

## ランタナの精油 (第一報)

(昭和九年二月五日受領 昭和九年四月廿五日印刷)

加 福 均 三 池 田 鐵 作 藤 田 安 二

ランタナは學名を *Lantana Camara*, L. と云ひ臺灣全島の原野山地等に野生する馬鞭草科の常緑灌木なり。本植物は熱帯亞米利加の原産にして葉及び莖に特殊の香氣あり 全草を水蒸氣と共に蒸溜したるに 0.053% の快香ある黄色を帯びたる油を得たり。此油は嘗て Moudgill, Vridhachalam,<sup>1)</sup> Kanga,<sup>2)</sup> Bacon<sup>3)</sup> 等が報告せるものに比し收率の上に著しき差異を呈するも大體に於ては近似せる値を示す。

	著者	Moudgill	Kanga	Bacon
收率	0.53%	2.0%	2.0%	0.8—0.9%
d	0.8833( $\frac{29}{4}$ )	0.8842( $\frac{30}{4}$ )	0.921( $\frac{24}{4}$ )	0.9132( $\frac{30}{4}$ )
n <sub>D</sub>	1.4971(20)	1.4899(30)	1.4893(27)	1.4913(30)
$\alpha_D$	+7.89°[±0]	+14.7°[±0]	+1.96°	+11.5°

而して著者の油は酸價絶無鹼化値 4.5 アセチル化後の鹼化値 19.3 アルデヒド含率 2% にして此點も略々 Moudgill の諸値と一致す。

本油はエステル、アルコール含率小にして主として Terpenes 及び Sesquiterpenes より成る。Terpene 溜分は全量の 80% に達しその中 45% 程は  $\alpha$ -Pinene よりなり、35% 程の  $\gamma$ -Terpinene 及び 20% 程の *p*-Cymene を伴ふ。著者等が此の Terpene 溜分より分溜により得たる  $\alpha$ -Pinene は次の諸性質を呈したり。

b.p. 156.0—157.5°,  $d_4^{20}$  0.8492,  $n_D^{20}$  1.4615, 分子屈折 43.98, 同(計算) 43.41,  
 $\alpha_D^{25}$  -29.55°.

而して此者より nitrosochloride (d.p. 104°), nitrolbenzylamine (m.p. 122—123.5°), hydrochloride (m.p. 125—126°), Pinonic acid semicarbazone (m.p. 203—204°) 等を得、之を確證し得たり。又之に伴ふ  $\gamma$ -Terpinene は之を酸化して  $\gamma$ -Terpinene erythrite (m.p. 233—235°) を得、*p*-Cymene よりは同様に酸化して *p*-Oxy-isopropyl benzoic acid (m.p. 154.5—156°), *p*-Isopropenyl benzoic acid (m.p. 162—163°) 等を得て之を證明し得たり。Moudgill の文献には Phellandrene を得たりと云ふも著者等の精油中には Phellandrene は其痕跡だに認むるを得ずして反つて  $\gamma$ -Terpinene 及び *p*-Cymene が確證せられたるは風土氣候の關係によるものと考ふべきも之等の炭化水素が相互に密接なる關係に立つことを證するものなりと云ふべし。又本油の香氣は原植物の香氣とは少しく異なり原植物の香氣より遙かに佳快なり。而して其香氣の主體は Aldehyde 及び Terpene alcohol に依るものと考へらるれども之等は甚だ不安定なる物質なるものの如く遂に充分の檢索をとぐるに至らざりしを遺憾とす。

本精油中重量に於て最も主要なる部分を占むるは Sesquiterpene にして之も稍々不安定なる性質を有し實驗中に異性化の傾向顯著にして初め右旋 8° の原油より分溜により左旋性の Terpene fraction を除きたる残部は右旋性強き部分を含むべき筈なるに拘はらず最多量の溜分は左旋 11° を呈し、

1) Moudgill, Vridhachalam: *Perfum. Record.*, 13 (1922), 173. 2) Kanga: *Arch. Pharm.*, 252 (1914), 1.  
 3) Bacon: *Philippine, J. Sci.*, 4 (1909), 127

一小部分が右旋  $7^\circ$  内外なるに過ぎず。之明かに右旋物質が實驗中に異性化したる影響を物語るものと云ふべし。

Moudgill 及び Vridhachalam<sup>1)</sup> がランタナ精油の減壓分溜により分離せる Sesquiterpene の性質は b.p.  $127^\circ/14$  mm;  $d_4^{30}$  0.8961;  $n_D^{30}$  1.4990;  $[\alpha]_D^{30} +16.1^\circ$  にして其原油は右旋約  $15^\circ$  而かも其 12% に相當せる Terpene 分は左旋約  $18^\circ$  なりしことと對比すれば此場合に於ても異性化の徵候明瞭なり殊に同氏等が整溜して得たる Sesquiterpene は b.p.  $253\sim 255^\circ$ ;  $d_4^{30}$  0.8984;  $n_D^{30}$  1.4945;  $[\alpha]_D^{80} -2.6^\circ$  にして其の不安定なるを首肯せしむるに足る。著者等は此の Sesquiterpene 分を注意して分溜し其中央部より次の諸性質を有する Sesquiterpene を得たり。尙参考の爲文献に見ゆる Caryophyllene の諸値と對照せしむ。

