

ボンカン皮油に就いて

(日本化学會誌第五十一輯掲載)

池 田 鐵 作
藤 田 安 二

ボンカン (*Citrus poonensis*, Hort) は臺灣に産する蜜柑にしてその甘味及び香の優れたるは人のよく知る處なり。加福、畑兩氏¹⁾ はかつて未熟にして年々颱風の爲めに離落するボンカン果實の利用の道を開かんとし果汁より枸橼酸石灰を製造し又風乾果皮を水蒸氣蒸溜して 1.68% の精油を得、その諸性質を測定し主として *d*-Limonene よりなる事、又 Aldehyde 部分よりは m.p. 69°C の Oxime を得て Decylaldehyde の存在を證明せり。

著者等は同氏等の後をうけ同様の意味を以て精油の検索を續行したり。使用したる油分は 1926 年 10 月同じく臺灣新竹州に於て離落したる未熟果皮を水蒸氣蒸溜して集め一度減壓蒸溜を行つて b.p. 125°/5mm. 以上の部分を除けるものにして原油 925c.c. を蒸溜して b.p. 125°/5mm. 以上のもの約 15g ありたり。著者等はこの蒸溜油 640g を以て検索を行ひたり。油の大部分は Terpene 溜分にして *d*-Limonene よりなり別に微量の Pinene を混在す。Limonene につきては Tetrabromide, Nitroschloride, Nitrobenzylamine, Nitroloperidine 等を作り、更に Limonene に對する Bertram, Walbaum 加水、亞硝酸の作用等を檢したり。これ一には Camphene, Phellandrene 等の検索の白試験として行ひたるものにして Limonene は Bertram, Walbaum 加水により Bicyclic 及び Monocyclic Diterpene を與ふ。Terpene 溜分以上の部分は少量にして検索不充分なれども Octyl alcohol, Nonyl alcohol 等の Fatty alcohol 及び Terpene alcohol の少量の存在が推定さる。又 Aldehyde 分としては Decylaldehyde を含有し他に Octylaldehyde または Nonylaldehyde の混在する虞れあり。

高沸點部には m.p. 56°—58°C の Terpeneol の高級脂肪酸エステルなりと考へらる、物質を有す。ボンカン特有の香氣は主して Aldehyde 及びこの Ester より來るものと考へらる。*d*-Limonene の含量は全油の 95% にも及ぶものにしてかくの如く單一物を多量に含有する油分の検索を少量の試料を以て行ふは困難にして、少量に含まる、物質の存在は單に推定に止まるは已むを得ず、²⁾ 更に多量の試料を得て検索を續行せんとす。³⁾

この外 1928 年 9 月新竹州に於ける未熟青果徑未だ約 1 寸位のものを取りて蒸溜試験を行ひしに皮の 0.13%, 全果の 0.035% に相當する油を得たり。d₄²⁰ 0.8512, n_D²⁰ 1.4738, α_D²⁰ + 81.0°, acid value 1.6, Ester value 11.。又 1929 年 2 月に至り同州より送付されたる成熟ボンカン 600 斤を用ひて生皮に對する 0.405%, 全果に對する 0.099% に相當する油分を採集せり、その性質次の如し。d₄²⁰ 0.8429, n_D²⁰ 1.4731, α_D²⁰ + 90.72°, [α]_D²⁰ + 107.62°, acid value 0.42, Ester value 3.0, Acetyl value after acetylation 18.9. Aldehyde の含量は Bisulfite 吸収法により 4% となる。これ等の數値を成分の検索に用ひたる油分の性質と共に表示すれば第一表の如し。

1) 加福、畑：工業化學雜誌 29, 212 (1926).

2) Walbaum, Hüttig: *J. pr. Chem.* II, 67, 315 (1903); *Schimmel Report*, Oct. 1902, 51-57. Flatau, Labbé: *Bull. Soc. Chim.*, 19, 361 (1898).

