

報 文

臺灣産植物種子油の研究 (第九報)

主要荳科植物種子油に就て(くろよな, 相思樹, 銀合歡, ビルマ合歡, むらさきそしんくわ, はりぎり種子油の成分)

(昭和九年三月六日受領 昭和九年五月廿五日印刷)

加 福 均 三 畑 忠 太

落花生及び大豆等を代表的なものとして一般に荳科植物の種子中には多少とも油脂を含有するを通性とし殊にその油脂を構成する脂肪酸中には高度飽和酸を含むもの多し。曩に著者等は本島に於ける本科の種子中その二三のものにつき油の性状を報告せしが其の後その成分につき検索する機会を得たればこれを一括して記さんとするものなり。即ちアカシア屬 (Acacia Willd) の相思樹, ネムノキ屬 (Albizzia Durazz) のビルマ合歡, ハマカヅラ屬 (Bauhinia Linn) のむらさきそしんくわ, デイコ屬 (Erythrina L.) の刺桐, ギンゴウカン屬 (Leucaena Benth) の銀合歡及びクロヨナ屬 (Pongamia Vent) のくろよなにしてこれらを従來の文献にみるにくろよな以外殆ど研究せられしを見ず。

く ろ よ な

くろよな 學名 Pongamia glabra Vent. 土名九重吹。海岸植物にして臺灣に於ては恒春半島及び臺北宜蘭の海岸等に多く生育する殆ど常緑の中喬木にして四五月の候淡紫色の花を開く。莢は長さ6cm, 幅3cm内外の稍々鎌形をなし普通1個の種子を藏し種子は淡黄色扁平なる球形にして10粒の重量13.8g, 長さ2cm, 幅1.2cm, 厚さ0.8cm, 内外にして種子の粗油脂27.25%, 水分10.0%, 灰分2.47%なり。臺灣樹木誌によれば本種子油は印度にては燈用として又藥用として疥癬その他皮膚病に特效ありと云はれ, その性状成分に關しては Lewkowitch,¹⁾ Grimme²⁾ その他の研究あり。就中 Grün³⁾の油脂書によれば其の脂肪酸は固體酸20%, 液體酸70%にして前者は Palmitic acid を主成分とし Arachidic acid, Stearic acid, Lignoceric acid, 及び極少量の Myristic acid よりなり, 後者は Oleic acid 大部分を占め Linolic acid 及び少量の Linolenic acid の存在を證明しあり。

油の一般性状 油は橙黄色, 25°にて半固體狀を呈しその性質次の如し。尙比較のため Grimme の性質を併記す。

	比 重	屈折率	酸價	鹼化價	沃素價	不鹼化物
著者等	(d_{4}^{30}) 0.9217	(n_D^{30}) 1.4730	29.33	193.26	80.69	0.33%
Grimme	(d^{30}) 0.9287	(n_D^{25}) 1.4770	42.28	185.1	77.3	8.16

即ちこれらの性状より酸價稍々高きをみ, これにつきては遊離酸及び樹脂質物質の存在を推測しあり, 著者等亦これが検索をなさんとせしむ試料の關係にて充分なる結果を得ず。

1) Lewkowitch: *Analyst*, (1903), 342. 2) Grimme: *Chem. Revue*, (1910), 233. 3) A. D. Grün: 'Anal., Fette, Wachse,' Bd. II, 254.

