Ueber die Bestandteile des Ambers. (I. Mitteilung.)

von

Takeo ISHIGURO und Matao WATANABE

[Aus dem Pharmaceutischen Institut der Mediz. Fakultät der Kaiserl.
Universität, Tokyo.]

(Eingegangen am 21. September 1938.)

Verfasser haben die Bestandteile des Ambers aus dem Darne des Pottwals untersucht. Dieser Amber ist eine schwarze wachsartige, ziemlich weiche Masse, an deren Oberfläche hier und da etwas, das an weissen Schimmel erinnert, haftet oder viele Hornkiefer des Sepiaarten sich finden. Der Amber hat einen charakteristischen, schwachen aromatischen Geruch, aber dieses Muster hatte einen stark fäkalartigen Geruch, so dass es zur mittelmässigen Sorte bzw. zu einer noch minderwertigeren Sorte gehören muss. Aus diesem Muster erhielten wir ca. 87.7% ätherlösliche Substanz und ca. 12.2% in Äther unlöslichen Rückstand. Beim Digerieren dieses Rückstands mit Alkohol in der Hitze trat ein starker Geruch nach Ammoniak auf und wir bekamen ca. 0.8% (vom Amber) alkohollösliche Substanz. Der unlösliche Rückstand stellt ein schwarzbraunes Pulver dar und ist fast geruchlos. Darin wurden zahlreiche Überreste der Hornkiefer von Sepiaarten gefunden. Die ätherlösliche Masse ist eine schwarzbraune sirupdicke Substanz, welche beim Stehen allmählich wachsartig fest wird. Schliesslich findet man darin viele Kristallnadeln. Das Charakteristische dieser Substanz ist ihr angenehmer Geruch, aber sie riecht noch etwas schwach fäkalartig.

Verfasser haben die ätherische Lösung dieser Substanz mit 5%ig. Kalilauge durchgeschüttelt und haben die saure Substanz von der neutralen getrennt. Die saure Substanz riecht sehr übel und ist ein dunkelbraunes Harz und beträgt ca 7.9% des ätherischen Extraktes. Fügt man dazu etwas Alkohol und lässt es stehen, so kristallisiert ein Teil. Durch Hochvakuumdestillation und darauffolgendes Umkristallisieren erhält man daraus Arachinsäure ($C_{20}H_{40}O_2$, Blättchen, Fp. 74–74.5°). Ihr Anilid schmilzt bei 95–96°. Andererseits wurden diese Arachinsäure und ihr Anilid mit der aus Arachisöl abgeschiedenen Säure und aus reiner Stearinsäure synthetisch gewon-

nenen Arachinsäure bzw. deren Anilid verglichen und festgestellt, dass sie vollständig identisch sind. Da der Anteil, der niedrigen Kochpunkt hat, eine Flüssigkeit ist und Brom aufnimmt, so glauben Verfasser, dass darin ungesättigte Fettsäuren enthalten sein könnten, doch ist dieser Punkt noch nicht aufgeklärt. Der Rückstand der Vakuumdestillation ist eine schwarze teerartige Masse, welche noch etwas übel riecht.

Verfasser haben im ätherischen Extrakte des Ambers keine basische Substanz gefunden.

Die neutrale Substanz wurde mit 3%ig. alkoholischer Kalilauge verseift, aber nur sehr geringe Mengen waren verseifbar. Aus der alkoholischen Lösung der unverseifbaren Substanz bekommt man weisse Kristallnadeln (ca. 22.2% des ätherischen Extraktes als rohe Substanz). Verfasser haben diese Kristalle als Acetat (Würfel, Fp. 86–86.5°; $[\alpha]_D^{18} = +48.08^\circ$ (Chloroform) gereinigt, dann wurde es verseift und in eine einheitliche reine Substanz übergeführt. Sie bildet weisse Nadeln. Fp. 112–114°. $[\alpha]_D^{18} = +31.56^\circ$ (Chloroform) und ihre Molekularformel entspricht $C_{27}H_{48}O$. Zwar zeigt sie die Liebermannsche und Salkowskysche Reaktionen, aber da sie keine Fällung mit Digitonin liefert, wurde erkannt, dass sie epi-Koprosterin (I) ist. Verfasser haben noch die folgende Reaktion vorgenommen, um dies zu bestätigen. Sie erhielten nämlich durch Oxydation von (I) mit CrO_3 -Eisessig Koprostanon (Fp. 61–62°; Semicarbazon Fp. 187–188°). Sie führten weiter (I) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in Chlorid über und reduzierten es mit Natrium und Amylalkohol zum Koprostan (Fp. 70–71°).

