

5. 鹽化カリ硫酸カリ溶液、鹽酸硫酸溶液、硝酸硫酸カリ溶液の透過速度を測定して次の事實を知る。A₁B 及 A₂B なる二種の電解質あり各が單獨に膜を透過する場合に A₁B の透過速度が A₂B の夫より大なる時は混合溶液に於ては A₁ イオンの透過速度は A₂ イオンによりて促進せられ、A₂ イオンの透過速度は A₁ イオンによりて抑制せられる。

終りに臨み近藤君の助力を感謝す。

(廣島高等工業學校應用化學教室)

福州杉の揮發成分 (第二報)

(昭和五年十二月十七日受領 昭和六年二月廿五日印刷)

加 福 均 三 加 藤 亮

緒 言

著者の一人(加福)は曩に¹⁾福州杉の揮發成分に關しての研究結果を本誌に發表し其材を蒸溜して得たる油の中結晶性の成分が Semmler²⁾, Mayer³⁾, Risse⁴⁾ 及 Spornitz⁵⁾ の報告せる cedrol なることを確かめ更に液狀成分中に phellandrene, camphene, terpineol 等を指摘せるが著者等は更に同油に就て研究し α -pinene, β -pinene, camphene, β -phellandrene, cineol, limonene, terpineol, borneol 等を檢出し得又 sesquiterpene 溜分より天然産 cedrene と見るべき成分の存在を證し得たり仍而茲に第二報として其結果を報告す。

實 驗 の 部

原油は福州杉材を樟腦甕に仕込み木片の大き其他凡て樟腦蒸溜の方法に準じ唯稍々長時に亘り水蒸氣を通じて溜出物を常溫に於て水と分別し暫時靜置し水分を沈澱せしめて直ちに研究材料に供したり。その性質次の如し。

d_{4}^{20}	0.9448	S. Z.	1.60	η_{20}	20.65
n_D^{20}	1.4924	E. Z.	22.02	T. N. (alcohol)	6.50
α_D^{20}	+23°2	E. Z. n. A.	71.85		

S. Z.; E. Z.; E. Z. n. A.; η ; T. N.; 等は夫れ夫れ acid value, ester value; ester value after acetylation; specific viscosity; 及び turbidity number⁶⁾ を表すものなり。T. N. は從來著者の一人(加福)が樟腦油の檢定の際に採用したる恒數にして油 10 c.c. を 50 c.c. の absolute alcohol に溶解し與へられたる溫度に於て濁濁狀を呈する迄に加へ得べき水の c.c. 數に相當す。

此原油は甚多量の cedrol を含有し直ちに精細なる分溜を行ふには不便なるを以て先大部分の cedrol を除去するの途を擇びたり。乃はち凡そ 10.8 Kg の原油を 20 mm 壓下に於て約 90° の沸點に達する迄蒸溜濃縮したる後殘滓を freezing mixture にて冷却して cedrol 約 1.3 Kg を濺別し如此して初溜分と脱腦高溫溜分の二部に分かち夫れ夫れを分溜して成分の檢索を行ひたり。

初溜分は四回繰返し凡そ 20 mm 壓下に劃蒸溜を行ひたる結果次の如き諸溜分を與へたり。

- 1) 加福均三: 日本化學會誌第三八巻第六號
- 2) *Ber.*, 45, 355
- 3) " 45, 1384
- 4) " 45, 1553
- 5) " 45, 786
- 6) 加福均三: 臺灣總督府中央研究所報告第四號 pp. 26.

溜分	沸點	收量%	d_{19}	n_D^{19}	α_D^{19}	M.R.
(1)	53.5°—55°/18 mm.	8.65	0.864	1.4645	-42.0°	43.47
(2)	55—56	4.43	0.854	1.4640	-42.0°	43.94
(3)	56—57	2.42	0.864	1.4655	-42.0°	43.55
(4)	57—60	1.89	0.884	1.4701	-42.4°	—
(5)	60—65	1.98	0.856	1.4615	-41.6°	—
(6)	65—70	0.36	—	1.4696	-40.8°	—
(7)	70—75	0.26	—	—	-42.0°	—
(8)	75—80	0.09	—	—	-41.2°	—
(9)	80—85	0.18	—	—	-42.8°	—
(10)	85—90	—	—	—	—	—
(11)	above 90	0.07	—	—	—	—

