

ひば材揮發油成分ノ化學的研究

技師 川 村 實 平

緒 言

ひば(羅漢柏) (*Thuopsis dolabrata* S. et Z.) ハ我國特有ノ林木ニシテ溫帶殊ニ青森地方ニ多量ノ蓄積ヲ有シ其ノ材ハ耐朽力甚強ク建築用材、土木用材トシテ重要ナルモノナリ而シテ之カ著シキ耐朽性ノ原因ニ就テハ從來本場ノ研究項目トセル處ニシテ曾テ北島氏(林業試驗報告第十七號六七頁)ハ材ノ粗揮發油カ木材腐朽菌ニ對シ著シキ殺菌性アルコトヲ指摘セラレタリ此揮發油ノ成分ニ關シテハ曩キニ内田氏ノ研究(林業試驗報告第十五號一四九頁)アリ氏ハ三環性ノ「セスキテルペン」カ其ノ主成分ナルコトヲ認メタリ又曾テ印刷局ノ矢野道也氏(工業化學雜誌一六編四四三頁)モ本油成分ノ研究ヲ行ヒ同様ニ三環性「セスキテルペン」カ其ノ主成分ナルコトヲ認メ此ノ物質ハ恐ラク「ツェドレン」ニ類スルモノナルヘシト推定セラレタリ

以上ノ研究ニヨリテハ未タひば油ノ防腐性成分ノ本體ヲ説明シ得サルヲ以テ余ハ昭和二年十二月青森營林局ヨリ多量ノひば材鋸屑ノ寄贈ヲ受ケ之ヨリ採油シ數種ノ溜分ニ分チ各溜分ノ殺菌性試驗ハ之ヲ北島技師ニ煩ハシ略完結シタルヲ以テ本號別稿北島氏ノ殺菌性試驗成績ト共ニ茲ニ該成分ノ化學的研究ニ關スル成績ヲ報告セント欲ス尙未解決ニ止メタル部分及不充分ナル點

ニ就テハ他日之ヲ補フ機會アルヘシ

第一 粗油及其ノ分溜

略ホ氣乾狀態ニアル鋸屑二二一、一庇(全乾物トシテ一四五八庇ヲ用ヒ之ヨリ約二・五二庇ノ粗油ヲ得タリ氣乾物ニ對スル收油率一・一%全乾物ニ對シ一・七%トナル

粗油ハひば材特有ノ香氣ヲ有シ帶赤褐色ヲ呈シ長ク時日ヲ經過スルニ從ヒ其ノ色調漸次濃厚トナル粗油ノ特數ハ

$$d_4^{20} = 0.8660$$

$$n_D^{20} = 1.51144$$

$$[\alpha]_D^{20} = -41.9^\circ \text{ (クロ、フォルム溶液ニテ)}$$

$$\text{酸數} = 10.9$$

$$\text{鹼化數} = 23.6$$

$$[\text{エステル}] \text{數} = 12.7$$

$$[\text{アセチル}] \text{化後ノ鹼化數} = 58.7$$

$$\text{アセチル數} = 35.1$$

$$\text{沃度數} = 147.4$$

粗油ヲ先ツ二倍容ノ「エーテル」ニ溶解シ酸性物質及「フェノール」性物質ヲ除去スル爲メ順次五%重炭酸曹達溶液及ヒ二%苛性曹達溶液ニテ振盪シ次テ酸性亞硫酸曹達溶液ト處理シ「アルデヒド」及ヒ「メチルケトン」ヲ除去シタル後「エーテル」ヲ去リ最初二〇耗壓下ニ過半溜出セシメ次テ二耗壓下ニ分溜セリ其一例ヲ示セハ

粗油五〇〇瓦ヨリ

(イ) 二〇耗ニテ

(一) 一三〇度以下

(二) 一三〇—一四〇度

(三) 一四〇—一四五度

七・九瓦

一一五・二
一二二・五

(ロ) 二耗ニカヘテ

(五) 一一〇度以下

(六) 一一〇—一二〇度

(七) 一二〇—一三五度

四〇・五瓦

二九・〇
六八・八

(四) 一四五—一五〇度

五七・三

(八) 一三五—一四五度
殘渣及損失

二四・〇
三四・八

今假ニ(二)乃至(五)ヲ「セスキテルペン」(六)乃至(八)ヲ「セスキテルペンアルコール」分トセハ主成分ハ「セスキテルペン」ニシテ約六七%ヲ占メ「セスキテルペンアルコール」分ハ之ニ次キ約二四%ヲ含ム之ヲ粗油ノ「アセチル」數ヨリ計算スルトキハ約一六%トナル後述ノ如ク「アルコール」分ハ主ニ第三級ナルヲ以テ「アセチル」化ノ際一部脱水サレ從テ此値ハ過少トナルヘシ初溜分ハ約二%ニシテ而モ之ヲ二〇耗ニテ再溜スレハ大部分一一五度以上ニテ溜出シ之以下ノ溜分ハ甚少量ナリ故ニヒバ材油中ニハ單「テルペン」類ノ含有量甚微量ナルヲ知ル此ノ初溜分ハ少量ノ爲メ未タ精査スルヲ得ス遊離酸分及「フェノール」分ハ別稿北島氏ノ報告ニ見ル如ク強力ナル殺菌性ヲ有スルモノナルヲ以テ努メテ之ヲ追究シ遊離酸ハ恐ラク左旋性「ロチン」酸(或ハ「メントネン」酸)ナルヘキヲ知リタルモ「フェノール」分(?)ハ未タ其ノ本性ヲ明カニスルヲ得ス次ニ酸性亞硫酸曹達ト結合スル物質ハ微量ニシテ追究スルヲ得ス主成分ナル「セスキテルペン」ハ稍詳シク追究シテ新化合物ト認メ之ニ「ツヨブセン」(Thujopsen)ト命名セリ次テ多量ニ存スル「セスキテルペンアルコール」分中ニハ少量ノ「ツェドロール」ノ結晶ヲ得大部分ハ恐ラク「プソイドツェドロール」ナルヘキヲ知リタリ「ツヨブセン」ノ殺菌力ハ殆ト認メラレス(〇・三%ニテ)而ルニ「セスキテルペンアルコール」ハ二種共多少之ヲ認ム其ノ詳細ハ別稿北島氏ノ報告ヲ參照セラレタシ次ニ主成分ヨリ順次説明スヘシ

第二 「セスキテルペン」ノ溜分

(イ) 總説

二〇耗ニテ一四五度以下ノ溜分ニ「ナトリウム」ヲ加ヘテ再溜スルトキハ

| | | | | |
|-------|----------------|-------|--------------------------|-------|
| 一二耗ニテ | | | | |
| (一) | 一一五度以下 | 二八・三 | (三)「ナトリウム」上ニ再溜セルニ(一二耗ニテ) | 一七・四 |
| (二) | 一一五—一二二度 | 三一・三 | (一)(二〇)—一二四度 | 二九八・九 |
| (三) | 一二二—一二六度 | 三四六・六 | (二)一二四—一二六度 | 二〇・〇 |
| | | 八五・四 | (三)一二六—一二一度 | 一〇・三 |
| | 残渣(「アルコール」)及損失 | | 残渣及損失 | |

上表ニヨリテ見ル如ク「セスキテルペン」ノ大部分ハ一二四——一二六度ニテ溜出シ其ノ組成分ハ割合ニ複雑ナラサルカ如シ(二)溜分ノ中央溜分沸点一二五度(一二耗)ノ部分ヲ採リテ恒數ヲ測定セ

$$d_4^{25} = 0.9315 \quad n_D^{25} = 1.50269 \quad [c]_D^{25} = -91.2 \quad (\text{クロロフォルム溶液})$$

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 64.76 \quad C_{10}H_{14}F_1 \text{ トシテ計算値} = 64.40$$

之ニヨリテ見レハ本物質ハ前研究者ト同様ニ三環性「セスキテルペン」ナルヲ知ル尙二重結合ノ一箇ナルコトハ「モノ鹽酸附加體」沸點一二三——一二七度「七耗微黃色油狀物」ヲ與フルコト並ニ白金黒ヲ用フル接觸還元ニヨリテ「モノ」ノ水素ヲ吸收スルコトニヨリテ明カナリ

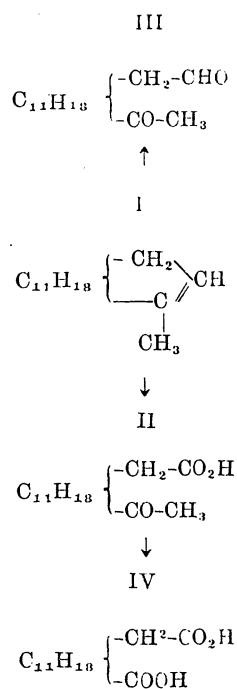
Nitroschlorid 及 Nitrosat ハ何レモ未タ結晶性ニ得ラレス硫黃ト熱シテ脱水素ヲ試ミタルモ「ピクラー」ト「ヲ」與フルモノヲ生セス以上ノ諸性質並ニ「セスキテルペン」アルコト「溜分ヨリ」「ツェドロー」ヲ得ラルハ等ノ事實ヨリ本物質ハ「ツェドレン」ニアラスヤトノ疑ヲ持チタルモ精査ノ結果全ク「ツェドレン」ト異ル物質(或ハ近縁關係アランモ)ナル事ヲ知り且一種ノ新「セスキテルペン」ト認メ之ヲ「ツヨブ

