

## 楓仔葉油の成分に就て (第二報)

(昭和九年一月廿五日受領 昭和九年三月廿五日印刷)

加 福 均 三 野 副 鐵 男 畑 忠 太

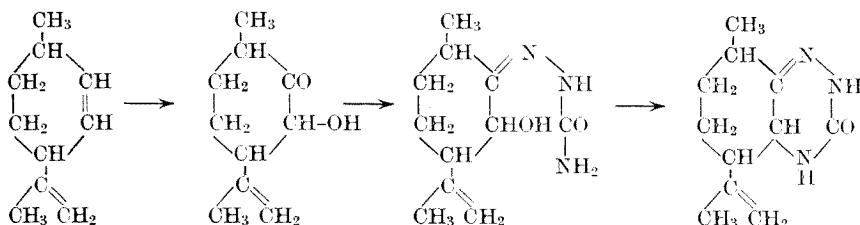
楓仔 (*Liquidambar formosana*, Hance) は金縷梅科 (Hamamelidaceae) に屬する落葉喬木にして廣く臺灣全島の山野に分布す。其葉は特徴ある芳香を有し幹は又之を傷くる時は多量の芳香性樹脂を分泌す。著者の一人<sup>1)</sup>は先に少量の葉油を得て其性質成分を検したるが其結果該精油の物理的諸性質並に化學的諸恒数は米國産 *Styrax* 葉油<sup>2)</sup> と殆ど一致し其成分として Camphene, Dipentene, *l*- $\alpha$ -Pinene 等を檢出するを得其他に尙おそらくは  $\beta$ -Pinene, Phellandrene を含有するならむと報告し且其特異の芳香は高沸點部の含酸素化合物の存在に基くことを云へり。而して試料の關係上永く此研究は中絶し居たるが該高温沸點部を貯藏中其器壁及液體中に美しき平板狀結晶の析出を認め其融點を測定したるに 165°-166° を示したり。此者は恐らくは該溜分の Autoxidation の產物ならんも其量少き爲遂に其何者なるかを究むるに至らざりき。然るに今回稍々多量の試料を入手するを得たるを以て著者等は本油の諸成分殊に高沸點部を精査し之を共同屬異種なる *Liquidambar orientale*, Mill<sup>3)</sup> 及び *Liquidambar styraciflua*, L.<sup>3)</sup> の葉精油と比較せんと試みたるが其結果遂に殆ど凡ての成分を闡明するを得たるを以て茲に之を報告す。

テルペン部は本油の約 88% を占め其 6 割以上は *l*- $\alpha$ -Pinene, Camphene, 及び  $\beta$ -Pinene より成り尙  $\gamma$ -Terpinene, Dipentene 及び少量の  $\alpha$ -Terpinene, *p*-Cymene,  $\alpha$ -Phellandrene 等を含有す。Styrol の存在は認むる能はず。茲に注意を要するは此テルペン部を注意して分溜する時 170° 附近に溜出する部分稍々豊富にして如何に組織的に分溜を繰返すも此部分は常に相當多量に集積することにして而かも其物理的諸性質及收量は略々一定の値をとるに至ることなり。而して臭素吸收量及び分子屈折等より此部分は大體に於て單環式テルペンに一致するを認むれども其沸點は單環式テルペンと双環式テルペンとの中間に位す。文獻によるに 168~172° の間に常壓沸點 (又は夫に相當する減壓沸點) を有するテルペンは Myrcene<sup>4)</sup> Cryptotane<sup>5)</sup>,  $\Delta_3$ -Carene<sup>6)</sup>,  $\Delta_4$ -Carene<sup>7)</sup>, Chamene<sup>8)</sup>, Isochamene<sup>8)</sup> 等あるのみなり。然れども本油中の 168~172° 溜分は以上の何れもと異り不安定にて酸化し易き點は Chamene に類似せるも物理性其他の恒数は之に非ざることを指摘し寧ろ  $\Delta_3$ -Carene 若くは  $\Delta_4$ -Carene に近似す。

著者等は此點を探究せんと欲し先づ其 hydrochloride より再成したる物質につき Sylvestrene の呈色反應を試みたるに之は陰性の結果を與へ又 nitrosate, nitroschloride 其他  $\Delta_3$ - 及び  $\Delta_4$ -Carene の酸化生成物の生成を検したるが何れも好結果を與へず。次に近來 Henry 及び Paget は混合テルペンの檢索に Beckmann's chromic mixture の使用を推奨せる故著者等も此方法の應用を試みたり。文獻を按ずるに  $\alpha$ -Terpinene は  $\gamma$ -Terpinene と異り Beckmann 液により容易に Dimethyl acetonyl acetone (semicarbazone m.p. 201°) と微量の  $\alpha\alpha'$ -Dihydroxy- $\alpha$ -methyl- $\alpha'$ -isopropyl-adipic acid (m.p. 189°) を與ふれども Limonene<sup>9)</sup> は之に反して Beckmann 液に作用されにくく少量の 1-2-8-Trioxymenthane (m.p. 122°) と (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O)<sub>2</sub> なる keto-lactone (semicarbazone m.p. 210°) とを與ふるのみ。又  $\alpha$ -Phel-

1) 第一報. 加福, 田崎: 臺灣總督府研究所報告 第四回(大正五年); 工業化學雜誌 35 (1916), 516.  
2) *Bericht von Schimmel & Co.*, 1898, 58. 3) Gildemeister u. Hoffmann: 'Die ätherische Oele' (1929) Bd. II, 781. 4) 同上, Bd. I, 305. 5) 平尾: 工業化學雜誌, 29 (1926)—*Kp*<sub>15</sub>: 67~68°. 6) Gildemeister u. Hoffmann: 'Die ätherische Oele,' Bd. I, 327. 7) 同上. 8) 加福, 野副, 畑: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 6 (1931), 40. 9) 後述.

