246. 安永峻五：斗柚花蠟成分に関する研究（第1報） 不鹼化物質について

Shungo Yasunaga*: Study on the Flower Wax of *Citrus maxima*
Merr. (*C. grandis* Osb.) I. Unsaponifiable Substances.

(Chemical Institute, University of Taihoku, Formosa, and Pharmaceutical College of Nagoya)

芸香料に属する斗柚はザボン的一种で台湾にて花は香料の原料に供された。ザボンの花の成分に関しては朝比奈博士が酒精抽出物から naringin¹⁾ を分離され、亦香气成分については pinene, camphene, linalool, geraniol, citral, methyl anthranilate 等を含有すると云う報告があるが蠟物質に関する文献は見当たらない。

実験材料は斗柚花の石油エーテル抽出物を酒精にて処理し、酒精不溶部として得られた粗蠟を精製して使用した。先ず花蠟を濃酒精加里で鹼化し鹼化物と不鹼化物に分離した。従来文献に見られる花蠟の不鹼化物は炭化水素、蠟アルコール、フィトステリン、ステリングリコシッド、トリテルペン等で本不鹼化物は多量の熱酒精不溶部を含有し、亦酒精可溶部はデギトニン反応、リーベルマン反応顯著なる事から炭化水素、ステリン、トリテルペン等の存在を予想した。著者はアルミナを用いるクロマトグラフ法により或る程度これ等成分の分離が可能であろうとの予想の下に不鹼化物を石油エーテルに溶解し、活性アルミナを用いて吸着分離を行い、吸着部及び不吸着部については更に酒精に対する溶解度により各成分の分離を試みた。其の結果吸着部の酒精難溶部から蠟アルコールとして hentriacontanol $C_{31}H_{63}OH$ を、亦酒精易溶部からは sitosterine $C_{29}H_{49}OH$ を分離した。不吸着部の酒精不溶部及び難溶部からは炭化水素として triacontane $C_{30}H_{62}$, nonacosane $C_{29}H_{60}$, pentacosane $C_{25}H_{52}$ 等を分離し、酒精易溶部からはトリテルペンの一種 lupeol $C_{30}H_{48}OH$ を分離した。更に吸着部のステリン分離母液並びに不吸着部のトリテルペン分離母液は著しく芳香を有する液体で之等を減圧下蒸溜して一種の芳香性テルペン (linalool, geraniol) と思われるものの存在する事を知った。この事は斗柚花の中に遊離の芳香性テルペンの他に恐らく脂肪酸とエステル型をなしていると思われる芳香性テルペンの存在する事が考えられる。Table I に分離の概要を示した。

以上不鹼化物のクロマトグラフ吸着試験の結果から其の含有成分の吸着能はステリン>蠟アルコール>芳香性テルペンアルコール>トリテルペン>炭化水素の順であり、ステリン及び蠟アルコールが他に比し大なる事を認めた。ステリン及びトリテルペンのクロマトグラフ吸着に関しては桑田²⁾及び武田³⁾氏等の研究があり、本実験でトリテルペンの大部分が不吸着部に来ているのはステリン、蠟アルコール等に比し吸着能が小さい為であろう。従来、植物成分の研究に應用されたクロマトグラフ法の多くは単離物質の純粋分離であるが原料抽出物に直接クロマトグラフ法を應用する事も亦効果的ではないかと考えたので報告する。

本研究は元台北大学理農学部化学科並びに其の一部を元名古屋薬学専門学校にて行つた。御指導を賜つた元台北大学教授野副鉄男博士、助教授衣笠俊男博士に深甚なる謝意を表し、尙種々御便宜を与えられた元名古屋薬学専門学校校長故末次又二先生、lupeol を分与された神戸薬大橋本助教授並びに材料を提供された元中山太陽堂台北工場に対し厚く感謝の意を表す。

* Present Address: 152, 2-chome, Inasa-machi, Nagasaki.

1) 朝比奈, 犬伏: 本誌 48, 879 (1928).

2) 桑田, 森本: 本誌 57, 246 (1937).

3) 武田: 本誌 61, 117 (1941).

