

始



(日本化學會誌第五十九卷第二號別刷)

臺灣總督府中央研究所工業部報告

第二〇四號

臺灣產野生赤香茅の精油に就きて

加 福 均 三
瀬 邊 恵 鏡
加 藤 亮



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

No. 204.

Essential Oil of "Montsukigaya," *Andropogon*

intermedius R. Br. var. *Punctatus* Hackel

By Kinzō Kafuku
Yeigai Sebe
Ryo Kato

(Reprinted from the Journal of the Chemical Society of Japan
Vol. 59 No. 2 1938.)

1938

工業部報告第204號正誤表

頁	行	誤	正
315	40	ケント	ケトン
318	31	第三期	第三
322	18	赤香茅油	赤香茅油中
323	15,19,	カブリン	カプリル
"	32	或は $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{CH}$	或は $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{-}\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{OH}$
325	7	$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \backslash \\ \text{C} / \text{COOEt} \\ \text{C}_7\text{H}_{15} / \backslash \text{COOEt} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \backslash \\ \text{C} / \text{COOEt} \\ \text{C}_7\text{H}_{15} / \backslash \text{COOEt} \end{array}$

臺灣野生赤香茅の精油に就きて

(昭和十二年十二月十三日受領)

加 福 均 三 瀬 邊 惠 鏡 加 藤 亮

臺灣産香茅中栽培種に屬するものは其系統明らかならざるも主として南洋方面より輸入せるものが漸次繁殖せるものにして此等の精油成分に關しては篠崎¹⁾ 賀田²⁾ 加福³⁾ 諸氏の研究あり。臺灣に野生せる香茅は數種類あるもいづれも含油量少く且其香氣劣れる爲か實用されず。唯一種なるモンツキガヤは其收穫年1回に過ぎざるも(栽培種は普通年3回以上)含油量は一般野生種に比して稍多く約0.3~1.2%に達し其精油は他の香茅油と異なる特殊の香氣を有す。

モンツキガヤは禾本科に屬し學名 *Andropogon intermedius*, R. Br. var. *punctatus* Hackel. にして1年生の宿根草。形狀スキに似て就中ヒミアブラススキ(*Andropogon Mieranthus*, Kunth.)と識別し難し。印度支那、トンキン、ヒリツピン、スマトラ、ジャバ、オーストラリアに分布すと云はれ臺灣にありては新竹高雄兩州に多く野生し臺北地方にありては淡水附近の丘陵に密生す。長さ40cm内外幅1.5cmの細長き葉を有し古き葉は其周邊に紫赤色の紋理を顯す。晩秋長さ60cmに達する花莖を出し紫赤色の穂を著く。其香氣は常時著しからざるも開花期に至りて漸次強く葉穗共に精油を含むに到る。赤香茅の名稱は其穂葉の紫赤色なるに因みて名けられたるものと思はる。モンツキガヤの蒸氣蒸溜によりて得らるる精油は極めて特異なる性質を有しその成分はテルペン系物質として左旋リモノン、左旋カチネンを含むも全精油の過半を占むるは一種のケトンにして先年臺灣中研農薬部の故奥村吾三郎氏⁴⁾は便宜上之を Himenone と命名せるが調査の結果此者は *n*-Propyl-heptyl-ketone 即ち Undecanone-(4) なるを知れり。其他このケトンの還元生成物たる右旋性の Alcohol 約5%あり。又 Decyl alcohol の異性體と考へらるる極めて微細なる右旋性を有する第一アルコール約3%あり。尙微量の *n*-Octyl alcohol 及 $C_{10}H_{22}O$ に相當する第二アルコールあり。全草を蒸氣蒸溜して得らるる精油中各0.5%を占むるが殊に後者は穂のみより得らるる精油中に特に多量にして10%内外を占む。恐らく Ethyl-heptyl-carbinol ならむ。以上の如きアルコールの外、水に可溶なる一二の低級アルコールをも含むもの如く全精油の15%を占むるエステルは其沸點左迄高からざるも之を鹼化して得らるる酸は醋酸正醋酸を除きていづれもカブロン酸、エナント酸、カプリル酸の如き比較的高級なる脂肪酸にしてその量合せて7%に達す。従つてプロピル、ブチル等の低級アルコールの存在を想像し得べきも之等は鹼化後の蒸溜に際して逸し去れり。以上の如き低級又は高級のアルコール、酸及ケトンがいづれも直鎖状飽和物質にして一般の *Cymbopogon* oils の共通成分たるオレフィンテルペン系アルコール、アルデヒド等の痕跡をも認めざるは本精油の特性とす。尤もある種のレモングラス油より Methyl-heptyl-ketone の如き物質が分離せられ居る事實⁵⁾は既に知られ居るも本精油の如く其主成分がいづれも直鎖状物質なるレモングラス油は未だ知られず。又これらが共に含まるる Limonene, Cadinen の如きテルペン系物質と如何なる關係にあるかも明かならず。尙本精油の主成分たる Himenone は酸性亞硫酸曹達と結合せざるも他に結晶性附加物と與ふる微量のアルデヒドありて Isodecyl alcohol の酸化によりて得らるるアルデヒドと同一物質なるを知れ

1) 篠崎: 工化, 16(1913), 184. 2) 加福: 工化, 16(1913), 187. 3) 賀田: 工化, 19(1916), 219.
4) 未發表原稿による. 5) Barbier, Bouveault: *Compt. rend.*, 118(1894), 198.

り。又本精油中には0.05%程度の遊離酸及フェノールありフェノールの本性は明らかならざるも酸は主としてエナント酸及カプリル酸より成る事を確めたり。前記諸成分を除ける高沸點部は長く連続して溜出しその旋光度を昇降するを見るも各溜分微量にして精査し得ず。蒸溜残油もやや多く後述の操作によりて溜出し得ずして残るもの全精油に對し5%に達するも分離し得ずして終れり。尙モンツキガヤの蒸溜に際して溜出水に伴ひて含まるるものありエーテル抽出による結果は大部分前記物質のいづれかなるも最も低き沸點を有する部分にテルペン様物質あり其沸點より考へて $C_{10}H_{16}$ なる式を考へ得るも臭素吸収の能なく本性明かならず。

實 験 之 部

原料精油 臺灣野生の赤香茅 *Andropogon intermedius*, R. Br. var. *punctatus*, Hackel. の精油に就きては1925年シムメル會社の簡單なる記述あり⁶⁾これによれば其性質次の如し。

$$d_4^{20} 0.8850 \quad n_D^{20} 1.5018 \quad \alpha_D^{20} -9.50^\circ$$

$$\text{酸價} 15.65 \quad \text{エステル價} 72.64 \quad \text{鹼化後エステル價} 176.64$$

淡水産の穂のみより得らるる油は收量0.5% 次の性質を有す:

$$d_4^{20} 0.8900 \quad n_D^{20} 1.4613 \quad \alpha_D^{20} -10.00^\circ$$

$$\text{酸價} 1.37 \quad \text{エステル價} 56.84 \quad \text{鹼化後エステル價} 130.18$$

新竹州大湖産のものを穂葉合せて蒸氣蒸溜せる精油は收量1.2%に達す。

$$d_4^{20} 0.8589 \quad n_D^{20} 1.4544 \quad \alpha_D^{20} -3.20^\circ$$

$$\text{酸價} 1.69 \quad \text{エステル價} 39.18 \quad \text{鹼化後エステル價} 91.45$$

シムメル會社の報告は收穫方法收量等を明にせず比重亦相當大にして同一物なりや否や明かならざるも旋光度エステル價等より見て穂より得たるもの如く又左旋リモノン、遊離醋酸、醋酸を確認し得たる點より見て同一精油なりと思はる。溜出水よりエーテルにて抽出して得らるる最低沸點部は次の恒数を有す。

$$\text{沸點} 141\sim 143^\circ/756 \text{ mm.} \quad d_4^{20} 0.8155 \quad n_D^{20} 1.4686$$

$$\text{元素分析: 試料} 0.1093 \text{ g} \quad \text{CO}_2 0.3525 \text{ g.} \quad \text{H}_2\text{O} 0.1105 \text{ g.} \quad \text{C} 87.96\% \quad \text{H} 11.33\%$$