landrene<sup>1)</sup> は Thymo-quinone (disemicarbazone  $C_{12}H_{18}O_2N_6$  m.p.  $237^\circ$  etc.) と二つの ketolactone  $C_{10}H_{16}O_3$  (semicarbazone m.p.  $183^\circ$ ) 及び  $C_9H_{14}O_3$  (semicarbazone m.p.  $187^\circ$ ) を與ふ。又  $\Delta_{2,8}$ -Menthadiene<sup>2)</sup> は同じ方法にて  $C_{10}H_{16}O_2$  なる hydroxyketone を與へ此者の semicarbazone は初め  $204^\circ$  にて融解すれども繰返し再結晶を行ふ時は水を失ひて  $C_{11}H_{17}ON_3$  (picrate m.p.  $158^\circ$ ) となる。Henry 及び Paget は之を説明して

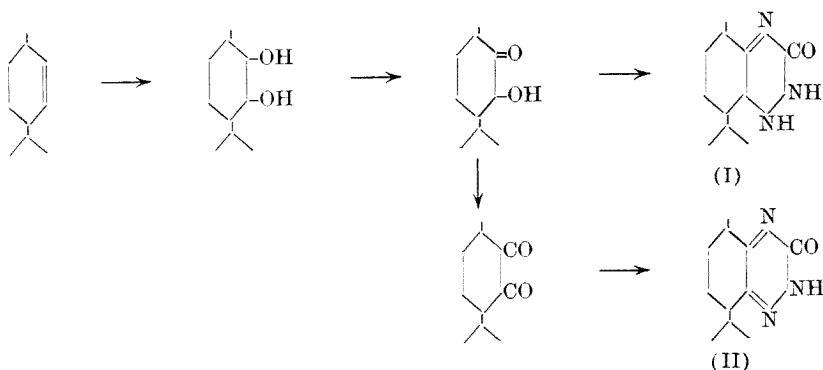


の如き機構によるものとせり。其後 Simonsen は更に此方法を双環式テルペンに應用し  $\Delta_3$ -Carene<sup>3)</sup> より *trans*- 及び *cis*-Caronic acid (m.p.  $203^\circ$  &  $124^\circ$ ), Terebinic acid (m.p.  $174^\circ$ ), Dimethyl-malonic acid (m.p.  $185\sim 190^\circ$  dec.), 及び Homoterpenyl-methyl-ketone (m.p.  $43^\circ$ , semicarbazone m.p.  $196^\circ$ ) 等を得又  $\Delta_4$ -Carene<sup>4)</sup> よりは *trans*-Caronic acid, Terebinic acid, 及び Dimethyl-malonic acid の他に融點  $205\sim 207^\circ$  の semicarbazone を與ふる中性物質を得たり。著者等は本油の Terpene 部中の  $168\sim 172^\circ$  溜分に如上の處理を加へ而して得たる生成物を實驗の部に記載せる方法にて分離したる後夫れ夫れ semicarbazide と作用せしめて次に掲ぐる四種の物質を結晶狀に遊離せり。

- $C_8H_{13}ON_3$  (又は  $C_8H_{15}ON_3$ ) m.p.  $178\sim 179^\circ$ — $C_7H_{10}O$  及び  $C_7H_{12}O$  なる ketone の semicarbazone.
- $C_{12}H_{24}O_2N_6$  (又は  $C_{12}H_{26}O_2N_6$ ) m.p.  $196^\circ$  w. dec.— $C_{10}H_{16}O$  なる不飽和 ketone の semicarbazide-semicarbazone か又は  $C_{10}H_{14}O_2$  なるダイケトンの disemicarbazone.
- $C_{11}H_{19}O_2N_3$  m.p.  $201\sim 202^\circ$ — $C_{10}H_{16}O_3$  なる ketolactone の semicarbazone.
- $C_{11}H_{15}ON_3$  (又は  $C_{11}H_{17}ON_3$ )  $182^\circ$  w. dec.—黄色針狀結晶なり、尙この母液より暗赤色を帯びたる鹽基性臭氣の物質を得たるも結晶とする能はず。

以上の諸誘導體は  $\Delta_3$ -Carene,  $\Delta_4$ -Carene はもとより其他此溜分として考へられ得べきテルペン中  $\alpha$ -Terpinene, Limonene,  $\alpha$ -Phellandrene,  $\Delta_{2,8}$ -Menthadiene, *p*-Cymol 等の酸化誘導體の何れもと一致せざること明白にして何れも新物質ならむと思考せらる。但之等新物質の相互關係は未だ充分闡明するを得ざるを以て各が單一なるテルペンより誘導せられたるものか將又各別に異なるテルペンより來るものなるかは不明なり然れども楓仔葉精油中に少くとも一箇の未知テルペンが存在すべきことは略々想像に難からざる處なり。殊に物質 (iv) は其色、溶解度等より考ふるに通常の semicarbazone に非ずして  $\Delta_{2,8}$ -Menthadiene につき Henry 及 Paget が考へたる如く一種の *o*-oxyketone 又は *o*-diketone と semicarbazide との縮合にて生じたる triazine 誘導體 (I 又は II) なるべきを思はしむ。随つて原物質は (2) の位置に一箇の二重結合が存在せるものと考へらる。

1) Henry, Paget: *J. Chem. Soc.*, 1928, 70. 2) *J. Chem. Soc.*, 127 (1925), 1649. 3) *J. Chem. Soc.*, 131 (1929), 305. 4) *J. Chem. Soc.*, 131 (1929), 909.



