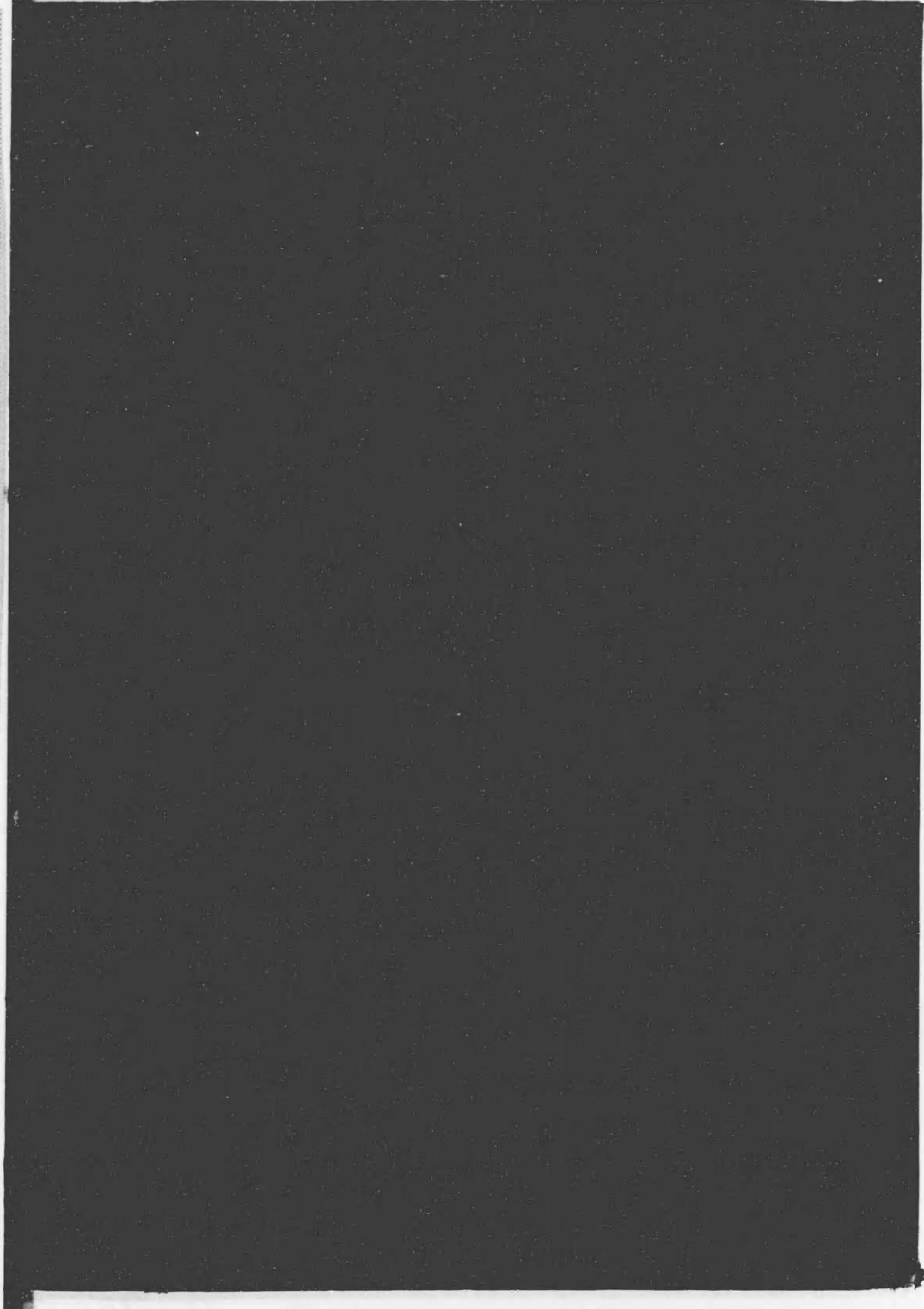




始



13

臺灣總督府中央研究所工業部報告



第一四一號

高嶺五葉、臺灣五葉、臺灣赤松、沖繩松及び
テイダ松の樹脂及精油に就て

加福均三・市川信敏・渡久地爲憲

發行所寄贈本

On the Rosin and Gum-Turpentine from *Pinus Armandi*,
FRANCH., *Pinus formosana*, HAYATA *Pinus Massoniana*,
LAMB., *Pinus luchuensis*, MAYER and *Pinus taeda*, LINN..

By

Kinzo KAFUKU
Nobutoshi ICHIKAWA
Iken TOKUCHI



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

No. 141.



