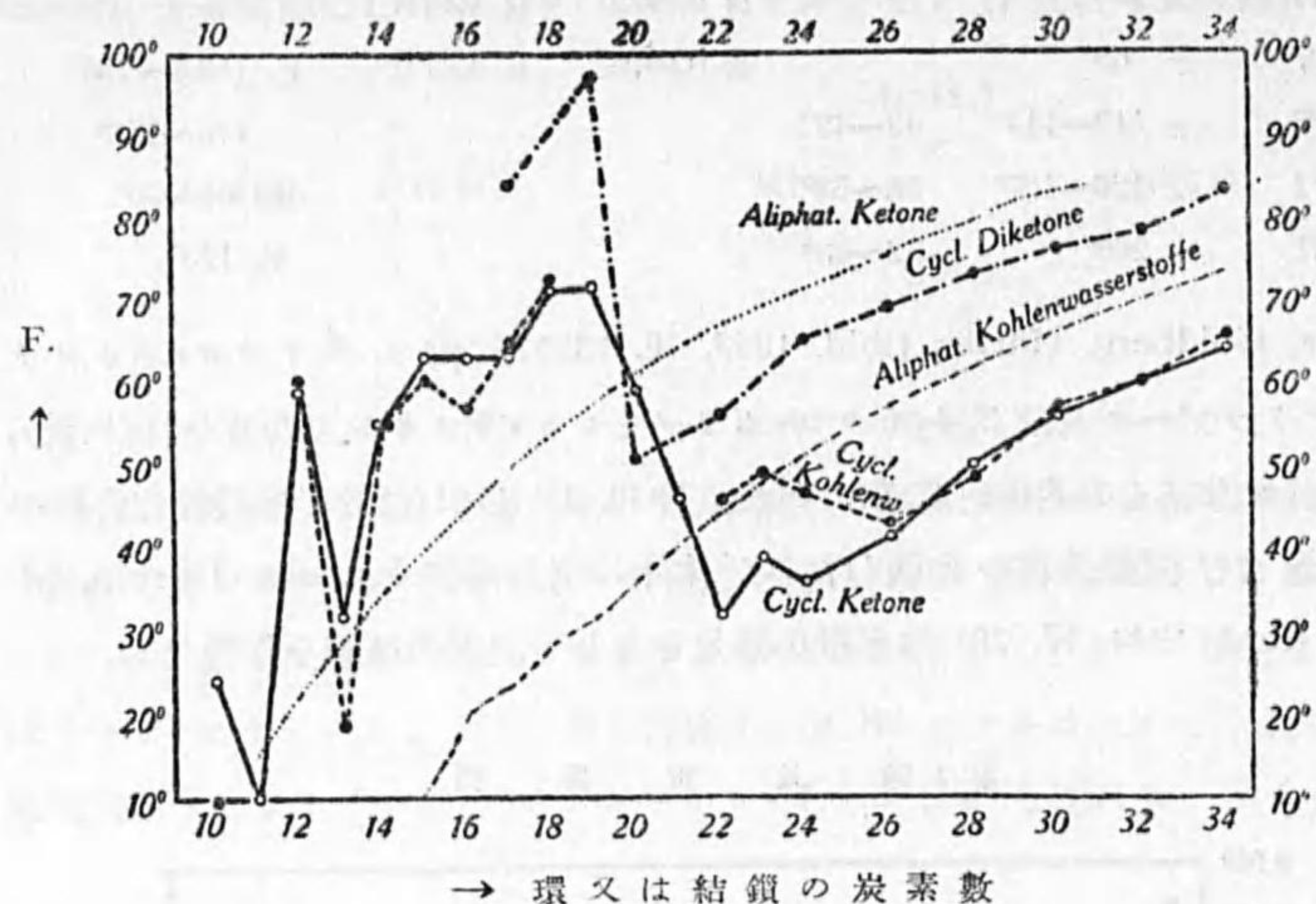


第2圖 融点曲線

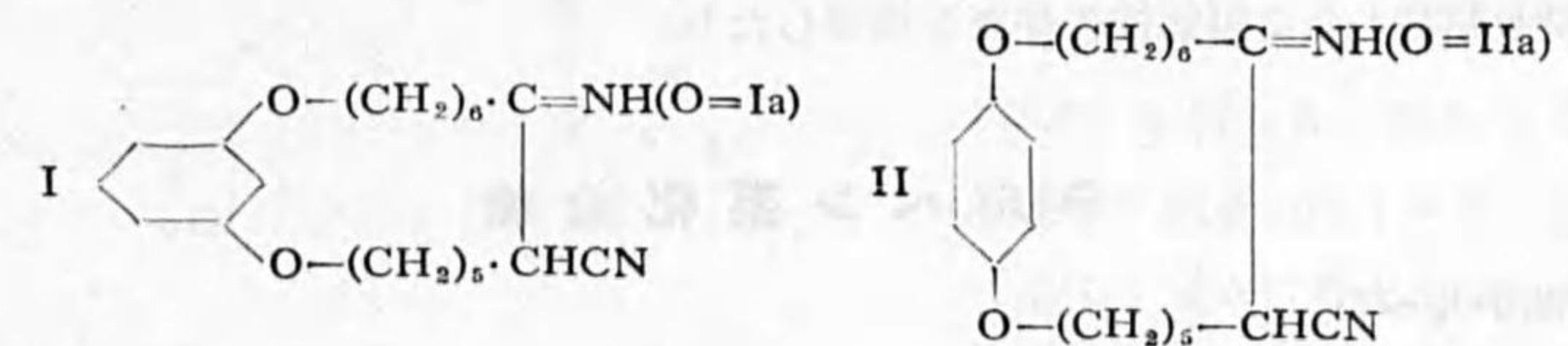


M. Stoll, A. Rouvé (ibid. 1283) は環化の理論的考察を行ひ、環化反應は分子間反應なるべく従つて反應分子間の距離の小なる程、環化速度大なるべきこと、環化が滑かなる爲には分子は分子間反應に及ぼす位置障害を受けざるべき事等を述べたるが、更に兩氏は G. Stoll-Comte ミミもに (ibid. 1289) 14・オキシ・テトラデカン-1-カルボン酸のベンゾールズルホン酸によるラクトン化を物理化學的に詳細に研究し (i) 環化度(單分子環化生成物/重分子環化生成物)は環化恒數に比例し濃度に反比例する (ii) 環化恒數(一分子反應恒數/二分子反應恒數)は一定條件にては環化の難易度に対する量なり (iii) 環化速度は環化度の函數にして反比例をなすこと結論し、特に實驗的に定められた環化度と濃度とより環化恒數に對しては公式を導きたり。又 K. Ziegler, R. Aurnhaumer (A. 1934, 513, 43) は環狀化合物の生成傾向につき考察したり。即ちヂカルボン酸ニトリルをアルキルアニリンのアルカリ金屬鹽と共にエーテルに溶解し煮沸すれば容易に環狀化合物チアン・ケトイミドを興ふ、之を 70% 硫酸と煮沸せば加水分解を受け環狀ケトンとなるを以て (Ziegler, Eberle, Ohlinger; A. 1933, 504, 94) 此反應を利用しケトン收量より環狀ケトンの生成傾向を比較したるなり。尙著者等はケトン收量(次表にて x)のみを以て環化傾向の尺度をなすは

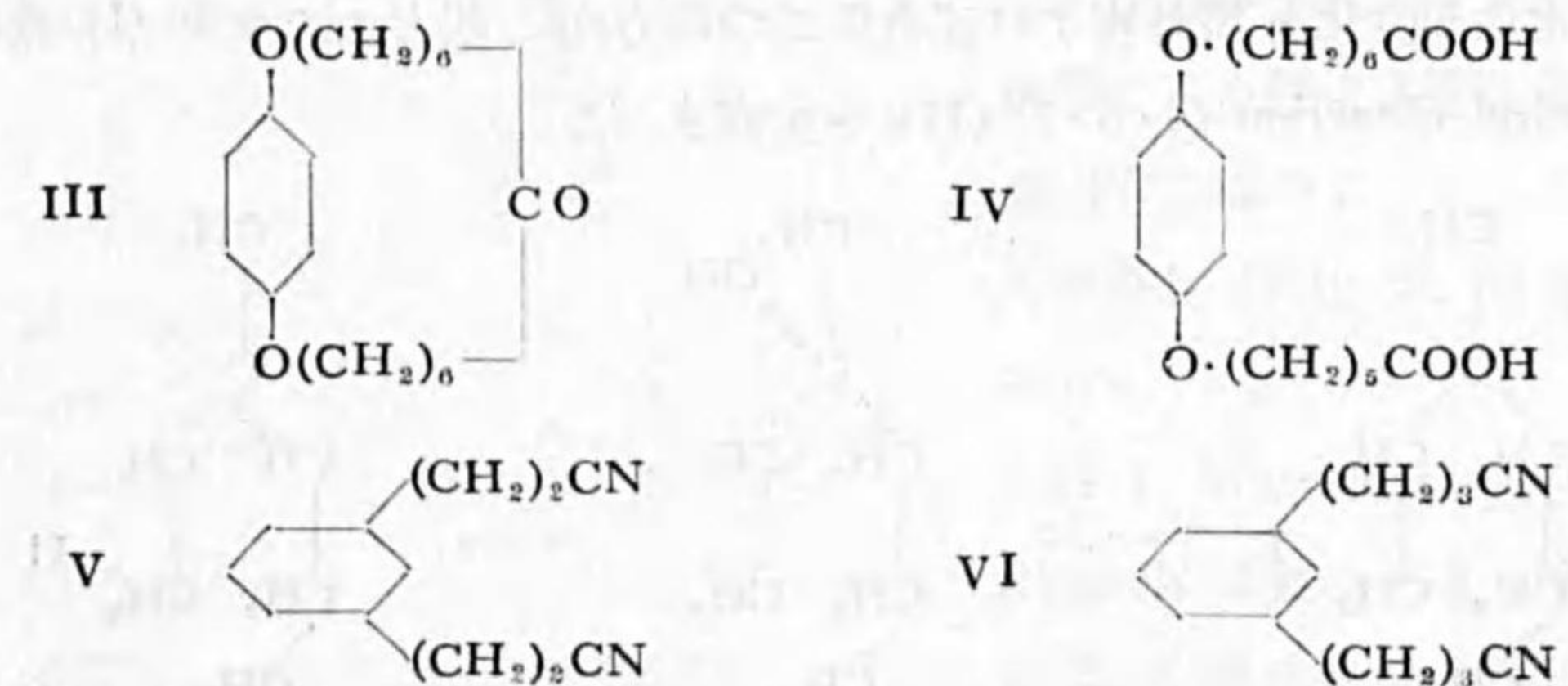
不合理なりし正しくは環化反應の速度を比較すべきものなし、この速度の比較は $x/(100-x)$ の値の比較によりて幾分近く比較し得るものせり。炭素原子 11 以上のもに就き實驗結果を示せば次表の如し。(Ruzicka 等: Helv. 1926, 9, 499 参照).

C の數	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
x	0.5	8	15	60	60	77	70	83	73	79%
$x/100-x$	0.005	0.087	0.177	1.5	1.5	3.35	2.34	4.9	2.7	3.86

最後に K. Ziegler, A. Lüttringhaus (A. 1934, 511, 1) のベンゾール核を含む多環性化合物に関する研究ありたり。即ち m- 及び p- の閉環の問題に関する研究にして、レゾルチン及びヒドロキノンより出發し、夫々その Na 鹽を 1, 6-ヂブロム・ヘキサンと反應せしめてエーテル化し、レゾルチン或はヒドロキノン・ビス-(6-ブロム・ヘキシル)・エーテルを以て之を相當するヂチアニードを経てイミノニトリル I 或は II に閉環せしめたり。收量 53 及び 52%。I

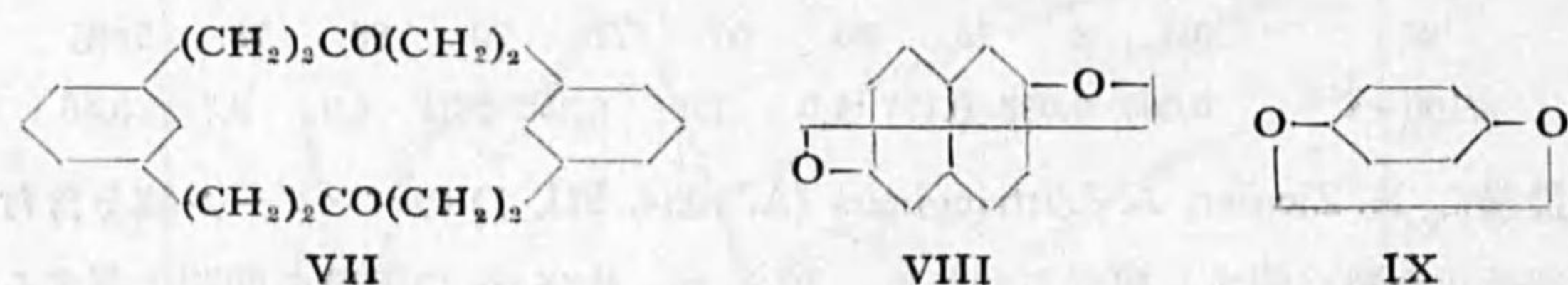


は F. 93~96°, II は F. 138~139° なり。I を注意して鹼化すればケトンニトリル (Ia, F. 93°) を生ず、II を強く鹼化せばヒドロキノン-[7-ケト・トリデカ・メチレン-(1, 13)]-エーテル (III, F. 58~59°, セミカルバゾンの F. 124~126°)



を生じ II より生ずる IIa は空氣中に放置せばヂカルボン酸 (IV, F. 131°) となる。此方法により生成し得る環數の最低度を決定せんこと試み 1, 6-ヂブロム・

ヘキサンの代りに 1, 4-ジブromブタンを使用したり. ヒドロキノンの場合は
 単子分性環の収量は著しく低下しレゾルチン系にては実験は尙未完なり. 又
 デニトリル V 及び VI は単分子の環状化合物を生成せしめずして V よりは
 重合せる樹脂状物質の他にダイマー性の縮合物質 (VII, F. 116~117.5°, デセミ
 カルバゾン は Zp. 274°) を生じ VI よりは二分子性デイミノニトリルの他に資.

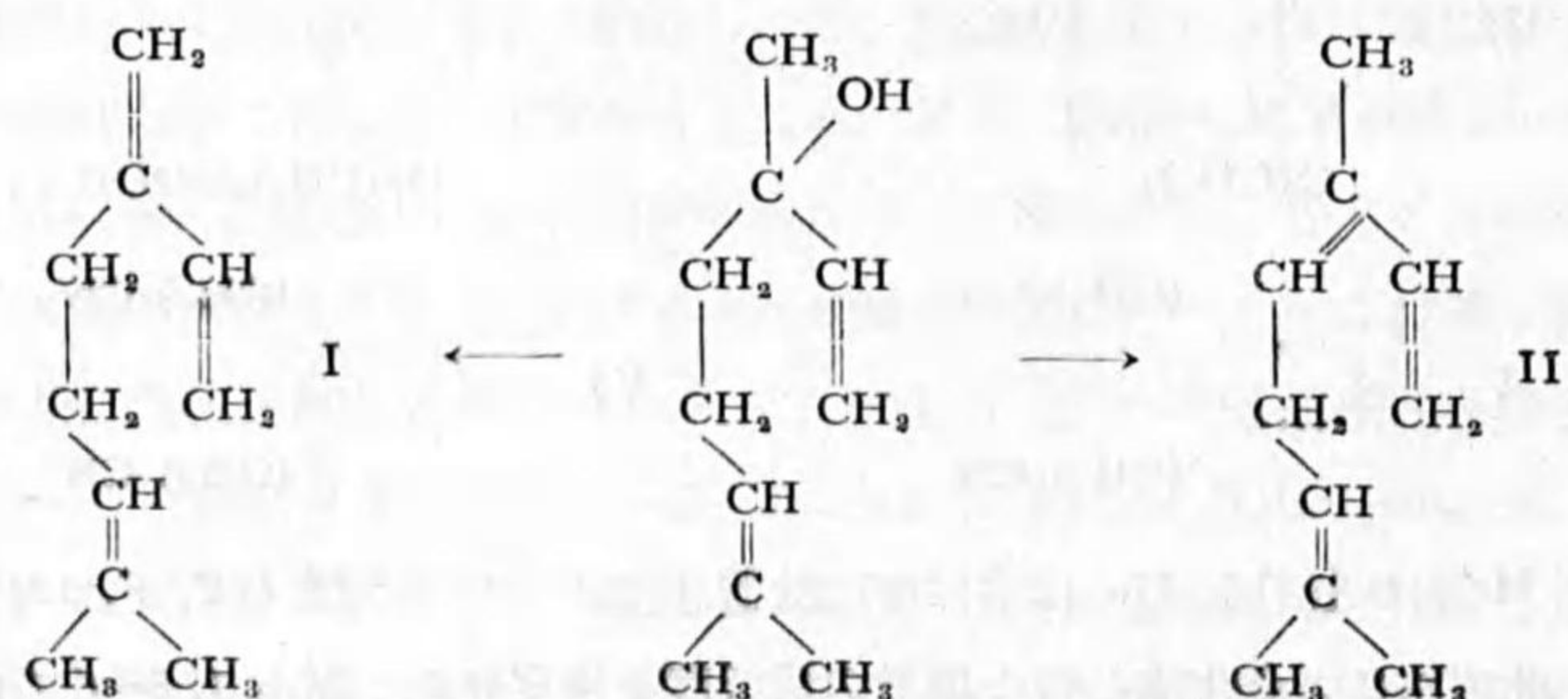


料デニトリルの二倍の分子量を有する無窒素性物質を生ず. 之等より m-環状
 形成物質が 8~10 の環の炭素数で生成するこ及び p-環状形成物質が 19 環
 以下で生成するこは不能なるもの、如しこなしたり. 著者は終りに VIII 型
 或は IX 型の環状エーテルの場合に分子對稱性を有する光學的活性物質の申し
 群を期待しうる可能性の存在を指摘したり.

