

沈香の研究(第二報)¹⁾

(昭和十四年九月一日受領)

市川 信敏 葉 炳 賢

タイ國バンコックより購入したる上, 中, 下3種品位の沈香に就き品位とその香質含有量及び比重等の諸性質を比較したる結果, 品位の高きもの程香質含有量多きも, 何れの品位のものより抽出したる香質もその性質には大差無く, 又比重は品位低きもの程大なるを示せり。

抽出物を前報所載の処理方法と同様, 一旦苛性加里にて鹼化後水蒸氣蒸溜に附して得たる揮発性物質には前報に述べたる如くベンジルアセトン及び一種のモノケトン存在し, 後者は前報に於てその本體を究むるに至らざりしものなるが, 今回更に詳細なる検索を行ひたる結果, 本物質は $C_{11}H_{14}O_2$ の組成を有し *p*-メトキシベンジルアセトンと一致するものなることを其の酸化生成物の探究並に合成によりて確めたり。又前報に於て同じく不明に屬せし, 組成 $C_{10}H_{12}O_3$, 融點 103° を示したる酸は *p*-メトキシヒドロ肉桂酸なることを確定し得たり。かくて沈香の香質(抽出後加水分解によりて分取せる)は大約ベンジルアセトン 26%, *p*-メトキシベンジルアセトン 53%, 高級テルペンアルコール性物質 11%, 其他約 10% の組成を有し酸性物質としてはヒドロ肉桂酸, *p*-メトキシヒドロ肉桂酸等を含有することを窺知し得たり。

緒 言

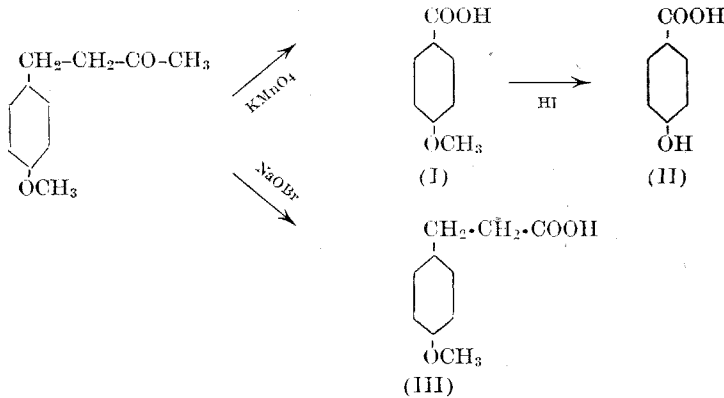
曩に第一報に於て瓜哇より渡來せる沈香に就きその顯微鏡觀察の結果及び酒精抽出によりて得られたる香質につきて研究せる結果, このものの加水分解によりて生ずる中性物質中にはベンジルアセトン及び恐らくは $C_{14}H_{20}O_2$ の組成を有する一種のモノケトンの存在すべきこと, 而してそのモノケトンは他に一つの $-OH$ 基を有するには非ざるや, 又高沸點部分には高級テルペンアルコールと見る可き, 沈香特有の溫雅なる芳香を放つ物質の存在すること並びに酸性物質としてはヒドロ肉桂酸及び組成 $C_{10}H_{12}O_3$, 融點 103° を示すオキシ又はオキシン酸の存在を述べたり。今回新にタイ國バンコックより3種の品位の沈香を求め第一報に於て確定するに至らざりし成分の探究を行ひたるを以てここに報告するものなり。

上, 中, 下3種のもを酒精又はアセトンにて溫め香質を抽出すれば上位のものよりは 47.9%, 中位のものよりは 48.9%, 下位のものよりは 39.0% の抽出物を得らる。是等を前報同様アルカリにて鹼化後水蒸氣蒸溜に附すれば抽出物に對し上位のものよりは 12.6%, 中位のものよりは 12.7%, 下位のものよりは 10.7% に相當する微黃色流動し易き物を得らる。水蒸氣蒸溜々出物は何れも其等の物理的性質及び化學的成分に於て殆んど差異なし。要之沈香品位の高下は一にその含有成分の多寡に歸し得るもの如し。