之等の諸溜分を常壓下に精溜したるに (1)—(3) は全部 157° 以下にて溜出するを認め (5)—(8) は 157° より 160° の間の沸點を呈し (9) は 160—163°, (10) は 163—167° の沸點を呈したり。

1. Pinene の検索

(a) Pinene nitrosochloride の生成 前掲の (1) 溜分は其分子屈折 43.47 を呈し双環式テルペンに相當し然かも其沸點より pinene 及び camphene の存在を期待し得るを以て先 pinene の検索を行ひたり。乃ち精溜油 2 c.c. を同容の alcohol に溶かし更に 2 c.c. の isoamyl alcohol を同容の alcohol に溶かしたるものを加へ起寒合劑を以て冷却しつゝ 2 c.c. の氷醋に 2 c.c. の濃鹽酸を加へたる液を氷冷したる者を緩徐に滴下したるに美麗なる白色結晶の生成を見たり。乃ち之を濾別し少量の氷冷 ether にて洗滌したる後 alcohol にて再結晶し型の如く精製乾燥後其融點を測定するに 103° に於て確實に融解す。此融點は α -pinene nitrosochloride の融點¹⁾と一致す。

(b) Pinene hydrochloride の生成 精溜せる (1) の少量 (b.p.=155°) を absolute ether に溶解し dry HCl を通すれば忽白色の結晶を析出すこれを急に濾別し酒精にて再結晶を行ひたるに其結果融點 125°C を呈し pinene hydrochloride と混融するも融點の降下を認めず。以上より溜分 (1) は α -pinene を含有すること明かなり。

2. Phellandrene の検索

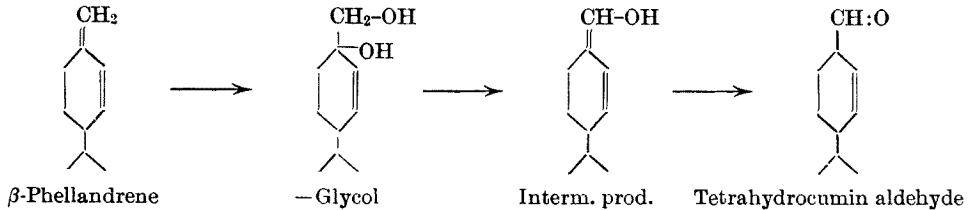
(a) Phellandrene nitrite の生成 溜分 (6) の精溜せるもの 5 g を 10 c.c. の petroleum ether に溶解し NaNO_2 5 g を水 8 c.c. にとかしたるものと混合し之を攪拌しつゝ低温に於て徐々に氷醋酸 5 c.c. を滴加したるに稍々結晶性沈澱の析出を見たり。依つて之を濾別し水洗し更に冷 methanol にて洗滌したる後之を chloroform に溶解し再 methanol を以て沈澱せしめ濾過後 acetic ester より再結晶す。此結晶は融點 97°C を有し Wallach²⁾ によりて記述さるゝ β -phellandrene nitrite の融點と一致す。且旋光度觀測の結果之等兩者は光學的 不活性なる點に於ても一致することを確め得たり。

(b) Tetrahydrocumin aldehyde の生成 前項の實驗に使用したる溜分 (6) の 13.5 g を KMnO_4 1% 溶液 1.25 litre と零度に於て振盪して徐々に酸化せしめ更に一夜其儘放置したるものを蒸氣蒸溜に附して不反應油分を驅逐し殘留物を滿俺泥より濾別し之を熱湯浴上に蒸發濃縮したり。此濃縮物を硫酸々性となしたる後繰返し CHCl_3 にて抽出し更に CHCl_3 を蒸發驅除する時は少量の黄色油状の

1) Gildemeister u. Hoffmann : *Die ätherischen Öle*, (I) 351

2) Wallach : *Liebigs Annalen*, 336, 44 (1904)

物質を與へ其香氣著しく cuminol に類似するを認む。乃ち之を少許の醋酸に溶解し型の如く semicarbazide hydrochloride を以て處理したるに容易に結晶性の semicarbazone を與へ absolute alcohol にて再結晶後 m.p.=204°—205° を示し tetrahydrocumin aldehyde semicarbazone と一致するを明かにし得たり。其變化が次式によることは既に Wallach¹⁾ の示したる處なり。



