

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 ($d_{15}^4=1.1275$) 屈折率 ($n_D^{20}=1.5807$) 共に充分高き異性化物を得其者 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.

ざる状況なりき。要するに樟油に本樟芳樟油樟の區別ある如くらうぐすにも亦同様の種類あるもの如く當時試験地に於ては之等を腦木(結晶木)重油木と名けて區別し居たり。

結晶樟腦を與ふる所謂腦木葉の油分に就ては 茲に著者等は 樟腦油の研究第二報として其實験結果を發表したれども輕油木重油木の葉油に就ては未だ何等の報文あるを聞かず偶々今回輕油木葉油及び重油木葉油若干を入手するを得たるを以て夫等の研究を行ひたり。著者等の研究の結果重油木葉油は約 80% の Safrol を含み樟腦は 10% に過ぎず又輕油木葉油は主成分 *l*-Linalool にして其量 70% を算し樟腦は 1% 弱なり。而して林業當局の談によれば 原木種子により播種するときは其八割は略原木に類する葉を着け 20% 程他の性質のもの現はるる由なり現下 Safrol の供給不足を告ぐる折から此重油木葉油は稍注目に値するものならんか。

實 験 の 部

試料を製したる母樹は大正七年恒春地方産のものを臺北植物園に移植したるものにして其葉の香氣の差違により重油木腦木の區別をなし 各水蒸氣蒸溜を行ひて製油せり 油の收率及恒数は次に示すが如し。

	重 油	輕 油
收 率	0.83%	0.26%
d_4^{30}	1.0135	0.8674
n_D^{20}	1.5210	1.4671
α_D^{22}	+5.44°	-3.20°
酸 數	0.62	0.67
エステル數	5.95	3.28
同(醋化後)	14.95	120.3

(イ) 重油

先づ重油を分溜せり。分溜は凡そ 210° 迄常壓下に行ひ其後は 10 mm の減壓下に Widmer の分溜管を附して行ひたる結果原油を次の三溜分に分別す。

	b. p.	d_4^{30}	n_D^{30}	α_D^{22}	重量%	
(1)	168~169°/768 mm	0.8537	1.4707	—	1.1	
(2)	208~209°/765	樟腦結晶主として溜出			—	9.5
(3)	106~108°/10	1.0609	1.5300	±0°	80.0	

此 (1) はテルペンを主成分とし物理的性質及分子屈折 (44.5) より單環性の Limonene 又は Dipentene らしく思はるれども試料少量の爲充分の檢索をなすことを得ず又 (2) は主要部は樟腦にして冷却器中に結晶を析出し油分の含量は極めて少し樟腦は semicarbazide により Camphor semicarbazone となしたり。乃ち析出物 2.5 g を氷醋 3.5 g にとかし之に水鹽化セミカーバザイド 2 g と醋酸ナトリウム 2.5 g, 水 3.5 g を添加しよく振盪し一夜間放置したるに全部が凝結したるを以て之を素焼板上に乾燥しアルコールより再結晶して精製を行ひたる處 m. p. 238° を示し明かに Camphor semicarbazone なることを確認し得たり。又同時に結晶 2 g, 90% アルコール 4 g, Hydroxylamine hydrochloride 2 g 及び NaOH 3.5 g を湯浴中に置くこと七時間一夜冷所に放置したる後稀硫酸にて中和エーテルにて油分を抽出したる上稀硫酸と數回振盪し次にアルカリにて中性となす時は軟塊狀の白色結晶析出するを以て之を ether out しエーテルを溜去し更にアルコールより再結晶を行ひ素焼板上に乾燥す。此結晶の融點 118° にして Camphor oxime の融點に一致するのみならず混融により同物質に合致することを慥かめ得たり。

第三の溜分は Safrol なるべきこと當初より其香氣、比重、沸點、光學不活性等より想像し得たる處なるが念の爲夫より Piperonal を製出す。乃ち先此の溜分を KOH にて異性化したる後重クロム硫酸液にて通常の如く處理し生成せるアルデヒドを酸性亞硫酸曹達と化合せしめ之をアルカリにて分解し ether out しエーテルを溜去しアルコールより再結晶し m. p. 35~36° の結晶を得更に之を *p*-bromo-phenylhydrazone (m. p. 155°) 及び semicarbazone (m. p. 225°) となし其 Heliotropin なることを證し得たり。

次に又原溜分を整溜し其 3g を 10 cc の Benzol にかし之を別に 1g の Mg より製したる Methyl magnesium iodide の濃厚エーテル溶液中に加へ熱湯浴中にて熱すること數時間の後全部を水蒸気蒸溜に附し溜出せる油を ether out し乾燥後減壓下に整溜 (5 mm 壓下に 120° 附近に蒸溜するものを集め之に Phenyl isocyanate を働かしむるときは Safroengenol phenylurethane (m. p. 58°)¹⁾ を得原物質の Safrol なることを證し得たり。

(ロ) 輕油

輕油の溜分は最初より減壓の下に行ひたるが此場合にテルペン溜分全く缺けたることを認めたり。主要部は 10 mm 壓下に 81~82° に溜出し其收率 72.5% なり。

其分溜成績次の如し。

	b. p.	d_D^{20}	n_D^{20}	α_D^{20}	重量%
(1)	81~82°/10 mm	0.8550	1.4606	-8.8°	72.5
(2)	110~120°/10	0.9016	1.4855	-1.0°	2.8
(3)	120~160°/10	0.8998	1.4940	+6.0°	8.2

此(1)は Linalool の香氣著明にして其 2g を當量の Phenyl isocyanate と混和し數日間室温に放置し生成したる結晶を素焼板上に乾燥せしめ輕石油エーテルにて同時に生成したる Diphenylurea を分離し石油エーテルを蒸發せしめて析出する結晶をアルコールより再結晶により精製すれば其融點 64.5~66° を示したり。此融點は文獻に現れたる Linalool の phenylurethane の融點 65° と一致し又別に臺灣ひめじその精油より得たる Linalool phenylurethane と混融を試みたるに融點降下を示さず茲に本溜分の主成分が Linalool なることを確證し得たり。

次に同溜分中に樟腦が存在せるや否やを決する爲嘗て著者の一人(加福)が報告したる過滿俺酸法²⁾により其定量を行ひたり。乃ち $KMnO_4$ の細末 100g を水 1200 cc に投入し之に檢體(原油) 10 cc を徐々に滴下しつつよく振盪して酸化完了後水浴上にて約半時間加温し然る後水蒸気蒸溜に附せり。然るに樟腦の結晶らしきもの少量冷却管壁に析出するを認めれば全溜出物を ether out しエーテル溶液を乾燥後蒸發したるに残留せる結晶は明かに樟腦の香氣と形狀を呈したり。更に之を重油の場合と同様に Hydroxylamine hydrochloride にて處理して Camphor oxime となしアルコールより再結晶を行ひたるに其融點 118° にして Camphor oxime の融點に一致し且重油木葉油より得たる Camphor oxime と混融するも融點降下を示さず。此方法による定量結果は樟腦含量は原油の約 0.8% に相當するものと見らる。

第二及第三の溜分は Sesquiterpene の溜分なるべきことは其比重屈折率等より想像せらるる處なれども供試料不足の爲實驗を不能にらしめたり更に次の機會に於て比較的少量の油を得て此研究を再繼續し稿を改めて報告すべし。

(昭和九年一月十二日 臺灣總督府中央研究所工業部に於て)

1) *Acta Phytochimica*, II, 3, 114 (1929); 藥學雜誌大正十四年 609. 報告第四號.

2) 臺灣總督府中央研究所工業部