

セドレン及びセドロール構造論

(昭和九年十月九日受領 昭和九年十二月廿五日印刷)

加 福 均 三

セドレン及びセドロールは常に共存して見出さる Sesquiterpene 及び Sesquiterpene Alcohol にして *Juniperus virginiana*, L.¹⁾; *Cupressus sempervirens*, L.²⁾; *Origanum smyrnaeum* (?)³⁾; *Cunninghamia sinensis*, R. Br. (*C. Lanceolata*, Lamb)⁴⁾—福州杉, 廣葉杉; *Cunninghamia kouishii*, Hay.⁵⁾—槽大杉; *Juniperus chinensis*, L.⁶⁾—びやくしん; *Thujaopsis dolabrata*, Sieb. et Zucc.⁷⁾—あすなろ; *Sciapitys verticilla*, Sieb. et Zucc.⁸⁾—かうやまき等の成分として報告されたり. 該物質は 1841 年 Walter¹⁾ の発見にかかり其後 Rousset,⁹⁾ Gladstone, v. Soden,¹⁰⁾ Rojahn,¹⁰⁾ Semmler,¹¹⁾ Risse, Meyer, Spornitz, Deussen,¹²⁾ Pondorf, Bell,¹³⁾ Hellriegel, Zobertson,¹⁴⁾ Ruzicka,¹⁵⁾ v. Melsen,¹⁵⁾ Blumann,¹⁶⁾ Schulz¹⁶⁾ 等により研究さる. 本邦に於ては近藤平三郎,⁶⁾ 著者,⁴⁾ 西川九藏,¹⁷⁾ 内田壯,⁶⁾ 池田鐵作,⁶⁾ 川村實平⁷⁾ 等⁸⁾の報告あり. 之等の文献に現れたる天然セドレンの諸性質を表示すれば次の如し.

第 一 表

著者名	<i>b.p.</i>	<i>d</i> (<i>t</i> ^o)	<i>n</i> _D	<i>α</i> _D
Walter	—	0.98(14.5)	—	—
Chapman, Burgess	261~262 ^o	0.936(15)	1.502	-60 ^o
Rousset	131~132 ^o /10	—	—	-47 ^o 54'
Heine & Co.	261~262 ^o	—	—	-48 ^o
Soden, Rojahn	262~263 ^o	0.939(15)	—	-60 ^o 52'
Semmler, Hoffmann	124~126 ^o /12	0.935(15)	1.502	-55 ^o
Semmler, Meyer	119 ^o /10	0.933(20)	—	-59 ^o
Semmler, Risse	123~124 ^o /12	—	—	-56 ^o 12'
Ruzicka	120~121 ^o /12	0.936(17)	1.503(17)	-52.8 ^o
加福, 田崎	—	0.924(18)	1.500	-22 ^o
加福, 加藤	{ 105~106 ^o /6 262~263 ^o	0.934(15)	1.495(27.5)	-22.6 ^o
内田	262~264 ^o	0.934(27)	1.497(27)	-47.5 ^o
川村	122~123 ^o /12	0.926(20)	1.498(20)	-0.57 ^o
池田	110~111 ^o /5	0.919(20)	1.498(20)	-38.2 ^o

之等の諸性質より Cedrene が Tricyclic の構造を有することは其分子屈折, 水素及臭素の吸収量に徴して明かなる處なり. Cedrene は常温に於ては特異の芳香を有する液體なるが Cedrol は之に反して常温に於て結晶體にして m.p. 86^o なり CHCl₃ 10% 溶液としての $[\alpha]_D = +10.5^{\circ} \sim +11.0^{\circ}$ を普通

1) *Ann.*, 39 (1841), 247; 48 (1843), 35. 2) *Ber. Schimmel*, Oct., (1894), 71; Apr., (1904), 32; Oct., (1904), 19. 3) *Ber. Schimmel*—Oct., (1906), 72. 4) *Kafuku*: 本誌, 38, 560. 5) Ikeda: 本誌, 50, 33. 6) 近藤: 薬誌, 230 (明. 40), 372; 内田: 工. 化, 31 (昭. 3), 788. 7) 川村: 林業試験報告, 30 (昭. 5), 59. 8) 川村: 林業試験報告, 31 (昭. 6), 77. 9) *Bull. Soc. Chim.* III., 17 (1897), 485. 10) *Ber.*, 37 (1904), 3353. 11) *Ber.*, 45 (1912), 355; 45 (1912), 1384; 45 (1912), 1553; 47 (1914), 1143, 2558. 12) *J. pr. Ch.*, 117 (1927), (ii) 297. 13) *J. Ch. Soc.*, (1930), 1908. 14) *J. Ch. Soc.*, (1925), 1944. 15) *Ann.*, 471 (1929), 54. 16) *Ber.*, 64 (1931), 1540. 17) 朝鮮中試報告, 3 (大. 8), 47.