セン」(Thujopsen) ト命名セントス即チ之ヲ「アセトン」溶液ニ於テ過マンガン酸加里ニテ酸化スレバ無色針狀ノ「グリコール」融點九一——九二度、「ケトアルデヒド」(II)之ノ「セミカルバゾン」ノ融點二二一度(分解シツ)及「ケトン」酸(II)之ノ「セミカルバゾン」ノ融點二一九度(分解シツ)ヲ生ス而シテ此ノ「ケトン」酸ヲ次亞臭素酸曹達ニテ酸化スルトキハ炭素數一箇少ナキ「デカルボン」酸 $C_{14}H_{22}O_4$ (IV) (融點二〇八——二〇九度、融點以上ノ溫度ニ保ツ時ハ徐々ニ氣泡ヲ生ズ)ヲ生ズ此ノ事ヨリ本物質ノ分子内ニハ(I)ノ如キ構造ノ部分ノ存スルコトヲ知ル以上諸生成物ヨリ明カニ「ツドレン」ト異ナルヲ知ル最近 Ruzicka 氏 [Liebig's Ann. 471, 60 (1929)] ハ「シドレン」ヨリ「ツドレン」ヲ經テ Norcedrendicarbonsäure $C_{13}H_{20}O_4$, F: 208-9°) ナル物質ヲ得タリ其融點及組成近似セルヲ以テ念ノ爲メ同氏ノ方法ニ從ヒ之ヲ作リ前記「ツヨブセンデカルボン」酸 Thujopendicarbonsäure (F: 208-209) ト混合融點ヲ測リタルニ一六五——一七〇ニテ大部分液化シ一九〇度ニテ全ク澄明トナル斯クノ如ク融點降下ノ著シキコトヨリ兩者ハ全ク別ノ物質ナルヲ確メ得タリ而シテ茲ニ甚興味アル事實ニ遭遇セリ即チ本場ニ於テ大正四年青森産ヒバ鋸屑ヨリ採取シ前試驗ニ使用セル殘リノ多量ノ粗油ハ無色硝子蠟ニ入レ「コルク」栓ヲ施シ爾來實驗室内ニ保存セルコト十三年(昭和三年再試験マデ)ニ及ベルモノアリ試ニ此ノ粗油ニ同様ノ處理ヲ行ヒ「セスキテルペン」ノ溜分ヲ檢スルニ此ノ中ニハ最早三環性ノ「セスキテルペン」ヲ檢出サレスシテ主トシテ沸點一三六——一三八度 $d_4^{20}=0.9227$, $n_D^{20}=1.51426$, $\frac{n_D^{20}-1}{d_4^{20}+2} \cdot \frac{M}{d} = 66.65$, $C_{15}H_{24}$ トシテ計算量 $= 66.13$, $[\alpha]_D^{20} = +32.2^\circ$ ナル二環性「セスキテルペン」ニ變化セルヲ見ル之ノ「デヒドロクロリド」ハ融點一一六——一一七度ニシテ「カヂネンデヒドロクロリド」ト混融スルモ融點ノ降下ナシ尙硫黃ト脫水素ヲ行フトキハ「カダリン」ヲ生ス(ピクラートハ融點一一四

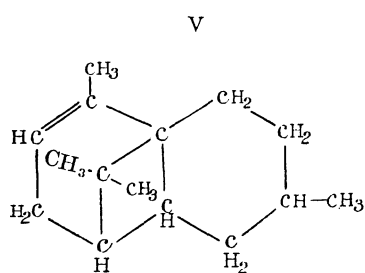
—— 一五度故ニ此ノ變化生成物ハ「カヂネン」ナルヲ知ル此ノ事實ヨリ「ツヨブセン」ノ構造ヲ考フルニ其ノ基本骨格ハ「カダリン」ト密接ナル關係ヲ有スルヲ知ル而シテ「ツヨブセン」ニハ此ノ他尙ホ一箇ノ比較的開裂シ易キ第三ノ環ヲ有シ之カ粗油中ノ弱酸ノ作用或ハ日光空氣等ノ作用ニヨリ甚緩和ナル作用ヲ受ケテ環ノ開裂並ニ二重結合ノ移動ヲ起シ遂ニ「カヂネン」ヲ生シタルモノト見ルヘシ「ツヨブセン」ハ酸ニ對シ甚不安定ニシテ稀硫酸ト少時加熱スルカ又ハ常溫ニ數日放置スルトキハ旋光度ハ漸次逆ノ方向ニ變シ沸點ハ約十度以上昇リ且漸次酸素化合物ノ増加スルヲ見ルモ未タ「カヂネン」ニ導クヲ得ス且又單一ナル化合物ヲモ捕捉スルヲ得ス「ツヨブセン」及粗油ヲ無色硝子管ニ滿タシ磨合セノ栓ヲナシ晩春ヨリ盛夏ニ亘リ延時間約四百六十時間日光ニ晒シタルニ殆ト旋光度ノ變化ヲ認メス故ニ上記ノ異性化ハ日光ヨリモ寧ロ酸ノ影響ニヨリテ起リタルモノト考ヘラル然レトモ扁平ナル皿ニ入レ蓋ヲ施サシテ空氣ト日光トニ晒セハ數日ニシテ粘稠ナル飴狀物質トナル

尙茲ニ注意スヘキハ「ツヨブセン」ハ「コルク」栓ニテ密栓シ置クモ容易ニ空氣中ヨリ濕氣ヲ吸收シテ白濁ヲ生シ又強キ酸化力ヲ有シ「バラフィン」紙ニテ蓋ヒタル「コルク」栓ノ如キモ月餘ニシテ「バラフィン」紙ヲ腐蝕シ「コルク」栓ハ酸化漂白セラレ又「インデゴカルミル」ヲ酸化脱色シ亞砒酸ヲ酸化シテ砒酸トナス之ノ事實並ニ上記ノ酸化生成物ノ關係等ヨリ「ツヨブセン」ノ分子中ニ「ビネン」ノ如キ構造ヲ想起セシム故ニ茲ニ假ニ(V)及ヒ(VI)ノ如キ構造式ヲ提出シ大方ノ是正ヲ乞ハントス此ノ中(VI)式ハ開環ニヨリ「カヂネン」ヲ與ヘ易キ形ニシテ(V)ハ「カヂネン」ヲ與フル爲メニハ開環ノ外可ナリ著シキ二重結合ノ移動ヲ要スルモ上記ノ諸反應ヲ満足セシムル爲メニハ寧ロ此ノ(V)式ヲ用フル方適當

ナルカ如ク考ヘラル

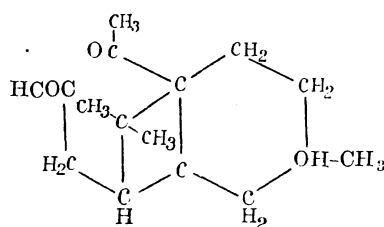


今假ニV式ヲ取リテ以上ノ諸反應ヲ考フルニ



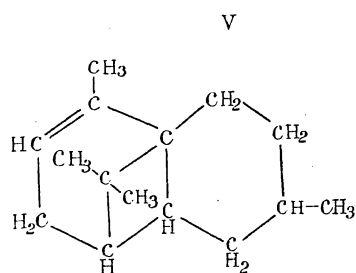
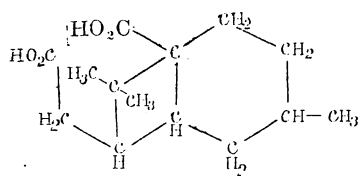
↓