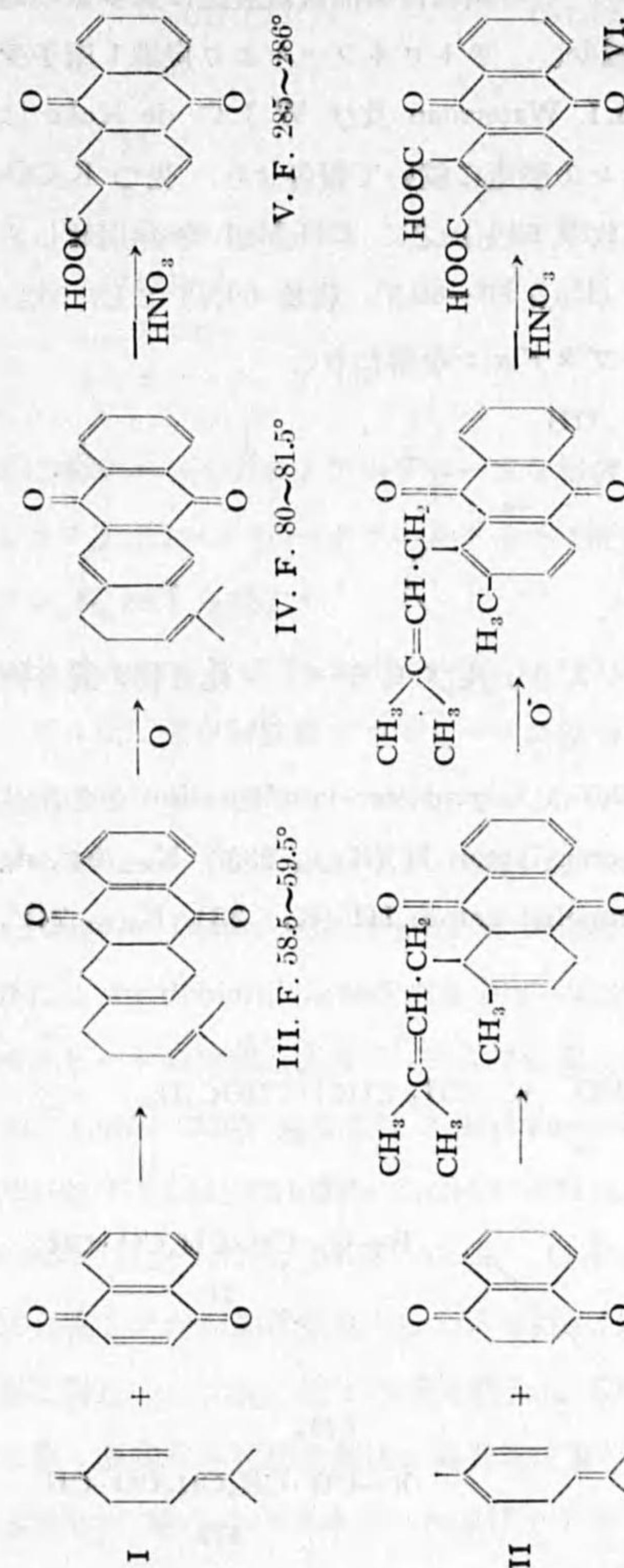
テルペン系化合物

[鎖状テルペン]

従来リナロールの脱水生成テルペンはミルセンなりこされしも夫等の物理恒
 数の比較以外に確實なる證明を缺けり. B. A. Arbusow 及び W. S. Abramow
 (B. 1934, 67, 1942) は此點を遺憾し次の如き實驗を行ひたり. 即ちリナロー
 ルの脱水は異性化を度外視すれば次の二つの方向に起りミルセン (I) 或は 2-
 6-Dimethyl-oktatrien-(2·5·7) (II) を生成すべし.



著者等は先づ Dien-Synthese に依り α-ナフトキノンを縮合せしめ, 此處に得
 たる縮合體を脱水素し, 更に硝酸に依る酸化にて最後に Anthrachinon-2-
 carbonsäure (V) を得たり. 従つてリナロール脱水生成物質は I 式にて表はさ

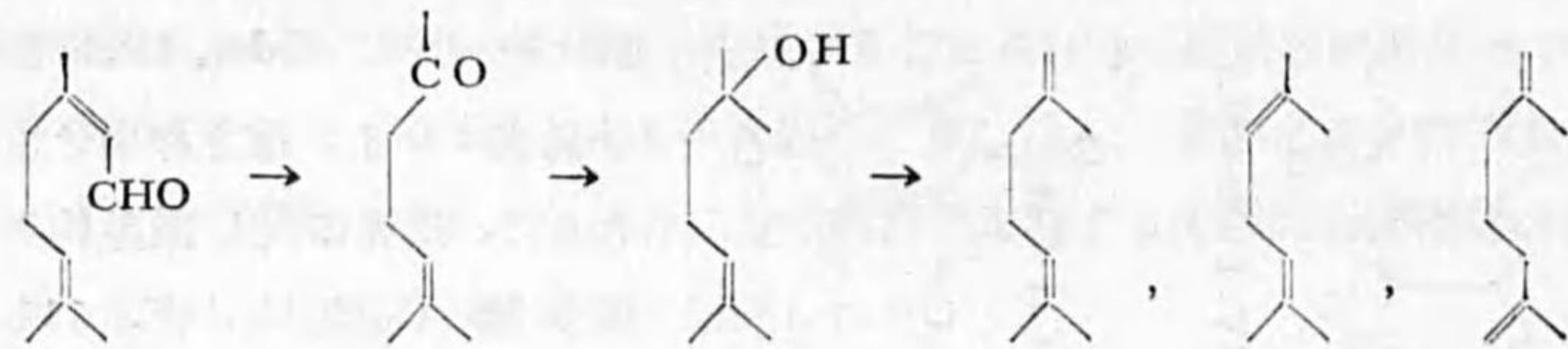


る、ミルセンなるこを明かに
 せり. 若し II なる時は最後に
 Anthrachinon-dicarbonsäure -
 (1. 2) (VI) を生成すべきなり.
 尙イソプロペニル基内の二重結
 合が脱水反應の際移動せざるや
 を確むる爲リナロールの脱水生
 成テルペンに Alder, Diels に倣
 ひ無水マレイン酸を作用せしめ
 たるに, 氏等に反し融點約十度
 低き酸 C₁₄H₂₀O₄ (F. 111 ~
 113.5°) を得たり. 而して其融
 點差異は脱水の際ミルセンの外
 に恐らく僅かに傍生するリモネ
 ン型異性體の分離困難なるため
 ならんこせり.

本邦に於てはリナロールに關
 して持田敏雄氏のリナロールの
 稀酸による變化 (藥學 54, 760).
 藤田安二氏のリナロールの接觸
 的異性化 (日化 55, 6) 等の報告
 あり.

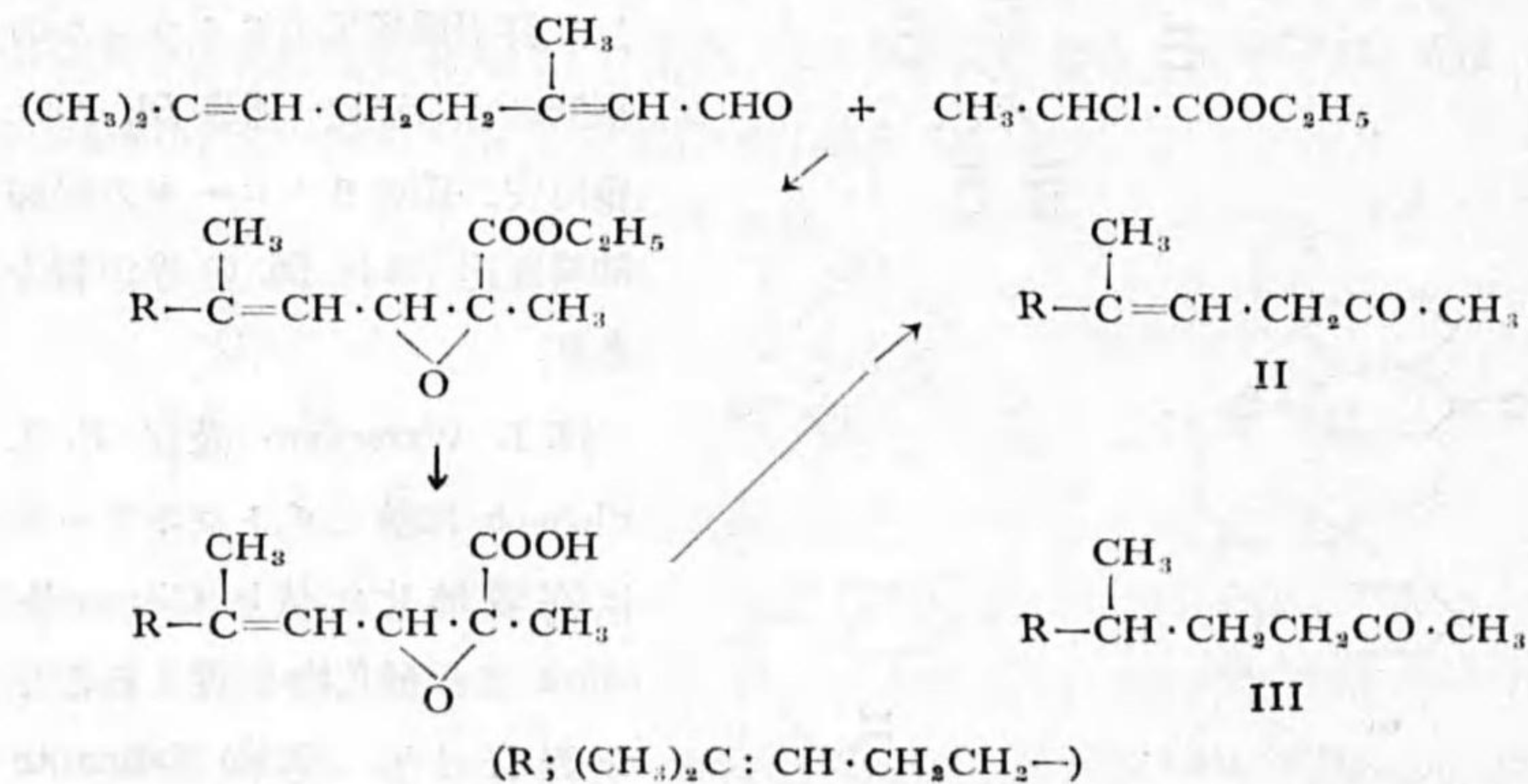
H. I. Waterman 及び E. B.
 Elsbach は曩にチトロネラール
 は空氣酸化に依り Citronell-
 säure と過酸化物を與ふるこ
 を報告せり. 其後 Belinante

(Dessertation, Leiden, 1933) はこの際炭酸瓦斯の発生を認めたり。著者等は再びチトロネラルの酸化に就き精査し1分子の過酸化物より1分子の炭酸瓦斯を放つことを確かめたり。Citronellsäureを除去しKathodenlichtvakuumにて蒸溜し過酸化物に富む物質を得たり。その粘稠性蒸溜残渣液體は尙多量の過酸化物を含むも保存の際その含量を減少し。チトロネラルより炭素1原子少きが如し (Rec. 1934, 53, 730). H.I. Waterman 及び W.J.C. de Koke はチトラールよりジメチル・ヘプタジエンの製造に就いて報告せり。先づ K_2CO_3 法に依りメチルヘブテノンを作り(収率 63%) 之に CH_3MgI を作用せしめ 2, 6-ジメチル-5-ヘブテン-2-オール ($K_{P,14}$ 80~80.5°, 収量 69%) をし、次いで無水フタル酸を熱してジメチル・ヘプタジエンを得たり。

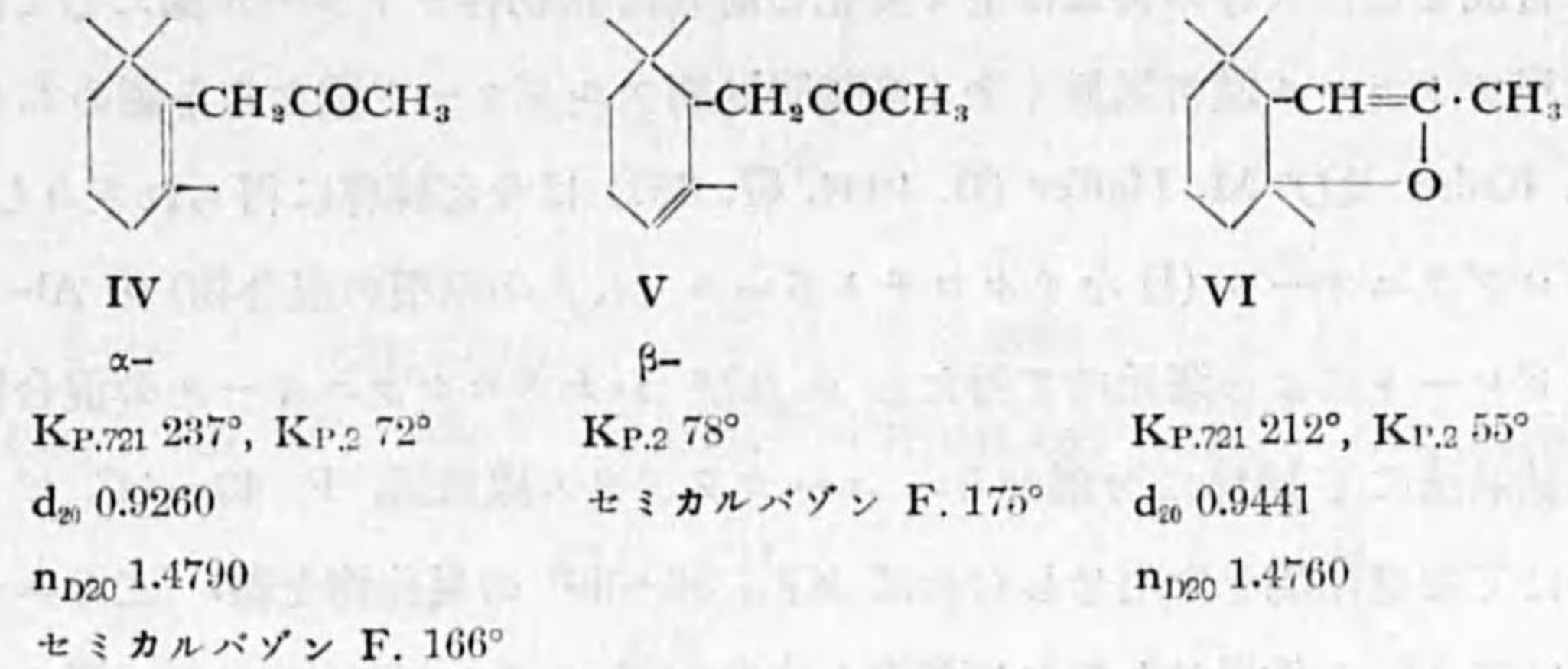


ヘプタジエンは恐らく式の如く 1, 5-, 2, 5-, 及び 1, 6-ジエン化合物の混合物なるべし (Rec. 1933, 52, 1007).

