

## 報 文

臺灣産植物種子油の研究 (第七報)  
虎爪豆及びしんらん (苦棟) 實油の成分

(昭和八年一月廿五日受領 昭和八年三月廿五日印刷)

加 福 均 三 畑 忠 太

## 虎 爪 豆

虎爪豆は學名 *Mucuna capitata*, Wight et Arn. 富貴豆, てんじく豆とも云ひ荳科に屬し甘蔗綠肥用として高雄州下殊に恒春地方の蕃地に廣く栽培せらる。莢の大きさは 7~8 cm, 巾 2 cm, 中に 3~4 粒の豆を藏し豆の大きさは長徑 1.7 cm, 短徑 1.3 cm, 厚さ 0.8 cm 前後の灰白色橢圓形にして強韌なる皮膜を有し弾力あり。蒸煮するも軟くならず。油分 4.25%, 水分 16.17%, 壓分 6.28%, 粗蛋白 17.62% にしてこの油に關しては Driessen Mareeuw<sup>1)</sup> がその性狀よりパルミチン, ステアリン及オレインの存在することを推定しある他何等の報告を見ず。

## 油 の 一 般 性 狀

外貌: 抽出油は赤褐色を帯びたる濃稠の液狀にして特殊の臭氣あり。

特數:

比重 ( $d_4^{20}$ ) 0.9261 屈折率 ( $n_D^{20}$ ) 1.4711 酸價 10.79  
鹼化價 191.80 沃素價 101.90 不鹼化物 7.09

## 混合脂肪酸の性質

不鹼化物を分離したる混合脂肪酸は殆ど無色の 25° にて固體にして

融點 32~33°, 中和價 207.36, 鹼化價 199.60, 沃素價 106.72.

即ちこれらよりみる時は本油は半乾性油に屬すべきも元來その子實中には特殊の遊離酸及サポニンを含有し全く食用に供せられずと云はる。

## 成 分 の 檢 索

不鹼化物

油より分離したる不鹼化物は美麗なる黄色の 25° にて多量の針狀結晶を以て滿されたる固體にしてメチールアルコールを加へ加温するに殆ど溶解しこの溶液よりヒトステロールを得。m.p. 127~129° にして更に再結晶して m.p. 131~132° に至る。メチールアルコール不溶分は微量にしてすこぶる濃稠なるも檢索し得ず。

脂肪酸

混合脂肪酸 8 g を鉛鹽アルコール法にて分離して飽和酸 2.3 g を得。依て兩酸の割合は飽和酸 28.75%, 不飽和酸 71.25% なり。

1) Driessen Mareeuw: *Pharm. Weekbl.*, 43 (1906), 202; 46 (1909), 881.

飽和脂肪酸 飽和脂肪酸は m.p. 57~59°, 中和價 207.48. 試料少なればこのまゝ各濃度のアルコールにより分別結晶を繰り返し検索を試みたり.

	m.p.	收量	中和價	m.p.	收量	中和價	m.p.	收量	中和價	
(1)	59~60°	1.5 g	205.58	64~65°	0.8	203.85	68~69°	0.6	198.26	a
				56~57°	0.7	213.56	61~62°	0.3	217.23	b
				54~55°	0.4	229.73	57~58°	0.55	215.20	c
(2)	55~56°	0.8 g	218.95	54~55°	0.3	222.32	54~55°	0.3	238.87	d
				54~55°	0.2	220.06	54~55°	0.2	220.06	e

即ちこの結果によりて a はステアリン酸, b はパルミチン酸に疑ひなく, 何れも純ステアリン酸, パルミチン酸と混融して融點の降下をみず. c は混合物, d はおそらくミリスチン酸なるべしとの見解の下に更に再結晶して遂に m.p. 54~54.5°, 中和價 242.67 のものをつかみ得たり. こゝに於て本油の飽和脂肪酸はステアリン, パルミチン, ミリスチンの各酸にしてその割合は 4, 4, 2 とみるべく他酸はおそらく存在せざるべし.

不飽和脂肪酸 中和價 207.20, 沃素價 133.87, 鹼化價 199.28.

1. 臭化物試験 3g を常法により臭素添加して次の結果を得たり. 即ちエーテル不溶性臭化物として收量 0.13g, m.p. 182~183°, アルコールより再結晶して m.p. 186~187°. 既知の純六臭化ステアリン酸と混融して降下せず. エーテル可溶石油エーテル不溶臭化物は收量 1.77g, m.p. 110~111° にして四鹽化炭素より再結晶して m.p. 113~113.5° これ亦四臭化ステアリン酸なることを確認したり.