然るに (2) の位置に二重結合を有する既知テルペンは  $\alpha$ -Phellandrene,  $\beta$ -Phellandrene,  $\Delta_{2,5}$ -Menthadiene (Isolimonene) の三種あるのみなるが著者等は物理性特に其沸点の關係に鑑み此テルペンは單環式と考ふるよりも寧ろ Carene, Sabinene の如き開き易き第二環を有する双環式と考へんと欲す。暫く之に Liquidene なる名稱を附し次の機會をまつて其構造を討究せむ。

テルペンアルコールに相當する溜分は全油の 10% を占め其 80% 以上は *d, l*-Terpinenol-4 なり。*d, l*-Terpinenol-4 は嘗て Majoranöl<sup>1)</sup> Zeylon-Cardamomenöl<sup>2)</sup>, 樟牛油<sup>3)</sup>, 梔柏葉油<sup>4)</sup> 等に發見されたれども *d, l*-化合物として天然に發見されたるは之を以て嚆矢とす。而して文獻を涉獵するに *d, l*-Terpinenol-4 の誘導體として報告せられたるものあるを聞かず茲に著者等は二三の實驗の結果若干の新誘導體を製出せり。其一は nitrolpiperidide にして融點 109° の nitrosochloride より容易に常法により誘導するを得。此 nitrolpiperidide をアルコールにて分別再結晶を繰返すときは溶解度大なる m.p. 155~156° の針狀結晶と比較的溶け難き m.p. 181~182° の柱狀結晶とに分離するを得。此兩者を區別する爲著者等は前者を  $\alpha$ -後者を  $\beta$ -nitrolpiperidide と命名せん。永井藥學博士<sup>5)</sup> は樟牛油中の *d*-Terpinenol-4 より m.p. 112° の nitrosochloride 及び m.p. 122~124° の nitrolpiperidide を得たるが夫れが果して旋光性の誘導體なるや或は又 *d, l*-物質より來れるものなるや未だ確むることを得ず。次に又  $\text{KMnO}_4$  に依る酸化生成物として得られたる 1, 2, 4-Trioxymenthane は半分子の結晶水を含み其融點 72~74° なり而して無水物は m.p. 102~104° を示す。稀硫酸と之を暖むるときは活性の誘導體<sup>6)</sup> 同様に *d, l*-Carvenone と *p*-Cymol を與ふる故 *d, l*-Terpinenol-4 より來れることは疑なし。

尙此 *d, l*-Terpinenol-4 の一部はエステル (おそらくは酪酸エステル) として含有さる。又同時に右旋性を有する一種の他のアルコール少量を含有すべきことは其沸点が少々低く且  $\text{KMnO}_4$  による酸化に際して m.p. 92~94° の他の Trioxymenthane を生ずること又此 Trioxymenthane が稀硫酸と暖むるも *p*-Cymol, Menthenone, Carvenone 等を與へざる點に徴して明かなる處なり。但其構造は未だ明かにするを得ず。

沸点 110°/11 mm の部分は一級アルコールにして m.p. 121~122° の Ester phthalic acid を與へ其銀鹽は m.p. 173~164° を示し Benihiol<sup>7)</sup> に一致す而して混融の結果誤なきを慥め得たり。

尙其他 *l*- $\alpha$ -Terpineol, Borneol 等の微量が本油中に存在することを證明し得たるが嘗て著者の一人 (加福) が古き楓仔葉油の一溜分より析出するを認めたる m.p. 195~196° の葉狀結晶は何れの部分に於ても檢出するを得ざりき。

1) Wallach: *Ann.*, 350 (1906) 169; 356 (1907) 20. 2) Wallach: *Ann.*, 350 (1906) 168. 3) 永井一雄: 臺灣産樟牛油及油樹油研究報告 (1913). 4) 加福, 野副, 畑: *Loc. cit.* 5) 永井一雄: *Loc. cit.* 6) Wallach: *Loc. cit.* 7) 加福, 市川: 本誌 54 (1933), 1011.

セスキテルペン溜分は全油の約 2% に相當し主として *l*-Caryophyllene 及び *d*-Cadinene より成り又セスキテルペンアルコール溜分は全油の 0.6% に過ぎず此部分には Benihol のエステルと Cadinol とが存在す。又本實驗終了後 *d*, *l*-Terpinenol を中心とするテルペンアルコール溜分より美しき數瓦の結晶 m.p. 170~171° の析出を見たり此物質及び Liquidene の化學に就ては稿を改めて報告すべし。

## 實 験 の 部

### 材料

大正 15 年 10 月臺灣嘉義に於て楓樹の生葉及び稚梢を水蒸氣蒸溜に附し 0.05% の收量を以て採取せるものを都合に依り今日 (昭和 4 年)迄保存しありたるものなり。

本精油は楓特異の芳香を有する淡黄色の液體にして 保存中空氣酸化重合等起して物理性特に比重及び酸價等に大なる變化を來し居るを認めたり、即ち採取當時 (大正 15 年) と實驗當時 (昭和 4 年) における原油の性質を比較すれば次の如し。

	d	n <sub>D</sub>	α <sub>D</sub>	酸價	鹼化價	アセチル化後の鹼化價
採取當時	0.8607 <sup>(21)</sup> <sub>(4)</sub>	1.4731 <sub>(21)</sub>	-10.°6 <sub>(21)</sub>	0.46	0.92	19.2
實驗當時	試量 A 0.9290 <sup>(14)</sup> <sub>(4)</sub>	1.4854 <sub>(14)</sub>	-14.9 <sub>(14)</sub>	34.7		—
	シ B 0.9104 <sup>(17)</sup> <sub>(4)</sub>	1.4825 <sub>(17)</sub>	-14.1 <sub>(17)</sub>	28.9		—

斯の如く 保存中變質し多量の樹脂様物質を生成し居たるを以て先づ原油 (大部分 50°/4 mm を境として上下 2 溜分に分ちて保存しありたる故之を合し) を 3% NaOH 溶液にて振盪し酸、フェノールを抜きたる後分溜に附し各成分の檢出を試みたり。従つて最初より含有せられたる酸、フェノール等は檢出すること能はざりき。

### 分溜

7760 g の全材料を前述の如くアルカリと處理して酸、フェノール等を抜きたる後 Widmar 氏分溜管を用ひ數回に分ちて分溜したるに次の割合にて溜出せり。

	沸點 (12 mm)	收量 (g)	々 (%)
(A) テルペン部	80° まで	6395	82.4
(B) テルペンアルコール部	80~120°	770	10.0
(C) セスキテルペン部	120~140°	149	1.9
(D) セスキテルペンアルコール部	140° まで	45	0.6
(E) 残渣	—	約 400	5.2

