



始



臺灣總督府中央研究所工業部報告第三十四號

(日本農藝化學會誌第六十一號別刷)

昭和四年十月

米酒油の研究(第二報)

米酒油中に存するテルペン化合物に就て

平 友 恒

ON THE TERPENE COMPOUNDS ISOLATED  
FROM BIICHŪ OIL (RICE BRANDY OIL)

By

T. TAIRA

Report No. 34 of the Department of Industry, Government Research Institute, Formosa Japan.

(Reprinted from the Journal of the Agricultural Chemical

Society of Japan, No. 61, 1929.)

1929

14.2  
285

米酒油の研究(第二報)

米酒油中に存するテルペン化合物に就て

(臺灣總督府中央研究所工業部)

平 友 恒

(昭和四年八月二十五日受理)

米酒油を一般脂油に倣ひ苛性加里を以て鹼化を行ひ其鹼化液の加里石鹼をカルシウム石鹼に變じ蒸氣蒸溜に附する時は一種の香氣強き精油を得らる

吾國の清酒及び醬油にありては貯藏用樽材たる杉の精油分を木香の本態と想像し幾多の研究を見るも其他の醱酵製品中に混在する此種物質に關する研究は比較的少く今著者の知り得る範圍の文献を摘録すれば次の如し J. Jeanjean<sup>(1)</sup>は洋茜を原料とするブランデー (Krapp-brantwein) のフーゼル油を靜置する時は白色結晶性の物質を分離する事を觀察し此物質は蒸溜の際 23°C 迄に溜出してレトルトの頸部に結晶し胡椒又は樟腦の如き臭を有し再結して分析を行ふ時は Borneol (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O) に相當し刺戟性の味を有し左旋性を呈し水面に浮べる時は樟腦の如き旋回現象を表はし鹽化亞鉛又は無水磷酸を加へ蒸溜する時はベルガモット油又は Citronellol の如きテルペン化合物を生ずと尙同氏は同フーゼル油の 160°C 附近にて沸騰する部分より一種のテルペンを分離し此を洋茜ブランデーの特有の香氣の主原因をなすと云へり其後同氏<sup>(2)</sup>は左旋性ボルネオール及其脫水生成物に就き詳細なる研究を遂げたり稍後れて A. Perrot<sup>(3)</sup>も同一フーゼル油より 210°C にて沸騰し 35°C にて固結する物質を分離し前記左旋性ボルネオールに一致すると稱せり Ch. Ordonneau<sup>(4)</sup>は Cognac に特有なる bouquet は 178°C にて沸騰するテルペンにして其含有量は 1 H. L. に對し 1.2g. に過ぎず白葡萄酒中に多く存するテルペンの酸化生成物は古き Cognac の佳香を生ず H. Schwarz<sup>(5)</sup>は Ungarn の人工コニャクの製造に供せらるる Weinöl の研究をなし少量に存する揮發性の香氣強き油を苛性加里を以て鹼化を行ひ生成せしアルコールを蒸發し残りの加里鹽に硫酸を加へ油狀の酸混合物を得之を蒸氣蒸溜に附したる殘渣は結晶性の酸を含み其蒸溜液には油狀をなす液狀酸を認め此を炭酸曹達を以て中和する時は Citronenöl

發行所寄贈本

の香を有する物質を残留せり K. Windisch<sup>(6)</sup> は黒麥を原料とするブランデーのフーゼル油の高沸點溜分より  $C_{10}H_{16}$  なる Terpen と  $C_{10}H_{18}O$  なる Terpenhydrat を分離し前者の鹽酸鹽及び臭素添加物は結晶せず Phellandren に近く後者は無色の屈折力強き液體にして稀釋する時は香氣強く沸騰點は常壓にて 206—210°C 比重は 0.9302 屈折率は 1.482 にして兩者は共にブランデーの香氣に重要な關係を有すと稱せり G. Heinzelmann<sup>(7)</sup> は Sulphite-cellulose 廢液より酒精を製造する際生ずるフーゼル油は Terpentine 臭を有し沸騰點 132°C 以上の部分普通のフーゼル油の三倍以上に達する事を報告せり最近東理學士<sup>(8)</sup> は清酒の香氣物質の研究中杉材の精油分を精査し尚清酒中にも類似のテルペン化合物の存在を報告せり

