



謹 呈

臺灣總督府  
中央研究所工業部報告  
第二十四號

グリニアル試薬によるチオキシメチレンエーテル環の開放に就て  
(サフロール及びイソサフロールよりサフロオイゲノール  
及びイソサフロオイゲノールの生成 第二報を含む)  
イソサフロオイゲノールよりサフロベニリンの生成。  
ミスチシノール及びイソミスチシノールの構造。  
樟腦油の研究 第二報(樟腦葉油に就て)

臺灣總督府中央研究所  
昭和三年三月

REPORT  
OF  
DEPARTMENT OF INDUSTRY  
GOVERNMENT RESEARCH INSTITUTE  
FORMOSA, JAPAN.

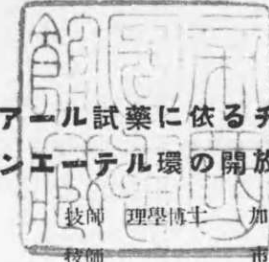
No. 24.

*On the action of Grignard's Reagents on the Ring of methylene ether.  
On the Formation of Saffrovanilline from Isosaffroegenol.  
On the Constitution of Myristicinol and Isomyristicinol.  
Studies on the Camphor Leaf Oil.*

始



# グリニアル試薬に依るチオキシ メチレンエーテル環の開放に就て



加 福 均 三  
市 川 信 敏  
技師 理學博士  
技手 加 藤 亮

曩に著者の一人加福はサフロール及びイソサフロールが稍高温度に於てグリニアル試薬に依り其等の有するチオキシメチレンエーテル環の開放を來し二價フェノールのモノエーテルなるサフロオイゲノール及びイソサフロオイゲノールを生成することを確め其等生成體の諸種の性質誘導體竝に構造に就て述ぶる所ありたり(中央研究所工業部報告第六號)

爾來サフロオイゲノール及びイソサフロオイゲノールに關して種々の實驗を重ね前回報告に於て構造に關して未確定の點を究めて之を確定し更に他の二三の誘導體を生成するを得たるを以てこゝに其等に就て述べ更にこのグリニアル試薬を用ひてチオキシメチレンエーテル環を有する化合物即ちビベロナル、アビオール、イソアビオール、ミリスチシン、イソミリスチシン等よりもサフロール等の場合に於けると等しくメチレンエーテル環は各二價フェノールのモノエーテルを生成することを確め得たるを以て順次述ぶる所あらんとす。

## 1 サフロオイゲノール及びイソサフロオイゲノールの構造に就て

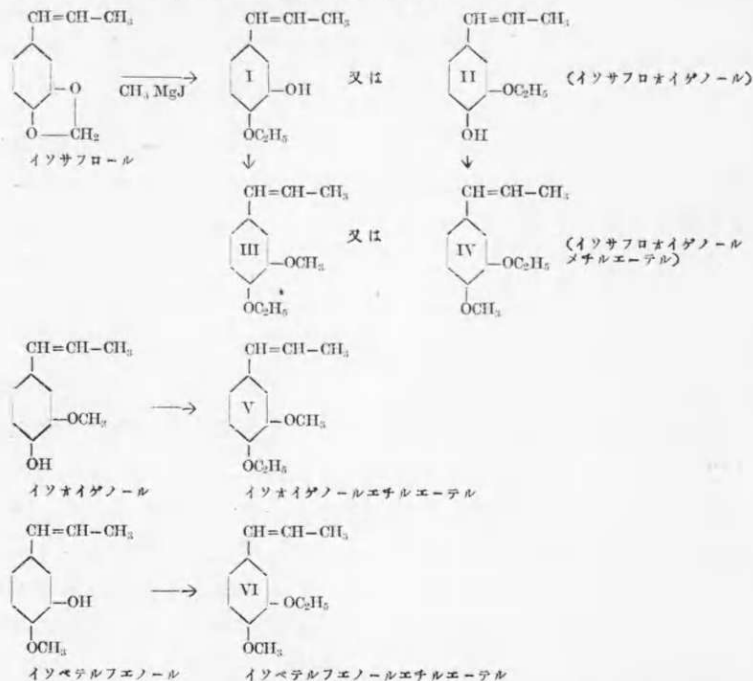
サフロール及びイソサフロールよりサフロオイゲノール及びイソサフロオイゲノールの生成 第二報

著者は曩にイソサフロオイゲノールの構造は下の I 又は II 中何れか



中央研究所寄贈本

一なるべきを思ひ、それぞれイソオイゲノール及びイソベテルフェノールのエチルエーテルを製し是等をイソサフロオイゲノールメチルエーテルと比較しその構造を決定せんと欲したり。



即ち若しイソサフロオイゲノールが I の型のものなればそれより得らるゝメチルエーテル III はイソオイゲノールエチルエーテル V と同型なるべく、又 II の如き型のものならばそのメチルエーテル IV はイソベテルフェノールエチルエーテル VI と同型なるべし斯の如き見地に依り先づイソサフロオイゲノールのメチルエーテルを製したるにその融點は 62—63.5°C なるを認めたり次でイソオイゲノールエチルエーテルを製し

K.21-285?

m. p. 59—60°C のものを又イソベテルフェノールエチルエーテルを製し m. p. 50°C のものを得たりしも各化合物間の融點一致し難く未だ疑問として之を記載せり。(中央研究所工業部報告第六號)

その後イソオイゲノールのエチルエーテルを反覆精製したる結果 62—63°C の m. p. を有することを知り得たと共に一方オイゲノールよりオイゲノールエチルエーテルを製し之を苛性加里を以て異性化せしめてイソサフロオイゲノールメチルエーテルと同様 m. p. 62.5—63°C の結晶體を得、更に又サフロオイゲノールのメチルエーテルを製しそのものゝ物理的恒數とオイゲノールエチルエーテルとの其等を比較しよく一致することを認め得たるを以てサフロオイゲノール及びイソサフロオイゲノールは I の型のものにして水酸基はアリル基又はプロベニル基に對してメタの位置に、エトキシ基はパラの位置に生成するを斷定し得其の構造を確定したり。

#### オイゲノールエチルエーテルとサフロオイゲノールメチルエーテルとの比較

##### オイゲノールエチルエーテルの生成

試料は丁香油 (Oil of Clove, Oleum Caryophyllorum) より抽出したるフェノール分を減壓下に分溜して得たる次の如き性質を有する油分を用ひたり。

b. p.	124—127/12mm.
$n_D^{20}$	1.0728
$n_D^{25}$	1.5418

上記の如きオイゲノール 20g を 100cc. の無水アルコールに溶解し之に苛性加里 6g を極少量の水に溶解したるものを加へ、沃化エチル 20g を混じ温浴上に數時間加温し、次でアルコールを蒸餾し之を約 200cc. の水中に注加し分離し來る油分をエーテルにて採り之を 5% 苛性加里液を以て充分

洗滌し不變化のフェノール分を除きエーテルを無水硫酸曹達上にて乾燥し次で蒸餾し去りたるに赤褐色油状物質を残留す乃ち之を減壓下に蒸餾したるに次の如き恒数を示したり。

b. p.	132—135/4mm.
$d_4^{20}$	1.0948
$n_D^{20}$	1.5330

**サフロオイゲノールメチルエーテルの生成** サフロオゲノール5gを無水メチルアルコール50ccに溶解し次で3gの苛性加里を加へ之に5gの沃化メチルを混じり温浴上に6時間加温して得たるサフロオイゲノールメチルエーテルは精製後次の如き恒数を有す。

b. p.	136—139/5mm.
$d_4^{20}$	1.0943
$n_D^{20}$	1.5324

以上の恒数を比較するに殆んど一致するを認むべく尙又前者オイゲノールエチルエーテルの異性化を試みイソサフロオイゲノールメチルエーテルと同一の融点を有する結晶體を生成し得たり。

**オイゲノールエチルエーテルの異性化に依るイソサフロオイゲノールの生成** 前記のオイゲノールエチルエーテルを2倍半容の苛性加里と混じり20mm.減壓下に於て環流冷却器を附してその沸點附近に於て6時間加熱したる後直ちに蒸餾したるに溜出液は冷却後結晶するを認めたり、乃ち結晶を濾別し之を素焼板上にて油分を吸収せしめたる後、80%アルコールより再三再結晶を行ひたるに鱗片狀の結晶を得此者を真空乾燥器中にて乾燥後減壓下に昇華せしめたるに美麗なる結晶を與へその融點を測定したるに62.5—63°Cにして更にイソサフロオイゲノールより製したるイソサフロオイゲノールメチルエーテルと混融する時は62—62.5°Cにて溶融し何等融點の降下を認めず。

以上に依りてサフロオイゲノール及びイソサフロオイゲノールは化學構造上其々4-エトキシ-3-オキシ-1-アリールベンゼン及び4-エトキシ-3-オキシ-1-プロベニルベンゼンなること確實なり。

## 2 サフロオイゲノール、イソサフロオイゲノールの二三の誘導體

**サフロオイゲノールフェニルウレタン** サフロオイゲノールとフェニールイソシアネートより常温に於て得られたるフェニルウレタンは白色結晶體にして57.5—59°Cの融點を有す。

**イソサフロオイゲノールフェニルウレタン** イソサフロオイゲノールとフェニールイソシアネートとより常温に於て生成せしめたるフェニルウレタンは融點121—123°Cの結晶體なり。

**サフロオイゲノールチプロミド** Safroeu genoldibromid サフロオイゲノール10gをエーテルに溶きて約30cc.となしたるものを吸収フラスコ中に納め之にブロミン(10g)中を通過せしめてブロミン瓦斯を伴ひ來る炭酸ガスを通じブロミンの全く使用し盡さるゝ迄炭酸ガスを通ず、次でエーテル溶液を取り出してエーテルを蒸餾し去る時は赤褐色粘稠なる油状物質を残留す、之を水蒸氣蒸餾に附する時は溜出液は2晝夜放置後綿狀結晶を析出す、之を濾過乾燥し50%アルコールより再結晶を行ふ時は白色粉狀の結晶體を得、その融點を測定するに52°Cなり。

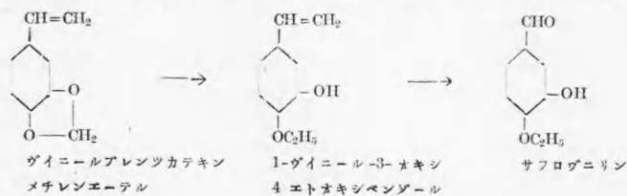
## 3 ヒドロサフロールよりヒドロサフロオイゲノールの生成

實驗に使用したるヒドロサフロールはニッケルを觸媒となし160°Cに於て水素を以て還元して之を製したり、このものに付きてサフロール、イソサフロールの場合に於けると全く同一の方法にてグリニャール試薬



## 5 ピペロナルより1-ヴィニール-3- オキシ-4-エトオキシベンゾールの生成

著者はピペロナルも亦グリニアル試薬の作用に依りて其の有するメチレンエーテル環の開放せらるべき理なるを思ひ、先づピペロナルのアルデハイド基にグリニアル試薬を作用せしめて、ヴィニールブレンツカテキンメチレンエーテルを生成し置き更にグリニアル試薬を稍高温に於て作用せしめてそのメチレンエーテル環の開放を試みたるに豫想の如き結果を得、サフロール、イツサフロール、ヒドロサフロールの場合に於けると等しく、水酸基及びエトオキシ基の位置同じく1-ヴィニール-3-オキシ-4-エトオキシベンゾールを生成し得たり、而してその構造は此者をオゾンに依りて酸化し、イツサフロオイゲノールのオゾン酸化生成體たる、サフログニリンを生成せしめて慥むるを得たり。