2. Hazura 酸化試験 3.2g につき Hazura 法酸化を行ひし結果は水に不溶性結晶生成體として 1.4g を得 m.p. 158~159°, 石油エーテルにて洗ひて不變化酸を除去し m.p. 160~162°. 次にこれを多量のエーテルにて温抽出してエーテル可溶性結晶 0.1g を得. m.p. 125~126°, アルコールより再結晶して m.p. 132~133°, 中和價 175.8. 實驗室製純 2-水酸化ステアリン酸と混融して降下せず. 次にエーテル難溶性分は m.p. 163~164° にして尙これには若干の 2-水酸化ステアリン酸を含むべければ煮沸水と處理し更にアルコールより再結晶して m.p. 175~176°, 中和價 163.5 のものを得. これサチビン酸なり. これらを濾別したる水溶性部はアルカリにて中和し 30cc に濃縮して濾過し酸性にして得し結晶をアルコールにて洗ひ乾燥して 0.06g を得たり. m.p. 204~205°. これリヌシン酸なり. これらの結果によりて明かなる如く本不飽和脂肪酸はリノール酸を主體として他にオレイン酸及び少量のリノレン酸をも含むものとす.

## 總 括

1. 虎爪豆は 4.25% の油脂を含みこれを構成する脂肪酸は飽和酸 28.75%, 不飽和酸 71.25% にして前者はステアリン, パルミチン及び少量, ミリスチン各酸よりなり後者はリノール酸を主成分として他にオレイン酸及少量のリノレン酸よりなる.

2. 不飽和物はヒトステロールを主成分とす.

## しんらん (苦棟)

しんらん (*Melia azedarach.*, Linn) 土名苦棟, 俗にせんだんとして知られたり. 本種子油及び核果

油につきてその一般性状は既に報告<sup>1)</sup>したる所なり。臺灣に於ける本樹は山野隨所に原生林區域の現状を呈し従て離落にまかせある子實に至りては實に夥しき量と云ふべくこれが利用途の考究亦緊要なるものとす。離落したる子實を水洗し外皮を除去したる所謂核果を粉碎抽出して得らるる油は殆ど無色にして透明微に快香を有し乾燥膜の透明なる點その他よりして特殊乾性油としての利用價值大なるものあらんと考ふるに未だこの油につき精査研究したる文獻を見ざるは遺憾とする所なり。而もこれと同種なる印度せんだん (*Melia azadirachta*, L.)<sup>2)</sup>に就てはかなり研究され就中 Chatterji<sup>3)</sup>はこの油より  $C_{22}H_{40}O_2$ なるリノール酸列一新酸の主成分をなせることを提唱してこれにマルゴシン酸なる命名をあたへ更に臨床醫學的實驗に基きその鹽類が皮膚病、微毒、癩病の治療に特効あることを報告し居れるも其の後 P. R. Ayyar<sup>4)</sup>はその混合脂肪酸メチルエステルを精査してパルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸を検出したのみにてマルゴシン酸につきては言及せず。斯かる事實よりしても本島の苦楝即ち臺灣せんだん油の檢索は甚だ興味あるものと信するなり。尙本研究に使用したる油は核果油(果實の外皮のみを洗ひ去りし核果を粉碎油出して得し油)にして第一報試驗後更に採果し油をとりしものなり。

### 不 鹼 化 物 の 檢 索

Spitz 及 Hönig の方法により分離したる不鹼化物は溶劑若干を残せるものは淡黄褐色にして室温(20°)にて器底にヒトステロールの長針狀結晶を析出せるも更に眞空にて溶劑の全部を追ひ出す時はすこぶる粘稠となりて冷却するもはや結晶の析出を見ず。收量は油 100 g より 1.2 g にして屈折率 ( $n_D^{20}$ ) 1.5024, これに無水醋酸を加へて觀察するに次の如し。

1. 冷時にては殆ど溶解せず。
2. 加熱することにより一部分溶解するも溶液層透明ならず。
3. 放冷すれば上層の油狀物は透明となりすこぶる濃稠となるも結晶化するに至らず下層の溶液層よりは針狀結晶析出す。

