(元台湾総督府中央研究所工業部及び関東化学工業株式会社) (昭和 26 年 2 月 12 日受理)

(231) 台湾鉤樟の精油（第2報）

葉の揮発成分

加藤 亮

著者は第1報¹⁾に於てタイワンクロモジ *Litsea cubeba*, Per-soon の果実の揮発精油について研究を行つた結果、該油は Citral に富み 70% 含有し、Methylheptenone これにつき 20% を含み、Limonene 及び Dipentene は約 5% から成ることを発表した。著者は更に葉油を採取したので引続き成分の研究を行つた結果、大部分は Cineol で約 80% を占め、その他に約 4% の Camphene, 7% の α -Terpineol, 1% のセスキテルペンから成ることを確めた。台湾各地に分布しているタイワンクロモジの葉を採取して揉んでその香を観察して見ると、Cineol 系と Geraniol 系の2種が存在するようと思われる。而してこの2種は産地によつての差異が將又変種に属するものであるか不明であるけれども、著者の試料に用いたものがその主成分が Cineol であることからこれは Cineol 系に属しているものであると思われる。

実験の部

原油は台湾台北州羅東郡太平山に於て水蒸気蒸溜によつて採油した。収率 1.48%, 油は淡黄色を呈し Cineol 香を有している。乾燥芒硝で乾かしたものの性質は次の如くである。

比重 (d_4^{30}) 0.8898, 屈折率 (n_D^{30}) 1.4618, 旋光度 (α_D^{16}) -16.00, 酸價 6.28, エステル價 3.48, アセチル價後のエステル價 55.28, Cineol 定量 (レゾルチン法) 80%.

I. Cineol の分離

試料 1 kg を倍量の 50% レゾルチン溶液と振盪したところ、Cineol-レゾルチンの結晶を得たのでこれを稀酒精から再結晶を行い融点 78~80°C のものを得た。この附加化合物をアルカリで分解して水蒸気蒸溜を行つて Cineol を得る。この Cineol を更に α -クレゾールと処理したところ Crecineol の結晶を生じたので、これを稀酒精から再結晶を行い融点 53~55°C の結晶を得ることが出来た。これは Crecineol の融点 55°C に一致した。この結晶を常法により苛性カリの存在のもとで水蒸気蒸溜を行い溜出した Cineol をアルカリ及び水でよく洗滌後精溜して次の恒数を有する Cineol を得た。

第 1 表

沸 点 (°C/10mmHg)	沸 点 (°C/763.71mmHg)	比 重 (d_4^{30})	屈折率 (n_D^{30})	旋光度 (α_D^{25})
65~66	176~177	0.9142	1.4547	0.08 Kato
	176	0.9267	1.45839	— Wallach ²⁾

レゾルチンと作用しなかつた Cineol 以外の物質を Widmer 分溜管を附して精溜を行つたところ第2表の溜分を得た。

II. テルペン溜分の検索

(1) Camphene 溜分 1 [沸点 (°C 20 mmHg) 61~63,

第 2 表

溜分	沸 点 (°C)	圧 力 (mmHg)	重 量 (%)	比 重 (d_4^{30})	屈折率 (n_D^{30})	旋光度 (α_D^{25})
1	61~63	20	4.2	0.8411	1.4645	-43.12
2	69~72	"	0.8	0.8538	1.4685	-18.68
3	73~75	"	0.3	0.8528	1.4694	-3.68
4	76~78	"	0.3	0.8520	1.4705	+10.60
5	73~80	8	0.1	0.9023	1.4580	-2.00
6	95~100	"	0.2	0.8785	1.4567	-2.60
7	100~103	"	0.7	0.8773	1.4597	-10.08
8	105~107	"	3.3	0.9132	1.4760	-48.12
9	107~110	"	1.4	0.9169	1.4784	-56.48
10	110~113	"	0.8	0.9122	1.4800	-46.00
11	115~120	"	0.2	0.8858	1.4803	-20.16
12	120~130	"	0.2	0.8911	1.4847	-12.32
13	130~140	"	0.2	0.9027	1.4944	+5.28

比重 (d_4^{30}) 0.8411, 屈折率 (n_D^{30}) 1.4645, 旋光度 (α_D^{25}) -43.12] を常圧で分溜を行い沸点 (°C 760 mmHg) 160~163 の溜分を得たので更に金属 Na を加えて真空中で分溜を行い次の結果を得た。沸点 (°C 20 mmHg) 62~62.5, 比重 (d_4^{30}) 0.8418, 屈折率 (n_D^{30}) 1.4645, 旋光度 (α_D^{25}) -44.80.

