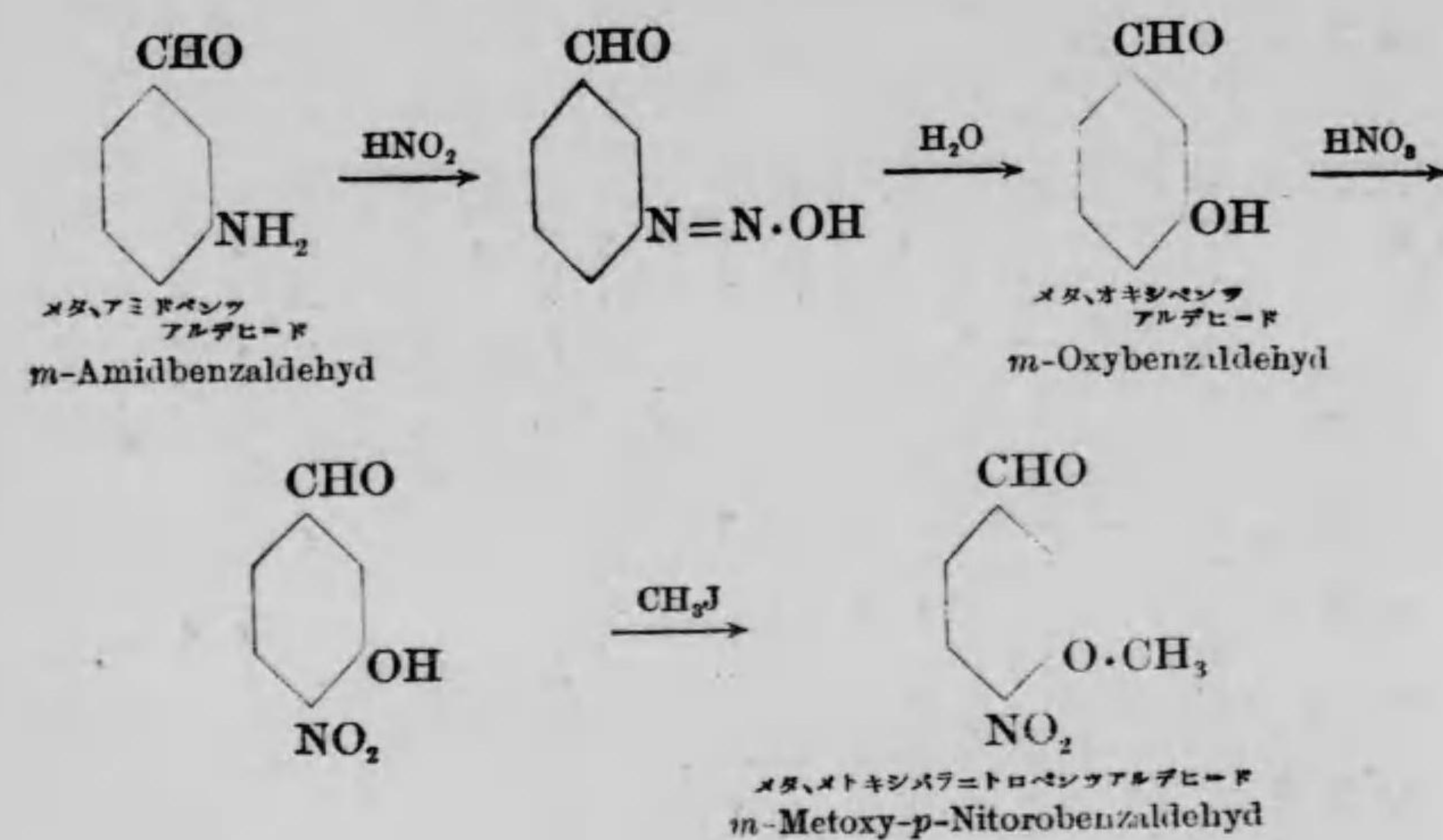


12.6キロ瓦のデメチール硫酸を混じり120°Cに熱す。反応成績物は真空にて蒸發す、分餾液は12 m.m. 壓下に於て168°-172°Cに餾出す、これを再結晶す。

(E) メタアミドベンツアルデヒド及び其他を原料とする製法。

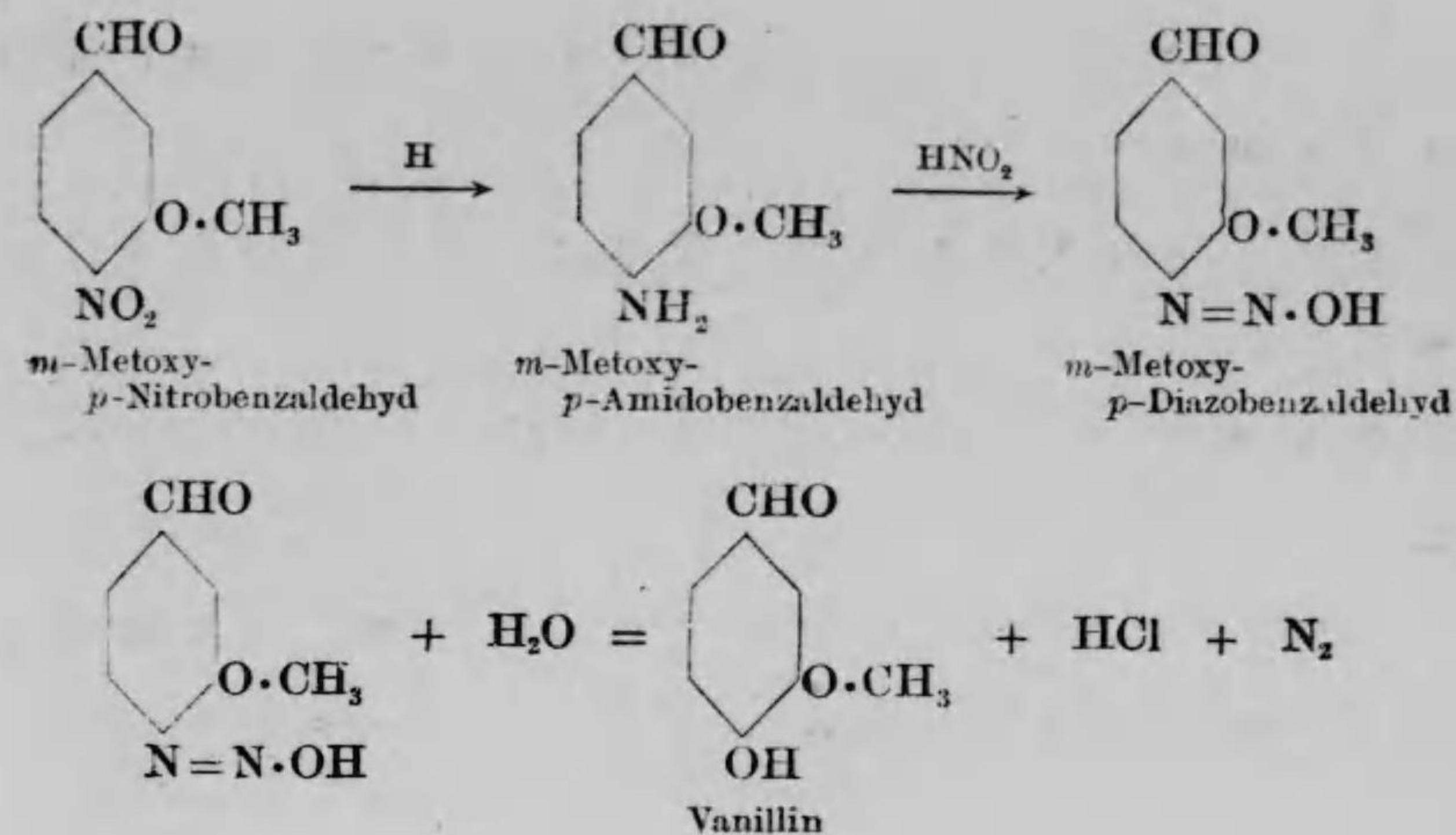
多数の特許製法の内最も重要なものを抄記すれば次の如し。

獨逸特許18116 (Farbwerke vorm. Meister. Lucius & Brüning.) はメタアミドベンツアルデヒドをジアッオ化し之れよりメタオキシベンツアルデヒドを製し、次に後者をニトロ化及びメチル化してメタ、メトオキシパラニトロベンツアルデヒドを得。



次に此ニトロ基を還元剤を以つてアミド基に變じ、此

アミドアルデヒドを亞硝酸と處理してジアッオ化合物を製し後者を水にて分解しワニリンを得。



獨逸特許33229 (Aug. Scheidel.) はオリヅイール Olivil よりワニリンを製す。オリヅイール (C₁₄H₁₆O₅) はオリーブ樹脂の主成分にして先づこれを無水醋酸と處置してアセチル化合物に變じアルカリ性溶液に於て過マンガン酸加里を以つて50-60°Cの温に於て注意しつつ酸化す。生成せるワニリンは硫酸を加へて沈澱せしめ之れに水蒸氣を通じて蒸餾するか或はエーテルと振盪して抽出す。

獨逸特許32914 は「m-メトキシp-ニトロベンツアルデヒド」及び「フェルラ酸」よりワニリンの製法を報ず。前者は「m-メトキシ桂皮酸エステル」に硝酸を作用せしめ

クマリン.....熔融點 67°C.

アンチヘブリン及びアセチルイソイゲノール
.....殆んど用ひられず。

檢體 20 瓦を冷時に於て 5% のアルカリ滴液と再三振盪し瀘過し洗滌す。若し残渣の無臭なる時はヘリオトロピン及びクマリンは存せず、残渣の一部を強加里滴液と熱し少量のクロホルムを加ふればアセトアニリドの存する場合にはフェニールイソニトリルの悪臭を發す。残渣の他の一部をアルコール性濃加里滴液と約 2 時間還流冷却器を裝して熱しアルコールを餾去したる後硫酸を加へて酸性を早せしむ、アセチルイソイゲノールの存在する時は醋酸エステルを發し同時に丁香油に類する香氣ある重き油イソイゲノールを沈澱す。アセチルイソイゲノールは 78°C に熔融す。

ワニリン定量法にはフェノール體なる爲 1 分子のアルカリと結合して中性鹽類を生成する性質を應用す。

1 c.c. の定規加里滴液は 0.152 瓦のワニリンに、1 c.c. の $\frac{1}{2}$ 定規加里滴液は 0.076 瓦のワニリンに相當す。

之れを行ふには檢體の 2 瓦を磨合栓を具えたる内容 200 c.c. の小瓶に容れこれに 100 c.c. の水及び 30 c.c. の $\frac{1}{2}$ 定規加里滴液を注加し冷時に於て 2 時間屢々振盪す。然る後 1—2 滴のフェノールフタレオンを加へ $\frac{1}{2}$ 定規硫酸

にて脱色する迄滴定す。今使用されたる $\frac{1}{2}$ 定規硫酸の c.c. 數を $\frac{1}{2}$ 定規滴液より引き去りこれに $7.6 \div 2 = 3.8$ を乗ずればワニリンの % 量を得べし。

第二の定量法は Hanus 氏 (Zeitschrift für Nahrungs- und Genussmittel, 10 (1905), 585—591) による方法とす。

此方法の原理はメタ、ニトロベンツヒドラジッド *m*-Nitrobenzhydrazid がワニリン或はワニリン浸出液よりこれを定量的に沈澱せしむるにあり。普通の賈造物たるアセトアニリッド、安息香酸、サリチル酸及び糖類等の存する場合には此等の物質は此試薬の爲めに影響なきを以つて本定量法は非常に鋭敏なり。されど他のアルデヒド例へばビベロナール(ヘリオトロピン)の存する時は共に沈澱し來るが故に不可なり。故に此場合には豫めブローム水を以つてビベロナールを検すべし(絹絲光澤を有する針晶を生ず)。

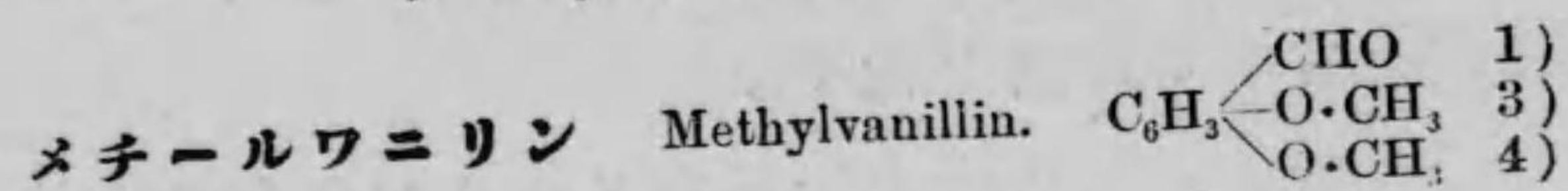
分析を行ふには 0.05—0.15 瓦のワニリンを含める溶液を用ひこれを沈澱せしむるに 10 c.c. 中に 0.10—0.25 瓦のメタ、ニトロベンツヒドラジッドを含める溶液を用ふ。但し此溶液は計算量に要する量の 1.5 倍なり、時々振盪しつつ此混合液を 24 時間放置したる後豫め秤量せるグーチ氏坩堝内に瀘過し洗滌して 2 時間 100—105°C に於て乾燥す、此沈澱の瓦數に 0.4829 を乗じたるものは用ひたる檢體中のワニリンの量を表はす。

上法を用ひワニルラ實中のワニリン量を測定せんには3瓦のワニルラ實に50 c.c.のエーテルを加へて3時間浸出し、エーテルを留出したる後残渣を50 c.c.の水を以つて抽出しメタニトロベンツヒドラチツドにて沈澱す、此際脂肪及びワニリン沈澱す。前者はリグロキンを以つて沈澱を洗滌してワニリンより除去せしむ。

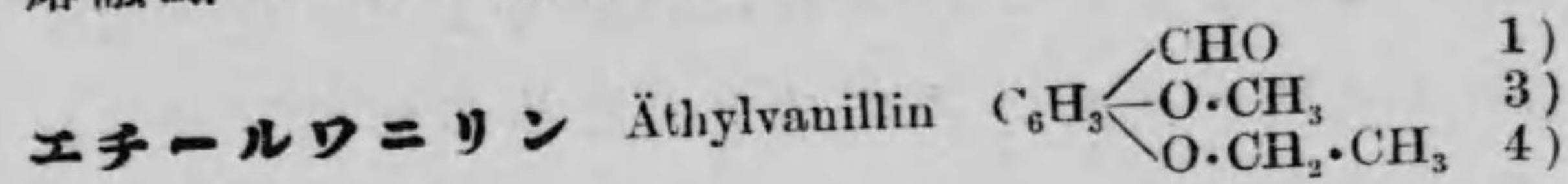
應用。各種の香粧品、菓子、飲料等の賦香料として用ひらる。

本品は大氣中に於て漸次酸化してワニリン酸に變ずるを以つて密栓して貯藏す。又本品は溶液中に於て徐々に分解して褐變するの缺點ありて主として安價の香粧品に多量に使用せらる。

ワニリンのエーテル類



熔融點 42—43°C, 沸騰點 280—285°C.

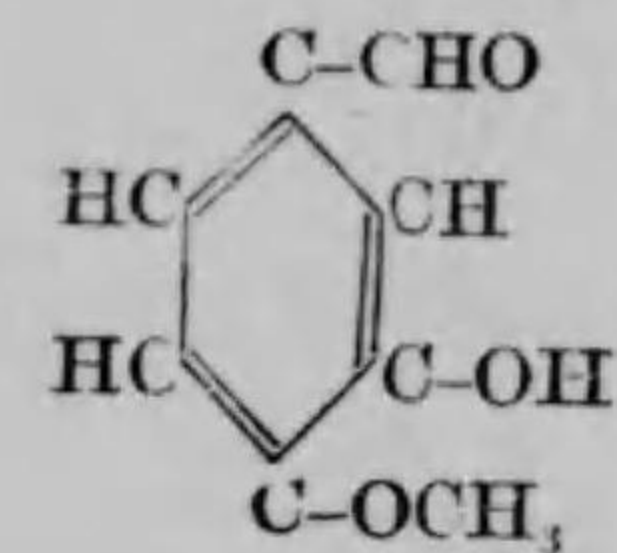


熔融點 64—65°C.

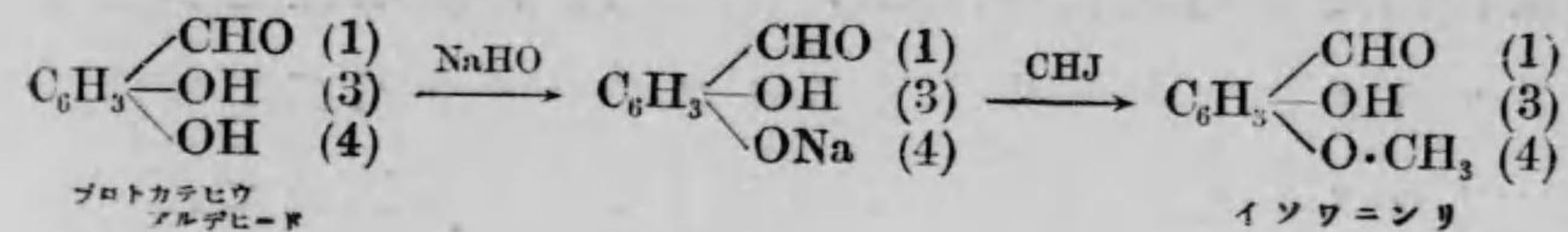
兩者共に無色針狀の結晶にしてワニリンの加里鹽に各々ヨードメチール或はデメチール硫酸並びにヨードエチールを作用せしめて製す。

ワニリン様の爽快なる香氣を有す。

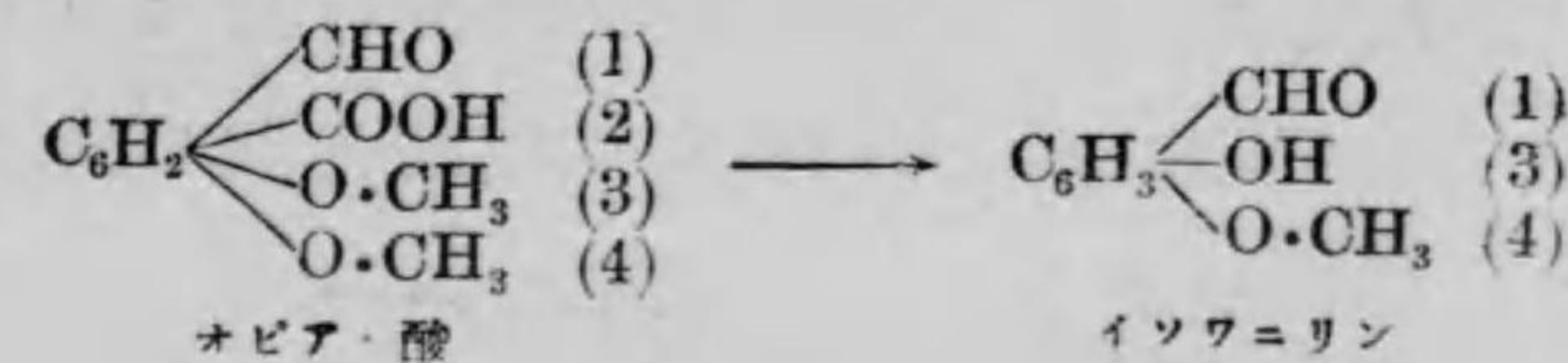
イツワニリン Isovanillin.



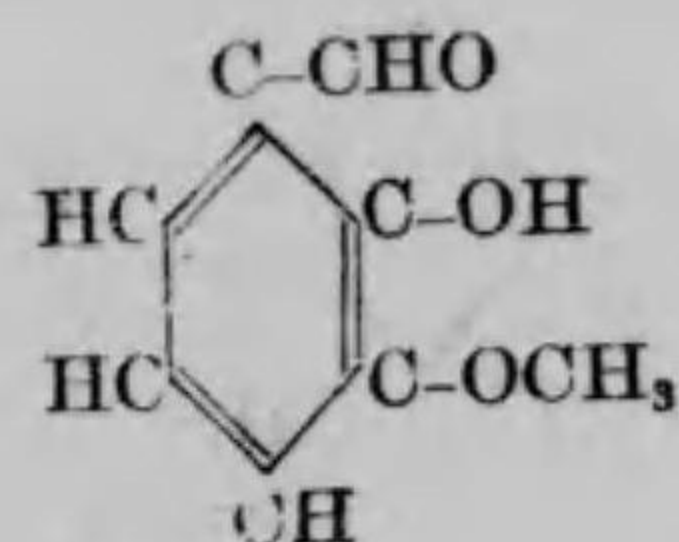
製法。本品は二三のワニリン製法に於て副産物として生成す。プロトカタヒウアルデヒドよりワニリンを製する條に於て記せる如くプロトカタヒウアルデヒドの兩水酸基はその性質を異にしてアルカリを加へてモノメタル鹽類を作りこれにメロゲメチールを作用せしむる場合にはメチール基はバラの位置に入りてイツワニリンを生ずるものなり。これに反しアセチール基はメタの位置に入りてワニリンを生ず(獨逸特許 63007)。



ウエグシャイデル氏 (Wegscheider, Mon. Chem. 3, 791.) は4分のオビアン酸に8分の鹽酸(比重1.196)及び30分の水を加へ3時間160—170°Cに過熱し冷却後析出したる結晶を熱湯より再結晶してイツワニリンを製せり。

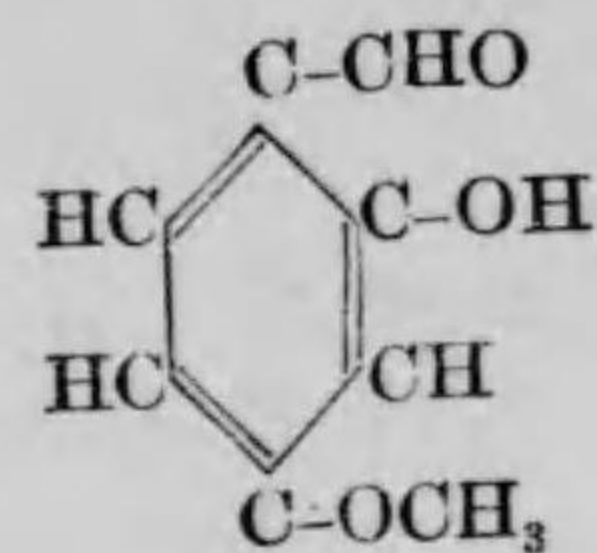


メタメトキシサリチールアルデヒード

m-Methoxysalicylaldehyd.

本品はワニリンの一同質異性體にしてグアヤコール⁽¹⁾、⁽³⁾ $C_6H_4(OCH_3)(OH)$ にクロロホルム及び加里滴液を作用せしむる際ワニリンと共に生成す。ワニリン様の香氣を有する黄色の油にして沸騰點 $264-268^{\circ}C$ なり。稀薄酒精溶液は鹽化鐵に依り青色を呈す。

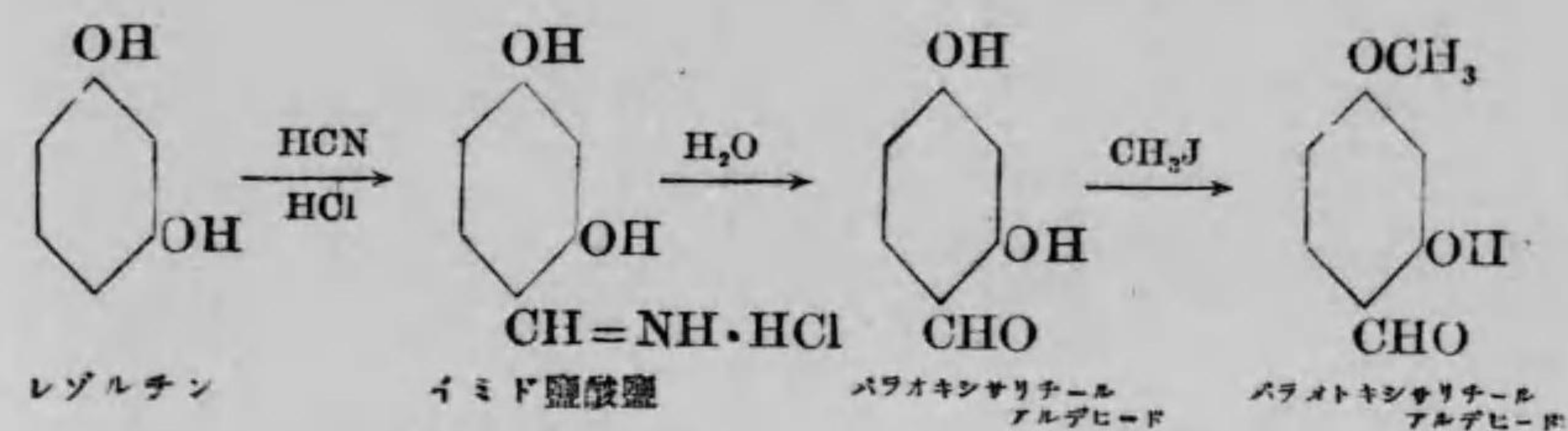
パラメトキシサリチールアルデヒード

p-Methoxysalicylaldehyd.

製法。著者等の實驗に據れば好收量を以つてレゾルチンより合成的に本品を製し得たり、今實驗せる所を記すれば大略次の如し。

先づガッターマン氏法 (Gattermann u. Kobner, Ber. 32, 281.) を参照し、寒劑を以て冷却せるレゾルチンの無水エ

ーテル溶液に液化せる青酸を加へ次に乾燥鹽酸瓦斯を通ずればエーテルに不溶のイミド鹽析出するを以つてこれを熱湯にて分解すればアルデヒードを得。次に得たるパラオキシサリチールアルデヒードは獨逸特許 214153 を参照して之れを炭酸ソーダ液及びヨードメチール或はチメチール硫酸と處理すれば容易に且つ好收量を以つてパラメトキシサリチールアルデヒードを得るものなり。化學的變化を示せば次の如し。



實驗の部。

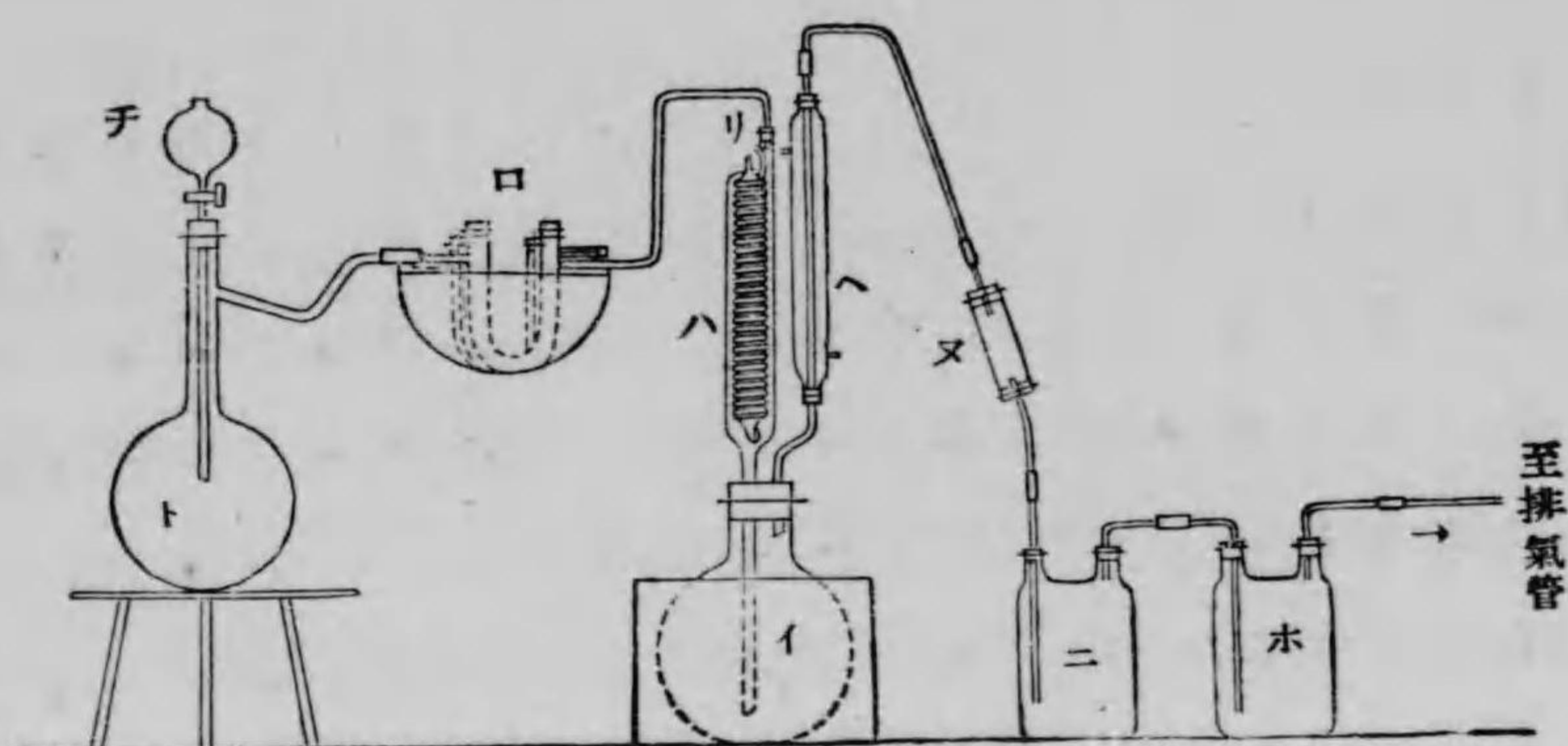
(a) パラオキシサリチールアルデヒード(レゾルチールアルデヒード)の製法。

本品はガッターマン青酸法 (Ber. 32, 287.) に依り副産物を生成することなく殆んど定量的の收得量を以つて製し得べし。著者等再三の實驗に依り次の如く操作するを最も良しとす。

先づ廣口コルベン(イ)に10分の精製レゾルチン及び30分の無水エーテルを容れて溶解し氷及び食鹽を以つて能く冷却す。コルベンは二口を穿てるゴム栓を以つて

密栓しその一口にはエーテル溶液中にその下端を侵せる還流冷却器を挿入し、其上部は三つのU字管(ロ)を介して青酸瓦斯発生機(ハ)に連絡す、但し三つのU字管(ロ)の内初めの一つは空管他の二つには一度熔融せる鹽化カルチウムを填充しこれを一系列に相積疊せしめて40°C内外の温湯中に侵してを通過する青酸瓦斯を完全に乾燥せしむ。廣口コルベンの他の一口にはガラス管を挿入

第十六圖



してゴム管に依りこれを約30°の角度に傾斜せる小冷却器(〜)と連絡し次にカルチウム管(ヌ)を介して二つの洗滌瓶(ニ)(ホ)に連絡す。此等の洗滌瓶には硫酸亞酸化鐵及びアルカリの混合溶液を入れエーテルに吸収されざる青酸を伯林青に變ぜしむるものとす。最後にガラス管を以つて室外に導く。装置はすべてゴム管、ゴム栓を以つて氣密に連結せしむ。

今計算量の液化青酸(3.5分)を生成するよりも少々過剰の青酸加里を水に溶解し(少々濃厚に)青酸發生機附屬の分液漏斗(チ)内に容れ、青酸發生コルベン(ト)内には同量の水を以つて稀釋したる濃硫酸を入れ之れに徐々に青酸加里水溶液を滴下する時は激しく青酸を發生し40—45°Cに温められたるカルチウム管を通りて乾燥し還流冷却器に於て完全に液化せられて能く寒劑を以つて冷却せるレゾルチンのエーテル溶液中に滴下し吸収せらる。

操作は注意して徐々に行ひ最後に過剰の青酸は硫酸鐵アルカリ混液中にてペルリーネル青を生成す。青酸を通じ終りたる後還流冷却器の上端(リ)に於て敏速に青酸發生機を鹽酸發生機と交換す。此際注意せざれば非常に激毒ある青酸瓦斯を發散すべし。次に寒劑を除き、乾燥せる鹽酸瓦斯を徐々に通ずれば多少反應熱を生じ來るを以つて時々冷水にて冷却す。然る時は暫時にして透明橙黄色のエーテル溶液は濁濁し來るが故に絶えずコルベンを振盪す。エーテルに不溶のイミド鹽酸鹽の完全に析出するに至らば鹽酸を通ずるを止め一夜放置したる後コルベン内容物より多少青酸を含有する透明のエーテルを注意して傾斜し、尙2—3回無水エーテルを以つて結晶を洗滌したる後40分の熱湯を徐々に注加すれば激しく反應してアルデヒドに分解す。尙暫時

水浴上に煮沸したる上、冷後多量に析出する結晶を吸引濾過し 2-3 回少量の水にて洗滌したる後乾燥し沸騰ベンツオールより再結晶すべし。

本法は青酸を取扱ふの危険あれども装置を氣密に連絡せしむれば製法甚だ簡單にして他法に比し殆んど副産物を生成せず且つ收得量殆んど定量的なり。無色針狀の結晶にてし熔融點 134°C なり。

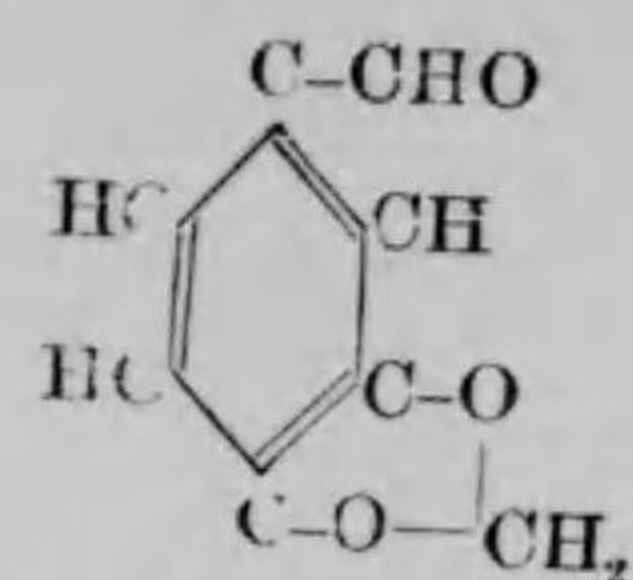
(b) パラメトキシサリチールアルデヒドの製法。

本品は獨逸特許 21453 (Kalle & Co.) に依り上に得たるパラオキシサリチールアルテヒドより好收量にて製し得。但し本品は從來製造甚だ困難とせられたるもメチール化の際可及的過剰のアルカリを避くる事に依りて容易に達せらるゝものとす。

10 分のパラオキシサリチールアルデヒドを 15 分の結晶炭酸曹達及び 80 分の水より成れる混液に溶解せしめこれに 13-14 分のヨードメチールを加へ還流冷却器を附して常壓又は水銀柱加壓の下に水浴上に於て熱し最早ヨードメチールの油滴を見ざるに至り冷後稀硫酸を以つて酸性にし水蒸氣蒸餾に附するか或はエーテルにて抽出し後得たる結晶をリグロキン又はベンツオールより再結晶すべし。本法はヨードメチールの代りに 10-15 分のヂメチール硫酸を用ひ $70-80^{\circ}\text{C}$ の溫度にて水浴上に熱して同様容易に製し得べし。

性狀。爽快なる強きワニリン様及びクマリン様の香氣を有する無色針狀の結晶にして熔融點 41°C 、水に難溶リグロキン及びベンツオールには稍難溶アルコール、エーテル等には容易に溶解す。

ヘリオトロピン Heliotropin.

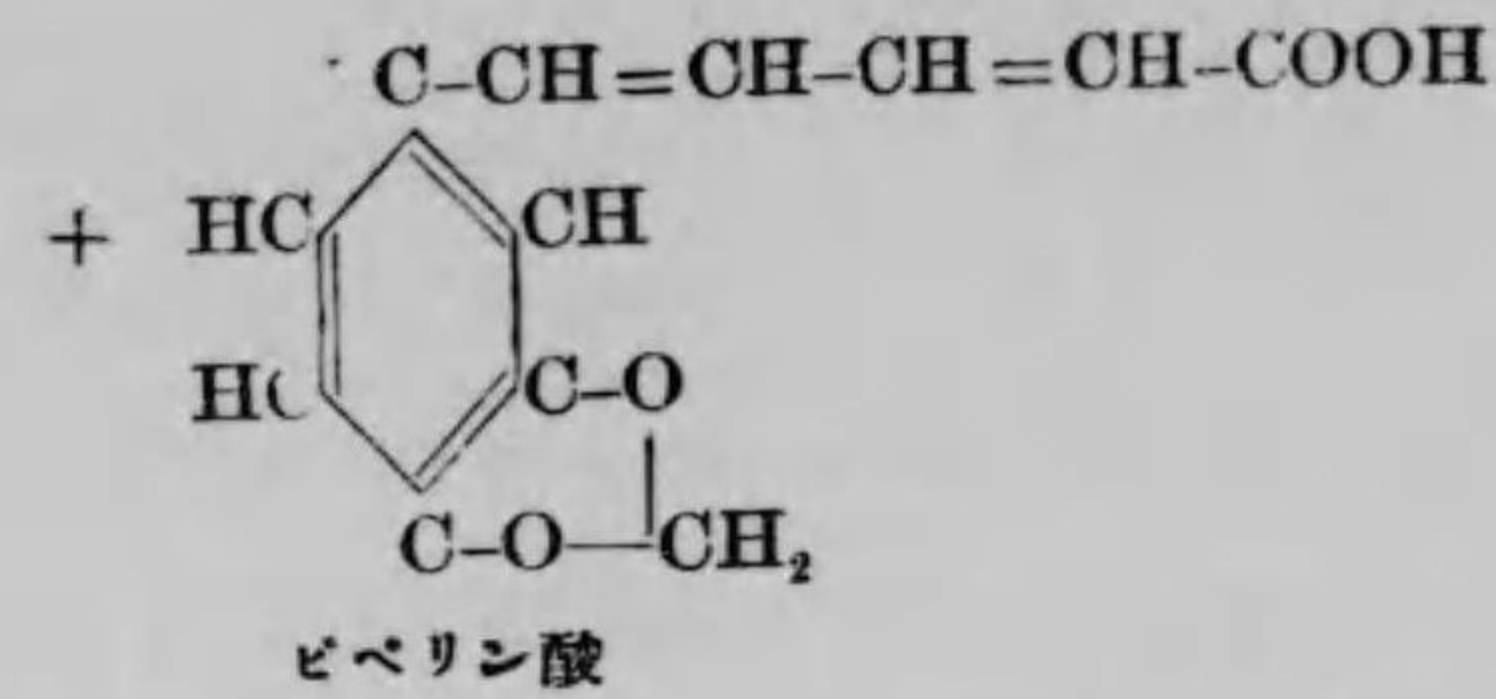
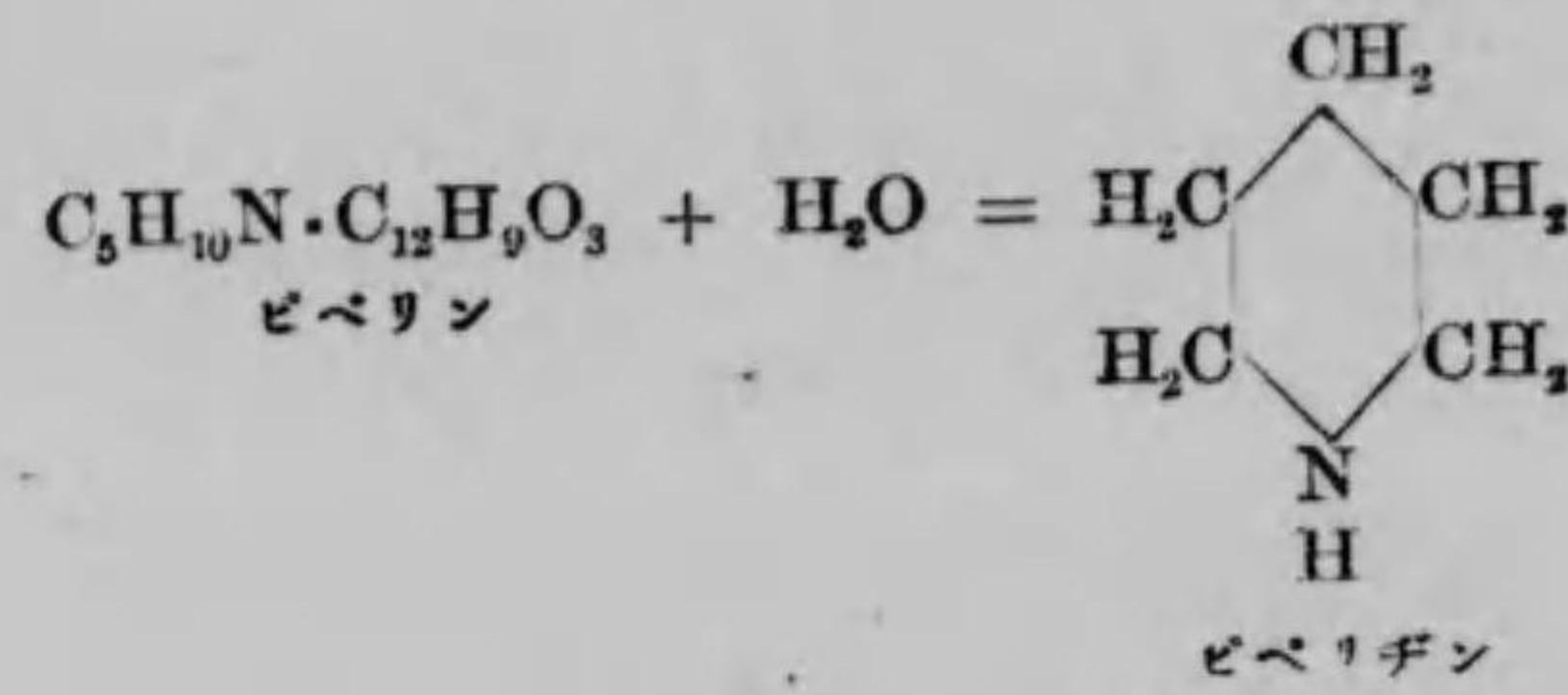


本品は又「ピペロナール」Piperonal とも稱せられ「プロトカタヒウアルデヒドメチレンエーテル」なり。最も重要な人工香料の一にして多量に製造せらる。

天然揮發油中に存すること極めて稀にして唯しもつけ屬スピレア Spirea Ulmaria 花油中に微量に發見せらる。

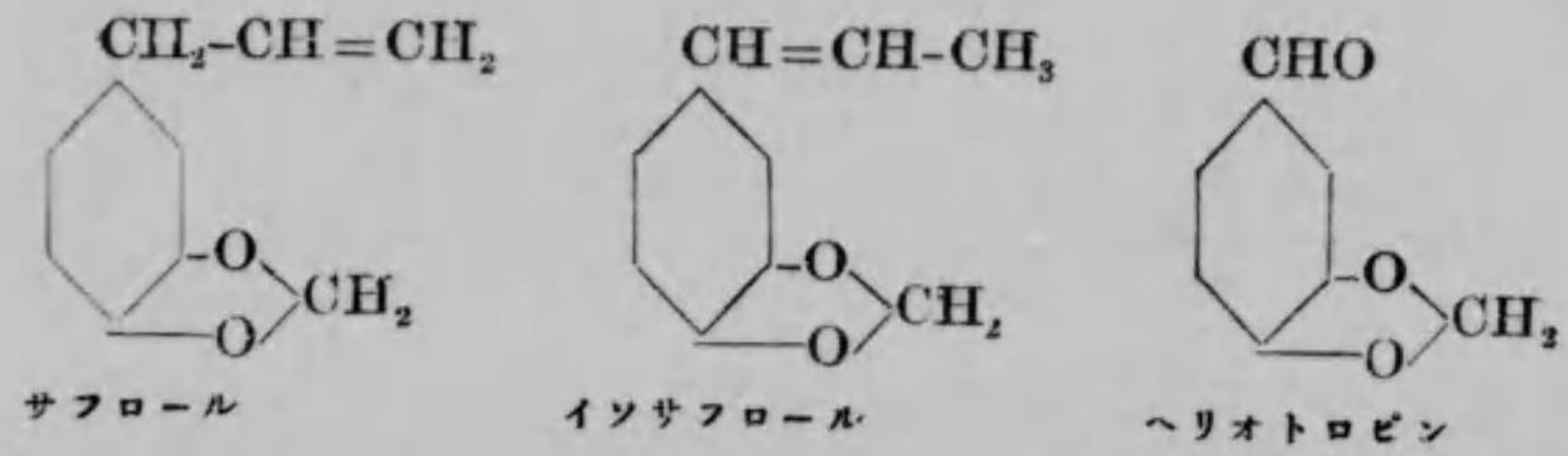
ブッセ氏に據る二三のワニラ果實中に存在する説も未だ非常に疑はしく又ヘリオトロプ花等のヘリオトロピン香氣に就きても果してヘリオトロピンの存在に依るや否や確定せられず。

製法。従前は白胡椒中に含まるゝピペリン $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ をアルコール製加里滴液 (1 分のピペリン、1 分の苛性加里及び 5 分のアルコール) と共に還流冷却器を附して 24 時間煮沸すればピペリヂン $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ 及びピペリン酸 $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_4$ に分解す。

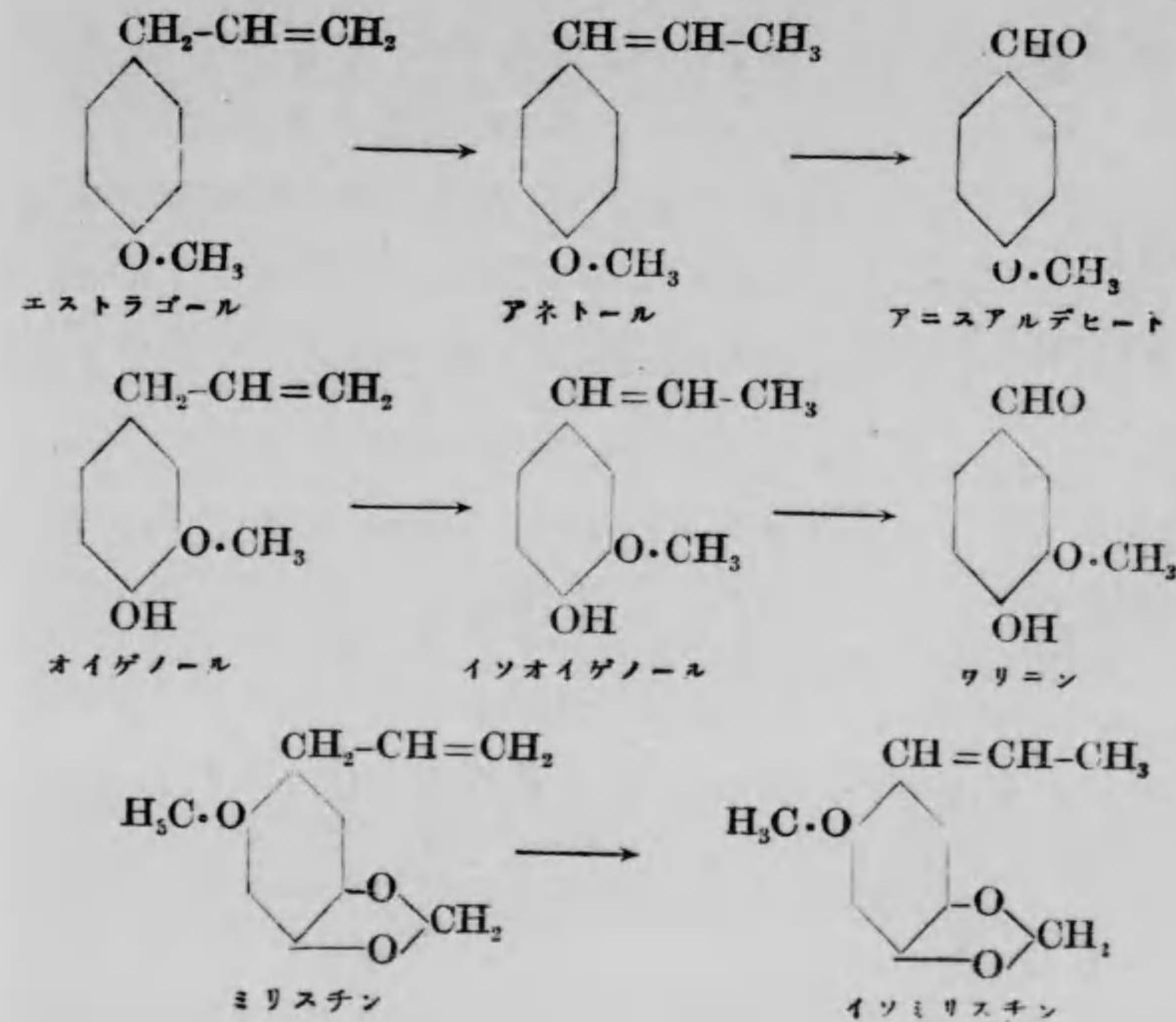


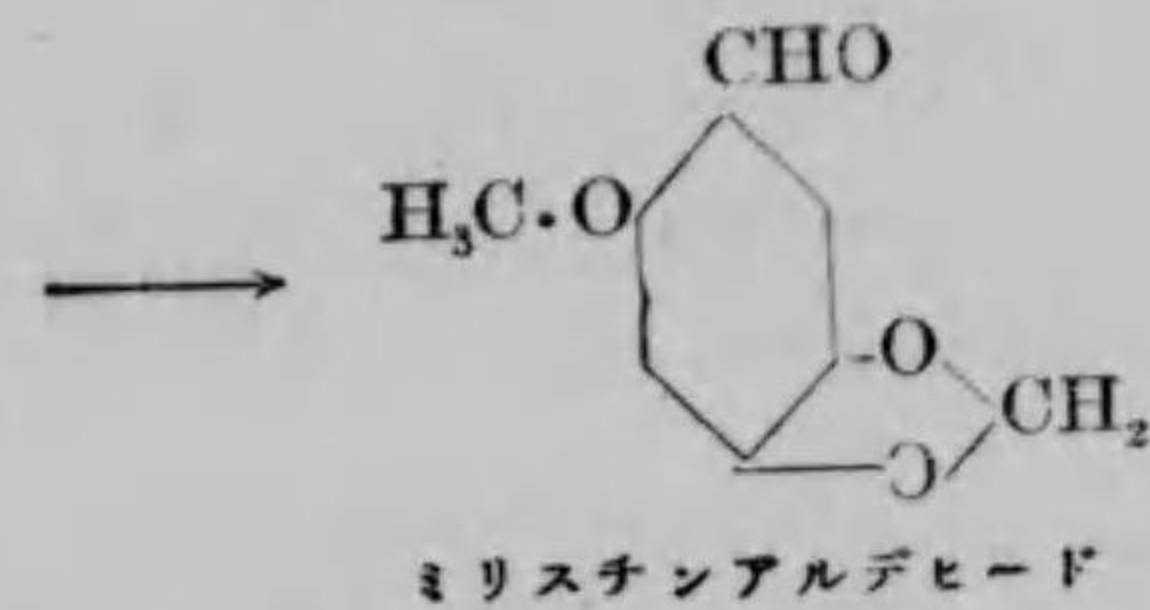
次に此ビベリン酸の加里鹽 1 分を熱湯 24 分に溶解したる溶液に 3 分の過マンガン酸加里及び 40 分の水より成れる溶液を徐々に加へて酸化し生成せる黒褐色の反應液に水蒸氣を通ずれば餾液より冷却後大部分のビベロナル析出し一部はエーテルにて抽出して得らる。

現今は主としてサフロールを原料として本品を製す。而してサフロールを直接に酸化すれば生成するヘリオトロピンの量少なく之れを先づ異性體なるイツサフロールに變じたる後酸化すれば容易にヘリオトロピンを生成す。此理由は次に示すが如くサフロール及びイツサフロールの構造より考ふる時は明かなるべし。



即ちサフロールをアルカリと處理してアリール基 $-CH_2-CH=CH_2$ をプロペニール基 $-CH=CH-CH_3$ に變じ之れを酸化すれば容易に二重結合より分解してアルデヒド基に變じヘリオトロピンを生成し得るものにして此事實はサフロールよりワニリンを製するが如く他にも同様の場合多し。例へば次の如し。





ヘリオトロピン製造の原料たるサフロールは米國に産する *Sassafras officinalis* の根の木質部及び皮部を蒸餾して得らるゝサツサfras油及び我臺灣を主産地とする樟腦油又は樟腦赤油を分餾して多量に製せらる。

最近永井彰一郎氏樟腦油よりヘリオトロピン製法に就きて『工業化學雜誌大正九年一月及び二月號』は詳細なる本品製法實驗を發表し從來の製法に多大の改良を加へられたり。仍つて此處にその大略を抄記すれば次の如し。

製法順序。

- (一) 樟腦油の分餾及び樟腦赤油よりサフロールの分離。
 - (二) サフロールの異性化。
 - (三) イソサフロールの酸化。
 - (四) 粗製ヘリオトロピンの精製。
- (一) 樟腦油は之れを分餾して白油(沸騰點 $170-20^{\circ}\text{C}$)、赤油(沸騰點 $220-360^{\circ}\text{C}$)及び藍油(高温部)の三油とす。

赤油は赤色樟腦油又は黒色樟腦油とも稱し比重 $1.30-1.03$ を示し主成分としてサフロールの外オイゲノール、カルバクロール、カチーネン、カプリル酸等を含有す。赤油の分餾分中 $225-240^{\circ}\text{C}$ の部分にサフロールを含み此のサフロール油を寒劑を以つて強く冷却してサフロールを結晶せしめ油分と分離す。赤油中

のサフロール含量は比重 1.00 より小なるものは 10% 以内なれども比重大となるに従ひ 20% 、 30% 或は屢々 40% に達するものあり(尙サフロールの條参照)。

(二) 異性化方法。

サフロールの異性化法に就いて文献を徴すれば先づグリモー及びリュオット氏(Gramaux u. Ruotte, Ann. 152 88.)は主としてサツサfras油の成分其性質及び誘導體等の研究に際し熔融せる苛性加里上にサフロールの蒸氣を通じ沸點が $231-234^{\circ}\text{C}$ より $245-250^{\circ}\text{C}$ に變じたりと報じ當時に於ては之れをイソサフロールと知らざりき。次にアイクマン氏(Eykman, Ber. 23 [1850], 62.)はサフロールを酒精製加里と熱してイソサフロールを得たり。之れ現今広く用ひらるゝ方法なり。更にチアミチアソ及びジルベル兩氏(Ciamician u. Silber, Ber. 23 [1890], 1159.)はサフロールと酒精及び苛性加里を次の割合に取りて24時間水浴上に煮沸す。サフロール 100 分、苛性加里 25 分、酒精(94% 以上) 500 分。

其他シッフ Schiff 氏はサフロールを金屬ナトリウムと共に密閉管中に於て24時間 $200-250^{\circ}\text{C}$ に熱し、ポーレック Poleck 氏はサフロールを苛性加里及び蟻酸加里、アンゲリー Angeli 氏はナトリウムエチラートと共に數時間、ガスマン Gasmann 氏はアミールアルコール中にて1分のナトリウムと1時間熱し、又ワグネル Wagner 氏は5分のサフロールを1分の苛性加里と共に熱してイソサフロールを製せり。

是等多數の製法中或物は單に純化學的興味上の研究にして工業的に到底行ひ難くアイクマン、チアミチアソ及びジルベル氏等の酒精を用ふる方法は實際的に用ひ得べきものゝ如し。

異性化實驗。

先づ熔融苛性加里の上にサフロール蒸氣を通じ又はサフロールに其 $\frac{1}{5}$ 量の苛性加里を加へ還流冷却器を附したる器中に於て熱し又等量の苛性加里及びサフロールを煮沸せしむる場合に於てサフロール及びイソサフロールは其沸騰點に於て

は苛性加里の作用に依り一部重合或は分解等を起すものにして永井氏は高温度(200-250°C)に於て行はずこれより30-40°C低き180-200°C前後に於て行ひ好收得量を得たり。異性化法に於ける苛性加里の量、熱したる温度及び時間等に就きて永井氏の實驗したる所次の如し。

(A) 苛性加里のみに依る異性化實驗。

先づ廣口長頸のフラスコ(容量250 c.c.)に100 c.c.のサフロールを入れ之れに苛性加里20瓦を速かに粉細して水分を吸収せざるものを加へ油浴内に於て180-200°Cに於て2時間激しく攪拌しつゝ熱すれば混合物は漸次褐色を呈し遂に黒色に變ず、作用後直ちに傾瀉すれば苛性加里は其儘流出するが故に先づ油浴よりフラスコを引き上げ放置すれば苛性加里は固結し上部に淡褐透明の油分を分離す、之れを傾瀉す。又固結せるフラスコ中の苛性加里は暗褐色を呈し水を注加して溶解せしむれば亦多少の油分を得、此油分の比重は1.12511なり。

温度の影響。一般化學的反應が温度の上昇に著く左右せらるゝ事及び既成の異性化實驗より考ふるれば餘り低温を用ふかべらざる事明かなれば100°, 150°, 200°C位及び230°C(沸騰點)前後の四つの場合に於て行ひ且つ最後の場合に於てのみ還流冷却器を附し、時間を4時間、苛性加里の量を20瓦となせしに100-150°Cに於ては作用不十分180-200°C前後最も良く230°Cに於ては重合分解作用を伴ふこと明かになれり。180-200°C前後に於て變性率86%を得たり。

