



始



朝鮮總督府中央試驗所報告

第十七回 第三號

黃漆の精油に就て

昭和十二年四月



14.21
362

黄漆の精油に就て

技手 安田 邦 譽

目 次

I	緒 言
II	實 験 の 部
	(1) 精油の性状
	(2) 精油の分溜
	(3) 主成分の検索
III	總 括

I 緒 言

黄漆に關して著者は 龔に本所報告第 10 回に於てその主成分は樹脂にして之と共存せる約 15% の精油に溶解せられたるものなることを明かにせり。其後少量の黄漆を得たるを以て之が精油の主成分に就て検索を行ひたり。依つてその結果を報告せんとす。

II 實 験 の 部

(1) 精油の性状 試料は黄漆を蒸氣蒸溜に附し溜出する精油を水と分ち更に無水硫酸曹達によりて脱水せるものにして溜出油量は 14.9% なり。本油は淡黄色の濃稠なる油状液にして爽快なる香氣を放ち苦味を呈す。その特数は次の如し。

比 重 (d_{15}^{15})	0.9416	旋光度 (α_D^{16})	+4°50'
屈折率 (n_D^{20})	1.5051	屈折率 (n_D^{15})	1.5074
酸 價	0.44	鹼化價	11.73
エステル價	11.29	酯化後のエステル價	51.55
「エステル」($C_{10}H_{17}OOCCH_3$ として)			3.95%
「アルコール」($C_{10}H_{20}O$ として)			21.26%

溶解度 (21°C)

95% アルコールの 0.9 容に乳濁し 3 容に透明に溶解す。

90% アルコールの 12.5 容に透明に溶解す。

(2) 精油の分溜 本油 100 瓦を炭酸瓦斯氣流中に減壓分溜を 3 回繰返し次の溜分を得たり。

溜分	沸 點 (訂正)	溜出量 (%)	d_{15}^{15}	n_D^{20}	α_D^{15}	エステル價	酯化後のエステル價	備 考
I	66° (未訂正) — 90°C (8耗)	2.39	0.9188	1.4881	—	—	—	微黄色
II	90°—104°C (8耗)	4.23	0.9195	1.4948	—	—	—	〃



I 種
W



1200600364095

III	-105°C(4耗)	5.84	0.9136	1.4975	+4°58'	—	—	淡黄色
IV	105°-108°C(4耗)	25.69	0.9221	1.5035	+3°	0	16.20	黄色
V	108°-112°C(4耗)	25.23	0.9242	1.5040	-0°19'	0	15.36	薄帯緑黄色
VI	112°-117°C(4耗)	9.58	0.9247	1.5075	-7°65'	—	—	帯緑黄色
VII	117°-132°C(4耗)	6.95	0.9616	1.5111	-3°78'	—	—	オリブ色
VIII	132°-142°C(未訂正)(4耗)	6.23	0.9864	1.5123	—	—	—	暗緑色
IX	残渣及損失	12.86	—	—	—	—	—	粘稠褐色樹脂状物質

即ち 105°-117°C に於て約 62% を溜出し、この部分は本油の主成分をなすものにして、第 I 溜分より第 V 溜分までは右旋性にして、之より高沸點の溜分は左旋性なり。而してこの主成分の部分は上記の性状よりしてセスキテルペンなるを容易に想像し得らる。酯化後のエステル價はアルコールの溜分を混在することを示すものにして、残渣の比較的多きは本精油が酸化重合等の作用を受け樹脂状物質となり易きものなるが爲なり。

依つて更に精溜を行はんとし III, V, VII の溜分 52 瓦を 4 耗の減壓下に於て蒸溜せり。

溜分	沸點(訂正)	溜出量(%)	d_{20}^{20}	n_D^{20}	α_D^{20}
Ia	-106°C	0.83	—	—	—
IIa	105°-108°C	15.93	0.9166	1.5022	+6°35'
IIIa	108°-110°C	13.18	0.9172	1.5037	+5°68'
IVa	110°-112°C	27.25	0.9211	1.5048	-0°30'
Va	112°-114°C	26.31	0.9220	1.5050	-0°40'
VIa	114°-117°C	10.55	0.9303	1.5081	—
VIIa	117°C 以上	5.95	—	—	—

