

臺灣總督府工業研究所報告
第十五號

(日本化學會誌第六十一卷第八號別刷)

タイワンニンジンボク精油に就て
(第一報)

低沸點部

市川信敏 山下武夫

N. Itikawa and T. Yamasita

On the Essential Oil of "Taiwan-Ninjinboku"

Vitex Negundo Linn

THE INSTITUTE OF RESEARCH ON CHEMICAL INDUSTRY,
GOVERNMENT-GENERAL OF TAIWAN, JAPAN.

(Reprinted from the Journal of the Chemical Society of Japan,
Vol. 61, No. 8, 1940)

臺灣總督府工業研究所

昭和十五年九月

始



タイワンニンジンボク精油に就て (第一報)

低 沸 點 部

(昭和十五年五月廿八日受領)

市 川 信 敏 山 下 武 夫

臺灣全島の山野に落葉性灌木として多量に野生する、タイワンニンジンボク (*Vitex Negundo* Linn.) の精油につき、その成分を明かにし、且つ其の適當なる利用方面をも知らんと欲したり。

就中、本油の高沸點部分には苹果皮様佳香を有するセスキテルペン油分存在すること既に、加福、田崎兩氏の研究に依りて明かにせられたるにより特に其の部分の探究に力を致し傍ら、前記報告に於て不明なりし部分を明かとなし、臺灣産天然資源の利用に資せんと欲したり。然して本報告に於て本植物精油中には、*l*- α -ピネン、カムフェン (?), *l*-サビネン、シネオール、 β -カリオフィレン、及び苹果皮の佳香を有する一種のセスキテルペンアルコール、及び一種のアズレンの存在を確定したり。

就中、カリオフィレンは本油の主要成分にして、全油の凡そ 20% 存在す。苹果の快香を有するものは、著者等の研究によればセスキテルペンアルコールにして、第三級アルコールに屬し、蟻酸によりアズレンを興ふるを知り得たるのみにして、特徴ある結晶性誘導體並にその化學構造の點に就ては未だその全貌を明となすに至らず。

緒 言

タイワンニンジンボク (*Vitex Negundo* Linn.)、土名、埔姜仔 (Po-Kyun-oh) は支那原産馬鞭草科の落葉灌木にして、臺灣全島の山野に野生し、特に中南部河原砂礫地に多く叢生す。葉は特臭を有し本島民の一部にありては葉を乾燥し防蟲に用ふる事ありと言はる。

全草を水蒸氣蒸溜に附すれば、新鮮植物よりは 0.1%、半乾燥物よりは 0.45~0.5% の精油を得。

本精油は嘗て臺灣總督府中央研究所工業部に於て、加福、田崎兩氏¹⁾に依り豫報を發表せられ、精油中に其の存在を確認せられたるものに、シネオールあり。シネオールを含むテルペン部として約 20%、テルペンアルコール及び其の他の含酸素化合物として約 15%、セスキテルペンとして 50%、セスキテルペンアルコールとして約 15% なる事を明かにし、苹果皮様芳香は主として 5 mm 壓下に 70~90° に於て溜出する未詳物質に起因するものなるべしと推定せられたり。著者等は其の後新に高雄州恒春郡下にて採取したる原植物を當所内に於て、水蒸氣蒸溜に附して得たる油に就き更に検索を行ひたり。

本精油は酸及びエステル含量比較的少く、セスキテルペンを主成分とする高沸點部、全油の約 78% を占む。

テルペン部は全油の 13% 内外にして主として *l*-サビネンより成る。尙前記豫報中にも報告せられたるか如く、シネオールは全油に對し凡そ 3.2% 含有せらる。

テルペン部の初溜部分に、其の恒數ピネンを想はしむるもの少量あり。水鹽化合物の生成を試みたるに、テルピネンダイハイドロクロライドを得たり。ニトロソクロライドは成功せざりしも、この部分

