

福州杉の揮發成分

理學士加 福 均 三

福州杉と云ふは廣葉杉(くわうえふざん)の異名にして其學名を *Cunninghamia sinensis* R.Br. と稱する松柏科の一喬木なるが直幹頗る美材を産し其の大なるものは長さ十六七間直徑四尺に達するもの少からず此木は南支那殊に閩江上流の地域に夥しく繁茂し福州を経て搬出さるゝが故に福州杉とも云ふなり本邦に於ては高野山上に其の生長せるを見るべしと聞くも恐らくは日本の原産には非るべし此植物は其形狀最も杉に似たりと雖も其葉は日本の杉に比すれば甚しく長大且扁平にして且其果鱗の各に三箇の倒生せる胚珠を有する點に於て容易に杉屬及び臺灣杉屬(*Cyrtomeria* and *Taiwanie*)と識別するを得べし而して此者の材は必しも甚堅硬なるに非れども能く「いへしろあり」の侵害に對して頗大なる抵抗力を呈すること及び其赤味の部分が新たに削られたる状態に於て特異の涼しき芳香を有することは此者が稍多量に揮發性物質を保有せるの證となすべし又一方に於て白蟻に耐ゆるサイプレスバイン(*Cypress Pine* — *Callitris gawwa* R. Br.)は多量にグアエール(*Guajol*)なるセスキテルペンアルコールを保有し他方に於て白蟻を防ぐ力最大なる藍色樟精油(*Blue Camphor* (1))の主成分はセスキカムフェノール(*Tsugitanaphenol* — *Sannihar n. Rosenberg*; Ber., 1913, 46, 768—774)なるセスキテルペンアルコールなること等を綜合すれば此者が果してセスキテルペンアルコールを稍多量に含有せるや否やを慥むるは最興味ある問題と云ふべく而かも此者の揮發成分に關しては全く文献を缺くを以

て茲に其研究を試みたり

原料は前福州領事齋藤良衛氏の好意により信賴すべき標本の送附を受けたるを以て是を樟腦蒸溜に於るが如く徑約五糧長さ約二十糧の木片となし直に水蒸氣蒸溜に附したるが溜出したる油は帶綠灰褐色の著しき粘性を有する物質にして之を冷却するときは長大なる針狀結晶の多量を析出するを認めたり收量は原料二百三十六斤に對し一〇〇八斤にして約〇・四六%に相當す而して如此して得たる粥狀の物質を一晝夜攝氏五度の氷槽中に貯へたる後迅速に吸引濾過して結晶を分ち更に多孔磁板上に乾燥せしめて粗結晶約百瓦を得たるが結晶を分別したる油分は次の如き性質を呈したり

旋光性	α_D^{25} (100mm.)	+ 7.74°
屈折率	n_D^{25}	1.4970
比重	$d_{15.5}^{15}$	0.9465
酸數	S. Z.	0.0
鹼化數	V. Z.	9.37
醋化後の鹼化數	V. Z. n. A.	57.2
比粘度	η_{sp}	20.0

而して此油は九十%酒精の三分一容に透明に溶解し又八十%酒精なれば其十一容に溶解す又醋化後の鹼化數は原油をキシロルに溶かし二十%の濃さにて醋化を行ひ計算するときは其値稍高く八十四内外

の値を與へたり無水フタル酸及びベンゾルを以て此油を處理してエステル酸を作る成分は $C_{10}H_{16}O$ なるアルコホルとして約二%に過ぎず

白色結晶の本性

前述の如く油より分別したる結晶はエーテル、クロ、フォルム、アミルアルコホル、石油エーテル等に容易に溶解し是を再結晶するにはメチルアルコホルを用うるを可とす再結晶したるものは絹絲狀光澤を有する純白色の軟かき物質にして更に常壓に於て昇華せしむるときは硝子綿グラスウールの如き無色纖細なる針狀結晶となり軟き佳香を有し其融點八十六度を指示す而して分析の結果によれば其集成は $C_{15}H_{20}O$ に相當するものと如し

