Aus Eisessig umkristallisiert lieferte das Produkt fast farblose Kristallnadeln von 3,5,8-Trichloranthrachinon. (VII) F.P. 237°.

Y. Sugii und T. Sengoku: *Über den kristallisierten Sesquiterpenalkohol aus *Cryptomeria japonica* D. Don.*

H. Wienhaus und H. Scholz (Ber. Schimmel Jubiläumsangabe 1929, 267–282) haben aus dem ätherischen Öl der Wurzeln von *Cryptomeria japon.* D. Don einen kristallisierten Sesquiterpenalkohol isoliert und denselben Cryptomeradol genannt. Zur Nachprüfung ihrer Angaben haben wir eine dem Cryptomeradol entsprechende Substanz und deren Derivate hergestellt und durch Mischprobe nachgewiesen, dass sie mit dem von Takagi im ätherischen Öl von *Machilus Kusanoi* Hayata aufgefundenen Machilol und Derivaten (vergl. Journ. Pharm. Soc. Japan Nr. 473 s. 565, 585, 587) identisch sind. Wir halten sie trotz der Abweichung im spez. Drehungsvermögen für dieselben Substanzen und unter diesen Umständen hoffen wir, dass der Name Cryptomeradol aus der Literatur gestrichen wird.

Im folgenden seien die Konstanten des aus *Machilus Kusanoi* Hayata, *Magnolia obovata* Thunb. und *Cryptomeria japonica* D. Don erhaltenen Machilol und seiner Derivate nochmals zusammengestellt:

	<i>Machilus Kusanoi</i> Hayata Takagi	<i>Magnolia obovata</i> Thunb Sugii und Shindo	<i>Cryptomeria japon</i> D. Don. Wienhaus u. Scholz „Cryptomeradol“	Sugii u. Sengoku
Machilol	Fp. 79–80°	83°	79–80°	84°
C ₁₅ H ₂₆ O	[α] _D ²⁵ + 42,87°	[α] _D ¹² + 22,47°	[α] _D + 24,11°	[α] _D ¹⁹ = + 19,78°
Dihydromachilol	Fp. 82–83°	85–86°	81–82°	—
C ₁₅ H ₂₈ O	[α] _D ¹³ 16,43°	[α] _D ¹¹ = + 18,73°	—	—
Dioxymachilol	Fp. 110°	110°	107–108°	110°
C ₁₅ H ₂₈ O ₃ H ₂ O	[α] _D ¹³ – 25,91°	[α] _D ¹³ = – 23,53°	—	[α] _D ¹⁷ = – 24,48°
Kristallwasserfrei	Fp. 107–108°	106–107°	—	106–107°
Monobenzoat	Fp. 142°	144–145°	—	144–145°

揮發油の結晶セスキテルペンアルコールに就て

藥學博士 杉 井 善 雄

藥學士 仙 石 忠 良

Y. Sugii u. T. Sengoku: Über kristallisierten

Sesquiterpenalkohol aus *Cryptomeria**japonica* D. Don

我國の杉 *Cryptomeria Japonica*, D. Don. の木部揮發油に就ては木元⁽¹⁾ 慶松教授⁽²⁾ 木村(彦)⁽³⁾ 諸氏葉部揮發油に就ては内田氏⁽⁴⁾ 又根部揮發油に就ては H. Wienhaus 及 H. Scholz⁽⁵⁾, 木村(作) 及溝下⁽⁶⁾ 諸氏の研究がある, 而, 著者の一人(杉)はホホノキ樹皮揮發油の一成分に就て⁽⁷⁾ の餘論として W 氏等が日本産杉根油(神戸帆船商店より購入)から取り出して *Cryptomeradol* と命名した結晶セスキテルペンアルコールは恐らく *Machilol* であらうと推定し其追試を豫報して置いた。

初め著者等は普通市場にある杉油を購入して試験したが高沸點の餾分が少量で余等の目的に不適當である事を知つたので藥學教室塚本博士の盡力で高砂香料株式會社から杉根油を購入し W 氏等の法に従つて無水フタル酸と處理して第一級及第二級アルコールを除去した後分餾し高沸點の餾分を冷却したが容易に結晶しなかつたので試に *Machilol* の結晶を少し入れるとよく結晶した又單に原油を分餾し高沸點の餾分を冷却し *Machilol* を入れても結晶するから多くは後法でやつた。此結晶泥を素焼板上に塗布し油分を可及的除去した後稀酒精から數回再結晶したものは針狀結晶で Fp. 84° $[\alpha]_D^{20} = +19.78^{\circ}$ 分析の結果は $C_{15}H_{26}O$ に一致する。本品は W 氏等が得た *Cryptomeradol* に相當するものと思ふ。