3) Stephan [*J. pr. Chem.*, 62, 523-535 (1902)] の如きは實に 42kg の試料を以て Sweet orange 皮油の研究を行ひたり。

第一表

	未熟小果 (1928)	離落青果 (1926)	成熟果 (1929)
d_4^{20}	0.8512	0.8503	0.8429
n_D^{20}	1.4738	1.4733	1.4731
α_D	+81.0° at 16.5°C	+89.8° at 20°C	+90.72° at 20°C
Acid value	1.6	0.85	0.42
Ester value	11.	11.6	3.0
Acetyl value after acetylation	—	20.1	18.9

上表によつて明かなるが如くポンカン皮油の Density, Acid value, Acetyl value after acetylation 等皆成熟にしたがつて次第に減少し、旋光度のみこれに反して次第に上昇するを見る、これ精油中に *d*-Limonene の次第に増加する事を示すものなり。¹⁾

またこれ等油分の性質を Sweet orange (*Citrus aurantium* L. subsp. *sinensis* Gall.), Bitter orange (*Citrus aurantium* L. subsp. *amara* L.)²⁾ のそれと比較すれば第二表の如く未熟ポンカン皮油の性質のよく Bitter orange のそれと一致するを見る。しかして旋光度は Bitter orange に於て低く Sweet orange にいたりて高き事正にポンカンの未熟なるものと成熟せるものとの関係の如し。

第二表

	Bitter orange, mature	Ponkan, immature	Ponkan, mature	Sweet orange, mature
d	0.852-0.857 at 15°C	0.8503 at 20°C	0.8429 at 20°C	0.848-0.853 at 15°C
α_D^{20}	+89°-+94°	+89.8°	+90.7°	+95.5-+98°
n_D^{20}	1.473-1.475	1.473	1.473	1.473-1.475

即ち Bitter orange と Sweet orange とはあたかもポンカンの未熟なるものと成熟せるものとの関係にあるものにして Bitter orange は Sweet orange への進化の階梯にある事實はその油分の性質よりするも推定し得るものなりと考ふ。

実験の部

試験に供したる油分は微黄色、ポンカンの快香を有し次の如き性質を有す。 d_4^{20} 0.8503, n_D^{20} 1.47331, α_D^{20} +89.8°, $[\alpha]_D^{20}$ +105.6°, Acid value 0.85, Ester value 11.6, Acetyl value after acetylation 20.1。FeCl₃ soln により Phenol の存在を検するに陰性なれども Alkali 抽出液につき Sulfanilic acid により Diazotization によつて検すれば赤褐色となるを以て Phenol の微量を含有すべく、Tollen's reagent, Schiff's reagent により Aldehyde の存在を検するに強陽性にして Hydroxylamine 法³⁾により定量すれば Decylaldehyde として 4.1% を含有する事となる。

1) E. Charabot: C. r., 129, 728 (1899), Gildemeister: III, 65. 参照

2) Gildemeister: III, 53, 57.

3) 著者等: 理化学研究所彙報, 5, 658 (1926).

テルペン溜分に就いて

油 620 g. を取り Widmer 分溜管を付して 20mm. にて精密分溜を行ひたるに 71°-73°/20mm. の溜分 700cc. を得しのみ、残渣として 36g. の黄色、粘稠の油分を残す。b.p. 71°-73°/20mm. なる Terpene 油分中に混在する Aldehyde を除く爲めに NaHSO₃ 飽和水溶液とよく振盪して少量の結晶を分つ事を得たり、Na₂CO₃ にて Alkali 性となし Ether にて取り、Ether を溜去したるに少量の液状 Aldehyde を得、少量に過ぎて検索を進むる事を得ざりしかどその臭より比較判断する處によれば Onanthol と Decylaldehyde との中間に存する Fattyaldehyde なり、即ち Octylaldehyde 又は Nonylaldehyde なり。Octylaldehyde が b.p. 72°/20mm. なる事よりすれば Octylaldehyde の可能性大なり。¹⁾

精油中にありて以上の如く完全なる恒沸點を示して多量の Limonene を溜出するが如き事はまれなる事にして純 Limonene の分離材料としてのポンカン油の價值實に大なるを思はしむ。故に以下 Terpene 溜分につきは主として純 Limonene を得てその性質を測定するかたはら混在する他の Terpene を検せんとせり。

Aldehyde を除ける Terpene 部分を乾燥後 Na と沸騰し 常壓分溜に付するに次の如き溜分に分る。

- (1) 176°-177.0° 55cc.
(2) 177.0°-177.5° 540cc./751.2mm.

別に油分少量となりて溜出し難くなりて若干の減壓を與へて取り出したるもの 50cc.、初溜 55cc. は異臭を有するを以て更に Na を加へて分溜を繰返したるに

- (1) 172°-175° 2cc.
(2) 175°-176.5° 12cc.
(3) 176.5°-177.5° 30cc.