残渣 (E) の大部分は原油の沸點 50°/4 mm 以下の部分の空氣酸化重合等に依りて生じたるものなる故之を加ふればテルペン部は原油の 87% 位となる。

### テルペン部の檢索

テルペン部 (A) の約 1230 g を取り初め減壓にて 6 回次に Na 上に常壓にて 3 回分溜を行ひたるに次の溜分を得たり。以下減壓常壓を間はず分溜に際して常に Widmar 氏分溜管を用ひたり。

溜分	沸點 (760 mm)	收量 (g)	$n_D^{14.5}$	$d_4^{16}$	$\alpha_D^{16}$
1	153~156°	82	1.4696	0.8604	-31.2°
2	156~158	157	1.4710	0.8615	-28.3
3	158~160	124	1.4728	0.8617	-23.4
4	160~162	111	1.4744	0.8617	-19.0
5	162~164	113	1.4757	0.8603	-14.7
6	164~166	73	1.4767	0.8585	-10.4
7	166~168	69	1.4774	0.8558	-7.4
8	168~170	51	1.4781	0.8536	-4.7
9	170~172	57	1.4788	0.8513	-3.0
10	172~174	43	1.4793	0.8503	-2.3
11	174~176	82	1.4799	0.8499	-2.3
12	176~178	54	1.4808	0.8504	-2.9
13	178~180	60	1.4825	0.8583	-2.8

各溜分に就き次の諸成分を検出せり。

#### l- $\alpha$ -Pinene

溜分(1)より Ehested<sup>1)</sup>法により m.p. 108~109° の nitrosochloride を得更に nitrolpiperidide (m.p. 118~119°) 及び nitrolbenzylamide (m.p. 120~121°) となし混融に依りて證明せるが尙此外に Bornylchloride (m.p. 124~126°) 及び Pinonic acid semicarbazone (m.p. 205~206°) をも作りたり。

#### Camphene

溜分(3)(4)より Walbaum-Bertram 法<sup>2)</sup>に依り Isoborneol (m.p. 209~210°) 及び其 Phenylurethane (m.p. 137~138°) とを作り混融に依り證明せり。此の溜分は  $\alpha$ -Pinene,  $\beta$ -Pinene の相當多量を含有する故 Isoborneol の收量良好ならず (5~15%)。

#### l, $\beta$ -Pinene

溜分(4)(5)は物理性よりも  $\beta$ -Pinene の存在を豫想さるるが酸化に依り確實に證明せり。

大體 Wallach<sup>3)</sup>に従ひて酸化せるも氷にて充分冷却し反應中温度の上昇を防ぎたり。反應終了後濾過溶液を減壓にて蒸發したる後冷却し好收量を以てナトリウム鹽の結晶を得たり。熱水より再結晶したる後遊離の酸となしたるに 127-128° にて熔融し Nopinic acid と一致す。

上記 Nopinic acid の Na 鹽の母液を更に濃縮して得たる鹽の結晶より 95° の融點を有する酸を得たり。Nopinic acid はベンゾールに溶け易きも此の酸は難溶にして暖きベンゾールにて數回洗ひ乾燥せる結晶は 100~102° の融點を示し Nopinic acid (m.p. 127~128°) と混融するに 105~115° にて熔融す。收量は普通の Nopinic acid の 1/5 位にして低温にて酸化したる故其異性體 (*cis*-Nopinic acid) を混するに到りたるものにあらずやと思ふ。

$\beta$ -Pinene は  $\alpha$ -Pinene 及び Camphene と共に本油の主成分をなす。

#### $\alpha$ -Terpinene 及び $\gamma$ -Terpinene

溜分(11)(12)より KMnO<sub>4</sub> 酸化<sup>4)</sup>に依り  $\gamma$ -Terpinene erythrite (m.p. 236~237°) 及び  $\alpha, \alpha'$ -Dihydroxy- $\alpha$ -methyl- $\alpha'$ -isopropyladipinic acid (m.p. 188~189°) として  $\gamma$ -Terpinene 及び  $\alpha$ -Terpinene の存在を證明せり。但し此場合  $\alpha$ -Terpinene は  $\gamma$ -Terpinene に比し其含有量遙に小なるもの如し。

1) Bericht von Schimmel & Co., April. 1910, 164.  
1907), 228.

2) J. pr. Chem. II, 49 (1794), 1.

3) Ann., 356

4) Wallach: Ann., 262 (1908), 297.

又 HCl の作用により m.p. 50° の Terpinene dihydrochloride を與へたり. 何れも純品との混融により證明せり.

#### p-Cymol

上記 Terpinene の檢出に際し  $\text{KMnO}_4$  にて酸化したる後不變のテルペン分を水蒸氣と共に溜出せしむれば p-Cymol の香氣を有する油分を得. 之を再三  $\text{KMnO}_4$  の稀薄水溶液と振りて不飽和化合物を充分除きたる後 Wallach<sup>1)</sup> に従ひて p-Oxyisopropylbenzoic acid (m.p. 155~156°) を得て p-Cymol の存在を證明せり. 此場合不純の材料を用ふるときは反應溶液は酸性を呈し p-Oxyisopropylbenzoic acid の外に p-Isopropenylbenzoic acid (m.p. 159~160°) 及び m.p. 255° の酸を混するに到る.

#### Dipentene

溜分 (11) の 30 g を取り同容の水醋に溶し冷却しつつ HCl を飽和せしめ尙 2 日間氷室に放置の後醋酸を除き分溜に附したるに次の 2 つの主溜分を得たり.

(a) 113~117°/11 mm. (b) 117~120°/11 mm.

寒劑にて冷却する時 (a) (b) 共に結晶を析出したる故別々にアルコールより再結晶せるに (a) は 51~52°, (b) は 49~50° にて熔融し, (a) (b) よりの結晶を混する時は常溫にて液體となれり. 而して此等をボンカン皮油の Limonene より得たる Dipentene dihydrochloride (m.p. 50°) 及び梔柏葉油の Sabinene より得たる Terpinene dihydrochloride (m.p. 52°) の結晶と夫々混融する事に依り (a) よりの結晶は Terpinene dihydrochloride, (b) よりのは Dipentene dihydrochloride なる事を確めたり.

