

トドマツバルサムの精油成分について

(トドマツバルサムの研究 第2報)

教 授 芝 本 武 夫

助 教 授 南 享 二

文部教官 宮 崎 信

Takeo SHIBAMOTO, Kyoji MINAMI and Makoto MIYAZAKI :

On the Essential Oil of "Todomatsu"-Balsam

(Studies on "Todomatsu"-Balsam Ⅱ)

目 次

緒 言	97
總 括 の 部	97
實 験 の 部	103
文 献	111
Résumé	112

トドマツバルサムの精油成分について

(トドマツバルサムの研究 第2報^{*})

緒 言

本邦産のトドマツ針葉の精油成分は、今までの報告¹⁾によると、 α -Pinene, β -Pinene, Camphene, Phellandrene, Dipentene, Bornylacetate, Borneol, Sesquiterpene などの含有が認められているが、樹脂囊中の樹脂トドマツバルサムのテルペン成分については、まだ発表された成績がないので、その成分研究を行うことにした。本研究に際しては、研究費の一部を文部省科科学研究費に仰ぎ、また試料の採取上東京大學農學部演習林の絶大な便宜の供與を得、又東大醫學部藥學科生藥學教室柴田教授及び相原氏の御好意により同教室より混融の試料を賜つた。記して謝意を表する。

總 括 の 部

I 試 料

試料は昭和21年8月東京大學北海道演習林で採取したが、その際アカトドマツとアオトドマツとは識別が困難なので區別しなかつた。バルサムは、黄色透明で水飴状を呈し、多分に松脂臭を有する。これを水蒸氣蒸溜して得られる精油の得量は樹脂の約23.5%であつて、これについて次の性質を明らかにした。 $d_4^{25}=0.8557$, $n_D^{25}=1.4730$, $[\alpha]_D=-28.73$, 食鹽・氷混合寒劑による凝固試験は陰性, A. V.=0, S. V.=6.44, E. V.=6.44, 鹽化第二鐵によるフェノールの呈色反應は陰性, Sulfanil 酸によるアルコールの呈色反應は陽性, アセチル化後の鹼化數の増加は15.03, TOLLENS 試藥・2,4-Dinitrophenylhydrazone および酸性重亞硫酸ソーダ附加生成體によるカルボニル基の檢出はいずれも陰性, 蒸溜溜出水および精油のCHARMOT 氏法によるフルフラールの檢出は陰性であつた。

II 減壓割温蒸溜

精油69.5gをCO₂氣流中で8溜分に區分した成績は第1表の通りである。

* 岩出亥之助：假松バルサムの採取並に品質試験，演習林，第5號，7—21（昭18）を第1報とする。

第1表 減壓割温蒸溜成績

溜分 名稱	溜出温度(°C)	收量 (g)	原精油に 對する%	溜分 名稱	溜出温度(°C)	收量 (g)	原精油に 對する%
	減壓度(mm)				減壓度(mm)		
A	85~88/74	18.0	25.90	F	77~80/21	0.9	1.29
B	87~89/74	17.8	25.61	G	80~125/21	3.5	5.04
C	89~91/71	10.6	15.25	H	140~148/25	1.8	2.59
D	91~94/71	7.9	11.37	残渣		2.5	3.60
E	97~101/71	6.1	8.78	損失		0.4	0.59

(註) 上記分溜實驗の他に前後4回にわたり(内1回は金屬ナトリウムと振盪してアルコール成分を除去して分溜した)分溜實驗を行つたが、その結果は重複するので記載しない。然し後述の成分檢索はこれらの溜分をあわせて整理したものである。

各溜分の性質は第2表の通りである。

第2表 各溜分の性質

溜分 名稱	n_D^{25}	d_4^{25}	$[\alpha]_D$ クロロ ホルム	アルコー ル成分の 定性試験	カルボニ ル成分の 檢出	溜分 名稱	n_D^{25}	d_4^{25}	$[\alpha]_D$ クロロ ホルム	アルコー ル成分の 定性試験	カルボニ ル成分の 檢出
A	1.4705	0.8628	-27.64°	—	—	E	1.4788	0.9099	-25.51	やや+	—
B	1.4724	0.8585	-27.14	やや+	—	F	1.4863	0.9687	-11.16	やや+	—
C	1.4741	0.8631	-32.33	やや+	—	G	1.4770	0.9359	-1.99	+	+
D	1.4763	0.8747	-29.35	+	—	H	1.4812	0.9843	+ 2.87	+	—

(註) アルコール成分の定性試験は Sulfanil 酸による呈色反應、カルボニル基を有する成分の檢出は Semicarbazone, 2,4-Dinitrophenylhydrazoneの生成によつた。

III A溜分の成分檢索

本溜分 14.9g を第3表のように細分溜に附した。

第3表 A溜分の細分溜成績

溜分 名稱	溜出温度(°C)	收量 (g)	n_D^{25}
	減壓度(mm)		
A ₁	77~79/50	7.7	1.4681
A ₂	79~82/50	4.0	1.4700
A ₃	82~83/50~73/17	1.5	1.4732
残渣		1.7	

(1) A₁溜分の成分檢索 本溜分に該

當するテルペン類としては α -Pinene, β -Pinene, Camphene, α -Thujene, Sabinene などが想定される。試料をクロロホルム中で鹽酸ガスと處理すると、白色雪狀の結晶 $m.p.$ 118°C を生じたが、上記テルペンの鹽化水素添加生成體中にはこれ

