

にひたか赤松の根株の精油に就て

(昭和九年一月十七日受領 昭和九年三月廿五日印刷)

加 福 均 三 市 川 信 敏 加 藤 亮

本實驗に使用したる原料は別報にひたか赤松樹脂採取試驗施行中の臺灣臺中州八仙山佳保臺附近千本松原産のものにして嘗て伐採せられ殘存せる根株を用ひたり。精油の採取は例の如く細片に削碎せる根株を實驗室用大型蒸氣蒸溜釜に納め低壓蒸氣を吹き込み溜出する揮發分を凝縮せしめたり。此際精油の收率甚貧弱にして原料の重量に對して 0.19% に過ぎず。其色微黄色を帶び松樹特有の香氣高く其特數次の如し。

d_4^{30} 0.8732; n_D^{30} 1.4762; α^{22} -15.68° ; 酸數 4.67; エステル數 5.13;
同(酯化後) 0.85.

本精油檢索の結果 *l*- α -linene が其主要成分 (60%) にして Terpene alcohol 及び其エステルに相當する溜分甚僅少なり。稍々高温に沸騰する部分に *d*-Longifolene 及び *d*-Cadinene を證明するを得たるも Sesquiterpene alcohol 及び Diterpene に相當する成分は之を檢出する能はざりき。

實 驗 の 部

原油は之を無水硫酸曹達上に乾燥したる上減壓下に繰返し 4 回の分溜を行ひたるが其際分溜管として Widmer 管の長さ約 25 cm のものを用ひたり。各溜分の諸性質次の如し。

	b.p.	d_4^{30}	n_D^{30}	α^{22}	收率 (Vol.)
(1)	56.5~57°/20 mm	0.8494	1.4623	-39.4°	59.0%
(2)	57~74°/20 mm	0.8660	1.4734	-14.2°	1.0%
(3)	74°/20 mm~90°/10 mm*	—	1.4734	—	0.5%
(4)	90~118°/10 mm	0.9244	1.4933	$+35.4^\circ$	9.0%
(5)	118~120°/10 mm	0.9232	1.5005	$+39.8^\circ$	7.5%
(6)	120~125°/10 mm	0.9187	1.5020	$+32.3^\circ$	6.5%
(7)	125~130°/10 mm	0.9125	1.5024	$+27.0^\circ$	1.0%
(8)	130~140°/10 mm	0.9107	1.5024	$+33.3^\circ$	3.0%

* (3) は 20 mm 蒸溜後徐々に壓力を下げ 90°/10 mm 迄を一區分とせり。

テルペン溜分 上記 (1) 及び (2) は主としてテルペンより成り且其主成分が *l*- α -Pinene なるべきことは其旋光度其他の物理的諸性質及び其特長ある香氣並びに前掲樹脂ターペンタインの研究結果より想像するに難からざる處なれば直ちに其整溜を行ひ Hydrochloride, Nitrosochloride 等の製出を試みたり。試料 3 g をとり常法に隨ひ乾燥鹽化水素を通じて析出せしめたる結晶は精製後融點 128° を呈し既知の Pinene hydrochloride と混融するも融點降下を見ず又試料 1 g につき Nitrosyl chloride を通じて得たる Nitrosochloride の結晶は之を Chloroform に溶解シメタノルを加へて沈澱精製したる場合に融點 $107\sim 108^\circ$ を示し Inactive Pinene nitrosochloride の融點と一致するを認めたり。

セスキテルペン溜分

(イ) *d*-Longifolene 前記割温蒸溜に於ける溜分 (4), (5) 及び (6) は其恒數に大差なく略々同一物質を主分とするが如きを以て之等を合して金屬ナトリウム上に $110\sim 120^\circ$ に油浴上に煮沸したる後減

蒸溜に附したるに主要なる部分は 10 mm 壓下に 111° 乃至 116° に溜出し次の恒数を示せり。尙参考の爲樹脂ターペンタインより得たる *d*-Longifolene の恒数と對照するに次の如し。

	試料	<i>d</i> -Longifolene ¹⁾
b.p.	111~116°/10 mm	104~106°/6 mm
d_4^{20}	0.9222	0.9249
n_D^{20}	1.4994	1.4990
α_D	+39.00°(22°)	+42.48°(27°)
M.R. 實測數	64.99	64.40
M.R. 計算數 $C_{15}H_{24}F_1$		66.40

以上より此溜分が *d*-Longifolene と一致するものなるべきを想像するを得而して其 Hydrochloride, Hydrobromide 等の生成を試みたるに全く前實驗と一致したり。乃ち試料 2 g を乾燥エーテルに溶解し鹽化水素瓦斯を通じたるに多量の結晶を得たるを以て之を酒精より再結晶したるに m.p. 60~1° の針狀結晶を與へたり而して此者を樹脂ターペンタインより得たる *d*-Longifolene hydrochloride と混融するも融點降下を認めず。又別に試料 1 g をとり之を氷醋エーテル (1:1) に溶解し HBr-瓦斯を通じたるに結晶多量を得之を酒精より再結晶したるに m.p. 70~71° を示し *d*-Longifolene hydrobromide に一致す。

Ⓜ) *d*-Cadinene 次に最後の溜分——前記分溜表の (8)——は其恒数より双環性セスキテルペンが主要なる成分なるべきを思はしむ。

d_4^{20} 0.9107; n_D^{20} 1.5024; M.R. 實測數 66.15; 計算數 $C_{16}H_{24}F_2$ 66.13.

仍て先鹽化水素を反應せしめ如何なる變化を來すかを觀察したるが試料より多量の結晶の生成を呈したり。之を數回酒精より再結晶したるに其融點 117° を示し Cadinene dihydrochloride の融點に一致したるを以て別に既知物質より Cadinene dihydrochloride を製し之と混融を試みたるに全く融點降下を示さず此融分が *d*-Cadinene より成ることを明かにし得たり。樹脂ターペンタインより得たる精油中には Cadinene を缺き根株の精油中之にあるは注目すべき事實なり。

終に臨み臺灣總督府殖産局營林所關係各位の御援助と御厚意を感謝す。

(昭和九年一月 於臺灣總督府中央研究所工業部)

1) 本誌前出—にひたか赤松樹脂ターペンタイン中のセスキテルペン。