

山椒油ニ關スル研究

内 田 壯

山椒 (*Xanthoxylum piperitum*) ハ本邦特産ノ芸香料 (*Rutaceae*) ニ屬スル小灌木ニシテ其ノ果ハ略球形ヲ爲シ直徑約六耗許短キ果梗ヲ有シ内ニ黑色ノ種子ヲ包藏ス果皮ハ未熟ノ時ハ綠色ナレトモ熟スレハ黯紅褐色トナル、二個ノ心蕊ヨリナリ熟スレハ其癒合部ヨリ破綻ス表面平滑ナラスシテ内部ノ油孔ノ存スルトコロニ當リテ細少ナル凹窩アリ

山椒ニ特異ナル香味ハ果皮ニ存スルモノニシテ種子ニハ殆ント之ヲ有セス此ノ香味ハ果皮中ニ存スル巨大ナル油孔中ニ含蓄セラルル揮發油ニ由來スルモノニシテ古來漢醫藥トシテ用井ラレ又嗜好品トシテ多ク用井ラル

(一) 山椒油ノ採取

原料ハ静岡産ノ成熟セル朝倉山椒ノ乾燥セルモノヲ用井タリ之ヲ蒸餾罐ニ入レ水蒸氣蒸餾ヲ爲セシニ原料一四盞ヨリ揮發油八〇〇瓦ヲ得タリ即チ收穫率ハ五七%ニ相當ス

(二) 山椒油ノ性質

水蒸氣蒸餾ニテ得タル揮發油ハ淡黃色流動性ニシテ山椒特異ノ芳香ヲ有ス
本油少許ヲ試験管ニ入レ零下五度マテ冷却シ攪拌セシニ僅ニ混濁ヲ呈セリ
該油四四瓦ヲ取り常壓下ニテ分餾セシニ大約一〇〇度ヨリ蒸餾シ始メ二三九度ニ至リテ蒸餾シ了レリ而シテ「フラスク」中ニ殘留スル殘渣ハ黃褐色ニシテ焦臭ヲ帶ヒ粘稠ナリ

(一) 一一〇—一一七六度

二〇度

(六) 一九九—二〇八度

一〇度

(二)	一七六—一八一度	二〇〇 純	(七)	二〇八—二二五度	一〇 純
(三)	一八一—一八六度	一五〇 純	(八)	二二五—二三九度	三五 純
(四)	一八六—一九六度	三五 純	(九)	殘渣	三〇 純
(五)	一九六—一九九度	二〇 純			

本油ハ「アムモニア」性酸化銀ヲ還元シテ銀鏡ヲ作ル

本油ニ臭素ヲ加フレハ熱ヲ出シテ直チニ化合シ多量ノ白色沈澱ヲ生ス

本油ハ酸性亞硫酸曹達ノ溶液ト振蕩スレハ白色細微ノ結晶ヲ作ル

本油一滴ヲ少許ノ無水醋酸ニ溶カシ之ニ一滴ノ濃硫酸ヲ加ヘシニ褐紫色ヨリ褐色トナリ暫時ノ後ハ褐色トナル

紫色トナル

本油一滴ヲ少許ノ無水醋酸ニ溶カシ之ニ無水鹽化亞鉛ヲ加フルニ薄黃色ヨリ薄橙色トナリ暫時ノ後褐

色トナル

本油ノ定數左ノ如シ

比重	(15°C)	〇・八五〇四	酸價	三・三
----	--------	--------	----	-----

旋光度	(20°C)	右四六度三〇分	「エステル」價	一九・二八
-----	--------	---------	---------	-------

屈折率	(20°C)	一・四六
-----	--------	------

本油中ヨリ「アルデヒド」ヲ除キシ油ヲ「アセチル」化セシ油ノ「エステル」價二三・二三

(三) 遊離酸

本油三五〇瓦ヲ取リ炭酸曹達ノ稀釋溶液ヲ加ヘテ逐次二回振蕩シ油ト分チ曹達溶液ハ「エーテル」ニヨリテ夾雜セル幾分ノ油ヲ除キシ後蒸發シテ小容積トナシ稀硫酸ヲ加ヘテ酸性トナシ「エーテル」ヲ加ヘテ振蕩シテ有機酸ヲ「エーテル」中ニ移取シ少量ノ水ヲ以テ三回水洗セシ後「エーテル」ヲ蒸發シ去ラジメシニ

