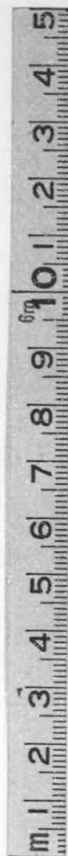


始



(日本化學會誌第五十四卷第十號別刷)

臺灣總督府中央研究所工業部報告

第 百 號

酸 柑 皮 油 に つ き て

潮 邊 惠 鎧

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

No. 100.

On Volatile oil from the Fruit of "Sankan"

By Keigai Sebe

(Reprinted from the Journal of the Chemical Society of Japan
Vol. 54 No. 11 1933).

1933



酸柑皮油につきて

(昭和八年八月十四日受領 昭和八年十月廿五日印刷)

瀬 邊 惠 鎧

酸柑は虎頭柑 (*Citrus Kotoku, Hayata*) の一種にして中部臺灣殊に新竹苗栗大湖附近、臺北州宜蘭附近に多く産出。その果實は大いさ外形共に夏蜜柑に類似し厚き果皮を有し果肉は酸味強くして食用に適せず。果皮と果肉との割合は成熟果にありて凡そ皮 60% 肉 40% なり。その果皮は未熟果に於いて約 1% 成熟果に於いて 1.5% の精油を含み共に Lemon 油様芳香を有し特に Oenanthol 又は Decyl aldehyde を想起せしむる香氣を永く留むる性あり。

酸柑皮油の成分中 95% 強が *d*-Limonene なることはその蒸溜成績及 Tetrabromide, Nitrosochloride によりて確めらるるもその主香成分はアルデヒド及高沸點部に含まるるアルコールとそのエステルなるを認む。アルデヒドの中最も多量を占むるは Octyl aldehyde 及 $C_{12}H_{24}O$ と考へらるる Diolefine aldehyde にして前者は Oenanthol 様後者は Citral 様香氣を與ふ。其他微量の Decylaldehyde をも含むものの如し。アルコール中最も多量を占むるは α -Terpineol 及 $C_{12}H_{22}O$ と考へらるる Diolefine alcohol にして前者は量に於いて稍々多きも香低く後者は Rose 油様の芳香を有し、酸柑皮油中の重要な芳香成分たり。これらアルコールのエステルも亦本油に含まれ $C_{12}H_{22}O$ なるアルコールのアセチルエステルは Bergamot 様の香氣を呈す。以上の外テルペンの低沸點部には一般柑皮油と同様微量の Pinene をも含むものの如く又 Limonene 部には α -Terpinene の存在を認め β -Phellandrene の混在するを推察せしめられたり。

尙鹽基性物質として N-methyl-anthranilic acid の Methyl ester の微量を含み又高沸點部の鹼化後には m.p. 133° の結晶性物質の存在を認めその性質より Lacton 性物質なる事を想はしめたり。

酸柑皮油はその物理恒數より見る時は苦橙油よりも甘橙油に近く且この傾向が未熟果皮油よりも成熟果皮油に於いて著しきことボンカン皮油につきての報告¹⁾とよく類似す。尙酸柑皮油は殆どその全部が *d*-Limonene によりて占めらるゝにより Limonene 以外の成分は研究極めて困難なるも幸ひ精油の收得量稍々大なりし爲或る程度迄各成分の檢索を行ひ得たるも尙その中には推定の範圍を出でざるものあるは餘儀なき處とす。

實 驗 之 部

試 驗 材 料

a) 未熟酸柑果皮を蒸氣蒸溜に附し得たる油は果皮に對し 0.98% の收量を示し微綠色螢光を伴ひ Lemon 油様快香を有す。(昭和七年十二月初旬大湖産酸柑につきて)

d_4^{19} 0.8480; n_D^{19} 1.4790; α_D^{19} +91.21°; $[\alpha]_D^{19}$ +107.81°; 酸價 0; エステル價 2.22;
アセチル化後のアセチル價 14.81.

b) 成熟果皮油は果皮に對して 1.57% の收量を示し Lemon 油様香氣あり微黃色を帯ぶ。(昭和七年二月中旬大湖産酸柑につきて)

d_4^{15} 0.8460; n_D^{15} 1.4719; α_D^{15} +92.4°; $[\alpha]_D^{15}$ +108.96°; 酸價 0; エステル價 6.25;
アセチル化後のアセチル價 12.70.

