

始



(日本化學會誌第五十六卷第十號別刷)

臺灣總督府中央研究所工業部報告

第一五五號

沈香の研究(第一報)

加 福 均 三
市 川 信 敏

Report of the Department of Industry, Government Research Institute,
Formosa, Japan.

No. 155.

On the Odorous Principles of *Lignum Aloe*.

By Kinzō Kafuku
Nobutoshi Ichikawa

(Reprinted from the Journal of the Chemical Society of Japan
Vol. 56 No. 10 1935).

1935



沈香の研究(第一報)

(昭和十年七月十八日受領 昭和十年十月廿五日印刷)

加 藤 均 三 市 川 信 敏

緒 言

沉香(Lignum aloe; Lign-aloe; Eagle-wood)は別名頗る多く或は伽羅と云ひ或は棧首蜜香等と稱し其他黃熟香、鷄骨香、馬蹄香、龍鱗香、鷓鴣斑香、崖香、竹葉香、麻黃香等種々の異名あり。原植物は瑞香料の喬木にして學名を *Aquilaria agallocha*, Roxb. と稱し暹羅、カンプウヂ、マレー諸島に産す。宗奭¹⁾の著に曰く、「嶺南諸郡悉之あり、接海の地に最多く交幹連枝岡嶺相接し千里不絶なり。葉は冬青の如く大なる者は數抱あり、木性虛柔にして山民之にて茅蘆を構へ或は飯甕機架狗槽を作る。香あるものは百に一二もなし云々。」沈香の香氣は其樹脂分に基くものなるが其生成に關して古來種々の説あり、時珍²⁾によれば膏脈凝結して自ら朽出するを熟結と云ひ、刀斧を以て伐けし膏脈を結聚せしむるを生結と云ひ、水によりて朽結するを脱落と稱し、囊漿に因つて結するを蟲漏と云ふと。

其後佛國香料雜誌³⁾は樹脂の生成を病害の結果に他ならずと報告したり。本草綱目拾遺編に査浦輯開なる著を引用し次の一節あり。「海南人香を採るに、夜香林下に宿し樹の光あるものを望めば直ちに之を斧を以て傷けおき曉に及び之を伐取すれば必美香を得云々」と。この記載はかの竊木菌が自ら發光作用を営むことと思ひあはせ甚興味あるを覺ゆ。

沈香の成分に關しては知られたる處殆絶無なり。Boorsma の 'Ueber Aloe-holz und andere Riechhölzer' と題する著は植物學的記載を主とし化學に關してはかの 'Kajoe garoe' (*Gonistylus Miquelianus*, Teysm. et. Binn) より *Gonistylol* (融點 82°) と稱する Sesquiterpene alcohol⁴⁾ を得たる以外何等見るべきものなし。此他 *Aquilaria malaccensis*, Lamb. につき Java に於て蒸氣蒸溜の結果少量の無色油狀物質を得たりとの報告あり。且該溜出物中より *Gonistylol* に非ざる結晶の析出を認めたる由なるも其性状に關しては何等の記載なし。而して本邦に於ける沉香に關する化學的研究報告としては唯東京化學會誌に雜錄⁵⁾として極めて一般的性質に就ての記載あるのみなり。該雜錄を摘録すれば次の如し。

「水 3.333分、灰 1.141分、石鹼油依的兒溶解分 僅少、依的兒溶解分 24.749分、強酒精溶解分 24.120分、沸湯溶解分 僅少、不溶解分(植物纖維素) 46.646分。

而して沉香の主成分としてはエーテル並に強酒精に溶解する樹脂様物質にしてエーテル抽出物は黃褐色を帶び沉香其物と同一の芳香性を有し又アルコール溶解物は黑褐色にして之等兩者は熱すれば溶融し濃郁たる香氣を放ちて燃焼す。尙何れも酒精性鹽化鐵溶液を加ふれば美麗なる綠色或は藍色を呈す。」

著者等は今回大正五年臺灣共進會に瓜哇より出品したる沉香上等品を入手し得たるを以て其化學につき研究を開始したり。此機會に同材料につき便宜を與へられたる臺灣總督府專賣局南門工場長池田鐵作博士、並に微量分析につき種々便宜を與へられたる臺北帝大野副助教授、及び顯微鏡寫眞撮影の勞をとられたる國府技師に謝意を表す。

1) 本草綱目香木篇引用。 2) 同上。 3) *La Parfumerie moderne* 1923~24. 4) *Bull. du dép. de agricult. aux Indes Néerlandaises*, 1907 No. 7, S. 1; *Ber. Schimmel & Co.*, 1908, Oktober S. 16. 5) 東化., 10, 雜 228~232.