1-ヴィニール-3-オキシ-4-エトオキシベンゾールは m. p. 64°C の白色鱗片状の美麗なる結晶體にして昇華に依りて容易に精製するを得べく、そのフェニールウレタンは m. p. 95°-96°C 臭素附加化合物は m. p. 71°C の結晶體なり。

### 実験の部

**ヴィニールブレンツカテキンメチレンエーテルの生成** Efcio Nameli  
(Gas. chem. italiana, 34, I, 358) 記述の方法を参考し、新に研磨したるマグネシ

ウムリボン5g及び沃化メチル30gより製したるグリニアル試薬に30gのピペロナルを100cc.の無水エーテルに溶きたるものを攪拌しつつ徐々に加へ、全容を加へ終りたる後約1時間温浴上にて沸騰せしめ内容の冷却するを待ちて300cc.の水を加へて分解せしめたる後30%醋酸80cc.許を注加して充分振盪し、エーテル層と水層とを分別しエーテル層中に混在する醋酸を3%重碳酸曹達溶液を用ひて中和し次で不變化のピペロナルを5%酸性亞硫酸曹達液を以て振盪除去せしめ水洗二回後エーテル溶液を無水硫酸曹達にて脱水し次でエーテルを縮去し残留せる油狀物質を減壓にて蒸餾するに次の如き性質を有する無色流動し易き液體を得たり、その量約26gなり。

b. p.	109—111°/15mm.
$n_D^{20}$	1.5744
$d_4^{20}$	1.1478

この恒数は前記文獻所載のものと同一致するを認めたるを以て以下諸實驗に使用せる試料は總て上記の如くして製したり。

**1-ヴィニール-3-オキシ-4-エトオキシベンゾールの生成** 新に研磨したるマグネシウムリボン8.8g及び沃化メチル54gより製したる濃厚なるグリニアル試薬と27gのヴィニールブレンツカテキンメチレンエーテルとよりサフロール等の場合に於けると全く同様にして生成せしめたる1-ヴィニール-3-オキシ-4-エトオキシベンゾールは純白色の結晶にして真空乾燥器中にて乾燥せしめたるものを更に2mm. 壓下にて昇華せしめその融點を測定したるに64°Cに於て透明に熔融するを慥めたり、而して更に精製を繰返すも融點の上昇を認めず。

此者のアルコール溶液は鹽化第二鐵溶液の滴下に依り美麗なる綠色の著色反應を呈し、尙アルカリ溶液に可溶にして其のフェノールなることを推知し得此者は普通の有機溶媒には何れも可溶にして水に難溶な

り。

**臭素附加化合物の生成** 上記の方法にて得られたる融点64°Cの結晶が1-ヴィニール-3-オキシ-4-エトオキシベンゾールならば臭素附加化合物を得らるべきを思ひ、試料1gを20cc.の無水エーテルに溶き氷冷の下に於て臭素を少量づつ滴下し行きたるに極めて速に臭素を吸収するを認め、依て微かに着色する迄臭素を加へ、次でエーテルを蒸留し去りたるに微褐色油状物質を残留せり、之を真空乾燥器にて残存せるエーテルを完全に發散せしむる時は汚灰色の結晶として得らる、乃ち之を石油エーテル(b. p. 75°-90°)にて三回再結晶を行ひたるに純白の粉状結晶となり乾燥後その融点を測定するに69°-71°を示したり、昇華に依る精製を試みたるも成功せざりき、空气中に放置する時は漸次汚灰色に着色す。

エトオキシ基の定量

物質	沃化銀	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> %	CH <sub>2</sub> :CH·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	として
0.2323 g	0.3272 g	27.06		
0.4538 g	0.6415 g	27.19	27.41%	

**1-ヴィニール-3-オキシ-4-エトオキシベンゾールのフェニルウレタンの生成** 試料0.4g, 2cc.のベンゾール及び0.3gのフェニルイソシアネートを混合し放置すること10日にして多量の結晶を生成せるを見たり、之を濾別し結晶を少量のベンゾールを以て三回洗滌し、次で95%アルコールより二回再結晶を行ひ真空乾燥器中にて乾燥後其の融点を測定するに96°Cに於て透明に溶融するを認めたり。

**オゾン酸化に依るサフロヴニリンの生成** 物質3gを130cc.の精製クロロホルム溶液となし0°-5°Cの間に保ちつゝ約2%の濃度を存するオゾン化酸素27L.を通じ次でイソサフロオイダノールのオゾン酸化に於けると全く同様に處理して得たる赤褐色結晶性物質を80%アルコールより再結晶を行ひ次で真空乾燥器中にて乾燥せしめ更に2mm. 壓下に昇華

精製したるに美麗なる針状結晶を得たり、その香氣はサフロヴニリンに等しく尙その融点124-125°Cにしてサフロヴニリンと混融するも融点の降下を認めず。

以上を以て見るにヴィニールブレンツカテキメチレンエーテルもサフロール等の場合に於けると等しくグリニアル試薬の作用に依りてそのメチレンエーテル環は各一箇の水酸基及びエトオキシ基に決裂し尙その位置に關してもサフロールの場合に於けると等しくヴィニール基に對してメタの位置に水酸基パラの位置にエトオキシ基を生成することを断定し得。

## 6 アピオール及びイソアピオール よりアピオロール及びイソアピ オロールの生成

**原料** 實驗材料に供したるアピオールはシムメル會社製品アピオールにして、m. p. 30-31°C; b. p. 179-182°/33mm.の恒数を有す是等の恒数はギルデマイターの文獻に記載せられたるものと殆んど同一(m. p. 30°C; b. p. 179°/33-34mm.)にして、純品と認めたるを以て、以下諸實驗の原料として此の儘之を使用したり。

(1) **アピオロール (Apiolol)** 新に研磨したる7gのマグネシウムリボン及び42gの沃化メチルより製したる濃厚なるグリニアル試薬に30gのアピオールを約100cc.のベンゾールに溶解したるものを徐々に注加し、次で水浴上に80-90°Cに約10時間攪拌しつゝ加熱し、冷後氷塊を以て加水分解を行ひ、直ちに水蒸氣蒸留に附したるに水より重き微黄色油状物質約18gを得たり、このものは精製後次の如き恒数を示したり。

b. p.	165-167.5°C/mm.
d <sub>4</sub> <sup>17</sup>	1.1067

$n_D^{17}$  1.5264

此のものは容易に苛性アルカリに溶解し、その酒精溶液に鹽化第二鐵の水溶液少許を滴下する時は美麗なる深青色を興ふる等よくフェノールの性質を呈し普通の有機溶媒には何れも透明に溶解す-15°Cに冷却するも結晶の傾向を認めず。

Lorentz及びLorenzの式  $\frac{n^2-1}{n^2+2} \times \frac{M}{d}$  よりその分子屈折を計算するに66.06にして  $C_9H_5 \cdot C_6H(OCH_{3/2})(OC_2H_5)(OH)$  として計算せる理論数は65.00なり。

## 元素分析

物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C%	H%
0.0991	0.2379	0.0681	65.47	7.63
0.0793	0.1903	0.0545	65.44	7.63
$C_9H_5 \cdot C_6H(OCH_{3/2})(OC_2H_5)(OH) = C_{15}H_{18}O_4$ として			65.52	7.61

著者はこのものにアピオロール(Apiolol)の名稱を附したり尙アピオロールの性質を確むる目的を以て種々の誘導體を生成せしめたり。

**アセチルアピオロール Acetylapiolol** アピオロールのアセチル化は容易に進行し、無水醋酸及び無水醋酸曹達と共に混じり150°-160°の間に約一時間半徐々に煮沸せしめ、冷後過剰の無水醋酸を水にて分解し、反應生成物をエーテルに採り、混在せる醋酸を飽和せる食鹽水及び甚だ稀薄なる重碳酸曹達の水溶液を以て除去し、更に水洗後、エーテルを溜去する時は容易に結晶性物質として得らる、收率は5gの物質より約2.3gなり、此の結晶を80%アルコールより再結晶を行ひ乾燥後その融點を測定したるに42-43°Cに於て透明に熔融したり。

驗化値	實驗數	理論數 $C_{15}H_{22}O_5$ として
	207	200

## 元素分析

物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C%	H%
0.0814	0.1918	0.0524	64.25	7.15
0.0733	0.1727	0.0472	64.26	7.16
$C_9H_5 \cdot C_6H(OCH_{3/2})(OC_2H_5)(O.CO.CH_3) = C_{16}H_{21}O_5$ として			64.26	7.19

**ベンゾイルアピオロール Benzoylapiolol.** 次に此者のベンゾイル化を試みたるが之亦甚だ容易に目的物を得たり、乃ち Schotten Baumann の方法に従ひアピオロール2.5gを10%苛性曹達液100cc.に溶解し、之に順次2g, 1g, 2g, 1g, 1gのベンゾイルクロライドを其の臭氣の消失する毎に加へ、強く振盪したるに軟塊結晶性物質を得たり、乃ち此者を濾別し、80%アルコールより3回再結晶を行ひ、真空中にて乾燥せしめたるに其の融點86-87°Cを呈したり。

驗化値	實驗數	理論數 $(C_{20}H_{22}O_5)$ として
	160	157

## 元素分析

物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C%	H%
0.0500	0.1300	0.0289	70.90	6.44
0.0836	0.2174	0.0483	70.92	6.41
$C_9H_5 \cdot C_6H(OCH_{3/2})(OC_2H_5)(O.CO.C_6H_5) = C_{20}H_{22}O_5$ として			70.15	6.48

**アピオロールメチルエーテル Apiololmethylether.** 次でアピオロール6gを純粹なるメチルアルコール25gに溶解し置き、此者に苛性加里2gを極少量の水に溶解せるものを加へ、次で沃化メチル5gと混じり、全容を密封管中に入れ、140°-160°Cの間に4時間加熱したり、冷却開管後、メチルアルコールを溜去し、殘留物をエーテルに溶し、5%苛性曹達を以て不變化のアピオロールを除去し、次でエーテルを溜去したるに赤褐色油狀物質を得たり、此者を減壓蒸溜に附し次の如き恒數を有するアピオロールメチルエーテル約4.8gを得たり。



b. p.	168—170°C/11mm.
$d_4^{20}$	1.0653
$n_D^{20}$	1.5227

**エトキシ基及びメトキシ基の測定** Zeisel 法に随ひ此者を沃化水素と熱して生ずる沃化エチル及び沃化メチルを硝酸銀アルコール溶液にて捕捉し沃化銀として秤量せり。

物質	0.2050 g	より沃化銀	0.7645 g	を得たり
實驗數	$\text{OC}_2\text{H}_5\%$	17.90%	$\text{OC}_2\text{H}_5\%$	36.91%
理論數	$\text{C}_5\text{H}_6$ $\left\{ \begin{array}{l} (\text{OCH}_3)_3 \\ (\text{OC}_2\text{H}_5) \end{array} \right.$	として 17.85%		36.90%

**過マンガン酸加里に依るメチルアビオロールの酸化** メチルアビオロールに酸化剤を作用せしむる時は炭化水素側鎖即ちアリル基の酸化に依り  $\text{R} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$  なる型の酸を得べき理なるを思ひ、こゝに過マンガン酸加里に依る酸化を試みたるに之亦反應順調に進行し所期の結果を得たり。