Henri Barbier (Helv. 1934, 17, 1026) は Glycidester-kondensation をテルペンアルデヒドに應用して Methylgeranylketon II ($K_{P,721}$ 238°, $K_{P,2}$ 94°, d_{15}^{20} 0.8796, n_{D20} 1.4598) 及び Methylcitronellyl-keton, III ($K_{P,2}$ 83°, $K_{P,733}$ 241°, d_{20} 0.8518, n_{D20} 1.4505) を合成せり。



更に著者はメチルゲラニルケトンに硫酸或は磷酸にて處理して環状ゲラニル・メチルケトン (α -, IV, 及び β -異性體 V) と環状オキシド VI を得たり。



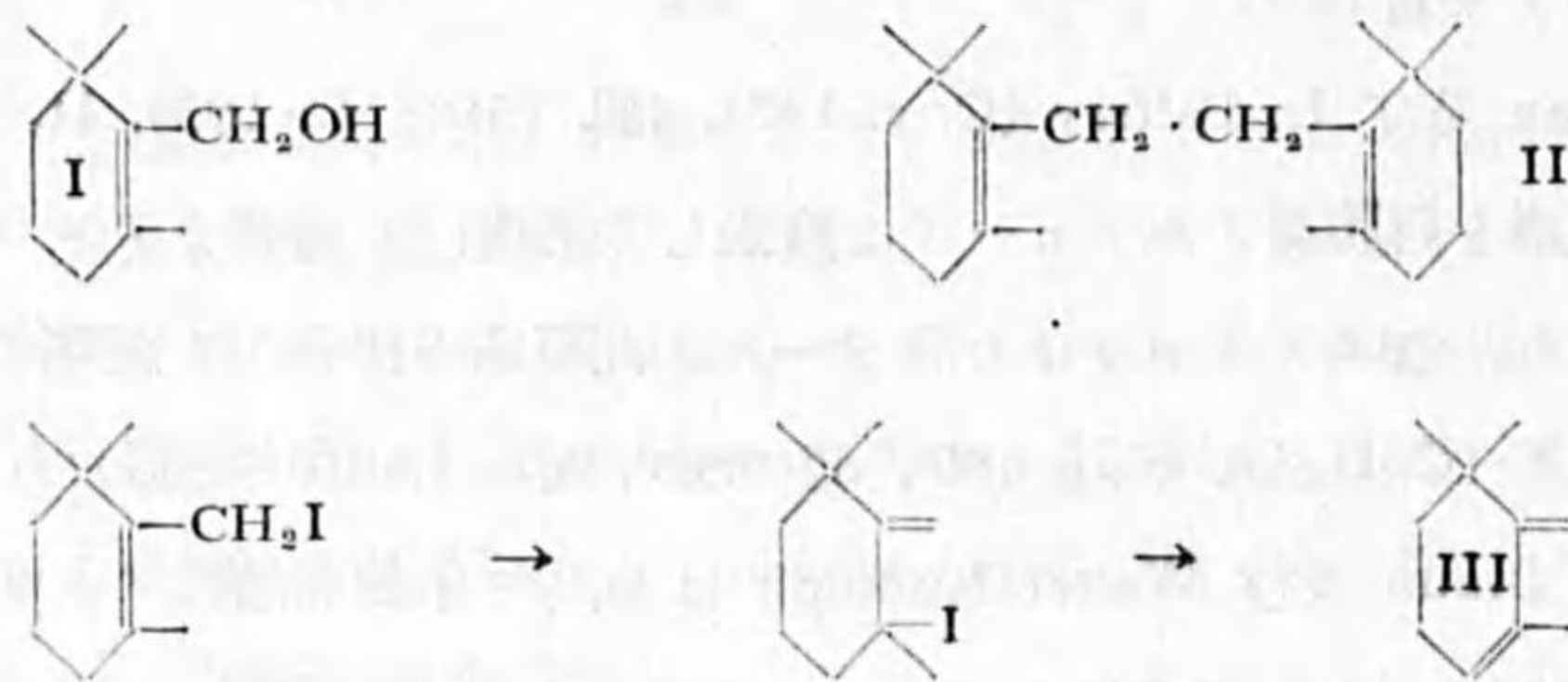
更に本ケトンにアセトアルデヒドを縮合せしめ Methyl- ϵ -ionon の異性體なるエチリデン・メチル・ゲラニルケトン (快香, $K_{P,2}$ 104°, d_{20} 0.8929, セミカルバゾン F. 89°) を得たり。

S. Sabetay 及び L. Palfray (C. r. 1934, 198, 1513; C. 1934, II, 249) はカニザロ氏反應を脂肪屬アルデヒドに擴張して常法にて得難きアルコールの製造成功にせり。即ちヒドロチトロネラルに此反應を應用して純粹のヒドロチトロネロール ($C_{10}H_{22}O_2$, $K_{P,15}$ 156°, d_{20}^{20} 0.935, n_{D20} 1.4610) を得たり。

Julius v. Braun 及び Walter Rudolph は α , β -不飽和酸のアニリドより導きたる Imidchlorid を酸化第1クロムにて還元して相當する α , β -不飽和アルデヒドの數種を合成し (B. 1934, 67, 269) 更に香氣に關して記載せり。(ibid. 1735) 著者等は Citrylidenessigsäure より Citrylidenacetaldehyd, $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH:CH \cdot CHO$ ($K_{P,0,15}$ 81~82°, d_{15}^{20} 0.9272, n_{D20} 1.5250, M.R. 58.66. $C_{12}H_{18}OF_3$ としての計算値 56.4) を純粹に合成し之が鈴蘭香を有するを認めたり。然るに此アルデヒドの CHO 基に對し α -位置に於て水素の代りに CH_3 のある Citrylidenpropionaldehyd は全く無臭なれば構造集成が其香氣に著しき影響を與ふるを指示するものせり。更にチトロネラル及びテトラ・ヒドロチトラールより夫々 Citronelliden-acetaldehyd ($K_{P,12}$ 108~110°, d_{15}^{20} 0.91595, n_{D20} 1.4733, M.R. 55.4 計

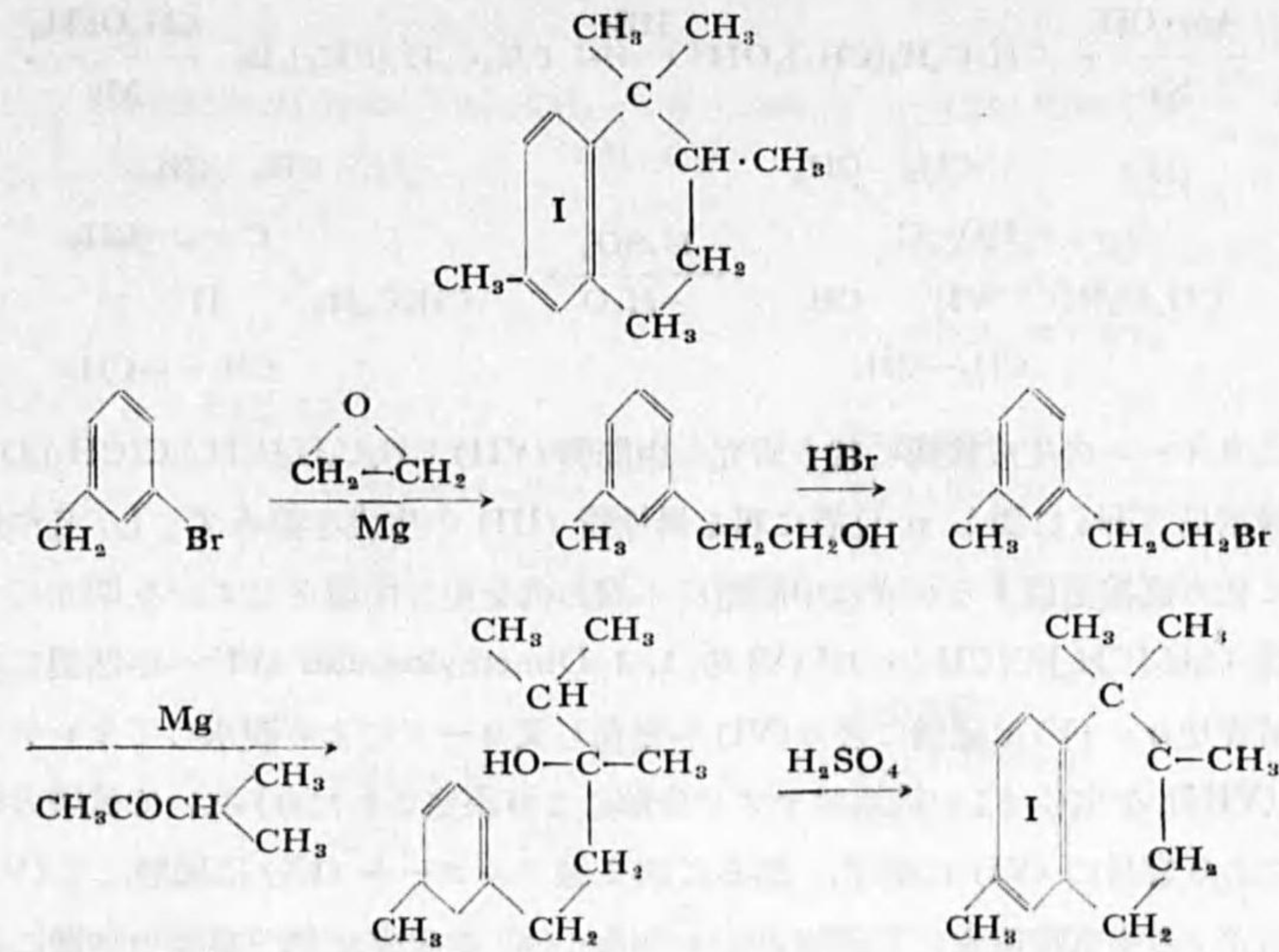
算値 56.7) 及び Tetrahydrocitraaldehyd (K_{P.14} 122~125°, d₄²⁰ 0.8486, n_{D18} 1.4586, M.R. 58.64 計算値 57.16, セミカルバゾン F. 142°) を著者の方法にて合成せしに夫等の香氣は全く變化し前者は脂肪性チトラール様にして後者は最早チトラール様香氣無く全く高級脂肪屬アルデヒド様なるを認めたり。

R. Kuhn 及び M. Haffer (B. 1934, 67, 357) は今迄純粹に得られざりし β-チクロゲラニオール (I) をチクロチトラール (α, β の兩型の混合物) の Al-イソプロピレートによる還元にて得たる α 及び β-チクロゲラニオールの混合物より再結晶法にて純粹に分離せり。ユーカリプタス様香氣, F. 43~44°, ピリヂン中にて三臭化磷を作用せしむれば K_{P.11} 96~99° の臭化物を得。之をエーテル中にて Mg を作用せしむれば臭素を失ひてヂ・チクロゲラニオール (恐らく II F. 116°) となり, 又 KI を作用せしむればテルペン様香氣ある炭化水素 (K_{P.11} 48.4~49°, d₄²⁰ 0.843, n_{D21} 1.4772, 恐らく III) を生ず。

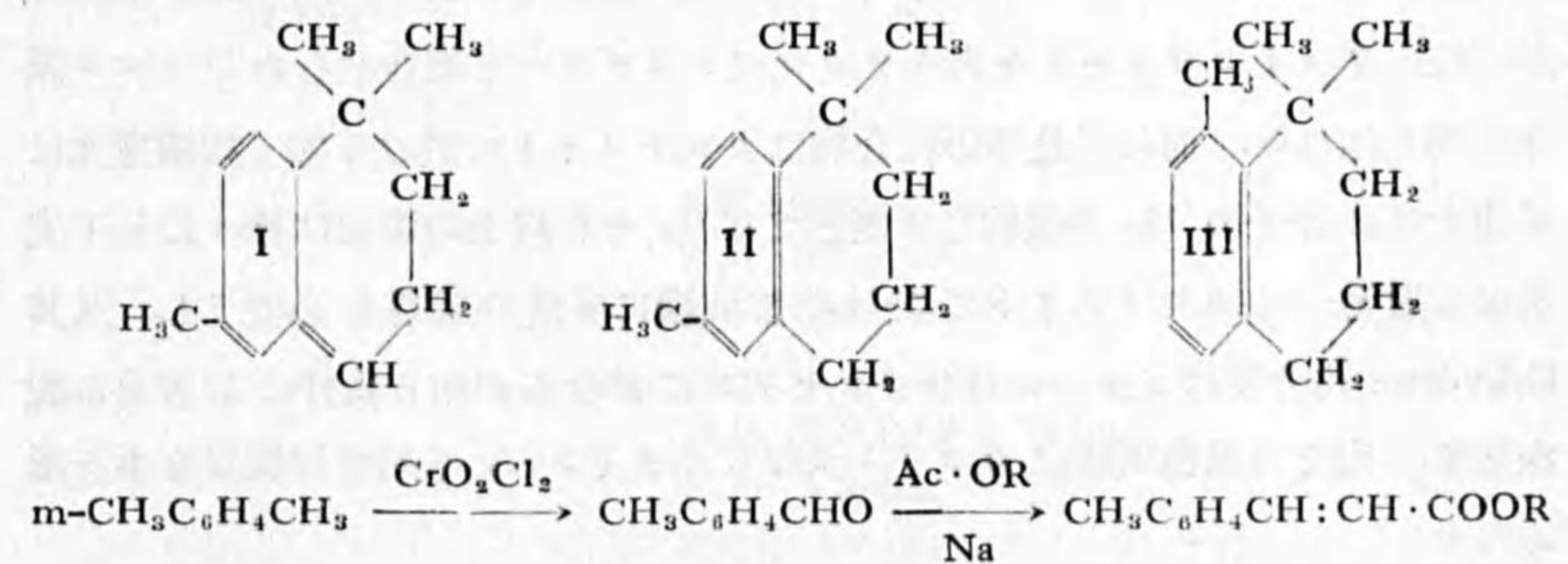


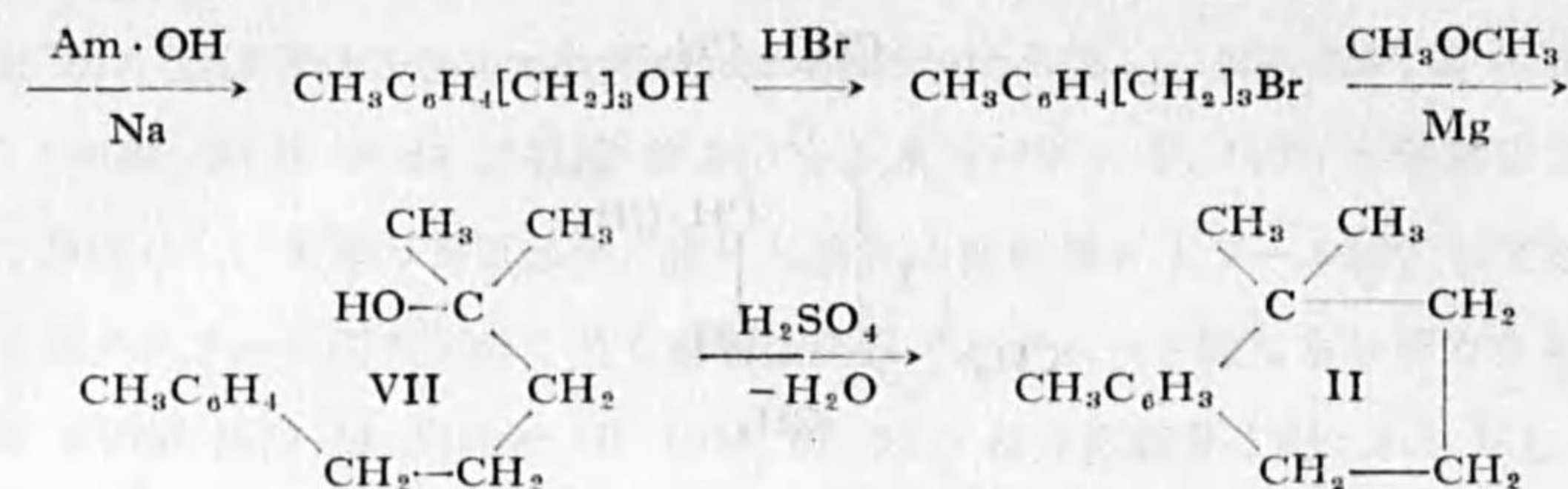
尙 β-チクロゲラニオールをアセト・ブロム・グルコゼに作用せしめて β-チクロ・ゲラニオール-β-d-グルコシドテトラ・アセテート (F. 164°) を得。之を Ba(OH)₂ にて分解し β-チクロ・ゲラニオール-β-グルコシド (F. 74~75°) を得たり。

昨年 L. Ruzicka, C.F. Seidel 及び H. Schinz (本年報第 1 號 112 頁) によりイレンは 1, 1, 2, 6-Tetramethyltetralin (I) なりとされたるが Marston Tayler Bogert 及び Percy Max Apfelbaum は次の Schema により之を合成し, 其恒數 (K_{P.10} 120°~125°, n_{D20} 1.511) はイレンと一致するを認めたり (Science, 79, 280).