VII

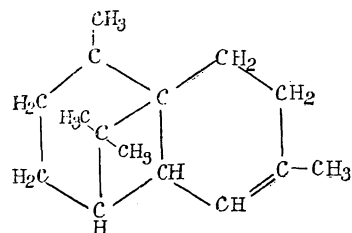


↓

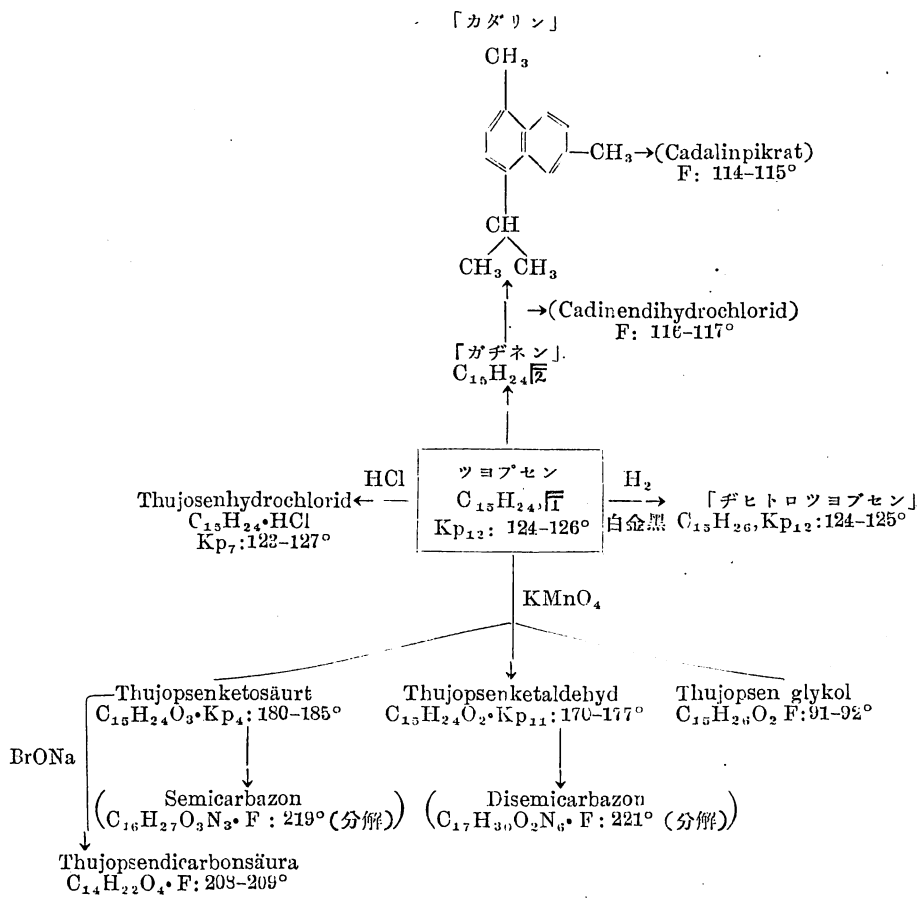
VIII



VI



尙 Ruzicka 氏 [Ann. 471, 60 (1929)] カ Norcedrenedicarbonsäure ヲ「エステル」化セル例ニ倣ヒ「アルコール」溶液ニ少量ノ濃硫酸ヲ加ヘ一時間湯煎上ニ加熱セルニ豫期ニ反シ「エステル」ヲ得スシテ「ゲトン」酸ト思シキ無色柱狀ノ結晶(融點二〇四——二〇五度)ヲ得タリ但シ此物質ノ生成ノ機構及ヒ性質ニ關シテハ尙疑問ノ點アルヲ以テ詳細ハ他日之ヲ報告スヘシ便宜ノ爲メ次ニ反應ノ一覽表ヲ附ス



(ロ) 實驗

(一)「ツヨブセン」(Thujopsen) 前節分溜ノ部ニ述ハタル沸點一二四——一二六度(一二耗)ノ物質ニシ

テ其ノ中央溜分一二五度ノ部分ヲ分析ス

元素分析

物質

炭酸瓦斯

水

炭素

水素

〇・一八二八

〇・五八九〇

〇・一八七三

八七・八八%

一一・四七%

$C_{15}H_{24}$ トシテ計算値

八八・一五

一一・八五

$d_4^{25} = 0.9315$

$n_D^{25} = 1.50259$

$[\alpha]_D^{25} = -91.2$ (クロ、7ホルム溶液ニテ)

$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 64.76$ $C_{15}H_{24}$ 「 ρ 」トシテ計算量=64.40

(二)「ヂヒドロツヨブセン」(Dihydrothujopsen) 「ツヨブセン」一〇二瓦ヲ約五〇ccノ無水「アルコール」ニ

溶カシ一瓦ノ白金黒ト共ニ常溫ニテ水素ト振盪スルトキハ三時間ニ一一一九cc(零度七六〇耗ニ換算)ノ水素ヲ吸収ス(但シ大部分三十分ニテ吸収)「モルト」シテ計算量一一二〇cc之ヲ「エーテル」ニ抽出シ水洗乾燥後「エーテル」ヲ去リ一二耗ニテ蒸溜セルニ一二三——一二六度ニテ九三瓦溜出ス其ノ主溜分一二五度ノ分析並ニ恒數ハ次ノ如シ

$d_4^{25} = 0.9141$

$n_D^{25} = 1.49370$

$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 65.61$

$[\alpha]_D = +23.7^\circ$ (クロ、7ホルム溶液)

$C_{15}H_{26}$ トシテ計算量=64.87

元素分析

物質

炭酸瓦斯

水

炭素

水素

〇・一二九二

〇・四一二五

〇・一四四六

八七・〇七%

一一・五二%

$C_{15}H_{26}$ トシテ計算値

八七・二九

一一・七一

(三)「ツヨブセンヒドロクロリド」(Thujopsenhydrochlorid) 「ツヨブセン」二瓦ヲ乾燥「エーテル」五ccニ溶カ

シ氷ト食鹽トニテ強冷シ置キ之ニ乾燥鹽酸瓦斯ヲ通シ飽和後濕氣ヲ妨キテ一夜冷處ニ置キタル後減壓ニテ「エーテル」ヲ去リタルモ結晶ヲ析出セス尙長ク冷處ニ放置シタルモ結晶ヲ生セス故ニ之ヲ「エーテル」ニ溶カシ稀炭酸曹達溶液ニテ洗ヒ燒芒硝ニテ乾燥シ「エーテル」ヲ去リ七耗ニテ蒸溜セルニ一二三——一二七度ニテ一五瓦溜出ス之ヲ「カリウス」法ニテ鹽素ヲ定量ス

| | | | | | |
|-----|---------------------|-------|---------------------|-----|--------|
| 物 質 | 〇・二二六五 _瓦 | 鹽 化 銀 | 〇・一二七二 _瓦 | 鹽 素 | 一三・八九% |
|-----|---------------------|-------|---------------------|-----|--------|

$C_{10}H_8HCl$ トンテ計算値 一四・七三

(四)「ツヨブセン」ト稀硫酸トノ作用 試料五〇瓦ヲ九六%酒精百瓦濃硫酸一〇瓦ト共ニ湯煎上ニ煮沸スルトキハ暫次ニシテ淡紫赤色トナリ漸次濃色トナル五時間煮沸後放冷シ「エーテル」ニテ抽出シ水洗乾燥後「エーテル」ヲ去リ一二耗ニテ蒸溜ス

| | | | |
|-----|----------|------------------|---------------------------------|
| (一) | 一三五度以下 | 七・八 _瓦 | $[\alpha]_D^{25} = +43.7^\circ$ |
| (二) | 一三五—一三六度 | 一一・〇 | $n_D^{25} = 1.50436$ |
| (三) | 一三六—一四〇度 | 一一・四 | $[\alpha]_D = +63.9$ |

上表ノ如ク比重及屈折率ハ元物質ト大差ナキモ旋光度ハ逆トナリ而モ著シク變化セルヲ見ルヘシ尙ホ元素分析ノ結果炭素八五・三九%水素一一・六七%ニシテ多少ノ酸素化合物ヲ含有スルカ如シ旋光度及沸點ヨリ見レハ「カデネン」ニ異性化セルカ如キモ鹽酸附加體ハ結晶セス硫黃ト加熱スルモ「カダリン」ノ生成ヲ證明シ得ラレス又白金黑ヲ以テ接觸還元ヲナスニ約一「モル」餘分子量ヲ元ノ儘トシ(ノ水素ヲ吸收スルニ過キス故ニ二重結合ノ増加ハ殆ト認メラレズ其ノ生成物ノ何物タルヤハ未ダ推定スルヲ得ズ

(五)「ツヨブセン」ノ過「マンガン」酸加里ニヨル酸化 「ツヨブセン」三〇瓦ヲ三〇〇ccノ「アセトン」ニ溶カ

シ水三〇ccヲ加へ三五——三七度ニ加温シ攪拌シツ、過マンガン「酸加里ノ粉末三〇瓦ヲ少量宛投入シ六時間ニテ加へ終リ尙脱色スルマテ少時攪拌ヲ續ケ次テ濾過シ沈澱ハ數回「アセトン」ニテ傾瀉洗滌シ濾液洗液ハ合セテ「アセトン」ヲ去リ別ニ熱水ニテ沈澱ヲ洗ヒタル濾液ト合セ「エーテル」ニテ抽出シ中性分ト酸性分トニ分ツ

(イ) 中性分 水洗乾燥後「エーテル」ヲ溜去シテ一一耗ニテ蒸溜ス

| | | |
|---------------|------------|------------|
| (一) | (二) | (三) |
| (1110) — 130度 | 130 — 170度 | 170 — 177度 |
| 11.0 瓦 | 2.9 | 8.5 |
| 淡黄色、流動シ易シ | 淡黄色、稍粘稠 | 淡黄色、粘稠 |

溜分(三)ハ「ツヨブセンケトアルデヒド」ガ主成分ヲナスモノニシテ元素分析ノ結果ハ略 $C_{15}H_{11}NO_3$ ニ一致ス

元素分析

| 物質 | 炭酸瓦斯 | 水 | 炭素 | 水素 |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $C_{15}H_{11}NO_3$ 瓦 | 0.1474 | 0.1372 | 76.03% | 10.42% |
| $C_{15}H_{11}NO_3$ トシテ計算値 | 0.4109 | 0.1372 | 76.21 | 10.24 |

常法ニヨリ「ヂセミカルバゾン」ヲ作ルニ二二一度ニテ分解シツツ融解スル無色ノ結晶ヲ得タリ

元素分析

| 物質 | 炭酸瓦斯 | 水 | 窒素 | 炭素 | 水素 | 窒素 |
|---------------------------|-------|------------------|----|--------|-------|-------|
| $C_{17}H_{13}NO_3$ 瓦 | 2.736 | 2.040 | — | 58.59% | 8.34% | — |
| $C_{17}H_{13}NO_3$ トシテ計算値 | 3.430 | 0.713 (二四度、七四六耗) | — | 58.25 | 8.63 | 23.45 |
| | | | | 58.25 | 8.63 | 23.98 |

右物質ハ「フェーリング」液及「アンモニア」性硝酸銀液ヲ還元スルヲ以テ「ヂケトン」ト見ルヨリモ「ケトアルデヒド」ト見ル方妥當ナラン次ニ溜分(三)ヲ常温ニ長ク放置シタルニ少量ノ針狀結晶ノ析出スル