14.24
2857



高嶺五葉、臺灣五葉、臺灣赤松、沖繩松 及びテイダ松の樹脂及び精油に就て

加 福 均 三
市 川 信 敏
渡 久 地 爲 憲

曩に臺灣總督府營林所造林課によりて臺中州八仙山佳保臺下千本松原の天然松樹林に於てカップ・エンド・ガッター法によりて採取せられたるニヒタカ赤松の樹脂及精油に就て報告せり、營林所造林課に於ては爾後引續き臺灣に育生する各種の松樹即ち高嶺五葉(Pinus Armandi, Franch.)臺灣五葉(Pinus formosana, Hayata)臺灣赤松(Pinus Massoniana, Lamb.)沖繩松(Pinus Inchuensis, Mayer)テイダ松(Pinus Taeda, Linn.)より樹脂採取試験を施行し今回之等各種の松樹の樹脂を入手し得たるを以て之等の性質並にこれ等より得たる精油並にコロネウムの成分性質等に關する試験を行ひ大略の實驗を了したるを以て茲に之を報告す。

供試材料中高嶺五葉の樹脂は臺中州八仙山黎明の松樹林に於て推定樹齡300年及100年の二種に就き臺灣五葉は同じく八仙山佳保臺下千本松原の松樹林の推定樹齡150年のものに就き、臺灣赤松は臺北州文山郡坪林水柳脚産(推定樹齡43年)及同郡九芎林産(推定樹齡25年)のものに就き、又沖繩松及びテイダ松の樹脂は何れも臺北州文山郡坪林四塔湖底嶺産の松樹につき、カップ・エンド・ガッター法によりて採取せられたるものなり。タッピングは一週1回乃至2回にして1箇年間に亘る造林課の採取試験の結果より1日1本當りの樹脂平均分泌量を求むれば次表の如し。

樹種	高嶺五葉 300年	高嶺五葉 100年	臺灣五葉	臺灣赤松 43年	臺灣赤松 25年	沖繩松	テイダ松
一日一本當り分泌量	4.5g	—	—	5.30g	5.40g	2.23g	1.57g

尚樹脂分泌量は1箇年を通じて各月によりて異なるも略夏期気温高き候に多く冬期気温低き候に少し即ち6.7.8.及び12.1.2.各3箇月に於ける1日1本當り分泌量を比較すれば次の如し。

樹種	高嶺五葉	臺灣赤松 43年	臺灣赤松 25年	沖繩松	タイダ松
夏期	5.77	6.37	7.37	3.38	2.41
冬期	2.25	3.08	4.83	1.46	0.86

今回試験に供したる樹脂は冬期に於て採取せられたるものにしてその性質次の如し。

	高嶺五葉 300年	高嶺五葉 100年	臺灣五葉	臺灣赤松 43年	臺灣赤松 25年	沖繩松	タイダ松
水分	1.21%	1.31%	1.23%	1.43%	1.53%	0.48%	0.67%
灰分	0.14%	0.17%	0.06%	0.17%	0.11%	0.08%	0.62%
酸数	134.27	123.11	148.60	152.54	146.64	162.42	164.79
鹼化数	140.01	126.32	156.49	169.56	158.86	165.01	171.89
エステル数	5.74	3.21	7.89	17.02	12.22	2.59	7.02
テレピン油含有率	19.95	22.64	15.21	8.10	6.80	4.40	1.94

上記の樹脂を水蒸気蒸溜に附して精油分を除去し次に油浴上に加熱して水分を驅逐し去れば次の性質のコロネウムを得。

	高嶺五葉 300年	高嶺五葉 100年	臺灣五葉	臺灣赤松 43年	臺灣赤松 25年	沖繩松	タイダ松
酸数	173.54	171.10	190.18	167.54	171.98	183.32	175.86
エステル数	7.09	9.42	8.81	10.94	13.21	23.32	22.69
比重	1.051	1.066	1.061	1.056	1.067	1.081	1.093
軟化點*	60.7°	62.6°	74.8°	74.5°	77.5°	84.3°	82.0°

尚参考の爲め米國産、支那産松脂の酸数エステル数及び軟化點を測定し之等臺灣産のものと比較し見るに次の如し、但しこの順位は色の濃きものより濃きもの順に配列したり。(詳細後述)

コロネウム種類	酸数	エステル	軟化點*
米國産 X 洋チヤン	170.21	12.36	66.20

米國産 W W 洋チヤン	171.29	12.92	66.4°
メキシコ産松脂	170.12	16.02	68.3°
タカネ五葉(100)松脂	171.10	9.40	62.6°
米國産 N 洋チヤン	171.85	12.62	71.1°
同 K 洋チヤン	170.75	11.17	71.1°
タカネ五葉(300)松脂	173.54	7.09	60.7°
米國産 I 洋チヤン	173.38	12.45	68.9°
同 H 洋チヤン	173.95	10.65	70.5°
菊松印東洋チヤン	200.41	11.68	74.7°
臺灣赤松(43年)松脂	167.50	10.90	74.5°
臺灣五葉松脂	190.18	8.81	74.8°
新高赤松松脂	171.85	11.91	74.6°
支那上松脂	168.93	32.36	78.2°
臺灣赤松(25年)松脂	171.98	13.21	77.5°
支那並松脂	168.02	30.11	72°
赤松印東洋チヤン	174.16	33.98	81.5°
沖繩松松脂	183.32	23.32	84.5°
タイダ松松脂	175.86	22.69	82°
青松印東洋チヤン	165.98	38.27	78°

