

## ボンカン葉油の研究

(昭和八年二月十七日受領 昭和八年四月廿五日印刷)

加 福 均 三 池 田 鐵 作 藤 川 政 一

ボンカン *Citrus poonensis*, Hort は臺灣産柑橘の一にして其甘味及び香氣の優れたるは人のよく知る所なり。其産額も亦莫大にして技術の進歩と共に益々増大する状勢にあり。之が利用途としては生食を第一とすれど、其他に相當利用の途を講ずる事も亦必要なり。生食用としてボンカンを高外に移出する際に嚴重なる植物検査をうけざるべからず、この際の不合格廢果も相當大量にのぼる。又未熟期に風害のために離落する未熟果並に既に盛時を過ぎて商品となし得ざるものゝ量又大なり。かつ果樹の増加と共に葉の利用も亦必要となる。未熟果汁より枸橼酸の製造<sup>1)</sup>、皮油<sup>2)</sup>の利用等に關しては既報したるが、本報告に於ては葉の利用としての葉油の研究を報告す。

柑橘類の葉の芳香油に就てはすでに多數の研究あり。工業的にも製造されて香料として使用されて居る例ば Bergamot, Mandarin, Sweet orange, Bitter orange, Lemon 或は Grape fruit の葉油などの研究は多數外國文献に散見する所である。檢出されたる成分も亦多數なり。邦産柑橘類の葉の芳香油に就てはダイダイの葉油に就ての研究あり。<sup>3)</sup>

本研究に使用したるボンカン葉は臺灣新竹州新竹郡紅毛に於て冬期剪定として昭和四年二月剪去したる綠葉を中央研究所工業部に持參し水蒸氣蒸溜に附して得たるものにして淡黄色の輕き快香ある油なり。物理的性質  $d_4^{20}$  0.8434,  $n_D^{20}$  1.4732  $\alpha_D^{25}$  +41.9° 酸價 0.5 エステル價 8.0, 醋化後のエステル價 88.5. 本油中には Linalyl acetate として 2.8% のエステルを含み、アルコール類の含率は  $C_{10}H_{18}O$  として 27% なり。他は殆んどテルペン類よりなる。アルデヒドの含率極めて少にして抽出せられたるものは全油の 0.1% にすぎず。酸並にフェノールの含率も亦少にして全油の 0.3% なり。鹽基性物質の含率も亦極めて少なり。一般に蜜柑類の葉油はエステルを多量に含み、あるものはアルデヒドを又あるものは鹽基性物質を著量に含む。ボンカン葉油はこれ等の點に於て異なれり。

原油の主成分はテルペンにして含率ほぼ 56% に及ぶ粗テルペン部及び之を注意して 11 の溜分に分ちたるものも各々旋光度極めて少なり檢出されたるテルペンは  $\alpha$ -Pinene, Camphene Dipentene,  $\alpha$ - 及  $\gamma$ -Terpinene 及び *p*-Cymene である。なほ是等の外にダイテルペンと混在して一の新單環テルペンを含み、このものは m.p. 146° の四臭化物を與ふ。かくの如き融點を示す四臭化物を與ふるテルペンを未だ知らず。試料充分ならずかつダイテルペン中に混在して居るがために其原物質を檢出する事能ざりき、エステル部として Linalyl acetate を含む。

テルペンアルコール部は主として *d*-Linalool よりなり、この外に一種の單環テルペンアルコール  $C_{10}H_{18}OF_1$  を含む。このものの三オキシテルペンは m.p. 116~117° にし  $\Delta^1$ -Terpineol-4 の三オキシテルペン m.p. 116~117° とよく一致す。其他に誘導體を得ざりしも之を  $\Delta^1$ -Terpineol-4 と見てさしつかえ無かるべし。

セスキテルペン部より一種の 双環セスキテルペン  $C_{15}H_{24}F_2$  を分離したり。このものは脱水素によつて Cadalene 或は Endalene を與へ、かつ何等特徴ある誘導體を得ざりき、試料少量なりし故檢索不完に終る。

1) 加福, 畑: 工業化学會誌, 29 (1926), 212. 2) 池田, 藤田: 本誌, 51 (1930), 349; 中央研究所報告, 45 (1930), 23. 3) 内田: 工業化学會誌, 31 (1928), 771.

セスキテルペンアルコールの中、沸点や高さものは第一級或第二級アルコールにして脱水素によつてピクレートと與ふる芳香屬炭化水素を與へず、然るにセスキテルペンの部に混在して存するセスキテルペンアルコールは第三級アルコールにして硫黄脱水素生成物中に僅かながら Cadalene picrate を確證し得たり、即ち原セスキテルペンアルコールが Cadalene 型のものなるを示す。

酸並フェノールは含率少にして檢索不可能なり。結合酸も醋酸の外には何物も檢出し得ず他の柑橘類の葉油中にしばしば見らるる Geranic acid も遂に檢出せず。

アルデヒドも含量少にして檢出なし得ざりき。但し脂肪族アルデヒドなる事は明らかにして、他の柑橘葉中にしばしば見出さるる Citral 等を檢出せず。Orange 等の葉油の蒸溜に際し初期溜出物中に Furfural, Pyrrol 等を檢出したる報告有り。而してボンカン葉油の初期溜出物は Furfural 臭を有し呈色反應によつて之を檢出し得たるが Pyrrol 並に其誘導體は之を檢出せざりき、他の柑橘葉油に含まるると報告せられたる鹽基性物質もボンカン葉油中にも亦含まるれど、其何物なるや微量にして識別し得ざりき。ボンカン葉油中に含まるるもの上記の如し。研究に使用したる試料 600 cc にして、含率少なる部分は處理すべからず。更に多量の試料を得て本報告に未完としこ残る部分を研究する機あるべし。

