

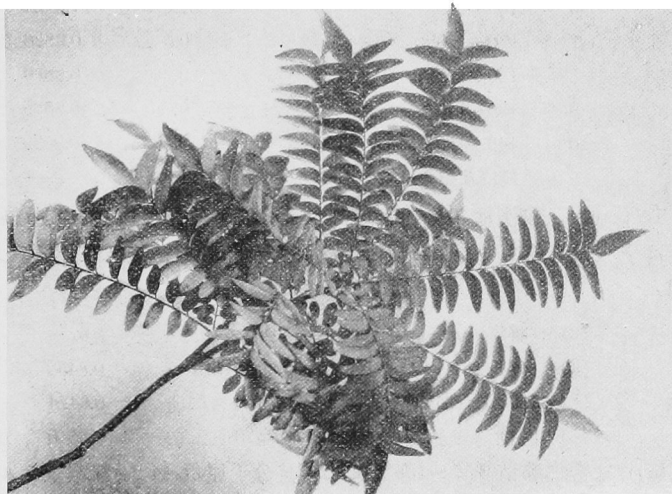
ひめわんび葉の揮發成分

(昭和九年一月廿二日受領 昭和九年三月廿五日印刷)

加 福 均 三 加 藤 亮

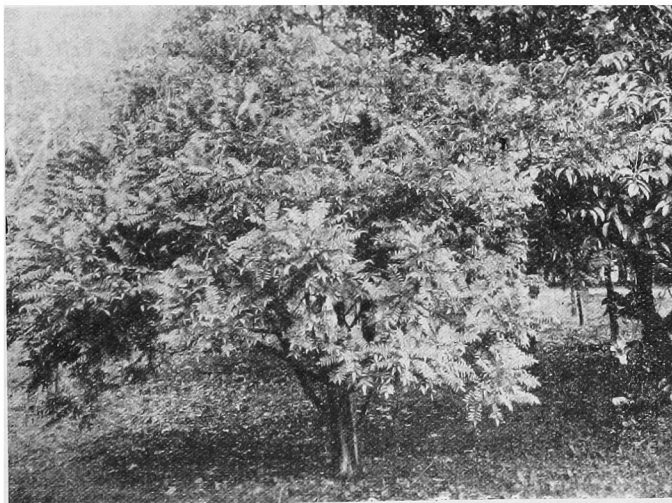
ひめわんびは其學名を *Chausena lunulata*, Hayata と稱し芸香料 (Rutaceae) に屬する一喬木にして臺灣中南部の山野に生育す。其葉は Sassafras に類する芳香を有し毒蛇の咬傷藥として效能ありと傳へらるるも其成分に就ては未だ研究の發表せられたるものあるを聞かず。其香氣より推察するに恐らくは主成分として Safrol を多量に含有する精油を與ふるものならむと想はる。現下 Safrol の工業原料たる本樟油漸く拂底の傾向を示す時にあたり同油に代るべき新原料の存否は工業的にも稍意義ある處なれば著者等は特に恒春産のひめわんび葉につき研究をとげ其成分を明かにするを得たるを以て次に之を報告するものなり。

原料に對する精油の收率はあまり良好ならず氣乾葉重量に對し 0.35% を平均値とす而して油は比重約 1.03 微かに旋光性を有し零下十度に冷却すれば固化す。此精油の成分は Terpene 溜分約 3%, Safrol 82% にして、Terpene 溜分中には *d*- α -Pinene 及び Terpinolene を檢出し尙高温沸騰部に三環性セスキテルペンの存在を窺知し得たるも其何なるかを決定するを得ざりき。



實 験 の 部

原料は臺灣高雄州恒春郡懇丁にて採集し臺灣總督府中央研究所恒春林業試驗支所より臺北の同所工業部に廻送したるものを直ちに水蒸氣蒸溜に附したり。其量風乾物約 152 kg より重油分 420 g 輕油分 115 g を得。此收率は甚不良にして管て本所林業部山田氏の經驗によれば生葉を以て實驗したる結果一月には 0.88% 四月には 1.48% 七月に 1.31% 九月に 0.88% なりしと云ふに比較し甚貧弱なり之或は風



乾中に揮散せしか或は醗酵分解したるものならむ暫く後日の確證をまつ。

原油は淡黄色 -15° に冷却すれば固結し再び暖むれば $5\sim 7^{\circ}$ に於て融解す。油の諸性質次の如し：

d_4^{30} 1.0289, n_D^{30} 1.5223, $\alpha_D +1.2^{\circ}$ 酸数 1.38, エステル數 4.17, 同(酷化後) 31.85.