In der Mutterlauge der oben erwähnten Kristalle war noch viel epi-Koprosterin, aber es gelang kaum, dasselbe abzuscheiden. Diese Substanz ist eine hellbraune, sirupdicke Masse und besitzt den charakterischen Wohlgeruch des Ambers, aber sie gibt keine Fällung mit Digitonin. Aber durch Vakuumdestillation dieser Substanz wurde aus der Fraktion (210–230° bei 0.05 mm) eine Substanz erhalten, welche mit Digitonin eine Fällung gibt. Durch Extraktion dieses Digitonids mit Xylol wurde Koprosterin (Nadeln, Fp. 100–101° Acetat Fp. 87–88°) erhalten. Es rührt wahrscheinlich davon her, dass bei der Destillation bei hoher Temperatur ein Teil des epi-Koprosterins in Koprosterin übergegangen ist. Koprosterin ist im Darm und im Fäces von Menschen und Tieren nachweisbar, aber Berichte, dass auch epi-Koprosterin im Körper von Tieren nachgewiesen werden konnte, liegen bisher nicht vor.

Bei der Vakuumdestillation gehen die aromatischen Bestandteile mit der oben er-

wähnten Fraktion über, aber sie sind im Filtrate der Digitonid-Filtration enthalten. Dampft man dieses Filtrat ein und extrahiert den Rückstand mit trockenem Äther, so erhält man ein hellbraunes, dickliches Oel, welches noch die Liebermannsche Reaktion zeigt, so dass die Sterine offenbar vorhanden sind, aber es hat noch den eigentümlich aromatischen Geruch des Ambers behalten. Dieses Oel nimmt in Eisessig Brom auf, entfärbt die Chamäleonlösung und nimmt bei der Hydrierung mit Pt + H₂ Wasserstoff auf, aber das Bromadditionsprodukt haben den aromatischen Geruch vollständig verloren und stellen geruchlose Oele dar. Nach obigen Resultaten lässt sich denken, dass die aromatischen Bestandteile des Ambers wie die sonstigen Riechstoffe eventuell Doppelbindungen bzw. Carbonylgruppen wie Aldehyd oder Keton aufweisen.

Wir möchten bei dieser Gelegenheit Herrn Prof. S. Keimatsu, der diese Untersuchung gütigst leitete, unseren herzlichen Dank aussprechen.

龍涎香の成分に就て (第 1 報)

石 黒 武 雄
渡 邊 又 雄

(東京帝國大學醫學部藥學科教室)

(昭和 13 年 10 月 1 日受理)

龍涎香は古來貴重な香料として珍重され或は麝香と同目的に使用され今日なほ 高價に賣買されてゐるものであるが未だ化學的に其の本體を糺明したものあるを聞かない。龍涎香は抹香鯨 (眞甲鯨 *Physeter macrocephalus*) の腸内に病的に發生した結石又は凝固物であることは一般に認められてゐるが然しその成因に就ては從來種々の臆説があるだけで未だ信すべき程の説は出てゐない。昔は海岸又は海洋上に發見拾得された芳香性の塊を龍涎香と稱し甚だ珍貴なる香料の如く思はれてゐたが現今では此の種の龍涎香は極く稀で大部分は捕獲した抹香鯨の腸内から直接採取されたものである。これは黑色乃至暗褐色の半流動體又は軟蠟様のものが多く、中には稍々硬い球形又は卵形の塊も發見されるが何れも惡臭 (糞臭) が強く初めは香料とは及びもつかない姿をしてゐる。又小石狀の塊が多數發見された例もあるといふ。然し塊狀のものは比較的上等品に屬するものでその外面は多く黑色乃至黒褐色を呈し内部は灰褐、淡褐、灰白等一般に外部より淡色である。この塊の周圍には軟體動物の殘骸 (俗に烏賊の嘴) が多數附着してゐる。これは抹香鯨が好んで常食とする軟體動物に由來するものである。

この惡臭の強い塊も大氣中に放置乾燥するに従つて硬く固り惡臭は次第に消失し一種の薰香を發散するやうになる。この塊がある機會に鯨の體外に排泄され海洋上を漂流しつつ或は海岸に打上げられて日光や空氣に曝されて惡臭の抜けたものが昔の所謂神祕的傳説まで生んだ龍涎香であると考へられてゐる。然し鯨の腸を裂いて得たものと海上を漂流した龍涎香との間に如何なる化學的成分變化が起きてゐるかといふことに就ては未だ誰も研究してゐない。

