

(日本化學會誌第五十九卷第九號別刷)

臺灣總督府中央研究所工業部報告

第 二 二 三 號

臺灣鉤樟の精油 (第一報)  
果實の揮發分

加 福 均 三

加 藤 亮



Report of the Department of Industry, Government Research Institute,  
Formosa, Japan.

No. 223.

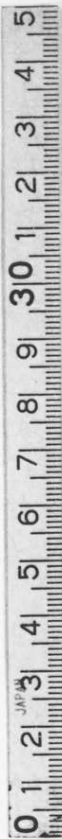
On the Essential Oil of the Fruits of  
*Litsea cubeba*, Persoon I.

By K. Kafuku  
R. Kato

(Reprinted from the Journal of the Chemical Society of Japan  
Vol. 59 No. 9 1938).

1938

始



## 臺灣鈎樟の精油(第一報) 果實の揮發分

(昭和十三年七月四日受領)

加 福 均 三 加 藤 亮

臺灣鈎樟(Taiwan-kuromozzi)-*Litsea cubeba*, Persoon<sup>1)</sup>は臺灣の山地の潤葉樹林中殊に閉塞地又は採伐跡の地に野生繁茂せる樟科の落葉灌木にして「臺灣名」を山胡椒[著名]をmakao; māo; māu; 等と呼ばれ其葉枝は一種の爽快なる芳香を有す。此者の果實は球形を呈し徑 5 mm 内外之を潰せば刺戟性なる特有の香味を有す。此者の成分は之迄研究せられたる處なきを以て著者等は之を研究したる結果其主成分として Citral (70%), Methylheptenon (20%) 等を検索し得たり。尙副成分としては Limonen, Dipenten, 及び少許の Linalool を證し得たり。

### 實驗の部

試料は臺灣臺中州八仙山産のものを昭和十一年十月採集し數日後臺北の臺灣總督府中央研究所工業部實驗室に於て蒸氣蒸溜に附す。原油の諸性質次の如し。

$d_4^{20}$	0.8669
$n_D^{20}$	1.4702
$\alpha_D^{20}$	+5.86°
酸 價	0.9
エステル價	0.72
酯化後のエステル價	02.75

Burgess & Childe の方法にて Aldehyd 總量を定量したるに 79% 含率を示し Citral の香氣著しきに拘らず毫も黄色に變せず無色の儲貯藏せらるる點は特に注目し値す。

原油 30 cc に NaHCO<sub>3</sub> 42 g, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O 118 g, 水 1064 g. を 4 時間振盪器上にて振盪したる後油層を分離し水層にエーテルを加へ 20% 苛性曹達を注ぎて遊離せしめたる油分約 15~18 cc なり。當初水層に移行せざりし油分は約 8~10 cc なり。

此方法にて原油 400 cc より Aldehyd-分 256 cc, Non-aldehyd-分 128 cc を製し之を別々に分溜したる。

Non-aldehyd 123 g を Widmer-分溜管を附し減壓にて 3 回注意して分溜したる結果次の諸溜分を得。

No.	沸 點	沸點/常壓	%	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$\alpha_D^{20}$
(1)	60~67°/20 mm	170~171°	10.5	0.8370	1.4485	+30.24°
(2)	67~69°/20 mm	170~172°	5.9	0.8429	1.4449	+23.12°
(3)	69~76°/20 mm	178~180°	5.0	0.8628	1.4379	+7.00°
(4)	65~70°/5 mm	186~188°	2.0	0.8575	1.4497	+3.00°
(5)	70~72°/5 mm	192~193°	1.0	0.8394	1.4552	+3.92°
(6)	80~91°/5 mm	214~216°	1.0	0.8951	1.4723	-0.67°

1) 金平亮三: 臺灣樹木誌, 413.

溜分(1) 其諸性質及び香氣より恐らくは Limonen と Methylheptenon の混合物らしく思はれたるを以て Semicarbazon や *p*-Bromphenylhydrazon の成否を検したり而して豫定の如く之を得たり。

(a) Semicarbazon. 試料 1 g を Alkohol に溶解し型の如く Semicarbazidhydrochlorid 及び Natriumacetat を加へ生成せる結晶を素焼板上にて乾燥し無水アルコールより再結晶を行ひ融點 136~137° の Semicarbazon を得たり。又別に Kahlbaum 製 Methylheptenon より同様に Semicarbazon を製し混融したるも融點降下を示さず。乃ち茲に得られたる結晶は Methylheptenon-semicarbazon なることを證し得たり。

(b) *p*-Bromphenylhydrazon. 試料 1 g に対し 4 cc の Methanol を加へ *p*-Bromphenylhydrazin 0.8 g, Eisessig 0.4 g 水 0.4 を湯浴上に温め暫時の後冷却すれば多量の結晶を生ず之を濾過し素焼板上にて乾燥後無水 Alkohol より再結晶するに融點 103~104° にして文献の Methylheptenon-*p*-bromphenylhydrazon の融點<sup>2)</sup>と一致す。尙 Kahlbaum 製の Methylheptenon より *p*-Bromphenylhydrazon を製して混融するも融點降下を示さず。

次に Limonen の檢索を行ふ爲溜分(1)を更に 3 回分溜し最後に Na 上に蒸溜したるに左の如き諸性質のものを得たり。

沸點	{ 65~67°/20 mm; 177°/760 mm.;
$d_4^{20}$	0.8364
$n_D^{20}$	1.4654
$\alpha_D^{20}$	+68.0°
$[\eta]_D^{20}$	44.98
$[\eta]_{Do, C_{10}H_{16}F_2}$ としての計算値	45.25