1) 加福、田崎：大正 5 年、臺灣總督府中央研究所報告 (豫報)。

を酸化しピノン酸を得たるにより少量ながら α -ピノンの存在を証明し得たり。尙この他にテルペン溜分より Bertran Wahlbaum 氏法によりイソボルネオールを得る事より、カムフンの存在を知らし得たり。

テルペンアルコール部としては約 4.7% 存在し、クロム酸に依りシトラール臭を發する、一種の鎖状アルコールの存在を確信す。尙本溜分中には放置すれば次第に赤褐色を帯び遂には濃赤色を呈するに至る未詳物質の存在する事を認めたり。其の吸収スペクトルによる検索を行ひたるも見る可き結果を得ず。且つテルペンアルコールとの關係に就ては俄かに推論し得る材料なく量的にもそれ等の追究は不可能なりき。

実験の部

原油の性状

原植物の重量 (全草を水蒸気蒸溜)	410 kg
精油収量	1.3 kg
収率	0.32%
d_4^{20}	0.9153 ²⁾
n_D^{20}	1.4962
α_D^{20}	-19.40
酸價	1.77
鹼化價	9.32
酯化後エステル價	52.93

本精油は褐綠色稍粘稠性の特異強き精油にして、エステル、アルコール、酸、の含率は比較的少きものの如く、2% 苛性加里 800cc をもつて 3 時間振盪し酸性物質を除きたり。其の際分層

し難くアルカリ液中に混在する油分は全液を稀鹽酸により中和し次で水蒸気蒸溜に附して同收せり。残渣は暗綠色粘稠物にして約 100g なり。アルカリ処理後の精油の性状次の如し。

d_4^{20}	0.9189
n_D^{20}	1.4970
α_D^{17}	-21.24
酸價	0.25
鹼化價	0.61
酯化後エステル價	2.70

アルカリにて処理せる 原油 1201g を Widmer 分溜管を用ひて 2 回分溜し第 1 表の如き溜分に分つ (低沸點部のみ)。これを圖示すれば第 1 圖の如し。

第 1 表

溜分	壓力	溫度	收量	n_D^{15}	$\alpha_D^{15.5}$	d_4^{21}	性	狀
1	23 mm	42~55°	3 g	1.4680	-57.92	—	淡	黄色
2	"	55~60°	18	1.4700	-61.28	0.8424	淡	黄色
3	"	60~65°	82	1.4700	-58.39	0.8475	黄	黄色
4	"	65~70°	44	1.4700	-38.42	0.8625	深	黄色
5	"	70~95°	6	1.4730	- 8.72	0.8911	黄	黄色
6	"	95~105°	7	1.4765	- 9.82	0.9040	赤	黄色
7	"	105~115°	5	1.4790	-10.00	0.9054	赤	黄色
8	"	115~120°	5	1.4809	-10.40	0.8837	橙	黄色
9	"	120~125°	10	1.4835	-11.48	0.9004	橙	黄色
10	"	125~130°	19	1.4925	-11.68	0.8830	橙	黄色

2) 昭和 13 年に採油せるものの恒数を示す 3) 括弧内 昭和 14 年に採油せるものの恒数を示す。

テルペン部の検索

第 1 表により判断するに溜分 1, 2, 3, 4 は其等の恒数より主してテルペン類なるを知る。其の量凡そ 12% に相當し 1 及び 2 はピネン様臭を感じ、3 及び 4 は強きシネオール臭を有す。依つて溜分 2, 3, 4 に就きシネオールの含有量を測定し、溜分 2, 3, 4 を合せてシネオールの除去を行ふべく、50% レゾルシン溶液を用ひて數回振盪し次で金屬ナトリウムを加へて減壓下に徐々に煮沸する事 3 時間の後、之を分溜せり。