前記の如く本油のテルペン部は旋光度少にして之より分離して得たる各溜分の旋光度又少なり。檢出したる主要テルペン類は不旋光性なる  $\alpha$ - 及  $\gamma$ -Terpinene, Dipenten 及び *p*-Cymene にして  $\alpha$ -Pinene, Camphene の含率は少なり。原油の旋光度  $\alpha_D^{25} + 41.9^\circ$  なり。而してテルペンアルコール以上の部は右旋光度いづれも大ならず、エステルも Linalyl acetate なれば旋光度大ならず。結局原油に  $\alpha_D^{25} + 41.9^\circ$  を與へんがためにはテルペン部に右旋度大なるものを含有すべきである。事實はこれに反す。即ち原油中には元來右旋光度大なる、かつ不安定なるテルペンを含み、原油處理中にこのものが變化して不旋光性なる  $\alpha$ ,  $\gamma$ -Terpinene 及びダイペンテン等に變化したる事を示すものなり。之を再査するために標本試料として残しおきたる 50 cc の残油を用ひて二回注意して減壓分溜を行ひて不安定なる該テルペンを捕捉せんとせり。

原油は約六ヶ月間放置する間に  $+41.9^\circ$  より  $+39.6^\circ$  に減じたり。之を減壓分溜の結果テルペン部の主溜分として得られたるものは單環テルペン b. p.  $72\sim 74^\circ/10\text{ mm.}$ ,  $d_4^{20}$  0.8417  $n_D^{20}$  1.4690,  $\alpha_D + 62.52^\circ$  MR 45.00 (計算數  $C_{10}H_{16}F_2$  として 45.24) なり。物理的性質は *d*- $\alpha$ -Phellandrene に似たれど何等の特徴ある誘導體を與へず。Sabinene に似たる點あれど之に該當する誘導體を與えず。

	b. p.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$\alpha_D^{25}$	MR
Terpen (著者)	$72\sim 74^\circ/1\text{ mm}$	0.8417	1.4690	$+62.52$	45.00 ( $C_{10}H_{16}O_2F$ 45.24)
<i>d</i> - $\alpha$ -Phellandren <sup>4)</sup>	$61^\circ/11\text{ mm}$	0.844	1.4732	$+40.40$	
<i>d</i> -Sabinene <sup>5)</sup>	$163\sim 164^\circ/760\text{ mm}$	0.8480	1.4678	$+63.50$	

Phellandren は常壓蒸溜によつて重合し、酸によつてテルピネン、ダイペンテンに變ずるに對し、ボンカン葉油の不安定テルペンは單に一回の常壓蒸溜によつて完全に異性化し不旋光性となりしが故に Phellandrene より更に不安定なるテルペンなるが如し、是の物質に就ては更に研究報告する機あるべし。

4) Wallach: *Ann.*, 336 (1904), 12. 5) Schimmel & Co

ボンカン葉油の成分に關しては上記の如し。而して其工業的價値は相當大なるべし。かの Bitter orange 其他の柑橘葉の葉及び小枝等の水蒸氣蒸溜によつて得らるゝ所謂 Petitgrain oil は香料として多く用ひらるゝものなるが故に、ボンカン葉油の同様の用途を有すべきものなり。香氣も亦輕快にして他の同種類のものに比し優るとも劣る事なし。Bergamot, Bitter orange, sweat orange, Lemon

	%	d	n <sub>D</sub>	α <sub>D</sub>	A. V.	E. V.	E. V. Ac.
Ponkan	0.23	0.8434/30	1.4732/20	+41.9°	0.5	8.0	88.5
Sweet orange <sup>6)</sup>	—	0.8584/15	—	+53°.52'	—	12.5	47.4
Bitter orange <sup>6)</sup>	0.2~0.15	0.8980/15	—	+4°.20'	—	161.4	203
Lemon <sup>7)</sup>	—	0.8806/15	—	+30°.44'	—	43.8	130.6
Mandarin <sup>6)</sup>	—	0.8643/15	—	+2°.20'	—	265	—
Grape fruit <sup>7)</sup>	1.7	0.8700/30	1.4644/30	+22.90°	—	10	—
Daidai <sup>8)</sup>	0.23	0.9026/30	1.4660/8	0	0.2	171.5	218.3

A. V.………酸價, E. V.………エステル價, E. V. Ac.………アセチル化後のエステル價

Mandarine, Grape fruit, 日本産橙の葉油とボンカン葉油との比較表を示す。但表中にかゝげたる葉油の性質は試料葉の採集時期不明なるため嚴密には比較すべきものにあらざるやもしれずけだし葉の生育時季によつて葉油の性質も異なるべきなればなり。一言附言す。

## 實 験 之 部

### I. 原 油

昭和四年二月廿一日臺灣新竹州新竹郡紅毛より輸送し來れるボンカン (椪柑) *Citrus poonensis*, Hort の綠葉を中央研究所工業部に於て水蒸氣蒸溜に際して得たる芳香油を試料とす。輸送中やゝ綠葉の醗酵したる傾向あれど、さまで甚しからず。葉總量 286 kg にして之より得たる油 640 g 即ち收率略 0.23% なり。(一回の水蒸氣蒸溜に約 5 時間を要す)。

