タ其種類并ニ其效用ヲ確定スルノ域ニ達セサレハ今日ハ方麵中ノ主要成分ハ二種ノ「ムコール」ナラント云フ豫報ニ止メ詳細ハ他日報導スル處アラントス
終リニ臨ンテ一言スヘキハ右ノ報告ハ三井物産會社ノ承諾ヲ經タルモノナリ
(終)

○「アポピン」油(臺灣産臭油)ノ成分ニ就テ

The constituents of an essential oil (*Shiū-yū*) produced in Formosa.

By K. Keimatsu, *Yakugakushi*.

藥學士 慶松勝左衛門

臺灣ニ産スル一種ノ揮發油ニシテ其香氣頗ル樟腦油ニ類スルモノアリ土人ノ所謂臭油之レナリ往年下山博士ノ其地ヲ視察セラレシ際臭油ノ名ノ穩當ナラザルヲ知リ其產地ニ因ミテ安平油即チ *Oleum apopinense* ト改稱セラレタリ本油ハ臺地中央以北ノ蕃界ニ産シ毎年大約四五百萬斤ヲ産スト云フ然レトモ其製造ハ皆土人ノ手ニ成リ詳細ノコトヲ探知スル能ハザルノミナラズ其原植物ニ至リテモ漠然トシテ未ダ確定セルモノアラザルガ如シ大學藥學教室ノ標本トシテ唯タ一個ノ材片ヲ有スルモ之レヲ他ノ樟樹等ニ比較シテ區別ヲ判斷スルコト亦難シ只本油ノ原植物ハ樟樹ト等シク *Lauraceae* ニ屬スベキモノナルハ疑ヒナキ所ナラン乎而シテ此臭油ハ從前之レチ樟腦油ノ贗造ニ供シ私利ヲ營ムモノ多カリシガ故ニ現時臺灣總督府ハ原植物ノ伐木ト其蒸餾ヲ嚴禁シ居レ

臭油ノ劃溫蒸餾

本油ハ無色透明ニシテ氣中ニアリテハ漸次褐色ヲ呈ス比重「 ρ_{4}^{20} 」ニ因リ攝氏十五度ニ於テ 0.9279 ナ有ス本油ヲウヰルド氏分極光線器ニ因リ檢スルニ右旋性ニシテ 100° mm 管ニ於テ $17^{\circ}19' - 17^{\circ}06'$ ナ示セリ

本品千分ノ蒸餾比例ヲ溫度ニ由リテ區劃センニ

(一) 百八十度以下	二十九分
(二) 百八十度ヨリ百九十度迄	六十三
(三) 百九十度……百九五度	百〇九
(四) 百九五度……二百度	二百〇九
(五) 二百度……二百五度	二百十三
(六) 二百五度……二百十度	百五十一
(七) 二百十度……二百十五度	百〇七
(八) 二百十五度以上	七十九
(九) 損失及ヒ水分	四十

第一 樟腦ノ確證

本油ハ既ニ樟腦類似ノ香氣ヲ有スルモノナルガ故ニ之レニ就テ先ツ樟腦ヲ確證セント欲シ爰ニ上記ノ餾液(四)(五)(六)ヲ取り十數回蒸餾ヲ行ヒ漸次二百十度附近ノ餾液ヲ集獲シタルニ十六七回目ニ於テ始メテ受器ニ白色結晶ヲ認ムルニ至レリ因リテ此餾液ヲ冷却シ折出シタル粉末狀結晶ヲ濾過シ濾紙ニ包ミ陶土板上ニ壓シテ油分ヲ除去シタリ斯クシテ得タル結晶ハ寧ロ「ボルチオール」ニ近キ香氣ヲ有スト雖モ其熔融點ハ正ニ百七十六度ニシテ樟腦ト相一致セリ次ニ之レヲ確證センガ爲メニ其「オキシム」Campher oximヲ試製セリ此「オキシム」ハネーグリー氏 Nageliノ創作セルモノニシテ余ハアウエルス氏 Auyersノ方法ニ由リ十瓦ノ檢體ヲ取り九十%ノ酒精百五十ccニ溶解シ鹽酸ヒドロオキシールアミン「十瓦」ヲ水溶液トナシテ之レニ加エ次ニ對稱量ノ苛性曹達液ヲ注加シ水浴上ニ熱シタリ時々檢液ヲ取り其少量ニ水ヲ加ヘテ生ゼル沈澱ヲ苛性曹達液ニ試溶スルニ全溶セズ二十四五時間溫浸ノ后ニ反應全ク終リ同時ニ一種ノ臭氣ヲ感セリ此ニ於テ全液ニ水ヲ加ヘテ沈澱ヲ生ゼシメ之レヲ濾過シ酒精ヨリ再結晶セシメタリ此ニ「オキシム」ハ稜柱狀美麗ノ結晶トシテ折出セリ本品ノ熔融點ハ正ニ百十七度乃至百十八度ナリ此「オキシム」ノ酒精溶液ハ分極光線ヲ左旋シ樟腦ハ右旋ス因リテ爰ニ余ガ臭油ヨリ獲タル樟腦ハ一般ノ日本樟腦即チ Laurine Campherト相一致スルモノナリ