$$C_9H_{14} \text{ としての計算値} \quad \text{C} 88.50\% \quad \text{H} 11.50\%$$

本物質は沸點より見て C_9H_{14} なりと思はるるもアルカリ性過マンガン酸加里と煮沸して僅かに反應するのみにして臭素を吸収せず、水酸化物を與へず従つてサンテン系の不飽和炭化水素とは考へられず、微量の爲これ以上検討せず。モンツキガヤの新鮮なる精油は微黄綠色を有するも時には褐黄色を帯びる事あり。普通酸價著しからざるも時日の経過と共に増加する傾向あり。モンツキガヤの穂より得たる油は穂葉を合せる全精油に比しエステル及遊離アルコール多く特に第二アルコールの含量は約30%に達する點相異するも其他の成分は殆ど同一なると各溜分少量の爲微細の點は精査し得ず。以下穂葉を合せる全草油に就きて行へる研究を記するものとする。本精油を酸性亞硫酸曹達飽和溶液と永く振盪すれば微量の輝ける板狀結晶を生じ、精油中に浮遊する爲この方法によりてカルボニル化合物を定量し得ず。フェニルヒドラジン法による定量⁷⁾も主成分たるケントが短時間内にヒドラジンを作らざるもの如く僅かに Himenone として9%内外を含むに過ぎざる結果を與へたり。よりて全精油を稀アルカリと振盪して遊離酸及フェノールを除き次に酸性亞硫酸曹達と振りてアルデヒドを分ち、次に減壓下に分溜して、テルペン部を除き残油を酒精加里によりて鹼化してエステル狀の酸を分ち、更に残油をベンゼン溶液にて及溶媒なしに順次無水フタル酸を作用せしめ、之を反復して第一及第二アルコールを分ち、各部分及残油を夫々減壓及常壓にて精留せり。

遊離酸及フェノール 本精油をアルカリ溶液と振盪して得らるる遊離酸及フェノールは精油850gに對し約3gなり。常法にてフェノールを分離するに次の恒数を呈す。沸點 $120\sim 132^\circ/8 \text{ mm.}$ $d_4^{20} 0.9180 \quad n_D^{20} 1.4400 \pm 0.02$

6) *Schimmel Berichte*, 1925. 3. 7) *Schimmel. A. R.*, 1912, 77.

常法により安息酸エステルを得んとせるも結晶せず。酸は常態にて分溜するに、微量の醋酸と思はる部分に伴ひ大部分は220~235°Cにて溜出す。沸點105~110°/10 mm. d_4^{20} 0.9276 n_D^{20} 1.4283 $\alpha \pm 0^\circ$ 之を更に分溜して沸點105~107°/10 mm. のものより、酸アミドを作るに融點93~94°にてエナント酸アミドと一致す。沸點108~111°/10 mm. の部分は三鹽化磷と作用後水冷却アンモニア水に加へて酸アミドを作り、ベンゼン稀酒精より順次再結晶せしめて融點105~106°の輝ける銀白色板状結晶となる。カプリル酸アミドの融點に就きては105~106°⁹⁾又は110°⁸⁾と云ひ一定せざるも、ここに得られたる融點105~106°のものは再結晶を反復するも最早融點變化なくカルバウム社製カプリル酸より作れるものと同様106°以上の融點を示さず、混融するも變化なく、以後此融點を以つてカプリル酸アミドの融點とせり。

アルデヒド、酸性亜硫酸曹達溶液と振りて生ずる輝ける白色板状の結晶性附加物は温時にも水及精油に溶け難く、糊状に浮遊し濾過困難なるも之をエーテルにて洗ひ乾燥後炭酸曹達溶液を加へて分解すれば微量の油状物質を生じ強きエナントル又はシトルールに彷彿たる香あり、Tollens 試薬に作用して直に銀鏡を生ずるよりアルデヒドなるを知る。微量の爲恒数測定を行はず直ちにセミカルバゾンを作り稀酒精より數回再結晶して融點51~52°の針状結晶を得。後記の Isodecyl aldehyde のセミカルバゾンと混融して融點變化を認めず。

初溜テルペン部、8 mm. に於いて85°以下に溜出する部分は d_4^{20} 0.8490 n_D^{20} 1.4713 α_D^{17} -42.12° なる恒数を有し全精油に對し10~12%に相當す。更に之を精溜すれば初溜分は沸點著しく低く、又高き左旋性を示し赤香茅油の有する旋光性の大部分はこの部分に基くことを知る。

沸點	87~89/50 mm.	d_4^{20} 0.8429	n_D^{20} 1.4724	α_D^{17} -93.88°
	89~90/ "	0.8454	1.4721	-96.00°

精油850gよりこのテルペン溜分約90g内外を得。水蒸気溶液中にて臭素を附加し融點103~104°の四臭化物を生ず美しき針状結晶なり既に左旋リモノン四臭化物と混融して融點變化を見ず。

$[\alpha]_D^{20}$ -72.94° (0.669g 四臭化物をクロロホルム10ccにてかして)

エステル状を爲せる種類：テルペン部溜去後残油を酒精加量にて酸化し原油中エステルとして存在する酸を分離するに850gの精油より58gを得たり、約7%に相當す。之を常態にて精溜するに150°附近より始り長く連續溜出して245°に到る。230~245°の部分には少量の結晶を含み精製後融點166~168°の美しき針状結晶となる。空氣中にて比較的速に流動化する爲め、更に精査する能はず。結晶分離後の液状酸は數回精溜後主溜分として、次の4部を得たり。

(1)	沸點	158~165°	收量	12g	d_4^{20}	0.9647	n_D^{20}	1.3998	$\alpha \pm 0^\circ$
(2)		200~210°	11 "		0.9302		1.4123	"	
(3)		220~225°	11 "		0.9220		1.4194	"	
(4)		230~235°	10 "		0.9062		1.4202	"	

(1) は其恒数より見て正酪酸と考へらるるより三鹽化磷を加ふるに激しく鹽化水素を發して反應す。之を氷冷却アンモニア水に加へ強き酸アミドの臭氣を發するも水に溶け易く結晶せず、之をベンゼンにて抽出再結晶せるものは輝ける板状結晶にして融點105°を示すも正酪酸のアミド融點115°に達せず。(2) は同様の方法によりて融點98°の輝ける葉状結晶を生じ既にカブロン酸アミドと混融するも融點變化なし。(3) は同様にて融點94~95°の銀白色板状の酸アミドを與へエナントール酸化によりて得らるるエナント酸アミドと混融してエナント酸なる事を確めたり。(4) は融點105~106°の酸アミドを生じ既にカプリル酸アミドと混融して融點不變なるを見たり。以上の事實より本精油中エステルを作る酸は正酪酸(7)、カブロン酸、エナント酸、カプリル酸の如き直鎖状脂肪酸なるを知り得たり。

非アルコール性物質及第三アルコールより成る部分。

以上各部を除ける残留は相當量のアルコールを含有するに初期にベンゼン溶液にて、次に溶媒なしに無水フ

8) A. W. Hofmann: *Ber.*, 17(1884). 1408. 9) Felletar: *J. Chem. Soc.*, 45(1868), 624.

タル酸と處理し第一第二アルコールを除き行くに残留油は全精油に於いて75% 精油に於いて55%に相當す。850gの精油より得たる685gを數回精溜せる結果次の如し。

沸點	5 mm.	收量	d_4^{20}	n_D^{20}	α_D^{20}	精油より得たる非アルコール部の分溜
(1)	80~85°	15.0g	0.8480	1.4460	-10.18°	も粗々同様の結果を得たり。此の中
(2)	85~90°	10.0	0.8420	1.4434	-3.36°	(1)(2)は強きリモノン臭あると共に後
(3)	90~95°	50.0	0.8541	1.4422	-0.20°	述のケトンの <i>p</i> -Nitrophenylhydra-
(4)	95~100°	295.0	0.8319	1.4265	$\pm 0^\circ$	zoneを與ふるより兩者の混合物なる事
(5)	100~105°	127.0	0.8350	1.4268	$\pm 0^\circ$	明かなるも更に之を分離せずして了れ
(6)	105~107°	72.0	0.8542	1.4478	-0.42°	4).
(7)	107~110°	24.0	0.8990	1.4479	+3.50°	Himenone: 溜分(3)-(6)特に(4)
(8)	110~115°	81.0	0.8920	1.4773	-15.24°	及(5)は全精油の50%を占むる主成
(9)	115~120°	7.5	0.9144	1.4925	+10.20°	分なり。精油中に稍少く30%内外に
(10)	120~125°	5.5	0.9229	1.4988	-5.68°	過ぎず。更に精溜せるものは次の恒数
(11)	125~130°	3.4	0.9415	1.5030	+4.24°	を有す。
(12)	150~135°	1.0	0.9542	1.5028	+12.00°	沸點222~225°/750 mm. d_4^{20} 0.8336
(13)	135~140°	3.0	0.9489	1.5040	+12.56°	$n_D^{19.5}$ 1.4321 $\alpha \pm 0^\circ$ 本物質は Oil of
(14)	140~145°	1.0	0.9394	1.5132	+1.65°	Rue に似たる芳香を有し強く冷却すれ