原油は綠褐色を帯ぶる輕き油にしてボンカン葉特有の香氣を有す。性質下の如し。

$d_{20}^{20}$  0.8434,  $n_D^{20}$  1.4732,  $\alpha_D^{20}$  +41.9°, 酸價 0.5, エステル價 8.0, アセチル化後のエステル價 88.5

之によつて見るにエステルは Linalyl acetate として 2.8% 遊離アルコールは 27% の含率を有し、遊離酸は醋酸として計算すれば含率 0.06% なり。NaHSO<sub>3</sub> 飽和溶液による吸収は零なれど Fuchsin-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 試劑による呈色反應桃色 → 紫色にして Tollen 試劑を徐々に還示す。フェノール檢出としてのデアゾ反應は陽性なれど酒精溶液に於ける FeCl<sub>3</sub> による呈色反應は陰性なり。

### II. 酸及フェノールの分離

試料 600 cc を用ひ 1 N KOH 溶液を以つて抽出を行ひ酸及フェノール混合物 1.5 g を得たり。全油の 0.3% にあたる。アルカリ抽出の際にエステルに不溶なる 0.7 g の樹脂狀物質を生ず。

### III. アルデヒド及ケトンの分離

NaHSO<sub>3</sub> 飽和溶液と共に振盪する際に結晶性析出物を生ぜず。水溶液層に Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を加え 80°

6) Roure-Bertrand fils.: *Bull.* 1910, 40. 7) Brooks: *Phil. J. Sci.*, 6 A (1911), 349. 8) 内田: 前出。

位に一時間加温して附加體を分解し後エーテルにて抽出す。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を加えてアルデヒドを遊離せしむる際に Cinnamic aldehyde の香氣を明らかに識別し得。エーテル溶液より得らるゝアルデヒド部分 0.4 g 全油の 0.1% にあたる。

#### IV. テルペンの分離

以上の處理を経たる後の試料は鹽基性物質の少量を含むも稀硫酸を以つて之を抽出する事はテルペンの異性化を惹起する事を恐れてために鹽基性物質を抽出せず直ちに乾燥後分溜に着手す。Widmer 式分溜管を用ひ試料 600 cc を二回減壓分溜に際し、粗テルペン部として沸點 100°/20 mm までのもの 445 cc を得。このものはテルペンの外にエステル及びアルコールの一部を含む。豫備試験に於て、エステルは Linalyl acetate C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> として僅かに 2.8% 即ち使用したる全試料中に僅かに 15 g を含むのみ。故にエステルを分離不可能なれば、加水分解して生成せるアルコールによつて之を推定せんとせり。

上記の粗テルペン部に金屬ナトリウムを加えて加熱し、充分にアルコール及びエステルを固定せしめ、後に減壓蒸溜に依つて不反應油分を分ちとる。得られたるテルペン部分 336 cc 原油に對して 56% なり。エステルはこの際分解され兩成分共にナトリウムと結合して残る。蒸溜残渣として残りしはナトリウムと結合したるアルコール 及有機酸にして、なほ其外にテルペンが重合して生じたる樹脂狀物質を混す。

#### V. テルペン部の検索

前記處理によりて得られたるテルペン部に少量の金屬ナトリウムを加えて二回精密分溜を行ひたれど、各成分の分離不完全なりしたため最後に常壓分溜を行ひたり。是等の操作中になほ約 60 cc はナトリウムと結合或は重合作用をらけて樹脂狀物質に變じ最後に得られたるテルペン溜分の和 280 cc となれり。

分溜結果及各溜分の性質下の如し。

Citrus, Poonensis, Hort.

テルペン部分

Fr	b. p. (760 mm)	%(Vol)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup>	α <sub>D</sub> <sup>20</sup>
1)	156~160	1.1	1.4628	—	—	—
2)	160~162	4.2	1.4618	8.8304	+1.73	+1.43
3)	162~164	2.9	1.4612	8.367	+1.48	+1.23
4)	164~166	5.1	1.4640	8.266	+1.79	+1.47
5)	166~168	5.6	1.4653	8.271	+3.58	+2.95
6)	168~170	9.8	1.4674	8.251	+4.22	+3.47
7)	170~173	20.4	1.4708	8.311	+3.42	+2.83
8)	173~176	30.2	1.4744	8.335	+3.26	+2.71
9)	176~178	18.1	1.4765	8.399	+2.24	+1.87
10)	178~180	2.5	1.4806	—	—	—
11)	87~105/70 mm	1.8	—	—	—	—
12)	残渣	2.1	—	—	—	—

表に見るに各溜分すべて旋光度少なり.<sup>9)</sup> 成分の検索下の如し.

1)  $\alpha$ -Pinene. 溜分 1~3 は明らかにデイペンテンの香氣に混じて Pinene ( $\alpha$  或は  $\beta$ ) の香氣を識別し得. 然るに其いづれの溜分に  $-10^\circ$  に於て乾燥 HCl を飽和せしむるも Pinene hydrochloride を固體として得ず減壓蒸溜を行ふも Pinene hydrochloride を得ず. 常法によりて Nitrosochloride 生成を行ひしも結果陰性に終り. 混在せるデイペンテン其他のテルペンの混在によつて夫等誘導體の生成を防げらるゝか或は晶出をはばまるゝためなり. HCl 附加の際の如きデイペンテン二水鹽化物を得たるのみ.

