

## 臺灣産ジャバシトロネラ油の高沸點部に就いて

(昭和七年四月十八日受領 昭和七年六月廿五日印刷)

加 福 均 三 池 田 鐵 作 藤 田 安 二

こゝに言ふ高沸點部とは Sesquiterpene, Sesquiterpene alcohol 溜分に限る。Schimmel & Co.<sup>1)</sup> は 1899 年 Ceylon Citronella 油中より b.p. 157°/15 mm,  $d_4^{15}$  0.8643,  $n_D^{15}$  1.51849,  $\alpha_D^{15} + 1^\circ 28'$  なる Aliphatic sesquiterpene 及び b.p. 170–172°/16 mm, 272–275°/760 mm,  $d_4^{15}$  0.912,  $\alpha_D^{15} + 5^\circ 50'$  なるなほ不純なる他の Sesquiterpene を得た。1912 年には更に Ceylon 油を再檢して b.p. 249–252°,  $d_4^{15}$  0.8924,  $n_D$  1.4928,  $\alpha_D - 13^\circ 2'$  なる Aliphatic sesquiterpene を得た。<sup>2)</sup>

Elze<sup>3)</sup> は Ceylon Citronella 油中の Sesquiterpene Alcohol が Aliphatic sesquiterpene alcohol にして Farnesol なる事を示した。Phthalic acid ester として精製した Farnesol は次の様なものであつた。b.p. 150–165°/5 mm,  $d_4^{15}$  0.895,  $\alpha_D \pm 0$

Semmler, Spornitz<sup>4)</sup> は Java Citronella 油中より b.p. 138–140°/9 mm,  $d_4^{17}$  0.8489,  $n_D$  1.53252,  $\alpha_D + 0^\circ 36'$  なる Aliphatic sesquiterpene を分取し、このものが Schimmel & Co. により先に見出された Aliphatic sesquiterpene に一致する事を示しこのものを Sesquicitronellene と命名し、又  $C_{16}H_{26}O$  に相當する少量の Tertiary Sesquiterpene alcohol を取り出した。然るにこの油分は油中に偽和物より出來すると考へらるゝ Parafine を含有し、油分も Semmler の考ふるが如く Java Citronella 油にあらずして Schimmel & Co. の試験せるものと全く同様な Ceylon Citronella 油なりと考へらるゝ十分なる理由がある。<sup>5)</sup>

Ruzicka 等<sup>6)</sup> はこれに反し眞正の Java Citronella 油より b.p. 150°/12 mm,  $d_4^{17}$  0.952,  $n_D^{17}$  1.502, M.R.L. 68.64,  $C_{16}H_{26}O$   $F_1$  として M.R.cal 68.12 なる Bicyclic Sesquiterpene alcohol を取り出し、無水醋酸と加熱脱水して b.p. 133–138°/12 mm,  $d_4^{17}$  0.9109,  $n_D^{17}$  1.5072, M.R.L. 66.68,  $C_{16}H_{24}$   $F_2$  として M.R.cal 66.14 なる Bicyclic Sesquiterpene を作り Sulfur により脱水素して Cadalene を得てこのものが Cadinene type なる事を示した。

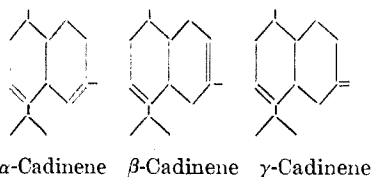
1926 年に至れば Glichitch<sup>7)</sup> は Java Citronella 油の高沸點溜分につき研究し二つの Tertiary Sesquiterpene alcohol を分離した。一つは monocyclic であつて Elemol であつた。m.p. 46°C b.p. 140°/10 mm,  $d_4^{25}$  0.9415,  $n_D^{25}$  1.49869, M.R.L. 69.50,  $C_{16}H_{26}O$   $F_2$  として M.R.cal 69.85,  $\alpha_D^{25} - 0^\circ 30'$ , Phenylurethane m.p. 112.5°C。他の Sesquiterpene alcohol は b.p. 134–135°/3 mm,  $d_4^{18}$  0.971,  $n_D^{18}$  1.5075,  $\alpha_D^{18} - 12^\circ 21'$ , M.R.L. 68.09,  $C_{16}H_{26}O$   $F_1$  として M.R.cal 68.12 であつて Bicyclic Sesquiterpene alcohol であつた。結晶性誘導體を作らず、Phenylurethane も亦油状であつた。蟻酸により脱水して b.p. 114–115°/10 mm,  $d_4^{15}$  0.9188,  $n_D^{15}$  1.5135,  $\alpha_D^{15} - 21^\circ 30'$ , M.R.L. 66.77 なる Bicyclic Sesquiterpene を得た。

このものは Cadinene dihydrochloride (m.p. 118.5–119°C,  $[\alpha]_D^{25} - 39^\circ$  in 5.5%  $CHCl_3$  soln), Cadinene dihydrobromide (m.p. 123–124°C) を與へる。これ等の結果はこの Sesquiterpene alcohol が Cadinol<sup>8)</sup> に類する事を示すけれどもなほこのものが Cadinol であると言ふ事は分らぬ。得られた

1) Schimmel & Co: *Schimmel Ber.*, 1899, Oct., 19. 2) Schimmel & Co: *Schimmel Ber.*, 1912, I, 45.  
3) Elze: *Chem Ztg.*, 37 (1913), 1422. 4) Semmler, Spornitz: *Ber.*, 46 (1913), 4025. 5) Semmler, Spornitz: 前出。6) Ruzicka, Meyer, Mingazzini: *Helv.*, 5 (1922), 359. 7) Glichitch: *Parf. de France*, 4 (1926), 253. 8) Semmler, Jonas: *Ber.*, 47 (1914), 2073.