苛性加里の影響。150°C以下に於ては苛性加里の量を更に多くするも變性率に著しき差なかるべく200°C前後に於て最も良好なり。然れども230°C前後の場合に苛性加里の量を減少すれば如何、又200°C前後の場合に於ける苛性加里の量及び時間等に就きては未知なり。故に苛性加里の量を増減し之れを200°C-230°Cの兩場合に就いて研究せり。

(1) 200°C前後の場合に於ては時間を4時間とし苛性加里の

量を5, 10, 15, 20及び25瓦に増加して行ひ油分を洗滌乾燥後蒸餾しその結果15-25瓦を最も良好とす。

(2) 230°C前後の場合に於ては時間は2時間、苛性加里を5, 10, 15及び25瓦の4回に就いて行ふに此場合には230°Cは高温に失し苛性加里の爲めに重合及び分解するを知れり。

時間の影響。時間を長くすれば一見變性率は高上せらるゝが如しと雖ども同時に副反應を起すものなり、即ち苛性加里の量は15瓦及び20瓦前後を用ひ温度は200°C前後を採用することとし時間を種々に變化して2, 4, 及び8時間等となし8回の實驗の結果4-8時間迄を最良とし夫れ以上に時間を延長すれば副作用に依りて變性率は却つて低下せらる。

以上實驗の結果を綜合すれば次の如し。

(a) 温度。180-200°C前後に於て油浴其他を用ふ、230°C以上に於ては變性激しけれども重合分解等を受け150°C以下は變性極めて鈍く到底用ふべからず。

(b) 苛性加里量。サフロールに對して約15-25%を用ひ殊に20%前後を最も可しとす。

(c) 時間。4-8時間を可とす。其内5-6時間最も可なり。

苛性加里の回收。變性作用後冷却固化し上部の油分を分てる後水に溶解し尙機械的に含まれたる油分をも分離したる苛性加里溶液は暗褐色を呈す。之を次第に煮つめ表面に膜皮を生ずる頃には色淡くなり冷却固化したる苛性加里は淡褐色なり。試みにその回收量を見るに85.22%なり。猶之れに硝石を加えて溶解し酸化脱色すれば新しき苛性加里を用ふると同様の變性率を得。

最良條件に依りたる實驗結果。上記の實驗即ち300 c.c.のサフロールを取り苛性加里450瓦、作用温度180-200°C作用時間5時間即ち最良條件に依りて行ひたる結果は變性率90%以上の好成绩を得たり。

(3) 酒精性加里液に依る異性化實驗。

苛性加里の接觸面を増加するに就きて前回の諸實驗の如く機械的の攪拌をなすものゝ外溶剤を用ふるものとしては酒精を用ふる方法にして今チアミチアン及びジルベル氏方法の大要を示せばサフロール100分に苛性加里250分及び酒精(95%以上)500分の混液を加へ還流冷却器を附して24時間煮沸せしめ後水を加へて稍稀釋しアルコールを餾去すれば残液は2層より成り上層なる油分を分ち鹽化カルチウムにて乾燥し後蒸餾してイツサフロールを得るものなり。

要するに此方法はサフロール及び苛性加里を同時に溶解する溶剤として酒精を用ひ接觸作用を助けしむるものにして併せて攪拌すれば一層良好なる結果を得。

サフロール100 c.c. 苛性加里125 瓦、酒精(重量含量91.8%) 250 c.c. を取り1リートの三頸コルペンに苛性加里を速かに粉碎して容れこれに酒精を加へて水浴上に熱すること20分にして終り之れにサフロールを加へて加熱及び攪拌を持續す、後蒸氣を通じ酒精を餾去せばコルペン内の残液は暗褐色をなし二層をなす。上層の油分を取り93 c.c. を得。鹽化カルチウムにて水分を去り蒸餾に附し變性率77.3%を得たり。

時間の影響。

8時間にては不十分なれども16時間以上24時間となすも收得量に於て大なる増加なし。

數回の實驗の結果次の如く行ふを良しとす。

サフロール(比重1,1063),	100 c.c. (110,63 瓦)	1,0 分
苛性加里	50 瓦	0,5 分
酒精(比重0,8182)	125 c.c. (102,30 瓦)	1,0 分

即ちサフロール1量に對し苛性加里0,5酒精1量の割合にて還流冷却器を附し煮沸(約94—95°C)しつゝ4—5時間にて終り後靜置冷却して下層の油分を分ち、尙上層の酒精加里液中の油分をも回収し洗滌後乾燥及び蒸餾に依りて大略82—83%の變性率

を得たり。

然るに此上層の酒精加里液に更に新しきサフロールを加へて同様に處理し殆んど同收量を得たり。故に試みに此方法を幾回迄繰返し得るかを見んと欲し次に示すが如く反覆して異性化實驗を行ひたり。但し毎日蒸餾の結果未變化の油分は次回に加へて行ふことゝせり。

3回にて止め酒精性加里中の油分をも回収せるものと4回迄行ひたる結果を比較すれば3回にて終りたるものは平均83,0%, 4回迄行ひたるものは平均73,05%の變性率を得たり。之れに依りて見れば前場合の結果は1回の結果と毫も劣る所なく酒精及び苛性加里の附加量は1回の $\frac{1}{3}$ 量にて足り尙3回分を合せて蒸餾を行へば1回にて精製十分なり。然れども4—5回と行へば酒精及び苛性加里等の附加は別に増加するを要せざれども全體の成績の低下著しく到底實行し得べきにあらざり。故に此反覆異性化に依り $\frac{1}{3}$ 量迄苛性加里を減じ得べく實行上にも有效なるものと考へらる。

(三) イツサフロールの酸化。

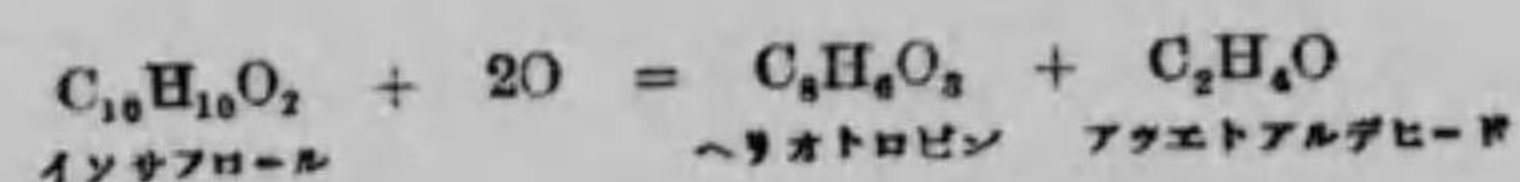
文献を參考すれば本酸化法にはボレツク氏(Foleck, Ber. 19, 1094; Ber. 23, 2861.)に依る過マンガン酸加里、アイクマン氏(Eykman, Ber. 23, 864.)チアミチアン及びジルベル兩氏(Ciamician u. Silber; Ber. 23, 1190)等に依る重クローム酸加里酸化法あり。酸化成績物に關する多數の報告を參考すればサフロール及びイツサロールのベンゾール環はヘリオトロピン、ピペロニール酸、ピペロニールケトン酸等となり、又側鎖の方は種々の有機酸及びアルデヒド等に變ず。ボレツク氏は炭酸、蟻酸、蓚酸等を得れどもプロピオン酸を作らずと報ぜり。

(A) 重クローム酸加里に依る酸化實驗。

本酸化法に於ける酸化前の割合及び種々の酸化條件等に關して研究せし所大要次の如し。

イツサフロールの酸化が假に次の如く簡單に行はれるゝも

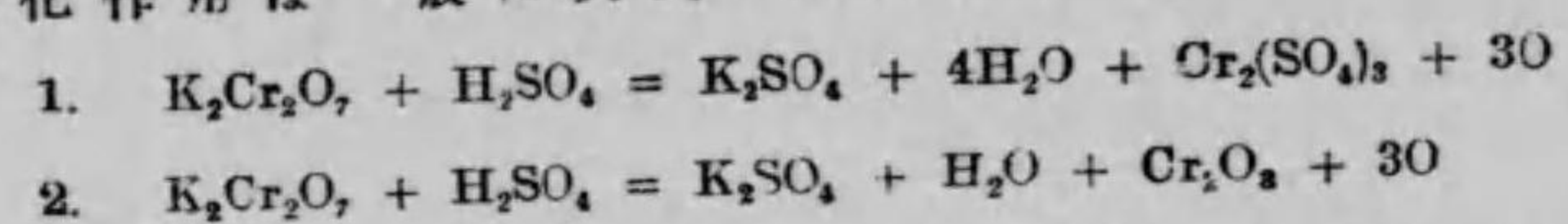
のとすれば



之れに要する重クロム酸加里及び硫酸の量に關しチアマ
チアン及びジルベル兩氏の示せる割合即ち

イソサフロール	5 瓦	1.0 分
重クロム酸加里	25 瓦	5.0 分
硫酸	8 瓦	1.6 分
水	80 瓦	16.0 分

に於て硫酸の量著しく少量なり。重クロム酸加里及び硫酸
液の酸化作用は一般に次式 1 に依るものにして



計算の結果重クロム酸加里 25 瓦に對して硫酸 33 瓦を要し
上記の 8 瓦は著しく少量なり若し式 2 に依れば硫酸は 8.3 瓦と
なりて上記の 8 瓦に近し、然れども一般に重クロム酸加里硫
酸液の酸化に於ては常に硫酸は過剰に使用すべく、今式 1 を採
用し猶この硫酸量をこれより減少し得るやに關しても研究せ
り。

又重クロム酸加里酸液のイソサフロールに對する割合も
前兩氏の割合即ちイソサフロールに酸素 1 分子の割合にては
ボレック氏の報ずる如く酸化の際他の種々の酸化副成物生成
するため不十分に於てその理論的要量の幾倍を以て十分なる
や其他温度及び酸化液の作用操作等に關して各數回の實驗を
重ねその結果を綜合すれば次の如し。

(イ) 酸化剤の量。各 1 分子宛のイソサフロール及び酸素反
應して各 1 分子宛のヘリオトロピン及びアツェトアルデヒ
ドを生成する式の量に酸化剤を用ふることは種々の酸化副成
物のために不足にして少くとも其 2-3 倍を用ふべく 25 倍前後
最も可なり。

(ロ) 重クロム酸加里は 15-20% の濃度又は大約イソサフロ
ールの 2) 倍容積となし、硫酸は重クロム酸加里 1 分子に對し
4 分子に相當する割合に用ふる最も可とす。但し稍減少する
も可なりども $\frac{1}{2}$ 以下となすを得ず $\frac{2}{3}$ 位を用ふる事種々の點よ
り考て最も可なり。

(ハ) 酸化剤の添加法。滴下法を最も良しとし充分細滴とし
て加ふべく最初少量の水を加へて油分を細滴として散らしむ
るを可とす。

(ニ) 酸化作用時間。4-6 時間に滴下の初めより充分に攪拌
し、滴下の終りたる後更に 1-2 時間攪拌を續け酸化の完全を期
す。

(ホ) 酸化温度。最初 30-40°C より初め後酸化の進むに従ひ上
昇し易し、されど 50-60°C に保たしむるを可とす。

以上の方法に依りて生成率 40-50% を得たり。

(B) 過マンガン酸加里に依る酸化實驗。

中性及びアルカリ性溶液の 2-4% 液を用ひ、種々實驗を重ね
たるも此酸化剤が此場合に示す特性としてアルデヒド形の
ヘリオトロピンに止まらず、カルボキシール群を有するピペロ
ニール酸となり従つてその生成率僅かに 10% 以下に過ぎず且
つ酸化剤の容量過大にして不使なり。猶酸性溶液に依れば酸
化の結果は更に不良にして要するにすべて此の方法に依る酸
化はピペロニール酸の生成率のみ大にして到底實用上望みた
し。

(四) ヘリオトロピンの分離及び精製法。

(A) 酸化液より粗製ヘリオトロピンの分離實驗。

從來分離法として記載されたる水蒸氣蒸餾法は蒸餾不完全
にして且つ濾過中の損失イソサフロールの混入等の外に蒸氣
蒸餾に要する加熱費及び手数の點に於て多くの缺點を有し到
底有利に行ふを得ざるものなり。故に溶剤を用ふるを可とす。
溶剤としてはエーテル又はトルオール、キシロール等を最も便

とす。エーテルは最も取扱ひ易く便利にして多く之れを用ひたれども水に對して溶解する事多く(25°Cに於て11.1倍の水に溶解す)且つ揮發し易くして後方の操作即ち酸性亞硫酸ソーダと加成物を作る場合に振盪及び濾過の間に損失する量多く且つ作業困難のため寧ろキシロールを以つて抽出するを優むるものとす。

キシロールは其比重0.88, 沸騰點139°C(主としてメタキシロール)なるを以て揮發も少く最も便利に用ひられ一回用ひたるものは蒸餾精製して再三使用することを得べく尙蒸餾の際溶解せるイソサフロールも回収して用ひ得べし。

(B) ヘリオトロピンよりイソサフロールの分離實驗。

分離法としては從來の如く酸性亞硫酸ソーダを以つて加成物を作らしむる方法を採用す。即ちエーテル又はキシロールにて抽出したるものに酸性亞硫酸ソーダの飽和溶液(30-35°Bé.)を過剰に加へて強く攪拌す。ヘリオトロピン少く酸性亞硫酸ソーダ液の稀き時は最初數分間は加成物を作らず15分前後にして白色粥狀となる。濃厚なる時は直ちに全體固形物となり攪拌困難なり。後之れを充分濾過壓搾して溶劑及び酸性亞硫酸ソーダの残りを分離し更に少量のアルコールを注ぎて洗滌して附着せる油分等を除き乾燥せしむ。若し最後にエーテルを用ひて洗滌したる場合には非常に乾燥に便なり。日光空氣に長く觸るれば表面赤褐色を呈することあり。

次に此酸性亞硫酸ソーダ加成物の分解には酸又はアルカリの何れを用ふるも可なれども各長短あり。

(イ) 酸を用ひて分解する場合。計算量より稍過剰の稀硫酸(一般に20-30°Bé.のものを用ふ、今20°Bé.のものを用ひたり。)を充分乾燥粉狀となせる加成物に加へ攪拌して粥狀となさば盛んに亞硫酸瓦斯を發生す、然れども亞硫酸の發生は一晝夜を経るも猶止まず、常溫常壓に於て此分解は極めて徐々にして時間を要する事多大なり、加熱すれば分解迅速なれども得る所のヘリ

オトロピンは此ために分解して着色、芳香を害する恐れあり、而して常溫にて減壓の下に行へば分解迅速にして着色等を起さず極めて良好なる結果を得、且つ亞硫酸の回収に依りて再び酸性亞硫酸ソーダを作りて加成物の製造に用ひ得べし。

(ロ) アルカリを用ひて分解する場合。アルカリは苛性アルカリ或は炭酸アルカリ何れを用ふるも可なり、その濃度も極めて稀薄なるものにして充分なり、苛性加里、苛性ソーダ及び炭酸ソーダの三種を用ひその濃度を5%溶液とせば酸の場合の如く亞硫酸瓦斯を發生することなく、従つて減壓等を行ふ必要なく速に分解するを得、即ち常壓常溫に於てアルカリ稀釋液を稍過剰に加へ時々攪拌して分解を促せば4-6時間にして食鹽の如き結晶粒をなして器底に沈み着色することなく僅かに淡黄色なり、苛性加里を最も便利とす。

以上酸或はアルカリの何れを用ふべきかその優劣に就きては直ちに決定し難きも注意して加熱を避けて行へば淡黄色の砂の如き結晶粒を得べし而して酸の場合には減壓装置を用ふれば分解に依りて生ずる亞硫酸瓦斯を回収し得る點あり、アルカリの場合には稍時間を要すれども亞硫酸等に依る面倒を見ず。

(C) 粗製ヘリオトロピンの精製實驗。

精製は主として溶劑より再結晶法に依るものにして水、エーテル、メチールアルコール及び石油エーテル何れも精製の目的に適せず。

70%酒精を用ひ稍加溫して粗製ヘリオトロピンを溶解せしめ放冷すれば白色乳狀の液となり結晶を生じ壁に附着す、充分結晶を出したる後稍褐色となれる母液を分ち水洗して乾燥す洗滌液は70%酒精を作るに用ひ母液と共に尙數回粗製品を滌かすに用ふ。以上の如くして一回精製したる儘のものは尙幾分着色せり、故に更に一回上の方法を反覆すれば殆んど純白となる。然れども結晶を餘り永く空氣又は日光に觸れしむれば

着色し來るを以つて暗所にて結晶せしむるを可とす。

實驗の結果を表示すれば		精製品	收得率
第1回	粗製ヘリオトロピン	8.74 瓦	7.96 瓦 91.1 %
第2回	第1回精製品	7.96 瓦	7.57 瓦 95.2 %

故に原料に比し2回の精製に依りて86.7%となる。勿論結晶の際の母液及び洗滌水等は連続して行ふ場合には殆んど回収せらるゝに依り損失は従つて少なかるべし。故に以上全實驗の結果を考ふれば100瓦のサフロールを用ひて約35.5瓦の精製ヘリオトロピンを得べし。最後に次の一實驗を附記せり。

酸性亞硫酸ソーダ加成物に依りてヘリオトロピンよりイソサフロールを分離せんとする方法に代ふるに若しイソサフロール或はヘリオトロピンの一方のみ溶解せしめ得べき溶剤あらば最も便利なるべしと思考し、數種の溶剤を用ひイソサフロール及びヘリオトロピンに対する溶解度を試みたるに石油エーテルはイソサフロールを等容に溶解すれどもヘリオトロピンは僅かに $\frac{2.4}{100}$ の溶解度を有するに過ぎざるを知り次の實驗行ひたり。石油エーテルの60—80°Cに餾出するヘクサンに近きもの(比重0.679)を用ひ酸化液より生成せる粗製ヘリオトロピンを水蒸氣蒸餾に依りて分離したる固形物(未變化のイソサフロール含有)7.29瓦を取り粒狀に碎き、之に上の石油エーテル12瓦を加へて常溫に於て溶かし得べきだけ充分に溶かし濾過したるに不溶のヘリオトロピンは6.381瓦にして黄色極めて薄く殆んど再結晶の必要なし。故に此差0.909瓦なり。石油エーテル12瓦中には計算上0.288瓦のヘリオトロピンを溶解し來るべければ $0.909 - 0.288 = 0.621$ 瓦はイソサフロールなるべし。即ち石油エーテルは黄色を帯び蒸發したるに少量のヘリオトロピンを析出し最後の油狀物を残せり、之れ即ち未變化のイソサフロールなるべし。

故に酸化後蒸氣蒸餾と此石油エーテル溶出に依りて以上に記し來れる三段の精製法を省き得べき哉と考へらる。然れど

も蒸氣蒸餾の際に遭遇する多くの不利なる點及び石油エーテル溶出のみにてヘリオトロピンの製品として十分なるやの點に關しては追つて報ずるあらんとすと記せり。(以上)

ヘリオトロピンの工業的製法。

本品工業的製法として參考すべきものをその儘記載す。宜しく製造者は上記永井氏實驗報告に依りて實際上改良せらるゝ所あるべし。

本製造行程は上記と同様に之れを分ちて三となす、即ち(1)イソサフロールの製造 (2)イソサフロールの酸化 (3)ヘリオトロピンの精製。

1. サリチールアルデヒドの場合に記したる蒸餾罐に酒精(96%以上)290瓦及び熔融して細碎せる成可く無水の工業苛性加里140瓦を容れ還流冷却器を連絡し同時に攪拌しつゝ煮沸して溶解せしむ。之れに216瓦のサフロールを加へ攪拌しつゝ約24時間煮沸す。此際壓力下にてこの異性化を行へば著しく時間を短縮し得べし。時間經過後その一少部分を取り之れに水を加へて稀釋し折出せる油分の沸騰點を検し、完全にイソサフロールに變じたるを知らば罐の内容物に約5瓦の水を注加し蒸餾罐を蒸餾冷却器に連絡し間接蒸氣を通じて酒精を餾去す。然る後殘留物を冷却せしめ上面に存ずる油分と下層の加里滴液とを分離し前者を約100瓦の冷水を以つて同一罐内にて洗滌す。分離せる加里滴液

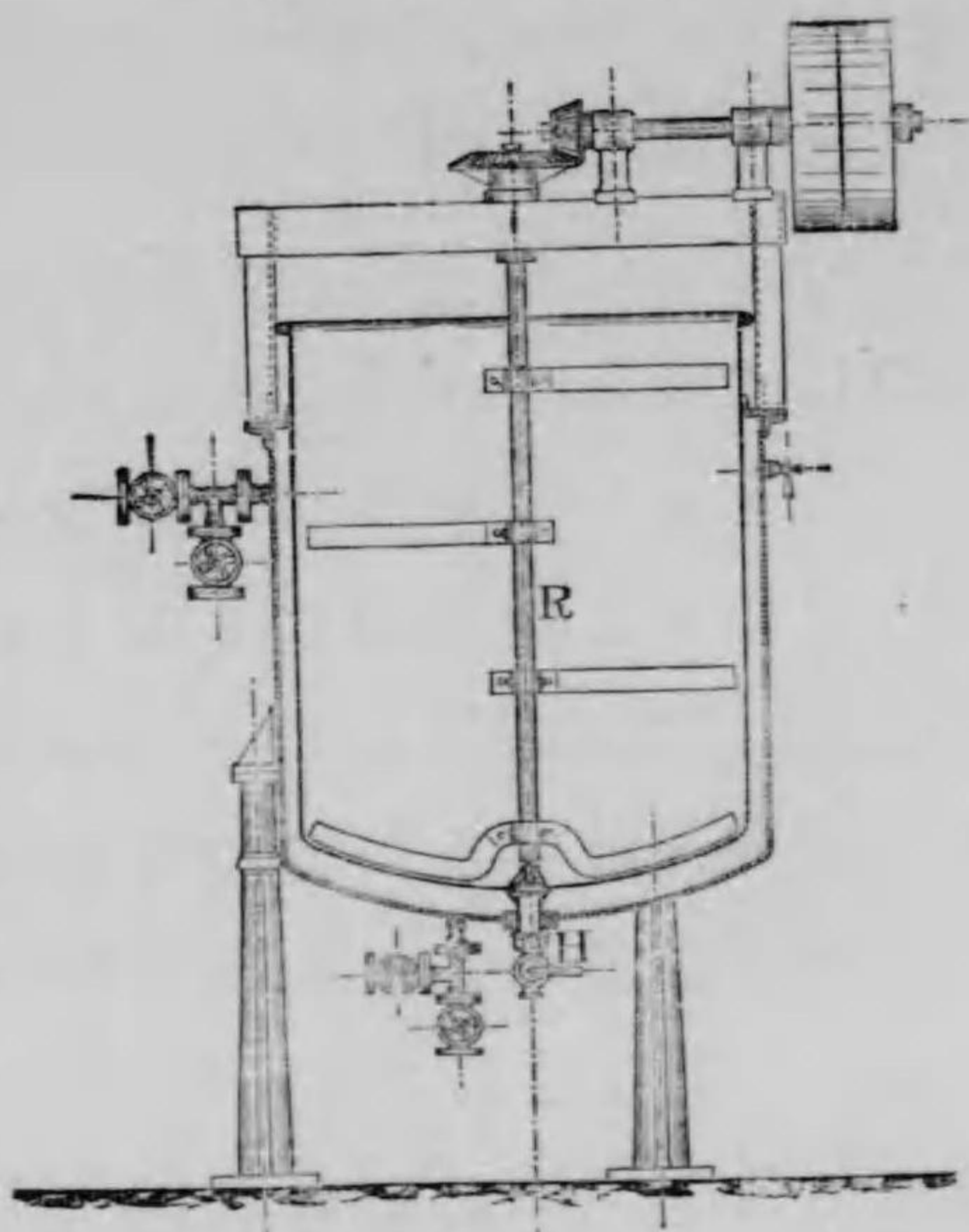
は再び蒸發して次の操作に用ふべし。酒精も精製したる後再び應用す。得たるイツサフロールはこれをヘリオトロピン製造に供するには精餾する必要なきものとす。操作中酒精は可及的強度のものを用ひ少なくとも96%以上のものを要しサフロールを完全に酒精性加里滷液中に溶解せしめざるべからず。酒精の強度はサフロールの收得量に最も關係あればなり。

2. 得たるイツサフロールをヘリオトロピンに酸化するには第十七圖の如き内容約150リットルの内面を

鍍鉛し或は珪瑯を施せる鐵製の二重壁罐を用ひ之れに攪拌装置を附屬す。水²⁹ 甎及び22甎のクロム酸(平衡量の工業用重クロム酸加里及び硫酸)の冷溶液に57,5甎の工業用50%醋酸を加へ此混液を高所に置きたる磁製の容器に容れ置き容器には活栓を具へて

注下の用に供す。今製鐵罐に12甎のイツサフロール

第十七圖



Nach Knoll.

を容れ強く攪拌しつゝ上のクロム酸混合劑を細線狀となして徐々に注加せしむ。約10甎を注加せしめたる後には溫度上昇し初めアツェトアルデヒドの臭氣を認識するに至るべし。此際クロム酸混合劑の注加を調節して反應熱を常に56—58°Cに保たしめ、溫度之れより上昇する時は二重壁内に冷水を導きて溫度を決して60°C以上に昇騰せしむべからず。全部の混液を注加したる後冷却水を去り、尙1時間攪拌を持続しこの間に於ても上の溫度以上に上昇せしめざる様注意すべし。斯くして攪拌の間に内容物は自ら徐々に冷却す、酸化の全操作は初めより約3時間にして終了すべし。灰色に變じたる内部の液狀物質には約40,5°Cの溫に於て之に工業用キシロール約35甎を注加して生成せるヘリオトロピンを抽出す。

3. キシロール溶液を酸性亞硫酸ソーダ冷飽和溶液(34°Bé) 80キロ瓦と共に磁製皿中にて混じ固結するに至る迄能く攪拌し此處に生じたる酸性亞硫酸結合物は麻製袋に容れたる後遠心分離装置に依りてキシロールと分ち尙幾分のキシロールにて洗滌す。此際水性遠心滷液は價值なきものにしてキシロール滷液は銅製の蒸餾器に容れ水と共に蒸餾し(アツエチルクロリッド參照) 滷液はサリチールアルデヒドの場合と同様に處理して次の用に供す。

酸性亞硫酸復鹽を乾燥したる後50匁のイソサフロールより生成せる復鹽に對し水60匁及び工業用硫酸(50°Bé)25匁より成れる混液を用ひサリチールアルデヒドの條に示したる如き還流冷却器を裝し内部を鍍鉛せる鐵製或は銅製罐中に於て分解すれば收量約45—46%の乾燥せる粗製ヘリオトロピンを得るものなり。粗製ヘリオトロピンは永く母液と放置すれば全く塊狀に固結す、これを破碎して真空或は次に記する裝置に依りて蒸餾すべし。

ヘリオトロピン製造に要する器具。

サフロールよりイソサフロールを製するには第十四圖に示せる裝置を用ふ。

イソサフロールをヘリオトロピンに酸化するには第十七圖の裝置を用ふ、その内容約150リートルにして鉛板にて張れる二重壁の鐵製罐なり。二重壁間には冷水を導きて冷却する用に供す。又罐には攪拌裝置Rを附し同様に鐵製にして鍍鉛せるものなり、罐の内側には一つの管ありて寒暖計を挿入するに用ふ。又内容物は活栓Hを以つて流下せしめ得。二重壁には導水口の外に蒸氣導入口を有す。

亞硫酸加成物を分解するには銅製或は内部を鍍鉛せる鐵製二重壁罐を用ひ之れに還流冷却器を附す、既に第十四圖に於て示せるを以つて參照せらるべし。内容約

200—300リートルとす。

ヘリオトロピンの精製には減壓裝置或は過熱水蒸氣裝置を用ふ。真空蒸餾器は第十一圖を參照すべし。或は第八圖に示すが如く油浴に依りて熱するも可なり。過熱水蒸氣蒸餾器(第十八圖)は内容約100リートルの銅製罐Mより成り二重壁にて作られ之を約300°Cの過熱水蒸氣を以て熱す。銅製罐はその蓋に寒暖計T及び内部に深く挿入せる管Sあり、Aに於て蒸氣導管Eと連絡す、罐の内容物は稍太く作られたる活栓罐Hによりて流下せしむ。尙この外に二重底の部分には流下栓、安全瓣等を附着す。過熱蒸氣發生裝置Uは閉塞されたる爐内にありて直火にて熱せられ管Eによりて罐の管Sに連結せり。冷却器Kに連續する導管R並びに冷却蛇管は同様に銀製のものを便利とす。

粗ヘリオトロピンの蒸餾には罐の内容物の約 $\frac{1}{3}$ 迄充たし、二重罐或は油浴は約250—280°Cに熱す。蒸餾を初むるに先だち過熱蒸餾器には約280°Cに過熱せる蒸氣を送り得る様に注意し、栓Cを開きて過熱せる蒸氣の溫度を決定し置くを要す(或は此の部分に檢溫器を裝置するも可なり)。蒸餾中はヘリオトロピンと共に餘り多量の水を餾出せしめざる様に注意し又冷却器Kの閉塞を避くるために冷却水を約30°Cに保たしむべし。蒸餾中最初に餾出する部分を注意して集取し次に純粹のヘリオト

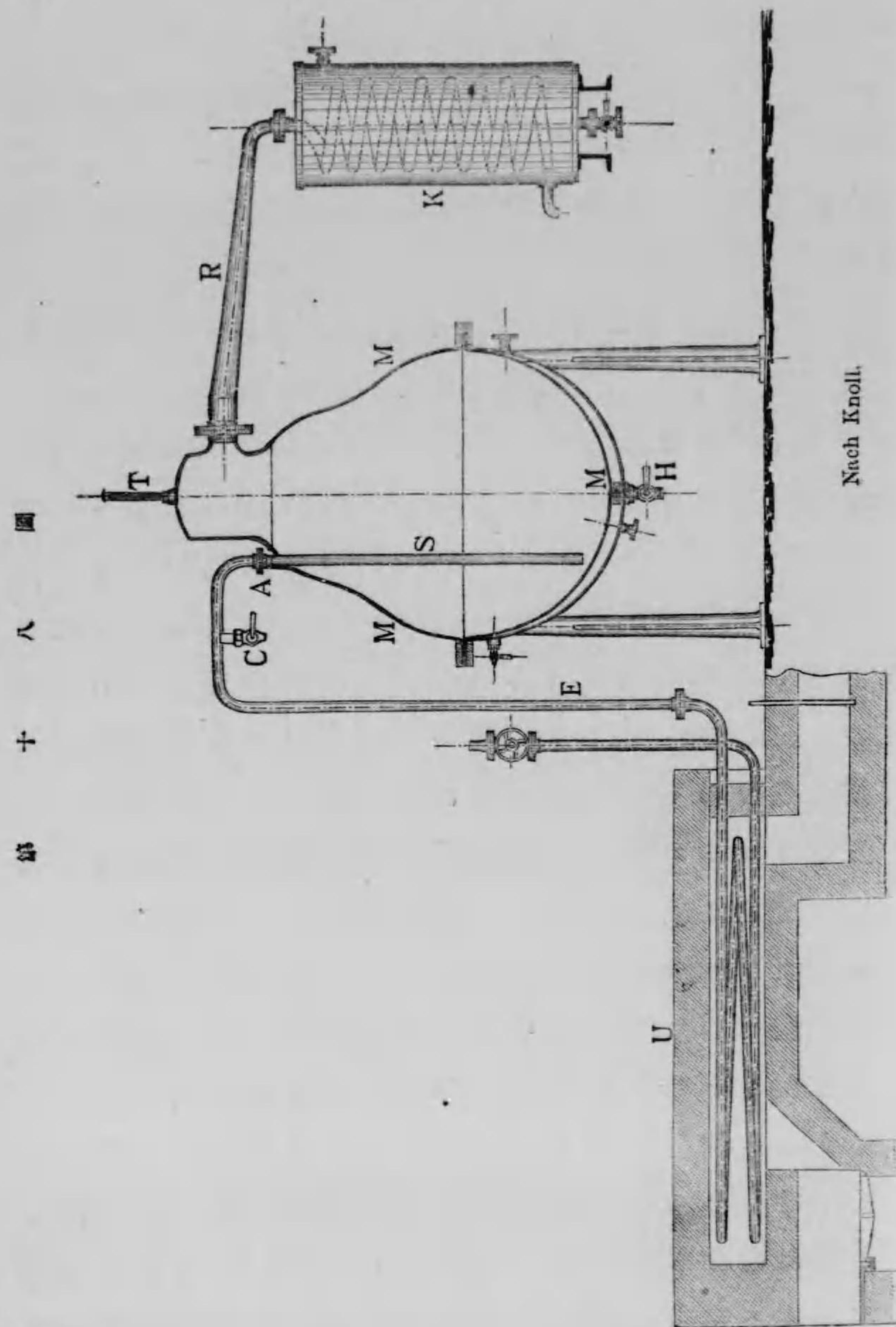


圖
八
十
第

ロピンは殆んど無色或は全く透明黄色の油となりて溜出す。初溜液及び最後の溜液は別に集取し置き次回の蒸溜の際に注加すべくこれ等の溜液と主溜液との嚴格なる境は少しく経験を重ねるに従ひ容易に識別し得るするに至るべし。

以上の如く過熱或は真空蒸溜に依りて得たる物質は放置して固結せしめ80%の温酒精に溶解して結晶を析出せしめこれを布片上に集めて過剰の溶剤を滴下したる後約20°Cの温にて冷所に乾燥せしむ、多くの場合に於ては二三回再結晶を反覆せば全く純粹となるべし。過熱蒸氣に依れる蒸溜に於てもヘリオトロピンは相伴ひて溜出せる水の冷却せる後白色針狀の結晶となりて析出す。

性狀。本品はヘリオトロブ様の香氣を有する無色光澤性の結晶にして熔融點35—36°C, 沸騰點236°Cなり、酒精エーテル其他の溶剤に容易に溶解す。冷水には難溶、沸騰水には著しく溶解せず、グリセリンには極微量、パラフィン油にはそれより稍能く溶解し、オリーブ油には比較的容易に(約6%), 70%酒精には温10°Cに於て約5%を溶解す。

還元すればピペロニールアルコール(溶解點51°C)を生じ酸化によりピペロニール酸(熔融點228°C)に變ず。

他の誘導體の内モノブーム誘導體は129°C, モノニトロ

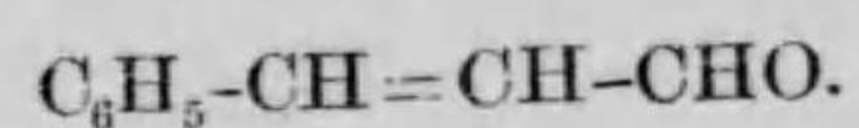
化合物は 94.5°C, アニリドは 65°C, チオセミカルヴァツ
 オーン體は 185°C, セミカルヴァツオーン體は 224—225°C,
 オキシム體は 104°C, フェニールヒドラチン體は 102—
 105°C に熔融す、ナフトチンヒヨニン酸は黄色針狀結晶に
 して 282°C, これを熱して得らるゝヒノリン鹽基は 178°C
 に熔融す。

質造物の検査には熔融點及び溶解度の外に酸性亞硫酸
 ソーダに對する性質を應用すべし。

本品は日光及び空氣に依りて漸次分解して黄乃至褐
 變するを以つて冷なる暗所に貯ふべし。熱に依りて熔
 融せるものは芳香を減ず。

應用。一般に香粧品に用ひられ殊に石鹼香料に適し
 多くは少量のクマリン或はワニリンを混じて應用す。
 本品は防腐性を有し又ストリヒニン中毒の解毒藥とし
 て用ひらるゝことも注目に値すべし。

桂アルデヒード Zimmtaldehyd.

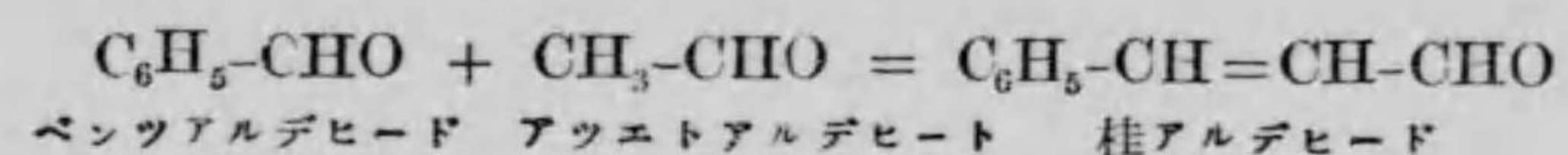


桂アルデヒードは支那産及び錫蘭桂皮油の主成分を
 なし其他桂葉油、桂根油、日本産桂皮油、ミルラ油、パツチウ
 リ油等中に存す。桂皮油中には本アルデヒード約 80%
 を含有するを通例とすれども、市販品の偽和(多くは石油
 或はコロホニウムを用ふ)せるものによりては 30—40

%含量のものあり。

製法。抽出法。ベルタグニニ氏 (Bertagnini, Ann. 85, 271.)
 に依り錫蘭産或は支那産桂皮油を 2 倍量の酸性亞硫酸
 ソーダ冷飽和液と振盪すれば熱の發生を伴ひ速かに針
 狀の結晶塊を生ずるも暫時にして再び全く液化し溶液
 の上面に油層となりて析出す。析出物を母液より分離
 せしめこれを非常に稀釋せる沸騰酒精に溶解せしむれ
 ば冷却後球狀に集合せる針狀結晶を得べし。これを適
 度に稀釋せる冷酒精にて洗滌し乾燥せる後同量の水を
 以つて稀釋せる硫酸を加へて少しく温を與へて結晶を
 分解すれば多量の亞硫酸發生し桂アルデヒードは液の
 上層に黄色の油となりて析出す。以上の方法を以つて
 すれば容易に且つ損失なしに本品を製し得。粗桂アル
 デヒードは減壓下にて精留すべし。

合成法。バイン氏法 (Peine: Ber. 17, 2117) に依りベン
 ツアルデヒード及びアツエトアルデヒードの縮合に依
 りて製し得。



10 分のベンツアルデヒード、15 分のアツエトアルデヒ
 ード、900 分の水及び 10 分のナトロン滴液 (10%) の混合物
 を屢々振盪しつゝ 30°C の温度に於て 8—10 日間放置す
 べし。然る後エーテルと振盪しエーテル留去後真空蒸

備に附す。

性狀。特異の桂皮油芳香及び甘味を有する黄色の液體にしてシムメル會社報告に依れば沸騰點約 252°C (一部分解す), 128—130°C (20 *m.m.* 壓下), 118—118°C (10 *m.m.* 壓下), 比重 1.054—1.058 (15°C), 旋光度零, 屈折率 1,61949 (20°C) にして揮發油中最強度を示す。強く冷却すれば黄色の塊に凝固し零下 7,5°C に於て再び熔融す。50% 酒精の約 25 容, 60% 酒精の約 7 容, 70% 酒精の 2—3 容に溶解し, 石油エーテルにも略同溶解度を有す。

本アルデヒドは酸性並びに中性亞硫酸鹽と結合し前者の場合に於ては通常 $C_6H_5-CH=CH-CH(OH)(SO_3Na)$ なる附加物を生成するも更に過剰の酸性亞硫酸ソーダの溫溶液に遭ふ時は $C_6H_5-CH(SO_3Na)-CH_2-CH(OH)SO_3Na + 2H_2O$ を生じて溶解するに至る, 又桂アルデヒドを冷却しつつ其 4 滴に發煙硫酸 4 滴を加ふれば結晶性附加成績體 $C_6H_5O \cdot NO_3H$ を生成す。

本品の鑑識に適する誘導體の内セミカルザアツオン化合物は 208°C, フェニールヒドラツオン化合物は 168°C に熔融す。大氣中の酸素に依りて既に桂皮酸を生成し更に酸化すればベンツアルデヒド及び安息香酸に變ず。

本品の定量法にはシムメル會社 (Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1890, 12) に依る酸性亞硫酸曹達法及び Haus

氏 (Zeitscher, Unters. der Nahrungs-und Genovsmittel 6 [1903], 817) に依るセミオキサマツオン $C_6H_5-CH=CH-CH=N-HNOC$
 $\begin{array}{c} | \\ H_2NOC \end{array}$
 重量分析法を用ふべし。

應用。種々の香粧品に應用せられ又種々の人工桂皮油の主成分なり(シムメル會社 獨逸特許 134788 及 139635 參照)。香料の目的には桂アルデヒドは全くクロールを含むべからず。これ合成的製品に於て原料たるベンツアルデヒドに屢々クロールを含有すればなり。

又本アルデヒドの眼に入る時は劇しく疼痛或は炎症を起すを以つて取扱上注意すべし。

アルファ、メチール桂アルデヒド

α -Methylzimmtaldehyd. $C_6H_5-C(CH_3)=CH-CHO$.

製法。本品を製するには 100 瓦のベンツアルデヒド、1 リートルのアルコール、5 リートルの水、58 瓦のプロピールアルデヒド及び 70 瓦のナトロン濃液 (10%) の混液を時々攪拌しつつ、24 時間放置し然る後醋酸を以つて酸性となし減壓下にて分餾す。更に酸性亞硫酸ソーダに依りて精製すべし。

性狀。桂アルデヒド様の香氣を有する液體にして 100 *m.m.* 壓下に於て 150°C に沸騰す。

ヒドロ桂アルデヒド Hydrozimmtaldehyd.

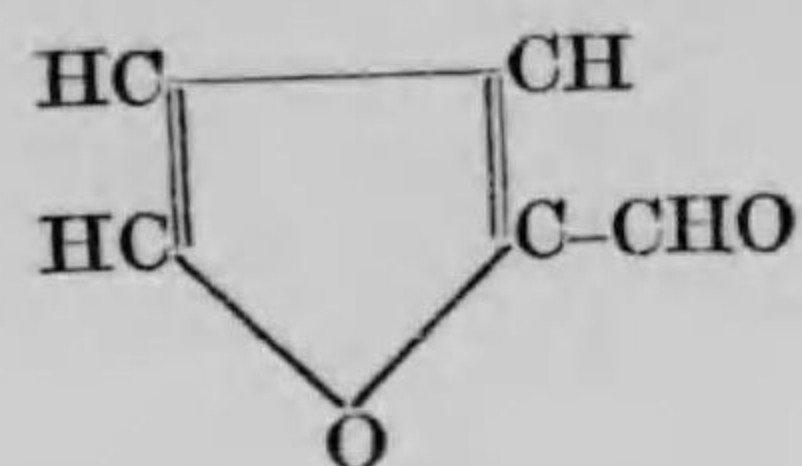
$C_6H_5-CH_2-CH_2-CHO$.

製法。ヒドロ桂皮酸の還元によりて生成す。

本品を製するには桂アルデヒドのアツエタールをアルコール溶液に於て金屬ナトリウムにて還元し、生成せるヒドロ桂アルデヒドのアツエタールを30%硫酸と $1\frac{1}{2}$ 時間煮沸す。

性狀。フリダー及びヂャスミン様の芳香を有する液體にして208°Cに沸騰す。本品のオキシム化合物の融點は93—94°Cなり。

フルフロール Furfurol.



フルフロールは異種環状アルデヒドにして又アルファ、フランアルデヒド α -Furanaldehyd と稱す。

本品の揮發油に存在する所以は細胞組織或は他の炭化水素が水の存在に於て温及び酸の作用を受くる際生成するものの如し。又本アルデヒドは稍水に可溶なるを以て蒸餾するに際し多く蒸餾水或は初餾液に含まる。丁香油、杉油、いりす油の初餾液、ベッチッドグレイン油及び錫蘭桂皮油等中に證明せられ又麝香子油、丁香油、丁香莖油、キユンメル油、イリス油等の蒸餾水及びバイ油及びラヴェンデル油の初餾液中に存す。

猶エルドマン氏 (Erdmann: Ber. 35 [1902], 1851) に依り焙焼せる珈琲豆の揮發油中にフルフロールはフルフルアルコールと共に含有せらるゝ事は興味ある事とす。

製法。アラビノーゼ或はキシローゼの如き含水炭素(ペントーゼ)を可成濃厚の硫酸或は鹽酸と共に蒸餾して多量に製せらる。實驗的には小麦の糖1分に硫酸1分及び水3分より成れる混液を加へて蒸餾し、餾液3分を得ば中止し、之れに炭酸曹達を加へて中和し次に約 $1\frac{1}{2}$ 分の食鹽を以つて飽和せしむ。再び蒸餾して約2分の餾液を得、再び食鹽を加へて飽和しエーテルを以つて抽出す。エーテル餾去後フルフロールは呈色せる油となりて残留するが故に之れを再三精餾すべし。收量約2.5%。(Ber. 28, R 629参照)。

性狀。快香を有する無色の油にして空氣中に於て褐變す、沸騰點 162°C, 比重 1.1594(20°C). 13°C に於て水 12 分に溶解し、アルコールには容易に溶解す。

ナトリウムアマルガムを以つて還元すればフルフルアルコール $C_5H_6O_2$ に變じ Ag_2O を以つて酸化すれば焦性精液酸 $C_5H_4O_3$ を生ず。

本品はフルフラン C_5H_4O の直接誘導體にしてすべてのアルデヒド反應を表はし酸性亞硫酸ソーダと複鹽を作る、フェニールヒドラツオン體は 97—98°C, セミカルヴァツオン體は 264°C, オキシム體は 85°C, ナフトチ

ンヒヨニン酸化合物は275°Cに熔融す。本品はパラトルイデン或は鹽酸アニリンに依り赤色を呈するを以つて容易に證明し得べし。

五、ケトン類 Ketone.

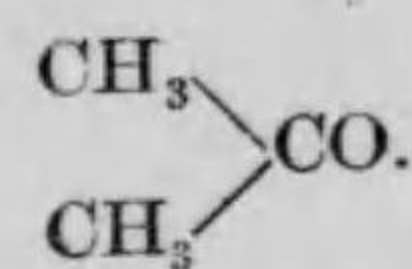
脂肪屬ケトン類 Aliphatische ketone.

本ケトン類は揮發油中に弘く存在せず、且つ香料として重要なもの比較的少し。下級の者は水に可溶性なるが故に初餾液及び蒸餾水中に存在す、多くは酸性亞硫酸曹達と結合せしめて抽出し得べし。

合成的には

- (1) 單純ケトン R-CO-R は一般に對應酸のカルチウム或はバリウム鹽の乾餾に依る。
- (2) 混合ケトン R₁-CO-R₂ は一般に對應酸のバリウム鹽を醋酸バリウムと乾餾して得らる。

アツエトーン Aceton.

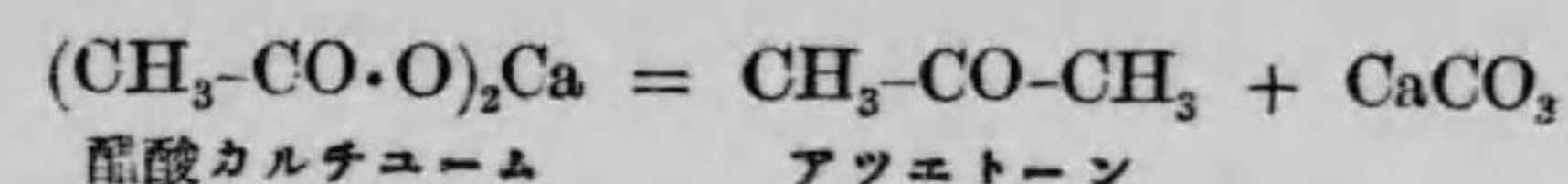


屢々植物の葉等より揮發油を製する際に得らる、例へば茶葉、コカ葉及びバッチユリーの葉の水性餾液中に存し其他多數の揮發油中に含有せらる。又木材乾餾の際

生成するが故に粗製メチールアルコール及び精製木醋中に存す。

製法。粗製木精より製する外に粗製醋酸石灰を乾餾して得らる、原料たる石灰鹽には蟻酸及びプロピオン石灰を含むを以つて得たる粗アツエトーンにはメチールエチールケトン及びアツエトアルデヒドを共雜す。

今少量にアツエトーンを製するには能く乾燥せる醋酸カルチウムを難溶性ガラス又は鐵製のレトルトに容れて弱く赤熱し注意して冷却しつゝ、餾液を集む。後鹽化カルチウムを以つて脱水し、割温蒸餾に附して56—58°Cに於て餾出する部分を集む。反應次の如し。



全く化學的純粹のアツエトーンを製するには上記の如くして得たる餾液を酸性亞硫酸ソーダの濃厚液と振盪して結晶性の複鹽に變じ壓搾し少量のアルコール次にエーテルにて洗滌したる後乾燥し濃厚のソーダ溶液を以つて分解す。此處に得たるアツエトーンを鹽化カルチウムにて脱水し更に精餾すべし。

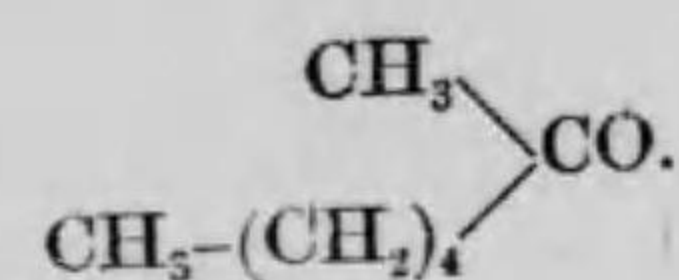
性狀。固有の芳香を有する無色動き易き燃焼性の液體にして薄荷様の味を有す。沸騰點 56, 5°C, 比重 0.8008 (15°C に於て), 水、エーテル及びアルコールと混和す、アルコールと同様に樹脂、色素、脂肪及び樟腦等の如き水に不

溶物質を溶解す。

此者の誘導體中パラブroomフェニールヒドラツオン體は94°C, オキシム體は59—60°Cに熔融す。

樹脂中のアツエトーンを證明するには檢體約100 c.c.を注意して冷却しつゝ蒸餾し(冷却管の末端を少量の水中に浸し)初餾液10—20 c.c.を集め(a) 餾液の一部に加里滴液を加へてアルカリ性となしヨード、ヨード加里溶液を加へて微かに黄色を呈せしむればヨードフォルムを生成す。此方法に依れば0.08 mgのアツエトーンを検し得。アルコールの存在する時は加里滴液の代りにアンモニヤを用ふ。(b) 10 c.c.の餾液(或は直接に10 c.c.の樹脂)に一滴のサリチールアルデヒドを加へ尙1瓦の固形の苛性加里を加へ約70°Cに温む。アツエトーンの存在する時は赤紫色を呈す(直接樹脂を用ふる場合には呈色比較反應を行ふべし)。

メチール正アミールケトン Methyl-*n*-Amylketon



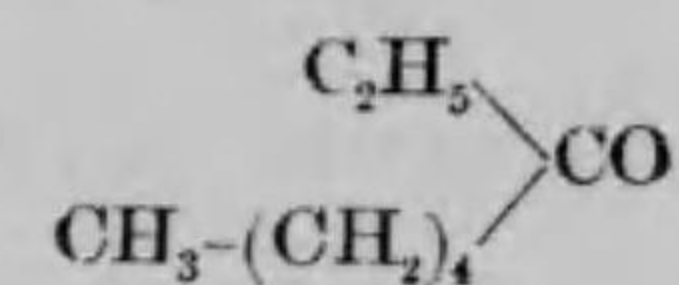
本ケトンは丁香油中の低温に沸騰する部分に含有せられ同油香氣の一成分をなす。錫蘭桂皮油中にも證明せらる。

性狀。醋酸アミールエステル様の強き香氣を有する

液體にして沸騰點151—152°C, 比重0.8366(零度に於て)。

セミカルバオン體は122—123°Cに熔融す。

エチール正アミールケトン Actethyl-*n*-Amylketon.

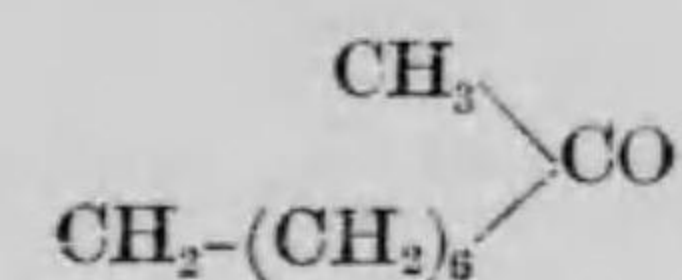


本ケトンは佛國産ラヴエンデル油の初餾液中に含有せらる。

性狀。爽快なる醋液アミールに類する香氣を有する液體にして沸騰點169.5—170°C, 比重0.8254(15°C), 屈折率1.41536(20°C)。

本品は酸性亞硫酸ナトリウムと結合せず、セミカルヴァツオン體は117—117.5°Cに熔融す、クローム酸を以つて酸化すれば正カブロン酸に變ず。

メチール正ヘブチールケトン Methyl-*n* heptylketon.



本ケトンは屢々アルゼリヤ産芸香油の主成分をなし少量には佛國産及び西班牙産芸香油及び丁香油中に含有せらる。

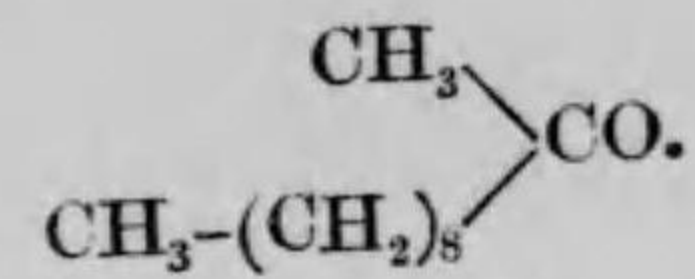
性狀。芸香様の芳香を有する無色の液體にして芸香油より得たるものは次の性狀を有す。

熔融點零下17°C, 凝固點零下19°C, 沸騰點85—90°C (7 m.m. 壓下), 95.8—102°C (24 m.m. 壓下), 比重 0.83179 (20°C) (以上 Thoms 氏)。

凝固點零下15°C, 沸騰點193—194°C (740 m.m. 壓下), 比重 0.821 (20°C) (以上 Loden u. Henle 兩氏に依る)。

本品は酸性亞硫酸ソーダと極めて徐々に結合す、セミカルゲアツオン體の熔融點は118—119°C 或は119—120°C なり。ハイポプロミッドを以つて酸化すれば正規カブロール酸を生ず。

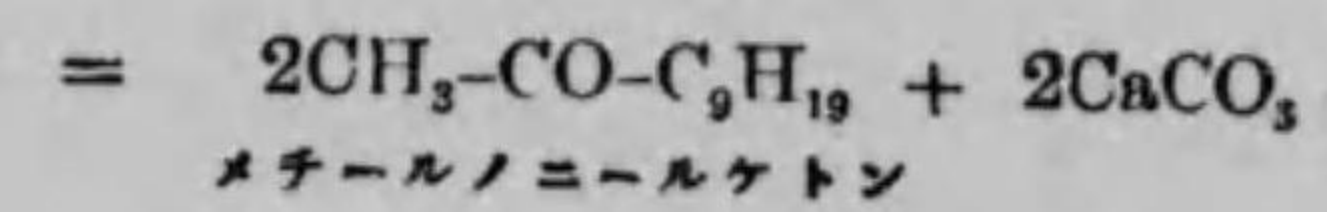
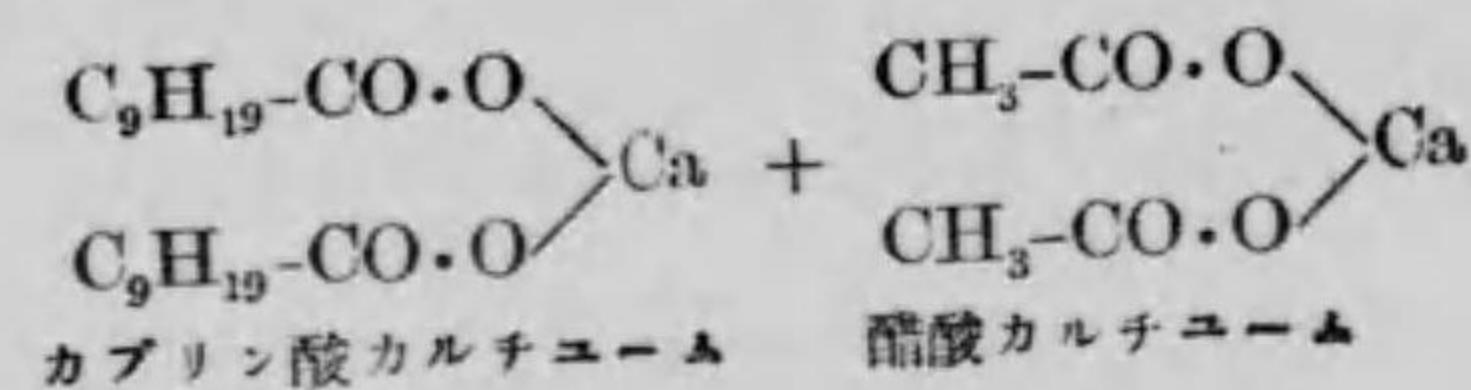
メチール正ノニールケトン Methyl-*n*-Nonylketon.



古より知られ佛國産併びに西班牙産芸香油の主成分をなす。

製法。抽出法。芸香油を強く冷却して分離するか或は酸性亞硫酸ナトリウムの濃厚液と永く振盪し、生じたる結晶性複鹽を壓搾しソーダ溶液を以つて分解し後精留すべし。

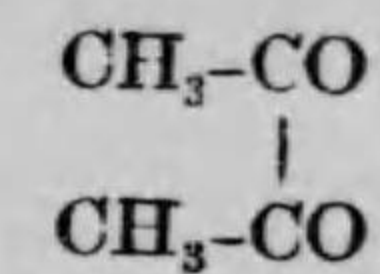
合成法。一般製法に従ひ醋酸カルチユーム及びカブロン酸カルチユームを乾留して製す。



性狀。メチールノニールケトンは芸香様の香氣を有し、常温に於ては無色にして青色の螢光を發する液體なり。冷却すれば結晶性に凝固す、種々の報告を参照すれば性狀次の如し。

熔融點 13.5°C, 凝固點 12°C, 沸騰點 228—230°C, 120°C (20 m.m. 壓下), 比重 0.8295 (15°C), 酸化すれば醋酸及びノニール酸(ペラルゴン酸) $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2$ を生ず、本品のオキシム體は 46—47°C, セミカルゲアツオン體は 123—124°C に熔融す。

ジアツエチール Diacetyl.