扱て上述の水蒸氣蒸溜によりて得られたる物質を減壓下に分溜すれば前報に於けるが如く, 先づベンジルアセトン及び一種のモノケトンを得られる。後者は前報にて不明なるままに單にその存在を述べたるものなるが, このものが好收量にて容易にセミカルバゾンと與ふる點を利用し, 一旦そのセミカルバゾンに變じこれを再結晶によりて精製し次で鹽酸にて處理してケトン物質を再生せしめたり。純粹なるケトン物質はそのセミカルバゾン(融點 167°), オキシム(融點 79°)を與へ, 元物質及び種

1) 第一報, 加福, 市川: 本誌, 56(1935), 1155.

種の誘導體に就て研究の結果、このものは $C_{11}H_{14}O_2$ の組成を有し酸素原子の一はメトキシ基として存在す。之を過マンガン酸加里によりて酸化すれば *p*-メトキシ安息香酸 (I) を與へ、この酸を更に沃化水素酸にて処理すれば *p*-オキシ安息香酸 (II) を與ふ。又過マンガン酸加里に代ふるに NaOBr 溶液にて酸化すれば、*p*-メトキシヒドロ肉桂酸 (III) を生成す。これ等の事實はケトン性物質が *p*-メトキシベンジルアセトンなるを示す。



然るに既知文献²⁾に徴するに *p*-メトキシベンジルアセトンのセミカルバゾンに融點 173° にして著者等の測定結果と差異あり。依てこの酸を更に確實ならしむる目的を以て別に *p*-メトキシベンジルアセトンを合成し³⁾そのものの、セミカルバゾンを生じせしめたるに融點 167° を示し之を著者等の試料と混融を試むるに些の融點降下なし。Borsche 及 Gerhardt の測定値は何等かの誤謬に基くものならん。

尚ほベンジルアセトンと *p*-メトキシベンジルアセトンの兩溜分に分散して左旋光性强き物質の存在を認めたるも、其量多からざるにより未だその本體を闡明するに至らず。又酸性物質として前回不明に屬せし $C_{10}H_{12}O_3$ 融點 103° なる結晶酸は *p*-メトキシベンジルアセトンを酸化して得らるる前記の *p*-メトキシヒドロ肉桂酸と一致する物質なることを兩者の混融によりて證明し得たり。

實 験 の 部

原料の性質 タイ國バンコック市より購入したる市販品上、中、下3品位の沈香中、上位のものは全體黒色にして所々に光澤ある樹脂狀物質の凝固顯著にして手にせる感じ又他品位のものに比して重く、中位のものは樹脂様黒色凝固稍々少く、且つ所々に白色の木質を現はし、下位のものは樹脂様凝固殆んど認められず全體に亘りて白色部分點々として散在し且つ手にしたる感じ又他品に比し著しく輕し。比重、水分の測定結果は第1表の如し。是等3種のものは何れも水と煮沸するも何等の變化なく、酒精、アセトンにて煮沸すれば赤褐色に、エーテルにて煮沸すれば僅かに淡褐色に着色す。

第 1 表

品位	比 重	水 分
上	1.0689	9.0 %
中	1.0436	10.0 %
下	1.0235	9.5 %

香質の抽出 上、中、下3種のを各々鑪にて粉末狀となし、アセトンを用ひて温浸し、アセトンを時々新にし

2) Borsche, Gerhardt: *Ber.*, 47(1914), 2915. 3) Harries, Gollnitz: *Ann.*, 330(1903), 236.