物質	炭酸	水	炭素	水素
○・二二二九瓦	○・六八二二瓦	○・二四四〇瓦	八〇・二三%	一一・六九%
○・二二五九瓦	○・六三八一瓦	○・二二六八瓦	八〇・六一%	一一・七六%
$C_{15}H_{20}O$ として計算數		八一・〇八%		一一・七一%
又此者の分子量をベンゾルの氷點降下によりて測定したるに次の如き結果を與へたり				
溶媒	物質	氷點降下		分子量
二〇・〇〇瓦	○・一一〇〇瓦	○・一一九度		一一三一
同	○・二二六二瓦	○・二二一度		一一三四

此數は良く $C_{25}H_{30}O = 232$ に相當するを認むべし

此者は臭素に對して全く無感覺にして暗處に於ては長時間臭素と接觸を保たしむるも全く化合する形跡を認むるを得ず乃ち此者は飽和化合物にして全くエチレン結合を缺く而して有機溶媒には容易に或は稍多量に溶解するも水には不溶性を呈し稀硫酸にも溶くるとなし但濃硫酸には冷時溶解するが如き狀況を呈するも之を稀釋するときは單に濁濁を生ずるのみにして原結晶を回收するを得ざるは恐らくは脱水反應を起し炭化水素を形成するものならむか又濃硝酸と共に温むるときは黃色絮狀の物質を生じ此一部は炭酸加里溶液に溶解してチオチアン酸第二鐵に髣髴たる血赤色を呈するを認めたり其他此者はフェニルヒドラジン、ヒドロキシルアミン、セミカルバジト等とは何等の反應を生せず又其のアルコール溶液を鹽酸にて酸性となしたる後鹽化第二鐵を加ふるも色の變化を認めざるを以て此者の酸素がアルデハイド、ケトン若くはフェノールの如き形を採るものに非るを想像し得たり次に此者の微量を氷醋に溶かしたるものに二—三滴の濃硫酸を加へ良く振盪して放置するときは初め微紅色を生じ漸次變化して終には薑紅色を呈することを認めたり又其のエーテル溶液は徐々に金屬ナトリウムに働き舍利別狀のナトリウム化合物を作り然かも之に水を働かしむれば再び原の結晶體を回收するを得べし以上的事實より此結晶が恐らくはセスキテルペンアルコールなるべきことを想像し得たるが而かも此者は通常の方法によりては殆ど全く醋化することを得ずしてキシロール二十%溶液として是を行ふも僅に十七%強をエステル化し得るのみなるを以て甚しく脱水し易き第三級アルコールと見るべきなり

以上に述べたる諸性質は鉛筆材として有名なる米國産杉 *Red Cedar* —— *Juniperus virginiana* L.) 中に發見せられたるセスキテルペンアルコールなるセドロール (Cedrol) の諸性質に酷似するを認む兩者の重なる性質を表示すれば左の如くにして

セドロール

福州杉結晶

融 點

八六—八七

八六

沸 點

二九一—二九四

二九二—二九四

旋光度_(D)

右九・五(二%クロロフォルム)

右一〇・九(一〇%クロロフォルム)

此兩者の同一物質たるべきは想像するに難からざるも不幸にしてセドロールの標本を得ることを得ず隨つて混晶法により其の同一物たるや否やを檢するを得ざりしを以て其誘導體を製し是を證明せんと試みたり

セドロールは一八四一年ワルターの發見したる處にして (Walter: Ann., 1841, 39, 247) 初めは其組成を $C_{16}H_{26}O$ と定め一八五六年にゲルハルト是を $C_{15}H_{24}O$ に訂正せり如此く其發見甚古きに拘らず此者の化學は甚不明にして漸く近年に至りゼムラー (Semmler) マイヤー (Mayer) リッセ (Risse) スホルニツ (Spornitz) 等の研究 (Ber., 1912, 45, 355, 1884, 1553, 786) により漸く其性質の一部を明かにするを得たるのみなり而して此者の發見後亞米利加杉の他に此者を含有することを證せられたる植物は其種必しも多からずして只僅に *Cupressus sempervirens* L. (Ber. von Schimmel Co., 1894, II, 21; 1895, I, 22;