成分の検索

不鹼化物 文献⁴⁾による本油不鹼化物はかなり多量にして Brassicasterol 等の存在論ぜらるるも本島産本油にては極微量にしてこれを検索し得ず。

脂肪酸 不鹼化物を分離したる混合脂肪酸は淡橙黄色の固體にして m.p. 48—49°, 沃素價 81.75, 中和價 192.84 なり。

鉛鹽アルコール法にて分離したる固體酸は 27% にして m.p. 59—61°, 中和價 183.12, アルコールにて分別結晶を繰りかへして大體次の如く分離す

	m.p.	中和價	收量 (g)
1	76—77°	158.91	2.5
2	69—70	179.98	0.3
3	66—67	196.13	0.5
4	54—55	211.66	0.8

即ちここに於て 1) は更に 95% 酒精より再結晶して m.p. 76—77°, 中和價 156.08, 銀鹽分析の結果は Ag 23.16% ($C_{24}H_{47}O_2Ag$ として 22.78%, $C_{22}H_{43}O_2Ag$ として 24.12%)。これ Lignoceric acid にして, 2) は初め中間混合物ならんと思ひしも遂に m.p. 73—74°, 中和價 177.86 と一定して Arachidic acid ($C_{20}H_{40}O_2$ 179.63) の存在を明かにし, 3) は Stearic acid にして, 4) は Palmitic acid, Myristic acid 共存するものとの見解の下に更に検索したるも m.p. 58—59°, 中和價 216.32 及び m.p. 53—54°, 中和價 209.74 となりて Myristic acid の存在は證明し得ず。即ちここに於て固體酸は Lignoceric acid を主成分とし Palmitic acid, Stearic acid 及び Arachidic acid の四成分よりなることを知る。

液體酸は 73% にして比重 (d_4^{30}) 0.9129, 屈折率 (n_D^{30}) 1.4670, 中和價 196.45, 沃素價 109.92, 六臭化物を與へず, 四臭化物は酸 5g より 1g を得, m.p. 112—113° にして Linolic acid の存在を明かにし尚液状臭化物より脱臭素して得たる回收酸につき 3g より Hazura 氏法による酸化を行ひし結果は不溶性水酸化酸 1.7g を得。m.p. 125—128°, 中和價 175.08, エーテルと處理してアルコールにて再結晶し, 1) m.p. 130—131°, 中和價 177.27, 2) m.p. 148—149°, 中和價 169.32, 即ち原酸は Oleic acid の大部分と結晶臭化物より逃がれたる Linolic acid の微量を混在す。而して Linusic acid, Isolinusic acid 及びこれらに相當するものを検索し得ず, 斯くして液體酸は Oleic acid を主成分とし Linolic acid の少量を混在するものとみるべし。

摘要

1. ころよな種子油は不乾燥性油に屬しこれを構成する脂肪酸成分は不飽和酸 73%, 飽和酸 27% の割合にして前者は Oleic acid 78%, Linolic acid 22% よりなり, 後者は Lignoceric acid を主成分として 61%, Palmitic acid 20%, Stearic acid 12%, Arachidic acid 7% よりなる。
2. 不鹼化物は 0.3% の微量にして從來發見せられしと云ふ Brassicasterol の存在は明かならず。
3. 食用には供し得ざれども藥用として疥癬, 泡疹, 糠枇疹等の皮膚病に特效ありとの説あり。

相 思 樹

相思樹 學名 *Acacia confusa*, Merrill. 庇蔭用として又庭園及び行道樹用として古くより植栽されし本樹はその材有用なる薪炭材としての利用に加へて生育極めて速かなる點を以て現今では臺灣到

4) Beal, Katti: *J. Amer. Pharm. Ass.*, 14 (1926), 1086; Besati, Sudborough, Watson: *J. Indian, Inst. Sc.*, 6 (1923), 93.

る所にみる最も普通の樹木なり。種子の含油率 6.2% にして油の性状につきましては既に報告せる所なり。即ち再録すれば次の如し。

比重 (d_4^{20}) 0.9033, 屈折率 (n_D^{20}) 1.4612, 鹼化價 196.21, 沃素價 100.72, 酸價 5.64, 不鹼化物 3.3%

成分の検索

不鹼化物 黄橙色の半固體状をなし純アルコールにて處理して微量の m.p. 158—160° の一種の Sterol とおぼしきものを得。このもの細針状の結晶にして明かに共存せる m.p. 137° の Sitosterol と分別し得たるも微量にして他の誘導體を作るを得ず。

