

報 文

樟腦油高温溜分の成分に就て

理學士 加 福 均 三

樟樹 (*Cinnamomum camphora* Nees et Eberm.) の精油分に關しては年來幾多の化學者の研究の結果其成分として確認せられたるもの既に二七を算す乃ちアセトアルデヒド、 α α ピネン、カムフェン、フェンティン、 β ピネン、フェランドレン、チネオル、デイペンティン、 α リモネン、ボルネオル、樟腦、テルピネノール、 α テルピネオル、チトロネロール、サフロル、 Δ_1 メンテノン β 、カルワクロール、クミンアルコール、オイゲノール、ビサポレン、カディネン、カプリル酸、 $C_{15}H_{32}O_2$ なる組成を有する液態酸、セスキカムフェン、セスキカムフェノール、 α カムフォレン、及びカムフェン是なり此他リナロール及ゲラニオルの少量の存在せむことは豫め期待さるゝ處とす

余は嘗て臺北臺灣總督府專賣局工場に於て製造せられたる純樟腦油の高温溜分約二〇立を得たるを以て其或は從來證明する能はざりし或成分を含有せるに非るなきやを究めむと欲し其部分の研究に従事したり

原油は新鮮なる状態に於ては深綠色を呈するも空氣に接觸し放置する時は數日ならざるに汚褐色を呈す其臭氣は著しくサフロルに近似するも同時に異様獨得なる不快なる臭を併有す此物の諸性質を試験したるに次の如き結果を呈したり

比重	$(d_{15}^{17.5})$	〇・九八〇五	鹼化値	〇・六六
屈折率	$(n_D^{17.5})$	一・五〇三五	醋化後の鹼化値	一二六
旋光力	右旋	一・四	酸數	三・一四
比粘度	(η_{sp})	一・四	溶解度	二二三—一〇〇 九〇—九五—一〇〇
				七〇%酒精 八〇%酒精

而して常壓下に於て蒸溜するときは約二〇〇度附近より沸騰し始め二一〇度以下一%、二二〇—二三〇度二六%、二三〇—二四〇度二三%、二四〇—二六〇度二五%、二六〇—三一〇度迄二二%の割合にて溜出し殘渣凡そ三%を生ず此物を更に減壓にて分溜すること再三にして次の如き性質を有する溜分を得たり

温度	比重 (d_{20})	屈折率 (n_D^{20})	旋光力(右旋度)	比粘度	收率(%)
一一五迄	〇・九五一二	一・四八	二四	一二	一一・九
一一五—一二〇	〇・九七九四	一・四九〇	一一・六	一・四	四・二
一二〇—一二五	〇・九九九四	一・五〇〇	五・八	一・四	一〇・二
一二五—一三〇	一・〇二九三	一・五一四	一・八	一・四	一三・九
一三〇—一三五	一・〇四二二	一・五二二	二・六	一二	一三・四
一三五—一四〇	一・〇二六六	一・五二一	五・八	一二	七・七
一四〇—一四五	〇・九八六五	一・五一三	一〇・四	一二	三・八
一四五—一五〇	〇・九五〇八	一・五〇六	一四・七	一二	一九
一五〇—一五五	〇・九三四八	一・五〇二	一九・一	一二	二・五
一五五—一六〇	〇・九二八六	一・四九九	二四・〇	一三	三・三
一六〇—一六五	〇・九二八八	一・四九九	二四・八	一四	二・五
一六五—一七〇	〇・九三八三	一・四九八	三〇・一	一六	五・一
一七〇—一七五	〇・九五一二	一・五〇〇	四〇・九	一四	九・一
一七五—一八〇	〇・九六六二	一・五〇三	五七・〇	一六	七・〇
一八〇以七	〇・九八	一・五一	八一・五	一〇	一・九
殘渣				五〇	一・六

此等各溜分を各再三蒸溜によりて精製したる後其一定量を純ベンゼンに溶かし氷點降下法により其平均分子量を求めたるに第七溜分迄は約一五〇第八乃至第一〇は一六〇第一一は一八六第一二及第一三は各一九六第一四は二〇五第一五は二一八の諸値を呈せり之によりて見れば最高溜分も主としてセスキテルペンアルコールより成りディテルペンは假令存在するも甚少量なるものゝ如し