とすれども白心より得たるものは近藤平三郎氏¹⁾は +23° 内田壯氏²⁾は +85.9° なる値を呈したりと報告せり。又西川九藏³⁾氏は福州杉鬚大杉及朝鮮白心より各別に得られたる Cedrol を混融し融點降下を認めたりと報告せるも著者が福州杉及鬚大杉より得たる標本につき行ひたる實驗にては融點の變化を認むるを得ざりき。Cedrol は通常針狀の細き結晶なれども Toluol 溶液として徐々に蒸發せしめ稍大形の結晶を得たれば夫につき面角を測定したる結果第二表の如き結果を得たり。

第 二 表

A Crystal of Cedrol.

Orthorhombic System.

Combination:

$$m\{110\}, r\{101\}, q\{011\}, c\{001\}.$$

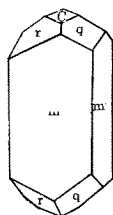
Interfacial Angles:

$$m:m'' = (110):(1\bar{1}0) = 89^\circ 20'$$

$$m:r = (110):(101) = 65^\circ 42'$$

$$m:q = (110):(011) = 66^\circ 36'$$

$$r:q = (101):(011) = 48^\circ 30'$$



Cedrol は之を蟻酸，硫酸，五酸化燐，沃素，鹽化亞鉛，酸性硫酸曹達，等にて處理するときは極めて容易に脱水し天然の Cedrene に酷似したる Sesquiterpene を與ふ此事實は Walter⁴⁾ が Cedrol を發見せし當時より知られたる處なれども果して Cedrene と同一物なるや否やは結晶性誘導體を得ること困難なりし爲數十年間不明の儘残されたり。次に種々の文献に現はれたる所謂 Artificial Cedrene の諸性質を表示す。

第 三 表

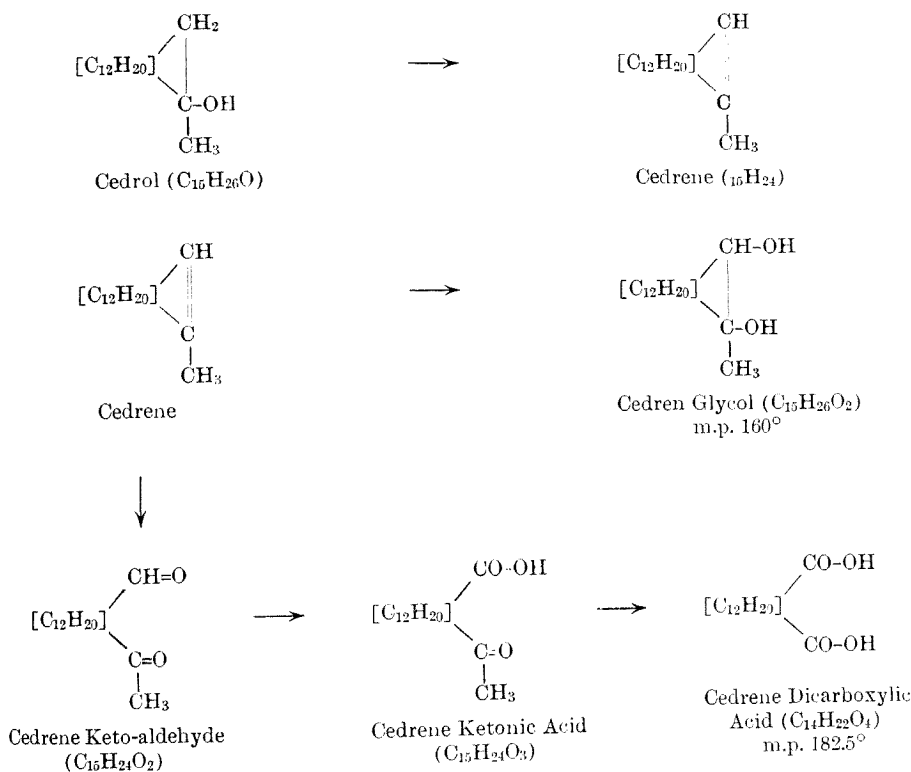
著者名	<i>b.p.</i>	<i>d</i>	<i>n_D</i>	<i>α_D</i>
Walter	237°	—	—	—
Gladstone	252°	0.923(18)	—	—
Schimmel & Co	263~264°	0.937(15)	1.498(20)	-85°32'
加福, 田崎	88~89°/3 mm	0.929(26)	1.496(26)	-88.2°
近藤	247°	0.948(15)	—	-32°46'
池田	118°/9 mm	0.943(20)	1.500(20)	-91.2°
加福, 加藤(未發表) (a)	116~118°/10mm	0.925(30)	1.494(30)	-75.5°
同上 (b)	116~117°/10mm	0.925(30)	1.494(30)	-80°
同上 (c)	116~117°/10mm	0.925(30)	1.494(30)	-76°
同上 (d)	108~109°/10mm	0.926(30)	1.494(30)	-74.5°