Sesquiterpene は Henderson, Robertson<sup>9)</sup> が Cadinene dihydrochloride より再生せる Sesquiterpene (b.p. 134-136°/11 mm)<sup>10)</sup> より b.p. が著しく低い。通導鹽酸瓦斯により Isomerization を起して Cadinene chlorohydrate を與へる例は多きが故にこの Sesquiterpene alcohol は新しきものであらうがこれを確めるには更に研究する必要があると Glichitch は述べる<sup>11)</sup>

著者等は臺灣産 Java Citronella 油中の高沸點部の組成を決定すべく 1929 年本研究をはじめた。即ち精油を分溜して高沸點部約 15% を分取しその検索を行うに Sesquiterpene として得られたものは著者等が  $\gamma$ -Cadinene と命名せる Cadinene の Isomer であつて在來の Cadinene との関係は次の如きものである。

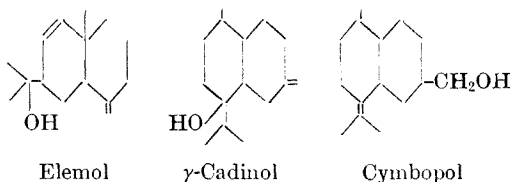


Sesquiterpene alcohol は主として Elemol よりなる事 Glichitch の記載と一致する。其の構造は次の様なものであつて Ruzicka<sup>12)</sup> により 1929 年定められたものである。

Ruzicka 及び Glichitch により豫定されたる Cadalene 系 Sesquiterpene alcohol は一種にあらずして二種を決定する事を得た。一つは Tertiary alcohol であつて著者等が

$\gamma$ -Cadinol と命名せるものであつて次の構造を有する。

第二の Sesquiterpene alcohol は Cadalene 系 Primary alcohol であつて試料少量にしてなほその構造は確實を缺くけれども次の如きものと考へられる。これをシトロネラの學名 (Cymbopogon Winterianus, Jowitt) に因んで Cymbopol と命名する。



即ち高沸點部に於て檢知せるものは混入せる Geraniol と共に  $\gamma$ -Cadinene, Elemol,  $\gamma$ -Cadinol, Cymbopol であつてその割合は次の様である。

第 一 表

成 分	高沸點部の大約	全油の大約
Geraniol	15%	
$\gamma$ -Cadinene	15%	2%
Elemol	50%	7%
$\gamma$ -Cadinol	10%	1%
Cymbopol	10%	1%

以上により知り得る事は Ceylon Citronella 油中の Sesquiterpene, Sesquiterpene alcohol が Chain compound であるにかゝらず、Java Citronella 油中には Chain compound を有せずして Bicyclic Sesquiterpene 及び Mono, 及び Bicyclic Sesquiterpene alcohol を含有する事であつて精油の組成の相異は Sesquiterpene 以上の部分に於てもなほ歴然たるものがあるのである。次にこれ等に關する實驗と推論とを述べる。

9) Henderson, Robertson: *J. Chem. Soc.* 125, 1992. 10) Ruzicka, Meyer, Mingazzini: 前出. 11) Chris: *Parf. de France*, 4 (1926), 264. 12) Ruzicka, Pfeifer: *Helv.*, 9 (1926), 841. Ruzicka, Van Veen: *Ann.*, 476 (1929), 70.

## 實 験 の 部

試料は 1922 年 3 月 Java より持参當中央研究所林業部に試作せるものを 1926 年株分けして臺北市外大直に於て増殖せしめたものであつて 1929 年 1 月株刈をなして新芽を生長せしめ生育滿五ヶ月全草長さ 5-6 尺のものを刈り集めて水蒸氣蒸溜に付した。油分の收率平均 0.30%<sup>13)</sup> であつて橙黄色を呈し次の性質を有した。

$d_4^{30}$  0.8821,  $n_D^{31}$  1.4669,  $\alpha_D^{25}$   $-3.50^\circ$ , Acid value 0.0, Ester value 42.9, Acetyl value after acetylation 259.9

Total alcohol は Cocking に従へば 88.6%, Geraniol は Pyridine soln. にて Phthlaic anhydride を

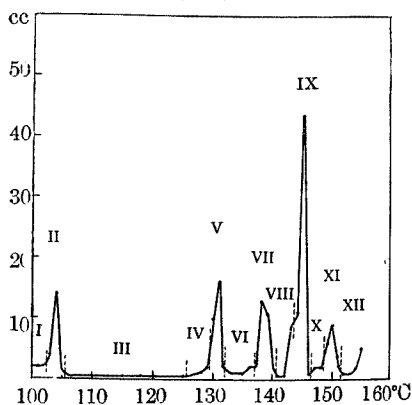
第 二 表

Fract.	b.p/5 mm	b.p/ord. press	vol. cc	$d_4^{31}$	$n_D^{30}$	M.R.L.	M.R.cal	$\alpha_D^{30}$
Fr. (1)	100-102°	221°	4	0.8802	1.4710	48.90,	48.97 as $C_{10}H_{18}OF_2$	+ 0.36°
Fr. (2)	102-104°	232°	18	0.8835	1.4760	49.16,	〃	+ 1.68°
Fr. (3)	104-125°	249°	6	0.9181	1.4925	—	—	+11.88°
Fr. (4)	125-129°	261°	5	0.9167	1.4970	—	—	+28.60°
Fr. (5)	129-131°	267°	26	0.9213	1.4966	—	—	+23.32°
Fr. (6)	131-137°	271°	10	0.9242	1.4954	—	—	+15.80°
Fr. (7)	137-140°	271°	30	0.9284	1.4944	—	—	+ 0.40°
Fr. (8)	140-143°	274°	10	0.9311	1.4926	69.24,	69.86 as $C_{15}H_{24}OF_2$	- 9.84°
Fr. (9)	143-145°	275°	54	0.9333	1.4924	69.06,	〃	-12.88°
Fr. (10)	145-148°	283°	5	0.9443	1.4958	68.65,	68.13 as $C_{15}H_{26}OF_1$	-10.20°
Fr. (11)	148-151°	286°	19	0.9513	1.4982	68.22,	〃	-11.24°
Fr. (12)	151-155°	285°	9	0.9654	1.5022	—	—	-15.80°

