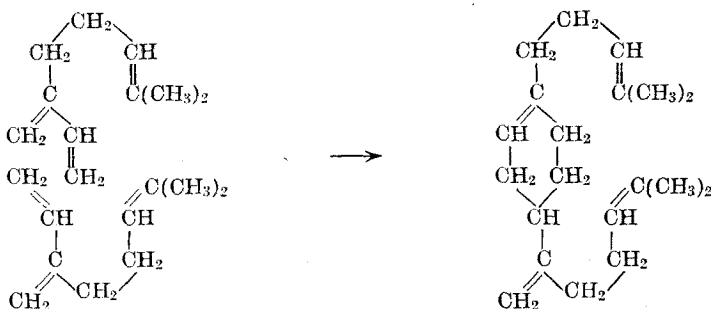


新 デ ィ テ ル ペ ン  $\gamma$ -Camphoren.

(昭和八年三月十三日受領 昭和八年五月廿五日印刷)

加 福 均 三 小 山 田 太 一 郎 西 益 良

F. W. Semmler. 及び I. Rosenberg<sup>1)</sup> は嘗て樟腦油の高沸點部より二種のディテルペンを分離し之に  $\alpha$ -Camphoren 並びに  $\beta$ -Camphoren なる命名をなせり。此中の  $\alpha$ -Camphoren は其分子屈折、八ヒドロ化合物、四水鹽化物其他の誘導體を與ふることより二重結合四個を有する單環性ディテルペンなりと述べたるが其後 Semmler は Jonas<sup>2)</sup> と共に Myrcen を封管中に四時間 250~260° に熱して得たる生成物中に  $\alpha$ -Camphoren と同一物を發見 (175~195°/8 mm の溜分に乾燥せる鹽化水素を通じ  $\alpha$ -Camphorentetrahydrochlorid と同一物質を得  $\alpha$ -Camphoren が Myrcen の加壓加熱結合により生成することを明かにしたり。尙此者の構造に關して Ruzicka 及び Stoll<sup>3)</sup> は此者の生成及分解狀況の考察より下記の如き式を提案したれども其論據必しも充分ならず此者の實體に關しての吾人の知識は甚限定されたるものなり。



著者の一人(加福)は嘗て臺灣産レモンガラス油中の鎖状テルペンがミルセンなることを證明せんとして此者の加壓加熱重合を實驗したることありしが其時重合生成物より  $\alpha$ -Camphoren に相當せる溜分を集め之を乾燥鹽化水素にて處理し析出したる所謂  $\alpha$ -Camphorentetrahydrochlorid を顯微鏡下に檢したるに第一回析出のものは六角鱗片狀平板結晶と針狀又は細柱狀の結晶と兩種の異結晶の錯綜せる混合體なることを認め且此者を Semmler 及び Rosenberg の文獻と一致する融點に達せしむるには再三再四酒精より再結晶せしめたる後に始めて然るを經驗し而かも Semmler の融點と一致したる状態に於ては針狀細柱様の結晶は殆消失し平板狀の者のみとなる事實は此四水鹽化物の化學に稍重要な知見として記憶せられし處なり。然るに其後機を失し此問題に觸るゝことなく今日に及びたるが最近再此解決に志し實驗の結果終に此針狀細柱晶の本體を明かにするを得たるを以て次に之を報告す。

著者等の實驗の結果によれば Semmler, Rosenberg, 及 Jonas の取扱ひたる所謂  $\alpha$ -Camphoren は二つのディテルペンの混合物にして此一方より從來知られたる m. p. 129~130° の四水鹽化物が生成し他方より嘗て顯微鏡下に不審の念を起さしめたる針狀細柱様結晶が誘導さるゝものにして其成分は双方共全く同一なり。而して此相異なる四水鹽化物結晶を各別に酒精加里を以て處理し鹽化水素を脱離せしむれば再び原のディテルペンと殆全く同一性質を呈するディテルペンを與ふれども更

1) *Ber.*, 46 (1913), 768. 2) *Ber.*, 46 (1913) 1566. 3) *Helv.*, 7 (1924), 271.