沈香の燻焼によりて發する香氣を與ふる物質は如何なる溶劑によりて最も容易に抽出し得べきかを知らむが爲め先づ次に述べる二つの豫備試験を行ひたり。

第一豫備試験に於ては沈香を鏝を以て卸したる粉末状のもの各1gにつき、水、エーテル、酒精を用ひて之等溶劑が徐々に沸騰する程度に加熱したるに水には殆んど着色を認めず、且つ香氣ある物質の溶出し来る如き傾向をも認めず、水のみを分離し水浴上に蒸發し去り殘留する量を秤量するに僅かに1mgに滿たず。又エーテルにての抽出量は試料の9%に相當し物質は稍褐色を帶び之を熱すれば沈香特有の快香を放つ。然れどもこのエーテル抽出殘渣中には猶ほ香質の殘存せるもの多く殘渣を燻すれば殆ど沈香原物質を燻焼するに異ならず。抽出劑としてエーテルは不適當なるを想はしむ。エーテル抽出物の酸数は211なり。然るに酒精を用ふる時は試料の48%に達する多量の抽出物を得る。其色は殆んど黒色に近き黒褐色にして之を燻焼せしむれば沈香特有の香氣を放つ。而して抽出殘渣は燻焼するも最早何等の芳香をも放つことなし。抽出物の酸数は20にして曩に述べたるエーテル抽出物の酸数に比して著しく小なり。この豫備試験の結果沈香より香質の抽出には酒精を用ふることと定めたり。

更に尙この酒精に可溶なる物質中より種々の物質を分離せんには如何にすべきやを究めんが爲め新に試料15gにつきて酒精による抽出を行ひその抽出物の分離に關する**第二豫備試験**を行へり。即ちソックスレー装置を用ひ酒精を溶劑として抽出を行ひ酒精に着色を認めざるに至る迄抽出を行ふ。酒精溶液は之を放冷せしむれば沈澱を生ず。依て

(A) 冷時酒精に可溶なるものと、(B) 冷時酒精に難溶なるものとに分つ。(A)にエーテルを加ふることにより

(a) 沈澱するものと、(b) 酒精、エーテル混液に溶解するものとに分つ。(a)は乾燥後黄褐色の粉末状を呈し、其量1.3gを算し試料の8.66%に相當す。(b)は溶劑を蒸溜するも濃赤褐色粘稠性の物質となり其量3.60gあり。試料に對して24.3%なり。

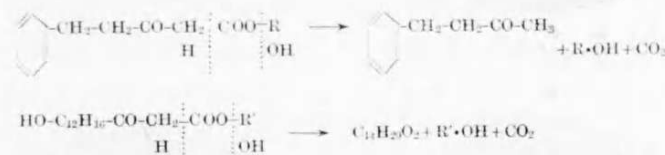
又(B)酒精に冷時難溶のものは之を更に(c)温酒精に可溶のものと、(d)温酒精に難溶のものとに分つ。(c)は濃赤褐色粘稠のものにして1.60g即ち試料に對し10.67%に、又(d)は黒褐色無定形粉末にして0.77g即ち試料に對して5.18%に相當す。

以上(a)、(b)、(c)、(d)の四種のものにつき燻焼を試むるに(b)、(c)は沈香特有の芳香を放つものと及び(d)はゴム焦臭を發す。而して以上抽出物總量は試料の48.64%に達す。

次に稍多量の試料を用ひて上記第二豫備試験に行ひたる處に従ひ酒精抽出法により香質の抽出を行へり。沈香の粉末状となせるもの100gを採り酒精200ccにて浸漬し水浴上に温め酒精が濃褐色を帶ぶるに至らばHot-filterを用ひて濾過し酒精に着色を認めざるに至る迄再三此操作を反覆す。かくして得たる酒精溶液を合して一となし逆流冷却器を附して三十分許り温め被抽出物が一旦完全に溶解するを俟つて再び放冷し二時間後沈澱せるものと酒精に溶解するものとを傾瀉によりて分つ。酒精溶液よりは酒精を溜去し黒褐色頗る粘稠なる液體41.7gを得。即ち試料の41.7%に相當す。本物質は之を焼けば沈香特有の香氣を發す。又酒精溶液中より沈澱分離し來れるものは之を再び酒精と50~55°に温め比較的易溶のものと然らざるものとに分つ。兩者とも粉末無定形赤褐色の物質にして酒精に易溶なるものの方は14.6g即ち試料に對して14.6%に相當し、之を焼けば幾分の芳香を有するも多分にゴム焦臭を發す。難溶のものも亦之を焼けばゴム焦臭を發し沈香の芳香は全く感得するを得ず。即ちこの部分は沈香の發する芳香には重要ならざる部分なるものの如し。故に今回の研究に當りては専ら沈香特有の芳香を發現する前記冷時酒精に可溶なる物質を中心として研究を進めたり。