1) 池田, 藤田: 本誌, 51 (1930), 349~354. 當部報告第四十五號 23 頁

いづれも FeCl_3 溶液によるフェノールの反応なく Schiff 氏試薬に對するアルデヒド反応は強く現はる。 NaHSO_3 法によりアルデヒドの定量を行ふに 1% 強のアルデヒドを含有するを知る。

蒸溜の結果は未熟果皮油も成熟果皮油も著しき差異を示さず。即ち 618 g の油を 8 mm に於いて蒸溜するに 51~52° に溜出するもの 388 g, 52~53° に溜出するもの 165 g 残留油 49 g を得。 51~52°/8 mm の沸點を有するものは Oenanthol 様香氣を有する、無色の油にして次の恒數を有す。

$$d_4^{12} \ 0.8480; \quad n_D^{12} \ 1.4760; \quad \alpha_D^{12} +93.8^\circ.$$

52~53°/8 mm の油も略同様の性質を有す。

$$d_4^{12} \ 0.8480; \quad n_D^{12} \ 1.4769; \quad \alpha_D^{12} +97.3^\circ.$$

残留油は未熟果より得らるるは濃綠色、成熟果より得らるるは黄色を呈しいづれも芳香を有する稍々粘稠の油にして次の恒數を有す。

$$d_4^{12} \ 0.8780; \quad n_D^{12} \ 1.4815; \quad \alpha \text{ 不明.}$$

テルペン溜分

b.p. 51~52° 及 52~53°/8 mm の油を共に NaHSO_3 の飽和溶液とよく振盪して析出する結晶を分離し Na_2CO_3 溶液を加へて再生せるアルデヒドをエーテルに集め尙 NaHSO_3 溶液に移行溶解せるアルデヒドをも同様にしてエーテルに集めエーテルを溜去するに微量油状アルデヒドを得たり。このものは強き Oenanthol 様香氣を有し強く Schiff 氏試薬に反應す。之より Semicarbazone を得んと試みたるも少量に過ぎて目的を達せず。但し後記の如く蒸溜残油中より稍々多量の Octyl aldehyde を検出せる結果より見れば恐くその一部ならんと考へらる。

アルデヒドを除去せる後の油は全然アルデヒド臭を失ふ之を 8 mm にて蒸溜するに 50~51° に溜出するもの 410 g, 51~52° のもの 174 g なり。之を別々に Na を加へて三回宛蒸溜するに

初溜 49~50°/8 mm 58 g; 主溜 50~51°/8 mm 437 g; 終溜 51~52°/8 mm 53 g.

49~50°/8 mm の b.p. を有する部分を更に精溜するに b.p. 殆ど一定せるも之を前後三部に分ちて恒數を検するに次の如し。

第一溜分	d_4^{22}	0.8480	n_D^{22}	1.4741	α_D^{22}	+82.2°
二	〃	〃	〃	1.4738	〃	+95.5°
三	〃	〃	〃	1.4724	〃	+96.3°

以上の如くテルペン初溜部は全體として比重稍々大きく又その最も初に溜出する部分屈折率大きく旋光度低き成分を含むを知る。Lemon 油其他柑橘皮油の初溜に微量の Pinene を含むことは屢屢報告されたる處なるがここに得られたるテルペン初溜部も亦 Pinene を想はしむる香氣あり。よりに第一溜分 20 cc を取りて常壓にて蒸溜し b.p. 174~174.5°; d_4^{22} 0.8484; n_D^{22} 1.4748; α_D^{22} +81.7° なる油を得これにつきて Chace の方法に従ひ²⁾再三 Nitroschloride を作りて Pinene の存在を確めんとせるも遂に確證するに到らざりき。

d-Limonene 初溜分を除けるテルペン部は次の如き性質を有す。

$$\text{b.p. } 176.8-177.5^\circ; \quad d_4^{24} \ 0.8450; \quad n_D^{24} \ 1.4738; \quad \text{M.R. } 45.25; \quad \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{F}_2 \text{ として } 45.24; \\ [\alpha]_D^{24} +122.2^\circ \text{ (液状にて)}$$

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

(1) Tetrabromide; 試料 10 g を 50 cc の氷醋酸に溶解し水と鹽にて冷却しつつ Br_2 の氷醋酸溶液を滴下し Br_2 の吸収終れる後暫時冷却せるに重き油狀物質を沈降し容易に結晶せず。之に少量の水を加へて自濁せしめ冷却を繼續するに多量の結晶を生ず之を吸濾し氷醋酸より再結晶するに針狀又は鱗片狀の輝ける結晶となる。

$$\text{m.p. } 104-105^\circ; \quad [\alpha]_D^{25} +73.05 \text{ (0.750 g in 10 cc CHCl}_3\text{)}$$

この臭化物よりして酸柑皮油の主成分が d-Limonene なる事を知る。尙精製氷醋中に於いて臭素添加により多量の液狀物質を生じ結晶性四臭化物の成生少きは Wallach の報告³⁾と一致するより後には多少條件を變へて比較的好收量を以つて四臭化物を結晶せしめ得たり。