稍「パニリン」ヲ想起セシムベキ香氣ヲ有スル黃色流動性ノ油ノ微量ヲ得タリ之ヲ寒劑ニヨリテ冷却セシニ混濁セス又依然流動性ヲ失ハサリキ

曹達液ト分チタル油分ハ水洗セシ後逐次三回苛性加里ノ稀釋溶液ト振蕩シ「アルカリ」液ヲ分チ夾雜セル油分ヲ「エーテル」ニヨリテ分チタル後硫酸ニテ酸性トナシ「エーテル」ヲ加ヘテ振蕩シ「エーテル」分ハ三回水洗セシ後「エーテル」ヲ蒸發シ去ラシメシニ赤褐色ノ固體六・五瓦ヲ得タリ

此物質ハ「フェノール」類ノ反應ヲ示サス水ニハ不溶、酒精及「エーテル」ニハ能ク溶解シ溶液ハ酸性ヲ呈ス此物質ハ苛性加里ニハ能ク溶解シ炭酸曹達ニハ冷時ニハ溶ケ難ク少シク溫ムレハ溶解シ冷却スレハ彈性アル寒天狀トナル、此物質ヲ「メチル、アルコール」ヲ用井最早再結晶ヲ爲ス能ハサルマテ數回繰返シ再結晶ヲ爲セシ後融解點ヲ檢セシニ五七—五八度ナリキ

次ニ最後ニ再結晶セシメシ固體酸ヨリ銀鹽ヲ製シ灼熱シテ其中ノ銀ヲ定量セリ

物質

銀

銀ノ百分率

實驗

〇・〇二五一瓦

〇・〇〇七五

二九・七五%

計算

($C_{18}H_{21}COOAg$)

二九・八八%

此ノ固體酸ハ原料僅少ニシテ而カモ不純物多キ爲メ全然純粹ト爲ス能ハサリシカ故ニ其ノ融解點ハ「バルミチン」酸ノ其レトハ稍異ナルト雖モ銀鹽ヨリ分子量ヲ測定シタル結果ト合ハセ考フルニ此固體酸カ「バルミチン」酸ナル事蓋シ疑ナカルヘシ

(四)「アルデヒド」性物質

遊離酸ヲ除キシ油ハ水洗セシ後等量ノ「エーテル」ヲ加ヘテ稀釋シ之ニ酸性亞硫酸曹達ノ飽和溶液ノ等量ヲ加ヘ充分ニ振蕩スレハ暫時ニシテ白色銀輝アル多量ノ細微結晶ヲ生シ液ヲ被フニ至ル之ヲ數日放置シテ後油分ヨリ分チ「エーテル」ニテ洗滌シ乾キシ後少量ノ水ニ懸垂シ苛性加里液ノ少量ヲ加ヘ水浴上ニ

温メ結晶ヲ分解シテ油ヲ再生セシメ之ヲ「エーテル」中ニ移取シ水洗セシ後「エーテル」ヲ減壓ニテ蒸發シ去ラシメシニ淡黃色流動性ニシテ檸檬様ノ快香ヲ有スル油二二瓦ヲ得タリ

此油ノ五瓦許ヲ取り極メテ少サキ技付「フラスク」ニ入レ蒸餾シ餾液ハ側管ヨリ直ニ氷劑ニテ冷却セル試験管中ニ導ケリ沸騰點ハ大凡一四〇度位ヨリ二三〇度マテ連續シ寒暖計ノ停止スル點ナシ試験管中ニ集メシ餾液ハ密柑皮ヲ燒キシ時ノ如キ焦臭アリテ明カニ二層ヲ爲シ上層ハ殆ト無色ニシテ下層ハ黃色ナリ而シテ前者ノ量ハ後者ノ五―六倍ナリ之ニヨリテ見ル時ハ「アルデヒド」性分ハ單一ナルモノニ非スシテ少クモ二種以上ノ物質ノ混合物ナルヲ知レリ