東西の古文獻による龍涎香の由來、成因、性質等を總括的に叙したものに最近次の 3 著がある。特に桑田氏の論文には我が國に於て明治 42 年以降採集された龍涎香の詳細なる記録が載せられて居り興味深いものと思ふ。

- (1) 小川香料時報, 第 8 卷, 第 8 號, 54-72 頁, 及び第 12 號, 18-24 頁 (昭和 10 年)。
- (2) 石原晴雪氏, 日本藥報, 昭和 10 年, 第 18 號, 12-13 頁。
- (3) 桑田透一氏, 日本醫事週報, 第 2086 號, 25-27 頁; 第 2087 號, 28-30 頁 (昭和 11 年); 第 2092 號 28-30 頁 (昭和 12 年)。

從來龍涎香の化學的研究報告は極めて尠く著者等は纔に次の 4 論文を發見したに過ぎない。

- (1) 鈴木晴氏, Japan. Journ. medical. Sciences. II. Vol. 1. 31-42. 1925, Sept. (獨文)。
- (2) 緒方章氏, 日本藥報, 昭和 5 年, 第 1 號, 40-41。

(3) C 1934, II. 1696 (Parfumes de France 12, 127-29 (1934))

(4) S. Schmidt-Nielsen und Arne Flood, C. 1936, II. 4019.

鈴木氏は抹香鯨の腸中より取つた人頭大の龍涎香を原料にして之より Porphyrine 類似の色素及び一種のステリンなる Ambrain ($C_{26}H_{44}O$, 白色針状, $Fp\ 83^{\circ}$ [α] $_D^{20} = +20.5^{\circ}$) を分離してゐる. Ambrain は之を Pd 及び H_2 にて還元すると 4H を吸収し針状 $Fp\ 78-80^{\circ}$ の結晶を得る.

Ambrain は龍涎香中に 25% 含まれて居り残りの主要成分はメタノール可溶性の脂肪様の物質なりとし之に就いては未だ研究されてゐない.

緒方教授の研究は龍涎香の鑑定が主であつたために化學的研究はあまり行はれてゐない. そのアルコール浸出物より Cholesterin の存在を検査せんと試みたが明確なるステリン反應が顯はれなかつたことからして若し Cholesterin が存在しても極微量であらうと想像されたに過ぎず, 唯無機成分 (灰分) 中に多量の磷酸カルシウムと少量の鐵分とを發見されてゐる.

(3) に就いては著者等は未だ原報を読む機會を得ないので Chemisches Zentralblatt の記載だけでは全く内容を窺知することも出来ない. (4) はノルウェーの海岸にて發見された龍涎香の小片を化學的に檢索した報告である. 本物質のアルコール不溶解物は黒褐色の粉末でこの中に甲殻類 (Crustaceen) の殘骸が認められた. アルコール不溶解殘滓には灰分 21.4-25% 及び窒素 5.71-6.52% を含み, この中には相當多量の銅 (灰分の 2.3%) が檢出され, 又灰分は磷酸石灰より成ることが知られた. 龍涎香の小片を水蒸氣蒸溜に附して 0.65% の收得率にて特異臭ある油を分離し, 又アルコール可溶性物質を分析して C 83.03%, H 12.07%, N 0.05% なる數値* を得てゐる. アセチル數 21.5 なる値は龍涎香の大部分を Fettalkohol より成るものと假定するときには低く過ぎると述べてゐる. (* この分析數は著者等の實驗の部 (5) に記す epi-Koprosterin $C_{27}H_{48}O$ と偶然略々一致してゐる)

著者等は今回藥學士山脇正福氏の好意により龍涎香を入手することが出来たので之に就いて化學的檢索を試みて見た. 著者等の入手した龍涎香は 2 種の異つたもので次に其の外觀を別々に述べる.

第 1 標本. 全量 108 g. 破碎された片塊状のものでその形狀から察して原形は球形又は卵形のものであつたと想像される. その外面と見られる部分には紫褐色の板状結晶が一面に重り合つて粗面をなしこの部分は一見鑽石の如く見える. その内側の破碎面には灰白乃至褐色の稍々硬い蠟様の物質ありこれは所々層状をなし無數の微小なる白色乃至黄褐色の斑點を有する. 又所々に白いカビの如きものが附着してゐる. 蠟様の部分には 2-3 箇所黑色の烏賊の嘴の殘骸も認められた. 本標本は一種特有の薰香を有しあまり惡臭は無いから先づ上等品の部類に屬するものであらうと思はれる.