実 験 の 部

原料花蠟は元中山太陽堂台北工場にて香料抽出残渣として得られたもので、この粗花蠟を温酒精で数回処理し夾雑する香氣成分及び色素を出来るだけ除いたものを使用した。淡黄色蠟様固体で mp 58~62°, 酸価 7.13, 鹼化価 184.27, 沃素価 66.24。

花蠟の鹼化 花蠟 500 g に対し苛性カリ 100 g 及び酒精 1 L の割合で水浴中約 12 時間緩かに煮沸し、温時汙過し少量の不溶物質を汙別し汙液につき常法の如く酸性部と中性部（不鹼化物）に分離、酸性部分については次の機会に報告する。

不鹼化物の吸着 不鹼化物（原花蠟に対し約 33%）は黄褐色軟固体で芳香を有す。不鹼化物 50 g を 1.5 L 石油エーテルに溶解し、アルミナ（日本アルミ会社製）800 g を充填した長大吸着管中を静かに流下させた後、更に同量の石油エーテルを加えて展開。

吸着部 吸着部（不鹼化物の約 14%）は紫外線照射を試みたが螢光帯の区別が無いので Fig. 1 の如くアルミナ層を適当に三分し、酒精含有石油エーテルで抽出、溶媒留去残渣はデギトニン反応顯著で亦各部に少量宛温酒精に難溶の部分の存在する事を知つたので酒精に対する溶解度で次の如く分離。

温酒精難溶部 **Hentriacontanol** $C_{31}H_{63}OH$ 吸着部を温酒精で処理し易溶部を出来るだけ除いたものに就きアセトンを用いて再結晶を反復し、mp 80.5~81.5° の鱗片状結晶を得。 $C_{31}H_{63}OH$ 計算値 C 82.30, H 14.15, 実験値 C 82.20, H 14.05。

Hentriacontanol acetate 前記結晶 1 g をピリジン 10 cc に溶かし無水酢酸を加え 30 分間軽く煮沸し之を冷水に注入し、析出する結晶を汙別後酢酸エステルから再結晶して mp 68~70° の鱗片状結晶を得。 $C_{31}H_{63}O(COC_2H_5)$ 計算値 C 80.16, H 13.36, 実験値 C 79.67, H 13.12。

温酒精易溶部 **Sitosterine** $C_{29}H_{49}OH$ 酒精易溶部は長時間放置すると針状結晶が析出。この結晶を酒精で再三再結晶を繰り返して mp 135~136° の板状結晶を得。デギトニン反応極めて顯著でリーベルマン反応紅~青、ザルコウスキー反応黄赤色である。 $C_{29}H_{49}OH \cdot \frac{1}{3}H_2O$ 計算値 C 82.26, H 12.05, 分子量 423, 実験値 C 82.64, H 11.24, 分子量（ラスト法）429. $[\alpha]_D^{25} +66.0$ (CHCl₃)。

Sitosterine acetate 前記結晶 0.2 g に無酢 8 g 及びピリジン 8 cc を加え 30 分間軽く煮沸後冷水に投入し、析出する結晶をアセトンから再結晶して mp 126° の鱗片状結晶を得。 $C_{29}H_{49}O(COCH_3)$ 計算値 C 81.50, H 11.48, 実験値 C 81.50, H 11.15。

Sitosterine benzoate 前記結晶 0.1 g をピリジン 5 cc に溶解し之に塩化ベンゾイル 1 cc を加え 20 分間軽く煮沸し、反応物をエーテルに溶解し、稀硫酸及稀炭酸ソーダで洗滌し、水洗乾燥後、エーテルを留去、析出する結晶を酢酸エステルから再結晶すると mp 143° の鱗片状結晶を得。 $C_{29}H_{49}O(COC_6H_5)$ 計算値 C 83.33, H 10.50, 実験値 C 82.86, H 10.34。

Dihydrositosterine 前記結晶 0.3 g を酢酸エステル 30 cc 及び酸化白金 0.1 g を加えて水素気流中で振盪するに 6 時間で水素の吸収が終つた。白金を汙別、溶媒を留去後残渣を酒精から再結晶して mp 134~135° の鱗片状結晶を得。本結晶はテトラニトロメタンの反応無く亦クロロホルム溶液は Br を吸収しない。