乃ち 5g のメチルアビオロールを 10g の結晶硫酸マグネシウムと共に 200cc. の水に混和し、之に 10g の過マンガン酸加里を 500cc. の水溶液となしたるものを振盪しつつ漸次加へ、その褪色遅緩なる時は少しく温湯に浸して反應を促進せしめたるに約 400cc. を加へ終りたる時酸化作用充分なりと認めたるを以てマンガン泥と濾別し、水溶液を蒸發せしめて約 150cc. に至らしめ、稀硫酸を以て酸性となし、この際自濁となりて分離し來る油分をエーテルに移行せしめ、次でエーテルを溜去し、殘留せる油狀物質に水 50cc. 及び適當量(反應微アルカリ性となる迄)の炭酸マグネシウムを加へ、2-3分時煮沸して手早く濾過し、濾液をエーテルを以て振盪し酸以外の傍生せる物質を除去したる後、水溶液を再び稀硫酸を以て酸性に至らしむれば有機酸は白濁となりて分離し來る、エーテルを以て之を採り、無水硫酸曹達にて脱水後、エーテルを溜去すれば黄色粘稠の油狀物質を殘留

す、之を減壓にて蒸餾し下記の如き性質を存する溜分 2.8g を得たり。

b. p.	230—232°/7mm.
$d_4^{20}$	1.2020
$n_D^{20}$	1.5287

-18°C に冷却するも結晶となる傾向を呈せず。

酸價	實驗數	325.8
理論數	$\text{C}_6\text{H}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COOH} \\ (\text{OCH}_3)_3 \\ (\text{OC}_2\text{H}_5) \end{array} \right.$	として 317.4

#### バリウム鹽の分析

次で此の酸のバリウム鹽を製し、そのバリウムを硫酸バリウムとして定量せり。

物質	硫酸バリウム	Ba%
0.3235g	0.1150	20.91%
$\text{C}_6\text{H}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COO} \\ (\text{OCH}_3)_3 \\ (\text{OC}_2\text{H}_5) \end{array} \right.$	$\frac{\text{Ba}}{2}$ として	20.34%

#### イソアビオロール

**原料** 前實驗に使用したるアビオロールを還流冷却器の下に 2 倍量の苛性加里及び 10 倍量の酒精と共に 10—15 時間煮沸し、酒精を溜去せしめたる後、直ちに水蒸氣蒸餾に附し、溜出する白色方形板狀の結晶を酒精より再結晶したるに m. p. 54—55.6°C のイソアビオールを得たり、此の融點はギルデマイスター所載のイソアビオール (m. p. 55—56°C) によく一致し以下述ふる諸實驗には凡てこの方法に依りて製したるイソアビオールを使用したり。

イソアビオールに對してアビオロールの製法と全く同様な操作を行ひその反應生成物を水蒸氣蒸餾に附したるに水より重き油狀物質を得たり精製後次の如き恒數を示したり。

b. p.	175°C/7mm.
$d_4^{20}$	1.1428
$n_D^{20}$	1.5506
M.R.(L.)	66.4 (但し分子量 $C_{13}H_{15}O_4=238$ と假定す)
理論数	65.0

而して此者は苛性アルカリに溶解し酒精溶液に鹽化第二鐵水溶液を滴加するときは深青色を興ふ通常の有機溶媒に何れも可溶なり-15°Cに冷却するも結晶とならず。

## 元素分析

物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C%	H%
0.0668 g	0.1604 g	0.0455 g	65.49	7.57
$C_3H_5.C_6H \begin{matrix} \left( \begin{matrix} (OCH_3)_2 \\ (OC_2H_5) \\ OH \end{matrix} \end{matrix} \right)$ として			65.52	7.61

以上に依りてイソアピオールも亦グリニアル試薬の作用に依りてメチレンエーテル環の開放を來し一箇のエトキシ基及び一箇の水酸基とを生成するものなるべくこの事を確かめんため下記の如き諸實驗を行へり。

**アセチルイソアピオール** イソアピオール 2cc. 無水醋酸 2cc. 及び無水醋酸曹達 0.4g より通常の方法に従ひ生成せしめたるアセチル化合物は白色鱗片狀の結晶體にして酒精より再結晶後真空中にて乾燥したるものは融點 73—74°C. なり。

驗化値 實驗數 196

理論數  $C_3H_5.C_6H \begin{matrix} \left( \begin{matrix} (OCH_3)_2 \\ (OC_2H_5) \\ (O.CO.CH_3) \end{matrix} \end{matrix} \right)$  として 200

## 元素分析

物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C%	H%
0.0585 g	0.1377 g	0.0378 g	64.15	7.18
$C_3H_5.C_6H \begin{matrix} \left( \begin{matrix} (OCH_3)_2 \\ (OC_2H_5) \\ (O.CO.CH_3) \end{matrix} \end{matrix} \right)$ として			64.25	7.19

**ベンゾイルイソアピオール Benzoylisoapiolol.** Schotten Bau 法に隨ひイソアピオール 1g を 10% 苛性曹達液 100cc. に溶解し、5g のベンゾイルクロライドを加へ、強く振盪したるに黄白色結晶性軟塊を得たり、乃ち此者を濾別し 85% アルコホルより再結晶を行ひ、乾燥後その融點を測定したるに 98—99°C に於て透明に融解せり。

驗化値 實驗數 157.2

理論數  $C_3H_5 \begin{matrix} | \\ C_6H \begin{matrix} \left( \begin{matrix} (OCH_3)_2 \\ (OC_2H_5) \\ (O.CO.C_6H_5) \end{matrix} \end{matrix} \right) \end{matrix} \end{matrix}$  として 157.3

## 元素分析

物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C%	H%
0.0646	0.1661	0.0374	70.13	6.43
0.0588	0.1512	0.0340	70.13	6.42
$C_3H_5.C_6H \begin{matrix} \left( \begin{matrix} (OCH_3)_2 \\ (OC_2H_5) \\ (O.CO.C_6H_5) \end{matrix} \end{matrix} \right)$ として			70.15	6.48

**イソアピオールメチルエーテル Isoapiololmethylether.** イソアピオール 6g. メチルアルコール 25g 苛性加里 2g 沃化メチル 5g の混合物を密封管中にて 140—160°C に 5 時間加熱し冷却開管後メチルアルコールを蒸餾し去り、残留物をエーテルに溶かし、5% の苛性曹達液と振盪し不變化のイソアピオールを除き、次でエーテルを追ひ出し、残留せる赤褐色油狀物質を減壓蒸餾に附したるに次の如き性質を有する無色油狀物質約 5g を得たり。

b. p. 180—182°/32mm.

$d_4^{20}$  1.0759

$n_D^{20}$	1.5300
M.R. (L.)	72.3
理論数 $C_{14}H_{22}O_4$	69.6

メトオキシ基及びエトオキシ基の定量

	$OCH_3\%$	$OC_2H_5\%$
実験数	36.78%	17.49%
理論数	$C_6H_5 \begin{cases} (C_2H_5) \\ (OCH_3)_2 \\ (OC_2H_5) \end{cases}$ として	36.90% 17.85%

## 7 ミリスチシン及びイソミリスチシンよりミリスチシノール及びイソミリスチシノールの生成

### ミリスチシノール Myristicinol.

原料 実験材料に供したるミリスチシンは市販肉荳蔻油 (Nutmeg Oil) の割温分溜に依りて之を製したり、 $d_{20} 0.885$ ;  $n_D^{20} 1.4756$  の如き性質を有するフリッツ製品 (Fritzsche Brothers, N. Y.) 10 lb. を先減圧にて濃縮し、之を數回真空分溜に附し、減圧 2mm. 下の沸點 120—130°C の部分を集め粗製品約 360g を得たり。

其の性質は  $d_{20} 1.1274$ ;  $n_D^{20} 1.5360$  にして、ギルデアイスターの文獻に比すれば ( $d 1.1425$ ;  $n_D 1.5403$ ) 比重稍低きが如きも、分析の結果は殆んど純粹に近きを示したれば、其の儘之を使用したり。

上記のミリスチシン 36g をマグネシウムリボン 10g 及び沃化メチル 60g より製したる濃厚なるグリニアル試薬に加へ、同時に 40cc. のベンゼールを加へ、強く攪拌しつつ 10 時間水浴上には加熱したる後氷塊を加へて加水分解を行ひ、次で水蒸氣蒸溜に附したり、生成物は精製後次の如き恒数を呈したり。

b. p.	153—156°C/6mm.
$d_4^{20}$	1.0818
$n_D^{20}$	1.5287

此者はアルカリに溶解し、其の酒精溶液に少許の鹽化第二鐵の水溶液を滴加すれば紫黑色に著色する等よくフェノールの性質を示し、普通有機溶媒に可溶なり。

### 元素分析

物質	$CO_2$	$H_2O$	C%	H%
0.0541	0.1371	0.0375	69.11	7.70
0.0879	0.2228	0.0609	69.13	7.69
$C_5H_5 \cdot C_6H_2 \begin{cases} (OCH_3) \\ (OC_2H_5) \\ (OH) \end{cases}$ として			69.20	7.75

エトオキシ基及びメトオキシ基の測定

物質	0.1750g より沃化銀	0.3950g
	$OC_2H_5\%$	$OCH_3\%$
実験数	21.67%	14.90%
理論数	21.64%	14.90%

### アセチルミリスチシノール Acetylmyristicinol. ミリスチシノール

10cc. 無水醋酸 10cc. 及び無水醋酸曹達 2g を混じ、油浴にて 150—160°C に静かに煮沸すること 1 時間半にして得られたるアセチル化合物は次の如き恒数を示す。

b. p.	175°C/8mm.	
$d_4^{20}$	1.0667	
$n_D^{20}$	1.5126	
鹼化値	実験数	223.0
	理論数	225.8
	$C_6H_2 \begin{cases} C_2H_5 \\ (OCH_3) \\ (OC_2H_5) \\ O.CO.CH_3 \end{cases}$	

## 元素分析

物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C%	H%
0.0987 g	0.2430 g	0.0640 g	67.14	7.26
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(O.CO.CH <sub>3</sub> ) として			67.18	7.25

## ベンゾイルミリスチシノール Benzoylmyristicinol Schotten Baumann 法

に随ひミリスチシノール 6g, 10%苛性曹達液 60cc, ベンゾイルクロライド 6gより生成せしめたるベンゾイル化合物は結晶にして95%アルコールより再結晶後真空中にて乾燥せしめたるものは融點 57-58°Cを示す, その收量凡そ 5.5gなり。

## 元素分析

物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C%	H%
0.0510 g	0.1366 g	0.0294 g	73.03%	6.41%
0.0887 g	0.2376 g	0.0511 g	73.05%	6.40%
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(O.CO.C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) として			73.07%	6.46%

## ミリスチシノールメチルエーテル Myristicinolmethylether. ミリスチシノール

11.6g, 50gのメチルアルコール, 4.5gの苛性加里及び11gの沃化メチルを混じ, 全容をビーカー中に入れ加圧釜中に5kg/cm<sup>2</sup>ノ 壓の許に130-140°Cに熱すること4時間に及び, 冷却後メチルアルコールを大部分追ひ出し之に約50ccの水を注加し, 分離し来る油分をエーテルに移行せしめ, 次でこのエーテル溶液を5%苛性曹達液を以て2回振盪して不變化のミリスチシノールを除去したる後エーテルを溜去したるに帶赤褐色油狀物質を残留せり, 此者は精製後次の如き恒数を示したり。

b. p.	120-122°C/3mm.
d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	1.0030
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1.5202

## 元素分析

物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C%	H%
0.0853 g	0.2196	0.0622	70.20%	8.10%
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) として			70.23%	8.18%

## エトオキシ及びメトオキシ基の測定

物質	0.1854 gより沃化銀	0.5826 g
		OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> %
		OCH <sub>3</sub> %
實驗數		20.04%
		27.65%
理論數	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> $\begin{matrix} \text{(OCH}_3\text{)}_2 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ として	20.27%
		27.92%