	著者等の物質	Caryophyllene Schimmel & Co.	Caryophyllene (Ceylon Zimtöl)	Caryophyllene (Kremers)	Caryophyllene (Asahina)
b.p.	$263^\circ/750$ mm	$259\sim 261^\circ$	$260\sim 261^\circ$	—	$180^\circ/13$ mm
$\alpha_D$	$+6.74^\circ$	$-7^\circ 45'$	$-7^\circ 20'$	$-7^\circ 54'$	$-7^\circ 52'$
d	0.9056( $\frac{30}{4}$ )	0.9064(15)	0.9047(15)	0.9032	0.9061
$n_D$	1.5000	1.50003	—	1.50019	1.4990
M.R.	66.25	66.19	—	66.45	66.10

此 Sesquiterpene より m.p.  $176\sim 176.5^\circ$  の nitrosochloride; m.p.  $126\sim 129^\circ$  の nitrobenzylamine; m.p.  $110\sim 116^\circ$  の nitrosite; m.p.  $116\sim 118^\circ$  の alcohol を得、此部分が  $\alpha$ -Caryophyllene を含むことを證し得たり。然れども此場合其收量何れも貧弱にして全部が  $\alpha$ -Caryophyllene なりとは考ふるべからず。又此部に續く左旋性著しき溜分は  $\gamma$ -Caryophyllene に極めて近似したる諸恒数を有すれども其溜分より得らるる誘導體は必ずしも  $\gamma$ -Caryophyllene よりするものと一致せず明かに其異なる物質なるを示すが故に暫く原 Sesquiterpene に Camarene なる名稱を與へおかんとす。而して異性化したる左旋性溜分を整溜して得たる物質——暫く之を Isocamarene と名づく——の性質は次の如くなり尙参考の爲文献に現れたる  $\gamma$ -Caryophyllene 其他の諸値と對照せしむ。

	著者の物質	Moudgill の <sup>2)</sup> 物質 (A)	Moudgill の <sup>2)</sup> 物質 (B)	$\gamma$ -Caryophyllene <sup>3)</sup> (Deussen)	$\gamma$ -Caryophyllene <sup>4)</sup> (Semmler)
b.p.	$110\sim 111^\circ/5$ mm	$127^\circ/14$ mm	$253\sim 255^\circ/760$ mm	$123\sim 124^\circ/14.5$ mm	$121\sim 122.5/12$ mm
d	0.8942( $\frac{30}{4}$ )	0.8961( $\frac{30}{4}$ )	0.8984( $\frac{30}{4}$ )	0.8990( $\frac{30}{4}$ )	0.8996( $\frac{30}{4}$ )
$n_D$	1.4925(30)	1.4990(30)	1.4945(30)	1.4962(20)	1.4990(20)
$\alpha_D$	$-11.2^\circ$	$+16.1^\circ$	$-2.6^\circ$	$-25.0^\circ$	$+19^\circ$
M.R.	66.41	66.81	66.16	66.31	66.58

此 Caryophyllene 屬 Sesquiterpene に次いで溜出する部分は 'Micranene'<sup>5)</sup> と同一物と認めらるる Cadinene 屬の物にして m.p.  $105.5\sim 106.5^\circ$  の hydrochloride; m.p.  $123\sim 124^\circ$  の hydrobromide, m.p.  $114\sim 115^\circ$  の hydriodide; m.p.  $94\sim 96^\circ$  (dec.) の nitrosochloride 等を與ふ。又更に夫に續く Sesquiterpene alcohol は其量極めて少く純粹に分離するを得ざりしも要するに Cadinol type のものなり。而して Camarene 及び Isocamarene 並びに  $\alpha$ -Caryophyllene は併せて原油の約 43% を占め Cadinene 系の Sesquiterpene 約 21% を占む。

1) *Loc. cit.* 2) Moudgill, Vridhachalam; *Perfum. Record.*, 13 (1922), 173. 3) Deussen; *Ann.*, 356 (1907), 1; 359 (1908), 245. 4) Semmler; *Ber.*, 43 (1910), 3451. 5) 池田; 本誌, 51 (1930), 335

## 実験の部

**原油** 全植物 (7 月中採集) を水蒸気蒸溜に附し溜水を氷冷し油分を分離せり。原料 1262 kg より 670 g の油分を得。油は帯緑橙黄色にして流動性良く香は生葉に比し佳快なり。其諸性質は前掲の如くにして  $\text{FeCl}_3$  によるフェノールの呈色反應を與へず Tollen's reagent, Schiff's reagent によるアルデヒド反應強し。Ester value 4.5, Ester value after acetylation 19.3, bisulphite によりアルデヒドを定量するに其量 2%<sup>1)</sup> なり、此の bisulphite より  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  によりアルデヒドの再生を試みたるも終に失敗に了れり。但原油の香氣は恐らくは此アルデヒドに起因するものの如きも此者は甚だ不安定にして忽にして脂樹化するを認めたり。