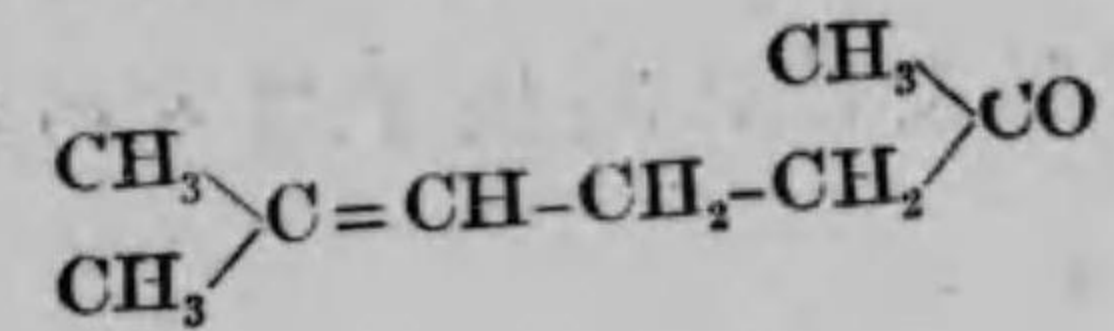
本品は二重のカルボニール基を含めるケトン様の化合物なり。

蒸留の際植物體の分解に依りて生成するものにしてウエチウエル油、西印度白檀油、いりす油、キユンメル油及びバィ油等の初留液及び蒸留水液中に存し多くはメチールアルコール及びフルフロールと共に含まる。

性狀。ヒノン様の刺激臭を有する黄色の液にして沸騰點 87.5—88°C, 比重 0.9734 (22°C). オキシム化に據りて生ずるジアツエチールヒドラゾキシムは 157°C, オサゾー

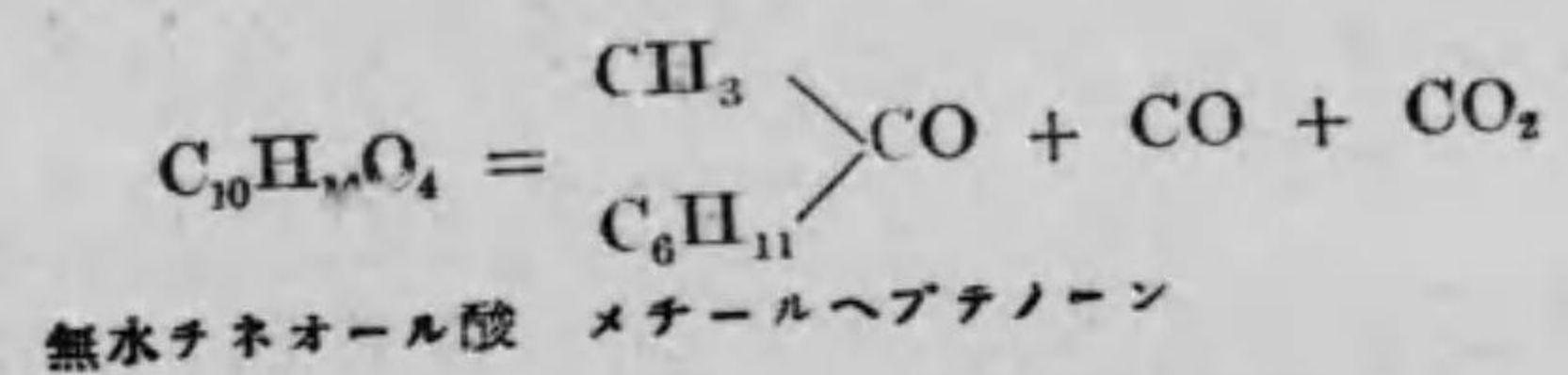
ンは 243°C モノフェニールヒドラルツォーンは 133—134°C に熔融す。

メチールヘプテノーン Me^hylheptenon.



メチールヘプテノーン(メチールヘキシレンケトン Methylhexylenketon) は不飽和のケトンとして香料化學上大なる興味あり。その類似化合物なるリナロール、ゲラニオール及びチトロネロールに伴ひてメキシコ産リナロール油、チトロネロール油及びレモンガラス油中に含有せられ尙バルマロザ油、拘櫛油及びパロズマ油中に発見せらる。

生成法。本品はリナロール、ゲラニオール及びチトラールを酸化する際副成し又チネオール酸を無水醋酸と共に煮沸して生ずる無水チネオール酸(熔融點 77—78°C)を乾餾すれば酸化炭素及び無水炭酸を發生してメチールヘプテノーンに分解す (Wallach: Ann. 258 [1890], 323.)



又ゲラニウム酸ニトリルの酸化 (Tiemann u. Semmler: Ber. 26 [1893], 2721.) 及びチトラールの酸化成績體及びア

ルカリに依る分解の際生成す。

製法。(a) 抽出的には揮發油の 160—180°C に沸騰する分留液より酸性亞硫酸結合物を作りて容易に得らる。

(b) 合成法。1. パルビニール及びボーベアウルト兩氏 (Barbier u. Bouveault, Compt. rend. 122 [1896], 1422) に依り臭化アミールン(1分子)をアツエチールアツエトンナトリウム鹽(2分子)に作用せしめ得たる成績物を強ナトロン滴液と共に熱す、但しアツエチールアツエトン $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$ はアツエチールクロリッドに鹽化アルミニウムを徐々に加へ得たる固形反應物を水と處理して得らるゝ無色の液にして 136—137°C に於て沸騰す。

2. ヴェルレー氏 (Verley, Bull. Soc. Chem. III 17 [1897], 191.) に依り沃化アツエトプロピールアルコール $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-J}$ にアツエトーン及び亞鉛塵を作用せしめて製す。

性狀。特異の刺すが如き醋酸アミール様香氣を有し動き易き無色の液體にして沸騰點 173—174°C, 比重 0.855 (15°C), 旋光度なし、屈折率 1.438.

過マンガニ酸加里を以つて酸化すればアツエトーン及びレザリン酸を生じアルコール溶液に於て金屬ナトリウムにて還元すればメチールヘプテノールに變ず、又鹽化亞鉛の如き脱水劑に依りデヒドロメタキシロール C_6H_8 を生成す。酸性亞硫酸鹽とは結晶性複鹽を生ず。

ヒドロキシールアミン及びフェニールヒドラチンとは液状の誘導體を生ずるのみ。

本品の鑑識には結晶性のセミカルバツアツオンを用ふ。チトラールの場合の如く同質異性體の混合物を生成するが如きも、次に示すチーマン及びクリューゲル兩氏法(Tiemann u. Krüger. Ber. 28 [1395], 2124)に依り一定の熔融點を有するセミカルバツアツオン體を得べし。

メチルヘブテノン12瓦及び氷醋酸20 c.c.の混合物に鹽酸セミカルバチツド12瓦及び醋酸ナトリウム15瓦を水20 c.c.に溶解せる溶液を加へ $\frac{1}{2}$ 時間放置したる後水を注加すればセミカルバツアツオンは暫時の後固結するを以つて稀薄酒精より再結晶を行ふ、熔融點 $136-137^{\circ}\text{C}$ なり。

尙本品はナトロン滴液の存在に於て臭素を作用せしむれば同じく鑑識に適する結晶性化合物 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{B}_3\text{O}_3\cdot\text{OH}$ (熔融點 $98-99^{\circ}\text{C}$)を得(Tiemann u. Semmler, Ber. 26 [1898], 2723)。

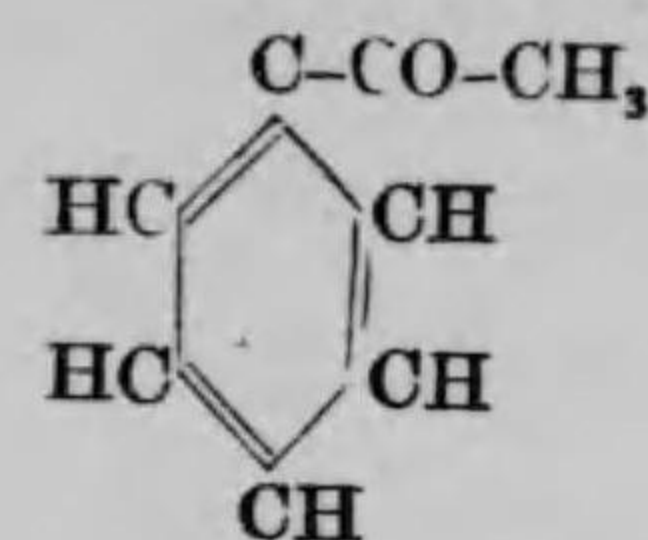
チトロネラール及びチトラールの存在に於てメチルヘブテノンを證明する方法は既に記せし如くチーマン氏(Tiemann, Ber. 32 [1898], 823)に據りメチルヘブテノンは酸性亞硫酸ソーダ及び重炭酸ソーダの稀薄併びに濃厚溶液に作用せざるに反し前二者は此溶液と振盪すればその混合化合物を作りて分離し得らる。

芳香屬(環狀)ケトン類

Aromatische (zyklische) ketone.

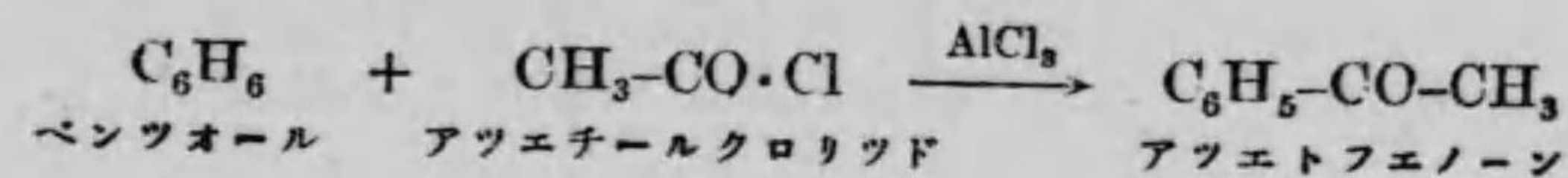
本屬ケトン類には揮發油の成分及び香料として重要なもの比較的少數に過ぎず。

アツエトフェノン Acetphenon.

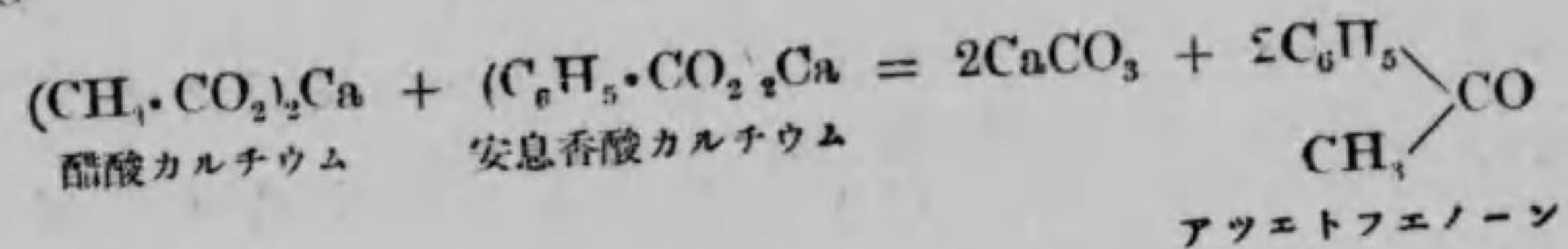


本品はメチルフェニールケトンなり。

製法。合成的には10分のベンツオール、1分のアツエチルクロツド及び2分の鹽化アルミニウムを煮沸して最も容易に製し得べし。



或は又安息香酸カルチウム及び醋酸カルチウムの各分子量の混和物を乾餾に附し、徐々に之れを加熱する時は特異の臭氣を有する暗色の溜液を得べし。此の溜液より $195-205^{\circ}\text{C}$ にて溜出する部分を取り之れを再餾し 195°C 以上に溜出する部分を集め之れを冷却して凝固せむ。方程式次の如し。

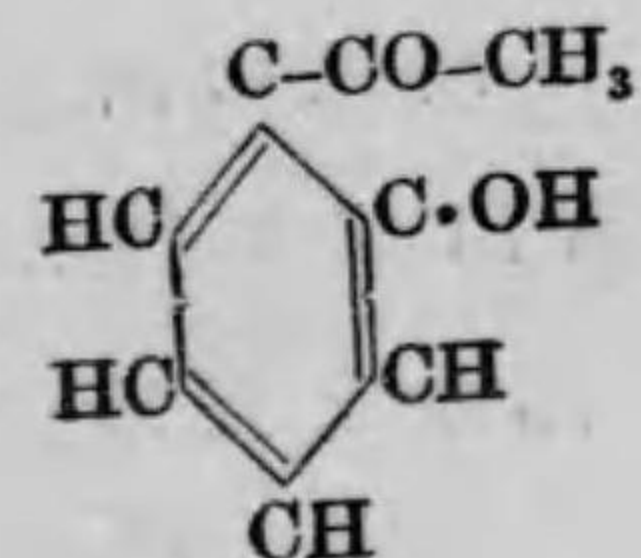


性状。爽快なる香氣を有する無色葉狀結晶にして熔融點 20.5°C, 沸騰點 202°C. 水に不溶アルコール及びエーテルには容易に溶解す。クロム酸を以つて酸化すれば炭酸及び安息香酸に變じ稀薄過マンガン酸加里を以つてすればフェニールグリオキシール酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CO}_2\text{H}$ を生ず。還元すればフェニールエチールアルコール $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-OH-CH}_3$ を生ず。

本品はヒドロキシールアミンとアツェトオキシム $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(N-OH)-CH}_3$ (熔融點 59°C) を生成す。又オルト燐酸と 88-89°C に熔融する結合物を生じ、之れに水或は酒精を加ふれば再びアツェトフェノンを分離するを以つて本品の鑑識に用ひ得べし。

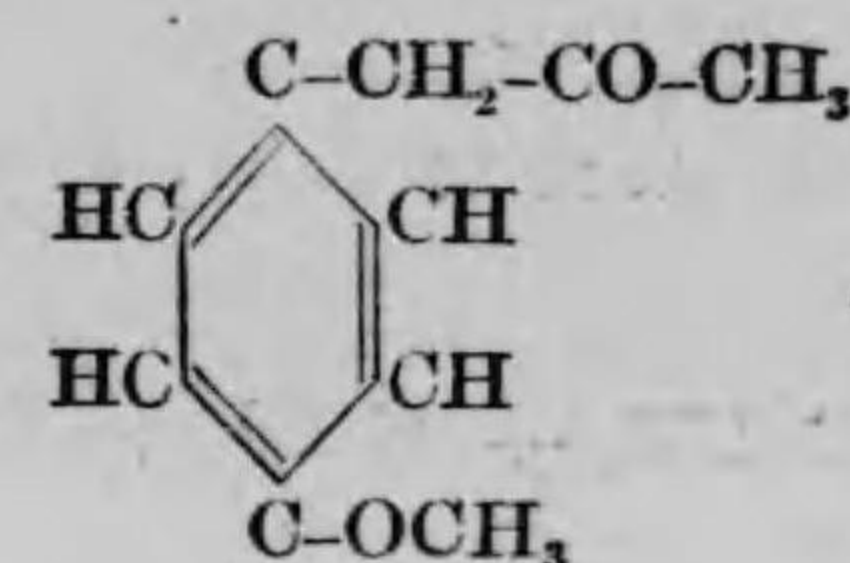
應用。直接或は他の香料に混じて香粧品等に用ひらる。又醫藥上ヒブノン Hypnon と稱し催眠藥として應用せらる。

オルトオキシアツェトフェノン *o*-Oxyacetophenon.



本品はメチールエーテルとして Chinone glabra の皮部及び木部より得たる揮發油の主成分をなし芳香を有する液體なり。沸騰點 213°C (常壓), 160-165°C (34 m.m. 壓下), 鹽化鐵に遭ひて深赤色を呈す。ブローム水と黄色の結晶性沈澱を生ず。本品のオキシム體は 112°C, フェニールヒドロッパオン體は 108°C に熔融し加里と共に熔融すればサリチール酸を生ず。

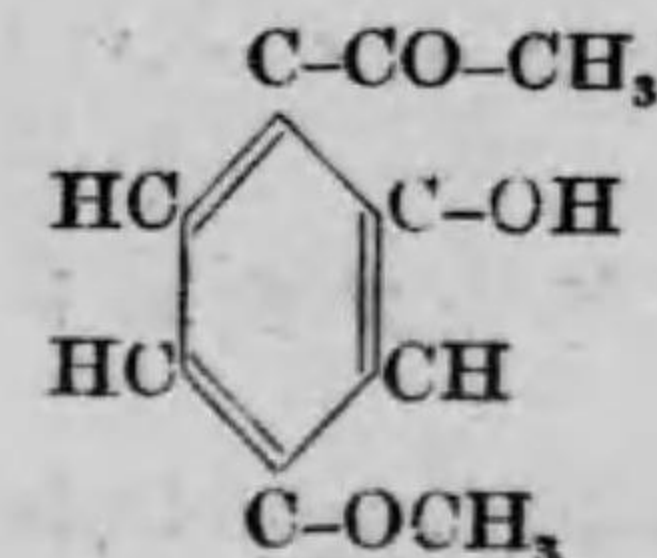
アニスケトン Anisketon.



アニスケトン(パラメトキシフェニールアツェトン)は露國産及び苦苺香油中に存在するものゝ如し。沸騰點 263°C, 比重 1.095 (零度に於て), オキシム體は 72°C に於て熔融す。

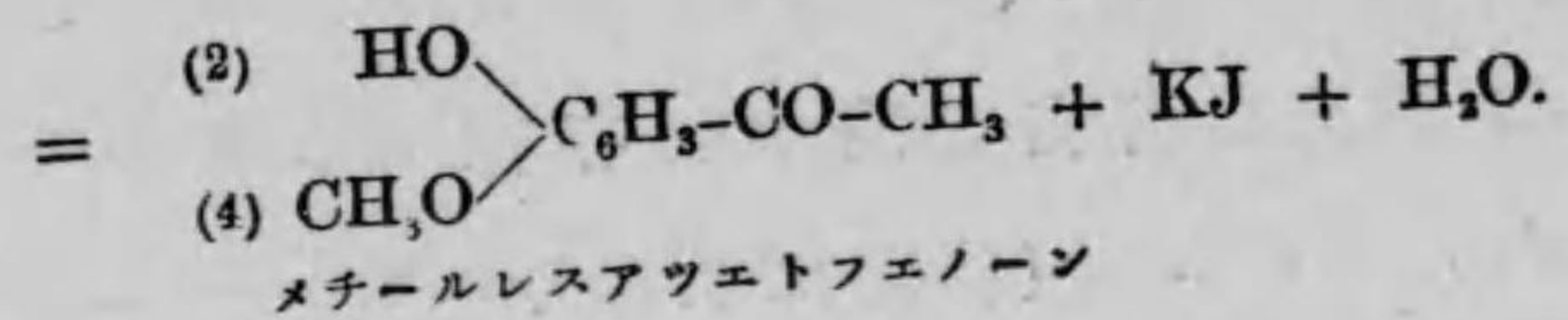
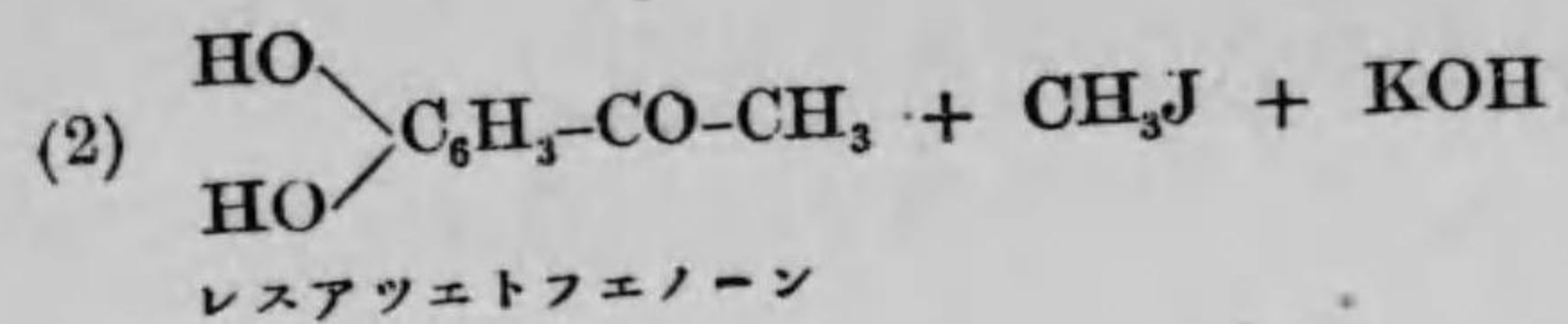
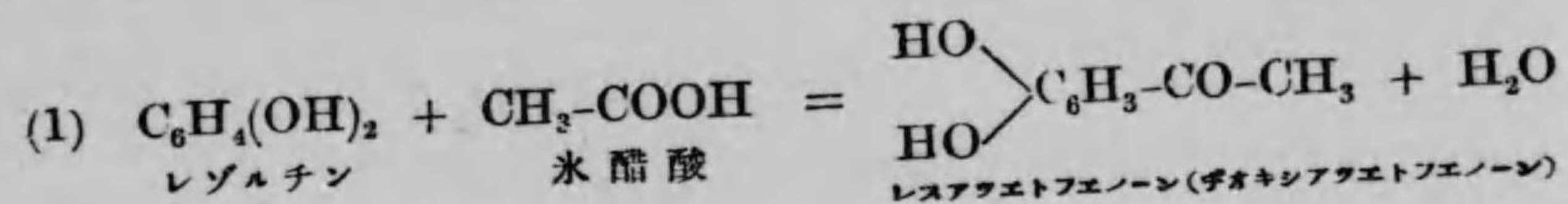
メチールレスアツェトフェノン

Methylresacetophenon.



本品は牡丹 *Paeonia moutan* の根皮中に存ず。

製法。合成的には長井藥學博士に依りレスアツエトフェノール(1分子)苛性加里(1分子)及びヨードメチール(1分子)のメチールアルコール溶液を熱して得らる。原料たるレスアツエトフェノールは1分のレゾルチンを1.5分の鹽化亞鉛及び1.5分の氷醋酸と暫時 145—150°C に熱し、後反應物に水を注加して析出する結晶を稀薄の熱鹽酸より再結晶して製せらる。反應次の如し。

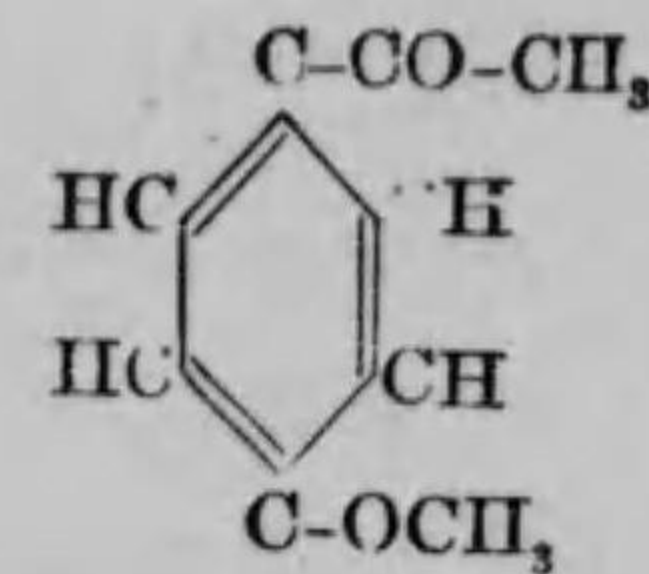


性状。芳香を有する無色針狀の結晶にして熔融點 50°C, 水に不溶なり。

支那及び本邦に於て *Paeonia* の根皮は古くより生薬として用ひられ本品をピオノール *Paeonol* とも稱す。

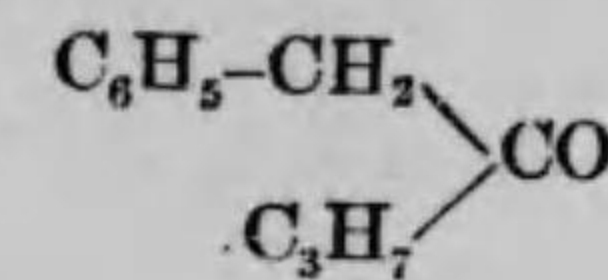
ハラメトキシアツエトフェノール

p-Methoxyacetphenon.



本品は爽快なる香氣を有する結晶にして熔融點 38—39°C, 沸騰點 255°C なり。

正プロピールベンチールケトン *n*-Propylbenzylketone.



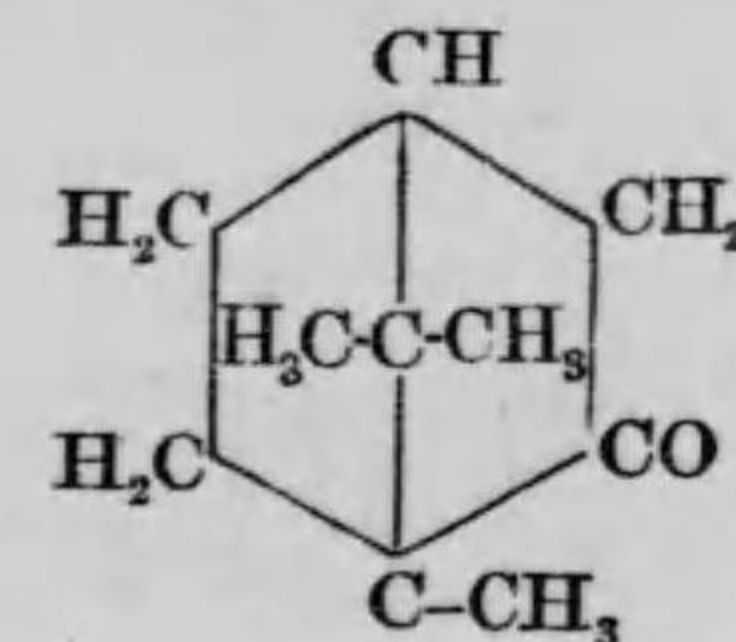
本品はアニス様の香氣を有し 238—241°C に沸騰す。

脂環状(ヒドロ芳香属)ケトン類

Alicyklische (hydroaromatische) ketone.

本属ケトン類は既に古くより一般に腦 *Campher* と稱せられ揮發油の重要なる成分にして亦それ自身香料として用ひらる。

樟腦 *Campher*.

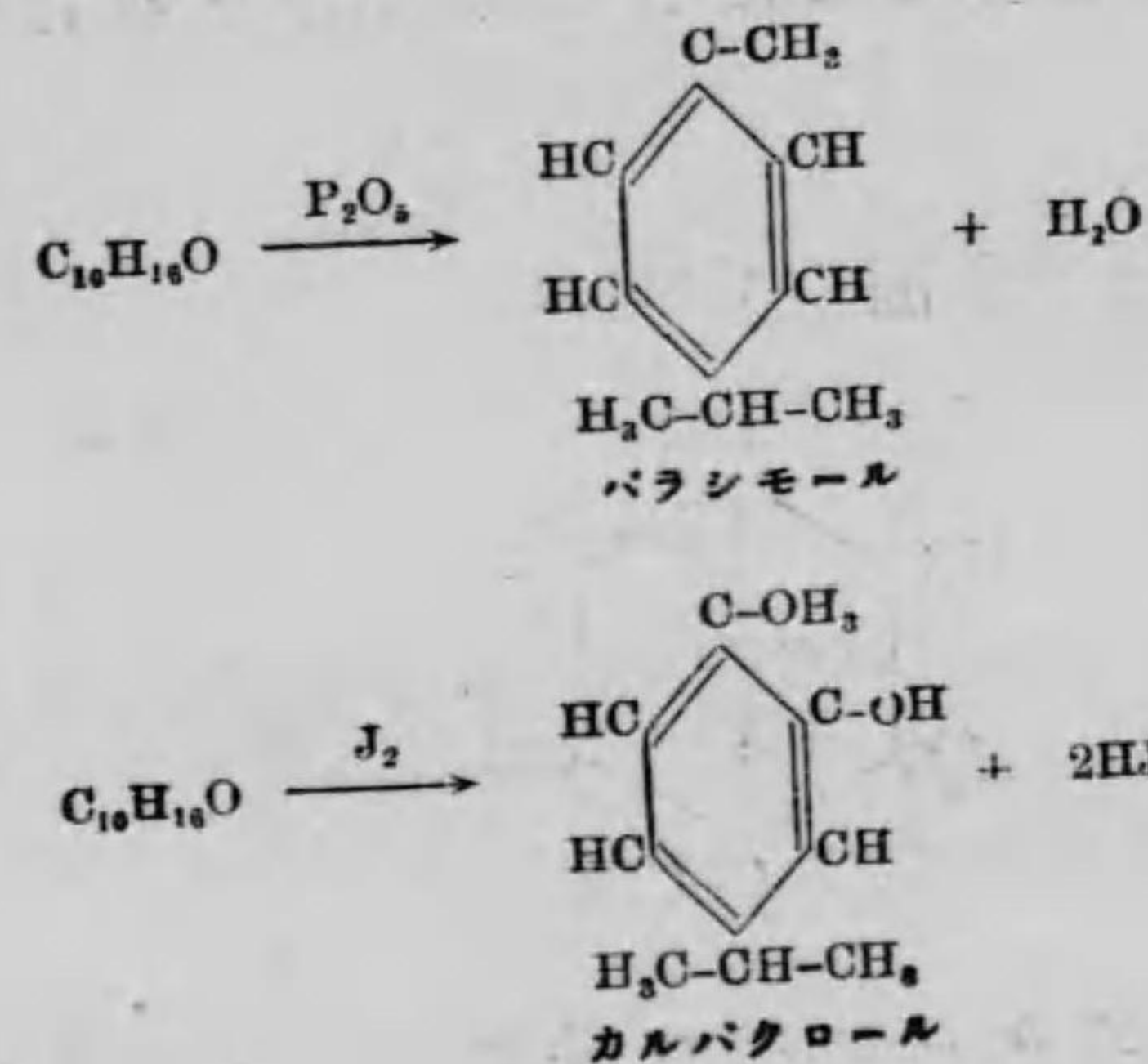


カムフェルは又カムフォル *Camphor*, ラウリ-ネンカ

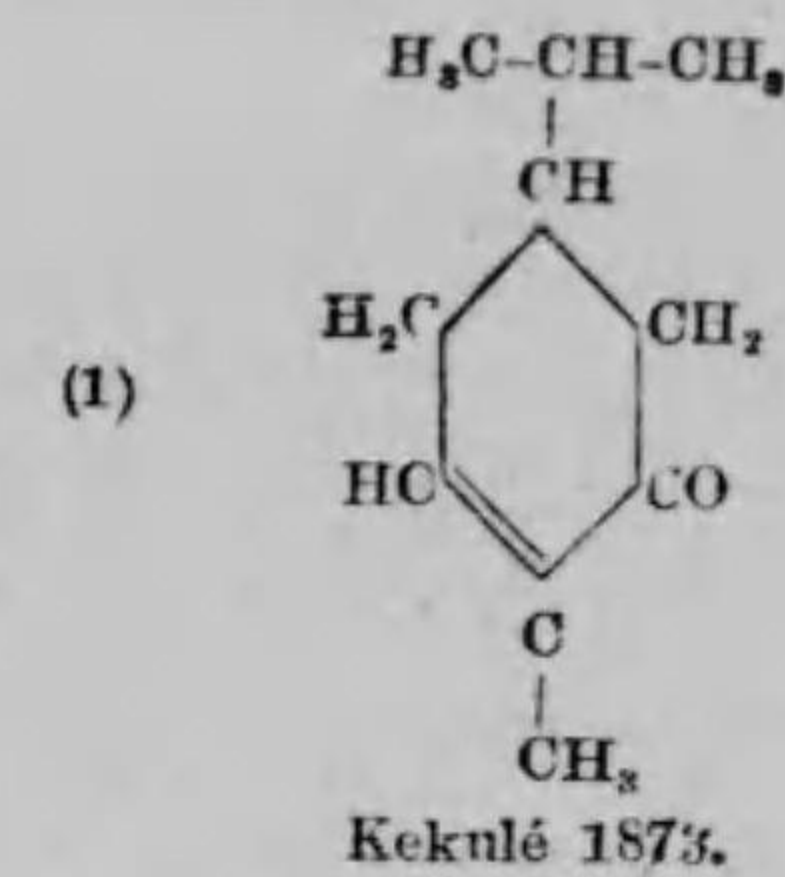
ムフェル Laurineencampher, 日本カムフェル Japancampher 等とも稱せられ近時セルロイド工業、火薬、香料、薬用として頗る多大の需要あり。従来樟腦は本邦政府の専賣品にして殆んど世界に獨占的地位を占む。然れども今や歐米諸國の合成的樟腦製法の研究は益々盛んにして安價のテレピン油を原料とし改良製法漸く成功の彼岸に達せんとするに際し本邦に於ても天然樟腦と共に合成樟腦の研究は急を要するや益々切なり。更に附記す、最近獨逸より一部輸入せられたる合成樟腦は現樟腦價格の約三分の一に過ぎずと報ず、果して然らば樟腦界の變動將に來れるものと云ふべし。

化學的構造。

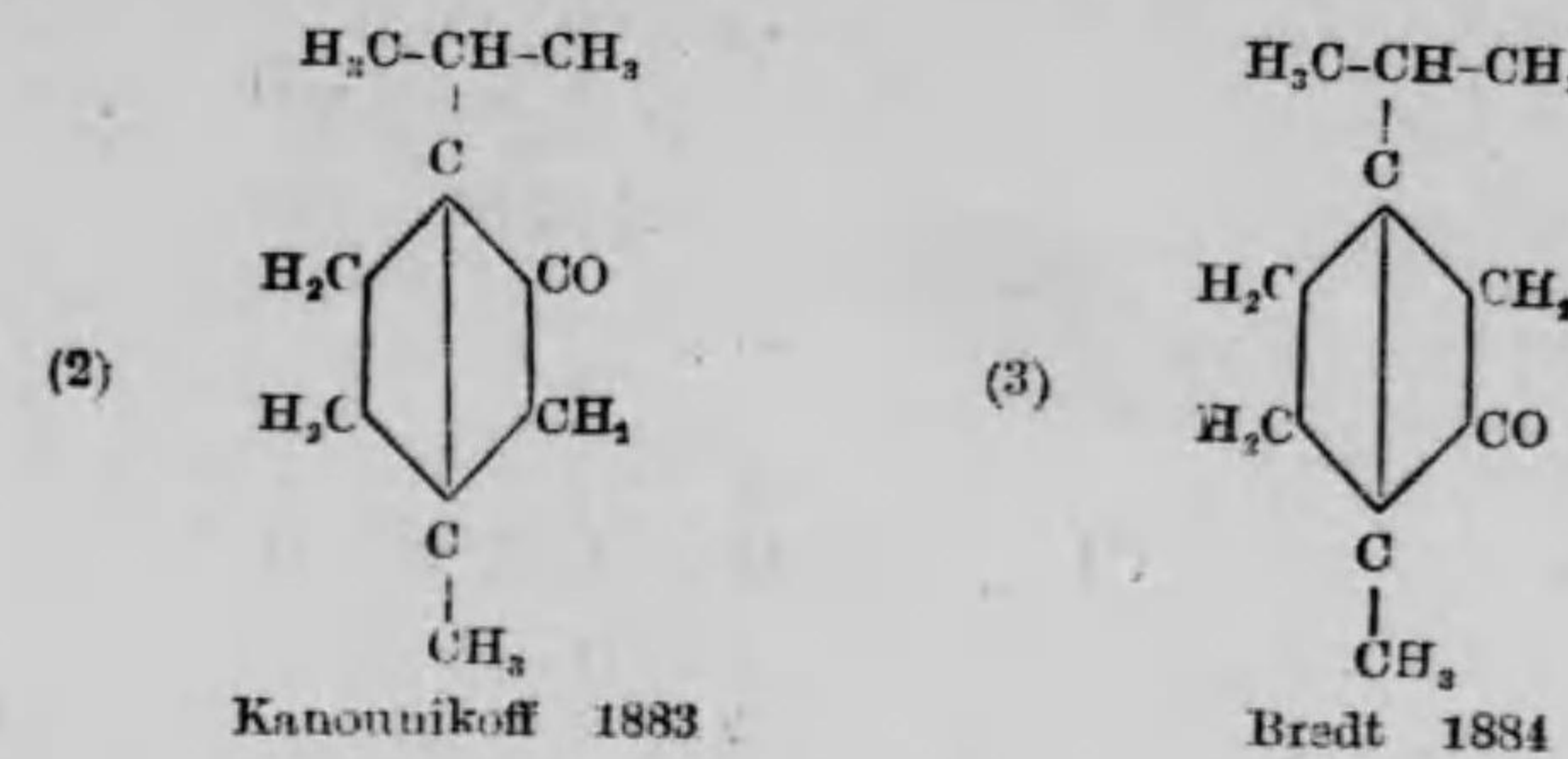
本品は實驗式 $C_{10}H_{16}O$ なるケトンにしてこれを五酸化磷と共に蒸餾すれば純粹のバラシモールを又沃度と煮沸すればカルバクロールを生成す。



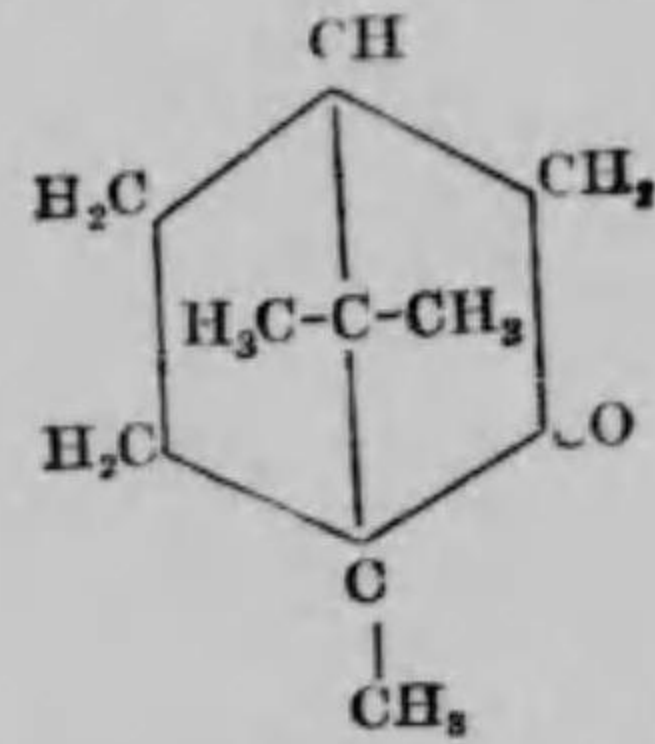
ケキユレー氏は1873年次の如き樟腦構造式(1)を提出して樟腦のバラシモール及びカルバクロールに対する變化に満足なる解決を與へたり。



然れども其後の研究に依り樟腦は上式の如く不飽和ケトンにあらずして飽和ケトンなる事及びその酸化生成物たる樟腦酸、カムファン酸及びカムフロロン酸等に対する關係はケキユレー氏式を以つて説明し能はざるに依りカノニコフ氏及びブレット氏は各々構造式を提供し、樟腦に於ける六角環の炭素原子の内第1及び4原子は直接に結合せる事を示せり。

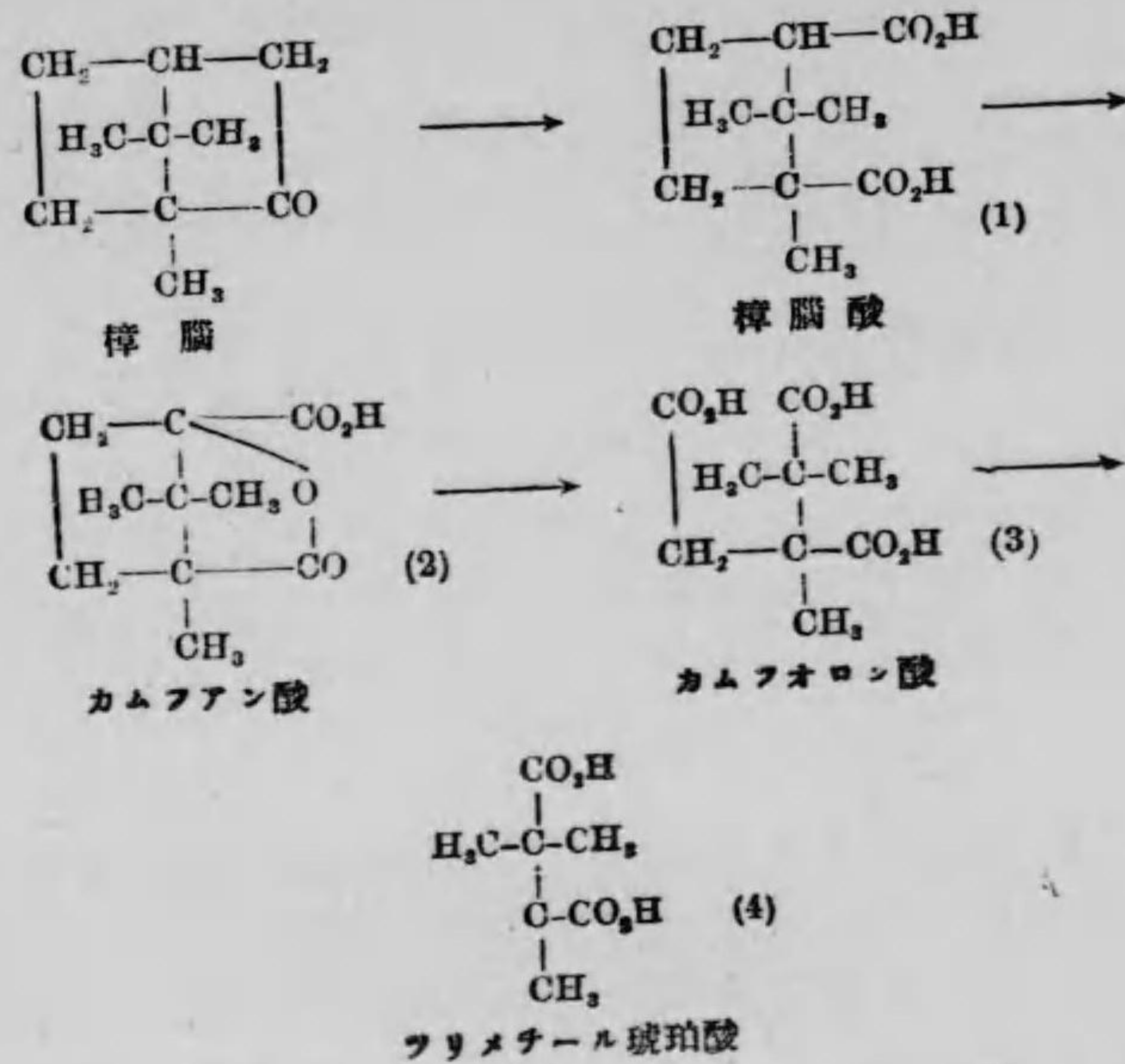


1893年ブレット氏に依りて再び提出されたる構造式はケキユレー氏式に於けるイソプロピール群が 180° の廻轉をなして六角環の内部に入り一個の水素の轉移及び二重結合の弛解の下に第1及び第4の兩炭素原子を介して六角環と連鎖するものなるを示せり。而してケトン基の位置は樟腦のカルバクロールに対する變化より之れを説明す。



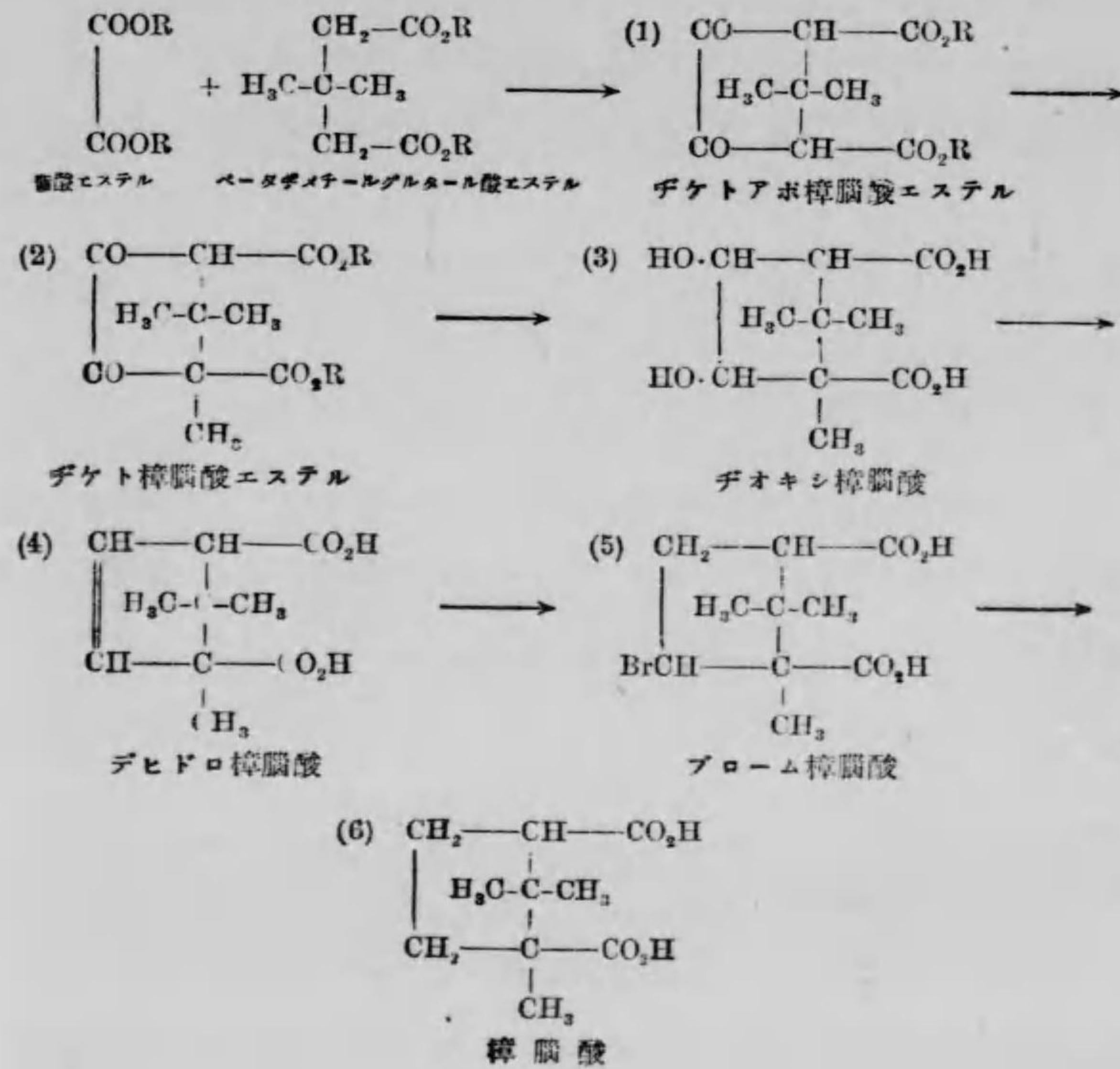
Ossian Aschan 氏 (Die Konstitution des Kamphers und Seiner wichtigen Derivate, Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1903) に依れば現今既に 30 種以上の樟腦式提出せられたれどもすべての要求及び觀察は上記プレット氏式を以つて最も良くその反應を説明するものとし現今一般に採用せらる。

樟腦の酸化に依りて生ずる (1)樟腦酸 (2)カムフアン酸 (3)カムフロロン酸 (4)トリメチル琥珀酸の階段的變化を示せば次の如し。

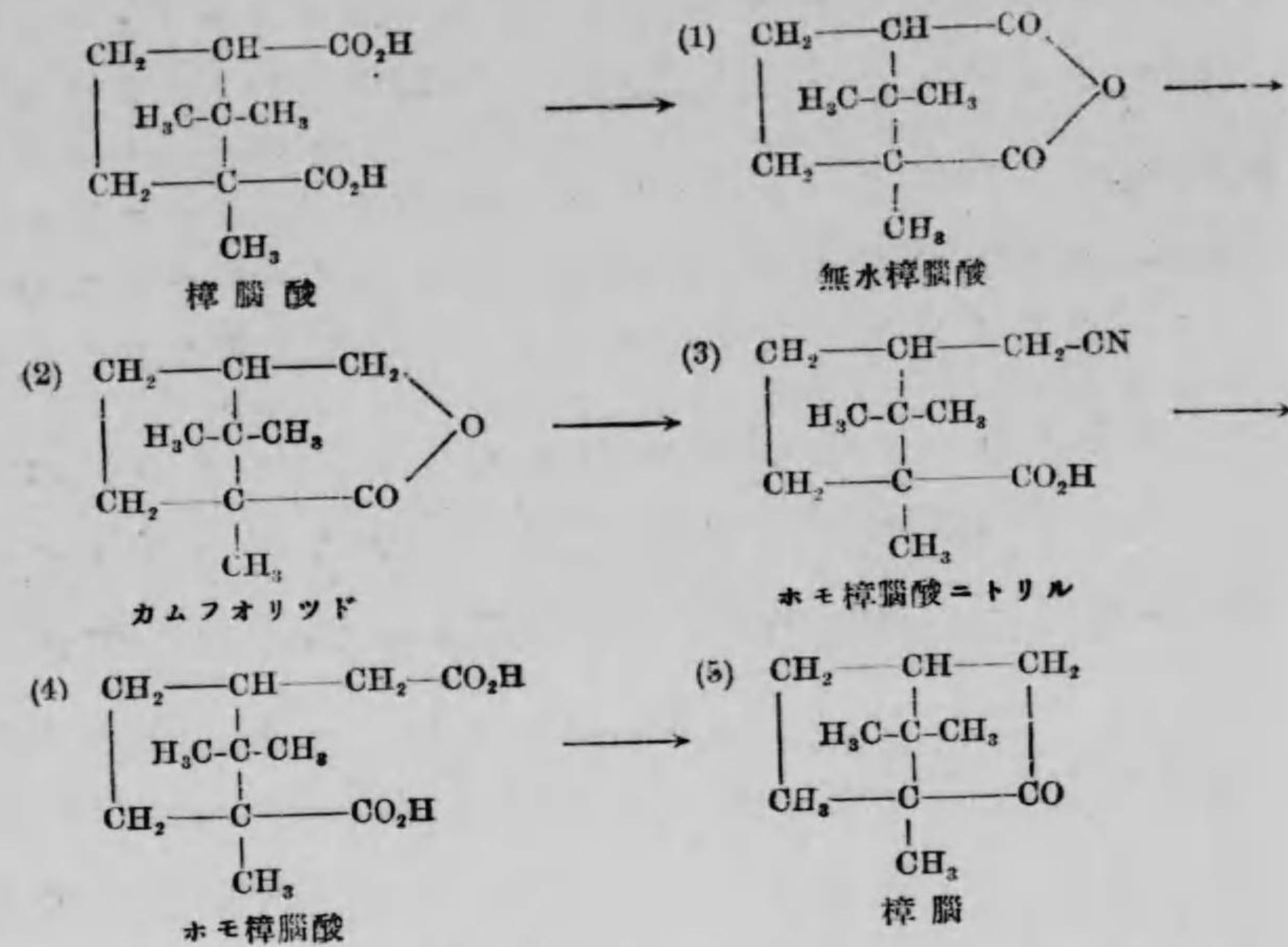


コンベ氏 (Komppa: Ber. 36, 4332; Ber. 41[1908], 447); Ann. 363 [1909], 110;

Ann. 370 [1909], 209.) に依りて遂行せられたる樟腦の合成は既知の事實と能く一致す。先づ氏は蓆酸エステル及びβ-メチルグルタル酸エステルをナトリウムアルコールの存在に於て (1)チケトアボ樟腦酸エステルに縮合せしむ。次に之れにアルコール溶液に於て沃度メチル及び金属ナトリウムを作用せしめて (2)チケト樟腦酸エステルに變じ、後者をナトリウムアマルガムに依りて還元し (3)チオキシ樟腦酸に變ず。後者より沃度水素及び赤燐を以つて (4)デヒドロ樟腦酸を得、之を氷醋酸溶液に於てブローム水素と熱して (5)ブローム樟腦酸、最後に亜鉛塵及び氷醋酸を以つて還元し (6)右旋及び左旋性樟腦酸を製せり。兩旋光性樟腦酸はこれをチンヒヨニン鹽に變じて右旋及び左旋性成分に分離す。行程を示せば次の如し。



次にハーラー及ブレット氏等の報告に従ひ右旋性樟腦酸より(1)無水酸を製し次にアルコール溶液に於て金屬ナトリウムを以つて(2)カムフォリッドに還元し後者を青酸に依りて(3)ホモ樟腦酸ニトリールに變じこのニトリールより(4)ホモ樟腦酸を製し、そのカルチニウム鹽の乾餾に依りて(5)樟腦を得。



樟腦は本邦及び支那に産する樟樹 *Laurus Camphora*, *Cinnamomum Camphora*, *Camphora officinalis* 等の各部に多量に存し Tschirch 及 Homi Shirasawa 兩氏の研究に依れば樟樹の油細胞中に形成せられたる揮發油の變化成績物なり。即ち老樹に於ては固形の樟腦結晶を含有すれども幼樹には少量の所謂樟腦油を含むに過ぎず。天然揮發油中には三種の同質異性體存しその内右旋カムフェルは右旋龍腦(ボルネオカムフェル)と區別するために日本

カムフェル或はラウリネンカムフェルとも稱せられ樟腦油の外、芳油、樟葉油、シヤム産カルダモム油、サツサフラ油、迷迭香油、ロイニオン産バチリクム油、スピック油等に含有せられ左旋性カムフェルは蓬菊油、艾片油等に、不旋光性カムフェルは合成樟腦油及龍腦菊油等中に存す。

製法。抽出法。樟樹の幹根及び枝の細切片或は葉を鐵製罐中に於て水と共に蒸餾し、溜出せる油を分離して之れを麻布或は木綿の袋に容れて水分及び油分を滴下せしめ、得たる粗製樟腦(所謂山製樟腦)を分餾に附し尙多少の油分を除去して再製樟腦を製す。次に遠心分離器に依りて可及的油分を分離し之れを銅製の昇華罐に容れ附着せる水分及び尙多少の不純物を除くため幾分の石灰、木炭、砂或は鐵屑等を混じて昇華す。先づすべての濕氣を除去するため 120°C に熱し然る後溫度を 190°C に、最後に漸次 200°C に上昇せしめて精製す。斯くして製せられたるものは即ち精製樟腦或は片腦と稱せらるゝものなり。一般に市販せる樟腦油と稱せらるゝものは樟腦油より析出せる樟腦を分離したるものにして、其内には尙多量の樟腦の外サフロール、オイゲノール等多数の物質を含有す。之れを分餾装置に依りて樟腦の外白油、赤油及び藍油の三種に分つ。

