

芳樟抽出油の成分研究

(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 加 藤 亮

緒 言

古來樟腦油の成分に関する研究として發表されたるもの多數に昇り樟腦油成分としてあげられし物質の数も亦おびたゞし。而して詳細に其の跡を検するに夫等成分の中酸類、フェノール類、セスキテルペン類、セスキテルペンアルコール類、ポリテルペン類に関する検索の結果千差萬別なる事を見る。各人異なる物質の存在を主張し其いづれが眞なるやを判別するに苦しみ或は或研究者の検出したる物質を其の方法に従ひて製造せんとして能はざるはしばしば経験する所なり。斯の如き事の理由を明らかならしむるがためには所謂樟腦油とは如何なるものなるやを、即ち樟樹の種類並びに樟腦原油処理方法等を精査するを要す。

樟樹の種類として文獻に掲げらるゝものは十數種にして其中樟腦製造材料として考慮の對照となるものは本樟、芳樟、桫樟、油樹、樟牛、陰陽木等なり。

本樟 (*Cinnamomum Camphora*, Nees et Eberm.) とは一名内地樟とも稱し本土に散見する樹種にして樟腦含率他の樹種に比して最も大なるものなり。本樟は臺灣に於ても他の樹種と混在し、臺灣に於て採油したる本樟油はすべて神戸へ移出し同地に於て處理を施す。芳樟 (*Cinnamomum Camphora* var. *glaucescens*, Alex. Brown) とは (一名臭樟) 臺灣のみに産し其の樟腦含有率は本樟に比して低くリナロールの含有率高きものにして現在臺灣總督府專賣局南門工場に於て處理しつゝあるものなり。陰陽木とは一本の樹木にして部分に依りて本樟或は芳樟の性質を有する變種にして例へば幹が芳樟根が本樟なるもの或は葉が本樟にして幹が芳樟の性質を有するもの如きものにして樟腦を含みかつリナロールをも含みて冷却によりては樟腦を晶出し難きものなり。(本樟芳樟の區別は削片の香氣並びに Denige の試劑にて充分識別し得) 桫樟とは一名クスノキダマシ (*Cinnamomum Camphora* var. *nominale*, Hayata) にして臺灣南端恒春地方に殖林せられたるものなり。一體に矮少にして萌芽力大なり。主として葉を利用するを目的とするものなり。嘗つて製腦試験を行ひたる事ありしも現在は製腦材料として使用し居らず。油樹は臺灣東部山地に多く見らるゝものにて形態的には本樟等と何等の區別無く、たゞ油分多くして樟腦の含率低きものを總稱したるものにして俗稱に外ならざれど、このものゝ精油は他の樟樹のそれと明かに異なる所あり、むしろ一變種と見るべきものならん。作業夫(腦丁)は削片の香氣によつて之を識別しつゝあり。この油は芳樟、本樟等と混じて採油されつゝあり。樟牛は明瞭に一種をなすべきものにして樟腦を殆んど含まず往々採油せられ本樟油或は芳樟油中に混じて生産さるゝと見るべきは至當とす。有樟(オホバグス) (*Cinnamomum Micranthum*, Hayata) は全く樟腦を含まず、原油は殆んど 95% 以上のサフロールよりなる。これは現在採油され居らず。

其他ホンバクスノキ (*Cinnamomum acuminatifolium*, Hayata), マルバクスノキ (*Cinnamomum bartheifolium*, Hayata), クスノキモドキ (*Cinnamomum Camphoroides*, Hayata), トガリバクスノキ (*Cinnamomum Candidatifolium*, Hayata), ミヤマクスノキ (*Cinnamomum insulari-monturum*, Hayata), ナガシグス (*Cinnamomum longicarpum*, Kanehira), タマゴバクスノキ (*Cinnamomum oboratifolium*, Hayata) コマルバクスノキ (*Cinnamomum reticulatum*, Hayata). 等形態學的に類似したる樹種多し。

斯の如き状態なれば實際採油しつゝある 芳樟油本樟油の間にも確然たる區別なく其中間に位するもの多々あり(兩樹種の混交によつて生ずるものなり. 本樟樹よりの種子をとつて苗木を作る際に多くの芳樟樹を生じ其の中間に位するもの多し), 又他の樹種の油をも混入する事あるため採油時期により或は採油區域の地方的相違によつて樟腦油の本質的性質に人なる相違を來す事は明らかなり. 従つて大別本樟油並に芳樟油と區別したるものも各々其の時期によつて様々なる異なる成分よりなる樟腦油を包含するものなり.

又樟腦油を樟腦の外種々なる部分に分離する際には主として加熱蒸溜を行ふために蒸溜操作中に様々なる熱, 器壁, 空氣等により誘起さるゝ變化をうけつゝあり. 殊に芳樟油處理に於ては初め白油芳油を蒸溜採油したる後に樟腦の析出を助くるため熱硫酸を用ひリナロールを分解する所謂變性操作なる處理を施し然る後に樟腦赤油藍色油を分溜採油す. 故に此の間様々なる變化をうくる事は推知し得る所なり.

是等の理由に依りて樟腦油成分殊に高温沸點部 セスキテルペン, セスキテルペンアルコール, テルペン等の検索結果の區々たる事は明らかなる事にして供試試料がすでに區々たる事が最大の原因なり. 殊に之が海外に輸出さるゝ際にはあらゆる原料の油がすべて樟腦油, 藍色油なる唯一の名稱の下に取扱はれつゝありかつ疑和物も混入さるゝ事も絶無と云ひ難かるべし. 故に外國に於て樟腦油の研究結果が又區々にして國內に於ける研究と異なる結果に終る事あるは推して知るべし.

故に樟腦油の成分の研究者は先づ第一に其の材料と採油したる原樟樹種, 並に工場操作に於ける處理階程が如何なるものなるやを明らかにして着手すべきものなり.

著者等はこの點に關して從來主張を有しつゝあり. 即ち本研究を行ひし第一の理由は是處にあり. 著者等は臺灣に於ける樟腦工業の主要材種たる芳樟木の産地樹齡明らかなるものを取り在來の如く削片水蒸氣蒸溜によらず削片を酒精にて浸出して得らるゝ樟腦油の成分の中主として高温沸點部の検索を行ひ何等變化分解等を被らざる成分を明かにせんとせり.

