

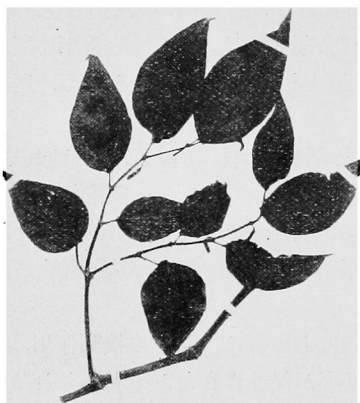
# 臺灣産 *Piper* 屬植物精油の研究 [I] キンマ葉油に就て [II] Paiwan 族蕃人の栽培するバンキンマ葉油に就て

(昭和十年七月廿六日受領 昭和十年十月廿五日印刷)

加 福 均 三 加 藤 亮

## [I] キンマ葉油に就て

キンマは馬來にて古くより栽培せらるる 蔓性植物にして學名を *Piper Betle*, Linn. と稱す胡椒科の植物なり。



*Piper Betle*, Linn.

本嶋にては茗葉と云ひ往時は此葉にて檳榔實を包み石灰及び香味料を加へて咀嚼する習慣ありしが近時この習慣は次第に衰ふるに至る。されど本嶋南部地方にては今尚本植物を栽培しつつ在り。此キンマ葉の精油に就ては既に Siam, Manilla, Java, Bombay, India 産のものに就ての研究あり。本嶋産のものも收率成分に大差なく大體に於て近似せる値を示す。

第 1 圖

*Piper Betle*, Linn.

キンマ 胡椒科

	蒸溜原料産地	收 量	$d$	$n_D$	$\alpha_D$	成 分
1.	Siam <sup>1)</sup>	0.6 %	1.024 (15)	—	—	} Betelphenol, Cadinene.
2.	Siam <sup>1)</sup>	0.9 %	1.025 (15)	—	—	
3.	Manilla <sup>2)</sup>	0.127 %	1.044 (15)	—	—	Betelphenol.
4.	Java <sup>3)</sup>		0.959 (27)	—	-1.45	Chavicol, Betelphenol, Sesquiterpene.

1) J. Bertram, Gildemeister : *Prakt. Chem.*, II, 39 (1889), 349; *Schimmel's Bericht*, April (1888), 8; April (1889), 6; *Report of Schimmel & Co.*, October (1889), 6; April (1890), 6; October (1891), 8. 2) *Report of Schimmel & Co.* April (1891), 14; October (1891), 8. 3) J. F. Eykman: *Berl. Bericht*, 22 (1889), 2736.

5.	Java <sup>4)</sup>		0.958 (15)	-	+2.53	
6.	Bombay <sup>5)</sup>		0.9404 (23)	-		
7.	Manilla		1.0566 (15)	-	-1.10	55% Phenols, sol. in 3 Vol. 70% Alcohol.
8.	Manilla		1.0551 (15)	1.52146 (20)	+0.40	52% Phenols, sol. in 1.7 vol. 70% Alcohol.
9.	Java <sup>6)</sup>		1.0325 (15)	-	-1.55	Betelphenol, Allylpyrocatechol, Cineol, Eugenolmethylether, Caryophyllene.
10.	India <sup>7)</sup>		-	-	-	Eugenol, Betelphenol.
11.	Formosa	0.62 %	1.024 (30/4)	1.5035 (30)	+1.00	Betelphenol, Allylpyrocatechol, Betelphenol acetate.

### 実験の部

本試料は臺南州嘉義産のものにして昭和6年1月供試葉を九日間陰干にしたるものを水蒸氣蒸溜に附して採油せり。試料 11.2kg 精油 68g 收率 0.62 %

キンマ葉油は暗褐色の油にしてフェノール様香を有し無水硫酸曹達にて乾燥したるものの性質次の如し。

$$d_4^{30} 1.024 \quad n_D^{30} 1.5035 \quad \alpha_D^{16.5} +1.00 \quad A. V. 50.95 \quad E. V. 145.69 \quad E. V. a. A. 371.03$$

精油を酸、フェノール、中性油に分離す。

酸		0.4g	1.0 重量%	
フェノール	{	蒸溜し得たるもの	18	48.9 "
		残渣	1.6	
中性油	{	蒸溜し得たるもの	18	46.6 "
		残渣	0.6	