之等の物質は何れも揮發性にして試みにその一部を水蒸氣蒸溜に附するも溜出液は一種ゴム様臭を帶ぶるのみにて何等見る可き結果を示さず。然るにこのものを一旦鹼化して後水蒸氣蒸溜に附するときは溜出液は著しく混濁し輕快なる芳香を有する油狀物質の溜出を認む。依つて次に沈香を直ちにアルカリの存在に於て水蒸氣蒸溜に附したるに全く同様の結果を得たり。該油狀物質の收率は酒精可溶部分に對して3.6%、沈香の原料に對しては1.5%に相當す。

本油分中にはBenzyl acetoneを含有するの外 $C_{14}H_{20}O_2$ の組成を有する一種のMonoketoneを含有す。而して該物質の他の酸素原子は-OH基をなすものの如し。そのもののSemicarbazoneは融點160~162°、鹽化鐵によりて青藍色を呈す。本物質が如何なる物質と一致すべきものなるやは未だ判明せず、而して之等2種のケトン物質が沈香中に其自體として含有せられ居るものなるや否やは未だ詳ならざれども、沈香の酒精抽出物をアルカリと處理せざるものを水蒸氣蒸溜に附したる場合には之等の物質は溜出せず、アルカリと處理後始めて溜出し來ることより考ふれば之等のケトンはより高位の化合物(ケトン酸のエステル)よりケトン分解によりて生成せられたるものには非ざるが假令へば



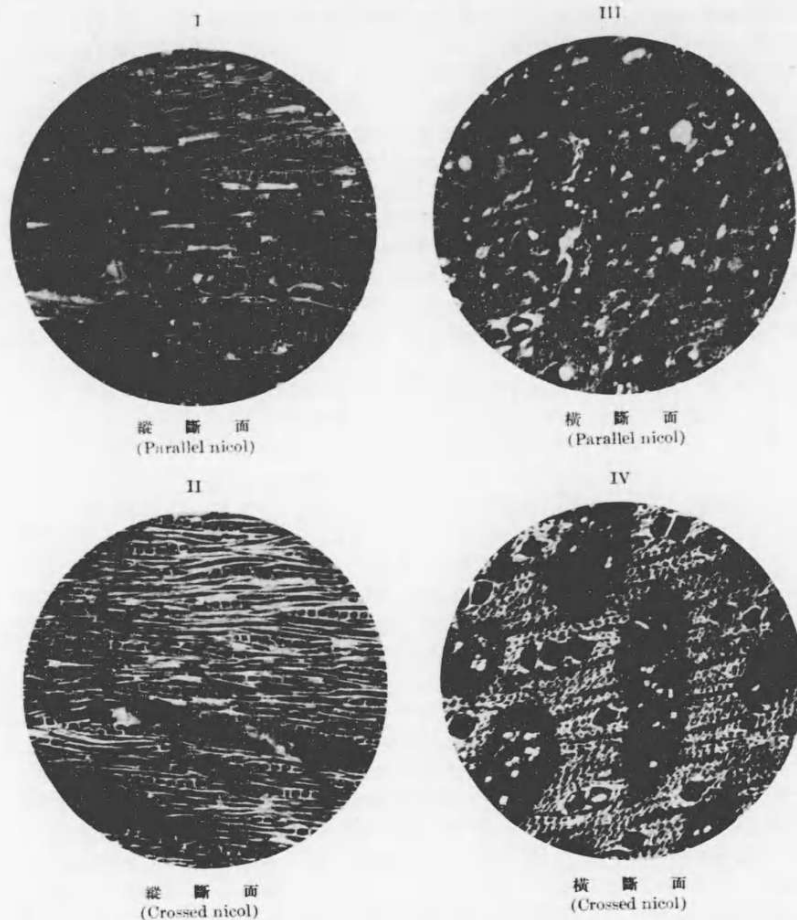
以上二種のケトンを分溜したる後の水蒸氣蒸溜の殘液は頗る濃褐色を呈し之を蒸發皿に移して濃縮したる後稀鹽酸を加へて酸を遊離せしめて回收す。このうちエーテルに易溶のものと難溶のものとあり。この兩者の比は50:1なり。尙この際全くエーテルに溶解せざるものあり、このものは乾燥後濃褐色無定形粉末となる。酒精には可溶なり。エーテルにて抽出し易きものは頗る粘稠なる黒褐色液體にして之を焼けば芳香あり。エーテルに難溶なるものは少しく結晶を析出し、又エーテルに全く不溶なるものは之を燻焼するも芳香を與へず。

