

カウヤマキ精油成分の化學的研究

技 師 川 村 實 平

目 次

	頁		頁
緒 言.....	77	5) δ -Podocarpren の Se により脱	
第一 葉の精油(小枝を含ます).....	78	水素.....	86
[A] 精油の採取及び其の分溜.....	79	(c) Diterpen-X.....	86
[B] Monoterpen 溜分.....	81	1) Dihydroditerpen-X.....	87
d- α -Pinen の検出.....	81	2) Diterpen-X-monohydrochlorid.....	87
[C] Diterpen 溜分.....	81	第二 小枝の精油(葉を含ます).....	88
(a) α -Podocarpren.....	81	(1) 粗油及其分溜.....	88
1) α -Dihydropodocarpren.....	82	(2) d- α -Pinen の検出.....	88
2) α -Podocarprennitroschlorid.....	83	(3) Cedren の検出.....	88
3) α -Podocarprennitrosat.....	83	(4) Cedrol の検出.....	88
4) α -Podocarprennitrolpiperidin.....	84	第三 材の精油.....	89
5) α -Podocarprenmonohydrochlorid.....	84	(1) 粗油.....	89
(b) δ -Podocarpren.....	84	(2) Cedrol の検出.....	89
1) δ -Podocarprennitrosat.....	85	(3) 粗油の分溜.....	89
2) δ -Podocarpren の鹽酸添加物.....	85	(4) Cedren の検出.....	90
3) α -及 δ -Podocarprenhydrochlorid の		(5) 最高溜分中の結晶性物質.....	91
脱鹽酸.....	86	(6) 材油中の防腐性成分.....	92
4) δ -Podocarpren の接觸還元.....	86		

緒 言

カウヤマキ(*Sciadopitys verticillata* S. et Z.)は天然には木曾地方、和歌山縣、四國、九州の一部に産し殊に木曾地方よりは長大なる良材を産し木曾五木のひととして著明なるものなり。本研究に用ひたる試料は昭和四年五月帝室林野局木曾支廳の好意により同地産直径10~30cm、長さ約2mの新鮮なる皮付丸太11本及び新鮮なる枝葉約700kgの寄贈を受けたるものにして茲に謹て謝意を表す。尙葉の精油より得たるデテルペンは最近九州帝國大學農學部に於て西田、卯尾田¹⁾兩氏がイスマキの枝葉油より發見せられたる α -Podocarprenに酷似したるを以て同氏より α -Podocarpren及び α -Dihydropodocarprenの寄贈を受け混合融點を測り同一物なることを確定するを得たり。併せて茲に謹謝す。

¹⁾ 農藝化學會誌第7巻第77號、157—165頁(昭和六年)

カウヤマキの精油に關しては其の枝葉油に就て大正九年辻氏の研究²⁾あるのみ、余は精油中の防腐、殺菌性成分に關する從來の研究に引續き之を行ひたり。

第一 葉の精油 (小枝を含まず)

收油率は生葉に對し約 0.39% (乾燥葉に對し約 0.43%) にして淡黃色を帶び快香を有する油なり。主として單テルペンにして主成分は d- α -Pinen なり。高沸點部にはセスキテルペン及びセスキテルペンアルコールと思はるゝものを含むも此の溜分は少量の爲精査するを得ず。更に最高沸點部より無色板狀の結晶を得たり。融點 50~51° にして元素分析及分子量の測定よりデテルペン $C_{20}H_{32}$ なることを知る。之に乾燥鹽酸瓦斯を作用せしむれば光澤ある無色鱗片狀の結晶 ($C_{20}H_{32}HCl$) を得らる融點 115~117° (110° 位より Sinter ず)。融解後暫く其の溫度附近に保つときは徐々に氣泡の發生を見る本物質は熱によりて分解し鹽酸を失ひ易く酒精に加熱溶解して再結晶を餘り回数多く繰返すときは漸次鹽酸の含量を遞減す。故に酒精よりも沸點低きアセトンより再結晶するか、又はエーテルに溶かし木精と少量の水とを加ふるか、又は水を加へずに強冷して結晶を析出せしめて精製するを安全とす。此の鹽酸添加物を醋酸加里と酒精中に 15 分間位煮沸する時は容易に鹽酸を失ひたる化合物 $C_{20}H_{32}$ 融點 65° の無色板狀の結晶となる。融點 50~51° の化合物 (A) 及脫鹽酸より得たる融點 65° の化合物 (B) は何れも白金黒を觸媒として接觸還元を行ふ時は同じ融點 86~87° を有する Dihydroderivat を生ず。兩者を混融するも融點の降下なし故に同一物質なり。従て化合物 (A) と (B) とは二重結合の位置を異にするのみにして他の構造は全く同一なるものと考へらる。

茲に得たる化合物 (A) (融點 50~51° なる Diterpen) 及其の Dihydroderivat (融點 86~87°) は最近西田、卯尾田兩氏 (前掲) によりてイヌマキ (*Podocarpus macrophylla* Don.) の枝葉油より得たる (α -Podocarpren (融點 50°) 及其の α -Dihydroderivat (融點 83~84°) と酷似するを以て同氏より上記兩化合物の寄贈を受け混合融點を測定したるに融點の降下を認めず同一化合物なることを知るを得たり。鹽酸添加物も略同一融點を有するも融點稍不鮮明且つ融點溫度に於て氣泡の發

²⁾ 林業試験彙報第 2 號 71—78 頁 (大正九年)

生を見たる故混合融點を測定せざりしも恐らく同一物なるべし但し其の脱鹽酸の際西田,卯尾田兩氏は酒精加里と3時間煮沸し α -Podocarpren(融點47~50°), γ -Podocarpren(融點197~199°)及油狀物を得られたるも余は醋酸加里の酒精溶液と15分間煮沸して融點65°なる無色板狀の結晶($C_{20}H_{32}$)を得たり之は脱鹽酸の條件の差によりて生成物を異にしたるものと考へらる。余は幸に最近静岡縣産のイヌマキより少量の枝葉油を得たるを以て之より α -Podocarprenmonohydrochloridを作り醋酸加里と酒精中に煮沸して融點65°の結晶を得たり之をカウヤマキ油より得たるものと混融せるに融點の降下無きを見たり故に余は之を假に δ -Podocarprenと命名し置かんとす α -及 δ -Podocarprenの誘導體として上記の外新に次のものを得たり

α -Podocarprennitrosochlorid $C_{20}H_{32}NOCl$ 分解點 136°, α -Podocarprennitrolpiperidin

$C_{25}H_{42}N_2O$ 融點 167°, α -Podocarprennitrosat $C_{20}H_{32}N_2O_4$ 分解點 140°

δ -Podocarprenmononitrosat $C_{20}H_{32}N_2O_4$ 分解點 126°, δ -Podocarpren dinitrosat

$C_{20}H_{32}N_4O_8$ 分解點 157°*)

次に α -Podocarprenを得たる際其の母液より炭化水素 $C_{20}H_{32}$ 融點111~112°なる細長き無色板狀(一見針狀)の結晶を得たり。之は上記Diterpenとの關係未だ不明なる故に假にDiterpen-Xと記載し置かんとす之の誘導體としては次の二物質を得たり。

Monohydrochlorid $C_{20}H_{32}HCl$ 融點 105~107°(徐々に氣泡を生ず)

Dihydroderivat $C_{20}H_{34}$ 融點 71~72°

カウヤマキのDiterpen類は最初イヌマキのものと別の如く考へ、二、三の誘導體を試製したるも其の主成分たる α -型のものは上述の如く混融の結果兩者全く同一物なるを知れり。而してPodocarprenに就ては既に西田,卯尾田兩氏の研究中に屬するを以て此の方面の研究は之にて中斷する事とせり。