而して蒸溜し得たるフェノール及び中性油の性質次の如し、

	$d_4^{30}$	$n_D^{30}$	$\alpha_D^{15}$
フェノール	1.0627	1.5417	+ 0.08
中性油	1.0439	1.5117	+ 0.64

フェノール及び中性油を連続4回の減壓分溜を行ひたり。分溜管として Widmer's dephlegmator を使用す。其結果得たる各溜分の性質次の如し。

4) Report of Schimmel & Co., October (1893), 49. 5) D. S. Kemp: Pharm. J. III, 20 (1890), 749.  
6) Report of Schimmel & Co. October (1907), 16. 7) Mem. Dep. Agri. Ind. Chem. Series, (1913), 3, 17~63.  
Via J. Soc. Chem. Ind. 32A (1913), 922. 同上(1916), 4, 281, Via J Chem. Ind. 35 (1916), 1033.

中性油						
番號	沸 點	$d_4^{30}$	$n_D^{30}$	$\alpha_D^{19}$	收量(g)	重量 %
1	91~97°/6mm	0.9851	1.5062	± 0	3.5	8.8
2	105~110°/6mm	—	1.5117	—	0.5	1.3
3	110~120°/6mm	1.0449	1.5143	-0.48	3.0	7.8
4	125~127°/6mm	1.0662	1.5149	-0.40	10.0	25.9

第1溜分に金属ナトリウムを入れて再溜を試みたれど量少きため溜出せず依てナトリウムと油を分離して再溜したるに次の如き溜分を得たり。

沸點 90~93°/5mm  $d_4^{30}$  0.9818  $n_D^{30}$  1.5245  $\alpha_D^{30}$  ±0 常壓沸點 245~247°/759.71mm

以上の性質は Eugenolmethylether に近似するを以て Bromide の生成を試みたるも成功せず。第3, 第4溜分は物理的性質より Chavibetol acetate に近似するを以て次の試験を試みたり。第4溜分 1.023g に酒精性加里を加へて鹼化せり。[酒精加里を加へたる時醋酸エチルの香を生ず] E. V. 256.30 Ester % Chavibetol acetate として 94.28 % 鹼化したるものは Chavibetol なるべしと想像せらるるを以て第3, 第4溜分を共に分溜して次のフェノールを得たり。

沸點 120~122°/6.5mm.  $d_4^{30}$  1.0458  $n_D^{30}$  1.5381  $\alpha_D$  ± 0

[呈色反應 鹽化鐵により青藍色を呈す].

Benzoate 試料 1 g を 20 g の NaOH (20%) に溶解し 2 g の鹽化ベンゾイルを加へ熱して冷蔵庫中に放置せり約 10 日間放置したるも結晶を析出せずこのものをエーテルに溶かし NaOH を用ひて不反應フェノールを分ちて得たる反應生成物を含めるエーテルを蒸溜し去りたるに 殘溜物質は固結せり。酒精より再結晶を行へば融點 49~50° を示し Chavibetol のベンゾイル化合物の融點 49~50° に一致す。

フェノール						
番號	沸 點	$d_4^{30}$	$n_D^{30}$	$\alpha_D^{19}$	收量(g)	重量 %
1	104~106°/6mm	1.0455	1.5370	± 0	10.0	25.9
2	130~132°/6mm	融點 49~50°			9.0	23.4

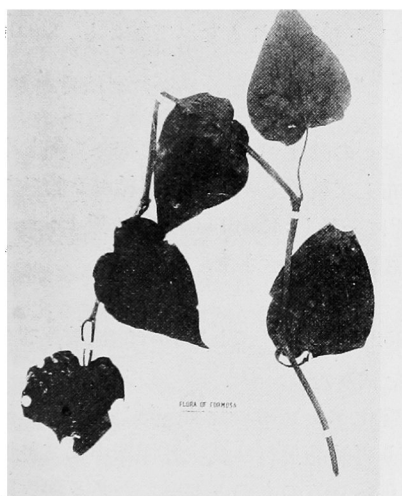
第1溜分は物理的恒數 Chavibetol に相當するを以てベンゾイル誘導體となし證明せり。試料 1 g を 20 g の NaOH (20%) に溶きそれに 2 g の鹽化ベンゾイルを加へて温め冷蔵庫中に放置したるに數日にして結晶を析出したり濾過後素焼板上に塗布して乾燥せしむれば融點 45~47° を示し、これを更に酒精より再結晶を行ひたるに融點 49~50° に上昇し Chavibetol benzoate [融點 49~50°] の融點に一致す。