作用せしめ後アルカリにて滴定して定むるに 22%<sup>14)</sup> なる價を與へ Java 系 Citronella 油の特徴を具有してをる。

この油分 1.5 kg より高沸點部を分つて原油の約 15% を得る。これを 5 mm にて數回分溜して第二表の如く分つ事を得た。

分溜曲線を示せば第一圖の様であつて、この外に蒸溜残渣として約 30 cc の油分を得た。これを更に 5 mm にて分溜して 150-155°C の油分 14 cc を分つ事を得た。b.p. 292°/760 mm.  $d_4^{30}$  0.9515,  $n_D^{30}$  1.4951,  $\alpha_D^{25}$   $-8.40$ , M.R.L. 68.05,  $C_{15}H_{26}OF_1$  として M.R.cal 68.13 であつた。

第 1 圖  
シトロネラ油高沸點部分溜曲線 (5 mm)

13) 株刈は地上數寸の處でなした、普通に行はると如く地上一尺位の處にて行ひ精油含有少き莖部をのぞけば收率はなほ昇るべきである。14) Radcliffe, Chadderton: *Perfumary Essent. Oil Record*, 17 (1926), 352 この方法は 2-3% 低く出る様であるから實際は 25% 位である。

## 各溜分の検索

## 溜分 (1), (2).

溜分 (2) は高沸點部に混じ來つた Terpene alcohol である。b.p. 102-104°/5 mm, 232°/760 mm,  $d_4^{20}$  0.8835,  $n_D^{20}$  1.4760, M.R.L. 49.16,  $C_{10}H_{18}O$   $F_2$ . として M.R.cal 48.97 diff +0.19. であつて Geraniol の b.p. 230°/757 mm,  $d_{16}$  0.885,  $n_D^{20}$  1.477 なるに一致する<sup>15)</sup>

重クロム酸加里の硫酸溶液を以て酸化すれば容易に Citral を生じ又 Diphenylureachloride と Pyridine とによつて Diphenylurethane を作るに Alcohol より再結晶して m.p. 81-82.5°C であつて既知 Geranyl diphenylurethane (m.p. 82°C) と混融してその同一物なるを證した。

## 溜分 (3)-(7).

溜分 (5) は分溜にあたりやゝ恒沸點を示したけれども分析の結果は H 11.34%, C 84.04% であつて  $C_{16}H_{24}$  (H 11.8%, C 88.2%),  $C_{16}H_{26}O$  (H 11.7%, C 81.1%) の混合物である。即ち Na を加へて分溜して Sesquiterpene と Sesquiterpene alcohol とに分つに b.p. 131-132°/7 mm の Sesquiterpene 15 cc を分つ事を得た。

b.p. 264°/763 mm,  $d_4^{30}$  0.9084,  $n_D^{30}$  1.5034, M.R.L. 66.45, M.R.cal 66.14 as  $C_{15}H_{24}$   $F_2$ , diff. +0.31,  $\alpha_D^{27}$  +46.36°,  $[\alpha]_D^{27}$  +51.07°

## Sesquiterpene 溜分の検索

この溜分は硫黄により脱水素されて容易に Cadalene を與へ Cadalene picrate m.p. 115-117°C を得て之を證す。又乾燥鹽酸瓦斯により m.p. 117-118.5°C の Cadinene dihydrochloride を與へ既知物質と混融して之を證した。  $[\alpha]_D^{27}$  -45.7° (0.2625 g in 10 cc  $CHCl_3$  soln)

溜分 (7) 亦分析の結果は H 11.36%, C 82.82% であつて少量の Sesquiterpene を含有するを知る。即ち溜分 (6), (7) を合して Na と加熱分溜する事 2 回 b.p. 133-134°/7 mm の Sesquiterpene 5 cc を分つ事を得た。 b.p. 266°/759 mm,  $d_4^{30}$  0.9108,  $n_D^{30}$  1.5020, M.R.L. 66.10,  $C_{15}H_{24}$   $F_2$ . として M.R.cal 66.14,  $\alpha_D^{20}$  +51.00° 醋酸溶液にて Hydrobromic acid と振れば m.p. 124-125.5°C の Cadinene dihydrobromide の needle crystal を得る。

即ち兩者同一物であると考へらるゝを以て合して Na にて更に精製するに次の如き値を與へる油分を得る事が出來た。

b.p. 117-119°/4 mm, b.p. 266°/757 mm,  $d_4^{30}$  0.9089,  $n_D^{30}$  1.5021, M.R.L. 66.25, M.R.cal 66.14 as  $C_{15}H_{24}$   $F_2$ , diff. +0.11,  $\alpha_D^{30}$  +47.48°,  $[\alpha]_D^{30}$  +52.24°

このものは Cadinene dihydrochloride, Cadinene dihydrobromide を與へるけれども Nitrosochloride, Nitrosate を作る事を得ぬ。又この溜分は Acetic anhydride に溶かして硫酸を滴下するに green より greenish blue となるも Acetic acid に溶かして行へば yellow より brown になるに過ぎない、 $CHCl_3$  に溶かして硫酸を滴下すれば yellow より reddish brown となり、加熱すれば brown red となりて green を呈しない。これ Wallach の記載<sup>16)</sup>に反する現象であつて Cadinene dihydrochloride より再生せる Cadinene は m.p. 111-113°C (decomp.) の Nitrosate を與へ、又 Acetic acid に溶かして硫酸を滴下すれば green より blue となり、 $CHCl_3$  に溶かしたる場合には始め yellowish brown なるも後 green となり加熱により reddish brown となる事よく Wallach の記述と一致する。

