

ベニヒ葉の揮發成分

(昭和六年三月十六日受領 昭和六年四月二十五日印刷)

加 福 均 三 市 川 信 敏

ベニヒ (*Chamaecyparis formosensis*, Matsum.) は扁相(ヒノキ)に酷似してゐる柏樹科の喬木で臺灣特産植物の一つである。此樹は針葉樹帯の最低位に成長するもので臺灣中央山脈の標高七千尺乃至八千五百尺の邊に沿つて隨處に其原生林が見られる。原生木は何れも通直巨大なもので樹齡千年を超えるものが尠くない。斯の阿里山にある所謂「神木」も亦此樹であつて樹齡二千年と稱せられ其高さ百六十尺直徑二十五尺に達する。此樹は材も葉も一種特有の爽快な香氣があるが其揮發成分に關しては未だ嘗て何等の報告がされて居らぬ。そこで著者等は先づ其葉の揮發油に就ての研究を思ひ立ち阿里山沼の平の北方にある大瀧溪の作業場で伐採中の紅檜から新鮮なる信頼し得べき材料を得て其場で水蒸汽蒸溜を行ひ稍々得難き試料を比較的多量に手に入れることを得た。之は同地營林所當局及び臺灣製腦會社の好意に負ふ處が甚大である茲に謹で謝意を表する。如斯して得た試料は新鮮なる状態に於ては薄い赤黄色の極めて流動し易き液體であるが時を経るに従つて色が濃くなり粘稠度も著しく増大することを認めた。收量は生葉の重量に對して凡そ 0.16% であつた。試料の諸性質は採取後一週間目に次の如き値を示した:

$d_{24/4}$	0.8645	酸數	1.06
n_D^{24}	1.4724	エステル酸	5.78
α_D^{24}	-24.67°	同(酯化後)	26.35

此油の主成分は *l*- α -pinene であつて全體の 85% を占めてゐる。其他の成分としては Camphene; Dipentene; Cineol; α -Terpinene; β -Terpinene; Borneol; Bornyl Acetate; Bornyl Formate; Humulene; Cadinene; 等が存在することを證明し得た。尙其他に未知の結晶性ケトン(之に著者等は“Benihione”と云ふ命名を提言する)の微量及び少量の未確定の液狀酸と結晶性フェノール等を取出し得た。又高沸點部に双環性第三級セスキテルペンアルコールの存在を認め得た。

實 験 之 部

酸及びフェノール 原油 2800 g を 3% 苛性曹達水溶液 2 立と四時間振盪したる後通常の方法に隨つて酸とフェノールを抽出し再三溶解しては析出させて精製した結果暗赤色の酸分 2.14 g とフェノール分 1.2 g を得た。酸の方は之を 6 mm. の減壓下に分溜して見た處が大部分は 135°—136° に出て來た。之をも一度重曹液にとかして精製した結果其性質次の様なものになつた:

$d_{24/4}$	0.9507	臭素數	935
n_D^{24}	1.4800	銀鹽含銀率	38.9%
酸數	330.2		

此酸數から分子量を計算すると一鹽基酸として 169.6 なる數を得る。これは $C_{10}H_{18}O_2$ (M.W.=170.) にあてはまる。此式で二重結合を一箇として臭素數を算出すると 940.2 となり銀鹽の含銀率を計算して見ると 38.96% となりよく實驗の結果に一致する。此酸の臭氣は脂肪臭強く Citronella-säure に似た處があるが之を證明するに足る丈の物質がないので遺憾ながら之以上に進む譯に行かなかつた。

次にフェノールの部分を 8 mm. 壓下に分溜したが其結果次の四つの溜分を得たが何しろ分量が少ないのであまり充分な實驗は出来なかつたが兎も角も稍々高温部に結晶性フェノールの存在することを知り得た。各溜分の性質は次の通りである。

	b.p/8 mm.	d ₂₂ ⁴	n _D ²²	FeCl ₃ aq.	FeCl ₃ alc.	Vanillin HCl
(1)	123—130°C	0.974	1.5000	赤	緑	青
(2)	130—135°C	0.973	1.4959	赤	緑	紫
(3)	135—150°C	0.976	1.5010	赤	緑	紫
(4)	150—156°C	0.978	1.5013	赤	緑	紫

此中で(3)と(4)は -5°C で美しい鱗片状の結晶を析出し再結晶後 57—62° の融點を呈した。Homobrenzcatechin らしくも思はれたがニトロ化合物ベンゾイル化合物メチルエーテル等を製せんとする試みは成功しなかつた。