(五)「テルペン」類

「アルデヒド」性分ヲ除キシ油ハ數回水洗シ無水硫酸曹達ヲ以テ乾燥シ減壓ニ於テ「エーテル」ヲ蒸發シ去ラシメシニ淡黃色流動性ノ油二九八瓦ヲ得タリ之ヲ四〇耗ノ壓力下ニテ蒸餾シ八〇度ニ至ルマテ部分ヲ集メタルニ二四〇瓦ヲ得タリ蒸餾ニ附シタル油ノ約八〇%ニ當リ極メテ薄キ黃色ヲ有シ流動性ニシテ檸檬香ヲ有ス之ニ金屬「ナトリウム」ヲ加ヘ三八耗ノ減壓下ニテ三回蒸餾シ精製セシ後常壓ニ移シテ蒸餾セシニ一七四―一七八度ノ間ニテ全部餾出セリ

(一) 一七四―一七七度

一二瓦

(二) 一七七―一七八度

一八三瓦

第一、第二餾分ハ共ニ無色ニシテ淡キ檸檬様ノ快香ヲ有シ流動性ニシテ左ノ恒數ヲ有ス

比重(d_{4}^{20})

旋光度(α_D^{20})

屈折率(n_D^{20})

第一餾分

〇・八四二九

右六〇度四二分

一四七

第二餾分

〇・八四四〇

右六一度四二分

一四七

「ニトロソクロリド」ノ試製

第二餾分一〇耗、冰醋一〇耗、亞硝酸「エチル」一〇耗ノ混合物ヲ寒劑ヲ以テ十分ニ冷却シ鹽酸ヲ徐々ニ加ヘ

シニ暫時ノ後結晶ヲ析出セリ結晶ヲ濾紙上ニ移シ「ポンプ」ニテ引キテ液分ト分チタル後酒精ニテ洗滌シ「クロ、ホルム」ニ溶解シ「メチルアルコール」ヲ加ヘテ析出セシニ白色銀輝アル細微ノ結晶ヲ得タリ之ヲ顯微鏡下ニ檢スレハ無色針狀ナリ斯克ノ如ク逐次三回精製セシ後融解點ヲ檢スルニ一〇二—一〇三度ナリキ而シテ「デベンテンニトロソクロリド」(C_8H_8NOCl)ノ融解點ハ一〇三—一〇四度ナリ

「ニトロソ」化合物ノ試製

第二餾分一八瓦ヲ氷醋酸九耗ト水二七耗ノ混合液上ニ浮ヘ寒劑ヲ以テ冷却シ之ニ亞硝酸曹達九瓦ヲ少量ノ水ニ溶解セル濃溶液ヲ加ヘ放置セシニ數時ノ後ニ至リ油ハ全體結晶ニ變セリ之ヲ液ヨリ分チ先ツ水ニテ次ニ石油「エーテル」ニテ洗滌シ「メチルアルコール」ヲ用ヰテ再結晶セシメ其融解點ヲ檢セシニ九二—九三度ニシテ「ニトロソデベンテン」ノ融解點ト一致セリ

臭化物ノ試製

第二餾分二〇瓦ヲ四倍容ノ氷醋酸ニ溶解シ寒劑ニテ冷却シ振蕩シツツ臭素ヲ滴下セシニ臭素ハ直ニ吸收セラレテ脱色シ四二・四瓦ヲ滴下セルトキニ始メテ其色消失セサルニ至レリ今「テルペン」ノ分子式ハ $C_{10}H_{16}$ ニシテ此ノ「テルペン」ノ二〇瓦ニ對シ臭素四原子添加スルモノトセハ所要ノ臭素量ハ四七・一瓦ナルヘキナリ此ノ數字ト實驗ノ臭素量ト合ハセ考フルニ此ノ「テルペン」ノ殆ト全部ハ四臭化物ヲ作ルモノナルヲ知ル而シテ器中ニハ柔軟細微白色ノ結晶ヲ沈澱ス此ノ結晶ハ直チニ濾紙上ニ取リ液分ヲ去リシ後醋酸「エーテル」ヨリ數回再結晶ヲ行ヒ之カ融解點ヲ檢セシニ一二四—一二五度ニシテ「デベンテン」四臭化物ノ融解點ト一致セリ

