

アセチル-ブファギンの結晶が溶けないが漸次溶解し黄色の溶液が得られる。反応が終つたならばメタノールを常温下に減圧のもとに蒸發せしめ残渣に水を加へ醋酸エステルで抽出する。この醋酸エステル溶液の醋酸エステルを蒸發せしめ残留物質を少量のアセトンに溶解し、之にその三分の一量のエーテルと石油エーテルとを加へ尙少量の水を加へて放置すれば水の部分の硝子壁及びエーテルと水との境界面に結晶が析出して来る。(m.p. 200~208°) 收量 0.65 g.

之を濾取し同様の方法で一回再結晶すればすでに純粹になり m.p. 224~225° の無色針狀結晶を與へる。之をアセチル-アンヒドロ-ブファリン (m.p. 224~225°) と混融するに約 10° 程の明な降下を示した。

物質	CO ₂	H ₂ O	C	H
3.562 mg	8.953 mg	2.485 mg	68.55 %	7.75 %
3.853 mg	9.685 mg	2.703 mg	68.88 %	7.88 %
		計算數 C ₃₀ H ₄₀ O ₃	68.14 %	7.63 %

(大阪帝國大學理學部有機化學教室)

にひたか赤松の樹脂及精油に就て I.

(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

にひたか赤松 (*Pinus taiwanensis*, Hayata) は臺灣山地に自生する二葉松にして著者等の實驗に徴するに樹脂採取用として稍々有望なる樹種なり。今回總督府殖産局營林所に於て各種松樹よりの樹脂採取試験を行ふこととなり稍々多量の該樹脂を入手するを得たるを以て其成分及性質に就ての實驗を了せり。

供試料は臺灣總督府營林所造林課により臺中州八仙山佳保臺下千本松原(海拔約千米)の天然松樹林に於てカップ・エンド・ガッター法により採取せられたるものにして供試樹の樹齡は約 50 年と推定せらる。Tapping は 1 週 1 回乃至 2 回にて供試樹數 10 其最高分泌量は 1 日 33 g 6 月中の分泌總量平均は 1 日 1 本につき 11.3 g なり。試料は殆ど純白乃至微黄色半流動性の結晶性軟塊にして檢微鏡下に美しきプリズム狀結晶集團を呈しピネン臭強し。夾雜物として樹皮、材の細片、砂土、昆蟲の死骸等を含むも 80° に熱し加壓下に濾過すれば全透明なる微黄色の軟塊を得。此状態に於て供試料は次の諸値を呈す。

水分 1.63%; 灰分 0.15%; 酒精不溶分 0.17%; 酸數 139.1; 鹼化數 145.0;
エステル數 5.9; テレピン油含有率 9.4%

而して 65° に於て流動性顯著となる。此等の諸性質は米國、佛國産粗製松樹脂と比較するに

	米國産品 ¹⁾	佛國産品 ¹⁾	試料
水分	0.75	0.80	1.63
酒精不溶分	0.20	0.10	0.17
鹼化数	183.8	179.4	145.0
酸数	159.4	145.0	139.1

の如く而して更に試料を蒸氣蒸溜に附して精油分を除去し次に油浴上にて加熱し水分を驅逐すれば次の性質のコロホニウムを興ふ。

酸数 178.3; 鹼化数 188.6; 灰分 0.17%; 比重 1.084.

色調は1cm厚さの層としてRidwayの標準比色板第3號乃ちCadmium OrangeとXanthine Orangeの中間に位し又粉末狀に於ては第16號乃ちNaphthalene yellowに相當す 比重の大きさは優良品としての規格に適合するものにして (s.q. 1.045~1.036)²⁾ 且其酸数178.3より按ずるに本品はワニス製造用として好適なるを思はしむ。³⁾ 本品の諸値を米國産標準品と比較するときは次の如し。

	酸数	鹼化数	エステル数
米國品 (6種平均) ⁴⁾	154.1~164.6	174.7~194.3	15.7~30.0
同標準品 (同上) ⁵⁾	154~162	174.3~177.6	14.4~19.8
同上 yellow (new)	162	169	7.0
同上 yellow (old)	167	175	8.0
同上 white	172	179	7.0

又粗樹脂より蒸氣蒸溜にて溜出したる精油の性質は次の如し。尙参考の爲國産代表用ターペンタイン油の諸値と對照せしめたり。

	試料	米國産油	佛國産油	奧國産油	獨國産油
d(t)	0.8664(30)	0.865~0.870	0.860~0.870	0.863~0.870	0.866
n_D^{20}	1.4725(30)	1.468~1.478	—	1.469~1.470	1.4656
α_D	-4.8°(28)	—	—	—	—
A.V.	0.0	—	—	—	—
S.V.	5.29	—	—	—	—
Boiling Range	155~160° 79%	155~163° 85%	155°~165° 85~90%	156~165° 94%	155~160° 68%

而して本試料の主要なる成分として著者等は *l*- α -Pinene (73%), Dipentene, Bornyl acetate, 及び *d*-Longifolene (13%) の存在を證し得たり。

