

工業化學雜誌第拾九編第貳百拾九號

(大正五年五月)

報 文

香茅油の成分に就て (第一報)

理 學 士 加 福 均 三

一、香茅油の性状

本報文に於て著者が單に香茅油と稱するは臺灣新竹廳下單蘭庄津島香油農場に於て製せられたるものにして蒸溜後約一ケ年を経過したるものなり而し其原植物は曩に惠澤、篠崎、賀田三氏が試験に供せし精油の原植物と全く同一なりとす該原植物の學名に關しては管て賀田工學士は早田理學博士の説として *Andropogon odorata* (anthor?) なるべしと紹介せられしも余は其揮發油の化學的見地より此者が恐らくは *Cymbopogon citratus* Stapf 若くは其變種なるべきを想像せざる能はず

香茅油に關しての文献は本誌第十六編(大正二年)に於て惠澤貞次郎(五四一—五四九)篠崎英之助(五五〇—五六一)及び賀田立二(九四三—九六一)等によりての報文の他には獨國ミルティツのシンメル會社年報(Report of Schimmel & Co., 1913 APL. 72)に現はれたるものあり是等の文献中に公にされたる香茅油の性状を表示すれば

著者	比 重 ^(d₁₅)	旋光度 ^(α_D)	酸數	アルデハイド分		溶解度
				酸性法	中性法	
惠 澤	〇・八九三一	右左零度	二・一	—	—	—
篠 崎	〇・八八六八	右〇・一七度	三・七三	六・五	六・四	無水酒精一容以内
賀 田	〇・八八三八	右左零度	五・三二	(六九・三五)	六・三	九五%酒精一容以内
シ氏一號	〇・九一三九	右左零度	—	—	七・五	七〇%酒精二容半以内
同第二號	〇・八八二一	左〇・一三度	—	—	七・六	無水酒精一容以内
同第三號	〇・八六五四	左〇・〇六度	—	—	五・四	無水酒精一容以内
同第四號	〇・八六六四	左〇・〇六度	—	—	五・六	九五%酒精半容以内
同第五號	〇・八八三六	左〇・一〇度	—	—	六・九	同
					六・五	無水酒精一容以内

の如くにして惠澤氏は香茅油はレモンガラス油と類を同することを明にし次で篠崎工學士は其主成分シトラルを其セミカーバズンによりて證明し(融點一六四度)又本油のアルデハイド含量を測定すると同時にアルデハイド以外に尙テルベン類及びアルコール類の存在せるを説きたり賀田工學士は更にシトリデンシアン醋酸(融點一二〇度)純粹なるものは一二二度なる筈)により本油中に於けるシトラルの存在を慥かむると同時にシアン醋酸鹽の炭酸曹達に對する性質を應用し〇二五%のシトロネラルの存在を主張し且非アルデハイドの蟻酸挿入よりシトロネラルの存在すべきを指示したり然れども氏はシトリデンシアン醋酸の外何等確然たる誘導體を得るを得ざりしが如し又氏はテルベン質の沸點より此者が含有するテルペンはデイペンテン、カーヂェストリン、ターピノリン、ターバイニン、フェンチン、セスキターピニン等の中なるべきを説けりシンメル會社の年報は前掲の表を掲げたる外單に其比重低く溶解度小なることを述べ西印度産レモンガラス油に類することを述べたり

著者の試料は前述の如く津島香油農場に於て製油後約一ヶ年を経過したる者にして深赤褐色を帯び稍粘稠性を呈したり其性状次の如し

比重	〇・八八二九(二二度)	〇・八六九六(四〇度)
屈折率	一・四八七四(一七・五度)	一・四八五〇(二二・五度)
旋光性	不明(但左右一〇分ノ一度以内)	
酸数	三・一	
比粘度	三・一(一八度)	
溶解度	一容以内の無水酒精に可溶(一八度)	

右の中比重はピクノメターを用ゐる一は氣温に於て他は四〇度の恒温槽に浸して是を測定したるものなり又屈折率はアッペ屈折計を用ゐたり比粘度とあるは Relative Viscosity にして約五珦の香茅油を用ゐて一八度の水中に浸したる毛細管粘度計(ボアセユ式をオストワルドの改良したる者)を用ゐる油面が粘度計の劃線を通過する時間に比重を乗じ是を水にて行ひたる時の時間數を以て除したる商なり