に分つ事を得たり。このうち溜分 (1) は Pinene 臭を有し、確實に Pinene を含有す。然れども Nitrosochloride を作つて行ふ Chace の方法²⁾ によりてはその存在を確實には証明する事を得ざりき。溜分 (2) (3) につき Nitrosite formation を行ひて Phellandrene の存在を検したるも陰性にして、又 Betram, Walbaum 加水を行つて Camphene の存在を検したるも少量の Alcohol 臭を感じ得る物質を得しのみにて Camphene 其他加水し得る Terpene を証明する事を得ず悉く Limonene によるものなり。

Limonene に就いて b.p. 177.0°-177.5°/751.2mm. なる部分は純粹なる Limonene にして臭強からずその諸性質次の如し。

- b.p. 177.5°-178.0°/760 mm. corr.
 d_4^{20} 0.8475 n_D^{20} 1.47272
M.R.L. 45.01 M.R. cal. 45.24 C₁₀H₁₆ F₂
 $[\alpha]_D^{20}$ +94.74° (0.9394g. in 10 cc. alcohol soln)
 $[\alpha]_D^{25}$ +97.78° (1.1720g. in 10 cc. CHCl₃ soln)
 $[\alpha]_D^{30}$ +107.8° (in the liquid state, α_D^{20} +91.4°)

1) von Soden, W. Rohahn (*Ber.*, 34, 2609 (1901)) はすでに Octylaldehyde, Nonylaldehyde を Lemon oil 中に證明せり。

2) Chace: *J. Am. Chem. Soc.*, 30, 1475 (1908).

(1) Tetrabromide. 試料 7 cc. に 30 cc. の氷醋酸を加へ食鹽と氷にてよく冷却して Br を滴下すれば結晶を生ず、手早く濾過し乾燥すれば結晶 5g. 強あり、Ethylacetate より再結晶する事 3 回にして m.p. 104°—105.5°C を與ふ。 $[\alpha]_D^{25} + 72.34^\circ$ (0.5684g. in 10cc. CHCl_3 soln)。その比旋光度を Wallach,¹⁾ v. Braun 等²⁾ の得たる値と比較すれば次の如く旋光度の濃度と共に規則正しく増加する事を知り得。

第 三 表

	$[\alpha]_D$	Concentration (Chloroform soln)
Authors	+72.34°	$p = 5.68$
Wallach	+73.27°	$p = 14.24$
v. Braun	+74.60°	$p = 22.23$

(2) Nitroschloride. Nitroschloride は Ehestädt³⁾ Rupe⁴⁾ の方法を混用す、即ち 10g. の試料を常量の Ether 及び半量の Acetic acid に溶かして強く冷却し、このものに冷却せる NOCl を通ず、結晶を濾別し Alcohol にて洗滌し乾燥す。収量 3.2—3.5 g. m.p. 103°—104°C. Wallach⁵⁾ に従ひこのもの 4 g. を用ひて Cis, trans 兩異性體に分ちたるに Limonene- α -nitroschloride は m.p. 103°—104°C にあらずして m.p. 108°—109°C なり、 $[\alpha]_D^{25} + 165.5^\circ$ (0.906% CHCl_3 soln)。Limonene β -nitroschloride は美麗なる針狀結晶として得られ m.p. 105.5°—106°C, Wallach が與へたる m.p. 105°—106°C とよく一致すれども $[\alpha]_D^{25} + 215.5^\circ$ (1.121g. in 10 cc. CHCl_3 soln)にして比旋光度を異にするのみならず m.p. は Wallach の言ふが如く不鋭敏ならずして鋭敏に熔融す。⁶⁾ これ等融點と旋光度との差異は試料の旋光度と Nitroschloride 生成の方法的差異に起因するにあらずやと考ふ。⁷⁾

(3) Nitrobenzylamine. 常法に従ひ Nitrobenzylamine を作り水に注下して氷室に放置すれば結晶す。Methylalcohol より再結晶して m.p. 92°—93°C, $[\alpha]_D^{25} + 163.8^\circ$ (3.09% CHCl_3 soln)にして Wallach が得たる $[\alpha]_D^{25} + 163.8^\circ$ (7.037% CHCl_3 soln) と完全に一致す。

(4) Nitropiperidine. 常法により作り Methylalcohol より再結晶すれば m.p. 110°—111°C (109° sinter) にして β -nitropiperidine なり。 $[\alpha]_D^{25} - 10.2^\circ$ (0.49% CHCl_3 soln)。別に少量の m.p. 94°—111°C なる α -nitropiperidine と β -nitropiperidine との混合物を得。