に該当するものがなく、少量のため更に追究できなかつた。アルカリ性過マンガン酸カリ処理からは、*b. p.* 234°C の油状物および無色の針状結晶 *m. p.* 99°C を生じ、この融點は α -Pinene の酸化分解生成體である *dl*-Pinonic acid *m. p.* 103~105°C に近い。また試料のエーテル溶液に NOCl ガスを満たすと無色の小鱗片状の結晶 *m. p.* 113°C を生じ、また氷醋酸および Amylnitrite 溶液に濃鹽酸を加えても同様の結晶 *m. p.* 113°C を生ずる。これから Nitrolbenzylamine および Nitrolpiperidine の結晶は得られなかつたが、Nitroso體として白色の無定形粉末 *m. p.* 131°C を得た。これを既知の Nitrosopinene *m. p.* 130~130.5°C と混融して、融點降下を見ず Nitrosopinene であることを確めた。すなわち Nitrosochloride は Pinenenitrosochloride であり、本溜分に α -Pinene を確認した。

(2) A_2 溜分の成分検索 本溜分についても前述同様のテルペン類を考慮して検索し、まず Nitrosochloride *m. p.* 112°C を得て前述の Pinenenitrosochloride *m. p.* 113°C と混融して α -Pinene を確認した。またアルカリ性過マンガン酸カリによる酸化生成體からは、その Semicarbazone *m. p.* 244.6°C を得た。これは *d*-Camphorsemicarbazone *m. p.* 245°C に相當する。Camphor は Camphene の酸化によつて生成することがあり、また沸點などの物理恒數も考えて試料中に Camphene の含有を想定し得たので、水加を試みたところ、無色板状の Isoborneol に近い芳香をもつ結晶を得た。これを石油エーテル・ベンゾールから再結し、また昇華を試みたが、融點は 207°C 以上には上昇しなかつた。然しこの Phenylurethane は光澤のある無色の針状結晶 *m. p.* 136°C であつて、既知の Isoborneolphenylurethane *m. p.* 134~136°C と混融して Isoborneolphenylurethane であることを知り、ここに Camphene の含有を確認した。

(3) A_3 溜分の成分検索 前述のテルペン類を考慮して検索し、Nitrosochloride *m. p.* 112°C および Isoborneol 臭の結晶 *m. p.* 107°C を得て、それぞれ混融して α -Pinene, Camphene を確認した。

以上の結果から A 溜分に α -Pinene, Camphene を確認した。

IV B 溜分の成分検索

本溜分には α -Pinene, β -Pinene, Camphene, α -Thujene, Sabinene などの含有を考慮した。Nitrosochloride としては、小鱗片状の結晶 *m. p.* 109°C および 106.5°C の 2 種を得たが、前者に相當するものが推定できないので、Nitrobase に導こうとしたが果さず、また Nitroso 體も少量の結晶を得たに止まり、追究できなかつた。後者は Sylvestreneni-

trosochloride *m. p.* 106~107°C に相當するが、沸點などからするとこれが含有される可能性は少ない。その Nitrolbenzylamine は *m. p.* 132~133°C および 142°C の二種の結晶が得られ、一つは活性の Pinenenitrolbenzylamine *m. p.* 144~145°C に近く、 α -Pinene の含有が考えられたが、他は該當するものが文献に見られない。また Nitroso 體でも結晶 *m. p.* 127°C および *m. p.* 115~117°C の二種を生じ、前者を Nitrosopinene *m. p.* 131°C と混融してもほとんど融點降下を示さないので、Nitrolbenzylamine と考えあわせて α -Pinene を確認し得た。然し後者については後日にまつことにした。またアルカリ性過マンガン酸カリ処理では無色の針状結晶 *m. p.* 98~99°C、無色の無定形結晶 *m. p.* 78~80°C および無色の長針状結晶 *m. p.* 127.5~128.5°C を生じた。*m. p.* 127.5~128.5°C のものを、既知の Nopinic acid *m. p.* 124~125°C と混融し、融點降下を示さず β -Pinene の含有を確認した。*m. p.* 98~99°C のものは、既に確認した α -Pinene の酸化生成體である Pinonic acid *m. p.* 99°C に相當し、*m. p.* 78~80°C のものは Pinoyl formic acid *m. p.* 78~80°C あるいは β -Thuja ketonic acid *m. p.* 78~79°C に相當する。然し Thujone の沸點は約 200°C で、本溜分に含有されるとは考えられず、おそらく Pinoyl formic acid であろうと思われるがまだ確認していない。次に水加を試みたところ、A 溜分の場合と同様に無色平板状の Isoborneol 臭の結晶 *m. p.* 206°C を得たので Camphene を推定した。

以上の結果から、B 溜分に α -Pinene, β -Pinene を確認し、Camphene を推定し、さらに α -Pinene とは別な Nitrosochloride を與える成分を認めた。

V C 溜分の成分検索

本溜分については前述のテルペン類の他に、 Δ^3 -Carene, Δ^4 -Carene をも考慮した。Nitrosochloride は、無色の小鱗片状結晶 *m. p.* 107~108°C を生じ、これは Sylvestrenenitrosochloride に相當するが、Nitroso 體が *m. p.* 123°C の結晶であつて、Sylvestrene の Oxime が油状であることから、Sylvestrene によるものではないと考えられ、その成分は不明である。

要するに C 溜分中には Nitrosochloride を與える成分を認めたが、それ以上には明らかにし得なかつた。

VI D 溜分の成分検索

本溜分は、前述のテルペン類の他に、Limonene, α -Terpinene, γ -Terpinene, α -

Phellandrene, β -Phellandrene, Sylvestrene などの単環性のものも考慮するとともに、アルコール成分にも留意した。 α -Terpinene, Sylvestrene の検出はいずれも陰性を示し、Sulfanil 酸によるアルコールの呈色試験は陽性を示した。また Nitrosochloride は無色の小鱗片状結晶 *m. p.* 114°C で、その Nitrolbenzylamine は *m. p.* 205°C, Nitroso 體は *m. p.* 126°C であつた。先に留意したテルペンでこれに相當する誘導體は文献にない。また試料を溶媒を用いずに無水フタル酸と處理すると油狀物を生じ、さらにこれを硝酸銀と處理すると不安定な無色の針狀結晶 *m. p.* 107~108°C を生じた。