かくの如き差異とこの溜分の物理的性質の Cadinene dihydrochloride より再生せる Cadinene と甚しく異なる事實はこの溜分が Cadinene の Isomer なるも Cadinene dihydrochloride より再生され

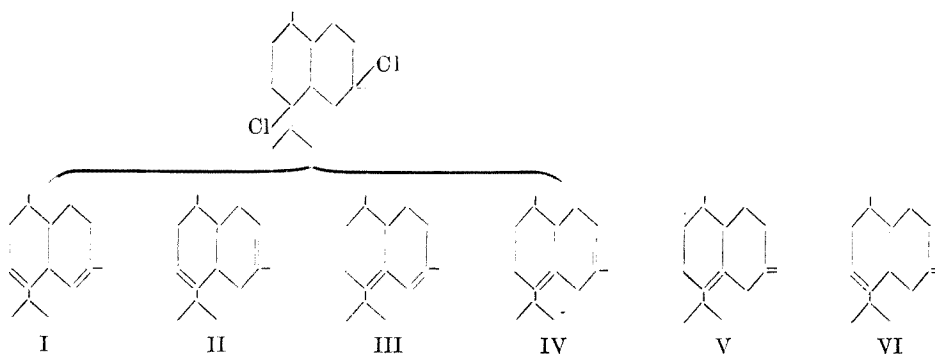
15) Gildemeister: *Ätherische Öle*, Bd I (1928), 431. 16) Wallach: *Ann.*, 238, 88.

るべき  $\alpha$ -、 $\beta$ - Cadinene<sup>17)</sup> に一致せざる事を示す。著者等の得た Sesquiterpene を Wallach<sup>18)</sup> が Cadinene dihydrochloride より再生せる Cadinene と比較すれば次表の通りである。

第 三 表

l-Cadinene regenerated	b.p 272°	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> 0.918	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5065	M.R.L 66.07, M.R. <sub>cal</sub> 66.14
Sesquiterpene obtained	b.p 266°	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> 0.9089	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5021	M.R.L 66.25, ♪

今 Cadinene dihydrochloride を生じ得る C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> F<sub>2</sub> の Isomer をすべて考ふるに其數 6 ケあり次の様である。



I, II は  $\alpha$ -、 $\beta$ - Cadinene である。III は conjugated double bond を有し著者等の Sesquiterpene は conjugated double bond を有する可能性は極めて少い。従つて著者等の Sesquiterpene は IV, V, VI のうちのいづれかなるべき事が先づ推定される。このうち VI は Cadinene との関係極めて密接なるものであつて本 Sesquiterpene の物理的性質より言つても最も可能性大なるものである。前報<sup>19)</sup> に於て述べたるが如く六角環の methylene group の存在はこの double bond が環に入つた場合よりも沸点低き筈であつて density, refractive index 等も従つて低く且つ沸点の低下は約 6°C であると述べた處と上表の値が全く一致するからである。

かくの如き推定は本溜分の Ozone 酸化によつて正しく證明された。

#### Sesquiterpene の Ozone 酸化

試料 4g を 15g の CHCl<sub>3</sub> に溶かし Ozone 化酸素を通過して Ozonide を作るに粘稠性油を得る。これをフラスコにうつして水を加へ水素を通じながら加熱分解する。分解生成物の一部はこれを水にて次に Baryta water にて捕捉す、Baryta water 中には BaCO<sub>3</sub> の沈澱あり CO<sub>2</sub> の發生を示す。水溶液は Schiff's reagent を呈色する事極めて少きも Tollen's reagent は瞬時にして強く還元し Formic acid の存在を示す。

Dimedone 縮合體を得ず、p-Nitrophenyl hydrazone も得ず、Formaldehyde, Acetone 等はこの水溶液中には檢知する事が出来ない。

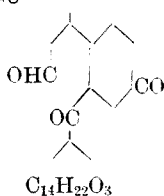
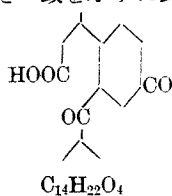
かくの如くして加熱分解せる後は常の如く水蒸氣蒸溜に付して揮發性部分を溜去せしめる。溜液は酸性を呈し、強く酸性にした Schiff's reagent をも呈色し Formaldehyde の存在を示す、Dimedone

17) Ruzicka, Stoll: *Helv.*, 7 (1924), 84. 18) Wallach: *Ann.*, 271 (1892), 297, 303. 19) 藤田: 本誌, 52 (1931), 210.

縮合體 m.p. 188-189°C を作つて確證する。この際には Acetone の存在を示すべき何等の證左をも擧げる事が出来ぬ。即ち CO<sub>2</sub>, HCHO, HCOOH 等の生成を検知し得て methylene group の存在を知る事が出来た。

水蒸氣蒸溜の不揮發性殘渣は Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> にて Alkali 性となして Ether にて中性物質をのぞき再び酸性となして Ether にて抽出して酸性部分を集める、これを銀鹽となして沈析し常の如く H<sub>2</sub>S にて酸を再生し再び銀鹽となす方法を繰り返して精製し乾燥後分析するに次の様である。

不揮發性中性部分はその性質として充分精製する事を得ない。元素分析の結果も想定せるものと全き一致を示すに到らぬ。



試料 0.1285 g, Ag 0.0390 g, Ag% 30.35,  
C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>Ag をして Ag% 29.90  
H% 90, C% 68.4,  
C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> として計算値 H% 9.2, C% 70.6.