[A] 精油の採取及其の分溜

新鮮なる小枝より葉のみを分ち取り約311kgを得たり。之の平均水分約28%なり之を約15kg宛水蒸氣蒸溜を行ひ一回の蒸溜に約6~7時間を要したり。總收油量960gにして生葉に對し0.39%乾燥葉に對し0.43%なり快香

*) 備考 常法により δ -PodocarprenのNitrosochloridを試製し分解點156°の無色針狀結晶を得たるも窒素及鹽素の分析値稍異常なるにより茲に報告することを差控たり

を有する微黄色の油なり。

$$d_4^{20}=0.9091, n_D^{20}=1.49350, [\alpha]_D^{14}=\frac{+0.88 \times 100}{2 \times 4.7060}=+9.4^\circ \text{ (クロロフォルム溶液)}$$

酸数=0.98, 鹼化数=5.52, アセチル化後鹼化数=21.3, 酸性亜硫酸曹達附加物甚だ微量なり

試料 200g を約 2 倍容のエーテルに解かし 5% 炭酸曹達にて酸性分を分取せるに約 1g, 次に 2% 苛性加里溶液にてフェノール性分を分取せるに約 0.7g 次に酸性亜硫酸曹達の濃溶液と振盪せるに附加物甚だ微量なり上記の各部分は何れも収量少き故精査するを得ず茲に特に注意す可きは酸性亜硫酸曹達にて処理するときは低沸點の溜分には大差なきも Diterpen の溜分に著しき變化を來す即ち處理せざる試料より得たる Diterpen は融點 50~51° なるも酸性亜硫酸曹達にて處理せる試料より得たる Diterpen は融點 65° 及 110~112° の二種を得らる故に先づ同處理を行はざる試料に就て成分の檢索を行ふ。

(A) 20mm にて

溜分	溫度	収量g	比重 d_4^{25}	n_D^{25}	$[\alpha]_D^{16}$ (クロロフォルム溶液) C%	H%
(1)	50~54°	14.0	0.8566	1.46295	$\frac{+6.82 \times 100}{2 \times 6.6400}=+51.4^\circ$	85.38 11.52
(2)	54~55°	52.1	0.8567	1.46614	$\frac{+4.27 \times 100}{2 \times 4.2372}=+50.4^\circ$	85.23 11.45
(3)	55~60°	8.2	0.8559	1.46643	$\frac{+4.02 \times 100}{2 \times 4.1148}=+48.9^\circ$	84.16 11.24

(B) 2mm にかへて

(4)	40~100°	9.4	0.9291	1.48361	$\frac{+3.37 \times 100}{2 \times 7.0860}=+23.8^\circ$	80.67 10.75
(5)	100~110°	6.7	0.9315	1.49692	$\frac{+0.02 \times 100}{2 \times 4.2280}=+0.2^\circ$	83.01 11.04
(6)	110~145°	11.9	0.9643	1.50163	$\frac{+1.23 \times 100}{2 \times 4.1344}=+14.9^\circ$	80.46 11.05
(7)	145~158°	17.9	0.9779	1.52063	$\frac{-2.62 \times 100}{2 \times 4.6292}=-28.3^\circ$	84.57 11.08
(8)	158~164°	22.0	0.9827	1.52530	$\frac{-4.72 \times 100}{2 \times 4.6964}=-50.3^\circ$	86.33 11.37

上表 (1)~(3) 溜分は旋光度より見て其の成分に大差なきが如し。而して元素分析より見れば大部分炭化水素にして少量の酸素化合物を含有すべし。試にエステル數を測定せるに 40.4 を得たり故に試料 60g を採り之を鹼化したる後ナトリウム上に 20mm にて蒸溜し更に常壓にて再溜す：

溜 分	温 度	收 量g
(I)	150~156°	4.1
(II)	156~157°	20.0
(III)	157~159°	4.3
(IV)	159~161°	2.9
(V)	161~164°	2.0

〔B〕 Monoterpen 溜分

〔II〕 溜分(156~157°/常壓)の檢索 d- α -Pinen

試料 5g を溶媒を用ひず強冷し置き乾燥鹽酸瓦斯を通じ析出せる結晶を濾別し酒精にて洗ひ更に酒精より再結晶を行ひ融點 130~131° の結晶を得たり收量 4g 之をカールバウム製 d- α -Pinen より得たる d- α -Pinenhydrochlorid (融點 130~131°) と混融するも融點の降下なし尙ニトロソクロリドを作りたるに分解點 103° にして之よりニトロールピペリヂンを作りたるに融點 117~118° にして d- α -Pinennitroloperidin (融點 118~119°) と混融せるに融點の降下なし上記の如く d- α -Pinenhydrochlorid の收量良好なる事より此の溜分の殆ど大部分は d- α -Pinen より成るを知る

〔III〕 溜分(157~159°/常壓)に就て β -Pinen 及び Camphen の檢索を行ひたるも陰性に終りたり

〔IV〕 及 (V) 溜分: 試料 5g を水 700ccm に懸吊し過マンガン酸加里 12g を用ひ酸化し酸性分より融點 137~140° の結晶を得たるも少量にして精製するを得ざりき尙同溜分に就て Bertrum-Walbaum 法によりて水加を試みたるに融點 198~202° の結晶を得たるも少量にして精製するを得ざりき。

Monoterpen と Sesquiterpen との中間に存する酸素を含有する化合物に就てはフェニールウレタン、セミカルバゾンの試製竝に過マンガン酸加里及クロム酸酸化等を試みたるも何等檢索上手掛りとなる化合物を得られざりき。又 Sesquiterpen 及 Sesquiterpenalkohol の溜分は少量の爲め精査するを得られず。

〔C〕 Diterpen 溜分

(a) α -Podocarpren

沸點 145°/2mm 以上の溜分は前表に見る如く其の旋光性は右旋より左旋に

變り明かに成分の變化を示し元素分析の結果より見るときは高溜分に移るに従ひ漸次酸素を減じ再び炭化水素の分析値に漸近し Diterpen の存在を豫想せしむ茲に於て此の溜分に金屬ナトリウムを加へ 2mm にて蒸溜し暫らく放置したるに 160°/2mm 以上の溜分より著量の結晶を析出す之を吸引濾別し油分と別つ:

2mm にて

溜分	温 度	溜出量g	粗結晶收量g	粗結晶融點
[I]	160—163°	26.0	3.2	46—49°
[II]	163—167°	12.5	5.7	48—49°
[III]	167—171°	6.0	1.9	51—54°

[I] 及 [II] 溜分より得たる粗結晶を多量の本精より再結晶を行ひ融點 50—51°の無色鱗片狀(徐々に結晶せしむれば針狀)の結晶を得たり。

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{-1.58 \times 100}{2 \times 1.0984} = -71.9^\circ \text{ (クロロフォルム溶液)}$$

元 素 分 析	物質 g	CO ₂ g	H ₂ O g	C%	H%
	0.0542	0.1760	0.0567	88.56	11.71
C ₂₀ H ₃₂ として計算値				88.15	11.85

分 子 量 測 定:	物質mg	樟腦mg	融點降下	分子量
	0.291	4.361	10.0°	267

C ₂₀ H ₃₂ として計算値	272
--	-----

之をイスマキの α -Podocarpren (融點 50°) と混融するも融點の降下なし [III] 溜分より得たる結晶は之をエーテルと本精との混合溶媒より數回再結晶を行ひたるに融點 61—63° となり更に再結晶を重ねれば多少融點を上昇せしめ得らるべきも試料僅少となりたるを以て下記の δ -Podocarpren (融點 65°) と混融を試みたるに融下降下の傾向なし故に天然にも δ -Podocarpren の存在を知る。

(a) α -Podocarpren の誘導體

(1) α -Dihydropodocarpren.