ば結晶し0°C附近にて融解す。酸性亜硫酸曹達に附加せずフェニルヒドラジンに對する縮合も極めて不完全なり。Tollens 試薬は即時作用せざるも數日後反應す。

(a) セミカルバゾン：ヒメノンに酒精溶液中にて鹽酸セミカルバドト及醋酸曹達を作用せしむればセミカルバゾンを生ずるも結晶困難にして不純なる試料にては結晶せず、永く蒸氣蒸溜して未變の油を去り、残油を數日氷冷して初めて結晶す。純品も糊状に結晶するのみにて收量少し、稀酒精より精製して融點54°の細かき針状結晶となる。セミカルバゾンより硫酸によりて遊離せるヒメノンは次の恒数を有す。

融點	+3°	沸點	95~96°/8 mm.	d_4^{20}	0.8357	n_D^{20}	1.4318	$\alpha \pm 0^\circ$				
元素分析:	試料	0.1406g,	CO ₂	0.4006g,	H ₂ O	0.1634g,	C	77.70%,	H	13.01%		
		0.1375g,		0.3894g,		0.1603g,		77.30%,		12.99%		
							C ₁₁ H ₂₂ O	としての計算値	C	77.65%,	H	12.94%
							M. R.	52.94		C ₁₁ H ₂₂ O	としての計算値	52.90

(b) パラニトロフェニルヒドラジン：ヒメノン及パラニトロフェニルヒドラジンを少量の水溶液中にて反應せしむれば漸次赤褐色の結晶を生じ全部凝固す。再三水層より再結晶して輝ける赤褐色針状となり、融點86°となる。空氣中にて漸次表面より赤褐色に液化するに少量を精製する場合に手早く行ふ要あり。本物質は殆ど定量的に得らるるが故にヒメノンの確認に最も好都合なり。

(c) オキシム：酒精溶液にてヒメノン鹽酸ヒドロキシルアミン及無水炭酸曹達を常法の如く反應せしめ、水浴上二三時間煮沸して完全にオキシムとなる。液状にして牛蒡の如き香あり。

沸點	126~128/7 mm.	d_4^{20}	0.8842	n_D^{20}	1.4548	$\alpha \pm 0^\circ$						
M. R.	56.74	C ₁₁ H ₂₂	: NOH	としての計算値	56.01							
元素分析:	試料	0.1120g,	CO ₂	0.2923g,	H ₂ O	0.1260g,	C	71.18%,	H	12.50%		
							C ₁₁ H ₂₂ NO	としての計算値	C	71.35%,	H	12.94%

(d) ヒメノンの酸化：ケトン30gを水浴上に攪拌しつクロム酸70g濃硫酸65cc水250ccの混合溶液に滴下し行けば激しく酸化す。滴下終りて2時間加熱攪拌して止む。未變化のケトン15gを除き12gの酸性物質を得。之を常態にて分溜するに100°より240°迄連續溜出するもその主溜分は次の4部なり。

(1) は其恒数より見てプロピオン酸正酪酸の混合物なりと考へられ三鹽化磷及氷冷アンモニア水に順次作用せしめ、生ずる酸アミドは水にとくるにより、ベンゼンにて抽出再結晶するに融點 67° の輝ける板狀結晶を得るも、その融點はプロピオン酸及正酪酸のいづれのアミドとも一致せず。この酸を苛性曹達により中和し其の鹽より Scudder の方法¹⁰⁾ により *p*-Toluidid を作りて確めんとせしめ、収量極めて少く、その融點も 2 回精製後 72~73° を示すに止り、混融せずして終れり。(2) 及 (3) は共に同一物質を主とするもの如く、その酸アミドは共に融點 93~94° を示しエナントールの酸化によりて作れるエナント酸アミドと混融して、エナント酸なるを確めたり。(3) につきての分析の結果も粗エナント酸に一致す。

元素分析: 試料 0.1000 g, CO₂ 0.2356 g, H₂O 0.0969 g, C 64.51%, H 10.77%
C₇H₁₁O₂ としての計算値 C 64.25%, H 10.76%

(4) は同様の方法にて酸アミドを作れば融點 105~106° の銀白色板狀結晶を生じ既知カプリル酸アミドと混融してカプリル酸なるを確めたり。尙これらの酸を蒸留せる残液には結晶性質を含み、酒精エーテルに稍とけにくく温水にとくる性あり水より再結晶して細かき針狀となり融點 145~146° を示す。其の性質及融點より見てアデピン酸に類似するより混融するに、融點變化を見ず。以上の結果より見てヒメノンの有するカルボニル基は中央より偏れる位置にあり、その一方には少くとも炭素七原子の直鎖が結合せるを知る。他の一方は恐らくプロピルならんと思はるるもプロピオン酸正酪酸の確認に失敗せる爲この酸化生成物のみよりは決定し得ず。

(e) ヒメノンの還元: ヒメノン 20 g を酒精 200 cc にかし攪拌しつつナトリウム 15 g を加へ後 4 時間水浴上に加熱す。収量 12 g 之を無水フタル酸と處理して未變化のケトンを除きて精製すれば Himenol を得。此アルコールは次の恒数に有す。

沸點	225~228°	d_4^{20}	0.8314	n_D^{20}	1.4317	$\alpha \pm 0^\circ$
M. R.	54.15	C ₁₁ H ₂₀ O としての計算値 54.25				
元素分析:	試料 0.1228 g,	CO ₂ 0.3452 g,	H ₂ O 0.1548 g,	C 76.68%,	H 14.06%	
				C ₁₁ H ₂₀ O としての計算値	C 76.74%,	H 13.95%

本アルコールはベンゼン溶液中パラ-ヨードビフェニルイソチアネートと作用し融點 135° のパラ-ヨードビフェニルウレタンを興へ又フタル酸エステル酸銀は白色微細なる。結晶にして 159° 迄分解せずこの温度にて明瞭に融解分解す。これらの點に於いてここに得らるるヒメノールは原精油に存在する右旋性ヒメノールと幾分性質を異にす。

(f) ヒメノキシムのベックマン轉位: ヒメノキシムは硫酸によりて順調に轉位せず、無水エーテル中五鹽化磷によりて最も良く轉位す。即ちオキシム 30 g を無水エーテル 450 cc にかし五鹽化磷 35 g を徐々に加へ終りてエーテル溜出水にて分解す。轉位生成物は蒸留中屢々結晶の析出を認むるも溜出物は全部液狀にして強き酸アミドの臭あり鹽素を含まず。この轉位により沸點著しく高まり轉位充分なるを察し得。

融點 $\pm 3^\circ$	沸點	150~151°/6 mm.	d_4^{18}	0.8865	n_D^{18}	1.4496	$\alpha \pm 0^\circ$
M. R.	56.04	C ₁₁ H ₂₀ N:O としての計算値 56.34					
元素分析:	試料 0.1684 g,	CO ₂ 0.4385 g,	H ₂ O 0.1844 g,	C 71.02%,	H 12.43%		
	試料 0.1239 g,	0.3345 g,	0.1471 g,	71.31%,	12.00%		
				C ₁₁ H ₂₀ NO としての計算値	C 71.35%,	H 12.43%	

この轉位によりて得る物質 10 g 宛を取り酒精 25 cc 苛性加里 10 g を加へ封管中に 200~220° に熱する事 20 時間にして止め内容物を水にかしエーテルにて鹽基性物質及未變化の酸アミドを抽出しエーテル抽出液に稀鹽酸を加へて鹽基性物質を水に移行せしめ未變化の中性物質を分離す。かくして得られたるアルカリ性及酸性溶液

10) Scudder: *Am. Chem. J.*, 1903, 29.