## 過マンガン酸加里に依るミリスチシノールメチルエーテルの酸化

前記のミリスチシノールメチルエーテル 5gを100ccの水に混和し, これに10gの結晶硫酸マグネシウムを溶解せしめ之に12.5gの過マンガン酸加里を500ccの水溶液となしたるものを加へつゝ振盪し, 半容を加へ終りたる後水浴上に温めつゝ残り半容を加ふ, 次でマンガン泥を濾別し, 之を更に100ccの水中に投じ, 少許の舍利鹽及び4gの過マンガン酸加里にて前述の如く處理し, 前後の濾液を合して之を濃縮し, 稀硫酸を以て酸性となし, 白濁となりて分離し来る酸をエーテルにて抽出し, 次でエーテルを追ひ出して残留物に水と炭酸マグネシウムを加へて煮沸して直ちに濾過し, 有機酸以外の不純物を除き去る爲めエーテルと振盪し水層を分ち之を稀硫酸を以て酸性となせば有機酸は再び白濁となりて遊離し来る, 乃ち之をエーテルに移行せしめ, 次でエーテルを溜出せしむる時は結晶性物質を残留す, 此者を石油エーテルより再結晶後融點を測定するに91°Cなり。

## ミリスチシノールの異性化に依るイソミリスチシノールの生成

ミリスチシノール 5gを苛性加里 2gと共に190-200°Cの間に約5-6時間加熱し冷却後水 200cc許を加へ水蒸氣蒸餾に附する時は不變化のミリスチ

シノールと伴ひて結晶性物質を溜出す、この結晶を濾別して素焼板上にて油分並に水分を去り次で之をアルコールより再結晶後充分乾燥しその融點を測定するに 34.5—35.2°C にて溶融するを見たり。

### イソミリスチシノール Isomyristicinol.

原料 前實驗に使用したるミリスチシンを 2 倍半量の苛性加里及び 6 倍量の無水アルコールと共に環流冷却器の下に 24 時間煮沸し、酒精を溜出せしめたる後水蒸氣蒸餾に附して得らるゝ結晶を無水アルコールより再結晶を行ひたるに融點 41°C にして、ギルデマイスター記載のイソミリスチシンに一致するを認めたり、以下述ぶるイソミリスチシノールの生成には此の方法に依りて製したるイソミリスチシンを使用したり。

ミリスチシノールの製法と全く同様にして、3g のマグネシウム、20g の沃化メチルより製したる濃厚なるグリニアル試薬にイソミリスチシン 10g を 20cc. のベンゾール溶液とせるものを加へ、75—85°C に 10 時間加熱したり、冷後氷塊を以て加水分解を行ひ、次で水蒸氣蒸餾に附せばイソミリスチシノールは白色の結晶となりて得らる、此者をアルコールより再び結晶後真空中にて乾燥し融點を測定するに 34—35°C に於て透明に熔融するを認めたり、著者等は之にイソミリスチシノールと命名せり、此のイソミリスチシノールは苛性アルカリに溶解し、又鹽化第二鐵水溶液に依りて紫黑色に著色する等よくフェノールの性質を有す。

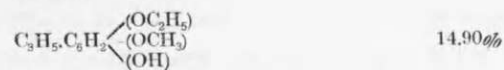
#### 元素分析

物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C%	H%
0.0534 g	0.1355 g	0.0370 g	69.18	7.68
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> $\left\{ \begin{array}{l} (OCH_3) \\ (OC_2H_5) \\ (OH) \end{array} \right.$ として			69.20	7.75

エトオキシ基及びメトオキシの測定

實驗數	14.87%
-----	--------

#### 理論數



而してミリスチシノールがその異性化に依りてイソミリスチシノールを生ずる事實よりミリスチシノール及びイソミリスチシノールはその構造上アリル基とプロベニル基の相違のみにして水酸基及びエトオキシ基の位置は同一なることを推定し得べし。

#### 摘 要

- I. サフロール、イソサフロール及びヒドロサフロールの構造を決定し是等は夫々 4-エトオキシ-3-オキシ-1-アリールベンゾール、4-エトオキシ-3-オキシ-1-プロベニールベンゾール及び 4-エトオキシ-3-オキシ-1-プロベニールベンゾールなることを明白にしたり。
- II. サフロオイダノール、イソサフロオイダノール、ヒドロサフロオイダノールのフェニールウレタンは夫々 57.5—59°C, 121—123°C, 79—81°C の融點を有する結晶體にして是等は其の鑑識に用ひ得。
- III. ビベロナールは稍高温度に於てグリニアル試薬と作用せしむる時は融點 64°C の白色鱗片狀の結晶體を生成し其の構造は 4-エトオキシ-3-オキシ-1-ヴィニールベンゾールなり。フェニールウレタンは m. p. 90°C なり。
- IV. アビオール、イソアビオールはグリニアル試薬に依り其等の有するメチレンエーテル環は一箇の水酸基及び一箇のエトオキシ基に決裂す、その生成體にアビオロール及びイソアビオロールと命名す構造は未決定。
- V. アビオロールよりアセチル化合物 (m. p. 42—43°C). ベンゾイル化合物 (m. p. 86—87°C) を結晶體として得たり。

イツアピオロールよりアセチル化合物 (m. p. 73—74°C)、ベンゾイル化合物 (m. p. 98—99°C) を得たり。

- VI. ミリスチシン及びイツミリスチシンはグリアール試薬に依り其等の有するメチレンエーテル環は一箇の水酸素及び一箇のエトキシ基に決裂す、その生成體にミリスチシノール及びイツミリスチシノールと命名す。
- VII. ミリスチシノールよりベイズイル化合物 (m. p. 57—58°C) を得たり、ミリスチシノールは苛性加里に依りてイツミリスチシノールに変化せしめらる。
- VIII. イツミリスチシノールは m. p. 34—35°C の結晶體なり。

### イツサフロオイゲノールよりサフロヴニリンの生成

技師 理學博士 加 福 均 三  
技師 市 川 信 敏

イツサフロオイゲノールが1-プロベニール-3-オキシ-4-エトオキシベンゾールならばその酸化に依りてヴニリン型の化合物を得べきを思ひ種々の酸化劑を使用してその酸化を試み遂にヴニリンに相當する3-オキシ-4-エトオキシベンズアルデヒドを得ることに成功せり此者は著しくヴニリンに類似せる芳香を有し單獨にて嗅ぎたる場合には殆んど其の區別を認め得ざるを以て著者は之をサフロヴニリン(Safrovanillin)と命名す。

サフロヴニリンは m. p. 125°C の白色乃至汚褐赤色の結晶體にして容易に昇華に依りて精製するを得べく其のオキシムは m. p. 181—183°C、又其のセミカルバツォーンは m. p. 202—203°C の融點を有す。

(1) クローム酸に依る酸化 クローム酸に依る酸化は至難にして、何れの場合に於てもアルデヒド分の收量甚だ不良なり、而してイツサフロオイゲノールを豫め其の醋酸エステルとなし、クローム酸の氷醋に於ける

溶液にて酸化したる場合に於ても收量甚だ多からずして、僅に少量の酸性亞硫酸曹達化合物を得るのみ此者をアルカリにて分解し少量の針狀結晶を得たるが、其の融點 123—124°C なりしも、物質少量なる爲其の分析及び誘導體の生成を試むるを得ざりき但し實驗の當時サフロヴニリンの酸性亞硫酸曹達誘導體が比較的水に可溶性を有すること及び其の生成の遅緩なる事實を認め得ざりしを以て此の點に注意して再び實驗を繰返さば案外好結果を得るやもはかり難し、實驗に供したる酸化劑及び其の割合は次の如し。

回数	物質	重亞硫酸曹達化合物	收量
第一回	物質 5g; K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 25g; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 8g; H <sub>2</sub> O 80g;		0.22g
第二回	物質 5g; CrO <sub>3</sub> 20; CH <sub>3</sub> COOH 10g; H <sub>2</sub> O 20g	”	0.18g
第三回	物質 5g; CrO <sub>3</sub> 20g; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10g; H <sub>2</sub> O 100g	”	0.10g
第四回	物質 5g; K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 25g; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10g; B(OH) <sub>3</sub> 2g; H <sub>2</sub> O 80g	”	0.20g
第五回	物質 5g; K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 25g; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 8g; B(OH) <sub>3</sub> 2g; H <sub>2</sub> O 80g	”	0.34g

(2) オゾンに依る酸化 物質 5g を 130cc 無水クロロホルムに溶解し、よく水と絶縁しつゝ起寒分劑を以て之を -15°C に冷却し、之に毎時約 10L の速度を以てオゾン化酸素 (ozonised air) を通す、オゾンの濃度は凡そ 5—10% のものを使用したり、反應の進行と共に時々反應體の一部をとり之を蒸發するも原物質の結晶を残留せざるに至りてオゾンを通ずるを止め、反應體を減壓により低温に於て約 1/3 容に至る迄濃縮せしめて後、之に黃血鹽 27g を 75cc の水に溶解したるものを少許宛加へつゝ激しく振盪す、全部加へ終りたる後之を水浴上にて 50°—60°C に保ちつゝ時々よく攪拌すべし、然る時は黃血鹽溶液は漸次褐色乃至赤褐色を呈するに至る、於此稀硫酸の過剰を加へて一旦よく振盪したる後クロロホルム溶液を分別し、之を 25% 酸性亞硫酸曹達溶液と振盪してアルデハイド分を水層に移行せしめ、更に之に稀硫酸を加へてクロロホルムにてアルデハイド分を抽出し同時にクロ、フォルムに移行し來る亞硫酸を注意して酒精加里を以て中

和し、同時に稍多量の無水硫酸ナトリウムを加へて溶液を乾燥せしめて濾過したる後再び低温にて減壓下にクロ、フォルムを驅逐し、蒸發乾固すれば反應生成物は汚赤褐色粉末状物質として器底に残留す、此者は即ち目的のサフロヴニリンSafrovanillin  $C_9H_8(CHO)-1-(OH)-3-(OC_2H_5)-4$ にして、其の色は甚だ頑強にして物質に随伴し單なる再結晶に依りては容易に脱色せず、6回繰返し80%アルコールより再結晶したる者も尙淡き汚煉瓦色を呈し、其の融點  $123-124^\circ$  を示したり、分析の結果は

物質	0.0757 g	CO <sub>2</sub>	0.1793g	H <sub>2</sub> O	0.0417g
	實驗數	C%	65.06	H%	6.03
	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	理論數	64.80		6.02

更に之を1mm.の減壓下に於て徐ろに昇華せしむる時は(突沸を避くるを要す)殆んど純白色の結晶を與へ其の融點も上昇して  $124.6-126^\circ C$  となり、且つ分析の結果も更によく計算値と一致するに至れり。

物質	0.0713 g	CO <sub>2</sub>	0.1701 g	H <sub>2</sub> O	0.0387 g
	實驗數	C%	65.04	H%	6.02

此の反應に於てオゾンの濃度は5-12%なれば何れの場合に於ても理論數の60-80%の收量を與ふべし、但し反應槽の温度は $0^\circ C$ 以下に保つこと最も必要なりとす、 $15^\circ C$ に於て反應せしめたる場合は多量に樹脂狀の縮合體を生じ、アルデヒド分の收量甚だしく下降するを經驗したり。

**サフロヴニリンオキシム Safrovanillinoximの生成** サフロヴニリン0.83gを5cc.の無水アルコールに溶解し之にハイドロキシラミン水鹽化物0.4g、重炭酸曹達0.48g、水4cc.の混合物を加へ10cc.の無水酒精にてハイドロキシラミン液を混合したる器壁をよく洗ひて前者に加へ、 $90^\circ C$ に熱したる後急に氷冷するときは忽ち白色の結晶を析出す、1時間の後之を50cc.の水中に注加し、結晶を濾過したる後60%酒精より3回再結晶したるに純白色にして  $181-183^\circ C$ の融點を有する結晶を得たり。