以上の結果では、D 溜分に α -Terpinene, Sylvestrene の含有されることはほぼ否定され、また考えられるテルペン特に単環性のものについては何等積極的な反應が見られなかつた。然しアルコール成分と、Nitrosochloride を與える成分のあることを知つた。

Ⅶ E 溜分の成分檢索

本溜分は沸點からすると、單環性および鎖狀テルペンに相當する。まず Nitrosite の生成を試みると、白色の無定形結晶 *m. p.* 98~99°C および *m. p.* 102°C を生じた。前者は β -Phellandrene- β -Nitrosite *m. p.* 97~98°C, 後者は β -Phellandrene- α -Nitrosite *m. p.* 102°C に全く一致するので、 β -Phellandrene が推定された。さらに無水マレイン酸によるジェンの合成を試みると、光澤のある無色の小鱗片状結晶 *m. p.* 124~126°C を與えた。これは β -Phellandrene マレイン酸添加生成體 *m. p.* 124~126°C に一致する。考えられるテルペンで、天然に見出されて共軛二重結合をもつものは、 α -Phellandrene, β -Phellandrene, α -Terpinene の3種に過ぎない。一方この3者の Nitrosite のうち α -Phellandrene は α -Nitrosite *m. p.* 121°C, β -Nitrosite *m. p.* 105~106°C を與え、 α -Terpinene は *m. p.* 155°C の Nitrosite を與えるから、ジェン添加生成體と Nitrosite とから β -Phellandrene の含有を確信した。なお α -Terpinene, Sylvestrene の定性反應は、いずれも陰性を示し、Nitrosylchloride, 鹽化水素, 臭素, Nitrosylnitrosate の添加に當つても、多くの單環性テルペンは結晶しやすいにもかかわらず終に結晶しなかつた。

要するに以上の結果から、E 溜分に β -Phellandrene の含有されることを確信した。

Ⅷ F 溜分の成分檢索

本溜分は、單環性テルペンおよび高沸點のテルペンを考慮して、臭素, Nitrosylnitrosate,

Nitrosylchloride の添加を行つたが、試料が少ないため (全テルペンの 1.29%), 十分な検索をし得なかつた。なお、Semicarbazone, 2,4-Dinitrophenylhydrazone の生成はいずれも陰性で、カルボニル基をもつ成分も否定された。

K G 溜分の成分検索

沸点を考へて、各種のテルペンアルコールおよびそのエステル類、カルボニル基をもつテルペンに特に留意して検索した。Sulfanil 酸によるアルコールの呈色反応は、明らかに陽性を示し、また食鹽・水の混合寒剤で冷却すると、白濁を生じて結晶しやすい成分の含まれることが考えられた。まず試料中のアルコールをナトリウムアルコラートにし、二硫化炭素、硫酸銅と処理したところ、テルペンアルコールのキサントゲン酸銅鹽の褐色沈澱を生じ、またこのキサントゲン酸 Na 鹽を沃化メチルあるいはジメチル硫酸と処理すると、不安定な物質を生じた。また *p*-Nitrobenzoate を求めて結晶を得なかつたが、Phenylurethane は痕跡の針状結晶を生成した。これ等の結果からアルコール成分の含有が確實となつたので、BECKMANN 氏試薬で酸化して Semicarbazone を求めたところ、*m. p.* 245°C の結晶を得た。これは *d*-Camphorsemicarbazone *m. p.* 245°C に該當する。Borneol を酸化すると Camphor を生ずることから、アルコール成分は Borneol であろうと推定した。次に試料を鹼化して硫酸で滴定し、S. V. 184.16 を得、相当量のエステル含有を知つた。さらに鹼化液中の酸を銀鹽にして燃焼試験に附し、その結果をプロピオン酸、醋酸、蟻酸として換算すると、誤差はそれぞれ 4.21%, 0.82%, 6.73% となり、酸は醋酸であることを知つた。エステルのアルコール部分については、鹼化液を BECKMANN 氏試薬で酸化し、次いでその誘導體として、2,4-Dinitrophenylhydrazone の橙黄色針状結晶 *m. p.* 174°C を得、既知の Camphor-2,4-Dinitrophenylhydrazone *m. p.* 174°C と混融して Camphor であることを知り、アルコールは Borneol であることを認めた。したがつて Bornylacetate の含有を確認した。なお、S. V. からすると、Bornylacetate の量は、約 64.40%²⁾ (全テルペンの約 3.25%) である。また本溜分から Semicarbazone *m. p.* 158°C および 2,4-Dinitrophenylhydrazone *m. p.* 115~117°C を得たが、微量のため追究していない。

要するに以上の結果から、Bornylacetate が約 3.25% 含有されていることを確認し、Borneol およびカルボニル基をもつ成分が微量含まれることを推定した。

X H 溜分の成分検索

本溜分には、セスキテルペン類が含有されることに留意して、Nitrosylchloride および鹽化水素の添加を試みたが、結晶を得なかつた。また Sulfanil 酸によるアルコールの呈色反應は陽性を示した。

XI 蒸溜残渣

極めて粘稠性ではあるが、長期放置しても結晶せず、少量のアルコールを加えてさらに放置しても結晶を得なかつた。

實 験 の 部

I バルサムの水蒸氣蒸溜

バルサムを水蒸氣蒸溜に附して（第4表）得る精油と、水層部を食鹽で鹽析して遊離する少量の精油とを合わせて、芒硝で脱水して吸引濾過した。この物理性ならびに化學性は既に總括の部に示した通りである。

第4表 バルサムの水蒸氣蒸溜の成績

實驗番號	バルサムの重量 (g)	溜出油の重量 (g)	精油のバルサムに對する%	實驗番號	バルサムの重量 (g)	溜出油の重量 (g)	精油のバルサムに對する%	實驗番號	バルサムの重量 (g)	溜出油の重量 (g)	精油のバルサムに對する%
1	98.50	22.08	23.15	4	139.00	32.80	23.60	7	150.00	35.30	23.53
2	69.40	15.80	22.77	5	205.50	48.70	23.70	8	208.00	49.80	23.91
3	79.90	19.70	24.66	6	188.00	42.50	22.78	(計)	1138.60	(計) 267.40	(平均) 23.48