是等の物質が果して如何なる物質より成る可きかを知らんと欲し、エーテルに易溶なる物質に就てメチルエステルの生成を行ひメチルエステルとして分離したるものよりHydrocinnamic acid及び融點103°を示す組成 $C_{10}H_{14}O_2$ を有する一種の酸を分離するを得たり。後者が如何なる物質と一致すべきやは未だ不明なり。又この融點103°を示す酸のエステルと混在したりし一種のセスキテルペンアルコール($C_{15}H_{26}O$?)と考へらるる物質あるも、其量極めて少量にして充分の檢索を行ふ能はず。従つて如何なる物質と一致すべきものなりや等目下の處不明なるも、其の温雅なる芳香は沈香の香氣と密接なる關係ある物質なること疑ひなく向後の研究に俟つて其本體を究めんと欲す。

エーテルに難溶にして且結晶を生ずる部分より結晶を分離精製するに融點160°を示し、先にメチルエステルの鹼化によりて回收せる酸(融點103°)と混融するに全く同一物質なることを知る。

實驗之部

供試材料の外貌及其性質 今回試験に供したる沈香は比重凡そ1.08にして其色殆んど黒色に近く表面は鐵刀木様光澤を有しその組織を顯微鏡によりて觀察するに寫眞の如し。(倍率68)

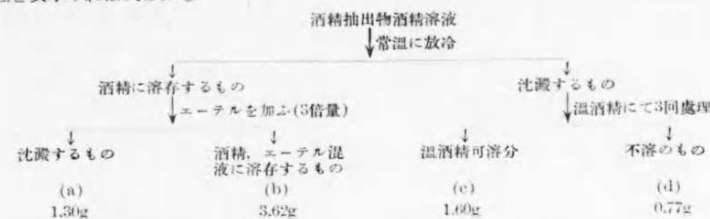


第一豫備試験 鱗を以て卸したる粉狀の沈香につき次の如き豫備試験を行へり。先づ沈香は水に可溶なる物質を含むや否やを検する爲め試料 1g を水 100cc と共に徐々に煮沸すること 3 時間、溫時濾別し水浴上にて水を蒸發し去るに微量の黃褐色粘性を有し且つ僅かに沈香特有の香氣を有する油分を残留するも、其量 1mg に達せず、従つて水を用ひて香質の抽出を行ふことは可能性尠し、尙この試験の結果より本試料は亞片煙膏の如きものを用ひて樹片を浸漬着色せしめ以て沈香に偽せたる如きものに非ざることを知る。

次にエーテルによる香質の抽出を試みたり。エーテルには微黃褐色に着色を見るのみにして、エ

ーテルを蒸溜し去れば褐色粘稠の物質を残留す、其量試料に對して約 9% なり。本物質は之を燻すれば溫雅なる芳香を放つ。次に酒精による香質の抽出を行へるに抽出量は試料の 48% に達し此者は濃黑褐色粘稠の液體にして之を燻すれば芳香を放つ。而してエーテル抽出を行ひたる際の沈香の殘液は之を燻すれば猶沈香原物質を燻するに異ならず。之に反し酒精を用ひたる際の殘液は全く芳香を放つことなし。之によりて觀れば沈香の香質抽出には酒精を用ふる方宜しきを知る。

第二豫備試験 試料の粉狀となせるもの 15g をソックスレー式抽出装置に納め酒精を溶剤として抽出を行ふ。酒精に着色を見ざるに至る迄抽出を行ふ。抽出液を放冷し沈澱し來るものを分つ。爾後の處理を表示すれば次の如し。



試料に對し抽出物總量 48.64% にして、(a), (b), (c), (d) 各々の試料に對する百分比は (a) 8.66%, (b) 24.13%, (c) 10.67%, (d) 5.18% なり。之等各部分の外貌、燻燒時の香氣の良否次の如し。