α -Podocarpren 1.4g をエーテル 10ccm 純酒精 20ccm の混合液にとかし白金黒 0.2g を用ひ、常溫にて水素中に振盪せるに、水素 119ccm (0°/760mm) を吸収す。1Mol の水素としての計算量 112ccm なり。還元生成物を 95% 酒精より再結晶を行ひ無色鱗片狀の結晶(徐々に結晶せしむれば針狀)を得たり。

融點 86—87°, $[\alpha]_D^{20} = \frac{-0.70 \times 100}{2 \times 1.1964} = -29.3^\circ$ (クロロフォルム溶液)

元素分析:	物質 g	CO ₂ g	H ₂ O g	C%	H%
	0.0520	0.1671	0.0578	87.64	12.44

C ₂₀ H ₃₄ として計算値	87.50	12.50
--	-------	-------

下記 δ -Podocarpren も同様に還元して融點 86—87° の結晶を得たり。

$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0.63 \times 100}{2 \times 1.0996} = -28.7^\circ$

元素分析:	物質 g	CO ₂ g	H ₂ O g	C%	H%
	0.0661	0.2126	0.0741	87.72	12.54

C ₂₀ H ₃₄ として計算値	87.50	12.50
--	-------	-------

上記兩者を混融するも融點の降下なし。更に之をイヌマキの α -Dihydropodocarpren と混融するも融點の降下なし。

(2) α -Podocarprennitroschlorid

試料 0.5g を 1g の亞硝酸アミールに溶かし 2g の氷醋酸を加へ食鹽と氷とにて強冷し置き 0.5ccm の濃鹽酸を滴々加へ少時の後析出せる結晶を吸引濾別しクロロフォルムに溶かしアセトンを加へて析出せしむ。此の方法にて精製すれば無色の細かき結晶を得らる分解點 136°

元素分析:	物質	N ccm	AgCl	N%	Cl%
	6.573mg	0.213(11°/764.7mm)		3.92	
	0.1194g		0.0510g		10.57

C ₂₇ H ₃₂ NOCl として計算値	4.15	10.50
---	------	-------

(3) α -Podocarprennitrosat

α -Podocarpren 1g を亞硝酸アミールと 3g 氷醋酸 2g とに溶かし強冷し置き濃硝酸 2g を氷醋酸 6g にとкаしたるものを徐々に滴下す滴下終りたる後少時放置したる後約等容位のアセトンを加へ少量の水を加ふるときは無色の細かき針狀結晶を析出す。之をアセトンにて二回傾瀉しクロロフォルムとアセトンとの混合溶媒より再結晶を行ひたるに次の二化合物を得たり。

(a) アセトンに易溶性のもの 0.2g 分解點 140°

(b) アセトンに稍難溶性のもの 分解點 134°

元 素 分 析:	物質(a)(分解點 140°のもの)	N ccm	N%
	5.537mg	0.349(11°/758mm)	7.56
	$C_{20}H_{32}N_2O_4$ として計算値		7.69

(b)の物質は稍了解に苦しむ如き組成を有するを以て暫らく保留す。

(4) α -Podocarprennitrolpiperidin

上記 Nitrosochlorid (分解點 136°) 0.2g を酒精 10ccm 中に懸吊し之に 0.8g の Piperidin を加へ少時加温するときは漸次澄明に溶解す。之に少量の水を加ふれば細かき無色針狀の結晶となる更に之を二回酒精より再結晶を行ひ融點 167° の結晶を得たり。

元 素 分 析:	物質	N ccm	N%
	6.930mg	0.431 (10°/753mm)	7.43
	$C_{25}H_{42}N_2O$ として計算値		7.25

(5) α -Podocarprenmonohydrochlorid

後述の δ -Podocarpren の時と同様に處理して光澤ある無色板狀の結晶を得たり。110°位より Sinter し 115—117°にて融解し暫時此の溫度に保つ時は徐々に瓦斯の發生を見る。

元 素 分 析:	物質g	AgCl g	Cl%
	0.2451	0.1124	11.34
	$C_{21}H_{32}HCl$ として計算値		11.49

85頁(2)及86頁(3)参照

(b) δ -Podocarpren

最初原油中のアルデヒド分を除去する目的にて約二倍のエーテルに溶かし酸性亞硫酸曹達の濃溶液と一時間振盪しエーテル層を稀薄アルカリ溶液にて數回洗滌し次に水洗乾燥後エーテルを去り減壓下に分溜したるに此の場合は酸性亞硫酸曹達と處理せざるものに比し Diterpen の溜分に著しき相違を來す。即ち處理後のものよりは融點高き下記の二種の Diterpen を得たり。

原油 200g より 3mm にて 145—168° に溜出するもの 42g を得たり之を一夜放置して析出する結晶を吸引濾別し〔但し後述(86頁)の Diterpen-X と分離する爲めには δ -Podocarpren の結晶を接種しておく方一層良好なり〕エーテルと木

精との混合溶媒より再結晶を行ひ無色の細長き板狀結晶を得たり。融點 65° , 粗收量 8g $[\alpha]_D^{11} = \frac{-0.48 \times 100}{2 \times 0.8856} = -27.1^{\circ}$ (クロロフォルム溶液)。

此の物質は後述の α -Podocarprenmonohydrochlorid の脱鹽酸より得たる融點 65° の物質と混融するも融點の降下なし。此の物を假に δ -Podocarpren と命名し置かんとす(此の結晶を濾別せる母液より Diterpen-X を得らる 86 頁参照)

元 素 分 析:	物質 g	CO ₂ g	H ₂ O g	C%	H%
	0.1200	0.3874	0.1267	88.05	11.82

C ₂₀ H ₃₂ として計算値				88.15	11.85
--	--	--	--	-------	-------

分 子 量 測 定:	物質mg	樟腦mg	融點降下	分子量
	0.326	4.306	11.5°	263

C ₂₀ H ₃₂ として計算値				272
--	--	--	--	-----

δ -Podocarpren の誘導體として次のものを得たり。

(1) δ -Podocarprennitrosat

試料 1g, 亞硝酸アミール 2g, 氷醋酸 1g, を氷と食鹽とにて強冷し置き 2g の濃硝酸を攪拌しつつ少量宛滴下し少時間放置したるに上下二層に別れ結晶の析出少し故に下層を棄て上層にアセトンを加へ攪拌したるに多量の結晶を析出せり之を濾別しアセトンより再結晶を行ひ細かき無色針狀の結晶を得たり。收量 0.4g 分解點 126°

元 素 分 析:	物質mg	Nccm	N%
	6.355	0.377(3°/763.6mm)	7.37

C ₂₀ H ₃₂ N ₂ O ₄ として計算値			7.69
--	--	--	------

次に亞硝酸アミールの量を増加し試料の約 4 倍加へ同様にして反應せしめ成績體をエーテルにて抽出し水洗後エーテルを溜去しアセトンを加へ最初に析出せる結晶 (Mononitrosat) を濾別し母液を數日放置したるに稜柱狀の結晶を析出せり分解點 157° (155° より Sinter す) (Dinitrosat)。