II 減壓劃溫蒸溜

蒸溜には、フーベンフラスコを用いた。各溜分の性質は第2表の通りである。

III A 溜分の成分檢索

第3表に示した通り再分溜して檢索した。(1) A₁ 溜分の成分檢索 (i) 鹽化水素添加³⁾ 試料 0.24g を5倍量の乾燥クロロホルムに溶解し、寒劑で冷却して乾燥 HCl ガスを飽和した後、水、重炭酸ソーダで洗滌すると、人造樟腦臭の油を生じた。これをエーテルにとり、昇華したところ、粘稠物を生じ、これを素焼板上で乾燥すると、人造樟腦臭の白色の粉末となつた。1滴のアルコールで洗つて融點を測定すると *m. p.* 118°C であつた。該當する水鹽化物を見ない。(ii) 酸化分解⁴⁾ (a) 試料 1.0g を水 30c.c., 苛性ソーダ 0.5g, 過マンガン酸カ

り 2.34g と 30 分間振盪してから、 MnO_2 を除き濾液を CO_2 を通じて 1/5 量まで濃縮した。これを放冷して生ずる結晶を、10% 鹽酸で分解すると、油を遊離したので、エーテルに移して水洗し、芒硝で脱水後溶媒を除いた。黄色透明の油 *b. p.* 234°C を得た。(b) 試料 0.7 g を同様に酸化して生ずる結晶を、濃鹽酸で分解すると油状物を生じた。このエーテル溶液から無色の針状結晶を得、アルコールから 2 回再結して無色の針状結晶 *m. p.* 99°C を得た。この融點は *dl*-Pinonic acid *m. p.* 103~105°C に近い。(iii) Nitrosochloride およびその Nitrobenzylamine, Nitropiperidine, Nitroso 體の誘導 (a) Nitrosochloride EHESTÄDT 氏法⁵⁾ に従い、試料 0.7 g を同容のエーテルに溶解して、濃鹽酸、亞硝酸ソーダで發生した $NOCl$, N_2O_3 , HCl ガスを導入すると、細針状の結晶を生じた。これを濾取して冷メタノールで洗滌後、少量のクロロホルムに溶解し、メタノールを加えて無色の小鱗片状結晶 *m. p.* 113°C を得た。さらに再結しても融點は上昇しなかつた。(b) 別に試料 0.5g を同量の Amylnitrite と少量の水醋酸に溶解し、濃鹽酸を作用させると⁶⁾ 朮状になつた。これを濾過して上述のように再結して、無色の小鱗片状結晶 *m. p.* 113°C を得た。(c) Nitrobase⁷⁾ (b) から得た Nitrosochloride を Piperidine 酒精溶液に加温して溶解し、放冷しても結晶しないので、水を加えたが結晶を得なかつた。別に Benzylamine について同様に試みたところ、水を加えた際に白濁を認めた。これを時計皿上に放置すると油状物を生じ、水醋酸および水を滴下して、さらにアンモニアで中和すると痕跡の固型物を得た。(d) Nitroso 體⁸⁾ 前述の Nitrosochloride を N/2 酒精カリに加温溶解し、溶媒の大部分を空気に發散後、醋酸を加えると白濁し、暫時の後に固結した。これを石油エーテルで洗つてアルコールに溶解し、水を加えて 5 回再結し、白色の無定形結晶 *m. p.* 131°C を得た。これを Nitrosopinene *m. p.* 130~130.5°C と混融すると *m. p.* 130~131°C を示し、本溜分に α -Pinene を確認した。(iv) 臭素添加⁹⁾ 試料のアミルアルコールおよびエーテル溶液に臭素を滴下すると、吸収は激しく行われたが結晶せず、さらに 1 夜氷室に置くと、褐色の樹脂状物を生じた。(2) A_2 溜分の成分檢索 (i) Nitrosochloride 試料 1.0g について III (1) (iii) (b) に従い添加すると、無色の鱗片状結晶 *m. p.* 112°C を生じ、先に得た Pinenenitrosochloride *m. p.* 113°C と混融すると、*m. p.* 112°C を示して、本溜分にも α -Pinene の含有を確認した。(ii) 酸化分解 試料 2.4g を苛性ソーダ 1.8g, 過マンガン酸カリ 10.0g, 水 110c.c. の割合の酸化液 70c.c. と 40°C で 1 時間攪拌してから硫酸酸性にし、30 分間 40°C で攪拌、さらに過マンガン酸カリ 3.0g を加え同温度で 30 分間攪拌して反應を終了し、酸化液を苛性ソーダでアルカリ性にして水蒸氣蒸溜した。溜出油にメタノール中で醋酸カリおよび