3. β -Pinene の検索

Nopinic acid の生成 溜分 (5) に就き Wallach の法に隨ひ β -pinene の存在するや否やを試験したり。乃ち同溜分 6 g を alkaline permanganate solution (KMnO₄ 14 g; NaOH 3 g; H₂O 180 g.) を以て低温に於て酸化し蒸氣を用ひて不反應油分を驅除し滿俺泥を濾過したる酸化液を炭酸氣流中に濃縮後之を酸性を帶びしめたる後 ether にて抽出す。此 ethereal solution を Na₂CO₃ 溶液と振盪すれば少量の sodium salt の析出を見るを以て更に必要量の水を加へてよく振盪し生成せる酸のみを再び水層に移行せしめ濃縮して結晶性の鹽を析出せしめ吸引濾過後同方法を繰返して精製したる sodium salt の溶液を酸性となし ether にて抽出し最後に ether を蒸發せしめたるに白色の結晶性の酸を得。此酸は absolute alcohol より再結晶を行ひたるに融點 126°—128° を呈し其 nopinic acid なるべきを思はしむ。但し更に進んで其 semicarbazone をつくりて以て確證を得んと欲したるも實驗上の失策により物質の一部を失ひたる爲目的を達するに至らざりしは遺憾なり。

4. Cineol の検索

溜分 (6) 以上の者に就て 50% resorcine, phosphoric acid (s.g.=1.7) 等による反應を検するに何れの場合に於ても結晶性物質を與へた夫等が夫々 cineol resorcine 及び cineol-phosphoric acid なるべきを思はしむ、然れども何れの場合に於ても其析出量甚微弱なる爲夫等より cineol を得て cineolic acid, iodol compound 等を製するには不充分なりし爲實驗を此程度に止めたり。

5. Limonene の検索

Limonene tetrabromide の生成 溜分 (6) 5 g を通常の方法に隨ひ bromine を働かしむるも結晶體を得るに至らず依て一旦 resorcine を用ひて cineol を除去したる後更に精溜して得たる部分を氷醋に溶かし臭素を滴下し終る融點 104° の limonene tetrabromide を得たり。

6. Camphene の検索

(a) Bertram Walbaum による加水 溜分 (6) の精溜に際し 160°—163° に溜出する部分 10 g を水錯 25 g 濃硫酸 1 g と共に 50°—60° に於て三時間攪拌し冷却後水洗し更に酒精加里を以て鹼化す。鹼化後水蒸氣蒸溜を行ふ時は溜出する油分に著明なる isoborneol の香氣あるを認むるも結晶は得るに至らず依て溜分 (4) (5) に就ても同様の方法を行ひ之等各より得たる反應生成體を集めて眞空蒸溜を行ひたる粥狀の物質が冷却管内に生成するを認めれば之を多孔磁板上に乾かし alcohol より再結晶を行ひ遂に融點 212° の isoborneol を得たり。

1) Wallach: *Ann.*, 340, 12 (1905)

(b) O. Aschan による加水 溜分(4)を再溜して沸點 156°—159° の部分を以て O. Aschan に隨ひ ether—fuming sulphuric acid を使用して其加水を試みたり。乃ち absolute ether 16 c.c. 發煙硫酸 2.4 c.c. 濃硫酸 3.6 c.c. を注意して氷冷しつゝ混和したる上に徐々に terpene 溜分 20 c.c. を滴下せしめ 2 時間放置後炭酸曹達と碎氷の混合物を以て微アルカリ性となし然る後水蒸氣蒸溜を行ひたり。此場合も直ちに isoborneol の結晶を得るに至らず更に分溜により m.p. 211°—212° (封管中) の isoborneol と認むべき物質を得。

以上より直ちに camphene の存在を推定するは稍々早計に失することは勿論なり。

次に脱腦高温溜分は cedrol に飽和せる故之を分溜する時は各溜分夫々 cedrol を析出する爲實驗上甚困難を感じたるも其都度冷却濾過して繰返し分溜を行ふこと八回に及び遂に次の如き諸溜分を得諸成分の檢索を行ひたり。