つつアセトンに着色を見ざるに至らしむ。何れの場合に於ても10回位にて抽出完了せり。アセトンに蒸溜し去れば黒褐色餡状の物質を得られ、このものを燻焼すれば沈香の芳香を放つ。アセトン抽出残渣たる木粉は芳香全くなし。アセトンによる香質抽出の結果を示せば第2表の如し。

第 2 表

沈香品位	供試量	抽出物重量	試料に對する%	抽出物比重	殘存木粉比重
上	2000 g	959 g	47.9 %	1.1727(26°)	0.9618(29°)
中	1500 g	734 g	48.9 %	1.2084(20°)	0.9482(29°)
下	1500 g	585 g	39.0 %	1.2509(20°)	0.9695(29°)

アセトン抽出物より揮發性物質の分離 アセトンにて抽出したる黑色餡様物質を過熱水蒸氣により水蒸氣蒸溜に附すれば凡そ7~8%の黄色粘稠のものを得らること判明したれども、本報所載の目的たる前報にて不明なりし一種のモノケトンの性質其他未知成分を明かにすべく、特に前回執りし方法に倣ひ、物質を一旦アルカリにて鹼化したる後水蒸氣蒸溜に附し揮發性部分を分離せしめたり。鹼化に際し使用するアルカリの量及び鹼化時間の長短が揮發性物質の收得量に影響ありや否やを知らんと欲し種々異なる條件の下に試験を行ひたるに第3表に掲ぐる如き結果を得たり。

第 3 表

供試量	KOH 量	鹼化時間	揮發物得量	對試料百分比
200 g	90 g	3	23.7 g	11.8 %
200 g	100 g	3	25.8 g	12.9 %
200 g	120 g	3	26.4 g	13.2 %
200 g	120 g	6	26.2 g	13.1 %

即ち第3表に見る如く加ふる苛性加里の量の増加に伴ひ揮發性物質の收得量は幾分増加の傾向を示すものの如し。依て上、中、下3種のものより得たるアセトン抽出物100gに就き苛性加里60g、鹼化時間は6時間として揮發性物質を分離し

たり。其の結果得られたるものの性質第4表記載の如し。

第 4 表

沈香品位	試料量	揮發性物質收得量	左項收得量對試料百分比	d_4^{20}	n_D^{20}	α_D^{20}
上	650 g	82.1 g	12.6 %	1.0077	1.5136	+6.51°
中	700 g	89.2 g	12.8 %	1.0073	1.5119	+6.80°
下	300 g	32.1 g	10.7 %	1.0060	1.5116	+3.64°

第4表に見る如く上、中、下3種の品位のものより得たる揮發性物質相互間には大差なきを以てこれ等を混じて一となし減壓下に劃温分溜に附したり。即ち198gをWidmer分溜管を用ひ4mm壓の下に3回分溜を行ひ第5表の如き結果を得たり。

第 5 表

區分	溜分記號	沸點/4 mm	沸點/760mm	溜分重量(g)	色	反應	d_4^{20}	n_D^{20}	α_D^{20}
I	a	80~88°	234~235°	7.2	無	中性	0.9742	1.5064	-12.12°
	b	88~90°	235~236°	30.4	"	"	0.9743	1.5062	-15.08°
	c	90~92°	235~236°	10.6	"	"	0.9739	1.5085	-25.32°
II	d	92~123°	269~270°	14.8	淡黃	"	0.9908	1.5154	-55.60°
III	e	123~125°	277~278°	24.4	"	"	1.0111	1.5127	-5.36°
	f	125~127°	280~281°	41.6	"	"	1.0133	1.5118	+3.04°
	g	127~135°	284~285°	9.8	黃	"	1.0053	1.5146	+18.44°
IV	h	135~140°	295~296°	2.7	黃 (微帶綠)	"	1.0039	1.5176	+32.52°
	i	140~145°	303~304°	7.9	黃(粘稠)	"	1.0096	1.5224	+47.88°
	j	145~150°	309~310°	9.4	" "	"	1.0158	1.5256	+63.44°
	k	150~155°	310~311°	6.7	" "	"	1.0253	1.5283	+69.76°
	l	残り	—	—	20	赤褐	"	—	—

各溜分の成分檢索 第5表に掲げたる溜分中に含有せらるる成分につき檢索を行ふこと次の如し。

溜分 I (a, b, c) [ベンジルアセトン] 第一報に於てベンジルアセトンの存在を證明したる溜分に相當するを以て先づ主溜分 (b) につき、セミカルバゾン、オキシムの生成を試みたるに夫々融點 142° のセミカルバゾン及び融點 85.3° のオキシムを得らる。何れも既知ベンジルアセトンの誘導體と混和するに融點に變化なし。