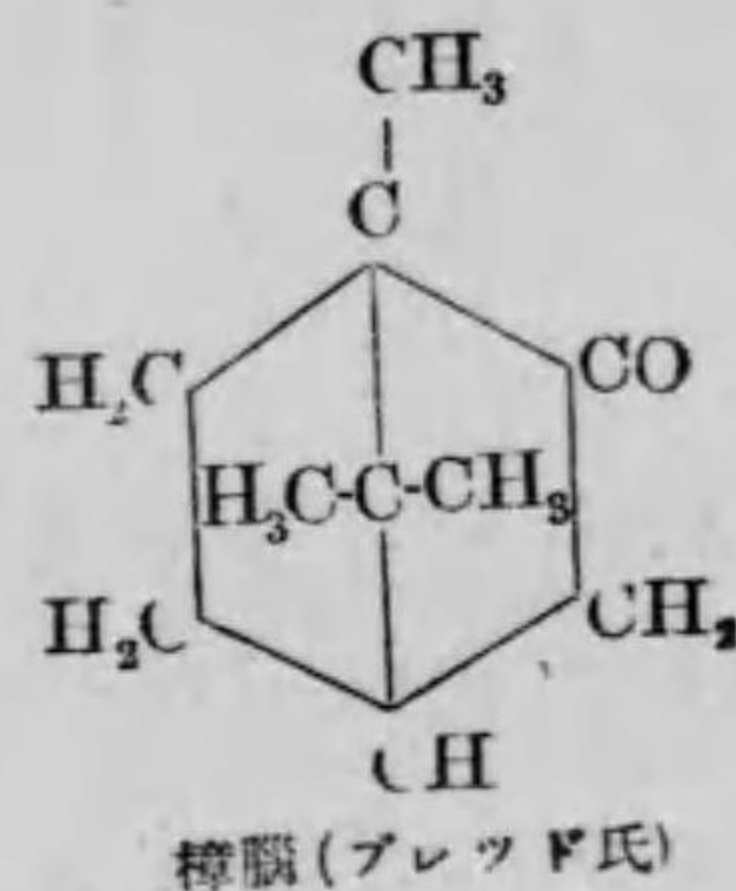
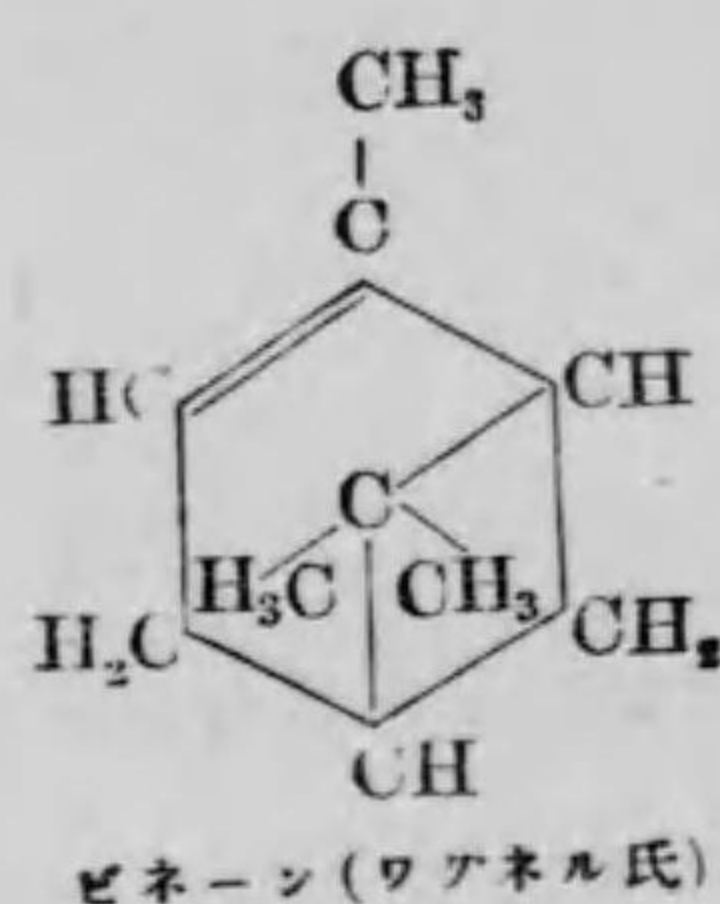
1. 白油(輕油) $175-200^\circ\text{C}$ に溜出する部にして比重 $0.87-0.93$ なり。普通片腦油と稱する者にて又テレピン

油の代用品として一般工業用に用ひらる。主として右旋ビネン、カムフェン、リモネン、デベンテン、フェルランドレン等のテルペン類を含有し此等揮発油の原料たり。

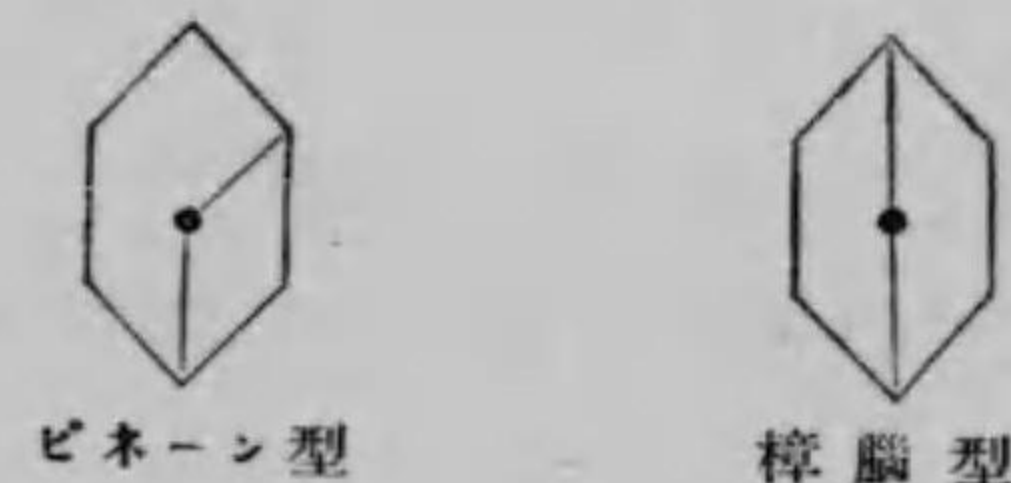
2. 赤油。樟腦より高き沸騰點を有し270—300°Cに馏出す、比重1.0—1.035なり。セスキテルペン類(カデネン及びビザボレン)の外サフロール、オイゲノール、チネオール、フェンヒオン等を含有し主としてサフロール、オイゲノールの貴重なる原料たり。其他防腐劑を製するに用ひらる。

3. 藍油。デシンフトール等を含有し防臭殺蟲劑として用ひらる、最も高温度に馏出する部分なり。

人工樟腦製法。人工樟腦は何れもビネン(テルペン油)を原料として製し得るものなり。今ビネン $C_{10}H_{16}$ を樟腦 $C_{10}H_{16}O$ の實驗式と比較する時はビネンより樟腦を製するに必要なる操作は之れを酸化するにあるを知る。然れども酸化する以外に尙他の操作を要することは兩者の構造式を比較して判然たるべし。



即ち兩化合物の間には次に示す型の如く各環系統の結合する所を異にせり。



故にビネンを樟腦に變ずるには亦轉位を必要とす。實際に於ても本製法は轉位及び酸化の二操作を以つて到達し得るものなり。而して人工樟腦合成法に於ける酸化操作には種々の方法發表せらるゝもその原理に於ては何等相違する所なく轉位操作の種類により區別すれば次の二法に歸着するものなり。

第一法。ビネンを鹽酸ビネンに誘導して進行す。

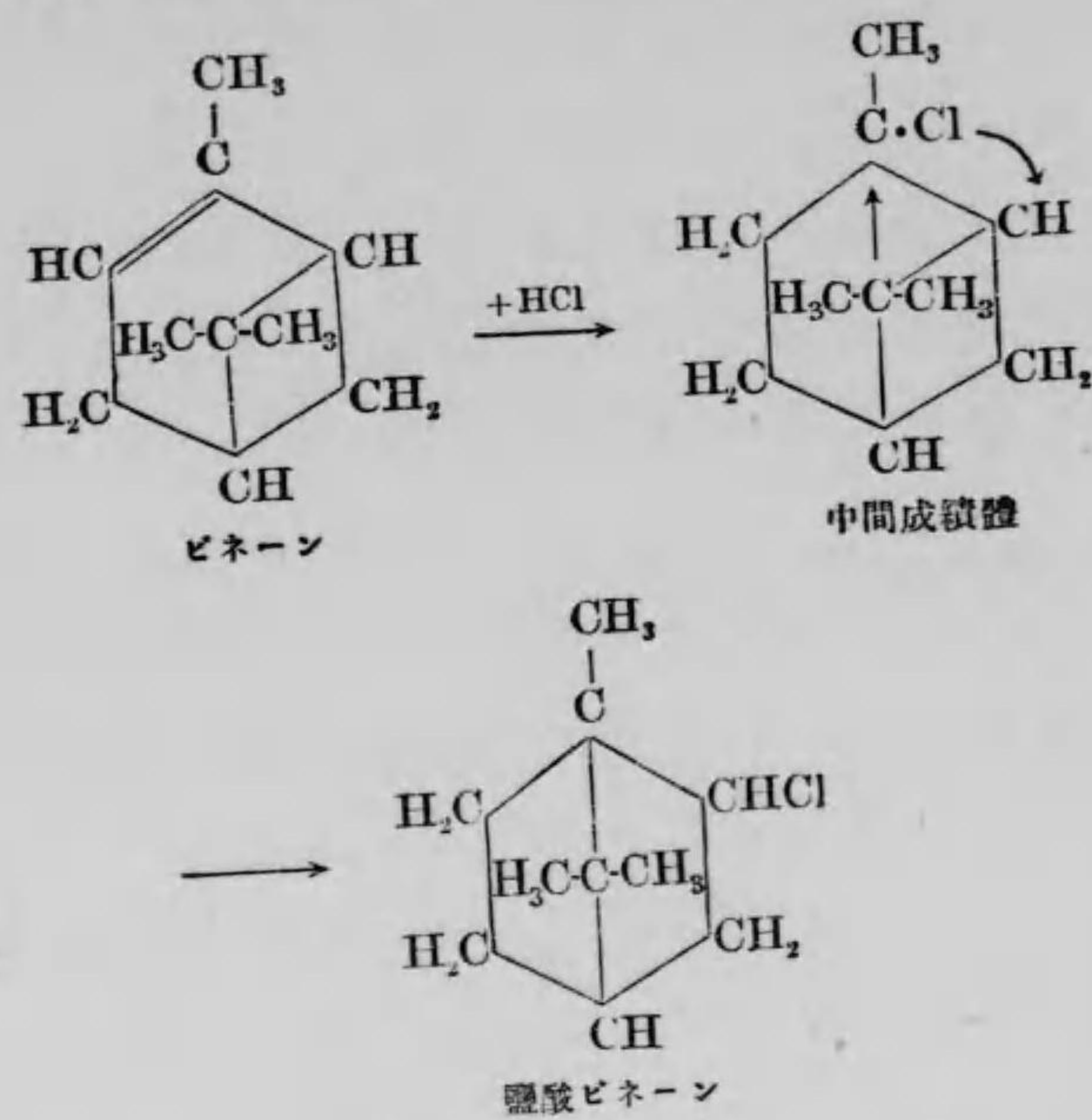
第二法。ビネンを有機酸と處理して轉位を行ひし後樟腦に變ず。

行程に於ける各化合物(ビネン、カムフェン、ボルネオール、イソボルネオール及びそのエステル類)に就ては既に記載せしを以つて更に次に補足する所と比較参照せらるべし。

A. 第一合成法。

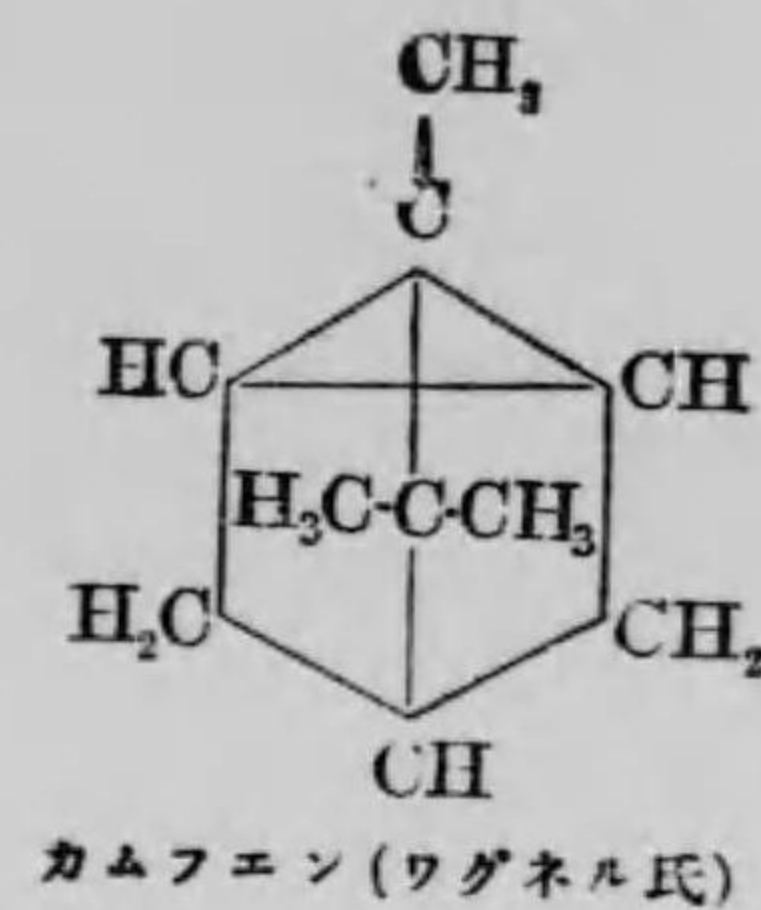
佛國産又は亞米利加産テルペン油等より分馏に依りて精製せられたるビネンの能く乾燥せるものに乾燥鹽酸瓦斯を通ずれば液狀化合物の外に固形の鹽酸ビネ

ーンを得。鹽酸ビネーン(熔融點 125—127°C)はビネーンの環系統に屬せずして樟腦の環系統を有す。而して是の如き生成移動は次に示すが如く不安定の中間成績體を生じ熱化學的變化に依りて(矢の示す如く)進行するものと假定せらるゝは一般テルペン化學上に於て屢々見る所なり (Stohmann, Zeit. f. physik. Chem. 10, 424 [1892]; Berthelot, Compt. rend. 118, 1122 [1894].)。

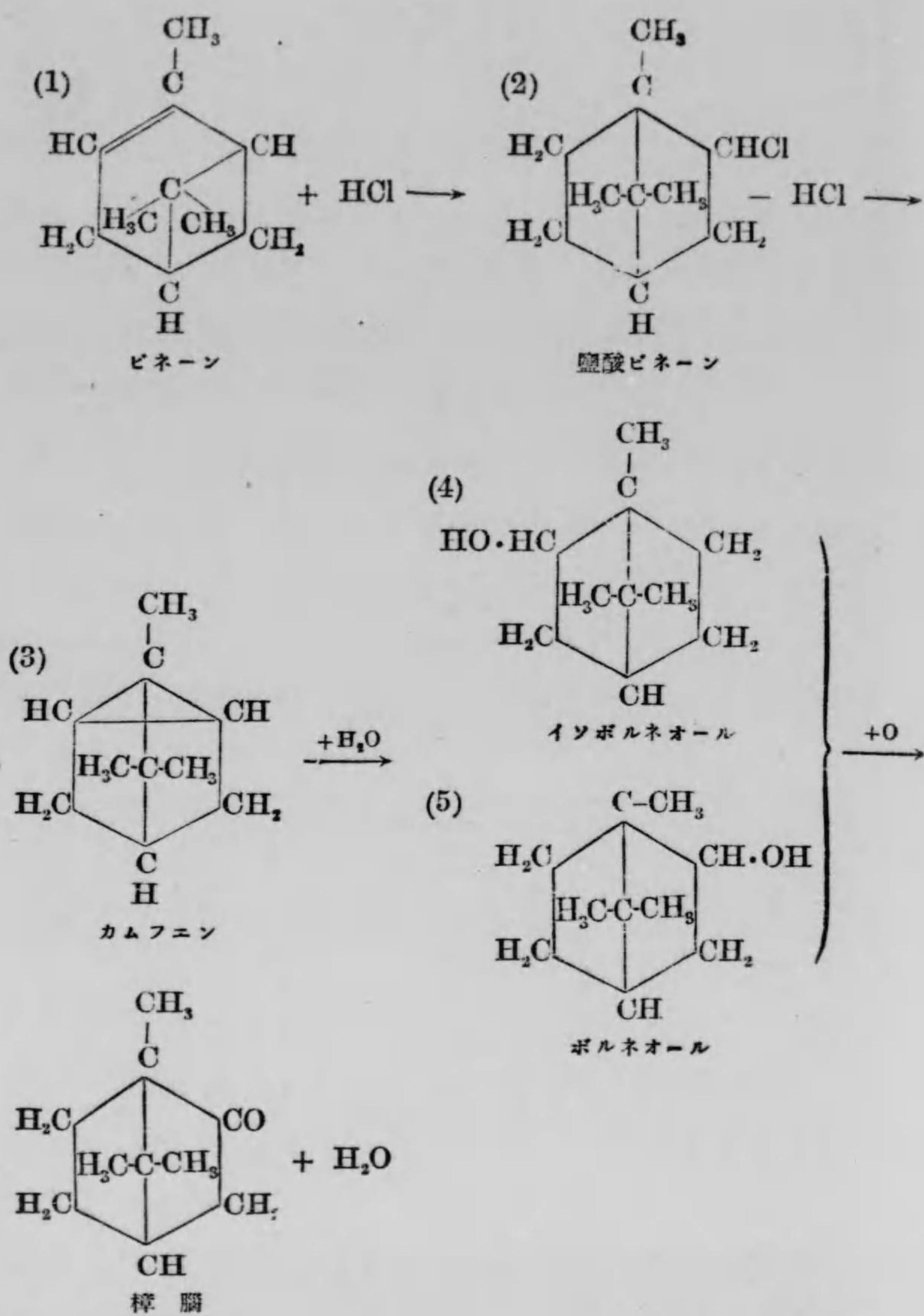


鹽酸ビネーンに於ける鹽素原子は樟腦に於ける酸素原子の結合せると同一の炭素原子と結合せるを以つて先づ最初に鹽素原子を除去するを要す。この爲めにアルカリ性化合物と處理して鹽酸を分離せしむ、此際生成

する化合物 $C_{10}H_{16}$ は最早液狀(沸騰點 162°C)にあらずして結晶性化合物なるカムフエン(熔融點 50°C)なりとす。カムフエンの構造式は樟腦製造には缺くべからざる重要な化合物に係はず提出せられたる構造式は多數にして未だ確定さるゝに至らず。然れどもカムフェル型に屬する事は從來疑ひなき所にして近時カムフエンに對しては一般に次に示すが如きワグネル氏構造式を採用する傾向あり。



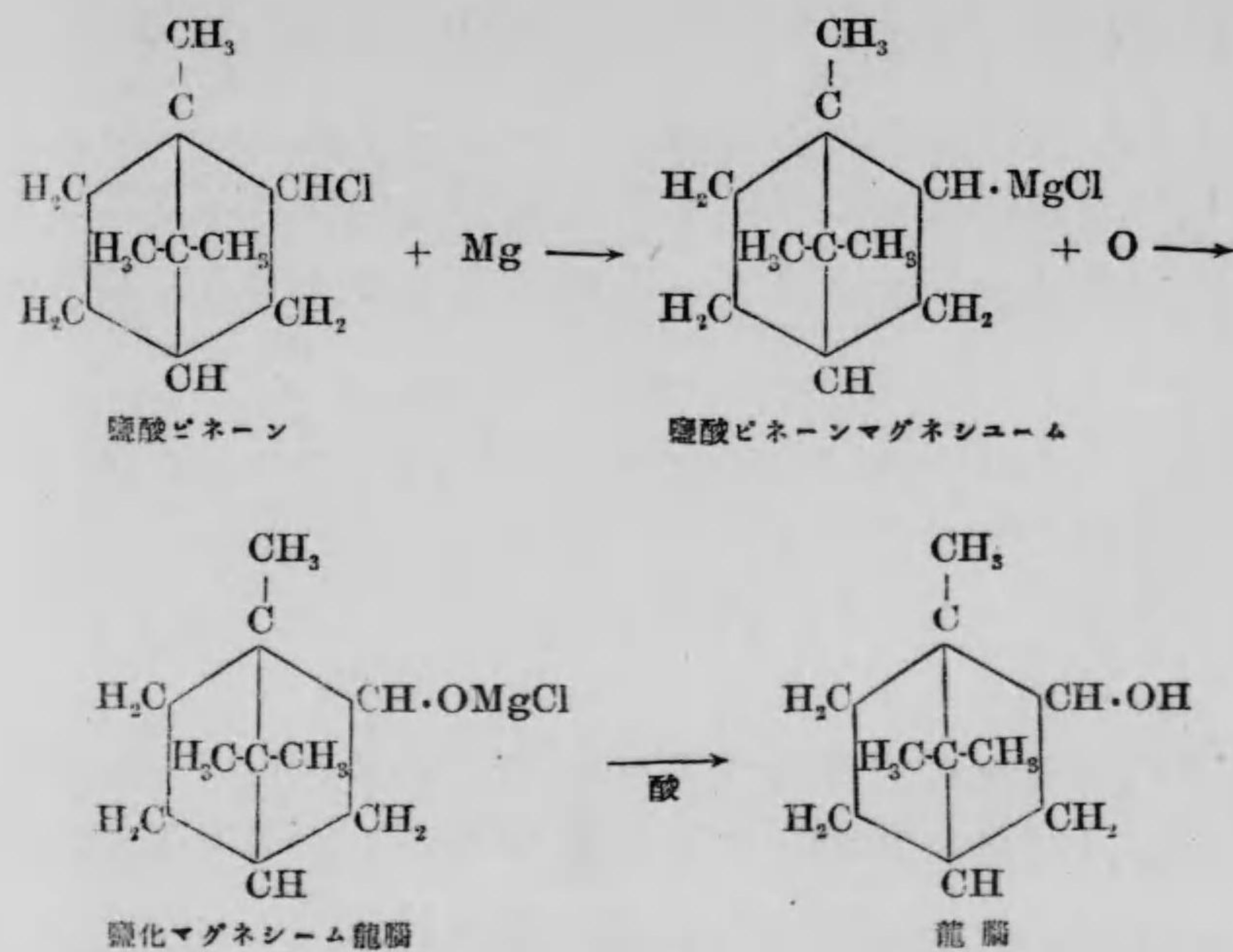
次に少量の礦酸の存在に於て下級脂肪酸と處理すれば (Bertram u. Walbaum, 1892.) カムフエンは平滑に反應してイソボルネオール及び少量のボルネオールの對應脂肪酸エステルに變じ、此等のエステル類を鹼化すれば游離のアルコールなるイソボルネオール及びボルネオール $C_{10}H_{18}O$ を得。即ち此全操作は二重結合を有する炭化水素に對する水加作用と見做し得べし。最後にイソボルネオール或はボルネオールを酸化して樟腦を製す。化學的變化を示せば次の如し。

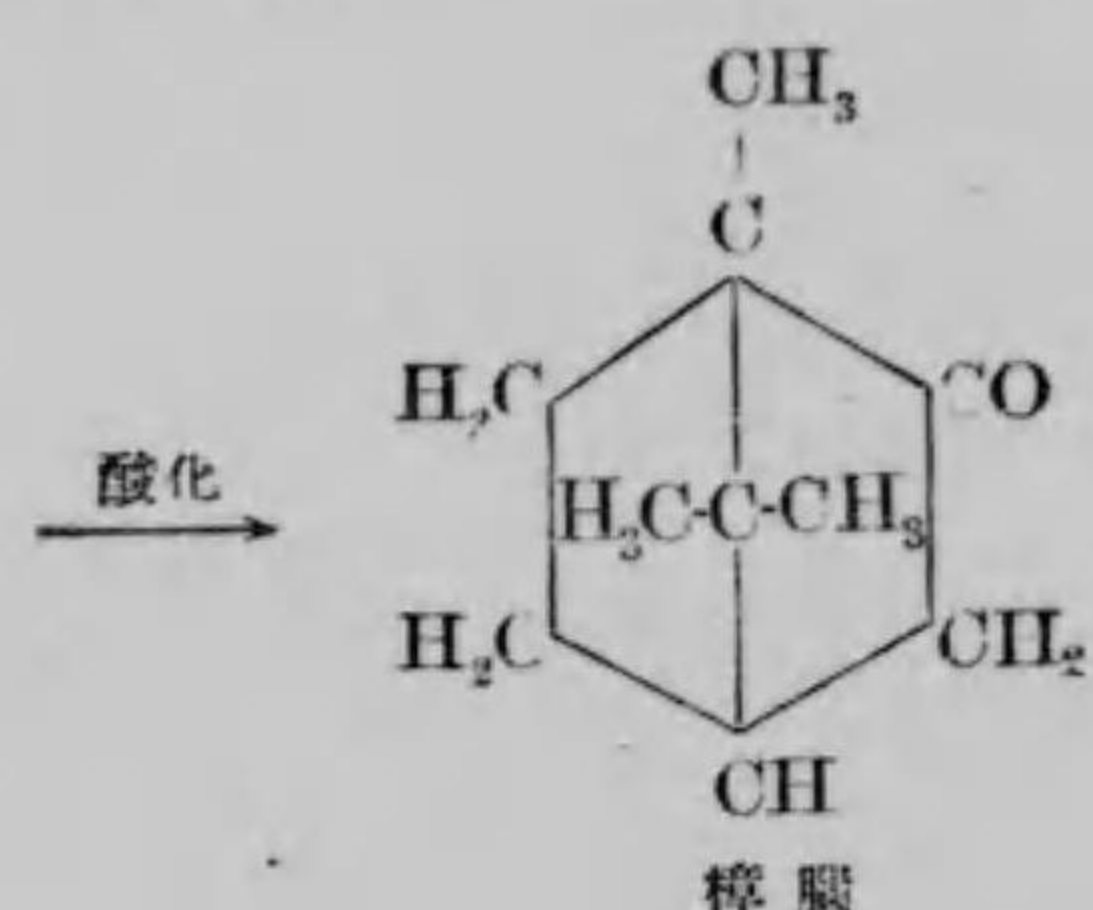


尙學術的興味ある製法として所謂グリニャール氏試

薬に依る人工樟腦製法あり (Grignard, Bull [3], 37 (1904).
Houben, Ber. 33, 3796 [1906]; Ber. 39, 1700 [1906]; A Hesse, Ber.
39, 1127 [1906]; H. 34107; H. 34971.)

グリニャール、ホーベン及びヘッセ氏等に依る此等の
方法は何れも原理同一にして先づ鹽酸ビネンを無水
エーテルの存在に於てマグネシウムと處理して鹽酸
ビネンマグネシウム化合物に變じ、之れに空氣或は
酸素を通じてボルネオールの鹽化マグネシウム化合
物を製し後者を酸を以つて分解してボルネオールを得、
後酸化して樟腦を製するにあり。





第一合成法行程に於ける各製法の概要。

(a) 鹽酸ビネーンの製造。

固形のビネーン鹽化水素を好収量にて得るには強く冷却せる絶對乾燥ビネーンに乾燥鹽酸を通ずるにあり。ビネーンの乾燥方法としては普通金屬ナトリウムと共に蒸餾するにあり。又獨逸特許 211799 (G. Ausweil) に依り金屬カルチウムを用ひ同様に處理して完全に乾燥し得べし。生成せる反應物は約60%の液狀及約40%の固形のクロールヒドラーの混合物より成る。固形の鹽酸ビネーンは之れより鹽酸を除去してカムフェンを製するを得。之れに反し液狀の鹽酸鹽は他のテルペン混合物を生じ之れを樟腦に誘導する事不可能なりとす。

(b) カムフェンの製造。

鹽酸ビネーンより鹽酸を除去してカムフェンを製するには種々の方法ありてその一部は特許法として報ぜらる。1858年 Berthlot 氏は鹽酸ビネーンに乾燥石鹼或は安息香酸ナトリウムを高温に於て作用せしめて初めて

純粹のカムフェンを得たり。Riban 氏 (1873) は長く反復して用ふべき鹽酸除去劑としてステアリン酸ナトリウム、アルコール性加里滴液或は醋酸ナトリウム又は加里を用ひて製せり。又 Wallach 氏 (Ann. 239, 6) は氷醋酸溶液に於て無水醋酸ナトリウムを200°Cに於て作用せしめ若しく鹽酸除去を急速ならしめたり。

Brühl 氏 (Ber. 25, 145) はアニリン或はアルカリ性アルコール性溶液に於て結晶性醋酸ナトリウムを用ひ更に Reyier 氏 (Bl. III, 15, 371) は170°Cに於て石炭酸に苛性加里を溶解して之れを鹽酸除去劑とせり。

クロール無含有のカムフェン製法に關する多數の特許法の内シエーリング會社 (Chem. Fabrik. auf Aktien vorm. E. Schering) の主なるものは次の如し。

I. 獨逸特許 149791. 高温に於てアルコール性アンモニアを用ふ。

II. 獨逸特許 153924. 高級脂肪酸アルカリ鹽(石鹼)の共作用の下にアンモニア或は他のアルカリ類を作用せしむ。

III 獨逸特許 154107. 脂肪族鹽基類殊に第二級の鹽基或は環狀アルキレンイミッド類を用ふ。

IV. 獨逸特許 197805. フェノール(ナフトール)並びにスルフォフェノールのアルカリ鹽を用ふる方法にして本法は最も優秀なる方法の一と稱せらる [1909]。

V. 獨逸特許 219243 [1910] 鹽酸ピネーンをアルカリ類と處理して一つのテルペンアルコール $C_{10}H_{17}OH$ に變じ、後者より脱水作用を行ひて容易にカムフェンを製す。其他の特許法の内良好なる方法を抄記すれば次の如し。

佛國特許 349896 [1904], (A. Béhal, p. Magnier u. ch. Tussier) 及びその補助特許法 (16, Mai. 1904) は氷醋酸及び醋酸鉛を鹽酸除去劑に用ふ。本法に依れば用ふべき反應溫度に従ひてカムフェン或はボルネオール及びイソボルネオールのエステルを生成せしめ得。獨逸特許 212901 (1910 J. Basler & Co.) も類似の方法を用ふ。

獨逸特許 185042 (Basler) は高級脂肪酸鹽の内熔融し易き金屬鹽(殊に銅マンガシ及び鉛鹽)の熔融物を用ひてロール無含有のカムフェンを製せり。而してこの製法に於ては壓力を用ふるを要せず。

尙瑞西特許 26732 (Schmilz & Co) は酸化金屬或は鹽基性鹽類と水溶液中にて作用せしめてカムフェンを得。

以上優秀なる特許法に於ては純粹のカムフェン收得量は計算量の 95% なり。

(c) イソボルネオール及びボルネオールの製法。

本製法の最も意味ある製法はペルトラム J. Bertram 氏の獨逸特許 67255 (テルペン類よりテルペンアルコール類製法)にして本法は人工樟腦に於ける最も重要なる應

用を見出す以前に既にその權利を消滅せり。カムフェンをイソボルネオール及びボルネオールのエステルに變ずる條件としては安價なる醋酸に少量の 80% 硫酸を混合し 50°C を超えざる様注意し後生成せる醋酸エステルを鹼化し主としてイソボルネオールを得るにあり。

獨逸特許 178934 (ハイデン會社) は游離の脂肪酸の代りに土金屬類及鐵、銅、亞鉛等の脂肪酸鹽及び芳香族モノオキシカルボン酸鹽を用ふ。イソボルネオール及びボルネオールエステルの收得量は計算量の約 85% とす。

鹽酸ピネーンより直接にボルネオール及びイソボルネオールのエステルを製する方法として英國特許 5549 (1904) (J. C. Richardson) あり。本法は固形の鹽酸ピネーンをアルコール溶液に於て苛性ナトロン及び蟻酸ナトリウムと共に約 10 時間 120°C に於て壓力器中にて熱し、反應後酸性となし水蒸氣を通じて蒸餾す。佛國特許 34952 (1904. A. Dubose u. piquet) も類似の方法を以つて樟腦に誘導す。

最近鹽酸ピネーンに適當なる媒觸劑を用ひ有機酸(醋酸)を作用せしめてボルネオール及びイソボルネオールエステルを製せり。

獨逸特許 205849 及び 207155 は鹽酸ピネーンに脂肪酸(醋酸)及び鹽化亞鉛を用ひてイソボルネオールエステルを製す。但し鹽化亞鉛の代りに亞鉛其他の媒觸劑を用

ひたる特許法も報ぜらる。

(d) 樟腦の製法。

本品はすべて同一の原理を以つて何れもボルネオール及びイソボルネオールの酸化に依りて製せらる。

特許酸化剤としては空氣 (E. Schering) 酸素(同上)、オゾン(接觸劑の存在に於て)クロール (C. F. Bohringer & Söhne). 又少量の亞硝酸の存在に於て硝酸 (C. Phillip. America patent 849018 [1907]) 酸化窒素 (Bohringer & Söhner) 過マンガン酸鹽 (E. Schering) 及びクローム酸等を用ふ。

瓦斯狀の酸化劑に於てはボルネオール或はイソボルネオールを瓦斯狀態になして酸化すれば非常に平滑に樟腦に變じ得べし。

獨逸特許 64180 (Nordheim) は瓦斯狀に於てカムフェンにオゾン作用せしめて直接に樟腦を製す。

英國特許 3555 (Richardson) も類似の方法を以つて製す。少量の亞硝酸の存在に於て硝酸又はクローム酸を以つてする酸化法も近時種々の改良特許法報ぜらる、Hyden (pat. Anm. C. 14519) 氏の酸化法は其一つなり、クローム酸酸化改良法としては獨逸特許 207702 (Fr. Fritzsche & Co. u. Verona Chem. Comp.) はフルファニル酸の存在に於て、同 220838 (A. Verlay u. s. w.) は四クロール炭素溶液中に於て又佛國特許 25300 (A. Friedel, Chem. Weizmann u. Clayton Anilin & Co) はアセトン溶液中に於て酸化を行ふ。

以上挙げたる酸化劑の外硝酸及びワナヂン酸の存在に於て電氣的酸化 (D. R. P. 217555. G. Austerweil)、ヒポクロリット溶液 (pat. anm. H. 38309. J. Hertkorn) 及び過酸化マンガン或は酸化鉛と 200°C 以上に熱し (pat anm. C. 15501; 16510. E. Schering) ボルネオール或はイソボルネオールより樟腦を得。

尙近時ニッケルと熱してイソボルネオールより樟腦を製する方法用ひられ獨逸特許 219043 及 219044 (E. Schering) は樟腦製造に用ゆるニッケルの製法を報ず。

イソボルネオール及びボルネオールより樟腦の收得量は非常に良好にして計算量の約 80% を得。

B. 第二合成法。

第二法はビネン(並にテルペン油)に先づ有機酸を作用せしめてボルネオール及びイソボルネオールエステルに變じ之れより樟腦を製するにあり。此方法の行はるゝに至りしは Banchardat 及び Lafont 兩氏 (1886 Cr. 102, 171.) の實驗に據るものにして氏等はテルペン油に氷醋酸を加へ 100°C に於て 36 時間熱して醋酸ボルネオールを得たり。此の變化はビネンの轉位及びベルトラム氏特許法(第一合成法 C. 參照)に於ける水化作用を同時に行へるものと見做し得べし。故にビネンより中間原料たる固形鹽酸ビネン及クロール無含有のカムフェルを製する要なく第一合成法に比し甚だ簡単にボルネ

オール及びイソボルネオールエステルを製し得る特長を有す。然れども本法に依りて生ずる成績物は目的の単一物(主としてボルネオールエステル)にあらずして主成績體としては寧ろリモネン及びデペンテン $C_{10}H_{16}$ を生じ收量良しからざる缺點ありて本法が果して第一合成法に勝れるや否やは現今未解決の状態にあり。即ち本合成法に於てボルネオールエステルが從來より好收量を以て製し得るに至らば恐らく第一合成法に比して遙かに勝るべきものなり。依つて甚だ研究するに價値ある合成法とす。

第二合成法行程に於ける製法大要。

先づピネオンに有機酸を作用せしめて主としてボルネオールエステル(及びイソボルネオールエステル)を製し次に之を鹼化してボルネオール(及びイソボルネオール)を得、更に酸化して樟腦を製するは第一合成法に於て記載せると同様なり。現今盛んに研究せられ種々の特許法報ぜらる。工業上稍々見るべきもの亦少からず。

獨逸特許 134553 (Ampere Electrochemical Company, Jersey), は5分の無水ピネオン(テルペン油)を1分の無水蓚酸と共に $120-130^{\circ}\text{C}$ に於て長時間熱する時は全行程を経て主として直接に樟腦を得。之れに一部ボルネオールの蟻酸エステル及び蓚酸エステルを混成するを以つて得たる樟腦を真空中に於て分餾に附して分離しボルネオ

ールエステル類は石灰を以つて鹼化したる後、重クロム酸加里及び硫酸を以つて酸化して樟腦を得。樟腦の收得量はテルペン油の35%と報ず。米國特許 693761 (Porchester chemical company, Newyork.) も類似の方法に依りて樟腦を得。獨逸特許 203487 (E. Schering) は上記の特許法を改良しピネオンに無水蓚酸及び鹽化アルミニウムを作用せしめ蓚酸ボルネオールエステルを製せり。

ハイデン會社は無水蓚酸の代りにサリチール酸或はオルトクロール安息香酸(獨逸特許 175037—178934)を用ひ反應は約 170°C に於て行ふ。

尙獨逸特許 207888 及 208636 もピネオンよりボルネオールエステルを製す。

樟腦精製法。

樟腦は一般にその粗製品に石灰未及び骨炭等を混じて昇華して精製す。此際石灰は樹脂及び焦臭油等を吸收し骨炭は色素を除去す。尙天然樟腦には鐵屑を加へ昇華して含有せる硫黄と結合せしめて之を除去す。是等の迂遠なる昇華法を省略し又は昇華法を容易ならしむる爲めに獨逸特許 164507 (Hesse) は約 8—10 倍量の硫酸(65—70%)に樟腦を溶解せしめ弱く温めて不純物を分解せしめ不純物或はその分解物を既知の方法(傾斜濾過、振盪等)に依りて除去し然る後樟腦の硫酸溶液を水を以つて稀釋するか或は適當なる溶劑を以つて抽出して精製

樟腦を得。

本邦特許 18670 は粗製樟腦 10 分に石油ペンチン 2 分を混じ能く攪拌し數時間靜置したる後、布片上に瀘過し遠心分液器又は壓搾器に依りて附着せる石油ペンチンを去り乾燥して昇華す、此方法に依れば樹脂其他の不純物を除去し容易に昇華して精製し得べしと。

性狀。樟腦は竄透性特異の芳香を有し、初め灼くが如く後清涼なる味を有する無色夥粒狀の結晶にして、徐々に昇華せしめ或は酒精より晶出せしめたるものは六角晶系の光澤ある堅き結晶をなす。諸報告に據り熔融點 175°C 、沸騰點 204°C 、旋光度零、屈折率 $\pm 44^{\circ}22'$ (20% 酒精液に於て)、比重 $0.9853(18^{\circ}\text{C})$ 尙無力カムフェルの熔融點は 178.4°C なり。少量の酒精を以つて結晶を潤ぼす時は容易に粉碎する事を得。水には僅かに溶解し酒精、エーテル、硫化炭素、クロ、ホルム、氷醋酸、揮發油類、脂肪油類には容易に溶解す。沸騰點高きに抱らず常溫に於ても著しく揮散す。又之れを水中に投ずる時は劇しく旋轉し脂肪油の少量を加ふれば直ちに其運動を休止す。

還元すればボルネオールに變じその際用ゆる溶劑の種類に依りイソボルネオール及びカムフェルピナコン(熔融點 $157-158^{\circ}\text{C}$)を副成す。酒精溶液に於てはボルネオール及びイソボルネオールの混合物を生ず。

酸化劑(硝酸)に依りて二鹽基性酸なる樟腦酸 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$

熔融點 187 及 204°C) 及び三鹽基性酸なるカムフロロン酸 $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$ (熔融點 139°C) を生成する事は既に記載せるが如し。脱水劑に依りて激しく變化を受け無水磷酸に依りてパラシモール濃硫酸或は鹽化亞鉛に依りて尙他の物質を生ず。沃度に依りてカルバクロールを生ずる事も既記の如し。

本品の鑑識にはそのオキシム體 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NOH}$ を用ふ。

アウエル氏 (Auwer, Ber. 22 [1889], 605) の方法に従ひ 10 分の樟腦及び 7—10 分の鹽酸ヒドロキシラミンの 10—20 倍容酒精 (90%) 溶液に 12—17 分のナトロン滴液を加へ水浴上に熱し水の注加に依り最初析出せる物質がナトロン滴液に透明に溶解するに至らば熱するを中止す。水に依り沈澱せるオキシム體を瀘別しアルコール或はリグロキンより再結晶す。オキシム體は $118-119^{\circ}\text{C}$ に熔融す。而して此際右旋性樟腦より得たるオキシム體は左旋性にして左旋性樟腦のオキシム體は右旋性を示す。酒精溶液に於ては屈折率 $\pm 41.5^{\circ}$ なり。

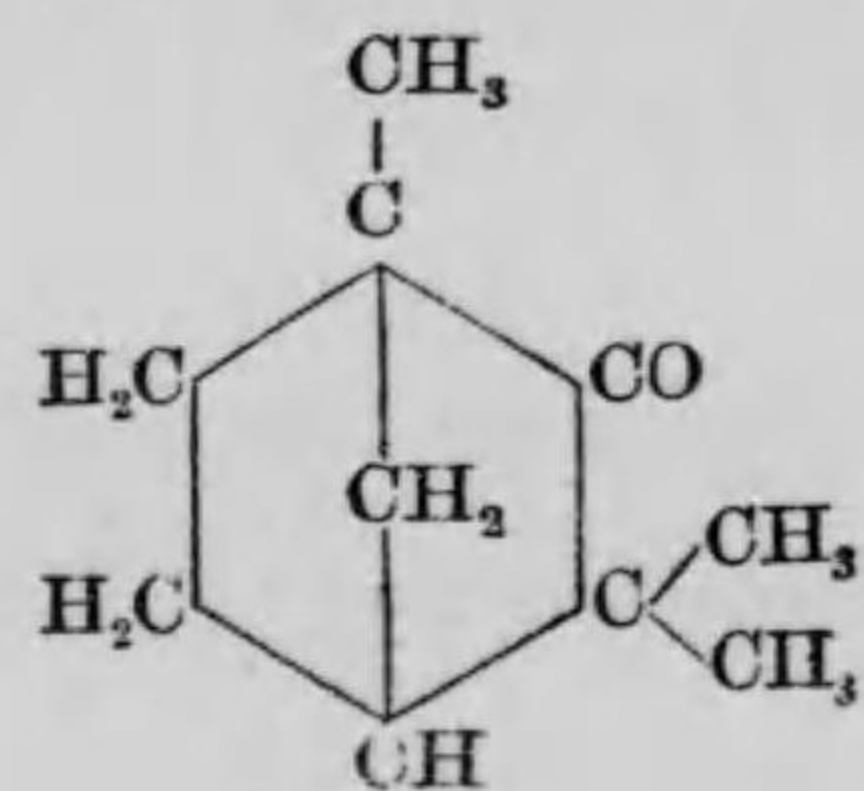
尙本品の證明にはセミカルザアツオン體 (熔融點 $236-238^{\circ}\text{C}$)、パラブロームフェニールヒドゾラツオン體 (熔融點 101°C) 等を用ひ得べし。

屢々ボルネオールと共存せる樟腦を證明する場合あり。ハレル氏 (Haller, Compt. rend. 108 [1889], 1308) の方法に據れば混合物を無水琥珀酸或は無水フタル酸と溫

め然る後アルカリ性となす時は生成せるボルネオール
の酸性エステルは溶解するを以つて樟腦はアルカリ性
溶液よりエーテルを以つて抽出せらる。尙他の方法に
據りボルネオールを琥珀酸或はステアリン酸等と高温
に於て沸騰するエステルに變じ水蒸氣蒸餾に依りて樟
腦を分離し得べし。又兩混合物をオキシム化し、生成
せる樟腦オキシムは之を稀硫酸に溶解せしめエーテ
ルを以つて抽出して混合物よりボルネオールを除き得。
但しエーテル溶液は此際幾分の樟腦オキシムをも溶
解するを以て再三エーテル溶液を稀硫酸と處理すべし。

應用。樟腦は近時セルロイド製造に多量に用ひられ、
又無煙火藥、消毒劑及び醫療用に應用せらる。殊に本品
はセルロイド工業に缺くべからざる原料なるを以つて
本邦産天然樟腦の價格に満足せず今や各國に於て人工
樟腦製法盛に研究せられて漸く完成の期到達せんとし
既に良好なる製品の市場に表はるゝに至れり。

フェンヒオン Fenchon.



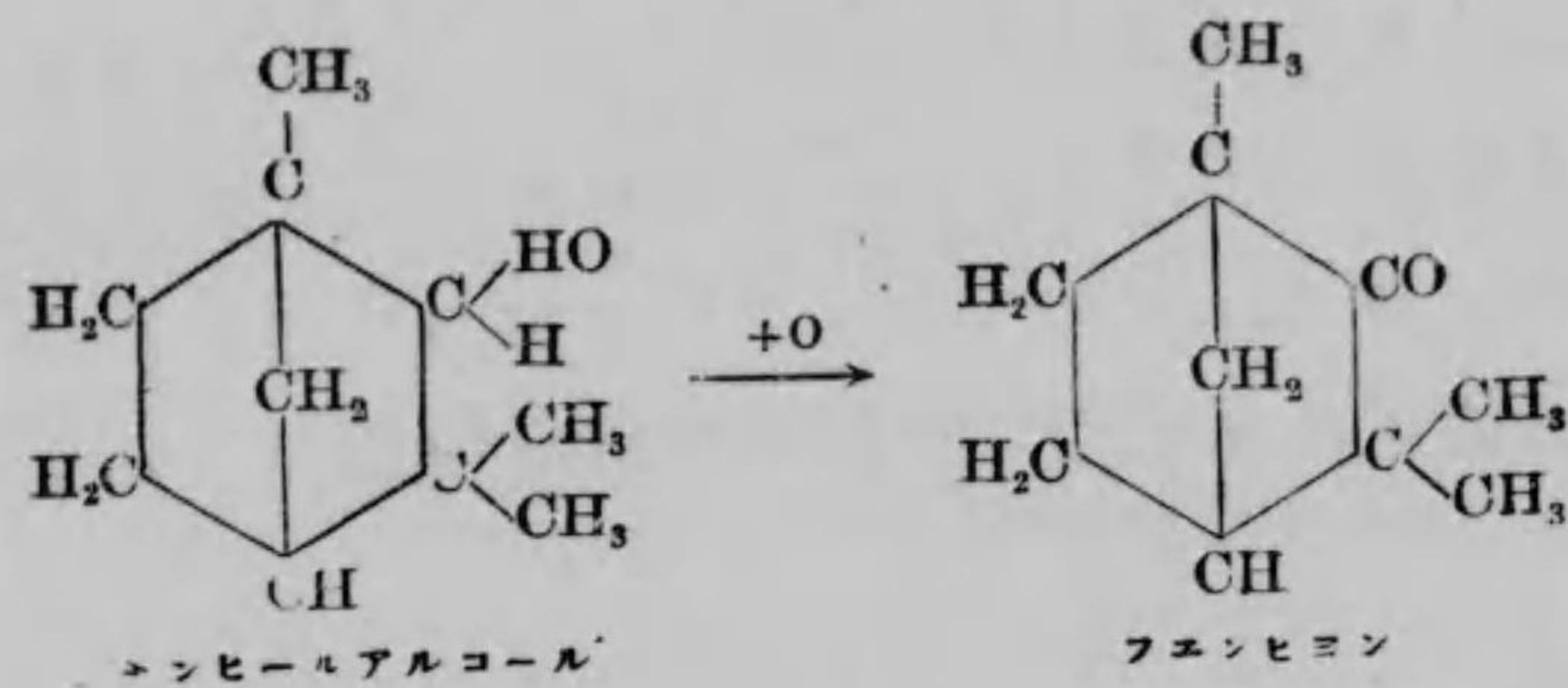
ゼムレル氏 (Semmler, Chem. Ztg. [1905] 29, 1313.) の發表せ
る構造式に依れば樟腦と同質異性體にして揮發油中
には左右兩旋光性形にて存在す。右旋形は茴香油及ピ
ニス油等に含有せられ左旋形は柏(ヒバ)油の一成分をな
す。

製法。フェンヒオン含有油より抽出するには本品の
酸化劑に對して非常に安定なる性質を利用す。

茴香油の 190-195°C に餾出する部分を還流冷却器を
附して 3 倍量の硝酸と煮沸すれば共存せるアネトール
はアニス酸に酸化せられ最早赤色の酸化窒素蒸氣を發
生せざるに至り内容物に多量の水を注加す。

此際フェンヒオン以外の他の成分はすべて酸化せら
れ殆んどフェンヒオンのみ油分となりて析出するを以
つて之れを分取しナトロン滴液にて洗滌したる後水蒸
氣と共に蒸餾し次に起寒混合劑を用ひて冷却し結晶せ
しめ多少夾雜する油分を除去すれば稍々純粹の右旋性
フェンヒオンを得。更に之れを精製す(後部性狀を參照
すべし)。左旋性フェンヒオンを製するには柏油を 4 倍
量の硝酸と同様に處理するか或は 2 倍量の硫酸と煮沸
して得べし。

合成的には對應せるアルコールなるフェンヒールア
ルコールを酸化して製するを得。



性状。茴香及び樟腦様の香氣と苦味を有する無色透明の油状液なり。ワルラツハ氏に據り熔融點 $5-6^{\circ}\text{C}$ 、沸騰點 $192-195^{\circ}\text{C}$ 、比重 0.948 (18°C)、旋光度右旋 71.97°C 及び左旋 66.94°C (酒精溶液中)、屈折率 1.46355 (18°C)。

化學的性質は樟腦に非常に類似し酸性亞硫酸鹽と結合せず、又フェニールヒドラチンに對しても反應せず。オキシム體 (Wallach, Ann. 263 [1891], 136) は $164-165^{\circ}\text{C}$ (旋光性形) 及び $158-160^{\circ}\text{C}$ (不旋光形) に熔融す。

旋光性フェンヒオンを還元すればフェンヒールアルコール (熔融點 45°C) を生じ、この際旋光形は交換さる。過マンガン酸加里を以て酸化すれば醋酸及び蔞酸を傍生してデメチールマロン酸 $(\text{CH}_3)_2\text{C}-(\text{COOH})_2$ を生ず。又濃厚な硝酸を用ゆればイソカムフォロン酸及びデメチールトリカルバニール酸をも生成す。

脱水劑例へば無水磷酸を用ゆればメタシモールを生じ濃硫酸に依り 4-アセチル 1,2-キシロールに變ず。

フェンヒオンのセミカルヴァツオン體は樟腦と異

り極めて徐々に生成す。然れどもワルラツハ氏 (Wallach, Ann. 353 [1907], 211.) に據る良法を掲ぐれば次の如し。

10 瓦の鹽酸セミカルヴァツッド及び 10 瓦の醋酸ナトリウムを 20 c.c. の水に溶解せしめ之れを 10 瓦のフェンヒオン及び 50 c.c. のアルコールの溶液に混和す。透明溶液を常溫に於て約 2 週間放置せる後水蒸氣と共に蒸餾すればアルコール及び未變化のフェンヒオンは餾出し、残留物中にはセミカルヴァツオン體の一部は晶出し一部は塊状をなす。但しセミカルヴァツオン體は沸騰水には全く不溶解性にあらず。稀薄のアルコール溶液より再結晶すれば大なる光澤性菱角系晶となりて容易に晶出し $182-185^{\circ}\text{C}$ に熔融す。不旋光形は $172-175^{\circ}\text{C}$ に熔融し結晶力は稍々弱し。

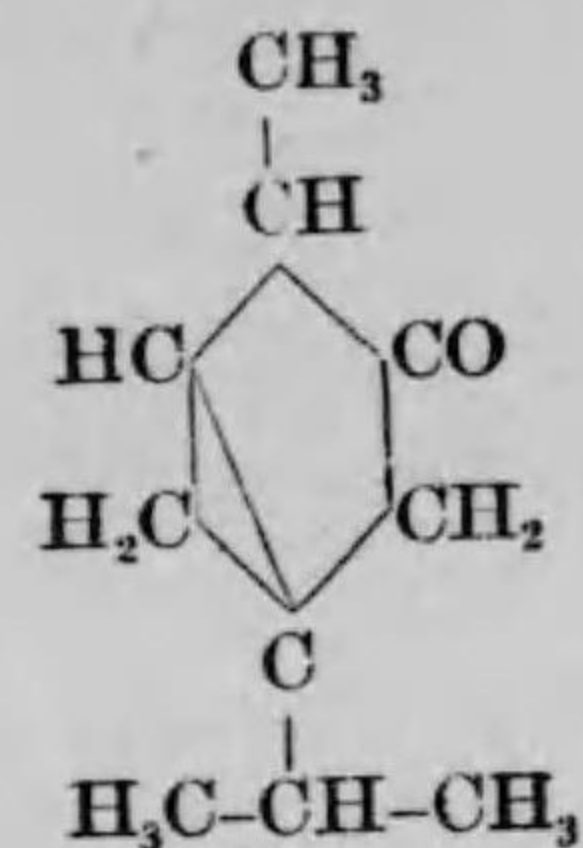
樟腦のセミカルヴァツオン體はフェンヒオンのそれに比して遙かに速かに生成するを以つて上記の方法に依りて兩者を分離し得べし。ゼムレル氏 (Semmler, Ber. 40 [1907], 4591) の掲げたる分離法の基く所は兩化合物を金屬ナトリウムと煮沸する時樟腦は樟腦ナトリウムを生成するに反しフェンヒオンは不變化なり。されどワルラツハ氏 (Ann. 369 [1909], 56) の研究に依ればフェンヒオンも亦徐々に變化して遂に全くフェンヒオンナトリウムに變ずと。

故にフェンヒオンを樟腦と分離するに當りナトリウ

ムと共に蒸餾すれば大なる損失を受くべし。猶レロイデ氏 (Leroide, Bericht von Roure-Bertrand Fils Oktober 1909, 38; Ber. v. Schimmel & Co. April 1910, 185) は鹽化アルミニウムを用ひて行ふ分離法を發表せり。

應用。多量ならざれども齒磨粉に加へて用ひられ又テルパチット Terpacid と稱し内用薬に用ひらる。

ツヨーン Thujon.



本品は又タナセトーン Tanacetone, アブシントール Absinthol, サルガイオール Salviol と稱せらる。

天然には二種の同質異性體即ち左旋形として α -ツヨーン及び右旋形として β -ツヨーン存す。左旋形は柏油中に存し、右旋形は蓬菊油 Raifarnöl 中の主香成分をなす。其他苦艾油及びサルフィア油中に含有せらる。

製法。蓬菊油其他ツヨーン含有の揮發油より酸性亞硫酸ソーダ或はアンモニウム鹽を用ひて結合せしめて抽出す。但し此場合には適量のアルコールを加ふる

を良しとす。

ゼンムラー氏 (Semmler, Ber. 25. 3343.) に據り蓬菊油 200 c.c. に酸性亞硫酸ソーダ飽和溶液 200 c.c.、水 75 c.c. 及び酒精 300 c.c. を加へ時々振盪しつゝ約 2 週間放置せる後最早結晶の増加せざるに至り液分を濾別し結晶は初めアルコールエーテル次にエーテルを以つて洗滌しソーダ溶液を加へて分解したる後水蒸氣を通じて蒸餾し 47% の粗製タナセトーンを得更に之れを減壓の下に精餾す。

村山義温氏は「いぬかうじゆ油」*Mosla punctata Maxim* よりツヨーンセミカルヴァツオン化合物としてツヨーンを抽出する方法を採用せり。先づ「いぬかうじゆ油」300 瓦を減壓 (18 mm. 壓下) に於て蒸餾すれば次の分餾液を得。

1.	80—100°C	37 瓦
2.	100—105°C	80 瓦
3.	105—110°C	55 瓦
4.	110—114°C	27 瓦

各餾分の 12 分に同量の鹽酸セミカルパチッド及び 15 分の醋酸曹達を混和し之れにアルコール 50 分を加へ時々振盪しつゝ約 1 週間放置したる後水を加へてセミカルヴァツオン體を析出せしめ、吸引濾過し素焼板上にて乾燥し得たる粗製品を無水アルコールより再結晶し

て精製す。次にツヨーンセミカルヴァアツォーンに過剰の蔞酸飽和液を加へて砂浴上に煮沸し全く油分を分離するに至らば水蒸氣を通じて蒸餾す。餾液をエーテルにて振盪しエーテル蒸發後減壓の下に蒸餾し 27 m.m. 壓下に於て 95°C. に沸騰する部分を集む。得たるツヨーンは左旋性(α 體)なり。

性狀。清涼の香氣を有する無色の液體なり。

ツールラツハ氏に據り沸騰點 100—101°C, 比重 0.9175 (19°Cに於て), 屈折率 1.45109. 無水フタル酸を用ひて精製したる α -ツヨーンは左旋 10°23', セミカルヴァアツォーンより得たる β -ツヨーンは右旋 76°16' を示す。

α -ツヨーンはアルカリに依りて極めて容易に β -ツヨーンに變ず。故に研究せんとするツヨーンの性質を決定するに當りて注意を要すべし。

ツヨーンは一の飽和ケトン化合物なれども過マンガン酸加里に依り稍々犯され易し。ブroomを作用せしむる時は置換さる。

還元すれば第二級アルコールなるツイールアルコール $C_{10}H_{22}O$ に變ず。

冷時に於て過マンガン酸加里を以つて酸化すれば飽和ケトン酸なる α -ツヤケトン酸 Thujaktensäure $C_{10}H_{16}O_3$ (熔融點 75—76°C) を生じ後者を温むるか或は真空に於て蒸餾すれば容易にその異性體なる不飽和の β -ツヤケトン

酸(熔融點 78—79°C)に變化す、又本品にヒポブロミットを作用せしむれば對應の二カルボン酸 $C_9H_{14}O_4$ を生じ、その α 酸は 141.5°C に、 β -酸は 116—117°C に熔融す。此兩酸を乾餾すればメチールヘブテノン様香氣を有せるツヤケトーン Thujaketon $C_9H_{16}O$ を生ず。

ツヨーンを長く密閉管中に於て 280°C に熱すればカルヴァオン様香氣を有する不飽和ケトンなるカルヴァオタナセトーンに變ず、但し此の變化はツヨーン自身を永く熱する時に於ても生ずべし。

ツヨーンを稀硫酸と熱すれば異性體なる不飽和ケトンのイツツヨーン Isothujon $C_{10}H_{16}O$ を生ず。後者は之れを還元すれば飽和のツヤメントール Thujamenthol に變ず。

尙ツヨーンを過クロール鐵と熱すればカルバクロールに轉化す。ツヨーンは樟腦及びフエンヒオンと異り酸性亞硫酸鹽と結合す。 β -ツヨーンのおキシム體は 54—55°C に熔融す。 α -ツヨーンのおキシム體は液狀なり。セミカルヴァアチツド溶液と置換して α -ツヨーンは結晶性セミカルヴァアツォーン體(熔融點 186—188°C)を生じ、尙此外に無晶形體(熔融點約 11°C)を作り、 β -ツヨーンは六角晶系結晶體(熔融點 174—175°C)を生じ、後者は自ら安定なる斜方晶系結晶(熔融點 170—172°C)に變ず。

此のセミカルヴァアツォーン體はツヨーンの α 及び β

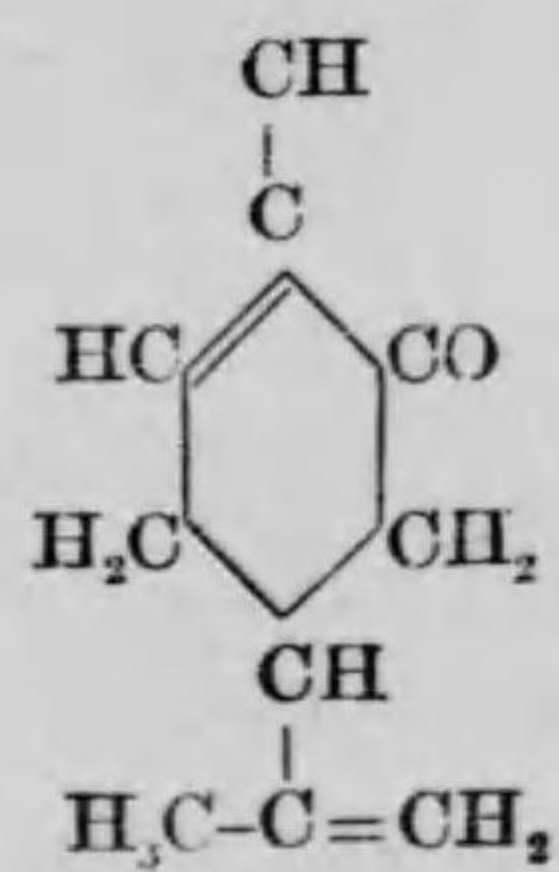
形を鑑識するに用ひ得。

ツョーンの證明には三臭化物を最も適當とす。ワルラツハ氏法 (Wallach, Ann. 275 [1893], 179; 285 [1895], 109.) に據り大なるベツヘルグラス中にて5瓦のツョーンを30 c.c. の石油エーテルに溶解し、之れに5 c.c. のブロームを一度に加ふれば數秒後著しくブローム水素を發生して稍々激しく反應す。

後溶劑を蒸發すれば漸次三臭化物を晶出す、之れを冷アルコールにて洗滌して附着せる油分を除去し、熱醋酸エーテルより再結晶す。熔融點 121—122°C なり。之れをメチール及びエチールアルコール性加里滴液と置換せしむれば之れよりフェノールなる $C_{10}H_{11}Br(OH)(OCH_3)$ 及び $C_{10}H_{11}Br(OH)(O \cdot C_2H_5)$ を生ず。前者は 156—157°C、後者は 144—145°C に熔融す。

應用。屢々石鹼香料として用ひらる。

カルヴオーン Carvon.