たゞ溜分 1~5 を併せ  $\text{KMnO}_4$  による酸化生成物を檢したるに Pinic acid を得たり. 即ち試料 20 g  $\text{KMnO}_4$  46 g  $\text{H}_2\text{O}$  600 cc NaOH 10 g を用ひ Wallach の<sup>10)</sup>法によつて酸化したり. 然るに生成せる酸は液狀にして Nopinic acid 又は Pinonic acid 或は他の双環テルペン例は Sabinene の酸化によつて得らるゝ Sabinic acid の如きものを檢出せず. 液體酸に Semicarbazide を作用せしむるも附加物を得ず. 又酸化の後に得らるゝ揮發性中性物質中にも何等のケトンを検出せず. 中性物質をナトリウムと共に蒸溜して得らるゝ炭化水素は其性質より見て *p*-Cymene にあらざれば之を再び同様の方法によつて酸化せり. この際に於ても Pinonic 或は Nopinic acid を檢出せず. 生成酸の Na-鹽の中比較的水にとけにくき部分を稀硫酸にて酸性にしエーテルにて抽出したるものより, 少量の結晶 (prisms) を得た. 一種の酸にしてエーテルより再結晶し得. m.p.  $102-103^\circ$  結晶析出の際の母液に Semicarbazide を作用せしむるも何等附加物を得ざれば Ketonic acid にあらず. m.p. 其他は Pinic acid に一致したり. 之を櫛大杉のテルペン溜分中双環に屬する部分を酸化して得られたる酸<sup>11)</sup> m. p.  $101-102.5^\circ$  (Pinic acid と推定したるもの) と混融したるも融點の降下なく, 同一物なり. 故に之を Pinic acid と見る. 其他の特徴ある酸化物を得ず.

本溜分には  $\alpha$ -Pinene を含む事確實と見るを至當とす.

2) Camphene 溜分 1~4 はなほ Camphene の香氣を有す. 但旋光度より見て其含率は少なるべきも之を Isoborneol に變じて證明せんとせり. 4 個の溜分を加え Bertram Walbaum 法<sup>12)</sup>により Isobornyl acetate の生成を試み, 生成物テルペンとエステルの混合物を乾燥後分溜に附してテルペンを除く. 蒸溜残渣は Isobornyl acetate の香氣を有する液體にして粘質物を含む. 酒精性 KOH によつて加水分解して後エーテルにて抽出, エーテルを除去すれば, 液狀粘質物を殘し. 少量の結晶混在す. 強く Isoborneol の香氣を有す. 結晶抽出不可能なれば, 之に直ちに Phenyl isocyanate を作用せしめ數日放置すれば半ば固化す. 水を加えてあたゝめ充分殘餘の Phenyl isocyanate を分解し. 固形物を分ちとり, 熱ベンゼンにて抽出し, 之より少量の針狀結晶を得. m.p.  $135-140^\circ$  明らかに Isoborneol phenyl urethane なり. 但しかくして得らるゝ誘導體の量少なる事より見て檢出されし Isoborneol は  $\alpha$ -Pinene の加水によつて得られたるかとの疑もあれど原油中の  $\alpha$ -Pinene も含率少なればむしろ Camphene の存在を主張せんとす.

3) Dipenten テルペン部分にデイペンテンの含まるゝ事は各溜分の香氣, 性質によりて見るも明らかなり. 殊に溜分 5~9 に於て著し. 是等はデイペンテンを主成分とするものなるが如し. 然るに上記いづれの溜分に就て Nitrosochloride, Tetrabromide の生成を行ふも遂に結晶性誘導體を檢出するを得ず. 是等の溜分のいづれも  $\alpha$ - 及  $\gamma$ -Terpinene を含むが故に上記誘導體は晶出を妨げらるゝものならむ. 分離を更に完全ならしめんが爲めに溜分 8 及 9 を加え更に常壓にて分溜したり其結果下の如し.

9) 旋光度少なる事は後章に再説す. 本誌, 51 (1929), 32.

10) Wallach: *Ann.*, 156 (1907), 228.

11) 池田, 藤田:

12) Bertam, Walbaum: *J. prakt. Chem.*, II. 49 (1894), 1.

Fr	b. p./760	cc	$n_D^{30}$	$d_4^{20}$	$\alpha_D^{25}$
(1) <sub>2</sub>	-172°	4	—	—	—
(2) <sub>2</sub>	172-173	7	1.4712	0.8338	+2.8
(3) <sub>2</sub>	173-174	14	1.4713	8338	+2.8
(4) <sub>2</sub>	174-175	16	1.4720	8342	+2.7
(5) <sub>2</sub>	175-176	15	1.4737	8377	+2.5
(6) <sub>2</sub>	176-177	10	1.4748	8399	+1.9
(7) <sub>2</sub>	177-178	5	1.4772	8447	+1.6
(8) <sub>2</sub>	178-180	4	1.4800	—	+1.2

この結果より見るも分離依然としてよろしからず。溜分(4)<sub>2</sub>及(5)<sub>2</sub>を加え氷醋酸溶液にて-10°に於て臭素の附加を行ふ。4 Br に於てほど附加やむ。後放冷するも附加物の結晶を析出せず。之をエーテルに溶かし過剰の臭素を Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を以つて除き、水洗乾燥エーテル除去後得らるゝ粘質液中にデイペンテン四臭化物の結晶片を加え氷冷放置すれば、徐々に結晶を析出す。之を醋酸エチルにて再結晶す。板状結晶 m.p. 126° にして既知のデイペンテン四臭化物 (m.p. 124~125°) と混融したるに m. p. 122~125° 融點の降下なし。即ちデイペンテン四單化物に一致す。

