

始



(日本化學會誌第五十四卷第十號別刷)

臺灣總督府中央研究所工業部報告

第 壹 〇 壹 號

ベニヒ (紅檜) 材精油の成分

加 福 均 三
市 川 信 敏

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

No. 101.

Studies on the Constituents of the Volatile Oil from
the Wood of *Chamaecyparis formosensis*, Matsum.

By Kinzo Kafuku and Nobutoshi Ichikawa

(Reprinted from the Journal of the Chemical Society of Japan
Vol. 54 No. 10 1933).

. 1933



紅 檜 材 精 油 の 成 分

(昭和八年九月七日受領 昭和八年十月廿五日印刷)

加 福 均 三 市 川 信 敏

緒 言

本報文は曩に著者等が本誌上に發表したる報文「ベニヒ葉精油の成分」¹⁾の續報とも見るべきものにしてベニヒ材中に含有せらるる揮發成分に關する研究の結果を録す。本實驗に使用したる研究材料は特に臺灣阿里山に於て樹齡約二百五十年の紅檜を伐り直ちに其材部のみを細片に刻み現地に於て常法により蒸氣蒸溜に附して得たるものにして新鮮なる状態に於ては稍々粘稠淡赤色の油なり而して貯ふれば漸次濃赤褐色となり粘稠度著しく増大するを認めたり。其收率は使用したる材の重量に對し約 1.10% なりき。

實驗の結果本油中に *d*- α -Pinene, *d*-Camphene, α -Terpineol, allyl-pyrocatechin, 等と共に數多の新化合物の存在を立證することを得たり。乃ち:

(1) $C_{10}H_{18}O$ なる組成を有する飽和双環性第一級アルコール。此者は CrO_3 にて酸化すれば $C_{10}H_{16}O$ に相當するアルデヒドを與へ其セミカルバゾンの融點 167° なり。而して更に之を酸化する時は融點 110° なる結晶性一鹽基酸を得べく之等の物質は文獻にある他の如何なる物質とも一致せず明かに新物質なるを示す。故に著者等は之等に夫々 Benihiol (ベニヒオール), Benihial (ベニヒアル) 及び Benihic Acid (ベニヒ酸) なる名稱を與へたり。

(2) $C_{10}H_{16}O$ に相當する不飽和單環性第一級アルコール。之は CrO_3 にて酸化すれば次にあぐるアルデヒドと全く同一の $C_{10}H_{14}O$ に相當するアルデヒドを生じ其セミカルバゾンの融點 216° なり。著者等は此アルコールに Benihinol (ベニヒノール) なる命名をなしたり。

(3) ベニヒナル (Benihinal) 乃ち前掲のアルコールの誘導體なる $C_{10}H_{14}O$ に相當するアルデヒドなり。

(4) セスキベニヘン (Sesquibenihene)。之は一種の双環性セスキテルペンにしてカヂネンと密接なる關係に立つものにしてカヂネンと同様に結晶性の鹽化物水臭化物及び水沃化物を與へ相當するカヂネン誘導體と混融する時明かに融點の降下を示すを以てカヂネン同一物には非ず。殊に二水鹽化物は光學的不活性にして然かも之より再生せしめたる炭化水素の旋光性は原セスキテルペンと正反對にして而かも之を更に再水鹽化物とする時は再不活性となる。此事はカヂネンの場合に *d*-カヂネンが左旋性の水鹽化ガヂネンを與へ夫より *l*-カヂネンを誘導し得る事實と比較して甚興味ある處なり。

(5) $C_{15}H_{26}O$ に相當する第三級アルコール

(6) $C_{15}H_{24}O$ の組成を有する第一級アルコール

(7) 融點 $127\sim 128^\circ$ なる一種のフェノール

(8) $C_{10}H_{16}O_2$ に相當する液狀酸

等なり。本報文に於ては之等新物質に關する化學的研究を後日に譲り單に表面的檢索の結果のみを録することとしたり。

1) 本誌, 52 (1931), 222. 臺灣總督府中央研究所工業部報告第五十八號。

「紅檜材精油の成分」 報文正誤表

頁	行	誤	正
1011	20	カヂネン同一物	カヂネンと同一物
々	25	第三報	第三級
1013	26	d_4^{16}	d_4^{16}
々	33	の存在を含有せるを窺ふ	を含有せるを窺ふ
1014	4	還元	還元
々	6	Oximo	Oxime
々	14	エチルフタル酸	エステルフタル酸
1016	25	0.0986	0.0986g
々	全	0.1000	0.1000g
1018	1	$ZnCl_4$	$ZnCl_2$
々	30	$Na\phi$	NaI
1019	10	$Ag\phi$	AgI
々	全	$\phi\%$	$I\%$
々	全	$C_{10}H_{17}\phi$	$C_{10}H_{17}I$
々	15	其順調	順調
々	32	$C_{10}H_{17}\phi$	$C_{10}H_{17}I$
々	全	$H\phi$	HI
々	34	$C_{10}H_{17}\phi$	$C_{10}H_{17}I$
々	全	$K\phi$	KI
1020	22	ベニヒオルよりベニヒオル	ベニヒオルよりベニヒアル
々	23	$C_{10}H_{16}O$	$C_{10}H_{16}O_2$
1021	7	ベニヒアル	ベニヒナル
々	12	酸化したる m.p.	酸化したるに m.p.
々	13	混濁するの	混濁するも
々	28	各溜出	各溜分
38		温酒精醋, 酸	温酒精, 醋酸
1022	1	Cadinene	Cadinene
々	4	$H\phi$	HI
々	22	$H\phi$	HI
35		還元する 25°, 762.3 mm に	還元するに 25°, 762.3 mm に
1023	22	要するの	要するに
34		各部に	各別に
1024	37	状態を	状態に
々	13	脚註を除脱し居れるものに對し次の脚註を記入す。	
1)		Ber. 47 (1914), 2068	
2)		Bull. chem. Soc. Japan, 6 (1931), 7	
1025	11	d-Camphend	d-Camphene
1025	最終	臺灣總督府	臺灣總督府

原油の諸性質

材料採取後約三ヶ月に於て原油は次の諸性質を呈したり。

d_4^{20} 0.9885; n_D^{20} 1.5020; $\alpha_D^{20} + 4.76^\circ$; 酸價 6.13; 鹼化價 24.00;
アセチル化後の鹼化價 196.4; Z_{22} 67.7;

此油につきアルデヒド及びケトン定量を行ひたるに其含量僅少なるを認め得たれば先直ちに酸及フェノールの除去を試みたり。乃ち 5% NaOH 溶液の過剰を以て振盪機上に原油を数時間振盪し水溶性の部分と分離す。然るに始め深紅色なりし原油は黄色となり水層反つて深紅色となる。此水層より常法により酸及フェノールを分離せしめたる結果酸分約 12g フェノール分約 6g を得。