- | | |
|-------------------|-------------------|
| (a) 赤褐色無定形粉末 ゴム焦臭 | (b) 黑褐色光澤ある粘稠液 快香 |
| (d) 黑褐色無定形粉末 ゴム焦臭 | (c) 同 上 |

本 試 験

粉末となしたる試料 100g を採りて酒精による香質の抽出を行ひ第二豫備試験に於ける如く處理し (a), (b), (c), (d) に相當するもの各々 9.8%, 31.9%, 13.7%, 2.0% を得たり。抽出物の總量は試料に對して 57.4% にして、(a), (d) は第二豫備試験に於ける場合と同様ゴム焦臭強し沈香特有の香氣を發せず、(b), (c) は何れも香を發す、依て (b), (c) を合して一となし先づ此者を中心として檢索を進めたり。爾後試料と稱するはこの (b), (c) 兩者を合したるものを指す。このものの性質次の如し。

- i) 酸數 試料は著しく黑褐色を帶ぶ、依て多量の溶剤を用ひ且つ直接滴定によるもの及び逆滴定によるものの二様の方法によりて酸數を測定したり。

直接滴定 51.52

試料 0.500g を酒精 500cc に溶き 0.23N NaOH を用ひて滴定するに 2.00cc を要す。

逆滴定 52.90

試料 0.860g に或一定濃度の NaOH 溶液 52cc を加へてアルカリ性となし之を稀釋して約 200cc となし過剰のアルカリを 0.64N HCl にて中和し(其量 6.73cc を要したり)試料によりて消費せられたる NaOH 量を算出し酸數を求むるに 52.9 を得 [50cc NaOH=7.70cc HCl (0.64N)]

- ii) 鹼化數 301.3

試料 2.15g を 50cc の酒精加りにて鹼化し次で之を稀釋して 1l となしその 200cc につき 0.65N H₂SO₄ を用ひて中和するにその 3.06cc を要したり。

iii) エステル数 250.1

Benzylacetone 及一種の Ketone $C_{14}H_{20}O_2$ の存在

試料 41g をその鹼化数に相當する量の 1.5 倍量の苛性加里及び 500cc の水と共に約 3 時間沸騰水浴上に温め次で水蒸気蒸溜に附す。乳白色の溜出液をエーテルにて振盪し次で無水硫酸曹達を以て脱水乾燥後エーテルを蒸溜し去れば微に褐色を帯べる一種特有の香氣を有する油分を得らる。共量 1.5g にして酒精可溶分に對して 3.6% に相當し原料たる沈香に對して 1.5% に相當す。この油を減壓蒸溜に附すること 2 回にして次に掲ぐる性質を有する二主溜分を得たり。

	Fr. (1)	Fr. (2)
b. p.	238°/758mm, 121°/6mm.	257°/760mm, 130~132.5°/2.5mm
d_4^{20}	0.9787	1.0091
n_D^{20}	1.5104	1.5160
α_D^{20}	nil	-1.60
M. R. obs.	45.25	65.83
M. R. calc.	45.08 ($C_{10}H_{12}OF_3$)	64.79 ($C_{14}H_{20}O_2F_3$)
收 量	0.86g	0.44g
無 色	流動性	蒸溜時無色、一旦放置すれば微黄褐色に着色す 再溜を施すも同様な現象を示す。

Fr. (1) の検索, Benzylacetone の證明 Fr. (1) は無色流動し易き液體にして Schiff's reagent 又は Tollens' solution によりてアルデヒド反應の有無を検するも無し。冷時臭素を吸収せず、又過錳酸加里も急速には褪色せられず。然るに Tetranitromethane によりて二重結合の存否を検すれば反應顯る。即ちこの事實はベンゼン核が存在すべきものと云ひ得べし。又反應は中性にしてアルカリ類を消費せず、元素分析の結果は $C_{10}H_{12}O$ の組成を有することを示す。

元素分析	試 料	CO ₂	H ₂ O	C%	H%
	0.1879g	0.5587g	0.1413g	81.09	8.35
			$C_{10}H_{12}O$	81.0	8.1

Semicarbazone の生成 :— 試料 0.2g, 鹽酸セミカルバザイド 0.12g, 重曹 0.08g を用ひ酒精溶液にて生成せしめたる Semicarbazone は 60% 酒精より再結晶後眞珠光澤を有する鱗片狀の結晶を與へ融點 142° にして之を 80% 酒精より再結晶を行へば融點 142.5° を示し更に精製を繰返すも融點の上昇を認めず。

