

香茅油の成分に就て

理學士 加 福 均 三

著者は本誌第一九編第二一九號(大正五年五月)に於て本題第一報を公けにし臺灣産香茅油(レモングラン種)が其の主成分シトラール以外に約二〇%弱の鎖狀テルペン(Olefinic terpene)を含有することを述べ該テルペンは之れを溫度と壓力の下に縮合せしむる時はゼムラー及びヨナーナス(Semmler u. Jonas: Ber. 1913, 1566-1571)の所謂アルファカンフォレン( $\alpha$ -Camphoren)を生じ此の者に鹽化水素瓦斯を働かしめ其の四水鹽化物を造り此の者の融點と集成とにより原テルペンが恐らくはミルセンなるべきを説きたるが其の後實驗を繼續し二三の新事實を得たるを以て次に第二報として之れを報告す

一、諸地方産油の比較

前報に於ては新竹廳望蘭庄津島香油農場に於て採油せられたる者を研究材料に供したるが此の油が果してレモングラス種香茅油として代表的のものなるや否やは未定の問題に屬し著者は單に前研究者惠澤、篠崎、賀田の諸氏の結果と比較に便ならしめんが爲め是を使用したるなり偶昨年五月臺灣勸業共進會の賣品に開催さるゝに會し幸にも諸

地方産の香茅油數種を手にするを得たれば其の他に入手したる材料と共に其の性質の大體を檢したるに大約次の如き成績を呈したり但し是等の諸性質は蒸溜法蒸溜時間其の他各種各別の人爲的差異をも包含するものたるや論を俟たざる處なりとす

產地	色	比重	屈折率 <sup>30</sup>	比粘度	シトラール(酸性法)%
阿 緞	赤黄	〇、八八五三	一、四八一〇	二、九	五九、〇
南 投 1	同	〇、九一七〇	一、四八六二	六、〇	六一、〇
同 2	同	〇、八九四一	一、四八三〇	三、一	五六、〇
淡 水	淡黄	〇、八七六七	一、四七九四	二、三	五七、〇
臺 北	黄褐	〇、九〇〇一	一、四八四八	四、五	六六、〇
臺 南	赤黄	〇、八八六六	一、四八〇二	二、八	五九、〇
嘉 義	淡黄	〇、八九九六	一、四八四〇	三、八	六五、〇
* 暹 蘭	赤黄	〇、八八三六	一、四八一四	三、一	六六、八

\*印は前報の材料なり

而して其の香氣及び分溜の狀況等は何れも大體に於て一致せる成績を呈し前報の材料は臺灣産油としては比較的良好なる性質を有するものなることを慥め得たり而して是等は何れも皆稀アルコールに難溶にして殊に比粘度の大なるもの程然るを認めたり此の原因は曩に論述したる鎖状ペルテンが容易に空中の酸素をとりて樹脂化するに起因するものなるべく此の點に就ては著者は既に幾多の化學者が西印度種レモンガラス油に就て述べたること、全く同感なり (Chemist and Druggist, 197-138; De Jong Teymania 1907-8, Schimmel & Co. Schimmel Ber., 1908 II-75; Watt and Tempury: West Indian Bulletin 1908-265; Schimmel & Co. Schimmel Ber., 1909-I-58)

二、テルペンの半還元

ミルセン及びオシメンは金屬ナトリウム及びアルコールにて還元するときはニヒドロミルセンを生ずべし而して

此の者に臭素を化合せしむるときは四臭化二ヒドロミルセンとなり結晶體となすを得著者は香茅油の鎖狀テルペンが此の操作につき如何なる變化をなすべきかを究めんとす先づ純テルペン二〇珉を二二〇珉の無水アルコールに溶解せしめ漸次一三六珉の金屬ナトリウムを其の中に投入し最後に少しく暖め全く反應の終結したる後少しく無水酒精を加へて析出したるナトリウムエソキサイドをスッチェ上に吸濾し是れを無水エーテルにてよく洗滌し濾液を濃縮したる後沸湯浴上にてアルコール及びエーテルの殘存せるものを驅逐し然る後是れを蒸氣蒸溜に附したり如斯して出て來りたる油分は無色透明にして一種特有の不快なる香氣を呈し長時間之れを嗅ぐ時は忽ち嘔吐を催すことを認めたり油分を水と分別し無水硫酸ナトリウム上に乾燥せしめたる後二五珉の壓下に蒸溜したるに次の諸値を有する流動性佳良なる油を得たるが是れをゼムラー (Semler: Ber. 34, 1901, 3126.) 及びエンクラー (Enklaar: Transg. Dissert., Epe(Holland)1905) の得たる二ヒドロミルセンと比較するに