但，最終四行の中 (a) は蟻酸 (b) は硫酸 (c) は無水醋酸 (d) は五酸化燐にて脱水したるものにして近藤氏及池田氏の旋光恒数は比旋光度なり。此脱水に際して最初に得らるる物質は概ね旋光度 80° 以下のものにして徐々に旋光度が上昇するを常とす 著者は此事實を究めんと欲し種々實驗の結果

1) 藥誌, 230 (明. 40), 372. 2) 工. 化., 31 (昭. 3), 788. 3) 朝鮮中試報告, 3 (大. 8), 47. 4) *Ann.* 48 (1843), 35.

此事實は嘗て著者が想像したる如き二重結合の轉位に基くものに非ずして實は低温酸化による Cedrenol の生成が其主要なる原因たるを知り得たり。Cedrenol は比旋光度 -217° を有し常溫にて Cedrene 中に低温酸化生成體として漸次増加するものの如く此爲の旋光度が増大すると見るべきなり。例につきて云へば著者が Cedrol を沃素を以て脱水して得たる Cedrene は生成の當初 $d_{20}^{25} 0.9264$ $n_{D20} 1.4950$ $\alpha_D -77.8^\circ$ なりしが百日後に於て $\alpha_D -87.8^\circ$ を呈し更に二ケ年後に之を検したるに容器をかたくコルク栓にて密閉貯藏したるに拘らず其内容物は全部粥狀に結晶し居るを認め此結晶は内容物の 50% 以上に達し全部 Cedrenol なるを確め得たり。第三表 (a) (b) の如きも三十日後に於ては夫れ夫れ -85° , -84.5° を示したり。

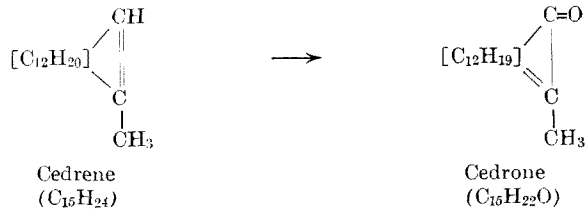
天然 Cedrene と此 Artificial Cedrene とが同一物なるを證し得たるは Semmler 及び Spornitz¹⁾ にして氏等は此双方の酸化生成物を仔細に比較研究し双方より全く同一なる結晶誘導體 Cedrene Glycol, Cedrene Dicarboxylic Acid 等を製出して之を證明し且部分的に Cedrene の化學構造を論じ