第 2 標本. 全量 269.5 g. 外觀は黑色タール様の稍々軟い塊で所々に白く蠟様のものが附着し. 香には寧ろ惡臭に近いものがあり芳香は弱いものであつた. 之を割ると烏賊の嘴が多數發見され又材木質の小片も少量發見された. 内部には所々に汚褐色糞臭強い部分があり之が鯨の腸から直接採取された比較的新しい品であることは直ちに領けた. 先づ中等品又はそれ以下に屬するものであらう.

第 2 標本のエーテル浸出物は黒褐色粘稠の物質で之を放置するときは次第に蠟の如く固ま

り中に針狀結晶を認め得るやうになる。本品は特徴的の薫香を有するがなほ弱い糞臭の如き惡臭を有する。エーテル不溶解殘滓は黒褐色粉末で殆んど臭氣無くこの中に多數の所謂烏賊の嘴が発見された。エーテル浸出後更にアルコールにて熱時浸出を行つたところ著しくアンモニア臭を發生した。アルコール浸出物は黒褐色樹脂狀にして香は寧ろ惡臭に近く、其量はエーテルエキスの 1% にも足りなかつた。

著者等は今回龍涎香第 2 標本のエーテル可溶性物質の成分に就て檢索した所を記して本研究の第 1 報となし、其のエーテル不溶解殘滓の檢索竝に第 1 標本に就ては次回第 2 報に於て發表する。

第 2 標本のエーテル溶液を 5% 苛性カリ液にて振り酸性物質と中性物質とに分離した。酸性物質は暗褐色粘稠の甚だ惡臭(魚粕又は魚油様の)ある樹脂狀物でエーテルエキスの約 7.9% あり、之に少量のアルコールを加へて放置するときは一部分結晶する。酸性物質より高度眞空蒸溜及び再結晶法により Arachinsäure ($C_{20}H_{40}O_2$, Fp 74-74.5°) を分離し且つその Anilid (Fp 95-96°) を製し、又一方に於て落花生油から分離した Arachinsäure (Fp 74-75°, 川崎近太郎氏分與) 竝に化學的純 Stearinsäure より合成した Arachinsäure (Soc. 1925, 70-73) 及びその Anilid と比較し全く同一物なることを證明した。酸性物質中にはこの外に Palmitinsäure の存在も豫想されたが未だ確定するに至らない。又低沸點の部分は液體でありブロームを吸収するから不飽和脂肪酸の存在が豫想されるがこれに就ては現在研究中であるから後報にて發表する機會があると思ふ。眞空蒸溜殘渣は黑色タール様の物質でなほ少し惡臭を帶びてゐる。

龍涎香のエーテルエキス中には鹽基性物質は殆んど発見されなかつたがこれは豫想に反したことであつた。

アルカリで洗滌したエーテルエキスは餘程惡臭が淡くなり芳香が顯はれて來たが然し第 1 標本の夫れと比較するときはなほ遙かに及ばない。之をアルコール溶液にして放置するとき白色針狀結晶を析出する。この結晶は微に芳香を有しアルコールより 2-3 回の再結晶では失はれないので最初は本品が芳香成分かと思はれた位であつたが更に何回も再結晶を繰返してゐるうちに次第に芳香が薄くなり遂には全く無臭の白色小針狀結晶となつたので芳香は之に附着せるものなることが判つた。本結晶は後に epi-Koprosterin なることが證明された。

中性物質を更に 3% KOH 酒精溶液にて鹼化したけれども鹼化されるものは極く少量に過ぎなかつた。然しこれによつて龍涎香の惡臭を一層弱め芳香を顯著にしたやうに思はれた。不鹼化性物質のアルコール溶液からも粗製の前記同様の結晶が得られた。兩者を合し粗製のままで計算するとエーテルエキスの約 22% の收得率となる。

著者等は本結晶を Acetat (骰子狀, Fp 86-86.5°, $[\alpha]_D^{18} = +48.08^\circ$) となして精製し、次に之を鹼化して單一なる純品となした。本品は白色針狀, Fp 112-114°, $[\alpha]_D^{18} = +31.56^\circ$ にして分

子式は $C_{27}H_{48}O$ に相當し, Liebermann 及び Salkowsky 反應は陽性であるが然し Digitonin にて沈澱しないこと及び, 其の物理的恒數より epi-Koprosterin (I) なることが知られたけれどもなほ之を確證する爲めに次の實驗を行つた. 即ち (I) を CrO_3 氷醋酸溶液にて酸化し Koprostanon (IV) (Fp 61-62°, Semicarbazon Fp 187-188°) を得た.