これを次の如く説明する。



著者等はこのものを α-, β- Cadinene との関係に鑑み γ-Cadinene なる名稱を以て呼ぶ。<sup>20)</sup>

### Sesquiterpene alcohol 溜分の檢索

Sesquiterpene を分溜したる殘部 Sodium alcoholate の部分はこれより Sesquiterpene alcohol を再生し溜分(8)以上と合して再び分溜を繰返す、上記各溜分は未だ單離された状態でないからである。かくして次の如き溜分に再分した。

第 四 表

Fract.	b.p/7 mm.	b.p/763 mm.	Vol. cc	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	M.R. <sub>L</sub>	M.R. <sub>cal</sub>	α <sub>D</sub> <sup>20</sup>
I	120-135°	263°	10 cc	0.9221	1.4931			+21.76°
II	135-136°	276°	54 cc	0.9331	1.4924	69.25,	69.86 as C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	- 9.12°
III	136-137°	277°	22 cc	0.9362	1.4933	68.95,	〃	-11.72°
IV	137-141°	277°	7 cc	0.9413	1.4944	68.70,	68.13 as C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>1</sub>	-12.20°
V	141-142°	282°	13 cc	0.9498	1.4968	68.37,	68.13 as C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>1</sub>	-11.92°

20) 精油中に Cadinene の證せられた例は極めて多い、しかし Cadinene の構造は Dihydrochloride のみにては何等決定しない (Schimmel & Co: *Schimm. Ber.*, 1914, I, 44; Semmler, Stenzel; *Ber.*, 47, 2555; 平尾: 本誌, 47, 757). Aschan (*Centrbl.* 1919, I, 285) は Finland の Turpentine oil から b.p 260-263°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0.9187 なる Sesquiterpene を取り出し Cadinenedihydrochloride を作りその b.p. Cadinene より 10°C も低き事よりこのものゝ Cadinene にあらずる事を主張した。Chiris (*Parf. de France*, 7 (1929), 186; *Schimm. Ber.*, 1930, 60) は *Ocimum gratissimum* の精油中より b.p 123-125°/12 mm, d<sub>4</sub><sup>15</sup> 0.902, α<sub>D</sub><sup>15</sup> -133° 12', n<sub>D</sub><sup>15</sup> 1.5100 なる Cadinene を取り出し、同著者が Morocco 産 Atlas cedar oil 中から取り出した d-Cadinene α<sub>D</sub><sup>15</sup> +14° 10', d<sub>4</sub><sup>15</sup> 0.9267, n<sub>D</sub><sup>15</sup> 1.5147 と Constant を異にする事によりこれ等は α-, β- 兩 Cadinene の混合割合を異にするが爲めであると稱する。しかしこれ等兩者は主として著者等の此處に得たる γ-Cadinene よりなるものであつて又天然産 Cadinene の physical constant が一般に Cadinene dihydrochloride より再生せる Cadinene に比し低きは普通の Cadinene が α-, β- Cadinene のみならず γ-Cadinene を混じこの割合が種々異なるが爲めである。Semmler; 'Ätherische Öle', Bd II, 554.

**溜分 II** Sesquiterpene alcohol 中の主溜分は前回分溜 Fr. (9) に相當する部分であつて b.p. 135-136°/7 mm. b.p. 276°/763 mm,  $d_4^{30}$  0.9331,  $n_D^{20}$  1.4924, M.R.L. 69.25,  $C_{15}H_{26}O$   $F_2$  として M.R.<sub>cal</sub> 69.86  $\alpha_D^{27}$  -9.12°。元素分析の結果もよく  $C_{15}H_{26}O$  に一致す。

試量	0.0957 g,	H <sub>2</sub> O	0.1030 g,	CO <sub>2</sub>	0.2854 g
H%	11.95,	C%			81.35%
$C_{15}H_{26}O$ として計算値	H% 11.7,	C%			81.1%

この溜分は臺灣寒冷の時期氣温 15°C に至るや一頓にして全部固化す。乾燥後 m.p. を計れば m.p. 49-51°C を示す。Monocyclic Sesquiterpene alcohol である。

I. 硫黄による脱水素。試料 4g を Sulfur 2g と加熱蒸溜して brown viscous oil 3 cc を得る。このものは硫黄を含有し Picrate を作り得ぬ<sup>21)</sup> Zingiberene,<sup>22)</sup> Bisabolene<sup>23)</sup> 等の Monocyclic Sesquiterpene は硫黄により脱水素されて Cadalene となる可能性大なるものであるから Sulfur により Cadalene を得ざる事實はこの Monocyclic Sesquiterpene alcohol が Cadalene 型でない事を示す。

II. Phenylurethane の試製。溜分 II 3g を 2g の Phenyl isocyanate と混じて放置すれば一週間にして固化す。濾過し Petroleum ether にて不反應物を分ちて後 Benzene に溶かして Diphenylurea より分ち Benzene を蒸發せしめて Alcohol より再結晶すれば m.p. 112-113°C にして Elemol phenylurethane に一致する。<sup>24)</sup> 即ち本 Sesquiterpene alcohol の Elemol なる事を知る。

III. Phenylurethane より alcohol の再生。溜分 I 及び IV を用ひて更に Phenylurethane を試製せるに全部固化して 5g の m.p. 112-113°C の Phenylurethane を作る事を得た。これに 4g の KOH と少量の Alcohol とを加へて加熱して鹼化し、水に注下して Ether にて取り乾燥後 Ether を溜去して減壓蒸溜に付すれば全部固化す。m.p. 51-51.5°C, b.p. 275°/769 mm,  $\alpha_D^{18}$  -5.56° (0.6460 g in 10 c.c. CHCl<sub>3</sub> soln) である。