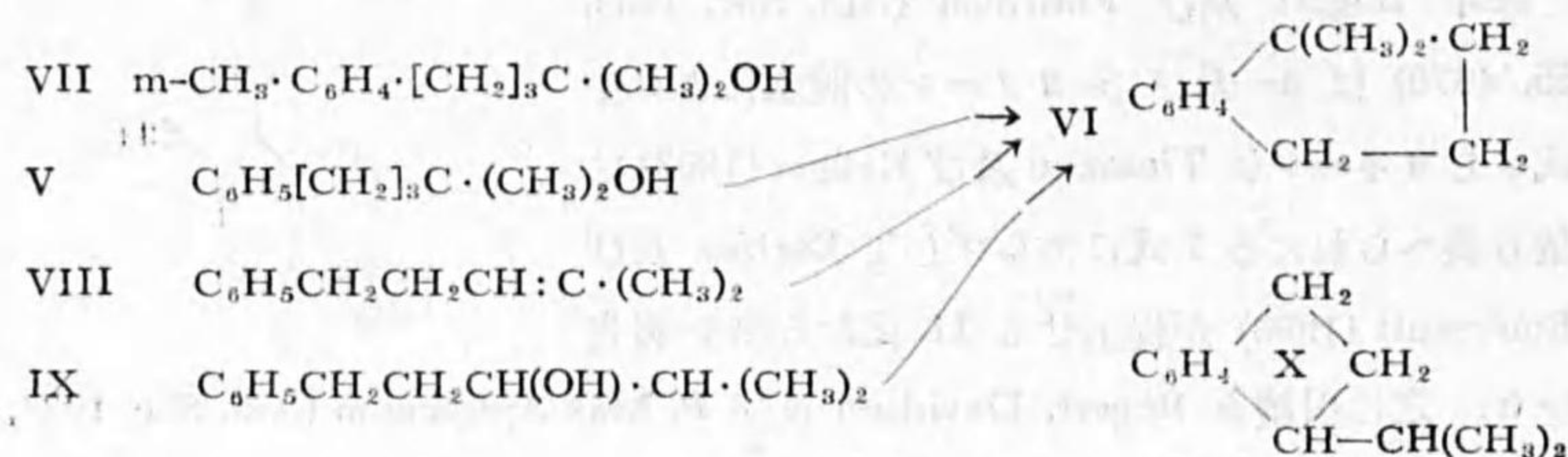


昨年 Bogert 及び Fourman (Am. Soc. 1933, 55, 4670) は α- 及び β-ヨネーンの脱水により生成するヨネーンは Tiemann 及び Krüger (1893) に依り與へられたる I 式にあらずして Barbier 及び Bouveault (1896) が提示せる II 式なる事を報告せり。之に引續き Bogert, Davidson 及び P. Max Apfelbaum (Am. Soc. 1934, 56, 959) は本問題につき研究を續け, 先づヨネーンを m-キシロールより次の Schema により合成し (II) なることを支持し,

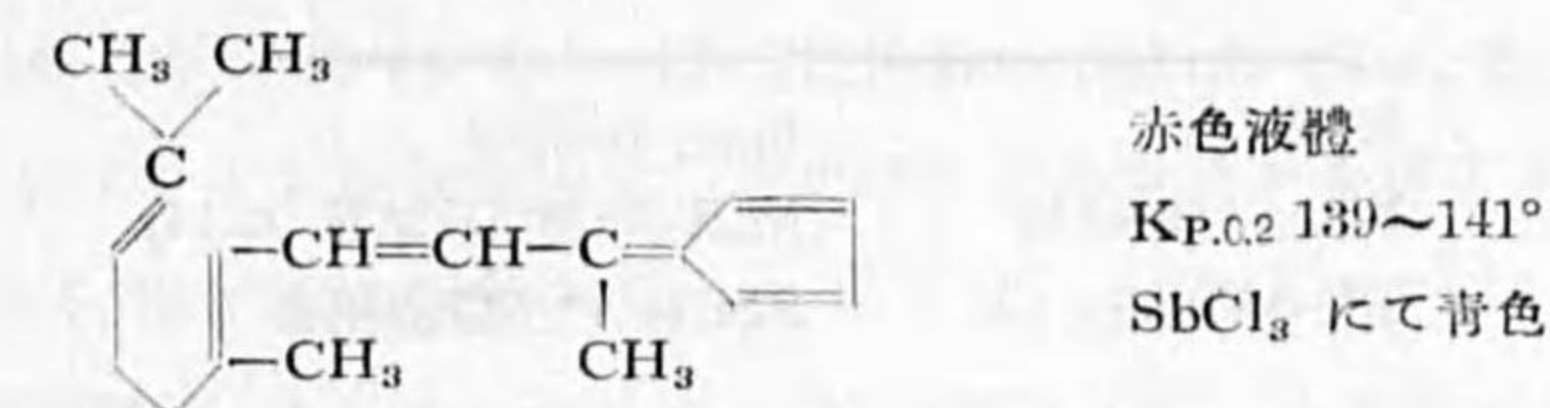
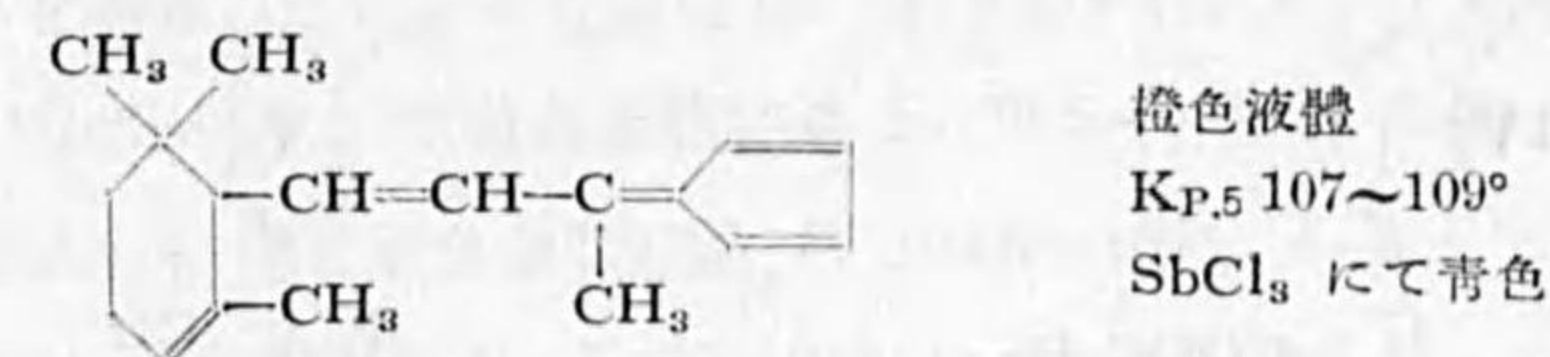
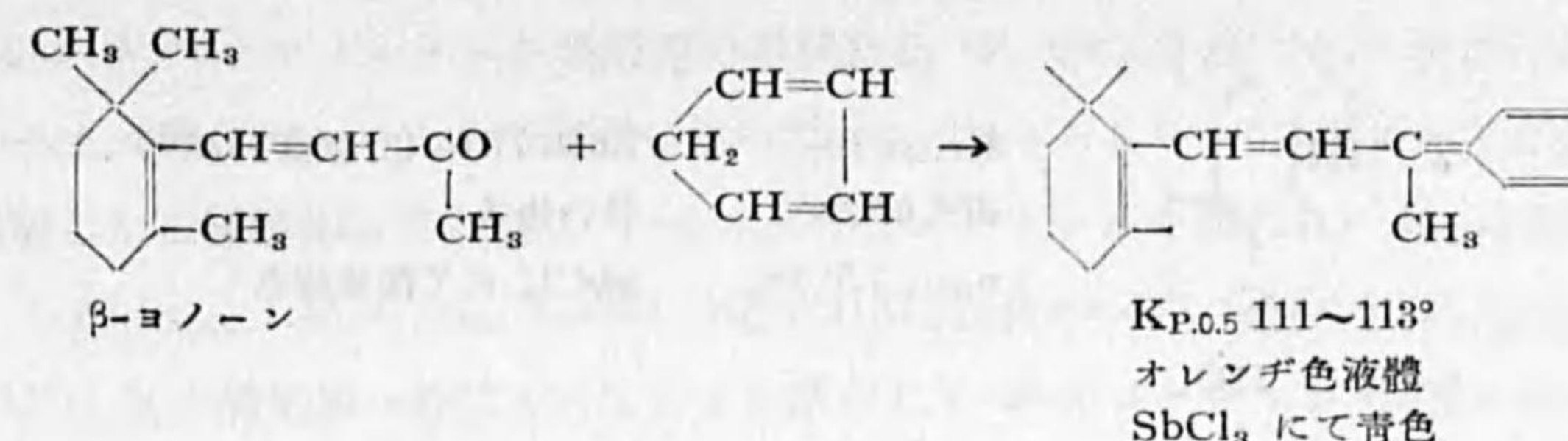




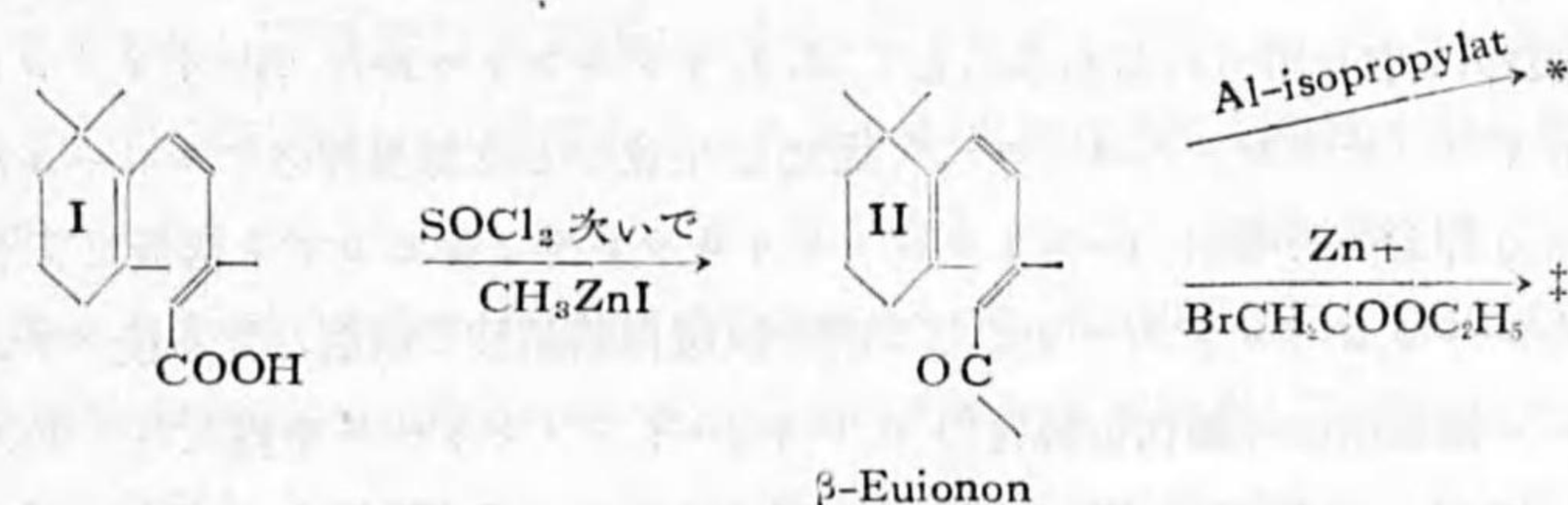
更にヨネーンの生成機構に就き研究中間體 (VII) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}_2]_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ の脱水は CH_3 に対し p-位置に起る異性體 (III) の生成を認めずし、且つ脱水に依り直接閉環するか或は中間體に不飽和物を生じ閉環をなすかを明かにする爲 $\text{C}_6\text{H}_5[\text{CH}_2]_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ (V) の 1, 1-Dimethyltetralin (VI) への閉環に就き精査せり。(V) は硫酸に依り (VI) へ變化し又ヨードにより脱水してオレフィン (VIII) を生じ (この構造はオゾン分解により決定されたり) 次いで硫酸の作用により容易に (VI) に變ず。然るに第 2 級アルコール (IX) は硫酸にて (VI) を生成するも直接脱水にて豫期さる、Indan (X) を生成せず。是等の事實により此ヨネーンの生成の際も中間體としてオレフィンの出現が至當なりとせり。



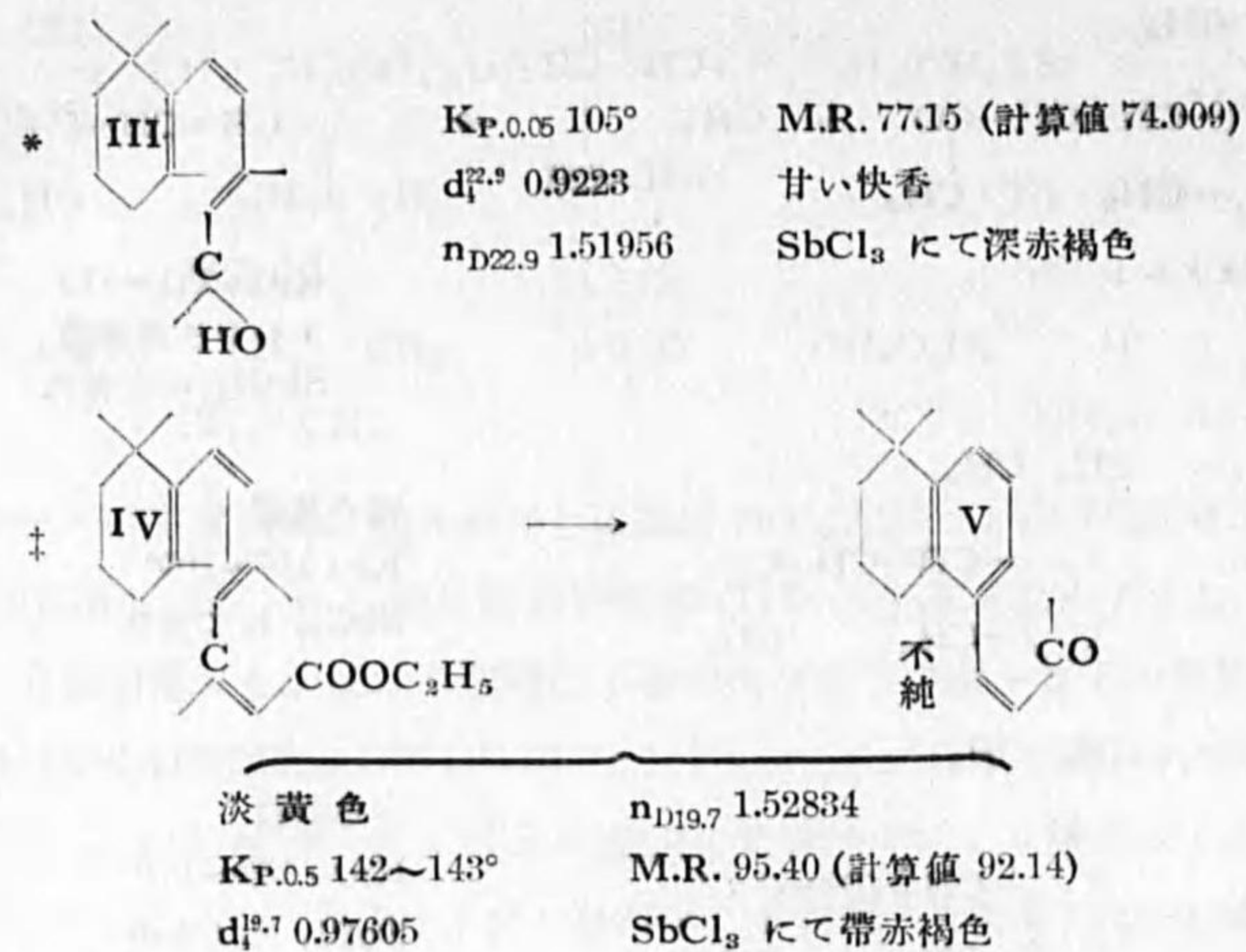
カロチン或はビタミン A 類似の化合物としてヨネーン核を含む化合物の研究多数あり。E.P. Kohler 及び J. Kable (Am. Soc. 1934, 56, 2756) は α -, β - 及び プソイドヨネーンを夫々チクロペンタジエンに縮合せしめフルベン系化合物を作れり。而して是等の化合物はカロチノイドに於ける如く接觸還元にて速かに 1 分子の H_2 を吸収して無色となり、それ以上の還元は徐々にして完全なる還元にはカロチノイドに於けると同様に多量の觸媒を必要とし、又其 Dihydro- 化合物はピキシン及びクロセチンに於けるが如き條件にて容易に脱水素す。尙その呈色反應はカロチン又はビタミン A と殆ど同様なる事を認めたり。