第2溜分は結晶にしてベンゼンと石油エーテルの混合液を用ひて再結晶を行ひ融點 48~49° の結晶を得たり。其の性質より Allylpyrocatechol なるべしとの豫想の下に Benzoate の生成を行ひたり。

Benzoate 試料 1 g を 20 g の NaOH (20%) に溶解し [此際黑色を呈す] 2 g の鹽化ベンゾイルを加へて温めて後冷所に放置したるに結晶を生ぜず [OH の二つ以上存在するものは概して結晶し難し]。依て全容をエーテルにて振盪しエーテル溶液よりアルカリを用ひて不反應物及び安息香酸を分離しエーテルを追出したるに 0.8 g の油を殘溜せり。この油を數日間冷蔵庫中に放置したるも結晶とならずここに於て石油エーテルを加へて溶解するもののみを分離し不溶性分を一夜常温に放置したるに美麗なる結晶を析出したり。濾過し素焼板にて乾燥し酒精より再結晶を行ひたるに融點 71~71.5° を呈し Allylpyrocatechol dibenzoate 融點 71~72° に一致するを認めたり。

〔II〕 Paiwan 族蕃人の栽培するバンキンマ葉油に就て

臺灣高雄州恒春地方の Paiwan 蕃族は一種の *Piper* 屬<sup>1)</sup> [別に學名なくバンキンマと名づく] の植物を栽培しキンマの代用品として咀嚼用に供す。本植物は稀に野生状態にも發見さる<sup>2)</sup>。形態はキンマに近似し葉身大にして心臓型をなし長さ 10cm, 幅 7cm 内外あり, 5~6 月頃稀に肉穂花をつけ長さ 4.5 cm~0.3cm 内外あり葉を揉めばキンマのフェノール性香氣の外にテルペン臭を發し此香にてキンマと區別するを得べし。土名にては蕃仔葉, 蕃名 Zauhyoo と稱しキンマの代用として石灰を和して檳榔仔と共に咀嚼され居るも植物形態學的にも多少の差異あり且又葉の香氣の點よりも差異あり。此者が果して *Piper Betle*, Linn. と同植物なりや否や未だ不明なり。著者等は此精油の成分につき研究を行ひたるが其結果植物學的解決の一助ともならば幸甚とするところなり。



第 2 圖 バンキンマ 胡椒科

實 験 の 部

(I) 昭和 6 年 3 月高雄州恒春郡懇丁附近より材料を採集し水蒸氣蒸溜を行ひたり。約 10 時間溜出液は白濁となりて油分の分離困難なるを以てエーテル抽出して油分を集めたり。原料 3kg より 16 g の油を得, 收率 0.53 %。

(II) 昭和 6 年 10 月高雄州潮州部蕃地牡丹路社附近より材料を採集し (I) と同様に處理し原料 10.4 kg より油分 22.5 g, 收率 0.22 %。

是等を無水硫酸曹達にて乾燥したるものの性質次の如し。

	$d_4^{30}$	$n_D^{30}$	$\alpha_D^{29}$	A.V.	E.V.	E.V.a.A.
(I)	0.9929	1.4963	+0.40	—	—	—
(II)	0.9927	1.4957	+0.52	53.05	215.26	364.96

(I) と (II) を一緒にして酸及びフェノールを分離せり

酸	0.35 g	1.7% (重量%)	精油の性質				
フェノール	蒸溜したるもの	5.0g	36.5 %	$d_4^{30}$	$n_D^{30}$	$\alpha_D^{16}$	
	残 渣	2.3g					
中 性 油	蒸溜したるもの	10.0g	56.2 %	フェノール	1.0609	1.5395	+0.12
	残 渣	1.2g		中性油	0.9730	1.4992	-1.48

フェノール, 中性油を別々に Widmers 分溜管を用ひて 4 回分溜を行ひ次の結果を得たり。

中 性 油

番號	沸點	$d_4^{30}$	$n_D^{30}$	$\alpha_D^{19}$	收量(g)
1	71~72°/38mm	0.8522	1.4700	—	1.0
2	103~106°/6mm	0.9202	1.5005	-3.32	3.5
3	110~120°/6mm	0.9349	1.5057	—	1.0
4	120~126°/6mm	1.0398	1.5112	-2.32	3.0

1) 山田金治: 臺灣博物學會報, 14 (1924), 115. 2) 同氏が嘉義濁水溪山林中に野生状態にあるを發見したる由。

第1溜分は沸點 71~72°/38mm  $d_4^{30}$  0.8522  $n_D^{30}$  1.4700 M. R. 44.52  $C_{10}H_{16}F_2$  計算値 45.23. 以上の恒數を有し Monocyclic と Dicyclic の中間に在り混合物ならんも試料極少許なるため檢索する能はず. 香は Limonene を想はしむ.