之等の各溜分中第一のは主として樟腦を含有するテルペンアルコールより成り寒冷により析出せしめ得べき樟腦を壓力の下に濾過したる後過マンガン酸加里(二：六)の氷冷せるものに滴下し反應終結後直に蒸氣蒸溜に附し其溜液をエーテルを以て抽出し乾燥後エーテルを驅逐し秤量したるに濾液の約四二％は樟腦なることを知りたり但し此際残留する樟腦は少しく異臭を帯ぶるが故に幾分かの不純物を含有せしものなるべし次に同じ檢體二瓦につき鹽酸セミカルバジド一瓦醋酸ナトリウム一瓦を加へアルコール(九〇%)三五瓦に溶し十數日間放置したる後約一瓦の重炭酸ナトリウムを加へ蒸氣蒸溜に附したるに蒸溜殘滓より美麗なるカムフォルセミカルバジンを析出せしを以て此を少量のアルコールより再結晶せしめ混在せるヒドラゾカルボナミドを溶解したる後真空中にて蒸發乾燥せしめたるに粗製カムフォルセミカルバジンを〇・七六瓦を得たるが此は數回再結晶後融點二三六度を呈したり此結果より檢體の樟腦含率を算定するときは二八五％となるも此方法によつて得たる結果は過低なるを普通としシンメル半年報(一九二三年)の例によれば樟腦の實在二〇％に對して一一％なる結果を得るを通常とす以上より樟腦含率は約四〇％と見るを至當とすべく茲に析出したる樟腦を加算し原油に對して換算するときは原油の約八％は樟腦より成るものと見るべし

アルコール類の檢索につきては實驗當時フェニルイソチアナートを得るべからざりしが爲め遂に適當なる方法を

見出すに苦しみ其證明をなす能はざりしも樟腦の存在するより推定しテルピネノル、テルピネオル、チトロネノル、クミンアルコール等が夫々相當せる溜分に存在すべきことは從來の報文に徴して明かなる處と認むべし

次に第四乃至第六溜分は主としてサフロルより成るものにして濃硫酸約二%容を加へて熱湯浴上にて處理し再分溜に附するときは容易に一・二内外の比重の油分を分ち得べく此を酒精加里にて所理したる後五量の油分を二五量の重クロム酸加里及三八量の濃硫酸と八〇量の水と共によく振盪し終りに水浴上にて加熱し更に蒸氣蒸溜に附したるにヘリオトロップの芳香を呈する溜液を得たるが此をエーテルにて抽出しエーテルを驅逐したる後酸性亞硫酸ナトリウム三〇%溶液と共に振盪して得たる結晶體スルフォン酸鹽を氷冷したる酒精エーテルにて洗滌し更に苛曹性達を加へて分解せしめエーテルにて再三抽出して終に淡黄色の結晶を得之を稀酒精より再三再結晶せしめたる其融點三七度にしてよくビペロナルの融點と一致するを認めたり又元素分析の結果左の如し

物質	〇・二〇二二	炭素	六三・八八	理論數(%)
炭酸	〇・四七三六	水素	四・二〇	四・〇〇
水	〇・〇七六四	酸素	三一・九二	三二・〇〇

此ものがビペロナルなるべきことは疑ふの餘地なし乃ち原油の約三五%はサフロルより成るものたるべきは分溜の成績に徴して是を知るべし

最後の溜分は原油の約一五%に相當し主としてセスキテルペン及セスキテルペンアルコールより成りディテルペンは假令存在するも甚少量なり此部分を金屬ナトリウムと共に八時間煮沸したる後五耗の減壓下に蒸留したるに尙若干の酸素を含むことを知りたるを以て更に六時間同様に處理しセスキテルペンを得たるが此部分は從來の文獻に徴するにカディネン、ピサボレン及セスキカムフェンの混合分なるべく期待さる但しセスキテルペンの含率は比較