本品は又カルボール Carvol とも稱せらる。

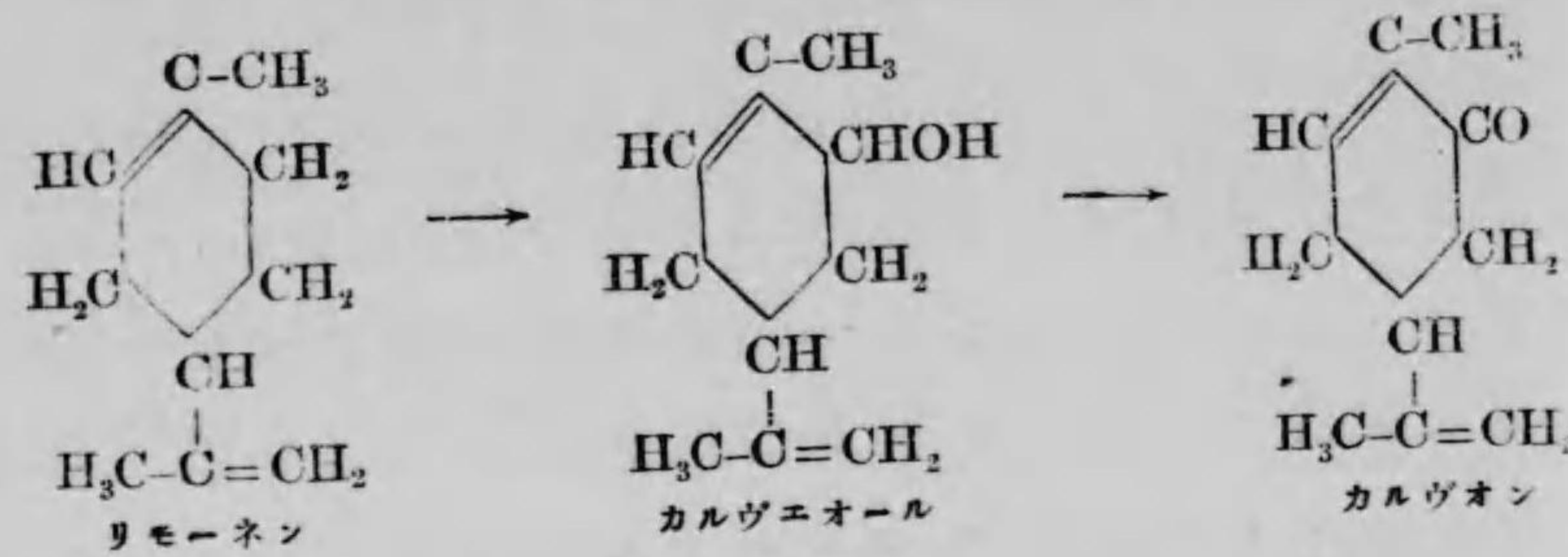
天然揮發油中に左右及び不旋性の三形存在し、右旋性形はキユンメル油 (50—60%) 及びヂル油 (約 30%) 中等に含有せられ、左旋性形は稍々それより稀に存し黒文字油、縮葉薄荷油等に又不旋形はギンゲルグラス油中にのみ發見せらる。

製法。カルヴオーン含有の揮發油例へばキユンメル油の 220—225°C に餾出する部分を集めて稍々純粹のカルヴオーンを得べし。本品を精製するにはベーヤー氏 (Baeyer, Ber. 27, 446.) に據り硫化水素を吸収してアンモニヤに不溶の化合物 $(C_{10}H_{14}O)_2H_2S$ を作る性質を利用す。20分のカルヴオーン分餾液に5分の酒精及び1分のアンモニヤ (比重 0.96) を混じて硫化水素を通じ飽和せしめて硫化水素カルヴオーンを析出せしむ。之を吸引濾過したる後メチールアルコールより再結晶す。次にこの結晶を酒精性加里と煮沸して分解せしめ水蒸氣蒸餾に附して精製すべし。

本品は又中性亞硫酸鹽と水に溶解性の化合物を生成するを以つて之れを利用して一層簡単に製し得べし。カルヴオーン含有の油を對量の中性亞硫酸ナトリウムの濃厚水溶液と振盪し反應に依りて游離し來る苛性ナトリウムを時々稀酸を以て中和す。此操作終れる後未反應の液分をエーテルにて再三振盪し、後ナトロン滴液

を以つて再びカルヴオンを分離せしめ水蒸氣を通じて蒸餾す。此方法は亦カルヴオンの定量法に用ひ得べし。

カルヴオン及びカルヴオン誘導體は合成的に種々の方法にて製し得れども亦カルヴオン、ビネン、リモネン、ピノール及テルピネオールの間に成立つ關係を用ひても誘導し得べし。例へばリモネンを濕潤せる大氣中に曝露し酸素の作用を受けしむる時は酸化してカルヴエオールを経てカルヴオンに變ず(尙性狀の部參照)。



性狀。非常にキウンメル油に類似せる香氣を有する無色の液にして強く冷却すれば固結す、沸騰點 230—231°C, 比重 0.965, 旋光度右旋 59°57' (キウンメル油)、左旋 59°40' (縮葉薄荷油)、屈折率 1.499. 50% 酒精の 17 容、60% 酒精の 4 容、70% 酒精の 1.5—2 容に溶解す。

アルコール溶液に於て金屬ナトリウムを以つて還元すれば對應のアルコールなるカルヴエオール Carveol $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ を生ぜずして直ちに四原子の水素を取りてデヒ

ドロカルヴエオール $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ に變ず。又アルカリ性アルコール溶液に於て亞鉛末にて還元すれば二原子の水素を取るも生成せる化合物はアルコールにあらずしてケトンなるデヒドロカルヴオン $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ なり。此際副成續物としてケトンなる α -デカルヴエロンを生ず。

40% 硫酸と振盪すればオキシデヒドロカルヴオン(熔融點 41—42°C) を生じ過マンガン酸加里に依りてオキシテルペニール酸 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ (熔融點 190—192°C) に酸化す。又本品を硫酸、磷酸、鹽化亞鉛或はアルカリ類と熱すればカルバクロール $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{(1)}{\text{CH}_3} \cdot \overset{(2)}{\text{OH}} \cdot \overset{(3)}{\text{C}_3\text{H}_7}$ に變ず。

カルヴオンは酸性亞硫酸鹽とカルヴオンデヒドロスルフオン酸鹽を生じ又亞硫酸の附加物を生ず。ヒドロキシラミンと結晶性のカルヴオキシム $\text{C}_{10}\text{H}_{14} \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$ (旋光性形は 72°C, 不旋光性形は 93°C に熔融す) を生ず。過剰のヒドロキシラミンを用ふれば生じたるカルヴオキシムは更にヒドロキシラミンの添加によりて $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NOH} \cdot \text{NH}_2\text{OH}$ (熔融點 174—175°C) なる附加化合物を生ず。新たに製したるオキシム體の固結せざる時は再三水蒸氣を通じて結晶せしむべし。

カルヴオンのオキシム體は又人工的にリモネン及びデペンテンニトロゾクロリッドよりハロゲン水素を分離せしめて製し得 (Goldschmidt u. Zürrer, Ber. 18 [1885], 2220; Wallach, Ann. 245 [1885], 256; 263; 246 [1886], 226.)。

フェニールヒドラヂンはカルヴオンと結合して109—110°Cに熔融するフェニールヒドラツオン體を生ず。

カルヴオンは特異の香氣を有するに依り直ちに認識し得べし。

揮發油より純粹のカルヴオンを析出せんには分餾液を硫化水素或は中性の亞硫酸ナトリウムと取扱ひて達し得べし。本品の硫化水素復鹽は210—211°Cに熔融す。

應用。石鹼香料として用ひらる。

オイカルヴオン Eucarvon $C_{10}H_{14}O$.

本品はカルヴオンの同質異性體なり。

製法。本品はヒドロブROOMカルヴオンよりブROOM水素を分離せしめて製せらる。

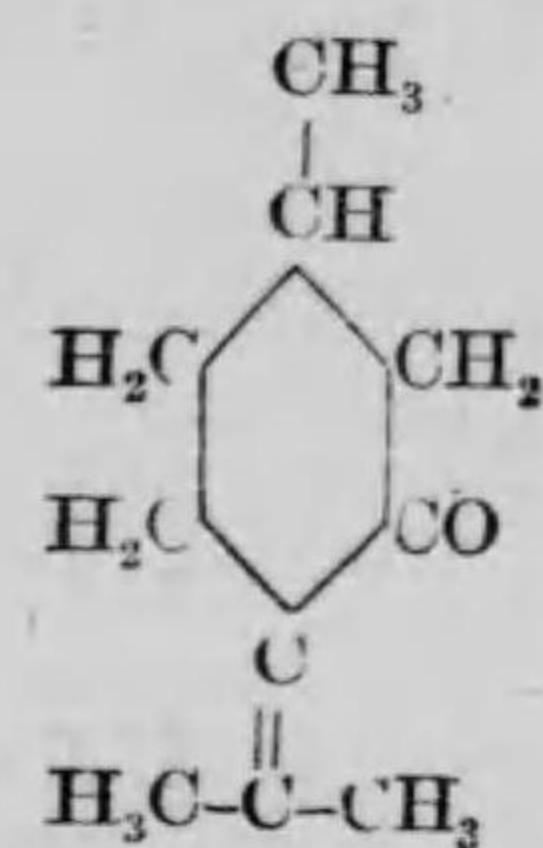
先づヒドロブROOMカルヴオンを製するには3分子のブROOM水素を含有せる醋酸溶液を氷を以つて冷却し之れに1分子のカルヴオンを徐々に加へ20—30分間後反應物を氷上に注加し析出せる油を初め水にて洗滌し然る後エーテルを以つて抽出す、エーテル溶液を重碳酸ナトリウム液にて洗滌し芒硝にて注意しつゝ乾燥すべし。

次に乾燥せる粗製のヒドロブROOMカルヴオンを氷を以つて冷却しつゝこれにメチールアルコール性加里

滴液(1分の苛性加里を2分のメチールアルコールに溶解す)を徐々に注加し最早ブROOM加里の析出せざるに至らば直ちに反應物を氷片を加へたる稀硫酸に投じエーテルにて抽出し、エーテル溶液を重碳酸ナトリウム液にて洗滌す。エーテル除去後残留せる油に幾分の炭酸バリウムを加へ水蒸氣を通じて蒸餾し析出せる油は芒硝を以つて乾燥したる後精餾すべし。蒸餾に際しカルヴアクロールの生成するために沸騰點の上昇する場合にはナトロン滴液と處理して之れを除去したる上減壓下にて蒸餾すべし。

性狀。オイカルヴオンはカルヴオンと全く香氣を異にし薄荷及びメントーンに類似す。沸騰點は210—215°C(常壓), 104—105°C(25 m.m. 壓下), 比重 0.949, オイカルヴオンオキシムは106°Cに熔融す。

ブレゴーン Pulegon.

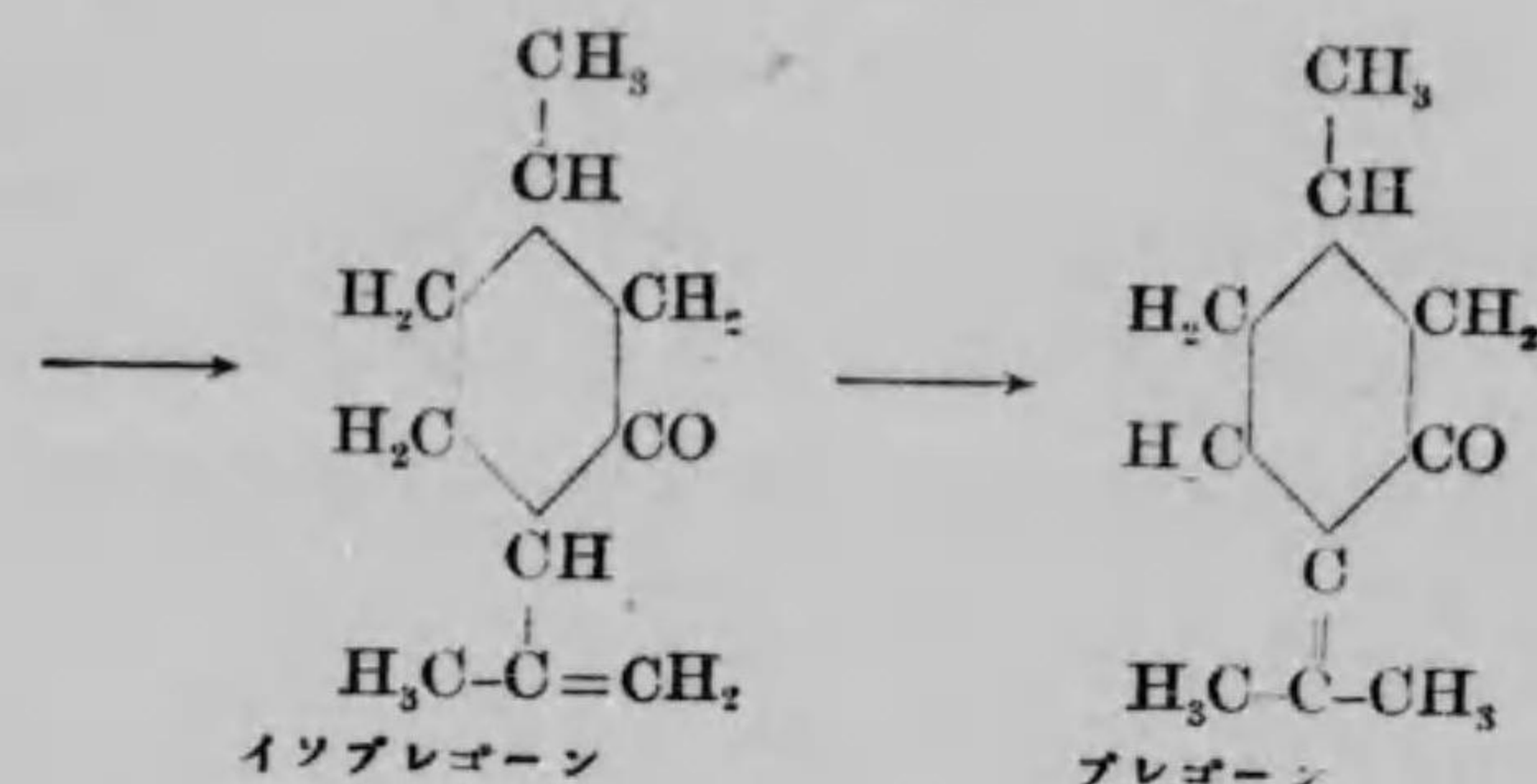
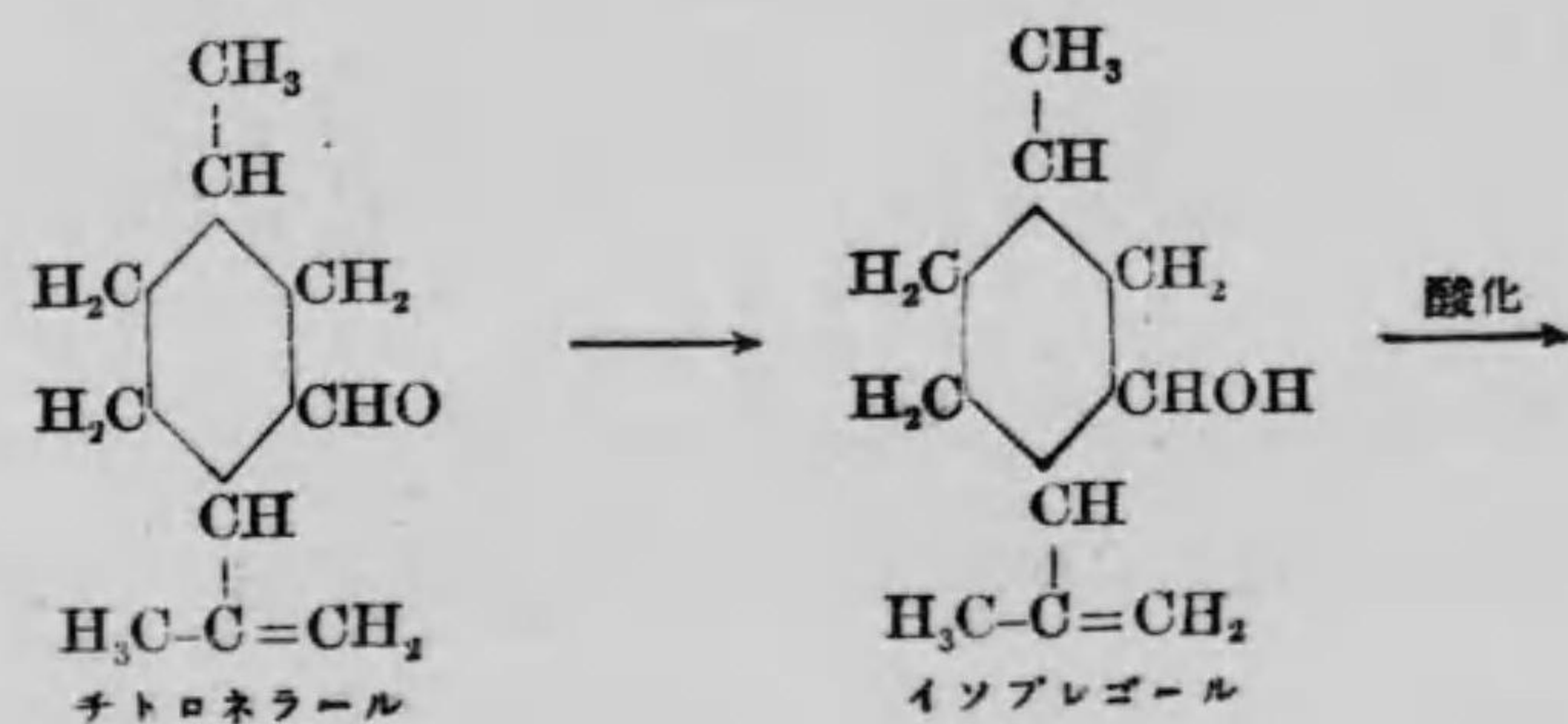


從來唇形科植物の揮發油中に發見せらる。薄荷及メントーンと共に多量に存することあり。ボライ油は約

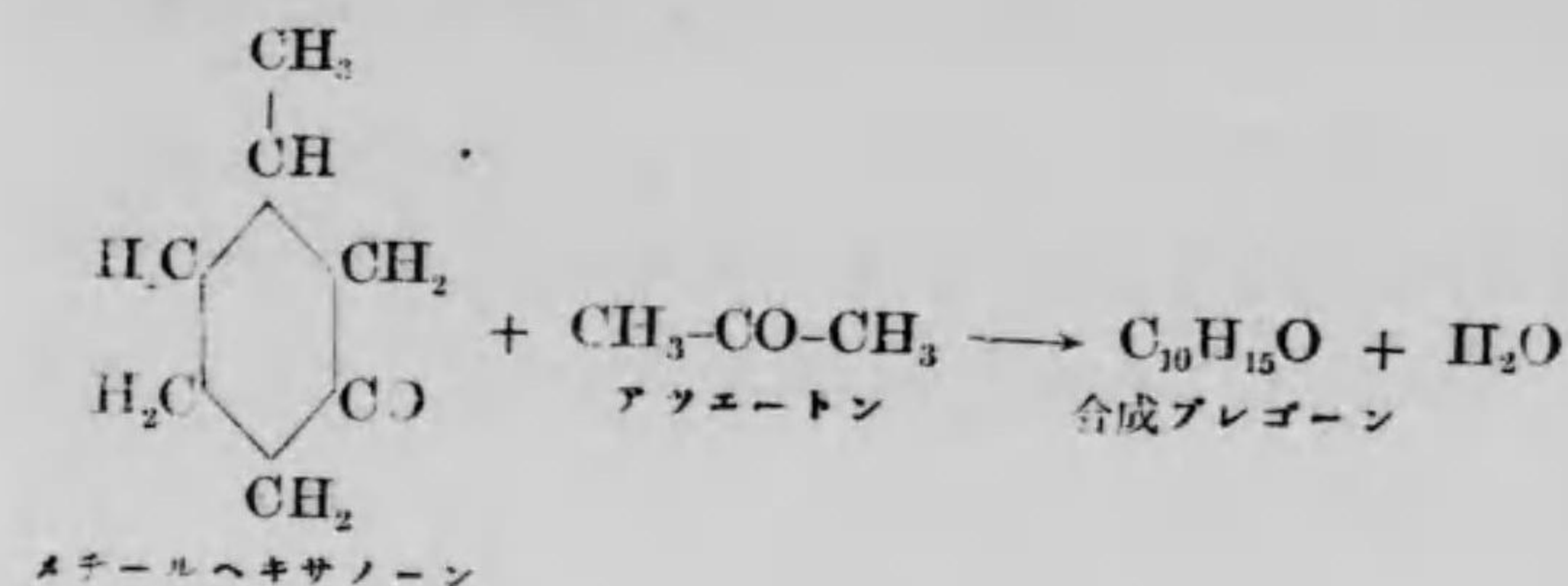
80%、白蘇油は多量のブレゴーンを含みすべて右旋形として存す。尚此外カナダ産縮葉薄荷油、本邦産薄荷油及びマヨラン油中に證明せらるれども旋光性は示されず。

製法。ブレゴーンを多量に含有する油例へばボライ油を劃温蒸餾に附して既に少々純粹に製し得べし。更に之れを純粹に製せんには $\frac{1}{4}$ 量のアルコールを以つて稀釋し酸性亞硫酸ソーダ溶液と長く振盪するか或は中性亞硫酸ナトリウムを用ひて定量的に行ひ得べし(カルゲオン参照)。尚セミカルゲアツオン體に變じ稀酸を以つて分解しても精製し得べし(ツヨーン参照)。

合成的にはチーマン及びシユミット兩氏 (Tiemann u. Schmidt, Ber. 29 [1896], 913; Ber. 30 [1897], 22). に據りチトロナールを酸と處理してアルコール體なるイソブレゴールを製し次に後者を酸化すれば硫酸に依りて天然のブレゴーンに變じ得べきイソブレゴーンを生成す。その行程次の如し。



ワールラツハ氏 (Wallach; Ber. 29 [1896], 1597; 2955; Ann. 300 [1898], 267.) は天然ブレゴーンの加水分解の結果より逆に 1,3-メチールテクロヘキサノン及びアツエトンを縮合せしめ天然ブレゴーンと同一集成 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ を有する異性體を製せり。



即 56 瓦のメチールヘキサノン及 29 瓦のアツエトンの混合物を能く冷却し、これに氷にて冷却せる新製の醋酸ナトリウム溶液 (5%) 240 c.c. を注加し 48 時間後水を加へて稀釋し析出せる油を分ちて水蒸氣と共に蒸餾す。此際高級の縮合成績物が残留す。餾出油を一度熔融せし苛性加里にて乾燥せる後、常壓にて 200°C 迄に沸騰する

部分を除去し残部を真空蒸餾に附すべし。14 m.m. 壓下に於て 86—100°C に析出する部分は主として合成ブレゴーンを含有す、200°C 以下に析出する部分は未反應のアツエトーン及メチルヘキサノンの外多量の酸化メチル及フロンを含有す。

合成ブレゴーンを全く純粹の狀にて得んには之れをセミカルザアツオン體に變じ其エーテル溶液より石油エーテルを加へて沈澱せしめて再三再結晶すべし。

本合成ブレゴーンは 14 m.m. 壓下に於て 94—95°C に、常壓に於ては 214—215°C に沸騰し比重 0.918, 屈折率 1.46732 (20°C に於て), 強く右旋性を示す。その香氣は天然のブレゴーンと殆んど差別し難し。されど化學的性質に於ては種々の點に於て相違せり。

性狀。ブレゴーンはメントーンに類似せる薄荷様の甘き香氣を有する無色の液體にして永く放置したるものは弱き黄色を呈す。沸騰點 222—225°C (常壓), 100—101°C (15 m.m. 壓下), 比重 0.936, 右旋 22—23°C, 屈折率 1.4845. 60% 酒精の 4.5 容, 70% 酒精の 1.5 容に溶解す。

不飽和化合物としてブロームと液狀のヂブロミッドを生じ、之れをナトリウムエチラートと共に煮沸すればブレゴーン酸 $C_{10}H_{16}O_2$ に變ず。クロール水素及びブローム水素と結晶性の附加化合物を生ず。

ケトン體としてアルコール溶液に於て注意しつゝ、金

屬ナトリウムを以つて還元すれば最初ブレゴール $C_{10}H_{18}O$ を生じ更に飽和の右旋メントール $C_{10}H_{20}O$ を生成す。

又無水の蟻酸或はアルカリと煮沸するか或は水と共に壓力器内に於て 250° に熱すればアツエトーン及び 1,3-メチルチクロヘキサノン $C_7H_{12}O$ に加水分解す(製法參照)。

過マンガン酸加里を以つて酸化すればアツエトーン及びβ-メチルアデピン酸 $C_7H_{10}O_4$ (熔融點 84—85°C) に變ず。

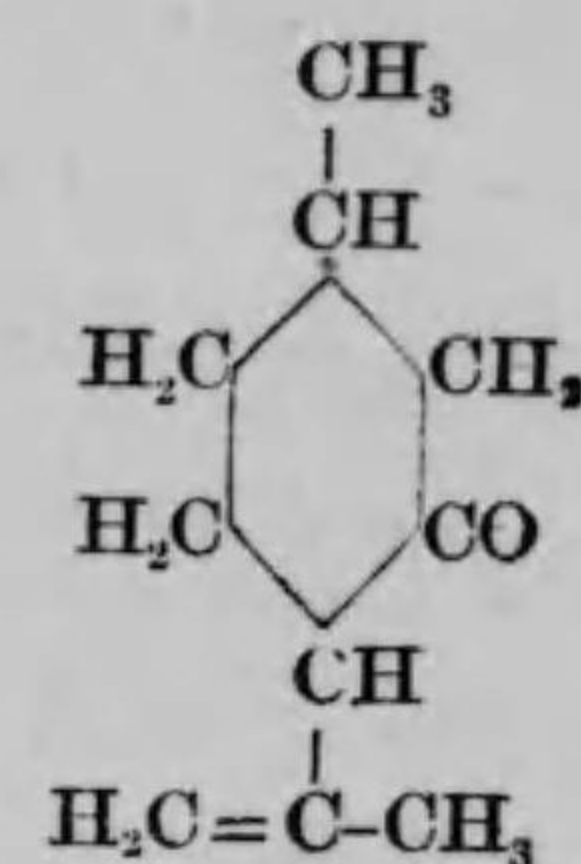
鑑識法。ブレゴーンはヒドロキシラミンと反應すれどもその正オキシム體は知られずして異性化しイソブレゴーンオキシムを生ず。次に示すワルラッハ氏法に依り最も好結果にて達し得べし。10 瓦のブレゴーンを 30 c.c. の無水アルコールに溶解し之れに 30 瓦の苛性加里を 20 c.c. の水に溶解せるものを加へ次に 1 瓦の鹽酸ヒドロキシラミン及び 1 c.c. の水の溶液を可及的急速に注加す。而して此際に於ける溫度を 75°C 以上ならしめざる様注意す。最後に反應物を水浴上に於て 10 分間 85°C に温む。冷後内容物を氷上に注加して暫時放置し大なる片狀に析出せるオキシム體をエーテルにて抽出しエーテル餾去後殘留物を水蒸氣と共に蒸餾す。餾出せるオキシム體は受器中に於て針狀に晶出するを以つてアスベスト上に濾過せる後再結晶を行ふべし。

エーテル及びリグロキンより再結晶すれば120—121°C, メチルアルコールより再三再結晶すれば123—124°Cに熔融するに至るべし。此イソプレゴーンオキシムを蓆酸と熱すればイソプレゴーンを生ずるも硫酸と熱すればプレゴーンを得べし。このオキシム體の外プレゴーンとヒドロキシラミンとの反應成績體にはプレゴーンの二重結合に於てヒドロキシラミンの添加に依りて生ずる化合物 $C_{10}H_{16}O \cdot NH_2OH$ 及びデオキシム體 $C_{10}H_{16}NOH \cdot NH_2OH$ 存す。前者は155—157°C, 後者は118°Cに於て熔融す。

プレゴーンにセミカルバチッドを作用せしめ生ずるセミカルバチッド體は167,5—168°Cに熔融しエーテルに難溶なり。

ベヤー及びヘンリッヒ兩氏法 (Baeyer u. Henrich, Ber. 28 [1895], 654; u. s. w.) に依り本品を特異のビスニトロソプレゴーンに變じて急速に且つ簡単に證明し得べし。プレゴーン或はプレゴーン含有油 2 c.c. 及びリグロキン 2 c.c. を起寒劑を以つて能く冷却し、之れに 2 c.c. の亞硝酸アミール及び極少量の鹽酸を加ふれば暫時の後ビスニトロソ化合物は針狀結晶となりて析出するを以つて之れを粘土板上に擴布し石油エーラルを以つて洗滌す。但し再結晶すれば分解す。本品は81,5°Cに於て熔融す。イソプレゴーンは此反應を生ぜず。

イソプレゴーン Isopulegon.



本品は未だ天然揮發油中に發見せられず。

製法。プレゴーンよりオキシム化に依りて製せらる(プレゴーン参照)。此外プレゴーンヒドロプロミッドを鹽基性硝酸鉛と處理して得らる (Herries u. Raeder, Ber. 32 [1899], 3368)。或はチトロネラルをイソプレゴールに變じ之れを酸化して製す(プレゴーン参照)。最初の二法に於ては光學的活性のイソプレゴーンを得るもチトロネラルより製する場合には活性及不活性の混合物を生じその各分量は製造條件に依りて相互に異なれり。

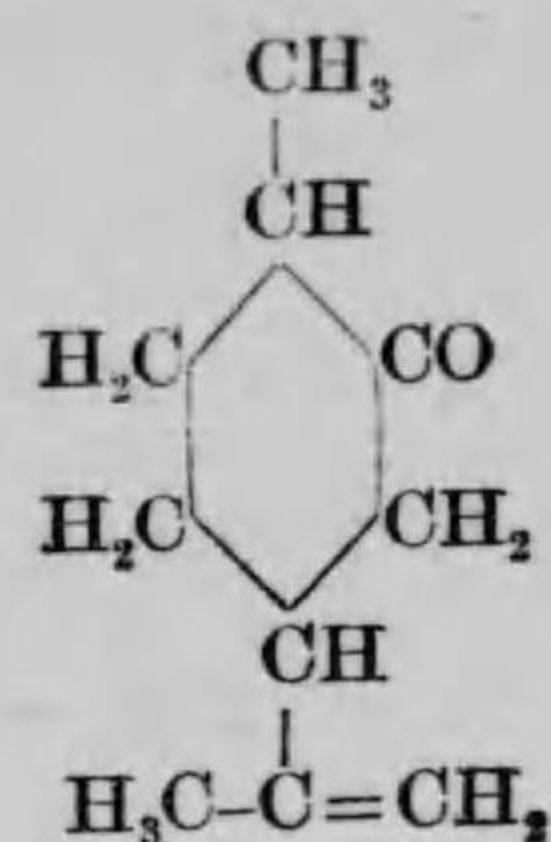
性狀。チーマン及びシユミット兩氏に依り右旋チトロネラルより得たるイソプレゴーンは沸騰點90°C (12 m.m. 壓下), 比重0.9313 (17,5°C), 右旋10°15', 屈折率1.4690なり。

活性のオキシム酸は左右共に120—121°C, 不活性のオキシム體は138—139°Cに熔融す。兩オキシム體を分離するにはメチルアルコールに依り再三再結晶を

繰り返へして達し得べし。即ち熔融點の低き前者は後者より溶解し易し。

イソブレゴンのセミカルヴァツオン體の活性のものは172—174°C, 不活性のものは182—183°Cに熔融し、前者は後者に比してエーテルに溶解し易し。

デヒドロカルヴァオン Dihydrocarbon.



本ケトンはシムメル會社に據りキユンメル油中に證明せらる (Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 50.)。

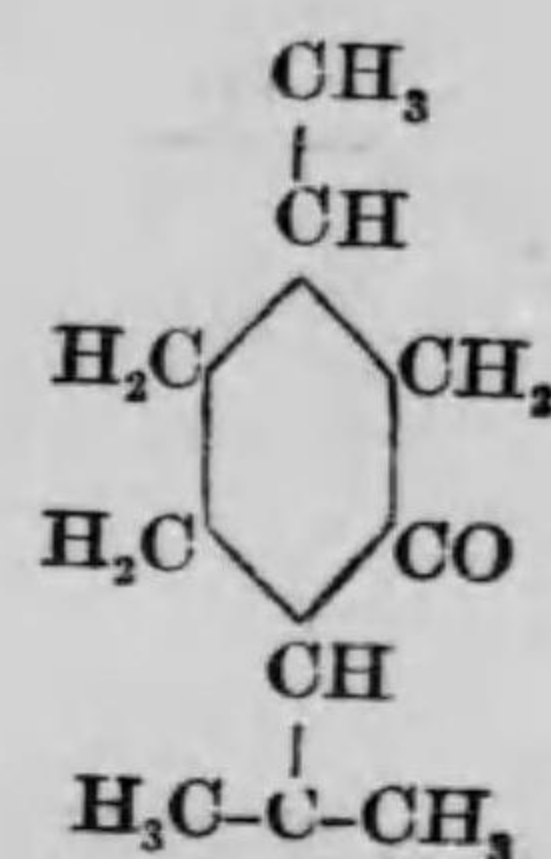
製法。人工的にデヒドロカルヴァエオールを氷醋酸液中に於てクロム酸を以つて酸化するか或は直接にカルヴァオンを亞鉛未及びアルカリ或は氷醋酸を以つて還元して製せらる。此際常に少量のデヒドロカルヴァエオールを副成す。デヒドロカルヴァオンは酸性亞硫酸ソーダと容易に結合するが故に之れに依りて純粹に製し得べし。

性狀。デヒドロカルヴァオンはメントーン及びカル

ヴァオン様の香氣を有する液體にして沸騰點221—222°C, 比重0.928 (19°C), 屈折率1.47 (19°C), 旋光性は原料に依りて異なり、右旋カルヴァオンより製したるものは左旋性を、左旋カルヴァオンより製したるものは右旋性を、又キユンメル油より得たるものは左旋性を示す。

二臭化物は氷醋酸溶液中にブロームを滴下せば容易に生成す。二臭化物の活性形は69—70°C, ラセミ形は96—97°Cに於て熔融す。活性オキシム體は88—89°C, ラセミ形は115—115°Cに熔融し、その旋光性は原料のデヒドロカルヴァオンのそれと同一なり。又本品のセミカルヴァツオン體はワールラツハ氏に依れば189—191°C, リーリース氏等に依ればエーテルにて洗滌したるものは201—202°Cに熔融す。

メントーン Menthon.

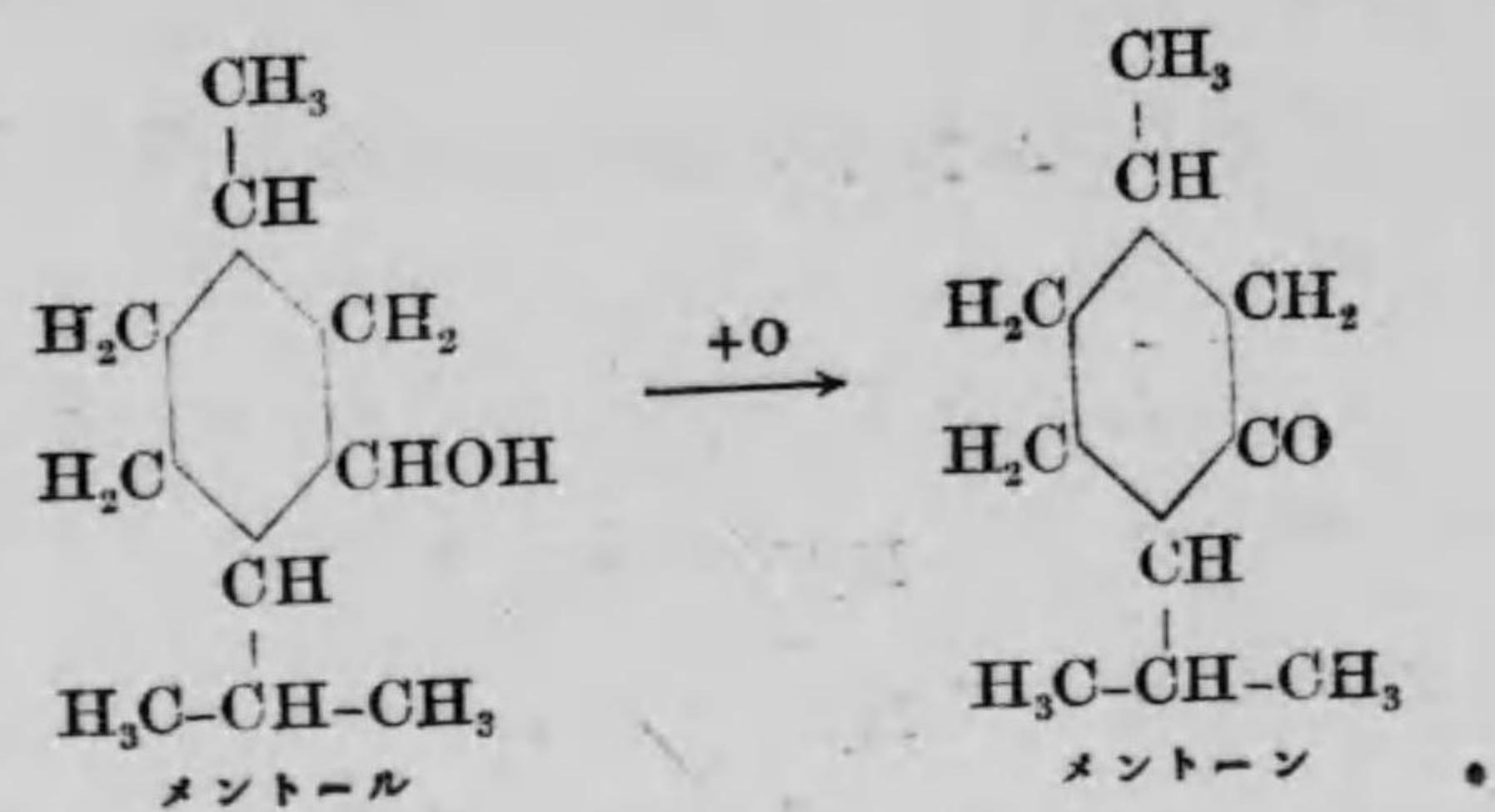


天然には左右兩旋光形存し、右旋光形はアメリカ産ボライ油等に左旋光形は薄荷油、ブツコ葉油、リユニオン

産グラニウム油等に含有せらる。本邦産薄荷油の苦味を有するは殊に多量のメントーンを含むに依るものなり。

製法。抽出法。メントーンは酸性亞硫酸ソーダと結合せず、又割温蒸餾に依りても共雜せる化合物を除去し得ざれども分餾液よりメントーンオキシム或はセミカルヴァツォーンを製せば完全に抽出し得べし。但しそのオキシム或はセミカルヴァツォーン體を稀硫酸にて分解せしむる際には多くその旋光力を變化す。

合成法。ベックマン氏法 (Beckmann: Ann. 250, 325.) に據りメントールをクロム酸混合物を以つて酸化すれば正規の旋光力を有する純メントーンを容易に製し得べし。



60 瓦 (1 分子) の重クロム酸加里、50 瓦 (2.5 分子) の濃硫酸及び 300 瓦の水より成れる溶液を約 30°C の温度に保たしめこれに 45 瓦のメントールを少量宛加へ能く振盪すれ

ば直ちにクロム化合物を生成し爲めに上面は深黒色を呈すべし。而して反應物は自ら漸次熱を發し來り温度 53°C に達すれば黒色のクロム化合物は突然褐色の塊を分離し直ちにメントーンを析出す。上の分量を使用するときは約 30 分間にして温度は自ら 55°C に上昇し然る後漸次下降するものとす。若しこの温度に全く達せざる時は外部より温を與ふべく又多量の分量を用ふる場合にはそれに應じて適當に冷却するを要す。

反應終了後成績物をエーテルにて再三抽出しエーテル溶液を稀薄ナトロン滴液を以つて處理して夾雜物を除去すれば殆んど透明の液を得。エーテル餾去後殘留物を水蒸氣蒸餾に附し油分を硫酸ナトリウムを以つて乾燥せる後精餾す。但し水蒸氣蒸餾に附する際その少量宛を用ひ粗メントーンを速かに餾出せしめ沸騰せる水と永く接せざるを最も有利とす。茲に得たるメントーンは左旋性を示す。

メントールを氷醋酸中に於てクロム酸を以つて酸化すれば常に著しく轉換を起し、得たるメントーンは殆んど右旋性を示す。

性状。メントーンは薄荷様の香氣と微に清凉性苦味を有する流動性無色の液にして沸騰點 207°C, 比重 0.8960 (20°C), 屈折率 1.4525, 左旋 28°18' (Beckmann), 70% 酒精の 3 容に溶解す。左旋メントーンを低温に於て濃硫酸を以

て處理すれば右旋性を有するイソメントーンに變ず。

本品のアルコール溶液をナトリウムを以つて還元すれば少量のイソメントール(僅かに右旋性)と共に左旋メントールを生ず。無關係の溶劑を用ふる時はメントピナコーン(熔融點 94°C)を生成す。

メントーンを氷醋酸クロム酸溶液にて酸化すれば最初液狀のケトン酸 $C_{10}H_{13}O_3$ (オキシメシチール酸)を生じ後者を更に過マンガン酸加里又はクロム酸混劑にて酸化すれば二鹽基性のβ-メチールアデピン酸(β-ピメリン酸)に變ず。後者はブレゴーン及びチトロネラールよりも得らるゝ分解成績物なり。

メントール(1分子)のクロロホルム溶液にブローム(2分子)を作用せしむれば結晶性のジブロームメントーン $C_{10}H_{16}Br_2O$ (熔融點 79—80°C)を生じ、後者よりヒノランを以つてブローム水素を分離せしむればチモールに變じ得べし。

メントーンを證明するにはオキシム及びセミカルダアツオン體を用ふ。稀薄酒精溶液に於て左旋性メントーンをヒドロキシラミンと縮合せしむれば容易に 60—61°C に熔融する左旋メントーンオキシムを生ず。他形のメントーンはこれより高き熔融點を有するか或は液狀のオキシム體を作る。セミカルダアチッドをメントーンに反應せしむれば針狀のセミカルダア

ツオン體(熔融點 188°C)を生成す。

尙メントーンをメントールに還元し之れを安息香酸エステルに變じて證明し得べし。

應用。稀に香粧品に用ひらる。

ジャスモン Jasmon. $C_{10}H_{16}O$.

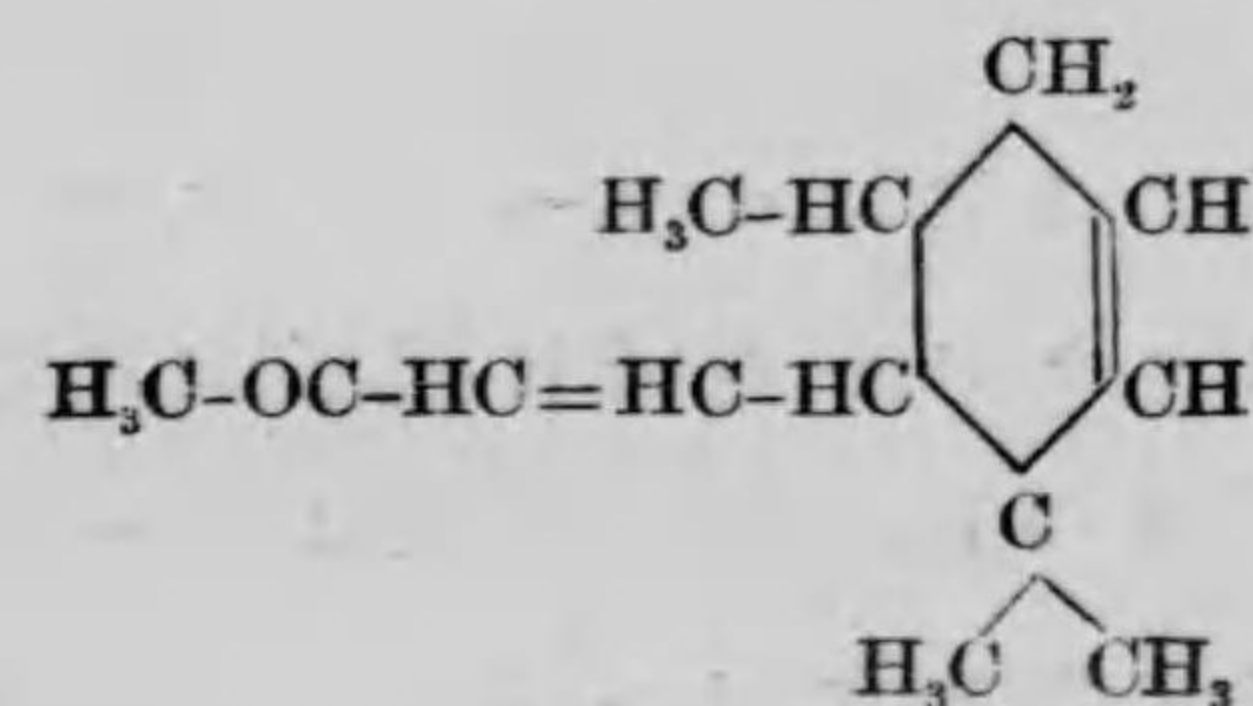
本品はジャスミン花油の芳香成分をなす。

製法。ジャスミン花油を減壓の下に分留し 4 m.m. 壓下に於て 100°C に沸騰する部分を集む。之れをオキシム體に變じ後者の水蒸氣と共に揮發し難き性質を利用して他の夾雜物を分離抽出するか或は稀硫酸にて浸出したる後之れにアムモニヤを加へてジャスモンを析出せしむべし。

性狀。沸騰點 257—258°C 又は 105°C (5 m.m. 壓下), 比重 0.946—0.947. 本品にヒドキシラミンを作用せしめて生ずるオキシム體は水蒸氣に依りて留出し難し。

應用。人工ジャスミン花油の原料たり。

イローン Iron.



イリス根の芳香主成分にしてヨノンの同性異性體なり。イリス油より約85%のミリスチン酸(無臭物質)を除ける他の油分は主としてイロオンより成る。

製法。抽出法。イリス根末を有機溶剤にて浸出し得たる浸液を水蒸氣蒸餾に附して得らる。

獨逸特許法 72840 (Haarmann & Reimer) に據ればイリス根にアルコール或はエーテルを加へて浸出し浸出液を水蒸氣と共に蒸餾し溜出し來れる中性液をアルコール或はエーテルに溶解し常溫に於て之れに稍々過剰の稀薄加里滴液を加へて夾雜せるミリスチン酸或は油酸及びそのエステルを鹼化して除去し香分の分解を防ぐ爲め直ちに之に水を注加して稀薄し次にエーテルと振盪しエーテル蒸發後殘留物を更に水蒸氣と共に蒸餾して揮發し難き部分を除く時は大部分イロオンより成れる油分を得。尙これに混有する少量の油酸アルデヒドは濕潤せる酸化銀を加へて熱すれば除去し得べし。

現今はイリス油は市販せらるゝを以つて之れを減壓の下に蒸餾し 105—120°C (4 m.m. 壓下) に溜出する部分を集めて製し得べし。

純粹のイロオンを製するにはイロオンをフェニールヒドラツオン體或はオキシム體に變じ次に之れを分解すれば容易に達し得べし。例へば粗イロオンに相當量のフェニールヒドラチンを加へ常溫に於て 2—3 時

間放置したる後之れに水蒸氣を通じて過剰のフェニールヒドラチン及び夾雜物等を溜出せしめ殘留せる褐色油狀のイロオンフェニールヒドラツオンに漸次稀硫酸を加へて蒸餾し更に水蒸氣に依りてイロオンを析出せしめ之れをエーテルにて抽出せる後減壓の下に精餾す。

合成的にはメルリング及びウエルデ兩氏 (Merling u. Welde; Ann. 366 [1909], 119.) に據り Δ^4 チクロチトラールをアツエトーンと縮合して製せらる。該合成法に依れば先づイソプロピールリデンアツエト醋酸エステルをナトリウムアツエト醋酸エステルと縮合せしめてイソフロロンカルボン酸エステルに變じ此エステルより δ クロールチクログラニオールアヂエンカルボン酸及び Δ^4 チクログラニウム酸を製し後者を特異の方法 (Merling, Ber. 41 [1908], 2064.) 依り Δ^4 チクロチトラールに變ず。

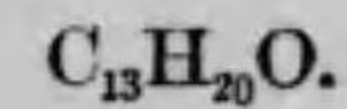
性狀。特異のイリス根様香氣を有する無色の液にして之れを強く稀釋すれば初めて「すみれ」の香氣を放つ。沸騰點 144°C (16 m.m. 壓下), 比重 0.939 (20°C), 右旋約 40°C, 屈折率 1.50113 (20°C)。又シムメル會社のフェニールヒドラチンスルフォン酸ナトリウムより精製せるものは沸騰點 111—112°C (2 m.m. 壓下), 比重 0.9391 (15°C), 右旋 33°31', 屈折率 1.50173 (20°C) なり。

イロオンをヨード水素酸と 10 數時間熱すれば水を分離して炭化水素なるイロオン $C_{15}H_{18}$ に變ず。

本品の鑑識法にはパラブロームフェニールヒドラツ
オン體(熔融點 174—175°C), チオセミカルヴァツオン
體(熔融點 181°C) 及びオキシム體(熔融點 127.5°C) を用
ふ。

應用。人工イリス油及び人工「すみれ」油の原料たり。

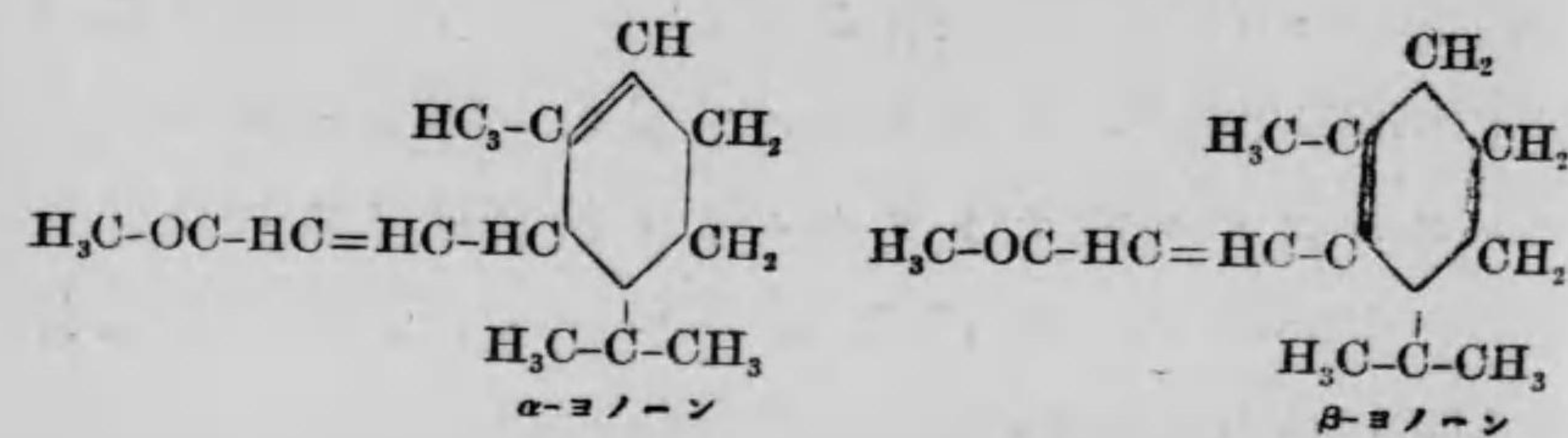
ツベロン Tuberon.



本品はイロン及ヨノンの同質異性體なり。月下
香油中に含有せらるれども未だ能く研究せらるゝに至
らず。

性狀。月下香及びクマリンに類する強き香氣を有す
る液にして沸騰點 167°C (15 m.m.), 比重 0.971, 屈折率 1.516
そのセミカルヴァツオン體は 163—164°C に熔融す。

ヨノン Jonon.