**テルペン溜分** アルデヒドを除去したる原油 370 g を Widmer 分溜管を用ひ 20 mm 壓下に分溜して先づ Terpene のみを集め再三整溜を繰返し次の如き溜分を得。

	b.p./20 mm	% vol.	$d_4^{30}$	$n_D^{30}$	$\alpha_D^{26}$	b.p./760 mm
(1)	60~64°	41	0.8501	1.4650	-23.8°	158~159°
(2)	64~75°	6	0.8469	1.4761	-5.3°	171~172°
(3)	75~77°	51	0.8367	1.4780	±0°	177°
(4)	Residue	2	—	1.4835	-1.8°	188°

(1) は *l*- $\alpha$ -Pinene にして容易に m.p. 104° (dec.) の nitrosochloride を生じ夫より benzylamine 誘導體を製するに融點 122~123.5° を示し之を檜大杉の精油より得たる Pinene nitrol-benzylamine<sup>2)</sup> と混融するも融點降下を認めず。又 Bertram-Walbaum の方法にて hydratation を行ふときは少量の龍腦を與へ夫より m.p. 136~137° の Phenylurethane を製し得たり。更に (1) 及び (2) を金屬 Na 上に加熱したる後常壓分溜に附し次の諸溜分に分ちたり。

	b.p. (758 mm)	Volume	$d_4^{30}$	$n_D^{30}$	$\alpha_D^{26}$	M.R.
(a)	156~157.5°	18 cc	0.8492	1.4615	-29.6°	43.98
(b)	157.5~161.5°	2	—	1.4649	—	—
(c)	161.5~163.5°	7	0.8505	1.4672	-23.2°	44.39
(d)	163.5~166.5°	3	—	1.4702	—	—
(e)	Residue	4	—	1.4773	—	—

M.R.  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{F}_1 = 43.51$

(a) は明かに  $\alpha$ -Pinene にして其の諸値全く文献の値と一致し且鹽化水素を通ずる時は忽ち多量の Pinene hydrochloride m.p. 125~126° の結晶を與ふ。然れども (c) は其諸値殊に分子屈折の値稍々 Pinene のものより deviate せる故或は單環式異性體を含有するに非ずやとの疑を以て其 7 cc を  $\text{KMnO}_4$  17 g,  $\text{KOH}$  3.5 g, 氷水 960 g にて酸化したるが其結果 Nopinic acid は生成せず Pinonic acid のみが得られ之を其の Semicarbazone m.p. 203~204° として證明せり。又 (b), (d) につき nitrosite, bromide 等の生成を試みたるも其結果は陰性なり。

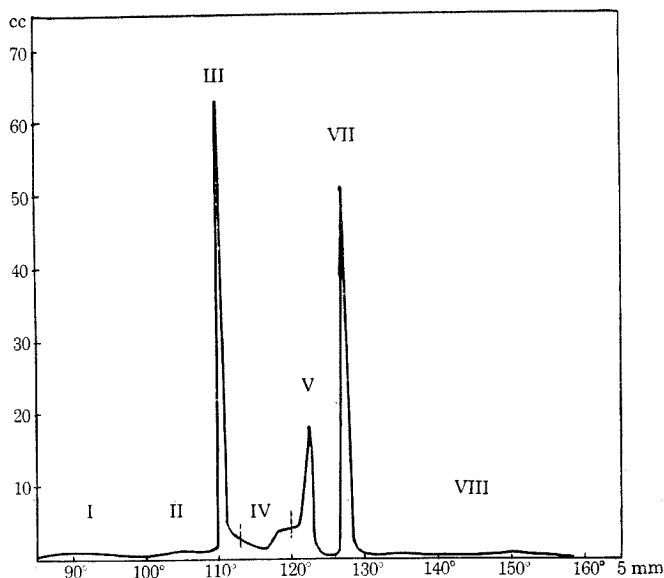
次に (3) につき同様 nitrosite, nitrosochloride, bromide 等の生成を試みたるが終に結晶體を得るに至らず更に常法により<sup>3)</sup> 之を酸化したるに終に m.p. 234~235° の  $\gamma$ -Terpinene erythrite を得、混融により之を證明せり。此際酸性部には何等の結晶性物質も存在せず乃ち  $\alpha$ -Terpinene は存在せざるを示す。然かも此溜分は Phellandrene は存在せざる故更に再び (3) 及び (4) を金屬ナトリウム上に之を整溜して次の諸溜分を得たり。