從來樟腦油採油は腦丁と稱する作業人が樟木の削片を作り「コシキ」と稱する木桶製の蒸溜装置に入れ水蒸氣蒸溜に附して採油しつゝあり蒸溜時間一晝夜乃至一晝夜半なるも燃料の經濟上より見て適宜の時間に操作をやむ. 現在原産地に於ける腦油の收率眞樟樹の場合腦 0.62%, 油 1.68%, 總和 2.30% (平均値). 芳樟樹の場合腦 0.034%, 油 2.18%, 總和 2.22% (平均値) にしてなほ多量の腦油は蒸溜殘渣中に殘溜す. (殘溜率總油分の 30-35% にのぼる) 故に可能收率を検索せんがために抽出によつて採油し其の收率を検したるなり. 本試験に使用したる芳樟樹は樹齡 52 年徑 1 尺 5 寸乃至 7 尺 5 寸のもの削片 125.3 kg (約二石より) を酒精 (95%) 250 l を用ひ室溫 (20-25°) にて 3 晝夜づつひたし 3 回抽出を行ひ之より精油を分離したり. 抽出收率 2.97%. なほ殘溜する油ある事を慮り抽出殘渣を水蒸氣蒸溜 (壓力 50 lbs/in²) に附して可及的溜出せしめたり. 收率 0.24% 即ち合計 3.21% に昇る.

樟腦油成分に關する研究は其數おびたゞし. 夫等成分の中セスキテルペン並びにセスキテルペンアルコールはカヂネン (Cadinene) 型なる事も種々の研究者によつて證明されたり. 又出所明瞭なる芳樟系樟腦油の成分に關しては永井氏¹⁾の研究あり. 又芳樟系藍色油のセスキテルペン, テルペン並にセスキテルペンアルコールに關しては池田, 竹田²⁾の研究あり. 一のカヂネン型双環性セスキテルペン (Hôsyô sesquiterpene), b.p. 110-115°/1 mm, d_4^{20} 0.9124, n_D^{20} 1.5061, $\alpha_D + 26.5^\circ$, [MR_L]_D

1) 永井: 臺灣總督府專賣局報告, 第一回, 明 44; 第二回, 大 2. 2) 池田, 竹田: 本誌, 51 (1930); 臺灣總督府中央研究所工業部報告, 45, 29.

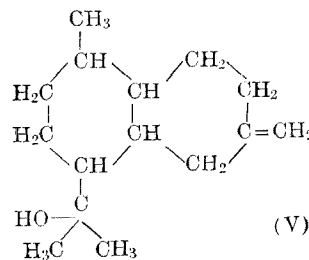
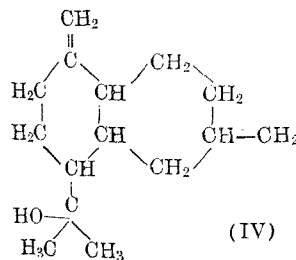
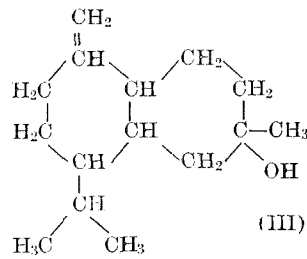
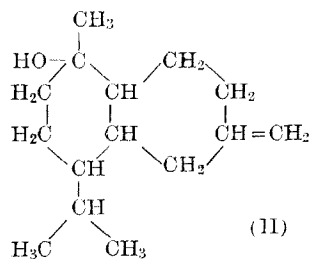
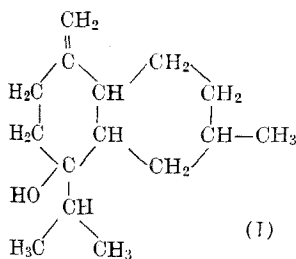
66.51 と一のデテルペン (Hôsyô Diterpene), b.p. 145-150°/1mm, d_4^{20} 0.9079, n_D^{20} 1.5031, $\alpha_D \pm 0$, $[\text{MR}_L]_D$ 88.66 を分離せり。セスキテルペンアルコールとしては一のカチネン型双環性セスキテルペンアルコール, b.p. 125-130°/2 mm, d_4^{19} 0.9694, n_D^{19} 1.5079, $\alpha_D + 34.2$, $[\text{MR}_L]_D$ 683.7, 並に一の比重比較的低きにも拘らず沸點高き。分子屈折よりすれば單環性と見るべきアルコール, d_4^{17} 0.9382, n_D^{17} 1.5065, $\alpha_D \pm 0$ $[\text{MR}_L]_D$ 70.42 を得たり。この結果を本實驗結果と對照すれば工場操作によりて得たる高沸點部と抽出によつて得たる高沸點の成分の差違を明らかならしめ得。なほ小松氏³⁾は臺灣産藍色油のセスキテルペン並びにセスキテルペンアルコールの構造に關して論じたり。

著者等の研究の大略を以下に述ぶ。酒精抽出液よりタンニン様物質樹脂質水溶性物質其の他の揮発性物質を除きたる精油 2410 g を試料として使用し、酸類、フェノール類、アルデヒド類等を分離したる後精密分溜に附して各成分を検索したり。

主成分はリナロール及び樟腦にして約 84% に及ぶテルペン部分は 0.05% にすぎず。サフロールは約 10%。セスキテルペンは含率 0.5% 以下なるべくサフロールと混在す。このものは双環性セスキテルペンにしてカチネン型のものなり。但し結晶性誘導體を與へず。これ著者等が芳樟藍色油より分離せるセスキテルペンなり。この外にニトロセト生成を試みたる際フムレン・ニトロセト (Humulene nitrosate) を驗出したり。フムレンも混在し居るが如し。

セスキテルペンアルコールとして二種の物質を分離し得たり。沸點高きセスキテルペンアルコールは双環性第三級アルコールにしてカチネン型に屬し次の性質を有す。

b.p. 170-173°/10 mm, 294-295°/758 mm, d_4^{30} 0.9732, n_D^{30} 1.5050, $\alpha_D + 45.81$, $[\text{MR}_L]_D$ 67.66。夫自身結晶性鹽酸附加物を與へず。蟻酸に依つて脱水すれば一の大環性セスキテルペンを與へこのものはカチネン型に屬すれど結晶性誘導體を與へず。原アルコール並に脱水生成物のオゾナイドを分解するに生成物中にフォルムアルデヒドは呈色反應によつて檢出し得たれど之のデメドン縮合物を得ず。アセトンは全く檢出せず。即ち原アルコールは分子團 $=C \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ を有せずして分子團 $=CH_2$ を有する如く思はる。前述の如く原アルコールは双環性第三級アルコールにしてこのもの及び之より得たるセスキテルペンはカチネン型に屬すれども結晶性鹽酸附加物を與へざれば所謂カチノール (Cadinol) にあらず。其の構造は大體次の五の内のもの一ならん。