又 Harry Willstaedt (Svensk kem. Tidskr 46, 61; C. 1934, II, 1620) も β -ヨネーンにチクロペンタジエンを縮合せしめフルベン化合物を得、SbCl₃ にて深青緑色を呈するを記載せり。P. Karrer, R. Morf (Helv. 1934, 17, 3) は 1930 年度に引き続き 2-Methyl-4-[1', 1', 3'-trimethylcyclo-hexen-(2')-yl-2']-butadien-(1, 3)-carbonsäure-1 (I) より次の如き過程を経て高度の不飽和の β -ヨネーン核を含む化合物を造り其性質を記載せり。



淡黄色液体
Kp.0.1 105~106°
d₄¹⁵ 0.9456
n_D^{17.5} 1.5430
M.R. 77.38 (計算値 72.49)
ヨネーン様香氣
SbCl₃ にて橙褐色



是等の新物質 (II, III 及び V) はその構造に於てビタミン A に類似する所あるが故にその作用を確めんとして合成せしものなるも、動物試験の結果その作用を認めざりき。

[單環性テルペン]

本年もメントールに関する多数の研究発表あり。中にも特に注目すべきは J. Read 及び J. Grubb 等 (Soc. 1924, 313) によりネオ・イソメントールの2種が純粹に取り出されたる事にして d, l-イソメントールを Al-イソプロピレートとイソプロピルアルコールにて還元し生成せる立體異性のアルコール混合物中より理論の半量の p-ニトロベンゾイルクロリドをピリジン溶液にて作用せしめ p-ニトロベンズエートとして之を反覆再結晶して精製したる後メチルアルコール性加里にて鹼化し純粹の d, l-ネオ・イソメントールを得たり。F. 14°, ネオ・メントール様香氣, $K_{P,5} 81^\circ$, $n_{D17} 1.4676$, $n_{D60} 1.4504$, p-ニトロベンズエート, $C_{17}H_{23}O_4N$ 。黄色針狀結晶 F. 63~64°, 3, 5-ジニトロ・ベンズエート, $C_{17}H_{25}O_6N_2$ 。無色葉狀結晶 F. 73~73.5° (d, l-ネオ・メンチル-3, 5-ジニトロ・ベンズエート, F. 129~130°) 又 d-ネオ・イソメントールは l-ピペリトンを 100° 以下にて觸媒を用ひて水素添加を行ひ、アルカリを加へ蒸氣蒸溜にて遊離のメントールを取り出し、之を石油エーテルに溶解せしめ 100% 磷酸にて處理

し、d-ネオ・イソメントール磷酸鹽の針狀結晶 (F. 60°) を得たり。次にこれに p-ニトロ鹽化ベンゾイルを作用せしめてメンチル・ニトロ・ベンズエートとして精製したる後鹼化して純粹の d-ネオ・イソメントールを得たり。 $K_{P,7.5} 84.2^\circ$, F. -8°, $n_{D18} 1.4674$, $n_{D60} 1.4503$, $d_4^{18} 0.9131$, $[\alpha]_D^{18} +0.07^\circ$, $[\alpha]_D^{18} +0.14^\circ$, $[\alpha]_{516}^{18} +0.15^\circ$ 。其立體の單一性は CrO_3 により酸化して d-イソメントン ($[\alpha]_D^{18} +90.60^\circ$, $n_{D17} 1.4548$) を得るこゝにより立證せり。d-ネオ・イソメントール-p-ニトロ・ベンズエート $C_{17}H_{23}O_4N$ 。帶黄色菱狀結晶 F. 72.5~73°, 3, 5-ジニトロ・ベンズエート $C_{17}H_{25}O_6N_2$ 。殆ど無色針狀結晶 F. 100.5~101°, d-カンフル-10-スルフォネート $C_{20}H_{34}O_4S$ 菱狀結晶, F. 69~70°, l-カンフル-10-スルフォネート, 針狀結晶, F. 84~86°。又 H. Schmidt 及び Leo Schulz (Ber. Schimmel 1934, 97) は d-イソメントンを接觸還元してナフチルウレタンを経て活性のネオ・イソメントールを作り次の恒数を與へたり。 $K_{P,760} 214\sim 215^\circ$, $a_D -0^\circ 20'$, $d^{15} 0.917$, $n_{D20} 1.46698$, ナフチルウレタン F. 105~106°, フタレート F. 85~86°, アセテート $K_{P,760} 228^\circ$, $d^{15} 0.935$, $n_{D20} 1.44972$ 。又 J. Read 及び J. Grubb (Chem. and Ind. 1934, 53, 52) は l-メントールより d-ネオ・メントールの製法を改良し良收量に得る方法を發見せり。先づ l-メントールをベツクマン氏酸化液にて酸化して l-メントンとし、次いで Ponndorf 法により還元し l-メントールと d-ネオ・メントールの混合物を作り、此兩者の p-ニトロ・ベンゾイルクロリドに對する反應速度の著しき差異 (16.3:1) を利用して先づ l-メントールをエステルとして分離し未反應のネオ・メントールを更に p-ニトロ・ベンゾイルクロリドと作用せしめ、生成せるエステルを再結晶法にて精製の後鹼化して純粹の d-ネオ・メントールを得たり。d, l-メントールの分割に就いて 2, 3 の報告あり。Alex. McKenzie 及び E. Margaret Luis (Soc. 1934, 715) は (-)-Mandelsäure-d, l-menthylester を石油エーテルより再結晶して d-メンチルエステルを分割し之をアルコール性 NaOH にて鹼化して d-メントール (F. 42~43°) を得るこゝに成功し、d, l-メントールより d-メントールの分割の一法を提示せり。又 J. Clark 及び J. Read (Soc. 1933, 167) は Menthoxy-essigsäure を使用して分割したると同様にして Menthylglycin により分割せり。即ち $ClCH_2COOCl$ と d, l-メントールにより先づ d, l-メンチル・クロロアセテート $ClCH_2COOR$ (d, l) ($K_{P,9.5} 130^\circ$, $n_{D15} 1.4671$) を作り次いで l-メンチルアミンと

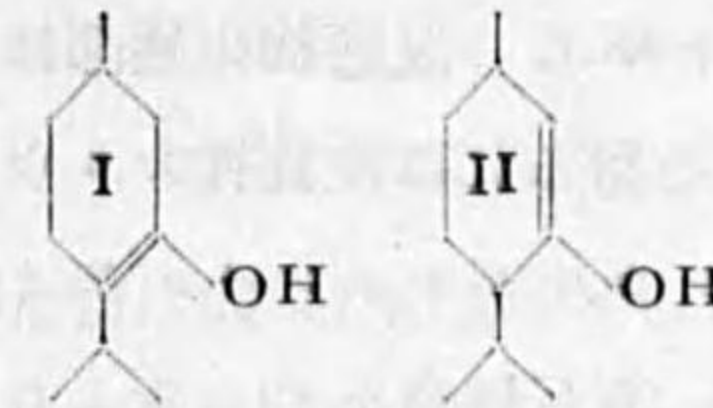
作用せしめて d, l-Menthyl-l-menthylglycin (蠟様固体, $[\alpha]_D - 43.0$ (CHCl₃)) を作り, 之をメタノールより數回再結晶して KOH にて分解し, 水蒸氣蒸溜して d-メントール (K_{P.12} 98°, F. 42~43°, $[\alpha]_D + 50.6$ [CHCl₃]) を得たり. 或は又粗製の d, l-Menthyl-l-menthylglycin の硫酸鹽を作り先づアセトンより再結晶し次いで酒精 + アセトンの混液より再結晶し純粹の l-メンチルエステル ($[\alpha]_D - 91.8^\circ$) を得たり. 母液より回収せる粗製の d-Menthyl-l-menthylglycin はメタノールより再結晶して純 d-メンチルエステル ($[\alpha]_D - 2.7^\circ$) をなし, 夫々鹼化して純粹の d- 及び l-メントールを得たり. 又 N-Acetyl-l-menthylglycin に先づ SOCl₂ を次いで d, l-メントールを作用せしめ, 得たる反應物をメタノールより再結晶して d-Menthyl-N-acetyl-l-menthylglycin ($[\alpha]_D + 23.8^\circ$) を得. 之を鹼化して純粹の d-メントールを得たり. 收量 7.5%. 最後に J. Walker 及び J. Read は Oxymethylen-d-campher が第 1 及び第 2 級鹽基の分割に使用可能なることに注目し, 之を d, l-アルコールの分割に試みたり. (Chem. and Ind. 1934, 53, 53). 氏等は先づ Chlormethylen-d-campher (Oxymethylen-d-campher + SOCl₂ より) を Na-l-menthylat をにより作れる l-Menthoxymethylencampher を 10% アルコール性 KOH にて加水分解するも l-メントールは光學的に變化なく再生することを認めれば, 更に d, l-Menthoxymethylencampher (F. 75~76°, $[\alpha]_D + 150^\circ$) を同様にして作り, 再結晶を繰返し分割を試みたるも諸性質毫も變化せず, 従つて鹼化するも d, l-メントールを再生するのみにしてその目的を達せざりしことを述べたり.

次にメントールの製造に關してメントン, メンテノン, チモール等の水素添加の際生ずる混合物より d, l-メントールを工業的に 磷酸を用ひて分割する研究あり. (J. William Blagden 及び Walter E. Huggett; Soc. 1934, 317), d, l-メントール及び他の異性體も H₃PO₄ 再結晶法にて各異性體を分離することを

l- 及び d, l-メントールの H ₃ PO ₄ 1 分子化合物	F. 74°
d- 及び d, l-ネオ-	86°
d, l-イソ-	46°
d-ネオイソ-	60°

尙 α-テルピネオール, ボルネオール, イソボルネオール, ヘンヒルアルコール, チクロ・ヘキサノール, tert-ブチルアルコールも 磷酸三分子化合物を作るこゝ.

P.D. Bartlett 及び J.R. Vincent はメントンの酸性媒によるエノール化に就き研究せり (Am. Soc. 1933, 55, 4992). 即ち l-メントンは次の 2 種の可能な

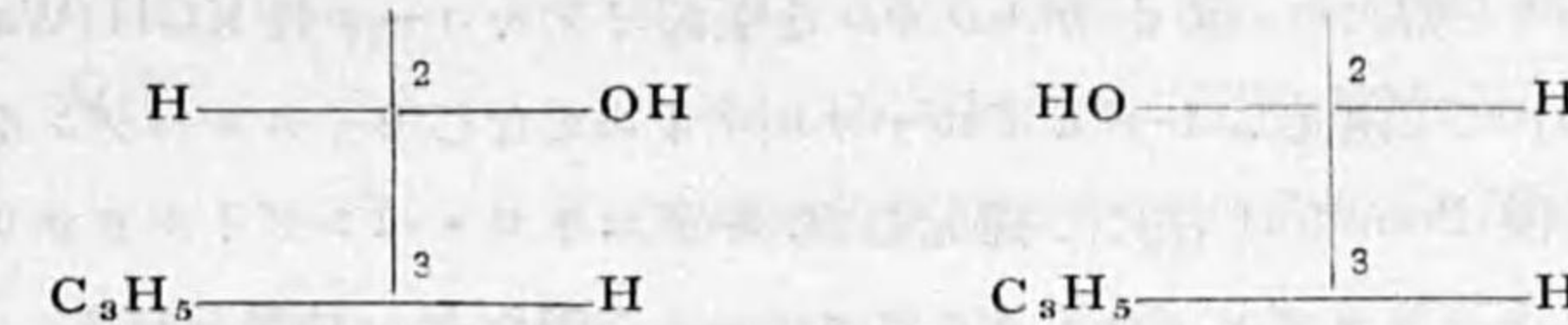


るエノール型あり. 此兩者の割合を l-メントンの水醋中にて硝酸による Inversion 速度及び水醋中に於けるヨード化の速度より計算し 79% まで I 式なる事を認めたり.

Carvon 系化學に對しては John Read 及び Robert G. Thonston 等の貢獻あり. 先づ第 1 報 (Soc. 1934, 226) に於て葛縷子油より得たる d-カルヴォン ($[\alpha]_D$ ca. +62°) を Pd(OH)₂-CaCO₃ 接觸劑にて水素添加して l-カルヴォメントン (K_{P.16} 98~99°, n_{D20} 1.4552, $[\alpha]_D - 30.62^\circ$) を得たるも之は異性體の混合物なりと見し, 立體的に單一の l-カルヴォメントンは d-カルヴォメントールを CrO₃ にて酸化して得たり ($[\alpha]_D - 6.0^\circ$ K_{P.16} 96~96.5°, n_{D17} 1.4548). 之は本系中最少の $[\alpha]$ を有し, 而してこの價の僅少なること及びカルヴォメントンのオキシム化の際の收量等より第 2 の異性體たる l-イソカルヴォメントンは $[\alpha]_D$ 約 -90° の値を持つならんをせり. カルヴォメントンの最高の $[\alpha]_D$ は前述の如くカルヴォンを Pd·(OH)₂-CaCO₃ にて還元したる場合にして然も $[\alpha]_D - 30.6^\circ$ に過ぎざれば l-カルヴォメントン ⇌ l-イソカルヴォメントンの平衡は相當するメントンの場合より著しく左側に偏せり. 又カルヴォメントン ($[\alpha]_D - 26.6$) を濃鹽酸, 濃硫酸或は NaOC₂H₅ を處理すれば $[\alpha]_D$ は夫々 -16.6, -16.8, -14.9 に減少す. 又カルヴォメントン ($[\alpha]_D - 21.2^\circ$) より得たるセミカルバゾン (F. 170~171°, $[\alpha]_D - 30.4$) を數回アルコールより再結晶するに F. 192°, $[\alpha]_D - 13.25$ となり, 之を磷酸三水蒸氣蒸溜に附して分解すれば $[\alpha]_D - 14.46^\circ$ のカルヴォメントンとなる. 立體的純粹の d-カルヴォメチルアミンは l-カルヴォメントン・オキシムをナトリウムメアルコールにて還元して 92.5% の好收量を以て得られたり. K_{P.165} 89.8~90°, d₄²⁵ 0.8505, n_{D25} 1.4578, $[\alpha]_D + 12.47^\circ$, 鹽酸鹽 F. 250° 以上, $[\alpha]_D + 12.2^\circ$ (水), 蟻酸鹽 F. 152°, $[\alpha]_D + 12.1^\circ$ (水), 酸性酒石酸鹽 (一分子結晶水), F. 143~144°, $[\alpha]_D + 20.1^\circ$ (水). d-カンフル-10-スルフォネート, F. 138~140°, $[\alpha]_D + 19.5$ (水), l-カンフル-10-スルフォネート,