* アスファルト軟化點測定装置を應用したり(内務省土木試験所報告第八號(昭和二年十月)瀝青質材料標準試験方法参照)

而して之等臺灣産コロネウムの1cm厚さとなせるもの色調を Ridgway 標準比色板によりて比較すれば次の如し。(但し透過光線)

高嶺五葉 300年	高嶺五葉 100年	臺灣五葉	臺灣赤松 43年	臺灣赤松 25年	沖繩松	タイダ松
Plate III Orange Buff	Plate III Capucine yellow	Plate II English Red	Plate II English Red	Plate I Carmine と Ox-blood red の中間	Plate I Garnet brown	Plate I Claret brown

之等の色の濃淡を米國産並に支那産松脂の夫等と比較し色の淡きものより濃きものへ順次配列すれば次の如し(X, W.W. 等の符號は前出のものと同じ)

X, W.W. メキシコ、タカネ五葉(100)、N. K. タカネ五葉(300)、I. H. 菊松印東洋チヤン、臺灣赤松(43年)、臺灣五葉、新高赤松、支那産上松脂、臺灣

赤松(25年)、支那並松脂、赤松印東洋チャン、沖繩松、ティグ松、青松印東洋チャン

之を以て見るに沖繩松、ティグ松より得たるコロホニウム以外は其の色調に於て支那産上松脂と匹敵し、特にタカネ五葉より得られたるものはその品位アメリカ産のものに比して大なる遜色を見ず。

又粗樹脂を水蒸気蒸溜に附して得たる精油の性質次の如し。

	高嶺五葉 300年	高嶺五葉 100年	臺灣五葉	臺灣赤松 43年	臺灣赤松 25年	沖繩松	ティグ松
d_{4}^{20}	0.8597	0.8553	0.8532	0.9028	0.9023	0.8581	0.8603
n_{D}^{20}	1.4720	1.4639	1.4648	1.4882	1.4920	1.4660	1.4679
α_{D}^{20}	-10.60	+32.00	-43.00	+14.40	+15.10	-8.60	+18.40
A. V.	6.86	1.20	0.95	1.88	4.62	2.16	1.49
S. V.	8.61	11.28	2.73	4.70	6.99	4.75	8.51
S. V. of Acet.	2.88	—	26.06	9.49	18.58	14.69	8.53
Boiling Range	155~161°	154~158°	153~157°	153~156°	155~160°	155~159°	154~158°
	34%	72%	73%	27%	20%	80%	80%

樹脂よりのテレピン油収量及其性質並にコロホニウムの性質(中色調に就てのみ云へば高嶺五葉の松脂は稍注目値するものならん。但し實際企業に當りては各種松樹の分布、蓄積、松脂の分泌量、搬出の便等に就ても充分検討し之等の結果を俟つて經濟的諸要素に對する斷案を下すべきものと信ず、之等の諸點に就ては總督府營林所造林課に於て夫々調査せられつゝあるにより茲には述べず。

テレピン油の主成分

高嶺五葉精油中300年生より得たるものは Terpene 分として α -Pinene (30%)、 β -Pinene (10%)、 α -Limonene (17%) を、又 Sesquiterpene 分には一種の未知成分を含有す。此者は Dicyclic Sesquiterpene にし不飽和二重結合2箇を有し鹽化水素を作用せしむる時は m.p. 83.5° C の dihydrochloride 化合物を與ふ又硫黄を用ひて脱水素を行はしむる時は Cadaline を與ふるにより Cadinene 系の Sesquiterpene なるを知る著者は本物質を Armanene と命名せんと欲す。尙この Sesquiterpene 以外に液體の dihydrochloride を與ふるものあれども物質少量にして果して如何なるものなるやを決定し得ず、又此他

ester として Borneol を検出し得たり。

又高嶺五葉の100年生松樹の樹脂より得たる精油はその成分上記300年の松樹の樹脂より得たるものと著しくその性質を異にし300年生精油に比して α -Pinene の含有量多くテルペン分の約70%を占め β -Pinene, limonene 等に相當すべき溜分を欠き且つ前者は左旋なるに後者は右旋なり、而して精油より分離したる α -Pinene は d - α -Pinene にして300年精油より得たるもの (l - α -Pinene) と異なる。Ester としては Borneol の存在を認むるのみなり、而して本精油には Pinene 溜分と共に溜出するものに一種の結晶性物質を含み本物質は臺灣五葉の精油を分溜する際に稍多量に得らるゝ物質と一致するものにして美麗なる針狀結晶にして m.p. 147° を示す本物質が果して如何なる物質なるや尚多量の試料を得たる上更に檢索を試みんとす。