ヨノンは最も重要な人工香料の一にして従前天
然にその存在確定さるゝに至らざりしがチーマン及び

クルーゲル兩氏多年の研究に依り「すみれ」の香氣中に發
見せられ 1893年初めて集成的に製せらる。

ヅアイオレットケトン即ちヨノン及びその同族體
の製出せられしより以來現今迄頗る多數の特許製法表
はるゝに至れり。

先づ最初チーマン氏等はイリス油に就きて研究して
主成分なるケトン $C_{13}H_{20}O$ を發見しその構造を確定して
之れにイロン(Iron)なる名稱を與へたりしがその後合
成的製法に依りて之れと同質異性體を得るに至り之れ
をヨノンと改名せり (Tiemann u. Krüger, Ber. 26 [1893],
2675; Ber. 28 [1895], 1754; Tiemann, Ber. 30 [1897], 251; 31 [1898],
808; 867; 1736; 2313; 32 [1897], 827; Tiemann u. Schmidt, 33
[1900], 3708.)。

製法。チーマン氏は最初所謂クライゼン氏反應に依
り一つのケトン及びアルデヒドの縮合作用に依りて
新しきケトン $C_{13}H_{20}O$ を合成せんと企て實際にアツエト
ンにチトラールを作用せしめて容易に縮合方法に成
功し次に此處に生じたる開鎖ケトンなるプソイドヨノ
ン $C_{13}H_{20}O$ に酸を作用せしめ此れと同質異性體にて且
不飽和環狀ケトンなるヨノンに轉化せり。化學的變
化次の如し。

ンアルコール及び鹽化カルチウムを加へ、尙此混合物に少量の硝酸コバルトを附加し還流冷却器を附して6—8時間熱す。然る後減壓の下に分留し 12 m.m. 壓下に於て 155—175°C に沸騰する部分を集む。之れを酸性亞硫酸ナトリウムと數日間 110°C に熱したる後水蒸氣と共に蒸留し更に 12 m.m. 壓下に於て 142—150°C に沸騰する部分を集む、更に好收量を以てブソイドヨノーンを製せんには縮合剤として過酸化ナトリウム或は過酸化アルカリ土類鹽或は單にアルカリ土類の酸化物を用ひて行ひ得べし (Georg Kayser, D.R.P. 127661.)。但し過酸化ナトリウムは冷時に於て縮合作用をなせども後者を用ふる場合には温を加へざるべからず。而して此等の反應はチトラールの香氣消失するに至る迄續けしむ。

獨逸特許 122466 はチトラールヒドロスルホン酸ナトリウムをアツエトーンと4—6時間熱してブソイドヨノーンヒドロスルホン酸ナトリウムを製し、後者はアルカリに依り容易に分解してヨノーンを生成す。

以上の製法に於ては縮合剤たるアルカリ類或はアルカリ土類の過剰は反つてケトーンの生成を妨ぐるを以つて注意せざるべからず。是れ反應物の褐變並びに樹脂化はこの際著しくその收得量を減少するものなればなり。

次にブソイドヨノーンをヨノーンに轉化するに獨逸

特許 129027 及び 132222 (Haarmann u. Reimer) は硫酸の代りにブローム水素酸、ヨード水素酸、磷酸、砒酸、砒酸、尙硝酸及びクローム酸等をも使用する。此際用ふる酸類が濃厚にして強きに過ぐれば樹脂化し易く、他方稀薄なるか或は弱き酸類を用ふれば完全にブソイドヨノーンをヨノーンに變じ難きを以つて適當なる濃度並びに強度の酸を選ばざるべからず。

上記のチトラール及びアツエトーンの縮合に於てアツエトーンに代ふるにその同族體なるメチルエチルケトン $\text{CH}_3\text{-CO-C}_2\text{H}_5$ 或はメチルプロピルケトン $\text{CH}_3\text{-CO-C}_3\text{H}_7$ を用ふればヨノーン同族體を得べく、又チトラールの代りに其同基列の他のアルデヒド例へばチトロネラル或はリナロール、アウラントール、ラガエンドール等のアルコールを使用する時はデヒドロヨノーンを製し得べし。

然れども一般に此等の誘導體は母體のアツエトーンを用ふる場合に比して製法困難にして且つ得たるブソイドヨノーン化合物を環狀のヨノーン化合物に變ずる際にも同様に收量宜しからず。

ヨノーン同族體に就きてチーマン及びクルーゲル兩氏 (Ber. 3I, 849; 867. u.s.w.) は種々の報告を發表しその製法は特許法として示さる (Haarmann u. Reimer D. R. P. Nr. 75120, 129027, 127424, 150827.)。その一法を記すれば次の如

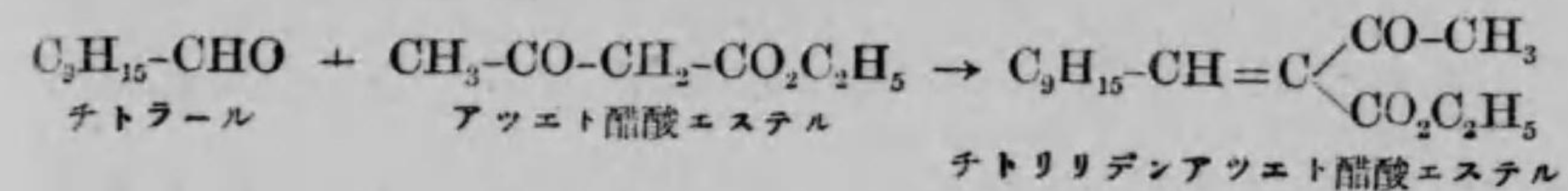
し。

同量のチトラール及びメチルエチルケトンに稀ナトリウム滴液を加へ屢々振盪しつゝ數月間放置し、後エーテルを以つて抽出しエーテル蒸發後減壓の下に分餾し 160—175°C (21.5 m.m. 壓下) に沸騰する部分を集めメチルブソイドヨノーンを得。本品は特有の溫雅なる香氣を有す。次に後者を稀硫酸と共に約 102°C に煮沸し、常法に依りて抽出し後減壓蒸餾に附して 155—160°C (14 m.m. 壓下) に餾出する部分を集むればヨノーン様香氣を有するをメチルヨノーンを得べし。

類似の方法を用ひチトラールの代りにチトロネラル及びアツエトーンを縮合せしめて減壓蒸餾に附する時は上記のデヒドロブソイドヨノーンは 21 m.m. 壓下にて 153—156°C に餾出す。之を稀硫酸と煮沸すれば他の副成績物と共にデヒドロヨノーンに變ず、同様にスミレ香氣を有す。すべて同族列のブソイドヨノーンをヨノーンに變ずる際に轉化劑として濃硫酸を用ふればアルファ化合物を生ず。之れに反し磷酸及び蟻酸を以つてすればベータ列の異性體を生ずるものなり。

近年尙他のヨノーン特許製法も種々報ぜられ又一般にスミレ様香氣を有する化合物も人工的に製せらるゝに至れり。今ヨノーンの新製法を略記すれば次の如し。

アツエト醋酸エステル及びチトラールを少量のピペリジンの存在に於て少しく温むる時は容易に縮合してチトリリデンアツエト醋酸エステルを生成す (Haarmann u. Reimer, D. R. P. Nr. 124321.)。



得たる反應物を割温蒸餾に附して精製し濃厚のアルカリ滴液を作用せしむればブソイドヨノーンに變ず。之れに反しアルカリの代りに硫酸を加へて温むればチクロチトリリデン醋酸エステル α 及び β-ヨノーンカルボン酸エステルを生じ、後者を鹼化して後熱すれば炭酸を分離して β-ヨノーンを生ず。

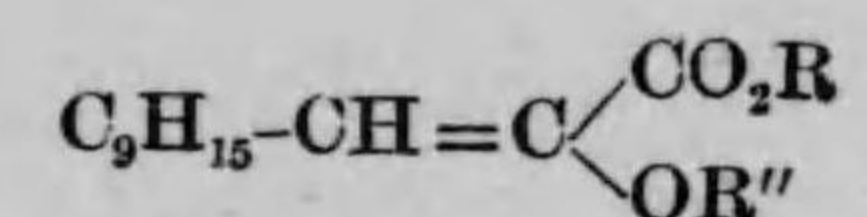
合成ヴァイオレット油の特許製法を二三記載すれば次の如し。

佛國特許 355315 (J. Dupont) はモノクロールアツエトーン及びチトラールをナトリウムメチラート又はナトリウムアミドの存在に於て無水状態にて熱して人工スミレ油を製す。

例へば 1.2 匁のチトラール、1.2 匁のクロールアツエトーン及び 4.8 匁のベンチンの混合物に 20 瓦の粉末にせるナトリウムアミドを加へ 3°C に於て能く攪拌しつゝ放置し、後反應物に水を加へエーテルにて抽出しエーテル餾去後減壓蒸餾に附し 170—200°C に餾出するブソイド

化合物を得。次に後者に濃硫酸(63°Bé.)を加へ低温(40°C)に於て轉化すれば 140—150°C (12 m.m. 壓下)に於て沸騰する強きスミレ様香氣を有する化合物を得べし。獨逸特許法 201058 (Metzner u. Otto) も類似方法を以つて製す。

獨逸特許 178298 (A. Maschmeyer) はチトラール及びハロゲン醋酸エステルをアルカリアルコールの存在に於て縮合せしめて一種の薑菜香素を得たり。此の新香素はヨノーンと全く性質を異にせる一種のエステルにしてその構造次の如し。



例へばチトラールにチノクロール醋酸メチルエステルを加へナトリウムメチラートの存在に於て縮合せしむればチトリニデンメトオキシアクリル酸メチルエステル $\text{C}_9\text{H}_{15}-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \text{O}\cdot\text{CH}_3 \end{array}$ を生ず。本品は 170—200°C (20 m.m. 壓下)に於て沸騰する油状の物質なり。

又獨逸特許 101128 (Albert Verley 1897) は原料としてチモールを用ひ種々の薑菜様香氣化合物を製せり。その行程は先づ鹽化アルミニウムの存在に於てチモールに脂肪酸クロリッドを作用せしめ次に之れをブローム化すればその際ブロームはケトン基に最も近きアリール基に挿入す。次に之れに醋酸ナトリウムを加へ還流冷却器を附して40時間熱し斯くして生成せる醋酸エステ

ルをアルコール性加里を以つて鹼化して一つのケトンアルコールを製す。同様に強きスミレ様香氣を有す。此合成法は直接にチモールにブローム化せる酸のクロリッドを作用せしめても亦同一の結果を得べし。

猶獨逸特許 198488, 198514 及び 199550 (P. Coulin) はチトラールより新化合物チトラールヒドラートを製し之れよりヨノーン及びその類似化合物を製する方法を記載せり。

α-ヨノーン及びβ-ヨノーンの分離法。

ブソイドヨノーンより得らるゝヨノーンはα及びβの二種の異性體より成りα-ヨノーンは甘き薑菜様の香氣を有しβ-ヨノーンは新鮮なる幽雅の香氣を有す。兩形は化學的方法にては分離稍々困難なるも物理的性質の相違に依りて容易に分離せらる。既に前述せる如く縮合剤の選擇に依りて何れか一方を多量に製し得べし。α及びβ-ヨノーン分離特許法の二三を記載すれば次の如し。

獨逸特許 100512 (Haarmann & Reimer) に據り、兩混合ヨノーンを濃厚の酸性亞硫酸アルカリに溶解せしむれば最初β-ヨノーンのエドロスルフォン酸アルカリ鹽を晶出す。然れども又酸性亞硫酸溶液を水蒸氣蒸餾に附する時はα-ヨノーンは餾出しβ-ヨノーンは殘留液中に含有せらるゝを以つて之れを苛性加里を以つて遊離せしめ

得べし。

獨逸特許 138145 號 (1900). β -ヨノーンの製法。

獨逸特許 133100 號 (1897). β -ヨノーン及び β -ヨノーンの香氣を有するヨノーンの製法。

兩體は相互に容易に變じ得。その香氣も明かに區別し得るものなり。

今物理的性狀を比較すれば次の如し。

	α -ヨノーン	β -ヨノーン
比重	0.932 (21°C)	0.046 (17°C)
沸騰點	123—124°C (11 m.m.) } 134—136°C (17 m.m.) }	127—128°C (10 m.m.) } 140°C (18 m.m.) }
屈折率	1.496	1.521
オキシム體	結晶 (熔融點 89—90°C)	油狀
セミカルヴァツオン體	熔融點 17 108°C	同 148°C
パラブROOMフェニールヒドラツオン體	熔融點 142—145°C	同 115—116°C

一般性狀。天然のスマイレ花香がヨノーン或はイローンと全く同一なりや否やは未だ猶確定さるゝに至らず。チーマン及びクリューゲル兩氏の此等ヴァイウレットケトーンの光學的活性形がスマイレ香氣を荷ふものなりとの假定は尙科學的根據を缺けり。その嚴格に比較し難き所以は天然スマイレ香氣の抽出に於て 100 匁の新鮮なるスマイレ花より僅かに 31 瓦の粗製揮發油を得、即ち 1 匁のスマイレ抽出油を得るには約 33000 匁のスマイレ花を要し、1 匁の價を 2 馬克半としても必要なる花を得んには

80000 馬克を要するを見てその研究の困難なるを想像し得べし (Hiene & Co. Mittel. Mai 1904.)。

斯くの如くして得たる天然油は僅かに黄綠色を呈し寒劑中に於て固結せず。比重 0.92 (15°C), 旋光力右旋 104°15' (17°C) 即ち著しく高き右旋光性を示す。チーマン氏に依ればイローンは僅かに右旋 40°なり。尙ヨノーン及びイローンをスマイレ花の主成分とするも尙未だ未知の香成分を含有するが如し (Mittel von Heine & Co., Leipzig, Mai 1904.)。

本品は 500—1000 倍の稀釋液に於て佳香を發し普通 10 % 及びこれより尙濃厚の酒精溶液として市販せらる。純品は永く香氣を保持するも不純なる物は直ちにその香氣を減ず。

スマイレ花と同様にヨノーンの香は速かに嗅覺神經を麻痺せしむるが故に屢々其香氣を消失し或は著しく減少するが如き状態に陥ることあれども暫時の後再び香氣を感ずべし。

ヨノーンは最も高價なる原料たるを以つてヨノーン溶液の含量を測定するは重要なることゝす。定量的測定法はチーマン氏法 (Tiemann. Ber. 28, 1754.) に據りヨノーンをヨノーンパラブROOMフェニールヒドラツオンに變じて最も簡單に行ひ得べし。

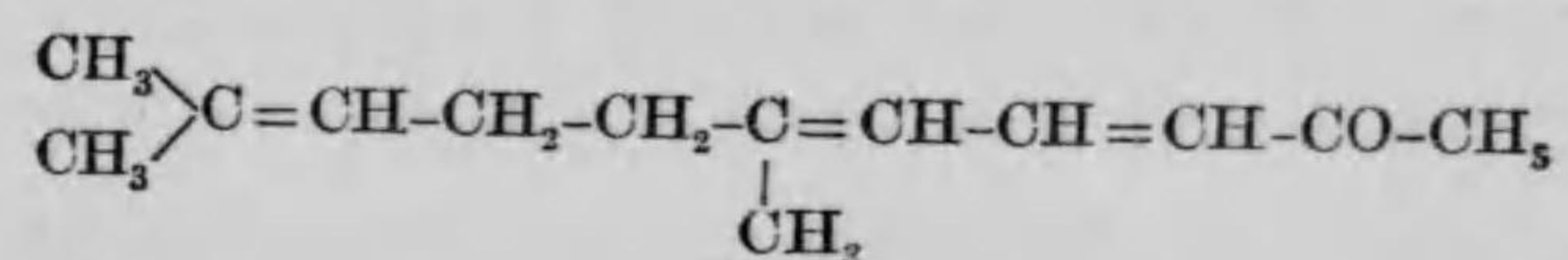
試藥たるパラブROOMフェニールヒドラチンはミコ

エリス氏 (L. Michaelis · Ber. 26, 2190.) に據りフェニールヒドラチンより容易に製し得。而して此試薬は日光及び空氣に依り分解され易きを以つて暗色瓶中に密閉し且つ瓶中の空氣を炭酸瓦斯を以て驅逐して貯藏するを要す。猶此冷溶液に數滴の曹達液を加ふれば更に良しとす。純粹のパラブロームフェニールヒドラチンは 107—109°C に熔融す。今冷却せるパラブロームフェニールヒドラチンの氷醋酸溶液(氷醋酸の分量は溶液に同量又は倍量の水を加ふるもパラブロームフェニールヒドラチンの結晶を析出せざる程度に加ふ)にヨノン溶液を加ふる時は數分間後白色又は透黄色の沈澱を沈澱すべし。過剰のパラブロームフェニールヒドラチンを存在せしむる時はヒドラゾン體の生成を急速ならしむる事を得。若し檢定すべきヨノン溶液が非常に稀薄なるか若しくは不純なる爲めに 5—10 分間後に於ても尙結晶性沈澱を析出せざる場合には混合物に水を滴下して結晶を誘起すべし。純粹のヨノンを取扱ふ場合にはその溶液より直ちに純粹のヨノンパラブロームヒドラツォンは光澤性特異の長形板狀晶となりて析出し之れを粘土板上に於て乾燥せしめたる後直接に熔融點を測定し定性及び定量用に用ひ得べきも不純の檢體にありては適當に稀釋せる熱メチールアルコールより再結晶を行ふべし。又リグロキン及び氷醋酸も再結晶用溶

劑として代用し得べしと雖どもリグロキンをを用ふる場合には可及的空氣を遮斷すべく、氷醋酸にありては長く之れと煮沸せしめざるを必要とす。然らずんばこれ等の操作によりて生成せるヨノンパラブロームフェニールヒドラツォンはプソイドヨノン又はアツエトヨノンパラブロームフェニールヒドラツォンに変化すべし。乾燥せる純粹のヨノンパラブロームフェニールヒドラツォン(α及びβ體混合)は 134°C に於て軟化し 140—145°C に於て熔融す。冷却すれば直ちに結晶狀に固結すべし。鑛酸に依りて熱時に分解すれば徐々にヨノンを再生す。

應用。人工スミレ香料の原料にして汎く香粧品に用ひらる。アルカリに對して強固なるを以つて化粧用石鹼の香料にも應用せらる、市販の人工スミレ油は主としてヨノン及びイロンの混合物より成り又ヨノンにイリス油、天然スミレ油或は少量の人造麝香等を附加して製す。

(附) プソイドヨノン Pseudojonon



本品は直接香料とし應用せられざるも前記の如くヨノン製造に於ける重要なる中間成績體にして之れを

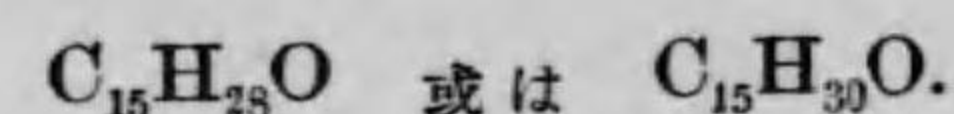
稀酸と處理する時はヨノーンを得るものなり。

精製法。本ケトンは酸性亞硫酸ソーダと常溫に於て結合せざるも永く之れと温むる時は溶解してヒドロスルフォン酸 (Tiemann, Ber. 31. [1898], 842) を生ず。故にエーテル或は其他の溶劑と再三振盪して夾雜せる樹脂等を除去し後水溶液を常溫或は低溫に於てアルカリにて分解すれば純粹のブソイドヨノーンを析出し得べし。

性狀。微かにスミレ様香氣を有し透明黄色にして強く光を屈折する濃厚の液なり。沸騰點 $143-144^{\circ}\text{C}$ (12 m.m. 壓下), 比重 0.8980 (20°C), 屈折率 1.53346。

鑑識にはパラブroomsフェニールヒドラツォーン體 (熔融點 $102-104^{\circ}\text{C}$) を用ひ得べし。

ムスコーン Muskon.



天然麝香の香氣は其内に含有せらるゝ 0.5—2% のムスコーンと稱せらるゝケトンの存在に依るものにしてワールバウム氏に依り發見せられ未だ化學的構造知らるゝに至らず。

性狀。本品は濃厚なる無色の油にして強力なる麝香の香氣を有し濃厚状態に於ては稍乾燥せる縦葉の香氣に類似すれども非常に稀釋すれば愛すべき芳香を發するに至る。ヨノーンと同様に速かに嗅覺神經を麻痺せ

しむるを以つて暫時にして其香氣を認識せざるに至るものなり。沸騰點 $142-143^{\circ}\text{C}$ (2 m.m. 壓下), $327-330^{\circ}\text{C}$ (752 m.m. 壓下) (少しく分解す), 比重 0.9268, 左旋 $10^{\circ}6'$, 屈折率 1.479 (25°C), 水には殆んど不溶、アルコールには随意の比に溶解す。

ムスコーン誘導體の内オキシム體 (針晶熔融點 46°C) セミカルヴァツォーン體 (白色菱角晶熔融點 $133-134^{\circ}\text{C}$) 知られ共に無香なり。セミカルヴァツォーン體は稀硫酸に依りて再びムスコーンに分解す。

應用。汎く香粧品に用ひられ獨逸シムメル會社はムスコーンの 50% 液にムスコン液なる名稱を附して市販す。此溶液 1 瓦は東京麝香 150 瓦に相當するものなり。

酸類及其エステル

Säuren und deren Ester.

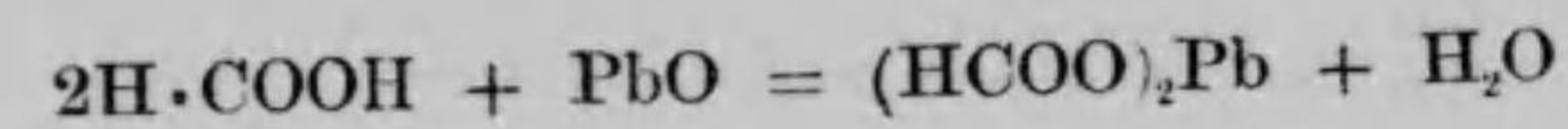
有機酸類は稀に樹脂バルサム又は其の他の揮發油中に含有せらるれども單一にては芳香性を有せず。

脂肪酸類の下級のものは多くは強き刺戟性の臭氣を有し殊に酪酸、カブロン酸及び纈草酸の如きは甚だしき不快臭を有す。

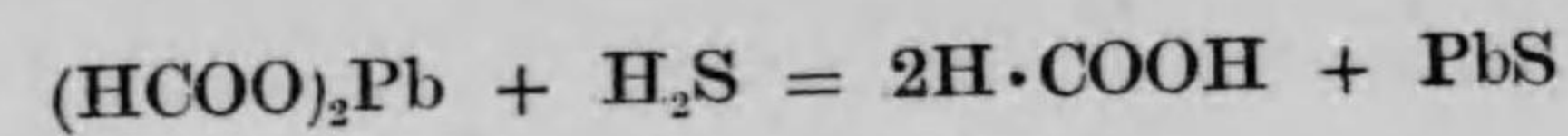
芳香屬の酸類の多くは無臭又は弱き臭を有するのみ。然れども此等の酸類にアルコール類を結合せしめてエ

用して CO_2 及び水を生ず。

斯くして得たるものより純粹の蟻酸を製するには蒸餾して得たる餾液を過剰の一酸化鉛と共に最初は徐々に然る後沸騰するに至る迄熱す、一酸化鉛の最早溶解せざるに至らば熱時に濾過し濾液を蒸發して少量となす時は蟻酸鉛の無色の結晶を得べし。



此の鹽を注意して乾燥し其の大部分 ($\frac{19}{20}$) を取りて粗末となし直立のリービッヒ冷却管の内管に入れ綿にて栓をなし外筒は水蒸氣を通じて熱し注意して硫化水素瓦斯を導入するときは無水蟻酸は受器に溜集す。



此の酸を更に冷却器を附したるレトルト中に入れ前に残し置きたる蟻酸鉛と共に蒸餾すべし。但し此の際には濕氣を吸収せざる様注意すべし。蟻酸鉛と共に蒸餾する事は残れる硫化水素を除去する上に於て必要なるものなり。

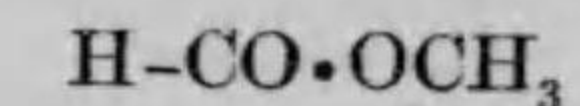
性狀。蟻酸は無色の流動し易き吸濕性の液體にして零度に於ては1.241の比重を有し、低溫度に於て固體となる。8°Cに於て再び熔融し101°Cに於て沸騰す。烈しき刺戟性の臭氣を有し皮膚に觸るゝ時は發泡す。水及アルコールとは任意の割合に混合す。濃流酸を加へて

熱すれば分解して酸化炭素及び水に分解す。

本品は此の儘香料としては價値なけれども其の多數のエステルには重要なるものあり。

殺菌作用あるに依り食品貯藏の目的に用ゐらる。例へば新鮮果汁には少量の蟻酸を加ふれば能く其の腐敗醱酵を防ぎサリチール酸よりも廉價なり。

蟻酸メチールエステル Ameisensäuremethylester.



製法。

種々の方法あれどもフォルハルト (Volhard, Ann. 178, 133.) 氏方法を示せば次の如し。

鹽酸瓦斯を以て飽和せる木精 (約40%の鹽酸を含有す) 130分を取り100分の蟻酸石灰を作用せしむ。

先づ蟻酸鹽の粉末をコルベンに容れ、之れに一つの漏斗管並びに冷却器を附し冷却器の上端は一つの管に依り強く冷却せる受器と連結せしむ。然る後漏斗管を介して鹽酸飽和木精を徐々に注加すべし。而して時々振盪してよく粉末と混合せしむ。反應は次第に激烈となりエステルの一部は冷却器を通過して受器に溜出すべし。全部の木精を注加し終らば受器に來れる部分はコルベンに戻し猶暫く煮沸し次に水浴上に蒸餾すべし。餾液は少量の飽和食鹽溶液にて再三洗滌し次に酸性反

應の消失する迄炭曹達溶液を以て洗滌す。

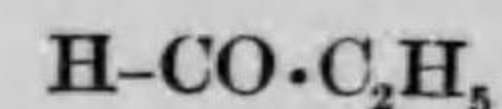
水及び木精を完全に除去するには得たるエステルを多量の熔融 CaCl_2 と共に24時間放置すべし。此の際には蟻酸メチールの一部は CaCl_2 と結晶性化合物を生じ同時に多少の熱の發生を伴ひコルベンを密栓する時は破壊の恐れあるを以て上部にカルチューム管付きの還流冷却器を附し置くを適當とす。

脱水せるものは更に水浴上に蒸餾す。初めの餾液は多少のクロールを含有す。猶精製するには再び劃温蒸餾を行ふべし。この場合に用ひらるゝ鹽酸飽和木精はなるべく新製のものを用ふるを良しとす。

猶他の製法としては當量の蟻酸曹達鹽酸及び木精を用る普通のエステル製法に従ひ製するを得 (Bardly Bordet, Ann. Chem. [5] 16, 561.)。

性狀。沸騰點 32°C 、比重 0.9797 (15°C)。

蟻酸エチールエステル Ameisensäureaethylester.



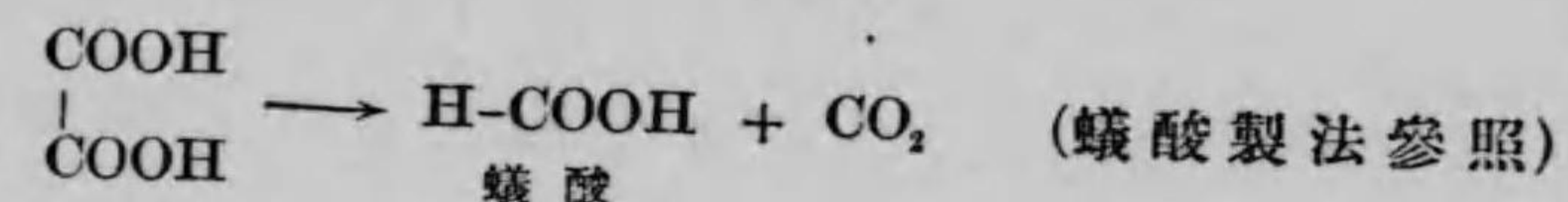
此のエステルは果實様の芳香を模造する目的を以て多量に製出せらる。

製法。アルコールに蟻酸を作用するか或は蟻酸鹽とエチールアルコール及び硫酸の混合物、又は蟻酸とエチール硫酸とを接觸せしめ又アルコール發酵の瞬間に於

て蟻酸を接觸せしめて造るを得べし。

最も簡單なる製法はローリン氏 (Lorin) に依りて推奨せられたる方法なり。

還流冷却器を具へたる大なる蒸餾器に一定濃度のグリセリンの一定量を入れ此れに $\frac{1}{4}$ 量の結晶蔞酸及び同量のアルコール (90—95%) を加へて適當なる熱を與ふれば激しく炭酸瓦斯を發生しエステルを生成す。之れ蔞酸がグリセリンに作用して蟻酸及び炭酸に分解するが故なり。



而して發生期の蟻酸は共存せるアルコールに反應して此れを蟻酸エチールエステルに變じ一方に水が析出せらる。炭酸瓦斯の發生止むに至らば蒸餾器の内容物に更に同量の蔞酸及び酒精を注加し再び炭酸瓦斯の發生の止むに至る迄加熱し然る後猶2回連続して同量の蔞酸及び酒精を加へ前法の如く操作を繰り返し炭酸瓦斯の發生止むに至らば蒸餾してエステルを得べし。残留せるグリセリンは一定濃度に濃縮すれば再び使用し得べし。

餾液は此より游離酸、アルコール及水を常法に依りて除去し然る後精餾すべし。

猶このエステル^の工業的製造法としては9分の澱粉を29分の褐石(95%)に混じ混和物に28分の硫酸、5分の水及び15分の酒精(85%)を注加す(Dingler's Polytech. Journal 181, 402.)。

性状。佳香を有する無色の流動性液體にして比重0.945, 沸騰點54°Cなり。冷水に溶解しアルコール及エステルには任意の割合に溶解す。

應用。人工ラム酒等の香料に用ゐらる、ラムエッセンスの主成分は蟻酸エチール及び醋酸エチールなり。猶種々の果實エッセンスの原料となす。

其の他の蟻酸エステル類も常法に依りて製造することを得べし。

(a) 蟻酸プロピールエステル Ameisensäurepropylester.
H-CO·OC₃H₇.

沸點81°C, 比重0.91838. 32°Cに於て46分の水に溶解す、果實様の香氣を有す。

(b) 蟻酸異性ブチールエステル Ameisensäureisobuthylester. H-CO·OC₄H₉.

沸點98°C, 比重0.83543. 32°Cに於て水99分に溶解す。

(c) 蟻酸異性アミールエステル Ameisensäureisoamylester.
H-CO·OC₅H₁₁.

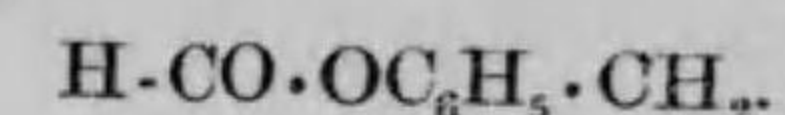
Lorin氏法に依りてグリセリン、蔞酸及フェーゼル油より製するを得。果實様の香氣を有し沸點123°C, 比重0.8943

22°Cに於ける水325分に溶解す(J. Traube, B. 17, 2304.)。

(d) 蟻酸ヘキシールエステル Ameisensäure n-hexylester.
H-CO·OC₆H₁₃.

林檎に類する香氣を有する液體にして沸點153°C, 比重0.8977なり。

蟻酸ベンチール Ameisensäurebenzylester.

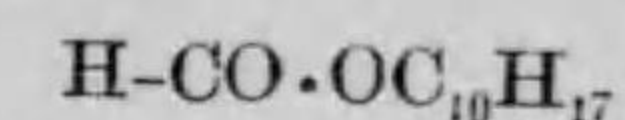


製法。ベハール氏(Behal)法(D.R.P. 11533)に據り1分子量の蟻酸及無水醋酸ソーダの混合物に1分子量のベンチールアルコールを加へ50°Cを越えざる温度を加へて製する事を得べし。

性状。無色の液體にして苦扁桃に類する佳香を有す、747 m.m. 壓下に於ては沸點202—203°Cなり。

石鹼等の香料に應用さる。

蟻酸リナロール Ameisensäurelinallylester.

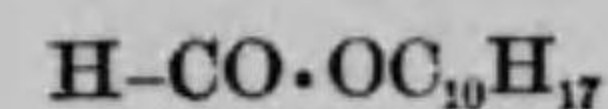


リナロール及び蟻酸に少量の磷酸を加へて製することを得(D. R. P. 80711)。

強きベルガモット様の香氣を有す。

沸騰點100—103°C (10—11 m.m. 壓下に於て)なり。

蟻酸ゲラニオール Ameisensäuregeraniolester.



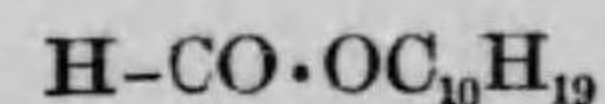
未だ天然揮發油中に発見せられず。

製法。前法と同様にしてゲラニオールに同量の無水の蟻酸を加へ之に少量の硫酸を附加し永く放置して製し得べし (Bertram. D.R.P, 80711)。

性狀。ベルガモット様の香氣を有する無色の液體にして 15 m.m. 壓下にて 112—114°C に沸騰す。甚だ分解し易き化合物なり。

汎く香料として用ゐらる。

蟻酸チトロネロール Ameisensäurecitronellylester.

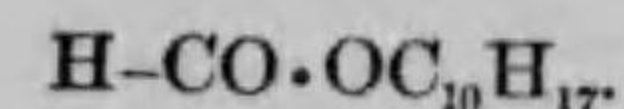


チトロネロールの蟻酸エステルは未だ天然揮發油中に発見せられず。

製法。チトロネロールを2倍容量の濃厚蟻酸と共に煮沸す (Walbaum u. Stephan, Berl. Berichte 33 (1900), 2307)。又はチトロネロールを無水蟻酸に溶解し之れを長時間放置する時に生ず (Tiemann u. Schmidt, Berichte 29 [1906] 907.)。

性狀。無色の液體にして新鮮なるゲラニウム葉の香を有し沸騰點 97—100°C. (10 m.m. 壓), 比重 0.9105, 左旋 1°9', 屈折率 1.45111 なり。

蟻酸テルピネオール Ameisensäureterpinylester.

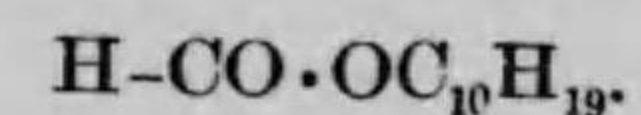


天産揮發油中に於ける存在は未だ確實ならず。

ラホン (Lafont) 氏は2分の左旋テルピン油を1分の結晶蟻酸と數週間放置して人工的に之を製したり (Compt. rend. 106 [1888], 140.)。

無色の液體にして沸騰點 135—138°C (40 m.m.), 0.9986 (0°C), 旋光度 69°25', 比重 0.995—0.998.

蟻酸メントール Ameisensäurementhylester.

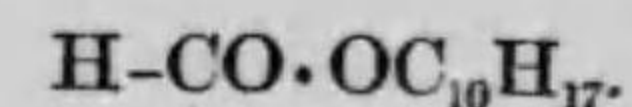


メントールに過剰の蟻酸を加へ煮沸して得らる (Ber. 31, 364.)。然れどもメントール及び蟻酸に少量の硫酸を加ふる時は更に收得量を良好ならしむる事を得べし (Bertram. D.R.P. 80711.)。

又ベハール (Béhal) 氏に依れば1分子量の蟻酸及無水醋酸の混合物を1分子量のメントールに加へ此際溫度を50°C以下に保つ時は同様にエステルを得。

熔融點 9°C, 沸騰點 219°C, 比重 0.9499 (0°C). 旋光力左旋 79°52' 微にメントールに類する香氣を有す。

蟻酸ボルネオール Ameisensäurebornylester.



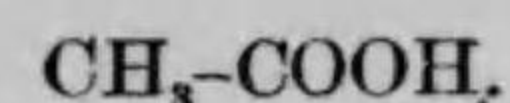
繻草油中に存在し亦恐らくは他の揮發油中にも存在

すべし。

少量の醋酸の存在に於てボルネオール及び蟻酸より製する事を得べし (Bertram, D.R.P. 80711.)。

無色の液體にして佳快の芳香を有す。比重 1.03—1.017, 沸騰點 225—230°C, 98—99°C. (10 m.m.)。

醋酸 Essigsäure.



製法。醋酸は本邦に於ては木材乾留即ち炭焼の副産物として多量に得らるゝ木醋を原料として製出せらる。

先づ木醋に石灰乳又は炭酸ソーダを加へて中和し粗製醋酸石灰又はソーダ鹽となし次に之れに鑛酸を加へて分解し後蒸留に附す。

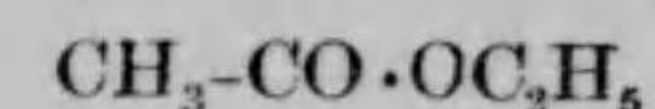
性狀。毫も水分を含有せざる醋酸は 16°C 以下の溫度に於て氷狀の結晶塊をなす。15°C に於て比重 1.0553 にして水酒精及びエーテル等には任意の割合に混合し又硫化炭素、クロホルム、ベンゾール、揮發油、に溶解し又樟腦、樹脂等を溶解す。空氣中に放置すれば水分を吸収す。

純醋酸に少量の水を加ふれば發熱し其の容量を減じ其の比重を増加す、日本藥局方規定の醋酸は其の比重 1.048 にして其の 100 分中純醋酸 36 分を含有するものなり。

應用。此の酸の脂肪屬アルコールのエステルは多く

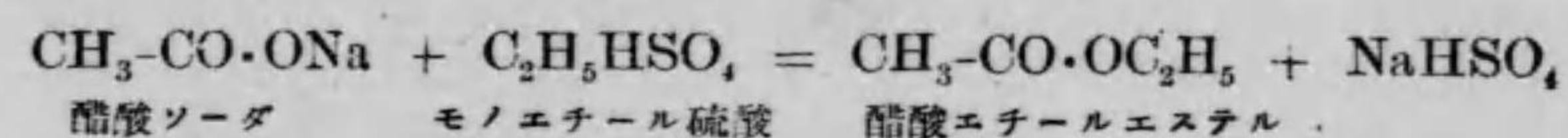
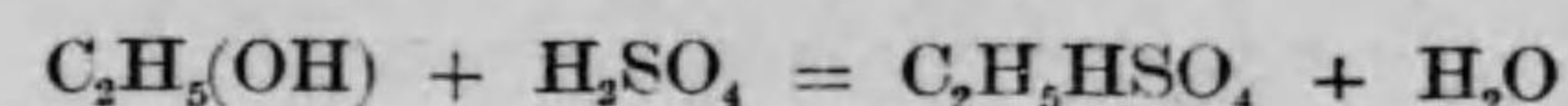
は果實様の芳香を有し、果實エッセンス調製の原料として用ゐらる。又其のテルペンアルコールのエステル即ち醋酸リナロール、醋酸グラニオール及び醋酸ボルネオールの如きは重要な香料なり。

醋酸エチルエステル Essigsäureäthylester.



製法。醋酸エチルの最も普通に行はるゝ製法は醋酸、酒精及び硫酸の混合物を熱するか又は醋酸曹達、酒精及び硫酸を用ふる方法なり。

醋酸曹達を用ゐて製する方法は結晶水を除去したる醋酸ナトリウム 15 分を粉碎し豫め冷却器を附したるレトリットに入れて之れを水浴上に装置し、酒精(比重 0.83) 10 分及強硫酸 20 分より成れる混和液の能く冷却せるものを注加し 12 時間放置したる後水浴上に於て醋酸エチルの餾出する間は蒸留を繼續すべし。反應次の如し。



此の場合に用ふる醋酸曹達は市販のものを用ゐて差支なし。市販品は殆んど白色なれども多くは硫酸及鹽素の痕跡を含有するも此等の夾雜物は此の場合に於て大なる支障なきものとす。先づ結晶醋酸曹達は鐵又は

「ニッケル」の皿中にて熱する時は最初は結晶水中に溶解し絶へず之を攪拌すれば漸次水分は蒸發して遂に全く乾燥せる塊を残すに至るを以て最後に之れを少しく強く熱すればそれ自身熔融し始む。稍々温度低くなれば固塊となるを以て之れを細末となし密閉器中に貯へ置くべし(無水醋酸の製法條下参照)。

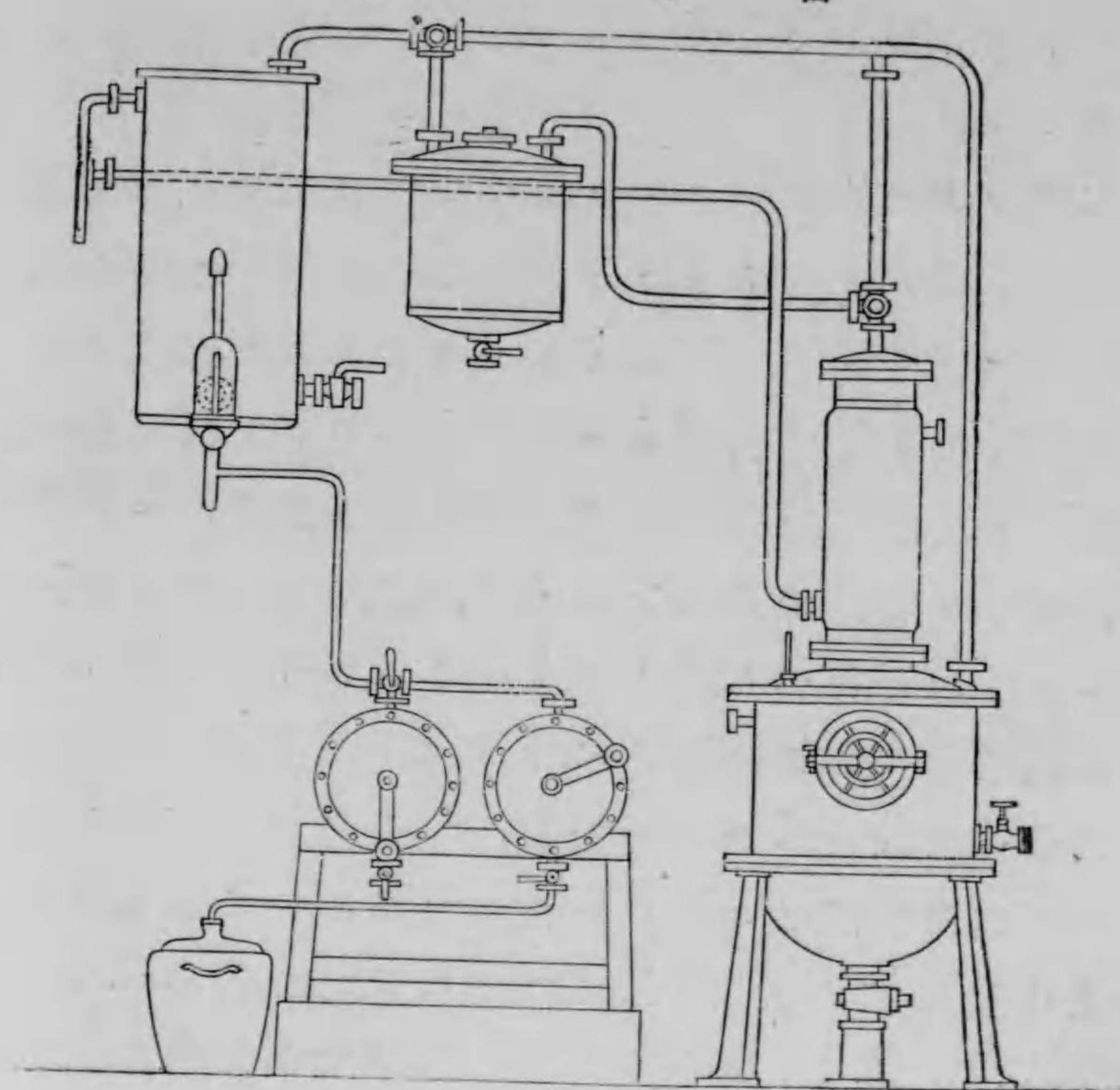
工業的製法。

工業的に多量にエステルを製するには銀製の蒸餾罐を用ふ。之れによく適合せる蓋を施し蓋の上部は冷却装置と連結すべし。先づ罐内に所要量の濃硫酸を容れ此れを強く攪拌しつゝ酒精を加へ、然る後混合物を約24時間放置す。斯くして生成せるエチール硫酸に無水醋酸ナトリウムを加へ良く攪拌して充分混合せしめ初めは徐々に熱を與へて蒸餾は平靜に且つ一様的に行ふを可とす。必要條件として粉末醋酸曹達を用ゐて之れをエチール硫酸とよく混合せしむるにあり。若し醋酸曹達の大なる塊存在するか又は粉末にせられたるものが固塊状をなす時はエステルの生成は突然に生起し、爲めにエステルの蒸氣が冷却管中に完全に凝縮し得ずして激しく逸出することあるべし。こはエチール硫酸と接觸せざる團塊中の醋酸曹達が突然崩壊して急激に反應し一團のエステル蒸氣を形成するに依るなり。

粗製エステルは常に多少の水分、幾分のアルコール及

び少量の游離醋酸を含有す。醋酸を中和するには熔融せしマグネシア又は炭酸曹達液と振盪して酸性反應の消失するに至らしむ。水及アルコールを吸収せしむる爲めには鹽化カルチウムを加へ一日間放置すべし。

第十九圖



Nach Wolfrum

鹽化カルチウムは水及びアルコールと結合し重き層をなしてエステルの下部に沈降す。このエステルを分離し此れを第十九圖に示すが如き蒸餾器に入れて再餾

して精製す。

グロースショツプ (Grosschopf) 氏に依れば粉末無水醋酸ナトリウム 40 磅を濃硫酸 46 磅及びフェル油を含有せざる 95% 酒精 37 磅の冷混合物に和し銅製蒸餾器中に容れ水蒸氣を以て加熱して蒸餾し、蒸餾中は攪拌装置に依りて一定の攪拌を持続せしめ餾出液中に醋酸エステルの臭氣を有せざるに至りて中止す。其の粗製餾液は 55—56 磅なり。此れを瓶に移し容器の約 $\frac{2}{3}$ 容積だけを満し然る後水及び炭酸曹達を加へて振盪して酸性反應を呈せざるに至らしめエステル下部の水溶液はサイフォンに依りて除去しエステルは數回水と振盪して洗滌したる後靜置せしむ、又洗滌水中にも僅量のエステルを含有するを以て此れを集めて蒸餾する時は酒精性醋酸エステルを得べし。以上の如き方法に依れば 36—37 磅の純醋酸エステルを得べし。

其他の醋酸エステルの製法。

此の方法は醋酸エステル生成の際に於て金屬鹽類の觸媒作用に基きたるものなり (A. Kurtenacker and Habermann, J. Pr. Ch. 83, 541—552, 1911)。96 容量% 酒精及び氷醋酸の混液にメタ磷酸曹達又は銅、マグネシヤ、ニッケル、亞鉛或はナトリウム等の硫酸鹽の燒きたるものを脱水劑として利用したる結果に依ればメタ磷酸曹達、硫酸曹達、硫酸亞鉛又は硫酸マグネシヤは略同様の効力を有し

硫酸ニッケルは脱水劑として最も卓越なる作用を有す。報告には其の最も適當なる方法として次の處法を擧げたり。

酒精 (96 容量%) 200 瓦、氷醋酸 250 瓦、硫酸ニッケル 160 瓦の混液を還流冷却器を裝置して混液の加熱を行ひ常法に従て精餾す。

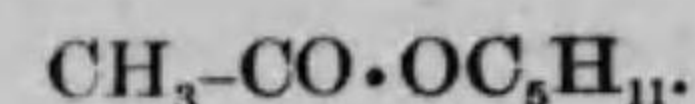
猶 D. R. P. 308043 に依ればアツェトアルヒードより醋酸エチルを製出するを得と云ふ (Farbwerke von Meister Linius und Brüning.)。

性狀。無色の流動し易き液體にして佳快なるエーテル様の芳香を有す、沸騰點 77°C 、比重 0.9068、純粹なるエステルは 11—12 分の水に溶解し酒精の混合せるものは純粹なるものより水に對する溶解度大なり。故に溶解度に依りて純粹度の標準を定むる事を得。

種々の果實エッセンスの原料たり。又葡萄酒コンニャック等の香料として用ゐらる。

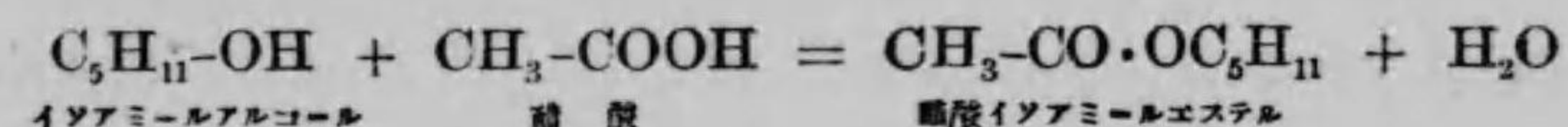
猶醋酸プロピール Essigsäurepropylester (Friedl, Ann. 124, 327.) (零度に於ける比重 0.09, 沸點 101°C) 及び醋酸イソブチール Essigsäurebutylester (R. Schiff, Ann. 220, 109) (零度に於ける比重 0.892, 沸點 160°C) も同様に常法に依りて造る事を得べし、共に果實様の芳香あり。

醋酸異性アミールエステル Essigsäureisoamylester.



製法。醋酸エチールと同様の方法にて製せらる。

即ち1分のアミールアルコールに1分の濃硫酸を混じ之れに2分の醋酸曹達又は加里を加へ蒸餾して製すべし。餾液は炭酸曹達を含める水にて洗滌して中和せしめ後精餾す。



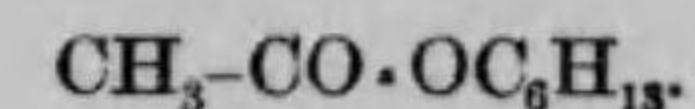
イソアミールアルコール 醋酸 醋酸イソアミールエステル

香料に用ふる目的にはフェーリング (Fehling) 氏法に依りて次の如く行ふを最も良とす。即ち1分の氷醋酸、0.5分の硫酸及び1分のアミールアルコールを數時間水浴上に熱したる後冷却後水を加へてエステルを折出せしむ。

又クロールペンタン 100分、醋酸アルカリ 72分、硫酸ナトリウム又はカリウム 1分及び醋酸 0.5分の混合物を8—14時間壓力を加へて 19°C に加熱す (G. Oberfell u. H.T. Boyd A.P.)。

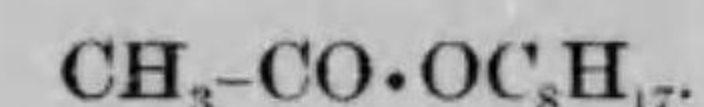
性状。無色透明の液體にして梨子に似たる香氣を有するを以つて梨子油の稱あり、果實エッセンスの原料たり、比重 0.876 沸點 148.4°C (737 m.m. 壓下に於て) なり。

醋酸正ヘキシールエステル Essigsäure n-hexylester.



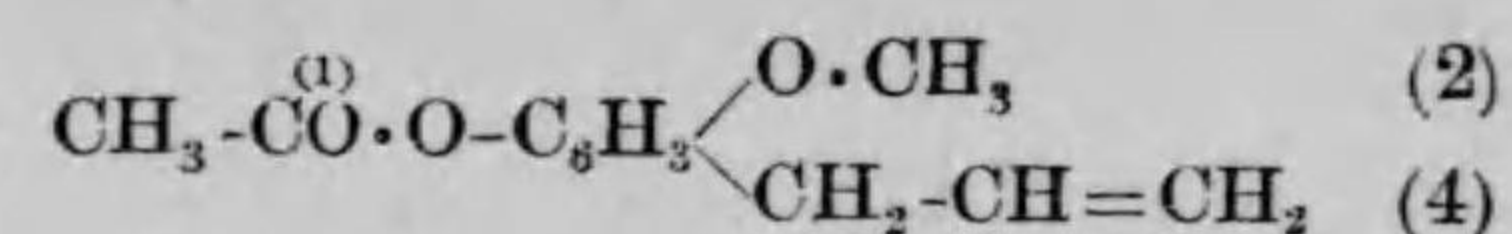
沸點 169.2°, 比重 0.8902 (0° に於て) にして果實様の芳香あり (Zinke u. Frauchimont, Ann. 163, 197.)。

醋酸オクチールエステル Essigsäureoctylester.



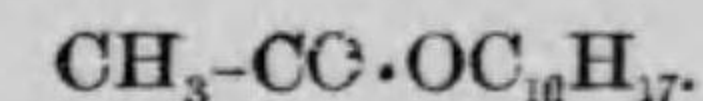
此のエステルは醋酸正規オキシールエステルと共に Herceum Spondylium 中に含有せらる、果實様の香氣あり。沸點 210°C 比重 0.8847 (0°C に於て) なり (Zinke, Ann. 152, 2.)。

醋酸オイゲノール Aceteugenol.



丁香油中に存し、人工的にはオイゲノールに同量の無水醋酸を加へて煮沸して製す。熔融點 30—31°C なる固體にてアルコールエーテルに可溶性なり。沸點 270°C, 醋酸及過マンガン酸加里と共に熱すればアツエトアルファホモワニリン酸となり次で醋酸ワニリンに變ず(尙ワニリンの部参照)。

醋 リナロール Essigsäurelinalylester (Linalylacetat).



醋酸リナロールはベルガモット油及びラヴェンデル

油の芳香主成分(含量40—50%)をなしその他稍々汎く揮發油中に含有す。

製法。ゼムレル及びチーマン兩氏(Semmler u. Tiemann, Ber. 25, 1184.)はリナロールに相當量の無水醋酸を加へ1—2時間熱したる後、水蒸氣を通じて餾出せしめ之を炭酸曹達を含める水と振盪して中和し、油分を水にて洗滌したる後減壓の下に精餾す。然れ共醋酸リナロールは非常に分解し易きを以つてこの製法に依る收量は良好ならず、且つ操作中に於てリナロールの一部はテルピネオール、ゲラニオール及びネロールに轉化せらる。

故にチーマン氏(Ber. 31, 839.)はリナロールに代ふるにリナリールナトリウムを用ひ、之に無水醋酸を作用せしめ何等の轉化を受けずして良好なる醋酸リナロールを得たり。その操作次の如し。

1) リナリールナトリウムの製法。

リナロールに細切せる金屬ナトリウムを加へ後者を圓滑に溶解せしむる爲め徐々に熱すべし。金屬ナトリウムの作用殆んど終りし頃尙ほ溶液の温き間に金網上に濾過して固結せる過剰のナトリウムを除き温液を真空中に蒸餾して完全に過剰のリナロールを餾出せしめて残留せるリナリールナトリウムを冷却して結晶せしむ。得たるものは白色粒狀の物質にして之を空氣中に放置するも容易く變化せざれ共徐々にリナロール及び

水酸化ナトリウムに分解す。

2) 醋酸リナロールの製法(Hesse u. Zeitschel, Jour. Pr. Chem. II. 64, 254.)。

上に得たるリナリールナトリウム3.5分に同量の無水エーテルを加へ之に無水醋酸3分を徐々に注加す。1 $\frac{1}{2}$ 時間後、反應物に氷水を加へ過剰の無水醋酸はアムモニヤを以つて中和す。エーテル餾去後殘油を減壓下に於て精餾す。收量約70%なり。

本エステルの原料たるリナロールは臺灣産臭油に多量に含有せらるゝことは既にリナロールの部に記載せるが如し。仍りて臭油は本部に於ける醋酸リナロール製造の恰好の原料たり。同報告(台灣總督府專賣局「臭油の研究」永井一雄氏136頁參照)は醋酸リナロール製法に就きて次の如く記載す。

臭油の減壓分餾に由りて精製したる油分(比重0.877(15°C.), 旋光度, 左旋12, 25°)192瓦に金屬ナトリウム9瓦を加へ減壓下に反應を促進せしめナトリウムの消失せる後之を減壓分餾し茲に残留せるリナリールナトリウムを300 c.c.の無水エーテルを以つて稀釋し、之に無水醋酸45 g.を100 c.c.の無水エーテルと混和したる溶液を徐々に滴加し、2日間後適宜水を加へて醋酸曹達を溶出しエーテル層を分取し減壓に於て精餾す。15 m.m. 壓下に於て99—102°Cに沸騰するものは克く醋酸リナロールの性

状を有す。

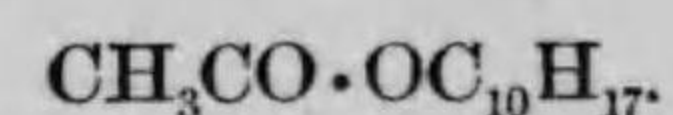
性状。強きベルガモット様香氣ある無色の液體にして本エステル97.6%を含有するものは次の性状を示す。沸騰點 96—97°C (10 *m.m.*), 115—116°C. (25 *m.m.*), 約 220°C (762 *m.m.*) に於て一部分解して溜出す、比重 0.913 (15°C.)。

本品はベルガモット油の代用品として種々の人工芳香原料に用ゐらる。

ベルガミオール (Bergamiol) は醋酸リナロール80分及リナロール20分の混合物にしてベルガモット油の代用として用ゐらる。又醋酸リナロールに少量の醋酸ゲラニオール及醋酸テルピネオールを混じたるものも同油の代用品として用ゐらる。

醋酸ゲラニオール

Essigsäuregeranylester (Geranylacetat).