醱酵製品の香氣は微生物の生活作用による以外に原料の種類によりて異なる事は日常經驗する所にして各種原料中に微量に存するテルペン化合物は製品特有の香氣と重大なる關係あるものならむ

臺灣に於ける酒類專賣以前の米酒醸造にありては白釉に草根木皮を混合せしが現今の製品には米及米糠以外の原料は全く使用せず且醱酵用器は殆んど土甕(現今は金屬用器を用ふる事あり)なるが故に米酒油より得たる精油は米又は米糠に由来すると見るを得べく蒸溜操作又は醱酵作用により遊離状態となり他の揮發性物質と共に溜出せしものと想像せらる

米酒油の生成量は原料米 100 石 (14,500kg.) に對し約 6 L. (5.3kg.) にして米酒油 15kg. より約 40g. の精油を得られ原料に對し 0.0001% 米酒油に對し 0.27% に相當す此精油中には約 10% の Sesquiterpen と約 90% の Diterpen と少量の高級アルコール様物質を含有す淡黄色を呈する透明の液體にして特有の香氣を有し其恒數を示せば次の如し

比 重 ( $d_{20}^{20}$ )	0.9056	屈 折 率 $n_D^{20}$	1.5014
旋 光 度 $[\alpha]_D^{20}$	± 0	酸 値	0
鹼 化 値	0.2		

備考 旋光度は試料の鹼化により變化ありしものと想像せらる

本精油は殆んど炭化水素より成る試料少く各溜分につき精査し得ざりしも一種の Sesquiterpen 及一種の Diterpen を分離する事を得たり稻の學名 *Oryza sativa* L. に因みて前者を Oryzalen 後者を Oryzaloren と暫時命名す今其恒數を示せば次の如し

	オリザレン	オリザローレン
沸 騰 點	255—260°/常壓 98—103/2mm.	335—340°/常壓 135—140°/2mm.
比 重 ( $d_{20}^{20}$ )	0.9000	0.9010
旋 光 度	-2.4	± 0
屈 折 率	1.4985	1.5022
分子屈折	66.49	89.12
計算數	66.15 ( $C_{15}H_{24}F_2$ として)	88.76 ( $C_{20}H_{32}F_2$ として)
外 觀	無色透明	無色透明

オリザレンは比重屈折率及び分子屈折より複環性セスキテルペンに相當しオリザローレンは複環性デイトルペンに一致す

オリザレンは白金黒を觸媒として還元する時は  $C_{15}H_{24}F_2$  に一致する水素を吸収し HCl を添加する時は略一分子の HCl を吸収すハロゲン添加物は結晶せず Nitroschloride を調製するに收量極めて少きも針狀に結晶す冷時  $KMnO_4$  を以て酸化を行ひしも結晶性物質を得ずされど Perhydrol を以て徐々に酸化を行ひたるに Glycol に相當する針狀の結晶を得たり次に硫黄脫水法を適用して Naphthalene 系の炭化水素を得んこ企てしも試料少く満足なる結果を得ざりき

オリザローレンは其物理恒數より 3 個の二重結合を有する物質に一致するも臭素を褪色し難く置換作用を起し HBr を生ずアセトン溶液にて  $KMnO_4$  を用ひ酸化を行ふも酸化困難なりされば二重結合は何れも側鎖に存せざるなるべし發烟硝酸を以て酸化を行ふ時は樹脂化し結晶性物質を生成せず硫黄又はセレンを用ひ脱水を行ふ時は一部焦化し其蒸溜液は原試料と物理恒數近似し變化せず本物質は  $\alpha$ -Camphoren<sup>(9)</sup> の異性化によりて生ずる Iso- $\alpha$ -Camphoren に物理恒數近似するも後者の如く 95% の蟻酸又は 15% の硫酸(酒精溶液)を以て處理するも異性化せず

オリザレン及オリザローレン共に金屬 Na を以て繰返し處理したるも酸素を完全に除去し得ざりき他日試料を集め十分精製したる上満足なる恒數を追加し研究を進めむ事を期す