1904, II, 21; 1910, I, 47; 1913, I, 1913, II) *Origannum smyrnaceum*, *Juniperus chinensis* L. (近藤平三郎氏、藥學雜誌明治四十年第三〇一號二二六頁)等を算するのみなり然かもオリガナム中のものは或は偽和劑なるべしとも考へられ又「びやくしん」即ちジュニベルスシネンシスよりしたるものは其旋光度甚しく高き點に於て少しく疑を挾むの餘地あり著者は先づ此者を脱水してセスキテルペンを製し是を諸種の異りたる材料より得たるセスキテルペンと比較せんと試みたり

此目的を以て著者は十二瓦の純結晶を百%蟻酸の等量に溶解せしめ是を十五分間熱湯浴上に暖めたる後蟻酸の過剰を1%苛性曹達を以て中和しエーテルにて油を浮め取り熔融したる鹽化カルシウム上に乾燥しエーテルを水浴上にて驅逐したる後再三減壓蒸溜を行ひて是を精製したり如此して得たるセスキテルペンは次の如き諸性質を呈したり

沸點(三耗壓)

86.2°—87.6°

旋光度

$[\alpha]_D^{20}$ — 35.9°

屈折率(D)

n_D^{20} 1.49592

同 (C)

n_D^{20} 1.49314

比重(二十六度)

0.92927

同 (二十四度)

0.93068

以上の値より計算したる分子屈折値は二重結合一箇を有するセスキテルペンとしての計算値と良く一

致することを認む乃ち

實測値

計算値

n_c より

六三・八八

六三・七八

n_d より

六四・一八

六四・四五

の如し而して是等の諸性質を各種の異なる原料より得たるセドロール脱水セスキテルペンと比較するに甚相近似せる諸値を呈せるを見る

原料

亞米利加杉

クプレッサス

白心

福州杉

セドロール比旋光度

右九度半

右十度

右二十三度

右十一度

同 融 點

八六一八七

八六一八七

八七

八六

同 一 沸 點 二九一—二九四

二九〇—二九二

二七八—二八〇

二九二—二九四

同 セスキテルペン比旋光度 左八五・五度

左八六度?

左三三・八度

左八八・二度

同 比重(二十度)

〇・九三六六

〇・九四七七

〇・九三四九

同 一 沸 點 二六三・五—二六四

二六四

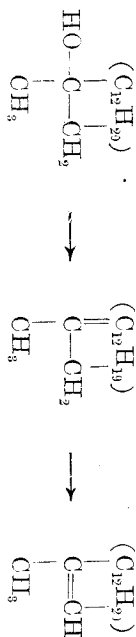
二六三—二六四

同 屈折率 一・四九八一七 一・四九七九八

一・四九五五九

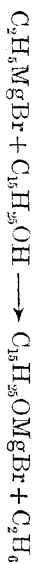
茲に注意すべきはセドレンに脱水する際に初期に於ては生成物の旋光性甚大なることに於て常に比旋光度左九十乃至九十一度を呈するものが漸次時と共に其旋光性を弱め終に一〇糶管の旋光約八十二度

に減ずるを見る此現象は或は先づ不安定なる形のセスキテルペンを比較的多量に生じ漸次



の如き楷梯を経て變化するものと考ふれば容易に之を説明するを得べし但此點に就きは更に研究の歩を進めたる上是を報告することとすべし

次にセドロールの醋酸エステルに關しては文献甚不明瞭なるの傾あるを認めたるを以て或は此者をグリニアル反應によりエステル化し得んかとの望を懷きエチル臭化マグネシウムに計算量のセドロール十%無水エーテル溶液を働かしめたるに左の如く



強きエタン瓦斯の發生を認めセドロールマグネシウム化合物の粥狀となり析出するを認めたるが是に更に計算量の鹽化アセチルエーテル溶液を働かしめ醋酸エステルを生ずべく豫想したるに事實は之に反して忽ち脱水を惹起し其結果として得たるものはセドレンに他ならざるを經驗したり但此場合に生じたるセドレンも其旋光度は甚高くして十糧に對する旋光度は左八十七・二度弱を呈したり

