脱水素によつて Endalene を與へるものに違ひ無い.

この溜分の nitrosite を作るに m. p. 152-154° の pale blue needle crystal を得る. クロロホルム溶液にて旋光度を計るに約 -20° を與へ Caryophyllene 系の nitrosite ではない.<sup>15)</sup>

この新しい Sesquiterpene にかりに Orthodonene なる名稱を與へて確證を後報に譲る.

#### 溜分 XI

溜分 XI は b. p. 278°/760 mm, 135-138°/5 mm,  $d_4^{20}$  0.9717,  $n_D^{20}$  1.4986,  $\alpha_D^{25}$  -14.20°, 元素分析の結果は次の様であつて酸素を吸収してゐる様である.

|                               |                            |                          |
|-------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 試料 0.1045 g,                  | H <sub>2</sub> O 0.0955 g, | CO <sub>2</sub> 0.3090 g |
|                               | H: 10.16%,                 | C: 80.64%                |
| $C_{15}H_{24}O$ として H: 10.9%, |                            | C: 81.8%                 |

12) Deussen: *Ann.*, 356, 8, 369, 41. 13) Chapman: *J. Chem. Soc.*, 67 (1895), 780. Deussen: *J. pr. Chem.*, 120 (1928), 140. 14) 朝比奈, 塚本: *薬學雜誌*, 484 (大正十一年), 463. 15) Chapman: *J. Chem. Soc.*, 67 (1895), 780 参照.

#### 溜分 XIII

溜分 XIII は b. p. 287°/760 mm,  $d_4^{20}$  1.0064,  $n_D^{20}$  1.5099,  $\alpha_D^{25}$  +5.20° であつて分析の結果亦 Sesquiterpene alcohol よりも酸素の量が多いのである.

|                                |                            |                          |
|--------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 試料 0.1734 g,                   | H <sub>2</sub> O 0.1577 g, | CO <sub>2</sub> 0.5003 g |
|                                | H: 10.11%,                 | O: 78.69%                |
| $C_{15}H_{24}O$ として H: 10.9 %, |                            | C: 81.8%                 |

即ち更に精製する爲めに溜分 IX 以上のものを全部を合して Na を加へて alcoholate を作つて Sesquiterpene alcohol を分離し様としたが分ち得た Sesquiterpene alcohol は 9 cc に過ぎず, 他はことごとく Na により重合を起して分溜不能となつた. 分ち得た Sesquiterpene alcohol は b. p. 134-138°/3 mm, 280°/764 mm,  $d_4^{20}$  0.9472,  $n_D^{20}$  1.4970, M. R. L. 67.96, M. R. cal  $C_{15}H_{24}OF_2$  として 67.66,  $\alpha_D^{25}$  ±0.0° であつて元素分析は  $C_{15}H_{24}O$  に一致する.

|                               |                            |                          |
|-------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 試料 0.1539 g,                  | H <sub>2</sub> O 0.1435 g, | CO <sub>2</sub> 0.4605 g |
|                               | H: 10.37%,                 | C: 81.61%                |
| $C_{15}H_{24}O$ として H: 10.9%, |                            | C: 81.8%                 |

微黄色粘稠の液體であつて Liebermann's reaction は dark violet brown, Se による脱水素によつて骨格を知る事を得ず, 又 phenylurethane の結晶も得られない.

臭素の吸収量を計るにこのもの 0.3595 g は四鹽化炭素溶液にて 0.2874 g の Br を吸収し,  $C_{15}H_{24}OF_2$  として 0.2611 g の Br を吸収する筈であるから二重結合一つに相當する Br を吸収しただけである. これによつて見るならば本 Sesquiterpene alcohol は相關二重結合を有するにあらずやと考へられる.

これこの Sesquiterpene alcohol が酸素を吸収し, 又 Na によつて重合を起すが如き原因であらう. しかして溜分 XI と XIII とがその物理的性質を異にし特に旋光度を逆にするが如きは二重結合の位置の差異によるものとして説明し得る.<sup>16)</sup>

以上の如く試料少量であつて深く追求する事は不可能であつたけれども  $C_{15}H_{24}OF_2$  なる Bicyclic の tertiary 又は secondary sesquiterpene alcohol なる事が推定されるのである.

終りに臨み本研究に對する加藤均三博士の御厚意を深謝する.

(昭和七年十一月 臺灣總督府中央研究所工業部に於て)

16) 藤田: 本誌, 52 (1931), 196.

昭和9年1月15日印刷  
昭和9年1月20日發行

臺灣總督府中央研究所  
(臺北市幸町)

印刷人 松 井 方 利  
東京市深川區白河町四丁目壹番地一

印刷所 東京印刷株式會社  
東京市深川區白河町四丁目壹番地一

終