## 實 験

### I 試料の調製

不飽和物の分離には静置して浮上する油狀物其儘を使用せり之に略等量の苛性加里液 (1:1) を加へ還流冷却管を附し 30 分間煮沸湯煎内にて熱し冷却後相當量の鹽化石灰溶液に注ぎ十分攪拌して加里石鹼をカルシウム石鹼に變じ倍量の溜液を得る迄蒸氣蒸溜を行ふ蒸溜液は合併して一夜间静置し浮上する油層を集め更に

酒精性加里液を以て鹼化を行ひ水を以て三倍量に稀めエーテルを以て浸出しエーテル溶液は焼芒硝を以て乾しエーテルを驅逐する時は黄褐色粘稠なる油状の香氣強き精油を得らる其收量 14.5kg. の米酒油に對し 34.4g. にして略 0.23% に相當す

## II 精油分の分溜

一般性質を検したる精油分の残量 33g. を内容 50c.c. の Widmer 分溜塔に移し分溜を行へり

Fraction b. p.	Yield (g.)	$d_{40}^{20}$	$n_D^{20}$	C %	H %
(1) 90° >7mm.	1.7	0.8826	1.4812	81.80	10.44
(2) 90—100°/2mm.	2.3	0.9006	1.4951	84.07	11.24
(3) 100—110°/ "	1.2	0.9000	1.4985	87.10	11.70
(4) 110—120°/ "	4.5	0.9036	1.5022	86.00	11.66
(5) 120—128°/ "	6.9	0.9036	1.5028	86.00	11.76
(6) 128—136°/ "	10.9	0.9036	1.5053	86.00	11.41
(7) 160—170°/ "	3.4	0.9056	1.5056	86.14	10.60
Residue	1.0				
Loss	1.5				

溜分 (1)(2) は淡黄綠色を呈し一種の香氣を有す (3)(4)(5) 及 (6) は前者より色濃厚にして香氣は淡し (7) は更に内容約 20c.c. の Claisen flask に移して分溜せしものにして一種の臭を認む

各溜分は比重比較的小にしてアルコール分は少く大部分炭化水素より成るを知る仍つて次に 13kg. の米酒油より同一方法により約 30g. の精油分を分溜し金属 Na と共に 100° 以下の温度に約 10 時間作用せしめたる後減壓下に蒸溜を行ひたるに 22g. の收量あり更に Na 上にて約 4 時間熱したる後分溜せり

Fraction b. p.	Yield (g.)	$d_{40}^{20}$	$n_D^{20}$	C %	H %
(1) 96° >2.5mm.	0.91	—	—	—	—
(2) 96—100°/ "	2.93	0.8972	1.4942	86.20	11.00
(3) 106—120°/ "	1.86	0.9093	1.5032	86.37	11.60
(4) 120—128°/ "	6.61	0.8985	1.5015	87.25	11.83
(5) 128—134°/ "	4.12	0.8984	1.5008	87.00	11.87
(6) 134—145°/ "	4.10	0.8986	1.4899	87.35	12.07
Loss	1.47				

## III オリザレン (Oryzalen)

第一表及第二表の溜分 (2)(3) の残部を合併し金属 Na と共に 100°C 附近の油

浴内に數時間熱したる後分溜を行ひたるに 95—102°/3mm. にて主溜分を得たり此部分は極めて特異の香氣を有し其一滴を試験管内の水に浮べ熱する時は飯又は米麴に經驗する香を有す水醋酸に溶し徐々に硫酸を加へる時は赤紫色を呈す(Liebermann 反應) 此呈色は 2 日間放置するも變色せず更に金属 Na 上に熱したる後蒸溜して分析を行へり

物質 (g.)	CO <sub>2</sub> (g.)	H <sub>2</sub> O (g.)	C (%)	H (%)
0.1117	0.3550	0.1180	86.75	11.74
0.1267	0.4048	0.1330	87.10	11.70
(C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>n</sub> として			88.23	11.76

## A. オリザレンの接觸還元

試料 0.9153g. を 50c.c. の水醋酸に溶し白金黒約 0.5g. を加へ水素を吸収せしめたるに 5.5 時間にて 130c.c. を吸収し更に白金黒を追加したるに約 5 時間にて 100c.c. を吸収せり試料少く實驗誤差の影響を恐るるも F<sub>1</sub> とすれば計算數略 100 c.c. となり F<sub>2</sub> とすれば 200c.c. となる前記物理恒數と對照して F<sub>2</sub> と見るを至當とす水醋酸を炭酸加里にて中和し分離する油をエーテルにて取り焼芒硝にて乾しエーテルを去り金属 Na 上に蒸溜を行ひたるに約 0.5g. の溜液を得たり此溜液は CCl<sub>4</sub> に溶し Br を加ふるも脱色せず香氣は原試料に類似す