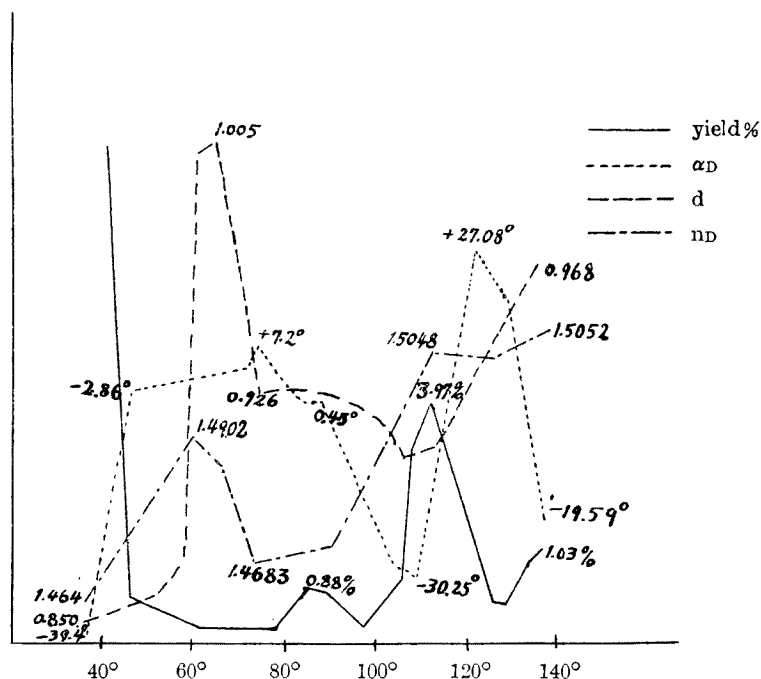
中性油分の分溜 酸及フェノールを除去した油は黄色の流動し易い液體で次の様な性質を呈した。

d ₂₄ ⁴	0.8654	η_{21}	1.00
n _D ²⁴	1.4717	エステル數	5.75
α_{D24}	-28.00°	同(酯化後)	26.44

之を 3 mm. 壓下に Wiedmer's Column をつけて四回分溜精製したら其各溜分は次の様な性質を呈した：

	b.p/3 mm.	g	n _D ²⁸	d ₂₀ ⁴	α_{D20}	收量%
(1)	31—40°	2363	1.4640	0.8505	-39.40°	83.70
(2)	40—50°	16	1.4725	0.8584	-2.86°	0.57
(3)	50—55°	12	1.4788	0.8621	-1.58°	0.42
(4)	55—60°	7	1.4839	0.8771	-1.03°	0.25
(5)	60—65°	3.	1.4902	1.0049	+0.85°	0.11
(6)	65—70°	2	1.4870	1.0114	+0.30°	0.07
(7)	70—80°	4	1.4683	0.9263	+7.20°	0.14
(8)	80—85°	25	1.4706	0.9322	-0.30°	0.88
(9)	85—90°	19	1.4715	0.9319	-0.45°	0.67
(10)	90—95°	8	1.4740	0.9299	-12.44°	0.28
(11)	95—100°	3	1.4782	0.9281	-17.68°	0.11
(12)	100—105°	22	1.4892	0.9152	-27.00°	0.78
(13)	105—110°	81	1.4989	0.9053	-30.25°	2.87
(14)	110—115°	112	1.5030	0.9054	-13.43°	3.97
(15)	115—120°	71	1.5050	0.9141	+18.82°	2.51
(16)	120—125°	9	1.5048	0.9331	+27.08°	0.32
(17)	125—130°	9	1.5040	0.9478	+13.60°	0.32
(18)	130—135°	28	1.5033	0.9583	-7.00°	0.99
(19)	135—140°	29	1.5052	0.9680	-19.59°	1.03

之を通覽するに收量の上では(1)(8)(14)(19)に山を見せて居るが屈折率は(5)(7)(15)(18)に極大極小を現はしてゐる。比重では(6)(18)に極大と極小が見られる丈であるが(5)及(6)に



於て水より大なる比重を呈することは注目に値する。更に旋光度に就て見ると主溜分が強い左旋性なのに夫れに續て(7)に於て著しき右旋性が現はれ又直ちに左旋性にもどつて(13)で極大に達し而かも(15)では再急に右旋性を呈し(16)で右旋の極大となつて(18)(19)と又三度目の左旋性を強く現はしてゐることは仲々面白い。圖は以上の諸點を一目瞭然たらしめるべく描かれたものである。