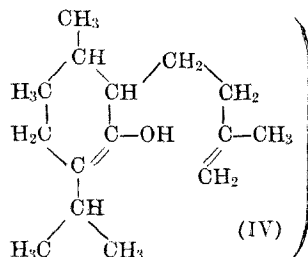
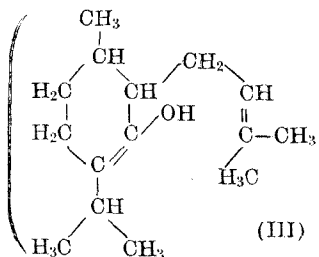
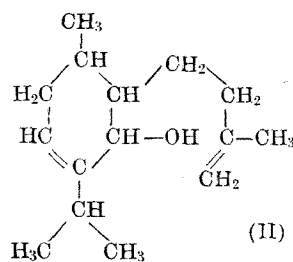
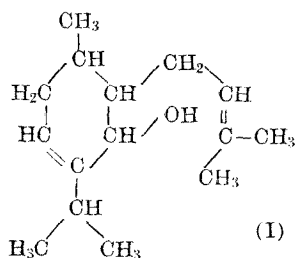
次に第二の沸點低きセスキテルペンアルコールは一の新セスキテルペンアルコールにして未だ嘗て樟腦油中に斯の如きもの檢出されたる事なし。このものは次の性質を有す。b.p. 140-150/10 mm, 269-

3) 小松: 本誌, 51 (1930), 498.

270°/758 mm, d_4^{30} 0.9333, n_D^{30} 1.5050, $\alpha_D^{30} + 26.00^\circ$, $[\text{MR}_L]_D$ 70.48 にして臭素數測定によつて不飽和鎖二個を有す其外其物理的恒數並にアルコール基の性質檢索の結果より見て一の單環性第二級セスキテルペンアルコールなる事を知る. 本アルコールに鹽酸瓦斯を作用せしむればカヂネン・ヂハイドロクロライド (Cadinene-dihydrochloride) を與へ, 硫黃脫水素によつて容易にカダレン (Cadalene) に變じ, 脱水すれば双環性のセスキテルペン, b.p. 128°/10 mm, d_4^{30} 0.9087, n_D^{30} 1.5056, $\alpha_D^{30} + 26.60^\circ$, $[\text{MR}_L]_D$ 66.65 を與へ之に鹽酸瓦斯を作用せしむればカヂネン・ヂハイドロクロライドを與ふ. 即ち容易に作環してカヂネン型 (即ち HCl 附加によつてカヂネン・ヂハイドロクロライドを作るが如き型) に變ずるものなり. 原アルコールのオゾナイドの分解によつてフォルムアルデヒド並びにアセトンを生成す. 然るに脱水して得らるゝ炭化水素のオゾナイド分解に際してフォルムアルデヒド並にアセトンを檢出せず.

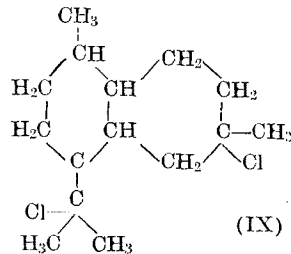
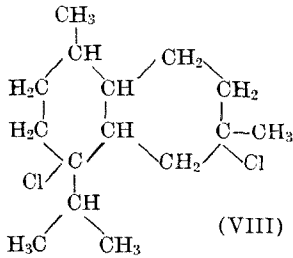
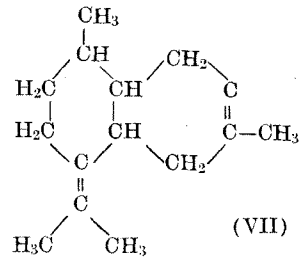
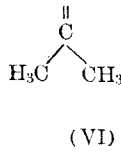
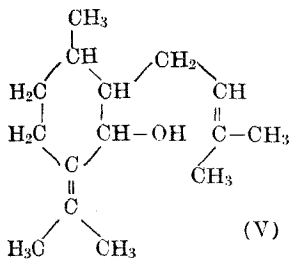
本アルコールを Pd の存在に於て水素にて還元すれば $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}$, b.p. 144-146°/10 mm, d_4^{30} 0.8966, d_D^{30} 1.4780, $\alpha_D^{30} - 1.80$ を生じ更に之を沃化水素酸 ($d = 1.7$) 並びに赤磷によつて還元すれば $\text{C}_{15}\text{H}_{30}$ b.p. 161-164°/10 mm, d_4^{30} 0.8690, n_D^{30} 1.4746 を得.

以上の事實よりして本セスキテルペンアルコールの構造に對して次の如く論じ得. HCl を作用する事により作環してカヂネン・ヂハイドロクロライドを生じ脱水によつて作環してカヂネン型炭化水素を生じ HCl 附加によつてカヂネン・ヂハイドロクロライドを與ふるものにして, アルコールの場合に $=\text{CH}_2$ 及 $=\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ なる分子團を有し脱水作環生成物が以上の二分子團を有せざる事及び原アルコールが第二級アルコールなる事よりして作環によつてカヂネン型炭化水素に變じ得るアルコールの總ての構造式 24 個の中可能性を有するは I 及び II なり. III 及 IV は可能性を有する第



三級アルコールなれ共かくの如き構造を有する物質は可成不安定なるべく之が作環によつて双環性に變じ得るや否やは疑問なり. I 並びに II のいづれを取るべきや. I はオゾナイドの分解によりてアセトンのみを生ずべく, II はオゾナイドの分解によつてフォルムアルデヒドを生ずべきも容易に作環を行ひ得るや. 斯の如き實例に乏しく豫斷出來難し.

故に著者は原アルコールに I 式を採用せんとし之が異性化によつて生じたる II 式の如きものを混在するものならんか.