セミカルバゾンの元素分析:

試料 0.0707 g, CO₂ 0.1672 g, H₂O 0.0463g; C 64.50%, H 7.33%

C₁₁H₁₅ON₃ としての計算値 C 64.35%, H 7.37%

試料 4.95 mg, N₂ 0.861 cc (18.2°, 766.4 mm); N 20.57%

C₁₁H₁₅ON₃ としての計算値 N 20.49%

同様に (a), (c) 又好收量にて融點 142° のベンジルアセトンのセミカルバゾンと與へ從つて溜分はその主成分ベンジルアセトンなるを知る。然るにベンジルアセトンは光學的に不活性なるが故に溜分 I の a, b, c 中には光學的活性の物質含有せらる可きなり。溜分 II (d) はその前後の溜分に比し旋光度最も大なるが故に上述の旋光性を有する物質は溜分 II の檢索によりて分明し得べきものと考へらる。

溜分 II (d) 溜分 II は溜分 I に引續くものなる故にベンジルアセトンの混在を想像せらるるを以て先づ之をセミカルバゾンとして分離し去る可く、型の如く處理したるに生成せられたるものは融點 67°, 溜分 III より得らるる μ -メトキシベンジルアセトンのセミカルバゾンと同一物質なり。再結晶の際に得らるる濾液或は分別結晶法によりて他のセミカルバゾン化合物の存在を探索したるも何れも見るべき結果を得ず、又セミカルバゾンの生成に與らざりし不變化の油分を回収したるものその量からず到底爾後の檢索を進むるを得ざりき。之を以て見るに左旋光性を有すべき物質は其量微量なれども極めて旋光度高きものなるを想像せらる。

溜分 III (e, f, g) 本溜分の主溜分は (f) なり。溜分 III に包含せらるるものは何れも加温すれば比香燻焼の際に得らるると同様なる芳香を發す。本溜分の酒精溶液に鹽化鐵溶液を滴下すれば忽ち青

色を呈し、暫時にして藍青色に變じ、又アルカリ性にてデアゾベンゾールスルホン酸により紅色を呈す等フェノール性物質の存在を示す。依て本溜分を苛性加里溶液と共に振盪してフェノール性物質除去したるが其量 1% にも達せず。従つてフェノール性物質の本體は之を究むるを得ざりき。

フェノール性物質を除去したるものより主成分を可及的純粹に得んが爲め、本溜分が好收量にてミカルバゾンと與ふることを知り得たるにより型の如くセミカルバゾンを生成せしめ、之を 2 回稀、精にて再結晶を行ひ (融點 167°), 次で常法に従ひケトン物質を再生せしめたるに

沸點 277°/755 mm, d_4^{20} 1.0372, n_D^{20} 1.5141, $\alpha_D^{20} \pm 0^\circ$

の恒數を示す。

分子量測定: 物質 0.1412 g ベンゼン 11.7420 g に溶く 水點降下 0.343° 分子量 175.3
 $C_{11}H_{14}O_2$ としての計算値 178.2

尙本物質はメトキシ-或はエトキシ-基を有することを知り得たるが故にその何れなるやを知らんと欲し、物質を過剰の沃化水素酸と共に熱し、生ずる沃化アルキルをデメチルアニリン中に導きたるに融點 212° の Trimethyl phenyl ammonium iodide を得たるによりメトキシ基を有すること明かとなれり。