(c) Limonen-tetrabromid. 以上の諸性質より凡そ *d*-Limonen の存在を推定し得たれば試料の 1 g に 4 g の Eisessig を加へ Kältemischung にて強く冷却しつつ之に Br<sub>2</sub> を滴加せしめ一夜放置したる後之を濾過し氷冷 Eisessig を以て洗滌し素焼板上に乾燥せしむ。然る後今一回 Essigäther にて再結晶を行ひ乾燥するに融點 102~104° を示し Limonen-tetrabromid の融點と一致するを認め、更に Lemon 油の Limonen より製したる *d*-Limonen-tetrabromid と混融して其本性をたしかめ得たり。此者の濾液を冷所に貯へたるに更に著量の結晶の析出を見たるを以て之を濾過し Alkohol にて洗滌乾燥後再び無水 Alkohol より再結晶したるに融點 125~126° にして Dipenten-tetrabromid に一致す。

沸點	71~80°/6 mm;
$d_4^{20}$	0.8728
$n_D^{20}$	1.4523
$\alpha_D^{20}$	+2.80°

溜分(2)及び(3)は殆ど Methylheptenon より成るを認む。

溜分(4)及び(5)は Semicarbazid を加へて混在せる Methylheptenon を除去したる後更に分溜精製したるに左の性質の油を得たり。

此者は明かに Linalool の香氣を呈したれども之より Linalylphenylurethan を誘導し得ざりき。

溜分(6)は Citronellol に類したる香氣を呈したるも之も亦確定するに至らず。Phthalanhydrid 及び Benzol にて處理し Phthalestersäure となし之を鹼化すれば少量の Alkohol を得たれども Citronellol に對する Bouveault の證明法<sup>3)</sup>を試みたれども成功せず。

Aldehyd の部分も前同様 Widmer 分溜器を附して減壓の下に注意して分溜したる二溜分を得。

No.	沸 點	%	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$\alpha_D^{20}$
(1)	57~60°/6 mm	0.4	0.9150	1.4368	—
(2)	94.5~95°/6 mm	55.0	0.8794	1.4842	±0°

2) Tiemann, Krüger: *Ber.*, 23(1895), 2144. 3) Neuberg, Lewite; *Biochem. Z.*, 91(1918), 257. 4) Bouveault: *Compt. rend.* 128(1904), 985.

溜分(1)は明かに Methylheptonon にして容易に 136~137° に融解する Semicarbazon を與ふ。  
溜分(2)は甚だ爽快なる Citral-香氣を有し容易に  $\alpha$ -Citryl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure を生じ又 Aceton と縮合して Pseudojonon 乃至 Jonon を與へたり。

(a)  $\alpha$ -Citryl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure. 溜分(2)を 2g. Brenz-traubensäure を 2g.  $\beta$ -Naphthylamin を 2g. 無水 Alkohol 20 g. を逆流冷却器下に 2時間煮沸し冷却後析出せる黄色結晶を分離し無水 Alkohol より再結晶せしめたり。此結晶の融點 198° にして混融により其本性  $\alpha$ -Citryl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure なることを確かめ得たり。

(b) Pseudojonon-*p*-bromphenylhydrazon. 溜分(2)を 30g に Aceton (新に蒸溜せるもの) 60g を加へてよく攪拌しつつ過酸化ナトリウム 1.5g を徐々に加へ反應する迄攪拌を繼續し凡そ 3時間の後 Essigsäure にて中和し過剰の Aceton を蒸氣にて追ひ出し殘留物に Äther を加へて振盪抽出したる後之を整溜したるに左の性質を有する微黄色の油を得たり。

沸點	130~134°/7 mm	したる後之を整溜したるに左の性質を有する微黄色の油を得たり。
$d_4^{20}$	0.8334	
$n_D^{20}$	1.5254	此者 1g を 4cc の Methanol に溶かしそれに 50% 醋酸 8cc に 0.8g の <i>p</i> -Bromphenylhydrazin をとかししたるものを加へ暫時温めて後冷却したるに多量の結晶を得たり。之を常法により精製し更に無水 Alkohol より再結晶を行ひ融點 103~104° のものを得混融によりて其 Pseudojonon- <i>p</i> -bromphenylhydrazon なることを證し得たり。

(c)  $\alpha$ -Jonon. 上記の Pseudojonon 10g を 85%  $H_3PO_4$  75g 中に攪拌下に滴下せしめ約 45分攪拌を繼續したる上之を氷水中に投入しエーテルにて抽出しエーテルを溜去したる後分溜し整溜したる主要分は次の如き諸性質を呈し文献に現はれたる  $\alpha$ -Jonon の諸性質に一致するを認む。

	沸 點	$d$	$n_D$
Kafuku-Kato	108~112°/5 mm	0.8339 <sup>(3)/4</sup>	1.5053
Tiemann <sup>5)</sup>	123~124°/11 mm	0.932(20)	1.4980
Chuit <sup>6)</sup>	127.6°/12 mm	0.9338(15)	1.50001

d)  $\alpha$ -Jonon-*p*-bromphenylhydrazon. 此  $\alpha$ -Jonon より常法に従ひてその *p*-Bromphenylhydrazon を製したるに精製後無水 Alkohol より再結晶すれば融點 142~143° を示し混融により其本質を確め得たり。

(臺灣總督府中央研究所工業部有機工業化學科)

# 終

5) Ber., 31(1898), 876. 6) Rev. gén. de chim., 6(1903), 432; Chem. Zentr., 1904 I, 280.