テルペン溜分 (1) 及 (2) の溜分を三時間金属ナトリウムの上に 70°C に於て減壓の下に煮沸して後常壓で Wiedmer Column をつけて分溜を行つた。大部分は 156—157°C に於て蒸溜され其性質次の如きものを得た:

$d_{31/4}$	0.8483	$[\alpha]_D$	-48.07°
n_{D31}	1.4608	M.R.	43.98
α_{D31}	-40.78°	M.R. calc.	43.54 as $C_{10}H_{16}F_1$

此部分が α -Pinene であるべきことは以上の諸値から略々想像することが出来るが其確證を得る爲に誘導體をつくつて見た。

(a) **Pinene Hydrochloride** 通常の方法で極簡単に出来る。酒精より再結晶後その融點 128°C で松根油より得た既知物質と混融して見たが融點降下を示さなかつた。 $[\alpha]_D -31.25^\circ$ (0.817 g in 8.02 c.c. C_2H_5OH)

(b) **Pinonic Acid** 試料 25 g を 500 c.c. の水に $KMnO_4$ 83 g をとかけたもので低温 (5—10°C) に於て酸化し酸化生成物を酸性にして Ether と振盪した後 $NaHCO_3$ を用ひて酸のみを抽出した結果稍々粘稠性の液状酸を得た。之を 4 mm. 壓下に蒸溜したら大部分は 194—199°C に出て来て而かも三週間水室に放置したら若干の結晶が析出した。此者は精製後融點 67—69°C を呈し文献にある Pinonic Acid の融點と合致した。液状の部分は比旋光度左旋二十五度を呈し其 Semicarbazone は再結晶後融點 203.5° を又其 Oxime は融點 189—190°C を示し且比旋光度右三十八度四を示し氷醋に不溶である。以上から此酸化生成物は Pinonic Acid であることは明らかである。

(c) **Pinene Nitrosochloride** 旋光度の大きな Pinene からは Nitrosochloride を製ることが六ケし

いと前から云はれてゐる處である。殊に最近に平尾氏¹⁾は阿里山の扁柏材精油中の Pinene に就いて又池田・藤田兩氏²⁾は欝太杉材精油中の Pinene に就いて同様のことを経験し Nitrosochloride を全く得られなかつたと報告してゐる。が又一方に於て土橋・田崎兩氏³⁾は扁柏根株精油中の Pinene が強き旋光性を有するに拘らず m.p. 90°C の Nitrosochloride を得たと報告してゐる。著者等の場合は土橋・田崎兩氏の例に連るもので容易に Nitrosochloride を得ることが出来たのみならず更に Lynn 氏⁴⁾が *Chamaecyparis Lawsoniana* (Murr.) Parl. の材の精油中から得たものと等しく m.p. 145° の Nitrobenzylamine を製出することに成功した。

著者等は $[\alpha]_{D_{25}} = -48.09^\circ$ ($[\alpha]_{D_{25}} = -51.88^\circ$ in C_2H_5OH) なる新に蒸溜した *l*- α -Pinene を同容の無水エーテルに溶かし之を Freezing Mixture を以て冷却しつゝ NOCl を通じた。處が液は始めの中靑綠色を呈したが間もなく緑褐色となり同時に白色針狀の結晶が現れ次第に其量が増加して行くのが認められた。此時豫め水冷してあつた alcohol を全容の約二倍丈加へて密栓して強く冷却した處が廳て液は全く動搖し得ぬ程度に固結した。最大收量は 38% に達した。そこで此結晶を吸引濾過し冷酒精にて洗滌すること二回更に之を $CHCl_3$ にとかし CH_3OH を加へて析出させて反覆精製を行つたが融點は 89—90°C より上へは昇らなかつた。此點も土橋・田崎兩氏の報告に一致してゐる。此者の比旋光度はクロ、フォーム溶液として $[\alpha]_{D_{25}} = -292^\circ$ (2.00 g in 15.03 c.c. $CHCl_3$) を呈した。此 Nitrosochloride は不安定で冷室中に暗くして置いても四日で全く分解して了つた。