鹽酸 Semicarbazide を作用させ¹⁰⁾, 3日後に水蒸氣蒸溜に附して殘渣物を濃縮した。これのメタノール溶液から, 細粒狀結晶を得, 素焼板上で數回メタノールで洗滌後乾燥し, 無色の粒狀結晶 *m. p.* 244.6°C を得た。この融點は d—Camphorsemicarbazone *m. p.* 245°C に一致する。(iii) BERTRUM, WALBAUM による水加¹¹⁾ (a) 試料 1.4g に氷醋酸 3.6g, 50%硫酸 0.2g 弱を加えて, 55°C に保つて2時間攪拌後水を加えると, 油層を生じた。3回水洗してから, N/2 酒精カリ 4c.c. で鹼化して, アルコールを除くと油狀物を生じた。これを石油エーテルに加温して溶解し放冷すると, 黒褐色の塊狀物を生じ, 一部を再び石油エーテルに溶解してチオニルクロリドを滴下すると, 直ちに白色沈澱を生成した。これを石油エーテルから再結すると次第に消失を始めるので, 殘部を素焼板上で乾燥すると, 白色雪狀の結晶を残したが, 不安定で消失した。前述の黒褐色の塊狀物の残り 0.15g を氷醋酸 6c.c., 無水クロム酸 0.15g の酸化液に溶解し, 50°C で1時間攪拌して水蒸氣蒸溜に附し, 樟腦臭の油 0.1g を得た。これより Semicarbozone をつくり, アルコールから再結して無色の粒狀結晶 *m. p.* 255°C を得た。(b) 試料 2.0g を氷醋酸 5.0g に溶解, 50%硫酸 0.2g を加えて 50~60°C で2時間攪拌し, 前述の通りに鹼化して全體を水蒸氣蒸溜に附した。溜出油は固化したので, 石油エーテルから再結し, 無色平板狀の Isoborneol 臭の結晶 *m. p.* 203°C を得た。石油エーテル・ベンゾール (1:1) 混液から3回再結しても *m. p.* 207°C 以上に昇らず, さらに昇華したが *m. p.* 207°C であつた。よつて少量の Phenylisocyanate に溶解して, 防濕下に30分間加温後, 殘存する Phenylisocyanate を吸引除去して石油エーテルを加えると, 無色の粒狀結晶と器壁に痕跡の綿狀結晶とを生じた。粒狀結晶を除いて母液を乾燥下に放置すると, やや多量の綿狀結晶を生じたので, これを集めて石油エーテルから4回再結し, 無色の長針狀の光澤のある結晶 *m. p.* 138°C を得た。既知の Isoborneolphenylurethane *m. p.* 134~136°C と混融すると *m. p.* 135~137°C を示して, Camphene の含有を確認した。(3) A₃ 溜分の成分檢索 (i) この溜分からも III(1)(iii)(b) に従つて, 無色の小鱗片狀結晶 *m. p.* 112°C (3回再結) を得, A₁ 溜分から得た Pinenenitrosochloride *m. p.* 113°C と混融すると *m. p.* 112°C を示すので α -Pinene を確認し, (ii) また水加によつて, 無色平板狀の Isoborneol 臭の結晶 *m. p.* 207°C 少量を得, A₂ 溜分から得た Isoborneol *m. p.* 207°C と混融すると *m. p.* 205.5°C を示すので Camphene を確認した。

VI B 溜分の成分檢索

(i) Nitrosochloride およびその Nitrolbenzylamine, Nitrolpiperidine, Nitroso體

の誘導 (a) 試料 0.5g について III (1) (iii) (b) に従つて処理して、無色の小鱗片状結晶 *m. p.* 109°C (2回再結) を得た。その少量から、III (1) (iii) (c) に従つて、Nitrolbenzylamine, Nitrolpiperidine を求めると、ともにやや黄色の粘稠物を少量得たので、さらに少量のアルコールを加えて放置したが結晶しなかつた。また残りの Nitrosochloride から、III (1) (iii) (d) に従つて Nitroso 體を求めると、水を滴下した際白濁したが結晶しなかつたので、時計皿上でアルコールを揮發させると固化したが、微量のため融點は測れなかつた。(b) 試料 4.8g を氷醋酸 5c.c., アルコール 4.5c.c., Amylnitrite 9c.c. に溶解し、III (1) (iii) (b) の通りに処理すると粥状になつた。これを再結して無色の小鱗片状結晶 *m. p.* 106.5°C を得た。これから求めた Nitrolpiperidine は、黄色の粘稠物であつた。Nitrolbenzylamine は、はじめ粘稠物であつたが、やがて 1 部固化した。これを集めて素焼板上で乾燥し、また残りの油状物は氷醋酸を 1 滴加えてアンモニアで中和すると全部固化した。これも素焼板上で乾燥し、前者とともに少量のアルコールで洗滌すると、それぞれ白色無定形結晶を残し、融點は 132~133°C, 142°C であつた。後者は活性 Pinenenitrolbenzylamine *m. p.* 144~145°C に近い。また別に、Nitrosochloride を N/2 酒精カリと加温して水を滴下すると、白濁して粘稠化した。アルコールに溶解し、水を加えて再結し、白色無定形結晶 *m. p.* 115~117°C を得た。粘稠物を除いた母液は、醋酸を加えると白色の無定形物を生じ、III (1) (iii) (d) と同様に処理して白色無定形結晶 *m. p.* 127°C を得た。A₁ 溜分から得た Nitrosopinene と混融すると *m. p.* 127~128°C を示し、 α -Pinene の含有を確認した。(ii) 酸化分解 (a) 中性過マンガン酸カリによる酸化試料 2.0g を過マンガン酸カリ 10.0g, 水 110c.c. の割合からなる酸化液 60c.c. と 40°C で 4 時間攪拌してから、III (2) (ii) のように処理したが、黄色の油を得るに止まり、またこれから Semicarbazone を求めたが結晶を得なかつた。(b) アルカリ性過マンガン酸カリによる酸化 試料 3.7g を氷冷攪拌しながら、過マンガン酸カリ 12.0g, 苛性ソーダ 1.9g, 水 200c.c. からなる酸化液を 1 時間 30 分を費して滴下し、さらに 30 分間攪拌して反應を終了した。これを前述の通り処理すると鱗片状の結晶を生じた。少量のアルコールで洗い、水に溶解してアセトンを加えて沈澱させると、白色の無定形結晶を生じた。これを水に溶解し、稀鹽酸で分解すると細針状結晶 *m. p.* 125~126°C を生じた。これをクロロホルムに溶解し、石油エーテルを加えて、5 回再結して、無色針状の結晶 *m. p.* 127.5~128.5°C を得、既知の Nopinic acid *m. p.* 124~125°C と混融すると *m. p.* 126~127°C を示した。したがつて β -Pinene の含有を確認した。また試料 1.7578g を、過マンガン酸カリ 4.08g, 苛性ソーダ 0.875g, 水 52.5c.c. と、前述同様に処理すると、今度は油状物を生