二、アルデハイド

(イ)シトラル 原油一〇〇珦をとり是を一七五瓦の無水亞硫酸曹達及一二五瓦の重碳酸曹達及三、五七〇珦の水と共に常温に於て振盪機上に六時間動搖せしめたる後一日間放置し水溶液の透明となるを待ちて是を分離し其殘留部の容積を測定したり當初の温度と測定時の温度の差約二度は訂正を加へずして直にシトラルの含率を計算したるに六四・〇%なる結果を得たり此結果は篠崎工學士の結果と全然一致するを見る次に溶解せる不安定ナルフォン酸鹽は是に苛性曹達を加ふることにより溶解せしシトラルを游離するを得べく其收量の理論の約九〇%を回收し得たり此者二〇瓦につき焦性葡萄糖(Pyruvic Acid)二〇瓦及びベータナフチラミン二〇瓦を加へ逆流冷却器の下に無水酒精と共に約二時間半煮沸して生じたる黄色結晶は數次の精製の後一九七度に於て溶融したるにより其 α シトリル β ナフトシンコニン酸なるを推知し得たり又回收したるシトラルよりアルカリとアセトンの働により ψ ヨノン

製し冷時濃硫酸上に其一滴を加へて強き茴香を感じたるによりシトラルの存在を確むるを得たり

(ロ)總アルデハイド パージエス及チャイルド法に隨ひ四〇%の酸性亞硫酸曹達溶液七五蚝と同液二五蚝を一〇%苛性曹達を以て中和したるもの、混合に二〇蚝の原油を加へ強く振盪したるに忽にして白色粥狀の軟塊を生ぜるが此者を攝氏七〇度の温水に浸し屢振盪しつゝ一時間を経過したるに白色の結晶は全く水中に溶解し盡したるを以て徐々に水を加へて不溶油分を器の頸に集め其容積を測定したるに其容積の減少六六・八%に及びたり又別に二〇%中性亞硫酸曹達溶液五〇蚝を豫め醋酸を以て全くフェノルフタレインに中性ならしめたる後是に原油一蚝を加へ漸次一〇六一規定醋酸を以て中和しつゝ振盪し終に約七〇度の温浴に浸しつゝ其微紅色の全く褪色する迄滴定したるに七・五〇蚝の酸を消費したり以上より計算によりシトラルの比重を〇・八九〇として其含有容率を算出するに前と同じく六六・八%を得たり但此方法は操作中過剰の酸を加ふることあらば全然用うべからざる結果に到達す

以上の外シアン醋酸法をも試みたるも試薬の新鮮ならざりし爲か結果として非アルデハイド分一〇・五%(容)を指示し剩へ溶液より析出せしめたるシトリ・ディーンシアン醋酸其他の混合物は全然舍利別狀を呈し何を用うるも是を結晶となす能はざりき此原因に就ては更に他日を期し單に茲に附記して識者の参考に資するあらば幸なり要するに以上の結果より香茅油の含有するアルデハイド(所謂)分は其容積の六六・八%にして其九六%乃ち原油容積の六四%はシトラルなりと見るを得べし

三、分溜

五〇〇瓦の原油に二五瓦の重碳酸曹達と五〇〇蚝の水を加へ二〇分間振盪器上に振盪したる後水層を分ち油分は是を無水硫酸曹達上に乾燥せしめたる後是を分溜に附せり分溜は炭酸氣中に於て三乃至四耗の半真空を以て施行

し次の如き諸溜分を得たり

温度	收率(%)	屈折率(n_D^{20})	比重(d_{4}^{20})
一	四五迄	六一	一・四六七七
二	四五―五二	六・七	〇・八一七〇
三	五二―七七	三・二	一・四七四〇
四	七〇―七九	三〇・八	一・四八四〇
五	七九―八一	三二・〇	一・四八四九
六	八一―九〇	二・二	一・四八三八
七	九〇―九五	四・六	一・四八三四
残渣	一一・〇	一・五一八	—

右の中第一第二溜分は原油に獨特なる一種異様の臭氣を有し他のテルペン類の香氣とは甚其趣を異にす第三溜分よりは漸くレモンの香氣となり第四溜分に於て其香氣は最佳快にしてシトラルに特異の香を呈するも第五よりは少しく枯草臭を帯び第六溜分に至りては大に焦臭を伴ひ來る以上の各部分を更に再三分溜に附し原油四〇〇瓦よりの各溜分を得たり但分溜は凡て三―五耗の減壓を以てしたり