臺灣五葉樹脂精油は主成分 l - α -Pinene (80%) にして Pinene 溜分よりは上記 m. p. 147° の未知結晶物質を與ふテルペンアルコール、セスキテルペン部分は併せて精油の4%程度を占むるのみにして充分檢索を遂ぐる能はず他日多量の材料を得て研究せんと欲す。

臺灣赤松樹脂精油中43年生の松樹より得たるものは主成分 l - α -Pinene (30%) 及び d -longifolene (50%) にして terpene alcohol 又は ester に相當する部分少許含有せられ居るも物質少量なる爲め充分檢索し能はず Borneol は恐らくは ester として存在するならん。

又25年生臺灣赤松の精油は主成分 l - α -Pinene (20%) 及び longifolene (40%) にして其他に不明の Sesquiterpene 約15% を含む、テルペンアルコール、並にそのエステル類は充分なる檢索を遂ぐるに足る試料なかりき。

沖繩松樹脂精油は主成分 l - α -Pinene (80%)、longifolene (7%) にして其他に Borneol は其自體遊離の状態及びエステルとして存在せるものゝ如し。

ティグ松樹脂精油の主成分は d - α -Pinene (80%) にして他に少量のテルペンアルコール及びエステルを含有するの外 Sesquiterpene 以上の成分の含有を認めず。

實 驗 之 部

I) 高嶺五葉300年の樹脂及精油

樹脂は乳白色流動性多くピネンの香氣強し夾雑物を濾別したるものに就き水分、灰分、酸数、鹼化数等を測定したるに次の如し、但し水分は加福式水分定量装置により灰分は試料21g許りを燃焼せしめて之を秤量せり。

水分: 試料 23.34g H_2O 0.35cc(30°) H_2O 1.21%

灰分測定: 試料 20.873g 灰 0.0292g 灰分 0.14%

酸数 134.27 } エステル数 5.74
鹼化数 140.01 }

精油分の定量

樹脂一定量をフラスコにとり之に140~170°の過熱蒸氣を使用し蒸氣蒸溜に附して溜出する油量を測定したり、而して試料120.8gより得たる精油は24.1gにして精油の含有率19.95%に相當す、又前掲コロロニウムの諸恒数は此の水蒸氣蒸溜にて得たる残渣を傾瀉によりて大部分の水を分ち然る後油浴上に約120°に温め完全に水分を驅逐したるものに就きて測定したるものなり。

精油の成分

前掲ターペンタイン油400gをWidmer's Columnを附し割温分溜に附し次の溜分に分ちたり。

I	~68°/50mm.	225g
II	68/50~85/20mm.	83g
III	85/20~110/6mm.	13g
IV	110/6~116/6mm.	40g
V	116~125/6mm.	30g

初溜及溜分(II)は何れも其香氣より α -Pineneを含有すべきを想像し得たるにより約3g許の金屬ナトリウムと共に約30分餘100耗壓下に煮沸したる上3回の常壓分溜を行ひ次の如き諸溜分を得たり。

Fr. No.	b.p.	wt. g	d_4^{30}	n_D^{30}	α_D^{20}
1	156~157	60	0.8498	1.4620	-19.68
2	157~159	44	0.8506	1.4623	-19.28
3	159~161	32	0.8482	1.4634	-25.56
4	161~163	24	0.8480	1.4636	-32.36
5	163~165	9	0.8459	1.4647	-40.23
6	165~167	27	0.8449	1.4654	-50.60
7	167~169	6	0.8400	1.4656	-60.60

8	169~171	9	0.8392	1.4666	-70.12
9	171~173	24	0.8372	1.4668	-80.12
10	173~175	27	0.8344	1.4670	-89.64
11	175~176	12	0.8309	1.4661	-91.04

L-Pinene

前記の溜分(1),(2)は何れも其のエーテル溶液(1:1)にNOClガスを通するときには不活性のNitroschlorideを與へ其のm.p.112~113°(分解)を示し α -Pineneの不活性のnitroso化合物の融點に一致し、又鹽化水素瓦斯を通すればPinene hydrochloride(m.p.125~126°)を與ふるにより本溜分は α -Pineneを含有すること確實なり、尙之等の溜分及び溜分(3)(4)につきBertram-Walbaum法によるHydratationを行ひたるも其結果は何れも陰性に了り何等の結晶をも得る能はざりき。

β -Pinene

溜分(6)は一つの劇然たる一溜分を成し其の沸點は β -Pinene相當するに依り常法に随ひ過マンガン酸加里によりて酸化しnopinic acidの生成を見るや否やを試たるに酸化生成物中よりnopinic acid(m.p.124~126°)を得たるにより本溜分は β -Pineneを含有すること確實なり。

L-Limonene

溜分(9)(10)は共に主溜分をなす、沸點、香氣、臭素吸収量(試料0.21gは0.512gの臭素を吸収し $C_{10}H_{16}$ に對し、4Brの臭素吸収量に相當す)より判斷し溜分はLimoneneを含有すべきを想像し得るを以てLimonenetetrabromideの生成を試みたるにm.p.102~103°の結晶を與へ既知Limoneneを用ひて新に製したるLimonenetetrabromide(m.p.103°)と混融を試みたるも融點變化せず、本溜分の主要分はLimoneneなるを知る。