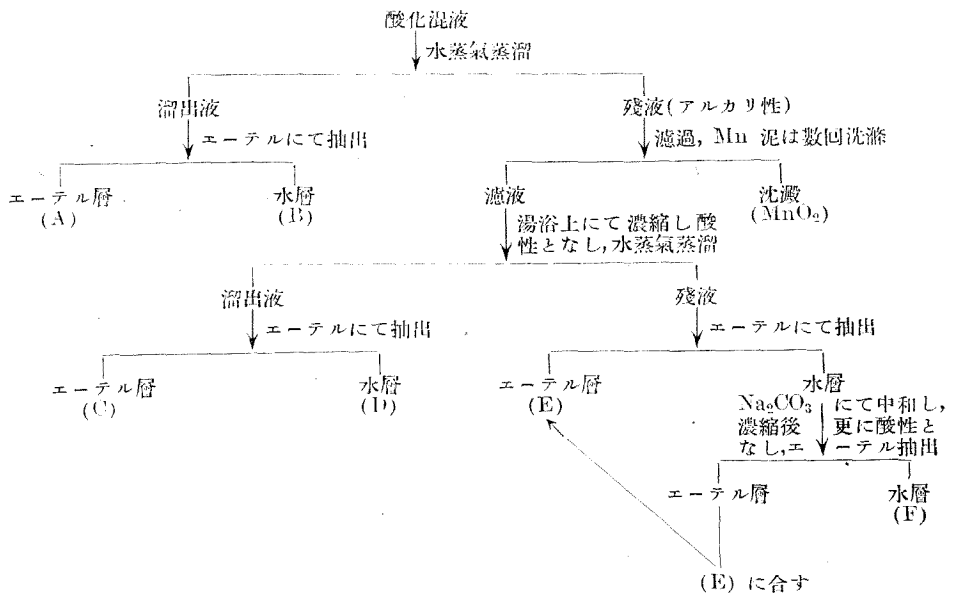
メトキシ基定量: 試料 0.3425 g, AgI 0.4441 g; $-OCH_3$ 17.13 %
 $C_{11}H_{14}O_2$ に対し $-OCH_3$ 1 個としての計算値 17.42 %

セミカルバゾンの元素分析:

試料 0.1017 g, CO_2 0.2285 g, H_2O 0.0653 g; C 61.28 %, H 7.18 %
 $C_{12}H_{17}O_2N_3$ としての計算値 C 61.24 %, H 7.29 %

試料 4.036 mg, N_2 0.608 cc (18°, 766.1 mm); N 17.81 %
 $C_{12}H_{17}O_2N_3$ としての計算値 N 17.87 %

過マンガン酸加里による酸化 試料 5 g を炭酸普達 6 g, 水 100 cc と共に混和し、40° 前後に保ちつつ、2.5% 過マンガン酸加里溶液 400 cc を滴下酸化す。生成物の分離處理を次の如く行ふ。



(A) エーテルを蒸溜し去れば液状物質を少量得らるるも本物質は融點 167° のセミカルバゾンと與ふるにより不變化なる試料なり。

(B) アセトンの存否を検す：沃度フォルム反應を試むるに沃度フォルムの結晶を與へ、又 *p*-プロモフェニルヒドラジンと作用してアセトンの *p*-プロモフェニルヒドラゾン (融點 93°) を生成するが故にアセトン存在す。

(C) エーテルを蒸溜し去れば軟塊状結晶となる。乃ち素焼板上に塗布して結晶を分ち、水、酒精を交互に使用して再結晶を施せば融點 183° の酸を與ふ。詳細は (E) に述ぶ。

(D) 酸性を呈す。依て蟻酸、醋酸の存否を検す。

水溶液に Tollens 溶液を加ふるに僅かに黑色銀を析出し、且つ亞鉛粉末と熱すれば炭酸瓦斯を生ず。然れどマグネシウムと處理後 Dimedon 溶液を加ふるも結晶を生ぜず。蟻酸の存在は疑問なり。

次に水溶液を苛性加里にて中和し、鹽化鐵溶液數滴を加ふるに赤色を呈し、加熱すれば赤色沈澱を生ず。又中和せるものを蒸發乾涸し之につき亞砷酸によりて Cacodyl 反應を試むるに特有の臭氣を發す。以上により醋酸の存在確實なり。