元 素 分 析:	物質mg	Nccm	N%
	5.763	0.593(6.5°/764mm)	12.63

C ₂₀ H ₃₂ (N ₂ O ₄) ₂ として計算値			12.28
--	--	--	-------

(2) δ -Podocarpren の鹽酸添加物

試料 0.5g を乾燥エーテルに溶かし氷と食鹽とにて強冷し置き之に乾燥鹽酸

瓦斯を通じ低温減壓にてエーテルを去りアセトンより再結晶するか又はエーテルに溶かし木精と少量の水とを加ふれば光澤ある無色板状の結晶を得る収量良好なり融點 110° 位より Sinter し $115\sim 117^{\circ}$ (暫く融點溫度に保つ時は徐々に氣泡の發生を見る)。

元 素 分 析:	物質	AgCl	CO ₂	H ₂ O	Cl%	C%	H%
	5.829mg	2.709mg(マイクロカリウス法)			11.50		
	0.1219g		0.3459g	0.1161g		77.39	10.66
	C ₂₀ H ₃₂ .HCl として計算値				11.49	77.74	10.77

本物質は熱によりて鹽酸を脱離し易く酒精より再結晶を行ふ際餘り屢酒精の沸點溫度にて溶解し再結晶を繰返す時は鹽素含有量を遞減する恐あり故に成るべく低温にて再結晶し得る溶媒を用ふるを可とす茲に得たる鹽酸添加物は α -Podocarprenhydrochlorid と融點殆ど相等しく次項に述べる如く兩者より脱鹽酸を行ひ一樣に δ -Podocarpren を與ふる故同一物と思惟す。

(3) α -及び δ -Podocarprenmonohydrochlorid の脱鹽酸

α -及 δ -Podocarpren より得たる鹽酸添加物は融點殆ど同じきも融點範圍長きと融點溫度に於て僅かながら氣泡を發生しつつ分解するを以て混合融點を測るを得ず以て兩者を醋酸加里の酒精溶液と15分間煮沸しエーテル木精の混合溶媒より再結晶を行ひ何れよりも同様に融點 65° の結晶を得たり此の兩者を混融するも融點の降下なく又イヌマキ葉油より同様にして試製せる δ -Podocarpren と混融するも融點の降下なし。

(4) δ -Podocarpren の接觸還元 83頁参照

(5) δ -Podocarpren の Se による脱水素

試料 7g をセレン 7g と共に $330\sim 350^{\circ}$ に30時間加熱し冷却後エーテルにて抽出しエーテルを溜去せる後ナトリウム上に0.7mmにて蒸溜し $150\sim 160^{\circ}$ に溜出するもの4.6gを得たり。更に之をナトリウム上に0.9mmにて再溜し (1) $155\sim 160^{\circ}\cdots\cdots 1.6g$: (2) $160\sim 164^{\circ}\cdots\cdots 2.5g$ を得たり殆ど無色澄明の油にして (2) は僅かに淡紫色の螢光を有す兩溜分に就て Pikrat を作らんとせるも遂に之を得る能はざりき。

(c) Diterpen-X

δ -Podocarpren を濾別したる母液(84頁)を尙二日間冷處に放置したるに再び

著量の結晶を析出したり之を吸引濾別してエーテルと木精との混合溶媒より再結晶を行ひて無色の細長き結晶を得たり(粗結晶 2.5g)融點 111—112°,

$$[\alpha]_D^{11} = \frac{-0.43 \times 100}{2 \times 0.8780} = -24.5^\circ (\text{クロロホルム溶液})$$

元 素 分 析:	物質g	CO ₂ g	H ₂ O g	C%	H%
	0.0530	0.1715	0.0557	88.25	11.76

C ₂₀ H ₃₂ として計算値	88.15	11.85
--	-------	-------

分子 量 測 定	物質mg	樟腦mg	融點降下	分子量
	0.277	3.541	12.0°	261

C ₂₀ H ₃₂ として計算値	272
--	-----

本物質は共存する他の Diterpen との関係未だ不明なる故假に之を Diterpen-X と記載し置かんとす此物質は少量にして精査するを得ざりしも次の誘導體を得たり。

(1) Dihydroditerpen-X

試料 0.14g を純酒精 20ccm, エーテル 10ccm の混合物に溶解し白金黒 0.1g を用ひて前例の如く還元したるに 11.3ccm の水素を吸収す 1Mol としての計算値 11.2ccm, 還元生成物をエーテルと木精の混合溶媒より再結晶を行ひ無色の細かき針狀結晶を得たり融點 71—72°

元 素 分 析:	物質g	CO ₂ g	H ₂ O g	C%	H%
	0.0612	0.1962	0.0678	87.43	12.40

C ₂₀ H ₃₄ として計算値	87.50	12.50
--	-------	-------

(2) Diterpen-X-monohydrochlorid

試料 0.2g を少量の乾燥エーテルに溶かし氷と食鹽にて強冷し置き乾燥鹽酸瓦斯を飽和せしめエーテルを減壓にて溜去しアセトンにて洗ひ尙アセトンより二回再結晶を行ひ無色鱗片狀の結晶を得たり收量良好, 融點 105—107° (徐々に氣泡を生ず)。

元 素 分 析:	物質mg	AgClmg	Cl%
	5.272	2.431	11.41

C ₂₀ H ₃₂ HCl として計算値	11.49
--	-------

第二 小枝の精油(葉を含まず)

(1) 粗油及其の分溜

小枝の精油は葉と材との精油の中間の性質成分を有するものと如く思惟せられ参考の爲め主溜分のみに就て検索を行ひたり

葉を除きたる小枝 338kg を細裁して水蒸氣蒸溜に附し精油 670g を得たり
 收油率 0.28% (乾燥物に對し 0.3%) 因に小枝の蒸溜は最後に行ひたるものにして約 1 箇月間放置せる爲め試材は割合水分の含量少く約 10% なり、茲に得たる精油は淡黄色を呈し $d_4^{20} = 0.9280$, $n_D^{20} = 1.49549$, $[\alpha]_D^{14} = \frac{-0.28 \times 100}{2 \times 6.7128} = -2.1^\circ$ (クロロフォル溶液)。試料 300g を取り酸性分を除きたる後分溜す。

20mm にて			10mm にかへて			2mm にかへて		
溜分	温度	收量 g	溜分	温度	收量 g	溜分	温度	收量 g
A	(I) 52—55°	2.3	B	(IV) ~115°	7.7	C	(VIII) ~110°	25.3
	(II) 55—65°	70.1		(V) 115~120°	10.4		(IX) 110~120°	10.0
	(III) 65—67°	3.0		(VI) 120~125°	49.1		(X) 120~130°	12.2
				(VII) 125~130°	15.4		(XI) 130~136°	60.0
							残渣及損失	34.5

(2) d- α -Pinen の検出

(I)~(III) 溜分はナトリウム上に再溜して Nitrosochlorid (分解點 103~105°) 及び Nitrolpiperidin (融點 118~119°) を作り d- α -Pinennitrolpiperidin と混融したるに融點の降下なし葉の精油と同様に d- α -Pinen の存在を知る。

(3) Cedren の検出

(IV)~(VII) 溜分をナトリウム上に再溜後 120—123°/10mm の主溜分を採りアセトン溶液にて氷冷しつゝ過マンガン酸加里にて酸化し融點 161—162° の結晶を得たり之を Cedren より得たる Cedrenglykol (融點 160°) と混融せるも融點の降下なし。故に Sesquiterpen 溜分に Cedren の存在を知る。