こゝに於て全液を更に加熱し分液漏斗に移し加温しつゝ兩層液を分別す。

ヒトステロールの存在 上述無水醋酸に熱時溶解したる下層液は冷却することにより針狀結晶を析出す。m.p. 127~127.5° にしてヒトステリールアセテートと混融して降下せず。即ち本不鹼化物にヒトステロールの存在すること明かなり。

炭化水素その他 上層濃稠油狀液は更に熱無水醋酸にて洗ひ分別し冷却するも結晶化せず。このものはメチルアルコールに難溶、酒精には熱時溶解するも放冷すれば白濁を生ず。量少くしてその何ものなるかを確認し難きも當初よりの香その他にてテルペン系炭化水素を含むことは明かにしてこれ核の木質部より來たるものなるべし。

### 脂 肪 酸 成 分 の 檢 索

不鹼化物を分離したる混合脂肪酸は淡黄色 27° にて液狀にしてその性質次の如し。

比重 ( $d_4^{20}$ ) 0.8940, 屈折率 ( $n_D^{20}$ ) 1.4631, 中和價 196.32, 沃素價 142.63.

尙このものを鉛鹽アルコール法により飽和不飽和兩酸を分離したる割合は前者 11.4%, 後者 88.6% にしてその性状次の如し。

1) 本誌, 53 (1932), 293. 2) 苦楝と大差なきも葉巨大にして仁核小なりと云ふ。 3) K. K. Chatterji: *Indian J. Medical Research*, 8 (1920), 356; *Indian Medical Gaz.*, 55 (1919), 171. 4) P. R. Ayyar: *Chem. Abst.*, 18 (1924), 1398.

飽和脂肪酸, m.p. 54~55°, 中和價 204.55, 鹼化價 205.35.  
 不飽和脂肪酸  $d_4^{27}$  0.8995,  $n_D^{27}$  1.4636, 中和價 194.54, 沃素價 155.30.

### 混合脂肪酸メチルエステルの分溜

混合脂肪酸 80 g を常法によりメチルエステルとなし分溜したる結果次の如し.

溜分	b.p./5 m.m	收量 (g)	$n_D^{30}$	$d_4^{30}$	鹼化價	沃素價
1	174~177°	6.0	1.4508	0.8724	198.12	113.74
2	177~179°	8.0	1.4517	0.8727	197.83	122.43
3	179~180°	10.4	1.4522	0.8727	197.63	131.65
4	180~182°	36.4	1.4545	0.8755	192.75	144.57
5	182~184°	10.4	1.4550	0.8766	195.54	143.71
6	184→	3.5	1.4554	0.8783	189.70	137.70

即ちこの結果によりその性質より検索上の煩雜を防ぐため溜分 1, 2 を A. 3 を B. 4, 5, 6 を C としたり.

### 各溜分の検索

溜分 A. 飽和酸は m.p. 59~61°, 中和價 215.56, 鹼化價 212.24 にして 85% アルコールより分別再結晶して m.p. 59~60°, 中和價 215.86, 1.2 g, m.p. 57~58°, 中和價 215.55, 0.4 g を得. 即ち本溜分はパルミチン酸を主成分として極少量のステアリン酸を共存すべくミスチン酸は存在せざるべし. 不飽和酸は  $d_4^{26}$  0.8970,  $n_D^{26}$  1.4642, 中和價 198.02, 沃素價 149.35 として臭素添加の結果試料 3 g に對し結晶臭化物として 2.3 g のエーテル可溶四臭化物を得. m.p. 114~114.5° にして既知の四臭化ステアリン酸と混融して降下せず. 即ち本溜分にはリノール酸存在しリノレン酸の存在せざることを知る.

溜分 B. 飽和酸は m.p. 54~55°, 中和價 213.05, 鹼化價 203.64, 85% アルコールより分別結晶して m.p. 56~57°, 中和價 216.19, 0.5 g, m.p. 59~60°, 中和價 218.49, 0.17 g 及 0.05 g の m.p. 55~56° のものを得. 即ちこれより本溜分亦パルミチン酸なることを知る. 不飽和酸は  $d_4^{26}$  0.8971,  $n_D^{26}$  1.4645, 中和價 196.94, 沃素價 154.65 にして 2 g につき臭素添加の結果は 1.7 g の m.p. 114° の四臭化物を得.