(5) Limonene に対する Bertram, Walbaum 加水。試料 22g. に氷醋 55g., 50% H_2SO_4 2.2 g. を加へ 60°—70°C に 3 時間加熱すれば二層に分たれ暗褐色を呈す。酒精性加里にて鹼化し Ether にて抽出し乾燥後 Ether を溜去し續いて分溜し 69°—71°C/20mm. の Terpene 溜分 3cc. を除けば他は Diterpene⁸⁾ なり、Phenylurethane を作り得る溜分無し。Diterpene 溜分に Na を加へて減壓蒸溜に

よりて二分す、共に微黄色粘稠なる液體なり。溜分 (1) は其量 4cc. あり、 d_4^{20} 0.9302, n_D^{20} 1.51653, M.R.L. 88.41 ($M = 272$), M.R. cal. 88.77, $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{F}_2$, b.p. 299°/765mm, $[\alpha]_D^{25} + 1.2^\circ$ (0.8137 g. in 10cc. Alcohol soln), Bromide は結晶せず Br の吸収量よりするも亦 double bond は三箇にして Bicyclic Diterpene なり。溜分 (2) は其量 2.5cc, d_4^{20} 0.9349, n_D^{20} 1.52256, M.R.L. 90.87, M.R. cal. 90.48 $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{F}_2$, b.p. 304°/766mm, $[\alpha] \pm 0.00^\circ$ にして Monocyclic Diterpene なり。兩者共 Acetic anhydride には不溶なれどもこのものに conc. H_2SO_4 の一滴を加うる 事によりはじめ濃赤色となり後深緑色を呈するに到る。¹⁾ 又濃硝酸により黄色無定形の固體となる m.p. 85°—90°C, 恐らくは Nitrocompound なるべし、再結晶不能なり。

(6) Limonene に対する亞硝酸の作用。純 Limonene 40cc. に 85 cc. の Pet. ether, 60cc. の NaNO_2 飽和溶液を加へ冷却し醋酸を滴下す。放置して生ぜる樹脂狀物質を分ちし後水に注下して Ether にて集め乾燥後 Ether を溜去して分溜するに b.p. 62.5°—63.5°/10mm. のもの 19cc. と 90°—100°/5mm. のもの 2.5 cc. を得るのみ。残渣は黑色 tarry matter なり。62.5°—63.5°/10mm. の部分は變化せずして残れる Limonene なり ($d_4^{20} + 90.5^\circ$), b.p. 90°—100°/5mm. なる黄赤色の油分は窒素を含有し、Br を吸収し強き特臭を有す。 d_4^{20} 1.0024, n_D^{20} 1.49863, $[\alpha]_D^{25} + 14.55^\circ$ (0.8723 g. in 10 cc. Alcohol soln)。常壓下に熱すれば 170°C 位よりすでに分解甚し、これ液狀 Limonene nitrosite なり。

テルペン溜分以上の部分

テルペン部分を蒸溜し去りたる残渣約 35 g. はこれを別に保存されたる更に沸點高き部分 15g. と合して NaHSO_3 飽和溶液と振盪する事數回、可及的混在せる Aldehyde を除き Ether にて集め乾燥後 Ether を溜去すれば残留油分は 15 g. に過ぎず、最早 Schiff's reagent を着色せず、Widmer 分溜管を付して 10 mm. にて分溜するに次の如くなる。

(1)	63°—64°	2 cc.
(2)	64°—97°	2.5 cc.
(3)	97°—101°	0.5 cc.

溜分 (1) は b.p. 177°/760mm. にして Limonene なり Tetrabromide を作つて證す、その m.p. 102°—104°C. 溜分 (2) は d_4^{20} 0.8884, n_D^{20} 1.4744, b.p. 195°/760mm. にしてその臭よりすれば主として Octyl. Nonylalcohol 等の Aliphatic alcohol よりなるものなり²⁾。1% KMnO_4 soln にて容易に酸化されて確實に Aliphatic aldehyde 臭を發生す、しかれども Phenylurethane を作つてこれを證明する事は不幸にして失敗に終りたり。Aliphatic alcohol の他に Terpene alcohol を混在する事はその Density, Refractive index 等により知らる、溜分 (3) は特に Terpene alcohol に富むものにして常壓沸點 216°C, n_D^{20} 1.4821 なり。

以上を分てる残渣を更に低壓にて蒸溜を續けたるに b.p. 165°—205°/3 mm. にて 2cc. の黄色粘稠なる油を分取し得たり、其他は多量の樹脂物質なり。この油分は d_4^{20} 0.9636, n_D^{20} 1.4944, n_D^{20} 1.4944, $n_D^{20} + 12.14^\circ$ (1.0374g. in 10 cc. Alcohol soln) b.p. 275°—280°/770mm. decomp. Br を吸収し Na と作用す、Acetic anhydride に溶かし濃硫酸を滴下すれば暗赤色となる。Alcohol soln に於て著しきボンカン特臭を發す、Alcohol soln を放置したるに少量の針狀結晶を生じたり m.p. 56°—58°C. 以上の結果より見ればこのものは Flatau, Labbé³⁾ が Sweet orange 油中より取り出せる少量の不

1) Wallach u. Conrady: *Ann.*, **252**, 145 (1889).