次にセドレンの還元體に關しては嘗てゼムラー及マイヤー (Semmler u. Mayer: Ber., 1912, 45, 1384) が亞米利加杉揮發油中に存する所謂天然産セドレンを白金黒及び水素を使用して行ひたる例あるのみ

にして純セドロールより脱水して得たるセドレンに就きて文献を缺くを以て茲に其還元を行ひたり還元は白金黒及び水素を用ひ常温に於て是を行ひたるが白金黒はウィルステッターの方法により是を製し六瓦のセスキテルベンに對し一瓦の鹽化白金より得たる白金黒を使用し水素氣中に於て絶えず稍強く振盪せしに約二十時間にて計算量の水素を吸収するを認めれば無水エーテルを以て生成物を抽出し白金を濾過しエーテルを驅逐し減壓に於て精製したり其結果物質は良く $C_{15}H_{18}$ なる集成を有し

物質

炭酸

水

炭素

水素

○・一五五瓦

○・三六八九瓦

○・一三二五瓦

八七・一一%

一一・七五%

$C_{15}H_{18}$ としての計算數

八七・二九%

一一・七一%

又其諸性質は左の如くしてゼムラー等のダイハイドロセドレンと對照して擧ぐれば

著者

ゼムラー

沸點

九一—九二度(二・五耗壓)

一一二—一二三度(一〇耗壓)

比重

○・九二四五(二三度)
○・九二六六(二〇度)

○・九二〇四(二〇度)

屈折率

一・四九三七三(二三度)

一・四九二九(二〇度)

旋光度(一〇糧)

左三・八五度

右二度

分子屈折

六四・八四

六五・〇六

同(計算値)

六四・八四

而してゼムラーの原物質は旋光度左五十九度、比重(二十度)〇・九三二五の天然物質にして少なくとも左旋性比較的小なるか或は右旋性の物質を含有するものと見るべく殊に分子屈折の値の如きは著者のものが甚良く理論數と一致せるは其比較的純粹なるを證するに足る但其旋光性に至つては何れも單一の實驗により其値を定むるは蓋早計に失するものならんか

油分の考究

一、分溜試験 結晶を分別したる残りの油分は之を無水硫酸ナトリウムを以て乾燥したる後四耗壓下に於て分溜に附したり然るに溜油は殆全部左旋光性を呈し原油が右旋性を呈するは甚高温に沸騰する物質に起因するものなるを知れり殊に同壓下に於て百十度以上に溜出する部分は忽にして凝結し蒸溜操作に著しき困難を感せしむるを経験したるにより先づ其以下を反覆分溜したるが第一回の蒸溜に於ては各溜分は次の如き割合にて溜出するを認めたり

一、五〇以下	一三%	二、五〇—七五	三%
三、七五—九六	一一%	四、九六—一〇六	一八%
五、一〇六—一二〇	一三%	六、一二〇—一四〇	二〇%
七、一四〇—二〇〇	一〇%	殘渣	八%
損失	四%		

而して本油が二百度に至るまで全く分解することなく無色の油を蒸溜することは植物揮發油として比較的異例と見るべく二百度以上に至つて初めて黄色の物質を與へ且原油に特有なる螢彩の一部を伴ひ來ることを認めたり而して残渣は百三十度附近に於て柔軟となり此程度に於ては硝子棒の先につけて絞り出すときは容易に稍彈性ある細線狀として得べく此者は有機溶媒に容易に溶解して螢彩ある汚褐色を呈し又紙片上に點火するときは煤を出すことなく光輝ある燐を出して燃燒する性質あり