酸

上記の酸分を 7 mm 壓下に分溜すること二回其結果次の性質を有する主溜分約 6g を得たり。

b.p. 146~147/7 mm; 233~265/764 mm; n_D^{25} 1.5010; d_4^{19} 1.0635; 酸價 335.8

此酸價より一鹽基酸として計算せる分子量 167 は其銀鹽の分析結果よりしたる値とよく一致す。

試料 0.2526; 銀 0.1000; 銀% 39.58; M.W. 165.8

又此者は僅かに臭素を吸収するのみ又過満飽和加里を褪色せしめず恐らくは飽和化合物なるを思はしむ。鹽化物アニライト、アマイド共液状にして此中鹽化物は 7 mm 壓下に約 100° にて蒸溜し得。又此アムモニウム鹽は約 150° にて融く。沸點及び分子量より推定するに此酸は恐らくは $C_{10}H_{16}O_2$ (M.W.=168) 或は $C_{10}H_{14}O_2$ (M.W.=166) の組成を有するならむも材料を消費し盡したる爲分析により之をたしかめ得ざりき。

フェノール

フェノール分は之を常壓下に分溜し 230~235° の部分と 270~274° の二つの部分に分離し得之等を冷却するに各結晶を析出す。沸點低き方より析出する結晶は石油エーテルより再結晶を行ひ得其結果融點 47~48° を示したり。此者は重曹溶液には不溶なるも苛性曹達溶液にはよく溶け且該溶液は忽濃褐色に着色するを認めたり。Schotten-Baumann 法によりベンゾイル化を行ひたるに融點 71° のベンゾイル化合物を生ず。此融點關係は Allyl-pyrocatechin¹⁾ 及其 Dibenzoate に一致す。

高沸點部より得られたる結晶は 80% 酒精より再結晶を行ひ得べく精製後の融點 127~128° を示す。此も重曹溶液に不溶にして苛性曹達溶液には易溶なり。此者の酒精溶液は鹽化第二鐵溶液を加ふるもフェノール特異の呈色をなせず鹽酸一滴を加へて始めて稍明かに綠色を認め得べし。Zeisel 法により Methoxyl 基の存否を検するに其結果は否定にたりたり。尙ベンゾイル化、エーテル化等により其誘導體を得更に分析により其組成を決定せんと試みしも試料不足の爲遂に其目的を達する能はざりき。

分溜

酸及フェノール除去後の試料の性質は次の如し

d_4^{20} 0.9689; n_D^{20} 1.5020; $\alpha_D^{20} + 4.40^\circ$ 鹼化價 16.9;
アセチル化後の鹼化價 184.3; Z_{22} 67.7

而して之を無水硫酸ナトリウム上に乾燥後 Widmer 分溜管を附し減壓下に五回の分溜を行ひたる結果次の如き溜分を得たり

1) 3,4-Dioxy-1-Allyl-benzol.

b, p./5 mm	d_4^{21}	n_D^{16}	α_D^{16}	収量 (g)
(1) 30 迄	0.8603	1.4707	+ 40.58	6
(2) 30~70°	0.9230	1.4886	+ 35.20°	2
(3) 70~75°	0.9761	1.4963	+ 5.75°	7
(4) 75~80°	0.9807	1.5000	+ 7.00°	21
(5) 80~85°	0.9786	1.4986	+ 14.55°	13
(6) 85~90°	0.9754	1.4988	+ 23.92°	106
(7) 90~95°	0.9700	1.4964	+ 30.94°	396
(8) 95~100°	0.9658	1.4960	+ 23.75°	272
(9) 100~105°	0.9512	1.5010	+ 21.75°	20
(10) 105~110°	0.9325	1.5080	+ 21.50°	13
(11) 110~115°	0.9307	1.5100	+ 22.50°	124
(12) 115~120°	0.9360	1.5106	+ 17.14°	62
(13) 120~125°	0.9690	1.5108	- 29.60°	5
(14) 125~130°	0.9718	1.5112	- 34.14°	9
(15) 130~135°	0.9825	1.5120	- 41.75°	250
(16) 135~140°	0.9864	1.5136	- 35.75°	153
(17) 140~145°	0.9912	1.5179	- 13.00°	5
(18) 145~150°	0.9960	1.5216	- 14.00°	85
(19) 150~155°	1.0030	1.5238	- 2.50°	30
(20) 155~159°	1.0087	1.5242	± 0°	20

テルペン類

此部分は其量甚僅なる爲充分なる検索を行ふことは能はざりしが *d*- α -Pinene 及び *d*-Camphene の存在は確實に立證し得たり。乃ちも溜分 (1) を金屬ナトリウム上に沸騰せしめたる後之を蒸溜し沸點 156~157° の部分と 157.5~159.5° の部分とに分ちたる其結果

b, p.	d_4^{16}	α_D^{16}	量
(1) 156~157.3°	0.8430	+ 39.30°	3.1
(2) 157.5~159.5°	0.8434	+ 29.30°	2.3

の如き性質となる此 (1) は鹽化水素により融點 127~128° の水鹽化物を與へ又 NOCl ガスを寒冷に於て通じ白色針狀の Nitrosochloride を得。此結晶は頗不安定にて通過する時に忽然分解しするを制し得ざりき。(2) は Bertram-Walbaum 法にて加水を行へば其 2g より約 0.1g の Isoborneol の生成を認む。Isoborneol は m.p. 137° の Phenylurethane として之を證明し得たり。以上より此テルペン溜分に *d*- α -Pinene 及 *d*-Camphene の存在を含有せるを窺ふべし。

テルペンアルコール類

(2) 乃至 (8) は其鹼化値及酯化後の鹼化値より推するに主としてテルペンアルコールより成るを知る仍てエステル分を除去する爲先鹼化を行ひたる後 10 mm 壓下に Widmer 分溜管を用ひて八回割溜蒸溜を行ひ次の如き溜分を得たり。

b, p./10 mm	d_4^{20}	n_D^{20}	α_D^{20}	量 (g)
(a) 86~88°	0.9708	1.4982	- 4.0°	16
(b) 88~90°	0.9676	1.4982	- 1.6°	7
(c) 90~92°	0.9701	1.4974	+ 1.5°	9
(d) 92~94°	0.9662	1.4960	+ 12.0°	7
(e) 94~96°	0.9619	1.4946	+ 27.5°	13
(f) 96~98°	0.9644	1.4946	+ 44.0°	70
(g) 98~100°	0.9675	1.4944	+ 44.3°	40
(h) 100~102°	0.9688	1.4938	+ 38.4°	53
(i) 102~104°	0.9673	1.4934	+ 31.7°	41
(j) 104~106°	0.9766	1.4930	+ 28.0°	48
(k) 106~108°	0.9655	1.4938	+ 23.0°	276