以上の推論に際し V の如き VI 式分子團を有するものは無く之を取らざりき。其故は一般に VII の如きものは HCl 附加に依つてカデネン・デハイドロクロライド VIII を與えずして IX の誘導體を與ふるものなればなり。又 V 式の如くなれば作環後の物質のオゾナイドを分解したる際にアセトンを得べきなるに事實は然らざれば V の如き式は考察の要なし。

猶有機酸の部フェノールの部アルデヒドの部は少量にして検索不可能なり。ただフェノール部よりオイゲノールを検出したるのみ。

以上の如く相當大量なる材積を用ひても其の採油量の大部分はリナロールと樟腦にして 其の他の成分の含率少なれば従來樟腦油の成分として掲げられたる其の他の物質を悉くは 検出不可能なりしも芳樟樹抽出油の性質と新セスキテルペンアルコールを検出し其構造を決定したり。この物質は在來の方法にて處理する時は皆双環性に變化するものなるべく他の研究者によつて未だ発見されたることなし。

猶酒精抽出液より酒精を溜出する際分離したる水溶液を濃縮すれば無色結晶性物質を得之を熱水より再結晶して無色板狀結晶分解點 320° を得。このものは元素分析によつて實驗式 CH₂O 即ち糖類の實驗式と一致すれども還元性を有せず。試料少量にして検索に不足なり。他日試料を集めて再検索する時あるべし。

本研究試料芳樟樹は臺灣總督府專賣局鹽腦課の御盡力によつて得たるものなり。同課に感謝の意を表す。

實 驗 之 部

原油の性質

研究資料原油は臺灣臺北州文山郡蕃地火燒梓にて採伐せる芳樟 (*Cinnamomum Camphora* var. *glaucescens*, Alex. Brown 土名臭樟 Chhāu-Chun) (樹命 52 年) の材部を樟腦を蒸溜すると同様な細削片となし銅製 (内部は亞鉛鍍金) 抽出器に入れ樟材片の沈む程度に酒精を加へて三晝夜宛三回抽出を行ひて採油せるものなり。使用せる材片 125.3 kg (約二石の樟材より) にして抽出用に使用せる酒精 (95%) 250 l にして抽出溫度常溫 20°-25° なり。

材部直径 1.5 尺乃至 2.5 尺のものに、二、三晝夜宛三回抽出収率 2.97% なり。猶抽出後の残留木片を水蒸氣蒸溜に附して残油を得。収率 0.24% 總計 3.21% に昇る。

抽出油は既知樟腦油に比し比重大にして黒褐色を呈す。酸性反應強し。一回二回三回目各抽出油、之等の混合油、残木片水蒸氣蒸溜にて得たる油、抽出油を減壓蒸溜に附して樹脂類等不揮發性油と分離したる精油の性質を表示す。

	酒 精 抽 出			酒精にて抽出せられざる部分を水蒸氣蒸溜に依り得たる油	抽出油一二三回混合 (研究資料)	抽出油を減壓蒸溜を行ひたる揮發分
	一回	二回	三回			
d_4^{20}	0.9383	0.9294	0.9296	0.9087	0.9338	0.9116
n_D^{20}	1.4800	1.4740	1.4760	1.4718	1.4794	1.4715
α_D^{16}	-6.50°	-0.40°	+0.20°	+3.60°	-0.68°	+0.40°
酸 價	10.27	7.76	6.30	0.65	9.35	0.25
エ ス テ ル 價	23.17	18.20	17.32	3.92	19.60	1.54
アセチル化後エステル價	131.27	130.32	121.52	91.85	124.19	106.22
不揮發性物質	13.90%	9.50%	8.20%			
酸 部	1.00%	0.70%	0.60%			
フエノール部	3.00%	1.90%	1.80%			
揮發性酸及びフェノール	0.50%	0.50%	0.30%			
殘 渣	8.0%	6.0%	5.1%			

研究資料には三晝夜抽出の三回の抽出油を混じて使用したり。而して同一材料より直に水蒸氣蒸溜によりて得たる油の性質を比較すれば次の如し。

	(d_4^{20})	(n_D^{20})	(α_D^{16})
抽 出 油	0.9338	1.4794	-0.68°
蒸 溜 油	0.9154	1.4720	+2.80°

抽出行程及抽出後の處理行程を圖示すれば次頁に示す如し。

原油の成分分離

抽出液より酒精を除去すればタンニン様黑色物質と抽出水と之に不溶なる油分の三層に分かる。

(1) 油部を直ちに減壓蒸溜に附して揮發性部と不揮發性部に分つ。原油 2713 g を 10 mm の減壓下に蒸溜して下の如き部を得たり。

揮發性油	2409 g	91.78%	殘 渣	102 g	3.75%
酸及びフェノール	107 g	3.94%	損 失	14 g	0.53%

(2) 酸及フェノールの分離。抽出油減壓蒸溜の際に得らるゝ揮發性部並びに不揮發性部を(不揮發部は之をエーテルに溶解し) 5% 苛性曹達溶液にて三回振盪しこれを硫酸にて處理して遊離したる酸及フェノールをエーテルに溶かし 5% 重碳酸曹達溶液にて三回處理して酸を抽出したり。

(3) アルデヒドの分離。揮發性油分を酸性亞硫酸曹達飽和溶液と共に數時間振盪したるも結晶性アルデヒド附加體を得ず。水溶液部に炭酸曹達を加へ加温して分解しエーテルにて遊離せるアルデヒドを抽出す。少量のアルデヒドを得たり。之を放置すれば全部固化す。

(4) 抽出水より結晶性物質の分離。抽出液より酒精を除去したる際に約 30 l の水を分離せり。赤褐色水溶液にて特有の香を有す。蒸發したるに約 1 kg の赤褐色粘着性物質にして宛然糖蜜を聯想せしむ。暗所に永く放置して無色粗結晶 10 g を得たり。