高木博士の許に *Machilol* の標本が見當らなかつたので著者の一人(杉)は高木博士の快諾を得てオオバタブ揮發油から *Machilol* を製し本品と混融したが融點降下を認めない又ホホノキ樹皮揮發油から得た結晶と混融しても同様に融點降下しない。

本品をカメレオン溶液で酸化すると針狀結晶を得る。本品は Fp. 110° $[\alpha]_D^{20} = -24.48^{\circ}$ 結晶水一分子を含み其無水物は Fp. $106-107^{\circ}$ 其の分析の結果は $C_{15}H_{28}O_3$ に一致する, 本品は W 氏等が得た Fp. $107-108^{\circ}$ の物質に相當すると考へる, 但し W 氏等は Glycerin と推定したが分析はやつてゐない。

本品のベンツォイル誘導體は板狀結晶で Pp. $144-145^{\circ}$ である, 是等を高木博士竝に杉井神藤の標本 *Dioxymachilol* 及 *Dioxymachilolmonobenzoat* と混融しても融點降下を認めない。

以上實驗の結果から見て W 氏等が *Cryptomeradol* と命名した物質は $[\alpha]_D$ の

價は一致せぬが Machilol と同一物と認めて差支なく Priorität から考へて Cryptomeradol なる名稱が文獻から消失せん事を希ふものである。

Machilol 及其誘導體の恒数を表にすれば次の如くである。

	オオバタブ 高木博士	ホホノキ 杉井神藤	杉 Cryptomeradol Wienhaus & Scholz.	杉井, 仙石
Machilol	Fp. 79-80°	83°	79-80°	84°
$C_{15}H_{26}O$	$[\alpha]_D^{25} +42.87°$	$^{12} +22.47°$	$+24.11°$	$^{19} +19.78°$
Dihydromachilol	Fp. 82-83°	85-86°	81-82°	—
$C_{15}H_{28}O$	$[\alpha]_D^{13} +16.43°$	$^{11} +18.73°$	—	—
Dioxymachilol	Fp. 110°	110°	107-108°	110°
$C_{15}H_{28}O_3 \cdot H_2O$	$[\alpha]_D^{13} -25.91°$	$^{13} -23.53°$	—	$^{17} -24.48°$
Krystallwasserfrei	Fp. 107-108°	106-107°	—	106-107°
Monobenzoat	Fp. 142°	144-145°	—	144-145°

終に標本を貸與された高木博士及杉根油の入手に 御盡力を賜つた塚本博士の御好意を厚く感謝する。

實 験 之 部

結晶セスキテルペンアルコールの分離

高砂香料株式會社より購入した杉根油は 淡綠色粘稠の液體で杉油特異の芳香を有し次の性狀を示す。

$$d_{15}^{15} = 0.933$$

$$\alpha_D^{17} (1 \text{ dm 管}) = -17.20°$$

$$\text{酸數} = 0.3$$

$$\text{鹼化數} = 6.5-6.73$$

$$\text{アセチール基附加後の鹼化數} = 53.97$$

本品 450g を減壓蒸餾に附し次の餾分を得た。

	Kp 1mm	餾分 g	
I	89-94°	87.6	淡 黄 色
II	94-96°	124.5	"
III	96-99°	78.0	"
IV	99-105°	69.0	淡 發 色
V	105-112°	36.0	"
IV	112-118°	46.5	綠 色
VII	118-130°	6.0	淡綠黃褐色

V 及 VI の餾分を起寒劑 (氷及食鹽又は固形炭酸アセトン) にて冷却したが容易に結晶を析出しなかつたが試みに Machilol の結晶を入れると VI の餾分のみよ