F. 144~145°, $[a]_D^{25} - 8.4^\circ$ (水), アセチル化物 F. 160~161°, $[a]_D^{25} + 67.8^\circ$ (CHCl_3), プロピオニル化物 F. 128~129°, $[a]_D^{25} + 65.7^\circ$ (CHCl_3), ブチリル化物 F. 123~124°, $[a]_D^{25} + 59.4^\circ$ (CHCl_3), n-ヘキソイル化物 F. 104°, $[a]_D^{25} + 55.5^\circ$ (CHCl_3), n-オクティル化物 F. 97~98°, $[a]_D^{25} + 50.0^\circ$ (CHCl_3), フェニルアセチル化物 F. 177°, $[a]_D^{25} + 41.7^\circ$ (CHCl_3), ベンゾイル化物 F. 161°, $[a]_D^{25} + 45.1$. 反応物の残部は他の異性体 l-ネオ・カルヴォメンチルアミンなり. 之を得るには左旋性カルヴォメントンを蟻酸アミドを熱し生成したるフォルミルカルヴォメンチルアミン類の混合物を水より分別結晶せしめ, 次いで酸性 d-酒石酸鹽を作り水より分別結晶して得るを便利す. 其恒数は: $K_{P,16} 87.8 \sim 88^\circ$, $d_4^{25} 0.8558$, $n_{D,25} 1.4596$, $[a]_D - 26.55^\circ$, 鹽酸鹽 $[a]_D^{25} - 31.9^\circ$ (水), 蟻酸鹽 F. 131.5~132°, $[a]_D - 31.5^\circ$ (水), 酸性酒石酸鹽 H_2O , F. 162°, $[a]_D - 5.7$ (水), アセチル化物 F. 114°, $[a]_D^{25} - 61.9^\circ$ (CHCl_3), プロピオニル化物 F. 101°, ブチリル化物 F. 98°, $[a]_D - 57.6^\circ$ (CHCl_3), ベンゾイル化物 F. 126°, $[a]_D^{25} - 33^\circ$. 尙他にカルヴォメントオキシムを作る際の油状物を還元してカルヴォメンチルアミンを作れり: 酸性 d-酒石酸鹽 F. 166°, $[a]_D + 5.4^\circ$, 鹽酸鹽, $[a]_D - 11.8^\circ$, ベンゾイル化物 F. 151~152°, $[a]_D - 38.8^\circ$, d-カルヴォメンチルアミンを硝酸にて処理して d-カルヴォンメントールと少量の l-ネオ・カルヴォメントール及び l-d'-メンテンを得たり. 然るに l-ネオ・カルヴォメンチルアミンは硝酸を処理する際にテルペンを生ず. Wallach (A. 275, 121) により d-カルヴォオキシムをナトリウムにて還元して作られたるデヒドロ・カルビルアミンは4種の立體異性体より成れり. 之より立體的單一な d-デヒドロカルビルアミンを分離せり. $K_{P,25} 111^\circ$, $n_{D,17} 1.4781$, $d_4^{25} 0.8775$, $[a]_D^{25} + 16.4$ (CHCl_3), 蟻酸鹽 F. 145°, $[a]_D + 21.2^\circ$ (水), アセチル化物 F. 131~132°, $[a]_D + 91.8^\circ$ (水), ベンゾイル化物 F. 182°, $[a]_D + 91.8$ (CHCl_3), サリチル化物 F. 58°. 又著者等は第2報 (Soc. 1934, 233) に於てカルヴォンより製造さるゝカルヴォオール及びデヒドロカルヴォオールにつき新しき研究を行へり. カルヴォオールは二つの光學的活性體が存在すべき筈なるも未だ純粹の光學的活性の物は知られざりしが著者等は d-カルヴォンを Ponnendorf 法にて還元して作れるカルヴォオールの異性体の混合物 ($a_D^{25} + 100.9 \sim +108.2^\circ$) より 3, 5-ジニトロ・ベンゾエートを経て2種の立體異性体なる d-trans-カルヴォオール ($a_D^{25} + 215.1^\circ$ IV) と d-cis-カルヴォオール ($a_D^{25} + 23.9^\circ$ V)

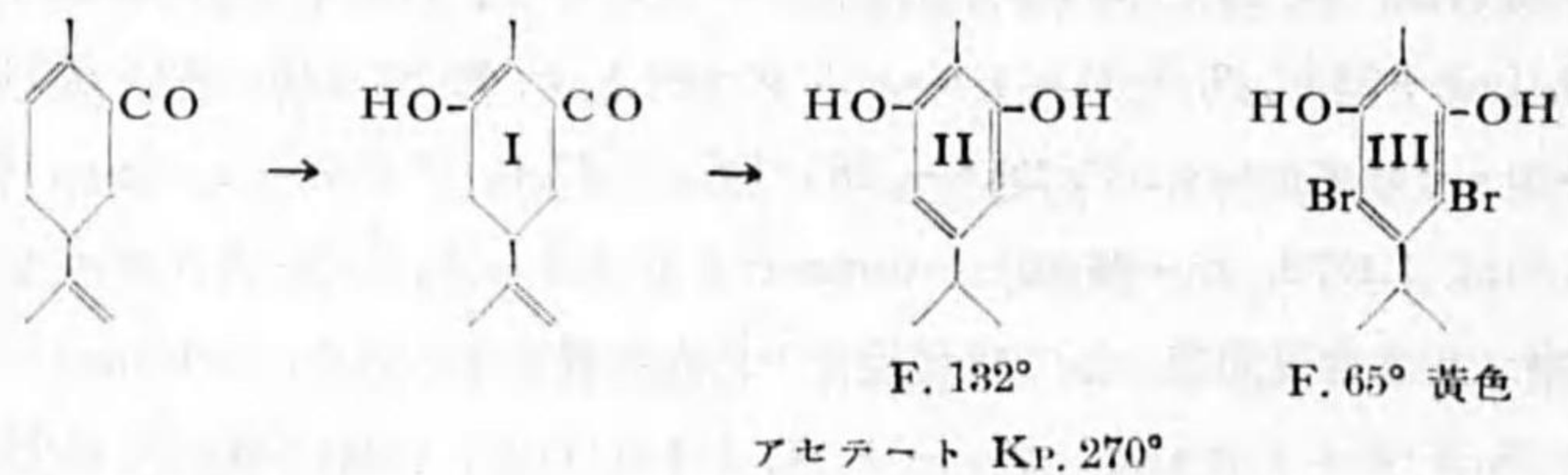
を分離せり. Auwers & Skita の法則によつて d 及び n の價の小なるアルコールにトランス型を與へたり.



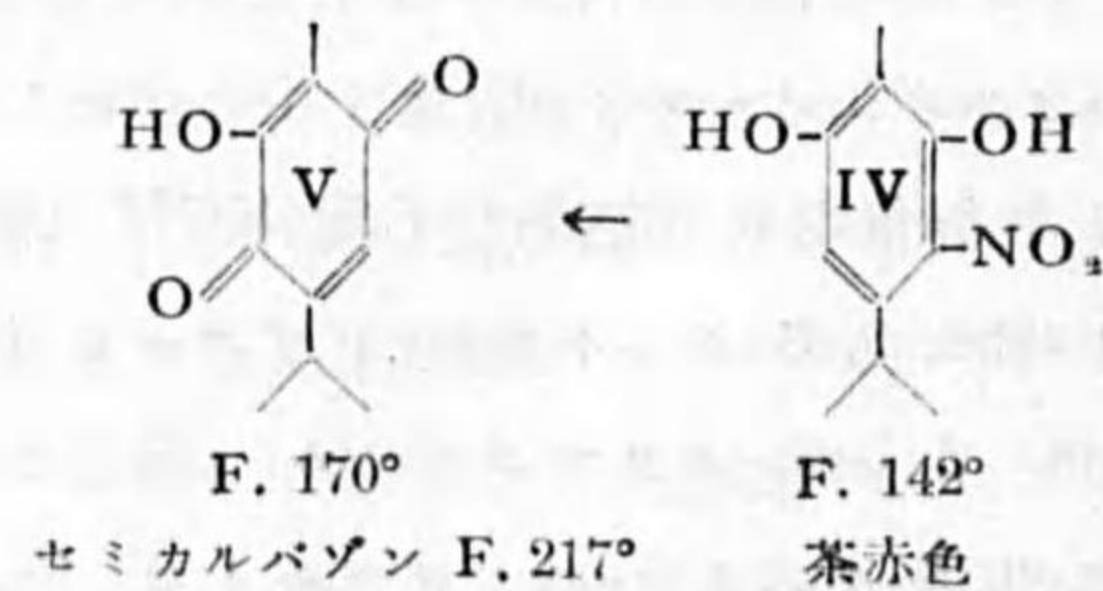
還元物は約 47% までシス型なり. 其ジニトロ・ベンゾエートはトランス型はシス型より溶解し難く, 且つ融點も高し. 又カルヴォオールの p-ニトロ・ベンゾイルクロリドに對する反應速度はトランス型がシス型より 1.57 倍早し. 又之等に相當する l-trans-カルヴォオール及び l-cis-カルヴォオールはおらんだはくか油より得らるゝ l-カルヴォオンを Ponnendorf 法にて還元し前述と同様にして分離せり. 夫等の恒数は次の如し. d-trans-カルヴォオール: 不快なる香. $K_{P,10} 102.2 \sim 102.4^\circ$, $d_4^{25} 0.9484$, $n_{D,18} 1.4964$, $n_{D,25} 1.4942$, $[a]_D^{25} + 213.1^\circ$, 3, 5-ジニトロ・ベンゾエート F. 111.5°, $[a]_D^{25} + 232^\circ$ (CHCl_3), p-ニトロ・ベンゾエート F. 77°, $[a]_D^{25} + 264.4^\circ$, o-ニトロ・ベンゾエート, 舍利別狀 $[a]_D^{25} + 110^\circ$, アセテート, $K_{P,9} 106 \sim 106.5^\circ$, $n_{D,14} 1.4770$, $a_D^{25} + 177.5^\circ$, d-cis-カルヴォオール: d-カルヴォン様香氣, F. 24~25°, $K_{P,10} 101.2 \sim 101.4^\circ$, $d_4^{25} 0.952$, $n_{D,18} 1.4980$, $n_{D,25} 1.4959$, $[a]_D^{25} + 23.9^\circ$, 3, 5-ジニトロ・ベンゾエート F. 92.5°, $[a]_D - 43.8$ (CHCl_3), p-ニトロ・ベンゾエート, F. 26.5~28°, $[a]_D - 57.4^\circ$, アセテート $K_{P,10} 108 \sim 108.5^\circ$, $n_{D,15} 1.4779$, $a_D^{25} + 46.40^\circ$, l-trans-カルヴォオール, l-cis-カルヴォオールは d-型と其諸性質同様にして唯だ旋光の方向を異にするのみ. l-trans-カルヴォエイル-3, 5-ジニトロ・ベンゾエート F. 111~111.5°, $[a]_D - 230.70^\circ$ (CHCl_3), l-cis-カルヴォエイル-3, 5-ジニトロ・ベンゾエート F. 92~92.5°, $[a]_D - 44.2^\circ$, d, l-trans-カルヴォオール: d, 及び l-trans-カルヴォエイル-3, 5-ジニトロ・ベンゾエートを同量取り再結晶して後 KOH で鹼化して得. $K_{P,16} 108^\circ$, $d_4^{25} 0.9510$, $n_{D,18} 1.4956$, 3, 5-ジニトロ・ベンゾエート F. 119°, p-ジニトロ・ベンゾエート F. 101°. d, l-cis-カルヴォオール. 前者と同様にして得らる. $K_{P,16} 108^\circ$, $n_{D,18} 1.4972$, 3, 5-ジニトロ・ベンゾエート F. 91.5°, p-ニトロ・ベンゾエート F. 94°. d-カルヴォオンのナトリウムとアルコールによる還元生成物のジニトロ・ベン

ゾエートを作り、アルコールと醋酸エステルとの濃液より分別結晶せしめ、鹼化して d-デヒドロ・カルヴエオール (K_{P.15} 106.8~107.2°, d₄²⁰ 0.9223, n_{D16} 1.4784, [α]_D²⁰+34.20°) を得たり。又 d-カルヴオンを亜鉛とアルコール性 KOH (Wallach, A. 280, 377) にて還元し l-デヒドロ・カルヴオンをなしセミカルバゾンを経て精製したる後 Ponndorf 法にて還元し 3, 5-ジニトロ・ベンゾイルクロリドの助けにより l-ネオ・デヒドロ・カルヴエオールを得たり。快香を有す。K_{P.18} 101~102°, n_{D14} 1.4812, a_D²⁰-33.22°, 3, 5-ジニトロ・ベンゾエート F. 138~138.5°, [α]_D²⁰+6.8°, p-ニトロ・ベンゾエート F. 107°, [α]_D²⁰+14.9°, d-カンフル-10-スルフオネート F. 91~93°。著者等は尙カルヴエオールを部分水素化してカルヴオタナセトール類を得んこせしも成功せざりき。

W. Treibs (J. pr. 1933, 138, 284) はカルヴオンの自然酸化により生じたるオキシカルヴオン (I) をヨードの存在に於て沸騰せしむれば二重結合の移動を生じ (II) (Cymorcin と稱す) となることを認めたり。又オキシカルヴオンのアセテートも同様にして Cymorcin のモノアセテートを生ず。Cymorcin はブロム化にてジブロム化物 (III) 又硝酸にてモノ・ニトロ化物 (IV) を生じ、(IV) はアミンに還元したる後亜硝酸にて (V) なるオキシ・チモキノンとなる。之は又 (II) の直接酸化にても得らる。

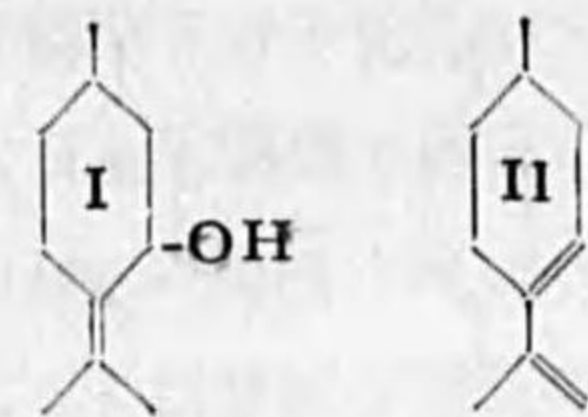


W.J. Grubb 及び J. Read (Soc. 1934, 242) はさきに α, β-不飽和ケトンが Ponndorf 法により還元し難く、尙生じたるアルコールが脱水してテルペンとなることをカルヴオン及びメントンに於て



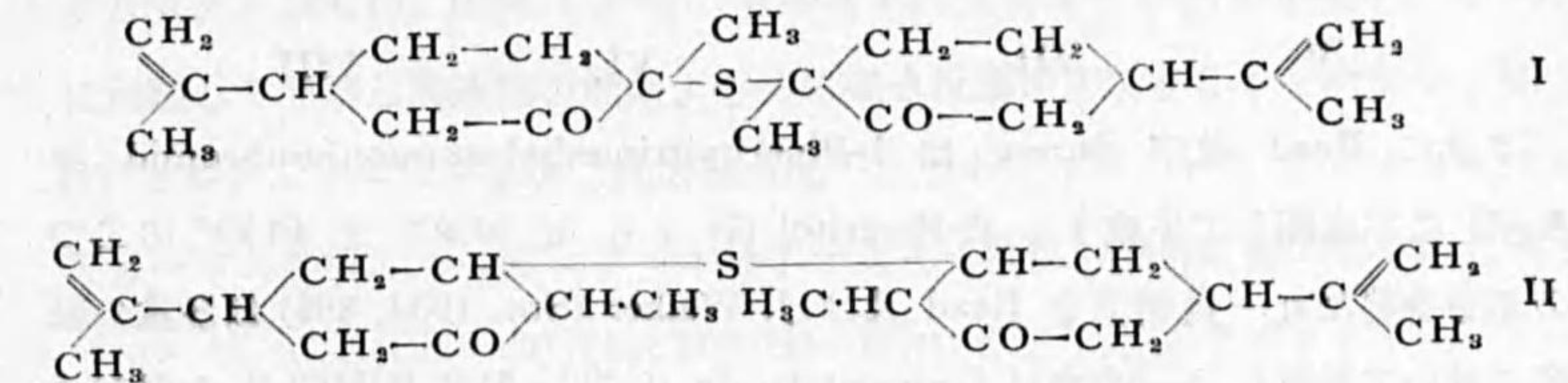
認めしがブレゴンに於ても同様なる事実を認めたり。即ちブレゴン ([α]_D²⁰+

23.6°) をイソプロピルアルコール中に於て Al-イソプロピレートにて還元する



にブレゴール (I) を得ずして d-p-メンタジエン-(3, 8°) (II) (K_{P.14} 64°, n_{D14} 1.4966, d₄²⁰ 0.8585, [α]_D²⁰+140.1°) を得たり。之を KMnO₄ にて酸化すれば光學的活性の β-メチルアデピン酸を得たり。