各成分の檢索

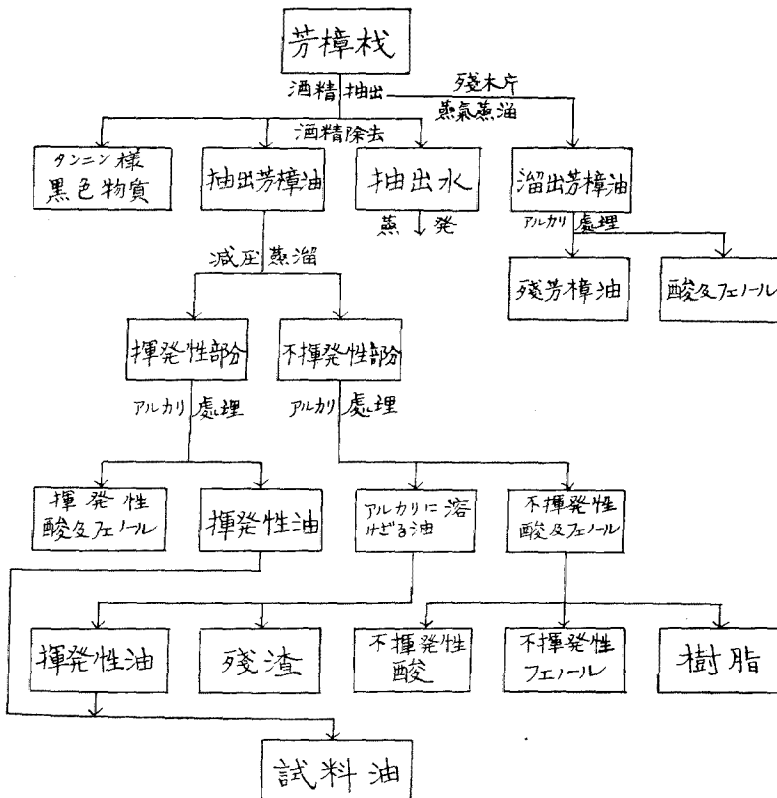
(1) 分溜試驗。アルデヒドを分離したる後の揮發性油分を充分水洗し乾燥後 10 mm にて三回分

溜に附す。Widmar 式分溜管を用ふ分溜結果下の如し。

No.	b.p./10 mm	d_4^{30}	n_D^{30}	α_D^{30}	%
1	50-60	—	—	—	—
2	60-70	—	1.4453	—	0.01
3	70-75	0.8828	1.4507	+ 0.40	0.04
4	75-80	0.8943	1.4523	+ 0.20	0.40
5	80-88	0.8894	1.4544	- 0.20	0.25
6	88-92	0.8883	1.4602	+ 1.04	69.45
7	92-95	0.8911	1.4613	+ 1.04	0.75
8	95-100	0.9012	1.4643	+ 2.80	13.95
9	100-105	0.9537	1.4797	+ 6.88	0.30
10	105-110	0.9680	1.4858	+ 2.20	0.20
11	110-115	1.0118	1.5046	- 1.40	1.30
12	115-120	1.0611	1.5237	+ 1.60	7.20
13	120-130	1.0093	1.5133	+13.80	0.75
14	130-140	0.9529	1.5016	+21.40	0.20
15	140-150	0.9333	1.5050	+26.00	1.50
16	150-160	0.9692	1.5050	+28.80	0.25
17	160-170	—	—	—	0.03
18	170-173	0.9732	1.5050	+45.81	0.75

分溜せる結果を圖示すれば次頁に示す如し。

芳樟枝抽出油處理行程圖

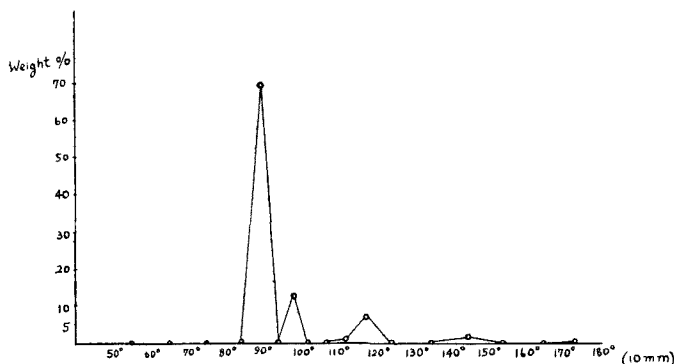


(i) テルペン溜分の存在に就て

分溜成績を見るに初溜温度 10 mm にて 50° なるも 75° までに溜出する油僅かに 8 g なり。即ちテルペン部分の率極めて少なり。

(ii) テルペンアルコール油分の存在に就て

溜分	b.p./10 mm	d_4^{30}	n_D^{30}	α_D^{28}
6	88-92	0.8883	1.4602	+1.04°
7	92-95	0.8911	1.4612	+1.04°
8	95-100	0.9012	1.4643	+2.80°



以上の溜分はリナロールと樟腦との混合物なり。リナロールは約 60% を示し主成分なり。

(iii) 樟腦に就て

前記 6-8 溜分を過マンガン酸加里法にて大體の定量⁴⁾を行ひたるに約 25% なり樟腦はリナロールに次ぐ本油の主成分なり。

(iv) サフロールの存在

溜分	b.p./10 mm	d_4^{30}	n_D^{30}	α_D^{30}
11	110-115	1.0118	1.5046	-1.40°
12	115-120	1.0611	1.5237	+1.60°

は殆んどサフロールよりなる。サフロールの含率約 10% と見る事を得。

(v) セスキテルペン

溜分	b.p./10 mm	d_4^{30}	n_D^{30}	α_D^{31}
13	120-130	1.0093	1.5133	+13.80°

の元素分析の結果は次の如し。

物質 0.1323 g, CO₂ 0.3755 g, H₂O 0.1090 g, C=77.41%, H=9.15%

計算値 C₁₆H₂₄ として C=88.20%, H=11.180%; C₁₀H₁₀O₂ として C=74.10%, H=6.20%

此の溜分及び溜分 14 はセスキテルペンよりなれど其の性質より見てサフロールをなほ著量に含む事を知る。故に再分溜を行ひたり。

溜分	b.p./10 mm	d_4^{30}	n_D^{30}	α_D^{27}
A	118-119°	1.0478	1.5217	+7.40°
B	119-122°	1.0393	1.5193	+11.40°
C	122-125°	1.0290	1.5165	+14.08°
D	125-127°	—	1.5075	—
E	127-129°	0.9406	1.5021	+26.00°

以上の各溜分に於て A-D はなほ多量にサフロールを含有すれど溜分 E はほぼセスキテルペンを主成分とす其の量少なるために充分なる検索を行ふ能はざりしが如何なるセスキテルペンに屬するかを大體決定したり。

4) 加福: 臺灣總督府中央研究所工業部報告, 第四號, 22. 5) Ruzicka, Meyer: *Helv.*, 4 (1921), 505.

