

## ランタナの精油(第二報)

(昭和十年八月廿六日受領 昭和十年十月廿五日印刷)

加 福 均 三 池 田 鐵 作 藤 田 安 二

前報<sup>1)</sup>に於て著者等はランタナの精油の一般的性質及び分溜油分の検索結果を報告し、このもののセスキテルペン部中に極めて不安定なる右旋性の Caryophyllene に類する新しきセスキテルペンの存在を知り、このものをランタナの種名にちなんで Camarene と命名し、分溜油分中に見出されたる  $\gamma$ -Caryophyllene 系の左旋性セスキテルペン (Isocamarene と命名) はこのものが加熱蒸溜等の爲めに異性化して生じたものなる事を推定した。本報はこの事實を證明するための第一報の補足である。即ち保存せる原油を取り分溜を單に一回だけに止めたるに左旋性のテルペン分の外に右旋光度  $18.2^\circ$  にも昇る Caryophyllene 系セスキテルペンを得、甚しく不安定なる *d*-Camarene と少量の  $\alpha$ -Caryophyllene の混合物なる事を確めた。またこれ等の溜分の加熱其他による異性化の實驗を行ひ、實際に旋光度の低下並に左旋性に變ずる事實をも確めた。

## 實 験 之 部

使用した精油は前報に於て用いたものと同一のものであつて採油後6ヶ月にしてその物理的性質を測定したがその當時は  $\alpha_D^{20} + 6.97^\circ$ <sup>2)</sup>であつたけれども、更に10ヶ月間暗冷の場所に保存後には旋光度は  $\alpha_D^{20} + 5.04^\circ$  に減少して居た。分溜による旋光度の低下をおそれて 5 mm にて單に一回の分溜を行つて先づテルペン溜分のみを分けた。試料 74 g より次の二溜分を得た。

(1)  $55 \sim 64^\circ$  17cc, (2)  $64 \sim 67^\circ$  14cc.

(1) は沸點  $161^\circ/760$  mm,  $d_4^{20}$  0.8524,  $n_D^{20}$  1.4726  $\alpha_D^{22} - 15.90^\circ$  であつて前報に於て明かにされた様に  $\alpha$ -Pinene と Terpinene との混合物である。(2) は沸點  $169^\circ/760$  mm,  $d_4^{20}$  0.8472,  $n_D^{20}$  1.4791,  $\alpha_D^{22} - 3.93^\circ$  であつてなほ少量の  $\alpha$ -Pinene 及び  $\gamma$ -Terpinene, *p*-Cymene の混合物よりなる。即ちテルペン溜分には何等右旋性の物質は存在しない。なほテルペン溜分にはアルデヒドを混するけれどもセミカルバジンの如きものとして分つ事は不可能であつた。

テルペン溜分以上の部分を續いて蒸溜するに次の如く分れた。

第 一 表

溜分	cc	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	M. R.	M. R. calc.	$\alpha_D^{20}$	bp./760mm
I	3	0.9035	1.4911	—	—	- 0.68°	220°
II	30	0.9007	1.5006	66.68 (M=204)	66.13 (C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> F <sub>2</sub> )	+ 8.52°	256°
III	13	0.9007	1.5046	67.13 ( )	〃	+ 18.20°	258°
IV	4	0.9369	1.5053	—	—	+ 4.8°	270°
V	4	0.9758	1.5080	67.88 (M=222)	68.13 (C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> OF <sub>1</sub> )	—	282°

1) 加福, 池田, 藤田: 本誌, 55(1934), 305. 2)  $[\alpha]_D^{20} + 7.89^\circ$

溜分 I はテルペンアルコールよりなりセミカルバゾンを作つて混在するアルデヒドを除きたるにランタナ臭強きアルコール 1.5 cc を得た。沸點  $216^{\circ}/762$  mm,  $d_4^{20}$  0.8887,  $n_D^{20}$  1.4841, M.R. 49.57 (M=154), M.R. calc. 48.97 ( $C_{10}H_{18}OF_2$ ),  $\alpha_D \pm 0.0^{\circ}$ 。Phenylurethane を結晶せず, なほ何物なるや決定し得ない。

溜分 II, III は豫想の如く右旋性であつて Camarene を主成分とする Caryophyllene 系セスキテルペンである。少量の  $\alpha$ -Caryophyllene を混じ  $\alpha$ -Caryophyllene nitrosate 融點  $166^{\circ}$  (分解) を得て證明する事が出来た。溜分 II にナトリウムを加へて加熱し減壓蒸溜するに次の如く, 既に沸點と旋光度の低下を示す。

沸點  $253^{\circ}/770$  mm,  $d_4^{20}$  0.8969,  $n_D^{20}$  1.4999, M.R. 66.88, M.R. calc. 66.13 ( $C_{15}H_{24}F_2$ ),  $\alpha_D^{20} + 6.16^{\circ}$   
このものをナトリウムとアミルアルコールとを以て處理したるに異性化は更に進行して左旋性のものを得た。

沸點  $252^{\circ}/766$  mm,  $d_4^{20}$  0.8923,  $n_D^{20}$  1.4940, M.R. 66.55, M. R. calc. 66.13 ( $C_{15}H_{24}F_2$ ),  $\alpha_D^{20} - 3.32^{\circ}$   
このものの 0.4055 g は臭素 0.6756 g<sup>3)</sup> を吸収し二重結合二個に相當し, 還元されたものではない。又溜分 III にナトリウムを加へ  $200^{\circ}$  に 1 時間加熱し續いて 7 mm にて蒸溜すれば  $\alpha_D^{20} + 3.64^{\circ}$  のものが得られる。なほ溜分 II を室温に放置したるに微量の針狀結晶を析出した。氷と食鹽とにて強く冷却するも結晶の量を増さず, 濾過して石油エーテルにて洗滌すれば融點  $164 \sim 165^{\circ}$  であつて Moudgill<sup>4)</sup> の得たる融點  $196 \sim 200^{\circ}$  の結晶とは異なる Autoxydation product である。

溜分 IV はセスキテルペンとセスキテルペンアルコールとの混合物であつてナトリウムと加熱してセスキテルペンのみを分離すれば沸點  $257^{\circ}/762$  mm,  $n_D^{20}$  1.5021 のものを得, このものの Chlorohydrate を作れば融點  $105.5 \sim 106.5^{\circ}$  の Micranene chlorohydrate が得られる。

溜分 V は粘稠なる綠色油であつて物理的性質よりすれば Bicyclic sesquiterpene alcohol に一致する。Chlorohydrate は結晶しない。油狀 Chlorohydrate の醋酸溶液を醋酸ソーダと加熱してセスキテルペンを作るに沸點  $266^{\circ}/771$  mm,  $n_D^{18}$  1.5069 のものが得られた。臭素の吸収量二重結合二個に相當し Bicyclic sesquiterpene である。

(昭和五年三月, 臺灣總督府中央研究所工業部に於て)

3) 二重結合二個としての計算量 臭素 0.6353 g. 4) Moudgill: *Perfumery Essent. Oil Record* 16(1925), 9.