温度	收量(瓦)	屈折率(n_D^{20})
一	五五迄	一・四六七〇
二	五五―七〇	一・四八〇〇
三	七〇―八〇	一・四八七〇
四	八〇―一〇〇	一・四八六一
五	一〇〇―一五五	一・四八六五
残渣	六一・二	—
損失	三五・三	—

以上の残渣及損失の大なるは溜器、冷却器等に附着したる油分を一回毎に拭ひ去りたると最低温蒸溜分の蒸溜に

際し冷却不充なりしことありしと高温に於て本油が甚縮合し易きことに起因す

四、テルペン

前掲の分溜によりて得たる第一溜分は稍爽快にして刺戟性を有する獨特の香氣を有し是に金屬ナトリウムを投入するときは熱を發して手を以て觸るゝ能はざるに至り終には大部分黄色樹脂狀の物質となるを以て或は酸素を含有することあらむと思ひ其元素分析を行ひたり其結果は

物質 〇・一八八八

炭酸 〇・六〇九九

水 〇・一九三六

にして炭素八八・一〇% 水素一一・三九%に相當し酸素の含有率は僅かに〇・五一%に過ぎず然かも $C_{15}H_{15}$ としての百分率は炭素八八・一七、水素一一・八三なるより此溜分は主として $C_{15}H_{15}$ なる組成を有すと見るを得乃ち此部分に少量の金屬ナトリウムを加へ更に一回減壓の下に精製したるに次の如き諸性質を呈したり

旋光性(α_D)

無

屈折性(n_D²⁰)

一・四六七三

比重(d₄^{17.5})

〇・八〇四四

同 (d₄²⁵)

〇・七九九〇

比粘度(η_{sp})

〇・八三

以上より此者の分子屈折を計算するときは四六・九四を得然るに $C_{15}H_{15}$ として二重結合三個を有する化合物の理論数は四六・九三なるを以て此者がオレフィン系の鎖狀テルペンなるべきことは疑を挾むの餘地なし殊に西印度産レモンガラス油乃ち *Cymbopogon citratus* Stapf より得たる揮發油中にオレフィン系テルペンの存在することは既に幾多の人の唱道したるところにして此種のレモンガラス油の通有性たる難溶性は該テルペンの縮合に起因するものな

りと稱せらる (Chemist and Druggist, 1907, 138; De Yong-Teymania 1907 Nr. 8; Sch. & Co. Ber., Okt., 1908, 75; Watts and Tempamy: West Indian Bulletin 1908, 265; Sch. & Co. Ber., Apl., 1909, 58) 然れども該オンペン系テルペンが果して何なるかに就ては未だ何等の文献あるとなく隨て該テルペンより確乎たる結晶性誘導體は未だ得られたるとなし余は此テルペンの性状より推測して此者が或はミルセン (ペー葉精油、リッピアントリオドラ精油中の鎖狀テルペン) と同一物に非ざるやとの疑を懷き此者より結晶性誘導體を得んとの方針を以て實驗を進めたり (イ)テルペンと無水醋酸の反應 該テルペン一〇珉を通常アルコールに醋酸基を化合せしむる如く無水醋酸一〇珉無水醋酸曹達二瓦と共に沸温に於て處理すること一時間の後水を加へて過剰の無水醋酸を分解しよく水洗したる後油層を分離し是を無水硫酸曹達を以て乾燥せしめ其一・七三三瓦を通常の如く一〇珉の二分一規定酒精加里を以て鹼化したる六〇〇一なるエステル數を與へたり次に檢體全部を鹼化し水蒸氣を以て其揮發性の部分を退出したるに其約七五%は樹脂狀物質として殘留し溜液は著しく芳香性を有するテルペン臭を呈するを以て以上より推論するに該テルペンは上の如き方法により大部分縮合作用を起すと同時に其一部はアルコールに變化するものゝ如く茲に生成するアルコールを $C_{15}H_{26}O$ と假定すれば其量は原テルペンに對し一七三%、生成せる揮發性物質の約七〇%を占む