(2) Nitroschloride; 試料 5 g を氷醋酸 12 cc にとかし Amylnitrite 7 g を加へ強く冷却し之に濃鹽酸 6 cc 氷醋酸 6 cc の混合物を加ふるに濃綠色を呈す。暫時にして少量の水を注加すれば綠色の油を析出し直ちに結晶す。之を濾別し素焼板上に乾燥すれば白色結晶となる。 m.p. 103~104°. 之より Wallach に従ひ⁴⁾ CHCl_3 を用ひて α - 及 β -Nitroschloride を分離しその m.p. を検するに共に 105~106° にて融解するを認めたり。この點ボンカン皮油につきての池田、藤田兩氏の報告⁵⁾に近きもここには只 d-Limonene を確認する程度に止めたり。

(3) HNO_2 の作用; 試料 10 cc を 10 cc の石油エーテルにとかし之を冷却しつつ NaNO_2 6 g を水 8 cc にとさせるものを加へ更に氷醋酸 6 cc を加へて暫時温湯にひたしたる後氷室中に二日間静置す。初め綠色を呈するも後黄橙色に變じ二液層の境界に皮膜様に黄色物質を生ず。之を濾過し濾紙に残れる黄色粘稠の物質を再三石油エーテルにて洗ひたる後 CHCl_3 にとかし CHCl_3 を逐へば粘稠樹脂様の物質を残し冷却するも結晶せず。之を少量の氷醋酸又はエーテルにて處理する時は極微量の結晶性物質を残す。之よりしてこゝに得られたる Nitrosite は大部分液狀の Limonene nitrosite なる可きも一部に結晶性 nitrosite を與ふるテルペンの存在を推想せしめたり。

α -Terpinene, β -Phellandrene 上述の如く酸柑皮油のテルペン中には結晶性 Nitrosite を與ふる物質の微量に存在するを認めたるを以つて更にテルペン溜分を精溜し旋光度の低下し初むる部分を集め檢索をつづけたり。本試験に用ひたる溜分は次の如き恒數を有す。

$$\text{b.p. } 176-177^\circ; \quad d_4^{20} \ 0.8520; \quad n_D^{20} \ 1.4732; \quad \alpha_D^{20} +83.6^\circ.$$

(1) Nitrosite; 試料 15 g に就きて d-Limonene に試みたると同様の方法によりて粘稠樹脂様の Nitrosite を作り反復して CHCl_3 及 CH_3OH にて處理せるに微量の結晶を得。之を吸濾して少量の CHCl_3 にて洗ひ素焼板上にて乾燥せる後酒精より再結晶せしむるに m.p. 150~152° となり二回再結晶して m.p. 153~154° に達せり。結晶形明かならざる微黄色結晶にして α -Terpinene の Nitrosite (m.p. 155°) と同一物ならんと考へらるるも Nitrolamine に變化して確むるが如き方法は微量の爲め斷せり。

(2) KMnO_4 溶液による酸化; 試料 21 g に氷 1 kg を加へ強く振盪しつつ KOH 44 g KMnO_4 100 g を水 1200 g にとさせるものを徐々に加へその間外部よりも氷水を用ひて冷却し約四時間にして酸化を終る。一夜氷室中に静置後 MnO_2 を濾過し濾液を CO_2 を通じつつ水浴上にて蒸發し殆ど乾固せしむ。残留物を熱酒精にて抽出し酒精を溜去すれば少量の結晶を生ずるも無機物質なり。之を濾別したるものは極めて粘稠なる水飴様物質にして水、酒精にはよく溶くるもエーテル、 CHCl_3 にはその一部のみとくも大部分は溶解し難し。之を純酒精にとかし HCl を加ふるに稍々多量の KCl を晶

3) Wallach: *Ann.*, 227 (1885), 281; *Ann.*, 264 (1891), 14.