第2溜分 103~109°/6mm  $d_4^{30}$  0.9202  $n_D^{30}$  1.5005  $\alpha_D^{19}$ -3.32 は Sesquiterpene に相當する溜分と想像したるを以てナトリウムと處理し次の溜分を得たり.

沸點 94~100°/5mm  $d_4^{30}$  0.9127  $n_D^{30}$  1.4982 M. R. 65.53

$C_{15}H_{24}F_2$  計算値 66.18 にして二重結合 2個を有する Sesquiterpene に相當するを以て常法に依り Nitrosochloride 及び Hydrochloride の生成を試みたれど何れも結晶性物質を與へず.

第4溜分は沸點 120~126°/6mm.  $d_4^{30}$  1.0398,  $n_D^{30}$  1.5112,  $\alpha_D^{27}$ -2.32 にして常壓沸點 281~282°/754.9 mm にして鹼化數 260.65 Eugenol acetate として 95.88% なり [鹼化數測定の場合酒精加里を加へたる時 Ethylacetate の香を生ず] 原液は Eugenol acetate なるべしと想像されるを以て鹼化し NaOH にて處理してフェノール分を分離し蒸溜を行ひ次の溜分を得たり.

沸點 104~106°/6mm  $d_4^{30}$  1.0541  $n_D^{30}$  1.5381  $\alpha_D \pm 0^\circ$ .

Benzoate の生成 試料 1g を 20g の 20% NaOH に溶かし 2g の鹽化ベンゾイルを加へて熱し冷所に一夜放置したるに結晶を生じたり. 濾過して素焼板上に塗布して乾燥し酒精より再結晶を行ひたるものは融點 69~70° にして Eugenol benzoate の融點 69~70° に一致し Kahlbaum 會社製 Eugenol より生成せる Eugenol benzoate 融點 69~70° に混融したるも融點降下を示さず.

#### フェノール

フェノール溜分は沸點 104~106°/6mm,  $d_4^{30}$  1.0533,  $n_D^{30}$  1.5352,  $\alpha_D \pm 0^\circ$  にして物理的恒數及び香より Eugenol なるべしと想像されるを以て Benzoate の生成を試みたり.

Benzoate 試料 1g を 20g の NaOH (20%) に溶解し 2g の鹽化ベンゾイルを加へ熱して冷所に放置したるに 2~3日間にして結晶を生じたり. 濾過して酒精より再結晶を行ひ真空乾燥器中にて乾燥したるものの融點 69~70° を示し Eugenol benzoate の融點 69~70° のものと混融したるも融點降下を示さず.

以上の實驗の結果よりキンマ葉油とバンキンマ葉油の成分を比較するに次の如し.

キンマ	バンキンマ
Betelphenol	Terpene part (Limonene?)
" " acetate	Sesquiterpene
Allylpyrocatechol	Eugenol

以上の如き成績にしてキンマ葉油とバンキンマ葉油とは主成分を異にし一方は Betelphenol なるに對し他方は Eugenol なり. 又副成分に於ても全然成分を異にす. 前記の如くキンマは何れの産地のものにも副成分に多少の差異こそあれ必ず主成分は Betelphenol なる事實より考へてキンマとバンキンマは現在植物分類學上に於て同一物として取扱はれ居るも上記の結果より見ればバンキンマなる植物はキンマとは異なる種なるべし. 本嶋に於てキンマとバンキンマと何れが早く栽培せられしか不明なるも恐らくはバンキンマは Paiwan 族が渡來したるとき持參せし植物なるべしと想像せらる.

終に臨み本研究に際し研究試料と便宜を與へられし本所林業部山田金治氏に深謝の意を表す.

(臺灣總督府中央研究所工業部有機工業化學科)