ヲ見タリ之ヲ素焼板ニ塗り油分ヲ去リタル後「アセトン」ヨリ再結晶ヲ行ヒタルニ融點九二——九
三度ノ無色針狀ノ結晶ヲ得タリ

元素分析

| 物 質 | 炭酸瓦斯 | 水 | 炭 素 | 水 素 |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $C_{15}H_{26}O_2$ 瓦 | 〇・一一四六 | 〇・三一七三 | 〇・一一〇六 | 七五・五一% |
| $C_{15}H_{26}O_2$ トシテ計算値 | | | 七五・五六 | 一一・〇〇 |

此ノ物質ハ「ツヨブセングリコール」(Thujopsenglykol)ニシテ此ノ「アセチル誘導體」ハ油狀且ツ少量ニ
シテ精製困難ノタメ分析セス

(ロ) 酸性分 上記中性分ヲ除キタル「アルカリ性溶液」ハ稀硫酸酸性トナシ「エーテル」ニテ抽出シ水洗
乾燥後「エーテル」ヲ去リ四耗ニテ蒸溜セルニ一八〇——一八五度ニテ一・七瓦溜出シ黃色粘稠ナリ

元素分析

| 物 質 | 炭酸瓦斯 | 水 | 炭 素 | 水 素 |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $C_{16}H_{24}O_3$ 瓦 | 〇・一一六七 | 〇・三三三〇 | 〇・一〇三一 | 七一・六八% |
| $C_{16}H_{24}O_3$ トシテ計算値 | | | 七一・三七 | 九・五九 |

常法ニヨリ「セミカルバゾン」ヲ作ルニ二一九度ニテ分解シツ、融解スル無色ノ結晶ヲ得タリ

元素分析

| 物 質 | 炭酸瓦斯 | 水 | 窒 素 | 炭 素 | 水 素 | 窒 素 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| $C_{16}H_{27}O_3N_3$ 瓦 | 二・二九〇 | 五・二〇八 | 一・八五五 | 〇・八一七 | 六二・二七% | 九・〇九% |
| $C_{16}H_{27}O_3N_3$ トシテ計算値 | | | | 六二・〇九 | 八・八〇 | 一三・五八 |

(備考) 「ツヨブセングリコール」及「ケトアルデヒド」ヲ得ルニハ反應溫度ヲ三五度以下トシ過「マンガン」酸加
里ノ量ハ試料ト同量位ニ止メ「ケトン」酸ヲ得ル目的ノ時ニハ反應溫度ヲ四〇——四五度トシ過「マンガン」酸
加里ハ試料ノ三倍位ヲ用フルヲ可トス此ノ場合ニハ殆ド「グリコール」ノ結晶ヲ得ラレズ

(六) 「ツヨブセンヂカルボン」酸 (Thujopendicarbonsäure) 前記ノ「ツヨブセンケト」酸「アルカリ」鹽ヲ次亞臭

素酸曹達ニテ酸化スルカ又ハ SEMMLER, MEYER 兩氏 [Ber. 45, 786, 1834 (1912)] ノ方法ニヨリ「ツヨブセ
ン」ヲ「オゾン」次ニ次亞臭素酸曹達ニテ酸化シテ作ル即チ「ツヨブセン」ニ〇瓦ヲ氷醋八〇瓦ニ懸吊シ
冷水ニテ冷却シツ、之ニ約二%ノ「オゾン」化酸素ヲ通シタルニ約一時間後ニ全部溶解シ淡黃色ヲ
呈ス尙一時間「オゾン」氣流ヲ通シ殆ト臭素水ヲ脱色セサルニ至リテ「オゾン」化ヲ終リ之ニ二〇〇
cc.ノ水ヲ加ヘ少時放置シタル後徐々ニ加温シテ遂ニ沸騰水中ニ三時間加熱シ冷却後「エーテル」ニ
テ抽出シ水洗シテ殆ト醋酸ヲ除キタル後稀炭酸曹達溶液ニテ酸性分ト中性分トニ分ツ中性分收
量一六瓦酸性分二瓦此ノ酸性分ハ前節ノ「ツヨブセン」ケト「酸」ト同一物ニシテ之ヲ稍過剩ノ「アルカ
リ」ニ溶カシ之ニ苛性曹達七瓦水一〇〇cc.臭素一〇瓦ノ混合液ヲ徐々ニ注加スル時ハ著量ノ四臭
化「メタン」ノ結晶ヲ析出ス之ヲ濾別シテ稀「アルコール」ヨリ再結晶スレハ融點九二——九三度ノ持
臭ヲ有スル結晶ヲ得ラル「カリウス」法ニヨリ臭素ヲ定量セルニ物質〇・一五〇三瓦臭化銀〇・三四〇
三瓦臭素九六・三五% C.B.トシテ計算値九六・三八%

次ニ濾液ヲ「エーテル」ニテ抽出シ中性物質ヲ除キタル後水溶液ニ亞硫酸曹達ヲ加ヘテ還元シ硫酸
酸性トナシ「エーテル」ニテ抽出シ「エーテル」ヲ溜去セル後水蒸氣蒸溜ニ附シ揮發分ヲ除キ残渣ヲ「ア
ルコール」ヨリ再結晶セルニ融點二〇八——二〇九度ナル無色針狀ノ結晶ヲ得タリ之ハ「ツヨブセ
ン」ヂカルボン「酸」ナリ此ノ物質ハ融點以上ニ少時保ツトキハ徐々ニ炭酸瓦斯ノ氣泡ヲ發生スルヲ
見ル

| 元素分析 | 物質 | 炭酸瓦斯 | 水 | 炭素 | 水素 |
|------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| | 〇・一三八 _瓦 | 〇・三三五 _瓦 | 〇・〇九九 _瓦 | 六五・三七 _% | 八・五五 _% |

$C_{14}H_{22}O_4$ トシテ計算値
 $C_{13}H_{20}O_4 \approx$

六六・〇九
 八・七三
 六五・〇〇
 八・三九

右ノ分析値ハ $C_{13}H_{20}O_4$ ノ値ニ寧ロ接近スルモ次報ニ述ベントスル脱水化合物ノ數同ノ分析値ヨリ
 $C_{14}H_{22}O_4$ ノ式ヲ採用スルコト、セリ

(附) Buzicka 氏 (Liebig's Ann, 471, 63, (1929)) ノ方法ニヨリ「ツェドレン」ヨリ「ツェドロシ」ヲ經テ「ノルツェドレンヂカルボ
 ン」酸(融點二〇八——二〇九 $C_{13}H_{20}O_4$)ヲ作り混融セルニ一六五——一七〇度ニテ大部分液化シ一九〇度ニテ
 澄明トナリ著シキ融點降下ヲ見タリ

(七)「ツヨブセン」ノ硫黄ニヨル脱水素 試料二〇瓦ヲ硫黄一〇瓦ト共ニ一八〇——二二〇度ニ三時
 間加熱シタル後二〇耗ニテ蒸溜シ更ニ「ナトリウム」ヲ加ヘテ一二耗ニテ再溜セルニ一四〇——一
 五〇度ニテ三・五瓦ヲ溜出ス此ノ物質ハ「ビクラート」ヲ與ヘス

第三 「セスキテルペンアルコール」ノ溜分

總説

粗油ノ部ニ述ヘタル蒸溜表ノ(五)——(八)ノ溜分ヲ二耗ニテ再溜シタルニ

(一) 一二〇度以下
 (二) 一二〇——一二五度
 (三) 一二五——一二六度
 (四) 一二六——一三〇度
 (五) 一三〇——一三五度

三・五・〇 瓦
 一三・〇
 一五・七
 七・七
 九・七

(五)

以下ヲ更ニ二耗ニテ再溜ス
 (一) 一三五度以下
 (二) 一三五——一三七度
 (三) 一三七——一四〇度
 (四) 一四〇——一四五度

三・一 瓦
 二一・一
 二〇・九
 四・二

(六) 一三五—一四〇度
(七) 一四〇—一四七度

残渣及損失

三〇、〇
一一、〇
一八、〇

残渣損失

二、四

上表ニ見ル如ク「セスキテルペンアルコール」溜分中ニハイ(一二五度(二耗)附近(一四二——一四七度(七耗)及(一三七度(二耗)附近(一五四——一六〇度(七耗))トノ二ツノ主溜分ノ存スルヲ知ル此ノ溜分ハ普通ニ減壓蒸溜シタルノミニテハ微黃色ヲ呈スルモ蒸溜ノ際甚少量ノ金屬ナトリウム「單ニ着色物ヲ捕捉スルニ足ル丈」ヲ加ヘ置ケハ全ク無色ノ油ヲ得ラル此ノ溜分ハ甚粘稠ニシテ且屈折率ノ關係モ顯微鏡用ノ「インメルジオン」油トシテ好適ス

上記各溜分ノ恒數ト分析結果ヲ示セハ次表ノ如シ

| 沸 點 | 比 重 d_4^{25} | 屈 折 率 n_D^{25} | 分 子 屈 折 | | 比 旋 光 度 $[\alpha]_D$ | 原 素 分 析 | | |
|---------------|----------------|------------------|---------|--------------------|----------------------|---------|---|-------|
| | | | 實 驗 | $C_{15}H_{26}O$ 計算 | | 炭 | 素 | 水 |
| 125—126 (2mm) | 0.9897 | 1.51037 | 67.19 | 66.39 | + 19.8° | 81.31 | | 11.45 |
| 130—132 " | 0.9903 | 1.51182 | 67.31 | " | + 19.8° | 81.34 | | 11.10 |
| 132—137 " | 0.9908 | 1.51437 | 67.56 | " | + 10.9° | 81.44 | | 10.92 |
| 137—140 " | 0.9914 | 1.51572 | 67.67 | " | + 6.3° | 81.43 | | 10.97 |