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

5) 註(1)に同じ。

出す。よてここに得られたる酸化生成物の主要部分が一種の有機酸なる事を認め KCl を濾別せる後酒精を溜去し残れる微黄色粘稠の油を氷室中にて冷却静置するに四五日にして稍々多量 (0.5 g 程) の美しき針状結晶を得たり。このものは水、酒精、エーテルに溶くも CHCl_3 , C_6H_6 等には溶け難し。結晶形の明かなるにも拘らず再結晶によりて精製すること稍々困難にして約十回水又はエーテルより精製せるものは $184\sim 185^\circ$ の融点を示せり。旋光性を有せず。このものは Limonene の酸化生成物として知られたる Limonetrione (m.p. $191\sim 192^\circ$) にあらずしてその融點及有機酸なる點より見て α -Terpinene の酸化の進展によりて生ぜる不旋性 α - α' -Dioxy- α -methyl- α' -isopropyl-adipic acid (分解點 189°) なりと考へらる。尙再結晶によりて融點の一定し難きは Limonetrione を伴へる爲か又は一部の酸が Dilacton に變化するによるものと考へらる。之を確むる爲にこの酸 0.3 g を濃鹽酸 5 cc と共に逆流冷却器を附して冊分間水浴上に加熱したる後減壓して水及 HCl を除去し更に不變の酸を除く爲に少量の稀薄 KOH 溶液を加へ生成せる Lacton をエーテルにて抽出しエーテルを溜去して残れる結晶を再三酒精より結晶せしむるに原酸よりも著しく融點低下し $71\sim 72^\circ$ を示す。輝ける針状結晶。このものは Wallach の云ふ⁶⁾ m.p. $72\sim 73^\circ$ の Dilacton と同一物と考へらる。以上の結果より α -Terpinene の存在を確め得たるが Nitrosite 生成の模様より見る時は成熟果に於いて未熟果よりも稍々多量を含有するもの如し。

尙 KMnO_4 による酸化生成物中には上記の酸以外に粘稠な中性物質をも含み濃鹽酸を加へて加熱し上記の酸を加え鹽より遊離せしむる時強き臭ある物質に變化せり。よて上記の酸を結晶せしむる前に CHCl_3 を用ひて之を抽出し酸と分ち CHCl_3 を溜去するに微量の黄色油状物質を残せり。冷却するも結晶せず。微量の爲に之を精製して恒数を検すること能はざりしもその香氣は Cinnamic aldehyde 又は Cumic aldehyde に類似す。之を酒精に溶かし常法によりて Semicarbazone を作るに微量の結晶を生じ本精より再結晶せるものは m.p. $204\sim 205^\circ$ 針状結晶たり。之を Cumic aldehyde semicarbazone (供試物 m.p. $209\sim 210^\circ$) Cinnamic aldehyde semicarbazone (供試物 m.p. $207\sim 208^\circ$) と混融するに拾數度の降下を示せり。以上の事實は酸柑皮油の Terpene 部に β -Phellandrene を含み KMnO_4 により酸化されて Glycol となり無機酸の作用を受けて Tetrahydro-cumic aldehyde を生ぜるものと考ふれば容易に説明し得べくアルデヒドの香、Semicarbazone の m.p. も文献とよく一致す。⁷⁾ 但し β -Phellandrene に相當する Nitrosite は數回の試験にも拘らず得られざりき。このことは含有量少き爲か又は Limonene, α -Terpinene の Nitrosite を混生する爲か明かならず。

α -Terpineol 上記のテルペン部の精製にあたりて Na を用ひてアルコールを除くが後溜せる Na-化合物に水を加へて分解すれば稍々多量の油を生ず。之をエーテルにて集め蒸溜するに $90\sim 98^\circ/7\text{ mm}$ の沸點を有する油約 9 g (原油に對し 1% 強) を得。その比重、香等より判斷して Terpineol を主成分とすと思はるるも Nitroso-chloride は結晶せず。よて再度 Na を加へて蒸溜し非アルコール物質を除きたる後分溜するに $92\sim 93^\circ/7\text{ mm}$ の沸點を有する油 4.8 g を得たり。その恒數次の如し。

$$d_4^{15} \ 0.9410; \quad n_D^{15} \ 1.4753; \quad [\alpha]_D^{15} +43.57^\circ \quad (\text{液状にて})$$

その 1 g をとり Phenylisocyanate 1 cc を加へ密栓して放置するに暫時にして微細なる針状結晶を析出するも大部分は永く液状に留り一週後に到りて漸く結晶せり。之を濾別したる後稍々多量の石油エーテル (b.p. $60\sim 70^\circ$) を加へて Phenylurethan を溶解せしめ Diphenylurea と分ち石油エーテル

6) Wallach: *Ann.*, 356 (1907), 213; 362 (1908), 267. 7) Wallach: *Ann.*, 340 (1905), 12.

を除ける後残れる結晶を酒精より數回再結晶せしむれば無色針状の結晶となり m.p. $112\sim 113^\circ$ を示し α -Terpineol phenylurethan と混融するも融點變化なし。