シネオール抽出後のテルペン油分の性状は第 2 表の如し (収量 103 g)。

第 2 表

溜分	壓力	溫度	收量	n_D^{15}	$\alpha_D^{15.5}$	d_4^{21}	MR
a)	"	152~155°	2 g	1.4908	-38.08	0.8421	44.29
b)	"	155~161°	20	1.4618	-60.24	0.8411	44.41
c)	"	161~162°	26	1.4623	-59.92	0.8426	44.47
d)	"	162~164°	19	1.4624	-56.76	0.8442	44.31
e)	"	164~165°	11	1.4628	-51.56	0.8467	44.22

$C_{10}H_{16}F_2$ としての分子屈折計算値 45.24

之等の溜分に就き検索を行ふ事次の如し。

1-サビネンの検出 臭素價測定: 溜分 b) 0.194 g は冷時 0.307 g の臭素を吸収す。C₁₀H₁₆F₂ とすれば計算値は 0.192 g なり、二重結合数は 1.6 となる。

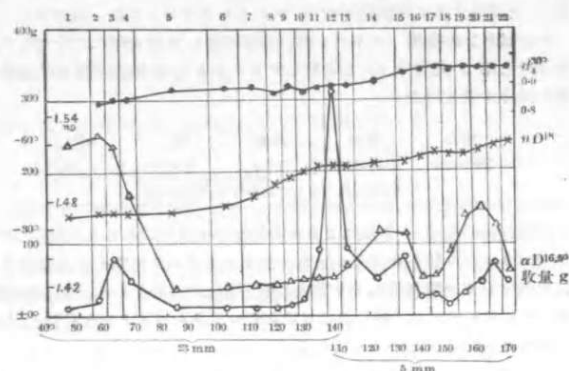
水鹽化物の生成: 溜分 b) 1 g を取り凡そ倍量の乾燥エーテルに溶き水鹽化剤にて冷却しつづ、乾燥せる鹽酸瓦斯を通じたるに、そのまゝにては結晶析出せざるも、エーテルを室温にて放散せしめて後冷却すれば、全容固化する。結晶を冷却せるタイル上に塗布し凡そ 0.1 g を得たり。このものは粗結晶として融點 48~49° を示し、80% 酒精より再結晶を行へば融點 50.5~51° を示せり。

之をリモネンダイハイドロクロライドと混融するに 29° にて熔融し去り、既知サビネンより製したるテルピネンダイハイドロクロライド (融點 51.5°) と混融するに些の融點降下をも示さず。試料より得たるものは、テルピネンダイハイドロクロライドに一致するものなるを知る。依つて更にサビネンの存在を確證せんと欲し、酸化生成物の検索を行ひたり。

アルカリ性にて過マンガン酸加里による酸化: 溜分 c) 10 g を、400 cc の水と 5 g の苛性加里と

第 1 圖

マンジンボク精油分溜圖



共にフラスコ中にて強く攪拌しつゝ 2.5% 過マンガン酸加里溶液を滴下し常法により酸化生成物を分離し、水にて再結晶を行はるに、融點 54° を示す物質を得たり。既知サビネングリコール (融點 54°) と混融するに融點降下せず、サビネングリコールに一致せり。

l- α -ピネンの検出 テルペン部の蒸留に際し水鹽合剤にて冷却したる捕集管中に集積せる約 2 cc の油分と第 2 表油分 a) とを合しナトリウムと 5 時間減壓下に加熱せる後、分溜せるに次の如き恒数の油分少量を得たり。

壓力	溫度	收量	n_D^{20}	α_D^{20}	d_4^{20}	MR
760 mm	152~155°	1.5 g	1.4634	-49.84	0.8539	43.89
C ₁₀ H ₁₆ F ₁ としたる分子屈折計算値						43.51

水鹽化物の生成: 常法により水鹽化物の生成を試みたるに融點 51° の結晶體を得たり。これを既知サビネンより製したるテルペンダイハイドロクロライドと混融するに融點降下せず。然るに別に之を過マンガン酸加里により常法に従ひ酸化せしめたるに、酸化生成物として少量ながらピノン酸を得。セミカルバゾンに變じ既知ピノン酸セミカルバゾンと混融を試みたるに融點降下せず。少量ながらピネンの存在を知るを得たり。