又此ノ結晶中ノ臭素量ヲ「カリウス」氏法ニヨリテ定量セシニ

物質

臭化銀

臭素百分率

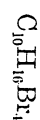
實驗

〇・一六三四瓦

〇・二七一〇瓦

六九九三%

計算



七〇・一五%

以上ノ實驗ニヨリ「テルペン」ハ主トシテ「ヂペンテン」ヨリ成ルヲ知り又第一餾分(一七四—一七七度ヲ用井臭化物ヲ試製セシニ同様ニ融解點一二四—一二五度ノ四臭化物ヲ得タルカ故ニ此ノ餾分モ主トシテ「ヂペンテン」ヲ含ムヲ知レリ

又第一及第二餾分ニ就テ「テルピネン」「フェランドレン」「シルベストレン」等ノ檢出ヲ試ミシカ結果ハ陰性ナリキ

(六)油ノ鹼化

「テルペン」ノ大部分ヲ除キシ殘リノ油ニ二分ノ一規定酒精加里ヲ加ヘ逆流冷却器ヲ附シテ水溶上ニ加熱シテ鹼化セシメシ後酒精ノ大部分ヲ蒸發シ去ラシメ多量ノ水ヲ加ヘテ油ヲ遊離セシメテ「アルカリ」液ト分チ「アルカリ」溶液ハ「エーテル」ヲ加ヘテ振蕩シテ夾雜セル油分ヲ除キ此「エーテル」液ハ「エーテル」ヲ蒸發セシ後油ニ混シタリ

(七)エステル中ノ酸及「ラクトン」

「アルカリ」液ハ蒸發濃縮シテ一〇〇允許トナシ硫酸ヲ加ヘテ酸性トナシ水蒸氣蒸餾ヲ行ヒシニ餾出液ハ始メハ白濁ヲ呈シ少量ノ油狀物質ヲ餾出シ暫時ニシテ餾液透明トナル餾液ヲ集メ炭酸曹達ニテ「アルカリ」性トナシ「エーテル」ヲ加ヘテ振蕩シ「エーテル」液ハ三回水洗シテ後無水硫酸曹達ニテ乾燥シ「エーテル」ヲ蒸發シ去ラシメシニ黃褐色粘稠ノ油微量ヲ得タリ此油ハ酒精及「エーテル」ニハ能ク溶解シ「リトマス」ニ對シテ微弱ナル酸性ヲ呈ス

炭酸曹達ニハ冷時ニ於テモ熱時ニ於テモ不溶ニシテ苛性「アルカリ」ニハ冷時ニハ溶解セサルモ溫ムレハ溶解シテ溶液ハ黃色ヲ呈セリ此油ヲ分離セシ方法及其ノ「アルカリ」ニ對スル溶解度ヨリ考フルニ一種ノ「ラクトン」ナルヘシ

ラクトンヲ分離セシ曹達液ハ蒸發シテ小容量トナシ硫酸ニテ酸性トナシ遂次三回「エーテル」ヲ加ヘテ振蕩シ「エーテル」分ヲ分チ三回水洗シ無水硫酸曹達ニテ乾燥セシ後「エーテル」ヲ蒸發シ去ラシメシニ醋酸ノ刺激臭ヲ有スル褐色流動性ノ油二瓦ヲ得タリ之ニ水ヲ加ヘシニ大部分ハ水ニ溶解シ一部ハ褐色ノ油トナリテ水溶液上ニ浮遊ス褐色油約〇・一瓦、水ニ溶解スル部分一・九瓦ナリ