IV. 鹽化水素の作用。本溜分の Chlorohydrate は結晶せぬ、又不安定にして容易に鹽酸を分離する。故に醋酸溶液にて醋酸ソーダを作用せしめて b.p. 108-110°C/6 mm の Sesquiterpene を得た。b.p. 252°/765 mm,  $d_4^{50}$  0.8794,  $n_D^{30}$  1.4849, M.R.L. 68.47,  $C_{15}H_{24}$   $F_3$  として M.R.<sub>cal</sub> 67.88,  $\alpha_D^{19}$  -6.48° である。

V. Phthalic anhydride の作用。溜分 II 5g に 5g の Phthalic anhydride を加へて 160°C に 3 時間加熱するに水を生ずる事甚しく Phthalic ester を得ずして Sesquiterpene のみを得た。5 mm にて分溜すれば次の様である。

第 五 表

Fract.	b.p/5 mm	b.p/767 mm	Vol. c.c.	$d_4^{30}$	$n_D^{31}$	M.R.L.	M.R. <sub>cal</sub>	$\alpha_D^{20}$
I	98-102	251°	2	—	1.4893	—		-8.12°
II	102-104°	253°	3	0.8817	1.4950	67.47,	67.88 as $C_{15}H_{24}F_3$	+4.0°

兩者共 Acetic anhydride に溶かして硫酸を滴下すれば blue より dark green blue となる。Monocyclic Sesquiterpene である。

21) Ruzicka, van Veen: *Ann.*, 476 (1929), 85. 22) Ruzicka, Meyer, Mingazzini: *Helv.*, 5 (1922), 359.  
23) Ruzicka, Capata: *Helv.*, 8 (1925), 259. 24) Glichitch: *Parf. de France.*, 1926, 256. Ruzicka, van Veen: *Ann.*, 476 (1929), 87.

VI. 蟻酸を用ふる脱水反應。溜分 II 10 g に 20 g の Formic acid (85%) を加へ 95°C に 3 時間加熱し水に注下して Ether にて取り Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> soln. にて洗滌し Ether 層を Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> にて乾燥後 Ether を溜去し Na を加へて分溜する。

I	100-102°/6 mm	1 cc	II	104-106°/6 mm	2 cc
	102-104°/ "	3 cc		106-108°/ "	3 cc

I は b.p. 244°C/765 mm,  $d_4^{30}$  0.8687,  $n_D^{30}$  1.4891. M.R.L 67.79, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>F<sub>3</sub> として M.R<sub>cal</sub> 67.88,  $\alpha_D^{20}$  -0.44°; II は b.p. 253°/765 mm,  $d_4^{30}$  0.8780,  $n_D^{30}$  1.4971, M.R.L 68.00, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>F<sub>3</sub> として M.R<sub>cal</sub> 67.88,  $\alpha_D^{20}$  +22.32°。

溜分 III 8 g を用ひて同様に脱水するに次の如きものを得る。

I	112-118°C/9 mm	2 cc	II	118-121°C/9 mm	6 cc
---	----------------	------	----	----------------	------

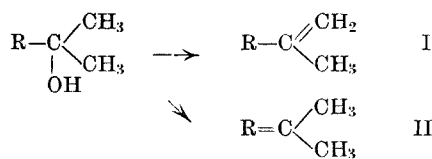
I は b.p. 243°C/764 mm,  $d_4^{30}$  0.8702,  $n_D^{30}$  1.4882. M.R.L 67.63, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>F<sub>3</sub> として M.R<sub>cal</sub> 67.88,  $\alpha_D^{19}$  -7.76°; II は b.p. 251°/764 mm,  $d_4^{30}$  0.8819,  $n_D^{30}$  1.4951. M.R.L 67.48, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>F<sub>3</sub> として M.R<sub>cal</sub> 67.88,  $\alpha_D^{19}$  +6.40°。

以上數種の脱水反應により二種の Sesquiterpene を得る事を知る、兩者共確實に Monocyclic Sesquiterpene であるけれども一つは b.p. 244°C/765 mm,  $d_4^{30}$  0.8780,  $n_D^{30}$  1.4891 の如くして左旋性であり、他は b.p. 253°C/765 mm,  $d_4^{30}$  0.8780,  $n_D^{30}$  1.4871 の如くして右旋性である。

兩者共なほ不純であるけれども後者は Semmler<sup>25)</sup> が Elemol の脱水により得たる Elemene に一致す。

Semmler の得たるものは次の様である。b.p. 115-117°/10 mm.  $d_4^{20}$  0.8797,  $n_D^{20}$  1.4971. M.R.L 67.84, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>F<sub>3</sub> として M.R<sub>cal</sub> 67.88.  $\alpha_D$  +。

これ等兩 Sesquiterpene の物理恒數より推定し得る事實は Elemol 中の Tertiary OH の位置の次の如き事であつて正しく兩 Sesquiterpene は Limonene, Terpinolene の關係にあるものである。

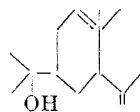


即ちこれ等兩者は單離されたる場合には常壓沸点に 9°C 以上の差があるべき筈である。<sup>26)</sup>

VII Elemene の Selene による脱水素<sup>27)</sup> 上記の如くして得たる Elemene の混合物に 7 g に Selene 15 g を加へ 200-280°C に 34 時間加熱しそのまま減壓蒸

溜に付して oil 6 cc を得た。Picrate を作り Alcohol より再結晶すれば m.p. 91-92.5°C の yellow ochre needle crystal として得られる。Eudalene picrate m.p 91°C に一致する。