に夫々稀硫酸稀苛性加里を加へて、夫々の酸性及鹽基性物質を遊離せしめてエーテルにて抽出す。ベックマン轉位後の酸アミド 40 g より酸性物質 14 g 鹽基性物質約 12 g を得。

酸は分留して次の二つの主成分に分ち得。

(1)	沸點	158~167°	収量	2 g	d_4^{20}	0.9540	n_D^{20}	1.3958
(2)		234~237°		11 g		0.9078		1.4232

(1) は其恒数正酪酸と一致するが從來度々其確認に失敗せるより、次の如き方法にてパラトルイチドを作りて之を検せり。即ちこの酸を當量の三鹽化磷に加へ、水浴上に温めて鹽化水素の發生止むる後細粉せるパラトルイチンを加へ後全部を油浴上にて熱して融解せしむ。後稀鹽酸にて未變化のパラトルイチンを除き次に稀アルカリにて不變の酸を洗ひ除く。稀酒精より再結晶せるものは輝ける板狀結晶にして融點 74~75° を示す。同様の方法にて作れる、既知正酪酸のパラトルイチドと混融するも融點變化なく、正酪酸を確認せり。以上の方法は Scudder の方法よりも良好なる結果を興ふるを知れり。

(2) は其恒数全くカプリル酸と同じく分析も亦此と一致す。

元素分析: 試料 0.1270 g, CO₂ 0.3070 g, H₂O 0.1249 g, C 66.05%, H 10.92%
C₈H₁₆O₂ としての計算値 C 65.98%, H 11.11%

此の酸のパラトルイチド及酸アミドを上述の方法にて作るに前者は 67° 後者は 105~106° の融點を示し前者は細かき板狀結晶後者は大なる輝ける板狀結晶となる。共に既知カプリル酸より作れるものと混融して融點變化を認めず。

鹽基性物質のエーテル抽出液は 60° 附近にてエーテル蒸溜を行ふに一部のアミンはエーテルと共に溜出す。残れる鹽基性物質を分留し、只 1 種次の恒数のアミンを得。

沸點	154~157°	d_4^{20}	0.7767	n_D^{20}	1.4232
----	----------	------------	--------	------------	--------

この物質は強き腐食臭を有し揮發性強く、コルクを犯し皮膚に觸れて強き疼痛を起しむる性あり。沸點其他より見てノルマルヘプタチルアミンなるを思はしめ、分子屈折も 37.70 にして計算値 37.69 と一致するも微量の水を含むもの如く、數回の分析値は一致せず。之と無水炭酸加里と共に密閉する事 2 週間にし乾燥せしめたものは粗一致す。

元素分析: 試料 0.1215 g, CO₂ 0.3245 g, H₂O 0.1647 g, C 72.84%, H 15.06%
C₇H₁₇N としての計算値 C 73.04%, H 14.78%

このアミンのビクレートを作り、石油エーテル及エーテルにて精製すれば融點 120° を示し。アルコールより精製せるものは板狀石油エーテルよりするものは絹絲狀を呈し共に綠色を帯びたる黄色結晶なり。其融點は文献¹¹⁾ 記載のノルマルヘプタチルアミンビクレートと一致す。このアミンの鹽化金酸鹽は文献には見ざるも黄金色針狀の結晶にして、アルコール、エーテルに可溶し。融點 126~127° なり、含金率も亦本アミンがヘプタチルアミンなるを示す。

試料	0.4807 g,	Au	0.2067 g,	Au	43.00%
		C ₇ H ₁₇ N としての計算値 Au 43.32%			

ノルマルヘプタチルアミン以外の低級アミンはエーテル抽出液より、エーテルを溜去する際エーテルと共に溜出するより、之を稀鹽酸と振りて水に移行せしめ、水浴上に蒸發して鹽化鹽の結晶を得。この鹽化鹽は吸濕性強く融點測定を爲し得ず。之を酒精溶液中にて鹽化金酸鹽に變化せしむるに始めに析出するは融點 126~127° のノルマルヘプタチルアミン鹽化金酸鹽なるも、之を除去しかつ長く放置する時は微細なる針狀結晶を生じ融點 167~168° を示す。このものは黄金色の輝ける結晶なるも漸次暗褐色粘性となり、分解する爲め、空氣中にて長く乾燥せしめ得ず。微量なると合せて精製分析し得ざりしも、ノルマルプロピルアミン鹽化金酸鹽につきての記載¹²⁾ と融點一致するを見る。

11) Hoogewerff, V. Dorp: *R.* 6. 386, 12) Topsøe: *J. Chem. Soc.*, 60(1883), 621

以上ヒメノオキシムのベックマン轉位により得らるる酸アミドは、加水分解により酸として、正酪酸カプリル酸を鹽基として、ノルマルヘプタールアミン及、ノルマルプロピルアミン(?)を生ずる事實より當然始めの酸アミドは

$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-CO-NH-(CH}_2\text{)}_7\text{CH}_3$ 及 $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH-CO-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH}_3$ の混合物にして、融點の低き理由も理解され、分解生成物の量より見て兩者殆ど同量宛の割合なるを知る。恐らく個々の酸アミドは相當高き融點を有するものと思はる。之より測りてヒメノオキシムは

$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-C(=O)-C(=O)-CH}_3$ 及 $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-C(=O)-C(=O)-CH}_3$ の二型の混合物なるを知り、結局本精油の主成分たるヒメノンはノルマルプロピルノルマルヘプタールケトンなるを確定し得たり。

(g) ヒメノンの合成： ヒメノンが上述の如き簡單なる構造を有すれば、カプリル酸及正酪酸のアルカリ土屬鹽を乾溜して容易に得らるる可きと思ひ之を試みるに、カプリル酸バリウム 5.3g 正酪酸バリウム 4.6g より僅に 1g の沸點 200° 以上の油を得たるのみ。

此物の性質は： d_4^{25} 0.8397 n_D^{25} 1.4393 ヒメノン様の香氣を有するも同時に強き焦臭を伴ふ。これよりパラニトロフェニルヒドラゾンを作るに、ヒメノンの場合の如く圓滑に結晶せず2週間後に得らるる微量の赤橙色針狀の結晶は再結晶2回にして、融點 76~77° 迄高め得たるも、乾燥中結晶の端より分解液化し混濁によりヒメノン生成を確むるに至らずして終れり。次にノルマルプロピル沃化物にカプリルニトリルを作用せしむる方法を試みて、良結果を得たり。先づエナントールを醋酸と亞鉛を以つて還元し沸點 174~177° のノルマルヘプタールアルコールを作り、沃度ヘプタールに變へ、更に沸點 77~78°/8mm のカプリルニトリルに變化せしむ。後の二反応は殆ど定量的に行はる。沃度プロピル 30g を無水エーテル 50 cc にかし 1g 5g を加へた部分のマグネシウムが溶解せる時カプリルニトリル 11g を加へ後時2間水浴上に煮沸せしめ次いで水、稀硫酸にて順次分解す。エーテル溜去後稍濃き硫酸と熱し未變化のニトリルを分解したる後アルカリ性にして、蒸氣蒸溜してケトンを得。この反應に際し稍多量の揮發沃度化合物を生ずるも以上の方法によりて除去し得たり。

沸點	92°/8mm.	89°/6mm.	85°/4mm.
d_4^{25}	0.8212	n_D^{25} 1.4223	M. R. 52.64 $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$ としての計算値 52.94
元素分析：	試料 0.1069g,	CO_2 0.5056g,	H_2O 0.1278g, C 77.45%, H 13.28%
			$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$ としての計算値 C 77.65%, H 12.94%

ここに得られたるケンは強く冷却すれば結晶し +3° 附近にて融解す。赤香茅油より得たるヒメノンよりも沸點僅かに低きもヒメノン様快香あり。セミカルバゾン融點 52~53° パラニトロフェニルヒドラゾンは赤橙色針狀にして融點 86° 共にヒメノン誘導體と混和して融點變化を認めず。又このケンを還元して得らるる第二アルコールは沸點 225~228° d_4^{25} 0.8273 n_D^{25} 1.4363 にしてパラニトロフェニルヒドラゾンは融點 135° の微細なる針狀結晶にしてヒメノンの還元して得らるる不活性アルコールの誘導體と混濁するも融點不變なり。

l-Cadinene 本性油中の本アルコール性物質及第三期アルコールと考へらるる部分よりヒメノン溜分を除ける殘油は永く連續して溜出し、各溜分の量少なくその本性を確め得ざるも沸點 115~125°/5mm. の部は其量稍多く又其前後の溜分が右旋性なるに反し、相當強き左旋性を示す。之を更に精溜し沸點 115~116°/7mm. の溜分を得黄褐色の粘潤なる油なり。原油に對し 7~8% を占むる事は精油及全草油共に同じ、分析の結果酸素の含有量 2~3% に過ぎず。恐らく不純物として含まるる酸素化合物に因るものと思ひ、之にナトリウムを加へて反復精溜し無色透明強屈折性の油を得たり。

沸點	106°/3mm.	d_4^{25} 0.9136	n_D^{25} 1.5052	α_D^{25} -24.00°
元素分析：	試料 0.1566g,	CO_2 0.5040g,	H_2O 0.1568g,	C 87.77%, H 11.34%
				$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{F}_2$ としての計算値 C 88.23%, H 11.76%
	M. R. 66.25			$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{F}_2$ としての計算値 65.87.