M.R. 44.59, M.R. $C_{10}H_{16}F_1$ として計算数 43.52.

この溜分は物理的恒数から Camphene と想像されるので次の実験を行い証明せんとした。

a. Bertram u. Walbaum 法による加水: Camphen 溜分 10 g, 氷醋酸 25 g 及び 50% 硫酸 10 g を加えて重湯煎上で 50~60°C に約 3 時間加熱して加水を行つた。冷後水を加えて析出した油層を分けて十分に水洗し、次で酒精カリ (5 g 苛性カリ 25 g アルコール) を加えて鹼化を行つた後、酒精を追出してから残留液に水を加えてエーテルで抽出した。この抽出液をよく洗滌してからエーテルを追出したところ Isoborneol の香氣を有する油を得たが、冷却しても結晶を得ることは出来なかつたので、これを真空蒸溜を行つたところ粥状の物質が冷却管内に附着したので、これを取り出し、吸引濾過して得た結晶を酒精から再結晶を行い融点 211~212°C の Isoborneol を得た。

b. Isoborneol-phenylurethan の生成: 前記 Isoborneol 0.5 g を試験管にとり、Phenylisocyanat 0.5 g を加えたところ忽ち発熱したので少時熱した後乾燥器中に放置したところ全部固結した。稀酒精から再結晶を行いたところ融点 138~139°C の針状結晶を得たので Isoborneol-phenylurethan 融点 138~139°C と混融によつて証明した。

c. ω -Acetylcamphene semicarbazone による証明法：土橋氏⁹⁾の実験方法により行つた。即ち Camphene 溜分〔沸点($^{\circ}\text{C}$ mmHg) 62~62.5, 比重(d_4^{30}) 0.8418, 屈折率(n_D^{30}) 1.4645, 旋光度(α_D^{25}) -44.80〕11 g, 無水醋酸 22 g 及び磷酸(89%) 1.2 g と共に逆流冷却管を附して油浴中に 3 時間加熱して反応を行い, 暫時放冷した後水を加え苛性カリ液で中和してエーテルで抽出し, エーテルを蒸溜したところ深紅色の油が残留した。この油を減圧蒸溜を行い未反応油分を除いて, ω -Acetylcamphene に相当する次の溜分を得た。

沸点($^{\circ}\text{C}$ 8 mmHg) 98~110, 比重(d_4^{30}) 0.9411, 屈折率(n_D^{30}) 1.5045 2 g.

直ちに常法により Semicarbazone の生成を試み, 生成した結晶を酒精から再結晶を行つたところ, 分解点 200~201 $^{\circ}\text{C}$ の Semicarbazone を得た。Lipp 氏及び土橋氏の得たる ω -Acetylcamphene の Semicarbazone の融点と一致するを認めた。以上の実験から Camphene を証明することを得た。

III. アルデヒド

(1) Citronellal 溜分 7〔沸点($^{\circ}\text{C}$ 8 mmHg) 100~103 $^{\circ}$, 比重(d_4^{30}) 0.8785, 屈折率(n_D^{30}) 1.4597, 旋光度(α_D^{25}) -10.08〕は Citronellal の香を有し, Schiff's reagent により Aldehyde の反応を検したところ陽性である。酸性亜硫酸ソーダと作用せしめたところ僅かながら附加化合物を興えたので α -Citronellyl- β -naphthocinchoninic acid の生成を試み証明しようとした。

溜分 2 g, Pyruvic acid 2 g, β -Naphthylamine 2 g, アルコール 20 cc をフラスコに取り, 逆流冷却管を附して 2 時間重湯煎上で熱した後, 翌日濾過して得た結晶を純アルコールから再結晶を行い, 融点を測定したところ 225~230 $^{\circ}\text{C}$ で分解し, α -Citronellyl- β -naphthocinchoninic acid の融点 225 $^{\circ}\text{C}$ に酷似しているが確かなる証明をなすことは出来なかつた。

IV. テルペンアルコール

(1) Terpeneol 溜分 (8) (9) はその物理的性質及び香から Terpeneol であると思われるので, 更に 2 回分溜を繰返して次の溜分を得た。

沸点($^{\circ}\text{C}$ 6 mmHg) 93~95, 比重(d_4^{30}) 0.9242, 屈折率(n_D^{30}) 1.4769, 旋光度(α_D^{25}) -59.76.