上表ニ見ル如ク全溜分ニ互リテ「セスキテルペンアルコール」ト見テ差支ナシ一二五——一三〇度(二耗)附近ノ溜分ニ少量ノ「アルコール」ヲ加ヘ摩擦スルトキハ無色針狀ノ結晶ヲ析出ス之ヲ「アルコール」ヨリ再結晶スレハ融點八六度トナル之ヲ「ツェドロール」ト混融スルモ融點ノ降下ヲ示サス「クロム酸」「エステル」ハ一一八度ニテ分解シツ、融解シ「ツェドロール」ヨリ得ルモノト一致ス故ニ此ノ結晶

ハ「ツェドロール」トシテ確認シ得ヘシ次ニ沸點高キ(ロ)ノ部分ヨリハ最早「ツェドロール」ノ結晶ヲ析出セシムルヲ得サルモ分子屈折ヨリ三環性ノ「セスキテルペンアルコール」ト推定シ得ラル無水「フタール」酸ト「エステル」ヲ作ラス故ニ第三級「アルコール」ナルヘク次ニ之ヲ蟻酸ニテ脱水スルトキハ「ツェドレン」ヲ生成ス故ニ高沸點部ハ恐ラク主トシテ「ブソイドツェドロール」ナルヘシ脱水生成物ノ「ツェドレン」ナルコトハ SEMMLER u. MEYER 兩氏 [Ber. 45, 786, 1384 (1912).] ノ方法ニヨリ「ツェドレン」ヂカルボン「酸」トシテ證明ス「ツヨブセン」ニ對應スヘキ「セスキテルペンアルコール」ノ存在ヲ豫想シタルモ明カニ之ヲ檢出スルヲ得ザリキ

(一)「ツェドロール」(Cedrol) 「セスキテルペンアルコール」溜分ノ低沸點部(一二五——一三〇度)二耗又ハ一四〇——一五〇度七耗)二一五瓦ニ少量ノ「アルコール」ヲ加ヘ「ツェドロール」ノ結晶ヲ播種シ摩擦スル時ハ著量ノ結晶ヲ析出ス之ヲ素燒板ニ塗リテ油分ヲ去リタルニ二五瓦ノ結晶ヲ得タリ之ヲ稀「アルコール」ヨリ再結晶セルニ融點八六度ナル無色針狀ノ結晶トナル「クロ、フォルム」溶液ニ於ケル比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = +11.7^\circ$

| 元素分析 | 物質 | 炭酸瓦斯 | 水 | 炭素 | 水素 |
|------------------------|----|--------|---|--------|--------|
| 〇・一二四七 | 瓦 | 〇・三六九五 | 瓦 | 八〇・八一% | 一一・七四% |
| $C_{15}H_{26}O$ トシテ計算値 | | | | 八一・〇〇 | 一一・八〇 |

米國產 Cedar wood oil ヨリ得タル「ツェドロール」ト混融スルモ融點降下ヲ示サス

「クロム」酸「エステル」試料〇・七瓦ヲ石油「エーテル」ニ溶カシ別ニ二「ノルマル」硫酸五〇cc. 中ニ「クロム」酸無水物〇・七瓦ヲ溶カシ兩液ヲ分液漏斗中ニ振盪スルトキハ石油「エーテル」層ハ赤黃色トナル之

ヲ水洗乾燥後石油「エーテル」ヲ去リ九〇%アルコールニテ洗ヒ未反應ノ「ツェドロール」ヲ除キ尙石油「エーテル」ヨリ再結晶ヲ行ヒ赤褐色ノ美シキ柱狀結晶ヲ得タリ一八度ニテ分解シツ、融解ス同様ニシテ「ツェドロール」ヨリ得タルモノモ一八度ニテ分解シツツ融解ス

元素分析

| 物質 | 炭酸瓦斯 | 水 | Cr_2O_3 | 炭素 | 水素 | クローム |
|--|---------------------|---------------------|-------------------------|--------|-------|-------|
| 三・五〇九 _{理論} | 八・八三九 _{理論} | 三・〇四六 _{理論} | 〇・五〇〇 _{理論} | 六八・七〇% | 九・七一% | 九・七五% |
| $\text{CrO}_4(\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O})_2$ ンテ計算値 | | | | 六八・三七 | 九・五七 | 九・八八 |

(二)「プソイドツェドロール」(Pseudocedrol) ニ耗ニテ一三七度以上七耗ニテ一五〇以上ノ溜分ハ最早「ツェドロール」ノ結晶ヲ析出セシムルヲ得ズ故ニ此ノ溜分ニハ「ツェドロール」ノ含有量僅少ナルベシ尙ホ之ヲ七耗ニテ再溜ス分析結果ハ $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}$ ニ一致ス

元素分析

| 物質 | 炭酸瓦斯 | 水 | 炭素 | 水素 |
|------|------|---|----|----|
| 七耗ニテ | | | % | % |

| | | | | | |
|----------|--------|--------|--------|-------|-------|
| 一五五—一五六度 | 〇・一二四九 | 〇・三七二〇 | 〇・一二六七 | 八一・二三 | 一一・三五 |
| 七耗ニテ | | | | | |

| | | | | | |
|--|--------|--------|--------|-------|-------|
| 一五四—一六〇度 | 〇・一七一一 | 〇・五〇九九 | 〇・一七六四 | 八〇・八一 | 一一・四七 |
| $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}$ ンテ計算値 | | | | 八一・〇〇 | 一一・八〇 |

(イ)ノ恒數

$$d_4^{25} = 0.9910 \quad n_D^{25} = 1.50802 \quad \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 66.84 \quad \text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O} \text{ トシテ計算値} = 66.39 \quad [\alpha]_D^{25} = +34.9^\circ \quad (\text{クロムツアルハ溶液})$$

無水「フタル酸」ト一三〇度ニ加熱セルモ「フタル酸」エステルノ生成ヲ見ス
蟻酸ニヨル脱水 試料二〇瓦ヲ九五%蟻酸八〇瓦ト十四時間常溫ニテ振盪(暫時ニシテ紫赤色トナル)シ適量ノ水ヲ加ヘテ「エーテル」ニテ抽出シ水洗後尙稀薄炭酸曹達溶液ニテ酸分ヲ除キ更ニ水

洗乾燥後「エーテル」ヲ去リ「ナトリウム」ヲ加ヘテ一二耗ニテ蒸溜ス

(一) (一二〇)―一三〇度

五・八瓦

(二) 一三〇―一三五度

一・四瓦

残渣及損失

一二・八瓦

(一) 及 (二) 「ナトリウム」上ニ再溜スルトキハ主トシテ一二三——一二六度ニテ溜出ス其ノ中央溜分一二五度ノモノヲ分析シ恒數ヲ測ル

元素分析

物質

炭酸瓦斯

水

炭素

水素

〇・一三三四

〇・四二三五

〇・一三八一

八七・九〇%

一一・七六%

$C_{12}H_{24}$ トシテ計算値

八八・一五

一一・八五

$d_4^{25} = 0.9277$

$n_D^{25} = 1.50100$

$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 64.85$

$C_{12}H_{24}F_4$ トシテ計算値 = 61.40

$[\alpha]_D^{25} = -27.5^\circ$ (クロ・マ・ルム溶液 = 7)

此ノ脱水生成物ヲ「ツヨブセン」ノトキト同様ニ「オゾン」ニテ酸化シ更ニ次亞臭素酸曹達ニテ酸化セラルニ融點一八一——一八二度ナル無色ノ結晶ヲ得タリ之ヲ「ツェドレン」ヨリ同様ニシテ得タル「ツェドレン」デカルボン「酸」ト混融スルモ全ク融點ノ降下ヲ見ス故ニ脱水生成物ハ「ツェドレン」ニシテ從テ脱水前ノ「アルコール」ハ主トシテ「ブソイドツェドロール」ナルベシ尙前記ノ如ク脱水ノ際ニ可ナリ多量ノ損失量ヲ見ル故ニ「ブソイドツェドロール」以外ニ他ノ「セスキテルペン」アルコールノ無キニシモアラス暫ク疑ヲ存シ置ク

第四 遊離酸ノ部分

(イ) 總説

此ノ部分ハ次節ニ述ブル「フェノール」分(?)ト分離割合ニ困難ナリ即チ粗油ヲ二、三倍容ノ「エーテル」ニ溶解シ約五%ノ炭酸曹達溶液ニテ抽出シタルモノ中ニハ幾分「フェノール」分ヲ混入シ來リタル故重炭酸曹達ヲ以テ之ニ代ヘ且之ニ炭酸瓦斯ヲ飽和セル溶液ニテ抽出スルトキハ略ホ鹽化鐵反應ヲ呈セサル遊離酸ヲ集ムルヲ得「粗油」ニ對シ約一%尙又大體ニ分離ヲ行ヒタル粗品ヲ「ヂアゾメタン」ニテ「メチル」化スルトキハ沸點ノ差著シクナル故ニ減壓蒸溜ニヨリテ割合純粹ニ分離スルヲ得只此ノ際注意スベキハ此ノ酸ハ後述ノ如ク二重結合ヲ有スルヲ以テ「ビラゾリン」誘導體ノ生成ヲ避クル爲メ「ヂアゾメタン」ハ瓦斯ノ發生微弱トナル程度ニ止メ過剰ニ用ヒサル方安全ナルヘシ斯クシテ得タル「エステル」ハ「アルコール」性加里ニテ容易ク鹼化サレテ遊離酸ヲ得ラル此物質ハ光學的活性ニシテ「ベンツォール」溶液ニテ比旋光度ハ左旋六一度ヲ示ス「アルコール」溶液ニテ白金黑ヲ觸媒トシテ還元スルトキハ「モル」ノ水素ヲ吸收ス元素分析及分子量ノ測定ヨリ $C_{10}H_{16}O_2$ ナル分子式ヲ有スルヲ以テ環狀ノ酸ニアラザルヘク且光學的活性ナル點ヨリ正鎖ノ脂肪酸タルヲ得ス結晶性ノ誘導體ハ得ラレサルモ之ヲ「クロ、フォルム」溶液ニテ「オゾン」酸化ヲ行ヒ「オゾニド」ヲ分解スルトキハ「アセトン」ト融點八七——八八度ノ無色針狀ノ結晶ヲ得ラル元素分析ノ結果 $C_8H_{12}O_4$ ニ相當ス融點及分子式ハ「ビータ、メチルアデピン」酸ニ一致ス但シ「ビータ、メチルアデピン」酸ニハ「チス」及「トランス」ノ異性體ヲ存スベク從テ文獻ニ示サレタル融點モ次表ノ如ク種々アリ