(d) Nitrosopinene 上記の Nitrosochloride 2 g 金屬ナトリウム 2 g 及び 85% 酒精 5 c.c. の混合物を温浴上に 5 時間加熱した處が結晶は見えなくなつたから全部を 25 c.c. の水中に投げこみ 5°C の冷蔵庫に六日間貯へて置いたら器底に稍々多量の結晶性軟塊の生成を認むるに至つたから此塊を素焼板の上になすりつけて油氣をとり $CH_3COOC_2H_5$ から再結晶をやつたら m.p. 129—131°C の結晶を得た。更に再結晶を繰返したが Wallach の報告する融點 132°C 迄上昇せしめることは出来なかつた。

(e) Pinene Nitrobenzylamine Nitrosochloride 1 g, Benzylamine 1 g, alcohol 5 c.c. を温浴上に温めて作用せしめ水を加へて析出させた Nitrobenzylamine は再結晶後 m.p. 143—145°C を呈した。之は通常の Nitrobenzylamine の融點 122°—123°C より大分高いが Lynn⁵⁾ が *Chamaecyparis Lawsoniana* (Murr.) Parl. の Pinene から得た Nitrobenzylamine の融點と一致してゐる。

以上の結果を見るに著者等の *l*- α -Pinene は甚だ強き旋光性を有するにも拘らず稍々多量の Nitrosochloride を與へてゐる。之は特に注意を要する事實で從來の文獻によると活性強き Pinene からは少量の不活性の Nitrosochloride が得られることもあり全く Nitrosochloride は得られぬこともあると云はれてゐたのであるが著者等は多量に而かも旋光性著しきものを得てゐるのである。殊に Lynn 氏のとりたる處方 (Pinene, Ethyl Nitrite 及び absolute alcohol の混合物に HCl を通ずる方法) によらずして單に NOCl を Ether 溶液に通ずる事で活性物が出来たことは甚だ面白い現象と云はねばならぬ。

l- α -Pinene に續いて出て來る溜分は *l*- α -Pinene と Camphene との混合物らしく 157°C から 161°C 迄に沸騰する溜分は何れも Bertram-Walbaum の方法により Isoborneol (Phenylurethane m.p. 136°

- 1) 日本化學會誌第四十七巻第十二號 743 頁。
- 2) 同第五十巻第一號 35 頁。
- 3) 臺灣總督府中央研究所工業部報告第一號 119 頁。
- 4) *Berichte von Schimmel & Co.*, S. 132 (1919).
- 5) *Loc. cit.*

—137°C)を與へ又ピノン酸及 Pinene Nitroschloride をつくることを得た。且後者の出來具合は沸點高くなる程減することを認め得た。其次に 163—165°C の沸點を有する部分は稍と整溜された物質で何度蒸溜しても同じ沸點を呈したけれども其中に Nopinene, Sabinene 等を證明せんとする試みは凡て失敗に了つた。

尙此次に來る溜分乃ち 173—175°C の沸點を有する部分は通常の方法で容易に臭化物の結晶を與へ且其結晶が Dipentene Tetrabromide であることを混融法によつて證明し得た。m.p.=124°C. 又其他に香氣から Cineol の存在を推知し得たから Resorcin によつて其分離を行ひ Resorcin 溶液から回収した油分に就て Iodol 化合物の製出を試みた處微量の結晶性物質 m.p. 108—110°C を得たが其分量があまり少なかつた爲に精製が出來ず Cineol-iodol の融點 112°C に一致させる迄には行かなかつた。

此又上の溜分は整溜後沸點 179—182°C に相當するもので其性質は次の様なものであつた。

d_{20}^{25}	0.8503	α_{D25}	—3.650
n_{D25}	1.4766		

此部分は過滿俺酸加里を以て酸化すると m.p.=235—236°C の Erithritol 及び m.p.=186—188°C の α - α' -Dihydroxy- α -methyl- α' -isopropyl adipic acid が出來た。前者は γ -Terpinene の後者は α -Terpinene の存在を指摘するものである。此の他 Phellandrene 及び Terpinolene の證明も試みたが夫等は凡て否定の結果に了つた。

ケトン “Benihione” 以上の實驗中沸點 157—161°C の部分では分溜に際して冷却管壁に微細な結晶が現れることを認めたので夫れを剥ぎ取つて水に浮べて見たがいくら攪拌してもとけない然し其水に少量の NaHSO₃ を加へると忽溶けて了ふのであつた。其處で溜分 157—161°C 全部を 20% の NaHSO₃ 溶液と振盪し之から常法によつて回収した油を暫時冷蔵庫の中に貯へて置いたら全部が結晶した。此結晶は 70% alcohol から再結晶した處が m.p. 139—141°C を示した。此者は Tollen's 試薬を還元しない處から見れば恐らくは Ketone であらう然し其 Semicarbazone を得んとする試みは失敗に歸した。著者等は此 Ketone に假りに “Benihione” と云ふ名をつけておく。