1) Moudgill, Vridhachalam の實驗は 2.4% なる結果を得たり。 2) 池田, 藤田: 本誌, 50 (1929), 69.  
3) Wallach: *Ann.*, 362 (1908), 297.

	b.p./755 mm	Vol.	$d_4^{30}$	$n_D^{30}$	$\alpha_D^{26}$	M.R.
(f)	174~175°	6 cc	—	1.4770	-3.1°	—
(g)	175~176.5°	6	0.8467	1.4783	-2.7°	45.49
(h)	176.5~177°	15	0.8435	1.4798	-0.86°	45.78
(i)	Residue	11	—	1.4929	-1.15°	—

M.R.  $C_{10}H_{16}F_2 = 45.25$

第 11 圖 ランタナ高沸點部分溜曲線



之等溜分は何れも其香氣を嗅ぐとき苦味を感ず、而して Beckmann 溶液に對して稍々安定なり bromide, nitrosochloride, nitrosite 等を結晶として與ふることなく  $KMnO_4$  酸化により  $\gamma$ -Terpinene erythrite のみを生ず、而して其酸性酸化生成物中より semicarbazone として m.p. 112~113° の結晶微量を得たるも此物の何なるかは分明せず。而して酸化を免れたる油分は 17 g の原物質中 9 g に達し、之に金屬 Na を加へて分溜したる處其主要部は 175.5° 乃至 176° にて溜出せり、而して其香氣其他より此部分が *p*-Cymene なるべきことは想像するに難からず。其性質も略々 *p*-Cymene の夫と一致す ( $d_4^{30}$  0.8485;  $n_D^{30}$  1.4832;  $\alpha_D^{30}$  -1.45°; M.R. 45.12 ( $C_{10}H_{14}F_2$  44.78)。此者 2 g を  $KMnO_4$  12 g 水 330 g と共に 95° に於て 5 時間攪拌酸化したる上常法に隨ひ處理したるに m.p. 154.5~156° の針狀結晶を得。之を既知の *p*-Oxy-isopropyl-benzoic acid と混融するも融點降下なく其の *p*-Cymene なること確實なり。尙別の實驗残渣より不變化油を回收し、精製後酸化 ( $KMnO_4$ ) したるに m.p. 162~163° の *p*-Isopropenyl-benzoic acid 及び m.p. 260° の dimeride とを結晶として得たり。

**高沸點部** テルペン分を除去したる殘は 5 mm の減壓下に於て數回注意して分溜し次の諸溜分を得たり。其性質次の如し。

b.p./5 mm (タ/760 mm)	Vol. %	$d_4^{30}$	$n_D^{30}$	$\alpha_D^{27}$	Liebermann 呈色反應	M.R. <sup>1)</sup>
(i) 85~101°(216°)	2.7	0.9327	1.4800	- 6.3°	褐赤	46.91 as C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O
(ii) 101~110°(238°)	2.7	0.9027	1.4852	- 5.9°	黄褐→褐赤	—
(iii) <sub>b</sub> 110~112°(243°)	} 41.1	0.8963	1.4890	- 7.6°	褐→綠	65.68 as C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
(iii) <sub>a</sub> 110~111°(253°)		0.8942	1.4928	-11.2°	綠褐→綠	66.41
(iii) <sub>c</sub> 110~114°(253°)		0.8969	1.4943	- 4.9°	同上	66.25
(iv) 114~121°(263°)	8.3	0.9043	1.4996	+ 7.2°	綠→深青→綠青	66.15
(v) 121~122°(263°)	10.0	0.9056	1.5000	+ 6.7°	綠→綠青	66.25
(vi) <sub>a</sub> 126~128°(268°)	} 26.1	0.9155	1.5050	+ 2.4°	深綠→青→綠青	66.09
(vi) <sub>b</sub> 126~128°(269°)		0.9169	1.5050	+ 3.4°	同上	65.99
(vii) 125~131°(276°)	3.9	0.9377	1.5117	—	同上	—
(viii) 131~155°(286°)	3.9	0.9598	1.5143	—	同上	69.67 as C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O

以上の中 (i), (ii), (iii)<sub>b</sub>, (vii) 及び (viii) は 1% KMnO<sub>4</sub> 溶液にて處理すれば勿ち之を脱色せしむれども其他の溜分は反應比較的緩慢なり。

**テルペンアルコール分** Terpene alcohol に相當する部分は本油の香氣の上より見る時は稍々重要なる如きも其量は極めて少なく、到底充分なる檢索を行ふべくも非ず。臭素吸収を 1 g の檢體にて試みたる結果は其吸收量凡そ 1.5 g にして此臭素數より二重結合の數を計算するときにはアルコールを C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O として略々一ケに相當する値を得。但し此の bromide は結晶状には得難く Phenyl isocyanate を加ふるも Phenyl-urethane を結晶せず nitrosochloride も亦結晶として得べからず。