じ、醋酸エチルを加えて放置すると針状結晶を析出した。これをアルコールから2回再結し無色の針状結晶 *m. p.* 78~80°C を得た。(この融點は Pinoyl formic acid *m. p.* 78~80°C および Thujaketonic acid *m. p.* 78~79°C に相當する)。別に試料 1.0g を、水 30c.c. 苛性ソーダ 0.5g, 過マンガン酸カリ 2.4g と 30 分間振盪したものからは、無色の針状結晶 *m. p.* 98~99°C (アルコールから2回再結) を生じた。(この融點は *dl*-Pinonic acid *m. p.* 103~105°C に近い。) (iii) BERTRUM, WALBAUM による水加 試料 2.0g について III (2) (iii) (a) と同様に處理して水蒸氣蒸溜に附すと、溜出油はしばらくして固結する。石油エーテルから再結して、無色板状の Isoborneol 臭の結晶 *m. p.* 201°C を生じ、さらに昇華して白色の粉末 *m. p.* 206°C を得た。この融點は A₂ 分から得た Isoborneol *m. p.* 207°C に近い。

(iv) 鹽化水素添加 (a) 乾燥冷却下にエーテル溶媒中で HCl ガスを通ずると、油状物を生じ、アルコールと水 1 滴とを加えて氷室に置いても結晶しなかつた。また冷却下水醋酸溶媒中に、鹽酸飽和冷水醋酸の過剰を加え、氷水に投じたが結晶を得なかつた。(v) 臭化水素添加 上述の通り試みたが結晶を得なかつた。(vi) Nitrosate 試料 0.5g を Amylnitrite 0.8g, 氷醋酸數滴に溶解し、冷却攪拌しながら硝酸 ($d=1.375$) 10 滴を加え、液が透明になるまで冷アルコールを加えて、さらに少量の水を加えたが結晶しなかつた。(vii) 臭素添加 (a) 試料 0.5g を氷醋酸 4 容に溶解し、冷却下に臭素を添加¹³⁾して氷室に 1 日置くと、重い油を遊離した。重炭酸ソーダ水溶液を 1 滴加えて放置し、さらに鐵片少量を加えて放置したが變化がなかつた。ついで油状物をメタノールに溶解して溶媒を徐々に揮發させたが結晶を得なかつた。(b) 試料 0.5g をエーテル溶媒中で、冷却下に臭素を添加後、氷室に放置したが結晶を得なかつた。

V C 溜分の成分檢索

(i) Nitrosochloride およびその Nitroso 體 試料 1.0g を III (1) (iii) (b) に従い處理して、無色の小鱗片状結晶 *m. p.* 107~108°C を得た。これから III (1) (iii) (d) の方法で Nitroso 體を導くと、無色の綿状結晶 *m. p.* 123°C を得た。(ii) 鹽化水素, 臭化水素および Nitrosylnitrosate 添加 試料各 1.0g について、IV と同様にして添加したが、それぞれ同様の経過および結果を得て、いずれも結晶を得なかつた。(iii) 臭素添加 試料數滴を、IV (vii) (a) に従つて添加し、1 日氷冷放置して重炭酸ソーダ水溶液 1 滴を加えると、微量の白色の樹脂状物を生成した。素焼板上で冷アルコールで十分洗滌すると、白色の無定形結晶を微量残したが、さらにアルコールから再結する際、消失してしまつた。かさねて試料 0.3 g につ

いて試みたところ、樹脂状物を微量生じたので、素焼板上で乾燥し、冷アルコールで洗滌したところ、白色の無定形結晶を残したが、微量のため融點の測定はできなかつた。

Ⅵ D 溜分の成分検索

(i) α -Terpinene および Sylvestrene の定性反應 (a) α -Terpinene の定性反應¹⁴⁾ 試料數滴を濃硫酸 0.5g, 水 3c.c., 重クロム酸ソーダ 0.6g からなる酸化液と振ると、茶褐色の樹脂状物を生じたが、もやもやした沈澱は認めなかつた。(b) Sylvestrene の定性反應¹⁵⁾ 試料數滴を無水醋酸に溶解して、濃硫酸 1 滴を加えると、黒變したが濃青色を呈しなかつた。

(ii) Sulfanic 酸によるアルコールの呈色反應 試料數滴について試みると、濃紅色を呈した。(iii) Nitrosochloride および Nitrolbenzylamine, Nitrolpiperidine, Nitroso 體の誘導 試料 0.5g をⅢ(iii)(b)に従つて處理して得た粘稠物を、冷メタノールを加えて固化させ、2回再結して無色の小鱗片状結晶 *m. p.* 114°C の Nitrosochloride を得た。これからⅢ(iii)(c)に従つて導いた Nitrolpiperidine は樹脂状となつたが、Nitrolbenzylamine は白色の結晶であつた。稀アルコールから再結すると、白色の結晶 *m. p.* 205°C を生じた。またⅢ(iii)(c)に従つて處理すると、白色の結晶の Nitroso 體を生じ、これをアルコールから再結して、無色の結晶 *m. p.* 126°C を得た。(iv) 臭素、鹽化水素、臭化水素および Nitrosyl nitrosate 添加 試料各 1.0g について、Ⅳの成分検索と同様に添加を試みたが、同様の経過を経て生成體はいずれも樹脂状であつた。(v) 酸性フタル酸エステルの銀鹽¹⁶⁾ 試料 5.0g を無水フタル酸 5.0g と醋化フラスコ中で 110~120°C で 2 時間加熱し、苛性カリで中和して、水蒸氣蒸溜に附した。残留物を鹽酸酸性にすると、白色の沈澱を生じた。全體をクロロホルムと振り、微温水で十分洗滌後溶媒を除くと、粘度の高い赤褐色の樹脂物を生じた。これに少量のアルコールを加えて、氷室で 2 日間冷却したが結晶を得なかつた。溶媒を除いて水 20c.c., 稀アンモニア水 4c.c. を加え、白濁する溶液からエーテル可溶物を除去した。残液はなお白濁するので濾過したが透過した。ついで硝酸銀溶液を加えると白色沈澱を生じたが、さらに加えると沈澱は消失した。そのまま 3 週間放置すると、微量の無色の粒状結晶を認め、ついで無色の平板状結晶を生じた。この少量をアルコールから再結したが、難溶性で、暫時煮沸して溶解させたところ分解著しく、酸化銀を生じた。そこで残りの結晶をアルコールに投じて少量の水を加え、僅かに加温して溶解させたところ、無色の針状結晶 *m. p.* 107~110°C を得た。これは長期放置すると僅かに褐色を呈し、後には微紫色を呈するようになる。