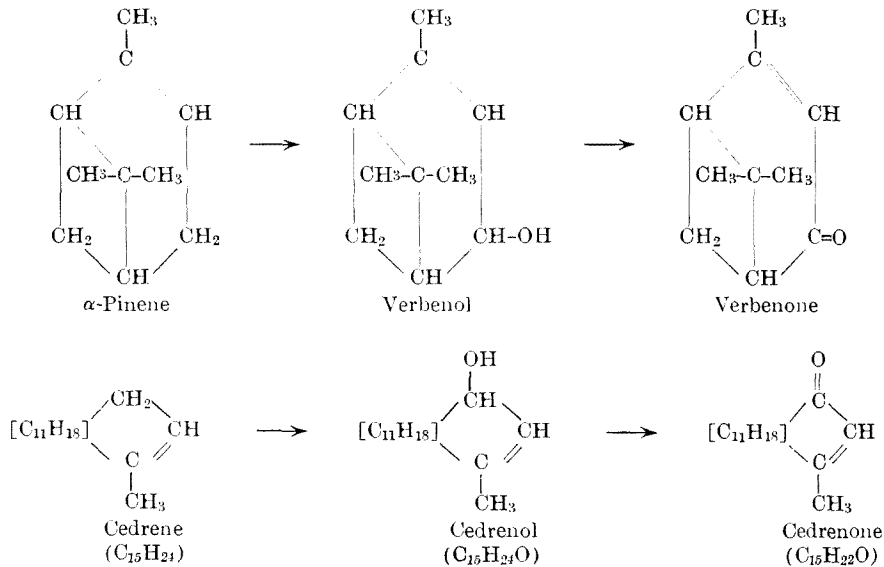
上の如き説明を試みたり。

一方に於て Rousset²⁾ は Cedrene を CrO_3 にて酸化して Cedrone と稱する Ketone を得之に $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}$ なる式を與へたるが Semmler 及び Hoffmann³⁾ は此者の化學を再討し其式は $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ に非ずして $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}$ なることを明かにし其 Semicarbazone を結晶體として遊離し得たるが此の如き不飽和體の生成に就ては次に示すが如き二重結合の轉位が起るものと説を稱へたり。

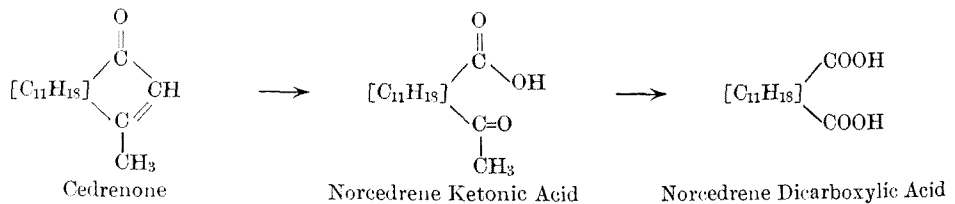
1) *Ber.*, 45 (1912), 1553. 2) *Bull. Soc. Chim.* III 17 (1897), 485. 3) *Ber.*, 40 (1907), 3525.



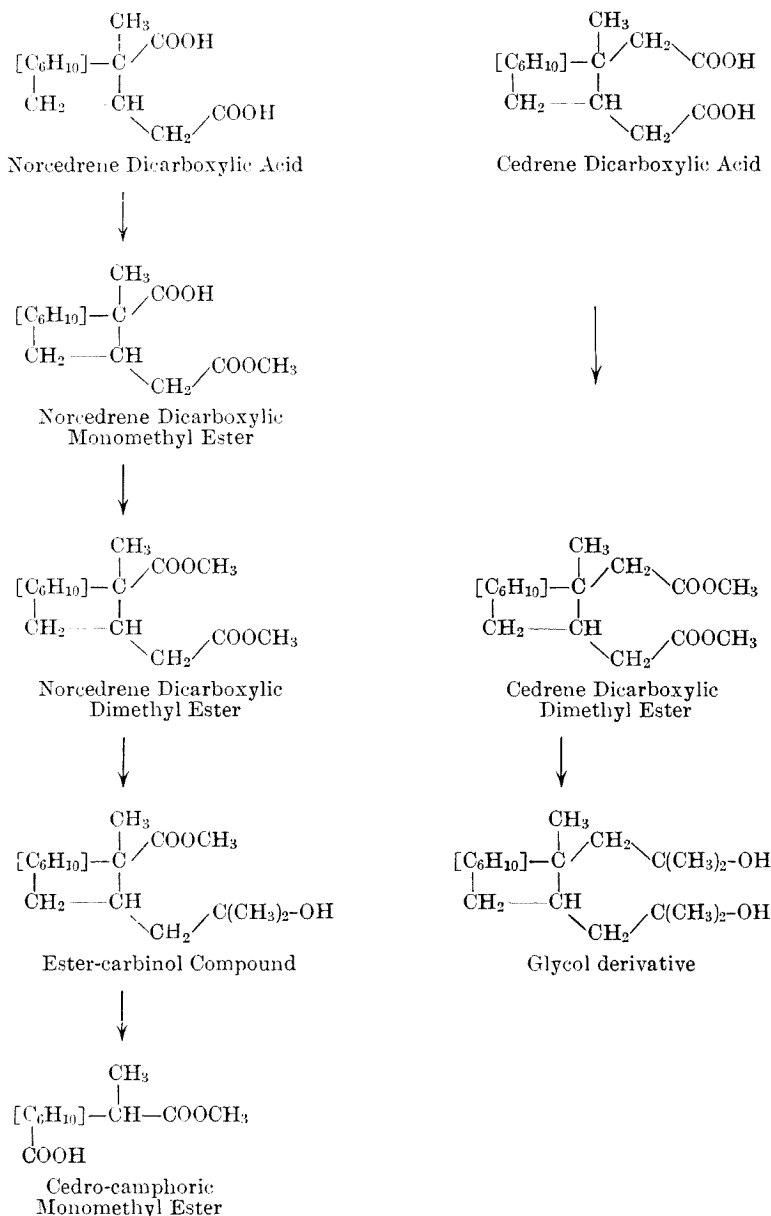
然るに其後に至り Ruzicka,¹⁾ Hellriegel,²⁾ Blumann,²⁾ Schulz²⁾ 等の實驗の結果 Cedrene が Autoxidation により Cedrenol $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ なる Alcohol (m.p. 103°) を生じこの者は Cedrene の有する二重結合を其儘保存することを明かにしたり而して之を酸化するときは $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ なる Ketone を與へ此 Ketone は Rousset の Cedrone と同一物なるを知れり乃はち所謂 Cedrone は Cedrenone と命名すべきものにして此變化は恰も α -Pinene より Verbenol を經て Verbenone を生ずる楷梯に髣髴たるものあり。而して