即ち双環性セスキテルペンなるを知る。

(a) セレンによる脱水素： このセスキテルペン 10g をセレン 17g と共に金屬浴上 300° 附近に熱する事 20 時間、得らるる油を Na と共に蒸溜するに 4mm にて 105° より初まり 138° に終る。133~136°/4mm の部は d_4^{25} 0.9568 n_D^{25} 1.5802 を示し酒精溶液中容易に赤橙色針狀のピクレートと與ふ。融點 115~116° にして既知カザリンピクレートと混濁して融點變化を認めず。即ち本セスキテルペンは双環性カザリン型のものなるを知る。

(b) ハロゲン化水素附加物： このセスキテルペンをエーテルにかし氷冷しつつ鹽化水素、臭化水素、沃化水素を通じ飽和せしめたる後冷却しつつエーテルを揮散せむればいづれもよく結晶す。之を夫々石油エーテルより再結晶するにいづれも針狀結晶となる沃化物は最も不安定にて數日にして褐色を帯びたりやがて液化す。臭化物之に次ぎ不安定にして、徐々に褐色を加へ來り水鹽化物のみ最も安定なり。

水鹽化物 水臭化物 水沃化物 此時の融點關係はいづれもカザネンの誘導體と一致す。又右
融點 117~118° 124~125° 105~106° 旋カザネンの二水鹽化物は左旋性を示す事周知なるが此の場合は反對に左旋セスキテルペンより右旋性水鹽化物を生ぜり。水鹽化物の旋光度 $[\alpha]_D^{25} +45.40^\circ$ (0.4364g in 14.64g CHCl_3) 水臭化物はクロロホルム溶液中旋光性を認められず。

以上各種の事實よりここに得られたるセスキテルペンは、左旋カザネンなる事疑なきも、左旋カザネン又はその誘導體を入手し得ざる爲更に確むる能はず。尚ニトロソクロライドは種々の方法を試みたるも、不純の爲か結晶せしめ得ずして終れり。因に當地に於いて入手し得たる右旋カザネンより作れる左旋性水鹽化物(融點 116~117°) とここに得られたる左旋性セスキテルペンより作れる右旋性水鹽化物(融點 117~118°) とを混濁せしむるに、融點少しく低下して、106° に於いて明瞭に融解す。又兩者の等量を混じて再結晶せるものは美しく輝ける針狀の結晶にして明かに 106~106.5° の融點を示す。不活性カザネンの水鹽化物が何度の融點を有するかは交獻に明かならざるも、曾つて加藤、池田、藤田三氏がランタナの精油より分離せるセスキテルペン Micranene は多くの點に於いてカザネンに類似し融點 105.5°~106.5° の二水鹽化物を生ずる旨報せられたり。藤田氏に請ひてミクラネン二水鹽化物(融點 105~106°) を借り之と上述の融點 103.5° の混合水鹽化物とを混濁せしめたるに、明瞭に 105.5~106.5° に融解し融點變化を認め得ず。この事實及池田等の報せられ居るミクラネンがこの種の物質としては著しく低き旋光性を有する點等より見て、或はミクラネンは不活性カザネンを主成分とせるものかと考へらるるも他の論證を得ざるが爲確定し得ず。

第二アルコール部分

原油より遊離酸フェノール、アルデヒド、テルペン部を除ける殘油を鹼化後ベンゼン溶液にて、無水フタル酸と處理して第一級アルコールを去り、次に直接無水フタル酸と共に油浴上 120° に熱し第二アルコールと思はるる部分を分離せるに原油 850g より 80g を得たり。之を分溜して次の如き結果を得たり。

沸點	4mm	收量	d_4^{25}	n_D^{25}	α_D^{25}	精油より分離せる第二アルコール部
(1)	75~80°	12.5g	0.8230	1.4250	-0.40°	分は全草を蒸溜して得らるる油よりも含有率多く、精油 30% の近く占め特に左表(1)に該當する溜分はその半ばに達す。 以上の數字より見らるる如く第二アルコールの主成分は(1)(3)(7)(8)の部分が存在するを知る。 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ なる alcohol: 溜分(1)は精溜後に於いて 204~210° の沸點を示し弱き微細様香氣あり。全草油にあ
(2)	80~85°	0.4	—	—	—	
(3)	85~90°	0.7	—	—	—	
(4)	90~95°	28.0	0.8280	1.4280	+1.20°	
(5)	95~100°	0.7	—	—	—	
(6)	100~105°	2.7	0.8611	1.4435	-1.00°	
(7)	105~110°	11.6	0.8675	1.4571	-1.48°	
(8)	110~115°	18.3	0.8698	1.4591	-1.28°	
(9)	115~120°	6.0	0.9125	1.4986	-2.00°	
(10)	120~125°	1.4	0.9314	1.4989	—	
(11)	125~130°	3.2	0.9336	1.4939	+4.24°	
(12)	130~135°	3.4	0.9349	1.4919	+4.00°	
(13)	135~139°	0.5	—	—	—	

13) 池田：本誌, 51(1930), 335.

りては含有量 0.5% に過ぎざるも、穂油中には 10~15% を含む。 d_4^{25} 0.8230 n_D^{25} 1.4250 α_D^{25} -0.40°

M. R. 49.17 $C_{10}H_{12}O$ としての計算値 49.65
 元素分析: 試料 0.1239 g, CO_2 0.3444 g, H_2O 0.1591 g, C 75.90%, H 14.00%
 $C_{10}H_{12}O$ としての計算値 C 75.95%, H 13.96%

之をクロム酸硫酸にて穏かに酸化すれば次のケトンを得。

沸點 71~73°/4 mm d_4^{25} 0.8201 n_D^{25} 1.4197 α_D^{25} ±0°
 M. R. 48.10 $C_{10}H_{12}O$ としての計算値 48.32
 元素分析: 試料 0.1085 g, CO_2 0.3337 g, H_2O 0.1265 g, C 76.80%, H 12.85%
 $C_{10}H_{12}O$ としての計算値 C 76.92%, H 12.85%

このケトンのセミカルバゾン、パラニトロフェニルヒドラゾンと共に結晶せしむる能はず、更に多量のクロム酸を用ひ之を強く酸化すればエナント酸、カプリル酸を得その酸アミドは夫々 94° 及 105° にして既知物質と同一なるを知れり、従つて本アルコールは $CH_3[CH_2]_6-CH-C_2H_5$ の如き本構造を存すと思はる。比較の爲にエチルマグネシウム沃化物にカプリルニトリルを活用せしヒメノンと同様にして $CH_3[CH_2]_6-CO-C_2H_5$ を作るに次の恒数を有し文献¹⁰⁾記載のものと同一致す。

沸點 71~73°/4.5 mm d_4^{25} 0.8338 n_D^{25} 1.4272
 M. R. 48.06 $C_{10}H_{18}O$ としての計算値 48.32
 元素分析: 試料 0.1382 g, CO_2 0.3914 g, H_2O 0.1544 g, C 77.23%, H 12.42%
 $C_{10}H_{18}O$ としての計算値 C 76.92%, H 12.82%

この合成エチルヘプタケトンに収量極めて少くも、セミカルバゾンを生じ、3回精製後融點 100~101° となる、之を前記ケトンの液状セミカルバゾンに加ふるも結晶し來らず、又エチルヘプタケトンのパラニトロフェニルヒドラゾンはヒメノンの場合に比し収量少きも再結晶2回後 73° の融點を示し之を前記ケトンの液状パラニトロフェニルヒドラゾンに加ふるも結晶し來らず、結局溜分(1)は -CH- の一方に炭素原子少くも6個が直鎖OHに結合するを知りたるのみ、沸點のやや長き範圍に亘る事實もこの部分が単一物質にあらざるを示すものと考へらる。