K E 溜分の成分検索

(i) Nitrosite¹⁷⁾ 試料 1.0g を 2c.c. の石油エーテルに溶解し、亜硝酸ソーダ 1.0g を 1.6 c.c. の水に溶解したものの上に浮べて、1c.c. の水醋酸を滴下すると、石油エーテル層にもややした結晶を生じたので、直ちに濾取して水、冷メタノールで洗滌した。母液に少量の石油エーテルを加えて1夜冷却すると、これから再び結晶を生じたので同様に処理した。それぞれの結晶をクロロホルムに溶解して、石油エーテルから3回再結した。前者からは *m. p.* 97~98°C, 後者からは *m. p.* 102°C のいずれも白色結晶を得た。それぞれの融點は、 β -Phellandrene- β -Nitrosite *m. p.* 97~98°C および β -Phellandrene- α -Nitrosite *m. p.* 102°C に全く一致する。(ii) 無水マレイン酸によるジエン合成¹⁸⁾ 試料 5.0g, 無水マレイン酸 3.5g をベンゾール 20c.c. と3時間醋化フラスコで煮沸し、溶媒を除いて水蒸気蒸溜に附すと、残溜物は固化した。これは石油エーテル、メタノール、アルコール、エーテル、ベンゾールに難溶で、醋酸エチルにはやや易溶であつた。そこで醋酸エチルに溶解し、メタノールを加えて沈澱させて、2回再結すると白色の粉末を生じた。これをアセトンに溶解し、水を加えて再結し、白色の結晶 *m. p.* 200~240°C を得た。一方前の母液からは、濃縮して白色の粉末 *m. p.* 105~112°C を得、これよりメタノール不溶物を除いて、母液に水を加えたところ、粥状物を生じた。これを乾燥して、白色の粉末 *m. p.* 110~120°C を得た。さらに同様にして2回再結すると、光澤のある無色の小鱗片状結晶 *m. p.* 124~126°C を生じた。この融點は β -Phellandrene のマレイン酸添加體 *m. p.* 124~126°C に全く一致する。(iii) α -Terpinene および Sylvestrene の定性反應 いずれも陰性であつた。(iv) Nitrosylchloride, 鹽化水素, 臭素および Nitrosylnitrosate 添加 試料各 1.0g について前述の諸操作に従つて添加したが、いずれも油状物を生じた。

VII F 溜分の成分検索

(i) 臭素, Nitrosylchloride, Nitrosylnitrosate 添加 試料各 1.0g について添加したが、いずれも油状物を生じた。(ii) Carbonyl 基の檢出 Semicarbazone, 2,4-Dinitrophenylhydrazone とともに結晶を得なかつた。

K G 溜分の成分検索

(i) Sulfanil 酸によるアルコールの呈色反應は陽性であつた。(ii) 凝固試験 食鹽・水で冷却すると、微かに白濁を認め、つぎに白濁が消えるまでアルコールを加えて水を滴下し

たが、油状物を遊離して結晶を得なかつた。(iii) テルペンアルコールのキサントゲン酸の銅鹽¹⁹⁾およびそのメチルエステル²⁰⁾ (a) 試料 0.1 g を無水エーテル 10c.c. に溶解し、金屬 Na 0.05g と 24 時間煮沸して濾過し、濾液に二硫化炭素を加えた。溶媒を除くと赤褐色の無定形物を残し、これに少量の水を加えてから、硫酸銅稀薄水溶液を加えると褐色沈澱を生じた。これによりアルコール成分の含有を認めた。(b) 試料 0.5 g を無水トルオール 15c.c. 中で 0.2g の金屬 Na と 24 時間煮沸し、未反應の Na を除いて、乾燥エーテル 60c.c., 二硫化炭素少量を加えると赤褐色を呈した。この半量を少量の沃化メチルと加温すると、黄色の塊状物を生じたが、空気中では不安定で、エーテル中で加温を続けると分解して油状になつた。また赤褐色溶液の残りを、少量のジメチル硫酸と加温すると、同様の塊状物を生じて、これも不安定であつた。(v) *p*-Nitrobenzoate 試料 0.21g に理論量よりやや少量の *p*-Nitrobenzoylchloride を加え、ピリジン 0.6g で稀釋して 3 日間放置した。これをエーテルにとつて、稀鹽酸、稀炭酸ソーダ水溶液、水で十分洗い、溶媒を除くと油状物を生じた。これを醋酸エチルに溶し、溶媒を徐々に除くと極めて少量の白色粒状結晶と油状物を生じたが、油状物を除去するために水蒸氣蒸溜に附したところ、結晶も消失した。(vi) Phenylurethane 試料數滴を 0.5c.c. の Phenylisocyanate と小試験管中で、防濕下で 30 分間加温し、2 日間放置すると、器壁に痕跡の綿状結晶の曇りを生じた。(vii) BECKMANN 氏試薬による酸化 試料 1.2g を BECKMANN 氏液 0.12c.c. を水 5c.c. で稀釋した酸化液と氷冷して 1 時間攪拌し、溶媒を苛性ソーダで弱アルカリ性にして水蒸氣蒸溜に附した。溜出油をエーテルにとつて、これから Semicarbazone を求めたところ、粒状の無定形物少量を生じ、これを素焼板上に乾燥して、エーテルで 10 回洗滌し、白色の粒状結晶 *m. p.* 245°C を得た。この融點は α -Camphorsemicarbazone *m. p.* 245°C に一致する。(viii) 鹼化數の測定並びに生成した酸およびアルコールの檢出 常法によつて鹼化數を求めると 184.16 を得た。定量を終つた鹼化液の過剰の硫酸を、水酸化バリウムで沈澱させてからアルコールを除き、水蒸氣蒸溜に附して殘溜物を稀硝酸で酸性になし、硝酸銀溶液を加えると灰色の粒状物を生じた。1 日後に上澄液を除き、水を加えて濾過し、母液を濃縮すると白色の粒状結晶および針状結晶を生じた。檢鏡すると粒状結晶も實は微細な針状結晶であつたので、兩者を區別せずに濾取して、アルコールで十分洗滌した。少量の水から再結し、105°C で乾燥後、燃焼分析に附した。