ベニヒノール及びベニヒナール

此中 (a) はアルデヒド様の香氣顯著なり仍て全部を 30% NaHSO_3 溶液と振盪して常法によりアルデヒドの分離を行ひ約 2g の油を得たり。此者の沸點は 7.5 mm 壓下に $86\sim 88^\circ$ を示し比重 d_4^{17} 0.9391 屈折率 n_D^{17} 1.4992 を示す。而して Tollen's solution を環元する性質強く又 Schiff's Reagent に対する著色反應顯著なり。此者は Hydroxylamine 及び Semicarbazide により容易に結晶性の Oximo 並びに Semicarbazone をつくり夫等の融點は夫々 $64\sim 65^\circ$ 及び $214\sim 215^\circ$ を示し又其 0.3 g を苛性加里溶液中に於て $60\sim 70^\circ$ に於て H_2O_2 にて酸化すれば透明に酸化し稀硫酸により白濁を生じ此白濁は NaHCO_3 に溶解する性質を有することを鑑かめ此者がアルデヒドなることを知り得たり。加之此アルデヒドは後章に述ぶるが如く (f) なる溜分の主成分たる第一級アルコールの酸化によりて得らるるアルデヒドと同一物質にして $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OF}_2$ に相當するものなる事は注目に値す。

アルデヒド除去後の残渣は $\alpha_D - 6.0^\circ$; d_4^{18} 0.9762; $n_D^{17.5}$ 1.5003; を呈し 20 mm 壓下に $104\sim 105^\circ$ にて沸騰す此者より酸化により結晶物質を得んとを試みは失敗に了りたり。

(h)~(g) につき無水フタル酸を用ひてベンゼン溶液中にてエチルフタル酸をつくり之をエーテル及び石油エーテル等量の混合溶媒より再結晶により精製したる後之を鹼化し次で蒸氣蒸溜に附し更に割温分溜を行ひたる結果其主溜分は $96\sim 98^\circ/10$ mm に集積し其量 60 g に達したり。

此主溜分の諸性質元素分析、臭素吸収又其エステルフタル酸に關する實驗成績次の如し。

主溜分の諸性質

b. p. $96.3\sim 97.7^\circ/10$ mm; $216^\circ/766$ mm; d_4^{19} 0.9790; $n_D^{18.5}$ 1.4960; $\alpha_D^{19} + 46.80$;

臭素吸収

試料 0.257 吸収せる臭素 0.529 g $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OF}$ として 吸収すべき臭素 0.540

元素分析

試料 (g)	CO_2	H_2O	C%	H%
0.2298	0.6670	0.2142	79.15	10.35
0.2066	0.5975	0.1947	78.87	10.47
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$			79.0	10.4

エステルフタル酸

m. p. $107\sim 108^\circ$;	酸價 190;	酸價 $\text{C}_6\text{H}_4\begin{cases} \text{COOC}_{10}\text{H}_{15} \\ \text{COOH} \end{cases}$	計算數 187;
銀鹽融點 $88\sim 90^\circ$;		銀鹽分解點 ca. 133°	
銀鹽含銀率 25.92%;		同 $\text{C}_6\text{H}_4\begin{cases} \text{COOC}_{10}\text{H}_{15} \\ \text{COOAg} \end{cases}$	計算數 25.86%

以上より本溜分が主として $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OF}_2$ なる第一級アルコールなることを推知し得。更に之を確證せんが爲に酸化によるアルデヒドの生成につき實驗せり。乃ち物質 6 g を 30 cc の氷醋酸に溶解し $15\sim 20^\circ$ に保ちつつ CrO_3 の氷醋酸溶液を少量許徐々に滴加し攪拌すること約 20 分次で $50\sim 60^\circ$ に加温したる後反應生成物を水中に投じ分離し來れる油狀物質をエーテルに集め採り 2% NaHCO_3 にて酸を除去したり。而して最後に残留せる物質を 30% NaHSO_3 にて處理し該溶液より再生したる油分を減壓分溜に附するに 8 mm 減壓の下に 87° の沸點を呈し其性質次の如き物質を得たり。

紅 檜 材 精 油 の 成 分

b. p. $87^\circ/8$ mm; $n_D^{15.5}$ 1.5000;
 d_4^{16} 0.9893; M. R. 44.59 (賞潤數); 45.23 (計算數 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OF}_2$);

此者は前述の (a) 溜分より分離したるアルデヒドと全く同様の反應を呈し其セミカルバゾンの融點 216° なり。而して前掲のアルデヒドと同一なることは混融により融點降下を見ざる點より明かなり。

分 析

試料 (mg)	窒素 (cc)	t°	P	N%
3.63	0.683	27°C	757 mm	20.17
4.77	0.902	28°C	758 mm	20.20
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N:NH-CO-NH}_2$ として				20.3

以上に相當すべき第一級デルペンアルコール並びに其アルデヒドは文献中に見出すを得ず故に著者等は一先之等にベニヒノール¹⁾及びベニヒナールなる名稱を與ふることとせり。

ベニヒノール及其酸化生成物 (h)~(k) の各溜分は皆無水フタル酸とベンゼン中にて働きエステルフタル酸を生ず而して此等を石油エーテル一容、エーテル二容の混合溶媒より再結晶せしめたるに何れも主として融點 $123\sim 125^\circ$ の物質を與へ且其銀鹽は何れも 165° の分解點を示すを以て全く同一物質なることを知り得たり。乃ち此等のエステルフタル酸をまとめて加水分解に附し加水分解生成物より蒸氣蒸溜により揮發性物質を分離せしめ更に之を減壓分溜にて精製し其結果次の如き主溜分を得たり

	b. p./10 mm	b. p./常温	d_4^{21}	n_D^{21}	α_D^{22}	收量 (g)
(I)	106~108°	234~235°	0.9776	1.4903	+ 23.15°	130
(II)	108~109°	234~235°	0.9776	1.4910	+ 22.00°	85
(III)	109~111.6°	235~237°	0.9779	1.4910	+ 25.00°	45

此各は同一のエステルフタル酸を與ふ。乃ち試料 10 g に對し無水フタル酸 10 g ベンズル 10 g を加へ温浴上に 2 時間加温す而して後放冷すれば全部固結するを以て之を稀苛性曹達溶液にて抽出し油分をエーテルにて溶別したる上稀硫酸にて微酸性となすときは軟塊狀の結晶析出するを以て之を又エーテルに取り分けて後エーテルを蒸發せしむれば固き結晶體としてエステルフタル酸を得。之を石油エーテルにて煮沸し手早く濾過し更に石油エーテルとエーテルの混合溶媒にて精製すれば m. p. $124\sim 125^\circ$ を呈す。 $[\alpha]_D + 4.55^\circ$ (1.9 g を 8.6 cc 酒精に溶かす) なり。此者は硝酸銀により美しき針狀結晶の銀鹽を與へ其分解點 165° なり。又之をアルカリにて滴定するに物質量 0.250 に對し十分一規定液 8.88 cc を要し $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOC}_{10}\text{H}_{17})(\text{COOH})$ の要求する 8.28 cc と略一致す。

臭素の吸収に關する實驗の結果は (I) (II) (III) 稍々其値を異にすれども主成分の不飽和結合一箇と考へて計算したる値に比して其値甚小なるを以て此吸收量は要するに不純物の影響と見るを至當とす。

	物質量	臭素吸収量	臭素數
(I)	0.2230	0.0190	0.085
(II)	0.3136	0.0082	0.026
(III)	0.2024	0.0067	0.033
$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OF}_1$ として			1.039