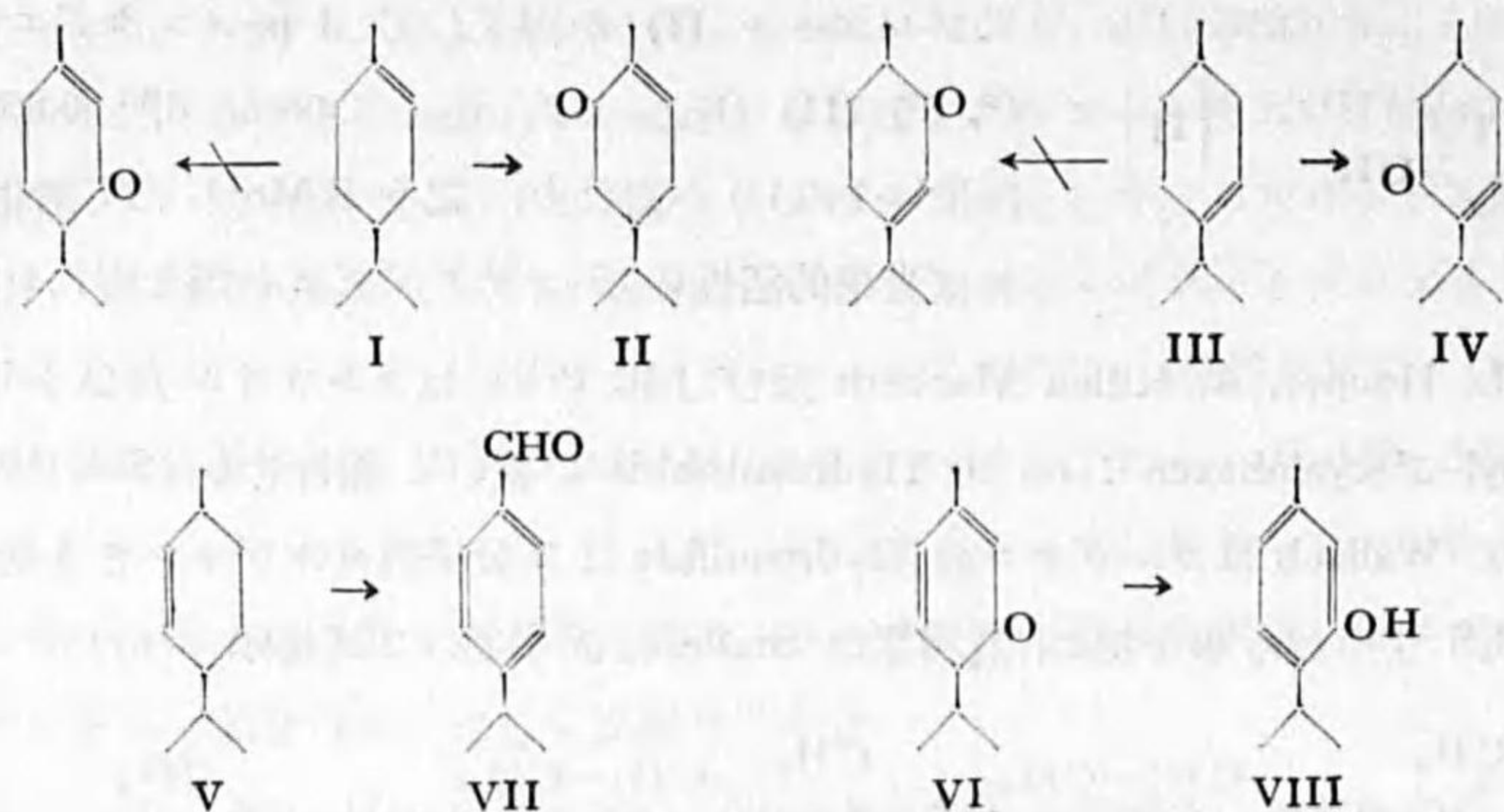
P.L. Hooper, A. Killen Macbeth 及び J.R. Price はカルヴオン及び l-isopropyl-2-cyclohexen-1-on の Hydrosulphide に就いて報告せり (Soc. 1934, 1147). Wallach はカルヴオンの Hydrosulfide は 2 分子のカルヴオンと 1 分子の H₂S より成る事を認め、其構造は Stelle により次の 2 式提示されたり。



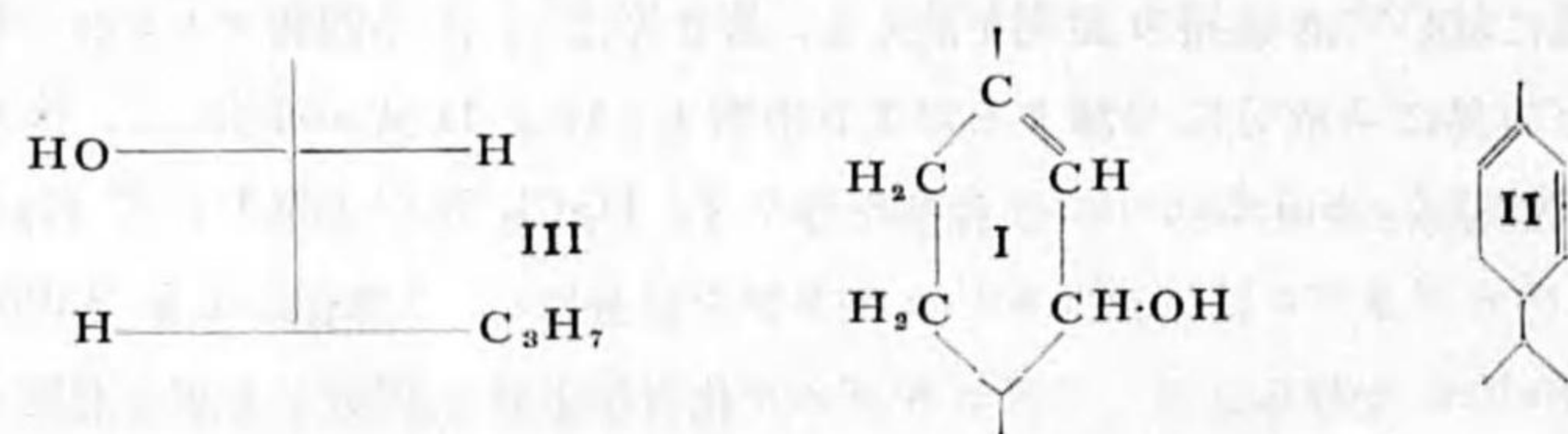
後に之等の式は Challenger により支持されたり。著者等は 1-4-isopropyl-cyclohexen-(2)-on-(1) の Hydrosulfid (F. 206~207°) を初めて純粹に作り、此物の Bisdinitrophenylhydrazon 及びカルヴオンの夫を作り、且つ之を各成分の Dinitrophenylhydrazon に分解して CO-基の遊離なることを證明せり。S の結合點に就いては直接の証明を缺くも、著者等は α, β-不飽和ケトンの一般性質及び容易に各成分に分離する事より考察する時は II 式が可能にて、他方 S が抵抗性強く、Sulphonium 化合物を作らず、HgCl₂ 及び CH₃I にて Hydrosulfid のヒドラゾンに各ケトンのヒドラゾンに分解し、又酸化しても Sulfoxid 或は Sulfon を作らざるこも又カルボニル化合物生成の困難なる事を想起する時は I 式が可能多しと述べたり。

前報 (B. 1932, 65, 1501) に引き続き Erick Bongwardt 及び Erwin Schwenk はテルペンに亜ゼレン酸の作用に就き報告せり (Am. Soc. 1934, 56, 1185), メンテン-(1) (I) を H₂SeO₃ にて酸化しカルヴオタナセトン (II) を得。又メントン-(3) (III) よりメントン-(3)-オン-(5) (IV) を得たるも α-フェランドレン (V) 及びピペリトン (VI) よりは前者の場合と異り酸化と同時に脱水素が起り夫々

クミンアルデヒド (VII) 及び チモール (VIII) を生じたりこ。



さきに Read 及び Storey は 1-Piperityltrimethyl-ammoniumbromid を Ag_2O にて処理して生成する d-Piperitol (I) より a_D^{20} 21.23° 迄 40.22° の二つの部分を得たり。此研究を Read 及び J. Walker (Soc. 1934, 308) は多量の原料に就いて繰返し N-Methyl-1-piperitylamin ($[a]_D^{25}$ -315° [$CHCl_3$]) を混有するこゝを認め之を除去して $[a]_D^{25}$ +50.8° (アルコール) のピペリトールを得たり。此ピペリトールは数日保存する時は脱水して d- α -フェランドレン (II) に變じ $[a]_D$ を増加す。此種のピペリトールをメントン及びカルヴオン系の場合に倣つて Neopiperitol と稱し、トランス型 (III) にて表はせり。



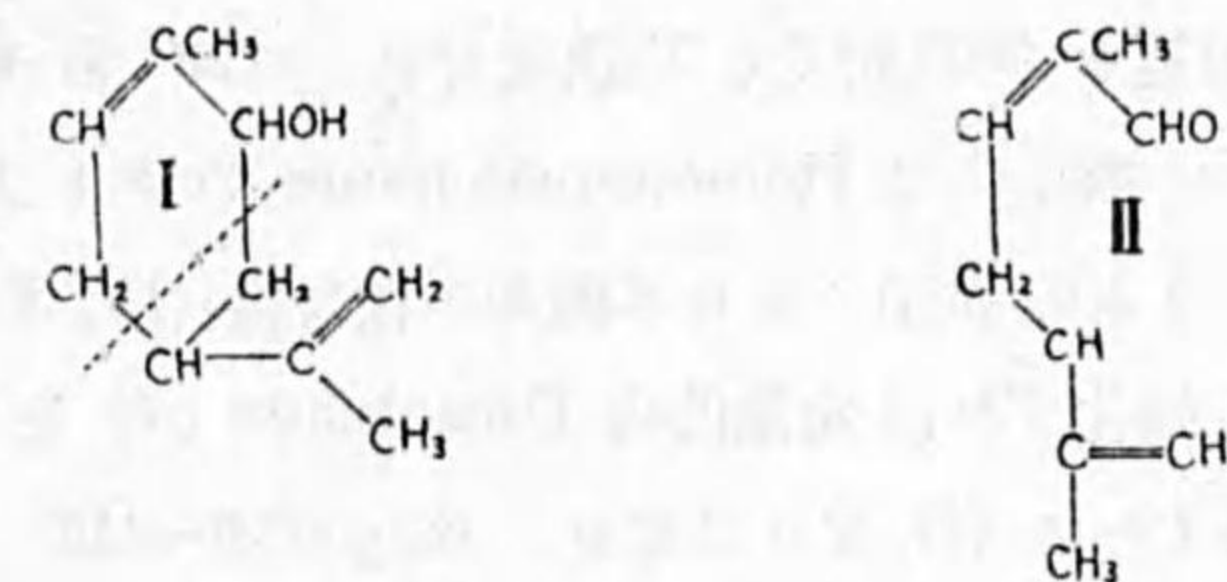
cis-ピペリトールは 1-ピペリトン を Al-イソプロピレート にて還元し得たるも收量僅少なり。 $[a]_D^{25}$ -24.5° (アルコール)。此異性體は脱水の傾向を示さず。 H.G. Smith が Eucalyptus radiata より得たる 1-ピペリトール (a_D -34.1°) 及び Simonsen が Andropogonart より得たる d-ピペリトール (a_D -41.9°) は保存の際脱水せざれば cis-ピペリトールならんし且その旋光度は著者等の得たるものより高きを以てより純粹なるものならんせり。

ピペリトン を精油中より分離する特許あり (E.P. 410313)。本法はピペリトンが磷酸分子化合物 (1:1) を作り之が一般有機溶剤にも亦テルペン油にも不溶なるも正磷酸の過剰に溶解する性質を利用したるものなり。例へば Eucalyptus dives の精油 101 を氷水にて冷却し 1.61 の 90% 磷酸を徐々に加へ (10° 以下にて) 反應終了後暫時放置するに生成物は 2 層となる。下層 (ピペリトンを含む) を分集し、40~50° に温むれば夾雜物 (フェランドレン) は分解して上層に集るを以て之を除去し水を加へて分解すれば約 3.21 の光學的不活性のピペリトンを得。

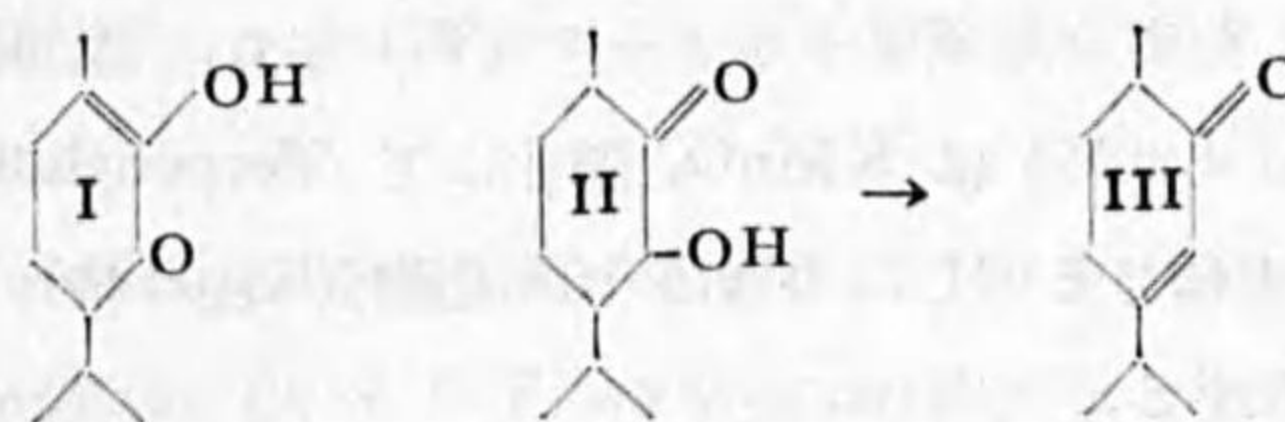
尙カルヴオン系に關して J. Doevre はカルヴエオールの熱分解につき報告する所あり (Bl. [5], 1934, I, 198)。著者はカルヴエオールを 170 mm 下で 560° に加熱して分解し其産物の檢索より次の如き反應が主なるこゝを示せり。即ち

(1) カルヴエオール分子の „Halbierung“ によりてイソプレンとチグリンアルデヒドの生成。カルヴエオール分子が次式に於ける點線に沿ふて分解しイソプレンと $-CH_2CH=C(CH_3)CH(OH)-Rest$ となり之はチグリンアルデヒドとなり安定化すこゝして説明せり。(2) $K_{P.40}$ 59~62° 迄 $K_{P.20}$ 67~69° の炭化水素の生成。分析の結果 $C_{10}H_{14}$ の存在を示すこゝし之はカルヴエオールの脱水素により生成す。(3) カルヴエオールのアルデヒドへの開環 (約 5%) 即ち

II 式の物質の成生。(4) CH_2HO- 基が CO に酸化されカルヴオン及び恐らく其他のケトンの生成。

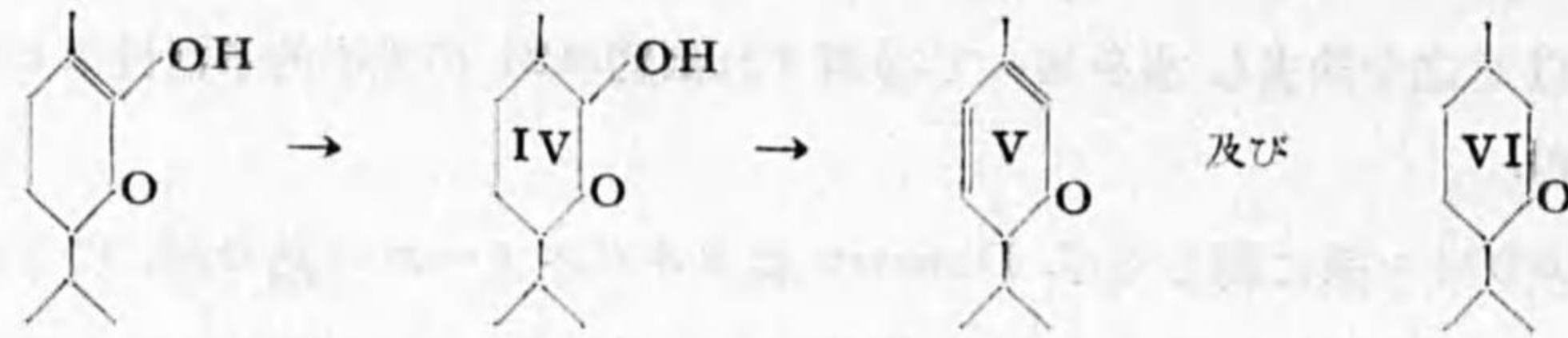


さきに Cusmano 及び Boccucci (G. 1923, 53, 149) は Diosphenol (I) を白金黒にて還元し II (異性體の混合物) 及び p-メントンジオール-(2, 3) と思はる、