**セスキテルペン分** 高沸點の部分は殆ど全く Sesquiterpene より成り就中 (iii) 最多量にして全量の約 41% を占む。此部分は元素分析の結果

物質	0.0907 g	CO <sub>2</sub>	0.2943 g	H <sub>2</sub> O	0.0960 g
實驗數		C	88.49%	H	11.77%
理論數		C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> として	88.16%		11.84%

の如く其組成は Sesquiterpene に一致し物理恒數より双環性カリオフィレン系セスキテルペンなるを知る。

溜分 (iii) の硫黄脱水 (iii)<sub>a</sub> 5 g を 2.5 g の硫黄と 180~200° に 2 時間、225° に更に 2.5 時間加熱し其儘減壓蒸溜に附したるに 2.5 g の油の溜出を見たり。此油に金屬 Na を加へて加熱蒸溜し 1.5 g の無色の油を得。其性質次の如し

$d_4^{30}$	0.8900;	$n_D^{30}$	1.4924;	$\alpha_D^{25}$	-0.76°;	b.p.	254°/760 mm;	M.R.	66.55 (M=204);
M.R. calc. as	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> F <sub>2</sub>	66.13;	$\Delta$	+0.42.					

Liebermann 反應は青色に非ずして褐赤色を呈しピクリン酸と結合<sup>2)</sup>せず。要するに脱水反應は起らずして只二重結合の位置の變化を及ぼしたるのみなるが如し。

溜分 (iii) の加水 朝比奈博士の法<sup>3)</sup>に隨ひ乾燥エーテル 8 cc 濃硫酸 3 cc の混合物を Freezing mixture にて冷却し其上に溜分 (iii)<sub>a</sub> 10 cc を徐々に滴下し混和せしむ。放置數時間の後過剰の炭酸曹達溶液中に之を decant し水蒸氣と共に蒸溜す。然るに溜出物は結晶せざる故エーテルに抽出した

1) M.R. calc. as C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>OF<sub>1</sub> 46.91; C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>F<sub>2</sub> 66.13; C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>F<sub>1</sub> 68.13. 2) Ruzicka: *Helv.*, 6 (1923), 854. 3) 朝比奈, 塚本: 藥學雜誌, 484 (1923), 463.

る後エーテルを去り分溜に附す 溜出物は Liebermann 反應青綠色を呈し其主要部はアルコール系の香氣を有す之を氷鹽合劑にて強く冷却すれば結晶す、而して此結晶を濾過乾燥する時は融點  $89\sim 91^\circ$  を示し石油エーテルより再結晶し  $94\sim 95^\circ$  に達せしむるを得。之を既知の  $\beta$ -Caryophyllene alcohol と混融するも融點降下なく其 Identity を證するを得。

$\beta$ -Caryophyllene alcohol より濾液は溜出物の殘餘と合し Phenyl isocyanate を加へ Phenyl-urethane を製せんと試みたるも結晶物を與へず再び之を水蒸氣蒸溜に附し、回收精製したる油は濃青色の Liebermann 反應を呈し  $d_4^{20}$  0.9070;  $n_D^{20}$  1.4950; M.R. 65.59 (M=204); b.p.  $253^\circ/758$  mm にして双環性及び參環性の中間の値を示したり。臭素吸收量も試料 0.3758 に對し Br 0.3870 なる値を示し上の結果と略々一致す。Br calc.  $C_{15}H_{24}F_1$  0.2944;  $C_{16}H_{24}F_2$  0.5887。

次に Sesquiterpene 及び  $\beta$ -Caryophyllene alcohol の殘渣を稀硫酸にて酸性となし再び水蒸氣蒸溜に附するに少量の油の溜出を見たるが此油は放置中美しき板狀結晶となれり。m.p.  $116\sim 117^\circ$  にして所謂  $\alpha$ -Caryophyllene alcohol (Inactive caryophyllene alcohol) に相當す 又別に蒸溜物より直接に Phenyl-urethane を製したるに結晶物を得。之を稀アルコールより再結晶せしむるに m.p.  $175\sim 178^\circ$  の針狀結晶を得たり。  $\alpha$ -Caryophyllene alcohol phenyl-urethane の融點は  $180^\circ$  にして該物質が稍々不純なる同一物質と認むるを得たり。以上得たる  $\beta$ -Caryophyllene alcohol 及び  $\alpha$ -Caryophyllene alcohol は何れも其收量甚だ少く且之等アルコールは Tricyelic にして原 Sesquiterpene の構造を保持せるものに非ざる<sup>1)</sup>のみならず加水方法の性質は構造變化を惹起する可能性頗る強き故、以上の實驗により原 Sesquiterpene が Caryophyllene なりとは斷じ難し、只夫れが Caryophyllene に近似せる構造を有することを推定し得るに過ぎず。