而してデイペンテン四臭化物を検出するに先だち(4)<sub>2</sub>(5)<sub>2</sub>溜分を個々にとり臭素化を行ひたるにいつれの場合にもデイペンテン四臭化物と異なる臭化物を得たり。其收率少にしてかつ結晶析出の速度著しく小にして其融點亦異なる。氷醋酸溶液にて-10°に於て大約4 Brを附加す。之を永く放冷すれば徐々に結晶を析出す。之を水にて洗滌し乾かしたるまゝのものにて m.p. 124~125°にて融解すると共に分解す。之を醋酸エステルより再結晶すれば遂に板状結晶 m.p. 146°を得。このものはテイペンテン或は Limonene tetrabromide と混すれば融點の降下を來たし其異なる事を示す。數十日放置すれば漸次着色して樹脂狀物質に變ず。本結晶の得量小にして檢索不可能に終り、從つて之の母體たるテルペンの何者なるや不明に終れり。同一の溜分より異なる二種の四臭化物を得たる事はデイペンテンの臭素附加物が一種類にあらざるか或は異性化の結果デイペンテンに變じたる何者か不安定なるテルペンが原油中にあり之が臭化物を與へたるやも知れず。とにかく m.p. 146°なる臭物化を與ふるテルペンは未だ之を知らず。

4)  $\alpha$ -及び $\gamma$ -Terpinene テルペン溜分 8 (b. p. 173~176) 及び溜分 9 (b. p. 176~178°) より  $\alpha$ -及び $\gamma$ -Terpinene を檢出す。

試料 6 cc に 3 cc の氷醋酸を加えなほ 8 cc の水を加えて混合物を氷冷し、NaNO<sub>2</sub> 4 g を含む飽和水溶液を滴下す<sup>13)</sup>。初め綠色を呈し遂に黃褐色に變ず。油分を分ちとり水洗し後  $\alpha$ -Terpinene nitrosite の一片を加えて放置すれば針狀結晶を析出す。之を濾過し水及び石油エーテルにて洗滌後稀酒精より再結晶すれば針狀結晶として得らる。m. p. 155° 既知の石油エーテルと混合するも隔點降下なし。即ち  $\alpha$ -Terpinene の存在を確證す。

次に Wallach の法によつて酸化す<sup>14)</sup>。試料 7 g, KMnO<sub>4</sub> 33 g, KOH 14 g, H<sub>2</sub>O 400 g, 氷 400 g, を混じ二時間振盪しながら反應せしむ。水蒸氣蒸溜に附して不反應部分を除き。濾過 MnO<sub>2</sub> を除き、濾液を CO<sub>2</sub> 瓦斯を通じつゝ蒸發乾涸す、この際充分に乾涸し酒精にて抽出し、抽出液より酒精を除きて後少量の熱水を加えて溶かし後之を冷却すれば再び結晶を析出す、之を濾過して得らるゝ結晶は其まゝにて m. p. 228° 位、之を熱水より再結晶して得らるゝ結晶は m. p. 235° なり。既知の  $\gamma$ -Terpinene erythritol と混融するも融點の降下なし。即ち  $\gamma$ -Terpinene を確證す。

13) Wallach: *Ann.*, 356 (1907), 233. Wieland, Reindal: *Ann.*, 424 (1921), 92. Henry, Paget: *J. Chem. Soc.*, 119 (1921), 1714; 123 (1923), 1878. 14) Wallach: *Ann.*, 362 (1908), 297.

7-Terpinene erythritol を分離した際の濾液を醋酸エチルにて抽出しなほ少量の Erythritol を得たり。この水溶液部を  $H_2SO_4$  にて酸性として醋酸エチルにて充分抽出す。水洗後エステルを除けば柱状結晶を得。醋酸エチルより再結晶して得らるゝ柱状結晶は m. p. 187~189° 之を既知  $\alpha$ -Terpinene より得たる  $\alpha\alpha'$ -Diony- $\alpha$ -methyl- $\alpha'$ -isopropyl adipic acid (m. p. 190~191°) と混じたるものは m. p. 187~189° 即ち融點降下なし。即ち得られたる酸は  $\alpha\alpha'$ -Dioxy- $\alpha$ -methyl- $\alpha'$ -isopropyl adipic acid にして  $\alpha$ -Terpinene を確證したり。

5) *p*-Cymene 前述  $\alpha$ -Pinene 検索に際し溜分 1~5 を  $KMnO_4$  を以つて酸化した際に得られたる不反應部分を更に  $KMnO_4$  酸化に附して得らるゝ不反應油を減壓蒸溜して得らるゝ主成分, b. p. 88~91°/128 mm,  $d_4^{20}$  0.8378,  $\alpha_D^{20} + 2.28^\circ$  は比重比較的低けれど著しく *p*-Cymene の臭氣あり。故に之を酸化して *p*-Cymene を検出せり<sup>15)</sup>。試料 5g  $KMnO_4$  30g  $H_2O$  600 cc 之を湯浴中に加熱し乍ら酸化す。六時間後にやめ、水蒸氣蒸溜を施して不反應油を除き濾別、濾液を蒸發乾涸し残渣を酒精にて抽出し、抽出液より酒精を除去、殘溜物を水に溶かし稀硫酸にて酸性にして析出する少量の粘質物を除きエーテルにて抽出すれば、エーテル溶液より無色針状結晶を生ず。之を稀酒精より再結晶して得らるゝ針状結晶は m. p. 154~157° にして *p*-Cymene を酸化して得らるゝ *p*-Oxyisopropyl benzoic acid (m. p. 155°) と混するも m. p. 153~157° にして融點降下なし。即ち *p*-Oxyisopropyl benzoic acid にして *p*-Cymene の存在を確證す。