窒素定量分析	試料	4.16mg	N ₂	0.755cc (24.5°, 762mm)	N%	20.48
				$C_{14}H_{20}ON_3$		20.5

Oxime の生成 :— 試料 0.2g を用ひ常法に従ひて Oxime を製するに針狀結晶を得。60% 酒精より再結晶を施せば 融點 86° を示す。

窒素定量分析	試料	3.83mg	N ₂	0.297cc (25°, 761mm)	N%	8.72
				$C_{10}H_{12}ON$		8.59

組成 $C_{14}H_{20}O_2$ にしてその Semicarbazone の融點 142.5°, Oxime の融點 86° を示す Ketone に Benzylacetone あり。今試料の物理恒数と Benzylacetone の其等を比較すれば次の如し。

試 料	Benzylacetone	依つて試料が果して Benzylacetone
b. p.	238°/758mm	b. p. 235~236° と一致する物質なりや否やを確實なら
d_4^{20}	0.9787	d_4^{20} 0.980° しめんと欲し、Benzylacetone を合成し
n_D^{20}	1.5104	n_D^{20} 1.511 [Benzaldehyde と Acetone の縮合によ
α_D^{20}	nil	りて先づ Benzylacetone を製し、この
M. R. obs. 45.25	M. R. obs. 44.82	ものを Na-amalgam によりて水素添
M. R. calc. 45.08	M. R. calc. 45.08	加を行ひ Benzylacetone を製したり。]
Semicarbazone m. p. 142.5°	Semicarbazone m. p. 142° ⁷⁾	そのものの Semicarbazone (融點 142°
Oxime m. p. 86°	Oxime m. p. 87° ⁸⁾	~143°) と混融したるに些の融點降下

を示さず、随つて物質は Benzylacetone なる可きこと疑ひなし。

Fr. (2) の検索 本溜分は蒸溜直後は無色なれども時を経るに従ひて黄褐色に着色す。Schiff's reagent, Tollen's solution によりてアルデヒド反應を検するに些の反應なし。本溜分の一滴を酒精に溶き鹽化鐵を加ふれば藍青色を呈す。

元素分析	試 料	CO ₂	H ₂ O	C%	H%
	0.1235g	0.3442g	0.1034g	76.01	9.30
	0.1341g	0.3744g	0.1107g	76.14	9.17
			$C_{14}H_{20}O_2$	76.4	9.1

本物質の分子式が $C_{14}H_{20}O_2$ なりや將又 $C_{17}H_{16}O$ なりやは分子量の測定を行ひ決定すべきものならんも、物質の沸點高きこと及び後に述ぶる本物質より得たる Semicarbazone の窒素定量分析の結果に就て見る如く、 $C_{17}H_{16}O$ と考ふるときは N% は 25.15%, $C_{14}H_{20}O_2$ (Monoketone) と考ふるときは N% は 15.10% にして、實驗の結果は $C_{14}H_{20}O_2$ 式を採用すべきものなるを示す。

Semicarbazone の生成 :— 試料 0.2g を用ひ常法に隨ひて生成せしめたる Semicarbazone は 60% 酒精より二回、次で 80% 酒精より一回再結晶を行ひたるものは融點 160~162° なり。

窒素定量分析	試料	3.96mg	N ₂	0.550cc (27°, 760.3mm)	N%	15.50
				$C_{14}H_{20}ON_3$		15.10
				$(C_{14}H_{20}ON_3)$		25.15

即ち Fr. (2) は組成 $C_{14}H_{20}O_2$ の Monoketone にして他の一個の酸素原子は悉くは -OH 基として存在すべし。

鹼化液より得らるる酸性物質に就て

上記 Benzylacetone 及び一種の Monoketone を蒸氣蒸溜によりて除き去りたる後の鹼化液は黑色を呈す。之を水浴上に約 400cc に濃縮し冷後稀鹽酸を加へて酸性となしエーテルにて抽出するに大部分は容易にエーテルに移行するも、一部は數回の抽出によりて少量づつ溶出し來る。前者は黒褐色頗る粘稠の物質にして之を燻すれば沈香特有の快香を發す。冷所に放置するも結晶を析出することなし。その量 37g なり。後者はエーテルを蒸溜し去れば濃褐色の液體を殘留す、その量 0.74g あり。數日放置すれば少量の結晶析出。エーテルに易溶なるものと難溶のものとの比 50:1 なり。

i) エーテルに易溶なる物質の検索 物質は酸性反應を呈し、エーテル、酒精に易溶なり。其色濃黒褐色にして試みに活性炭による脱色を試むるも効果尠し。又之より Zn, Ca, Ba, Mg, Pb 等の鹽を製し。その分別結晶によりて各種の酸の分離を試みたるも何れも成功せず。依つてこの全容を

6) Ehrlich: *Ann.*, 187, 15. 7) Klages: *Ber.*, 37, 2313. 8) Vavon: *Compt. rend.*, 154, 1706.