### サフロヴニリンセミカルバゾンSafrovanillin semicarbazoneの生成

サフロヴニリン0.42gを8cc.の酒精に溶解し、是をセミカルバチツド水鹽化物0.28g、重炭酸ナトリウム0.22g、水0.5g及び8cc.の無水酒精の混合物に加へ、水溶上にて5分間煮沸したる後室温に放置すること一晝夜にして美しい肉紅色の結晶を析出するを見るこの者は40%酒精より再結晶を行ひ得べく、精製後  $202-203^\circ C$ に於て熔解す。

此の他この者のフェニールヒドラゼーンを得んと試みしも未だ結晶體として之を得るに成功せず。

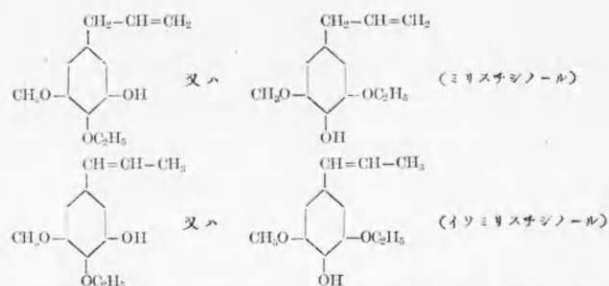
### 摘 要

- I. イソサフロオイゲノールはクロム酸又はオゾンに依りてアルデヒドを生成すこのものにサフロヴニリンと命名す。
- II. サフロヴニリンはm. p.  $124.6-126^\circ C$ の白色結晶體にして香氣はヅニリンと區別し難くそのオキシムはm. p.  $181-183^\circ C$ 。セミカルバツオンはm. p.  $202-203^\circ C$ なり。
- III. サフロヴニリンと酸性亞硫酸曹達の附加化合物は稍水に可溶性なり。
- IV. オゾンに依る酸化の場合は反應時の温度を可及的低温に保つを要す。

### ミリスチシノール及びイソミリスチシノールの構造

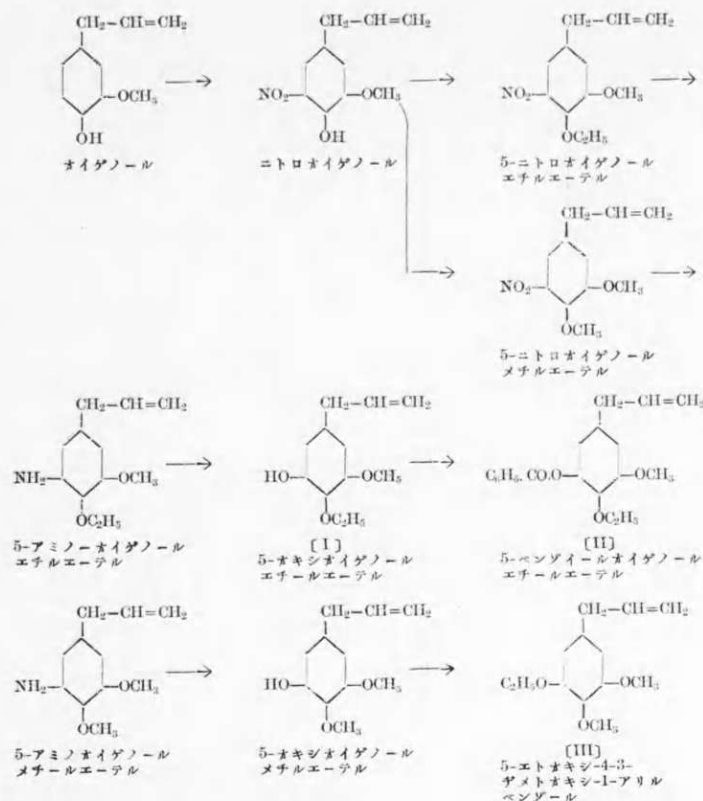
技師 理學博士 加 福 均 三  
技師 市 川 信 敏

著者等はミリスチシノール及びイソミリスチシノールの構造を決定せんと試みミリスチシノール若くはイソミリスチシノール何れか一方の構造を決定するを得ば他の一は自ら決定せらるべきを思ひ是等がサフロール等の場合に於けるが如き變化をなしその構造が各々下の中一なるべき想像の下に



種々實驗を重ね遂に下記の如き方法に依りてミリスチシノールを合成的に生成せしめて其の構造を判定するを得たり。

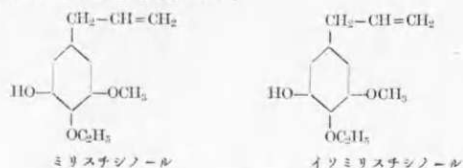
即ちオイダノールより5-ニトロオイダノールを生成せしめ次でアルカリ性に於てエチルアイオダイドと加熱してそのエチルエーテルを生成し、又一方に於てはメチルアイオダイドに依りてメチルエーテルを生成し置き各々を還元してニトロ基をアミノ基に變じ、更にダイアゾ反應に依りてアミノ基を水酸基となし、こゝに得たる5-オキシ-4-エトオキシ-3-メトオキシ-1-アリールベンゾール及び5-オキシ-4-メトオキシ-3-メトオキシ-1-アリールベンゾールを用ひて前者に就ては Schotten Baumann 法に依るベンゾイル化合物を生成せしめてこれをミリスチシノールのベンゾイル化合物 (m. p. 57°-58°C) と比較し後者乃ち5-オキシ-4-メトオキシ-3-メトオキシ-1-アリールベンゾールは之を更に苛性加里及びエチルアイオダイドを用ひて5-エトオキシ-4,3-デメトオキシ-1-アリールベンゾールとなし之を過マンガン酸加里を用ひて酸化し、ミリスチシノールメチルエーテルの酸化生成物 (m. p. 91°C) と比較しミリスチシノールの構造は5-オキシ-4-エトオキシ-3-メトオキシ-1-アリールベンゾールなるや又5-エトオキシ-4-オキシ-3-メトオキシ-1-アリールベンゾールなるや否やを究め遂にミリスチシノールは5-オキシ-4-エトオキシ-3-メトオキシ-1-アリールベンゾールなる事を確定し得たり。



上記の如くして得られたる5-オキシオイダノールエチルエーテルのベンゾイル化合物[II]は m. p. 55.5°-57°C にしてミリスチシノールのベンゾイル化合物 (m. p. 57°-58°C) と混融するときは 54-56°C に於て溶融するを認め更に5-エトオキシ-4,3-デメトオキシ-1-アリールベンゾール[III]の  $\text{KMnO}_4$  に依る酸化生成物は液状物質にしてミリスチシノールメチルエーテルの酸化生成物 (m. p. 91°C) と比較しミリスチシノールが[II]の



如き型のもつとすればこの実験の結果によく一致することを認め従つてミリスチシノール及びイソミリスチシノールは夫々次の如き構造を有することを判定し得たり。



### 実験の部

**ニトロオイゲノール** オイゲノール15gを750—800ccのエーテルに溶き之に發煙硝酸(d1.524)4cc.を徐ろに加へ室温(20—24°C)に24時間放置す、次で酒精加里を以て注意して過剰の硝酸を中和しこの際生ずる硝酸加里を濾別し、更に酒精加里を注加する時はニトロオイゲノール加里は赤色の沈澱として器底に沈下す、之を吸引濾過に依りて濾別しエーテルにて兩三回洗滌し次で真空乾燥器中に乾燥せしむ。

**ニトロオイゲノールエチルエーテル及びニトロオイゲノールメチルエーテル** ニトロオイゲノールのアルキレイションは稍困難にして收量比較的少量なるは、ニトロオイゲノール加里、無水エチル又はメチルアルコール及びエチルアイオダイド又はメチルアイオダイドの混合物を加圧瓶中に納め120°内外の温度に5—6時間加熱するに在り、他の種々なる方法例へばニトロオイゲノール加里とグリセリン及びエチル硫酸加里の混合物を加熱する方法或は二エチル硫酸及び二メチル硫酸を用ふる方法等に於ても收量極めて不良なりき。

ニトロオイゲノール加里 15g、エチルアイダイド 15g (メチルアイオダイドの場合は12g)及び無水エチルアルコール130cc.(無水メチルアルコールの場合も同様の混合物を加圧瓶中に於て120°C内外に5—6時間加熱する時は、初め不溶の儘器底に沈下し居たるニトロオイゲノール加里は全部

溶解し同時に沃度加里の結晶生成せらる冷却後内容を取り出しアルコールを大部分蒸餾し去り残留せる赤褐色油狀物質をエーテルに溶き之を5% KOH 溶液を以てアルカリ液に赤色の著色を見ざるに至る迄振盪して不變化のニトロオイゲノールを除去し、次でエーテル溶液を兩三回水洗し乾燥後エーテルを蒸餾し去る時は褐色油狀の物質を残留す。(エチルエーテル及びメチルエーテル共に液體なり)是等は精製後次の如き恒数を示したり。

ニトロオイゲノールエチルエーテル	ニトロオイゲノールメチルエーテル
b. p. 156°—157.6°C/3mm.	b. p. 減壓に於ても 130—140° 間に
n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5324	n <sub>D</sub> 加熱するときは分解を來す
d <sub>4</sub> <sup>20</sup> 1.1258	d を認めたるを以て精製を行
M.R. <sub>3</sub> 61.43	M.R. はず。
„ Calc. 62.44	„ Calc.

**アミノオイゲノールエチルエーテル及びアミノオイゲノールメチルエーテル** ニトロオイゲノールエチルエーテル又はニトロオイゲノールメチルエーテル12gを粒狀錫12gと共に温浴上に加熱し之に濃鹽酸(d1.153)20cc.を少量づつ注加温浴上に温めつゝ振盪す、然る時は初め浮遊せるニトロオイゲノールエチルエーテル又はメチルエーテルは反應の進行と共に消失すべし、反應完結後30%苛性曹達を注加し強アルカリ性に至らしめ、直ちに水蒸氣蒸餾に附す、白濁せる溜出液を鹽酸を以て酸性となし之をエーテルにて振盪し不變化の物質を除き、次で水溶液をアルカリ性となせばアミノ化合物は白濁となりて遊離す之をエーテルにて集めエーテルを溜去すれば微赤褐色の油狀物質を残留す、このものは精製後次の如き性質を示したり。

アミノオイゲノールエチルエーテル	アミノオイゲノールメチルエーテル
b. p. 165—168°C/5mm.	b. p. 162°—164°/10mm.

$n_D^{20}$	1.5527	$n_D^{20}$	1.5586
$d_4^{20}$	1.0740	$d_4^{20}$	1.0819
M. R. $\sqrt[4]{}$	61.90	M. R. $\sqrt[4]{}$	57.56
„ Calc.	60.50	„ Calc.	55.92

是等還元生成體は稀薄なる酸類に透明に溶解しアルカリに不溶普通有機溶媒に可溶なり。

アミノオイゲノールエチル又はメチルエーテルを生成せしむるに際して(Sn及びHCl)を用ふる時往々アリール基に鹽酸の附加する事實、又往々にしてニトロ基を有する化合物を錫及び鹽酸を以て還元する時はニトロ基に對してバラの位置に鹽素を置換する事實あるを以て上記二種の還元生成體に就てBeilstein法に依るハロゲン定性試験を行ひたるに鹽素の存在を認めず。

**アミノオイゲノールエチルエーテル水鹽化物の滴定** 次でアミノオイゲノールエチルエーテルの水鹽化物を生成せしめ(エーテル溶液となし乾燥せる鹽酸瓦斯を飽和せしむ)てフェノールフタレインを指示薬となし0.0649N苛性加里液を以て滴定したるに實驗數と理論數のよく一致するを認めたり。

試料 0.1490 g

KOH量 9.42cc.

$C_8H_9O_2N \cdot HCl$  として理論數 9.43cc.