芳香性テルペン 前記ステリンを分離した母液は赤褐色粘稠液で著しく芳香を有する。これは柑橘類特有の芳香でこれを減圧下に蒸留して bp₁₇ 110~115° の留分を少量得た。

不吸着部 不吸着部は約 400 cc 宛流出順に分取し溶媒を留去後、各部について酒精に対する溶解度、デギトニン反応、リーベルマン反応をしらべた結果は Table II の通りである。表の I 部は殆んど全部炭化水素 II, III, IV 部は一部炭化水素混在亦 II~III 部はリーベルマン反応陽性で、トリテルペンの存在が予想される。I 部のみは別に他は全部合して熱酒精に対する溶解度で次の如く各成分に分離した。

熱酒精不溶部並びに難溶部 **Triacontane** $C_{30}H_{62}$ 熱酒精不溶部より結晶部分を分離し之を酢酸エステルから再結晶を繰り返して mp 64~65.5° の鱗片状結晶を得。 $C_{30}H_{62}$ 計算値 C 85.30, H 14.69, 実験値 C 85.70, H 14.81。

Pentacosane $C_{25}H_{52}$ triacontane を分離した母液から同様再結晶により mp 53~54.5° の鱗片状結晶を分離。 $C_{25}H_{52}$ 計算値 C 85.22, H 14.77, 実験値 C 84.56, H 14.90。

Nonacosane $C_{29}H_{60}$ 熱酒精難溶部から前同様

Fig. 1

Table II

流出順	收量	熱酒精に対する溶解度	デギトニン反応	リーベルマン反応
I	7.5 g	不 溶	—	—
II	16 g	一部不溶	—	+
III	10 g	同 上	—	+
IV	4.5 g	同 上	—	+
V	3 g	易 溶	—	+
VI	1.2 g	同 上	—	+
VII	0.3 g	同 上	—	+

再結晶により mp 62.5~63.5° の鱗片状結晶を得。本結晶は熱酒精に不溶。C₂₉H₆₀ 計算値 C 85.29, H 14.70, 実験値 C 84.96, H 14.90.

熱酒精易溶部 温酒精にて再三処理し難溶部を除いたものを長時間放冷するとき多量の針状結晶析出。本結晶はリーベルマン反応顯著なる事よりリトテルペンと考えた。粗結晶の mp 150° 附近で再結晶を繰り返すも中々 mp の固定をみない。そこで無酢で酢化しこの酢化体を酒精から再結晶して遂に長針状結晶 mp 212~213° の酢化体を得。

Lupeol C₃₀H₄₉OH 前記酢化体の 1.5 g を 5%酒精性カリ 100 cc と 2 時間軽く煮沸し減圧下に酒精を濃縮後之を水中に投入し、析出する結晶をエーテルにて抽出、エーテル液を水洗乾燥後エーテルを留去し、酒精から再結晶するに mp 210° の針状結晶を得。リーベルマン反応は薔薇紅色、ザルコウスキー反応は橙色。C₃₀H₄₉O H 計算値 C 84.43, H 11.82, 分子量 426, 実験値 C 84.43, H 12.29, 分子量 (ラスト法) 394. $[\alpha]_D^{25} +48.0$ (CHCl₃).

Lupeol acetate 前記遊離結晶 1 g にピリジン 10 cc, 無酢 10 cc を加え常法の如く酢化したものを酒精より再結晶して mp 212~213° の絹糸状結晶を得。C₃₀H₄₉O(COCH₃) 計算値 C 81.98, H 11.19, 実験値 C 81.67 H 11.11.

Lupeol benzoate 前記遊離結晶 0.2 g をピリジンに 5 cc 溶解し之に塩化ベンゾイル 1 cc を加え常法の如くベンゾイル化した後酢酸エステルにて再結晶し mp 265~266° の鱗片状結晶を得。C₃₀H₄₉O(COC₆H₅) 計算値 C 83.71, H 10.26, 実験値 C 82.82, H 10.57.