第二「オイゲノール」ノ確證

本油劃溫餾液(八)即チ二百十五度以上ノ部分ヲ取り五%苛性加里液ヲ加エテ能ク振盪シ三回反覆

シ後此ニ集メタル加里液ヲ取り依的兒ニテ振盪シ其中ニ器械的ニ來レル油分ヲ去リ此ニ得タル加里液ヨリシテ「フェノール」Phenol 分ヲ分離スル爲メニ鹽酸ヲ加ヘ遊離シタル赤色濃厚ノ層ヲ依的兒ニ遷シ無水硫酸曹達ヲ以テ水分ヲ除去濾過シ依的兒ヲ蒸餾シタルニ赤褐色「タール」様ノ物質ヲ得タリ此物質ハ「オイゲノール」Eugenol ニ多少類似スル香氣ヲ有スルモ他ニ焦臭アルガ爲メニ充分ナラズ舌ヲ焦クガ如キ味ヲ有ス濃硫酸ニ因リ紫紅色ヲ呈スルモ暫クシテ暗褐色ニ移行ス格魯兒鐵ニ由リテ微ニ綠色ヲ呈ス以上ノ反應ニ因テ「オイゲノール」ノ存在セルナキヤヲ疑ヒ次ニ之レガ確證ヲ試ミンガ爲メニシツテン、ハウマン氏 Schotten-Baumann 方法ニ由リテ此「ベンツォイル、エステル」Benzoyl-ester ヲ試製セリ

先ツ檢體五瓦ヲ取り之レヲ十%苛性曹達液百ccニ溶解シ之レニ一時ニ「ベンツォイル、クロリド」Benzoyl-chlorid 十瓦ヲ投シ能ク振盪スルトキハ熱ヲ起スベシ十分時間ニシテ液ハ忽チ透明トナリ褐色結晶性小塊ノ多ク液面ニ浮離スルヲ見タリ此ニ之ヲ濾過シ水ヲ以テ中性ニ至ルマデ洗滌シ次ニ之ヲ少量ノ酒精ニ溶シ結晶セシムルニ黃色ノ結晶ヲ得タリ之レヲ再三稀薄ノ酒精ヨリ再結晶セシメ終ニ白色結晶ヲ得ルニ至レリ之レヲ乾燥シ熔融點ヲ見ルニ正ニ六十九度ヲ示セリ之レ「オイゲノール、ベンツォイル、エステル」所定ノ熔融點ト相一致セルモノナリ故ニ余ハ未タ元素分析ヲ施行セズト雖モ檢體ノ「オイゲノール」ナルコトヲ證明スルニ足レリト信ス

第三「サフロール」ノ確證

前記「オイゲノール」ヲ除去セル油分ヲ水ニテ數回振盪シ中性ニ至リ無水硫酸曹達ヲ加ヘテ水分ヲ除去シ次ニ之ヲ蒸餾ニ附シ再三反覆セル後ニ二百二十五度乃至二百三十五度ノ餾液ヲ取り「アイス、クリーム」器械ニ入レテ冷却攪拌セシニ粥狀固形物ヲ得タリ之レヲ濾過壓搾シ再ビ蒸餾ニ附シ二百三十度乃至二百三十三度ニ至ル部分ヲ集メタリ此部分ハ「サフロール」ノ臭氣ヲ有シ比重一、一〇ヲ有セリ斯クシテ得タルモノハ零下二十五度ノ溫度ヲ與エザルモ結晶シ且ツ其結晶ハ八度乃至十度ノ溫ニ於テ漸ク熔融スベシサレトモ蒸餾ノミニテ得タルモノハ如何ニ冷却スルモ結晶セザリシ之レ一ト度結晶性ヲ得タルモノハ又容易ニ結晶スルヲ得ルモノ、如シ本品ノ「サフロール」ナルヲ確證センカ爲メニエーキマン氏 Eykman ノ「イソ、サフロール」Isosafrol ヲ作り次ニ之レヲ酸化シテポレック氏 Poleck ノ「サペロナーン」Piperonal ヲ試製セリ