元素分析

物質	CO ₂	H ₂ O	C%	H%
(I) { 0.1272	0.3673	0.1302	78.75	11.37
{ 0.1487	0.4283	0.1580	78.55	11.80
{ 0.1542	0.4441	0.1616	78.54	11.64
(II) { 0.1315	0.3749	0.1389	77.76	11.74
{ 0.1542	0.4389	0.1636	77.81	11.79
(III) { 0.1863	0.5317	0.1950	77.84	11.63
{ 0.1444	0.4126	0.1528	77.92	11.76
C ₁₀ H ₁₈ O			77.9	11.7
C ₁₀ H ₁₆ O			79.0	10.4

(a) KMnO₄による酸化 之等の溜分は何れも冷時 KMnO₄により酸化さるる速度極めて小にして (II) (III) は殊に殆全く安定なるが如く見らる。但之にアルカリを加へて働かしむれば稍々迅速に酸化す。(I) 10 g を KMnO₄ 25 g, KOH 11 g, 水 700 cc 及碎氷 500 g より成る混合物と共に四時間振盪したる後蒸気蒸溜によりて不變化の油及中性酸化物を追出し満庵泥を濾過して其濾液を CO₂ 氣中にて減壓下に濃縮したる上稀硫酸を加ふれば白濁を生ずるを以て之をエーテルに集め取りエーテルを追出す時は酢酸に類したる臭氣の粘性強き液體を得。之を 7 mm 壓下に蒸溜したるに主溜分は 193~195° に溜出し此溜液を 5° に一夜放置したるに 0.3 g の針狀結晶を得たり。此者は水にとけ易く少量の水より再結晶したるものの融點 175~175.5° なり。

(b) CrO₃による酸化 油 30 g を 100 cc の水醋酸に溶解し之に CrO₃ 21 g を醋酸小許に溶かしたる液を徐々に滴下攪拌し反應溫度 15° を超えざらしむ。然る後 50° まで暖め約半時間後之を NaHCO₃ 及び NaHSO₃ にて處理して生成せる酸並びにアルデヒドを分離したり。酸は結晶性にして粗製の儘にて m. p. 105~106° を示し減壓下に昇華精製後更に 60% C₂H₅OH より再結晶し充分乾燥せしむれば m. p. 110° 迄上昇すれども夫以上は上昇せず其 0.3000 g を規定液にて滴定するに KOH 0.0986 を要し C₁₀H₁₆O₂ として算出したる値は 0.1000 なり。又其銀鹽の含銀率は C₁₀H₁₆O₂ よりの計算値 39.24% なるに對し實驗數 39.28% Ag を得之等の結果より得たる計算分子量は 167.6 及 170.0 にしてよく理論數 168.0 に一致す。又臭素吸収の實驗の結果此者は全く二重結合を有せざることを知り得たり。

元素分析

物質	CO ₂	H ₂ O	C%	H%
0.1013	0.2660	0.0887	71.61	9.72
0.1118	0.2918	0.0970	71.18	9.64
C ₁₀ H ₁₆ O ₂ として			71.43	9.52

アルデヒドは無色油狀にして b. p. 83~85°/9.5 mm 水より比重小にして極めて不安定空中にて速かに前記の酸に變化す。NaHSO₃ 溶液に易溶于水には不溶 Schiff's Reagent 並に Tollen's Reagent に對し極めて鋭敏なり。Semicarbazone は甚容易に結晶體として得らる。其融點精製後 169° を示す。

元素分析

試料	窒素 (cc)	溫度	壓力	N%
2.72 mg	0.512	30°	762.3 mm	19.90
4.96 mg	0.934	30°	761.0 mm	19.96
C ₁₀ H ₁₆ =N·NH·CO·NH ₂ として				20.10

以上より此溜分の主成分たる テルペンアルコールは其エステルフタル酸がベンゾル溶液より容易に得られたる點及び酸化により炭素原子の數に變化を來さずしてアルデヒド及び酸を與へたる事實に徴し第一級アルコールたるべきことを推知し得。而して臭素の吸収微弱なること及 KMnO₄ に對し不活性なることは其飽和體なることを證す。而して其組成が C₁₀H₁₈O なりとすれば此者は明かに双環性的構造を有すべきものなり。然るに双環性飽和第一級アルコールは未だ文獻上に知られたるものなし故に此アルコールは新らしき テルペンアルコールとして取扱ふべきものなること明かなり。而る者等は此アルコールを其原料名に因みてベニヒオール (Benihiol) と命名したり。隨而之より誘導するアルデヒド及酸はベニヒアル (Benihial) 及びベニヒ酸 (Benihic Acid) と名づくべきなり。

Benihiol の脱水 (1) 50% 硫酸による脱水。ベニヒオール 30 g を 50% 硫酸 100 g と共に水浴上に 80~90° に熱し盛に攪拌すれば漸次硫酸は着色し來り其香氣も稍々テルペンに類する香氣となる。二時間後水を以て薄め蒸氣蒸溜に附したるに微黄色の油を溜出するを以て之を集め Na 上に蒸溜するに次の性質の二溜分を得

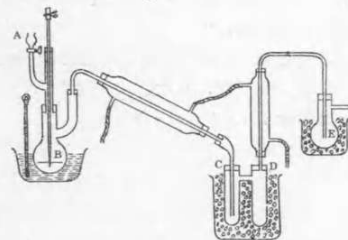
b. p./18 mm	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	α _D
(I) 56~58°	1.4693	0.8524	0
(II) 58~60°	1.4740	0.8524	0

更に之を常壓下に分溜したるに主溜分は次の性質を呈し其量凡 5 g なり。

b. p./757 mm	162~163°	n _D ²⁰	1.4693	α _D	0
d ₄ ²⁰	0.8530	M. R. 實測値	44.43	計算數	C ₁₀ H ₁₆ F ₁ として 43.53

此者の酸化による結晶性誘導體の製出は之を試みたるも凡て失敗に了りたり。

(2) 燐酸による脱水。ベニヒオール 30 g を含利別狀燐酸 40 g と水浴上に熱して脱水したるに之は硫酸によりし場合と大同小異にして生成物は b. p. 82~84°/50 mm のもの約 5 g のみにして他は悉く樹脂化したれば次に同酸を用ひ次に示す如き装置により減壓下の脱水を試みたり。乃ち A は Dropping funnel にして其中に 30 g のベニヒオールを容る。B は二頸フラスコにして 40 g の含利別狀燐酸を容る。B を油浴にて凡そ 150° に保ち真空ポンプにて 15~20 mm の減壓となしつゝ A よりベニヒオールを B に滴下せしむ。其速度は一分時に付約 1 cc に調節す。滴下したるベニヒオールは忽燐酸に脱水せらるると同時に氣化して C, D, E. 等の受器に凝縮捕集せらるるなり。反應終了後受器中の内容物を水と分別し油分を金屬ナトリウム上に熱して不變化のベニヒオール及び他の含酸素化合物を除去したる後減壓分溜を行ひたるに次の性質の油約 20 g を得たり。色は無色にして極めて流動し易し。



b. p.	172.4~173.0°/760.8 mm	d ₄ ²⁰	0.8537	n _D ²⁰	1.4730	α _D	0
臭化價	實測數	1.071	計算數	C ₁₀ H ₁₆ F ₁ として	1.176		