溜分 (iii) と鹽化水素の反應 (iii)<sub>a</sub> 溜分 3 g を乾燥エーテル 5 g に溶かし  $-10^\circ$  以下にて乾燥 HCl を以て飽和し一夜放置 (氷室中) 後水中に投入しエーテルにて抽出し水洗したる上自然にエーテルを蒸發せしめ、真空乾燥器中に放置したるも結晶の析出を見ず。更に少量のアルコール或は Ethyl acetate を加ふるも何等變化なし。(iii)<sub>c</sub> につき同じ實驗を繰返したるも全く同じ結果を得。故に兩者醋溶液となし醋酸曹達を加へて加熱し Sesquiterpene を再生せしめたり。加熱 4 時間後水中に投入を合し氷しエーテルにて抽出しエーテル除去後金屬 Na 上に減壓蒸溜に附し凡そ 3 cc の無色の油を得。  $d_4^{20}$  0.8958;  $n_D^{20}$  1.4917; M.R. 66.02; b.p.  $253^\circ/760$  mm;  $\alpha_D^{26} -23.84^\circ$ ; Liebermann's Reaction 褐色にして異性化されたる双環性 Sesquiterpene と認むべきもの也。尙殘渣よりアルコールを加へて Na を除き水に注ぎ ether out し型の如く回收蒸溜したるに凡そ 2 cc の油を得。此者は其性質  $d_4^{20}$  0.9188;  $n_D^{20}$  1.4970;  $\alpha_D^{27} -6.44^\circ$ ; M.R. 64.97; b.p.  $268^\circ/759$  mm にして參環性 Sesquiterpene に相當す。溜分 (iii) より nitrosochloride の生成 (iii)<sub>a</sub> 溜分 3 g を等量のエーテル及び氷醋の混合物に溶解し氷と鹽にてよく冷却しつつ NOCl を通す。溶液は綠色より青綠色を経て褐綠色となるに及びこれを氷冷したるアルコールにて稀釋し冷却放置したるに多量の針狀結晶を析出せり。之を分ちて冷アルコールにてよく洗滌し乾燥すれば  $92\sim 94^\circ$  に於て分解熔融するを認む。<sup>2)</sup> 此物は甚しく不安定にして CHCl<sub>3</sub> に溶解し常溫に放置するときは忽ち分解し盡すを認めたり。此不安定甚しき nitrosochloride は生成も稍々困難なるものの如く他の一例に於ては (iii)<sub>a</sub> を全く同様に處理したるも結晶を生ぜざるを以て數日間氷室中に放置したるに針狀結晶の析出を見、此物は精製後は分解點  $175\sim 176^\circ$  にして  $\alpha$ -Caryophyllene nitrosochloride<sup>3)</sup> と一致するを認めたり。

1) Henderson, Robertson, Kerr: *J. Chem. Soc.*, 129 (1926), 62; Deussen: *Z. prak. Ch.*, 114 (1926), 121; Wallach: *Ann.*, 271 (1892), 292; 朝比奈, 塚本: 484 (1923), 463. 2) Deussen: *Ann.*, 359 (1907), 1; 369 (1909), 48; 359 (1908), 245. 3) Deussen: *Ann.*, 356 (1907), 1.

溜分 (iii) の Na による還元 (iii)<sub>a</sub> 4 g をアミールアルコール 40 g に溶かし 120° に熱し Reflux の下に金属 Na 10 g を少量ずつ加へて還元を試みたり。Na 溶解緩徐となるに及び温度を 180° まで上昇せしめ、最後にアミールアルコール 35 g を加へて過剰の Na を alcoholate に化し冷却後温湯にて分解し食鹽水を以て洗滌後油層を分ち Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 上に乾燥し常壓にてアミールアルコールを溜去し續いて減壓分溜を行ひ更に Na 上に整溜したる結果生成物は次の如き諸性質を呈したり、 $d_4^{20}$  0.8849;  $n_D^{20}$  1.4894;  $\alpha_D^{24}$  -8.52°; b.p. 251°/763 mm; M.R. 66.57 (M=204); Liebermann 反應 濃黄褐、而して冷時 CCl<sub>4</sub> 溶液として 0.5059 g の物質は 0.7182 g の Br を吸収す 乃ち其二重結合は conjugate に非ずして随つて此の方法によりては還元せざりしことを證す。此の他 nitrosite, nitrosate, bromide 等の生成につき (iii)<sub>a</sub> につき行ひたる實驗は何れも豫期の結果を得ず何等結晶誘導體を得るに至らざりき。

溜分 (v) より nitrosochloride の生成 溜分 (v) は甚だ不安定なる性質を有し之を放置するか或は稍々高温に熱するときは忽ち (iii) 溜分の方向へ變化す。此の物 3 g を用ひ常法により nitrosochloride の製出を試みたるが容易に結晶を析出せず、反應體を常温に放置すること 15 日間に及びたるに相當量の結晶の析出を見たり。濾別してアルコールにて洗滌して得たる針狀結晶は 169° にて分解し Caryophyllene nitrosochloride に一致す。其量 0.12 g 收率 4% なり。其一小部を CHCl<sub>3</sub> に溶解し CH<sub>3</sub>OH にて沈澱せしむれば m.p. 176~176.5° (dec.) の  $\alpha$ -Caryophyllene nitrosochloride を得。分解點 169° のものより nitrolbenzylamine を製しこれを稀アルコールより再結晶すれば m.p. 126~129° となり  $\alpha$ -Caryophyllene nitrolbenzylamine<sup>1)</sup> と一致せり。