尙「オゾン」酸化生成物中ニ蟻酸ノ存在ヲ定性的ニ檢出セルヲ以テ左旋性「ロヂン」酸ノ異性體ナル「チ
トロネル」酸カ混在スルカ如ク想像セラル、モ暫ラク疑ヲ存シ置クヘシ

(ロ) 實驗

(一) 遊離酸 後記「メチルエステル」五・八瓦ヲ五%「アルコール」性加里四〇 c.c. ト湯煎上ニ一時間煮沸シ
鹼化物四・五瓦未鹼化物(主ニ元ノ「エステル」)一・一瓦ヲ得タリ鹼化物ヲ六耗ニテ蒸溜セルニ(一三三)——
一三五度(主ニ一三五度)ノ溜分三・五瓦ヲ得タリ此ノ物ハ全ク鹽化鐵反應ナシ尙別ニ粗油ノ「エー
テル」溶液ヲ五%ノ重碳酸曹達液ニ炭酸瓦斯ヲ飽和セシメタルモノニテ注意シテ抽出シ鹽化鐵反
應ヲ呈セサル酸分ヲ得之ヲ六耗ニテ蒸溜セルニ同様ニ(一三三)——一三五度ニテ殆ト全部餾出セ
リ(二・四瓦)微黃色特有ノ香氣ヲ有ス

$$Kp_a = (133) \sim 135^{\circ}$$

$$d_4^{25} = 0.9357$$

$$n_D^{25} = 1.46246$$

$$[\alpha]_D = -5.0^{\circ} \text{ (ベンゾール溶液)}$$

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 50.03$$

$$C_{10}H_{18}O_2 \text{ F}_2 \text{ トシテ計算値} = 49.45$$

本物質ノ恒數ヲ左旋性「ロヂン」酸及「メントネン」酸ノ恒數ト比較スルニ其差稍大ナルモ之レ試料僅少ニシ
テ精製困難ナル爲メニ起因スルモノナルベク「オゾン」酸化生成物ヨリ考ヘテ恐ラク左旋性「ロヂン」酸(或ハ
「メントネン」酸)ガ主成分ヲナスモノナルベシ

| 元素分析 | 物質 | 炭酸瓦斯 | 水 | 炭素 | 水素 |
|-------|----------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 〇・一三四三 | 〇・三四八二 | 〇・一二四九 | 七〇・七一% | 一〇・四一% |
| | $C_{10}H_{18}O_2$ トシテ計算値 | | | 七〇・五三 | 一〇・六六 |
| 銀鹽ノ分析 | 物質 | 炭酸瓦斯 | 水 | 炭素 | 水素 |
| | 〇・一三七四 | 〇・二八一 | 〇・〇七二八 | 〇・〇五三三 | 四三・二九% |
| | $C_{10}H_{17}O_2Ag$ トシテ計算値 | | | 四三・三二 | 六・一九 |
| | | | | 四三・三二 | 三・八九 |

(二) 臭素添加物 物質〇・一四五四瓦ヲ「クロ、フォルム」ニ溶カシ氷冷シツ、臭素ノ「クロ、フォルム」溶液ヲ加ヘ過剰ノ臭素ハ沃度加里ヲ加ヘ「チオ」硫酸曹達ニテ逆滴定セルニ臭素溶液八・六cc.ヲ添加ニ要シタリ而シテ臭素溶液一cc.ハ一九五cc.ノ十分ノ一規定「チオ」硫酸曹達溶液ニ相當セリ故ニ

物 質 $C_{10}H_{18}O_2$ 「チ」シテ計算量 〇・一四五四瓦

臭素所要量

〇・一三四〇瓦

物 質 $C_{10}H_{18}O_2$ 「チ」シテ計算量

〇・一三六七

即チ二重結合一箇ヲ有スルヲ知ルヘシ尙「クロ、フォルム」ヲ溜去セル残渣ハ微黃色甚粘稠ナル舍利別狀ニシテ氷ト食鹽ニテ強冷スルモ固化セス再之ヲ「エーテル」ニ溶カシ充分水洗シ乾燥後「エーテル」ヲ去リ「カリウス」法ニテ臭素ヲ定量ス

物 質 $C_{10}H_{18}O_2$ 「チ」シテ計算量 〇・一二六〇瓦

臭化銀

〇・一四七三

臭

素

四九・七五%

物 質 $C_{10}H_{18}O_2$ 「チ」シテ計算量

四八・四四

(三) 接觸還元 物質二・五瓦ヲ二〇cc.ノ無水「アルコール」ニ溶カシ〇・二瓦ノ白金黒ヲ用ヒ水素ト振盪セルニ三四五cc.(零度、七六〇耗)ノ水素ヲ吸収ス「モル」トシテ計算量三二九cc.(零度、七六〇耗)之ヲ六耗ニテ蒸溜セルニ(一二七)——一三一度(主ニ一三〇度)ニテ溜出ス

元素分析

物 質

炭酸瓦斯

水

炭

素

水

素

〇・一四一三瓦

〇・三六二四瓦

〇・一四六七瓦

六九・九五%

一一・六二%

$C_{10}H_{18}O_2$ 「チ」シテ計算量

六九・七〇

一一・七一

銀鹽ノ分析

物 質

炭酸瓦斯

水

銀

炭

素

水

素

銀

三・四四五瓦

五・三九五瓦

二・一〇五瓦

一・三三三瓦

四二・七一%

六・八四%

三八・六九%

$C_{10}H_{18}O_2$ 「チ」シテ計算量

四三・〇一

六・八六

三八・六六

(四) $C_{10}H_{18}O_2$ 「カルボン」酸「メチルエステル」粗製遊離酸未ダ鹽化鐵反應ヲ呈スルモノヲ「エーテル」ニト

カシ之ヲ氷冷シツ、[〔]チアゾメタン[〕]ノ[〔]エーテル[〕]溶度ヲ加フルトキハ盛ニ瓦斯ヲ發生シテ反應ス前述ノ如ク本物質ハ二重結合ヲ有スルヲ以テ[〔]ビラゾリン[〕]誘導體ノ生成ヲ避クル爲メ[〔]チアゾメタン[〕]ノ用量ヲ稍不足ナル程度[〔]瓦斯發生ノ弱クナリタル時[〕]ニ止メタリ暫時放置後[〔]エーテル[〕]ヲ去リ七耗ニテ蒸溜ス[〔]粗酸八瓦ヲ[〕]メチル[〔]化シテ[〕]。

(一) (九〇) 九九度 (鹽化鐵反應ナシ)

(二) 九九—一八五度 二・五瓦 (鹽化鐵反應著明)

(一) 一ヲ七耗ニテ再溜シ九四——九五度ノ物質ヲ分析ス

元素分析

物質

炭酸瓦斯

水

炭素

水素

〇・一三三三瓦

〇・三五〇五瓦

〇・一二三七瓦

七二・三一%

一〇・四七%

$C_{11}H_{20}O_2$ トシテ計算値

七一・六八

一〇・九五

試料僅少ニシテ精製困難ノタメ分析値稍不良ナルモ前掲遊離並ニ銀鹽ノ分析結果及[〔]オゾン[〕]酸化生成物等ヲ考慮シテ此ノ式ヲ用フ

$K_T = 84 - 95^\circ$

$d_4^{25} = 0.9108$

$n_D^{25} = 1.45936$

$[\alpha]_D = -12.7^\circ$ (Benzol 溶液)

念ノ爲メ分子量ヲ[〔]ベンツォール[〕]溶液ニテ氷點降下法ニヨリ測定ス

物質 〇・五九二六瓦

[〔]ベンツォール[〕] 二〇・三八瓦

氷點降下

〇・八四〇度

分子量(測定)

一七六

$C_{11}H_{20}O_2$ トシテ計算値

一八四

(五) 遊離酸ノ[〔]オゾン[〕]酸化 二・七瓦ノ物質ヲ三〇 cc ノ[〔]クロ、フォルム[〕]ニ溶解シ氷冷シツツ約二%ノ[〔]オゾン[〕]ヲ通シ檢體カ最早臭素ヲ吸收セサルニ至リ常溫以下ニテ減壓シテ[〔]クロ、フォルム[〕]ヲ溜去シ一〇 cc ノ水ヲ加ヘ逆流冷却器ヲ附シテ二時間沸騰湯煎上ニテ加熱シタル後水蒸氣蒸溜ニ附シ溜出