E 溜分は其の性質より見て双環性セスキテルペンなり之を常法により硫黄による脱水素操作⁵⁾に附し(當量の硫黄と共に 230° に 6 時間加熱後真空蒸溜にて不反應油を分ち之を金屬ナトリウムと共に加熱蒸溜して精製す) 生じたる炭化水素をアルコールに溶かしピクリン酸のアルコール溶液を加へ暫時放置したるに橙色針狀の結晶を生ず。このものは m.p. 115° にして、之を臺灣杉より得たるカヂネンより作りたるカダレン・ピクレートと混融するも 差違なし。即ち此のセスキテルペンはカダレン型セスキテルペンなり。

溜分 E は結晶性鹽酸鹽を與へず。ニトロセート⁶⁾の生成を試みたるに m.p. 159.5° の誘導體を得たり。これフムレンのニトロセートに相當す。其の收率極めて少量なればフムレンは單に僅かに混在するものと如し。

O. Aschan⁷⁾の法によりてエーテル-發煙硫酸を使用して其加水を試みたり。乃はち無水エーテル發煙硫酸及濃硫酸を注意して氷冷しつゝ混和したる上に徐々に溜分を滴加せしめ 2 時間放置後炭酸曹達と碎水の混合物を以て微アルカリ性となし然る後生成物をエーテルにて抽出しエーテル除去後金屬ナトリウムと 100° にて加熱處理し真空蒸溜に附してナトリウムと作用せざる部分を集むるに其性質

$$d_4^{30} 1.0677, \quad n_D^{21} 1.5330, \quad \alpha_D^{30} -0.05^\circ$$

全くサフロールよりなる事明らかなり。

金屬ナトリウムと作用せる部分を加水分解しエーテルにて抽出し之を蟻酸にて脱水を行ひ生成物を再び金屬ナトリウムと處理して蒸溜したるも試料少にして充分に檢索不可能なりき。

(vi) セスキテルペンアルコール I-新セスキテルペンアルコール

溜分 15 b.p. 140-150°/10 mm, 269-270°/758 mm, $d_4^{30} 0.9333$, $n_D^{30} 1.5005$, $\alpha_D^{30} +26.00$

[MR_L]_D 70.48, 計算値 C₁₅H₂₆OF₂ として 69.86, 酸素数: 物質 0.2725 g, Br 0.4189 g,

計算値 C₁₅H₂₆OBr₄ として Br 0.3924 g.

以上の恆數より見る時は此の溜分は明らかに單環性セスキテルペンアルコール C₁₅H₂₆OF₂ なること明らかなり。從來知られざる新アルコールなり。構造を決定するために次の如き檢索を施したり。

1. 本溜分を乾燥エーテルに溶かし乾燥鹽酸瓦斯を飽和せしめたるに結晶性誘導體を與へたり。醋酸エステルより再結晶したるものと m.p. 117° にしてカヂネン・デハイドロクロライドと混融したるも融點の降下なし。

2. 周知の方法によつて硫黄脱水素を行ひて得らるゝ生成物はピクリン酸鹽 m.p. 115° を與ふ。このものはカダレン・ピクレートなり。

3. 第一級アルコールの定量法⁸⁾に従ひて處理したるも第一級アルコール含率零にして本アルコールは第一級アルコールならず。(此の際脱水作用行はれず。) 又無水フタル酸と共に更に溶媒を使用せずして 130° にて 3 時間作用せしめたるも結合し難し。但しこの際にも脱水作用行はれずして原アルコールを回收す。これより見れば本アルコールは第一級ならず又第三級にもあらずして結局第二級アルコールなるべし。

4. フェニルウレタン生成に於ては結晶性誘導體を得ず。又脱水作用も行はれず。これも第三級アルコールにあらざる事を示す。

5. アセトン溶液にて過マンガン酸加里による酸化を行ひたれど特徴ある生成物を得ず。生成物として少量の液體酸を得たれども檢索し得ず。

6) Gildemeister: 'Die ätherischen Öle,' I, 385. 7) O. Aschan: *Schimmel Berichte*, (1919), 130.

8) *Schimmel Berichte*, (1912), 39; Radcliffe, Chadderton: *Perf. Ess. Oil. Rec.*, (1930), 254.

6. オゾン附加. 四鹽化炭素溶液に於てオゾンを作作用せしめてオゾナイドを作り之を●水素氣流中に於て水にて分解し分解瓦斯を水に吸収せしむ. 之のものゝ中にフォルムアルデヒドは鹽酸酸性に於けるフクシン-亞硫酸反應⁹⁾によつて明かに検出し得れどヂメドン¹⁰⁾ (Dimethyldihydroresorcin)との縮合體は検出し得ざりき. アセトンは沃度フォルム反應により並にアセトン-*p*-ニトロフェニルヒドラゾン (m.p. 148) として検出し得. 又次にオゾナイドを水で分解後水蒸氣蒸溜によつて揮發性部を溜出した際の水溶部を材料としてフォルムアルデヒドに對しては鹽酸酸性に於けるフクシン亞硫酸試藥の呈色反應陽性にしてなほフォルムアルデヒド・ヂメドン附加體 m.p. 187-188° を検出し得. アセトンに對しては沃度フォルム反應陽性なれど *p*-ニトロフェニルヒドラゾンは検出し能はざりき. 分解の際 CO₂ は著しく發生せり. (ヂメドン附加體生成は被檢水溶液にヂメドン 10% アルコール溶液を加へ常溫に保ち後氷冷すれば附加體の針狀結晶を析出す. 之をアルコールより再結晶す.)

なほ不揮發性酸化分解體をエーテルにて抽出, 之がケト酸ならんとの豫想の許のセミカルバゾン作製も, 生成酸の精製も銀鹽作製も皆結果陰性に終れり. 其の量餘りに少なればなり. 即ちオゾナイド分解によりてアセトン並びにフォルムアルデヒドを生成したり.

7. 本セスキテルペンアルコール C₁₅H₂₆O を還元して C₁₅H₃₀O となし後に酸化して何者か酸化生成體を捕捉せんとの目的のために還元を行ひり. 觸媒としてパラデウム黒を用ひ水素瓦斯によりアルコール溶液にて還元せり. 還元遅々として行はる. 二回の還元操作を繰り返して得たる生成物をエーテルにて抽出し一回分溜を行ひて次の物質を得たり.

b.p. 144-146°/10 mm, d_4^{30} 0.8966, n_D^{30} 1.4780, α_D^{30} -1.80

臭素數: 試料 0.2215 g, Br 0.0623 g, C₁₅H₂₆OF₂ として 0.3189 g.