先ツ檢體二十瓦ヲ取り五十%苛性加里酒精溶液五十ccヲ加ヘ二十四時間水浴上ニ能ク溫メ酒精ヲ蒸餾シ去リ次ニ水蒸氣ヲ以テ油分ヲ驅逐シ之レヲ再餾スルトキハ二百四十六度乃至二百四十九度ニテ沸騰スルモノヲ得タリ即チ之レ「イソ、サフロール」ト同一ノ沸騰點ニシテ「サフロール」ノ換置セラレタルヤ明ナリ

次ニ此ニ得タル「イソ、サフロール」ヲ酸化スルニハ同品五瓦ヲ取り之レヲ重格羅謨酸加里二十五瓦

硫酸八瓦水八十ccノ混和液中ニ滴加シ振盪シ熱ノ冷ヲタル後チ水蒸氣ヲ以テ驅逐スルトキハ一種特異ノ香氣ヲ有スル油滴ヲ得ベシ此油滴ヲ冷却スルトキハ結晶スルヲ認メタリ之ヲ濾過シ壓搾シ油分ヲ去リ多量ノ酒精ヨリ結晶セシムルトキハ實ニ美麗ナル方形板狀ノ結晶ヲ得タリ此ノ熔融點ハ三十七度ニシテ「ビペロニール」即チ Heliotropin 「ヘリオトロピン」 $C_6H_5 \cdot O_2CH_2 \cdot COH$ ト相一致ス次ニ猶ホチーマン氏 Tiemann ニ從ヒ「サフロール」ヲ直接酸化セシメタリ

三十瓦ノ過滿俺酸加里ヲ三千瓦ノ水ニ溶解シ之ニ十二瓦ノ檢液ヲ投シ能ク振盪シ全ク脱色シ終ルヤ濾過シ生セル過水酸化滿俺ヲ去リ液ヲ酸性トナシ依的兒ニテ振盪シ依的兒層ヲ取りテ蒸餾シタルニ結晶ヲ得タリ之レヲ先ツ熱湯ニテ處分シ溶液下殘渣ヲ得タリ溶液ヨリ冷後白色絹糸狀結晶析出セリ酒精ヨリ之レヲ再結晶セシメシニ正ニ百二十七度乃至百二十八度ニ熔融スルモノヲ得タリ之レ所謂「アルハ、ホモビペロニール」酸ト相一致セルモノナリ

α -homopiperonylsäure

次ニ熱湯ニ不溶解ナル殘渣ヲ驗セシニ成績不良ニシテ希望セシ如ク「ビペロニール」酸 Piperonylsäure ヲ得ル能ハザリキ

サレトモ以上ノ諸反應ニ因リ「サフロール」ヲ證明シ得ルコト確實ナリト信ス

第四 「チチオール」ノ確證

臭油割温縮液(一)(二)(三)ヲ取り反覆蒸餾シテ百七十四度乃至百七十九度ノ部分ヲ取り之レヲ復
タ再三蒸餾シテ百七十五度乃至百七十七度ヲ取りタリ本品ノ比重ハ〇、九〇二四ヲ示セリ

本品ヲ少量時計硝子ニ取り微温ヲ與ユツ、「ヨドール」Jodol少許ヲ加エテ溶解シ溶液ヲ傾斜シ他ノ
時計硝子ニ移シ放置スルニ美麗ナル針狀結晶ヲ得タリ之レヲ酒精ニテ洗ヒ更ニ酒精ヨリシテ再結
晶セシムルニ白色結晶ヲ成セリ其熔融點ハ百十二度ニノヘルツラム、ワルバウム氏 Bertram Wal-
baum ノ發見ニ係ル「チチオール」ト「ヨドール」トノ結合體ト相一致セルモノナリ次ニ「チネオール」ヲ
確證センガ爲メニ「チチオール」、貌羅謨水素酸 Cineol-bromwasserstoff-säure ヲ試製セリ

先ツ檢體ヲ取り等量ノ石油依的兒ト加ヘ水中ニ置キ之レニ乾燥貌羅謨水素酸ヲ通シタリ(HBr)ヲ
製スルニハ濕浸セル赤燐上ニ貌羅謨ヲ滴加シ發生セシメタリ而ルトキハ暫クシテ液中白濁ヲ呈シ
美麗結晶性白色沈澱ノ多量ヲ生ゼリ之レヲ急ニ濾過シ石油依的兒ニテ洗ヒ壓搾シ除濕器ニ納メ乾
燥セントセシニ物質ノ漸次ニ赤色ヲ呈シ且ツ貌羅謨水素瓦斯ノ發生スルヲ見タリ因テ器械的ニ純
白ノ部分ヲ取り出シ熔融點ヲ檢セシニ五十三度乃至五十四度ヲ示セリ「チチオール」貌羅謨水素酸ノ
熔融點ハ五十六度ト記載シアル余ガ得タルモノ之ト同一ナルベキハ信シテ疑ザル所ナリ