Terpene alcohol 類の Ester 及びセスキテルペン

前掲溜分(III)乃至(V)の3溜分を更に2回減壓下に分溜を行へば次の諸溜分に分たる。

	b.p./ mm.	vol. cc.	d_4^{30}	n_D^{30}	α_D^{20}
i)	60~65	1.0	—	—	—
ii)	65~95	1.5	—	—	—
iii)	95~100	2.8	0.8893	1.4643	-26.00°

iv)	100~105	1.5	—	—	—
v)	105~120	2.0	—	—	—
vi)	120~125	18cc	0.9026	1.4937	-22.03°
vii)	125~130	25cc	0.9038	1.4962	-24.32°

Bornyl acetate:

溜分 iii) はその香氣並に諸恒数より Bornyl acetate なるべきを想はしむ本溜分を鹼化して得る遊離テルペンアルコールに Phenyl isocyanate を作用せしむば m.p. 136° の Bornyl phenylurethane を與ふ。

セスキテルペン溜分

溜分 vi) vii) の両者は恒数、香氣、流動性等によりセスキテルペンなるべきを想像し得らるゝにより兩溜分を合し 3g の金屬ナトリウムと共に減壓下に一時間許り煮沸し次で Widmer's column を附して 10 耗壓下に二回精溜し次の四溜分を得たり。

Fr. No.	b.p.	vol.	d ₂₀ ²⁰	n _D ²⁰	α _D ²⁰	M. R. obs (C ₁₅ H ₂₄)	M. R. calc. (C ₁₅ H ₂₄ F ₂)
a)	117~120/10mm.	8cc.	0.8995	1.4927	-15.76	65.95	—
b)	120~125/10mm.	3cc.	0.9034	1.4947	-21.88	65.81	66.14
c)	125~128/10mm.	10cc.	0.9068	1.4987	-40.30	66.02	—
d)	128~130/10mm.	15cc.	0.9108	1.5014	-51.48	66.03	—

一新セスキテルペン Armanene:

上記セスキテルペン 4 溜分中には少くも 2 箇のセスキテルペン存在す。

溜分 (d) は常壓沸點 263°

Bromine 吸収量 試料 0.256g 0.329g を吸収
C₁₅H₂₄F₂ 0.338g

乃ち本溜分は不飽和二重結合 2 箇を有するセスキテルペンを含有す、硫黄と共に 250° 前後に加熱し脱水素を行はしむれば Cadaline (Piarate: m.p. 115°; Styphnate: m.p. 139°) を生成するにより Cadinene 系に屬する Dicyclic Sesquiterpene なるを示す。

鹽化水素を作用せしむれば容易に結晶性 dihydrochloride を與へ酒精より 2 回再結晶を施したるものは m.p. 83.5° を示す。

Cl-定量(R. C.式)

試料 0.2102g Ag Cl 0.2187g Cl 2.5,15%
C₁₅H₂₆Cl₂ 25.61%

此の如き物質に一致すべきものは文献上に求むる能はず、著者等は本物質を樹名(Pinus Armandi, Franch.)に因み Armanene なる名稱を與へんと欲す。溜分 c) は鹽化水素を飽和せしめたる後 d) より得たる Armanendihydrochloride の結晶を少量加へて攪拌放置すれば結晶を析出し酒精より再結晶を行へば m.p. 83° を示す。

溜分 (a) (b) は同様處理するも最早結晶を析出することなし、本溜分は硫黄を用ひて脱水素を行へば Cadaline を生成するにより Cadinene 系セスキテルペンなる可きを想像し得れども果して如何なる物質なるやは未だ決定し得ず。

II) 高嶺五葉(100年)の樹脂及精油

樹脂は樹齡 300 年生のものより得たるものと同様の流動性に富みビネンの香氣強し、夾雜物を濾別して得たるもの性質次の如し。

水分 1.31%、灰分 0.17%、酸數 123.11、エステル數 3.21

テレピン油含有率 22.64%

之より得たるコロネウムの諸恒数は前述の如くなり而して上記の樹脂を過熱蒸氣を用ひて水蒸氣蒸溜に附して精油を驅逐したるものを油浴上に加熱して水分を除き去りたるものに就て測定したるものなり。

精油の成分

試料豊富ならざる爲め精油の成分に關して充分檢索し能はざりしも高嶺五葉 300 年生のものゝ樹脂より得たる精油と旋光性逆にして本精油のビネン溜分よりは上記 300 年のものより得たる精油中に見出し能はざる m.p. 147° の結晶性物質を與ふる等兩者の成分に格段の差あることは最注目し値す。