## B. オリザレンに對する HCl の作用

同一方法にて得たる試料 1g. を無水エーテルに溶し寒劑を以て冷却しつつ乾燥 HCl を徐々に通じ飽和したるに紫褐色に變せり此を 2°C の氷室に一夜間放置したるも結晶を生成せず次に寒劑を以て冷却しつつ乾燥炭酸ガスを通じ過剰の HCl を追出し更に 4 日間氷室に放置せしも遂に結晶を生せず次にエーテルに溶し重曹溶液を以て遊離 HCl を除き焼芒硝にて乾したる後エーテルを驅逐したるに褐色を帯びたる油狀物を得たり此物質は直接硝酸銀と作用せしむるも沈澱を生ぜざりしが硝酸を加へ少しく加熱したる後硝酸銀を加ふる時は直に白色沈澱を生ず仍て Boubingny et Chavanne 法により Cl を定量したるに約 10% に相當し C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>HCl (計算數 14.7% なるも精製し得ざる爲低きなるべし) に近く一方は共軛二重結合ならむ

## C. オリザレンの Nitroschloride

試料 0.5g. を無水エーテルに溶し寒劑を以て冷却しつつ Ehestädt 法<sup>10)</sup> により NOCl を通じたるに漸次綠色に變せり飽和後其儘氷室に放置したるも結晶を生成

せす次にエーテルの大部分を除き3倍容の酒精を加へ一週間水室内に放置したるに針狀の結晶を生せり分量少く分離して融點を測定するに至らず

#### D. オリザレンの酸化 (Glycol の生成)

試料 1.57g. を取り  $\text{KMnO}_4$  のアセトン溶液を徐々に加へ振盪したるに褐石を生じ漸次酸化せらるる事を知りしが最後に過剰の  $\text{KMnO}_4$  を  $\text{CH}_3\text{OH}$  にて除き其濾液及びアセトン洗滌液を湯煎上にて徐々に蒸發したるも何等結晶を生成せす次に Henderson 及其共同研究者<sup>(1)</sup>の方法に倣ひ試料 2.7g. を約 2.5 倍容の水醋酸に溶しメルク製 Perhydrol 2.8g. を加へ 45°C の恒温槽内に時々振盪しつつ 110 時間保ち次に温度を 60°C に上げて 6 時間放置したるに漸次黄褐色に變せり次に  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を以て醋酸を中和し蒸氣蒸溜に附し其殘渣を過剰のエーテルにて取り乾燥後エーテルを驅逐したるに黄褐色の濃稠物質約 0.2g. を得たり石油エーテル又は水より結晶を得むこせしも成功せず次に稀薄酒精に溶し一週間 2°C に放置したるに無色針狀の結晶を生成せり(第一圖)收量少く融點を測定するに至らず



#### IV. オリザローレン (Oryzaloren)

第二表溜分(4)(5)及(6)は合併し金属 Na 上に約 10 時間加熱し Widmer 分溜塔を用ひ分溜せり

120—128°/2mm. 2.5g. 128—135°/2mm. 9.5g.

後の溜分は更に金属 Na 上に十分に處理して分溜を行ひたるに高沸點の 135°—140°/2mm. の部分最も酸素少し

試料 (g.)	$\text{CO}_2$ (g.)	$\text{H}_2\text{O}$ (g.)	C (%)	H (%)
0.1185	0.3803	0.1220	87.68	11.44
0.1600	0.5148	0.1649	87.13	11.47
$(\text{C}_9\text{H}_{16})_n$ として			88.20	11.80

次に水醋酸を溶媒として氷點降下法により分子量を測定せり

	試料 (g.)	溶媒 (g.)	氷點降下(度)	分子量
A	0.1410	20.880	0.09—0.10	264
B	0.2440	20.963	0.179	237
實驗數	{A 264 B 237			
計算數	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}$	272		