テルペンアルコール及エステル 分溜の表に於て (7) より (10)迄は主としてテルペンアルコールとエステルより成るもので何れも凡そ 90 の鹼化値と 130 以上の醋化後鹼化値を有してゐる。之を更に整溜したら主溜温度は 15 mm. 壓下で 97—99°C; 101—102.5°C; 及び 106—107°C; の三つに分れた。其性質を次に示す:

b.p.	收量	d_{20}^{25}	n_{D25}	α_{D25}
97—99°/15 mm.	16.1 g	0.9324	1.4705	+ 7.64°
101—102.5/ 〃	17.0	0.9354	1.4693	+ 3.16°
105—107/ 〃	9.0	0.9297	1.4712	—11.40°

以上は何れも Borneol を含有し單に Phenyl Isocyanate を働かせる丈ですぐに m.p. 137°C の Phenyl Urethane を與へる。又ピリジン及ベンゾルの存在の下に鹽化ベンズイルによつて遊離アルコールをエステル化し水蒸氣蒸溜によつて揮發性物質を追ひ飛ばして後殘溜する部分を鹼化してアルコール分を再遊離させ然後 Phenyl Isocyanate によつて Phenylurethane を製すると矢張 m.p. 137° の Bornyl Phenylurethane を得た。又最初に一旦鹼化した後油分を冷い場所におけば直ちに結晶體として Borneol が得られ其融點 206° [α]_D + 35.8° (10% alcoholic solution) で以上によつて *d*-Borneol が遊離の形とエステルと同様に此溜分中に存在することを知り得た。

又鹼化物質の鹽類から酸を回収したが此酸は強き刺戟臭を有し水に可溶性を呈し其中和に要するアルカリの量、銀鹽の不安定の度及昇汞が其アンモニウム鹽により容易に甘汞に變ずること及エステルを沸騰點等より此酸が蟻酸なることを認め得た。乃ちエステルは *d*-Bornyl formate である。但し此の蟻酸の反應は前掲の第一が最も強く第二は中位第三は甚だ弱い。

第三のものは酸の銀鹽の含銀率が 64.44% であつて寧ろ醋酸 (Ag=64.67%) に相當することを認め且其沸點も醋酸ボルニルの沸點に一致することから見て醋酸ボルニルの存在も疑ふ餘地がない。

次に各溜分を鹼化して後充分冷却し Borneol を析出させて濾別し殘餘を減壓の下に分溜に附したる溜出物から Borneol 以外の物質を取り出すことを得なかつた。

セスキテルペン分 溜分 (12) 乃至 (15) は主として Sesquiterpenes より成るもので金屬ナトリウム上に減壓下に煮沸せしめて含酸素物を除去し更に減壓及常壓の下に七回の割温分溜を行つて次の諸性質を有する溜分を得た：

No.	b.p.	收量(g)	$d_{26/4}$	n_{D27}	α_{D26}	M.R.
(a)	257° 迄	3.5	—	—	—	—
(b)	257—259°	4.8	0.9016	1.4970	-24.36°	66.20
(c)	259—260°	1.0	—	—	—	—
(d)	260—263°	29.0	0.9046	1.5004	-19.30°	66.38
(e)	263—264°	3.0	—	—	—	—
(f)	264—267°	71.0	0.9065	1.5030	+ 4.99°	66.52
(g)	267—268°	8.0	—	—	—	—
(h)	268—273°	10.0	0.9096	1.5050	+21.04°	66.53

M.R. の値より、以上は何れも二重結合一箇をもつた双環性セスキテルペンであることは略々想像できるので次の諸試験を行つた。

(b) (d) (f) (h) 各 1g づゝを無水エーテルに溶かし氷で冷しながら HCl gas を通じた處が何れもがよく HCl を吸収し (b) (d) は紅紫色に (f) (h) は暗褐色になつた之等を數日間冷處に貯へたら (b) (d) からは結晶を得なかつたが (f) (h) からは少量の美しい針狀結晶の析出を認め得た。そこでエーテルを追ひ飛ばしても一度冷却した處が (f) 及 (h) からは多量の結晶體が現れた。之を濾過して冷い alcohol で洗ひ更に再結晶を行ひ m.p. 117°C の物質を得た。此者が Cadinene Dihydrochloride なることは既知原料から得た Cadinene Dihydrochloride と混融しても m.p. が下降せぬことにより證明することを得た。 $[\alpha]_D = -31.49^\circ$ (0.1023 g in 7 c.c. CHCl_3)