精油 75g を Widmer's Column を附して分溜して次の溜分を得

Fr.	b. p.	
(1)	75~76.5/53mm.	70cc
(2)	76.5~96.5/11mm.	7.6cc
(3)	96.5~125/5mm.	4.0cc

溜分(1)を常壓に於て分溜すれば

i) ~154	10cc	d_4^{20} 0.8500	n_D^{20} 1.4613	α_D^{20} +35.00
ii) 154~155	56cc	0.8514	1.4613	+35.00
iii) 155~156	3cc	0.8544	1.4613	+33.70

溜分(1)よりは結晶を析出す酒精より再結晶を施せば m. p. 147° を示し混融の結果後述する臺灣五葉の精油より得らる、物質と一致すべきものなるを知り得たり。

d- α -Pinene

之等各溜分は何れも Pinen hydrochloride, Pinen nitroschloride (不活性) を與へ α -Pinene を含有することを知る。

Fr.(2) は之を鹼化して分溜に附し、次の Fraction を得。

1)	b.p. 90~90/10mm.	2cc.
2)	b.p. 90~100/10mm.	4cc.
3)	b.p. 100~103/10mm.	1cc.

Borneol:

主溜分(2)の物理恒数次の如し。

d_4^{20} 0.9403	n_D^{20} 1.4910	α_D^{20} -4.30
-------------------	-------------------	-----------------------

Borneol 様香気強くこのものより Borneol のみをつつ可く Phthalic anhydride 2g を用ひて 110° 前後に加熱し不變化物を除きて得たるエステルフタル酸を酒精性苛性加里にて鹼化し遊離する結晶性軟塊を素焼板上に移し濾紙間に軽く押し乾燥器中に一夜放置しその融點を測定するに m.p. 210~211° にして Borneol の融點を示し既知物質と混融するに融點變化なく Borneol なることを知る。

フタル酸と作用せざるものは物質少量にして何等適確なる検索をなす能はざりき。

Fr. (3) は少許の Sesquiterpene を含有するものなるべけれども之亦物質少量の爲め精査する能はず、Na 上より 1 回減壓下に蒸溜しセスキテルペン分に相當する溜分約 2cc. (b.p. 118~122/6mm. d_4^{20} 0.9203; n_D^{20} 1.4998) を得之につき hydrochloride の生成を試みたるも竟に結晶を得るに成功せず。

III) 臺灣五葉の樹脂及精油

樹脂の性質並に之より得たる精油に就ての諸恒数は前掲の如し。

精油の成分

精油 100 を Widmer's Column を用ひて減壓下に分溜す。

Fr. No.	b.p.	wl. g.	wl. %
1)	71~75/51mm.	73	73%
2)	75/51~107/20mm.	11g	11%
3)	107~150/6mm.	4.2	4.2
	Residue	8g	8%
	loss	3.8	

この loss と記せるものは分溜に際して水分等を捕足せんが爲受器の直後に氷冷を施せる枝付試験管中に凝縮したるものを含みこのものは水分と油分と約半々にして油分よりは針狀結晶を析出しこの結晶性物質は Fr. (1) 中に稍多量 (0.2g 程度) に析出するものと同一物質にして前述せる高嶺五葉 (100年) 生の樹脂より得たる精油の分溜に當りて得たる結晶性物質と全く一致する物質なり。結晶は Pinene 溜分に全く不溶にして粗製のまゝ m.p. 146~147° 酒精より再結晶を施せば m.p. 147° にして物質は含酸素化合物なること明なれども果して如何なる組成のものなりや等に関しては更に多量の試料を得て検索せんと欲す。

l- α -Pinene:

Fr. (1) よりこの結晶を除きたる後溜分を Na 上より常壓下に於て分溜す。

b.p. 155~156°	d_4^{20} 0.85-21	n_D^{20} 1.4638	α_D^{20} -36.60°
---------------	--------------------	-------------------	-------------------------

の性質を有し nitroschloride は m.p. 112°~113° にして既知 Pinene の nitroschloride の不活性なるもの (m.p. 112~113°) と混融するも融點の降下なし。

Fr. (2) はその鹼化数を測定するに 73.70 を示すを以て先づ鹼化したる後分溜す。

b.p.	d_4^{20}	n_D^{20}	α_D^{20}	g
98~108/21mm.	0.9589	1.4877	-10.00	5g
111~115/21mm.	0.9643	1.4920	-63.20	2g

香気著しく爽快にして Menthol を想起せしむるも Menthol に非ず、Phenylurethane の生成を試みたるも結晶性物質を得るに成功せず之等の詳細なる検索は後日に譲る。

IV) 臺灣赤松40年生の樹脂及精油

樹脂並に精油の諸得質前掲の如し。

精油の成分

試料137を減壓下に分溜す。

Fr. No.	b.p.	wt. g
(1)	70~72/51mm.	41g
(2)	72/51~125/20	9
(3)	125/20~110/8	80
(4)	110~115	4
	Loss	3g