水ニ溶解セシメシ部分ハ醋酸ノ存在ヲ確證センカ爲メニ次ノ實驗ヲ爲セリ、水溶液ヲ苛性曹達ヲ以テ注意シテ中和シ其ノ一部ヲ取り鹽化第二鐵溶液ヲ加ヘシニ濃赤色ヲ呈シ醋酸第二鐵ノ爲メ之レヲ熱スレハ液ハ無色トナリ赤褐色ノ沈澱ヲ生ス（オキシ醋酸第二鐵ノ爲メ）又此ノ冷赤色液ニ鹽化第二水銀ヲ加ヘシカ脫色セス「エーテル」ヲ以テ振蕩スルモ脫色セス（以上硫酸トノ區別）又此ノ冷赤液ニ冷稀硫酸ヲ加フレハ赤色消失ス（以上メコン酸トノ區別）又溶液ノ一部ヲ取り濃硫酸ト酒精トヲ加ヘテ加熱セシニ醋酸エテルノ特徵アル芳香ヲ放テリ以上ノ實驗ニヨリ該酸ハ醋酸ナルヲ知レリ

(八) 油ノ分餾

加水分解セシ油ハ濃褐色流動性ニシテ蜜柑様ノ香氣ヲ有シ其量五三瓦ナリ此油ハ水洗セシ後無水硫酸曹達ニテ乾燥シ常壓下ニ於テ分餾セシニ

(一) 一七六—一九七度

三〇・〇瓦

(三) 二四七—二五七度

三五瓦

(二) 一九七—二四七度

一〇・五瓦

第一餾分ハ極メテ薄キ黄色ヲ呈シ流動性ニシテ檸檬様ノ快香ヲ有シ第二餾分ハ褐黄色柚子様ノ香氣ヲ有シ流動性ナリ第三餾分ハ褐色ニシテ香氣薄シ第一餾分ハ「テルペン」ヲ除カン爲メ減壓蒸餾ニ附セシ際全然除ク能ハサリシ「テルペン」ナルヘク第二餾分ハ主トシテ「アルコール」ニシテ第三餾分ハ其性狀ヨリ察スルニ恐ラク「セキステルベン」若ハ「セスキテルアルコール」ナルヘシ

(九) 成分ノ百分率

山椒油成分ヲ定量セシ結果ヲ百分率ヲ以テ示セハ大凡左ノ如シ

遊離酸

二・〇%

遊離アルコール($C_{10}H_{18}O$ トシテ)

一・一%

「アルデヒド」

一五・〇%

「テルペン」

七七・〇%

「エステル」 $C_{10}H_{18}O$ ノ醋酸エステルトシテ五七・〇%

合計

一〇〇・八%

(十) 結論

山椒油ハ山椒ノ果皮中ニ含有セラレ、淡黃色流動性ノ油ニシテ清涼ナル特殊ノ芳香ヲ有シ水蒸氣蒸餾ニヨリ其收穫率ハ乾燥シタル果實ノ五七・〇%ニ當ル而シテ一般ニ植物中ヨリ斯ク多量ノ收穫率ヲ得ルハ稀有ナリトス其主成分ハ「テルペン」ニシテ七七・〇%ヲ占メ主トシテ「デベンテン」ヨリ成リ之ニ次キテ多量ニ存スルハ酸性亞硫酸曹達ト結晶性化合物ヲ作ル「アルデヒド」性物質ニシテ山椒油中ノ約一五・〇%ヲ占メ此ノ「アルデヒド」性物質ハ少クモ二種以上ノ混各物ニシテ一ハ重クシテ黃色ヲ呈シ他ハ輕クシテ無色ナリ而シテ前者ノ量ハ後者ノ五—六分ノ一ニ過キス又「エステル」ハ山椒油中約五七・〇%ヲ占メ殆ト全部醋酸「エステル」ヨリ成ル遊離「アルコール」ハ割合僅少ニシテ一・一%ニ過キス又遊離酸ハ約二・〇%ヲ占メ大部分ハ固體ナル「バルミチン」酸ニシテ此ノ他僅少ノ淡黃色流動性ノ液狀酸ヲ含ミ尙油中ニハ微量ノ「ラクトン」アリ用途 山椒油ハ芳香極メテ佳良ニシテ本邦產芳香油中最モ優等ナルモノ、一ツナルヘク香水、香油其他一般化粧品原料トシテ適シ殊ニ製菓、清涼飲料及「リキュール」用ノ芳香料トシテ最モ好適ナルヘシ