(4) Cedrol の検出

(XI) 溜分 (130—136°/2mm) 5g に木精 5ccm, 水 1ccm を加へて一夜氷冷したるに結晶塊となる之を吸引濾別して結晶を分ち尙素焼板に塗りて油分を去り木精より二回酒精より一回再結晶を行ひ無色針狀の結晶を得たり融點 85—86° にして之を Cedrol と混融するも融點の降下なし。木精より一回再結晶した

る時の粗收量 1.8g にして Cedrol の含有量は材に次で割合多量なるを知る。

第三 材 の 精 油

(1) 粗 油

直径 10~30cm (年輪數 25—116) 皮付丸太生材を細かき鉋屑となし 155.6kg (水分平均 35%) を得たり之を水蒸氣蒸溜に附し 3.01kg の精油を得たり收油率 1.93% (乾燥物に對し 2.97%) 尙小規模にて充分に水蒸氣蒸溜を行ひたるに試料 200g (水分 34%) より 4.32g の油を得たり收油率生材に對し 2.16% (乾燥材に對し 3.27%) なり本精油は溜出後間もなく多量の結晶を析出し長く放置するときは殆ど大部分固結す上記 3.01kg の油より粗結晶 1.91kg を得たり其後母液より尙結晶を析出す即ち溜出油の約 $\frac{2}{3}$ は結晶性物質なり此の結晶は次項の如く Cedrol なり。之を濾別せる母液の性質は次の如し

$$d_4^{20} = 0.9592, \quad n_D^{20} = 1.50905, \quad [\alpha]_D^{14} = \frac{+1.72 \times 100}{2 \times 6.8028} = +12.6 \quad (\text{クロロフォルム}$$

溶液), 酸價 = 0.51, 鹼化價 3.70, アセチル化後の鹼化價 44.31, 酸性亞硫酸曹達と附加物を作るもの殆どなし。

(2) Cedrol の檢出

粗油より析出せる結晶は之を酒精又は木精より再結晶を行ふときは融點 86—87° の無色針狀の結晶となる。之を米國產 Cedar wood oil より得たる Cedrol と混融するも融點の降下なし。 $[\alpha]_D^{20} = \frac{+0.25 \times 100}{2 \times 1.3244} = +9.4$ (クロロフォルム溶液)

元 素 分 析:	物質 g	CO ₂ g	H ₂ O g	C%	H%
	0.1136	0.3367	0.1183	80.83	11.65
C ₁₅ H ₂₅ O として計算値				81.00	11.80

クロム酸エステル 試料 1g を石油エーテルに溶かし之に 2N の硫酸 70ccm に無水クロム酸 1g を溶かしたるものを加へ 30 分間振盪し水洗、乾燥後石油エーテルを溜去し未反應の Cedrol を除く爲めに 95% 酒精にて洗ひ更に少量の石油エーテルより再結晶す分解點 116—117°

元 素 分 析:	物質	CO ₂ g	H ₂ O g	Cr ₂ O ₃	C%	H%	Cr%
		0.1497	0.3740	0.1282	68.14	9.58	9.87
CrO ₄ (C ₁₅ H ₂₅) ₂ として計算値					68.37	9.57	9.88

(3) 粗油の分溜

Cedrol を濾別したる粗油 200g を 10mm にて蒸溜す (10mm 100° 以下の溜分はなし)

10mm にて

溜分	温度	收量g		溜分	温度	收量g
(I)	~133°	33.6	(I)~(III)を12mm にて再溜	(1)	~120	5.5
(II)	133~135°	43.1		(2)	120~125	30.5
(III)	135~140°	22.2		(3)	125~130	23.8
(IV)	140~145°	25.3		(4)	130~135	16.4
(V)	145~150	21.3		(5)	135~140	4.2
(VI)	150~155	11.7	多量に Cedrol の 結晶析出す	残渣及損失 3.8		
(VII)	155~160	10.1				
(VIII)	160~165	5.9				
(IX)	165~190	19.2				
		残渣及損失	10.6			

上表に見る如く材の精油には殆ど單テルペンの溜分を缺き主として Sesquiterpen 及 Sesquiterpenalkohol より成るを推知し得べし次に主溜分の性質を示す

溜分	温度	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{14}$ (クロロフォルム溶液)	C%	H%
(2)	120~125°	0.9326	1.50266	$\frac{-0.25 \times 100}{2 \times 4.0348} = -3.1^\circ$	86.45	11.17
(3)	125~130°	0.9353	1.50434	$\frac{-0.37 \times 100}{2 \times 4.4824} = -4.1^\circ$	86.08	11.47
(4)	130~135°	0.9418	1.51167	$\frac{-0.31 \times 100}{2 \times 4.0440} = -3.8^\circ$	84.90	11.46
(IV)	140~145°	0.9531	1.51675	$\frac{+0.17 \times 100}{2 \times 4.1024} = +2.1^\circ$	83.50	11.39
(V)	—					

(VI~VIII) 此溜分は多量の Cedrol の結晶を析出し固結す

(IX)	165~190	0.9594	1.52116	$\frac{+7.72 \times 100}{2 \times 4.4788} = +86.2^\circ$	84.66	11.56
------	---------	--------	---------	--	-------	-------

(IX)溜分には旋光度高き物質の存在を見る

(4) Cedren の検出

12mm にて 120~130° に溜出する溜分には Cedren の含有を豫想されたるを以て之を數回ナトリウム上に再溜し其の主溜分 122~123°/12mm の性質を検

するに

$$d_4^{20}=0.9259, \quad n_D^{20}=1.50219, \quad [\alpha]_D^{14}=\frac{-0.57 \times 100}{2 \times 4.1700}=-6.8^\circ, \quad \frac{n^2-1}{n^2+2}, \quad \frac{M}{d}=65.04$$

$C_{15}H_{24}$ として計算値=64.40

元 素 分 析:	物質 g	CO ₂ g	H ₂ O g	C%	H%
	0.1427	0.4603	0.1498	87.97	11.75

$C_{15}H_{24}$ として計算値 88.15 11.85

次に試料 5g を採りアセトン 200ccm 水 40ccm 中に溶かし氷冷しつゝ過マンガン酸加里 6.5g を加へ酸化し中性分より融點 161—162° の無色針狀の結晶を得たり之を Cedrenglykohol と混融するも融點の降下を來さず故に Sesquiterpen の溜分には Cedren の存在することを知る。

(5) 最高溜分中の結晶性物質

(IX) 溜分を 2mm にて再溜し 130—155° にて溜出するもの 16.8g を得たり更に之をナトリウム上に再溜す

4mm にて (1) 137—150° 6.0g

(2) 150—156° 3.0g

(3) 156—161° 1.0g

(2), (3) 溜分より無色針狀の結晶性物質を析出す粗收量約 2g あり蒸溜の終り頃には既に枝管を結晶にて閉塞す之を酒精より再結晶を行ひ融點 133—135° の結晶を得たり。本物質は下記の如く不安定にして且つ收量少き爲め未だ精査するを得ず僅かに二、三の豫備實驗の結果を報告するに止む。

$$[\alpha]_D^{30}=\frac{+3.17 \times 100}{2 \times 0.8836}=+179.4^\circ \text{ (クロロフォルム溶液)}$$

分子 量 測 定	物質	樟腦	融點降下	分子 量
	0.0237	0.1967	17.0°	284

$C_{20}H_{32}O$ として計算値 288

元 素 分 析	物質	CO ₂	H ₂ O	C%	H%
	0.0556	0.1701	0.0549	83.44	11.05

$C_{20}H_{32}O$ として計算値 83.26 11.19

稍不安定なる化合物にして精製困難にして且つ精製したる物質を鹽化カルシウム入の乾燥器中に保存したるに漸次融點降下し樹脂狀となり酸素の含有量を漸次増加し且し旋光度を減少す。Semicarbazone を試製せんとする