溜分 (v) より nitrosite 及び nitrosate の生成 (v) 溜分 2 g を用ひ常法に随ひ nitrosite の生成を試みたる樹脂狀物質と共に微量の固體を得 m.p. 110~116° なり。其の量甚だ少なく精製は不可能に了りたるが或は  $\alpha$ -Caryophyllene nitrosite ならむか。此濾液より回収したる油はアルコールと煮沸するも Sesquiterpene に復歸せず。又 (v) 2 cc を用ひて型の如く nitrosate の生成につき實驗したるが冷アルコールを加へ氷室に放置すること 3 日の後之を濾別したるに少量の結晶を得たり。分解點 161° なり、之より温ベンゾールにて浸出したるに可溶の部分よりも不溶の部分よりも何れも m.p. 163° (dec.) の結晶を得  $\alpha$ -Caryophyllene nitrosate<sup>2)</sup> に一致す。

溜分 (v) と鹽化水素の反應 同溜分 2 g を 50% エーテル溶液として乾燥 HCl を通じたれども結晶體は析出せず。此の反應體に醋酸曹達を加へ加熱して炭化水素を再生したるに約 1 cc の無色の油  $d_4^{20}$  0.9043;  $n_D^{20}$  1.4990; b.p. 258°/760 mm; M.R. 66.24 (M=204) を得たり。

加水試験 (iv) 及び (v) は 硫酸—エーテルにて加水を行ふ時は少量の  $\alpha$ -Caryophyllene alcohol を生ず m.p. 116~118°, その Phenyl-urethane m.p. 171~175° なり此際  $\beta$ -アルコールは生成せず。又其残渣より Sesquiterpene を回収したるに整溜後次の諸性質を呈したり。

	b.p./760 mm	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$\alpha_D^{24}$	M.R.
原物質	263°	0.9056	1.5000	+6.7°	66.25
回收物 (I) 初溜	265°	0.9086	1.5015	+2.08°	66.20
同 (II) 末溜	265°	0.9082	1.5023	+3.00°	66.32

此の回收物質は鹽化水素を通ずるも結晶物質を析出することなし。

異性化試験 右旋の溜分が不安定にして徐々に左旋に變化することは前述の如くなるが此點を確實にせんが爲に (iv) につき實驗を行ひたり。乃ち其少量を常壓の下に Na 上に 200~250° に熱し

1) Deussen: *Ann.*, 369 (1909), 41. 2) Deussen: *Loc. cit.*; Chapman: *J. Chem. Soc.*, 67 (1895), 780.

續いて減壓分溜に附し  $d_4^{30}$  0.8986;  $n_D^{30}$  1.4986;  $\alpha_D^{25} +7.76^\circ$ ; M.R. 66.63 の如き油を得たり。Liebermann 反應は黄綠色を呈す。この結果は本溜分が既に安定せるを示し不安定なる右旋性强き部分の本體は最早存在せざるを知る。而して Na とアミールアルコールによる處理にて此部分は還元されざるを以て物理性質より  $F_2$  を認むれども之等二ケの二重結合は conjugate の位置にあらざること明かなり。

溜分 (vi) の脱水素 (vi) は明かに双環性にして Cadinene に類することは其物理性より推定せらる。分析の結果は

物質	0.1470 g	CO <sub>2</sub>	0.4762 g	H <sub>2</sub> O	0.1553 g
實驗數		C	88.34%	H	11.74%
理論數			88.16%		11.84%

を示し、先づ純粹に近きものと見るを得。此者 5 g を硫黄 2.5 g と交ぜ常用の方法にて加熱後減壓分溜に附したるに 3.3 cc の無色の油を得たり。  $d_4^{30}$  0.9422;  $n_D^{30}$  1.5416;  $\alpha_D^{26} +2.20^\circ$ ; b.p. 280°/760 mm 此の物より得たる picrate は橙色絹色状光澤を有し m.p. 115~116° なり。而して既知の Cadinic picrate との混融により其然るを知る。又其の Styphnate も容易に生成しアルコールより再結晶三回の後 m.p. 140~141.5° を呈する黄色の柔軟なる針状結晶として得らる。

溜分 (vi) と鹽化水素の作用 溜分 (vi)<sub>a</sub> 3 g を乾燥エーテル 5 g に溶かし氷鹽合劑にてよく冷却しつつ乾燥を通じ、水洗後再びエーテルにて抽出しエーテルを溜去し少量のアルコールを加へて放置したるに多量の結晶を生ず。之を酒精より再結晶するときは m.p. 105.5~106.5° なり Micranene dihydrochloride<sup>1)</sup> m.p. 106° と混融するも融點降下を來さず Cadinene dihydrochloride m.p. 117~118° と混ずれば m.p. 103~104° となる。此の鹽酸鹽は光學的に不活性なり。