**ダイアゾ反應に依る5-オキシオイゲノールエチルエーテル及び5-オキシオイゲノールメチルエーテルの生成** 26cc.の水に10g濃硫酸を加へ、暖き中に10gアミノオイゲノールエチルエーテル(又はアミノオイゲノールメチルエーテル)を加へ更に50cc.の水を加ふ、斯くして得たる溶液を起寒合劑を以て充分冷却し置き、亞硝酸曹達4gを20cc.の水に溶き

たるものを徐々に加へ沃度加里澱粉紙に紫色の斑點を與ふるに至らしむ。こゝに得たる Diaz 溶液を、100cc.の濃硫酸を300cc.の水を以て薄めその中を水蒸氣の通りつゝあるものに徐々に滴下せしむる時は白濁せる溜出液を得、エーテルにて振盪して油分を集め、エーテル溶液を5%苛性曹達を以て振盪しフェノール性物質を分ちこのアルカリ溶液を稀硫酸を以て微酸性となし分離し來る油分をエーテルにて採り乾燥後エーテルを蒸留し去れば黄褐色油狀物質を殘留す是等は精製後次の如き恒數を示したり( )中の數字は比較の爲掲げたるミリスチシノールの恒數なり。

5-オキシオイゲノールエチルエーテル 5-オキシオイゲノールメチルエーテル

b. p.	156—160/6mm. (153—155/6mm.)	b. p.	134/6mm.
$n_{D16}$	1.5346	( $n_{D32}$ 1.5287)	$n_{D17.5}$ 1.5410
$d_4^{20}$	1.0892	( $d_4^{20}$ 1.0818)	$d_4^{17.5}$ 1.1066
M. R.	59.56	M. R.	59.46
„ Calc.	58.54	„ Calc.	58.54
沃度數	124.68		
理論數	122.62		

**5-ベンゾイル-4-エトオキシ-3-メトオキシ-1-アリールベンゾールの生成** 上記の5-オキシオイゲノールエチルエーテル2.5g及びベンゾイルクロライド4gを用ひて Schotten Baumann 法に隨ひベンゾイル化合物を生成せしめたるに微黄色の結晶を得たり乃ち之を80%アルコールより再結晶を行ひ真空中にて乾燥せしめたる後其の融點を測定したるに55.5—57°Cにて透明に溶融するを認めたり、この融點55.5—57°Cはミリスチシノールのベンゾイル化合物(m. p. 57—58°C)に極めて近似し尙兩者を混融する時はその融點54—56°Cにして同一物質なりと推定するを得べし。之に依りてミリスチシノールのベンゾイル化合物と5-オキシ-

イグノールエチルエーテルのベンゾイル化合物とは同一物質にして乃ちミリスチシノールの構造は5-オキシオイグノールエチルエーテルなることを判定し得たり、尙爲念一方5-オキシオイグノールメチルエーテルよりそのエチルエーテルを生成せしめミリスチシノールメチルエーテルの酸化を行ひたると同一条件の許に酸化を行ひたるに m. p. 91°C なる酸を生成せず液體の酸を與ふるを認めたり、以上に依りて直接並に間接にミリスチシノールは5-オキシ-4-エトオキシ-3-メトオキシ-1-アリールベンゾールにしてミリスチシノールの異性化に依りてイソミリスチシノールを生成し得べき事實より従つてイソミリスチシノールは5-オキシ-4-エトオキシ-3-メトオキシ-1-プロベニールベンゾールなることを推定し得たり、乃ちミリスチシノール及びイソミリスチシノールの場合に於てもメチレンエーテル環の開放はサフロール、イソサフロール、ヒドロサフロール及びピペロナル等に於けると同様にアリール基又はプロベニール基に對してバラの位置にエトオキシ基メタの位置に水酸基を生成せしむる如く行はるを認め得べし。

#### 摘 要

- I ミリスチシノール及びイソミリスチシノールの構造は夫々5-オキシ-4-エトオキシ-3-メトオキシ-1-アリールベンゾール及び5-オキシ-4-エトオキシ-3-メトオキシ-1-プロベニールベンゾールなることを決定せり。
- II ニトロオイグノールのエチルエーテル、メチルエーテル、並に其等の還元生成體たる5-アミノオイグノールエチルエーテル及び5-アミノオイグノールメチルエーテル及び其等よりオキシオイグノールエチルエーテル及び5-オキシ-オイグノールメチルエーテルを生成したり。
- 是等は未だ文献に記載なき新化合物なり。

## 樟腦油の研究 第二報

### 樟腦葉油に就て

技師 理學博士 加 福 均 三

技手 加 藤 亮

著者の一人加福は曩に『樟腦油の研究第一報』として臺灣各地産樟腦油の檢定法及び諸性質につき報告せり。

著者等は更に樟腦葉油が他の樟腦油に比し特異の香を有し且又未だ研究無かりしを以て興味を以て本研究を開始せり。

本研究は未だ完成せざるも茲に今迄に得たる結果につき報告せんとす。

材料 本研究に使用せる樟腦葉油は臺灣の南端に位せる恒春の腦寮に於て本樟木片を蒸溜すると同様の装置を以て採取せるものにして其の諸性質次の如し。

比 重	$D_{20}^{20}$	0.9097
屈折率	$n_{D,20}^{20}$	1.4763
疑光度	$\alpha_{D,20}^{20}$	+43.20
比粘度		3.83
ブローム數		79.30
酸 價		0.47
鹼化價		7.34
醋化後の鹼化價		24.03
混濁點(供試油 10cc.)		
水醋酸		8.55
酒 精		7.00
アセトン		2.50

アルデヒド含量	0.40%
樟腦含有量	43.97%

上記の諸性質にて明なる如く本油は一般樟腦油と其の性質を同じうし樟腦含有量に於ても大差無し。

分溜試験 供試葉油(4.500kg)を充分冷却し折出せる樟腦を油分と分離し油分は更に減壓又は常壓下に於て分溜を行ひ冷却して折出せる樟腦は更に之を濾別せりかくして得たる樟腦の總量は約(1.440kg)なり。

是等の油溜分は樟腦の沸點を中心としてテルペン分とセスキテルペン分とに區分し各溜分を更に夫々減壓下に割温蒸溜を行ひたり。

テルペン溜分 テルペン溜分は六回の分溜の後最後に得たる各溜分量及び性質を示せば次の如し。

番號	沸點 (20mm.)	得量 <sub>g</sub>	比重 $d_{4}^{20}$	屈折率 $n_{D,20}$	疑光度 $a_{1.25}^{20}$	酸價	エステル價	酯化後ノ エステル價	分子屈折
I	60度迄	81	0.8437	1.4653	(+) 28.5'	0.58	8.17	15.57	41.56
II	60—65'	310	0.8518	1.4675	(+) 31.5'	0.85	4.06	8.10	43.92
III	65—70'	148	0.8458	1.4695	(+) 36.5'	0.50	4.43	12.62	44.82
IV	70—75'	119	0.8411	1.4708	(+) 43.0'	0.65	4.44	12.49	45.07
V	75—80'	117	0.8559	1.4724	(+) 46.8'	0.75	8.31	21.67	44.69
VI	80—85'	97	0.9322	1.4742	(+) 48.0'	1.50	7.77	73.30	—
VII	85—90'	20	0.9003	1.4732	(+) 40.0'	2.05	20.14	44.87	—
VIII	90—95'	10	0.9062	1.4749	(+) 28.6'	1.35	11.57	30.53	—
IX	95—100'	8	0.9836	1.4826	(+) 24.0'	3.52	16.77	—	—

セスキテルペン分 セスキテルペン分は八回の割温蒸溜後次の如き溜分に區分せり。

番號	沸點 (3mm.)	得量 <sub>g</sub>	比重 $d_{4}^{20}$	屈折率 $n_{D,20}$	疑光度 $a_{1.25}^{20}$	酸價	エステル價	酯化後ノ エステル價
I	70度迄	18.0	0.9414	1.4740	(+) 32.0'	0.22	11.18	—
II	70—75'	11.5	0.9490	1.4768	(+) 29.6'	0.13	7.31	—

III	75—80'	20.5	0.9417	1.4773	(+) 25.2'	0.39	6.81	—
IV	80—85'	10.0	0.9347	1.4845	(+) 17.2'	0.51	9.28	—
V	85—90'	23.5	0.9197	1.4949	(+) 2.4'	0.30	8.15	56.45
VI	90—95'	5.5	0.9207	1.4935	(±) 0	1.85	7.74	—
VII	95—100'	33.0	0.9091	1.4935	(±) 0	1.75	6.43	10.15
VIII	100—105'	156.0	0.9091	1.4959	(+) 4.8'	0.80	7.40	7.81
IX	105—110'	29.0	0.9096	1.4980	(+) 12.0'	0.45	3.74	7.26
X	110'—115'	54.5	0.9148	1.4998	(+) 13.6'	0.28	2.50	5.73
XI	115—120'	7.0	0.9533	1.5027	(+) 8.6'	—	—	—
XII	120—125'	2.0	0.9680	1.5025	(+) 6.0'	—	—	—
XIII	125—130'	6.0	0.9441	1.5020	(+) 4.0'	—	—	—
XIV	130—135'	6.0	1.0097	1.5025	(+) 1.2'	—	—	—
XV	135'—140'	5.0	0.9450	1.5035	(±) 0	—	—	—

テルペン溜分中成分の檢出 前述の表に明かなる如くテルペン分はピネンを主成分とし順次樟腦油と類似の成分を有するものなること想像に難からず故に各溜分に付き次の試験を行ひたり。

I ビネン 第I第II溜分は其の沸點、比重、屈折率共に殆んどピネンの其と一致す、この溜分を金屬ナトリウムにて乾燥後冷却しつゝ乾燥せる鹽化水素を通じ折出せる結晶を酒精より再結晶せるに125.5'にて熔融しピネンハイドロクロリドと一致せり。

II カムフェン ベルトラムツールバウム氏法に依りカムフェンをイソボルネオールとなして檢出せり。

即ちI溜分を10gを取り氷醋酸25g及び50%の硫酸1gを混合し50—60'の重盤煎上に2—3時間加熱し水洗幾數回の後酒精加里にて鹼化し水蒸気蒸溜に附しエーテルにて抽出後酒精より再結晶し融點210—212'のイソボルネオールを得たり。

尚同一溜分を氷醋酸と醋酸水銀にて処理し生成物中より融點 142° の一種のセミカルバツオンを得たるもデオキシピネンセミカルバツオンの融點 180° と相違す此の物に就きては尙研究中なり。

又フエンチオンジブロミドの生成に依るフエンチオンの検出は結果を得ざりき。

**III フェランドレン** ソーラツハギルデマイスター氏法により第一溜分 5cc. を 10cc. の石油エーテルに溶解したるものに 5g の亞硝酸ナトリウムを 8g の水に溶解したるものを混合し攪拌しつゝ 5cc. の氷醋酸を加へ生じたる沈澱を濾別し水及びメチールアルコールにて洗ひクロロフォルムに溶解し、アルコールを加へて結晶せしめ精製せり此の結晶は 97° の融點を有し、 $\beta$ -フェランドレンビスニトリットと一致するならん。

**IV チネオール** 第IV溜分 5cc. を取りカツシア瓶に入れ 50% のレゾルチン凡 50cc. を加へて一時間程よく振盪したる後レゾルチン中に吸収せられたる油の量を測定せしに 1.4cc. なり、即ち此の溜分は 28% のチネオールを含有することを認めたり。

**V チベンテンリモネン** 第IV溜分をレゾルチン溶液と振りてチネオールを除去し殘溜液を7g 取り臭素を添加して得たる結晶たる結晶を氷醋酸より再結晶し融點 116° の結晶を得たりこれ恐らくリモネンテトラブロミド(文獻 104—105°) とチベンテンテトラブロミド(125—126°) の混合物ならん。