に鹽化水素、臭化水素等を各別に働かしむる時は一方よりは夫れ夫れ m. p. 129~130° 及び m. p. 133~134° の四水鹽化物、四水臭化物が生成し他方よりは融點を異にしたる四水鹽化物 m. p. 96~98° 並びに四水臭化物 m. p. 111~114° を與ふ。次に此兩デitelペンを臭素を働かしめたるに融點甚不明瞭なる結晶狀物質を得何れも 70~80° にて融解するを認め兩者を混するも見るべき變化なく或は同一物質ならむとも思はるれども充分なる判定資料を得るに至らず。之を要するに Semmler 等の所謂  $\alpha$ -Camphoren は二つのデitelペンの混合物なることは明かにして著者等は  $\alpha$ -Camphoren なる名は m. p. 129~130° の四水鹽化物の母體たるデitelペンに残し m. p. 96~98° の四水鹽化物を與ふる新發見のデitelペンに  $\gamma$ -Camphoren なる命名をなさむ。

## 實 験 の 部

(1) 原料ミルセン 一部臺灣産レモンガラス油の分溜により得たるテルペン溜分を酸性亞硫酸曹達溶液と振蕩してアルデハイド分を除去し更にナトリウムリボン上に數回減壓下に分溜したるものを使用し一部は臺灣産芳樟腦油中のリナロール溜分を硼酸エステルとして精製したる後 100~120° に於て少量宛沃素を加へて脱水せしめ減壓分溜に附し更に今一回同じ操作を繰返し減壓分溜したる後ナトリウムを加へて逆流器の下に減壓煮沸したる後精溜して得たるものを使用したり。其性質次の如し。

$$K_{p12} \quad 55^\circ; \quad d_4^{19} \quad 0.803; \quad n_D^{19} \quad 1.4680; \quad \alpha_D \quad \pm 0^\circ;$$

(2) ミルセンの重合 精溜したる純ミルセンを封管に入れカリウス爐にて四時間 240~260° に加熱し冷却後内容物を分溜したり。重合物は稍黄色を帯びたる殆無色粘稠の液體にして比重 22° に於て 0.865 を示したり。分溜の結果其約 30% は不變化の原料及び單環テルペンの性質を呈する炭化水素にして初溜に溜出し續て 4.5 mm 壓下の沸點 162~176° の主溜分が出來收量約 40% 其性質次の如し。

$$K_{p4.5} \quad 162\sim 176^\circ; \quad d_4^{24} \quad 0.9203; \quad n_D^{24} \quad 1.4960$$

(3) 水鹽化物の製造及  $\alpha, \gamma$  の分離 以上に得たるデitelペン溜分を再精溜し 4 mm 壓下の沸點 157~165° のものを取り同量の無水エーテルに溶解し之に乾燥鹽化水素瓦斯を飽和せしめ一日間水室内に密閉放置する時は殆全部が粥狀の結晶泥となる。之を水流ポンプ上に濾過し素焼板上に乾燥せしめて母液を除去したる上全部を數回少量の石油エーテルにて温浸す。冷却後石油エーテル溶液より析出する結晶を蒐め注意して温石油エーテルより再結晶により精製を行ふときは融點 96~98° の小稜柱狀結晶を得  $\gamma$ -Camphorentetrahydrochlorid 之なり。又一方石油エーテルに溶けざりし部分は眞空乾燥の後温酒精にて再結晶を行へば Semmler の文獻にある  $\alpha$ -Camphorentetrahydrochlorid と一致する m. p. 129~131° の平板狀結晶を得其收率の割は  $\gamma$  30% に對する  $\alpha$  60% なり。

分析:  $\alpha$  四水鹽化物: 物質 3.380 mg, AgCl 4.480 mg, Cl (實) 33.50%, (理) 33.91%  $C_{20}H_{36}Cl_4$ .

$\gamma$  四水鹽化物: 物質 2.730 mg, AgCl 3.762 mg, Cl (實) 34.17%, (理) 33.91%  $C_{20}H_{36}Cl_4$ .