液百ccヲ採リ蒸溜ヲ止ム

(イ)溜出液 一部分ヲ採リ沃度「フォルム」試験ヲ行フ時ハ多量ノ沃度「フォルム」ヲ析出ス融點一一九度又「セミカルバツオン」ヲ作ルニ融點一八三度分解故ニ「アセトン」ノ存在ヲ知ル尙此ノ溜出液ハ酸性ヲ呈シ硝酸銀ヲ還元ス故ニ恐ラク蟻酸モ混在スヘシ
(ロ)「コルベン」中ノ残渣 熱水ニ可溶性ニシテ冷時ニ無色針狀ノ結晶ヲ析出ス但冷水ニモ割合溶ケ易シ尙之ヲ「ペンツォール」ト石油「エーテル」ノ混合物ヨリ再結晶スル時ハ融點八七——八八度トナル

| 元素分析 | 物 質 | 炭酸瓦斯 | 水 | 炭 素 | 水 | 炭 素 |
|--------------------|-----|-------|-------|--------|-------|-----|
| 二・七七六 | | 五・三五一 | 一九・一四 | 五二・五七% | 七・七二% | |
| 二・四一〇 | | 四・六二三 | 一・六二六 | 五二・三二 | 七・五五 | |
| $C_7H_{12}O_4$ トシテ | | | | 五二・四七 | 七・五六 | |

第五 「フェノール」性物質ノ部分

茲ニ「フェノール」性ナル名稱ヲ用ヒタルモ之ハ單ニ重炭酸曹達並ニ苛性加里ニ對スル溶解度ノ差ヨリ分類ノ便宜上斯ク呼ビタルモノニシテ必シモ「フェノール」同族體ノ意ニアラス其定性的ノ反應ヨリ見レハ「フェノール」ト見ラルヘキ點ト稍首肯シ難キ點トアリ未ダ其本性ヲ認ムルヲ得ズ此ノ部分ハ收量僅少ニシテ且精製困難ナルヲ以テ未タ純粹ノ物質トシテ單離スルニ至ラス又未タ結晶性ノ誘導體ヲモ得ラレス故ニ單ニ豫報的記載ニ止ム尙前節ノ遊離酸ハ弱酸ナル故重炭酸曹達ニハ割合ニ溶ケ難ク從テ分離ノ際多少此ノ部分ニ移行シ來ルヲ免レサルヘシ此ノ部分ハ赤褐色ノ甚粘稠ナル舍利別狀物質ニシテ酸化ニヨリテ色調益々濃厚トナルハば材油ノ着色ハ主トシテ此ノ

物質ニ起因スルヲ如シ而シテソノ「アルコール」溶液ニ鹽化第二鐵ヲ加フルトキハ葡萄酒赤色ヲ呈シ
 Diazobolinsulfosure ニヨリ橙黃色ヲ呈シ又「クロ、フォルム」溶液ニ「アルカリ」ヲ加ヘテ加温スル時ハ
 葡萄酒赤色トナル斯クノ如ク種々ノ「フェノール」性反應ヲ與フ又「メチル」化ニヨリテ鹽化第二鐵反應
 ヲ失ヒタルモノモ之ヲ減壓蒸溜ニ附スルトキハ再ヒ此呈色反應ヲ與フルニ至ル而ルニ「アルコール」
 「溶液」ニテ白金黑ヲ用ヒ接觸還元ヲナス時ハ容易ク約二「モル」後述ノ混合物平均分子量約二〇〇
 位トシテ「水素」ヲ吸收シ其ノ還元生成物ハ「アルコール」溶液ニ於テ最早鹽化第二鐵ニヨル呈色反
 應ヲ失フニ至ル此最後ノ事實ハ「フェノール」性化合物トシテ首肯スルコト困難ナルヘシ試料僅少ナ
 ル爲メ詳細ナル研究ハ他日ニ讓ルコト、セリ(收量ハ粗油ニ對シ約二%)
 本物質ハ「アルコール」、「エーテル」、「クロロフォルム」等普通ノ有機溶媒ニ溶ケ易ク水ニハ殆ト不溶性
 ナリ二耗ニテ蒸溜セルニ大部分樹脂化シ溜出スルモノ甚少量ナリ即チ粗「フェノール」分一二瓦ヲ二
 耗ニテ蒸溜セルニ

(一) (一一〇)——一五度 二・五瓦
 (二) (一一五)——一五〇度 〇・九瓦
 殘渣 八・六瓦

單ニ參考ノ爲メ分析ヲ試シタルニ

| 溜分 | 物質 | 炭酸瓦斯 | 水 | 炭素 | 水素 |
|-----|------------------------|---------|---------|--------|-------|
| (一) | 〇・一三四六瓦 | 〇・三六三六瓦 | 〇・〇九五二瓦 | 七三・六七% | 七・九二% |
| 假リニ | $C_{10}H_{12}O_2$ トスレバ | | | 七三・二 | 七・三 |
| | $C_{11}H_{14}O_2$ トスレバ | | | 七四・二 | 七・八 |

「エーテル」溶液ニテ「ジアゾメタン」ノ「エーテル」溶液ヲ氷冷シツツ注意シテ過剰ヲ避ケテ作用セシメ稀「アルカリ」ニハ未反應物ヲ除キタル生成物ハ「アルコール」溶液ニテ鹽化鐵反應ナシ之ヲ七耗ニテ蒸溜シ一五五——一六五度ノ溜分ヲ分析ス（之ハ再ヒ鹽化鐵反應ヲ示ス）

| 物 質 | 炭酸瓦斯 | 水 | 炭 素 | 水 素 |
|---------------------------|-------|--------|--------|--------|
| 假リ $C_{12}H_{16}O_2$ トスレバ | | | | |
| $C_{12}H_{16}O_2$ | 〇・二九六 | 〇・三五五九 | 〇・一〇一四 | 七四・九〇% |
| | | | 七五・〇 | 八・三 |
| | | | 七五・七 | 八・七 |

此ノ不純物ノ平均分子量丈ニテモ知リ置カントシテ「ベンツォール」溶液ニテ沸點上昇法ニテ測定ス（「ベンツォール」溶液ニテ冷却スル時ハ濁ヲ生スル故上昇法ニヨル）

| 物 質 | 分子量(測定) | $K_p = 155-165$ | $d_4^{25} = 1.0141$ | $n_D^{25} = 1.54952$ | $[\alpha]_D^{25} = +5.3$ (ベンツォール溶液) |
|-----------------------|---------|-----------------|---------------------|----------------------|-------------------------------------|
| 物 質 | 一・〇五六 | | | | |
| ベンツォール | 二二〇 | | | | |
| $C_{12}H_{16}O_2$ トシテ | 二二〇 | | | | |
| 沸點上昇 | 二二〇 | | | | |
| $C_{12}H_{16}O_2$ トシテ | 二二〇 | | | | |

「メトキシル」基ノ定量 「メチル」化物ハ蒸溜ニヨリテ再鹽化鐵反應ヲ呈スルニ至リタレハ一部分分解ヲ生シタルヘク從テ此ノ測定ハ價值少ナキモ試ニ「ツァイゼ」法ニヨリテ之ヲ定量ス

| 物 質 | 炭 素 | 水 素 |
|---------------------------------|--------|--------|
| $C_{12}H_{16}O_2$ (メトキシ化合物) トシテ | 〇・二八一六 | 〇・一〇〇〇 |
| 沃化銀 | 〇・一〇〇〇 | 九・三七% |
| CH_3O | 二六・一五 | |

接觸還元 「メチル」化物一〇瓦ヲ無水「アルコール」ニ溶カシ白金黒〇・一瓦ヲ用ヒ前例ノ如ク還元セラルニ二五五cc(零度七六〇耗)ノ水素ヲ吸収ス假ニ $C_{12}H_{16}O_2$ トシテ計算量二三三cc 即チ略二箇ノ二重結合ノ存在ヲ知ル還元生成物ハ「アルコール」溶液ニテ鹽化鐵反應ナシ

第六 舊ひば材油ノ再試験

本場ニハ大正四年ニ同產地ノ試料ヨリ採取シタル多量ノひば材油ヲ無色硝子罎ニ入レ保存セルモノ有リタルヲ以テ試ニ其ノ特數ヲ再測シ當時測定セラレタルモノ(林業試験報告第十五號一四九頁並ニ今回新タニ採取シタルモノトヲ參考ノ爲メ比較スルトキハ次表ノ如シ

| | 舊試料(大正四年採取) | | 新試料 (昭和三年採取) |
|---------------------|----------------------|--------------------------------|----------------------|
| | 13年後ノ現在 (昭和三年再測) | 採取當時 | |
| 比重 | $d_4^{22} = 0.9442$ | $d_{15}^{22.7} = 0.9574$ | $d_4^{22} = 0.9660$ |
| 屈折率 | $n_D^{22} = 1.50315$ | $n_D^{22.7} = 1.5110$ | $n_D^{22} = 1.5114$ |
| 比旋光度 (クロロフォルム溶液) | $[\alpha]_D = +1.87$ | $[\alpha]_D = +26.72^\circ(?)$ | $[\alpha]_D = -41.9$ |
| 酸數 | 5.85 | 5.62 | 10.9 |
| 鹼化數 | 18.1 | 17.59 | 23.6 |
| エステル數 | 12.3 | 11.97 | 12.7 |
| アセチル化 后ノ鹼化數 | 95.9 | — | 53.7 |
| アセチル數 | 77.8 | — | 35.1 |
| 沃度數 | 182 | — | 147.4 |
| | | | |