分溜 Widmer 分溜管を附し最初 20 mm 壓下に注意して Terpene 分を分溜したる後壓力を 6 mm に低下せしめて高温沸騰部を分溜したるが其結果各溜分は次の如き諸性質を呈したり。

溜分	b. p.	p	收率%	d_4^{30}	n_D^{30}	α_D^{30}
1	61~64°	20 mm	0.9	0.8517	1.4633	+23.2°
2	65~70°	20	0.5	0.8639	1.4710	+7.7°
3	70~75°	20	0.6	0.8565	1.4728	+5.3°
4	75~82°	20	1.6	0.8591	1.4851	+3.0°
5	100~110°	20	0.2	0.9659	1.4967	+2.7°
6	108~110°	6	82.0	1.0724	1.5292	$\pm 0^{\circ}$
7	110~120°	6	0.5	0.9826	1.5071	-7.7°
8	120~130°	6	0.8	0.9680	1.5010	-14.2°
9	130~140°	6	0.7	0.9569	1.4946	-20.4°
10	140~150°	6	0.5	0.9539	1.4933	-21.1°
殘渣及損失			11.7	—	—	—

Terpenes 初溜は Terpene なるべく豫想さる處なれども其量極めて少量なる爲充分の檢索をなす能はず。兎も角も先づ Terpene 溜分を金屬 Na 上に數時間煮沸したる後之を整溜し次の如きものを得。

溜分	b. p.	d_4^{30}	n_D^{30}	α_D^{30}
(a) [(1) より]	55~59°/20 mm	0.8452	1.4626	+34.0°
(b) [(2) 及 (3) より]	65~69°/20	0.8424	1.4682	+10.0°
(c) [(4) より]	82~87°/20	0.8510	1.4860	+4.52°

(a) は常壓沸點 $157\sim 158^{\circ}$ にして其分子屈折 44.24 双環式テルペンに相當す。此者 0.5 g を同容の無水エーテルに溶解し Freezing mixture にて冷却しつつ NOCl を通じたるに青黑色を呈するのみにて結晶を析出せず更に一夜氷室に放置したる後 Methanol を加へたるに僅少の結晶を生じたるを以て之を濾過し冷 Methanol にて洗滌し素燒板上にて乾燥せしめ融點を測定したるに其融點 $100\sim 120^{\circ}$ なり。此溫度は Pinene nitrosochloride の融點と略一致す。

次に 1 g をとり前實驗と同様に乾燥鹽化水素瓦斯を通じたるに此場合も結晶の析出を見ず一夜冷所に放置したる後エーテルを溜去したるに板狀の結晶少計を得たり此者は精製後融點 $51\sim 52.5^{\circ}$ を示し Pinene hydrochloride に非ざること明かなり。此者が Bornyl chloride (m.p. 50°) なるか將又 Dipentene dihydrochloride (m.p. 50°) なるかを決定せむと試みたるも材料僅少なる爲遂に目的を達するに至らざりき。

第三溜分 (b. p. $82\sim 87^{\circ}/20$ mm) は其分子屈折 45.8 にして單環式テルペンの存在を指示す。此油をとり 4 倍容の氷醋に溶解し冷却しつつ臭素を滴加したるに容易に結晶多量を生ず之を濾過し冷水醋にして良く洗滌し素燒板上に乾燥し酒精より再結晶したるに m. p. $116\sim 117^{\circ}$ を示し, Terpinolene tetrabromide の融點 (116°)¹⁾ と略一致するを見たり。又別に之を酸化して Terpinolene erythrit の生成を試みたるも材料不充分的爲失敗に了れり。

1) Wallach: *Ann.*, 230, 263.