又 (I) に PCl_5 を作用せしめて Chlorid (II) となし之を Na とアミルアルコールにて還元して Koprostan (III) (Fp 70-71°) とした. 本品と Cholesterin より合成した Koprostan (Fp. 70-71°, 川崎近太郎氏分與) と混融したところ少しも融點降下なく同一物質なることが證明された, 又 (IV) を HBr の存在で PtO_2 接觸還元を行ひ (Helv. 1934, 1415) Digitonin にて沈澱する Koprosterin (V) を得た.

不鹼化性物質中から前記の結晶を分離した母液中にもなほ多量の epi-Koprosterin が含まれてゐることは認められた. 即ちその粘稠飴狀のものを長く放置すると中に針狀結晶を生ずるけれども之を分離せんとするときは粘稠物質も附隨し來り再結晶だけでは分離困難であつた. この中には勿論 Digitonin にて沈澱する物質は無い. 然るに之を眞空蒸溜したるにその溜分 (210-230°/0.05 mm Hg) より Digitonin にて沈澱する物質を得た. この Digitonid を沸騰キシロールにて抽出して Koprosterin (針狀, Fp 100-101°) を得又その Acetat (Fp 87-88°) を作つて之を確定した. Koprosterin は溜分の約 23% あつた. この現象は恐らく epi-Koprosterin が高温蒸溜の際に一部分 Koprosterin に變化したものと思はれる. Koprosterin は人間其他動物の腸や糞中から發見されてゐるが未だ epi-Koprosterin が動物體內から發見されたといふ報告を聞かない.

眞空蒸溜の際に芳香性物質も前記溜分中と一緒に出てくるが之は Digitonid を濾過した濾液中に含まれる. この濾液を蒸發し無水エーテルにて抽出して得られる淡褐色濃稠油狀の物質は

なほ Liebermann 反應陽性にしてステリン類の存在顯著なれども依然として龍涎香本來の芳香を有する。故に芳香成分は愈々この油狀物中に濃縮されたやうに思はれたので其の本體を捉ふべく種々の實驗を試みたが未だ本體を掴むに至らない。然しこの芳香性油狀物質は氷醋酸溶液にてブロームを吸収し、 KMnO_4 液を脱色し、又酒精溶液にて PtO_2 を觸媒として接觸還元を行ふとき水素を吸収するから不飽和結合の存在を認め得る。而してブローム竝に水素添加によつて得られる物質は既に全く芳香の消失した無臭の油狀物質であつた。

以上の結果よりして龍涎香の芳香成分も亦通常の香成分の如く 2 重結合又はアルデヒド、ケトンの如きカルボニル基を有するものではなからうかと想像される。この點に就いては他日更に材料を入手して本研究の歩を進める機會を得たいと思つてゐる。

終りに臨み本研究に際し終始懇篤なる御指導を賜つた恩師慶松先生に厚く感謝の意を表する。又貴重なる原料及び標本を惠與された藥學士山脇正福氏竝に 同川崎近太郎氏及び元素分析を擔當された岡本一枝氏に厚く感謝する。

實 験 の 部

(1) 龍涎香 (第 2 標本) の處理. 龍涎香第 2 標本 244 g を精製エーテルにて浸出しエーテル可溶性物質 214 g を得た。本品は黒褐色粘稠飴狀にして一種の臭氣を有し芳香は弱いものであつた (前述)。エーテル不溶解物は暗褐色の粉末で 29.7 g あり。殆んど臭氣なくこの中に多數の鳥賊の嘴の殘骸 (4.5 g) が發見された。嘴は殆んど原形のままのものもあるが又纔に嘴の尖端のみを残すものもあつた。全部で上嘴 86 箇、下嘴 35 箇を算へることが出来た。上嘴數の多いのは之が下嘴に比して尖端の硬い部分が大きいからであらう。この外に魚の脊椎骨の破片の如きもの 2 箇及び材木質の薄片數箇を發見した。エーテル不溶解殘滓を更にアルコールにて熱時浸出したるに著しくアンモニア臭を發した。アルコールに溶解するもの約 2 g 之はタール様の黒褐色粘稠のもので香は寧ろ惡臭に近いものであつた。