尙ここに得られたる溜分が全部 α -Terpineol よりなるものとすれば酸柑皮油のアルコール中最多量を占むることとなるが何故かテルペン溜分以上の沸點を有する部分には之を確認し得る程多量に存在せずしてテルペン溜分を Na を加へて蒸溜せる残留物中に多く發見せり。是元より分溜の不完全にもよる可きも或は Na と加熱することにより Terpene の一部が Terpineol に變化せしによるかと思はる。但し原油のアセチル價より見る時は Terpene alcohol とし 3% 内外を含む事となりむしろ初めより原油中に α -Terpineol を含むと考ふるが適當なるが如くも思はれその真相明かならず。

b.p. $53^\circ/8\text{ mm}$ 以上の部分につきて

酸柑皮油のテルペン溜去後の油は未熟果よりせるものは綠色、成熟果よりせるものは黄色を有し稍々粘稠なるがその香氣は複雑にしてアルデヒド、アルコール、エステル等種々の成分を含むことを想像せしめたり。よて先づ 5% H_2SO_4 と振盪して鹽基性物質を除き次に NaHSO_3 溶液と振盪してアルデヒドを除き残留せる油を分溜し各部分を酒精加里によりて鹼化して得らるるアルコール、酸等の部分につきて検索を行へり。

鹽基性物質 未熟果皮油及成熟果皮油のいづれにありても微量の鹽基性物質を含む。即ち 46 g の試料を凡そ同容の 5% H_2SO_4 にて四回抽出し H_2SO_4 溶液を數回エーテルにて抽出し非鹽基性物質を除きたる後稀薄アンモニアにて中和しエーテルに抽出するに 0.3 g の微黄色油を得。水と鹽を用ひて冷却するも極めて粘稠となるのみにて結晶せず。エーテル溶液は青色を伴へる黄色を呈し動搖せしむればかすかに螢光を認む。強き橙花油様香氣を有するにより Anthranilic acid ester の如きものと思ひ酒精、エーテル等溶液にてビクレートを作りて確めんとせるも目的を達せず。よて無水醋酸及醋酸曹達と共に煮沸しアセチル化し融點高き結晶體を得んとせるが得られたるものは m.p. $50\sim 54^\circ$ 、再結晶せるも 68° に過ぎず且つ幾分粘滑にして蠟様の感を伴ふより純粹にあらず。更に一部を N/2 酒精加里にて鹼化後中和してエーテルに抽出せるに微黄色針状結晶を得たり。m.p. $113\sim 115^\circ$ なるも酒精より再結晶一回にして 175° の高き融點を示せり。微量の爲精査し得ざりしも只この鹽基性物質が Anthranilic acid ester と極めて類似する性質を有すること及鹼化後に得らるる酸は Anthranilic acid よりも高き融點を有することを知れり。

昭和七年十二月に採集せる未熟果皮の油より上に述べたる順序により抽出せる鹽基性物質は無水醋酸及醋酸曹達と煮沸せるに微量ながら明かなる Acetyl 誘導體の針状結晶を生じ m.p. $112\sim 113^\circ$ を示せり。酒精より再結晶せるものは $114\sim 115^\circ$ の明瞭なる融點を有す。之と比較せん爲に Anthranilic acid methyl ester 及 N-methyl anthranilic acid methyl ester の Acetyl 誘導體を作りたるに前者は Mehner の報せる如く⁸⁾ m.p. $100\sim 101^\circ$ の美しき針状結晶なるも後者は文献に記載を見ず合成したるものは多く液状物質にしてその中に微量の結晶を含むこの結晶を酒精より再結晶するに m.p. 114° を示し未熟酸柑皮油より得たるものと融點等しく混融の結果は融點變化なし。以上の各種の事實を考へ合はせば酸柑皮油中には限跡とも呼ぶ可き量ながら N-methyl anthranilic acid methyl ester を含むことは疑なし。

アルデヒド 鹽基性物質を除去せる油 45 g を三倍容の NaHSO_3 飽和溶液とよく振盪するに多量の附加物を生じ粥状となり極めて濾過し難きより多量のエーテルを加へて反復洗滌して濾し NaHSO_3 附加物より不變の油を分離せり。このエーテルによる洗滌濾過に際し未熟酸柑皮油に初め

8) Mehner: *J. pr.*, [2] 64 (1901), 83.

より帯びたる緑色が完全に失はれたる事は注目すべき現象と思はるもその真相は遂に明にすること能はざりき。NaHSO₃ 附加物に Na₂CO₃ 溶液を加へて Aldehyde を再生せしめエーテルにて抽出しエーテルを溜去するに約 8 g の微黄色の油を残す。強き Oenanthal 及 Citral 様香氣あり Schiff 氏試薬に反應す。之を 7 mm にて蒸溜するに次の溜分を得たり。

(1)	b.p.	54~56°	3g	無色
(2)	〃	88~92°	0.4g	微黄色
(3)	〃	92~95°	1.00g	〃
(4)	〃	170~180°	1.4g	緑色 残渣凡そ 1g.

(1) の部分は再溜するに次の恒数を示せり。

b.p. 54~56°/8 mm; d_4^{15} 0.8258; n_D^{15} 1.4205; α ± 0 .