實 験 之 部

試料の夾雜物を除去する爲先圖に示すごとき装置を用ひて濾過を行へり。本装置はブリキ製にして豫め80°に熱し充分流動性を有する試料をDよりAに流し込みHより蒸氣を送りてAを内外より熱し試料の固結するを防止しつゝDより加壓しGなる金網にて濾過したり。此際試料の約1.6%に相當する結晶性軟塊が金網上に殘溜するを認めたり。このものは恐らくは粗アビエテン酸なるべ

1) A. Ruddling: *Chem. Rev. Fett u. Harz Ind.*, 1903, 10, 51 所載の諸値平均数。 2) Dietrich: Allen's 'Comm. Org. Anal.' Vol. IV, 245. 3) Fahrion: Allen's 'Comm. Org. Anal.' Vol. IV, 246. 4) Lewkowitsch: *J. Chem. Ind.*, (1893), 12—505. 5) Smetham, Dodd: *J. Soc. Chem. Ind.*, 19 (1900), 102.

きを想像し得たるを以て Emmerling に随ひ先 70% 酒精を用ひて 20 時間宛 2 回浸漬を行ひたる後不溶解結晶を更に 90% 酒精を用ひて再結晶せしめたるに融點 138~144° を呈し更に 92% 酒精にて再結晶せる處融點は 150~153° に上昇し略々アピエチン酸の融點 (153°) と一致する結果を得.

金網濾過を行ひたる樹脂につき水分, 灰分, 酸數, 鹼化數等を測定し次の結果を得. 但水分は加福式水分定量装置により又灰分は試料 23 g 餘を燃焼せしめて之を定量したり.

水分:	試料 36.54 g	H ₂ O 0.60 cc (29°)	H ₂ O 1.63%
灰分:	試料 23.072 g	灰分 0.0364	灰分 0.15%
酸數	139.1	} エステル數 5.9	
鹼化數	145.0		

精油分の定量は 180° の過熱蒸氣を使用し蒸氣蒸溜にて溜出する油量を測定したり. 而して 170 g の試料より得たる精油 16.0 g にして含率 9.4% に相當す 又別に 84 g の試料を過剰の 5% KOH (300 cc) にて常溫常壓下に處理し不溶分をエーテルにて集め次いでエーテルを追ひ出し残りを過熱蒸氣と蒸溜したる結果は精油含率として 9.76% なる値を與へたり. 又前掲コロフォーラムは此實驗に於て單に過熱蒸氣にて處理して得たる残渣を傾瀉により大部分の水を除き然る後油浴上に 120° に暖め完全に水分を追出したるものにつき諸恒數を測定したるなり.

精油の成分 前掲のターペンティン油 300 g を Widmer's Column を附し隔溫蒸溜に附したるが其主なる部分は 20 mm 壓下にて 53~56° に沸騰し其 70% 強は此範圍にて溜出するを認めたり. 又 7 mm 壓下 105~113° の部分約 18% に相當し残渣は 0.7% に過ぎず. 初溜は其香氣より多量の α-Pinene を含有すべきを想像し得たるを以て少量の Natrium と共に常壓下に煮沸したる上 2 回に分溜を行ひたる結果次の如き諸溜分を得たり.

No.	b.p.	Wt. (g)	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	α _D ²⁵
1	155~155.5°	195	0.8479	1.4641	-16.0°
2	155.5~156.5°	29	0.8502	1.4658	-15.8°
3	156.5~157°	3	0.8508	1.4685	-15.5°
4	157~160°	5	0.8532	1.4693	-15.4°

l-α-Pinene 前記の溜分 (1), (2) 及び (3) の何れもは其エーテル溶液 (1:2) に NOCl ガスを通ずるときは不活性の Nitroschloride を與へ其融點 113~114° (分解す) を示し α-Pinene の不活性 = トロソ鹽化物なること明かなり而して之を Benzylamine と作用せしむる時は融點 122~123° の Nitrobenzylamine 化合物を與ふるを以て (1), (2), (3) の主成分は l-α-Pinene なることを知る. (4) につき Bertram-Walbaum の Hydratation 法を行ひたるも其結果は陰性に了り何等の結晶をも得るに至らず.

Dipentene 最初に分溜に際し 61~90°/7 mm の沸點の部分常壓にて整溜し沸點 175° 附近のもの約 1 g を得更に金屬 Na 上に蒸溜したるが其性質次の如きもの 0.8 g を得たり.

b.p. 174~175.6°; d₄²⁰ 0.8420; n_D²⁰ 1.4766; α_D²⁵ +2.16°; M.R. 實測値 45.56;
計算數 C₁₀H₁₆F₂ 45.24.