又溜分 (11) は其まゝにては Dipentene tetrabromide の結晶を與へざる故先づ Beckmann 氏クロム酸混合液と振りたる後残れる油分に冷却しつつ臭素の水醋溶液を脱色が止む迄加へ一日放置したる後減壓にて醋酸及び不變のテルペン, 等を除きたる後残渣を冷却して少量の結晶を得たり. 之を醋酸エステルより再結せるに 118~121° の m.p. を示し Dipentene tetrabromide (m.p. 123~124°) と混融するも融點の降下なかりき. (m.p. 121~124°)

#### $\alpha$ -Phellandrene

溜分 (8)-(12) は石油ペンチン溶液にて水醋と亞硝酸曹達にて處理する時少量の m.p. 110~112° の結晶を析出せり. 之物質は  $\alpha$ -Phellandrene- $\alpha$ -nitrite<sup>2)</sup> と一致するならんと思はるるも微量のため確定するに到らざりき.

#### $\Delta_3$ 及び $\Delta_4$ -Carene の存在せざること

溜分 (8) (9) の 50 g を 2 倍容の水醋に溶し乾燥せる HCl を飽和せしめ二日間氷室に放置したる後水中に注ぎ油分をエーテルにて取り, 曹達にて洗ひ乾燥したる後之よりエーテルを除き減壓にて次の二溜分に分ちたり.

(a) 75~100°/15 mm. 21 g. (b) 100~130°/15 mm. 20 g.

(b) は冷却する時少量の結晶 (m.p. 50°) を析出せるがこの物質は混融の結果 Dipentene dihydrochloride なることを確めたり.

(a) (b) を夫々水醋と無水醋酸曹達と加温して炭化水素を再成したるものにつき Sylvestrene の呈色反應を試みたるに黄赤色を呈するのみにして  $\Delta_3$ -Carene,  $\Delta_4$ -Carene を含有せざることを知りたり.

又溜分 (8) (9) は前述の如く微量の  $\alpha$ -Phellandrene- $\alpha$ -nitrite と Dipentene dihydrochloride を與ふる外 nitrosochloride, nitrosate<sup>3)</sup> 共に結晶狀に得られず又  $\text{KMnO}_4$  に依る酸化を試みたるも 1,1-Dimethyl-2, $\gamma$ -ketobutylcyclopropane-3-carboxylic acid (semicarbazone; m.p. 182~183° や trans-

1) *Ann.*, 264 (1891), 10; R. Meyer u. Rosicki: *Ann.*, 219 (1883), 282. 2) Wallach, (Gildemeister: *Ann.*, 246 (1888), 282. 3)  $\Delta_3$ -Carene nitrosate: m.p. 147.5° (分解).

Caronic acid (m.p. 203°) 等の  $\Delta_3$  又は  $\Delta_4$ -Carene の誘導體を得ること能はざりき。故に著者等は此等溜分に  $\Delta_3$ ,  $\Delta_4$ -Carene を含有せざるものと考へたり。

常壓にて 168~172° 間に溜出する部分の檢索

上述の如く此の部分には  $\Delta_3$  及び  $\Delta_4$ -Carene を含有せず又鎖状テルペンや Chamene 等も存在せざるものの如し。故にここに存在するテルペンを精査する爲に更にテルペン部の残り全部を減壓にて 6 回、次に Na 上に常壓にて 165~175° 間に溜出する部分のみを集め 0.5° 毎に組織的に數回分溜を繰返したり。此場合毎回各溜分は沸點のみならず其物理性を參考として同一程度の物は之を合し更に分溜する操作を繰返したるに次の如き性質の溜分を得たり。

溜分	沸點(760 mm)	收量 g	$n_D^{26}$	$d_4^{26}$	$\alpha_D^{26}$	分子屈折 (實驗)	臭素吸收量
1	165~166°	66	1.4728	0.8497	-7.0°	44.88	2.2 atom
2	166~167	72	1.4731	0.8490	-5.8	44.95	—
3	167~168	89	1.4732	0.8474	-4.9	45.04	2.2
4	168~169	73	1.4733	0.8460	-3.9	45.12	—
5	169~170	73	1.4734	0.8450	-3.5	45.24	2.4
6	170~171	92	1.4739	0.8443	-3.1	45.26	2.4
7	171~172	97	1.4742	0.8440	-2.7	45.30	2.5
8	172~173	90	1.4744	0.8438	-3.0	45.33	—
9	173~174	72	1.4745	0.8478	-3.4	45.34	2.3
10	174~175	90	1.4749	0.8439	-3.6	45.36	—
11	175~176	135	1.4751	0.8443	-3.4	45.36	—
12	176~178	80	1.4757	0.8459	-3.5	45.32	—

即ち分子屈折及び臭素吸收量は大體  $C_{10}H_{16}F_2$  即ち單環式テルペンに一致するを見る。

Beckmann 氏クロム酸混合液に依る酸化

溜分(3)(4)の 150 g を Beckmann 氏クロム酸混液 2500 cc と數回に分ちて振盪す。最初は發熱する故冷水にて冷し 60° 以上に上昇せしめざる様にし又時々栓を開きて容器中の炭酸ガスを放出せしむ。斯くして振盪を續くこと 12 時間にして止め油分を分離し水溶液は反復してエーテルにて浸出し水洗後エーテルを追出し分離せる油分と合す (140 g)。之を 10%  $NaHCO_3$  水溶液と處理し常法によりて (A) 中性部の 120 g と (B) 酸性部の 13 g とに分離せり。

中性酸化生成物

(A) は之を水蒸氣蒸溜に附し溜出する部分 (a) 98 g と殘渣 (b) 8 g とに分離せり。

(a) は黄色を呈し強きケトン臭を有する液體にして  $d_4^{25} = 0.8570$ ;  $n_D^{26.5} = 1.4755$ ;  $\alpha_D^{26} = -13.6^\circ$  之を減壓にて次の 3 溜分に分溜せり。

溜分	沸點	收量	$n_D^{26.5}$	$d_D^{26.5}$	$\alpha_D^{26}$
(a <sub>1</sub> )	85~90°/50 mm	73 g	1.4768	—	-13.09
(a <sub>2</sub> )	—→95°/12	4	1.4770	—	-10.5
(a <sub>3</sub> )	95~105°/12	6	1.4795	0.9626	-17.5