試料 0.1172 g, CO₂ 0.3603 g, H₂O 0.1400 g, C=83.84%, H=13.36%

計算値 C₁₅H₃₀O として C=79.56%, H=13.36%; 計算値 C₁₅H₂₀ として C=85.70%, H=14.30%

即ち生成せる物質は C₁₅H₃₀O に少量の C₁₅H₂₀ 混じたる物と思はる次に之の物質をアセトン溶液に於て過マンガン酸加里にて酸化したれど特殊なる生成物を得ざりき.

8. セスキテルペンアルコールの無水蟻酸による脱水作用.

セスキテルペンアルコール試料に同量の純蟻酸を混じ 15 分間沸騰せる湯浴中に熱して後水を加へて油分を析出せしめ洗滌によつて完全に酸性をのぞきて後分溜に附し主溜分として次の物質を得たり.

b.p. 128/10 mm, d_4^{20} 0.9087, n_D^{30} 1.5056, α_D^{30} +26.60°,

[MR_L]_D 66.65, 計算値 C₁₅H₂₄F₂ として 66.14.

a) 生成物のエーテル溶液に乾燥鹽酸瓦斯を通ずる時はカヂネン・ハイドロクロライド m.p. 117° を生ず.

b) 常法による硫黃脱水素を行ふ時は脱水素物を得. ピクリン酸鹽は m.p. 115° にしてカダレン・ピクレートなることを證す.

c) 脱水物のオゾン附加. 脱水物を四鹽化炭素溶液に於てオゾナイドを生ぜしめ常法の如く水にて分解する際水素瓦斯を導入して分解瓦斯を水に導入して溶解せしむ. 然る後水蒸氣蒸溜に附して揮發性物質と不揮發性物質に分つ. 分解瓦斯溶液に就て見るにヂメドン附加, 或は鹽酸酸性フクシ

9) Grosse-Bohle: *Z. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genussm.*, 14 (1907), 89; 27 (1914), 248; Denigés: *Compt. rend.*, 150 (1910), 529. 10) Neuberg, Reinfurth: *Biochem Z.*, 106 (1920), 281.

ン-亜硫酸試薬に對しても Fehling 或は Tollens 試薬に對しても皆陰性なり。即ちフォルムアルデヒドを含まず。又アセトンの存在に對しては沃度フォルム反應微弱にあらはるゝのみにしてニトロアルシツドナトリウム¹¹⁾に對する、サリシルアルデヒド¹²⁾に對する呈色反應も殆んど識別し得ず *p*-トロフェニルヒドラゾンの生成勿論陰性に終れり。故にアセトンを含まざるなり。水蒸氣蒸溜溜出水溶液の中にも上記の如き方法に依つてフォルムアルデヒド並にアセトンを檢出する事なかりき。

9. セスキテルペンアルコールの沃化水素並に赤磷に依る還元に就て。並に生成物の酸化に就て。前記諸實驗によつて試料を使ひ盡したれば樟材削片の一晝夜宛三回抽出したる抽出液より再び本セスキテルペンアルコール溜分の製造をなし 140-150°/10 mm の溜分を集め更に分溜をなして次の溜分を得たり。

b.p. 150-154°/10 mm, d_4^{30} 0.9341, n_D^{30} 1.5027, $\alpha_D^{30} + 20.80^\circ$,

[MR_L]D 70.22, 計算値 C₁₅H₂₆O_Fとて 69.86

物質 0.1535 g, CO₂ 0.4644 g, H₂O 0.1588 g, C=82.51%, H=11.57%,

計算値 C₁₅H₂₆O として C=81.10%, H=11.70%, 臭素數: 物質 0.1155 g,

Br 0.1643 g, 計算値 F₂ として 0.1653 g.

即ちこの物質は上記の實驗に用ひたる試料と比較するに、

	b.p./10 mm	d_4^{30}	n_D^{30}	α_D^{30}	[MR _L]D
三晝夜抽出	140-150	0.9333	1.5050	+26.00	70.48
一晝夜抽出	150-154	0.9341	1.5027	+20.88	70.22

即ち同一試料と見て以後本試料を使用したり。

本試料をアルコール溶液中にてパラデウム黒を用ひて常法の如く水素添加を行ひて得らるゝ生成物は次の性質を有す。

b.p. 152-154°/10 mm, d_4^{30} 0.8984, n_D^{30} 1.4779, $\alpha_D^{30} - 2.00$

此の物質は實驗 7 にて得られたるものと略同一なり。

斯の如くして得られたる飽和アルコール C₁₅H₃₀O を更に還元して炭化水素 C₁₅H₃₀ に變ぜんとせり。試料 4 g に沃化水素酸 (d=1.70) 5 g, 赤磷 1 g を混じ 130° にて 8 時間加熱し後水を加へ濾過して固形物と分ち油分をエーテルにて抽出, 水洗, 脱酸, 乾燥す。かくして得らるゝものを減壓分溜に附して主溜分を分ちとる。主溜分の性質は、

b.p. 165-171°/10 mm, d_4^{30} 0.8914, n_D^{30} 1.4760

物質 0.1131 g, CO₂ 0.3526 g, H₂O 0.1393 g, C=85.04%, H=13.78%,

計算値 C₁₅H₃₀ として C=85.70%, H=14.30%.

此の溜分はなほアルコールを含有するが故に過剰の金屬ナトリウムと 160-180° にて 1 時間加熱し後減壓蒸溜によつて不反應部を溜出せしめて蒸溜に附し得らるゝ生成物は次の如し。

b.p. 161-164°/10 mm, d_4^{30} 0.8690, n_D^{30} 1.4746

此の物質はやゝ不純なる炭化水素 C₁₅H₃₀ なりと認む。收率著しく減少したるために更に精製を繰り返す事能はざりき。

かくして得られたる炭化水素 C₁₅H₃₀ を過マンガン酸加里酸化に附して其構造檢索上意味ある酸化生成物を抽出せんとしたれど結果陰性に終れり。試料少量にして處理し得ざりき。

11) Legal, Breslaner: *Ärztl. Ztg.* (1883), 3 u. 4. Malys, Tahresber: 'Der Tierchemie,' (1883) 71.

12) Frommer-Emilowicz: *Berl. klin. Wochenschr.*, 42 (1905), 1005.