強き Oenanthal 様香氣を有す。是等の性質より Octyl aldehyde を主成分とするものと考へらる。試料 1 g を取り酒精溶液より常法に従ひ Semicarbazone を作るに結晶の生成極めて微量なるものもその m.p. 99~100° にして Octyl aldehyde の Semicarbazone と殆ど一致す。但しこれらの Fatty aldehyde の Semicarbazone は融點殆ど類似するが故にこの事實のみより断定し難きも Semicarbazone の生成極めて微量なりしが爲にその精査を中止せり。

試料 1 g をとり β -Naphthyl amine 及 Pyruvic acid 各 1 g を加へて純酒精に溶解し水浴上に二時間煮沸すれば稍々多量の結晶性 Naphthocinchonic acid を生ず。之を沸騰せる醋酸より三回再結晶せしむれば m.p. 231~235° となる。無色の微細なる針狀結晶なり。之を武田化学薬品會社より購入せる Octyl aldehyde より作れるものと比較するに融點等しく混融するも變化なきより酸柑皮油のアルデヒドの過半が Octyl aldehyde なる事を知れり。

(2) 及 (3) の部分は之を 15 mm にて再溜するに少量 100~110° にて溜出するも大部分は 119~123° にて溜出す。100~110°/15 mm の沸點を有するものは Citral 様の香もあるも更に重厚なる感を作り Decyl aldehyde 附近のものとも考へらるるも微量の爲精査せず。

119~123°/15 mm の沸點を有するものは d_4^{25} 0.9093; n_D^{25} 1.4837; 微黄色を呈し Citral, Decyl aldehyde 等に類する強き香を有す。臭素を吸収するが故に不飽和アルデヒドなるを知る。酒精溶液に於いて常法により Semicarbazone を得んとせるも微量の m.p. 258~260° (分解) の結晶を生ずるのみにして融點の過度に高き點よりするも收量の極めて少き點より見るも本アルデヒドの Semicarbazone なりや否や疑はしく精査せず。本アルデヒドの元素分析の結果次の如し。

試料 0.1042 g; CO₂ 0.3061 g; H₂O 0.1040 g; C=80.11%; H=11.09%.

この數値は C₁₁H₁₈O (C 79.52% H 11.84%) C₁₂H₂₀O (C 80.00% H 11.11%) C₁₃H₂₂O (C 80.41% H 11.34%) 等の Diolefin aldehyde に相當す。本アルデヒド 1 g を純酒精 10 cc に溶かし同量宛の β -Naphthyl amine 及 Pyruvic acid と共に水浴上に二時間煮沸し冷却すれば Naphtho-cinchonic acid の結晶を生ず之を氷醋酸より再結晶すれば m.p. 231~232° を示す輝ける針狀結晶にしてかすかに黄色を帯ぶ。この結晶を元素分析して炭水素を定量するに次の如し。

試料	CO ₂	H ₂ O	C%	H%
0.0753 g	0.2239 g	0.0475 g	81.00	7.01
0.0938 g	0.2775 g	0.0624 g	80.68	7.39

燃焼の困難なる爲か數値に幾分の差異あり。之を $C_{10}H_{16}$ $\begin{matrix} N=C-R \\ | \\ C=CH \\ | \\ COOH \end{matrix}$ なる構造を有するものとして計算値を求むるに次の如し。

R=C ₁₁ H ₁₉	即ち C ₁₂ H ₂₀ O	なるアルデヒドとして	C=80.43%	H=7.24%
R=C ₁₂ H ₂₁	〃 C ₁₃ H ₂₂ O	〃	C=80.62%	H=7.49%
R=C ₁₁ H ₁₇	〃 C ₁₂ H ₁₈ O	〃	C=80.86%	H=6.76%
R=C ₁₂ H ₁₉	〃 C ₁₃ H ₂₀ O	〃	C=81.03%	H=7.01%

これより見る時は C₁₂ 又は C₁₃ の Diolefine 或は Triolefine 系アルデヒドのいづれにも該當するもアルデヒドの物理恒數及分析値より見て C₁₂H₂₀ とするを至當とす。このことは後文記載のアルコールの酸化によりて生ずるアルデヒドがここに得られたるアルデヒドと同一物なる點より考ふるも不當にあらず。尙 C₁₂H₂₀O F₂ として分子屈折を計算するも實測値とよく一致す。

M.R. 實測値 56.61 計算値 56.69

(4) の溜分及蒸溜残渣は尙上記アルデヒドの香氣あるも綠色を帯び粘稠性強し微量の爲精査せず。

アルコール及エステル 酸柑皮油の高沸點部より鹽基性物質及アルデヒドを除去せる油は微黄色を帯び強き Bergamot 様香氣を有す。その 37 g を 9 mm にて蒸溜するに