(E) エーテルを蒸溜し去れば軟塊状物質約 1.5 g を得、之を水及び稀酒精にて交互に 3 回再結晶を施せば融點 183° の酸を得らる。

酸 數: 370

$C_8H_8O_3$ としての計算値 369

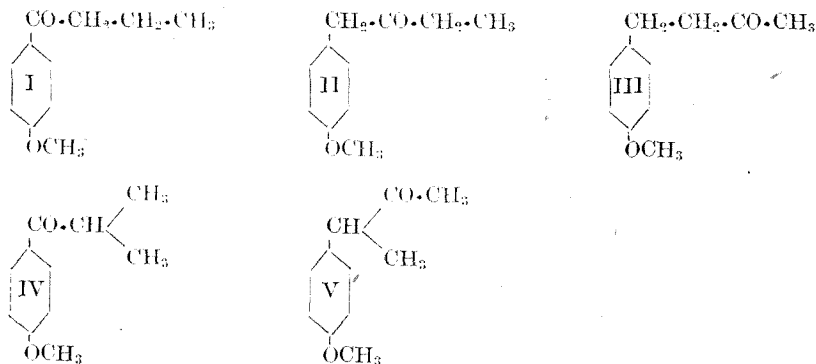
メトキシ基定量 試料 0.1251 g, AgI 0.1909 g; $-OCH_3$ 20.16 %

$C_8H_8O_3$ としての計算値 $-OCH_3$ 20.40 %

元素分析: 試料 0.0679 g, CO_2 0.1575 g, H_2O 0.0335 g; C 63.26 %, H 5.52 %

$C_8H_8O_3$ としての計算値 C 63.15 %, H 5.31 %

本結晶酸は以上により Anisic acid なるべしとの豫想の下に既知 Anisic acid と混融を試むるに融點に變化なく、又沃化水素酸と處理すれば融點 212° の *p*-オキシ安息香酸を得らるる等 Anisic acid なること疑ひなし。乃ち溜分 (f) の過マンガン酸加里による酸化生成物として確認し得たるものは、アセトン、醋酸及び Anisic acid なり。この點より溜分 (f) の主成分は次の 5 個のもの 1 と一致すべき物質なり。



先づ物質が $-CO-CH_3$ なる部分を有するや否やを知らんが爲め Sodium hypobromous acid 溶液による酸化を試みたり。苛性曹達 6 g, 水 100 cc, 臭素 8 g を混和して得たる酸液中に、試料 3 g を 15 % 苛性曹達溶液 10 cc 中に懸垂したるものを加へ、常法に従ひ酸化を行ひ、その結果組成 $C_{10}H_{12}O_3$, 融

點 104° の結晶酸を得たり。

元素分析: 試料 0.1908 g, CO₂ 0.4668 g, H₂O 0.1160 g; C 66.72 %, H 6.81 %
C₁₀H₁₂O₃ としての計算値 C 66.65 %, H 6.71 %

酸 数: 310.7

C₁₀H₁₂O₃ (一鹽基性酸) としての計算値 311.1

本物質はセミカルバゾンと與へず即ち -CO·CH₃ → COOH なる變化を受けたるものにして上記 C₁₁H₁₄O₂ の組成のモノケトンは一CO·CH₃ 基を有すべきものなること明にして従つて前記5個の物質中(III)又は(V)の構造を有すべきものなること疑ひなし。於此(III)及び(V)を合成し是等の誘導體と試料の誘導體の混融によりてその何れに屬すべきものなるやを決定せんと欲し先づ(III)の合成を行ひたり。

p-メトキシベンジルアセトンの合成 Anisaldehyde とアセトンとの縮合によりて先づ Anisal acetone³⁾ を製し、次でこのものをナトリウムアマルガムにて還元し p-メトキシベンジルアセトンを得たり。合成したる p-メトキシベンジルアセトンは

沸點 277°/755 mm, d_4^{20} 1.0360, n_D^{20} 1.5141, $\alpha_D \pm 0^\circ$

にして沈香より分離精製したるものの諸恒数とよき一致を示す。又セミカルバゾンは融點 167°, オキシムは融點 79° にして沈香より得たる之等誘導體と混融を行ふに融點降下なく、沈香より分離したる前記のモノケトンは p-メトキシベンジルアセトンなることを知る。従つて前記の沈香より分離したるモノケトンを Sodium hypobromous acid を用ひて酸化して得たる融點 104° の C₁₀H₁₂O₃ 組成を有する前述の酸は p-メトキシベンジルアセトンに對應する p-メトキシヒドロ肉桂酸なり。