(vii) セスキテルペンアルコール II に就て

溜分 18 b.p. 170-173°/10 mm, 294-295°/759 mm, d_4^{30} 0.9732, n_D^{30} 1.5050, $\alpha_D^{30} + 45.81$

[MR_L]_D 67.66, 計算値 C₁₅H₂₆OF₁ として 68.12.

は一の双環性セスキテルペンアルコール C₁₅H₂₆OF₁ なり.

物質 0.1345 g, CO₂ 0.3950 g, H₂O 0.1440 g, C=80.90%, H=11.89%

計算値 C₁₅H₂₆O として C=81.10%, H=11.70% 臭素數: 物質 0.1490 g,

Br 0.1071 g, 計算値 Br. 0.1074 g.

1. 脱水素. 常法によつて硫黄脱水素を行ふにカダレンを得たり. カダレン・ピクレート m.p. 115° に變じて證す.

2. 乾燥鹽酸瓦斯を作用せしむるも結晶性鹽酸鹽を得ず.

3. オゾン附加. 四鹽化炭素溶液に於てオゾナイドを作り之を水にて分解す. 分解物中にフォルムアルデヒドとアセトンを検出するために前記オゾナイド分解の際と同様に分解當時の發生瓦斯を水に吸収せしめたるもの, 並に水蒸氣蒸溜の際の溜出水溶液部に對して呈色反應並に誘導體の作製を試みたり. 前者水溶液には鹽酸酸性に於てフクシン-亞硫酸試薬の呈色微弱後者水溶液に對しては顯著なりしも其の他のフォルムアルデヒド検出法は陰性に終れり. 故にフォルムアルデヒドは生成したるを知る. アセトンは兩液共に檢出せず. アセトンは含まざる事を知る.

水蒸氣蒸溜の際に水溶液の上層に油分を認む之を集めたるにケトン臭あり. アルコールに溶解してセミカルバゾンの生成を行ひたれど樹脂様物質を得たるのみなりき. 不揮發性部分中よりは特色ある酸化生成物を檢出する事能はざりき.

4. 脱水. 本セスキテルペンアルコールを同量の純蟻酸と共に 100° に 15 分間加熱して脱水を行ひたるものを常法の如く處理して脱水生成物を集め分溜によつて次の主溜分を得たり.

b.p. 134°/10 mm, d_4^{30} 0.9121, n_D^{30} 1.5053, $\alpha_D^{30} + 50.40$

[MR_L]_D 66.37, 計算値 C₁₅H₂₄F₂ として 66.40

此の炭化水素は結晶性鹽酸鹽及び臭化水素酸鹽を與へず. 常法による硫黄脱水素操作によつてカダレンを與へカダレン・ピクレート m.p. 115° によつて檢出し得. 即ち本炭化水素はカヂネン型双環性セスキテルペンにしてカヂネンの異性體なり.

猶ほ脱水物炭化水素のオゾナイドを四鹽化炭素溶液にて生成せしめ之の分解生成物を檢索したるに分解瓦斯水溶液及び水蒸氣蒸溜溜出水溶液中に鹽酸酸性に於けるフクシン-亞硫酸試薬の呈色反應明瞭に觀察し得たるによりフォルムアルデヒドの存在は認め得れどフォルムアルデヒドの他の檢出法は皆陰性に終れり. 又アセトンの檢出もすべて陰性に終れり. 其の他のオゾナイド分解生成物も其の量少なりしたために檢索不可能に終れり.

(viii) 有機酸の部

抽出したる有機酸部は赤褐色の液體にして粘質固形物を混す其の量少なるために檢索不可能なり.

(ix) フェノールの部

フェノール部も亦褐色の液體として得らるゝ. 其量少にして檢索不充分に終れり. 之が減壓蒸溜によつて得られたる少量の液狀フェノールをフェニルインシアネートと作用せしめて得らるゝ誘導體をアルコールより再結晶すれば針狀結晶として得られ, m.p. 94-95° オイゲノールフェニルウレタン m.p. 95° と混融するも融點降下なし. 即ちオイゲノールを檢出したるのみ.

(x) 一水溶性物質に就て

芳樟材抽出液より酒精を溜出した際に水溶液層として分離したるもの約 30% を得たり。赤褐色の溶液にして糖類を多く含む。之を蒸發濃縮したるに 黑色粘稠性大なる液を得。糖類の變化分解物臭を有し糖類の反應顯著なり。濃縮して約 1% となし冷所に放置したるに結晶の析出を見たり。冷蔵庫中に永く放置したる後濾過して 10 g の結晶を得たり。この物質は有機溶劑に溶解せず。熱水より再結晶して無色美麗なる結晶として得らる。分別再結晶によつて二種に分離し得。

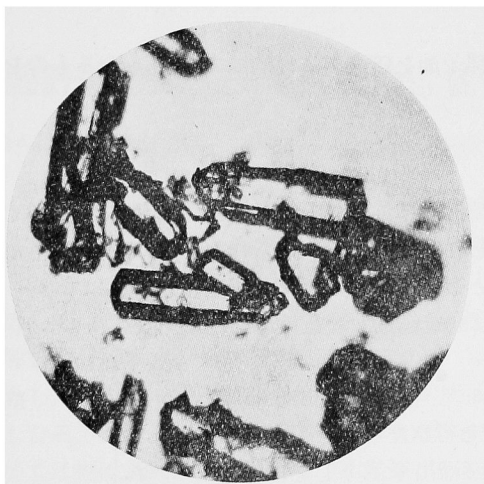
水に比較的溶解度少にして再結晶に際し晶出し來るものは無色柱狀の結晶にして分解點 320° を示す。このものの母液を濃縮して得らるゝものは針狀細き結晶にして灰分 18.07% を含む。之を熱水にかし脱色炭を使用して脱色再結晶すれば遂には灰分を含まざる物質前者に歸着す。

分解點 320° の物質は元素分析の結果次の如し。

物質	CO ₂	C%	H ₂ O	H%
0.1748	0.2555	39.86	0.1105	7.02
0.1192	0.1743	39.87	0.0754	7.03
計算數	CH ₂ O として	40.00		6.70

即ち元素分析の結果は (CH₂O)_n にして多糖類の實驗式に一致す。然してこの物質は水溶液に於て Fehling 液並に Tollens 試薬を還元する性質なし。

試料少量にして精査し得ず他日充分の量を得てこの物質を證明する事あるべし。



結晶の顯微鏡寫眞 [×16]

(昭和六年九月 臺灣總督府中央研究所工業部有機工業化學科)