尙又溜分 c) 中にはカンフンの存在を疑ひ得るをもつて Betram Wahlbaum 法に従ひイソボルネオールの生成を試み更にイソボルネオールニルウレタンを生成し少量ながら融點 138° のものを得たるも、其の量極めて少く、カンフンの存在を確認すべき根拠をなすには少しく薄弱なり。

シネオールの検出 テルペン部より 50% レゾルシン溶液をもつて抽出せるシネオールレゾルシン溶液を苛性加里にてアルカリ性となし、水蒸氣蒸留に附して溜出油分をエーテルに取り約 8g を得たり。これを常壓下に分溜すれば次の如し。

溜分	壓力	溫度	收量	n_D^{20}	α_D^{20}	d_4^{20}
I	761 mm	120~172°	1 g	1.4406	$\pm 0^\circ$	0.9068
II	"	172~174°	3	1.4547		
III	"	174°	2	1.4626		

シネクレゾールの生成: 溜分 II の少量に倍量の α -クレゾール (融點 30°) を加へよく攪拌し結晶せしめ 80% 酒精より再結晶し、融點 55~55.5° の結晶を得たり。既知シネオールより製したるもの (融點 55~55°) と混融しクレシネオールなる事を證明したり。

元素分析:	試料(g)	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)	C(%)	H(%)
	0.0739	0.2095	0.0768	77.30	11.61
	0.0939	0.2664	0.0982	77.36	11.69
C ₁₀ H ₁₆ O としたる計算値				77.9	11.7

シネオールの定量⁴⁾: 溜分 2, 3, 4 に就き α -クレゾール法により定量す。

試料 1 g (溜分 2)	} t = 38° m = 39.6° 5.88%
96.3% シネオール 2.1 g	
α -クレゾール 2.1 g	

4) 昭和 13 年樟腦技術者協議會制定: 樟腦, 樟腦油並副産物油分析法による。5) 第 3 回 "樟腦技術者會議講演集", 104~105。

試料 1 g (溜分 3)	} t = 39° m = 40.2° 8.88%
96.3% シネオール 2 g	
α -クレゾール 2.1 g	
試料 1 g (溜分 4)	} t = 43° m = 43.4° 14.84%
96.3% シネオール 2 g	
α -クレゾール 2.1 g	

即ちシネオールはテルペン溜分中に 29.6% 存在し全油分の 3.2% に相當す。

テルペンアルコール部の検索

第 1 表中の溜分 5, 6, 7, 8 は放置中に黄色より赤色となり、炭酸瓦斯の存在下に暗所に保存するも比較的速かに色調變化す。

蒸溜後 5~6 日間にして濃赤色となれり。此の部分は強き本植物の特臭を放ち其の 1 滴は本精溶液中にてメチルオレンジにより酸性を示さず。Tollens 試薬に陰性なり。即ち本溜分はテルペンアルコール、又はテルペンケトンなりと豫想さる。

尙ここに豫報に於ける場合と異なるは、豫報に於ては同部分に相當するものは黄色より漸次時間の経過に従ひ色調減退し終には無色となれりと報ぜられたる點なり。著者等の場合は全く正反對なり。

活性アルミナによる吸着分離: 先ず色素物質の分離を行ふ爲、溜分 5, 6, 7, 8, (23 g) を石油エーテル倍量に稀釋せり。然るに石油エーテル少量をもつて稀釋せる場合は何ら變化なきも、3 倍量を使用する時は褐色無定形の不溶性物質を析出せり。故にこれを速かに濾別し、母液は 30 g のアルミナを 1.8 cm 徑硝子管層となしたるものにてクロマトグラフ吸着法に附したり。