脂肪酸 鉛鹽アルコール法により混合脂肪酸より分離したる固體酸は 22.5% にして m.p. 50—51°, 中和價 192.53, 90% 酒精より分別結晶して, 1) m.p. 72—73°, 中和價 177.38, 5.5 g, 2) m.p. 54—55°, 中和價 206.62, 1.8 g, 3) m.p. 50—51°, 中和價 211.07 と大別し更に再結晶を繰りかへして次の如く分離するを得たり。

	m.p.	中和價	收量 (g)
1	77—77.5°	167.21	3.6
2	74—75	177.66	0.3
3	57—58	215.35	0.4
4	53—54	222.88	0.6

ここに於て 1) は更に再結晶して m.p. 77—77.5°, 中和價 164.80, 銀鹽の分析の結果 Ag 24.39% ($C_{22}H_{43}O_2Ag$ として Ag 24.12%) 即ち Behenic acid と一致し, 2), 3), 4) は各自の結晶及び酒精に對する溶解度その他より觀察しておそらく中間混合物にあらずして Arachidic acid, Palmitic acid, Myristic acid ならんと思考せり。斯くして固體酸としては Behenic acid その約 80% を占め他は殆ど同量の割合に Arachidic, Palmitic, Myristic acid よりなるものと考へらる。

次に液體酸は 比重 (d_4^{26}) 0.8975, 屈折率 (n_D^{26}) 1.4640, 中和價 196.28, 沃素價 133.68, エーテル不溶性六臭化物を作らず, 四臭化物は酸 5 g につき 3.8 g, m.p. 112—113°; 尙酸 10.5 g につき Hazura 酸化を行ひし結果は水に不溶性水酸化酸 11.2 g を得, これを精製して 8.1 g, m.p. 153—154°, エーテルにて温抽出し更に各々を酒精にて再結晶して殆ど等量の割合に m.p. 127—128°, 中和價 175.25, m.p. 171—172°, 中和價 163.81 の 2-Hydroxystearic acid 及び Satibic acid を得たり。而して可溶性物よりは何ものをも得ざりき。

摘要

1. 本油は不乾性油とみるべく構成する脂肪酸は飽和酸 22.5%, 不飽和酸 77.5% にして前者は Behenic acid を主成分として他に少量の Arachidic acid, Palmitic acid, Myristic acid を含有し後者は Oleic acid, Linolic acid のほぼ等量よりなる。

2. 不鹼化物中に m.p. 137° の Sitosterol 以外に Brassicasterol より融點高き m.p. 158—160° 附近の一種の Sterol の存在を知る。

銀 合 歡

銀合歡 學名 *Leucaena glauca*, (Linn) Benth 含油率 7.74% 尙既報の性状を再録すれば次の如し。

比重 (d_4^{31}) 0.9047, 屈折率 (n_D^{30}) 1.4598, 鹼化價 191.91, 沃素價 94.87, 酸價 3.31, 不鹼化物 4.6%

成分の検索

不鹼化物 黄褐色の芳香強き半固體にして酒精と處理して多量の m.p. 131—132° の Sitosterol を得.

脂肪酸 固體酸は約 29% にして酒精により分別結晶して 1. m.p. 71—72°, 中和價 171.42, 2. m.p. 60—61°, 中和價 199.48, 3. m.p. 55—56°, 中和價 208.31, 4. m.p. 54—55°, 中和價 220.34 と大別し更に各々につき検索を繰返へして 1) m.p. 73—74°, 中和價 166.14, Ag% 24.69 として Behenic acid を, 2) m.p. 64—65°, 中和價 198.26 として Stearic acid を, 3), 4) より m.p. 57—58°, 中和價 214.72, m.p. 54—55°, 中和價 238.21 として Palmitic acid 及び Myristic acid を證明し得たり.