(2) 酸性物質の檢索. エーテルエキス 200 g を再びエーテルに溶解し之を 5% KOH にて振り、KOH 液を HCl 酸性となし析出する酸性物質をエーテルに移溶せしめ。エーテル蒸溜後に甚だ惡臭 (續草酸と魚油とを交ぜたやうな臭) ある黒褐色樹脂狀物 15.7 g を得た。本品を眞空蒸溜し次の溜分に分けた。

	眞 空 度	沸 點	(浴 温 度)	融 點	收 得 量
I	0.03 mm	150-161°	(180-185°)	液 體	1.31 g
II	0.03-0.025 ,,	161-174°	(185-195°)	52-54°	1.25 g
III	0.025 ,,	174-185°	(195-205°)	57-58°	2.00 g
IV	0.02 ,,	185-200°	(205-215°)	64-65°	1.69 g
V	0.02 ,,	200° —	(215-250°)	68-69°	0.77 g

以上の各溜分をアルコールより再結晶し次の融點を持つ結晶を得た。

	融 點	結 晶 形	收 得 量
II	50-51°	白色板狀	—
III	57-58°	白色小板狀	0.21 g
IV	62-64°	白色光澤ある板狀	0.20 g
V	71-71.5°	同 上	0.15 g

(IV) と Palmitinsäure (Fp 63-63.5°) との混融は Fp 55-57°, 又 Stearinsäure (Fp 69-70°) との混融は Fp 57-59° で何れも明かに融點降下を示した。(IV) を更にアルコールより再結晶し Fp 70-71° の白色光澤ある板狀結晶を得たから之と Stearinsäure (Fp 70-70.5°) と混融したるに Fp 64-66° に降下した。然るに之を落花生油から得た Arachinsäure (Fp 74-75°) と混融したるに Fp 73-74° を示し後者に近い物質なることが判つた。依つて (IV) 及び (V) を合し更にアルコールより再結晶を繰返し Fp 74-74.5° の白色板狀結晶を得た。本品と前記の Arachinsäure と混融したけれども融點降下を認めなかつた。分析値もよく $C_{20}H_{40}O_2$ に一致した。

物質 (Fp 74-74.5°) 3.33, 3.44 mg, CO_2 9.33, 9.75 mg, H_2O 3.82, 3.93 mg; Gef. C 76.5, 77.2, H 12.8, 12.8; $C_{20}H_{40}O_2$ Ber. C 76.8, C 12.9

然し斯る高分子の脂肪酸になると完全に純粋に分離することは困難であり従つて混融試験だけでは同一物質であると斷言出来難いから著者等は次に化學的純粹の Stearinsäure から Neil K. Adam and Joseph W. W. Dyer 氏の方法に倣ひ Arachinsäure (Fp 75-76°) を合成し更に之より Anilid (Fp 98-99°) を作り。又一方龍涎香より得たる脂肪酸の Anilid (Fp 95-96°) を製し兩者を比較し全く同一物質なることを證明した。Stearinsäure の Anilid は Fp 93.5-94° であるが之と龍涎香よりの Anilid と混融すると Fp 90-92° に降下し、又合成 Arachinsäure の Anilid と龍涎香の夫れとの混融は Fp 95-97° であつた。

(3) 不鹼化性物質の檢索。 エーテル可溶性物質を濃厚なる酒精溶液となして放置すると多量の針狀結晶が析出する。之を濾過し少量のアルコールにて洗滌し Fp 105-114° の白色針狀結晶約 15 g を得た。濾液を更に 5% KOH 酒精液にて鹼化したか鹼化される物質は極く僅かであつて此の際生ずる酸性物質は褐色粘稠のものである。

不鹼化物は淡褐色粘稠飴狀の物質ではあるが之を濃アルコール溶液となして放置するとき再び針狀結晶を析出する。之を分離しその性状を検したるに前記結晶と同一物質なりしを以て兩者を合し粗製のまゝにて合計 44.4 g あつた。本結晶を酒精より再結晶を繰返すも融點の一定せるものを得ること能はず。大體 108-114° にて殆んど全部溶融するも僅かに不透明の白濁を存し之は 160-165° に於て初めて全く透明に溶融する。本品は Liebermann-Burchard 反應並に Salkowsky 反應は陽性であるが然し Digitonin 酒精溶液にて沈澱を生じない。又酸化白金を觸媒として酒精溶液にて接觸還元を行つてみたが少しも水素を吸収しない。

(4) epi-Koprosterin-acetat. (3) にて得た Fp 110-120° 附近の結晶を無水醋酸と醋酸ソーダにてアセチル化を行ひ初め油狀物質を得るも之を酒精より再結晶するときは白色骰子狀, Fp 86-86.5°, $[\alpha]_D^{18} = +48.08^\circ$ (0.0624 g 物質, 10 cc. $CHCl_3$, $\alpha = +0.30^\circ$) の結晶を得た。本品は epi-Koprosterinacetat $C_{29}H_{50}O_2$ (Fp 83-84°, Helv. 17, 1414) に一致した。

物質 4.11 mg, CO_2 12.22 mg, H_2O 4.31 mg, Gef. C 81.1, H 11.7; $C_{29}H_{50}O_2$ Ber. C 80.9, H 11.7.