的小にして原油の五%を超過することなし此部分の化學につきては引續き考究中にして追て之を發表するところあるべし又ナトリウムを以て固定したる部分は之を水にて分解しエーテルを以て抽出し乾燥後分溜を行ひたるに其沸點は五耗の壓力の下に一三〇—一三三度に存し屈折率 n_D^{20} 一・五〇三五比重 d_4^{20} 〇・九七九〇にして空氣の存在の下に蒸溜するときは美しき青藍色を呈し溜液は低温に於てはグリセリンに髣髴たる粘性を有するを認めたり元素分析の結果左の如し

物質	分析數(%)	實驗數(%)	$C_{17}H_{26}O$ と CH_2 (%)
炭酸	〇・一六五二	八一・二三	八一・〇八
炭酸	〇・四九二〇	一一・七四	一一・七一
水	〇・一六五五	七・二三	七・二一

此が殆と全部セスキテルペンアルコールの集成を有することを知りたるもゼムラーの所謂セスキカムフェノールの定數と比較するに其沸點密度及屈折率に於て次の如き差異を見る

分子屈折	セスキカムフェノール	余のアルコール
沸點	六八・三九	六六・九〇
密度	一五九—一六二(七耗)	一三〇—一三三(五耗)
	〇・九五四一三	〇・九七九〇

乃ちゼムラーのアルコールは複環式に近く余の物は參環式に近き性質を有し此に就てはゼムラーの研究せし處も未完からざるを以て之より遊離せしめたるセスキテルペン等の性質を徐ろに考究し他日是を明かにする處あるべし次に溜分第七以下第一一は多量のケトン性物質及フェノール類を含有することを知り其檢索を行ひたるも分量不足にして遂に充分なる結果を見るに至らずよつて新に約二〇疋の原油を先三%苛性曹達を以て抽出し更に其殘部を酸性亞硫酸曹達三〇%溶液と共に振盪し目的物を抽出し各につき諸種の檢索を行ひたり

酸性亞硫酸曹達と振盪したる部分は油水兩層間に多量の浮游結晶の生成を認めたるを以て之を濾過しアルコールを以てよく洗滌したる後過剰の炭酸曹達を加へてスルフォン酸鹽を分解し再エーテルにて抽出しエーテルを追い出したる後通常の方法により醋酸ナトリウムと鹽酸セミカルバジドを以て其セミカルバジンを製し稀メチルアルコールより分晶法を行ひたるに二二四度の融點を有するセミカルバジンの多量と二一五度附近に於て融け始め二一八度に於て融解完全となる部分の少量とを得たり又液層の亞硫酸曹達溶液を同様に處理して得たるセミカルバジンよりは分晶法により二二四度の融點を有する部分と二一〇度附近にて融解する部分の微量とを得たり二二四度の融點を有するものは分析により次の結果を得たり

分析數(五)

物質	室素	計算數(%)
〇・一四九八	二一・四九(實驗)	
〇・〇三二二	二一・四三(Δ ₁ メンテノン ₃ セミカルバジンとして)	

即ちΔ₁メンテノン₃のセミカルバジンなるを知り得たり次に二一〇度の融點のものは恐らくはクミノルセミカルバジンなるべきを想像し得たるも是を慥かひるに至らざりき又融點二一八度の部分は其量多からず殊に其純度に疑ありしを以て遂に其性質を究めざりき要するにケトンアルデヒドの量は比較的微量にして原油の約〇・〇四%に相當す乃ち二〇度の原油より約八瓦内外を得るに過ぎずして然かも此中の大部分はΔ₁メンテノン₃より成るものなり

苛性曹達を以て抽出したる部分は汚黒褐色を呈し特異の惡臭を有す此を稀硫酸を以て分解しエーテルにて抽出し乾燥板エーテルを驅逐し減壓下に分溜したるに其收量原油の約一七%に上り初溜に於てオイゲノルを多量に含有する部分を得高温部に溜出するものは牛酪狀に凝結するを認めたり各を重炭酸曹達を以て處理して酸を分ちて後再次分溜に附したるフェニル分は概してオイゲノルの諸性質を呈し鹽化ベンゾイルとアルカリの存在の下に處理す