此等の溜分を semicarbazide と處理して次の諸誘導體を得たり。

Semicarbazone ( $C_8H_{13}ON_3$  又は  $C_8H_{15}ON_3$ ), m.p. 178~179°

溜分 (a<sub>1</sub>) は過剰の鹽酸セミカルバジド及び醋酸曹達の溶液を加へ時々振りて 2 日間放置せるに細

き針状の結晶を析出せり。之を濾別水洗し熱きアルコールと數回處理して可溶性不純物を去りたるものは乾燥後 178~179° にて熔融す。無水アルコールの多量より再結晶するも融點不變なり。

分析	物質	窒素 (cc)	N
	2.68 mg	0.630 cc (29.5°, 760.4 mm)	25.48%
	3.48	0.580 (29.8°, 760.4 mm)	25.28%

計算  $C_8H_{13}ON_3$  25.1%,  $C_8H_{15}ON_3$  24.8%,  $C_9H_{16}ON_3$  23.2%

即ち  $C_7H_{10}O$  又は  $C_7H_{12}O$  なる ketone の semicarbazone なり。

#### Dipentene 及び *p*-Cymol の誘導體

上述の semicabrazone を濾別せる母液を水蒸氣蒸溜に附し左旋光性 ( $\alpha_D = -13.7^\circ$ ) の弱き Limonene 並びに *p*-Cymol 様の香氣を有する油分を得たり。而して此等炭化水素の存在は常法により Dipentene tetrabromide (m.p. 122~124°) 及び *p*-Hydroxy-isopropyl-benzoic acid (m.p. 155~156°) として混融に依り證明せり。

Dipentene 及び *p*-Cymol が最初より此溜分に相當含有せられたるか又はクロム酸處理に際して他のテルペンより分子内移動及び脱水素等に依りて生じたるかは不明なり。又この左旋光 ( $\alpha_D -13.7^\circ$ ) の原因についても確定するに至らざりき。

#### $C_{12}H_{24}O_2N_6$ 又は $C_{10}H_{20}O_2N_6$ , 分解點 196°

( $a_2$ ) ( $a_3$ ) は同様に semicarbazide, acetate と處理するとき約 3.5 g の微結晶を與へたり。水及び熱き酒精にて洗ひたる後多量の無水酒精より再結晶せるものは 190° の分解點を有する白色細針状結晶にして分析の結果は次の如し。

分析	物質	窒素 (cc)	N
	4.34 mg	1.206 cc (30.5°, 760.5 mm)	29.87%
	2.73	0.749 (30.5°, 760.5 )	29.49%

計算  $C_{12}H_{24}O_2N_6$  29.6%  $C_{12}H_{24}O_2N_6$  30.0%

即ち  $C_{10}H_{16}O$  なる ketone の semicarbazide semicarbazone なるか  $C_{10}H_{14}O_2$  なる diketone の disemicarbazone に相當するも稀鹽酸に比較的溶け易き點より前者にあらずやと思考す。Thymochinone の誘導體<sup>1)</sup>にあらざること明なり。

#### トリアゼン誘導體の生成

上記の semicarbazide 化合物を濾別せる殘油分は濃赤色を呈し多少鹽基性の香を有す。これに水蒸氣を通じて揮發性の物質を除きたるにフラスコ残留物は固化し冷却後水溶液中より黄色結晶を析出せり。之を 80% アルコールに溶し脱色炭にて處理したる後冷却せるに美しき濃黄色の針状結晶を析出せり。更に精製せる結晶は 182° の分解融點を示しアルコール、エーテルに可溶なり。分析の結果次の如し。

分析	物質	窒素 (cc)	N
	5.74 mg	1.068 cc (30.4°, 759.8 mm)	20.09%
	2.82	0.541 (30.5°, 760 )	20.50%

計算  $C_{11}H_{16}ON_3$  20.5%,  $C_{11}H_{17}ON_3$  20.3%

此物質の第一回の再結晶母液より暗赤色粘稠の鹽基性の香を有する油分を得たるが冷却するも結晶せず又 picrate 等も結晶状に得る能はざりき。

1) Henry, Paget: *J. Chem. Soc.*, 1928, 70.



Ketolactone semicarbazone.  $C_{11}H_{19}ON_3$  m.p. 201~202°

中性酸化生成物の水蒸氣蒸溜残渣 (b) も同様に處理して約 5 g の semicarbazone の結晶を得たり。熱酒精より再結晶せるものは m.p. 201~202° にして Pinonic acid semicarbazone (205~206°) と混融するに 180~186° にて熔融し全く異物質たることを示せり。アルコール其他の有機溶劑に難溶なり。

分析	物質	窒素 (cc)	N%
	3.11 mg	0.520 cc (30°, 760.2 mm)	17.71%
	2.87	0.463 (29.5°, 759.0 )	17.45%
計算	$C_{11}H_{19}O_3N_3$ 17.4%,	$C_{10}H_{17}O_3N_3$ 18.5%	

即ち  $C_{10}H_{16}O_3$  なる ketolactone の semicarbazone に相當す。

(B) 酸性酸化生成物

(B) は水蒸氣蒸溜に附したるに殆んど溜出せず。残渣より 0.5 g の semicarbazone の結晶を得たり。アルコールより再結晶後 m.p. 202~203° にして Pinonic acid semicarbazone (205~206°) と混融するときは融點降下したる (175~185°) も前記 ketolactone の semicarbazone (201~202°) と混融せるに融點の降下を見ず。おそらく前記 ketolactone に相當する hydroxyketo acid  $C_{10}H_{20}O_4$  より誘導されたるものなるべし。

分析. 物質 3.8 mg, 窒素 0.618 cc, (30.°1, 759.8 mm), N=17.38%, 計算= $C_{11}H_{19}O_3N_3$  として N=17.4%.