製法。ゲラニオールに同量の無水醋酸を加ふるか又は之に無水醋酸及び少量の無水醋酸ソーダを加へて熱する時は生成す。操作次の如し。

15瓦の薔薇油或はゲラニオールに23瓦の無水醋酸及び幾分の無水醋酸ナトリウムを加へ還流冷去器を附して約2時間熱したる後、之れに水を加へて水溶上に長時間煮沸し析出したる油を再び水及びソーダ溶液にて洗

滌したる後乾燥し真空内にて蒸餾すべし (Bertram u. Gildemeister: Jour. f. Prakt. Chemie 49 [2], 188)。

エルドマン氏 (Erdmann, Ber. 31, 356.) は特種の方法を用ひ醋酸ゲラニオールの外にプチラート、イソプチラート、イソワレリアナート及び高級の脂肪酸エステルを製せり。此等のエステルを製するには一般に無水ピリヂンの存在に於て對應量のクロリッドをゲラニオールに作用せしむるにあり。この操作を實際に行ふにはゲラニオール及びピリヂンの混合物を冷却し置き此れに酸クロリッドを滴下す。然る時は酸クロリッドとピリヂンの附加物生成し結晶性白色の(温度稍高き時は赤色を呈す塊となりて析出し全反應物は殆んど粥状をなして固結す。之れを熱すればゲラニオールはエステル化し同時に鹽酸ピリヂンを生ずべし。下級の脂肪酸クロリッドの場合は1—2時間水溶上に煮沸すれば充分なり。此の方法によるエステル化は完全なる結晶を得れ共此反應に於てゲラニオールは鹽素の爲に非常に作用され易きを以て得たるゲラニオールエステルは注意して洗滌したる後割温蒸餾を行はざるべからず。安息香酸エステルの如きも同様にして容易に製するを得 (H. Erdmann, Jour. f. Pr. Chem. 56, 14.)。

猶精製するには之を無水フタル酸と處理し混合せる他の游離のアルコール類と分離すべし。

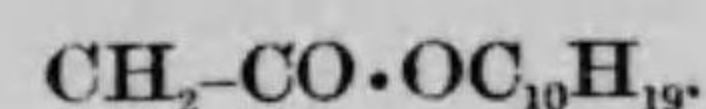
醋酸ゲラニオールは天然に *Darwinia fascicularis* の揮発油の主成分なり。枸橼油中には約 1.2—1.4%, 橙花油中には約 2% 含有せらる。其の他少量には黒文字油、ラッソデル油、コリアンデル油、サッサfras葉油等種々の揮発油中に含有せらる。

性状。ベルガモット様の香気を有する無色の液体にして沸騰點 242—245°C, 129—130°C (14.5 m.m. 壓), 比重 0.9388 (0°C.), 屈折率 1.4628 なり。

化粧品に汎く應用せらる。

醋酸チトロネロール

Essigsäurecitronellylester (Citronellylacetat)



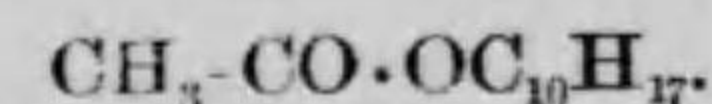
チトロネロールに無水醋酸を作用せしめて造ることを得べし (D.R.P. 80711.)。

爽快にしてベルガモットを想起せしむる香気を有する無色の液体にして沸點 119—121°C (15 m.m.), 比重 0.8928, 左旋 2.37° なり。

強き芳香を有するを以つて化粧品に應用せらる。

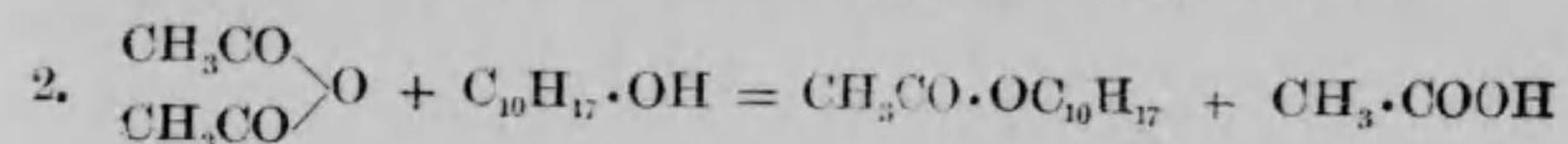
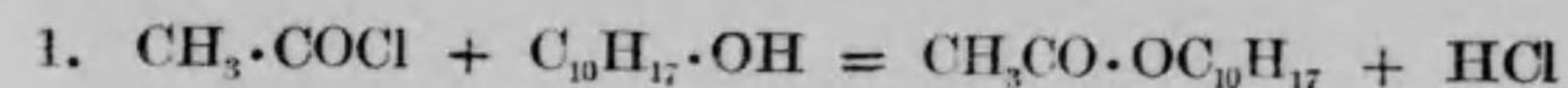
醋酸ボルネオール

Essigsäurebornylester (Bornylacetat).



製法。(1) 對應量のボルネオールに醋酸クロリッドを

作用せしめ水浴上に熱して生成したる鹽酸瓦斯を充分に驅逐し、水並びに炭酸曹達の稀薄溶液にて洗ひ、後減壓の下に精餾を行ふべし。(2) 醋酸クロリッドを用ふる代りにボルネオールを無水醋酸及び少量の硫酸と共に熱し生成せるエステルを前記の如く精製すべし。



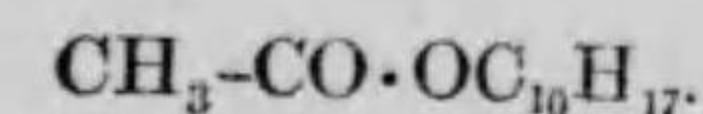
又(3) 100分のカムフェンを250分の氷醋酸に溶解し、之に10分の硫酸(50%)を加へ2—3時間50—60°Cの温度にて攪拌しつつ數時間加熱し其の混合物が全く澄明となりたる時之に水を加へて生じたるエステルを析出せしめ然る後減壓蒸餾を行ひて精製すべし (Bertram Walbaum)。猶本品製造に關して人工樟腦製法を参照すべし。

性状。無色菱角狀の結晶にして爽快なる縦の香気を有す。比重 0.991, 常壓に於ては 220—230°C, 15 m.m. 壓下に於ては 107°C にて沸騰す。屈折率 1.463—1.4664 にして 70% 酒精 2—3 容に溶解す。

本エステルは主として松柏科植物中に含有せられ室内香料として又石鹼其の他化粧品に汎く利用せらる。

醋酸異性ボルネオール

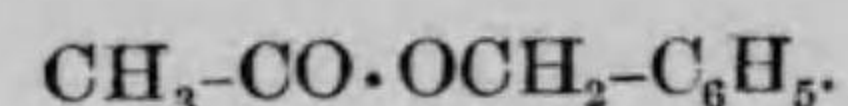
Essigsäureisobornylester (Isobornylacetat).



本品はビネン或は鹽酸ビネンより製せられ重要な樟腦製造の中間成績物なり。本品製法に關しては人工樟腦製法の部に於て詳細に記載せるを以つて宜しく參照せらるべし。

醋酸ベンチール

Essigsäurebenzylester (Benzylacetat).



製法。種々の合成法あれども就中優良なる方法はセーリツヒ (Seelig) 氏の方法とす。

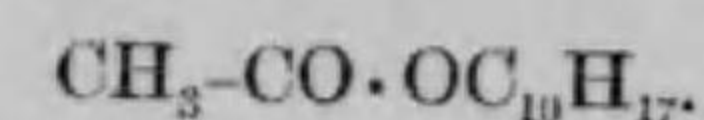
還流冷却器を附したるコルベン内に 150 瓦のベンチールクロリッド、10 瓦の無水醋酸加里及び 200 瓦の氷醋を入れ、冷却器の上端にはクロールカルチウム管を附して濕氣の浸入を防ぎ内容物を 20—30 時間煮沸せしめ然る後蒸餾に附して精製すべし (D. R. P. 41507. Fried. 1,577 參照)。

又ボドロックス (Bodroux, Bl. III. 21, 284.) 氏法に據り氷醋酸中にてベンチールクロリッド及び醋酸鉛を作用せしめ製する事を得。

性狀。ジャスミン様の芳香を有する液體にして沸點 215—216°C, 比重 1.057 (16.5°C に於て) なり、人工ジャスミン油の原料なり。

醋酸テルピネオール

Essigsäureterpinylester (Terpinylacetat).



製法。1. 1 分の右旋性テレピン油を 2 分の醋酸と 64 時間 100°C に加熱する時は左旋性醋酸テルピネオール及び少量の右旋醋酸テルピネオールを得べし (Bouchardat, Lafont, Ann. Chim. [6] 16, 244.)。然れども混合物を蒸餾に附する時は主として右旋性醋酸エステルに變化す。

2. 4 分の氷醋酸、1 分の濃厚硫酸及び 1 分の水の混合物に 50°C を越へざる溫度に於て徐々に 2 分のテルペン油を作用せしむ。

3. 或はテルピネオール及び無水醋酸の混合物を 45 分間加熱す。

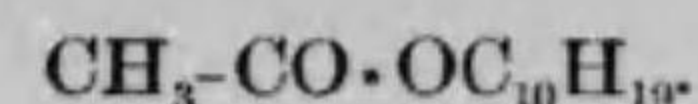
4. 濃厚硫酸の存在に於てリモネンに氷醋酸を作用せしむ (D. R. P. 67255.)。

性狀。弱き芳香を有し 10 m.m. 壓下に於て 110—115°C にて蒸餾する無色の液體にして、零下 50°C に於ても猶液狀を呈す。空氣中にて 220°C にて沸騰せしむれば一部分分解して醋酸及びカウチン (Kautchin) となる。零度に於ける比重 0.9705 なり。

ムーゲット及びリリー等の合成香料に用ゐられ又種々の香粧品に應用せらる。

酸醋メントール

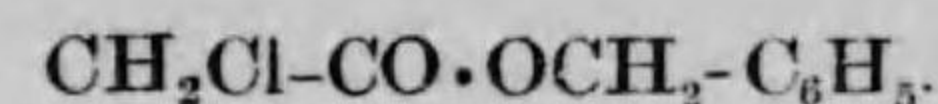
Essigsäurementhylester (Menthylacetat).



製法。メントールにアセチルクロリッド及無水醋酸を加へて 150°C に加熱す (Oppenheim, Ann. 120, 351.), (Ber. 31, 364)。

性状。薄荷様の香氣を有する液體にして沸點 109°C (10—11 *m.m.* 壓下に於て), 比重 0.9185 なり。天然には薄荷油中に含有せらる。

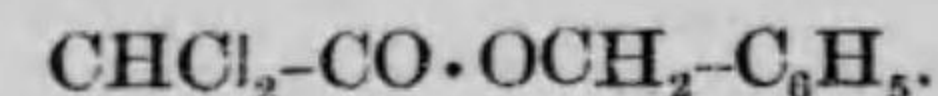
クロール醋酸ベンチール Chloroessigsäurebenzylester.



製法。27 瓦のベンチールアルコールに 27 瓦のモノクロール醋酸を加へて再三チゲリーレンを行ひ、最後に之に鹽酸瓦斯を通じて飽和せしめたる後、減壓下に割温蒸餾を行ふべし (Seubert, Ber. 21, 282.)。

性状。ヒヤシンス様の芳香を有する粘稠なる液體にして、沸點 147.5°C (9 *m.m.* 壓下に於て), 比重 1.2223 (4°C に於て), 屈折率は 1.5246 なり。

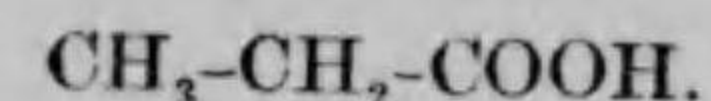
二鹽化醋酸ベンチール Dichloroessigsäurebenzylester.



橙花に類する芳香ある粘稠の液體にして沸點 175°C

(60 *m.m.* 壓下に於て), 比重 1.3130 (4°C. に於て) (Seubert, Ber. 21, 283), 屈折率 1.5268 なり。

プロピオン酸 Propionsäure.



天然にラベンデル油、綿馬油、カミルレ油等の中に存在す。

製法。1. 400 瓦の重クロム酸加里を 10 リートルの水及び 50 瓦の硫酸に混じ、之に 1122 瓦のプロピールアルコール、500 瓦の水及び 500 瓦の硫酸よりなれる冷混和物を少量宛徐々に加ふ。生じたるプロピオン酸を餾取し之をナトリウム鹽となして乾燥しこの乾燥プロピオン酸ナトリウムを $\frac{1}{10}$ 重量の水にて稀釋せる硫酸にて分解してプロピオン酸を得べし。

2. 5 分のアセチルチヤニードに 7 分の硫酸 (3 分の水にて稀釋せる) を徐々に加へ 12 時間放置したる後水浴上にて約 6 時間加熱す。然る後之を蒸餾に附し餾液はアルカリを以て中和し、このナトリウム鹽を乾固したる後鹽酸瓦斯を通じて分解すべし (Linnemann, Ann. 148, 251.)。

3. ベックルト及びオット兩氏 (Beckurts u. Ott, Ber. 10, 262.) に據れば 1 分のアセチルチヤニッドに付き 3 容の硫酸 2 容の水の混合物 3 分を作用せしめ、得たる酸を分離して直接に之を蒸餾に附しプロピオン酸を製する

事を得。

4. 60瓦の沃度を140 c.c.の水に均等に混和し、之に硫化水素を通じて沃度水素酸に變ぜしめ、次に之に60瓦の舍利別狀乳酸を加へて蒸餾し、その10瓦を餾取して殘留物を取り後者を約6時間還流冷却器を附して煮沸せしめ100瓦の初餾液液をレトルトに入れ之に硫化水素を通じて再び100瓦を餾取し、この操作を數回反復し最後にプロピオン酸を餾取す。

性狀。刺戟性の臭氣ある液體にして水と任意の割合に混和す。沸點 140.7°C 、比重 0.996 (19°C) なり。

プロピオン酸メチール Propionsäuremethylester.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO}\cdot\text{OCH}_3$, 沸點 79.5°C , 比重 0.9403 (0°)

プロピオン酸エチール Propionsäureäthylester.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$, 沸點 98.8°C , 比重 0.9139 .

プロピオン酸プロピール Propionsäurepropylester.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO}\cdot\text{OC}_3\text{H}_7$, 沸點 122.2°C , 比重 0.9022 .

プロピオン酸ブチール Propionsäurebutylester.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO}\cdot\text{OC}_4\text{H}_9$, 沸點 146°C , 比重 0.8953 .

プロピオン酸イソアミール Propionsäureisoamylester.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO}\cdot\text{OC}_5\text{H}_{11}$, 沸點 160.2°C , 比重 0.8876 .

プロピオン酸ベンチール Propionsäurebenzyester.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO}\cdot\text{OCH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$.

梨子様の香氣を有し、沸點 $219\text{--}220^{\circ}\text{C}$ にして比重 1.036 (17.5°) なり。

プロピオン酸リナロール Propionsäurelinallyl ester.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO}\cdot\text{OC}_{10}\text{H}_{17}$.

ベルガモット様の香氣を有し、 10 m.m. 壓下に於て 115°C にて沸騰す。

正酪酸 *n*-Buttersäure.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$.

天然には有加里油、ラヴェンデル油、纈草油其の他猶多くの揮發油中に存在す。

製法。ベンシュ(Bensch)氏法に依れば6磅の砂糖及び8グラムの酒石酸を13クオートの熱湯に溶解せしめ、數日間放置したる後古くして赤變せるチーズ7オンスを加へ之に酸敗牛乳4クオート及び細末にせる石灰3磅を混じてよく攪拌す。混合物は數週間 $30\text{--}35^{\circ}\text{C}$ の溫度に保ちて時々攪拌して放置し時々蒸發に依りて失はれたる水分を補ふべし。

醱酵作用に依りて砂糖は最初乳酸に變化す。10—12日間にして全物質は糊狀の乳酸カルシウムとなりて固結すべし。

今この醱酵を續けしむる時は酪酸醱酵を起し炭酸及水素よりなる瓦斯を發生し5—6週間の後此の反應は終

結すべし。これは全部が液状を呈し最早氣泡の生ぜざるに依りて認識することを得。之に8磅の結晶炭酸曹達を加へてナトリウム鹽に變ぜしめ之を濾過し蒸發して約5クオートに濃縮せしむ。

次に之に同量の水にて稀釋せる25磅の硫酸を加ふれば酪酸は暗色を呈せる油状となりて拆出すべし。之を分離し鹽化カルチウムにて脱水す。斯くして得たる粗製の酪酸は醋酸、酪酸及びカブロン酸の混合物なれどもプロピオン酸及び纈草酸を含有せず。之より純粹の酪酸を得るには劃温蒸餾に依るべし。

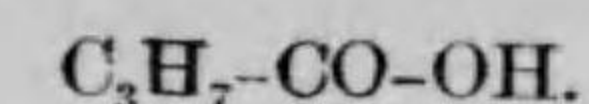
工業的に多量に製するには銀製の首及び銀製の冷却管を有する銅製の蒸餾装置を用ゐる寒暖計の球を頸部に挿入す。最初の精餾の際には寒暖計が159°Cを示すに至らば受器を取換ふべし。次に155—165°Cの間に蒸餾する部分を採取し再び受器を交換し最後まで蒸餾を繼續すべし、最初の餾液は殆んど醋酸を含み少量の酪酸を含有す。第二の主要部分は酪酸以外に少量の醋酸及カブロン酸を含有す。最後の餾出部は主としてカブロン酸より成る。工業的の目的に對しては155—165°Cに餾出する部分にて充分なり。

化學的純粹の酪酸を得るには上の餾液を更に精餾に附し162—163°Cに於て一定の沸騰點を有する部分を採取すべし。

酪酸發酵の方法を更に速かに行はしむるには赤變せる乾酪の代りに腐敗せる肉又砂糖の代りに澱粉糊或は潰壓せる煮沸馬鈴薯を用ふべし。前法と同一操作に従ひて同一物質を生成すべし。

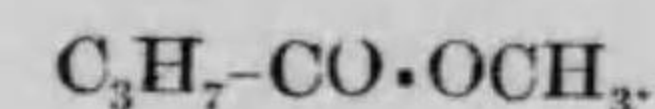
性狀。酪酸は強酸味と一種の不快臭とを有する液體にして163°Cに於て沸騰す。水には溶解すれども之に可溶性の鹽類を加ふれば再び析出す。無水のものは比重0.974なり。

異性酪酸 Isobuttersäure.



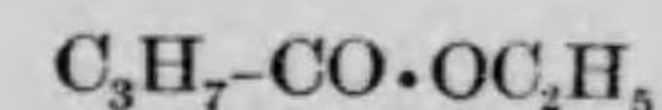
天然には月桂油、羅馬カミルレ油等の揮發油中に存し、正規酪酸よりも尙不快の臭氣を有する無色の液にして沸點154°C、比重0.9303(20°C.)。

酪酸メチールエステル Buttersäuremethylester.



林檎様の香氣を有す。4°C.に於ける比重0.919にして沸點103°Cなり。

酪酸エチールエステル Buttersäureäthylester.



製法。2分の酪酸を2分のアルコール及び1分の硫酸と混じこの混合液を約80°Cに加熱し數時間この溫度

に保ちたる後冷水中に注加する時はエステルは油状の液體となりて析出す。然る後之を水溶液より分離し次に遊離の酸を中和する爲め幾分の石灰を加へたる水にて洗滌し、最後にエーテル中の水分を除去する爲めに數日間鹽化カルシウムを加へて放置したる後蒸餾に附して精製す。

エッセンス用酪酸エステルの製法。

市販の酪酸エステルは所謂バインアップルエッセンスの製造原料として多量に用ゐらるるも純粹なる事は稀なり其の二三の製法次の如し。

1. 牛酪石鹼を酒精及び硫酸と共に蒸餾して得らる。この目的には20磅の牛酪石鹼を小片となし、之を蒸餾器に入れ10磅の酒精(90%)を加へ適當の溫度を與へて石鹼を溶解せしむ。酒精の一部は之に依りて蒸餾するを以て(初めに還流冷却器を附せば之の必要なし)更に10磅の酒精を加へ次に20磅の硫酸を加へて猶加熱を續くれば佳快なる香氣を有する液體を蒸餾す。之れ牛酪中に存する揮發酸エステルの酒精溶液なり。操作の最後に至り分解の進むにつれて亞硫酸の發生漸次生起すべし。この亞硫酸は數日間細末とせる過酸化マグネシアと接觸せしめ置き更に熔融せるマグネシア上に精餾する時は除去する事を得べし。過剰の硫酸及び硫酸ナトリウム或は加里はこの残留物を熱湯にて洗滌して除去する

を得べし。

牛酪石鹼より得らるる酪酸エステルは不純にしてこのエステル以外に猶種々の揮發酸エステルの混合物を含有す。即ちカブロン酸、カプリン酸、カプリール酸エステル等を含む。而して之等のエステルは酪酸エステルと同一の性質を有しその酒精溶液に於ては其の味及び臭氣は殆んど同一なるを以てこの混合物にて爽快なる香氣及び味を有するエッセンスを製するを得べし。

2. 他の適當なる酪酸エステルの原料としては「イナゴマメ」St. John's bread. (Carbo, Silequa dulcis)を用ふ。

レッテンバッヘル (Redtenbacher) 氏はこれより2%の酪酸を得たり。但し後日に至りこの酸は異性酪酸なる事グロイエンツワイヒ (Grenzweig) 氏に依りて證明せられたり。

イナゴ豆は酪酸及他の揮發性酸類の外に約40%の醱酵性糖類を含み之れを酪酸製造に應用し得べしこの目的の爲めにスチンデ (Stinde) 氏は次の方法を採用せり。

先づイナゴ豆を粗粉となしこの粉末の100磅を大なる樽に入れて温き場所に置き之に多量の水を注加して薄粥状となし溫度は約28°Cに保つ。4—5日間の後24磅の白堊を加へ醱酵するを待つべし。然る時は粥は漸次濃厚となる、時々攪拌を興へ必要ならば少量の微温湯を加ふ。夏時に於て醱酵は約6週間にして終る。次にエス

テルを造るには水蒸氣加熱装置を備へたる蒸餾器に上の粥状物を容れ36磅の濃硫酸及び60磅の酒精(95%)の冷混和物を之に加へ蒸餾装置に水蒸氣を導入すれば直ちに蒸餾を始むべし。

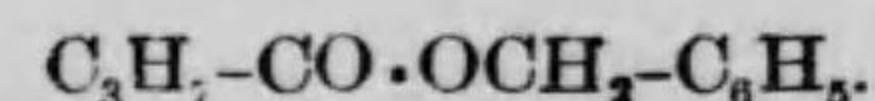
餾液の最初の1磅は別器に捕集す。次に受器を交換して蒸餾を續く。斯くして多量の酒精性酪酸エステルを得。蒸餾を終れば更に20磅の酒精を蒸餾器内に注加し更に蒸餾して酒精に富める酪酸エステルを得。

猶原料たるべきイナゴ豆所謂 St. John's bread は蟲及び泥を除去したる良質のものを撰ばざるべからず。然らざれば純粹なる快香ある酪酸エステルを得る事能はず。

性状。酪酸エチルエステルは流動し易き無色の液體にしてバインアップル様の香氣を有し比重0.900, 沸點120°C なり。

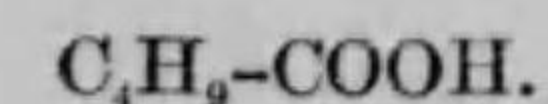
市販のアナナス油はバインアップル油又アナナスエステル等の主成分にして種々の飲料に用られ殊にラム油に鳳梨の芳香を附するに用ゐらる。尙この他種々の果實のエッセンスに用ゐられ應用甚だ廣し。

酪酸ベンチール Buttersäurebenzylester.



本品は梨子様香氣を有する無色の液體にして、沸點235—240°C, 比重1.016(16°Cに於て)なり(Conrad, Hodgkinson.)

纈草酸 Valeriansäure.



纈草酸(主として異性纈草酸)は遊離の状態に於て又は其の鹽類となりて天然に存在し又は其のエステルとなりて拘櫛油、月桂葉油、亞米利加産薄荷油、纈草油等の揮發油中に存在す。

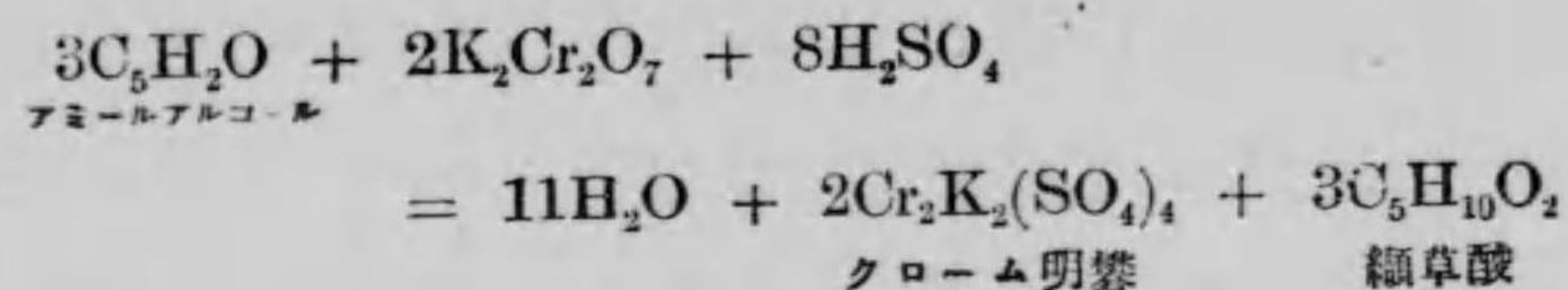
纈草酸は種々の有機質例へば乾酪の腐敗するに當り、又はクロム酸又は硝酸を以て蛋白質、脂肪酸類、脂肪等を酸化せしめ又は之を苛性アルカリと共に熔融せしむるに當り多くは酪酸に伴ひて生成す。

製法。普通は纈草根より製するか又はアミールアルコールを酸化して造る。

アミールアルコールより製する法。

一つのコルベンをとりて其の栓に二孔を穿ち一口には還流冷却管を附し他口には分液漏斗を挿入す。先づコルベンに細碎せる重クロム酸加里2分を容れ之れに水4分を加へたる後アミールアルコール(沸點129—131°C)1分及び強硫酸4分よりなれる混和液の能く冷却せるものを漸次分液漏斗より注加すべし。然る時は自ら激熱を發して蒸餾を始むるを以つて此際還流冷却器に水を通じて之を冷却するの要あり。爾後其の熱度下降すれば熱を施して酸化を促し、蒸餾して約4分を取り殘部に更に強硫酸4分及水6分の混和物を注加し、更に

其の6分を留取し、其後二回に得たる留液を炭酸ナトリウムを以て中和す。其の液面に析出し來れる異性纈草酸アミールエステル $C_4H_9COOC_5H_{11}$ を去り、水溶液は纈草酸ソーダを溶解するを以て之を蒸發皿にて蒸發し、茲に得たる残渣を細碎し、大約 $1\frac{1}{2}$ 倍量の蒸餾水に溶解す。之に稀硫酸(濃硫酸に等分の水を加へて造りたるもの)を注加し、半日間放置したる後レトルトに入れ能く受器を冷却しつつ蒸餾して纈草酸の留出せざるに至るべし。而して受器中の纈草酸を深き硝子筒に注入し放置する時は其の後自ら分離して上下二層となるべし。其の油状をなせる上層液は纈草酸にして其の下層液は纈草酸の水溶液なるが故に再び炭酸ナトリウムを以て之を中和して蒸發乾固すれば纈草酸ソーダとして回収し得べし(Schmidt: Ph. Chem.)。其反應次の如し。



纈草酸には四個の同質異性體あり。

1. ノルマル纈草酸 Normale Valeriansäure. 沸點 $186^\circ C$
比重 $0.9568 (0^\circ C)$
2. 異性纈草酸 Isovalerinsäure. 沸點 $174^\circ C$, 比重 $0.947 (0^\circ C)$ 。
3. メチールエチール醋酸 Methylaethyllessigsäure. 沸點

比重 $0.9410 (0^\circ C)$ 。

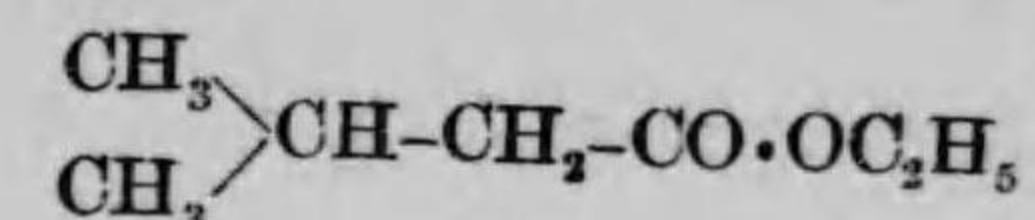
4. トリメチール醋酸 Trimethyllessigsäure. 沸點 $63^\circ C$, 熔融點 $35.5^\circ C$ 。

性狀。纈草酸は無色油状の液にして纈草油の臭氣あり。所謂藥用纈草酸は一分子の水を含み其の $15^\circ C$ に於ける比重は 0.945 なり。

酸酵アミールアルコールより製したる纈草酸は主としてイソ纈草酸 $\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \rangle CH-CH_2-COOH$ より成り多少のメチールエチール醋酸 $\begin{array}{l} CH_3-CH_2 \\ CH_3 \end{array} \rangle CH-COOH$ を混有す。

無水纈草酸は約30分、含水纈草酸は約26.5分の水に溶解しアルコール、エーテル、揮發油等に溶解す。

異性纈草酸エチール Isovaleriansäureaethylester.

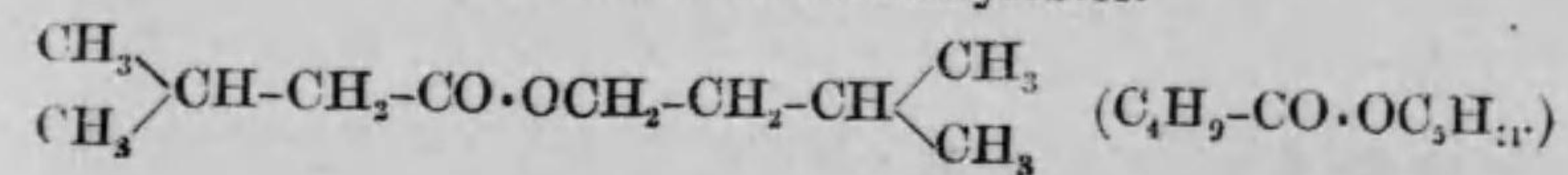


アミールエステルと同一製法にて纈草酸ナトリウム、酒精及び硫酸より製し得。又乾燥鹽酸瓦斯を通ずる方法も採用せらる。

強き果實様の香氣を有し比重 $0.885 (0^\circ C)$, 沸點 $134^\circ C$ なり。

異性纈草酸異性アミールエステル

Isovaleriansäureisoamylester.



製法。本エステルはアミールアルコールをクロール酸と處理して製し得べし。但し纈草酸の條下に述べし如くこの場合に多量の纈草酸を生ずるが故に之を凡てエステルに變ぜざるべからず。

即ちこのエステルを製するには5.5分の粉末重クロム酸加里に5分の水を加へて之を蒸餾器に入れ之に徐々に1分のアミールアルコール及び5分の濃硫酸より成る混合液を注加す。然る時は反應液は非常に激しく發熱して殆んど沸騰するに至るべし、反應終れる後之を蒸餾に附す。餾液は二層より成る、下層は纈草酸の水溶液にして上層は纈草酸及纈草酸アミールエステルの混合物より成る。上層を分離し之に濃厚なる炭酸ソーダ溶液を加へて凡ての游離の酸を中和せしむれば析出し來る油狀液は即ちエステルなり。之を水溶液即纈草酸ナトリウムの溶液より分離す。水溶液は蒸發して濃縮せしめ冷後過剰の硫酸を加ふれば纈草酸は游離して硫酸ナトリウムの水溶液の上部に浮び來るべし。之を分取し纈草酸 $1\frac{1}{4}$ 分に付きて $\frac{3}{4}$ 分のアミールアルコール及び1分の硫酸の混合液を加へて 100°C に熱し反應終りたる後水を加ふれば再びエステル析出し來るべし。之を炭酸ソーダの稀薄液次に水にて洗滌する時は可なり純粹のものを得。

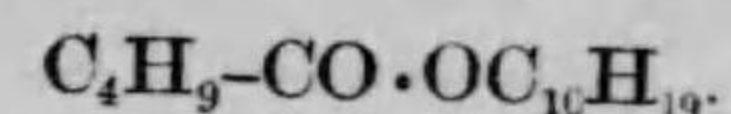
又は纈草酸ナトリウムの中性液を水浴上に蒸發し乾

固せしめ、この1分子量即ち124分に付きて1分子量即ち98分の硫酸及び1分子量即ち88分のアミールアルコールの混合物を加へ靜に熱すべし。

性狀。本エステルは濃厚状態に於ては佳香を有せざれども10分の酒精を加へて稀釋する時は林檎に類する芳香を放つ。

沸騰點 $189-190^{\circ}\text{C}$ にして 18°C に於ける比重 0.8793 なり。果實エッセンスとして用ひらる。通常市販のものは主として約10倍量の酒精に溶かしたるものなり。

異性纈草酸メントール Isovaleriansäurementhylester.



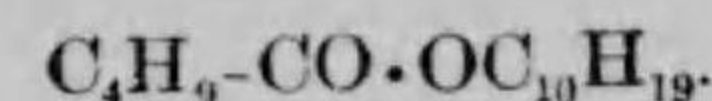
製法。メントール及び異性纈草酸より通常のエステル化法に従ひて製出することを得。然れども又次の如き方法に依りて好結果を得べし。纈草酸に三鹽化燐の如きクロール化劑を作用せしめて纈草酸クロリッドを製し置きこの酸クロリッド1分子量に就き1分子量のメントールを少量宛加ふる時は盛に鹽酸瓦斯を發生してメントールがクロリッド中に溶解するを認むべし。然る後水浴上に加熱して充分に反應を終了せしめ、之れに水を加ふる時はエステルは油狀となりて析出す、此のエステルを分取し減壓蒸溜法に依りて精製すべし。

性狀。薄荷に類する香氣ある無色の液體にして水に

溶解難くアルコール及びエーテルには容易に溶解す。

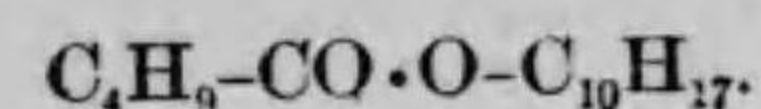
化粧品として用ひらるゝ外、治療上殊に神経性疾患、酔醉等には重用なる薬剤なり。ワルドール Validol なる新薬は本エステル二分に一分のメントールを溶解したる無色舎利別状の液體なり。

正纈草酸メントール *n*-Valeriansäurementhylester.



本エステルは比重 0.907 (20°C), 沸騰點 141°C (12 *m.m.*), 旋光度左旋 65°55'.

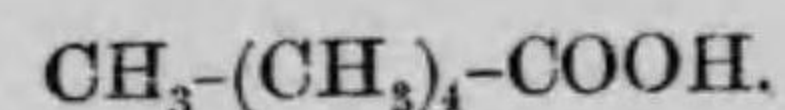
異性纈草酸ボルネオール Isovaleriansäurebornylester



一般製法に従ひ製出するを得。

樟腦及び纈草油様の香氣ある無色の液體にして纈草根油中に存す。沸騰點 255—260°C なり (Bruylants.)。

カプロン酸 Capronsäure.



製法。砂糖及び腐敗せる乾酪との醗酵の際に生ず。故に酪酸製造の際の副産物として得らるゝものなり。又酒精又はグリセリンと肉とを醗酵せしむる際にも得らる。

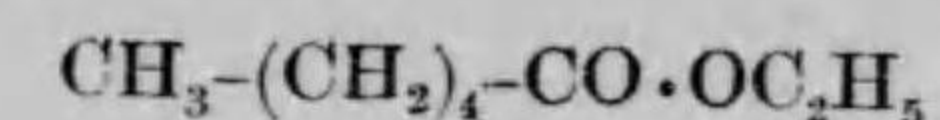
粗製の酪酸を割温蒸餾に附して 180°C 以上に於て蒸餾

する部分を 6 倍容の水と振盪し共存せる酪酸を除去してカプロン酸を製し得るものとす。

性状。油状の液にして微に不快臭を有し、沸騰點 203°C 比重 0.945 (0°C) なり。

天然にレモグラス油、バルマローザ油、ラヴェンデル油等の種々の揮發油中に存在す。又牛酪、山羊酪、椰子油中にグリセリンエステルとなりて存在す。

カプロン酸エチール *n*-Capronsäureaethylester.

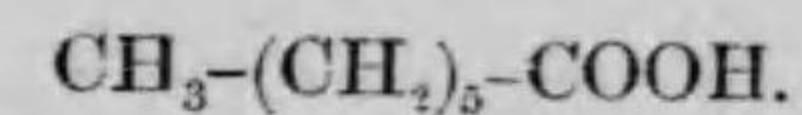


此のエステルはカプリール酸エステルと共にココスエーテル中に存在す。

性状。アナ、ス様の香氣を有する液體にして、比重 0.887 (0°C), 沸騰點 207—255°C.

正ヘプチール酸 (エーナント酸)

n-Heptylsäure (Oenanthsäure).



製法。1) 300 瓦の重クロム酸加里 450 瓦の濃硫酸及び 900 瓦の水の温混和溶液に 300 瓦のエーナントール (アルデヒドの部参照) を加へ數時間熱したる後生成せるエーナント酸を分取す。尙酸性の殘留水溶液を蒸餾すれば幾分のエーナント酸を得。得たる粗製エーナント酸を精製するため之をナトロン滴液に溶解し蒸發乾

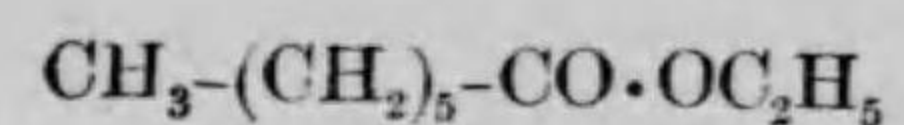
固せしめ次に之を稀硫酸を以つて分解し遊離せるエーナント酸を分取し五酸化燐にて脱水したる後割温蒸餾に附す (Grimshaw, Schorlemmer, Ann. 170, 140.)。

2) 1分のエナントールに2分の稀硝酸(比重1.4の硝酸1容を水2容にて稀釋す)を加へて温め激しく反應し來らば冷却して之を調節し得たるエナント酸を減壓蒸餾に附して精製す (Krafft, Ber. 15, 1717.)。

性質。弱き脂肪様の臭氣を有する液にして比重0.9313 (0°C), 沸騰點 223—223.5°C (常壓), 114—115°C (13 m.m. 壓), 屈折率 1.42505, 100 瓦の水は 15°C に於て 0.241 瓦のエーナント酸を溶解す。エーナントエーテルの製造に用ふ。

エーナント酸エチルエステル

Oenanthsäureäthylester.



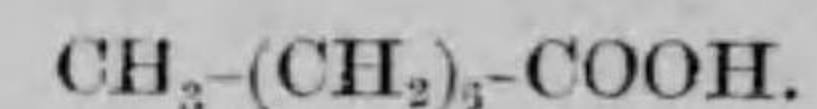
製法。一般エステル化法に依りエーナント酸及びアルコールに硫酸を作用せしめて製す (Frauchimont, Ann. 165, 243.)。

性質。果實様の香氣を有する液にして灼くが如き味を有す。沸騰點 187—188°C, 比重 0.8379 (0°C), 屈折率 1.41436。

應用。通常エーナントエーテルと稱し種々の人工果實エッセンス(附録參照)に用ひらるゝ外人造コンニャク油の重要なる原料たり。普通コンニャク油と稱して市

販するものは種々の高級脂肪酸エステルの混合物にしてココスエーテルにエーナントエーテルを加へて製し品質劣等のブランデー及びリキニール酒に香氣を附するに用ひらる。

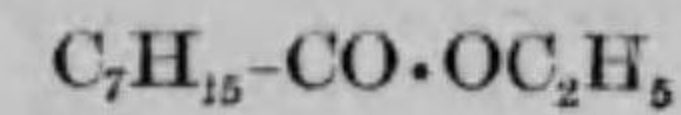
カプリール酸 Caprylsäure.



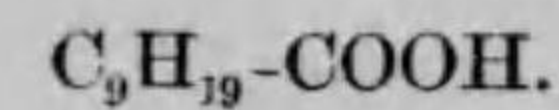
樟腦油、甘橙皮油又はコンニャク油等中に存す。又山羊バター其他多くの脂肪油中にグリセリンエステルとなりて存す。

製法。椰子油(Cocostalg)をナトロン滴液(比重1.12)にて鹼化し、透明なる鹼化液に硫酸を加へて蒸餾し、最初に餾出する液状脂肪酸を捕集し之を脱水して割温蒸餾に附すべし。220—240°Cにて餾出す部分を取り之れをバリウム鹽に變じ、再結晶法によりてカプリール酸バリウム鹽を精製し(又一方にはカプリン酸のバリウム鹽は溶液中に残留するものとす)之れを鑛酸を用ひて分解しカプリール酸を得べし。

性状。微に黄色を帯ぶる液體にして之れを冷却する時は葉片狀の結晶となる、16.5°Cに於て熔融し 236—237°Cにて沸騰す。比重 0.9270 (0°C), 400 分の沸湯に溶解し冷後再び折出す。

カプリール酸エチール *n*-Caprylsäureäthylester.

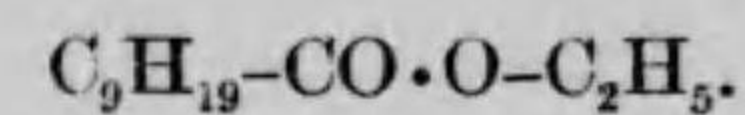
本エステルはカブロン酸エステルと共にココスエーテル(コンニャク油)中に存在すアナ、ス様の香氣を有する液體にして比重0.887(0°C), 沸騰點 207—208°Cなり。

カプリン酸 Caprinsäure.

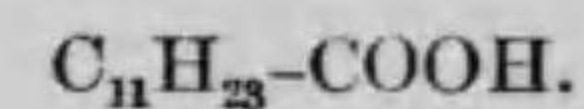
レモンガラス油、カミルレ油等の揮發油又はフーゼル油中に存在す。

製法。フーゼル油或は椰子油等より製するを得。

性狀。無色葉片狀の結晶にして微に汗様の臭氣を有す。溶融點 31.5°Cなり。

カプリン酸エチール Caprinsäureäthylester.

比重 0.862, 沸騰點 243—245°Cなり。コ、スエーテル中に存在す。

ラウリン酸 Laurinsäure.

天然には月桂實油、椰子油其の他二三の揮發油中に存在す。

製法。1. 月桂實油(Lorbeeröl)を強加里瀾液を以て鹼

化し減壓の下に蒸溜し餾液の直ちに凝固する間は蒸餾を繼續すべし。餾取したるラウリン酸は更に真空中に於て精餾す(Krafft, Ber. 12, 1665.)。

2. 又椰子油 Kocostalg を鹼化し蒸餾によりて揮發酸を除去したる後不揮發酸を酸化鉛と作用せしめて得たる鉛鹽を乾燥せしめ之れをエーテルと共に振盪してオレイン酸鹽を抽出したる後殘留物を濃鹽酸にて分解せしめ遊離せる酸は之れを酒精に溶解せしめたる後醋酸バリウムを加へて分割沈澱せしむべし。即ち最初に沈澱し來たるものはすべて他の酸併びに高級の炭化水素にして最後に沈澱したるものはラウリン酸鹽とす。

性狀。酒精より結晶せしめたるものは針狀結晶として得られ溶融點 43,6°C, 沸騰點 225°C(100 m.m.), 空氣中にて蒸餾する時は多少分解す。比重 0.883(20°C). 此の酸のエチールエステルはコ、スエーテル中に存在す。

ココスエーテル(コンニャクエーテル)

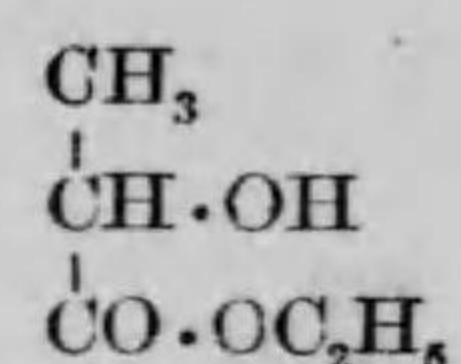
Kokosäther (Kognakäther)

葡萄酒酸酵の際生成するを以つて此の際製出するを得、この際生成するものはカブロン酸、カプリール酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ハルミチン酸等のエステル類の混合物なり。人工コンニャクの香料として用ひらる。

製法。100分の椰子油を水溶上に於て20%の苛性ソーダ100分と共に加熱して充分鹼化せしめ生じたる石鹼を5倍量の熱湯に溶解し之れに粗製鹽酸の過剰(60—65分)を加へて僅かに温め脂肪酸が透明なる状態に於て分離するに至らしむ。冷却せる後生じたる脂肪酸をホルベンに取り之に $\frac{1}{2}$ 量のアルコール(95—96%)を加へ水溶上に熱して溶解せしめ其の溶液に乾燥鹽酸瓦斯を通じて熱時に充分に飽和せしむ。24時間放置したる後水を注加し生じたる油層を分離し炭酸曹達溶液並びに水を以て洗滌したる後之れを鹽化カルチウムを以つて乾燥す。

性状。葡萄酒及びコンニャク酒様の香氣あり。

乳酸エチルエステル *Milchsäureäthylester.*



製法。1. 30瓦の乳酸(含利別狀)、120瓦のアルコール及び12瓦の濃硫酸の混合物を水溶上に於て4時間還流冷却器を附して熱したる後乾燥せる炭酸加里(過剰量)を以つて游離の酸を中和し且つ生成せる乳酸エステルを乾燥す。液を濾過したる後アルコールを餾去し残留せるエステルをエーテルにて抽出し再び之を濾過しエー

テル餾去後減壓の下に蒸餾すべし。收量15瓦 (Purdie, Irvine: Journal of the Chemical Society, 69, 828. 尙 Bruggen, Ann. 148, 227 参照)。

更に良好なる結果を得んには次の如く操作すべし。

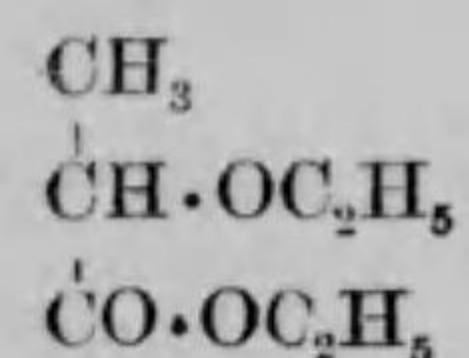
レトルト内にて170—180°Cに熱せる乳酸に純アルコール蒸氣の速かなる氣流を通ずればアルコール、水、乳酸エステル及び幾分の乳酸餾出するを以つて之を油溶内にて120—125°Cに熱せる第二のレトルト内に導入せしむれば此際乳酸エステル及び乳酸は此處に大部分集留し稀薄の酒精を更に冷却せるホルベン中に集取す。以上の操作に依れば生成せる乳酸エステルの水の爲に分解せらるるを容易に防ぎ得べし。第二レトルトの内容物は精製せる後減壓に於て精餾すべし (Wurtz u. Friedel, A. Ch. [3] 63, 102; J. Wislicenus.)。

2. 65瓦の乾燥せる乳酸亞鉛アンモニウム、250瓦のエチルアルコール及び50瓦の濃硫酸を上法(1)と同様に操作す收量39瓦なり。

性状。本品は所謂芳醇なる酒様の香氣を有する無色の液にして、25 m.m. 壓下に於て63—65°Cに於て沸騰す。次に述ぶるエトオキシプロピオン酸エチルエステル製造の原料なり。

エトオキシプロピオン酸エチルエステル

Aethoxypropionsäureaethylester.



本品は乳酸の水酸基並びに酸基の水素を各エチル基を以つて置換せる化合物なり。

製法。前述の乳酸エチルエステルをエチル化して製す。この場合エチル化法としては乳酸エステルを沃度エチル及び酸化銀と處理す。その分量次の如し (Purdie, Irvine: Jour. of the Chem. Society, 75, 486.)。

乳酸エチルエステル	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$	1分子量
沃度エチル	$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	4分子量以上
酸化銀	AgO	$1\frac{1}{2}$ 分子量

この酸化銀を常温に於て沃度エチルに徐々に加ふれば殆んど反應せざれども之に乳酸エステルを加ふれば速かに熱を發して激しく沸騰するに至るものなり。

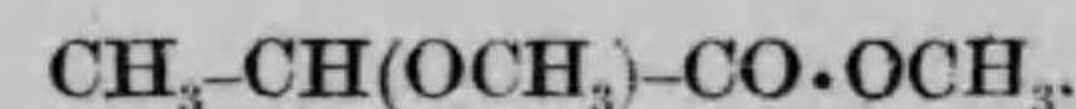
先づ乳酸エステル及び沃度エチルの混合物に徐々に酸化銀を加へ反應物は常に冷却して適當に調節すべし、最後に水浴上に暫時熱し反應を完結せしむ。反應成績物をエーテルにて稀釋し濾過したる後減壓の下に蒸餾す。更に此等の操作にては完全に夾雜物を除き得ざ

るを以て稀薄ナトロン滴液(5%)と振盪し(多少この際外部より冷却すべし)次にエーテル溶液に無水芒硝を加へて乾燥したる後再び減壓下に於て精餾す。收得量は殆んど定量的なり。

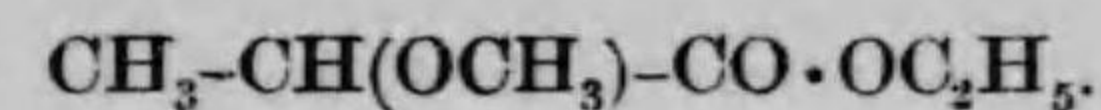
性状。本品は之を酒精にて稀釋すれば爽快なる燒酎様香氣を放つべき無色の液體にして沸騰點 155°C , $58.5-60^\circ\text{C}$ ($16-19\text{ m.m.}$), 比重 0.9498 (0°C .) なり。

良好なる人工燒酎エツセンに應用し得べし。

メトオキシプロピオン酸メチルエステル



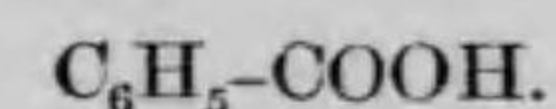
メトオキシプロピオン酸エチルエステル



共に全く同様にして製し得べし。

芳香屬酸類及其エステル

安息香酸 Benzoessäure.



遊離狀及びエステルの形にて安息香樹脂及びバルサム等中に多量に含有せられ又種々の揮發油中に存在す。

市場に販賣する安息香酸には天然の安息香より製したる安息香酸及び人工安息香酸あり。香料の目的としては天然の安息香より製したるものを最上とす。

1. 天然安息香酸 Natürliche Benzoessäure.

製法。 A. 昇華法。

安息香より昇華法によりて安息香酸を製する方法にして之れに用ふる原料は暹羅安息香を用ふるを可とす(人工安息香酸の精製法参照)。

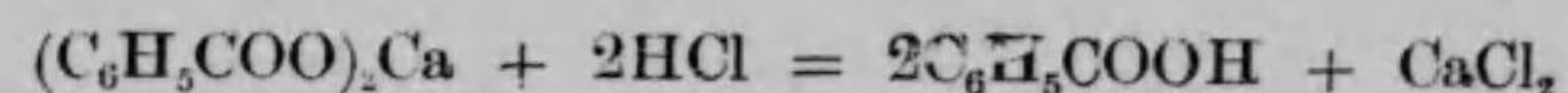
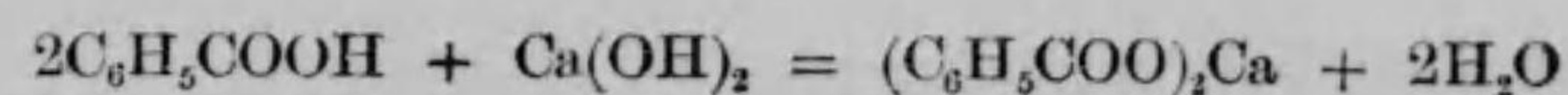
安息香酸は 112°C に於て熔融し 145°C に至れば盛に昇華すれ共安息香より之れを製出するに當りては絶えず $150\text{--}180^{\circ}\text{C}$ の熱を施さざる可からず。これ熱の爲めに軟化せられたる安息香が安息酸を包被すればなり。然れ共温度は成るべく 180°C を超へざるを要す。然らざれば安息香の分解により生じたる物質に因り褐色を呈する恐れあり。又昇華法による時は假令其製法極めて宜しきを得るも決して安息香の含有する安息香酸の全量を得難し。

B. 安息香より結晶法に依り安息香酸を製する法。

安息香末 2 分に石灰水 1 分及び 10 分の水を混和し 1 日間温浸し、然る後更に水 50 分を注加し、其の全量 30—40 分に減少するに至る迄煮沸し温に乗じて濾過し更に其の残渣に水を加へて煮沸し前後兩度に得たる濾液を合併し蒸發して其の全量を約 10 分に濃縮すべし。今安息香酸カルチウムを含める液に粗製鹽酸を加へて強酸性となし放置する時は安息香酸は結晶をなして折出すべし。之れを濾紙上に採取し少量の冷水にて洗ひ壓搾し更に之れを 20 倍の沸湯に溶解し必要に應じて動物炭に

て脱色し温時に濾過す。冷後析出し來たる安息香酸を濾紙上に採取し壓搾し常温に於て乾燥すべし。

その反應式次の如し。



2. 人工安息香酸 Künstliche Benzoesäure.