二、テルペン溜分 分溜に際し四耗壓下に五十度迄に溜出す部分を反覆し精製したるものは次の如き諸性質を呈し主としてテルペンより成るものなるを知れり

比重 ○・八五一六 旋光度 左三四・一八度 屈折率 一・四六五
 炭素 八八・一% 水素 一一・二%

而して其分子屈折は四四・一七にして單環式テルペンと雙環式テルペンの計算數は夫々四五・二四及び四三・五四なるを以て此溜分は是等兩者の混合物なるべしと察せられたり而かも亞硝酸によりて微量の黄色絮狀の沈澱を生ずることは此者がフェランドレンを含有するを指示するものなれども其析出量甚微にして終に結晶を得るに至らざりき又金屬ナトリウム線上に煮沸したる後更に注意して是を分溜するに其旋光度は比較的低温部に集中し數回の後終に左旋三十八度を呈せり此部分は主として雙環式テルペンより成るものゝ如く其分子屈折四三・九八を與へたるも鹽化水素によりて結晶性物質を與へず又ニトロソ鹽化物も結晶することなしベルトラム法により水醋酸溶液に於て稀硫酸を以て加水し生

成物を鹼化するときは疑ふ餘地なきイソボルネオルの香氣を感得したれども是を結晶として得るべからず

次に比較的高温にて溜出する部分につきノピネンの檢出を行ひたるが利用し得べき分量僅少なるが爲め大なる不便を感じたるも幸にしてノピン酸を製出するを得たり乃ち六瓦の檢體を分離漏斗に採り一方に於て百八十瓦の水中に十四瓦の過マンガン酸加里及三瓦の苛性曹達を溶解したるものを氷冷し攪拌しつゝ之に前記の檢體を徐々に滴下せしめ最後に四時間振盪機上にて動搖せしめたる後二十分間加熱蒸氣を通じて反應に與らざりし部分を驅逐し析出せる二酸化マンガンを濾過して濾液を炭酸氣中に於て約五十瓦となるまで濃縮したり然るに冷却後白色の稍硬き結晶の析出するを認めたるを以て是を濾過し少量の水にて洗ひ再び稀硫酸にて分解しエーテルに泛め取りエーテルを蒸發せしめたるに白色結晶性の酸を得たるが此者は精製後百二十三―百二十五度に於て融解するを認め其のノピン酸なるべきを知りたり但前記の如く分量小なりし爲め其のセミカルバズンを製するに至らざりしを遺憾とす

三、アルコホル溜分 分溜に際し七〇―八〇及び八〇―九〇度に出で來る部分は主としてテルペンアルコホルより成るものゝ如く次の如き組成を有し其性質左の如し

七〇―八〇溜分——炭素七九・二% 水素 一一・四%

旋光度 左四三・六度 屈折率 一・四八〇

八〇―九〇溜分——炭素八一・八% 水素 一一・一%

比重 ○・九三 旋光度 左四五・七度 屈折率 一・四八八

而して前者はサビノール若しくはテルピネノールに髣髴たる香氣を有したり仍て其の六瓦を三瓦のベンゾル及び三瓦のピリヂンに溶解し良く攪拌しつゝ徐ろに鹽化ベンゾイルを滴下し安息香酸エステルを生せしめ一時間良く振盪したる後蒸気蒸溜に附したるにテルピネノール及びサビノールを連想する香氣は反つて此際蒸気と共に溜出し來り殘留せるエステルよりは鹼化後再蒸気蒸溜により少量のボルネオルを得たり此結晶は二百三度に於て融解し其香氣に徴しボルネオルなること明にして且混晶により融點降下を來さざるを慥め得たり

八〇—九〇溜分も亦同操作により比較的多量のボルネオルを與へたるが此部分よりはセドロールも共に析出し來りセドロールが此方法により脱水することなくエステル化するものなるを知れりサビノールに類する香氣の物質に就ては或はケトン若しくはアルデハイドに非るかとの疑を懷き兩者に對する反應を檢したるも結果は凡て陰性を呈したり要するに此部分は本油の成分としては甚微量なるを以て重大なる意味を有するものに非ず

四、セスキテルペン分 九〇—一〇〇及び一〇〇—一一〇溜分は炭素約八八%弱水素一一%強より成り平均分子量二〇〇内外にして要するにセスキテルペンより成るものなるを知り茲に金屬ナトリウム細粒の適量と共に八時間屢振盪しつゝ百三十度乃至百五十度に熱したる後各部分を減壓下に蒸溜し再隔温蒸溜を行ひたる主溜分は九十乃至九十五度(三・五耗壓)に集積し無色透明にして輕き佳快なる