次に (b) 及 (d) に就て無水エーテル溶液に NOCl を通じ Nitrosochloride を製した。生成物は白色の結晶で精製後 m.p. = 173—175°C を呈し光學的に全く不活性でエーテル及アルコールにあまり溶けず CHCl_3 にはよくとける。(b) から出るものも (d) から出るものも同一物で兩方を交ぜても融點は動かない。此 Nitrosochloride は融點から見て *i*-Caryophyllene 又は Humulene のものに近い。*i*-Caryophyllene と Humulene の同一物なるや否やに就ては尙論議の餘地があるが著者等の得たる物質は Chapman¹⁾ の Humulene nitrosochloride に近似してゐる。乃ち此 Nitrosochloride を稍々過剰の Benzylamine 又は Piperidine と混ぜて僅かに熱を加へると反應が起つて Nitrobenzylamine

1) Journ. Chem. Soc., 67, 60.

又は Nitrolpiperidine が出来るから之を冷水中に投り込み析出する結晶をわけて酒精から再結晶を行つた處が夫れ夫れ 134—135°C 及び 152—153°C の融點を有することを認めた。此融點は Chapman の報告する處と一致してゐる。

次に此部分の石油エーテル溶液を NaNO_2 及び氷醋酸にて處理し生成せしめたる Nitrosite は第一次の精製に於ては淡青色を帯びてゐて其融點 116—117°C を示し更に之を無水酒精から再結晶すると色は益淡くなり m.p. 164°C が先析出し濾液から m.p. = 140—141°C のものが出て来る。此兩者を混融すると融點は降下して 112—116°C となることを認めた。此性質は Chapman の Humulene Nitrosite の記載と一致する。旋光性に就て調べた處が何れも不活性を呈した。

其次に Nitrosate をつくつて見た。乃ち試料 5 g、Amyl nitrite 5 g、氷醋酸 8 g の混合物に硝酸 (s. g = 1.42) 及び氷醋酸等容の混合液を徐ろに滴下し容易に多量の白色結晶を得た。之を冷い酒精で洗ひ更に冷いエーテルで洗つて乾燥すると 163°C の融點を示す。此融點は *i*-Caryophyllene 並に Humluene の Nitrosate の融點に一致する。且光學的には此結晶も不活性であることを確めた。

又更に Isocaryophyllene alcohol が或は此溜分から得られはしまいかとの考を以て Aschan の方法其他によつて Hydratation を試みたが其結果は何れも否定に了つた。

以上の諸實驗の結果は著者等の物質が Chapman¹⁾ の Humulene と同一物か或は Deussen²⁾ の所謂 *i*- α -Caryophyllene に相當するものであることを指摘する。

セスキテルペンアルコール分 分溜表に於ける (17) (18) (19) を先鹼化した後三回減壓下に分溜した處が主要部は 154—156°/12 mm. の沸點を呈した。而して其物理的諸性質から此部分が Sesquiterpene alcohol を代表するものなることを知り得た。但主要部は殆全部二重結合一箇を有する双環性のものらしい。

$d_{23/4}$	0.9695	M.R.	68.05
n_{D23}	1.5059	M.R. ($\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}$ F ₁)	68.12
α_{D23}	-14.00°		

此部分に Liebermann 反應は始め鮮綠色を呈し次第に青色になり終には灰紫色に變る。無水フタル酸とは Benzol 溶液にては反應せず又溶媒を用ひずに 130°C 前後に二時間熱しても矢張りくつつかないから此者は恐らくは第三級アルコールであらうと思はれた。而かも乾燥 HCl を通すると容易に多量の Cadinene Dihydrochloride を與へ (m.p. = 118°C.) 且硫黄による脱水を試みたら豫期の如く Cadaline の生成を認め Picrate として之を分離することを得た。以上から此溜分の主成分は Semmler u. Jonas³⁾ の所謂 Cadinol と同一物であるらしい。

1) *J. Chem. Soc.*, 785 (1928).

2) *J. prak. Chem.*, 83, 483 (1911); *J. prak. Chem.*, 133 (1928).

3) *Ber.*, 47, 2068 (1914).