液體酸は比重 (d_4^{30}) 0.9011, 屈折率 (n_D^{30}) 1.4620, 中和價 193.73, 沃素價 136.96 にして六臭化物を與へず四臭化物の收量約 70% にして m.p. 113—114° 即ち Linolic acid の相當量の存在を示し酸化の結果は同じく m.p. 128—129°, 中和價 175.03, m.p. 172—173°, 中和價 162.26 の兩水酸化酸を得て Oleic acid, Linolic acid を證明し得たり.

摘要

1. 本油は相思樹油に相似し脂肪酸は飽和酸 29%, 不飽和酸 71% にして前者は Behenic acid, Stearic acid, Palmitic acid, Myristic acid よりなり, 後者は約等量の割合に Oleic acid, Linolic acid よりなる.

2. 不鹼化物は Sitosterol にして相思樹油に見出したる如き m.p. 160° 近くの Sterol は檢出し得ず.

ビルマ合歡

ビルマ合歡 學名 Albizzia Lebbek, (Linn) Benth. ネムノキ屬を代表するものにして含油率 5.47%, その性状次の如し.

比重 (d_4^{30}) 0.9313, 屈折率 (n_D^{30}) 1.4707, 鹼化價 190.17, 沃素價 104.57, 酸價 2.73, 不鹼化物 3.8%

成分の検索

不鹼化物 橙黄色にして多量の結晶のため殆ど固體状を呈しその結晶をとり出して觀察するにメチールアルコールに難溶にして無水酒精にて再結晶して m.p. 164—165° の光輝ある針狀結晶の微量を分離し得たり. これおそらく前記相思樹の Sterol と同一ならんとするも暫くおかつ.

脂肪酸 鉛鹽アルコール法にて分離したる固體酸は 29% にして m.p. 52—53°, 中和價 207.23, 分別結晶により 1. m.p. 73—74°, 中和價 182.62, 2. m.p. 60—61°, 中和價 196.74, 3. m.p. 58—59°, 中和價 203.04, 4. m.p. 54—55°, 中和價 225.01, 5. m.p. 53—54°, 中和價 244.51 と分離し 1 は更に精製して m.p. 75.5—76°, 中和價 178.75, 輝ける板狀に近き葉狀結晶として銀鹽の Ag% 26.01 ($C_{20}H_{39}O_2Ag$ 25.74%) 即ち Arachidic acid を檢出し 2, 3, 4 は m.p. 70—71°, 中和價 188.56, m.p. 60—61°, 中和價 216.44 と分離して Palmitic acid の存在を明かにし同時に Stearic acid の疑はしきことを知り, 5 は明かに Myristic acid なること明確なり. 而してその割合は Arachidic, Palmitic, Myristic 5:2:3 なるべし.

液體酸は 屈折率 (n_D^{18}) 1.4716, 沃素價 145.45 にして六臭化物をあたへず, 四臭化物 72%, m.p. 113—114° にして Linolic acid の相當量を含有し酸化の結果より m.p. 168—170°, 中和價 163.86, 及び m.p. 130—131°, 中和價 176.08 なる水酸化酸を得て Oleic, Linolic 兩酸を確認せり.

摘要

1. ビルマ合歡油は固體酸 29%, 液體酸 71% にして前者は Arachidic acid を主成分とし他に Palmitic, Myristic 兩酸よりなり後者は Oleic, Linolic 兩酸よりなる。而して相思樹, 銀合歡に見たるが如き Behenic acid の存在を見ず。

2. 不鹼化物中に m.p. 164—165° 附近の一種の Sterol 存在することを知る。

むらさきそしんくわ

むらさきそしんくわ 學名 *Bauhinia purpurea*, L. ハマカツラ屬にして本屬の種子油については *Bauhinia escalata* の性狀の報告をみるのみ。含油率 15.24%, 性狀を再録すれば

比重 (d_4^{20}) 0.9148, 屈折率 (n_D^{20}) 1.4666, 鹼化價 203.16, 沃素價 85.54, 酸價 0.77, 不鹼化物 2.2%