試料の銀鹽 0.0204g 灰 分 0.0130g 銀量百分率 63.83%

今銀鹽を蟻酸・醋酸・プロピオン酸銀鹽として、誤差を計算すると次のようになる。

分子式	理論量のAg	誤差
HCOOAg	70.56%	6.73%
CH ₃ COOAg	64.65	0.82
C ₂ H ₅ COOAg	59.62	4.21

従つて、エステルをなしている酸は醋酸であることを認めた。次に先に水蒸気蒸溜に附した溜出液を、エーテルと振つて芳香油を得、これを本溜分の検索 (vii) に従つて酸化して、水蒸気蒸溜に附した。溜出油は樟腦臭の強い油で、これから 2,4—dinitrophenylhydrazo-
ne を求めると、橙黄色の針状結晶を生じた。メタノールから 5 回再結すると、*m. p.* 174°C を示し、既知の Camphor—2,4—Dinitrophenylhydrazone *m. p.* 174°C と混融すると、*m. p.* 174°C を示した。従つてエステルをなしているアルコールは Borneol であることを知り、本溜分に Bornylacetate の含有を確認した。(ix) Carbonyl 基の検出 Semicarbazone を求めると、1 週間後に微量の黄色沈澱を生じ、素焼板上で冷メタノールで十分洗滌し、白色粒状の結晶 *m. p.* 158°C 痕跡を得た。また 2,4—Dinitrophenylhydrazone を求めると、紅色粒状結晶を生じ、これをアルコールから 2 回再結して、紅色の粒状結晶 *m. p.* 115 ~ 117°C 微量を得た。

X H 溜分の成分検索

(i) Nitrosochloride III (i) (b) に従つて添加したが、濃鹽酸を加えた際、黄褐色を呈して綠色を呈しなかつた。なほ生成體は油状であつた。(ii) 鹽化水素添加 III (iv) (a) に従つて添加したが樹脂状物を生じた。(iii) Sulfanil 酸によるアルコールの呈色反應は、明らかに陽性であつた。

XI 蒸溜残渣

帯褐色の極めて粘稠な樹脂状物である。冷却しても固化せず、長期空氣中に放置しても結晶を認めず、また少量のアルコールを滴下して放置しても結晶を認めなかつた。

文 献

- 1) 三浦伊八郎・川村實平：大日本山林會報，430號，6 (大7)；三浦伊八郎・辻行雄：林學會雜誌，3號，28~36 (大9)；三浦伊八郎：工化，27，46 (大13)；林嘉吉：北海道工業試驗場報告，11號，(昭2)
- 2) GILDEMEISTER：Ätherische Öle，646 (1906)
- 3) FRANKFORTER, FRARY：J. Am. Chem. Soc.，28，1461 (1906)

- 4) VILLIGER: Ber., 29, 19 3 (1896)
- 5) EHESTÄDT: Schimmel & Co. Ber., 165 (1910)
- 6) O. WALLACH: Ann., 245, 251. 258 272~273(1888); Terpene und Campher, 69. 239 (1914)
- 7) 宮道悅男: 植物成分研究法, 421 (昭16); O. WALLACH: Ann., 252, 130~135 (1889)
- 8) O. WALLACH: Ann., 245, 252~254 (1888)
- 9) GODLEWSKY: Ch. Ztg., 22, 827 (1898)
- 10) H. MEYER: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindung, 541 (1938)
- 11) HEUSLER: Die Terpene, 52 (1896)
- 12) MARCELLE LAGACHE: C, 1, 339 (1928)
- 13) 加福均三: 化學實驗學, 第二部, 9卷, 384 (昭19)
- 14) BAEYER: Ber., 27, 815 (1894)
- 15) 加福均三: 化學實驗學, 第二部, 9卷, 399 (昭19)
- 16) H. MEYER: Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik, 602 (1922)
- 17) BESCHKE, WALLACH: Ann., 336, 43 (1904); 340, 1 (1905); 加福均三: 化學實驗學, 第二部, 9卷, 396 (昭19)
- 18) N. F. GOODWOY, TRUTHMAN, F. WEST: J. Chem. Soc., 2028 (1938)
- 19) 船久保英一: 有機化合物確認法, 上卷, 10 (昭10)
- 20) L. TSCHUGAEFF: Ber., 32, 3332 (1899); C., 1, 93 (1905)

(東京大學農學部森林化學教室)

Résumé

The yield of essential oil obtained by steam distillation of "Todomatsu" balsam (resin of *Abies Mayriana* MIYABE ET KUDO and *Abies sachalinensis* MAST.) was 23.5%.

After distilling it in *vacuo* into eight fractions, the writers researched the components of each fraction and found α -Pinene, Camphene, β -Pinene, Bornylacetate and an alcoholic substance *b. p.* 167~175°C. It was observed that the fraction, *b. p.* 160~174°C, gave an unknown nitrosochloride.