(1)	54~58°	26.5 g
(2)	60~75°	0.5 g
(3)	94~110°	3.1 g
(4)	110~122°	1.7 g
		残渣 5 g

その中 (1) は沸點、比重、香氣等より見て α -Limonene よりなるテルペンなること明かなれば光をテルペン部に加へて試験に供せり。

(3) は Geraniol に類する香氣を有し主としてアルコールよりなると考へられ (4) は Bergamot 様香氣を有しエステルを主成分とするものと見らるるよりまづ (3) (4) の溜分を集めて酒精加に於て鹼化し遊離アルコール及エステルを形成せる酸性物質を分離しこれを検索せり。

(イ) **アルコール** 鹼化後のアルコール混合物は之を 14 mm にて分溜するに (a) 112~114° のもの 1.2 g, (b) 118~124° のもの 2 g, (c) 121~131° のもの 0.8 g を得。 (a) 及 (b) は酸柑皮油のアルコール中最も主要なる芳香成分を爲せるものにして更に精溜せるものは次の恒数を有す。

b.p. 118~120°/14 mm; 93~94°/4 mm; d_4^{25} 0.9099; n_D^{25} 1.4863;

$\alpha \pm 0$ (クロロホルム溶液にて)

無色透明の油にして強き Rose 油様香氣ありて鎖狀アルコールなるを思はしむるもその沸點、比重等より見れば Decyl alcohol 以上の高級のものとも考へらる。尙幾分のテルペンアルコールを混すべきを思ひ試料を粉砕せる Phthalic acid anhydride と共に水浴中にて加熱し常法によりて Phthalic acid ester として精製を試みたり。然るに本アルコールの Phthalic acid ester は極めて生じ難く微量得られたるものを銀鹽にかへて Geraniol Citronellol 等と比較せんとせるも銀鹽は C₆H₆ 其他の有機溶剤に溶け難きを知れり。多量の C₆H₆ を用ひて微量の結晶を得たるも再結晶に際して一部分解を伴ふものの如く幾分黴色を帯びその融點一定せず熱し方によりて 164~165° なることあり又 182° なる事あり融解と同時に分解す。

本アルコールは Phenyl isocyanate と混すれば即時發熱して作用し多量の結晶を生じ全體が固まる程

度となるもいづれも Diphenyl urea のみにして数回共結晶性 Phenyl urethan を得ずして終れり。又 Pyridine 溶液にて Diphenyl carbamic acid chloride と共に水浴上に加熱すれば初め赤色の溶液となり次いで美しき無色針状結晶を生ずるも暫時にして消失す。反應生成物を強く蒸氣蒸溜に附し殘留物質を検査するに粘稠なる液状物質にして結晶性 Diphenyl urethan を認めず。只この際 Diphenyl carbamic acid chloride が大部分 Diphenyl amine (m.p. 53~54°) に變化することは比較の爲に行ひたる Geraniol diphenyl urethan 生成の場合と對照して著しく相異するを認む。

以上各種の反應はいづれも所期の結果を得ざりしも本アルコールが Geraniol, Citronellol, Nerol 等のいづれにもあらざることを示すものと考へらる。本アルコール元素分析の結果次の如し。

試料	CO ₂	H ₂ O	C%	H%
0.0909g	0.2650	0.0937	79.51	11.45
0.1605g	0.4609	0.1641	79.84	11.38

この數値より見る時は C₁₅H₂₄O (C 79.59% H 12.24%) C₁₅H₂₅O (C 79.12% H 12.09%) の如き Diolefine alcohol よりもむしろ C₁₅H₂₂O (C 80.41%, H 11.34%) C₁₅H₂₀O (C 80.00% H 11.11%) の如き Triolefine alcohol に近きも分子屈折は C₁₅H₂₂O F₂ とする時最も計算値と一致す。

M.R.	實測値		C ₁₅ H ₂₂ O F ₂	計算値	
	57.46			58.07	
	61.88		C ₁₅ H ₂₀ O F ₂	62.67	
	56.82		C ₁₅ H ₂₀ O F ₃	57.54	
	61.25		C ₁₅ H ₂₂ O F ₃	62.27	

尙二重結合の數を知る爲に臭素吸収量を檢するに試料 0.850 g は臭素 1.340 g を吸収するを見る (CHCl₃ 溶液にて)。

即ち試料 1 g につき Br ₂ 1.577 g. 理論値 C ₁₅ H ₂₂ O F ₂ として 1.756 g	
C ₁₅ H ₂₄ O F ₂	1.831g
C ₁₅ H ₂₀ O F ₃	2.664g
C ₁₅ H ₂₂ O F ₃	2.471g