以上の實驗は本 Sesquiterpene alcohol が Elemol であつて、Elemol の構造は著者等の實驗の範圍に於てよく Ruzicka<sup>28)</sup> の與へたる構造式により説明せられる事を示す。即ち Elemol の構造の再實驗はこれ以上行はぬ。



溜分 V 溜分 V は b.p. 282°/768 mm, 141-142°/7 mm,  $d_4^{20}$  0.9498,  $n_D^{30}$  1.4968, M.R.L 68.37, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O F<sub>1</sub> として M.R<sub>cal</sub> 68.13,  $\alpha_D^{24}$  -11.92° であつて前回溜分 (II) に相當する。分析の結果もよく C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O に一致する。

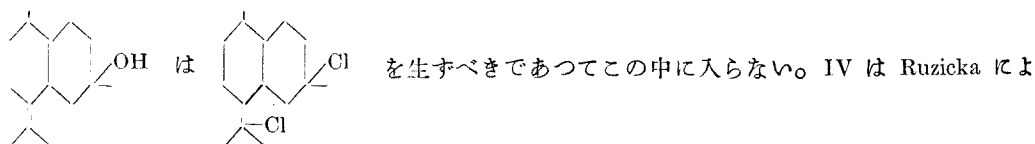
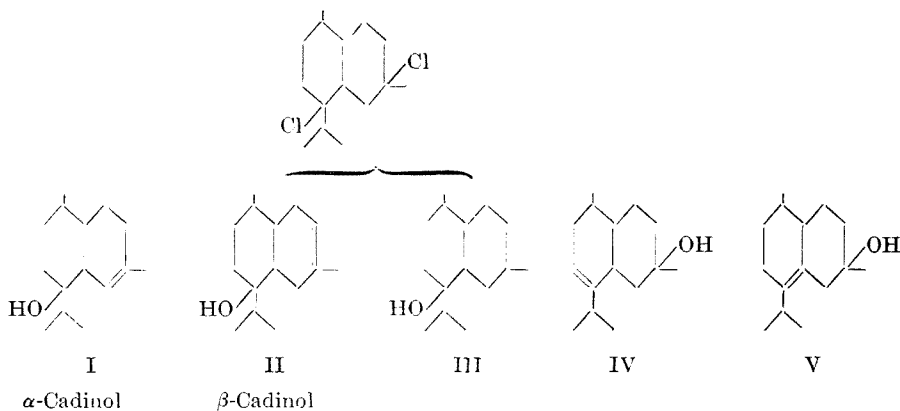
25) Semmler, Liao: *Ber.*, 49 (1916), 796. 26) 藤田: 本誌, 52 (1931), 200. 27) Diels, Karstens: *Ber.*, 60 (1927), 2323. Ruzicka, van Veen: *Ann.*, 476 (1929), 86. 28) Ruzicka: 前出。



試量	0.0975 g,	H <sub>2</sub> O	0.1043 g,	CO <sub>2</sub>	0.2888 g,
H%	11.88,	C%	80.79		
C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O として計算値	H% 11.7,	C%	81.1		

Sulfur により容易に脱水素されて Cadalene となり m.p. 115-117°C の Cadalene picrate を與へ、又鹽化水素により m.p. 118-118.5°C の Cadinene dihydrochloride を與へる。[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> -49.8° (0.1183 g in 10 cc CHCl<sub>3</sub> soln)。

鹽化水素によりかくも容易に脱水されて Cl と置換される OH は Tertiary なる事明かであつて今 Cadinene dihydrochloride を生ずべき Bicyclic Sesquiterpene alcohol をすべて考へるに次の 5 種に限る。<sup>29)</sup>



りかりに  $\gamma$ -Cadinol と命名されたけれども III こそむしろ  $\gamma$ -Cadinol と稱すべきであり、IV は  $\delta$ -Cadinol とでも稱すべき筈のものである。これ等 5 種のうち V は存在の可能性や少ない。しかば著者等の Sesquiterpene alcohol はこのうちのいづれに相當するものであるか。

著者等の得たる Sesquiterpene alcohol の諸性質を Ruzicka が得たる Cadinol ( $\alpha$ -,  $\beta$ -Cadinol) と比較すれば次の様であつて density, refractive index 等  $\alpha$ -,  $\beta$ -Cadinol のそれよりも明かに低い。

第 六 表

Ruzicka	b.p 155-156°/12 mm.	$d_4^{14}$ 0.9665	$n_D^{14}$ 1.5054	MR <sub>L</sub> 68.25	$\alpha_D + 7.7^\circ$
Authors	b.p 141-142°/7 mm.	$d_4^{30}$ 0.9498	$n_D^{30}$ 1.4968	MR <sub>L</sub> 68.37	$\alpha_D - 11.9^\circ$

これ著者等の Cadinol の  $\alpha$ -,  $\beta$ -Cadinol と一致せざる事を示す。この事は Ozone 酸化により證明せられる。

29) Ruzicka, Stolf: *Hell.*, 7 (1924), 94.