	著 者	ゼムラー	エンクラー
沸 點	七〇—七二(二五珉)	一七一・五—一七三・五	一六七—一六九
比 重	〇・七七九五(一八度)	〇・七八〇二	〇・七八五二
屈 折 率	一・四四八五(一八度)	一・四五〇一	一・四五一一
分子屈折	四七・四四	四七・五四	四七・六六
同(理論値) $C_{10}H_{18}F_2$	四七・三四		
の如くにして大體に於てよく一致し殊に分子屈折の點より見れば著者の得たるものは比較的良好なる成績を呈し而して其の集成も亦よく $C_{10}H_{18}$ に一致することを認めたり			
物質(〇・一〇五五)	實驗	水(〇・一二六三)	
(〇・二〇三〇)	炭酸(〇・三三五六)	(〇・二四一二)	
	(〇・六四三八)	同	
%	八六・七五	八六・四九	
	報 文	香茅油の成分に就て	理學士 加福均三
			八二七

五% 一三・三〇 一三・三〇 一三・一一

此の者約一瓦を無水エーテルに溶解し同じ溶媒に溶解したる臭素溶液を氷冷に於て滴下せしめ微黄色の消えざるに及びて濕氣を絶縁して是れを徐々に蒸發せしめたり然るに灰褐色のシラップを殘留したるが此の者を炭酸加里上に低温に放置したるに數日にして全部結晶性となりたるを以て是れを多孔磁板上に乾燥せしめたる後其の融點を測定したるに八七—八八度を呈しよくダイハイドロ・ミルセン・テトラ・プロマイドの融點と一致することを認めたり

三、テルペンの全還元

ミルセンはナトリウムとアルコールを以て還元するときはそのコンジゲーター・ダブルリンキングを有するを以て三箇の二重結合の中僅かに一箇のみ開放さるゝものなるが是れを白金黒及び水素にて還元する時は全部開放せられて2・6・ニメチルオクタンを生ずるものなり。著者は此の方法を香茅油のテルペンに試みたるが果して豫想の如く2・6・ニメチルオクタンを得るを得たり乃ち精製テルペン一〇瓦をウィルステッター法によりて製したる白金黒一瓦と共に常溫に於て水素氣中に於て稍激しく振蕩したり然るに還元は刻々に進み約五〇時間に於て計算量の水素(約四五〇〇珣)を吸収したるを以て是れを無水エーテルに溶解し白金黒を濾過しエーテルを驅逐したる後生成物を二五珣壓下に蒸溜したるに次の如き性質の佳香ある無色の油を得たり

沸點(二五珣) 六一・六三・二 比重(二〇度) 〇・七四六〇 屈折率(二〇度) 一・四一七三

此の者より更に殘存し得べき二重結合を除去せんが爲め再三濃硫酸及び稀炭酸曹達液にて交互に洗滌し最後に精製物を溶解せる鹽化カルシウム上に乾燥し再蒸溜に附したるが其の性質次の如し

沸點(二五珣) 比重(二〇度) 屈折率(二〇度) 分子屈折 同 $C_{10}H_{12}$

此の者は稍石油エーテルに類したるレモン乃至アミルアセテート様の香氣を呈し其の集成も亦よく $C_{10}H_{16}$ に一致したり次に是れを前研究者の得たる2・6・ニメチルオクタンと比較すべし

	比重(20度)	沸點	屈折率
ウィルステッター(1)	0・730	一五六・五—一五八	—
エンクラー(2)	0・7327(一五度)	一五八一—一五九	一・四一三二
マルコウニコフ(3)	0・755四	一五八一—一五九	—
著者	0・732二	一五七一—一五八・五	一・四一〇五

- (1) Willstätter u. Meyer, Ber., 1908, 1475-1480  
 (2) C. J. Enkhar, Ber., 1908, 2083-2087  
 (3) Markownikoff u. Reformatsky, J. Russ. Ch. Soc., 24, 663-686

#### 四、テルペンの酸化

ミルセンは過マンガン酸加里にて酸化する時は琥珀酸及び蔞酸を生じオゾンによりてメチルアデピン酸を生成す著者は香茅油のテルペンが此の場合如何なる反應を呈するかを知らむと欲し先づ過マンガン酸加里による酸化を決定したり乃ち三〇瓦の精製テルペンをアルカリ性過マンガン酸加里溶液(水九〇〇瓦、過マンガン酸加里七〇瓦、苛性曹達一五瓦)の氷冷せるものに徐々に滴下しよく振蕩しつゝ温度の上昇を四〇度以下に止むる速度にて全く之れを加へ了りたる後更に一二時間振盪機上に動搖せしめ然る後析出せる滿俺泥を濾過し濾液をよくエーテルにて抽出したる後之れに醋酸鉛溶液を加へて析出せる沈澱を集めよく水洗したる後硫化水素を以て是れを分解し此の操作を再三繰返したる後硫化鉛を濾過したる水溶液を蒸發したるに結晶性の酸を得たるが此の者は水及エーテルにて交互に再結晶を行ふときはエーテルに比較的溶解性なる部分と然らざる部分との二つに分別するを得べく此の如くして終に融點一八六度の酸と一〇二—一〇三度にて稍緩漫に融解するものとを得此の他に微量の九七度の融點を