(35g 許)約5倍量のメチルアルコール(HClを約5%含む)と共に水浴上に温めメチルエステルを生成せしめ型の如く中性エステルを分離す。その量 4.3g なり。之を減压下に分溜すれば次の三滴に分たる。

(1) 沸點 80~83°/3mm 1.6g (2) 沸點 83~100/3mm 0.4g (3) 沸點 100~168°/3mm 1.4g 之等を更に 10 mm 壓下に蒸溜し次の二つの主溜分に分つ。

Fr. (A) 沸點 114°/10 mm 1.52g

Fr. (B) 沸點 138~143°/10 mm 1.23g

Fr. (A) の檢索, Hydrocinnamic acid の證明

Fr. (A) の恒数次の如し。

b. p.	d_4^{20}	n_D^{20}	α_D	M. R. obs.	M. R. calc.
232°/759mm	1.0287	1.5017	nil	47.02(C ₁₀ H ₁₂ O ₂)	46.66(C ₁₀ H ₁₂ O ₂ F ₄)
114°/10mm					
元素分析	試料	CO ₂	H ₂ O	C%	H%
	0.1364g	0.3673g	0.0910g	73.17	7.39
	0.1847g	0.4963g	0.1235g	73.27	7.43
			C ₁₀ H ₁₂ O ₂ 計算値	73.17	7.32

鹼化数 349.3 (1.17g は 0.6548 KOH 11.15cc を消費す), 理論数 (C₁₀H₁₂O₂) 341.5

鹼化数の測定に使用したる試料より常法に随ひて遊離酸を回収すれば酸は結晶となる。40% 酒精より再結晶を行ふに融點 48.5~49° なり。このもののメチルエステルは C₁₀H₁₂O₂ の組成を有するが故に、ここに得たる酸は其組成 C₉H₁₀O₂ なる可きなり。この組成を有し且つ融點 48.5° を示すものに Hydrocinnamic acid あり。之等兩者を比較するに次の如し。

試料	Hydrocinnamic acid	果して試料が Hydrocinnamic acid と一致す可きものなりや否やを確定せんが爲め Cinnamic acid に水素添加を行ひ (Pd-black を接觸劑とす) Hydrocinnamic acid を製したり (試料 1.0g は 28.5°, 759mm 壓に於て 184cc の水素瓦斯を吸収せり。0°, 760mm に換算すれば 160.2cc となる。理論数は 151.3cc なり)。40% 酒精より再結晶を施せば融點 49° を示す。このものを試料と混融を行ふに融點 49° にして試料は Hydrocinnamic acid なること確實なり。
m. p. 48.5~49°	m. p. 48.5 ⁹⁾ 48.7 ¹⁰⁾	
Methyl ester:	Methyl ester:	
b. p. 232/759mm	b. p. 230~231° ¹¹⁾	
d_4^{20} 1.0287	d_4^{20} 1.0473 d_4^{20} 1.0180	
n_D^{20} 1.5017	n_D^{20} 1.0233 ¹²⁾	

Fr. (B) の檢索

本溜分は檢索の結果二種の物質の混合物なるものの如く。元素分析の結果は次に示す如く組成凡そ C₁₀H₁₄O₂、又は C₁₁H₁₆O₂ に相當するメチルエステルの如くなるも、その鹼化数次掲の如く過少なることよりメチルエステル以外の中性物質も混在することを知る。

Fr. (B) の性質	b. p. 248°/760mm,	d_4^{20} 1.0335,	n_D^{20} 1.5047	
元素分析	試料	CO ₂	H ₂ O	C% H%
	0.1326g	0.3526g	0.1037g	72.52 8.69
	0.1486g	0.3983g	0.1157g	73.10 8.65
			C ₁₀ H ₁₄ O ₂	72.3 8.4
			C ₁₁ H ₁₆ O ₂	73.3 8.9