第 6 表

	沸點/4mm	重量(g)	d_4^{20}	n_D^{20}	α_D^{20}
(1)	120~130°	0.4	—	1.5052	—
(2)	130~133°	2.9	1.0044	1.5083	+10.8°
(3)	133~140°	0.6	—	1.5124	—
(4)	140~145°	3.4	1.0036	1.5167	—
(5)	145~150°	8.8	1.0144	1.5262	+86.6°
(6)	150~153°	2.2	1.0209	1.5300	—
殘		2	—	—	—

溜分 IV 溜分を更に2回減壓下に溜分を施したるに第6表の如くなる。即ち主溜分は(2)及び(5)なり。このうち(2)は Tollens 溶液に對して常溫にて作用なく、温むれば銀鏡を生じ、又鹽化鐵に對して呈色反應なし。而して本溜分亦沈香特有の香氣を想起せしむ。セミカルバゾンの生成を試むるに稍々好收量にて p-メトキシベンジルアセトンセミカルバゾンと與ふるこ

とにより畢竟 p-メトキシベンジルアセトンに、高沸點部の光學的活性の物質が少しく混在せるものなるべし。

又(5)は沈香特有の溫雅なる香氣を有し稍粘稠なり。物質を結晶性誘導體となし、そのものより元物質を再生せんと欲したれども未だ適當なる方法を得ず。このまま大略の組成を知るべく元素分析を行ふ。

元素分析: 試料 0.1684 g, CO₂ 0.4776 g, H₂O 0.1457 g; C 77.35 %, H 9.68 %
C₁₆H₂₄O₂ としての計算値 C 77.37 %, H 9.74 %

セミカルバゾン及びオキシム: (5) の溜分少許を用ひ、セミカルバゾン及びオキシムの生成を試むるに、前者は無定形粉末として得られその分解點凡そ 250°, 未だ結晶として得るに至らず。又後者は

針狀結晶として得らるるも收量よろしからず、その融點 149° を示す。

物質は鹽化鐵に對して帶綠色 \rightarrow 黑色を示し、ジアゾ反應にては紅色、氷醋酸に臭素を溶かしたるものに對して深青色を呈し、アルコール基の存在を想像し得らるるも、フタルエステル酸は結晶として得るに成功せず。アセチル化すればアセチル價 187 ($C_{16}H_{24}O_2$ に OH 一つとしての計算値 193) を有するアセチル化合物を得らる。本溜分は將來の研究を俟つて闡明し得べしと信ず。

酸性物質に就て 前報に於て沈香の香質を酒精によりて抽出し、之を苛性加里にて鹼化したる際のアルカリ溶液より分離したる酸性物質中に $C_{16}H_{12}O_3$ の組成にして融點 103° を示す酸の存在を述べたるも、そのものが如何なるものなりや決定するに至らざりき。然るに今回 *p*-メトキシベンジルアセトンの存在を決定すべき手段として Sodium hypobromous acid を用ひて酸化を行ひ *p*-メトキシヒドロ肉桂酸 (融點 104°) を得たり。

このものが上述の第一報記載の酸と組成、結晶の形、融點の近似等より考へて同一物に非ざるやを想ひ共等兩者の混融を試みたるに融點の降下なし。乃ち *p*-メトキシヒドロ肉桂酸なりしを知り得たり。他の酸性物質に就ては判明次第報告すべし。

稿を終るに臨み種々助言を與へられし加福博士並に試験材料購入に當り便宜を與へられたる三井物産臺北支店並にタイ國バンコック三井物産出張所の各位に深謝の意を表す。

尙本研究に要したる費用の一部は日本學術振興會の御援助によるものにして、ここに同會に對し深甚の御禮を申述ぶ。

(臺灣總督府工業研究所)