**セスキテルベン分に就て** 前述の表(第二表)中セスキテルベン、セスキテルベンアルコールの沸點に相當する VII. VIII. IX. 溜分を金屬ナトリウムと處理してアルコール分を除きたる後六回割温蒸餾をほどこして次の如き溜分を得たり。

番號	沸點 $t_{mm}$	得量g	比重 $d_4^{20}$	屈折率 $n_{D,20}$	旋光度 $\alpha_{D,20}$
I	95—100°	18	0.9072	1.4963	(±) 0

II	100—105°	86	0.9127	1.4980	(+) 6.0°
III	105—110°	32	0.9228	1.5017	(+) 142°

このII溜分の分子屈折及び元素分析の結果次の如し。

分子屈折 65.54 ( $C_{15}H_{24}$   $\bar{v} = 66.15$ )

元素分析

試料	0.2159 g.	炭酸瓦斯	0.6985 g.
		水	0.2274 g.
實驗數	炭素 88.24%	水素	11.79%
理論數( $C_{15}H_{24}$ )	88.27%	„	11.78%

以上の結果に依り此の物は複環式セスキテルベンに屬すること明かなり、されどこのものと結晶性鹽酸鹽を得ることは失敗に終れり。

セスキテルベン分には樟腦葉油特有の香氣を有する未知のアルコールを含有すると思はれ金屬ナトリウムと處理する時は之と結合して香を失ふ此の溜分につきては尙研究中なる故後日改めて報告する處あるべし。

**樟腦葉油中の樹脂** 葉製油 4.500kg, 中より 1.56 の酸價を有する樹脂 125g, を得たり。

之に水蒸気蒸餾を行ひて油分を除き乾燥せるに次の如き性質を示せり。

比重 $d_4^{20}$	0.9564
屈折率 $n_{D,20}$	1.4695
旋光度 $\alpha_{D,20}$	(+) 10.0°
酸價	5.74
エステル價	20.60

### 結 論

(一)本油は一般樟腦油(本樟油及び桉樟油)に比し樟腦含有量等に於ても

大差なし。

(二)赤油(サフロール溜分少くして白油(テルペン)溜分多し。

(三)他の樟腦油に存在せざる一未知のセスキテルペンアルコールを含みて葉油特有の香を有す。此の物に就きては尙研究中なり。

(四)本油テルペン溜分に次の諸成分を検出せり。

ビネン、	カムフェン、	フェランドレン、
チネオール、	リモネン、	ヂペンテン、

## ON THE ACTION OF GRIGNARD'S REAGENTS ON THE RING OF METHYLENE ETHER.

By Kinzô Kafuku, Sc. D., Nobutosi Itikawa, and Ryô Katô.

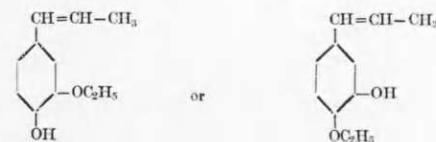
One of the authors (K. Kafuku) has formerly reported that when safrol and isosafrol are treated with Grignard's reagents in the hot for a length of time, the ring of methylene ether on their benzol nuclei is broken open to give rise to monoethers of the corresponding dihydric phenols, to which the author has given the names of "safroegenol" and "isosafroegenol" respectively.<sup>1)\*</sup> As for their constitutions the positions of hydroxy and ethoxy groups, result from the cleavage of the ring of methylene ether remained in the state of uncertainty.

The author was now able to determine their constitutions and to obtain some derivatives of them.

### The Constitution of Safroegenol and Isosafroegenol.

The difference of safroegenol and isosafroegenol in their constitutions consists in that of "allyl" and "propenyl" group and by the isomerisation of safroegenol isosafroegenol was obtained. Therefore if one of the constitution of isosafroegenol or safroegenol was determined the other could be defined naturally. In order to determine the constitution of isosafroegenol the author has adopted the following method.

As isosafroegenol has one of the following constitutions,



The methyl ether prepared must have the constitution:

<sup>1)\*</sup> Report of Department of Industry, Government Research Institute, Formosa, No. 6, 1.



On examining these formulae, we find that the former represents the ethylether of isobetylphenol, while the latter does that of isoeugenol. Therefore, for the sake of comparison, both of these ethers were prepared from isobetylphenol and isoeugenol by boiling these phenols with ethyl iodide in presence of an excess of sodium ethylate in alcoholic solution. Thus, it was found, on one hand, that isobetylphenol ethyl ether was an entirely different substance from isosafroengenol methyl ether (m. p. 62.5–63°C) and showed a melting point of 50°C after repeated purifications. On the other hand, the ethyl ether of isoeugenol showed a melting point of 64°C, which agrees well with that of the substance obtained by Puxeddu and the mixture of this with isosafroengenol methyl ether melted at the same temperature.

The identity of these substances was further proved by oxidizing these with permanganate solution and obtaining the same product, i. e. 3-methoxy-4-ethoxy-benzoic acid melting at 195–196°C.<sup>2)</sup> In this way, it was proved that isosafroengenol had the constitution of 1-propenyl-3-oxy-4-ethoxy-benzol and consequently safroengenol that of 1-allyl-3-oxy-4-ethoxy-benzol.

### The Action of Grignard's Reagents on Hydrosafrol.

The analogous results were obtained when hydrosafrol was treated with Grignard's reagents by the same conditions, as in the case of safrol or isosafrol, giving 1-propyl-3-oxy-4-ethoxy-benzol (m. p. 42°C), to which the author has given the name of "hydrosafrol".

The constitution of which was proved by the hydrogenation of safroengenol using platinum black and hydrogen and the resulting substance were compared with hydrosafroengenol.

1) Puxeddu: *Gazette Chimica Italiana*, 39, I, 134.

2) *Atti della Reale Accademia dei Lincei, Rendiconti*, 5, 20, II, 722; *Chem. Zentrbl.*, 1912, I, 1,724.

The melting point of hydrogenated safroengenol was found to be 42°C and that of the mixture of these two melted also at the same temperature. Therefore, it is evident that hydrosafroengenol had the constitution of 1-propyl-3-oxy-4-ethoxy-benzol.

### On the Formation of Safrovanillin from Isosafroengenol.

The oxidation of isosafroengenol to vanilline-type compound may be accomplished by means of ozonized oxygen (or air) or potassium dichromate, but the former gives higher yield than the latter and the name of "Safrovanillin" was given to this new compound. The concentration of the ozonized oxygen employed was about 5–10% and the temperature of a reaction bottle maintained at –10°–15°C and the yield of corresponding aldehyde was found to be 60–80% of the theory.

The temperature during the reaction should be kept under 0°C otherwise the resinification occurs and the yield of aldehyde diminishes remarkably, even when very dilute ozonized air or oxygen was employed.

5g isosafroengenol is dissolved in chloroform (130cc.) and cooled at –10°–15°C by the freezing mixture keeping out of the moisture, and the ozonized oxygen (ca. 5%) is passed at the rate of 10 liter per hour till the contents of the flask remains no crystalline substance of isosafroengenol on withdrawing and evaporating the chloroform.

Then the solution is concentrated to about  $\frac{1}{3}$  of its original volume under diminished pressure and low temperature (30°–40°), and the solution of potassium ferrocyanide (25g in 75cc. water) is added in small quantities at a time shaking well after each addition. When all the solution has been added the flask is now warmed on a water bath at 50–60°C during occasional shaking till the layer of potassium ferrocyanide turns dark brown. An excess of dilute sulphuric acid is added and well shaken, and the layer of chloroform is separated. This is shaken up with 25% sodium bisulphite solution as to separate the aldehyde substance formed. The bisulphite solution is now decomposed by the addition of dilute sulphuric acid

and the extraction is made by chloroform, and sulphurous acid entered is carefully neutralized with alcoholic potash. The chloroform, which now contains the aldehyde, is dried and distilled off under diminished pressure. The remainder is the safrovanilline and has a red-brown color, which is so stubborn that it can never be removed off by recrystallisation.

Safrovanilline is a white or pink colored crystalline compound melting at 125–126°C when purified by sublimation and has very similar odor with vanilline. Its oxime showed the melting point of 181–183°C and that of semicarbazone was 202–203°C.

The analysis gave the following result.

Sample	0.0713 g	CO <sub>2</sub>	0.1701 g	H <sub>2</sub> O	0.0387 g
		C %	65.04	H %	6.02
CH <sub>3</sub> O.C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OH)(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) requires			64.80		6.02.

#### The Action of Grignard's Reagents on Piperonal.

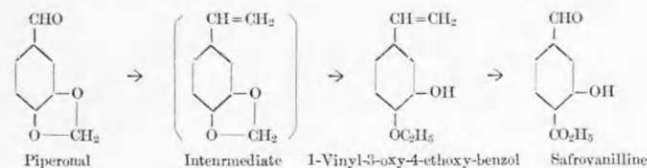
The action of Grignard's reagents on piperonal found in literatures are those of interaction of methyl magnesium iodide or bromide and aldehyde group and none of the action in the hot are found in them. The author has studied about the action of magnesium methyl iodide in the hot as in the cases of safrol, isosafrol, and hydrosafrol hoping to obtain a monoether of a dihydric phenol and the results were the same as found in the previous cases. The reaction product was 1-vinyl-3-oxy-4-ethoxy-benzol and its constitution was determined by preparing safrovanilline, the oxidation product of isosafroegenol by ozonized oxygen. 1-vinyl-3-oxy-4-ethoxy-benzol is a white crystalline compound melting at 64°C and dissolves in alkali to an extent and imparts to ferric chloride solution an intense green coloration.

The phenylurethane of this new compound is a white crystalline mass melting at 95–96°C, and the compound obtained by the addition of bromine in ether solution was the crystalline compound melting at 71°C, which decomposes into a dark colored mass when

exposed in the air for a long time.

The oxidation of this substance to safrovanilline can easily be done by the same treatment as that of isosafroegenol.

The cleavage of the ring of methylene ether on the benzol nuclei was the same with that of safrol, isosafrol, and hydrosafrol giving hydroxy group to meta position and ethoxy group to para position of vinyl group.



#### The Action of Grignard's Reagents on Myristicin, Isomyristicin, Apiol, and Isoapiol.

Alike with safrol, isosafrol, hydrosafrol, and piperonal, other compound containing the ring of methylene ether on benzol nuclei, such as myristicin, isomyristicin, apiol, and isoapiol gave also corresponding phenol ethers when these are treated with Grignard's reagents in the hot and subsequent treatment of the product with steam after decomposition with water. The author has given the names of "myristicinol", "isomyristicinol", "apiolol", and "isoapiolol" respectively, which showed the following properties:

##### Myristicinol)

b. p. 153–155/6mm.

$d_4^{20}$  1.0818

$n_D^{20}$  1.5287

CH<sub>3</sub>O-Number.

Calc. as C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(OH).....14.9



Obs.....14.9

Benzoate: m. p. 57—58°C.

Methylether: b. p. 120—122°/3mm.,  $d_4^{25}$  1.030.,  $n_D^{25}$  1.5202.,

CH<sub>3</sub>O-number, Calc. 27.9 Obs. 27. 7.

Analysis: Sample	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C %	H %
0.0541 g	0.1371 g	0.0375 g	69.11	7.70
0.0879 g	0.2228 g	0.0609 g	69.13	7.69
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> $\left\{ \begin{array}{l} (OCH_3) \\ (OC_2H_5) \\ (OH) \end{array} \right.$		requires	69.20	7.75

Isomyristicinol)

m. p. 34—35°C

CH<sub>3</sub>O-number. Calc. 14. 90, Obs 14.87.