試料 0.1217 g H_2O 0.1270 g CO_2 0.3467 g

H : 11.78% C : 77.67%

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ として

H : 11.70% C : 77.90%

a. Nitrosochloride の生成：Wallach⁹⁾の方法に従い試料 3 g, 氷醋酸 3 cc, 亜硝酸アミル 2.2 cc を試験管にとり, 良く冷却しながら 1.2 cc の濃塩酸及び 1.2 cc の氷醋酸を徐々に加えると青色を呈した。而してこれをその儘翌日まで放置したところ多量の結晶を得たので, 冷時濾過してメタノールから分別結晶を繰返し, 融点 112~113 $^{\circ}\text{C}$ で α -Terpineolnitrochloride の融

点に一致した。

b. Nitrolpiperidine の生成：上記の Nitrosochloride をアルコール溶液で Piperidine を作用せしめて Nitrolpiperidine を得た。メタノールから数回再結晶を行い融点 150~151 $^{\circ}\text{C}$ のものを得, 旋光度は次の様である。

(α_D^{18}) -64.00 (100 cc アルコール中 1.25 g)

これは Optical active α -terpineolnitrolpiperidine に一致した。

c. Phenylurethane の生成：溜分 1 g をとり, 稍々過剰の Phenylisocyanate を加え, 少時加熱した後, 乾燥器中に放置したところ数日で固結するを認めたので, 素焼板を用い, 不反応油分を除去して石油エーテルを用いて Phenylurethane を分離した後, アルコールから再結晶を行い, 融点 112~113 $^{\circ}\text{C}$ の針状結晶を得, α -Terpineolphenylurethane に一致したので混融によつて証明した。

溜分 (11) (12) は更に分溜の結果沸点($^{\circ}\text{C}$ 8 mmHg) 104~106, 比重(d_4^{30}) 0.9004, 屈折率(n_D^{30}) 1.4780, 旋光度(α_D^{25}) -38.48 のものを得た。香から Terpeneol と想像されたので, 常法によつて Phenylurethane を生成せしめたところ融点 112~113 $^{\circ}\text{C}$ のものを興え, α -Terpineolphenylurethane に一致した。

V. セスキテルペン

溜分 (13)〔沸点($^{\circ}\text{C}$ 8 mmHg), 比重(d_4^{30}) 0.9027, 屈折率(n_D^{30}) 1.4944, 旋光度(α_D^{25}) +5.28〕はセスキテルペンであると想像されるので, 金属 Na を加えて精溜を行つた所, 性質及び分析の結果は次の様である。

沸点($^{\circ}\text{C}$ 6 mmHg) 120~125, 比重(d_4^{30}) 0.9069, 屈折率(n_D^{30}) 1.4964, 旋光度(α_D^{19}) +6.14, M.R.L 65.75, M.R.Cal. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{F}_2$ として 65.96.

試料

0.1216 g, H_2O 0.1281 g, CO_2 0.3920,

H : 11.71% C : 87.92%

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ として

H : 11.80% C : 87.20%

以上の物理的恒数及び分析の結果からこの溜分が双環性のセスキテルペンであると思われるので, Nitrosochloride の生成を試みたが結晶性物質を得られなかつた。

本研究は著者が台湾総督府中央研究所工業部在勤中行つたものである。当時種々御指導を賜つた故加福均三博士, 市川信敏博士, 野副鉄男博士に対し感謝の意を表する。

—引用文献—

- 1) 加福均三, 加藤亮, 日化, 59, 1096 (1938).
- 2) O. Wallach, *Ann.*, 245, 195 (1888).
- 3) Bertram u. Walbaum, *J. prakt. Chem.*, 49, 1 (1894).
- 4) 土橋力太, 第 4 回樟脳技術者協議会講演集, 138 (1936).
- 5) O. Wallach, *Ann.*, 277, 120 (1893); 360, 90 (1908).