其の製法甚だ多けれども主なるものは次の三法なり。

A. ナフタリンよりフタル酸を経て安息香酸となす。

B. 尿(殊に牛、馬)中に含有せらるゝ馬尿酸(Hippursäure)の分解に依る。

C. トルオールを原料とす。

(甲) トルオールにクロールを作用せしめてベンツォールトリクロリッドとなし加水分解して安息香酸となす。

(乙) トルオールを直接に褐石と硫酸を以て酸化す。

以上の内 C 法を以て最良法とす。蓋しトルオールは本邦に於て其の粗製品を得ること容易にして安息香酸の原料としては必ずしも純良なるものを要せざるが故に本法は最も適法なり。

トルオールを原料とする製法に於て甲はトルオールを熱しつゝ日光に曝露せしめてクロール瓦斯を通じてベンツォールトリクロリッドとなし之を石灰乳及び少

量の鐵にて加水分解する方法にして本法に依りて得らるゝ安息香酸は著量のクロール安息香酸を混有し之れを精製すること容易ならず。且つ費用をも要すること多きを以つて本法はクロールを廉價に得らるゝ場合に於て工業的安息香酸を製するに適用し得るのみなり。然るにトルオールを褐石及び硫酸とを以つて酸化する方法は其の操作比較的簡單にして能く藥用に適する安息香酸を製し得るが故に本法による安息香酸の工業的製造法を掲ぐべし(内務省衛生試験所報告五)。其の操作を次の三段に分つ。

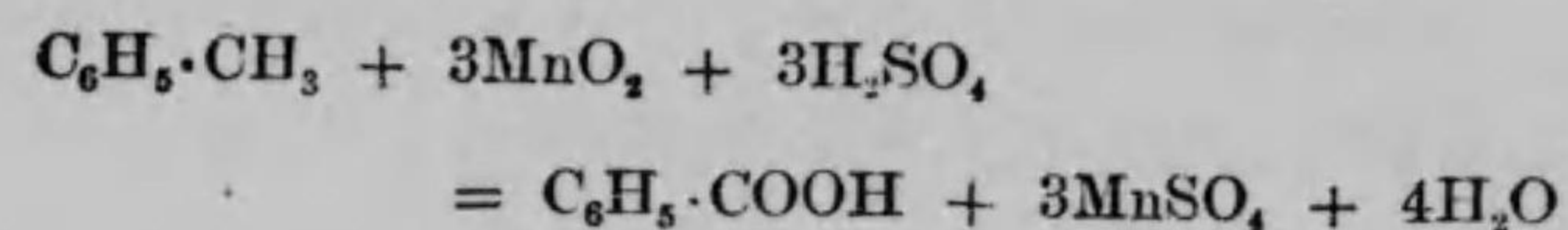
1. トルオールの精製。
2. 粗製安息香酸の製造。
3. 粗製安息香酸の精製。

一、トルオールの精製。

原料たるトルオールは毎回其の 860 瓦に付き粗製硫酸 (65°Bé.) 1 封度を加へて約 2 時間振盪して放置し後トルオールを硫酸より分離し、其のトルオールに炭酸石灰(石粉)約 20 瓦を加へて振盪し附着せる硫酸を除去したる後トルオールを銅製の蒸餾罐に入れ蒸餾罐の上には高さ一尺余の硝子製割温蒸餾管を附して蒸餾し 105—115°C に於て溜出する部分を採取す。然れば粗製トルオール 860 瓦より精製トルオール約 630 瓦を得べし。

二、粗製安息香酸の製造。

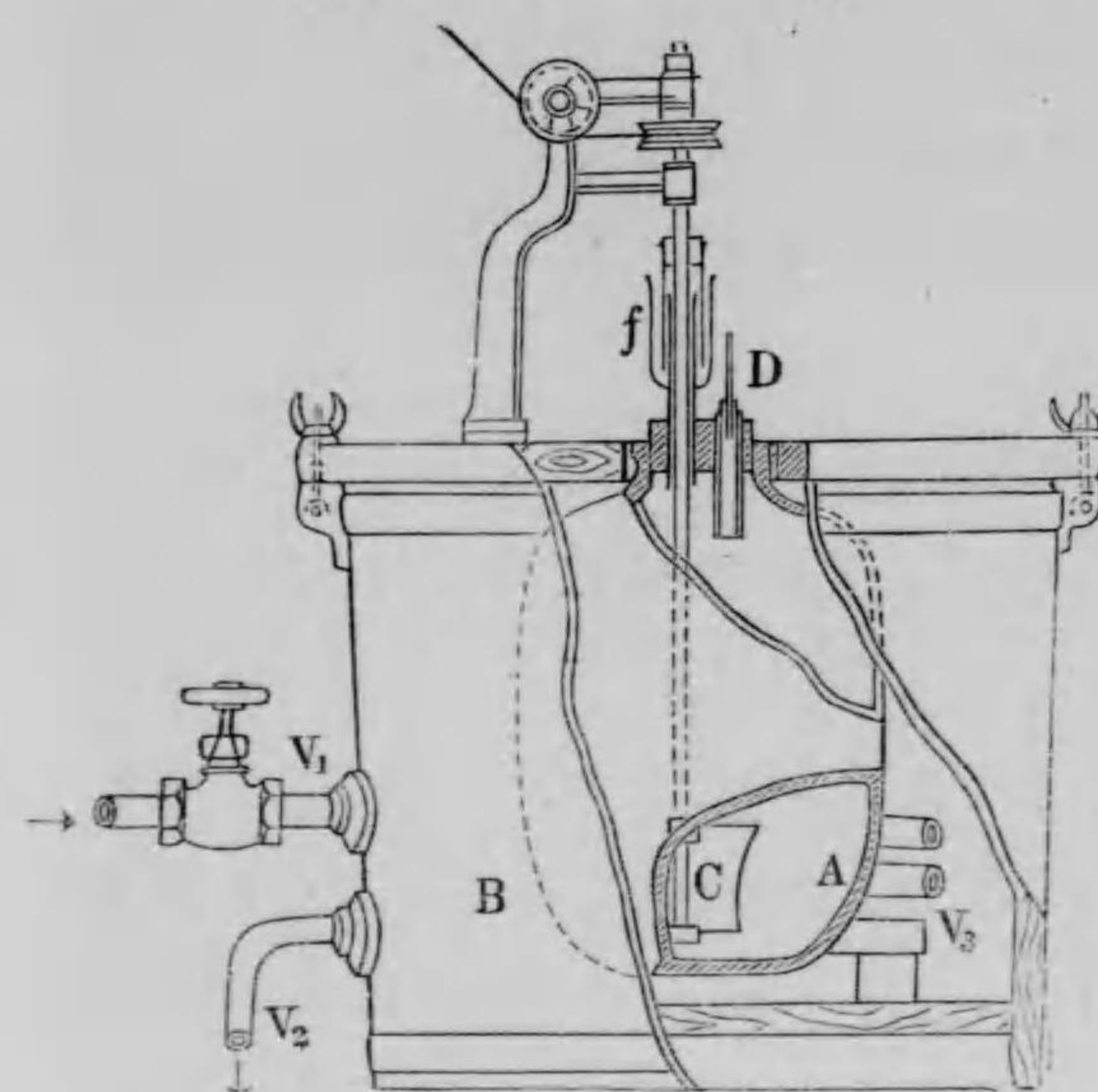
精製トルオールに褐石及び硫酸を作用せしめ之れを酸化して安息香酸となす。方程式は次の如し。



これには 20 圖に示すが如き装置を用ふ。

圖中 A は陶製硫酸壺にして B は周圍より之れを温む

第二十圖



る爲めの木製の湯浴なり、而して此の木製湯浴は攪拌器を備ふる蓋を以つて被はる。蓋の中央に圓孔を有し硫酸壺の口は此處より出づ。此の口はゴム栓を以つて閉塞

せられ、攪拌器の軸は此のゴム栓を貫通し軸に設置せる車によりて回轉す。f は攪拌器回轉中と雖ども外氣と交通を遮り得る装置にして其の内部に油を入れたるも

のなり。Dはゴム栓を有する硝子管にして常時は之れに長き硝子管を接続して空氣冷却管の用をなし、又漏斗に依り硫酸を注入し又は褐石末を投入する用に供す。V¹, V², V³は湯浴内の水を熱すべき蒸氣蛇管なり。之れを用ひて精製トルオールを酸化するには先づトルオール50瓦、第一回分硫酸(比重1.5)1立、及び第一回分褐石末(MnO₂約60%)120瓦をAなる壺に入れ蒸氣蛇管に蒸氣を通じて湯浴内の水を温めて40—60°CとなしCなる攪拌器を回轉せしむ。而して此の加熱及び攪拌は毎日9時間宛5日間繼續す。

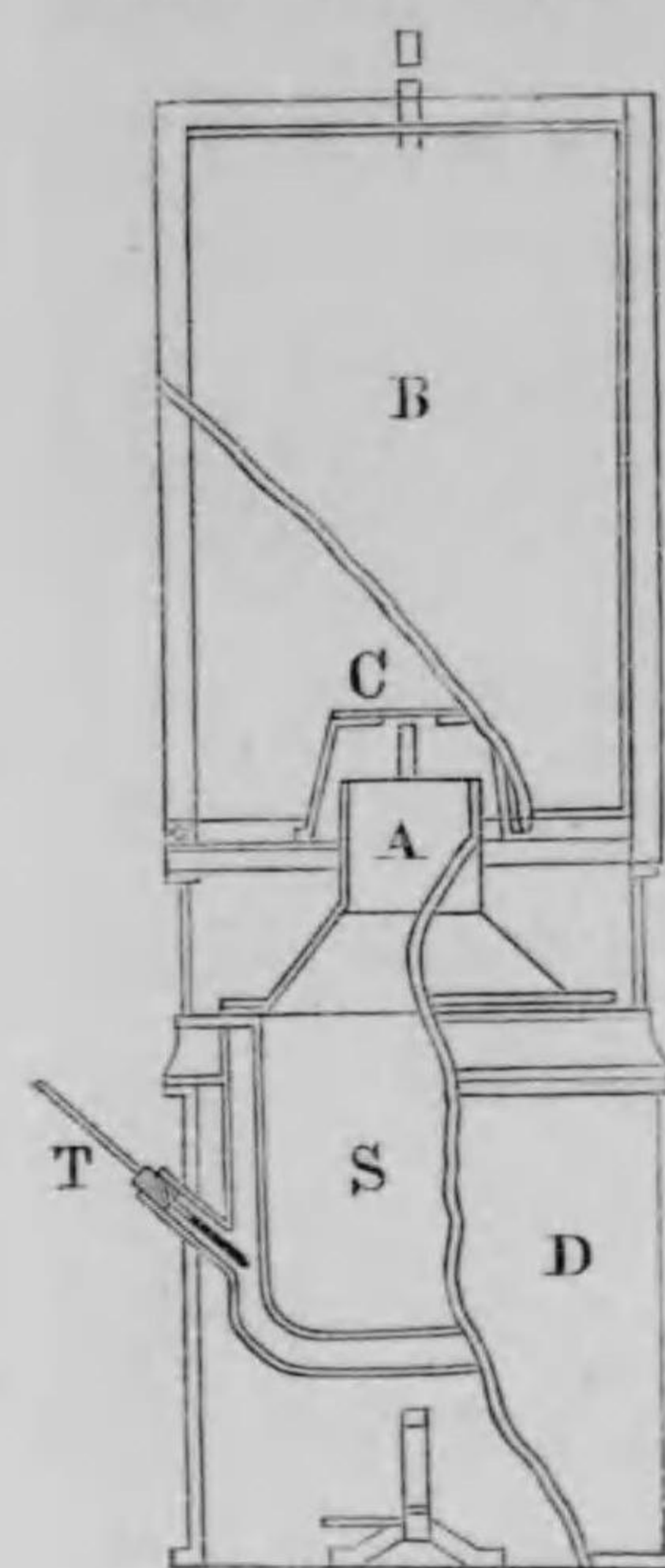
硫酸は毎日1立宛2回、全部にて10立を注加し褐石末は5日間に全量30瓦を25回に分ちて投入す。斯くて硫酸の注入及び褐石末の加入終らば尙2日間毎日9時間宛約80—90°Cに湯浴を熱して攪拌を繼續せしめたる後放冷し冷後ヌーツチエを用ひて濾過し可及的硫酸分を滴下す。沈澱即ち安息香酸と褐石との混合物はよく摺り碎き25%の溫炭酸溶液20立を加へて安息香酸をナトリウム鹽として溶解せしめ濾過し其の濾液は蒸發して約5立となるに至り之にトルオール酸化後安息香酸及褐石の混合物より濾過して分ちたる強酸性の濾液を加へて酸性となし安息香酸を析出せしめて濾過し、水分を滴下せしめたる後、可及的少量の沸湯に溶解せしめて濾過し、常溫に放冷して結晶せしむ。上の操作に於て精製

トルオール500瓦、褐石末3000瓦、硫酸9100瓦、炭酸曹達5000瓦より安息香酸の得量約450瓦なり。

三、粗製安息香酸の精製。

得たる安息香酸は一回昇華し更に一回沸湯より再結晶せしむる時は日本藥局方に適合する精製品を得べし。其の昇華設置は圖の如し。Sは銅製の圓筒形昇華罐にして内徑1尺2寸胴の高さ1尺を有し、Dなる油浴内に挿入せられブンゼン燈に由りて加熱せらる。又Bは亞鉛板製方形の箱にしてSの口Aより昇り來るべき昇華物を收容する所なり。Cは一枚の圓き亞鉛板にして廣さはAなる口と同じ、又Aなる口と亞鉛板との間は約3寸の距離を有しB中に昇華して結晶せる安息香酸が再びS中に落下するを防ぐ。Dは鐵製油浴にしてSとの間に油を入れ其の側壁に寒暖計Tを挿入する口を有す。

第二十一圖



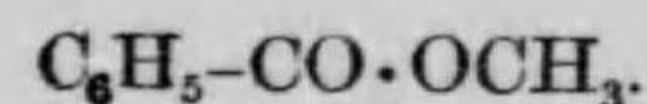
粗製安息香酸200瓦を昇華罐Sに入れ之れに精製海砂500瓦を加へて能く混和し油浴の溫度を160—180°Cとなし約7時間熱する時は安息香は殆んど其の全部を昇

華してBなる箱に移行し極めて輕鬆なる結晶となりて積集するものなり。之れを沸湯に溶解し飽和溶液となして羽二重にて濾過し放冷するときは白色の美麗なる小葉狀の結晶となる。

粗製安息香酸 200 瓦より昇華安息香酸 125 瓦を得更に再結晶安息香酸約 100 瓦を得(大、六、臨、製、報告)。

性狀。安息香酸は天鵞絨様の光澤ある針狀結晶にして稀薄酒精溶液より結晶せしめたるものは六角柱狀結晶をなす。純粹なるものは無臭なるも昇華法によりて製したるものは必ず少量の分解産物を夾雜するが故に微に異臭あり。熔融點 121°C 、沸騰點 149°C なれども低溫度に於ても著しく揮散し其の蒸氣は粘膜を侵す。 15°C の水 380 分に溶解す。有機性の溶劑には容易に溶解す。防腐性を有するを以つて花香を吸收する爲めの脂肪に加ふ。其のエステルは石鹼香料に應用せられ其のベンチ-エステルは香料の揮發保留劑として用ひらる。

安息香酸メチール Bezoessäuremethylester (Niobeöl).



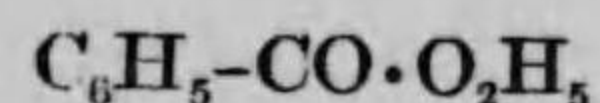
イランイラン油中に含有せられ一名「ニオベ油」と稱す。

製法。安息香酸及びメチールアルコールの相當量を混合し之れに濃硫酸を作用せしむるか又は乾燥鹽酸瓦斯を通じて製することを得べし。即ち安息香酸を過剰

の木精に溶解し之れに鹽酸瓦斯を通じて飽和せしめ水浴上に暫時デグリーレンし反應物質に水を加へてエステルを析出せしむべし (Carius, Ann. 110, 210)。此の方法は木精を精製するに應用せらる。

性狀。安息香酸メチールはサリチール酸メチール(冬綠油)の如く光線を屈折する無色の液體にして芳香を有し沸騰點 199.2°C . (746.4 *m.m.*) 零度に於ける比重 1.1026 なり (Kopp, Ann. 94, 307)、濃厚酒精によく溶解す。主として石鹼の香料として應用せらる。

安息香酸エチール Benzoessäureäthylester.



製法。エチールアルコールを用ひてメチールエステルと同様の方法に依り製するを得べし。

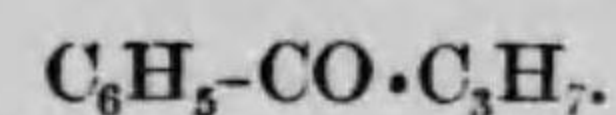
次にフィッシエル及びスバイエル兩氏 (E. Fischer u. Speier, Ber: 28, 1150.) の方法を掲ぐべし。25 瓦の無水酒精 90 c.c. をコルベンに取り之れを水を以つて冷却しつつ其の重量 3 瓦を増加するに至る迄乾燥鹽酸瓦斯を通ずべし。後之れに 25 瓦安息香酸を加へ 2 時間直火を以つて還流冷却器を附して加熱すべし。其の少量を水中に注ぎて單に重き油狀エステルのみにて毫も安息香酸を析出せざる時は加熱を止め水浴上に於て過剰のアルコールを蒸餾し去り殘留物を水中に注ぎ遊離の鹽酸及び

安息香酸を去る爲めに稀薄なる炭酸曹達液にて洗滌す。之れをエーテルにて振盪し此のエーテル溶液を水浴上に熱してエーテルを蒸餾し去り、残りの安息香酸エーテルを蒸餾し 205—212°C に出づる部分を集むべし。得量 22 瓦なり。

性状。無色の液にしてニオベ油に類する緩和の芳香を有す。比重 16°C に於て 1.0502 (Linnemann, Ann. 160, 208) 沸騰點 213°C なり。

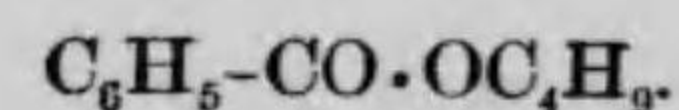
附。Fischer u. Speier 氏のエステル製法に於て安息香酸を 3% の鹽酸又は濃厚硫酸含有の酒精と煮沸する方法は多くの場合に於て採用し得るものなり。アルコール及び酸の混合物に飽和する迄鹽酸瓦斯を導く舊法に比し多くの點に於て優れるが如し。

安息香酸プロピール Benzoessäurepropylester.



沸騰點 229.5°C, 及比重 16° に於て 1.0316 なり (Linnemann, Ann. 161, 28.)。

安息香酸異性ブチール Benzoessäureisobuthylester.

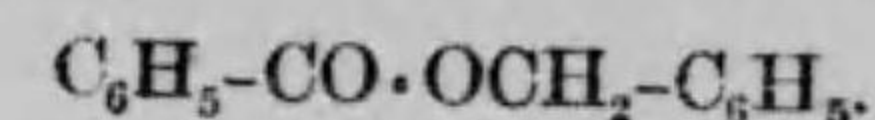


製法。ブチールアルコールに安息香酸を作用せしめメチール及びエチールエステルと同一製法にて製する

を得。

性状。沸騰點 237° (760 m.m. 壓下), 比重 1.0018, 無色の液體にして強き芳香を有し、石鹼及び香粧品の香料として用ひらる。

安息香酸ベンチール Benzoessäurebenzylester.

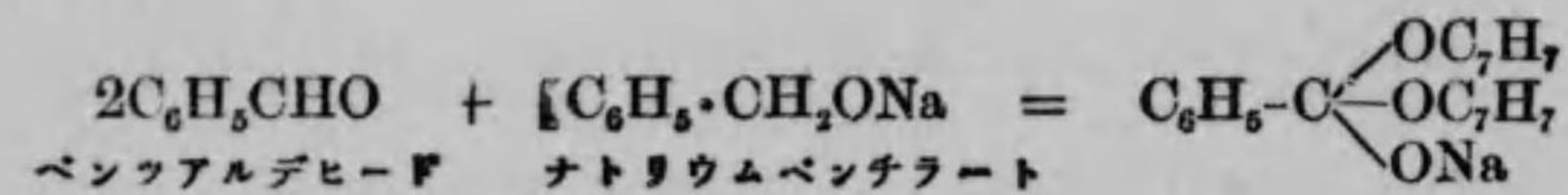


ペルバルサム油の主成分にして又他の揮發油中にも存在す。チンナメイン (Cinnamein) なるものは主として此のエステルより成り、之に少量の桂皮酸ベンチール等を混ぜるものなり。

製法。1. L. Claisen (Ber. 20, 649) 氏はベンツアルデヒドにナトリウムアルコールを作用せしめて之れに何等の副成物をも生ぜしめずして平滑に安息香酸ベンチールを製出せり。之を行ふには 1.5 瓦の金屬ナトリウムを過剰のベンチールアルコールに溶解し此の溶液に 200 瓦のベンツアルデヒドを加へ、還流冷却器を附して水浴上に數時間熱したる後 10 c.c. の氷醋酸を加へ次に多量の水を注加して茲に析出したる油を蒸餾に附すべし。然る時は純粹の安息香酸ベンチール 150 瓦を得べし。

此エステル生成の理論は、先づ一部分のナトリウムベンチラートがベンツアルデヒドに作用して復化合物

を造る。

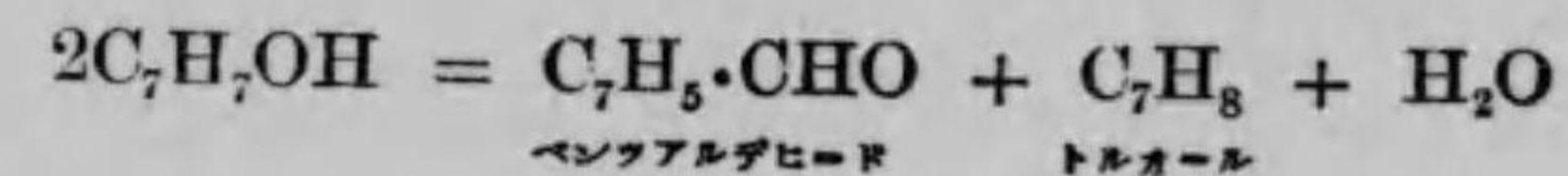
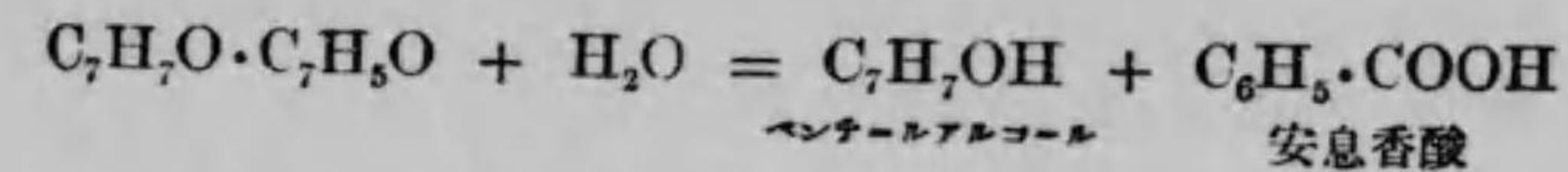


此の化合物は熱時に於て一部分分解して安息香酸ベンチール及びナトリウムベンチラートとなり、後者は再び新しきベンツアルデヒドに作用して復化合物を造り此の作用を反復す。

2. ベルーバルサムより製する方法 (Kraut, Ann. 152, 130.)。

先づベルーバルサムよりベルーバルサム油を製する爲めベルーバルサム2封度に同量のエーテルを加へ、之れに2封度の3—4% ナトン鹵液を加へて振盪し、翌日迄放置したる後上層のエーテル液を分取し、更に水溶液に新たにエーテルを加へて再び振盪す。エーテルに油状物の移行せざるに至りエーテル溶液を集めてエーテルを餾取したる後、酸化を防ぐ爲め水素氣流中にて120°Cに於て乾燥すればベルーバサム油60%を得べし(アルカリ性溶液よりは適當の方法により多量の桂皮酸樹脂及び少量の安息香酸を得べし)。次に得たるベルーバルサム油を分餾すれば約200°Cに於て極少量の分餾液を得、次に300°Cに於て主餾部分を得べく此の部分は主して安息香酸ベンチールなり。最後に餾出し來るものは桂皮酸ベンチールなり。

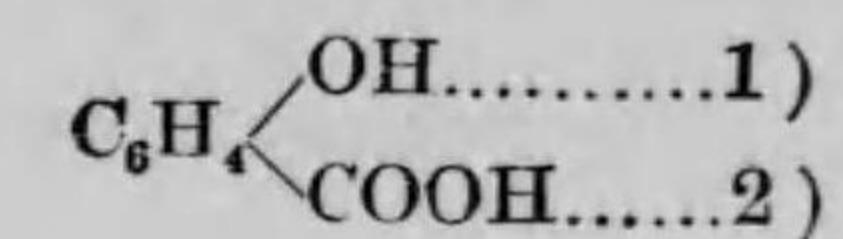
性狀。安息香酸ベンチールは弱き香氣を有する無色油状の液體にして沸點303—304°C, 比重1.114(18.5°C)水分含有の安息香酸ベンチールは蒸餾の際には分解して安息香酸、ベンチールアルコール、トルオール及び少量のベンツアルデヒドとなる。



故に水蒸氣と共に蒸餾する事困難なり。

應用。香料揮發保留劑として他の香料に混じ又種々の人工香料殊に人造麝香の溶劑として用ひらる。

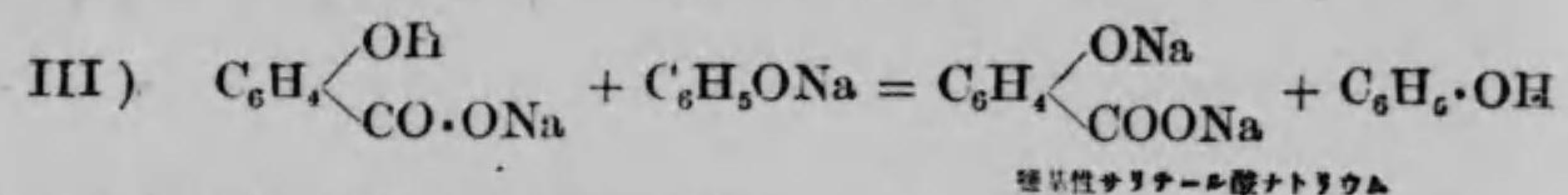
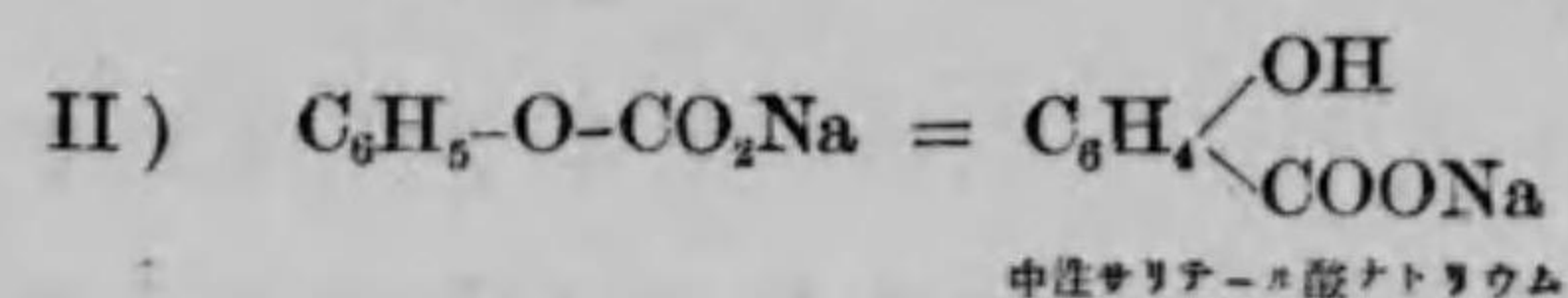
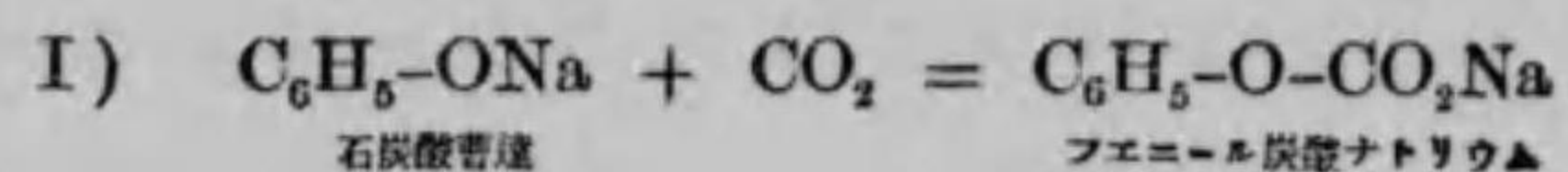
サリチール酸 Salicylsäure.



メチールエステルは冬緑油(Wintergrünöl 一名 Gaulteriaöl)の主成分をなし其の他少量は多數の揮發油中に存す。

製法。種々の方法あれども現在工業的に尤も多く行はるゝ方法はコルベ氏(Kolbe)の合成法なり(内務省衛生試験所報告参照)。

此の方法は石炭酸ナトリウムを熱しつつ之れに炭酸瓦斯を通ずる事によりてサリチール酸を生成せしむるなり。即ち



此の製法を次の三段に分つ。

1. 石炭酸ナトリウムの製造。
2. 粗製サリチール酸の製造。
3. 粗製サリチール酸の精製。

1. 石炭酸ナトリウムの製造。

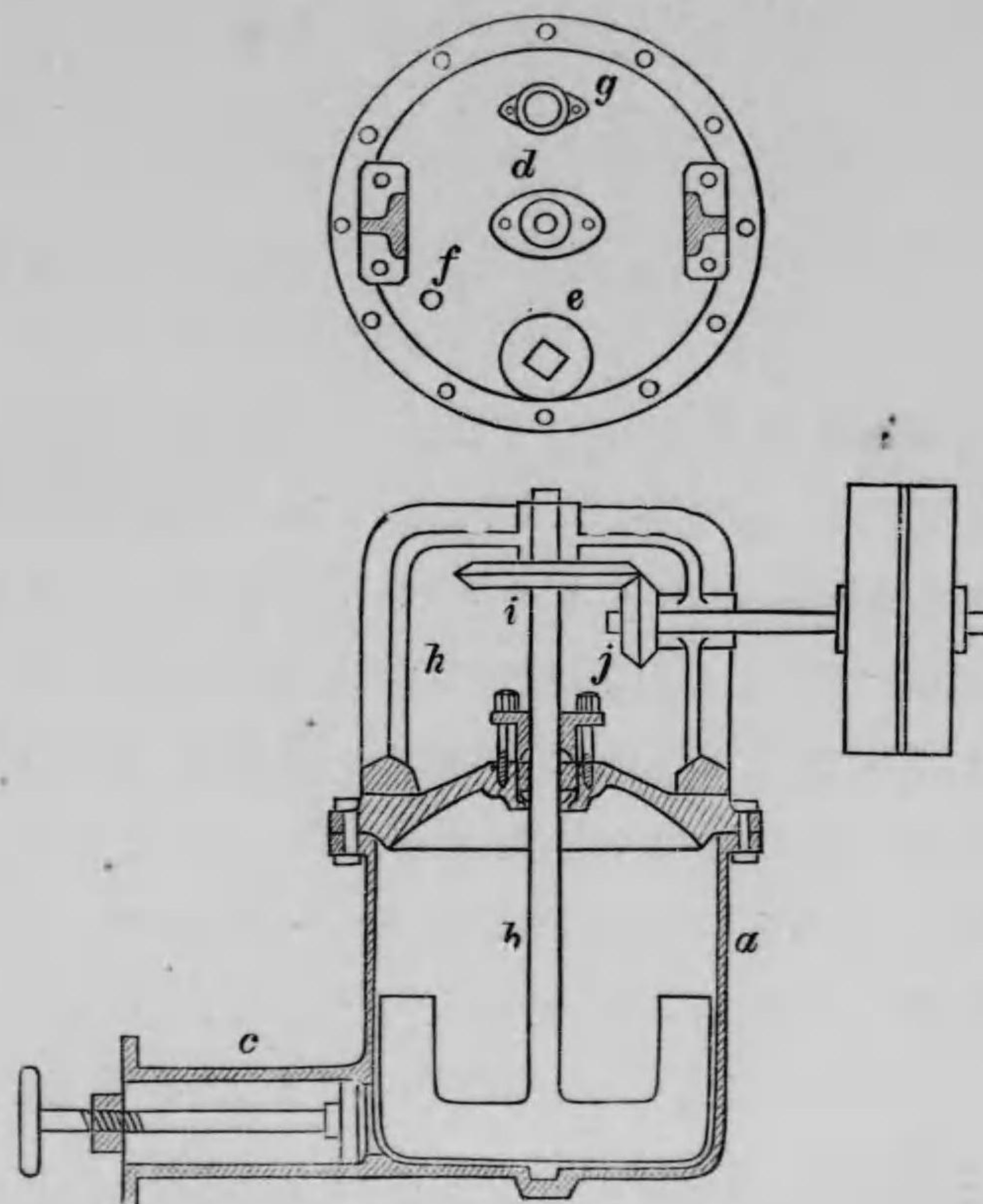
石炭酸 1500 瓦と苛性曹達粉末 (NaOH の含量 84, 26 %) 758 瓦とを取り先づ苛性曹達の粉末を鐵鍋に入れ其の粉末を攪拌しつつ之れに石炭酸の熔融せるものを漸次に注加したる後内容物の炭化せざる程度に絶えず攪拌しつつ注意して水分を驅逐し未だ全く水分を失はざる前に乳棒を以て壓碎し又は最後迄攪拌を持続しつつ全く水を驅逐し乾燥せる粉末となす此の操作に約 3 時間を要す。斯くして得らるゝ石炭酸の量は約 1858 瓦なり。

2. 粗製サリチール酸の製造。

次に得たる石炭酸ソーダを熔融するには第二十二圖の如き熔融釜を要す。圖中 a は一つの鑄鐵製釜にして (内容 1296 立方吋) b なる攪拌器を備へ底部側面には c なる

る短管を有し製品を採取するの用に供す。釜の上口には鑄鐵の蓋を有す。d は攪拌器の軸が蓋の上に突出する穴 e は原料仕込口、f は炭酸送入口、g は回收石炭酸の溜出口なり。炭酸ナトリウムが加熱せらるゝ間は絶え

第 二 十 二 圖



ず攪拌器により攪拌せらる。而して此の熔融釜は全部煉瓦竈中に築き込み釜内には製品磨碎の爲め徑 2 吋の

鋼丸 5 個を入れ竈の焚口に瓦斯を焚きて之れを熱し、約 100°C (煙道にパイロメートルを挿入して計る) となるに至らば攪拌機を廻轉せしめつゝ石炭酸ナトリウムの乾燥粉末 3 甕を *e* なる仕込口より投入し *f* なる穴より炭酸を徐々に通じつゝ漸次熱度を高め約 4—6 時間の間に於て約 200°C に達せしむ。其の際化學反應によりて遊離する石炭酸は *g* なる口より溜出するが故に此の口に簞入せる彎曲鐵管端に受器を置き之れを採取すべし。尙充分に石炭酸を溜取る爲め熱を上げて約 240°C に至らしめ石炭酸の溜出殆んど休止するに至らば火を去りて稍々熱度の降下するを待ちて底部の側面に位する排出口 *c* を開き釜内の製品を取り出すべし。得たるものは鹽基性サリチール酸ナトリウムにして飛散し易き輕き類褐色の粉末なり。本操作には 7—10 時間を要す。

布片を以つて釜の蓋竝に石炭酸の溜出管を包みて保温し石炭酸の溜出を助くる時は著しく時間を短縮し得る利益あり。斯くして得たるサリチール酸ナトリウムを約 7.5 立の水に溶解し、稀硫酸 (1:5) を以つて中和し (稀硫酸約 25—35 立を要す) 一夜间放置したる後濾過す。此の濾液には更に稀硫酸 (1:5) を注加して酸性となし最早サリチール酸の析出せざるに至りて止め (約 1.5—2 立を要す) 一夜间放置したる後濾過す。此の濾液には更に稀硫酸 (1:5) を注加して酸性となし最早サリチール酸

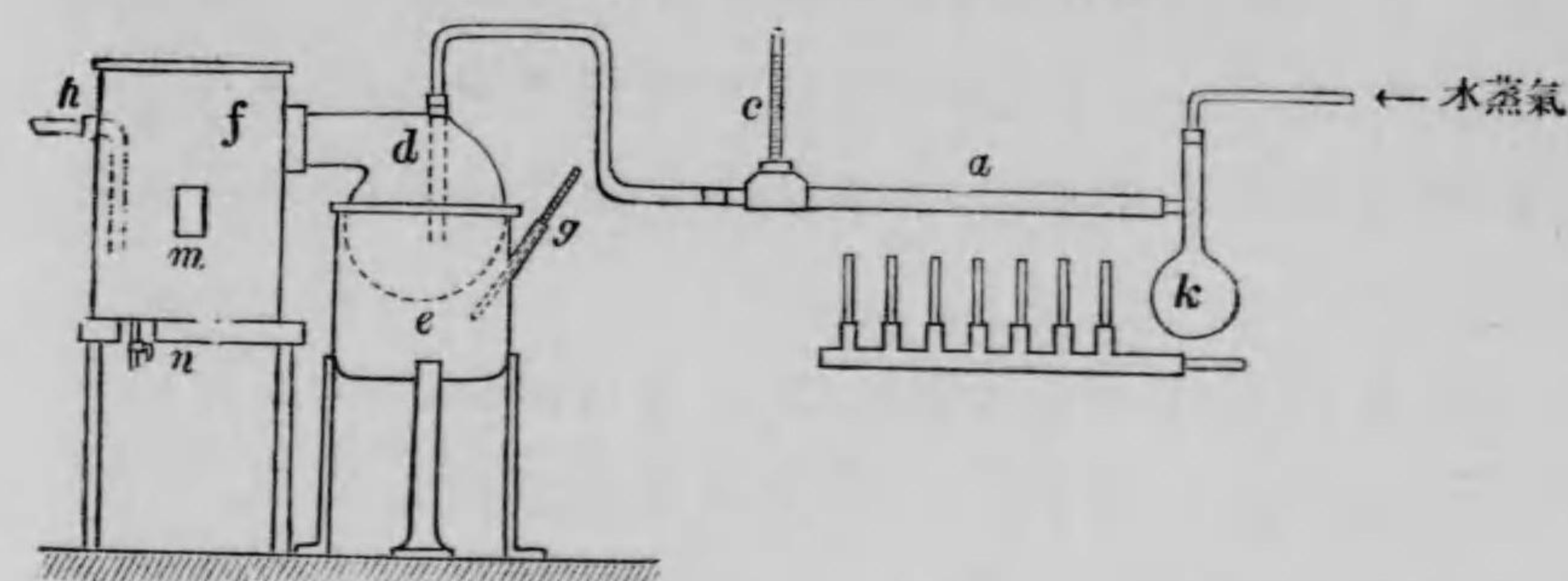
の析出せざるに至りて止め (約 1.5—2 立を要す) 濾過し、尙一回沸湯より再結晶せしめて濾過し壓搾して充分水分を去り篋を以つて剝離し乾燥し粗製サリチール酸として採取す。

3. 粗製サリチール酸の精製。

甲。過熱蒸氣昇華法。

之れには第二十三圖の如き装置を用ふ。圖中 *a* は一つの鐵管にして蒸氣管に接続し下部を瓦斯燈にて熱して過熱蒸氣を生ぜしむ。其の温度は *c* なる檢温器にて檢するを得。 *b* は蒸氣に伴ひ來る水分を分離する所、*d* は粗製サリチール酸を入れる、内容約 3 立のレトルト、*e*

第二十三圖



はパラフィン浴、*g* は檢温器、*f* は木製箱、而して此の箱は底上約 1 寸を隔てて竹又は硝子棒を以つて編みたる簞子を架して二重底となし其の上に昇華したるサリチール酸を堆積せしむるに供す。 *h* は蒸氣排泄管にして外

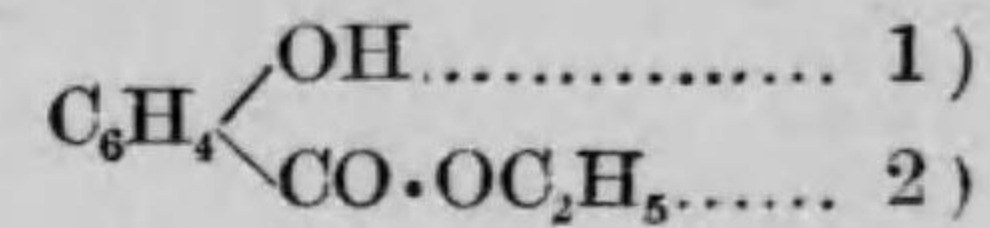
に於て長く煮沸したる後水を注加し洗滌し水蒸氣を通じて精製す (Schreiner, Ann. 194, 17.)。

性状。無色の油にて比重 1.197 (0°C), 沸點 224°C なり。

重要な香料にして石鹼、香水等に用ひられ殊に齒磨の香料として多量に消費せらる。近時は又透明標本貯藏液として其の應用頗る大なり。

透明標本の製法を略述すれば小動物を先づホルマリン液中小浸して蛋白質を固定し次に稀薄なる硝酸にて處理し水洗し次で明礬液に浸し水洗し再び 3% フォルマリン液中に放置し水洗し次に稀アルコール (60%) にて處理し次で 70, 80, 90 最後に 99% アルコールを以つて充分脱水しベンツオール中に放置し最後に冬緑油中に保存す。

サリチール酸エチール Salicylsäureethylester.



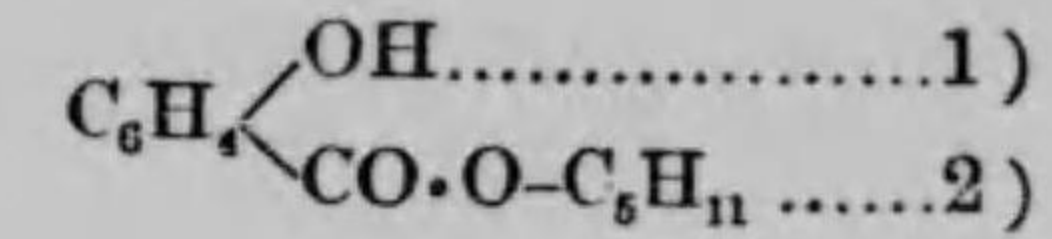
製法。サリチール酸のアルコール溶液に鹽酸を飽和せしめ煮沸したる後水を加へて油分を折出せしめ炭酸加里液にて洗滌し然る後乾燥して精餾し 226—228°C に餾出する部分を集むべし (Göttig, Ber. 9, 1473.)。

又 2 分の無水酒精、1.5 分のサリチール酸及び 1 分の硫酸 (66° Bé.) の混合物を常法に従ひて處理したる後蒸餾

す。

性状。ガウルテリア油に類似し稍々甘味性の香あり。沸點 232°C, 比重 1.135 なり。

サリチール酸アミール Salicylsäureamylester.



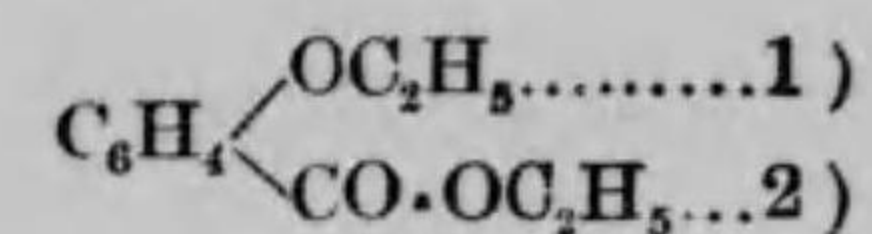
製法。ゲルハルト (Gerhardt) 氏に依りて發表せられたる方法 (Ann. 39, 363) はサリチール酸クロリユールを用ひ之れをアミールアルコールに作用せしむるなり。但し此の反應は非常に激烈に行はるゝを以て互に少量宛作用せしむるを要す。

又 Tingle 氏 (American Chemical Journal, 24, 278) は次の方法を用ひエステル化を行へり。即ち 50 瓦のサリチール酸、100 c.c. のアミールアルコール及び 15 c.c. の濃硫酸の混合物を 3 時間煮沸し冷後炭酸ソーダ溶液にて洗滌しエーテルにて抽出す。エーテル蒸發後 265°—275°C に餾出する部分を集むべし。收量 59.6 瓦なり。アルカリ洗液は之れを酸性となさば約 6.6 瓦のサリチール酸を回収し得べし。

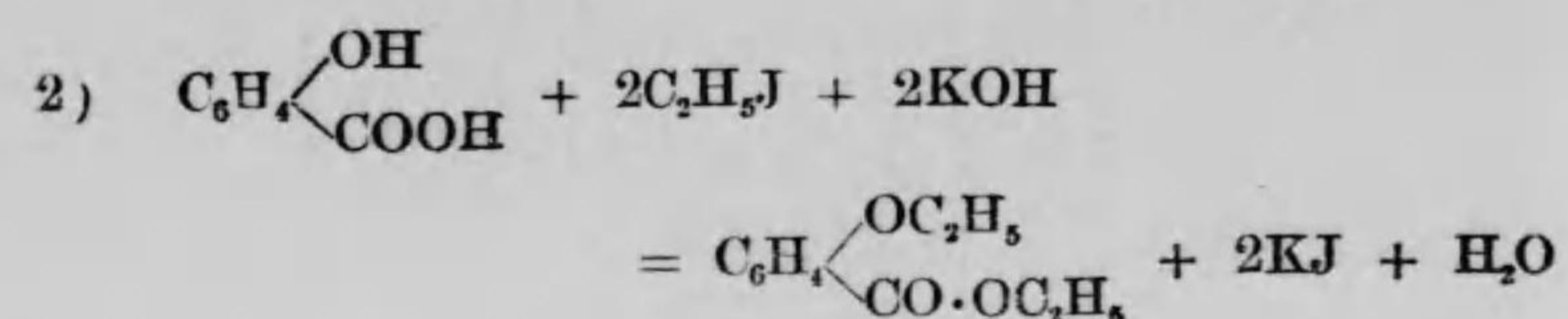
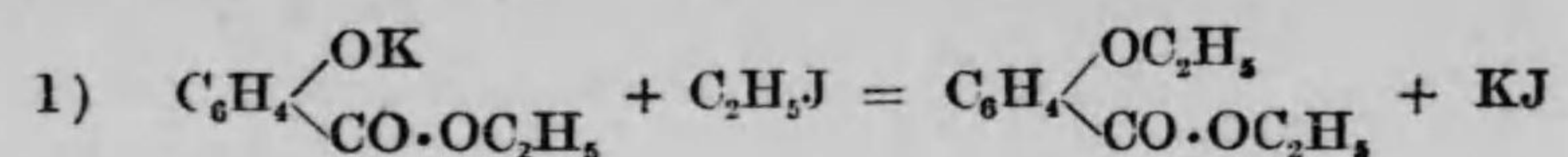
性状。強き特異の香氣を有する無色の液にして之れを稀釋すれば「おらんだげんげ」様の芳香を放つ。比重 1.049—1.055, 沸點 276°C なり。種々の香料製造原料とし

て應用せらるゝのみならず亦香料の揮散保留劑なり。香力強く比較的安價なり。

サリチール酸ジエチール Salicylsäureäthylester.



製法。1) サリチール酸エチールエステルの加里鹽に相當量の沃度エチールを加へ數時間 160°C に熱するか又は 2) サリチール酸 1 分子に苛性加里及び沃度エチール (各 2 分子) を融閉管に入れて同様に 160°C に熱し冷後内容物を水にて處理して 160—165°C に溜出する部分を集む (Gottig, Ber. 9, 1474)。反應次の如し。



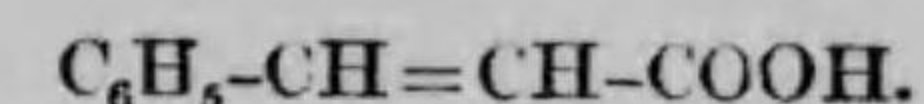
又次の方法に依りて簡単に製し得べし。

サリチール酸の鹽基性カリウム化合物に相當量の 2 倍の沃度エチール及び幾分のアルコールを混合し還流冷却器を附して水浴上に熱す。此際冷却器の末端には水銀に浸したる細管を附して壓を加ふべし。

性狀。冬緑油様の香氣を有する無色の液體にして沸

騰點 251°C, 比重 1.1005, 水に難溶、アルコールに容易に溶解す。アルカリに遭ひてサリチール酸エチール及びアルコールに分解す。

桂皮酸 Zimmtsäure.



天然には蘇合香、トルー及びペルーバルサム、安息香等に遊離し又はエステルの形となりて存在す。蘇合香中には主としてチムトアルコールのエステルとして又トルー及びペルーバルサム中にはベンチールエステルとなりて存在す。

製法。抽出法。精製せる液狀の蘇合香は種々の成分を有するも其内には多量の桂皮酸を含有するを以て先づ蘇合香を稀薄ナトロン滴液と次の如く處理す。

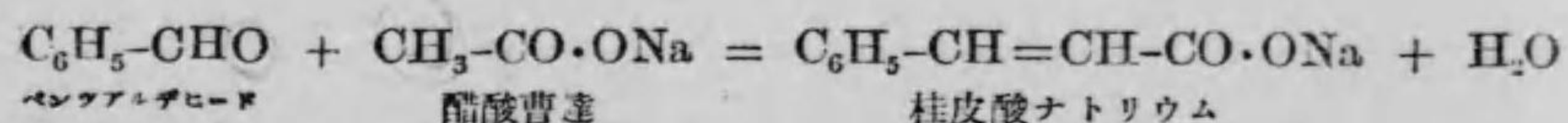
600 瓦の精製せる蘇合香に 67 瓦のナトロン及び 1½ リートルの水を加へ時々振盪しつゝ 2 日間放置す。生じたる桂皮酸ナトロン溶液は樹脂の爲に帶赤色を呈し空氣中に放置すれば益々暗色を呈し來るべし。先づ之れに炭酸を通ずれば濃黄色の物質(ストレンジン Stresin) 析出するを以つて之れを濾過す。得たる濾液に鹽酸を注加して桂皮酸を完全に沈澱せしめ、次に之れを煮沸する迄熱し、初めに沈澱せし桂皮酸を再び溶解せしむれば共存せる褐色の樹脂は上面に浮遊するを以つて之を除去す。

然る時は冷却後桂皮酸は白色の沈澱となりて拆出すべし、之れを水より再結晶して全く純粹なる桂皮酸を得 (Miller. Ann. 188, 196.)。

合成法。桂皮酸の人工的製法には種々あれども就中成績の良好なる方法次の如し。

1) ペルキン氏合成法 Perkin'sche Synthese. (J. 1877, 789; Ber. 10, 68; 16, 1436; Ann. 277, 48.)。

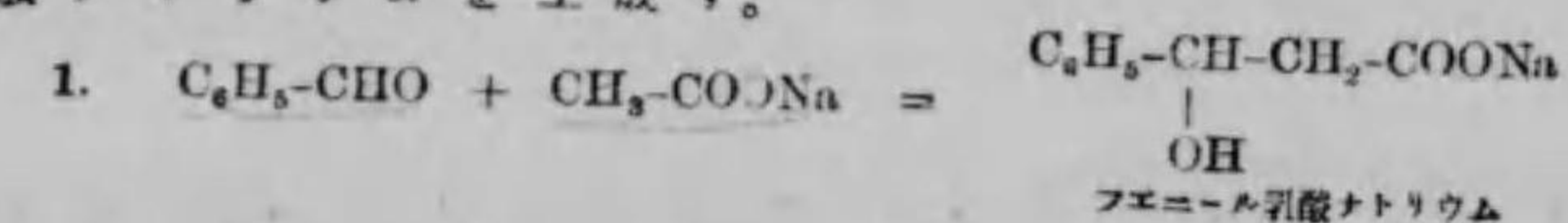
a) 20 瓦のベンツアルデヒド、30 瓦の無水醋酸及び 10 瓦の粉末状無水醋酸曹達の混合物をコルベンに容れコルベンには約 60 cm. の長さを有するガラス管を附して冷却管となし油浴内に於て 8 時間 180°C に熱す。反應終らば熱き反應混合物に水を注加し之に水蒸氣を通じて蒸餾し未反應のベンツアルデヒドの最早餾出せざるに至りて中止す。コルベン内には生成せる桂皮酸殘留するを以つて之れに動物炭を加へて暫時煮沸し熱溶液を濾過すれば冷却後桂皮酸は光澤性片状をなして析出す。これを濾別し更に熱湯より再結晶すべし。收量約 15 瓦なり。この反應に於けるペルキン氏合成は次の方程式にて示さる。



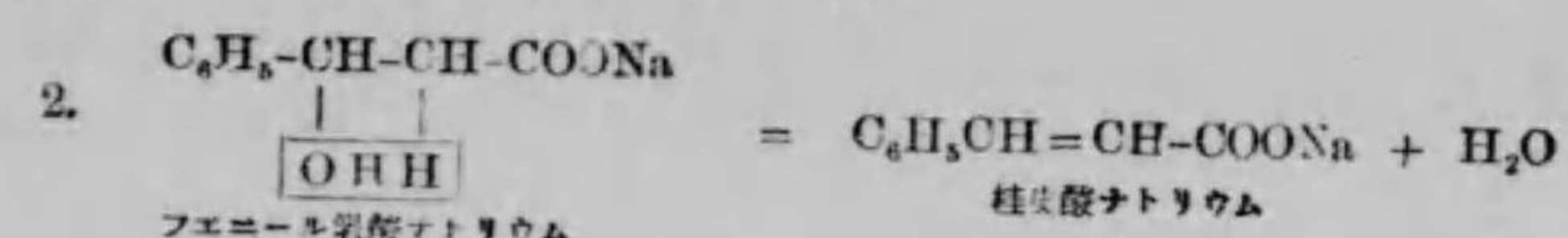
然れども實際に於ては上の反應に示す如くアルデヒドの酸素原子が醋酸曹達のメチル基の水素二原子と直接に結合して水を分離するにあらずして次に示す如く二階段の反應に

依りて生ずるものなり。

先づ最初には醋酸曹達がアルデヒドと反應してフェニール乳酸ナトリウムを生成す。



次にこの鹽は無水醋酸に作用せられて水を分離して此處に初めて桂皮酸ナトリウムを生ず。



このペルキン氏反應の應用は頗る弘くしてアルデヒドの代りに其の同族體又はニトロ或はオキシ誘導體を用ひ得べし。又他方に於ては醋酸曹達の同族體を用ひ得べく而してこの場合に於ける縮合は常にカルボキシル基に最も近き炭素分子と結合す。

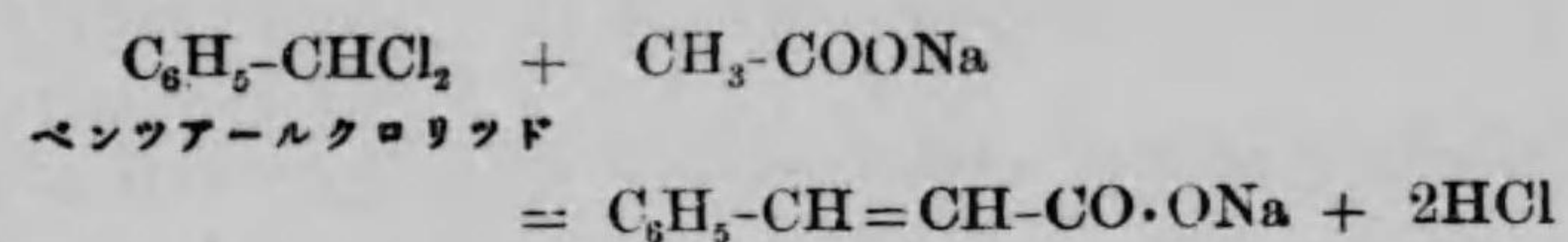
b) 金尾氏の新製法 (藥學雜誌 341.)。

金尾氏はベンツアルデヒド 15 瓦及び無水醋酸曹達 30 瓦の混合物に五鹽化磷 10 瓦を少量宛除々に加へ充分攪拌し油浴上に於て約 10 時間 180—200°C に熱す。爾後其一部分を取り之れに炭酸加里液を加へて中和するも復著しきベンツアルデヒドの油滴を見認めざるに至らば全熔塊に炭酸加里(又は炭酸曹達)液を加へて中和し之れに水蒸氣を通じて未變化のアルデヒドを驅逐し殘液を熱時に濾過し冷後濾液に鹽酸を加へて過飽し桂皮酸を析出せしむ。此結晶を採集し水にて洗滌して乾燥す。此の方法は得量極めて良好にして從來のペルキン氏法は理論數に對して 50—54% なるも本改良法は 82

—89% なりといふ(尙次法と比較すべし)。

c) パーデツシユ、アニリンソーダ會社特許法 (Badische Anilin-soda Fabrik, D.R. P. 17467.)。

ベンツアールクロリッド又はベンツアールプロミッド若しくはベンツアールクロプロミットを無水醋酸アルカリと混和し 10—12 時間 180—200°C に熱す (Ber. 15, 969.)。



この反應は攪拌装置を完全になせば得量は殆んど理論的にして本法も亦工業的製法に應用し得るものとす。

工業的製法。第九圖に示せるが如き熔融罐 (内容 150 リートル) を用ひ、罐内を充分乾燥し尙之に附屬せる蓋及び冷却蛇管も各その濕氣を除きたる後

無水醋酸	28 庇
ベンツアルデヒード	38 庇
無水醋酸曹達	48 庇

を罐に充たし直ちに螺旋にて蓋を施し還流冷却器と連結して油浴を熱す。24 時間(連続或途中中止するも可なり) 温度を 200—220°C に保ち冷却管に通ずる管の常に非常に熱き様に保ち、その熔融せる間に外部より罐中に濕氣の侵入するを防ぐ爲め冷却管の上部には下方に向けた

る鹽化カルチウム管を附するを良しとす。

此場合最良の收得量を得るに必要な根本的條件は罐中及び原料中に絶対に濕氣の存在せざる事是なり。罐は豫め開蓋し油浴中に熱して乾燥するを最も良しとす。原料の内無水醋酸は高度の沸騰點を有する良品を必ず必要とす。ベンツアルデヒードも無水のものたるべく、又無水の醋酸曹達は熔融したる後、尙熱き間に粗碎し、之を無水醋酸及びアルデヒードを入れたる罐内に直ちに投入するを良しとす。時々ガラス棒或は鐵棒を以つて蓋の充填口より混合物が均一に熔融せるか否やを検すべし。

約 24 時間後加熱を調節して油浴の温度を 120°C に降下せしめ蓋を開き鐵製或は陶製の柄杓を以つて熔融物を 150 リートルの冷水(之を例へば内容 150 リートルの圓錐狀陶製容器 2 個に各半分宛充たすべし) 中に注加しこの際木棒を以つて絶えず冷水を攪拌す。最早罐より汲出し得ざる部は冷後篋を以つて剝取すべし。後者は時々攪拌しつつ、放置し全く冷却するに至らしむ。然る後生成せる粗製桂皮酸を濾過するか、或は一層好きは遠心分離器に掛け後壓搾して酸性滴液より之れを分離す。

a) 粗製桂皮酸の精製。斯くして得たる粗製桂皮酸は約 400 リートルの水と共に蒸餾罐 (内容 800—1000 リートルの鐵或は銅製の二重壁罐、之に一つの冷却器を附屬す。(第 14 圖参照)) 内に於て絶えず攪拌し且つ温めつつ、除々に粉末曹達(工業用炭酸曹達)を加へ尙極めて弱き酸性反應を呈するに止め次に蓋を閉ぢて内容物を蒸餾に附

し未反應のベンツアルデヒードの餾出する間即ち餾出液のアルデヒード様臭氣を強く發する間は蒸餾を持続すべし。然る後餾出せる水と約同量の水を罐中に補ひ再びラクムス試験紙を以つて液の反應を検し幾分の曹達を加ふる必要あらば之を加へ液をして常に弱酸性に保たしむ。再び液を沸騰する迄に熱し、蒸氣の發生してより5分間の後(この際混有せる液状の樹脂は液面に浮び來る)熱液を罐の下部に存せる放出栓より鐵或は銅製の桶に移し、之れを多數の濾過用の袋(内容15—20リットル之に木枠を附す)上に注ぎ温水にて温め且つ木棚上に置きたる土製容器中に濾過す。直ちに之れに粗製鹽酸(19°Bé.)と同量の水を以つて稀釋せるもの或は粗製硫酸(66°Bé.)を約3倍量の水にて稀釋せるものを攪拌しつゝ注加す。冷後析出せる精製桂皮酸を遠心分離器に掛けて滴液を去り冷水にて洗滌したる後約50°Cの温に於て乾燥す。

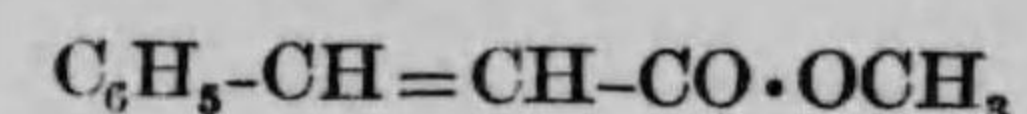
b) 酸性滴液の處理。粗製桂皮酸より分てる酸性滴液は之を上操作に於て曹達を加へて煮沸せし後蒸餾罐中に注加し曹達を加へて僅かに酸性を呈するに止め間接蒸氣を用ひて可及的永く蒸餾す。此に於ても亦幾分のベンツアルデヒードを回收し得られa)及びb)に於けるアルデヒードを合し精製すれば次回の操作に供し得べし。可及的濃厚にせる母液は開放せる罐内にて蒸

發乾固し無水醋酸曹達を製し再び使用す。

性狀。桂皮酸は水より黄色針狀の結晶として析出し133°Cに於て熔融す。冷水には溶解難きも沸湯に溶解易くエステルには容易に溶解す。他の不飽和酸の如くハロゲンと附加化合物を造りBrと直接化合する時は $C_6H_5-CHBr-CHBr-COOH$ フェニール α, β -二ブロームプロピオン酸を生ず。

本品のエステル類は皆香料として應用せらる。

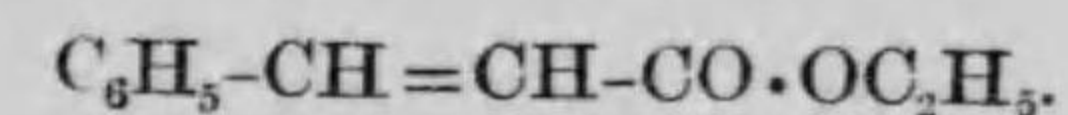
桂皮酸メチルエステル Zimmtsäuremethylester.



製法。相當量のメチルアルコール及び桂皮酸を混じ、冷却しつゝ乾燥鹽酸瓦斯を通じて飽和せしめ、之れを水浴上に熱し後常法に従ひて精製す。

性狀。強烈なる香氣を有する結晶性物質にしてベンツオールより結晶せしめたるものは針狀に晶出す。熔融點34—35°C, 比重1.066なり。種々の香料に應用せらる。

桂皮酸エチルエステル Zimmtsäureäthylester.



蘇合香中に存在す。

製法。通常のエステル化の方法に依りて製出するを得。Fischer 及び Speier 兩氏 (Ber. 28, 3252) は實驗上次に示