右旋性 Himenol: 溜分(3)は赤香茅の含むアルコールの中最も重要な一にして全草油に於いて約 5% を占むるも穂油にありては 1% 弱に過ぎず、之を分溜して次の恒数の溜分を得。

沸點 90~94°/4 mm d_4^{25} 0.8289 n_D^{25} 1.4238 α_D^{25} +1.20°
 M. R. 54.22 $C_{11}H_{18}O$ としての計算値 54.25
 元素分析: 試料 0.1253 g, CO_2 0.3519 g, H_2O 0.1587 g, C 76.59%, H 14.07%
 $C_{11}H_{18}O$ としての計算値 C 76.74%, H 13.95%

このアルコールのフェニルウレタン、 α 及 β -ナフチルウレタン、チフェニルウレタンと共に結晶せず、パラニトロフェニルウレタンは針状の結晶融點 149~150° あり、酸性硫酸加里と熱するも酈水完全ならず、このアルコール 10 g をクロム酸 5 g 硫酸 5 g 水 200 cc の混合溶液に加へ後水浴上 2 時間加熱攪拌し蒸氣蒸溜により次のケトンを得。

沸點 223~225° d_4^{25} 0.8336 n_D^{25} 1.4310 α_D^{25} ±0°

このケトンのセミカルバゾンは融點 52~53°、パラニトロフェニルヒドラゾンは 86° 融點を有し共にこれと對應するヒメノン誘導體と混融して融點不變なるを見たり、従つて本アルコールはヒメノンの還元により得らるるヒメノールとも呼ぶ可き物質にしてヒメノンの構造より見てその構造は $CH_3-[CH_2]_6-CH(OH)-[CH_2]_2-CH_3$ なるを知る、而して赤香茅精油中に存在するものは其右旋性なるも、ヒメノンの還元により得られるものは不活性

14) Pickard, Kenyon: *J. Chem. Soc.*, 103(1913) 1945.

なるが、これらの相異の爲かこの兩者より得らるる結晶性誘導體の融點は多少相異し、活性のもの一般にやや高く、混融の結果は低融點のものよりも幾分低き温度にて融解す、かかる現象は屬々見たる處に特に此處に附記す。

	パラニトロフェニルウレタン	フタル酸エステル銀	琥珀酸エステル銀
右旋ヒメノール	149~150°	169~170°	156~157°
不活性ヒメノール	135°	158~159°	—
混融	130~132°	155~156°	—

セスキテルペンアルコール (?) 溜分(7)(8)はヒメノールと共に多量に存在する第二アルコールなるが、更に精溜して次の溜分を得たり。沸點 109~110°/4 mm d_4^{25} 0.8680 n_D^{25} 1.4570 α_D^{25} -1.48°

元素分析: 試料 0.1240 g, CO_2 0.3684 g, H_2O 0.1400 g, C 81.03% H, 12.54%
 この沸點のものとしては炭素の含有量多きに過ぐるを思ひ數回の分析を繰り返せるも相同様の結果を得たり、これによれば $C_{16}H_{26}O$ (C 81.01% H 11.62%) なる實驗式最も近きセスキテルペンアルコールとしての沸點低きに過ぎ、又分子屈折は實驗値 69.65 に対し $C_{16}H_{26}O$ としての計算値 69.76 の如く一致するもかかる單環性セスキテルペンアルコールとしては比重量折率稍小に過ぐ、この部分をクロム酸硫酸にて弱く酸化して得らるる油は次の恒数を有しケトン性を認め得ず。沸點 120~125°/8 mm d_4^{25} 0.8553 n_D^{25} 1.4532 α_D^{25} ±0°

元素分析: 試料 0.1015 g, CO_2 0.3048 g, H_2O 0.1178 g, C 81.89% H, 12.89%
 この酸化生成物はセミカルバゾン、オキシム等と與へず、結局此部分については何等知り得たる處なし、因に非アルコール性部分の中、左旋カデネンを精製する爲、ナトリウムを加へて蒸溜する際、ナトリウム化合物となりて殘る部分は諸恒數に於いて此溜分と極めて酷似す。

沸點 108~109°/4 mm d_4^{25} 0.8718 n_D^{25} 1.4562 α_D^{25} -1.20°
 元素分析: 試料 0.1103 g, CO_2 0.3285 g, H_2O 0.1251 g, C 81.22% H, 12.28%
 恐らく本アルコールの分離不完全の爲か、無水フタル酸との結合不完全の爲かにより、兩部に跨りたるものと信ず、此の部分については他日報告すべき事を期す。

第一アルコール部

ベンゼン溶液にて2回無水フタル酸と處理して得らるる第一級アルコールと考へらるる部分は、全草油 850 g より 45 g にして約 5% に相當す。穂油 45 g より 0.8 g にして 2% 弱なるも微量の爲め精査せず、只其香氣より見て後記イソデシルアルコールを主とするものなる判断をなし得るのみ、45 g を減壓下に於て分溜する事2回次の如き結果を得たり:

沸點	8 mm	收量	d_4^{25}	n_D^{25}	α_D^{25}
(1)	91~95°	0.4 g	—	—	—
(2)	95~100°	4.1	0.8225	1.4265	±0°
7 mm (3)	100~105°	11.7	0.8284	1.4316	+ 0.02°
(4)	105~110°	13.4	0.8292	1.4346	+ 0.04°
(5)	110~115°	2.8	0.8824	1.4761	- 3.60°
(6)	115~120°	1.2	0.9224	1.4962	- 7.68°
(7)	120~125°	0.5	0.9415	1.5027	+ 4.08°
(8)	125~130°	1.0	0.9542	1.5032	+12.00°
(9)	130~135°	1.3	0.9589	1.5077	+12.48°
(10)	135~140°	5.5	0.9694	1.5051	+ 1.68°

この中(8)(9)は微黄色を(10)はやや強き黄色を帯び極めて粘潤なり、恐らく上々の種々の操作中に變化して生じたるものと思はる、第一アルコールの主要なるものは(2)(3)(4)の如き比較的低温の溜分にあり。

(1)は乃至(3)を集め常壓にて分溜し 195~210° の沸點の部分を取り 4 mm にて分溜前後の部分捨て次の如き溜分を得。(初溜分のみを取りたる爲か沸點著しく低下す)

沸點	73~75°/4 mm	198~203°/759 mm	d_4^{20} 0.8218	n_D^{20} 1.4273	α_D^{20} 0°
元素分析:	試料 0.1104 g,	CO ₂ 0.3003 g,	H ₂ O 0.1349 g,	C 74.19 %,	H 13.58 %
			C ₈ H ₁₆ O としての計算値	C 73.84 %,	H 13.84 %
M. R.	40.42		C ₈ H ₁₆ O としての計算値	40.48	

分析の結果は幾分不純ながらオクタールアルコールと考へられ諸恒数も粗々ノルマル-オクタールアルコールに一致す。之をクロム酸硫酸にて穏かに酸化すれば次の恒数を有するシトラール様香氣を有するアルデヒドを得。

沸點 62~63°/8 mm d_4^{20} 0.8202 n_D^{20} 1.4187 このアルデヒドのナフトシンコニ酸を作るに微細な針狀の微黄色結晶となり融點 234° を示す。これを既知物質と混融するも融點變化なし。これによりてノルマル-オクタールアルコールなる事を知る但しナフトシンコニ酸の融點はこの附近のアルデヒドは何れも極めて接近し居り、疑はしきも材料微量の爲め他の誘導體を作りて確むる能はず。

(1)乃至(3)の中沸點を(4)(5)と共に精溜せるものは次の恒数を有し本精油中最も多量なる第一アルコールなり。

沸點	225~230°	95~96°/5 mm	d_4^{20} 0.8286	n_D^{20} 1.4346	α_D^{20} +0.12°
元素分析:	試料 0.0963 g,	CO ₂ 0.2686 g,	H ₂ O 0.1112 g,	C 76.06 %,	H 12.83 %
	試料 0.1018 g,	0.2832 g,	0.1263 g,	75.87 %,	13.79 %
			C ₁₀ H ₂₀ O としての計算値	C 75.95 %,	H 13.07 %
M. R.	49.72		C ₁₀ H ₂₀ O としての計算値	49.67	