此場合の生成物は 50% H₂SO₄ を使用したる場合の者ととは稍々相異せるを認む。尙之等より水鹽化物其他の結晶誘導體を製せんと試みたれども何れも好結果を得る能はざりき。

(3) ZnCl_2 による脱水. ZnCl_2 5g を熔融せしめ乾燥器中にて冷却後ベニヒオール 5g を之に加へて油浴上に 160~170° に熱し一時間後全體を水中に投じエーテルにて油狀物質を回収しナトリウム上にて之を分溜したるに常壓に於て 172~173° の沸點を呈する炭化水素を得たるも収量甚貧弱なり其性質は次の如し:

b. p. 172~173°; d_4^{25} 0.8493; n_D^{25} 1.4670;

ベニオールのエステル類 (1) 蟻酸エステル 等量の蟻酸とベニヒオールを常溫にて乾燥せる HCl にて處理したる後水浴上に 一時間加温し冷却後水洗しエステルと稀苛性曹達溶液にて手早く洗滌後乾燥分溜したるに次の如き性質のエステルを得.

b. p. 101~103°/10 mm; n_D^{25} 1.4720; d_4^{25} 1.005; $\alpha_D^{25} + 20.50^\circ$; 臭化價 0;
M. R. 實測數 50.72; M. R. 計算數 $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ として 50.13; 鹼化價 實測數 311.3;
計算數 308.

(2) 醋酸エステル 140~150° に於て無水醋酸及び少量の無水醋酸曹達と共にベニヒオールを酯化して得たる油を常例により精製分溜したるものは次の諸性質を呈したり.

b. p. 107~108°/10 mm; n_D^{25} 1.4680; d_4^{25} 0.9888; $\alpha_D^{25} + 22.50^\circ$;
臭化價 0; M. R. 實測數 63.38; 計算數 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ 52.75; 鹼化價 實測數 278.8;
計算數 285.

(3) 安息香酸エステル ベニヒオール 10g を純トルエン 80 cc に溶解し之に無水炭酸加里 14g ベンゾイルクロリド 10 cc を加へて水浴上に 5 時間加熱し CO_2 の發生終熄するに至り全量を水中に投じ振盪し油層を分別し油層を乾燥したる後分溜に附す. 如此して得たるエステル溜分の性質次の如し.

b. p. 161~162°/5 mm; n_D^{25} 1.5233; d_4^{25} 1.0289; $\alpha_D^{25} + 15.0^\circ$;
M. R. 實測數 76.8; 計算數 $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{F}_3$ 74.24; 鹼化數 實測數 204.3; 計算數 202.1.

(4) プロピオン酸エステル 蟻酸エステルの場合と等しく所理して得たるプロピオン酸エステルの性質次の如し.

b. p. 117~120°/10 mm; n_D^{25} 1.4685; d_4^{25} 0.9825; $\alpha_D^{25} + 14.24^\circ$;
鹼化數 實測數 249; 計算數 $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$ 257.

ベニヒオールのメチルエーテル

ベニヒオール 5g をトルエン 15 cc に溶解し之に金屬ナトリウム 0.7g を加へて油浴上に加熱しナトリウムが完全にアルコールに化し溶けたりたる後之を冷却し CH_2I_2 7g を加へて水浴上に暖むること數時間 NaI の析出止むる及び之を水にて洗ひエーテルにて振盪分別し之を乾燥したる上エーテル、トルエンを溜去し更に減壓下に整溜し尙再 Na 上に整溜すれば下の性質を有するメチルエーテルを得.

b. p. 83~84°/11 mm; n_D^{25} 1.4638; d_4^{25} 0.9096; $\alpha_D^{25} + 24.00^\circ$;

ベニヒオールの鹽化物

石油エーテルを以て蔽ひたる PCl_5 (18g) の上にベニヒオール 10g の石油エーテル溶液を徐々に滴下し全部加へたりたる後 50~70° に熱し PCl_5 が全く消失するを待ち減壓下に石油エーテル及び POCl_3 を溜去したる上壓力を 10 mm に調節し整溜するに 94~97° に於て無色の液體を溜出す. 収量約 6g 其諸性質次に示す如し.

b. p. 94~97°/10 mm; d_4^{25} 1.007; n_D^{25} 1.4860; $\alpha_D^{25} + 11.70^\circ$;
M. R. 實測數 48.15; 計算數 $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$ として 48.84.

ベニヒオールの沃化物 20g 赤磷 5.9g 57% 沃化水素酸 30g を封管に納め封管爐にて 130° に二時間更に 150° に三時間加熱し冷却開管後真空蒸溜により副生せるテルペンを溜去し残渣をエーテルに採り亞硫酸水で以て過剰の沃素を除き水洗乾燥後注意してエーテルを蒸發せしめ微黄赤色の油狀物質を得. 此者は Benihiol の沃化物にして 90% アルコール、メチルアルコール、氷醋酸に難溶エーテル、無水酒精、四鹽化炭素、ベンゾルに可溶にして其恒數次の如し.

d_4^{25} 1.2596; n_D^{25} 1.5215

此者の沃度含率を定量するに

試料 0.3053; $\text{Ag}\phi$ 0.2628; $\phi\%$ 46.54, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\phi$ として 48.11

此結果は必しも理論數と一致したりと云ふべからざれども之は要するに不純物として不變化のベニヒオール其他のものを少しく含有するに起因するものなるべし. 此者を真空中に蒸溜精製せんとしたる試みは其分解の爲失敗に歸したり.

ベニヒオールの還元 (1) 脱水物の接觸還元 磷酸を用ひ減壓にて脱水生成せる炭化水素を常溫に於て PdCl_2 を接觸劑として水素にて還元したるに其吸収は其順調に進み $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ に對し H_2 の割合に略一致する量を添加したり.

試料 0.7920;	接觸劑 PdCl_2 0.005 g
吸収せる水素 (cc)	158.3
溫度	23°
壓力	762.15 mm
換算標準容積	144.7 cc
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{F}_1$ としての計算容積	136.4 cc

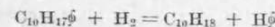
而して茲に生成せる物質の諸性質次の如し.

b. p. 162°/760 mm; n_D^{25} 1.4608; d_4^{25} 0.8449
M. R. 44.79 M. R. 計算數 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ として 43.98

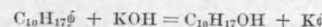
(2) 鹽化物の接觸還元 前述の鹽化物を同様に接觸還元すれば恒數稍異なる炭化水素を生ず. 整溜後の性質次の如し

b. p. 165~167°/760 mm; n_D^{25} 1.4648; d_4^{25} 0.8603;
M. R. 實測數 44.31; M. R. 計算數 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ として 43.98

(3) 沃化物の接觸還元 前記の沃化物 40g を 10% 酒精加里 250 cc に溶解し Pd-BaSO_4 5g を加へ水素氣中に振盪せるに 30° 758 mm にて 2830 cc を吸収せしむるを得たり. 此吸収量は



の式より計算したる理論數 (ca. 3400 cc) とは一致せざるは酒精加里が置換的に反應して



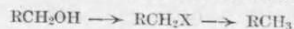
の如き副反應が伴ふ爲なるべし. 而して生成物を常法に隨ひて處理し最後に減壓分溜に附したるに 54~56°/30 mm に凡そ 8 cc 109~130°/10 mm に約 6 cc の溜出を見たり. 此内後者はベニヒオールに一致するものの如く要するに副反應の產物なり. 前者を金屬ナトリウム上に真空蒸溜し凡そ 7.3 cc の精製品を得. 其性質は整溜後次の諸値を呈す.

b. p. 165°/753.4 mm.; 75°/45 mm.; d_4^{25} 0.846; n_D^{25} 1.4550; $\alpha_D^{25} + 7.50^\circ$;
M. R. 實測数 44.25 M. R. 計算数 $C_{10}H_{18}$ として 43.98; 臭化價 0.

