



Title	トロマツの樹皮油に就て(第一報) : 揮發油分の性状に就て
Author(s)	半澤, 道郎; Hanzawa, Michio
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 14(1), 139-143
Issue Date	1948-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/20667
Type	departmental bulletin paper
File Information	14(1)_P139-143.pdf



トドマツの樹皮油に就て (第一報)

揮發油分の性狀に就て

半澤道郎

On the bark-oil of fir (Part 1) On the natures of the volatile fractions.

By

Michio Hanzawa

トドマツの樹皮を外熱式に乾溜して得られる樹皮油の中、テルペンを主成分とする輕質揮發油の性狀及び成分に就いて實驗を行つて、次のやうな結果が得られた。

トドマツ樹皮の乾溜油の中、水蒸氣と共に蒸溜される揮發油は、比重 0.89 附近のフェノール性物質に富む、左旋性の油狀物質であつて、その組成は大體次の如くである。

遊離酸*	1 %
フェノール性物質*	13 %
鹽基性物質	3 % **
輕質油 (b.p. 65—100°C/31 mm Hg.)	47 %
中質油 (b.p. 100—135°C/33 mm Hg.)	15 %
重質油 テルペンアルコール等	21 %

この揮發油の大半を占める輕質油は常壓に於ては主として 135—185°C に沸點を有する。比重 0.854, 屈折率 1.4827 の左旋性 ($[\alpha]_D^{25}$: -18.55) の帶綠黄色の油であつて、 α -ピネン、カムフェン等のモノテルペン類及び β -シモールを主成分とすることが推知された。

本實驗は試料が少なかつた爲に、充分な試験を行うことが出来なかつたので、酸及びフェノール性物質、鹽基性物質及び高沸點物質等に就ては、樹皮油全般の性狀と共に、新しい試料に就て追究して後に發表する豫定である。

* 實驗した分別法による便宜上の名稱であつて嚴密な意味の酸及びフェノール誘導體を指すものではない。

** 輕質油から分離して得たもののみより算出。

實 験 の 部

供試油の性状 本実験に使用した試料は北海道材業試験場(野幌)に於て乾溜し、分離した樹皮油を更に水蒸気蒸溜して得た揮発油分であつて、暗赤褐色の悪臭(フェノール性の焦臭とアミン臭)を有する、粘性の低い油状物質であつて、 FeCl_3 水溶液により褐色の呈色反応を示し、Fehling 液を熱時還元せず、乾燥油は次のやうな特数を有す。

d_{20} : 0.8919

n_{20} : 1.4931

$[\alpha]_D^{20}$: -11.2

酸 價: 9.16

エステル價: 29

酸性物質の分離 供試油 300 g を採り、飽和重曹水、10%-炭酸ソーダ水溶液、5%-苛性カリ水溶液を以て順次振盪處理をして、油中の酸性物質の分離を試みた。その結果は次の如くである。

a. 飽和重曹水の可溶なもの	2 g.	} 3 g.
b. 10%-炭酸ソーダ液に可溶なもの	1 g.	
c. 5%-苛性カリ液に易溶なもの	31 g.	} 39 g.
d. 5%-苛性カリ液に一旦溶解して 放置すれば再び油状に分離するもの	5 g.	
e. 5%-苛性カリ液に徐々に溶解するもの	3 g.	
f. 残 溜 油	257 g.	
g. 處理による損失	1 g.	
	300 g.	

この結果から供試油の中には約 1% の遊離酸、13% の 5%-苛性カリ水溶液に可溶性のフェノール性物質とが認められる。前にも述べたやうに、こゝに云ふ酸とかフェノール性物質とは分別上便宜上の名稱であつて、その性状及び構成物質は尙細かく分離して決定しなければならないものである。脱酸した油は黄色を帯びた暗赤褐色であるが、放置しておくで一層暗色に變ること、及び尙フェノール性の臭氣があることから、上記のやうな處理では酸性物質の分離は不完全であつて、尙ナトリウム處理等によつて分離する必要が認められる。

金屬ナトリウム處理 上記の處理によつて大部分の酸性物質を除いた油を充分水洗した

後、芒硝で乾燥したもの (248 g.) を金属ナトリウムの上で減圧で蒸溜を行つて、次の三つの部分に分けた。

I. b.p. 65—100°C/31 mm Hg. に於て溜出する部分 (140 g.)

帯緑黄色油状物質

d_{20} : 0.8540

n_{20} : 1.4827

$[\alpha]_D^{25}$: -18.55

II. b.p. 100—135°C/33 mm Hg. に於て溜出する部分 (46 g.)

(1) の溜分よりやや褐色を帯びた油状物質

d_{20} : 0.8985

n_{20} : 1.5079

$[\alpha]_D^{25}$: -6.38

III. 蒸溜フラスコに残つた b.p. 135°C/33 mm Hg. 以上の高沸点油及びナトリウムによつて固定されたフェノール性物質及びテルペンアルコール類 (約62 g.)

以上の結果から溜分 I には単環又は双環のモノテルペン類が含まれ、溜分 II にはセスキテルペン等が含まれ、III には高級フェノール及びテルペンアルコール類を含む高沸点物質が含まれるものと考へられ、便宜上夫々軽質油、中質油及び高級フェノール、テルペンアルコール及び重質油とした。

軽質油の溜と各溜分の性状 上記の軽質油 (140 g.) を Widmer 分溜管を附して常壓蒸溜を行ひ、次の八つの溜分に分溜し、夫々その特数を測定した。結果は次表の如くである、