の如くグルタル酸の生成は却つて該テルペンがリモネンタイプ及びテルピノレンタイプの兩形態に存するを證するに足るものなり

#### 五、テルペンの縮合體に就て

曩に著者は本報第一報に於てテルペンの縮合に就て報告したが當時は單にゼムラーの方法を繼承して其の方式に隨ひ實驗を行ひ遂にアルファカンフォレンを得此の者より其の四水鹽化物を得たるが其の後封管熱灼を行ふことなく此の者を得るに至りたるを以て次に是れを述べし。加之同時に四水鹽化アルファカンフォレン(融點一三二度)の他に他量の全く別他の四水鹽化物(融點九七度)を得たるが此の結晶體に關しては未だ何等の記載を認めざるを以て近き將來に於て此の者に關する詳細なる研究を行ひ報告する處あるべし

粗製テルペンを常壓の下に炭酸氣中に於て其の沸點に保つこと六時間の後之れを減壓蒸溜に附したるに大部分は縮合を起して四耗壓下に一五〇—一六〇度の部分に集積したるを以て再三是れを精製したる後其の少量を二量の無水エーテルに溶解し鹽化水素を通じて析出せる結晶を濾過し煨性石灰上にて乾燥したる後沸熱せるアルコールにて洗滌し殘留物を無水アルコールより再結晶を行ひたり然るに前實驗に際しては十數回の再結晶後始めて一三一度の融點を指示したるに反し今回は單に三回にして一三二度の融點を指示するを認めたり又濾液よりして析出したる結晶は八五%酒精より五回再結晶を行ひたる後よく九七度に於て明確に融解するを認め此の者が明かに四水鹽化 $\alpha$ カンフォレンと異なるものなるを慥め得たり要するに曩に行ひたる實驗に於て其の鹽化水素附加體が顯微鏡下に正六角形及び矩形の薄き鱗片狀を呈したりしは是れ等二種化合物が混在せしに基くものゝ如し

#### 六、シトラール以外のアルデハイド

前報に於て著者はシトラル定量に際しシトリ、ディーンシアン醋酸が容易に結晶として得べからざるを説きたるが此の直接の原因は使用したるシアン醋酸が新鮮ならざると同時にシトラール以外のアルデハイドが比較的少量に存在せるが爲めに其の者とシアン醋酸との縮合物を同時に生ずる事實に基くものゝ如し此の事實に就ては未だ明言するを憚ると雖も分溜に際して得たる各溜分につきアルデハイドの定量を行ふときはアルデハイドが單にシトラールのみなりとすれば其の含率は各溜分を温度の順に並列せしむるとき單に一箇の極大を指示すべき理なれども實際に於ては明かに二箇の極大を與ふことを認む乃はち

蒸溜温度(四耗)	五五—七〇	七〇—七四	七四—七六	七六—八〇
アルデハイド含率	二九%	一〇%	七〇%	一九%

故に比較的低温に沸騰する部分中にシトラール以外のアルデハイドが存在せることは之れを豫想し得べし如斯きことは他の例に徴するに甚しく奇異なることにはあらずレモンガラス油中にシトロネラル及びデキラルアルデハイド等が存在するものあるは既知の事實にして香茅油も同様に多少の他のアルデハイドを含有するものと見るべし但し此の問題は臺灣香茅油の價值の上に多少の影響を有するものなるを以て追て定性的及び定量的に其の本性を研究し報告する處あるべし

### 結 論

- 一、著者は臺灣産香茅油中の鎖狀テルペンを半ば還元しニヒドロミルセンを得更に臭素を化合せしめ其の四臭化物を結晶せしめ得たり
- 二、香茅油中の鎖狀テルペンを白金黒及び水素を以て還元する時は2.6ニメチルオクタタンを生ず
- 三、同鎖狀テルペンはアルカリ性過マンガン酸加里溶液にて酸化する時は蓆酸及び琥珀酸を生ずるとミルセンに於

けると同様なり

四、同鎖狀テルペンは常壓下に沸騰を繼續せしむることによりゼムラーの所謂アルファカンフォレンを生成し此の者は鹽化水素の作用により酒精に難溶なる四水鹽化アルファカンフォレンと同時に比較的可溶なる他の水鹽化物を結晶として析出し後者は九七度の融點を有す

五、香茅油中には比較的低温に沸騰するシトラル以外の他のアルデハイドを稍々多量に含有す

大正六年五月於臺灣總督府研究所（大正六年六月六日受理）

## 朝鮮生氣嶺蛙目粘土の研究

北村彌一郎

### 一緒言

朝鮮の南部慶尙南道に於て河東、山清、丹城、固城等の各郡に亘り片麻岩の分解に依て成生せし弱可塑性なる粘土を産出し其の品質極めて優秀にして歐州産最良質品に劣らざるものなることは余の夙に工業試験所に於て調査研究せし所にして既に其の成績を發表し斯業上に資する所ありしが同國の北部咸鏡北道よりも花崗岩の分解に依て成生せる含珪砂粘土にして我邦にて蛙目と通稱せらるゝ粘土を産出し其の品質も亦頗る可良なり其の産地は鏡城の附近生氣嶺にして粘土と共に石炭を産出するを以て石炭鑛區として明治四十年より内地人の經營に係る生氣嶺鑛業所の所有に屬し居れり面して此の蛙目粘土の始めて吾人に知られたるは明治四十二年朝鮮の未だ統監政治の時期にし