溜分	沸點	收量%	d_{20}^{25}	n_D^{20}	α_D^{20}
1'	82—85°/3 mm	4.46	0.9374	1.4752	-40.0°
2'	85—87°/ 〃	0.49	0.9379	1.4775	-51.2°
3'	87—89°/ 〃	0.83	0.9355	1.4800	-52.8°
4'	89—91°/ 〃	4.27	0.9405	1.4800	-52.8°
5'	91—96°/ 〃	8.13	0.9357	1.4884	-46.8°
6'	96—100°/ 〃	1.89	0.9315	1.4885	-34.8°
7'	100—105°/ 〃	0.67	0.9265	1.4929	-26.0°
8'	105—110°/ 〃	0.10	0.9325	1.4965	-18.0°
9'	120—125°/4 mm	0.17	0.9251	1.4919	-23.2°
10'	125—130°/ 〃	0.21	0.9370	1.4936	-20.0°
11'	130—135°/ 〃	0.02	0.9451	1.4983	- 8.0°
12'	135—140°/ 〃	0.12	0.9421	1.4975	-10.0°
13'	140—150°/ 〃	0.74	0.9834	1.5018	±0°

7. Borneol の檢索

(a) Borneol acid succinate を經て borneol の分離 前掲の溜分(1')は凡そ borneol の沸點に相當し且其香氣より borneol の存在を豫想し得たるを以て此溜分 10g を無水琥珀酸 10g, toluene 100g と共に逆流冷却器下に 120° に於て 2 時間煮沸したり。此の如くして生成物を冷却後 1% NaOH にて抽出し更に數時間過剰のアルカリと共に熱して水層に移行し來りたる ester acid を鹼化し鹼化液を ether にて抽出し ether を蒸發し去りたるに美麗なる板狀結晶を得。此者を petroleum ether より再結晶し多孔磁板上に乾かしめたるに融點 203°—204° 旋光度 -37.33° (6% alcoholic solution) を呈し明かに其 borneol なるべきことを認め得たり。

(b) Camphor semicarbazone の生成 溜分(1')を更に精溜し稍々高温にて沸騰する部分 20g を KMnO_4 (100g in 1.2 litre H_2O) にて酸化し之を蒸氣にて追出したる後該酸化生成物 (m.p. = 176°) を alcohol に溶かし型の如くに semicarbazone を製したるに m.p. 238° の camphor semicarbazone の生成を確證し得たり。

8. Terpeneol の檢索

(a) Terpeneol nitrosochloride の生成 溜分(4') 5g を取り之を氷醋にとかし新鮮なる amyl nitrite 5g を加へ freezing mixture を以て冷却しつゝ之に濃鹽酸を滴下せしむるに暫時にして多量の白色結晶の析出を見たり。依つて之を磁板上に乾燥せしめたる後 90% methanol より再結晶せし

め眞空中にて乾燥せしめたるに其融點 112°—113° を呈したり。従來の文獻によれば *i*- α -terpineol は m.p. 112°—113° の nitrosochloride を與へ *l*- α -terpineol は m.p. 107°—108° のものを與ふとせられあり然るに本實驗の材料は強き左旋性を有するに拘らず m.p. 112°—113° の nitrosochloride を與へたり而かも實驗材料の油の左旋性が他の副成分に起因するとは考へ難く此點は特に附記して將來の參考に供す。

(b) α -Terpineol phenyl urethane の生成 前實驗に使用したる (4') 及 (5') 各 5 g に夫れ夫れ phenyl isocyanate 4 g を加へ數日冷處に放置し生成したる結晶を磁板上に乾かし light petroleum ether にて diphenyl urea と分離し揮發油溶液を濃縮し殘部より析出する結晶を methanol より再結晶したるに m.p. 111° の結晶を得 α -terpineol phenyl urethane に一致するを認めたり。

9. Cedrene の檢索

溜分 (5') 及 (6') を夫れ夫れ金屬 Na 上に煮沸したる後減壓の下に蒸溜し蒸溜物を合して又金屬 Na 上に煮沸し殆酸素を含有せざるに至る迄之を繰返し行ひたる後之を精溜に附し次の諸性質を有する sesquiterpene 溜分を得たり。

b.p.	262.5°—263°/754.7 mm.	$\alpha_{D27.5}$	-22.6°
	105°—106°/6 mm.	M.R.	64.25
d_4^{15}	0.9343	M.R. calc. as C ₁₅ H ₂₄ F ₁	64.15
$n_{D27.5}$	1.4953		