の如く二重結合の轉移等を考慮に加ふることなく説明するを得るなり。Ruzicka と van Melsen³⁾ は Cedrenol 及び Cedrenone より更に幾多の誘導體を製出し Cedrene の化學構造に論及したり。氏等は先 Cedrenone を O_3 にて酸化し Norcedrene ketonic Acid を得之を NaOBr にて處理し Norcedrene Dicarboxylic Acid を得たり。之等の物質は何れも結晶體にして夫れ夫れ 114° , 209° の融點を呈す。



1) *Ann.*, 471 (1929), 54. 2) *Ber.*, 62 (1929), 1698; *Ber.*, 64 (1931), 1540. 3) 前出。



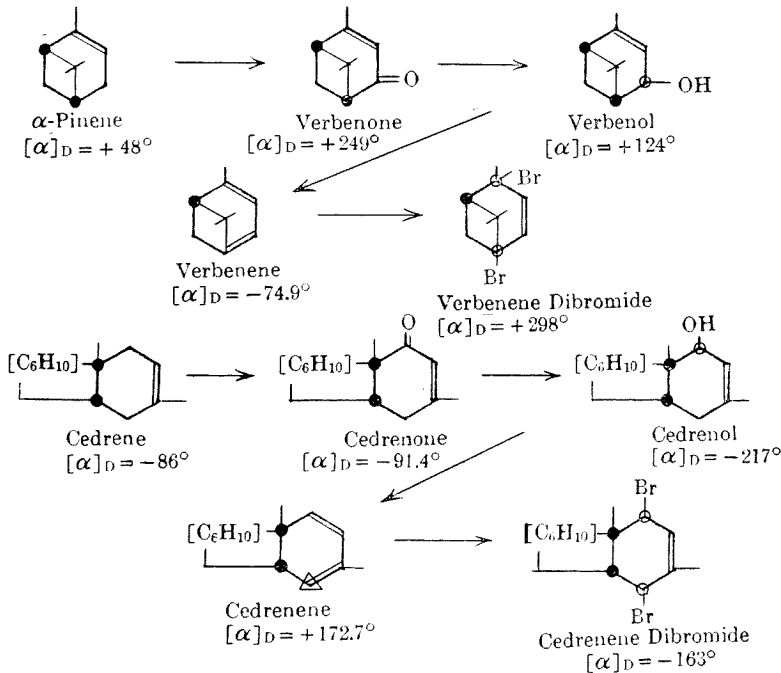
以上に於て Ester-carbinol 化合物より忽 C_6 丈小なる Cedrocamphoric Acid を生ずる際相當良好なる收率を呈する點は稍刮目に値する處にして又左側の Homocyclic ring が容易に且簡單なる破開を見るも異例と云ふべし。尙此他右側に六角環を定めたる理由も亦甚薄弱なるものあり。Cedrene の脱水素實驗は多くの著者により行はれたるも何れの場合に於ても硫黄にては Se にてはナフタリン系化合物を得たる例なし。¹⁾ Ruzicka は又 Cedrene Dicarboxylic Acid より環狀ケトンを製せんと試

1) *Helv. Chim. Acta.*, 6 (1923), 854.