之に依れば溜分 IIa 及 Va は同成分のものなるも、尙不純物を含有せるが故に IIa 及 Va の溜分を集め金属ナトリウムと加熱せる後減壓下に於て蒸溜を行ひ次の溜分を得たり。

溜分	沸點(訂正)	溜出量(%)	d_{20}^{20}	n_D^{20}	α_D^{20}
Ib	-110°C(4耗)	12.13	—	—	—
IIb	110°-112°C(同)	22.04	0.9183	1.5045	+3°40'
IIIb	112°-115°C(同)	55.93	0.9215	1.5052	-0°87'
IVb	115°C 以上	9.90	—	—	—

此結果より IIb 及 IIIb は何れも殆んど無色の液體にして特有の香氣を有し、セスキテルペンなることは疑ひなかるべく IIb は右旋性、IIIb は左旋性なり。

(3) 主成分(セスキテルペン)の檢索 呈色反應 IIIb 溜分 2-3 滴を氷醋酸に溶解し強硫酸 1 滴を加へしに一瞬時に黄色より綠色更に青色と急速に變化し、暫時にして赤紫色となり、放置するに其濃度を増しカチネンの呈色反應に近似せり。

分子屈折

$C_{15}H_{24}$ として	計算數	66.13	實測數	65.78
--------------------	-----	-------	-----	-------

分析

物質 0.1638 瓦	CO_2 0.5184 瓦	H_2O 0.1724 瓦
$C_{15}H_{24}$ として	計算數 C 88.16%	H 11.84%
	實測數 // 86.31%	// 11.70%

之等の實驗によりて此溜分は二重結合 2 個を有する双環性セスキテルペンなるを認め、殊に以上の特數よりカチネンなるを推測し二鹽化水素化合物の試製により之を明らかにせんとせり。分析に於て炭素の數少きは不純物として多少の含酸素化合物を含有せるにあらざるか。

鹽化水素化合物の試製 乾燥せる試料 2 cc を 2 倍容の乾燥エーテルに溶解し、寒冷劑にて冷却しつつ乾燥せる鹽化水素瓦斯を通じたるに多量を吸収し、液は次第に黄色より褐色となり約 30 分にして飽和状態となりその頃には液は濃赤褐色となりたるを以て作用を中止し冷所に 1 夜間放置したるに結晶を生ぜず。依つて減壓の下にエーテルを揮發せしめ數日放置するも遂に結晶を生ぜず。

即ち本溜分はカチネンに非ずして多量に鹽化水素瓦斯を吸収せる點及金属ナトリウム上に於て蒸溜せられ、而も沸點は狭き範圍にあることよりして液状鹽化水素化合物を生成するカチネンに類似せる双環性のものなるべく、後述のバビセイ氏のアモルフエン或は刈米氏等の液状鹽化水素化合物と同一のものなるや否やを試験するには余り試料少量にて不可能なるを以て新たなる試料を得たる上之が決定をなさんとす。

液状鹽化水素化合物を生成するセスキテルペンに關しては次の文獻あり。

1. バビセイ (V. Pavani) 氏 (J. Soc. Chem. Ind. 1904; 558, 835) はイタナハダの果實及葉を蒸氣蒸溜に付し前者よりは 0.15-0.35%、後者より 0.05-0.08% の苦味を有する黄色透明の精油を得たり。

精 油	比重(15°C)	屈折率(17.5°C)
葉 { 新鮮なるものより	—	1.50083
葉 { 酸敗せるものより	—	1.50928
果實 { 未熟のものより	0.9019	1.49951
果實 { 成熟せるものより	0.9057	1.50036
230°-250°C の溜分	—	1.50233
250°-270°C の溜分	0.9254	1.50484
270° 以上の溜分	—	1.51637