溜分番號	沸 點 °C	主溜分沸點 °C	收 量 g.	收 率 %		d_{20}	n_{20}	$[\alpha]_D^{25}$
				軽質油 に對する	原油に 對する			
1	~ 140	136—138	5	3.6	1.7	0.8413	1.4728	- 8.68
2	148—155	154—154	14	10.0	4.7	0.8477	1.4768	-10.93
3	155—158	159—158	4	2.9	1.4	0.8490	1.4774	-16.42
4	158—163	161—162	22	15.7	7.4	0.8493	1.4764	-13.07
5	163—170	(166—167 168—169)	27	19.3	9.1	0.8502	1.4778	-19.97
6	170—176	(171—172 174—175)	33	27.1	12.7	0.8512	1.4808	-21.50
7	176—185	176—185	11	7.8	3.7	0.8614	1.4879	-22.59
8	185 ~	—	19	13.6	6.4	—	—	—

溜出液は何れも僅かに黄色を帯びた油状物質であるが、蒸溜の初期から弱いピリチン様の

アミン臭が感ぜられたので注意して蒸溜を進めたところ、溜分 (3) の溜出する頃より、カムフェン様の臭に混じつて、このアミン臭が判然と感ぜられるやうになり、溜分 (4) に至つて尙強くなり溜出液は僅かに白濁を生じ、溜分 (5) に至つて溜出液はアルカリ性を呈し、蒸溜フラスコの導管に濕した赤色リトマス試験紙を近づけると青變するやうになり、溜出液の濁りも幾分強くなつた。(6), (7) の溜分も同様であつて、この輕質油の中には相當多量の鹽基性物質が含まれてゐることを知つた。それで (5), (6), (7) の溜分を別々に 2N の硫酸で振盪して脱鹽基を行ひ、残つた油をエーテルに溶かし、水洗乾燥後エーテルを溜出してその重量を測つたところ、夫々 3g, 4g, 2g. の減少が見られた。それ故この輕質油の中には大體 9g. の鹽基性物質が含まれると考へられるが、2N 硫酸に移した鹽基性物質を苛性ソーダでアルカリ性としてエーテルで抽出、水洗後苛性カリで乾燥して後エーテルを溜去したところが、強いアミン臭の揮發しやすい黄色の液體の少量が得られたに過ぎず、その全量は得られなかつた。それ故更に分離して確認することが出来なかつたけれども、その臭等から考へてピリヂン同族列ではないかと思はれる。鹽基性物質の分離は豫め揮發油の脱酸處理の後に酸處理を行ふ可きである。

尙ほ (5), (6), (7) の溜分の特數の測定及び成分の核索には脱鹽基後の試料を用ひた。

輕質油の成分檢索

1. ニトロソクロライドの生成

輕質油を分溜して得た溜分 (2), (3) 及び (4) の各々 (20g.) を氷醋 (2g.) に溶かし、イソアミールニトライト (2g.), 濃硫酸 (1c.c.) を氷冷下に反應せしめ、溜分 (2) 及び (3) より少量の融點 103°C 附近の結晶物質を得た。これを合せてクロロホルムに溶解し、メタノールを加へて再結晶し融點 105.5~106.5°C の結晶が得られた。これを α -ピネンニトロソクロライド (融點 105°C) と混融して融點の降下が認められなかつた。(4) の溜分からは結晶が得られなかつた。この結果から (2), (3) の溜分には α -ピネンの存在が確められた。

2. 加水反應

溜分 (3) 及び (4) に就て Bertrum-Walbaum の加水反應を試みたところ兩溜分から、特有の香のある融點 207—211°C の板狀結晶 (石油エーテル) が得られた。之を針葉油より得た融點 207.5—211°C のイソボルネオールと混融して、融點の降下が認められなかつた。 α -ピネンと共存する場合のカムフェンの檢出法としてはこの方法は不適當なることが指摘* されてゐるけれども、これ等の溜分から直接カムフェンの結晶を取り出して證明するのは試料が不充分であつたので、この結果を以てカムフェンの存在を推定した。

* 藤田安二：日化. 50 70 (昭和4年).

3. *p*-シモール (*p*-Cymol) の検査

軽質油の主溜分である (6) 及び (7) の溜分の特数は *p*-シモールに近く、その存在が豫想されるので、その確認法として硝酸酸化を試みた。即ち試料 (2g.) を $d: 1.2$ の硝酸 (20 c.c.) と 7 時間煮沸して (又は $d: 1.12$ の硝酸と封塞中に加熱して) 得られた沈澱物をクロロホルムで処理して不純物を分離し 295°C まで溶解せず少しく昇華するテレフタル酸と推定される物質が少量得られた (*p*-トリル酸ならば融點は $176-177^{\circ}\text{C}$) その確認は未済であるが、この結果からこれ等の溜分の主成分は *p*-シモールであると推定した。

4. シルヴェストレンの存否

天然にシルヴェストレンの存在は尙ほ明かでないが、溜分 (6) 及び (7) に就てシルヴェストレンの呈色反應 (無水醋酸に溶解して一滴の濃硫酸を加へて生ずる美しい深青色) を試みたところ、深青色とはならず、初めルビー赤色となり次第に紫色を帯び、暗い董紫色を呈し判然とした呈色反應が見られなかつた。それ故シルヴェストレンは存在しないか、存在しても極めて少量であると考へられる。

5. プロマイド、ニトライトの生成反應

これ等の他リモーネン、フェランドレン、ヂペンテン等の検出を目的としてプロマイド、ニトライトの生成反應を (5), (6), (7) の溜分に就て試みたけれども結晶物質は得られなかつた。

これ等の結果から軽質油の中には α -ピネン、カムフェン、*p*-シモールの存在が確認又は推定される。

稿を終るに當り、試料を提供して頂いた北海道林業試験場の内田技官に厚く感謝の意を表す。