本溜分は無色稍粘稠性を有する液體にして蒸溜後一ヶ月以上を經過する時は青藍色を帯びたる淡黄色に變ず其 2 滴を約 5c.c. の水醋酸に溶し濃硫酸を 2—3 滴添加する時は漸次藍色を呈す (Liebermann 反應) 極輕微の香を有すエーテル石油エーテル四鹽化炭素石油エーテルには溶解し難く水醋酸酒精には稍溶解す臭素を脱色せず置換作用を起し  $\text{HBr}$  を生ず  $\text{KMnO}_4$  のアセトン溶液を脱色せず

#### A. オリザローレンの接觸還元

試料 5.7895g. を水醋酸 100c.c. に溶し白金黒 0.5g. を添加し水素の吸収量を測定し第二日より約 0.3g. の白金黒を追加して操作せしが極めて緩慢にして實驗誤差の増加を恐れ 4 日間にて中止せり

#### B. オリザローレンの發烟硝酸による酸化

Carter, Smith & Read<sup>(2)</sup>に倣ひ發烟硝酸を以て酸化を行ひしに固結せず黄褐色粘稠物質に變せり此物質を酒精に溶し冷却せしも結晶性物質を生成せず

#### C. オリザローレンの硫黄による脱水

試料 9g. に半量の硫黄華を混じ 180°—200° の油浴内  $\text{H}_2\text{S}$  の臭氣を發せざる迄熱しエーテルを以て處理しエーテル驅逐後金属 Na 上に熱し分溜せり

	收量	$n_D$
1. 125—135°/6mm.	2.17g.	1.4982
2. 135—145°/6mm.	2.80g.	1.5040

即ち原試料に類似するを知る尙 Sellen 脱水法を適用したるも類似の結果に終れり

#### D. オリザローレンの異性化

Semmler & Jones<sup>(3)</sup>が  $\alpha$ -Camphoren の異性化により複環性 Iso- $\alpha$ -Camphoren を得更に三環性 Diterpen に變じたる方法に倣ひオリザローレンの異性化を試みたり即ち試料 5.5g. に倍量の濃厚蟻酸を加へ振盪しながら 3 時間湯煎上に熱す初め紫色を呈し漸次黒褐色に變せり冷却後水にて稀めエーテルにて取り  $\text{KOH}$  溶液にて 2 回洗ひ燒芒硝を以て乾しエーテルを驅逐し Na 上に蒸溜せり

	$n_D$	$d_{20}^{20}$
125—140°/4mm.	1.26g.	1.5062
140—150°/4mm.	2.86	1.5036

即ち原試料に類似し異性化を認めず

次に試料 5g. に酒精 22g. と濃硫酸 4g. を加へ湯煎上に 30 分間熱し前と同一要領により酸と溶媒を除き Na 上に蒸溜せしが矢張り原試料と恒數近似し異性化

を認めず

本研究に對し加福工業部長中澤酸酵工業科長及萩原技師の御督勵を拜謝す尙實  
驗上池田理學博士並に有機化學科の方の御教示を乞ひ試料の採集に對し臺灣專賣  
局西村行一氏今村鷹之氏及村田吉熊氏等の御配慮を乞へり謹みて謝意を表す

猶 Diterpen の文獻調査に對し東(恒)理學士の御好意を謹謝す

### 文 獻

- (1) Jeanjean: C. r. 42 857, (1856); Ann. 101, 9, (1857).
- (2) " C. r. 43 103, (1856).
- (3) Perrot: C. r. 45 309, (1857); Ann. 105, 67, (1858).
- (4) Ordonneau: C. r. 102 217, (1886).
- (5) Scharz: Ann. 84 82, (1852).
- (6) Windisch: Arb. d. Kaiserl. Gesundheitsamte, 8 223—228, (1892).
- (7) Heinzelmann: Zeitschr. Spiritusind. 36 14, (1913).
- (8) 東 恒 人: 理化學研究所彙報 第7輯 第5號 506—525, 第7輯 第7號 763—775.
- (9) Semmler & Jones: Ber. 46 1566, (1913).
- (10) Ehestädt: Schimmel's Report. 165, (1910).
- (11) Hunderson & Collaborator: Journ. Chem. Soc. 101 2288, (1912).
- (12) Caster, Smith & Read: J. Soc. Chem. Ind. 542 T XLIV. (1925).

142,  
2851

終