上表ヲ通覽シテ甚興味アルハ比重ヲ採取當時ヨリ減少セルコトナリ普通ニ考フレハ之等不飽和化合物ヲ長年月間空氣光線ニ晒サレタル場合ハ酸化重合ニヨリテ比重ノ増加ヲ豫想サル、モ今其反對ナル結果ヲ得タルコトハ注目ニ値スヘシ今セスキテルペンノ分子内ノ環ノ數ト比重トノ關係ヲ見ルニ

| $C_{15}H_{24}$ | 比重 (15度) |
|----------------|-------------|
| 三環性セスキテルペン | 約0.935—0.91 |
| 二環性 | 0.92—0.90 |
| 單環性 | 0.89—0.87 |
| 鎖狀 | 0.84 |

上表ノ如ク環ノ少キ程比重小ナルヲ見ル故ニ舊ひば油カ長年月間ニ粗油中ノ微

量ノ弱酸、室内光線、空氣等或ハ其ノ何レカノ緩和ナル作用ニヨリ環ノ開裂ヲ來シタルニアラスヤトノ

疑ヲ存シタルヲ以テ其ノ主成分ヲ再探究スル事トセリ其ノ結果採取當時ノ報告(上記)ニヨレハ三環性ノ「セスキテルペン」カ主成分ヲナシ(新試料モ同様タルモノカ十餘年後ノ現在ニ在リテハ殆ト二環性ノ「カデネン」ニ變化セルコトヲ認メタリ前表沃度數ノ關係モ此ノ傾向ヲ示スカ如シ左ニ實驗ノ大要ヲ述フヘシ

(一)「セスキテルペン」溜分 舊粗油五百瓦ヲ新試料ト同様ニ處理シテ酸分及「フェニール」分ヲ除キ先ツ約一八耗ニテ蒸溜セルニ

| | | | | | |
|---------|----------------------|-------------------|-----|----------|-------------------|
| (一) | 一二〇度以下 | 二一・四 _瓦 | (四) | 一五〇—一六〇度 | 五九・一 _瓦 |
| (二) | 一二〇—一四〇度 | 一〇六・九 | (五) | 一六〇—一七〇度 | 六七・六 |
| (三) | 一四〇—一五〇度 | 一九六・四 | | 残渣及損失 | 四二・六 |
| (二)及(三) | ヲ「ナトリウム」上ニ一二耗ニテ再溜セルニ | | | | |
| (一) | 一二五度以下 | 三五・一 | (三) | 一三〇—一三五度 | 六四・一 |
| (二) | 一二五—一三〇度 | 二六・〇 | (四) | 一三五—一三八度 | 五六・〇 |
| | | | | 残渣損失 | 一二・八 |

即チ「アルコラート」トシテ多量ニ殘留シ主溜分ハ一三〇—一三八度(一二耗)ニ存スルヲ見ル更ニ「ナトリウム」上ニ再溜スル時ハ主ニ一三六—一三八度(一二耗)ニテ溜出ス

$$\bar{K}p_{12}; 136-138^\circ \quad d_4^{20} = 0.9227 \quad n_D^{20} = 1.51426 \quad [\alpha]_D^{20} = +32.2^\circ \text{ (クロ、フォルム溶液)}$$

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 66.65 \quad C_{10}H_{14}F_2 \text{ トシテ計算値} = 66.13$$

| 元素分析 | 物質 | 炭酸瓦斯 | 水 | 炭素 | 水素 |
|------|---------------------|---------------------|---------------------|--------|--------|
| | 〇・一三二九 _瓦 | 〇・四二九九 _瓦 | 〇・一四〇二 _瓦 | 八八・二二% | 一一・八〇% |

C₁₅H₂₄ トシテ計算値

八八・一五

一一・八五

此ノ溜分ヲ常法ニヨリ鹽酸附加物ヲ作リタルニ融點一一六——一一七度ノ無色針狀ノ結晶ヲ得
タリ「カリウス」法ニヨリテ鹽素ヲ定量セルニ

| 物 質 | 融 化 銀 | 鹽 素 |
|--|---------------------|--------------------|
| C ₁₅ H ₂₄ ・2HCl トシテ計算値 | 〇・一五二四 _瓦 | 二五・五二 _% |
| | 〇・一五七二 _瓦 | 二五・五九 |

之ヲ「カヂネン」デヒドロクロリドト混融スルモ融點ノ降下ヲ見ス尙硫黃ト加熱シテ脫水素ヲ行ヒ
生成物ノ「ビクラート」ヲ作ルニ融點一一四——一一五度ニシテ「カダリン」ビクラートト混融スルモ
融點降下ヲ見ス故ニ「セスキテルペン」溜分ノ主成分ハ右旋性「カヂネン」ナルコトヲ知ル

以上ノ事實ヨリ採取當時ノ主成分タル三環性「セスキテルペン」ハ明カニ環ノ開裂ニヨリテ其ノ數
一箇ヲ減シ二環性ノ「カヂネン」ニ異性化セルヲ知ルヘシ故ニ此ノ異性化ヲ單時間ニ行ハントシ前
記「ツヨブセン」並ニ新粗油ニ就キ(一)封管中ニ約三百度ニ加熱セルモ「カヂネン」ヲ檢出スルヲ得ス(二)
無色硝子管中直射日光ニ曝射晩春ヨリ盛夏ニ亘リ約四六〇時間セルモ殆ト旋光度ノ變化ヲ見ス
(三)稀硫酸ト加溫セルモ「カヂネン」ノ生成ヲ證明シ得ラレス要スルニ人工ニヨル異性化反應ハ未タ
満足ナル結果ヲ得ルニ至ラス

(二)「セスキテルペン」アルコール溜分 前表一八耗ニテ一五〇度以上ノモノヲ三耗ニテ再溜ス

| (一) | (二) | (三) |
|----------|-----------|-----------|
| 一二三——二七度 | 一二七——一三〇度 | 一三〇——一三四度 |
| 二七・〇瓦 | 二六・〇 | 六六・〇 |
| | | 一〇・〇 |

殘渣及損失

(三) 溜分ヲ分析シ恒數ヲ測定ス

元素分析

物質

炭酸瓦斯

水

炭素

水素

〇・一六一九_瓦〇・四八〇一_瓦〇・一六四五_瓦

八〇・八七%

一一・三七%

 $C_{1.5}H_{2.6}O$ トシテ計算値 $Kp_2 = 130-134^\circ$ $d_4^{25} = 0.9718$ $n_D^{25} = 1.50626$ $[\alpha]_D = -36.0^\circ$ (クロ、ヲホルム溶液) $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 67.96$ $C_{1.5}H_{2.6}F_1$ 計算値 = 68.13

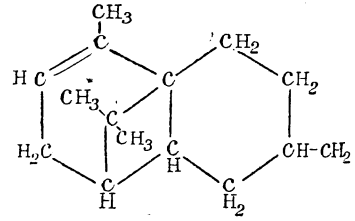
硫黃ト加熱シテ脫水素ヲ行ヒ生成物ノ「ピクラート」ヲ作ルニ融點一一四——一一五度「カダリンピクラート」ト混融スルモ融點ノ降下ヲ見ス之ニヨリ「セスキテルペンアルコール」ノ主成分ハ恐ラク左旋性「カチノール」ナルヘシ而シテ何レノ溜分ヨリモ「ツェドロール」ノ結晶ヲ析出セシムルヲ得サリキ但シ此ノ「セスキテルペンアルコール」ノ溜分ニ就テハ尙精査ヲ要ス

摘要

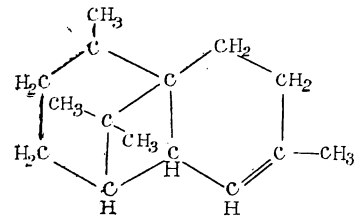
(一) 粗油中約一%ノ遊離酸ヲ含ミ其ノ主成分ハ恐ラク左旋性「ロヂン」酸或ハ「メントネン」酸ナルヘシ
(二) 「フェノール」性部分ハ粗油ニ對シ約二%但シ精製困難ニシテ且末タ結晶性誘導體ヲ得ラレス其ノ本性ヲ確メ難ク單ニ豫報ニ止メタリ

(三) 酸性亞硫酸曹達ト結合スル物質ハ甚微量ニシテ追究スルヲ得ス

(四) 「セスキテルペン」ノ溜分ハ約六七%ニシテ其ノ殆ント大部分ハ三環性「セスキテルペン」ニシテ精査ノ結果新化合物ト認メ之ヲ「ツヨプセン」ト命名シ其ノ構造式トシテ恐ラク



又ハ



ノ如キモノナルベキコトヲ推論セリ

(五) セスキテルペンアルコールノ溜分ハ約二四%ニシテ此ノ中ニ少量ノ「ツェドロール」ノ結晶ヲ得大

部分ハ粘稠ナル油狀物ニシテ主成分ハ恐ラク「ブソイドツェドロール」ナルヘシ

(六) 十餘年間保存セラレタル粗油ノ再試験ヲ行ヒ三環性「セスキテルペン」カ開環シテ二環性ノ右旋性「カデネン」ヲ生成セルコトヲ認メタリ

終ニ臨ミ本研究ニ當リ有益ナル御助言ヲ賜ハリタル東北帝國大學教授理學博士野村博先生並ニ多量ノ原料ヲ寄贈セラレタル青森營林局ニ對シテ謹テ謝意ヲ表ス
尙本試験ニハ本場助手藤田信夫氏ノ手ヲ煩ハシタルコト多シ茲ニ深謝ス(昭和五年二月稿)