芳香を呈し其集成は良く $C_{15}H_{11}$ に一致するを認めたり其比重 0.9235 (十八度) 屈折率 1.5004 (同) にして左旋二十二度を呈し此分子屈折 65.01 なり但 $C_{15}H_{11}$ 及び $C_{15}H_{13}$ の計算値は夫々六四・四五及び六六・一五となる鹽化水素によりては此者は何等の結晶性物質を興ふることなく其物理學的性質はセドレンに比すれば比重小にして屈折率大なり此者がセドレンを含むや否やはオゾンにより酸化し其の二カルボン酸を得ば之を慥むるを得べく目下引續き實驗中なるを以て更に機會を得て報告する處あるべし

五、高温溜分 分溜に際し百十度(三・五耗)以上に溜出する部分はセドロール結晶の析出により蒸溜操作を妨げらるゝを常とし其都度はを濾過したる爲め損失甚多かりしが數次の分溜後溜分は $1.101 - 1.303$ (三耗) に集積し次の如き有様となれり

温度(三耗)	收量(瓦)	屈折率	比重(25°)	旋光度
1.001—1.100	四	—	—	—
1.101—1.200	一五	1.5062	0.9903	左 0.1
1.201—1.300	一一	1.5046	0.9921	右 0.2
1.301—2.000	三	—	—	—

而して是等の中主要部よりは何れも尙若干のセドロールを析出したるが更に數時間零下五度に冷却したる後少しく暖めて急に濾過したる部分是最早結晶を析出することなきを慥めたり $1.101 - 1.200$ 及

び一二〇—一三〇兩溜分を如此く處理し及ぶ限りセドロールを除去したる後各八瓦宛を各別に無水フタル酸八瓦純ベンゾル三十二瓦と共に四時間水浴にて煮沸せしめ次でベンゾルを蒸溜し去り更に真空にて出來得る限り揮發物を揮散せしめたる後殘留物をエーテルにて抽出し之を一%苛性曹達と振盪してフタルエステル酸及び過剰のフタル酸を除去しエーテル層を分別し是を蒸發し殘留物を三十%苛性曹達にて所理して得たる鹽化物を減壓蒸溜に附せり此方法は嘗てゼムラー及びマイマー (Semmler u. Mayer, Ber. 1912, 45, 786) がセドロールを分離したる方法にして若し第一級アルコホルが存在するとせば最後に主として出で來るべきなり然るに一一〇—一二〇溜分よりは殆樹脂化する物質を殘すのみにして何者をも捉へ能はざりしが一二〇—一三〇溜分よりは色調稍青綠色を帯び香氣少しくセスキカムフェノールに類せる甚濃稠なる油分を得たり但其分量甚少量にして充分なる攻究をなすを得ざりしと雖も分析に徴するに左の如くにして

物質 炭酸 水 炭素 水素

〇〇・一〇二〇瓦 〇〇・三〇五四瓦 〇〇・一〇八〇瓦 八二・四七% 一一・九七%

$C_{15}H_{10}O$ としての計算數 八一・〇八% 一一・七一%

稍セスキテルベン若くはダイテルベンを含有せるセキステルペンアルコホル $C_{15}H_{10}O$ と見るを至當とするものゝ如し而して比重は約〇・九八にして屈折率一・五一、旋光性左約五度を呈し恐らくは未知の第一級アルコホルなるべしと思考せらる此點に就ては更に確定的實驗を行ひたる後に報告する處あり

るべし

追記——以上の實驗に供したる材料は其後の調査によれば相當に乾燥 (Seasoning) を經たる建築材料なりしものに係り比較的新鮮なる材料は收油率約二倍強にして旋光度は常に左旋性を呈することを知りたり次に一例を擧ぐべし

比重(15°) ○・九一七 屈折率(15°) 一・四八七 旋光度 左二七度

如此き新鮮なる材料より得たる油はテルペン分約三十%を有し且油は單に冷却によりてはセドロールを析出せず但油の滴りたるものを十時間位放置するときは其跡に夥しく結晶の析出を認めたり

(大正六年二月於臺灣總督府研究所)