(5) epi-Koprosterin. Acetat (Fp 86-86.5°) を 3% KOH 酒精溶液にて鹼化し、之を酒精より再結晶し美麗なる白色針狀, Fp 112-114°, $[\alpha]_D^{18} = +32.20^\circ$ (物質 0.0590 g, $CHCl_3$ 10 cc) の結晶を得た。

本品はブロームを附加せず、接觸還元によつても水素を吸収せず。エーテル, $CHCl_3$ に易溶、アセトン、酒精には少々難溶である。Digitonin にて沈澱を生ぜず、Liebermann 及び Salkowsky 反應共に陽性である。文獻記載によれば epi-Koprosterin $C_{27}H_{48}O$ は Fp 110.5-111.5°, $[\alpha]_D^{18} = +31.56^\circ$ (Soc. 1908, 1630; Helv. 1934, 1407)。本品は文獻記載の如く溶媒により融點に少々相違あり。例へばアセトンより再結晶したものは Fp 117-118° を示す。

物質 3.55 mg, CO_2 10.83 mg, H_2O 3.91 mg; Gef. C 83.2, H 12.3. $C_{27}H_{48}O$ Ber. C 83.4, H 12.5.

(6) Koprostanon. epi-Koprosterin 2 g を氷醋酸溶液にて CrO_3 0.8 g を加へ約 50° にて酸化し、酸化成績體をメタノールより再結晶し白色針狀, Fp 61-62° の結晶を得た。即ち文獻記載の Koprostanon

$C_{27}H_{46}O$ (Fp 61-62°) に一致した。

物質 3.74, 4.33 mg, CO_2 11.52, 13.28 mg, H_2O 4.05 4.61 mg, Gef. C 84.0, 83.7, H 12.1, 11.9, $C_{27}O_{46}O$ Ber. C 83.9, H 12.0.

本品の Semicarbazon は白色針状, Fp 187-88° の結晶で分析数もよく Koprostanon の Semicarbazon に一致した。

物質 3.42 mg, CO_2 9.54 mg, H_2O 3.38 mg, Gef. C 76.0, H 11.0, $C_{28}H_{49}ON_3$ Ber. C 75.8, H 11.1;

物質 3.66 mg, N_2 0.31 cc (22.2°, 748.6 mm) Gef. N 9.5, Ber. N 9.5.

なほ酸化の際短柱状, Fp 245-248° の酸性物質少量を副生する。

(7) **Koprostan.** epi-Koprosterin 0.5 g を乳鉢に採り PCl_5 0.3 g を加へ乳棒にて混和すれば烈しく反應を起し油状となるも更に研磨すれば次第に濃稠となりて半固化する。之に數倍量の水を加へ水浴上にて少時加温後之をエーテルに溶解し水洗後エーテルを蒸發しアルコールより再結晶し Chlorid 0.5 g を得た。本品を乾燥後無水アミルアルコール 15 g に溶解し熱時金屬ナトリウム 1 g を加へ脱ハロゲン化を行ひ。ナトリウムの消失後水を加へてアミルアルコール層をとり水洗後減壓にて溶媒を蒸溜し残渣をアルコールより再結晶し針状, Fp 70-71° の結晶 0.3 g を得た。本品と Cholesterin より合成した Koprostan (Fp 70-71°) と混融したが少しも融點降下を認めなかつた。

物質 3.70 mg, CO_2 11.77 mg, H_2O 4.28 mg, Gef. C 86.8, H 13.0, $C_{27}H_{48}$ Ber. C 87.0, H 13.0,

(8) **Koprostanon より Koprosterin の生成.** L. Ruzicka 氏の方法 (Helv. 1934, 1415) により HBr の存在にて PtO_2 を觸媒として氷醋酸溶液にて Koprostanon を接觸還元して Koprosterin を製し。又 Windaus 氏の方法 (B. 49, 1724) に依り epi-Koprosterin より Koprosterin を製した。