第五 「ヂペンテーン」ノ確證

前記ノ「チチオール」純品ノ比重ハ〇、九二六七ヲ有セリ余ガ「チチオール」ヲ確證セル餾液ハ比重〇、
九〇二四ニシテ其間ノ差違尠シトセズ比ニ於テ余ハ「チチオール」ト同一温度ニテ沸騰スル「テルペ

ーン類即チ「リモーチン」Limonen 或ハ「ダペンテン」Dipenten (比重共ニ〇・八四四ヲ有ス)ノ存在スルナキヤヲ疑ヒ此ヲ確證スル爲メニ四貌羅謨化合物 Tetrahromid ヲ試製セリ

ワルラッハ氏 Wallach ニ因ルニ餾液ヲ氷醋ニテ稀薄ニシ貌羅謨ヲ加フルニアレトモ此法ニ於テハ絶對ニ無水ノ物質ヲ要スルガ故ニ余ノ實驗ハ不成效ニ終レリ次ニバイエル、ビルリーゲル氏 Baeyer or Villiger 方法ニ由リテ之レヲ試製セリ

先ツ檢液二十瓦「アミール、アルコール」二十瓦ヲ混シ依的兒八十ccヲ加ヘ之レヲ氷中ニ冷却シツ、貌羅謨ヲ點加シ脫色セザル境界ニ止メ之レヲ結晶皿ニ遷シ放置セリ氏ノ報告ニ因レバ依的兒ノ揮散後直チニ貌羅謨化合物ハ塊粒トナリテ析出ストアレトモ大約一週間ニハ異狀ナシ此ニ至リテ皿底ニ白色小結晶ヲ發見セリ漸次日ヲ經ルニ從ヒ結晶增量シタリ此ニ液ヲ傾斜シ結晶ヲ取り依的兒ニテ洗ヒ酒精ヨリ再結晶セシメタリ此品ノ熔融點ハ百二十四度乃至百二十五度ニシテ「ダペンテン」タルコトヲ確證スベク「リモーネン」四貌羅謨化合物(熔融點百〇四度乃至百〇五度)ニ非ラザルヲ知ラン「ダペンテン」ハ蓋シ「リモーネン」ノ「ラセミツセ」變體ニ屬ス

結 論

余ハ今ヤ臭油ヨリシテ「ケトーン」トシテハ樟腦。オキシード」トシテハ「チネオール」。「フェノールエーテル」トシテハ「サフロール」及ビ「オイゲノール」ヲ發見シ「テルペーン」ヲ發見シ「サペンテーン」ヲ確證セリ「ピネン」Pinen ニ至リテハ殆ンド之レヲ證明シ得ントノ操作ノ過失ニ因リテ原料

ヲ失ヒ之ヲ實驗スル能ハザリシヲ憾ム次ニ百九十五度乃至二百〇二度ノ部分ハ實ニ非常ニ多量ニ存在セリ若シ此部分ニシテ樟腦及ビ「テルペーン」ノ混液ナリトセンニハ數回蒸餾ノ間ニ漸次劃溫スベキ理ナレトモ容易ニ然ルヲ見ズ或ハ一種ノ成分ノ存在セルナキヤヲ疑ヘリ故ニ余ハ「リナロール」Linaloolニ就テ試驗セルモ好成績ヲ得ル能ハザリ、キ但シ此餾液ハ分極光線器ニ於テ百mm管ニアリテ右旋性四度四十八分ヲ示シ比重ハ十五度ニアリテ、〇九〇五六ヲ有スルモノナリ

臭油ノ成分ニ關シ研究スベキ餘地尠シトセズ而カモ余ハ既ニ材料ヲ有セズ之レヨリ以上ハ研究ニ便ナル識者ノ教ヲ待タンノミ終ニ臨ミ下山博士ノ指導ヲ謝ス

○賣藥調查報告（第八回）

The report of examination of patent medicines. VIII. By S. Iguma.

生熊關三郎

本報告ハ次ニ掲クル賣藥赤雀丸ノ調查報告ナリ

供試檢品

内務省
免許 赤 雀 丸

●主治効能

（定價一錢）
（金貳拾錢）