(4) 水鹽化物よりデitelペンの再生

(i)  $\alpha$ -Camphoren  $\alpha$  四水鹽化物を水浴上に於て 10% 酒精加里と共に 7 時間加熱したる後炭酸瓦斯を飽和し析出する KCl,  $KHCO_3$  を濾別し酒精を溜去したる後金屬ナトリウムを加へて眞空蒸溜に附する時は無色のデitelペンを得其收量理論の約 98% にして性質次の如し:

$$b. p. 4.5 \text{ mm } 178^\circ; \quad d_4^{21} \quad 0.8864; \quad n_D^{21} \quad 1.4998; \quad MR_D \quad (\text{實}) 90.70, \quad (\text{理}) 90.48 (C_{20}H_{32}F_4)$$

此再生  $\alpha$ -Camphoren は (3) と同様に處理して水鹽化物を製造するに全部 m. p. 129~131° の結晶となり m. p. 96~98° の者は全く生成せず。

(ii)  $\gamma$ -Camphoren  $\gamma$  四水鹽化物につき (i) と全く同方法にて脱鹽素を行ひたるに其再生ディテルペンは殆  $\alpha$ -Camphoren と同様な諸性質を呈したり：

b. p. 4.5 mm 176~178°  $d_4^{19}$  0.8875,  $n_D^{19}$  1.5030, M. R<sub>D</sub> (實) 90.60, (理) 90.48 (C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>F<sub>4</sub>).

而して此再生ディテルペンは鹽化水素の添加により全部 m. p. 96~98° の四水鹽化物となる。

(5) 水臭化物  $\alpha$ -Camphoren 及び  $\gamma$ -Camphoren を夫れ夫れ同量の無水エーテルに溶解し (HBr を以て飽和する時は各相當せる水臭化物を生ず。  $\alpha$  のものは温酒精に對し安定なれども  $\gamma$  のものは不安定なり。何れも石油エーテルにて再結晶を行ひ得。  $\alpha$  水臭化物は光澤ある板狀結晶にて融點 133~134° を呈す。

$\alpha$  水臭化物の分析： 物質 5.910 mg, AgBr 7.500, Br (實) 53.96%, (理) 53.66% (C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>Br<sub>4</sub>)

$\gamma$  水臭化物は水鹽化物の場合と同様に小稜柱狀結晶にて温酒精により分解され易く石油エーテルには  $\alpha$  のものより溶け易し

$\gamma$  水臭化物の分析： 物質 4.937 mg, AgBr 6.180, Br (實) 53.34 %,

(6) 臭化物 再生ディテルペンをエーテルに溶解し臭素のエーテル溶液過剰を加へて一日間水室内に放置したる後過剰の臭素とエーテルとを真空蒸發により除去したるに餾様の塊を得。冷時之を碎き少量のエーテルに溶解せしめ之に少量の木精を加へ低温にて蒸發せしむれば無色の沈澱を生ず此沈澱を濾過し少量の木精に溶かし真空にて蒸發せしむれば徐々に結晶性の粉末を析出す。此操作を十數回繰返すも融點明瞭なる Sample を得るに至らず不明に 70~80° にて融解する物質を得  $\alpha$  よりするも  $\gamma$  よりするも全く相違を認め得ず混合物の融點も變化せず分析結果も略相同じ。

$\alpha$  臭化物の分析： 物質 6.105 mg, AgBr 10.020 mg, Br (實) 69.91 %, (理) 70.17 % (O<sub>20</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>8</sub>).

$\gamma$  臭化物の分析： 物質 4.237, AgBr 6.871, Br (實) 69.01 %, (理) 70.17 % (C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>8</sub>).

## 總 括

從來一つの物質と考へられたる  $\alpha$ -Camphoren なる Diterpen は實は  $\alpha$ -Camphoren 及び  $\gamma$ -Camphoren の混合物にして  $\alpha$  よりは平板狀結晶の四水鹽化物、四水臭化物を與へ  $\gamma$  よりは小稜柱狀結晶の四水鹽化物、四水臭化物を與ふ。前者は酒精に對し安定なれども後者は不安定にして忽分解す。  $\alpha$ ,  $\gamma$ -共に臭素により結晶性の八臭化物を生ずるも同一物質なるや否や判明せず。  $\gamma$  水鹽化物及水臭化物が酒精に對し不安定なる事實は注意すべきことにて此際如何なる分解作用をなすかを究むるに非れば此  $\alpha$  及  $\gamma$ -Camphoren が構造的の差違を有するものか立體異性體を意味するものかを判断し難し。

(昭和八年三月一日 臺北帝國大學理農學部化學教室)