分析の結果必しも一致せざるも粗々 C₁₀H₂₀O に近し。このアルコールは薔薇様の穏かなる香氣を有し赤香茅油最も快きシトロネール様香氣を有する部分なり。少量の臭素を吸収するもその量は二重結合1個として考ふる量より遙に少く臭素吸収と共に臭化水素を發す。フェニルイソシアネートとは發熱して作用するもウレタンは結晶せず。α-ナフトールウレタンはよく結晶し精製數回後 66~67° の融點を示す。ベンゼン溶液中にてパラ-ヨードピフェニルウレタンを作れば細かき針狀の結晶となり融點 149~150° なり。このアルコールの諸恒数及これら誘導體の融點はノルマル-デシルアルコールと酷似す。

	沸點	d	n	α-ナフトールウレタン	パラ-ヨードフェニルウレタン
ノルマル-デシルアルコール	231 ²⁰ / ₇₆₀	0.8297 ₄	1.4386 ₂₀	148°	70~71°
本アルコール	225~228 ²⁰ / ₇₆₀	0.8286 ₄	1.4316 ₂₀	149~150°	66~67°

しかもアルコール自身の香に於いて相異し、ノルマル-デシルアルコールの如き刺激性なく α-ナフトールウレタン、パラ-ヨードピフェニルウレタンは混融して夫々 50~51° 及 135° に融點低下す。以下此物を假に Isodecyl alcohol と呼ぶ。イソデシルアルコール 10 g をクロム酸 5 g 硫酸 8 g 水 200 cc の混合溶液にて酸化し 8 g の油を得。

沸點	83~84°/4 mm	d_4^{20} 0.8192	n_D^{20} 1.4253	α_D^{20} +0.04°	
R. M.	48.72		C ₁₀ H ₂₀ O としての計算値	48.34	
元素分析:	試料 0.1346 g,	CO ₂ 0.3787 g,	H ₂ O 0.1532 g,	C 76.73 %,	H 12.65 %
			C ₁₀ H ₂₀ O としての計算値	C 76.69 %,	H 12.81 %

本物質はシトラール様香氣あり Tollens 試薬に強く作用するを以てアルデヒドなり。その β-ナフトシンコニ酸は白色針狀の結晶融點 236~237° を示しこの點もノルマル-デシルアルデヒドと同一なれどもそのオキシムは液狀にして融點 69~70° のノルマル-デシルアルドキシムを加ふるも結晶せず。セミカルバゾンも初め液狀にして數日後結晶し輝ける無色板狀となり石油エーテルにとかし溶液の蒸散に委せ析出する結晶を素板にて乾燥しこれを反復して融點 51~52° に達す。ノルマル-デシルアルデヒドセミカルバゾンも容易に文献記載の 102° の融點に達せざる點酷似するも兩者の混融は 30° 以下にして兩者異なるを示す。尚赤香茅油中遊離に存在するアルデヒドもセミカルバゾンの混融によりイソデシルアルデヒドなるを確めたり。イソデシルアルデヒドのパラ-

ニトロフェニルヒドラゾンは液狀にして、之にノルマル-デシルアルデヒドのパラ-ニトロフェニルヒドラゾン (粗品融點 79~80°) を加ふるも結晶せず。以上の諸事實よりノルマル-デシルアルコールとイソデシルアルコールとは異物なるを知りたるも尚沸點比重より見て、側鎖が極めて小さきものなるを知る。イソデシルアルデヒドオキシムは常法にて作り得。

沸點	120~122°/5 mm	d_4^{20} 0.9028	n_D^{20} 1.4520	α_D^{20} 不明	
M. R.	51.09		C ₁₀ H ₂₀ :NOH としての計算値	51.10	
元素分析:	試料 0.1138 g,	CO ₂ 0.2928 g,	H ₂ O 0.1269 g,	C 70.06 %,	H 12.19 %
			C ₁₀ H ₂₀ NO としての計算値	C 70.17 %,	H 12.22 %

イソデシルアルコール 8 g をクロム酸 25 g, 硫酸 40 g, 水 300 cc の混合液に加えて酸化するに酸性物質 4.2 g の外に 0.5 g のヒメノン様香氣を有する1種のケトンを得。酸性物質は常態にて分溜し (1) 200~215° 0.2 g, (2) 215~225° 0.4 g (3) 225~235° 0.8 g (4) 235~240° 0.9 g を得、更に高き沸點の部は減壓にて蒸溜し (5) 125~127°/5 mm 0.3 g を得。これらの酸に對して先に述べたる方法によりて α-Toluidide を作りて檢するに沸點 215~225° の部よりは 95~96° の融點を有する板狀結晶を得。沸點 225~235° の部分も同様 95~96° の融點を有する p-Toluidide を與へ共に既知エナント酸の p-Toluidide と混融してエナント酸なるを確め得たり。沸點 235~240° の酸は 67~68° の融點を有する p-Toluidide を與へ既知物質との混融により、カブリン酸を確認せり。125~127°/5 mm の沸點を有する酸は d_4^{20} 0.9025 n_D^{20} 1.4298 なる恒数を有し、冷却すれば美しき針狀結晶となり融點 22° なるを知る。微量の爲め酸アミド、p-Toluidide の製造は共に失敗せるもその沸點等より考へて C₁₀ なる脂肪酸なる可きは疑なし。

イソデシルアルコールの強酸化により微量の C₁₀ なる酸を生じ同時に相當量のエナント酸、カブリン酸を生ずる事はイソデシルアルコール分子の一端より炭素原子乃至七原子が直鎖狀に排列し、8番目の炭素、原子が酸化を受け易き事を意味するものと思はる。

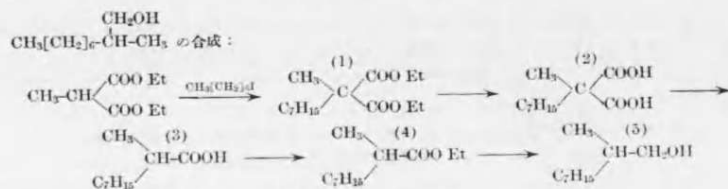
イソデシルアルコールの強酸化によりて得らるるケトン様物質は 沸點 65~67°/4 mm d_4^{20} 0.8280 n_D^{20} 1.4226 なる恒数を有し、沸點より考へて炭素八原子乃至九原子なる事を推想せしめ分析の結果は C₉H₁₈O 又は C₁₀H₂₀O 殊に前者に近し。

元素分析:	試料 0.1002 g,	CO ₂ 0.2797 g,	H ₂ O 0.1148 g,	C 76.13 %,	H 12.73 %
			C ₉ H ₁₈ O としての計算値	C 76.05 %,	H 12.60 %
			C ₁₀ H ₂₀ O "	C 76.92 %,	H 12.82 %
			C ₈ H ₁₆ O "	C 75.00 %,	H 12.50 %

微量の爲めパラ-ニトロフェニルヒドラゾンは結晶せしむる能はず。セミカルバゾンも初め融點 65° の粗製品を得たるも精製中過つて失へり。

以上酸化によりてエナント酸、カブリン酸を與へしつ C₉H₁₈O 又は C₁₀H₂₀O なるケトンを與ふる第一アルコールは $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_6\text{-CH-CH}_2\text{OH}$ 或は $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_6\text{-CH-CH}_2\text{CH}$ の如きもの以外に考へられず。その中前者は既に Guerbet⁽⁵⁾ によりて合成され居り沸點 221~223° α_D^{20} 0.8333 なる恒数を有し、これを酸化してエナント酸カブリン酸、α-メチルベラルゴン酸 (沸點 261~265° d_4 0.9127 その酸アミド融點 75°) の外メチルヘプタルケトンを生ずる事を報ぜり。先に得られたる沸點 125~127°/5 mm, 融點 22° の酸が α-メチルベラルゴン酸なる否やは確め得ず又沸點 65~67°/4 mm のケトンは分析値のみ、メチルヘプタルケトンと一致するも同一物なる否やは確め得ざりしも、これら酸化によりて得らるる諸物質の關係に同氏の報告と粗々一致するより、同氏に倣ひてナトリウムヘプタルコレート及ノルマル-プロピルアルコールを封管中にて 220~230° に熱する事 30 時間に及びたるも、同氏報告の如く 2-メチルノナノール (1) は得られずして終れり。次いで次の順序により之を合成せり。

15) Guerbet: *Compt. rend.*, 135, 174.