之等のうち(1)(2)は常壓にて1回分溜に附し。

(2)より Pinene 溜分を除きたる後の残渣並びに(3)(4)等は減壓下に更に整溜を行ひ次の諸性質の溜分を得たり。

	b.p.	d_4^{20}	n_D^{20}	μ_D^{25}	wt. g.
1)	153~155/760mm.	0.8497	1.4615	-24.00	29
2)	40~42/10mm.	0.8511	1.4630	-21.00	5
3)	42~45/10mm.	0.8528	1.4650	-15.40	1
4)	45~110/10mm.	0.9263	1.4870	-1.00	3
5)	110~112/10mm.	0.9255	1.4978	+39.60	73
6)	112~114/10mm.	0.9249	1.4990	+39.60	5

l- α -Pinene

溜分(1)は Pinenehydrochloride 及び Pinenenitroschloride を與へ l- α -Pinene なることを示す。

溜分(5)(6)はセスキテルペンにして Na 上より2回精溜すれば

	b.p.	d_4^{20}	n_D^{20}	μ_D^{25}	wt. g
i)	113~115/11mm.	0.9243	1.4985	+42.40	73g
ii)	115~118/11mm.	0.9220	1.4988	+36.40	3g
iii)	118~123/11mm.	0.9212	1.4942	+26.80	2g

Longifolene:

i)は Longifolene にして鹽化水素の作用によれば容易に Longifolene hydrochloride m.p. 50~60° の結晶誘導體を與ふ ii), iii)は Longifolene hydrochloride の結晶と共に液状の hydrochloride 化合物を與ふるセスキテルペンを含有せるも本物質が果して如何なるものなるやは不明なり。

又溜分(3)(4)を Na と共に蒸溜したるに Na 化合物として残留せるものは水にて分解後 Borneol の香氣を放り、物質少量にしてその證明を行ふ能はざりしも Borneol は恐らくは Ester として少量を含有せらるゝならん。

V) 臺灣赤松(25年生)の樹脂及び精油

樹脂及び精油の諸性質前掲の如し。

精油の成分

試料180gを減壓下に2回分溜す。

Fr. No.	b. p.	wt. g
(1)	72~73/50	33
(2)	73~75/50	5
(3)	75/50~131/24	4
(4)	131~133/20	99
(5)	133~135/20	19
(6)	135~157/20	4
(7)	137/oren/5	::

l- α -Pinene

溜分(1)(2)を Na 上より常壓にて蒸溜すれば

b.p. 154~156 (35g) d_4^{20} 0.8494 n_D^{20} 1.4628 μ_D^{25} -31.00

の恒数を有する溜分を得このものに就て NOCl ガスを用ひて Pinene nitrosochloride を生成せしむれば容易に不活性 nitroschloride 化合物を與へ m.p. 112~113° を示しその Pinene を含有することを示す。

Longifolene

溜分(4)(5)(6)を全部合し Na と共に減壓下に暫らく煮沸したる後劇温分溜に附すれば

b.p. 129~131/20mm.; 255~256°/765mm.
 d_4^{20} 0.9190; n_D^{20} 1.4988; μ_D^{25} +33.48°
 M. R. obs. 65.15
 M. R. calc. $C_{15}H_{24}F_1$ 64.40

本溜分 1g を採りエーテル 2cc に溶き鹽化水素ガスを通じて1日放置しエーテルを蒸溜し去れば液状の物質を残溜す、結晶を析出せざるに依り之を蒸溜し(b.p. 158~159/20mm. d_4^{20} 1.0150; n_D^{20} 1.5050; μ_D^{25} +80)1日放置すれば次第に結晶を析出す酒精より再結晶後 m.p. 60° を示し、曩に臺灣赤松より得たる Longifolene hydrochloride (m.p. 60°) と混融するも融點降下せず。

Longifolene hydrochloride より Longifolene の再生

Longifolene hydrochloride (m.p. 59~69°)5g を醋酸普達 5g 水醋酸 20g と

共に約1時間緩徐に煮沸し次で型の如くして回収したるセスキテルペンは精製後次の恒数を示す。

	d_{4}^{30}	n_{D}^{30}	α_{D}^{31}	M. R. obs.	M. R. col. $C_{25}H_{42}$
b.p. 130~132/20mm.	0.9289	1.4995	+13.80	64.54	64.15
b.p. 132~135/20mm.	0.9377	1.5002	+13.40	63.99	

かくの如くして再生せしめたる Longifolene に就き更に hydrochloride 生成を試むるに m.p. 59~60° の hydrochloride を興ふ。

VI) 沖縄松樹脂及精油

樹脂並に之より得たる精油の諸性質前掲の如し。

精油の成分

試料70gを減壓下に2回分溜し次でテルペン分に相當する部分は金属ナトリウム上より常壓にて2回分溜を行ひテルペン分以上の沸點のものは之を更に減壓下に於て精溜を行ひ次の諸溜分を得たり。