(ロ)テルペンとベルトラム加水法 テルペン一〇珉をベルトラム加水法により氷醋酸三〇瓦稀硫酸(二:二)一—一五珉と混合し攝氏四〇—四二度に於て四—六時間攪拌したる後氷醋酸を中和し油分をエーテルにて浮め取り乾燥後エーテルを驅逐し減壓蒸溜に附したるに二—三・五珉の佳快なる芳香を有する油分を得たり此者は著しくリナロールに類する香氣を呈すると同時に幾分リモネン様の輕き香を有したり此反應の生成物に就ては尙研究續行中にし

て後報を待て其結果を公にすべし

(ハ)テルペンの縮合 以上より該鎖狀テルペンは益々ミルセンならむとの確信を懷きゼムラーの證明法を以て之れを明かにせんと試みたり(Expt. 46, 1906)乃ち其の二〇珽を窒素と共に壁厚の硝子管に密封しカリウス爐中に於て六時間(ゼムラーには二五〇度以上に四時間とあり)二三〇度に熱したる後管を開き是を分溜に附したり此際始め無色の流動し易かりし液は稍黄色を帯びたる甚しき粘稠性の物質に變じたるが三耗の減壓の下に於て次の諸溜液を與へたり

一	五〇度迄	二珽
二	一五〇—一五七	六珽
三	残渣	七珽

於茲第二溜乃ち一五〇—一五七の部分を再び三耗の減壓にて精製したるに主として一五〇・五より一五二・五に於て溜出し次の諸性質を呈す

屈折率(n_D^{20})	一・四九九七
比重(d_{4}^{20})	〇・八八二二

而して以上より計算したる分子屈折は九〇・七四にして二重結合四箇を有する $C_{11}H_{16}$ の理論數は九〇・四八なり又此者をゼムラーの得たる α カムフォレンの純粹なるものに比するに

沸點(九耗)	一七八—一八〇	比重(d_{4}^{20})	〇・八八四四	旋光度(α_D^{20})	〇
屈折率(n_D^{20})	一・五〇一九九	分子屈折	九〇・六四		

其性質は余の得たる者と甚相近似せる諸値を有するを以て其果して α カムフォレンなるかを檢せんが爲に其三珽を六瓦のエーテルに溶かし氷と鹽を用ゐてよく冷却しつゝ全く乾燥せる鹽化水素氣流を通じたるに約半時間にして器中の液は紫褐色粥狀の半固體に凝結するを認めたり於茲是をヌツチェ上に吸濾し多孔磁板上に擴げて液分を除きた

るに白色の結晶を得たり是を無水酒精を以て洗滌し再三再四無水酒精にて再結晶を行ひたる後其融點を檢したるに
一二九—一三一度に於て熔融したり又其鹽素含量は分析の結果

物質

〇・一六七四

鹽化銀

〇・二二九三

Cl% (實) 三三・八九
(理) 三三・九三

にして此者がαカムフォレンテトラハイドロクロライドなるを知る従つて香茅油の含有せるテルペンはミルセンなることを證し得たり因に云ふ余の得たるαカムフォレンテトラハイドロクロライドの結晶は絹絲狀光澤を有する純白色にして顯微鏡を以て見るときは正六角形及長方形の甚薄き鱗片狀を呈したり

香茅油の他の成分に就ては更に研究續行中にして追而是を發表すべし(大正五年一月臺灣總督府研究所に於て)

臺灣産シトロネラ油の性狀

理學士 加 福 均 三

過日余は臺灣南投廳埔里社津島顯氏より印度ゼラニウムならずやとの疑ある一種の茅より得たりと稱せらるゝ揮發油の寄贈を受け其品質の鑑定を乞はれたり依而直ちに其性狀につき研究を試みたる結果該油は殆凡ての點に於て瓜哇種シトロネラ油と同等の性狀を呈し但其ゼラニオル溜分に於て稍著しき旋光性を呈することを認めたり津島氏の談によれば原植物は通常の臺灣産香茅(*Cymbopogon citratus* Stapf?)に比すれば遙かに丈高く生長し其葉は香茅より硬さも採油率は反而高く香茅に於ては三%に過ぎざるも此者は四—五%に上ると云ふ但此草は發育よきに拘らず株分けをなすこと甚困難にして住々其際腐朽せしむる虞ある由なり該植物が果してシトロネラ草(*Cymbopogon*