みたるも遂に成功するに至らざりき。此點も大に注目に値する處にして若右邊が始め六角環ならんには此環状ケトンの生成に對し Steric Hindrance は最小なるべければ Ruzicka の如き其道の大経験家が之に失敗すべしとは考へられざる處なり。故に此場合は寧右邊が當初より六角環ならざりし爲此環状ケトンの生成が困難を來すと見る方或は然るべからん。Cedrene が六角環を有せりとの論據は單に此者を長時に亘り硝酸にて處理する時少許の *o*-Phthallic Acid を與ふると云ふ點のみなり。之に對する説明としては左邊に六角環が存在せること丈にて充分なり。

次に特に注意すべきは Blumann と Schulz¹⁾ が Cedrene を酸化して Cedrenone となし次に之を還元して Cedrenol を得續いて之を脱水して Cedrenene なる炭化水素を製したる實驗なりとす。此最後の生成物たる Cedrenene は $C_{15}H_{22}$ なる組成を有し之の Cedrene に對する關係は α -Pinene と Verbenene との關係に一致す。次に其相似の點をあぐれば

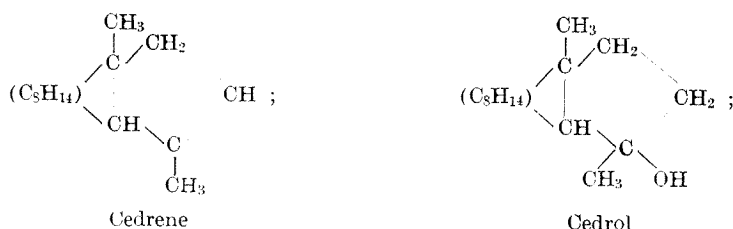
- (1) α -Pinene \rightarrow Verbenene 及 Cedrene \rightarrow Cedrenene の變化に於て出發物と生成物とは旋光方向逆なり。假令ば右旋四十數度の α -Pinene より得らるる Verbenene は左旋七十數度にして左旋八十數度の Cedrene より得らるる Cedrenene は右旋百四十數度なり。
- (2) 出發物たる α -Pinene 及 Cedrene は二重結合一ケを有し生成物なる Verbenene 及 Cedrenene は何れも二ケの二重結合を共軛位置に保有す
- (3) 生成物たる Verbenene 及 Cedrenene は臭素により何れも美しき結晶性の Dibromide を與へ然かも此際其旋光方向は復舊す。上記の恒数の生成物より出發する場合に Dibromo-化合物の旋光度は Verbenene よりは右旋約三百度に急變し Cedrenene よりは左旋百六十數度になる。



1) 前出。

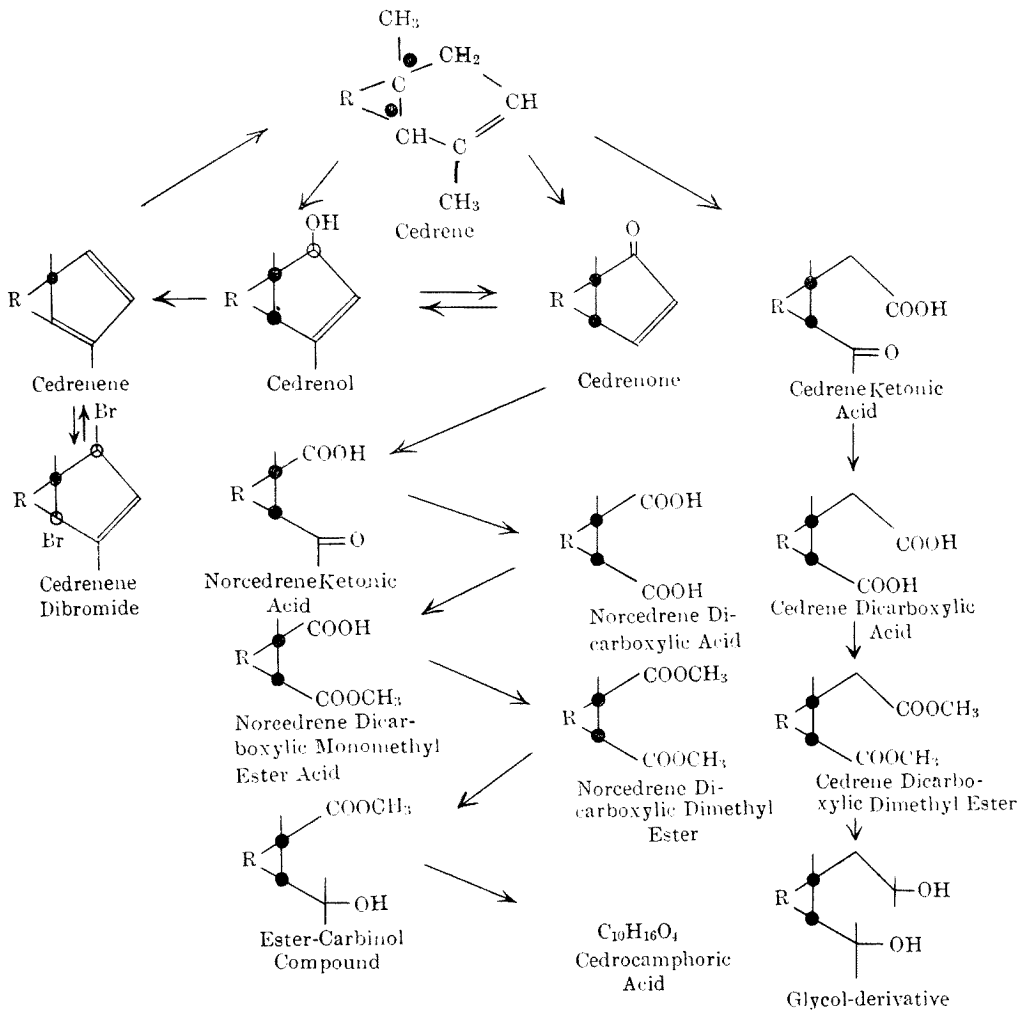
之等の變化を仔細に觀察するに α -Pinene の場合には Verbenene の生成に際して一ケの Asymmetric Carbon を失ふことは事實にして此爲に旋光方向が逆轉することを首肯し得. 之と同様に Cedrene \rightarrow Cedrenene の變化に際しても Cedrene Molecule の Asymmetric Carbon の變化が伴ふと考ふべし然るに Ruzicka の式にては此の如き變化を考ふべからず.