元素分析

試料	CO ₂	H ₂ O	C%	H%
0.1561	0.4966	0.1773	86.78	12.68
0.1219	0.3865	0.1398	86.47	12.69
	$C_{10}H_{18}$ として		86.96	13.03

以上の諸結果よりベニヒオールは脱水するか或はハロゲン化したる後還元すれば $C_{10}H_{18}$ なる飽和炭化水素を興ふるものなること確實なり。而して $C_{10}H_{18}$ が飽和化合物なる爲には双環性構造を有すべきなり。乃ちベニヒオールの双環性構造は破壊されることなく還元せられ



の如き變化をなしたるものと認むべきなり。

著者等の得たる飽和炭化水素は Sabatier 及び Sendrens¹⁾ が Camphene を還元して得たるものと酷似せる諸恒数を有す。次に比較の爲其諸値を表示す。

著者のベニヒオールより得たるもの			Sabatier 及 Sendrens のもの	
I	II	III		
b. p.	164~166°	165~167°	162°	164~165°
d_4^{25}	0.846	0.860	0.844	0.844
n_D^{25}	1.455	1.465	1.460	—
α_D^{25}	+ 7.50°	—	—	—

(但 I は沃化物より II は脱水物より III は脱水物よりしたる飽和炭化水素なり)

ベニヒオールよりベニヒオールの生成 ベニヒオールを CrO_3 にて酸化すれば $C_{10}H_{16}O_2$ なる酸及び $C_{10}H_{16}O$ なるアルデヒドを生ずることは前述の如きも此場合は大部分は $C_{10}H_{16}O$ 迄酸化されアルデヒドの収量は少く寧ろ Beckmann 溶液を以て酸化するに如かず。

ベニヒオール 20 g を氷醋酸 30 cc に溶解し氷冷の下に Beckmann's mixture 100 g を以て酸化し次で 40~45° に 20 分加熱後水中に投じエーテルにて抽出水洗三回の後重曹液にて傍生せる酸 ($C_{10}H_{16}O_2$ m. p. 110°) を除去したる上乾燥しエーテルを追い出せば約 12 g のアルデヒド分を得べし。減壓下に整溜し無色油状のベニヒオールを得恒数次の如し。

b. p. 76~77.8°/9.5 mm;	d_4^{30} 0.9698;
n_D^{30} 1.4770;	$\alpha_D^{30} + 15.00^\circ$
Semicarbazone m. p. 169°	$[\alpha]_D + 151.6^\circ$ (0.0457 g in 3.5 cc $CHCl_3$)
Phenylhydrazone m. p. 122°	$[\alpha]_D + 167.5^\circ$ (0.0498 g in 2.5 cc $CHCl_3$)
Oxime は液状	

α -Terpineol.

第一級アルコールをエステルフタル酸として分離せる残渣につき数回無水フタル酸を働かせ稍完全に第一級アルコールを除去したる上之を減壓下に分溜し次の諸溜分を得たり。

1) *Compt. rend.*, 132 (1901), 1256; *A. ch.* [8] 4, 391.

	b. p./10 mm	d_4^{18}	n_D^{18}	α_D^{18}	量 (g)
(i)	86~85°	0.9836	1.4982	—	3
(ii)	88~90°	0.9633	1.4866	—	2
(iii)	90~94°	—	—	—	2
(iv)	94~98°	0.9395	1.4831	+ 35.7°	8
(v)	98~100°	0.9397	1.4836	+ 43.6°	12
(vi)	100~118°	0.9680	1.4953	+ 23.0°	28

以上の中 (i) は主としてベニヒオールよりなり Semicarbazide により m. p. 214~216° の Semicarbazone を興ふ又 (vi) は無水フタル酸と結合に洩れたるベニヒオールなること其恒数の値より略想像し得る處にして實際酸化後 110° の m. p. を有する Benihic acid を生成すること及び同時に m. p. 169° の Semicarbazone を興ふるベニヒオールを生ずることを確證したり。 (iv) 及 (v) は沸點比重等 α -Terpineol に酷似するを以て 1,2,8-Trioxo-*p*-menthane の生成を試みたり。乃ち溜分 6 g を $KMnO_4$ 溶液にて Wallach の行へる通りに酸化したる m. p. 121° の結晶を得 1,2,8-Trioxo-*p*-menthane と混溶するの融點降下を示さず。又直接に Nitrosochloride を製したるに其融點 112° にして α -Terpineol-nitrosochloride の融點と一致す。

セスキテルペン

前掲分溜表の (10)~(13) 乃ち 5 mm 壓下の沸點 105~125° の溜分は其鹼化値醋化後の鹼化値何れも甚小にして其沸點は凡そ Sesquiterpenes に相當するを以て先金屬ナトリウム上に數日間煮沸したる後減壓下に蒸溜したるに其大部分は 127~131° に於て溜出す。其性質次の如し。

b. p./10 mm 127~131°;	d_4^{21} 0.9162;	n_D^{21} 1.5088;	$\alpha_D^{21} + 35.7^\circ$;
M. R. 實測数 66.45;	M. R. 計算数 $C_{15}H_{24}F_2$ として 66.15;		

此者を Widmer 分溜管を附し更に再三減壓分溜し次の五溜分を得たり。

	b. p./10 mm	d_4^{21}	n_D^{21}	α_D^{21}	M. R. (obs)	収量 (cc)
(l)	128.5~130°	0.9176	1.5081	+ 22.00°	66.26	25
(m)	130°	0.9177	1.5088	+ 31.60°	66.33	30
(n)	130°	0.9182	1.5093	+ 37.00°	66.35	35
(o)	130°	0.9194	1.5095	+ 38.00°	66.30	35
(p)	130~131°	0.9232	1.5097	+ 40.2°	66.05	38

(i) 呈色反應 以上の各溜出各一滴宛を氷醋酸 5 cc に溶解し之に濃硫酸一滴宛を加ふるに凡て先黄綠色を呈し暫時にして紫藍色に變ず。但其變化の速度は稍緩慢なり。氷醋酸の代りに無水醋酸を作用すれば先鮮綠色を呈し次で青色に變ず。而して其變色の速度は稍迅速なり。又溶媒にクロロフォルムを使用すれば色相は先黄綠色となり橙色に變ず。