溜分 C. 飽和酸は m.p. 60~61°, 中和價 198.20, 鹼化價 200.85, 90% アルコールより分別結晶して m.p. 67~68°, 中和價 199.87, 1 g, m.p. 64~65°, 中和價 203.04, 0.6 g 及 m.p. 56~57°, 中和價 200.31, 0.14 g の三部に分ちステアリン酸に極少量のパルミチン酸を混在することを知る. 不飽和酸は  $d_4^{26}$  0.9049,  $n_D^{26}$  1.4653, 中和價 194.52, 沃素價 153.58 にして 10 g の試料より四臭化物 8.3 g を得.

即ち以上の結果よりして飽和酸はステアリン, パルミチンの兩酸よりなり不飽和酸中結晶臭化物を與へるものはリノール酸以外に存在せざるべきを知る.

### 不飽和酸の總括的検索

#### 1.) 結晶臭化物を與へざる不飽和酸の検索

上記 A, B, C 各溜分の臭素添加により得たる結晶臭化物を與へざる液狀物を合し脱臭素して得たる回收酸は淡黄色液狀にして  $d_4^{29}$  0.9071,  $n_D^{29}$  1.4636, 中和價 193.17, 沃素價 127.49. 即ちこれより見るに本酸はオレイン酸の大部分に尙若干のより不飽和度の異なる酸を含有すべくこのものがはたし

て K. K. Chatterji のマルゴシン酸 ( $C_{22}H_{40}O_2$ ) なるか或は結晶臭化物より逃れたるリノール酸なるか検索せんとす。

**Hazura 酸化** 回收酸 3.7 g をとり酸化して水に不溶性結晶生成體 3.1 g を得。これをエーテル及煮沸水にて處理して a. エーテル可溶物 1.35 g, m.p. 130~130.5°, 中和價 176.8. b. エーテル難溶煮沸水難溶 0.5 g, m.p. 151~152°, 中和價 164.8. c. エーテル難溶煮沸水可溶 0.72 g, m.p. 171~172°, 中和價 160.0. 即ちここに於て a は明かに 2-ヒドロキシステアリン酸にして c はサチビン酸 b はその混合物なり。次にこれら結晶物を濾別したる初めの水溶性酸化物はこれを中和濃縮して鹽酸にて處理するに僅かに白濁を生ずる程度にして一夜放冷するも結晶を見ず。エーテルにて抽出すると白濁は全く溶解しエーテル溶液より微量の m.p. 101~102° のアゼライン酸相當物を得たるのみにして他は何等得る所なし。

**銀鹽の分析** 回收酸をアルコールに溶解して中和しこれに 10% の硝酸銀溶液を加へて銀鹽を作り分析したる結果は次の如し。

試料	0.1127 g	Ag	0.0313 g	Ag=27.77%
	0.1800 g	Ag	0.0499 g	Ag=27.72%
理論數	$C_{18}H_{33}O_2Ag$ として			27.7%
	$C_{18}H_{31}O_2Ag$			27.8%
	$C_{22}H_{39}O_2Ag$			24.2%

即ちこれらの結果よりして回收酸はオレイン酸の大部分と結晶臭化物より逃れたるリノール酸を含有しマルゴシン酸の存在にみとめ得ず。

## 2.) リノール酸の確認

結晶臭化物は m.p. 113~114° にして四鹽化炭素より再結晶して美麗なる光澤ある針狀結晶として m.p. 114.5~115°, 中和價 93.97, Br 53.1%. 尙このものを常法により脱臭素して得たる酸は  $d_4^{20}$  0.9017,  $n_D^{20}$  1.4680, 中和價 198.07, 銀鹽分析の結果は Ag 27.7% にして本酸のリノール酸なること疑ひを入れず。

## 總 括

1. 本油は乾性油に屬し核より來るテルペン系炭化水素の微量を含有するため特殊の快香あり乾燥膜は無色透明なり。

2. 構成する脂肪酸成分は飽和酸 11.4%, 不飽和酸 88.6% にして前者はパルミチン酸 54%, ステアリン酸 46%, 後者はリノール酸 53%, オレイン酸 46% 前後の割合なるべし。而してその中和價の少々低き點より推定して印度せんだん中に見出されたるマルゴシン酸或はこれに類似の不飽和酸の存在を思はせる點なきにあらざるも陰性にして檢知し得ず。

3. 不鹼化物は 1.2% 内外にしてヒトステロールを含有し他に芳香屬炭化水素をも含む。

(臺灣總督府中央研究所工業部)