9) Grignard: *Compt. rend.*, 138, 1049. 10) Weger: *Ann.*, 221, 77. 11) Heule: *Ann.*, 348, 19.
12) d_4^{20} , d_4^{20} の數値を用ひ同種法によりて求めたるものなり。

鹼化数 223.4 (0.55g は 0.658 NaOH 3.35cc を消費す), C₁₀H₁₄O₂ 337.3, C₁₁H₁₆O₂ 311.1

乃ち鹼化液より酸以外の中性物質及び酸を各別に分離すべく鹼化後に得るアルカリ性溶液を水中に注ぎ黄色濁濁として分離する酸以外の物質を先づエーテルにて抽出しエーテルを蒸溜し去れば黄褐色の油を残留す。其量 0.21g あり。本物質を一回蒸溜しその恒数を測定するに

b. p. 約 257°/763mm	d_4^{20} 0.981	n_D^{20} 1.5170
元素分析*	試料 4.038mg	CO ₂ 11.746mg H ₂ O 3.722mg C% 79.33 H% 10.31
		C ₁₀ H ₁₄ O 81.82 10.91

本物質は幾分焦臭を有したれども佳香を放ち沈香の特有の香氣を想起せしむるものあり。又上記油状物質を分離したる後に得らるるアルカリ性溶液は之を稀鹽酸にて酸性となし遊離する酸を回收す。酸は結晶として得られ 60% 酒精より再結晶を施せば融點 103° を示し。元素分析の結果及び酸数測定の結果其組成恐らく C₁₀H₁₂O₃ の Oxy- 或は Oxo- 酸なりと想像せらる。

元素分析	試料	CO ₂	H ₂ O	C%	H%
	3.694mg	8.986mg	2.486mg	66.34	7.22**
	3.816	9.336	2.495	66.72	7.31**

** H% 中よりは補正として -0.6~-0.7 を要するが故に物質の分析値は C 66.34, 66.72;

H 6.6, 6.7 なり。故に本物質は次の理論数によく一致す。C₁₀H₁₂O₃ C 66.7% H 6.7%

酸数 322.8 (試料 9.28mg は 0.0208 KOH 2.675cc を要す), C₁₀H₁₂O₃ 311.1

物質が果して如何なる既知物質と一致すべきやを知らんと欲したるも過去の文献に之と一致し得べきもの未だ見當らず。

ii) エーテルに難溶なる物質の檢索 エーテルを蒸溜し去りて得る結晶は融點 103° にして上記の融點 103° の酸と一致する物質なることは混融によりて確めたり。

摘 要

- (I) 沈香を粉末となし其香質を酒精を用ひて抽出し 48% 以上の抽出物を得たり。
- (II) 酒精抽出物を鹼化したる後揮發性物質中より Benzylacetone 及び一種の Monoketone (組成 C₁₄H₂₀O₂, Semicarbazone の融點 160~162°) を分離證明したり。
- (III) 酒精抽出物鹼化後のアルカリ性溶液より酸を回收しその中に Hydrocinnamic acid の存在することを確定し、且つ融點 103° を示す(組成恐らくは C₁₀H₁₂O₃ 結晶酸を分離したり。但し其物は果して如何なる物質なりや未だ不明なり。
- (IV) 一種のセスキテルペンアルコールと見る可き物質を分離したり、其の香氣沈香の芳香を想起せしむ。
- (V) 以上の諸物質は沈香中に其自體として存在するや否やは未だ詳ならざれども、Benzylacetone 及び C₁₄H₂₀O₂ のケトンにより高級の化合物がアルカリの作用によりてケトン分解を起したる結果生成したるには非ざるか。

(昭和10年7月 於臺灣總督府中央研究所工業部)

* 試料僅少の爲め物質の精製不十分なる事及液體なるが故に秤量より分析爐に移す間に於ける物質の蒸發等の爲め凡その組成を知り得るに過ぎざるも酸素を含有すべきことは確實なり。 ** 湿度極めて高く、分析開始時の操作中に燃焼管中に吸収せらるる水分多く、それが補正として數回實驗の結果 -0.6~-0.7 なる結果を得たるものなり。

昭和 10 年 11 月 10 日 印刷

昭和 10 年 11 月 15 日 發行

臺灣總督府中央研究所

(臺北市幸町)

印刷人 松 井 方 利

東京市深川區白河町四丁目壹番地一

印刷所 東京印刷株式會社

東京市深川區白河町四丁目壹番地一

終