この精油は普通の有機性溶劑には可溶なるも 50% アルコールには殆んど不溶なり。250°-270°C に溜出する部分は零下 17°C に凝固する。果實より得たる精油は炭化水素を含有する油類に屬し少量の含酸素化合物をも含有するもの如し。250°C 以下の溜分には 30 耗の減壓下に於ては 80-120°C、750 耗に於ては 150-220°C に沸騰し d_{15}^{15} 0.8717; n_D^{15} 1.4811 を有するテルペンを含有す。250-270°C 間の部分はカチネン及著者がアモルフエン (Amorphene) と命名せる $C_{15}H_{24}$ の分子式を有する d_{15}^{15} 0.916; n_D^{15} 1.50552 なる他のセスキテルペンを含有す。このアモルフエンはその鹽化水素化合物が液體なることに於てカチネンと異なれり。

2. 刈米、松島の兩氏 (藥學雜誌, 昭和 2 年 (1927), 674-676) は漢藥益智より水蒸氣蒸溜により約 0.7% に相當する暗褐色を呈せる精油を得たり。

本精油 100 瓦を減壓蒸溜に付し次の溜分に分ちたり。

	沸點(15耗)	取得量	分析數	
1	50°—80°C	7.1g	C% 86.64	H% 11.29
2	80°—130°C	2.1g	—	—
3	130°—160°C	56.6g	// 87.59	// 12.03
4	160°—175°C	14.0g	// 81.77	// 10.80
5	殘留物	20.2g	—	—

主溜分たる第3溜分は分析數により明かなる如く殆んど炭化水素より成るを以て之に金屬ナトリウムを加へ精溜を行ひ13耗壓下に139—142°Cに沸騰する油分を得、元素分析を行ひ $C_{15}H_{24}$ なる一種のセスキテルペンなるを知れり。その恒數は d_4^{20} , 0.9233; $(\alpha)_D^{20}$, $+16^{\circ}35'$; n_D^{20} , 1.50594; 分子屈折, 65.726 (F_2 理論數 66.134)にしてパラヂウムを觸媒として水素を附加する時は四水素化物 $C_{15}H_{28}$ を得、又エーテル溶液に於て鹽化水素を作用せしむる時は9耗の壓下に於て165—167°Cに沸騰する液體のデヒドロクロリド($C_{15}H_{26}Cl_2$)を得。種々の方法を試みたるも結晶性誘導體を得ざりき。

III 總括

(1) 黄漆の精油は淡黄色の濃稠なる油狀液にして爽快なる香氣を放ち苦味を呈す。その特數次の如し。

d_{15}^{20} 0.9416 n_D^{20} 1.5051 α_D^{16} $+4^{\circ}50'$ 酸價 0.44 鹼化價 11.73
 エステル價 11.29 酯化後のエステル價 51.55
 「エステル」($C_{10}H_{17}OOCCH_3$ として) 3.95%
 「アルコール」($C_{15}H_{26}O$ として) 21.26%
 溶解度 (21°C) 95% アルコール 0.9 容に乳濁し 3 容に透明に溶解す。
 90% アルコール 12.5 容に透明に溶解す。

(2) 本油は主に高沸點の部分より成りその主成分はセスキテルペンにして其他アルコール、エステル等を含有す。

(3) 本油のセスキテルペンは d_{20}^{20} , 0.9215; n_D^{20} , 1.5052; α_D^{20} , $-0^{\circ}87'$ なる特數を有し二重結合2個を有するカチネンに類似せる双環性セスキテルペンにしてその鹽化水素化合物は結晶を生ぜず。

(昭和12年4月報告)

昭和十二年五月二十八日印刷

昭和十二年五月三十一日發行

朝鮮總督府中央試験所

京城府東崇町

印刷人 澤田敏郎

京城府長谷川町七十六番地

印刷所 近澤印刷部

京城府長谷川町七十六番地

14.21-362



1200600364095

14.21

362

終