**テルペンアルコール部の檢索**

テルペンアルコール部は更に 8 回分溜を繰返したるに次の如き諸性質の溜分を得たり。

溜分	壓	沸點	收量	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$\alpha_D^{20}$	エステル價
1	50 mm	98~104°	10 g	1.4824	0.835	- 0.6°	13.99
2	〃	104~118	13	1.4814	0.860	+ 0.8	20.82
3	〃	118~120	23	1.4796	0.921	+ 1.9	24.20
4	〃	120~122	80	1.4786	0.933	+ 2.0	17.84
5	12 mm	→ 94	506	1.4794	0.935	- 0.7	12.50
6	〃	94~96	30	1.4804	0.937	- 6.6	15.77
7	〃	96~98	13	1.4816	0.938	-10.1	20.64
8	〃	98~100	17	1.4830	0.940	-13.9	22.2
9	〃	100~102	19	1.4846	0.941	-15.8	18.6
10	〃	102~106	18	1.4875	0.942	-12.5	17.4
11	〃	106~110	12	1.4912	0.941	- 6.5	22.0
12	〃	110~114	14	1.4934	0.937	- 3.6	35.8
13	〃	114~118	18	1.4965	0.928	- 8.5	25.3
14	〃	118~120	10	1.4985	0.920	-12.3	—

此等の諸溜分より次の諸成分を檢出せり。

d. l-Terpinenol-4.

テルペンアルコール溜分中の最も主なる (5) 溜分は旋光度殆んど無く香は梔柏葉油中の d-Terpinenol-4 と全く同様なり。含有するエーテルを酒精性苛性加里にて加水分解したる後常法によりアルコール分を集め蒸溜せるに次の如き主溜分を得たり。

沸點 (12 mm)=92~93°; 沸點 (50 mm)=122~123°;  $n_D^{16}=1.4807$ ;  $d_4^{20}=0.9357$ ;  $\alpha_D=+0.21$ ;  
分子屈折: 46.78;  $C_{10}H_{18}OF_1$  として計算 M.R.=47.23.

Nitrosochloride

Ehestedt 法<sup>1)</sup>に依り融點 104~105° (分解) の結晶を得たり。エーテル, 石油エーテルに難溶なれども熱きアセトン, アルコール, クロロフォルムには少しく溶けて青色を呈す。熱きアルコールに溶し少しく水を加へて冷却する時は美しき無色針狀の結晶を析出す。2回再結晶せる後 109° の分解融點を示し比較的安定にして純品は數ヶ月保存することを得。

此物質を Piperidine と作用せしめて 155~172° に融くる Nitrolpiperidide を得たり。之を 7% アルコールより再三分割再結晶を反復し次の二異性體に分離することを得たり。

$\alpha$ -Nitrolpiperidide: m.p. 154~155.5° の比較的アルコール等に溶け易き針狀結晶にして分析の結果次の如し。

分析: 物質=4.92 mg, N=0.373 cc (30.6°; 761.5 mm); 實驗 N=9.99%; 計算  $C_{17}H_{26}O_2N$ :  
N=10.4%.

$\beta$ -Nitrolpiperidide: m.p. 181~182°.  $\alpha$ -異性體よりもアルコールに溶け難き柱狀結晶なり。兩者等量混合せるものは 153~170° にて熔融す。分析の結果次の如し。

分析: 物質=3.62 mg N=0.352 cc (30.6°; 761.0 mm) 實驗 N=10.50%; 計算  $C_{17}H_{26}O_2N$ :  
N=10.4%

d,l-1,2,4-Trioxymenthane.

Wallach<sup>2)</sup> に従ひ KOH の存在のもとに  $KMnO_4$  の稀薄溶液にて低温酸化を行ひ  $MnO_2$  を濾別したる母液を減壓にて濃縮し之にクロロフォルムを加へて冷却する時は多量の結晶狀固體を生ず。之を暖きクロロフォルムに溶し數回水洗の後濃縮冷却して結晶せしめたるものは乾燥(減壓加温)後 70~72° の m.p. を示せり。クロロホルムより再結晶せるものは "Crystal-chloroform" を含有し之を完全に除去すること多少困難なる故一度之を熔融し一時に多量のエーテルを加へたるに "Crystal-ether" を含む美しき無色針狀の結晶を析出せり。後者は減壓にて乾燥する時容易にエーテルを出して m.p. 72~73° の Trioxymenthane を與ふ。尙  $\frac{1}{2}H_2O$  を含有し更に減壓 (10 mm) 60° 位に乾燥する時初めて無水となり 100~102° にて熔融す。分析の結果次の如し。

分析: 物質 0.0556 g を 10 mm 60°C にて 3 時間乾燥せるに減量 3.1 mg, 實驗: 結晶水=5.57%,  
計算:  $C_{10}H_{20}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ :  $H_2O=4.70\%$ , 物質: 0.0525 g  $CO_2=0.1238$  g;  $H_2O=0.0529$  g;  
C=64.21%; H=11.13%; 計算  $C_{10}H_{20}O_3$ , C=63.82%; H=10.64%.

前述の m.p. 70~72° の結晶を稀硫酸と湯浴上に加温するとき p-Cymol 及び ketone 様臭を有する油分を分離す。之より semicarbazone を作りアルコールより再結晶せしむるに 204~205° の融點を示し Carvenone semicarbazone と混融するも m.p. の降下なし。

m.p. 91~93° の Trioxymenthane に就て

前述のテルペンアルコール溜分 (1)~(4) の右旋光性は含有せらるるエステルに依るならんかと考へ先づ加水分解したる後再び分溜したるに其旋光度沸點等共に 前と大差なく別に少量の暗赤色樹脂様物質を生ずるを認めたり。即ち右旋光性は含有せられ居る一種の遊離アルコールに依るものにして此以外に尙不安定なるアルコールのエステルの少量を混有し居ることを知り。主溜分として此より得たる右旋アルコールの性質は次の如し。

1) *Loc. cit.* 2) *Ann.*, 350 (1906), 168; 356 (1907), 206; *Ber.*, 40 (1903), 596.

b.p. = 119~120°/50 mm ;  $n_D^{25} = 1.4763$  ;  $d_4^{25} = 0.9310$  ;  $\alpha_D^{25} = +2.68$ . 分子屈折 = 46.68 ;  $C_{10}H_{18}O$  として計算 M.R. = 47.23.