此者につき臭素添加を行ふに試料 0.1685 に對して 0.1317 の臭素を消費するを見る。二重結合一箇を有するものとしての計算量は 0.1321 にしてよく實驗結果と一致す。乃はち此者は主として三環性 sesquiterpene より成るものなるを指示す。而して其諸性質著しく所謂 natural cedrene に類似するを見る。

	I	II	III	IV	V	VI
b.p.	124°—126°/12 mm 262°—263°	261°—262°	131°—132°/10 mm	256°—258.5°	262°—264°	105°—106°/6 mm 262°—263°/755 mm
d	0.9354	0.9359	—	—	0.9335	0.9343
n_D	1.50233	—	—	1.5032	1.4970	1.4953(27.5°)
α_D	-55°	-60°	-47.54°	—	-47.52°	-22.6°
M.R.	—	—	—	—	—	54.25

- I Semmler und Hoffmann: *Ber.*, 40 (1907); 3511;
- II Chapman and Burgess: *Proc. Chem. Soc.*, 168 (1896) 140;
- III Rousset: *Bull. Soc. chim.*, III, 17 (1897) 485;
- IV 近藤: 藥學雜誌 382, 378,
- V 内田: 工業化學雜誌 31, 779
- VI 著者

(a) Cedrene glycol の生成 以上より此者が cedrene に酷似することを認め殊に cedrol と共存する點より cedrene の存在は最も然る可く思はれたるを以て此者につき酸化を行ひ cedrene glycol を

得んと試みたり。乃ち sesquiterpene 溜分 10 g を含水 acetone に溶解し之を攪拌しつゝ徐々に粉末に磨碎せる KMnO_4 10 g を加へ酸化終了後水蒸氣を以て不反應油を驅逐し殘部を濾過し濾液と滿俺泥とを各別に ether を以て抽出したり。此抽出物は ether を追出したる後真空分溜を行ひたるに其沸點 140° (5 mm) 附近に於て結晶性物質を與ふことを認め得。於此之をよく冷却結晶せしめたる後磁板上にて油分を去り融點を測定したるに先 156° の m.p. を示したるが之を acetone より再結晶精製するに 160° 迄上昇し而かも cedrol より得たる cedrene の glycol と混融するも融點降下を認めざるを以て之を以て原物質が cedrene なることを推定し得べし。(Semmler 及び Hoffmann¹⁾ の得たる glycol も同じ m.p. を有す)

(b) Cedrene keto-acid の生成 前項の實驗に於て cedrene glycol を抽出したる水溶液の殘りに硫酸を加へ之を酸性とする時は忽白濁を生ずるを認めれば此白濁液を ether にて抽出し ether を追出して後殘留する油分を alcohol に溶かし semicarbazide hydrochloride と sodium acetate との濃厚なる水溶液小許を加へて型の如く semicarbazone を製したるに精製後其融點 242° — 243° を示したり。此融點は Semmler 及び Hoffmann が亞米利加びやくしん (*Juniperus virginiana* L.) より得たる cedrene より製したる cedrene keto-acid の semicarbazone と一致し而かも cedrol より得たる cedrene keto-acid semicarbazone と混融するも融點降下を示さず。

10. Cedrol

本油中の cedrol に就ては既に第一報に述べたれば特に記述の要なきも本油より精製して得たるものと他の原料より得られたるものを比較したる結果に就き一言するは必しも不要のことに非ずと信ず。

	アメリカびやくしん	Cupressus species	びやくしん	福州杉
b.p.	291° — 294°	290° — 292°	278° — 280°	292° — 294°
m.p.	86° — 87°	86° — 87°	87°	86°
$[\alpha]_D$	$+9.5^\circ$	$+10.0^\circ$	$+23.0^\circ$	$+10.8^\circ$

尙此部分に pseudocedrol 其他の sesquiterpene alcohols の存在を想像し得たるも其精製困難にし信頼し得べき物質を得るに至らざりしを以て之を次の機會に譲りたり。

(台灣總督府中央研究所工業部に於て)

1) *Ber.*, 40, 3511 (1907)