(ii) HCl, HBr, 及び HI の作用

a) HCl の作用 各溜分を無水エーテルに溶解し氷冷しつつ乾燥せる鹽化水素瓦斯を通ずるに (l) は少量 (m) (n) (p) は皆多量の結晶を析出す而して此結晶は各別に再結晶を行ひたるに皆 103~104° の融點を呈し相互混融するも融點の降下なく全く同一物なるを示す。Cadinene dihydrochloride m. p. 117° と混融するに其融點は 110° となる。

b) HBr の作用 試料を氷醋酸に溶解し 48% HBr を少量宛加へ振盪するに暫時にして全容固結す。一夜冷所に放置後濾過し冷酒精にて洗滌すれば純白の結晶を得。此結晶は溫酒精、酸エチル等より再結晶困難を極め殊に溫酒精を用ひたる場合には突沸に伴ひ急速に分解し了ることあり

き。再結晶の目的には Acetone は稍適當にして之より m. p. 112~114° のものを得。Codinene dihydromide m. p. 125° と混融するに融點 98~106° を示し同一物に非ることを想はしむ。[α]_D=0.

c) H₂O の作用 試料を氷醋酸にとかし d=1.56 の沃化水素酸を徐々に加へつ振蕩し H₂O の稍過剰を加ふ。此際温度の降下著しきを以て時に應じ少し宛加温する必要あり。暫時の後析出せる多量の結晶を濾過し冷酒精を以て洗滌すれば純白色針狀の結晶となる乾燥後の m. p. 114~116° なり。Acetone より再結晶せしめ m. p. 117~118° 迄上昇せしめ得べし。但此者は稍不安定にして真空乾燥 2 時間に及べば明かに微黃色を呈するを認め其融點も 113~114° となり更に一夜放置すれば着色漸く著しく m. p. は 107~108° まで降下す。但之を再アセトンより再結晶を行へば m. p. は再 117~118° に上昇す。[α]_D 0.

新に再結晶し急速に乾燥したる m. p. 117~118° のものを m. p. 106° の Cadinene dihydromide と混融すれば m. p. 96~103° となる。

(iii) Nitrosite, Nitrosate, Nitrosochloride.

常法により Nitrosite, Nitrosate, Nitrosochloride の生成につき實驗を行ひたれども成果を収め得ず。

(iv) Hydrochloride より Sesquiterpene の再生。

m. p. 103~104° の Hydrochloride 7 g を 30 cc の氷醋酸に溶解し 7 g の無水醋酸曹達を加へて型の如く處理して再生せしめたる Sesquiterpene は次の諸性質を呈したり。

b. p. 129~130°/10 mm.; d_4^{21} 0.9191; n_D^{21} 1.5074; α_D^{21} -10.32°;
M. R. 實測數 66.10; 計算數 C₁₅H₂₄F₂ 66.15.

此者に再 HCl を働かしむれば m. p. 103~104° の全く同一なる Hydrochloride を生じ混融點降下なし。[α]_D=0. 又 HBr, H₂O 等を用ふるも同様に前記の者と同一なる m. p. 112~113°, 及び 117~118° の結晶を與ふ。而して更に再此水鹽化物より再生したる Sesquiterpene は矢張左旋性にして次の如きものなり。

b. p. 130~139/10.2 mm.; d_4^{21} 0.9160; n_D^{21} 1.5060; α_D^{21} -48.00°;
M. R. 實測數 66.16; M. R. 計算數 C₁₅H₂₄F₂ として 66.15.

次に諸般の狀況に鑑み最純粋と考へらるべき (p) なる溜分より Dihydrochloride を製し夫より再生せし Sesquiterpene の性質を検するに

b. p. 130~131°; d_4^{21} 0.9189; n_D^{21} 1.5080; α_D^{21} -40.34°;
M. R. 實測數 66.17; M. R. 計算數 C₁₅H₂₄F₂ として 66.15.

の如し。而して何れの場合に於ても其水鹽化物の旋光性は皆無にして而かも夫より再生せられたるセスキテルペンが正反對の旋光度を呈するは甚興味ある事實にして d-Cadinene が左旋の水鹽化物を経て l-Cadinene に移行する事實と對照し特に注目し値すと云ふべし。

(v) 接觸還元 (p) 溜分 2.707 を 50 cc の氷醋酸にとかし Platinum black 0.03 g を接觸劑として水素にて還元する 25°, 762.3 mm に於て其 679 cc を吸収す。C₁₅H₂₄F₂ としての理論値より約 5% 高きも漏洩其他の誤差を考慮に入れば此數値を以て二箇の二重結合に相當すと見て差支なからむ。生成物質の性質は

23~124.2°/10 mm.; n_D^{25} 1.4820; d_4^{21} 0.8860 α_D^{21} -9.52°;
M. R. 實測數 66.92; M. R. 計算數 C₁₅H₂₈ として 67.07.

(vi) Na-Amylalccohol による還元 (p) 溜分 4 g をアミルアルコール中に於て 10 g 金屬ナトリウムにて還元せんと試みたるも其結果は全然否定にたり反應體より注意して回収せる物質は全く原物質と同一なることを認めたり。

(vii) 臭素數 (p) 溜分 0.2207 g に対し 0.3459 g の Br を消費す。C₁₅H₂₄F₂ としての計算値は 0.3458 g にして二重結合二箇あることは決定的なり。

(viii) 50% H₂SO₄ の反應 (p) 溜分を 50% H₂SO₄ と攪拌すれば次第に其旋光性は消失す其狀況次の如し。

時	0	2	4	6	8	10	12	14	28
温度	20°	20°	20°	80°	80°	80°	80°	80°	80°
旋光度 (α_D^{20})	+40.2°	+36.0°	+30.0°	+25.0°	+18.08°	+13.9°	+7.3°	+1.43°	+0.35°

(ix) Cadalin の生成 Cadinene より Cadalin を生成せしむる方法と全く同様な操作の下に脱水素を行ひて得られたる物質は精製後 b. p. 287~291°; n_D^{20} 1.5820 にして Pierie acid により m. p. 115° の Picrate を生ず。又 Styphnic acid により m. p. 138~139° の Styphnate を與ふ。而して之等を Cadinene より製したる Cadalin picrate 並びに Cadalin styphnate と混融するも融點降下なし。

以上より此 Sesquiterpene は Cadalin 核を有し共轭性なき二箇の二重結合を有する Cadinene に非ざる炭化水素なるを知り之を Sesquibienihene (セスキベニヘン) と命名したり。此者の化學構造に就ては稿を改めて論ぜんと欲す。

セスキテルペンアルコール

分溜表に示す (15) (16) 及び (17) (18) は其性質より一見して Sesquiterpene alcohols を主成分とするものなるを知るべし。而して之等の鹼化値酯化後の鹼化値は次の如くにして要するの少量のエステルを交へたる各級セスキテルペンアルコールの存在を指摘す。

	b. p. 5 mm	d_4^{21}	n_D^{16}	α_D^{16}	鹼化値	エステル化後の鹼化値	收量 (g)
(15)	130~135°	0.9825	1.5120	-41.75°	17.3	143.8	250
(16)	135~140°	0.9864	1.5136	-35.75°	17.2	143.6	153
(17)	140~145°	0.9912	1.5179	-13.00°	—	—	5
(18)	145~150°	0.9960	1.5216	-14.00°	11.7	200.7	85

(I) 第三級アルコール 此中 (15) (16) は第三級アルコールを主成分とするものの如き故先各別に酒精加里にて鹼化したる上減壓分溜を行ひ更に整溜したるに次の如き溜分を得。

b. p. 149~152°/10 mm.; d_4^{18} 0.9818; n_D^{16} 1.5122; α_D^{18} -33.00°;
臭素價 實測數 0.737; 計算數 F₁ として 0.720; M. R. 實測數 67.87;
計算數 C₁₅H₂₆OF₁ として 68.03.