成分の検索

不鹼化物 橙黄色の半固體にしてアルコールにて處理して m.p. 136—137° の Sitosterol を検出す

脂肪酸 鉛鹽アルコール法にて分離したる固體酸は 26% にて m.p. 56—57°, 中和價 215.31, 液體酸は 比重 (d_4^{20}) 0.8991, 屈折率 (n_D^{20}) 1.4655, 中和價 201.65, 沃素價 138.52。

混合脂肪酸メチルエステルの分溜 常法によりエステル化したるメチルエステル 145 g につき分溜したる結果は次の如し。

Fr	b.p./9 mm	Amt.	n_D^{20}	d_4^{20}	Sap. V	Iod. V
1	165—185°	18 ^g	1.4504	0.8729	213.42	66.44
2	185—190	26	1.4519	0.8753	203.76	79.67
3	190—192	36.2	1.4550	0.8779	204.83	102.76
4	192—193	26.5	1.4574	0.8797	203.24	118.47
5	193—195	21.5	1.4575	0.8802	195.74	115.16
6	195—	12.5	1.4760	0.9219	187.56	88.13

次に各溜分を酸にかへし液固兩酸を分離しその各々につき性質を測定す。

固 體 酸				液 體 酸			
Fr	m.p.	Neut. V	Amt.	n_D^{15}	Iod. V	Neut. V	Amt.
1	52—53°	226.48	4 ^g	—	—	—	—
2	52—53	227.33	3	1.4610	138.79	207.33	5
3	54—55	221.93	5	1.4638	136.11	201.71	20
4	60—61	211.61	3	1.4708	147.46	204.34	15
5	63—64	207.02	2.5	1.4721	160.81	203.28	15
6	59—60	175.63	1	1.4824	121.61	184.67	5

ここに於て固體酸は分別結晶により溜分 1, 2 より m.p. 54.5—55°, 中和價 241.26 として Myristic acid を, 溜分 3 より m.p. 59—60°, 中和價 218.25 として Palmitic acid を, 溜分 4 より m.p. 68—69°, 中和價 200.58 として Stearic acid を, 溜分 5, 6 より m.p. 70—71°, 中和價 178.58 として Arachidic acid を分離し得たり. 次に液體酸の方は各溜分につき臭素添加を行ひ m.p. 112—114° の四臭化物を, 溜分 2 より 26%, 3 より 30%, 4, 5 より 33%, 6 より 9% の割合にて得たるも六臭化物はこれを得ず, 更にその結晶臭化物を分離したる液状臭化物より臭素脱却を行ひて得し酸を Holde 氏法にて Elaidic acid の生成を試み酒精にて再結晶して m.p. 44—44.5° の酸を得又 Hazura 酸化により m.p. 128—130°, 中和價 175.61 として 2-Hydroxystearic acid を得て原酸の Oleic acid なることを證明したり.

摘要

1. 本油も亦不乾燥性油に屬し脂肪酸は固體酸 26%, 液體酸 74% にして前者は Myristic acid 26%, Palmitic acid 55%, Stearic acid 14%, Arachidic acid 5% よりなり後者は Linolic acid 54%, Oleic acid 46% の割合と思考す.

2. 不鹼化物は Sitosterol を主成分とす.

は り ぎ り

はりぎり (刺桐) 學名 *Erythrina indica*, Lam デイコ屬の喬木にして種子の含油率 11.9% 性状を再録すれば次の如し.

比重 (d_{40}^{40}) 0.8964, 屈折率 (n_D^{40}) 1.4602, 酸價 2.95, 鹼化價 184.50, 沃素價 71.94, 不鹼化物 0.49%

成分の檢索

脂肪酸 鉛鹽アルコール法にて分離したる固體酸は 30.7% にして m.p. 65—66°, 中和價 184.53, 液體酸は 比重 (d_{30}^{30}) 0.8879, 屈折率 (n_D^{30}) 1.4581, 中和價 197.37, 沃素價 105.56 なり.