Fr. No.	b.p.	d_{4}^{30}	n_{D}^{30}	α_{D}^{25}	wt. g
(1)	153~154/761mm.	0.8504	1.4610	-14.00	43
(2)	154~155/761mm.	0.8504	1.4620	-13.80	8
(3)	77~110/51mm.	0.8666	1.4640	-3.80	2
(4)	110~127/20mm.	0.9444	1.4850	± 0.0	4
(5)	121~128/20mm.	0.9369	1.4931	+31.40	3

1- α -Pinene:

Fr. (1),(2)はその香氣物理恒数等によりて Pinene なる可き豫想の下に NOCl gas を用ひて nitrosochloride 化合物の生成を試みたるに容易に結晶を興へ粗製のまゝ融點 105~106° (分解)を示し、クロロホルムに溶きメチルアルコールを加へて沈澱精製せしめたるものは m.p. 112~113° (分解)を示し不活性 Pinene nitrosochloride の融點に一致す。

Longifolene:

溜分(5)は之をナトリウム上より蒸溜すれば次の如き恒数を示す。

b.p. 111~115°/10mm.; d_{4}^{30} 0.9298; n_{D}^{30} 1.4960 α_{D}^{31} +39.40

本溜分1gをとり2ccのエーテル溶液となしたるものに鹽酸瓦斯を飽和して1夜放置しエーテルを驅逐し去れば微黄色の油状物質を残留す、之を氷冷しつゝ攪

拌すれば固化し、素焼板上にて油分を去り結晶を酒精より再結晶を行へば m.p. 61° を示し Longifolene hydrochloride と混融するも融點變化なく Longifolene hydrochloride なることを知る。

Borneol:

溜分(4)はその香氣中に Borneol を想はしむるものあり依て先づ全溜分 4g を無水フタル酸 2g と混じ Borneol をエステルフタルに酸として分離せんと欲したり、無水フタル酸と反應せるものは之を酒精加里にて鹼化し可及的酒精を蒸溜し去りたる後エーテルにて抽出しエーテルを蒸發せしむれば結晶性軟塊を残留し、その香氣 Borneol 香強し物質極めて少量にして Borneol の確定を行ふ能はず、無水フタル酸と作用せざりし油分は蒸溜後次の性質を示す凡そ 2.5g あり。

b.p. 75~83/5mm.; d_{4}^{30} 0.9386; n_{D}^{30} 1.4908; α_{D}^{25} +12.00

その性質や前掲の Longifolene の溜分に似たるにより先づ Na 上より1回分溜したるに

b.p. 89/5mm.; d_{4}^{30} 0.9283; n_{D}^{30} 1.4958; α_{D}^{25} +26.00

にしてその香氣の薄き點流動性等より判断して Longifolene なるを知り Hydrochloride の生成を試みたるに m.p. 58~59° の Hydrochloride を興へ Longifolene hydrochloride と混融するに融點降下なし。

又 Na と作用してフラスコ中に残存せるものに就て水を加へて Na 化合物を分解し次でエーテルにて抽出しエーテルを驅逐後残留せる油分を蒸溜すれば b.p. 87~93/4.5mm. にしてこのものは其量少量にして竟に如何なる物質なるやを決定するに至らず。

VII) テイダ松の樹脂及精油

樹脂並に之より得たる精油の性質前掲の如し。

精油の成分

精油としての試料極めて少量にして充分なる検索を遂ぐる能はず試料 30g に就き分溜の結果得たる溜分次の如し。

Fr. No.	b.p.	wt. g	d_{4}^{30}	n_{D}^{30}	α_{D}
(1)	73~76/51mm.	24	0.8516	1.4636	+22.80
(2)	76/51~100/21mm.	2	0.8704	1.4725	± 0.
(3)	102~103/21mm.	2	0.9318	1.4823	+3.20

溜分(1)(2)を Na 上より蒸溜すれば757耗歷下にて

(i) b.p. 153~154(20g)

(ii) 154~155(4g)

(iii) 156~158° (2g)

の3溜分を得而して溜分(i)は

d_4^{20} 0.8506 ; n_D^{20} 1.4635 α_D +24.80

を示し Pinenehydrochloride 及 Pinennitroschloride の生成を試みたるに何れも容易に結晶として得られその Pinene なることを示す。

溜分(2)はその沸點範圍廣く而もその量上掲の如く極めて少量なるを以て検索を行はず。

溜分(3)はその鹼化数を測定するに32.42なり依て此溜分を鹼化して得る油分を蒸溜したるに b.p. 72~73/5mm.; d_4^{20} 0.9505 ; n_D^{20} 1.4980 にして其の香氣稍メントールを想はしむる如く爽快なり Phenylurethane の生成を試みたるも結晶を得ず物質少量にして充分なる検索を遂ぐる能はず。

稿を終るに臨み米國産其他の松脂を寄贈せられたる大阪市荒川正太郎氏に感謝の意を表す。

(昭和九年九月 於臺灣總督府中央研究所工業部)

終