2) v. Braun u. G. Lemke: *Ber.*, **56**, 1562 (1923).

3) P. Ehestädt: *Schimmel Ber.*, **1910**, 1, 165.

4) Rupe: *Helv.*, **IV**, 149 (1921).

5) Wallach: *Ann.*, **252**, 109 (1889).

6) Wallach u. Conrady: *Ann.*, **252**, 145 (1889).

7) 著者、前報: 日本化學會誌, **50**, 41, 66 (1929). 参照

8) Konjakov, Saprikín: *Bull. Soc. Chim.*, **37**, 1045 (1925); *C. A.*, **1926**, 3453.

Semmler, Jonas: *Ber.*, **47**, 2078 (1914).

1) Carter, Smith, Read: *J. Soc. Chem. Ind.*, **44**, T, 543 (1925).

2) Stephan (loc. cit.) は Sweet orange 皮油中の Alcohol として Nonylalcohol, Terpineol, Linalool 等を檢出せり。

3) Flatau, Labbé: *Bull. Soc. Chim.*, **19**, 311 (1898); *Schimmel Rep.*, Oct, 1898, 26.

飽和エステル(Alcoholを加ふれば結晶化す m.p. 64° — 65°C)と同種類のものなるべく Terpineol 高級脂肪酸エステルの如く想像せらる。¹⁾

先に NaHSO_3 soln にて振盪せる Aldehyde 分は Na_2CO_3 を加へて常温に放置して Aldehyde を再生せしめ Ether にて抽出せり、乾燥後 Ether を溜去するに分取し得たる Aldehyde は少量に過ぎず。加福、畑氏等²⁾がすでに Decylaldehyde に相當する Oxime を得られたるに鑑み更に Semicarbazone を作つて確證を上げんとせるが不幸にして Semicarbazone を作り得ず、若干の油分を回収して酸化して酸を檢定せんとしたるも亦少量にすぎて確定する事を得ざりき。しかれども Decylaldehyde の存在は單にその臭よりするも推定し得るものなり。³⁾

終りにのぞみ常に御高教を仰いだ加福均三博士、採油其他にあたつて御助力を得た有機工業化學科の方々に對しあつき感謝の意を表す。

(昭和四年三月於有機工業化學科)

補 遺

1930年2月に至り同じく新竹州より送付されたる遅成屑ベンカンを用ひて採油したり。同果は形小さく成熟過度にして果皮極めて薄く皮は全果の 20% に過ぎず。⁴⁾ 果皮 31kg を蒸溜して油分 745g を得たり、收率 2.40% にあたる。香比較的良好なり。油分の諸性質を測定するに次の如し。

d_4^{20} 0.8427,	n_D^{20} 1.4726,	$\alpha_D^{17} +90.08^{\circ}$
acid value	0.23,	Ester value 2.97
acetyl value after acetylation	9.27	

Aldehyde は Bisulfite 法にて約 2% となる。これ等の諸價を第一表と比較すれば成熟に伴つて精油中の Alcohol, Ester の量を減少し Limonene を増加する事實を明視する事を得。而して是等生食に適せざる小果はその皮油の收率極めて多く其量良果の 6 倍に及ぶものにしてかくの如き不良果は油皮と中味とを分離し利用するにしかず、採油原料として工業的價値大なるものなり。⁵⁾

(昭和五年八月記)

- 1) Stephan (*J. pr. Chem.*, 62, 523 (1900)) は Sweet orange の油分より Octyl ester を得たり今著者等の得たる ester を Terpineol octylester $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{C}_8\text{H}_{17}\text{F}_1$ としてその物價恒數より M.R. を計算すれば M.R. 83.90 (M=284) となる M.R. cal は 84.19 なり。
- 2) 加福、畑: loc. cit.
- 3) Stephan; Walbaum, Hüttig; Flatau, Labbé loc. cit.
- 4) 果實の大きさと果皮との關係に就いては臺灣農事報大正十四年七月號參照。
- 5) 別報中央研究所工業部パンフレット參照

芳樟藍色油の成分の研究

池 田 鐵 作

竹 田 祥 三 郎