溜分 (vi) と臭化水素の作用 (vi)<sub>a</sub> 2 g を氷醋 7 g に溶解し過剰の臭化水素酸と振盪したるに暫時にして多量の結晶を生ず。之を分離しアルコールより再結晶を行ひたるに m.p. 124~125° となる針状の結晶なり。此者は Cadinene dihydrobromide と混融すれば m.p. 112~114° を呈し其の同一物に非るを示せり。其他 (vi) 溜分は常法により nitrosochloride を與へ CHCl<sub>3</sub> にかしたる後アルコールを以て沈澱すれば m.p. 94~96° の細かき針状結晶となる。又 nitrosite 及び nitrosate の生成に就て實驗したるも何れも結晶状物質を得るに至らず。又 Liebermann 呈色反應は黄橙色より橙赤色にして氷醋溶液を用ふれば綠色を経て堇色を呈す。此の點も Cadinene とは異る。<sup>2)</sup>

此溜分も Na 及びアミールアルコールにて還元せられざる故 conjugate の二重結合を有せざる者にして還元實驗後回収されたる油は  $d_4^{30}$  0.9019;  $n_D^{30}$  1.4993; b.p. 267°/765 mm の如き性質を呈し臭素吸収量より計算したる二重結合の數は 1.81 なり。

溜分 (vi)<sub>b</sub> は常溫に放置する時徐々に其の粘稠度を増加し、其他の物理的諸性質も同時に變化を來すを認めたり。次に四ヶ月の經過に伴ふ變化の狀況を示せば

	$d_4^{20}$	$n_D$	$\alpha_D$	b.p.	M.R.
原物質	0.9169(30°)	1.5050(30°)	+3.40°(27°)	269°/750 mm	65.99
四ヶ月後 <sup>3)</sup>	0.9186	1.5068(20°)	+8.08°(20°)	266°/765 mm	66.07

1) 池田: *Loc. cit.* 2) Cadinene は CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH 共に綠→堇→赤。 3) 四ヶ月後原物質に Na を加へて再蒸溜したる主溜物なり。



Liebermann 呈色反應は濃緑青なり。茲に注意すべきは旋光度の増加することにして之此の溜分が単一物に非ずして少くとも二ケ以上の近似せる物質より成ることを示すものと云ふべし。

溜分 (vii) Sesquiterpene と Sesquiterpene alcohol の混合物にして HCl にて常法により處理するときは結晶を生ず。再結晶後 m.p. 105.5~106.5° にして溜分 (vi) より得たるものと同一物なり。同時に又濃沃水素酸を働かせたるに振盪暫時の後結晶の析出を認めたり。之を濾過し少量のアセトンにて洗へば m.p. 109~110° の褐赤色の結晶となる。更にアセトンより再結晶し m.p. 114~116° となりたり。此の結晶は不安定にして放置すれば油状となる。

溜分 (viii) と Sesquiterpene alcohol 溜分 (viii) は尙多量に Sesquiterpene を含有せる Sesquiterpene alcohol なることは其元素分析の結果より容易に推定し得。

物質	0.1047 g	CO <sub>2</sub>	0.3230 g	H <sub>2</sub> O	0.1047 g
實驗數		C	84.13%	H	11.08%
		C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>	88.2		11.8
		C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O	81.1		11.7

試料不充分の爲精製不能 Phenylurethane も bromide も結晶として得られず。脱水を蟻酸にて行ひたる結果生成したる Sesquiterpene の性質次の如し  $d_4^{20}$  0.9212;  $n_D^{20}$  1.5124; b.p. 269°/765 mm; Cadinene に比し  $d$ ,  $n_D$  共に稍々大なり。此者を硫黄にて脱水したるに少量ながら Cadalin picrate を得。m.p. 114~115° にして既知の物質と混融により之を證明し得たり。

### 概 括

本油は Terpene として  $\alpha$ -Pinene 14%,  $\gamma$ -Terpinene 10% 及び  $p$ -Cymene 6%, Sesquiterpene として Caryophyllene 型のもの 43%, Cadinene 型のもの 21% を含み其他に未詳のアルデヒド 2% 及び Terpene alcohol と Sesquiterpene alcohol 併せて凡そ 4% を含むものなり。

藤田安二 リナロールの接觸的異性化 (本誌第五十五帙第一號所載) 正誤

頁	行	誤	正
7	中央	240°	340°
8	1 行目	酸化白土	酸性白土
9	7 行目	Na	Br <sub>2</sub>
〃	下より12行目	ついて	ついに

藤田安二 イソアミルアルコールの接觸的變化 (本誌第五十五帙第一號所載) 正誤

13	12 行目	(7)	(6)
----	-------	-----	-----