(9) **龍涎香の真空蒸溜.** (3) にて分離された epi-Koprosterin は龍涎香中に含まれてゐるものの一部分に過ぎぬらしく、その母液を放置するときはその中になほ夥しい針状結晶を析出するけれども之を濾過せんとしても粘稠なる母液に妨げられてよく分離することが出来ない。依つて真空蒸溜を行つてみた。上記母液の中 210-230°/0.05 mm にて溜出する部分は淡黄色の固い飴状の物質にして Liebermann 反應陽性且つ龍涎香特有の芳香を有する。蒸溜残渣は殆ど芳香性無く褐色樹脂状物質である。前記溜分を酒精、エーテル、アセトン、石油エーテル、ペンゾール等を用ひて再結晶を試みたけれども結晶を得ることが出来なかつた。然し本真空蒸溜により Digitonin にて沈澱する物質の生成せることを發見した。

(10) **龍涎香より Koprosterin の生成.** (9) にて得たる溜分 1 g を酒精に溶解し之に Digitonin 0.9 g の酒精溶液を加へて水浴上にて數時間加温し生じた沈澱を分離乾燥し之を秤量するに 0.95 g あり。この Digitonid 中の Koprosterin の量を計算するに理論上 0.23 g 含まれることになる。即ち前記溜分中には約 23% の Koprosterin が存在する計算となる。

この Digitonid 0.95 g をキシロール 42 g にて熱時浸出装置を用ひて抽出し、約 10 時間後キシロール溶液を減壓蒸發し残渣 0.23 g を得た。之をアルコールより再結晶し白色針状, Fp 100-101° の結晶を得た。本品は Liebermann 反應陽性にして文獻記載の Koprosterin (Fp 100-101°) と一致する。

又本結晶 0.1 g を常法に依りアセチル化するに初め油状物質を生ずるも之をメタノールより再結晶を繰返すことにより白色、針状 Fp 87-88° の結晶を得る。本品も亦文獻記載の Koprosterin-acetat $C_{29}H_{50}O_2$ (Fp 88°) に一致するが試みに本品と epi-Koprosterin-acetat (Fp 86-87°) と混融したるに 60° 附近より軟化し初め 70° に於ては全部透明に熔融して了つた。

物質 3.72 mg, CO_2 11.00 mg, H_2O 3.85 mg, Gef. C 80.7, H 11.6, $C_{29}H_{50}O_2$ Ber. C 80.9, H 11.7

(11) **龍涎香の芳香成分.** (10) に於て Digitonin にて沈澱せずして濾液に残つた物質はなほ Liebermann 反應陽性であるからこの中に epi-Koprosterin 或は他のステリン類の存在することは察しられるが然しこの中には未反應の Digitonin も存在するから之を無水エーテルにて抽出しエーテルに不溶解なる Digi-

tonin 0.1 g を回収した。エーテル溶液を蒸發し 0.75 g の油狀物質を得た。本物質はなほ龍涎香特有の芳香を有するが之と epi-Koprosterin とを完全に分離することは出来なかつた。

この芳香性油狀物質は氷醋酸溶液にてブロームを吸収し, KMnO_4 液を脱色し, 又酒精溶液にて PtO_2 を觸媒として接觸還元を行ふとき水素を吸収する。而してブローム竝に水素添加によりて得られる物質は全く芳香の消失した無臭の油狀物質であつた。

(東京帝國大學醫學部藥學科教室に於て)

アンモニウムアマルガムの利用研究 (第十四報)

α, β -不飽和ケトンに對するアンモニウムアマルガムの作用

高 木 誠 司

坂 口 武 一

(東京帝國大學藥學科高木研究室)

(昭和 13 年 10 月 10 日受理)

緒 言

曩に高木, 上田¹⁾は α, β -不飽和脂肪酸エステルに對するアンモニウムアマルガムの作用を研究し, デヒドロ誘導體の外に二分子重合還元體の生成することを報告した。今回著者等は之に關聯して數種の α, β -不飽和ケトンに對するアンモニウムアマルガムの作用を研究したるを以て茲にその結果を報告する次第である。

さて α, β -不飽和ケトンは共軛二重結合を有するからその點に於て一般飽和ケトンとは異り次の如き還元物の生成が豫想される。

著者等はアンモニウムアマルガムの作用を試みるに當り之等の還元成績物の中何れが主產物として得られるかを探求した。そして特に二分子重合還元體なる Diketon と單分子還元體との得量の比較を行ふことを主要な目的とした。