Lupeol-臭素化体 酢化体の結晶 0.3 g を 20 cc の CHCl₃ に溶解し氷冷しつゝ 0.1 g の Br を含有する 5 cc の CHCl₃ 溶液を徐々に滴加。一夜放置した後、少量の水を加えエーテルで抽出、エーテル液を稀重亜硫酸ソーダ液及び稀炭酸ソーダ液にて洗滌乾燥後エーテルを留去し、残渣を CHCl₃ 含有エーテルで再結晶すると mp 203° の鱗片状結晶を得。C₃₂H₅₁O₂Br (monobrom-置換体) 計算値 C 70.02, H 9.56, 実験値 C 69.90, H 9.31.

Lupeol-酸化体 遊離結晶 0.5 g をベンゼン 50 cc に溶解し水浴上 40~50° にて攪拌下 CrO₃ 0.3 g を含有する氷酢 10 cc を滴加し 3 時間同温度に加熱後反応液に少量のメタノール及び水を加え減圧下に溶媒を留去し水を加えて析出する物質を充分水洗乾燥後ベンゼン、メタノール混液から再結晶すると mp 166~167° の針状結晶を得。本結晶は中性で分析値並びに次のオキシム生成からケトン体を考える。C₃₀H₄₈O 計算値 C 84.84, H 11.40, 実験値 C 84.96, H 11.44.

酸化体のオキシム 前記酸化体の結晶 0.2 g に無水酒精 10 cc, 塩酸ヒドロキシルアミン 0.2 g 及び無水酢酸ソーダ 0.3 g を加え水浴上約 2 時間煮沸後反応物を多量の水中に投入し析出物を濾別し、CHCl₃ 含有酒精から再結晶すると mp 273° (decomp) の針状結晶を得。C₃₀H₄₉ON(oxime) 計算値 C 81.93, H 11.24, 実験値 C 81.71, H 11.01.

以上本トリテルペンは C₃₀H₄₉OH に相当し、其の融点、各種誘導体の性状は lupeol に近似し、神戸薬大橋本助教授より分与された lupeol と混融しても融点降下せず。尙 lupeol 酢化体の再結晶中少量に mp 235~236° の鱗片状結晶を分離した。分析の結果は lupeol acetate とよく一致する。C₃₀H₄₉O(COCH₃) 計算値 C 81.98, H 11.19, 実験値 C 81.77, H 11.10.

芳香性テルペン 前記 lupeol を分離した母液は著しく芳香を有する粘稠液で前記ステリン分離母液同様に減圧蒸留に附し bp₁₇ 110~115° の芳香性留分少量を得。其の芳香から考えても geraniol, linalool 系のものと推定。本テルペン体が花蠟精製不充分の為に夾雑していたものか或は鹼化により遊離されたものかを確める為、原花蠟を直接減圧蒸留に附した所、前記温度では全然留分は見られず、更に高温度に熱すると一部分解しつゝ結晶性物質が留出する（炭化水素）。更に花蠟を鹼化した後不鹼化物を蒸留すると明かに前記芳香性油の留出する事を認めた。試料不足の為に実験不充分であるが之が精査に関しては他日の機会に譲る。

旧台北帝国大学理学部化学科 旧名古屋薬学専門学校

Summary

Flower wax was saponified with conc. alcoholic potash, and the unsaponifiable matter was fractionated by adsorption through a chromatographic column on alumina as a petroleum ether solution. From the most adsorptive portion, hentriacontanol, C₃₁H₆₃OH, was obtained as scaly crystals, m.p. 80.5~81.5°, and sitosterol, C₂₉H₄₉OH, was obtained as plate crystals, m.p. 135~136°, as the steroid. From the non-adsorptive portion, triacontane, C₃₀H₆₂, was obtained as scaly crystals, m.p. 64~65.5°, nonacosane, C₂₂H₄₀, as scaly crystals, m.p. 62.5~63.5°, pentacosane, C₂₅H₅₂, m.p. 53~54.5°, and as a triterpene, lupeol, C₃₀H₄₉OH, as needle crystals, m.p. 210°. It was also confirmed that an aromatic terpene alcohol (probably linalool or geraniol) was present as a substance of b.p.₁₇ 110~115° in the alcohol-soluble part of both portions.

(Received March 19, 1952)