Analysis: Sample	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C %	H %
0.0534 g	0.1355 g	0.0370 g	69.18	7.68
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> $\left\{ \begin{array}{l} (OCH_3) \\ (OC_2H_5) \\ (OH) \end{array} \right.$		requires	69.20	7.75

Apiolol)

b. p. 165—167. 5°/9mm.

$d_4^{17}$  1.1067

$n_D^{19}$  1.5264

Acetate: m. p. 42—43°C

s. v. Calc. as C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(OCOCH<sub>3</sub>).....200

Obs.....207

Benzoate: m. p. 86—87°C.

s. v. Calc. C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(OCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).....157.3

Obs.....160

Methylether: b. p. 168—170°C/11mm.,  $d_4^{25}$  1.0653.,  $n_D^{25}$  1.5268.,

CH<sub>3</sub>O-number. calc. 36.9., obs. 36. 7.

Analysis: Sample	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C %	H %
0.0991 g	0.2379 g	0.0681 g	65.47	7.63
0.0793 g	0.1903 g	0.0545 g	65.44	7.63
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(OH) requires			65.52	7.61

Isoapiolol)

b. p. 175/7mm.

$d_4^{17}$  1.5506

Acetate: m.p. 73—74°C

s. v. Calc. as C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>.....200

Obs.....196

Benzoate: m. p. 98—99°C

s. v. Calc. as C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>.....157.3

Obs.....157

Methylether: b. p. 180—182°/32mm.,  $d_4^{19}$  1.0759.,  $n_D^{19}$  1.5300.,

CH<sub>3</sub>O-number: Calc. 17.6. Obs. 17.5

Analysis: Sample	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C %	H %
0.0668 g	0.1604	0.0455	65.49	7.59
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(OH) requires			65.52	7.61

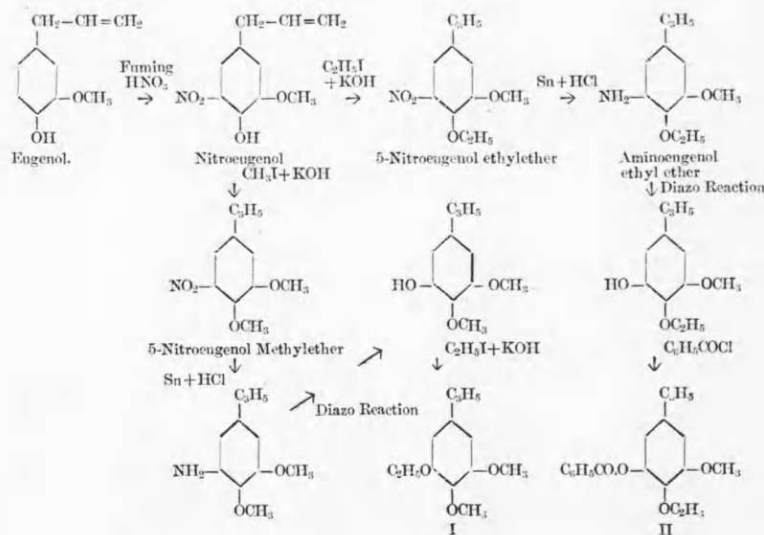
All these new compound are soluble in alkali to an extent and imparts to ferric chloride solution an intense green or blue coloration.

### The Constitution of Myristicinol and Isomyristicinol.

The constitution of myristicinol and isomyristicinol were determined by the following method assuming that the ring of methylene ether on their benzol nuclei is broken open to give ethoxy and hydroxy group by the action of Grignard's reagents as in the cases of safrol and etc.

From the fact that isomyristicinol was obtained by the isomerisation of myristicinol their constitutions may be ascertained by determining one of them.

The determination of constitution of myristicinol was accomplished by the following method after several trials starting from eugenol:

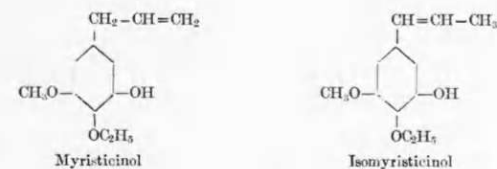


I and II are compared with the compounds obtained from myristicinol and the results of the comparison were as follows:

1) I gives liquid substance (acid) when oxidized with  $\text{KMnO}_4$ , while myristicinol methylether does the crystalline compound (acid) melting at  $91^\circ\text{C}$ .

2) II is a white crystalline compound melting at  $55-57.5^\circ\text{C}$  which agrees well with the benzoate of myristicinol, and the mixture of these two showed no tendency of depressing the melting point.

From the results related above the constitutions of myristicinol and isomyristicinol must be the following formulae.



Therefore, the ring of methylene ether of myristicinol and isomyristicinol was broken open by the action of Grignard's reagents in the hot alike with those cases found by safrol, isosafrol, hydrosafrol, and piperonal.

The Properties of the intermediate product prepared for the determination of the constitution of myristicinol and Isomyristicinol.

a). 5-Nitro-eugenolethylether:

b. p.  $156-158^\circ/3\text{mm}$ .

$n_D^{17}$  1.5324

$d_4^{17}$  1.1258

M. R. 61.43

„ „ Colc. 62.44

5-Nitro-eugenolmethylether:

As this substance decomposes

by heating at about  $130^\circ-140^\circ\text{C}$

lacks physical constants.

b). 5-Amino-eugenolethylether:

b. p.  $165-168^\circ/5\text{mm}$ .

5-Amino-eugenolmethylether:

b. p.  $162-164^\circ/10\text{mm}$ .

$n_D^{17}$	1,5527	$n_D^{20}$	1,5586
$d_4^{19}$	1,0740	$d_4^{15}$	1,0819
M. R. obs.	61,90	M. R. obs.	57,56
" " Calc.	60,50	" " Calc.	55,92

c) 5-Oxyeugenolethylether:                      5-Oxyeugenolmethylether:

b. p.	156—160°/5mm.	(153—155/6mm.)	b. p.	134°/6mm.
$n_D^{16}$	1,5346	( $n_D^{22}$ 1,5287)	$n_D^{17}$	1,5410
$d_4^{18}$	1,0892	( $d_4^{19}$ 1,0818)	$d_4^{17}$	1,1066
M. R. obs.	59,56	59,46	M. R. obs.	55,09
" " calc.	58,54	58,54	" " calc.	53,94

( ) Represents the constants of myristicinol obtained from myristicin

## STUDIES ON CAMPHOR OILS. PART II.

### ON THE ESSENTIAL OIL OF CAMPHOR LEAVES.

By Kinzô Kafuku, Sc. D., and Ryô Katô.

One of the author, Kafuku, has previously reported analytical methods and properties on many samples of camphor oils collected at various parts of Formosa. (Studies on Camphor Oils Part I. Report of Ind. Dept. Government Research Institute Formosa. No. 4, 1924).

As the camphor leaf oil is distinctly different in its odour in comparison with all other camphor oils, and also had not yet been investigated, the author has commenced their studies with much interest. Although this investigation has not yet been completed, the author wishes to report herewith about the results obtained up to the present.

Material used in this investigation was collected at Kôshun, near the south edge of Formosa, and had the following properties:

Specific gravity (29°)	0.9097
Refractive index (29°)	1.4763.
Rotatory power (29°)	+43.20
Specific viscosity (29°)	3.83
Bromine number	79.30
Acid value	0.47
Saponification value	7.43
Do., after acetylation	24.03
Aldehyde content	0.40%
Camphor content	43.97%
Turbidity point (sample 10 c.c.)	
for glacial acetic acid	8.59
for ethyl alcohol	7.00
for acetone	2.50

Properties mentioned above almost agrees with those of ordinary camphor oils.

Starting with 4500 grams of leaf oil, we obtained after several fractional distillation and cooling, 1440 grams camphor and the following fractions.

#### Terpene fractions. (Distils before camphor)

Fr. No.	b. p./20mm.	g.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$\alpha_D^{20}$
I.	up to 60°	81,	0.8437,	1.4653,	+28.5°
II.	60—65°	310,	0.8518,	1.4675,	+31.5°
III.	65—70°	148,	0.8458,	1.4693,	+36.5°
IV.	70—75°	119,	0.8411,	1.4708,	+43.0°
V.	75—80°	117,	0.8559,	1.4724,	+46.8°
VI.	80—85°	97,	0.9322,	1.4742,	+48.0°
VII.	85—90°	20,	0.9003,	1.4732,	+40.0°

VIII.	90-95°	10,	0.9062,	1.4749,	+28.6°
IX.	95-100°	8,	0.9836,	1.4826,	+24.0°

**Sesquiterpene fraction.** (Distils after camphor).

Fr. No.	b. p./3 mm.	g.	$d_4^{25}$	$n_D^{25}$	$\alpha_D^{25}$
I.	up to 70°	18,	0.9414,	1.4740,	+32.0°
II.	70-75°	12,	0.9490,	1.4768,	+29.6°
III.	75-80°	21,	0.9417,	1.4773,	+25.2°
IV.	80°-85°	10,	0.9347,	1.4845,	+17.2°
V.	85-90°	24,	0.9197,	1.4949,	+2.4°
VI.	90-95°	6,	0.9207,	1.4935,	±0.0
VII.	95-100°	33,	0.9091,	1.4935,	±0.0°
VIII.	100-105°	156,	0.9091,	1.4959,	+4.8°
IX.	105-110°	29,	0.9096,	1.4980,	+12.0°
X.	110-115°	55,	0.9148,	1.4998,	+13.6°
XI.	115-120°	7,	0.9533,	1.5027,	+8.6°
XII.	120-125°	2,	0.9680,	1.5025,	+6.0°
XIII.	125-130°	6,	0.9441,	1.5020,	+4.0°
XIV.	130-135°	6,	1.0097,	1.5025,	+1.2°
XV.	135-140°	5,	0.9450,	1.5035,	±0.0°

**Detection of Compounds in Terpene Fractione.**

$\alpha$ -Pinene: Detected as  $\alpha$ -pinene hydrochloride of m. p. 125, 5° from fraction I and II.

Camphene: By Beltram-Wahlbaum's method (J. pr. II, 49, 1894) as isoborneol melting at 210-212° from fraction I.

Fellandrene: As  $\beta, \beta'$ -phellandrene-bis-nitrite of m. p. 97° by Wallach-Gildemeister's method (Ann. 246, 282, 1888).

Cineol: By cineol-resorcin method. (Ber. Schimmel & Co., Okt. 1907, 31, April,

1908, 44). Fraction IV contained 28% cineol.

Dipentene (Limonene): Dipentene (accompanied by small amount of limonene) was proved as tetra-bromide from fraction IV, after removing cineol by shaking with resorcin solution.

**Sesquiterpene fractions.**

Fractions corresponding to sesquiterpenes (and sesquiterpene alcohols), VII-X, bears a characteristic odour of camphor leaf and the characteristic odour disappears when treated with metallic sodium, probably due to an unknown sesquiterpene alcohol. This new compound could not further be investigated on account of the amount of sample and will report in the near future.

Fraction VII-X was treated with metallic sodium and repeatedly fractionated under reduced pressure and as a main fraction the following was obtained:

b. p. 100-105°/4mm.,  $d_4^{25}$  0.9127,  $n_D^{25}$ : 1.4980, M. R. 65. 54.

From the results of analysis and its molecular refraction it seems to be a bicyclic sesquiterpene. Its hydrochloride could not be obtained in crystalline form.

**Resins from Camphor Leaf Oil.**

We obtained further resin (125 g) having an acid value of 1.56 from the leaf oil (4500 g.). After separation of oily substances by steam distillation, this resin showed following properties:

Specific gravity (20°).....	0.9564
Refractive index (20°).....	1.4695
Rotatory power (20°).....	+10°
Acid value.....	5.47
Saponification value.....	20.60.

終