るときは容易に美しきベンゾイルオイゲノルの結晶を得べきことを體め得たるも此部分は甚しき異臭を呈し僅にオイゲノル香氣を認め得るのみにして單簡なる精製を以て其香氣を改良せしむるを得ず

酸の部分は比較的低温に於てカプリル酸及 $C_{12}H_{24}O_2$ なる不飽和酸が溜出すべき筈なれども未確證するに至らず其高温部に於て新たに次の諸酸を證明し得たり

ビペロニル酸 $(C_{12}H_{22}O_2)$ 分溜に際し八耗の壓下に一五〇度以上に溜出する部分は之を冷却するときは不透明質牛酪狀を呈する以前に先づ白色粒狀の重き結晶を析出す此ものは冷時石油エーテルに不可溶性を呈するを以て牛酪狀となりたるものを氷冷したる石油エーテル(沸點四〇—五〇)を以て抽出し濾過し洗滌したる後ペンゼンより再結晶を行ひ更に熱湯より結晶せしむるときは美しき特異の柔軟なる結晶として得らるべく其融點は二二六—二二八度なり減壓の下に於て熱すれば容易に昇華し又融解に際しては少しく分解す元素分析の結果左の如し

物質	〇・一二四八	實驗數(%)	$(C_{12}H_{22}O_2)$ とし(%)
炭酸	〇・二六五七	五八・一一	五七・八三
水	〇・〇四一六	三・七一	三・六一

此ものがビペロニル酸乃ちメチレンエーテル3・4・5・6・7・8・9・10・11・12・13・14・15・16・17・18・19・20・21・22・23・24・25・26・27・28・29・30・31・32・33・34・35・36・37・38・39・40・41・42・43・44・45・46・47・48・49・50・51・52・53・54・55・56・57・58・59・60・61・62・63・64・65・66・67・68・69・70・71・72・73・74・75・76・77・78・79・80・81・82・83・84・85・86・87・88・89・90・91・92・93・94・95・96・97・98・99・100の酸なるべきこと疑ふの餘地なし但樟樹精油が初めより此ものを含有するものか或は再精操作中にサフロルが徐々に酸化して此ものとなるかに就ては未俄に斷定するを得ず

ビペロニル酸の抽出に際し石油エーテルに溶けたる部分は是を分溜して石油エーテルを除去し再牛酪狀に凝固したる黄色の溜液を多孔質磁板上に壓して結晶の乾くを待ち之を剥ぎ落しエチルアルコールより再三結晶せしむるときは終に絹の如き光澤を有する鱗片狀結晶となり其融點四三五—四四〇度を呈しラウリン酸の融點四三六度と一

致するを認めたり乃ち物質〇・一四三六を苛性加里規定液を以て滴定したるに〇・一〇四一規定液約七蚝を消費するを認めたるが酸を一鹽基酸とすれば其分子量は約一九七ならざるべからず次に元素分析により左の結果を得たり

物質	〇・一四二二	實驗數(%)	$C_{21}H_{34}O_2$ とし(%)
炭酸	〇・三八一六	七二・一七	七二・〇〇
水	〇・一五三三	一一・〇二	一一・〇〇
炭素			
水素			

其集成がラウリン酸の集成とよく一致することを慥め得たり茲に注目すべきは該酸が樟實油(Kusu Oil)中に其トリグリセリドとして多量に存在することにして如此果實に集積さるべき成分が樹幹より得たる揮發油中に存在するは興味あることなりとす

此他フェノル性油分中より恐らくは脂肪酸のラクトンならんと思はるゝ物質にして四六度の融點を有し其集成 $C_{21}H_{34}O_2$ に相當する白色の結晶體を分離するを得たるが此ものの性質に就ては次報に於て發表し得べし(於臺灣總督府研究所實驗室大正五年七月)

シロモジ、鉤樟、アブラチヤン、木通及茶の實油に就て

工學士 内田 壯

シロモジ實油

シロモジ *Indocalamus bivalvis* Bl. は樟科に屬する落葉灌木にして暖温兩帶林の雜木林中に混生し一株數莖を簇生し樹高二〇尺周圍一尺に至るものを最大とす樹皮には香氣あり此樹は雌雄異株にして四月上旬葉に先ちて開花し種子