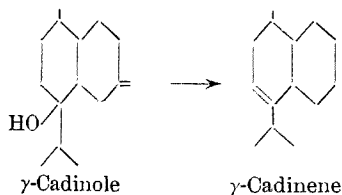
Sesquiterpene alcohol の Ozone 酸化。

試料 4g を  $\text{CCl}_4$  に溶かして Ozone 化酸素を通じて Ozonide を作るに粘稠油として得られる。フラスコにうつして水を加へて水素を通じながら加熱分解す。

水素にいざなはれて出る瓦斯狀分解物は水にて、次に Baryta water にて捕捉す、Baryta water に  $\text{BaCO}_3$  の沈澱多く、この際には水溶液の部分よりは Formaldehyde, Acetone のいづれも検知する事が出来ない。しかし分解後水蒸氣蒸溜に付して溜出水中に Formaldehyde を明かに検知する事が出来る。Dimedon 縮合體 m.p. 187-189°C。Acetone は生成しない。この際水蒸氣に供はれて出づる volatile oil の少量は中性物質であつて Ketone 體であると考へられるから Semicarbazone を試製したが樹脂狀物となつて Semicarbazone を結晶として得る事は不能であつた。この際得られる少量の水蒸氣蒸溜残渣中の neutral part は Tollen's reagent を還元し、Schiff's reagent を呈色し aldehyde である。酸性部分は之を銀鹽として分析したが少量に過ぎて正確なる推定をするには不十分であつた。

以上により volatile part に  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCHO}$  等を確證し得て methylene group の存在を證明する事が出来た。即ち上式中 III の存在が合理的に推定せられる。

III 式即ち  $\gamma$ -Cadinol の存在はこの油中に存在する Bicyclic Sesquiterpene なる  $\gamma$ -Cadinene との関係のみならず本 Sesquiterpene alcohol の physical properties と  $\alpha$ -,  $\beta$ -Cadinol の physical properties との比較よりしても明かである。何となれば前報の如く methylene group を有する 6 角環體はこの double bond が環に入つた場合よりも沸點、密度、屈折率等皆低い筈であるからである。



る。

なほ  $\gamma$ -Cadinol の Phenylurethane 等結晶しない。本溜分の Ozone 酸化分解物中の不揮發性部分は少量の他の Sesquiterpene alcohol の混在によるものであると考へられるが故にこれを證明するが爲めに前回精溜の際<sup>30)</sup>に得た蒸溜残渣を今一度分溜して得たる b.p. 150-155°/5 mm の溜分を用ふる。

最高沸點 Sesquiterpene alcohol の檢索。

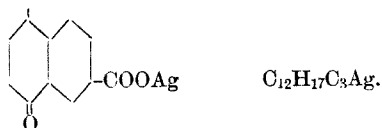
本溜分は b.p. 292°/759 mm.  $d_4^{30}$  0.9515,  $n_D^{30}$  1.495, M.R.L 68.05,  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$   $F_1$  として M.R.cal 68.13,  $\alpha_D^{25}$  -8.40° であつてなほ不純であるけれども Bicyclic Sesquiterpene alcohol なる事明かである。脱水素すれば Cadalene を與へ、Phenylurethane を作るに液體として得られる。Benzene soln にて Phthalic anhydride を作用せしむるに一部分反應し Primary alcohol の存在を示す。又この溜分の Chlorhydrate を作るに Cadineue dihydrochloride を得れどもその收量少く大部分は Liquid chlorhydrate として得られる。液狀 Chlorhydrate は Primary alcohol より生ずるが如く醋酸溶液にて醋酸曹達と加熱するも Sesquiterpene を生じない。

この溜分 8g を  $\text{CCl}_4$  soln にて Ozonide を作り常の如く處理して volatile part より  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCHO}$  を證明し又多量の *p*-Nitrophenyl hydrazone m.p. 148-149°C を得て Acetone の存在を知る事が出来た。この際には Formaldehyde の量いたつて少く Acetone の量極めて多量である。

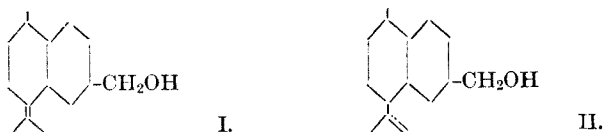
この際の揮發性部分中の中性物質の檢索はこのものが Ketoaldehyde と Ketoalcohol の混合物なるが爲めに具體的結果を擧げる事が出来なかつたが酸性物質は銀鹽として精製して分析したるに次の如き結果を得た。

30) 前回分溜曲線を見れば更に高沸點部の存在する事がよく了解出来る。

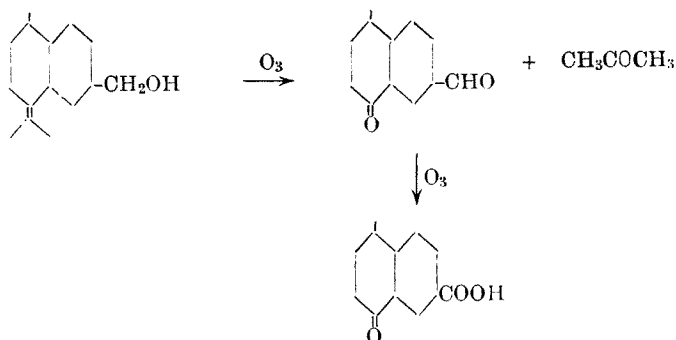
- I. 試量 0.2047 g, Ag. 0.0694 g. Ag% 33.90.  
 II. 試量 0.2037 g, Ag. 0.0716 g. Ag% 34.30.  
 mean Ag% 34.10 ( $C_{12}H_{17}O_3Ag$  として計算値 34.06)



上述の實驗により本溜分中の Primary alcohol のほぼ次の如きものなる事を知る事が出来る。



I 式の存在に II 式の混在は極めて普通である。<sup>31)</sup> 我々はこれ等の反應を次の如く推定する事が出来る。



著者等はこのものを Cymbopol と命名しその確證を後報にゆづる。このものの沸點極めて高きはこのものが Tertiary alcohol にあらずして Primary alcohol なるが爲めであつて<sup>32)</sup> 著者等はこのものの構造を Citronella 油中に多量に存在する Primary alcohol, Geraniol と對比して考へてゐる。



(昭和七年二月 臺灣總督府中央研究所に於て)

31) Ozone 酸化 volatile part 中の formaldehyde は又  $\gamma$ -Cadinol よりも來るものであるが。  
 32) 藤田: 本誌; 52 (19 1), 207.