も不結果に終りたり又少量を無水醋酸と煮沸したるに油狀物となり精製し得られず。

(6) 材油中の防腐性成分

本材油の主成分は Cedrol にして此のものは北島氏の研究¹⁾により多少防腐性を有することを知る而して強力と云ふを得ざるも含有量割合に多き故カウヤマキ材の耐朽性には重要な關係を有するものと認む其の他の成分は未だ防腐殺菌性に關し精査を缺くと雖此の油分中には酸性分及フェノール性分微量にして恐らく強き作用を有するもの無きが如く考へらる但し精油成分以外の防腐性成分に關しては他日の研究を俟つ。

本稿を草するに當り東北帝國大學教授理學博士野村博先生より御懇篤なる御示教を賜はりたることを謹謝す。尙本實驗は助手藤田信夫君の勞に俟つもの甚だ多し茲に深謝す。

1) 林業試験報告30號 94頁(昭和五年)

Über das Ätherische Öl von *Sciadopitys verticillata* S. et Z.

Von

JIPPEI KAWAMURA.

Sciadopitys verticillata S. et Z. wächst in den Gebirgsgegenden des Mittelgebietes in Japan und wird als Bauholz und Möbelholz besonders Fassholz hoch geschätzt. Sein Blatt (ohne Zweig) liefert 0.39%, Zweig (ohne Blatt) 0.28%, Holz 1.93% ätherisches Öl durch Dampfdestillation.

(A) **Blatt-Öl**: $d_4^{20}=0.9091$, $n_D^{20}=1.49350$, $[\alpha]_D^{14}=+9.4^\circ$ (4.706 g Subst. in 100 ccm Chloroform)

S. Z.=0.98, V. Z.=5.52, V. Z. nach Acetylierung=21.3

Das Öl wurde durch Vakuumdestillation, wie folgende Tabelle zeigt, fraktioniert:

Fraktion	Druck	Temperatur	Aus- beute g	d_4^{25}	n_D^{25}	$[\alpha]_D^{16}$	(Subst. in 100ccm Chloroform)	C%	H%
(1)	20mm	50—54°	14.0	0.8566	1.46295	+ 51.4°	(6.6400)	85.38	11.52
(2)	„	54—55	52.1	0.8567	1.46614	+ 50.4	(4.2372)	85.23	11.45
(3)	„	55—60	8.2	0.8559	1.46643	+ 48.9	(4.1148)	84.16	11.24
(4)	2mm	(40)—100	9.4	0.9291	1.48361	+ 23.8	(7.0860)	80.67	10.75
(5)	„	100—110	6.7	0.9315	1.49692	+ 0.2	(4.2280)	83.01	11.04
(6)	„	110—145	11.9	0.9643	1.50163	+ 14.9	(4.1344)	80.46	11.05
(7)	„	145—158	17.9	0.9779	1.52063	— 28.3	(4.6292)	84.57	11.08
(8)	„	158—164	22.0	0.9827	1.52530	— 50.3	(4.6964)	86.33	11.37

Fraktion (1)—(3) wurden nach Verseifung über Natrium unter 20 mm Druck destilliert und noch einmal unter gewöhnlichem Druck rektifiziert:

Fraktion	Temperatur	Ausbeute g
(1)'	150—156°	4.1
(2)'	156—157	20.0
(3)'	157—159	4.3
(4)'	159—161	2.9
(5)'	161—164	2.0

(I) Monoterpen-Fraktion.

(1) d- α -Pinen. 5 g Substanz der Fraktion (2)' wurden durch Kältemischung gut abgekühlt und mit getrocknetem Chlorwasserstoff gesättigt, und ausgeschiedene Kristalle wurden aus Äthylalkohol umkristallisiert. Ausbeute 4 g, farblose Blätter, Schmp. 130–131°. Sie zeigt bei Mischprobe mit d- α -Pinenhydrochlorid keine Schmelzpunkts-Depression. Nitrosochlorid schmolz bei 103° unter Zersetzung. Nitrolpiperidin schmolz bei 117–118°, und wurde mit d- α -Pinennitrolpiperidin identisch befunden. Nach obiger Tatsache kann man annehmen, dass die Monoterpen-Fraktion hauptsächlich aus d- α -Pinen besteht.

(II) Sesquiterpen-Fraktion.

Wegen der mangelhaften Ausbeute der entsprechenden Fraktion konnte ich mich hiermit nicht näher beschäftigen.

(III) Diterpen-Fraktion.

(1) α -Podocarpren. Da über 145° (2mm) siedende Anteile den Kohlenstoffgehalt wieder vermehren, so kann man Vorkommen des Diterpen vermuten. Fraktion (7)–(8) wurden über Natrium unter 2mm rektifiziert. Aus dem Destillate schieden viele Kristalle aus.

Fraktion	Druck	Temperatur	Destillat	Ausgeschiedener Kristall	Schmp. rohes Kristalls.
(1)	2mm	160–163°	26.0 g	3.2 g	45–49°
(2)	„	163–167°	12.5	5.7	48–49°
(3)	„	167–171°	6.0	1.9	51–54°

Durch mehrmalige Umkristallisierung der aus der Fraktion (1) und (2) ausgeschiedenen Kristalle erhielt man farblose schuppenförmige Kristalle vom Schmp. 50–51°. $[\alpha]_D^{11} = -71.9^\circ$ (1.0984g Subst. in 100 ccm Chloroform).

0.0542 g Subst.: 0.1760 g CO₂, 0.0567 H₂O

C₂₀H₃₂ Ber. C 88.15, H 11.85

Gef. C 88.56, H 11.71

Molekulargewichts-Bestimmung:

0.291 mg Subst., 4.361 mg Campher: $4t = 10.0'$

Mol.-Gew. für C₂₀H₃₂ Ber. 267. Gef. 272.

Durch die Mischprobe war es bestätigt, dass diese Diterpen mit α -Podocarpren¹⁾ aus *Podocarpus macrophylla* Don. identisch ist.

(a) α -Dihydropodocarpren. 1.4 g α -Podocarpren (aus *Sciadopitys verticillata*) absorbierte 1 Mol Wasserstoff bei katalytischer Hydrierung mit Platinschwarz in einem Gemisch von Äther und Äthylalkohol und wurden aus Äthylalkohol umkristallisiert. Das Reduktionsprodukt war farbloser schuppenförmiger Kristall vom Schmp. 86–87°, $[\alpha]_D^9 = -29.3^\circ$ (1.1964 g Subst. in 100 ccm Chloroform).

0.0520 g Subst.; 0.1671 g CO₂, 0.0578 g H₂O

C₂₀H₃₄ Ber. C 87.50, H 12.50 Gef. C 87.64, H 12.44

Das Hydrierungsprodukt zeigt bei Mischprobe mit Dihydropodocarpren (aus *Podocarpus macrophylla*) keine Schmelzpunkts-Depression.

1) KITSUJI NISHIDA und HIDETAKA UOTA, Bull. Agric. Chem. Soc. Japan 7, 1–3 (1931).

(b) α -Podocarprenmonohydrochlorid wurde auf übliche Weise hergestellt, farblose tafelförmiger Kristall, Schmp. 115–117° (unter Zersetzung).