此の如く Verbenene の生成に際しては明かに其不斉原子數の減少あるに拘らず Cedrenene の生成には Ruzicka の式にては此事なし. 此點は甚首肯し得ざる處にしてかかる大なる旋光性の變化が不斉原子に關係なく惹起し得べしとは考へられず. 殊に Cedrenene は Na 及び Alcohol にて還元すれば Cedrene ($\alpha_D = -65^\circ$) に復歸する¹⁾こと既に認められたるを以て其共軛二重結合の位置は Cedrene の二重結合の位置を挾める兩隣にあること明瞭なり. 之等の點より推論する時は Cedrenone の CO を基點として γ にあたる炭素原子は CH_2 基たる能はず恐らくは其位置に於て左側の環と連結し五角環を形成せるものなるべし. 此の如き五角環の存在は Terpene 化合物にとりて決して稀有のことに非ず Camphene, Sabinene, Santene, Fenchene, Chamene²⁾ 等何れも五角環を有するものなり. 此見地より著者は Cedrene 及 Cedrol に對し次の式を提供せんとす.



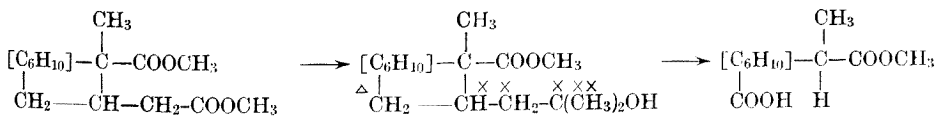
此右側五角環説を支持すべき今一つの重要な事實あり. 夫れは Cedrenene が化學的に Cyclopentadiene の特性を呈することなり. Kronstein (1903) 及 Alder und Stein³⁾ (1932) の發表せる處によれば Cyclopentadiene は 160° 位に熱するときは容易に Polymerize して Amorphous Powder となり而かも此 Polymer は氣相に於ては Monomer に解離し長時減壓蒸溜を行へば再び元の Cyclopentadiene となりて溜出する特性を有すと. 而して此事は他の Cyclopentadiene Derivative 例令ば Methyl-ethyl-cyclopentadiene⁴⁾ に就きても同様なり. 然かも Cedrenene にも同様の事實あり. Blumann⁵⁾ は Cedrene より其 Autoxydation にて Cedrenol をつくり其純粹なるものを無水醋酸と共に約半時間煮沸して脱水せしめて Cedrenene をつくり之を減壓蒸溜により精製し ($d_{15}^{20} .946$; $\alpha_D^{15} +163^\circ 20'$; $[\alpha]_D +172.71^\circ$; $n_D 1.521$) なる純粹なる Cedrenene となし此者の常壓沸點を測定せんとして加熱したるに $262 \sim 262.5^\circ$ なる結果を得たるが其折器中の物質全部が急激に粉狀に固化することを經驗したり. 而かも此粉狀の物質を真空中に保つときは徐々に溜出物を與へ此溜出物は Pure Cedrenene に他ならざりしと云ふ. 此事實及其他の凡ての Cedrene の化學は前掲の右側五角環式を以てすれば何れの場合に於ても最合理的に説明するを得.