脂肪酸メチルエステルの分溜 75g の混酸をエステル化して分溜したる結果次の如し.

Fr	b.p./5 mm	Amt.	d_{40}^{40}	n_D^{30}	Sap. V	Iod. V
1	—175°	16 ^g	0.8669	1.4458	192.50	70.10
2	175—178	20	0.8684	1.4483	189.14	85.16
3	178—182	10	0.8690	1.4490	182.36	87.34
4	182—185	10.5	0.8698	1.4493	177.41	84.21
5	185—	14.5	—	—	170.68	34.73

次に各溜分を酸にかへし液固兩酸に分離したる各その性質次の如し.

Fr	液 體 酸			固 體 酸		
	Amt.	Neu. V	Iod. V	Amt.	m.p.	Neu. V
1	8.5 ^g	199.33	103.36	4.5	56—57°	212.37
2	12.0	199.66	112.69	3.8	52—53	202.20
3, 4	11.8	199.53	111.70	3.3	59—60	186.87
5	2.8	194.48	96.84	11.1	76—77	165.41

液體酸檢索の結果は臭素添加、酸化等により Oleic acid, Linolic acid の兩酸を證明し他酸は檢出し得ず。固體酸は酒精より分別結晶を繰りかへして 1. m.p. 58—59°, 中和價 218.11, 2. m.p. 65—65.5°, 中和價 181.91, 銀鹽分析の結果 Ag 25.82%, 3. m.p. 72—73°, 中和價 173.75, 4. m.p. 77—78°, 中和價 164.92, Ag 24.32%, 5. m.p. 74—75°, 中和價 155.21, Ag 23.80% と分離するを得たり。即ちこれを綜合するに Behenic acid を主成分とし Arachidic, Palmitic 兩酸及び極少量の Lignoceric acid を含有す。

不鹼化物 不鹼化物は室温 30° にて流動し難き牛酪狀を呈しそのままにては結晶を取り出し得ず。アルコールを處理するも結晶するに至らず且つ微量なれば全部に二倍量の無水醋酸を加へ煮沸して後これを觀察するも結晶性アセテートを得ず。

摘要

本油は固體酸の含量比較的多く 30.7% にして Behenic acid を主成分とし他に Arachidic acid, Palmitic acid を含み尙少量なれども Lignoceric acid をも含有す。液體酸は Oleic acid を主成分とし約 80% を占め他に Linolic acid を含有す

終りに材料種子につき配慮を得たる林業部松浦技師及び津田徳藏氏 並に 實驗に助力せられし藤川政一氏に謝意を表す。

(中央研究所工業部有機工業化學科研究室)

臺灣産植物油種子の研究 (第十報)

ばんじらう, ばんれいし, たまりんご, リゆうがん, まにほつと ごむ, むくろじ, とげいぬつげ, ふかのき, さんいうくわ, みふくらぎ種子油の性状

(昭和九年三月六日受領 昭和九年五月廿五日印刷)

加 福 均 三 畑 忠 太 藤 川 政 一

ばんじらう

ばんじらう は學名 Psidium Guajava L. 英名 Guave Tree 土名拔子, 那拔, 桃金娘科に屬する小喬木にしてメキシコ及び熱帯アメリカの原生なるも現今は熱帯到る處に播殖し, 本島にては全島の平地山麓殊に荒廢せる砂地等に最も多き熱帯果樹の一なり。果實は長橢圓形又は梨形にして徑 4—6 cm, 紅黄色に熟し中に小粒の種子多數包藏す。種子の含油率 13.37%, 水分 11.4%, 灰分 1.1%。

油の性状 油は橙黄色の快香ある液狀にしてその性質次の如し。

比重 (d_4^{30})	0.9174	屈折率 (n_D^{30})	1.4720
酸價	3.40	鹼化價	192.11
沃素價 ¹⁾	140.73	不鹼化物	0.49%

1) 本報文の沃素價はすべて Wijs 氏法によれり。