0.2451 g Subst: 0.1124 g AgCl

$C_{20}H_{32}HCl$ Ber. Cl 11.49; Gef. 11.34

Neue Derivate des α -Podocarprins wurden hergestellt wie folgend:

(c) α -Podocarprennitroschlorid. 0.5 g α -Podocarpren wurden in 1 g Amylnitrit gelöst und 2 g Eisessig zugefügt, dann unter Abkühlung 0.5 ccm konzentrierter Salzsäure tropfenweise zugesetzt. Ausgeschiedene Kristalle wurden abgesaugt. Nach der Umkristallisierung aus Chloroform mit Aceton erhielt man farblose Kriställchen vom Zersp. 136°.

6.573 mg Subst: 0.213 ccm N (11°/764 mm).

0.1194 g Subst: 0.0510 g AgCl

$C_{20}H_{32}NOCl$ Ber. N 4.15, Cl 10.50
Gef. N 3.92, Cl 10.57

(d) α -Podocarprennitrosat. Mit Amylnitrit wurde es auf übliche Weg hergestellt. Farblose Nadel, Zersp. 140°.

5.537 mg Subst: 0.349 ccm N (11°/758 mm).

$C_{20}H_{32}N_2O_4$ Ber. N 7.69, Gef. 7.56

(e) α -Podocarprennitrosolpiperidin. 0.2 g α -Podocarprennitroschlorid wurden in 10 ccm Äthylalkohol mit 0.8 g Piperidin während kurzer Zeit im Wasserbade erwärmt. Die anfangs suspendierte Substanz klärte sich bald in der Lösung. Die nach dem Zusetzen von etwas Wasser ausgeschiedenen nadelförmigen Kristallen wurden zweimal aus Äthylalkohol umkristallisiert, Schmp. 167°.

6.930 mg Subst: 0.431 ccm N (10°/753 mm).

$C_{25}H_{42}N_2O$ Ber. N 7.25, Gef. N 7.43

(2) δ -Podocarpren und Diterpen-X.

(i) α -Podocarprenmonohydrochlorid wurde mit Kaliumacetat in Alkohol eine viertel Stunde gekocht. Die unter Zusatz von etwas Wasser aus dem Reaktionsgemisch ausgeschiedene Kristalle wurden aus einem Gemenge von Äther und Methylalkohol umkristallisiert; farblose lange tafelförmige Kristalle, Schmp. 65°. $[\alpha]_D^{25} = -27.1^\circ$ (0.8856 g Subst. in 100 ccm Chloroform).

0.1200 g Subst: 0.3874 g CO_2 , 0.1267 g H_2O

$C_{20}H_{32}$ Ber. C 88.15, H 11.85

Gef. C 88.05, H 11.82

Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast:

0.326 mg Subst., 4.306 mg Campher: $\Delta t = 11.5^\circ$

Mol.-Gew. für $C_{20}H_{32}$ Ber. 272. Gef. 263.

Diese Substanz zeigt keine Schmelzpunkts-Depression bei Mischprobe mit der Substanz, welche aus α -Podocarprenmonohydrochlorid aus *Podocarpus macrophylla* Don. auf gleiche Weise erzielt wurde. Ich benannte diese Substanz " δ -Podocarpren".

(ii) Das Blattöl, welches vor Fraktionierung mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung behandelt wurde, um Aldehyde zu beseitigen, lieferte etwas abweichende Diterpen-Fraktion. Aus 200 g Blattöl, welches mit Natriumbisulfitlösung behandelt wurde,

erhielt man 42 g höher siedenden Anteil (145–168°/3mm), aus dem nach Verlassung über Nacht farblose Kristalle sich abschieden; Ausbeute 8 g. Nach der Umkristallisierung aus einem Gemisch von Äther und Methylalkohol erhielt man farblose lange tafelförmige Kristalle vom Schmp. 65°. Diese Substanz ist mit der bei (i) erhaltenen identisch.

Das von dem obigen rohen Kristall befreite Öl wurde zwei Tage lang stehen gelassen. Dann erschienen wieder farblose Kristalle, welche aus einem Gemisch von Äther und Methylalkohol umkristallisiert wurden; Ausbeute 2.5 g, Schmp. 111–112°. $[\alpha]_D^{11} = -24.5^\circ$ (0.878 g Subst. in 100 ccm Chloroform).

0.0530 g Subst: 0.1715 g CO_2 , 0.0557 g H_2O

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ Ber. C 88.15, H 11.85

Gef. C 88.25, H 11.76

Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast:

0.277 mg Subst, 3.541 mg Campher: $\Delta t = 12.0^\circ$

Mol.-Gew. für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ Ber. 272. Gef. 261.

Vorläufig bezeichnete ich es "Diterpen-X".

Aus obigen beiden Substanzen wurden folgende neue Derivate hergestellt:

(a) δ -Podocarprennitrosat. 1 g δ -Podocarpren wurde mit 2 g Amylnitrit und 1 g Eisessig stark gekühlt und 2 g konzentrierte Salpetersäure unter Umrührung tropfenweise zugesetzt. Nach einer kleinen Weile wurde die obere Schicht abgenommen. Aus Aceton wurde sie umkristallisiert; Ausbeute 0.4 g, feine farblose Kristalle, Zersp. 126°.

6.355 mg Subst: 0.377 ccm N (3°/763.6mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$ Ber. N 7.69, Gef. 7.37

Wenn man einen Teil Substanz mit 4 Teilen Amylnitrit auf gleiche Weise wie oben behandelt, nach kurzer Zeit ausgeschiedene Kristalle abtrennt (Mononitrosat) und nach einigen Tage ausgeschiedene Kristalle aufnimmt, so erhält man Dinitrosat vom Zersp. 157°.

5.763 mg Subst: 0.593 ccm N (6.5°/764mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}(\text{N}_2\text{O}_4)_2$ Ber. N 12.28, Gef. 12.63

(b) δ -Podocarprenmonohydrochlorid. Es wurde auf übliche Weise hergestellt und aus Aceton umkristallisiert; tafelförmiger Kristall, Zersp. 115–117° (vorhergesintert).

5.829 mg Subst: 2.709 mg AgCl.

0.1219 g Subst: 0.3459 g CO_2 , 0.1161 g H_2O

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{HCl}$ Ber. C 77.74, H 10.77, Cl 11.49

Gef. C 77.39, H 10.66, Cl 11.50

α - und δ -Podocarprenhydrochlorid haben gleiche Zersp. und lieferten, 15 Minuten in alkoholischer Lösung mit Kaliumacetat gekocht, δ -Podocarpren. Demnach sind wahrscheinlich beide Hydrochlorid identisch.

(c) Dihydroderivat des δ -Podocarprens. Dihydroverbindung des δ -Podocarprens, welche durch katalytische Hydrierung mit Platinschwarz hergestellt wurde, ist identisch mit α -Dihydropodocarpren. α - und δ -Podocarpren stehen daher wahrscheinlich in sehr inniger Beziehung und sollen von einander nur in Lage der Doppelbindung verschieden sein.

(d) Dihydroditerpen-X. 0.14 g Diterpen-X absorbierten 11.3 ccm Wasserstoff bei der katalytischen Hydrierung mit Platinschwarz in einem Gemisch von 20 ccm Äthylalkohol und 10 ccm Äther. Es bildet sich farbloser nadelförmiger Kristall vom Schmp. 71–72°.

0.0612 g Subst: 0.1962 g CO₂, 0.0678 g H₂O

C₂₀H₃₄ Ber. C 87.50, H 12.50

Gef. C 87.43, H 12.40

(e) Diterpen-X-monohydrochlorid. Es wurde auf übliche Weise hergestellt und aus Aceton umkristallisiert; farblose schuppenförmige Kristalle, Schmp. 105–107° (unter langsamer Zersetzung).