Phenylurethane は永く放置するも結晶するに到らず又微量の *d, l*-Terpinenol-4 の nitrosochloride を與ふるのみにして他は結晶とならず.

$KMnO_4$  に依る酸化生成物として m.p. 91~93° の一種の Trioxymenthane を得たるも從來知られたるものとは一致せず又結晶水を包含せず. 此物質の分析其他に關しては追て報告することとす.

#### *l*- $\alpha$ -Terpinol

溜分(6)~(9)を合し加水分解後分溜に附し次の如き性質の主溜分を得たり.

b.p. = 100~102°/12 mm ;  $n_D^{20} = 1.4855$  ;  $d_4^{20} = 0.943$  ;  $\alpha_D = 20.5$ .

之を Phenylisocyanate と混じ永く(4ヶ月)放置せるに全部固化せり. 之より再結晶により精製せる Phenylurethane は m.p. 108~109° にして福州杉より得たる  $\alpha$ -Terpinylphenylurethane (m.p. 111~112°) を混するも融點降下を見ざりき.

#### Borneol

(10)~(14) 溜分を加水分解後 Trioxymenthane を作る目的にて  $KMnO_4$  の冷溶液にて酸化したる後水蒸氣を通じたるに受器の冷所に微量の結晶を附着するを見る. m.p. 207~209° にして香に依り Borneol なることを知れり.

#### *l*-Benihiol

溜分(10)~(14)の加水分解後 12 mm にて 110° 以上に溜出する部分を集め無水フタル酸と混じ 120° の油浴中に一時間熱するとき一部分は反應して之より固體の phthalic ester acid を與ふ. アルコールより再結晶するときは菱形の新しき結晶を與へ其融點 121~122° にして銀鹽は針狀に結晶し m.p. 163~164°. 共に Benihiol の相當する誘導體と混融するも融點降下を見ず. phthalic ester acid (m.p. 121~122°) は酒精溶液として +8.9° の比旋光度を示せり.

#### *d, l*-Terpinenol-4-valerianate (?)

上記溜分の加水分解後の初溜は  $\alpha_D = +0.9^\circ$  にして m.p. 109° の nitrosochloride 及び m.p. 177~178° の nitropiperidide を與ふ. 混融に依りて Terpinenol-4 の誘導體も一致する事を知れり. 即ちこれが一部エステルとして存在せしものなり.

加水分解のアルカリ性溶液よりエステルとして之と結合し居たる酸を遊離し銀鹽を作りて分析に附したる結果次の如し.

銀鹽分析: 物質 3.82 mg ; Ag = 2.10 mg ; Ag = 55.09% ; 計算  $C_4H_7O_2Ag$  Ag = 55.34% ,  
 $C_5H_9O_2Ag$  Ag = 51.63.

即ち多分酪酸(又は異性酪酸)エステルとして存在せしものならん.

### セスキテルペン部

(c) を Na 上に5回分溜して次の溜分を得たり.

溜分	沸點 (12 mm)	收量	$n_D^{30}$	$d_4^{20}$	$\alpha_D^{20}$
1	118~122°	16 g	1.4946	0.899	-12.5°
2	122~126	32	1.4978	0.896	-14.0
3	126~130	7	1.5010	0.904	- 8.3
4	130~134	13	1.5030	0.911	- 0.2
5	134~140	70	1.5042	0.923	+ 8.8

之より次の二成分を検出せり。

l-Caryophyllene

溜分(2)を更に Na 上に精製せるに

b.p.<sub>12</sub> = 122~125°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.4957; b<sub>D</sub><sup>20</sup> = 0.8961; α<sub>D</sub> = -16.82°. 分子屈折 = 66.46;  
C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>F<sub>2</sub> として計算 M.R. = 68.05.

Nitrosochloride, nitrosate は結晶状に得られず, 唯微量の m.p. 112-114° の青色の nitrosite<sup>1)</sup> を得たるのみ。

朝比奈, 塚本兩氏<sup>2)</sup>の法に従ひ 5g の油分を無水エーテルと濃硫酸にて處理したるに 2g の結晶を得たり。之をエーテル—石油エーテルより二回再結晶せるに m.p. 94~95° の針状結晶として得られ β-Caryophyllene-alkohol と一致す。Phenylurethane は m.p. 134~135° にして文獻と一致す α-Caryophyllene-alkohol は検出すること能はざりき。

d-Cadinen

溜分(5)より m.p. 117~118° の Cadinene dihydrochloride を作り純品と混融に依りて證明せり。

**セキステルペンアルコール部**

(D) を加水分解後溜分に附し次の如き溜分を得たり。

溜分	沸點	收量	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>25</sup>	α <sub>D</sub> <sup>26</sup>
1	~125°	11 g	1.5008	0.932	+ 0.6°
2	125~130	13	1.5018	0.954	- 6.2°
3	130~136	25	1.5042	0.968	-12.4°

これより次の二成分を検出せり。

Benihiol (ester)

溜分(1)より m.p. 120° の phthalic ester acid を作り混融に依りて Benihiol の誘導體なることを證明せり。

エステルとして結合し居たる酸は常法に依りて遊離し銀鹽として二回に沈澱せしめ分析に附したる結果次の如し。

銀鹽分析:	物質	銀	Ag
	(第一沈澱) 3.78 mg	1.70 mg	45.02%
	(第二沈澱) 4.64	2.10	45.26
計算	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> Ag 45.15%,	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> Ag 45.53%	

即ち caprylic acid ester として含有せられたりしものならん。

l-Cadinol

溜分(3)より m.p. 117~118° の Cadinene dihydrochloride を得て Cadinol の存在を確めたり。尙ほ m.p. 165~166° の結晶につきは別に報告すべし。

(臺灣總督府中央研究所工業部有機化學研究室に於て)

1) Deussen: *J. pr. Chem.*, II. 120 (1928), 141. 2) 日本藥學會誌, 1922, 6月。