(a) 呈色反應 此一滴を各部に CHCl₃, CH₃CO₂H, 及無水醋酸に溶解したる者に一滴宛の濃硫酸を加ふるときは夫れ夫れ葡萄酒色紫紅色青色を呈す。

(b) HCl の作用 1:1 のエーテル溶液を氷冷しつつ乾燥 HCl を通ずれば暫時にして水滴の如きものの沈み行くを認むべく體て美しく針狀結晶を析出す。エーテルを溜去すれば更に多量の結晶を回収し得。此結晶は酒精より再結晶後 m. p. 117° にして Cadinene dihydrochloride と混融するに全く融點の降下を見ず。

(c) 蟻酸による脱水 試料 8 g 純蟻酸 25 g の混合物を徐々に煮沸すること二時間の後水中に投

じ油分を回収し之を蒸溜し次の如きセスキテルペン様の炭化水素を得たり。

b. p. 126~127°/10 mm.; n_D^{17} 1.5103; α_D^{17} + 5.6°; d_4^{17} 0.9181; M. R. 實測数 66.84;
M. R. 計算数 $C_{15}H_{24}F_2$ として 66.15; Dihydrochloride m. p. 117°.

此水鹽化物も Cadinene dihydrochloride と混融するも融點の變化を來さず。

(d) 硫黄による脱水素並に脱水 此者を硫黄と共に 250° に加熱して得らるる物質は b. p. 296°;
 d_4^{15} 0.9820; n_D^{15} 1.5859: なる液體にして Cadalin picrate 及 Cadalin styphnate を與ふ。

(e) 無水フタル酸の作用 常法に随ひ溶媒にベンゼンを用ひ無水フタル酸を働かしむるも或は又直接に 120~130° に於て無水フタル酸を働かしむるもエステルを認むべからず。此事より本セスキテルペンアルコールは第三級に屬するものなることを想はしむ。要するに此者は嘗て Semmler 及び Jonas の所謂 Cadinol の一種と認むべきものならむか。次に參考の爲 Semmler & Jonas の Cadinol 及び著者の一人(加福)が嘗て臺灣杉より分離したる同系アルコールたる Taiwanol と本物質との性質を對照すれば

本物質	Cadinol ¹⁾	Taiwanol ²⁾
b. p.	149~152°/10 mm	155~165°/15 mm
α_D^{20}	0.9802	0.9720
n_D	1.5122 (16°)	1.50702 (20°)
α_D	-33.00°	+ 25°
M. R. 實測値	67.87	67.97
Phenylurethane —	—	m. p. 134~135°

(II) 第一級アルコール 次に溜分(18)を酒精加里にて鹼化後型の如く精製蒸溜するに主溜分は次の如きものとなる。

b. p. 162~164°/10 mm.; 294~296°/758 mm.; n_D^{15} 1.5200; d_4^{15} 0.9896;
 α_D^{15} -13.00°; 臭化價 1.19 ($C_{15}H_{26}OF_1$ として 0.721—此實驗中 HBr 中の發生著しきを認む)
M. R. 實測数 68.18; M. R. 計算数 $C_{15}H_{26}OF_1$ 68.13.

水素吸収は試料 0.4720 g に對し 18° 758.3 mm に於て 537.6 cc に達し $C_{15}H_{26}OF_1$ としての計算より約 4% 高きも先一致するものと見て可なり。

(a) 呈色反應 クロロフォーム溶液としては濃硫酸一滴により紅色を呈し漸次紅褐色に變ず。氷醋酸溶液にては紫紅色となり又無水醋酸を使用すれば綠色を経て速かに藍青色をあらはす。

(b) HCl の作用 エーテル溶液 (1:1) に乾燥 HCl ガスを通ずるも脱水作用なく又結晶物質の析出も認むるを得ず。

(c) 蟻酸の作用 純蟻酸を働かしむるときは煮沸十時間に及ぶも脱水の形跡なく反つて蟻酸エステル若干を生成す。

(d) 50% H_2SO_4 の作用 50% H_2SO_4 と攪拌すれば幾分か脱水せらるるが如きも收量極めて貧弱にして其大部分は不變化に止まり一部樹脂狀の物質となる。

(e) 無水フタル酸の作用 ベルズルを溶媒として型の如く水浴上にて無水フタル酸と煮沸すれば三時間にして殆定量的に液狀のエステルフタル酸を生ず。不變化物を常法に隨つて除去したる後苛性加里にて鹼化して原物質を回收するときは 86% を純粹なる狀態を得べし。如此再生したる純物質の恒數次の如し。

b. p. 163°/10 mm.; 294°/760 mm.; α_D^{12} -12.00° d_4^{12} 0.9890;
 n_D^{12} 1.5192; M. R. 實測数 67.51 (分子量=220), 68.12 (分子量=222);
M. R. 計算数 $C_{15}H_{24}OF_2$ 67.66; $C_{15}H_{26}OF_1$ 68.13.

元素分析

試料	CO ₂	H ₂ O	C%	H%
0.2154	0.6384	0.2059	80.83	10.58
0.2237	0.6737	0.2214	80.34	10.76
$C_{15}H_{24}O$			81.82	10.91
$C_{15}H_{26}O$			81.08	11.71

以上より考ふるに此者は恐らくは二つ以上の第一級アルコールの混合物なるべし。其分離法に就て種々試みたれども未だ充分成功に至らず他日成功の曉改めて報告すべし。

摘 要

- 1) ペニヒ材油は其葉の精油に比しテルペン少量にしてテルペンアルコール分の含量甚大なり。
- 2) テルペンとしては *d*- α -pinene, *d*-Camphend 最多く其活性甚大なり。
- 3) テルペンアルコール中に二つの新第一級アルコールを含有し一は $C_{15}H_{18}O$ 他は $C_{15}H_{16}O$ に相當す。之等を著者等は夫れ夫れペニヒオール及ペニヒノルと命名せり。
- 4) Sesquiterpene として Hydrochloride の m. p. 103~104° なる新物質あり。之を Sesquibemihene と命名せり。
- 5) Sesquiterpene alcohol 溜分に Cadinol 系のものの他に少くとも一種の第一級アルコールを含有す。

(灣總督府中央研究所工業部報告)

昭和8年11月15日印刷
昭和8年11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