## VI. テルペンアルコール及エステル部の検索

テルペン部分離にて得たる粗テルペン部にナトリウムを作用せしめたる際ナトリウムと結合したるものはテルペンアルコールを主とし、之に混在したるエステルの加水分解によつて生じたるアルコール及び酸も亦ナトリウムと結合して存す。ナトリウムと結合したる部分を分解してエーテルにて抽出し、之よりアルコールのみをとり三回減壓分溜を行ひて次のものを得たり。

テルペンアルコール						
	b. p./11 mm	% (Vol.)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$\alpha_D^{23}$	b. p./768
1)	-89°	8	1.4647	—	—	—
2)	89-90	29	1.4625	0.8663	+14.84	198° mm
3)	90-91	62	1.4636	8723	14.82	198
4)	殘査	1	—	—	—	—
全 容 150 cc						

溜分 2, 3 は *d*-Linalool なり。Phenyl urethane m. p. 66°。クロム酸を用ひて酸化すれば Citral を得る。なほこの中に第一級アルコール例ば Geraniol, Citronellol 等の混在するや否やをたしかむるために、Phthalic anhydride を用ひて第一級アルコールの定量を行ひたり<sup>16)</sup>。而して其含率は殆んど零。故にほゞ *d*-Linalool のみよりなると云ひ得。

之の結果より見るにエステル部を構造するものは *d*-Linalyl acetate なる事を知る。結合酸の部に於ては他の柑橘葉油の中に含まるゝエステルを作る酸例ば Geranic acid, Citronellic acid の如きものなく醋酸のみなり。

## VII. 高沸點部分の検索

原油より粗テルペン部を分溜によつて除きたる殘部を Widmer 式分溜管を用ひて三回充分注意を加えて分溜す。其結果は下の如し。

15) Wallach: *Ann.*, 264 (1891), 10. 16) *Berichte von Schimmel & Co.*, 1912, October 39~42.

	b. p. 5 mm	b. p./759	cc	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$\alpha_D^{19}$	C%	H%	[MR] <sub>D</sub>
1)	60- 67°	176°	5	0.8523	1.4838	+ 1.32	—	—	—
2)	67- 92	197	1	—	—	—	—	—	—
3)	92- 95	206	8	9254	1.4836	+16.36	79.48	11.3	48.71
4)	95-100	212	11	9313	1.4846	+14.64	79.29	11.1	47.36
5)	100-110	225	2	9452	1.4887	—	—	—	—
6)	110-115	235	4	9206	1.4927	- 4.24	83.71	11.4	—
7)	115-120	249	6	9143	1.4977	- 5.64	—	—	—
8)	120-125	258	8	9125	1.5018	- 5.48	88.45	11.7	—
9)	125-130	262	6	9151	1.5052	- 5.64	—	—	—
10)	130-133	266	6	9192	1.5078	- 6.68	87.73	11.7	—
11)	145-165	278	3	9266	1.5098	—	85.85	11.3	—
12)	165-185	281	5	9339	1.5107	—	84.50	11.6	—
13)	残渣	—	—	—	—	—	—	—	—

各溜分を無水醋酸に溶かし濃硫酸を滴加したる際の呈色反應を見るに、

溜分	1~2	黄 → 赤 → 赤紫
〃	3~6	黄 → 赤 → 褐
〃	7~10	綠 → 青
〃	11~12	赤 → 褐

其他元素分析の結果より見て溜分 1~2 はテルペン溜分 3~5 はテルペンアルコール溜分 7~10 はセスキテルペン溜分 11~12 はセスキテルペンアルコールより成る。各溜分の得量少なるため充分なる檢索不可能なりしも大體の檢索結果下の如し。

1) **テルペン部** 溜分 1 及び 2 は Terpinenes 及 Dipenten なるべし少量なれば檢索せず。

2) **テルペンアルコール部** 溜分 3 及び 4 は一のテルペンアルコールなり。其比重、屈折率分子屈折等より觀察するに Menthenol の一異性體なり。(溜分 4 分子屈折 47.36 にして計算值  $(C_{10}H_{16}O)_1$  47.23)。

之に就きて種々の誘導體を求めたり、ナトリウムとはよく結合すれども脱水して炭化水素に變じ易し、結晶性 Phenyl urethane, Naphthyl urethane 等を遂に得ず、この際に脱水現象を見る、これ等の事實より見て第三級アルコールなる事は明らかなり。Wallach の法により或は Ehestädt の法によつて Nitrosochloride 生成を試みたれど結晶性生成物を得ず、液體生成物に Piperidine を作用せしむるも Nitrolpiperidine と覺しきものを得ず、但し使用したる試料少量なるため充分なる檢索はなし得ざりき。