此者の氷醋溶液 (1:3) に稍々過剰の臭素を作用せしめたるに融點 124~125° の平板狀結晶を得而して已知の Dipentene より製したる Tetrabromide と混融するも融點降下を認めず。

Terpene alcohol 及び Bornyl acetate. 前記の 61~90°/7 mm 溜分より Dipentene を取除きたる殘餘と其次の 90~105°/7 mm の溜分とを合併し更に減壓下に注意して分溜したるに主溜部は 96~99°/10 mm の沸點を呈し d_4^{30} 0.9458; n_D^{30} 1.4910; α_D^{26} +19.52°; を示したり。此比重は Terpene alcohol としては稍々過大に又エステルとしては過少なり。恐らくは兩者の混合物ならん。然れども物質甚僅少にして分溜によりて之を分つこと到底不可能なりしを以て先 Phthallic anhydride 約半量と 120° にて 1 時間程温め冷却後之をエーテルにて處理しエーテル溶液を 1% NaOH にて振蕩し水層に移行したるエステルフタル酸を更に稀硫酸にて游離せしめてエーテルに採りエーテルを溜去し稍々濃厚なる酒精加里にて鹼化してエステル化せるテルペンアルコールを得たり其特數次の如し。

b.p. 226°; d_4^{30} 0.9210; n_D^{30} 1.4793.

此者は Phenyl isocyanate と作用せしむるも結晶性の Phenyl urethane を與へず其他の方法によるも結晶體とならざる爲殊に試料僅少なるが爲に充分なる檢索を行ふを得ざりき。

上記の 1% NaOH にて處理しエステルフタル酸を除去したる殘滓を蒸發する時は黄色の流動し易き油を得其量 1.1 g なり之を減壓下に蒸溜し約 0.7 g の微黄色の油を得其性質次の如し。

b.p. 97~99.3°/10 mm; d_4^{30} 0.982; n_D^{30} 1.4833.

而して其香氣及び沸點より此者が Bornyl acetate なるべきを想像し得たるを以て酒精加里にて鹼化したる上 Phenyl Isocyanate を働かしめ其 Phenyl urethane を生成せしめたるに融點 136~138° の結晶を得更に之を Borneol の Phenyl urethane と混融し其 Borneol なることを確かめ得たり。

d-Longifolene 高温溜分は全油の 13% を占め其沸點流動性等より其者が主として Sesquiterpene より成ることを豫想し得たるが其性質は次の如し。

	(A)	(B)
b.p.	105~110°/7 mm	110~113°/7 mm
d_4^{30}	0.9275	0.9251
n_D^{30}	1.4980	1.4990
α_D^{26}	+40.26°	+42.54°
收量	16 g	37 g

之等を金屬 Na 上に約 1 時間油浴上に 120° に熱し次で再減壓下に蒸溜したるに上記兩溜分の何れもより物理恒數全く一致する Sesquiterpene を與へたり。

	(A) より	(B) より
b.p.	104~106°/6 mm	103~104°/5 mm
d_4^{30}	0.9249	0.9247
n_D^{30}	1.4990	1.4990
α_D^{27}	+42.48°	+42.60°

此 Sesquiterpene は極めて流動し易く且香氣高からず殆ど無色にして冷時 $KMnO_4$ を褪色し又臭素を吸収す其元素分析の結果は

試料	CO ₂	H ₂ O	C%	H%
0.1359	0.4218	0.1309	87.88	11.54
		C ₁₆ H ₂₄ として	88.24	11.76

而して臭素吸収量を測定するに 0.1840 の試料に對して臭素 0.1611 を吸収し同時に若干臭化水素の發生を伴ひたり。C₁₆H₂₄F₁ としての同量に對する臭素吸収量は 0.1443 なるを以て此者が三環性セスキテルペンなるべきこと略々想像するに難からず。而して其物理恒數は嘗て Simonsen¹⁾ が印度産テレピン油中に發見したる *d*-Longifolene 及び Dupont²⁾ が *Pinus Thumbergii* Parl の精油中に發見したりと稱する Thumbergiene の恒數とよく一致すること次の如し。

	<i>d</i> -Longifolene	Thumbergiene	試料
b.p.	254~256°/706 mm		
	150~151°/36 mm	130°/10 mm	104~106°/6 mm
d	0.9284 ($\frac{30}{4}$)	0.929 (25)	0.9249 ($\frac{30}{4}$)
[α] _D	+42.73°	+42.67°	+42.48°
n _D ³⁰	1.495	—	1.4960
M.R. 實測値	64.15	—	64.40

故に試料につき其 Hydrochloride 及び Hydrobromide を製し *d*-Longifolene の場合と比較を行ひたり。乃ち先試料 1 g をエーテル 5 cc に溶かし氷冷下に乾燥 HCl を飽和せしめ一夜放置したる上エーテルを蒸發せしむるに汚灰色の油狀物質を殘留す。此者は冷處に放置する時は暫時にして固結するを以て之を素燒板上に塗布して油分を去り粗製の結晶 (m.p. 54~58°) を得之を酒精より再結晶すれば文献と一致する融點 60° に達するを見たり。又同様に臭化水素にて處理する時は融點 69~70° の Hydrobromide を得。此融點は *d*-Longifolene,³⁾ Thumbergiene,⁴⁾ 及び Kuromatsuene⁵⁾ に關する文献のものとも一致す。

(昭和九年一月 於臺灣總督府中央研究所工業部)

1) *J.*, 117 (1920), 578. 2) *Schimmel Ber.*, (1927), 103; *Ann. der chim.*, [10] 1 (1924), 184. 3) 前出
4) 前出 5) 篠崎: 東京工業試験所報告 16 (大正十年), 638.