即ち分析の結果は上記の如く C₁₅H₂₀O 又は C₁₅H₂₂O に近きも臭素吸収量は粗 Diolefine alcohol に相當するを認む。

本アルコールは容易に Acetate を生ず即ち試料 1 g を 2 cc の無水醋酸及 1 g の醋酸普達と共に油浴上に二時間煮沸し後水を加へ重曹溶液にて醋酸を除き生ずるエステルをエーテルに集むるに次の油を得たり。b.p. 116~120°/10 mm; d₄²⁰ 0.9120; n_D²⁰ 1.4916 強き Bergamot 様香氣を有す。その 0.52 g につきてエステル價を測定するに 248.5 を示す。計算値 CH₃CO₂ C₁₅H₂₁ として 250 CH₃CO₂ C₁₅H₂₃ として 235。この Acetate のエステル價より見る時は本アルコールは C₁₅H₂₄O にあらずして C₁₅H₂₂O と考ふるを至當とす。

尙本アルコールが Primary alcohol なることはこれを酸化してアルデヒドを與ふることによりて確めらる。即ちアルコール 2 g を CrO₃ 1.5 g 濃硫酸 1.2 g 水 40 cc の混合溶液に加へ水浴上に二時間振盪しつつ加熱すれば強き Citral 様香氣を發するに到る。之を蒸氣蒸溜して溜出するアルデ

ヒドをエーテルにて抽出すれば微黄色にして前に得たる酸柑皮油高沸點部のアルデヒドと同様の香氣ある油を得。之より β-Naphthylamine 及 Pyruvic acid によりて Naphtho-cinchonic acid を作るによく結晶して m.p. 229~230° を示し再結晶すれば m.p. 230~231° となり前に得たるアルデヒドより作れるものと混融するも融點變化せず。以上各種の事實より酸柑皮油の主香成分を爲せるアルコールは C₁₅H₂₂O なる Diolefine primary alcohol なるを結論し得。本アルコールの含有量は 1% に充たずして未熟果及成熟果の油合せて約 2 kg より僅かに拾數瓦を精製し得たるに過ぎず。結晶性誘導體を得ること能はざりしは遺憾なるも止むを得ず。

(ロ) **結晶性物質** 酸柑皮油の高沸點部を鹼化後前記アルコールを除去せる更に沸點高き部分は尙前記アルコールの香を止め其他各種の物質を含むが如きも精査し得ず。只鹼化前には高沸點部に結晶性物質を認めざりしも鹼化後には 13 mm にて蒸溜する時 134° 附近の溜分より少量の結晶を析出し始め 143° 附近の綠色螢光を有する最終溜分には長大なる針状結晶として含まるるを認めたり。但し成熟果皮より得たる油に就きてはかゝる現象を認めざりき。この結晶性物質は素焼板上にて乾燥せしむるに m.p. 129~130° を示す。輝ける無色針状の結晶にして香氣を有せず。酒精アセトンによくとけエーテルは稍々多量を用ひて溶解す。酒精溶液は流動せしむる際に青紫色螢光を呈す。木精、アセトン、酒精等より再結晶を行ふも融點は常に動搖して一定せず。エーテルより再結晶を反復せるものも 133~134° 迄上昇せしめ得たるのみ。本結晶は中性物質なるも一定 KOH にはよく溶解し稀釋すればエーテルにて抽出し得る状態となる。微量の爲精製も不十分に又誘導體を作る試みも失敗せるも上述の性質より見て柑皮油に見受けらるる Citripten (m.p. 147°) Bergapten (m.p. 188°) の如き Aromatic lactone ならんと思はる。

(ハ) **有機酸** 酸柑皮油の高沸點部のエーテルを鹼化して得らるる酸はその加里酸につきて Caodyl 反應により醋酸の存在を確めたる外精査し得ず。未熟果及成熟果の皮油より得たる酸性物質を集め 10 mm にて分溜するに主溜分として 54~57° の沸點を有する稍々粘稠なる液状酸を得。その沸點香氣より見て酪酸、續草酸、Capronic acid 等を思はしむも之を銀鹽、カルシウム鹽にかへて分析せんとする企ては之等鹽類の微量なる爲分離精製困難にして失敗せり。尙蒸溜殘渣中より微黄色針状結晶の酸を分離せるがその融點は容易に一定せず融解に先ちて一部分解し 130~135° にて暗色化し 160° に於いて融解すその本性明かならず。

本實驗に際し御指導を賜はりたる加福博士及材料蒐集に御助力下されし岩元清氏に感謝す。

(臺灣總督府中央研究所工業部に於いて)

昭和8年11月15日印刷
昭和8年11月20日發行

臺灣總督府中央研究所
(臺北市幸町)

印刷人 松 井 方 利
東京市深川區白河町四丁目壹番地一

印刷所 東京印刷株式會社
東京市深川區白河町四丁目壹番地一

終