$\alpha$ -Terpineol を酸化して三オキシテルパンを得ると同様處理を施したる生成物を檢索したり。試料 4 g  $KMnO_4$  7 g 氷水 250 g を混じ、三時間振盪して後水蒸氣蒸溜に附し濾液を濃縮乾涸し酒精にて抽出す。抽出物より酒精を除き残渣を醋酸エチルにて抽出し之より醋酸エチルを除くも結晶を生ぜず、故に之を少量の水に溶かし、樹脂狀物質と分ち、濃縮して放冷すれば固化す。針狀結晶なり。之を素燒板上にて乾かしエーテルにてしめし樹脂狀物質を除きたるものを水より繰り返し再結晶して得らるゝ針狀結晶は m. p. 116~117° なり。之を熱すれば昇華して針狀結晶として冷所に附着す。昇華して得たる長き針狀結晶は一部分分解したるらしく融點不鮮明なり。之れ  $\Delta^1$ -Terpineol-4 を同様に酸化して得らるゝ 1, 2, 4-三オキシテルパンの含水物  $C_{10}H_{17}(OH)_3 \cdot H_2O$  m. p. 116-117° に一致す。上記の如く、他の特徴ある誘導體を得ざりしが、酸化生成物より見て  $\Delta^1$ -Terpineol-4 と見る事を得べし。確定は次の機會にゆづる。



3) **セスキテルペン部** 溜分 7~10 は元素分析結果物理的性質より見て双環セスキテルペンを主成分とす. 混在するアルコール部を除くために金属ナトリウムと加熱し, 不反應油を集め, 之を分溜に附す.

	b. p./5 mm	b. p./766	cc	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$\alpha_D^{15}$	MR
1)	— 127°	—	2	—	—	—	—
2)	127-130	258	6	0.9066	1.5012	-6.76	66.29
3)	130-134	—	6	0.9144	1.5053	-6.20	—
4)	残渣	—	—	—	—	—	—

MR 計算數  $C_{16}H_{24}F_2=66.15$

溜分 (2) を生成成分とす, 双環セスキテルペン  $C_{15}H_{24}F_2$  なり. 無水醋酸及濃硫酸の着色反應は青緑より青なり.

このセスキテルペンの母環を検索するために硫黄による脱水素反應を行ひ (210~230° に六時間加熱) て後減壓蒸溜を行ひたれど殆んど脱水素物を得ず. 故にエーテルにて抽出し KOH 溶液にて洗滌後エーテルを除きて得らるゝ油を酒精に溶かしピクレート生成を試みたれど何等芳香屬炭化水素のピクレートとおぼしきものを得ず.

エーテル溶液に於て HCl 瓦斯添加を行ひたれど液狀附加物を得たるのみ. Ehestädt 並 Wallach 法により Nitrosochloride 生成, Nitrosite 生成 Nitrosate 生成等を試みたれど皆陰性に終れり. 何等特徴ある誘導體を得ず.

### VIII. セスキテルペンアルコール

溜分 11~12 は元素分析物理的性質等より見てセスキテルペンアルコールを生成成分とし之にセスキテルペンの混在したるものなり. 試料少量なれば誘導體は作り得ず脱水及び脱水素のみを行ひたり. 兩溜分を合し過剰の 98% 蟻酸を加え, 50° にて 3 時間加熱して脱水操作を行ひ, 水を加えて後  $Na_2CO_3$  にて中和, エーテルにて抽出して得らるゝ油を分溜に附し, 2.5 cc の物質を得たり. b. p. 281°/766 mm,  $d_4^{20}$  0.9319,  $n_D^{20}$  1.5010, これより見れば殆んど脱水行はれざりしなり. 故にセスキテルペンアルコールは第一級或は第二級アルコールにして第三級アルコールにあらざるやに思はる.

脱水操作施行後の物質を硫黄に依る脱水素操作に附す, 脱水素物として數滴の液狀物を得たれど結晶性ピクレートを作らず.

然るに前章溜分 7~10 よりセスキテルペンを精製する際にナトリウムと結合した部分より, アルコールを再生せしめたるに 1 cc 強のアルコールを得たり. 之を硫黄脱水素操作に附し減壓蒸溜によつて液狀生成物を得. 之をピクレート生成に附し數ヶ月放置したるに少量の橙黄色針狀結晶を生じたり. このものは m. p. 114~115° にして Cadalene picrate と混融するも m. p. 113~115° にて融點降下殆んどなし. 即ち Cadalene picrate なる事明らかなり, 即ちセスキテルペンに混在したるセスキテルペンアルコールは Cadalene 型の母核を有する事となる. 之に反してセスキテルペンアルコール部分の主成分が然らざるは一應疑問とすべき事に見ゆ試料少にして確證し得ず.

### IX. 遊離酸性物質

原油を KOH 水溶液と處理したる際に抽出さるゝものは遊離酸及びフェノールなり. 放置したるに樹脂狀に固化す. 之をエーテルにて抽出して樹脂狀物と分ち,  $Na_2CO_3$  水溶液にて處理して酸とフェノールを分離す.