く結晶した。此の結晶泥を素焼板上に壓して油分を出来るだけ取り去り絹絲狀の結晶を得た。得量は原油の 0.75 % に當る。

次に W 氏等の無水フタル酸法を試みた。杉根油 500g に Benzol 500g を混じ之に無水フタル酸 100g を加へ 80° に 10 時間熱したるに大部分の無水フタル酸は作用せずして残つたので之れを吸引濾過して除いた液に適量の稀薄アルカリ液を加へて反覆振盪して第一級セスキテルペンアルコールの酸性フタル酸エステルをアルカリに溶解せしめ（第一級アルコールの得量殆んどなし）Benzol 溶液だけを數回水洗して CaCl_2 にて脱水後減壓蒸餾に附した。此處に得た油を再び無水フタル酸 100g と共に 130° に 7 時間熱して後同容の Aether を加へ濾過後 Aether 溶液に適量の稀薄アルカリを加へて反覆振盪して第二級セスキテルペンアルコールの酸性フタル酸エステルをアルカリに溶解せしめ（第二級アルコールの得量 1-2 % であるが精査はしない）Aether 溶液だけを數回水洗して燒芒硝で脱水後 Aether を蒸餾し油分を減壓製温蒸餾に附し次の餾分を得た。

	Kp 1mm	餾分 g	
1	90—94°	107.5	殆んど無色
2	94—96°	151.5	„
3	96—102°	92.5	„
4	102—112°	50.5	淡青色
5	112—119°	53.5	d_{15}^{15} 0.973 濃青色
6	119—130°	7.0	„

4 及 5 の餾分を起寒劑にて冷却したが結晶は析出しなかつたが試みに Machilol の結晶を impfen すると 5 の餾分丈よく結晶した。此結晶泥を素焼板上に壓して油分を取り去り稀酒精より數回再結晶してリーベルマン反應で殆んど藍色を呈しない迄にした。

Machilol

白色 針狀結晶で F_p 84° 本品をアセトンに溶解したものはカメレオン溶液を暫時に脱色し又無水醋酸に溶解したものに硫酸 1 滴加へると先づ黃褐色を呈し後汚綠色となる。

分析

物質	0.1498	CO_2	0.4439	H_2O	0.1582	C %	80.81	H %	11.82
理論數	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ として					„	81.01	„	11.80

比旋光度

物質 1.0020g を純アルコールに溶解して 10cc として 0.5dm 管を用ひて温度 19° で測定すると $[\alpha]_D^{19} = +0.990^\circ$ となる。

$$[\alpha]_D^{19} = +19.78^\circ$$

Dioxymachilol

Machilol 3g を Benzol 60cc に溶解し室温でよく攪拌しながら 0.3% KMnO_4 溶液を滴加して酸化する。酸化完了後濾過してよく褐石を水洗し濾液竝に洗液を合し水浴上で蒸發濃縮すると油狀物質を析出し冷後結晶となる。之れを Äther にてよく振盪して溶解せしめ 燒芒硝で脱水後 Äther を蒸發すると美麗な白色の針狀結晶を得た。之れを稀酒精から數回再結晶すると Fp. 110° の白色針狀結晶となる。得量 1.5g. Dioxymachilol (高木博士・杉井神藤の標本) と混融するも融點降下しない。

結晶水の測定 物質を Aceton の沸點で Abdelhalden 乾燥器で減壓乾燥して恒量とする。

物質	0.1686	減量	0.0114	$\text{H}_2\text{O} \%$	6.76 %
理論數	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ として			„	6.57 %

無水物 Fp. $106-107^\circ$

無水物の分析

物質	0.1452	CO_2	0.3729	H_2O	0.1430	C %	70.04	H %	11.021
理論數	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}(\text{OH})_2$ として			„	70.25	„	11.02		

比旋光度

物質 0.4812g を純アルコールに溶解して 10cc とし 1 dm 管を用ひて溫度 17° で測定すると $\alpha_D^{17} = -1.178^\circ$ となる。
 $[\alpha]_D^{17} = -24.48.$

Dioxymachilolmonobenzoat.

Schotten-Baumann 法に従つて Dioxymachilol 0.1g に 20% ナトロソ液 5g 及び Benzoylchlorid 0.6g を注意して加へよく振盪して Benzoylchlorid の臭の消失した時に水を加へて稀釋し濾過して結晶を集める。得量 0.1g 強。之を稀薄アセトンから再三再結晶して白色四角板狀の結晶を得た。Fp. $144-145^\circ$

本品を Dioxymachilolmonobenzoat (高木博士竝に杉井神藤標本) と混融するも融點は降下しない。

(於東京帝國大學醫學部附屬醫院藥局)

文獻表

- (1) 日本化學總覽第一集第二卷 62 頁
- (2) 同上 226 頁
- (3) B. **19**, 369 (1909)
- (4) J. A. C. S., **38**, 687 (1916)
- (5) B. Schimmel Jubiläumsausgabe 1929, 267-282.
- (6) 日本化學會誌第五十一卷第八號 518 頁.