Safrol 第六溜分 (b. p. 108~110°/6 mm) は其比重 (1.0724) 屈折率 (1.5292) 及び光學的不活性の點殊に其香氣より Safrol を主要分とするものなることを想像し得たるを以て先づ其異性化を行ひ Heliotropin (Piperonal) の製出を試みたり。乃ち試料 50 g に苛性加里 10 g を加へ 210° にて約 4 時間加熱したる後整溜を行ひたるに比重 ($d_{15} = 1.1275$) 屈折率 ($n_D^{20} = 1.5807$) 共に充分高き異性化合物を得其者 10 g をフラスコにとり水 30 g を加へて湯浴にて溫度を 50° に保ちつつ攪拌下に酸化液 ($K_2Cr_2O_7$ 30 g, H_2SO_4 40 g, H_2O 200 g) を徐々に滴下せしめ約 2.5 時間に酸化を完了し更に一時間攪拌を繼續したる上水蒸氣蒸溜を行ひて不變化體を追ひ出したる後殘液を ether out しエーテル溶液を $NaHSO_3$ 溶液と共に振盪し亞硫酸化合物を濾過し之をアルコールにて洗滌乾燥後稀硫酸にて分解し Piperonal を得精製後の融點 35° なり。

同溜分の異性化せざるもの 5 g を 400 cc のアセトンに溶かし 5~10° に冷却しつつ攪拌下に 15 g の細末 $KMnO_4$ を添加せり。¹⁾ 反應終了後濾別し滿俺泥を水にて浸出し稀硫酸にて酸性となしたるに多量の結晶を生ず此者はアルコールより再結晶後 m. p. 228° を呈し Piperonic acid とよく一致するを認めたり。Piperonic acid 再結晶の濾液は之を蒸發するときは樹脂狀物質と共に相當量の針狀結晶を與ふ此針狀結晶を分別し脱色炭にて脱色し水より再結晶したるに m. p. 128~129° の酸を得 α -Homopiperonic acid に一致するを認めたり。又酸化操作に使用したるアセトン濾液は之を蒸發したるに Piperonal の香氣強き液狀の殘渣少量を得たるが直ちに semicarbazide を加へたるに結晶性の Semicarbazone を析出したり此者は酒精より再結晶後融點 225° を呈し Piperonal semicarbazone に一致するをたしかめ得たり。

高温溜分は其量あまり多からず (8)~(10) を金屬 Na と煮沸し減壓下に蒸溜し稍純粹と思はるる sesquiterpene 溜分 1.5 g を得たり其性質次の如し。

b. p. 130~135°/6 mm, d_4^{30} 0.9432, n_D^{30} 1.5013, M. R. obs. 63.75,

M. R. for $C_{15}H_{24}F_1$ 64.45.

此者は未だ小許の酸素を含有し果して其主要部が三環性 Sesquiterpene なりや否や疑なき能はず暫く記して他日多量の材料を得たる上之を研究せんとす。

(臺灣總督府中央研究所工業部)

らうぐす葉の精油

(昭和九年一月廿二日受領 昭和九年三月廿五日印刷)

加 福 均 三 加 藤 亮

らうぐす (樟樟) は一名くすのきだましとも云ふ樟樹の一變種にして學名を *Cinnamomum camphora*, Nees et Ebermeyer, var. *nominale*, Hayata と云ふ臺灣南端地方に群生或は散生する常緑の小喬木なり。形態的には樟樹と區別すること甚困難なれども其開花期の早きこと萌芽力の旺盛なること等を特色とす。但其材は貧弱にして腦分甚僅少なれば製腦には好適ならず然るに葉は稍豊富にして殊に其萌芽力甚強きを以て或は製腦上價值あるものならんと考へられ嘗て臺灣專賣局は其原生林の種子を播殖し試験製腦を行ひたるが遂に經濟的成功を收むるに至らずして已みぬ。此葉製樟腦試験に際し或樹の葉は稍多量 (1~1.5%) の樟腦を含み蒸溜物固結すれども或葉は輕油のみを與へ又或る場合には水に沈む油のみを與ふることあり而かも之等の結果は植物形態學的には全く豫想を許さ

1) *Ann.*, 397 295.