5.272 mg Subst: 2.431 mg AgCl.

C₂₀H₃₂HCl Ber. Cl 11.49, Gef. 11.41

(B) Zweig-Öl.

Kleine Zweige (ohne Blätter) wurden zerschnitten und dampfdestilliert. Die Ausbeute betrug ca. 0.28%.

$d_4^{20}=0.9280$, $n_D^{20}=1.49549$, $[\alpha]_D^{14}=-2.1^\circ$ (6.7128 g Subst. in 100 ccm Chloroform)

Das Öl wurde unter vermindertem Druck fraktioniert:

Fraktion	Temperatur	Druck	Ausbeute g
I	52—55°	20mm	2.3
II	55—65	"	70.1
III	65—67	"	3.0
IV	~115°	10mm	7.7
V	115—120	"	10.4
VI	120—125	"	49.1
VII	125—130	"	15.4
VIII	~110°	2mm	25.4
IX	110—120	"	10.0
X	120—130	"	12.2
XI	130—136	"	60.0
Rückstand			34.5

(a) d- α -Pinen. Fraktion (I)–(III) wurden über Natrium rektifiziert. Die Hauptfraktion gab reichlich Nitrosochlorid vom Zersp. 103–105° und Nitrolpiperidin vom Schmp. 118–119°. Das letztere zeigte bei Mischprobe mit d- α -Pinennitrolpiperidin keine Depression des Schmelzpunktes.

(b) Cedren. Fraktion (IV)–(VII) wurden über Natrium rektifiziert. Die Hauptfraktion 120–123°/10mm (fast reiner Kohlenwasserstoff) lieferte bei Oxydation durch Kaliumpermanganat in Aceton eine kleine Menge farbloses Kristalls vom Schmp. 161–162°, der mit Cedrenglykol identifiziert wurde. Nach dieser Tatsache erkennt man, dass sich in der Sesquiterpen-Fraktion Cedren befindet.

(c) Cedrol. Fraktion (XI) erstarrt bei Behandlung mit Methylalkohol. Wurde

die Kristallmasse abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert, so erhielt man farblose nadelförmigen Kristall vom Schmp. 85–86°, welcher mit Cedrol identisch ist.

(C) Holz-Öl.

Aus 155.6 kg zerkleinerten Holzstaub (Wassergehalt ca. 35.%) erhielt man 3.01 kg ätherisches Öl (Ausbeute 1.93%). Das rohe Öl erstarrt bald. Das von ausgeschiedenem Kristall befreite Öl besass folgende Eigenschaften:

$d_4^{20} = 0.9592$, $n_D^{20} = 1.50905$, $[\alpha]_D^{14} = +12.6^\circ$ (6.8028 g Subst. in 100 ccm Chloroform),
S.Z. = 0.51, V.Z. = 3.70, V.Z. nach Acetylierung = 44.31

(a) Cedrol. Die aus dem rohem Öle ausgeschiedenen Kristalle wurden aus Alkohol umkristallisiert; farblose nadelförmige Kristalle, Schmp. 86–87° (Ausbeute über 60%). $[\alpha]_D^{20} = +9.4^\circ$ (1.3244 g Subst. in 100 ccm Chloroform)

0.1136 g Subst: 0.3367 g CO₂, 0.1183 g H₂O

C₁₅H₂₆O Ber. C 81.00, H 11.80

Gef. C 80.83, H 11.65

Cedrylchromat. 1 g Cedrol in Petroläther wurde 70 ccm 2N-Schwefelsäure und 1 g Chromsäureanhydrid zugesetzt und 30 Minuten geschüttelt. Die Petroläther-Schicht wurde nach Waschung und Trocknung verdunstet. Der Rückstand wurde nach der Beseitigung von unverändertem Cedrol durch Waschung mit 95% igem Äthylalkohol aus Petroläther umkristallisiert; gelbrote Prismen, Zersp. 116–117°.

0.1497 g Subst: 0.3740 g CO₂, 0.1282 g H₂O, 0.0216 g Cr₂O₃.

CrO(C₁₅H₂₅)₂ Ber. C 68.37, H 9.57, Cr 9.88

Gef. C 68.14, H 9.58, Cr 9.87

Das von Cedrol befreite Öl wurde unter vermindertem Druck fraktioniert:

Fraktion	Temperatur	Druck	Ausbeute
(I)	—133	10mm	33.6 g
(II)	133–135	"	43.1
(III)	135–140	"	22.2
(IV)	140–145	"	25.3
(V)	145–150	"	21.3
(VI)	150–155	"	11.7
(VII)	155–160	"	10.1
(VIII)	160–165	"	5.9
(IX)	165–190	"	19.2

Rückstand

10.6

Fraktion (I)–(III) wurden noch einmal unter 12mm Druck rektifiziert:

Fraktion	Temperatur	Druck	Ausbeute
(I)'	—120°	12mm	5.5 g
(II)'	120–125	"	30.5
(III)'	125–130	"	23.8
(IV)'	130–135	"	16.4
(V)'	135–140	"	4.2
Rückstand			3.8

In obiger Tabelle schein Monoterpen-Fraktion fast zu fehlen.

(b) Cedren. Fraktion (II)'–(III)' wurden unter 12 mm über Natrium einige Male rektifiziert. Die bei 122–123° siedende Hauptfraktion wurde durch Kaliumpermanganat in Aceton oxydiert. Als neutrale Oxydationsprodukt erhielt man farblose nadelförmige Kristalle vom Schmp. 161–162°, welche bei Mischprobe mit Cedrenglykol keine Depression des Schmelzpunktes zeigten.

(c) Cedrol. Wie oben erwähnt wurde, erhielt man schon aus rohem Öl reichlich Cedrol. Nach der Rektifizierung des Filtrats von rohem Öl erhielt man aus Fraktion (VI)–(VIII) wieder viel Cedrol.

(d) Diterpen-Fraktion. Im Holz-Öl konnte ich kein Diterpen wie im Blatt-Öl auffinden. Aber es lieferte Sauerstoffverbindung von Diterpen aus Fraktion (IX). Fraktion (IX) wurde unter 4 mm über Natrium rektifiziert:

Fraktion	Temperatur	Destillat	Ausgeschiedener Kristall
(1)	137–150°	6.0 g	
(2)	150–156	3.0	} 2.0 g
(3)	156–161	1.0	

Der aus Fraktion (2) und (3) ausgeschiedene Kristall wurde abgesaugt und aus Äthylalkohol umkristallisiert, Schmp. 133–135°.

$[\alpha]_D^{20} = +179.4^\circ$ (0.8836 g Subst. in 100 ccm Chloroform)

Molekulargewichts-Bestimmung:

0.0237 g Subst. 0.1967 g Campher: $\Delta t = 17.0^\circ$

Mol.-Gew. Ber. für $C_{20}H_{32}O$ 288; Gef. 284.

0.0556 g Subst.: 0.1701 g CO_2 , 0.0549 g H_2O

$C_{20}H_{32}O$ Ber. C 83.26, H 11.19

Gef. C 83.44, H 11.05

Diese Substanz ist ziemlich unbeständig. Nach einiger Zeit färbt sie sich gelblich und verursacht Schmelzpunktsniedrigung und Sauerstoffvermehrung. Sie lieferte keine Semicarbazon und Acetylderivat. Wegen Mangelhafter Ausbeute und ihrer Unbeständigkeit konnte kein eingehender Versuch durchgeführt werden.