1) 遊離酸 赤褐色の少量の液状物として得らる。銀鹽生成を試みれば微量の暗褐色無定形物として得たるのみ。検索不可能なりき。他の柑橘類の葉油中にしばしば含まるゝ Geranic acid, Citronellic acid は検出せず。

2) 結合酸 原油より粗テルペンを分離し之をナトリウムと共に蒸溜してナトリウムに結合したるものの中の酸性物質を結合酸とすアルコールを分離したる後の水溶液を濃縮し稀硫酸にて酸を遊離せしむれば黄褐色の混濁を生じ少量の固形物を析出す。エーテルにて抽出し之より少量の液状酸を得たり。之に Geranic acid の存在を検索するために 60-70% 硫酸<sup>17)</sup> を作用せしめたる後 Isogeranic acid の検出を試みたりと結果陰性に終れり。

3) フェノール フェノール部も極めて少量にして検索不充分なり。Phenyl isocyanate を作用せしめたるものよりも帯黄無定形の粉末の少量を得たるのみにして Phenyl urethane を検出せざりき。

## X アルデヒド

ボンカン葉油の特色ある香氣を保有す、得量少なり。Semicarbazone の生成陰性なり。香氣より考ふれば脂肪族アルデヒドなるらし。Citral 等は検出せず。

## XI 葉油の初期溜出物

柑橘類の葉油の蒸溜に際し、初期溜出物中に Pyrrol 及び Furfurol 或は其等の誘導體を検出したる報告を散見す。ボンカン葉油の蒸溜にあたり、初期溜出物中にかくの如き物質あるや否やを検索せり。蒸溜の際の廢氣を  $-10^{\circ}$  の冷却器中にみちびきて凝結せしめ、かくして得たる液體に就き Furfurol 及び Pyrrol の呈色反應を試みたり。

Furfurol 検出としては、アエリン醋酸の呈色反應レゾルシンの呈色反應共に陰性にしてアセトン及び發煙鹽酸による呈色反應のみ陽性なり。Pyrrol 検出としては、マツチの軸木及び鹽酸による、Chinone 溶液に對する或は Vanilline に對する呈色反應皆陰性に終れり。故に Furfurol の存在は推定し得。

## XII 不安定なるテルペンの存在

原油の旋光度を見るに  $\alpha_D^{25} + 41.9^{\circ}$  なり。然るに各成分を分離したる後の結果より見るにテルペン部以上の部分は右旋光度大ならず (最高  $+ 16.36^{\circ}$ ) 故にテルペン部に更に右旋光度大なる物質の存在するの要あり、而してテルペン部の各溜分を見るにいづれも殆んど不旋光性にしてかつ成分は  $\alpha$ - 及び  $\gamma$ -Terpinene, Dipenten, *p*-Cymene の如き不旋光性のものなり。

故に原油中に右旋光度大なるかつ不安定なるテルペン<sup>18)</sup> を含み、之が分離蒸溜操作中に熱によつて變化したる事となる。

斯の如き不安定なるテルペンが何者なるやを検するために殘油 50 cc を用ひて Widmer 式分溜管を用ひ  $\text{CO}_2$  氣流中にて唯一回の分溜を行ひたり。原油に就て見るに初め旋光度  $+ 41.9^{\circ}$  なりしものが 6 ヶ月後に於て  $+ 39.60^{\circ}$  に減少したり。分溜の結果は下の如し。

17) Tiemann, Semmler: Ber., 26 (1893), 2725. 18) エステルとして含まるゝ Linalyl acetate の右旋光度はさまで大ならず。他に右旋光度大なるエステルありとは考えられず。

	10 mm	cc	$\alpha_D^{16}$
1)	52-55°	8	+63.88°
2)	55-60	19	+60.32
3)	60-65	2	+39.16
4)	65-70	3	+15.76
5)	70-75	2	—
6)	75-85	1	—
7)	85-90	5	+14.12
8)	90-100	4	+10.44
9)	100-110	2	+ 2.16

残渣

テルペン部に + 63.88° なる不安定なるテルペンの存在を示す。溜分 1~4 を合して注意を加へて減壓蒸溜に附し主溜分を求めたり (CO<sub>2</sub> 氣流中にて)

	10 mm	cc	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$\alpha_D^{16}$	[MR] <sub>D</sub>		
1)	60-72°	3	0.8438	1.4683	+63.76	44.82	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub>	46.97 (鎖状)
2)	72-74	17	8417	1.4690	+62.52	45.00	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> F <sub>2</sub>	45.24 (單環)
3)	74-79	5	8326	1.4764	+29.88	46.11	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> F <sub>1</sub>	43.51 (双環)

主溜分 2 は物理的性質より見て單環テルペンなるが如し。常壓蒸溜によつて變化する不安定なる單環テルペンとしてあげ得るは Phellandren なり。又本溜分の物理的性質は Sabinene にも類似したり。然して Sabinene はかくの如き處理によつて完全に異性化する例を知らず。

先づ溜分 1 及び 2 を用ひて出来ぬる限りに於て検索せり。氷醋酸溶液に於て臭素化を行ひたれど液状附加物を得るのみ、結果陰性なり。又 Nitrosite, Nitrosochloride の生成も結果陰性に終れり。次に Wallach が Sabinene を酸化したる方法<sup>19)</sup>を用ひ。NaOH 及び MnO<sub>4</sub> による酸化を行ひ其中性酸化物及酸性酸化物の検索を行ひたれど確實なる生成物を捕捉する事なかりき。α-, β-Phellandren 並に Sabinene 共に検出されず。このテルペンに關しては後報する所あるべし。

なほテルペンアルコールの部溜分 7 及び 8 を用ひて三オキシテルパン生成を行ひ少量の m. p. 115~116° の結晶を得たり。

終に臨み試料ボンカン葉採集に關し多大の便宜を與へられし新竹州勸業課の方々に感謝の意を表す。

(臺灣總督府中央研究所工業部に於て 昭和六年四月)

19) Wallach: *Ann.*, 359 (1908), 266.