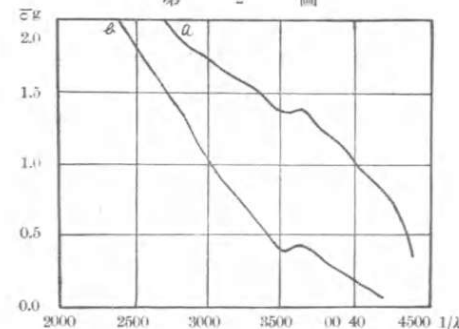
前記の褐色沈澱物はエーテルにも溶解し難くその量凡 0.1 g なり。之を酒精溶液となし吸収スペクトルを検すれば第 2 圖 (a 曲線) の如し。

不吸着油分: 不吸着油分より溶剤を去りたるに、リトマス紙に對して微かなれども酸性を呈するが故に先づ 5% 重曹液をもつて處理したる後分溜に附す。

臭素價測定: 溜分 g) の 0.210 g は冷時 0.263 g の臭素を吸収せり C₁₀H₁₆OF₂ とすれば計算値 0.218 g を吸収すべきなり。故に二重結合数はほぼ 2 個なりと見なす事を得。

元素分析:	試料	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)	C(%)	H(%)
	0.0929	0.2629	0.0936	77.17	11.26
	0.0898	0.2547	0.0918	77.34	11.42
C ₁₀ H ₁₆ O としたる計算値				77.9	11.7

第 2 圖



- a. 石油エーテルに沈澱せる褐色物質 0.0617 g を 25 cc 酒精溶液として
b. アルミナに吸着せる褐色油分 0.2334 g を 25 cc 酒精溶液として

第 3 表

溜分	壓力	溫度	收量	n_D^{20}	α_D^{27}	d_4^{20}	MR
f)	20mm	98°	0.5 g				
g)	"	98°—定	4	1.4658	0.8973	-10.28	47.51
h)	"	98—103°	1.5				

$C_{10}H_{18}OF_2$ としての分子屈折計算値 47.23

分析の結果は $C_{10}H_{18}O$ に相當する組成のものなる事を示せり。Tollens 試薬に陰性なり。ブロムニトロ呈色反應も亦陰性なり。Denigés 試薬に紅色を呈す。

チアゾ呈色反應：溜分 h) の 1 滴につきチアゾ呈色反應を試みたるに鮮かなる紅色を呈す。種々の方法による γ -ニトロフェニルヒドラゾンの生成及びセミカルバゾンの生成はいずれも結晶誘導體を與へず何等見るべき結果を得ず。フェニルウレタンも亦不成功なり。

クロム酸による酸化：溜分 g) の 1 滴をベツクマン氏クロム酸液數滴と混するに強きシトラール類の臭氣を感ず。水にて稀釋し浮遊せる油の一滴を取り Tollens 試薬を試みたるに銀鏡を折出す。即ち本溜分中には、クロム酸にてアルデヒドを生成する第一級テルペンアルコールの存在する事を知り得たるも試料を盡したるを以て未だ其の本體を明らかにするに至らず。

吸着油分：吸着部は酒精をもつて數回溶出したる後、溶劑を減壓下に去り、0.5 g の褐色油分を得たり。其の臭氣は不吸着油分のそれと同一にして色調も吸着前原油の濃赤色なるに比し左程濃厚ならず。吸収スペクトルにより檢するに石油エーテルにて折出せる褐赤色物質のそれ (第 2 圖) と大差なく、原油分の濃赤色を呈する色素物質は大部分石油エーテルにて折出せる褐赤色物質に移行せるものと考へらる (第 2 圖 b 曲線)。

稱を終るに際し曩に本精油につき研究せられたる結果 (未發表) を提供せられ本研究に多大の御援助と御助言を賜りし池田鐵作博士に對し深謝の意を表す。

(臺灣總督府工業研究所有機化學工業部)

終