1) Blumann, Schulz: 前出. 2) 加福, 野副: *Bull. Jap. Chem. Soc.*, 6 (1931), 111. 3) Kronstein: *Ber.*, 35, 4151; Alder, Stein: *Ann.*, 496 (1932), 197. 4) Duden u. Freidag: *Ber.*, 36, 950. 5) *Ber.*, 64 (1931), 1540



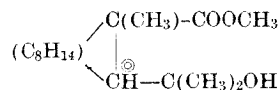
上記の表に於て R は C_8H_{14} なる原子團を代表するものにして該原子團中に一箇の環狀鎖を含むものと考へられる。又・は當初より存在する不齊炭素原子を。は新に生ずる者を示す。

Cedrocamphoric Acid を得たる Ruzicka¹⁾ の實驗に於て此際同時に Methyl Ester を得居ることは注目すべきことにて此酸は單環性酸にて Camphoric Acid に酷似し且カリオフィレン酸とも似たる處多ければ恐らくは四角環を含むものならむか。此酸が Norcedrene Dicarboxylic Dimethyl Ester より得らるる Ester Carbinol 化合物より生成する機構は右側六角環式なれば次の如く説明するを要す。



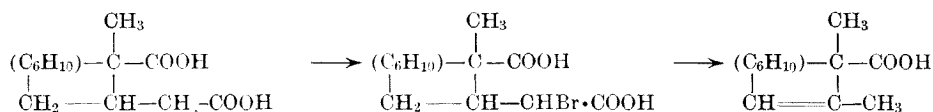
1) Ann. 471 (1929), 54.

而して此際一舉に ×印の炭素原子五箇が酸化決裂し △印が酸基として残ることはあまりに一足飛びの嫌なき能はず。寧先脱水酸化等によつて左側環を其儘の Dicarboxylic Acid を生じ此中間楷梯を経て始めて左側の Homocyclic Ring が開裂すべきに非ずや。然るに此場合右側五角環式による時は Ester Carbinol 化合物は

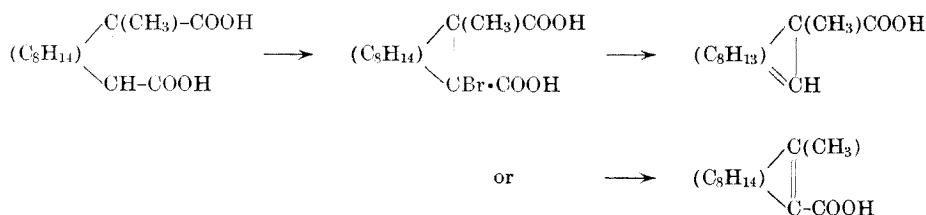


を以て表はさるる故其酸化に際して考へ得べき中間生成物は ⊙印の炭素原子が Carbonyl となりたる環状ケトンなれば更に酸化がすすむとすれば其位置より Homocyclic Ring は忽開放さるべき理にして此酸化道程は勿論一足飛びの謗は免れずと雖右側六角環式よりする機構に比し稍首肯し得る處あり。

次に又 Norcedrene Dicarboxylic Acid は之に臭素を働かしめ Monobromo 酸となし然る後 Alkali にて處理するときは $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ m.p. 92° なる不飽和一鹽基酸を生ず。¹⁾ 此機構も右側六角環式を以てするときは



の如き無理なる説明を要すれども之を右側五角環式により説明するときは左側の環内に二重結合の生成することは當然なり。



而して此不飽和酸を還元するときは m.p. 62° の飽和酸 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ を得る處までは既に確められたり。²⁾

之を要するに新右側五角環説は殆凡ての點に於て在來の Ruzicka 式より好適なりと信するを以て著者は更に進んで確乎不拔の論據となるべき實證を得んとし目下實驗中なるが茲に一先づ意見を述べ同學の批判をまつ。

(臺北帝國大學理農學部化學教室)

1) Ruzicka, van Melsen: 前出. 2) Ruzicka, van Melsen: 前出.