(1) 即ちメチルヘプタマロン酸エチルは次の恒数を有す。

沸 點	138°/6 mm	d_4^{20} 0.9335	n_D^{20} 1.4275
M. R.	74.94	$C_{15}H_{28}O_4$ としての計算値	74.56
元素分析:	試料 0.1244 g, CO ₂ 0.3006 g, H ₂ O 0.1179 g,	C 65.90 %, H 10.53 %	
		$C_{15}H_{28}O_4$ としての計算値	C 66.17 %, H 10.29 %

(2) 即ちメチルノルマルヘプタマロン酸は (1) を酒精加里にて鹼化し得らるも、一部は同時に脱炭酸を行ふものの如し。本酸はエーテル、石油には溶けにくく温水にとく、水より精製せるものは融點 88~89° の大なる輝ける白色状の結晶なり。

元素分析:	試料 0.1138 g, CO ₂ 0.2550 g, H ₂ O 0.0945 g,	C 61.16 %, H 9.22 %	
		$C_{11}H_{22}O_4$ としての計算値	C 61.11 %, H 9.26 %

(3) 即ち α -メチルベフルゴン酸は上のチカルボン酸を油浴上に熱して得らる。120° 附近より分解を初め 4 時間にして 240° に高めて分解を終る。エーテルに抽出して精製す。

沸 點	120~122°/4 mm	d_4^{20} 0.8940	n_D^{20} 1.4285	$\alpha \pm 0'$
M. R.	49.50	$C_{10}H_{20}O_2$ としての計算値	49.84	
元素分析:	試料 0.1230 g, CO ₂ 0.3150 g, H ₂ O 0.1320 g,	C 69.40 %, H 11.92 %		
		$C_{10}H_{20}O_2$ としての計算値	C 69.76 %, H 11.62 %	

この酸のアミドは三酸化磷水浴アンモニア水の順序に処理して得られやや長き輝ける針状結晶にして融點 75.76° を示し Guerbet 氏が 2-メチルノナノール (1) 鹼化し得たる酸のアミドと同じ。

(4) α -メチルベフルゴン酸エチルは常法により鹽化水素の作用にて前記酸をエステル化して得らる。

沸 點	89~90.5°/4 mm	d_4^{20} 0.8509	n_D^{20} 1.4184
M. R.	59.28	$C_{12}H_{22}O_2$ としての計算値	59.04

(5) 即ち 2-メチルノナノール (1) は (4) のエステルをアルコール及ナトリウムにて還元して得らる。収量少く 5 g のエステルより 1.1 g を得るに過ぎず。多くはエステルが鹼化され行くを見る。ここに得らるるアルコールはデシルアルコール様の刺激性の臭少くむしろ赤香茅油中のイソデシルアルコール、シトロネロール等に類する芳香あり。

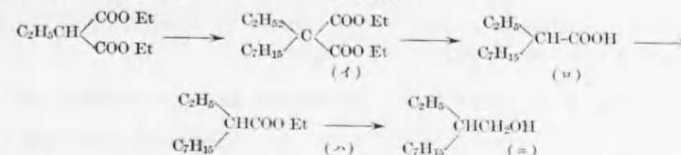
沸 點	90~92°/4 mm	d_4^{20} 0.8319	n_D^{20} 1.4363	$\alpha \pm 0'$
M. R.	49.39	$C_{10}H_{22}O$ としての計算値	49.65	
元素分析:	試料 0.0894 g, CO ₂ 0.2485 g, H ₂ O 0.1120 g,	C 75.80 %, H 13.93 %		
		$C_{10}H_{22}O$ としての計算値	C 75.95 %, H 13.92 %	

このアルコールはよく α -ナフチルウレタン、パラ-ヨードビフェニルウレタンを與へ夫々融點 62~63° 及 135° を示す。赤香茅油より得たる微弱なる右旋性イソデシルアルコールのそれと比較すれば、この場合も對應する二物質の混融は幾分融點低下するを見宛かも右旋ヒメノールと不活性ヒメノールの如き關係にあり。

	沸 點	d_4^{20-30}	α -ナフチルウレタン	パラ-ヨードビフェニルウレタン
右旋イソデシルアルコール	95~96°/5 mm	0.8286	66~67°	149~150°
不旋 2-メチルノナノール (1)	90~92°/4 mm	0.8319	62~63°	135°
		混 融	53~54°	125~126°

これらの差異が旋光性の相異に基づくものか否かは明かならず後日の研究に残す事とす。

尙比較の爲に次の順序にて 2-エチルノナノール (I) を作り。



(i) ヘプタール-エチルマロン酸エチルマロン酸エチルにナトリウム及ノルマルヘプタール沃化物を常法により作用せしめて得らる。

沸 點	148~150°/4 mm	d_4^{20} 0.9396	n_D^{20} 1.4298
M. R.	78.60	$C_{16}H_{30}O_4$ としての計算値	
元素分析:	試料 0.1125 g, CO ₂ 0.2763 g, H ₂ O 0.1074 g,	C 62.00 %, H 10.67 %	
		$C_{16}H_{30}O_4$ としての計算値	C 67.13 %, H 10.49 %

(ii) α -エチルベフルベフルゴン酸は (i) のチカルボン酸エステルを酒精加里に鹼化して得らるるがこの鹼化により早くも遊離せるチカルボン酸の一部は脱炭酸を起し得らるるエチルヘプタマロン酸は結晶せず。よて直ちに減壓下に分解しつつ蒸溜するに 2 回にして精完全に分解す。

沸 點	136~138°/9 mm.	d_4^{20} 0.8977	n_D^{20} 1.4286
M. R.	53.34	$C_{11}H_{22}O_2$ としての計算値	54.44
元素分析:	試料 0.1102 g, CO ₂ 0.2864 g, H ₂ O 0.1188 g,	C 70.85 %, H 11.98 %	
		$C_{11}H_{22}O_2$ としての計算値	C 70.96 %, H 11.82 %

この酸のアミドは細かき針状結晶融點 102~103° なり。(iii) この酸のエチルエステルは常法によりて得らる。

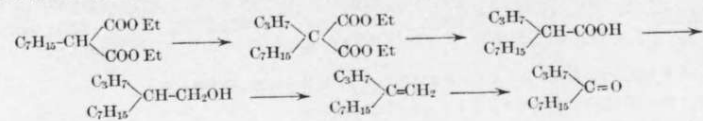
沸 點	114~115°/7 mm	d_4^{20} 0.8553	n_D^{20} 1.4214
M. R.	63.50	$C_{12}H_{24}O_2$ としての計算値	63.50

(iv) 2-エチルノナノール (1) は上のエステルを酒精及ナトリウムにて還元して得らる。2-メチルノナノール (1) に比し収量よし。

沸 點	100~103°/6.5~7 mm	d_4^{20} 0.8365	n_D^{20} 1.4408
M. R.	54.28	$C_{11}H_{22}O$ としての計算値	54.25
元素分析:	試料 0.1122 g, CO ₂ 0.3144 g, H ₂ O 0.1384 g,	C 76.42 %, H 13.70 %	
		$C_{11}H_{22}O$ としての計算値	C 76.70 %, H 13.95 %

このアルコールはイソデシルアルコールよりも沸點高く且つ同様の方法によりて作れる α -ナフチルウレタンは結晶せずパラ-ヨードビフェニルウレタンの融點は著しく低く 118~119° なり。これらの點イソデシルアルコールと相異す。従つてイソデシルアルコールはむしろ 2-メチルノナノール (1) の右旋性のものと考ふる方適切なりと信ず。

以上臺灣野生赤香茅油の成分中主たるものに就きて一應の検討を試みたるが本稿脱稿後本精油の主成分たるヒメノンが既に次の如き順序によりて J. Braun 及 H. Kräper により合成され居る事¹⁶⁾を知りたり。



かくして合成されたるものは融點 4~5°, d_4^{25} 0.8277 n_D^{25} 1.4248 オキシムは液狀, セミカルバゾンに融點 54~56° なりと報ぜられ, 凡ての點に就いてヒメノンを全く一致するを見る。

終に材料試薬等に便宜を與へられたる市川, 野副兩氏に分析其他に盡力を給はりたる中村渠盛純氏に深謝す。

(臺灣總督府中央研究所工業部)

終

16) Braun, Kräper: *Ber.*, 62(1929), 2282.