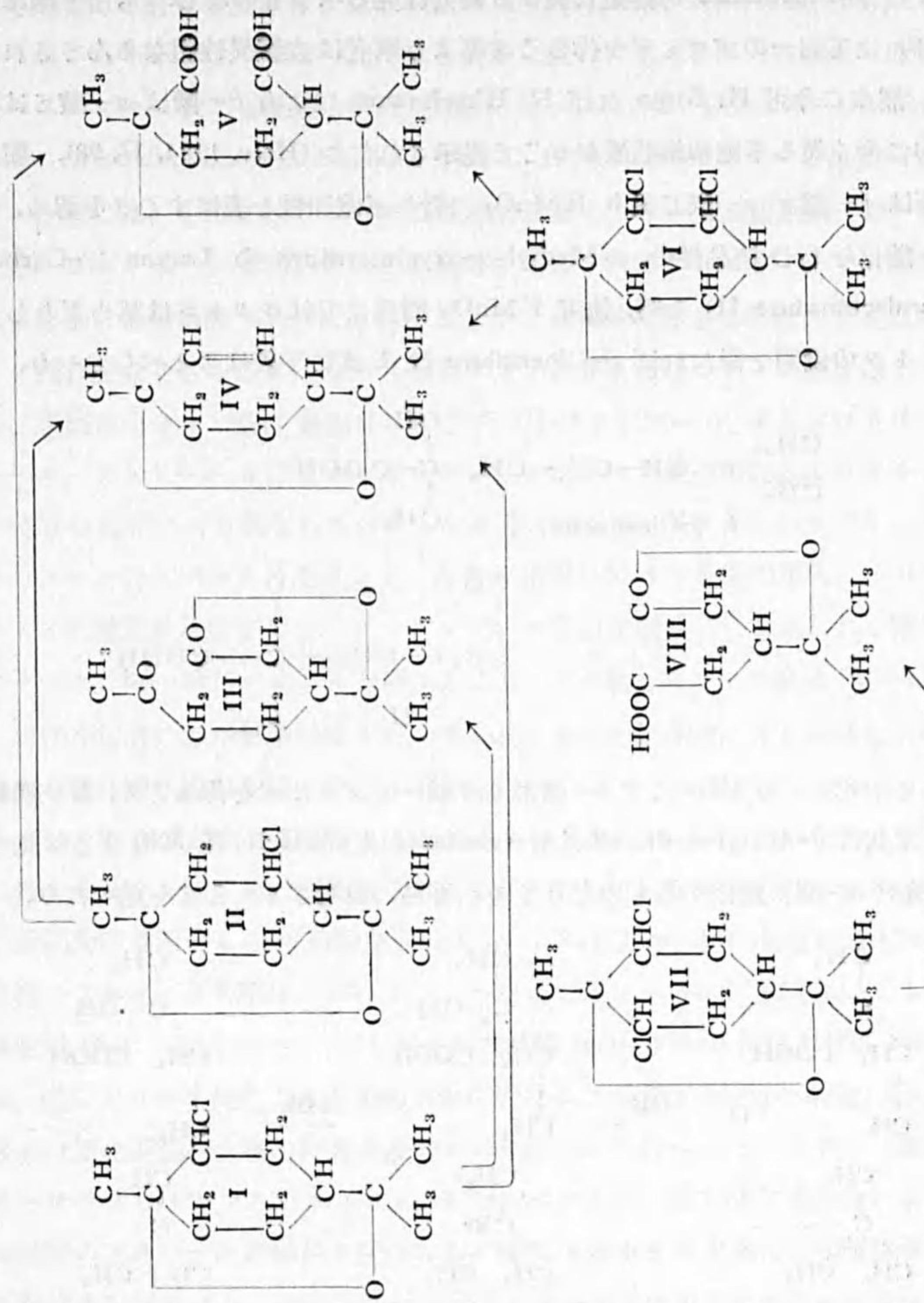
固体を得たり。而して II の構造は之をブロムケトンを経てカルヴオメントン (III) として證明せり。

然るに本年に至り James Walker 及び John Read (Soc. 1934, 238) は Diosphenol を膠状パラジウムの存在に於て水素にて還元し生成せるケトンアルコールの d-カンフル-10-スルフォネートを蒸溜したるに 20% ピペリトン (V) 及び 80% d, 1-d¹-メンテノン-(3) (VI) を得たるを以てそのケトンアルコールは (IV) 式なりとせり。



K_{P.12} 108~115°, d₄²⁰ 0.9915
n_{D25} 1.4648, セミカルボゾン
F. 210~211° (分解)

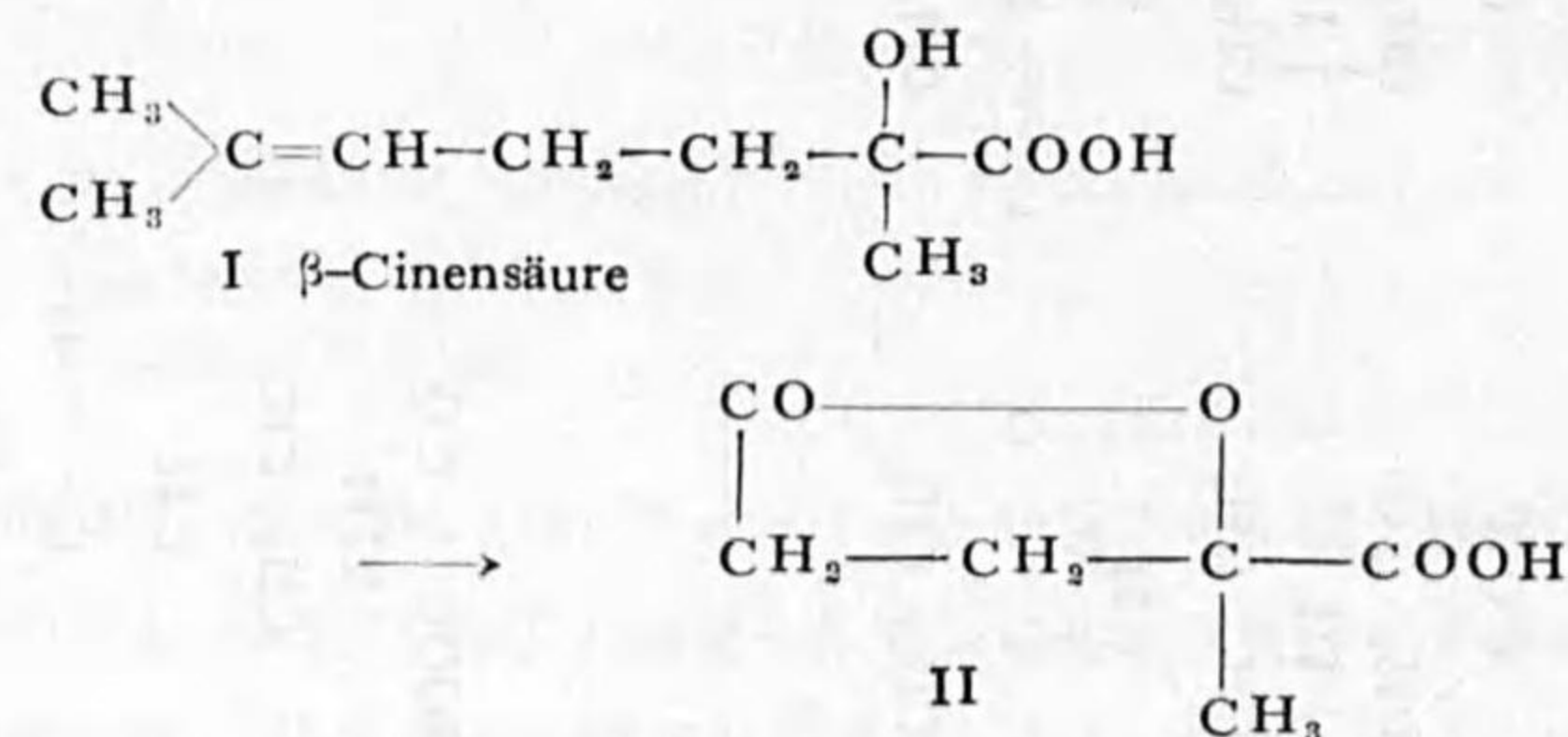
A. Gandini (G. 1934, 64, 118) のチネオールの鹽素化に就き詳細なる報告あり。1分子のテルペンに1分子の鹽素を作用せしめモノ及びジクロル化物の異性體の混合物を得。又2分子の鹽素を作用せしめて、外にトリクロル化物の混合物を得たり。著者は之等の混合物より2種のモノクロル化物, 2種のジクロル化物及び1種のトリクロル化物を分離し、何れの誘導體も其 M.R. は酸素橋を持つ化合物として計算せるもの一致するを認め酸化分解により鹽素原子の位置を次の如くして決定せり。126°のモノクロル化物 (d₁₅ 1.0880) は KMnO₄ 酸化にて Homoterpenylsäure のケトラクトン (III) を生ずるこゝ又ナトリウムの作用により不飽和の化合物 (IV, Eucalypten と稱す) を生じ、之を更に酸化すれば定量的に Cineolsäure (V) を生ずるこゝにより之は 2-クロルチネオール (I) なりとせり。K_{P.50} 110~112°, のモノクロル化物は酸化の際に Cineolsäure を生じナトリウムにて又 IV を生ず、故に 3-クロルチネオール (II) とせり。K_{P.3} 109~110° のジ・クロル化物 (d₂₁ 1.1813) は KMnO₄ にて同様に Cineolsäure を生じ、ナトリウムの作用にて凡ての鹽素原子を消失して Eucalypten (IV) を生ずれば 2, 3-ジクロル・チネオール (VI) なり。又 K_{P.5} 126~127° のジクロル化物 (d₂₁ 1.2012) は KMnO₄ 酸化にて Terpenylsäure (VIII) を生ずれば VII 式にて表はさるべし。トリクロル化物 (K_{P.3} 143°; d₂₇ 1.2817) の鹽素の位置は明かならず。



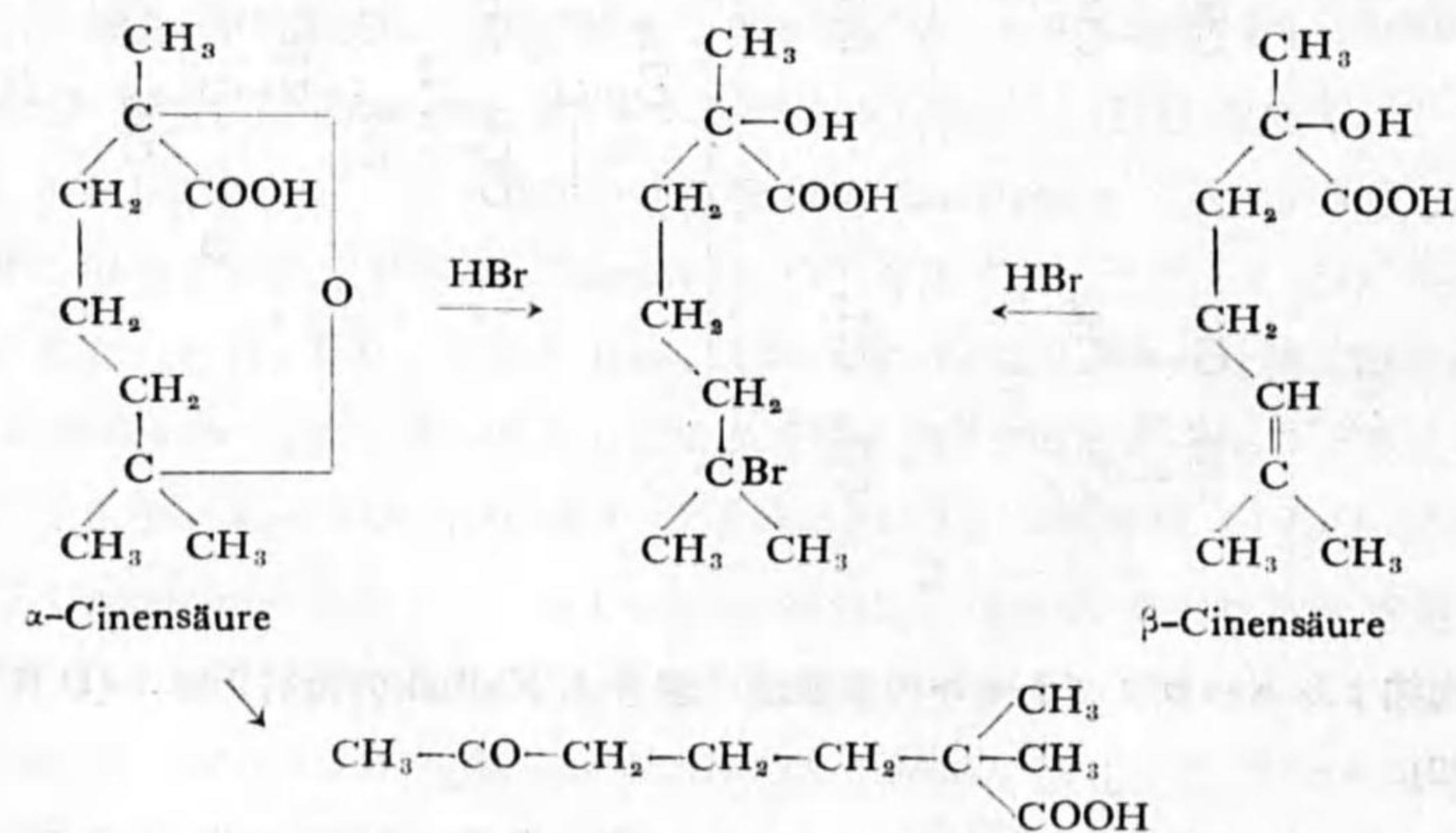
混合物油よりユーカリプトールの単離法に就き J. Kathal の特許あり。(D.R.P. 585162).

Cineolsäure を稀硫酸に加圧下に 160~165° に加熱する時、CO₂ を失ひ α-Cinensäure (2, 6, 6-Trimethyl-tetrahydro-pyran-carbonsäure-2) と共に少量副

生する β -Cinensäure の構造に関する研究は見べきものなし。 α , β -酸は共に Br にて同一のプロミドを作るこゝ等より両者は立體異性体ならんこゝされたり。然るに今回 H. Rupe 及び H. Hirschmann により β -酸は α -酸とは構造的に全く異なる不飽和鎖状酸なるこゝ提示されたり (Helv. 1934, 17, 98)。即ち氏等は β -酸が α -酸と異り KMnO_4 に對し不飽和性を表はすこゝを認め、オゾン酸化を行ひ結晶性の α -Methyl- α -oxyglutarsäure の Lacton (γ -Carbovalerolactonsäure II) を得、他方 KMnO_4 酸化にてはラクトンは認めざりしもアセトンの證明を得たれば β -Cinensäure は I 式にて表はさるべしとせり。



而して本式により HBr にて α -酸より同一のプロミドを作るこゝ、及び濃硫酸にて共に δ -Acetyl- α -dimethyl- n -valerian の生成 (Helv. 16, 508) するは先づ β -酸が α -酸に変化するものなりと考へ容易に説明さるゝこゝを述べたり。



Pierre Bonichen はテルペンアルコール及びそのエステルに就

いて興味ある研究を發表せり (Bull. Inst. Pin [2] 1933, 249; ibid. 1934, 1~8, 32~46; C. 1934, II, 2385)。其主なる結果に就いて述べればカルボンのラマンスペクトルに於て振動数 1673 の線は Bonino cella (Memorie R. Acad. Italia classe di chimica 2, Nr. 4., 5~51; C. 1932, I, 2684) の考へに反してカルボニル基に據るものにして 2 個の二重結合によるラマン線は振動数 1645 なるこゝ。ケトン基と共軌的にある二重結合を飽和すればケトン基のラマン線は著しく移動して振動数 1714 に上昇するこゝ。共軌的に非ざる時はケトン基のラマン線は變化せざるこゝ。 α , β -不飽和ケトンに非ざる時はケトン基を還元するも二重結合のラマン線は變化せざるこゝ。イソプレゴール, デヒドロカルヴェオール, メントール 及びカルヴオメントールのラマン線の研究によりオキシ基の位置の變化により異なるスペクトルを生ずるこゝ、又メントールとカルヴオメントールのスペクトルをメントンの夫と比較してオキシ基の導入によりスペクトルに變化を及ぼすこゝ。イソプレゴールを白金觸媒にて還元したる物はメントールと同一のスペクトルを與ふるこゝ、二重結合のラマン線はその分子中に於ける位置により多少影響され、種々のテルペン化合物に於て同様な位置にある時は同じ線を表はすこゝ。例へばイソプレゴール及びデヒドロ・カルヴェオールの二重結合と同様な關係にあるリモネンの extracyclisch 二重結合に對するラマン線は共に振動数 1645 なり。プレゴンの還元物は semicyclisch 二重結合に基因する 1666 の線を表はすも、1, 2-, 6, 1-od. 5, 4-位置に $-\text{C}=\text{C}-$ を持つアルコールの線は 1681 なり。 β -テルピネオールの二重結合による線は振動数 1681 にして γ -テルピネオールの夫は semicyclisch に位すれば 1666 なり。従つてラマン線により未知物質中に於ける二重結合の位置を推定し得べし。著者は更に固體化合物の研究を液狀エステルにして行へり。エステル (例へばメンチル及びイソプレヂルエステル) のスペクトルに於ては二重結合による線は遊離のアルコールの場合と變化なし、唯だカルボキシル基による線は著しく移動するを認めたり。ボルネオールとイソボルネオールのエステルは異なるスペクトルを生ず。イソボルネオールの種々のエステルのスペクトルはカルボキシル基による線をも同一なるもボルニルエステルの場合は著しく異なる。従つて化學的方法によらずして兩者を區別し得。同様な關係がメントール (オキシ基とイソプロピル基がシス位置) の場合にも認めらる。メンチルエステルの

スペクトル及びメントールのスペクトルは同一なり。又イソプレヂルエステルの場合も同様なる一致を認む。故にイソプレゴールはシス型ならんせり。

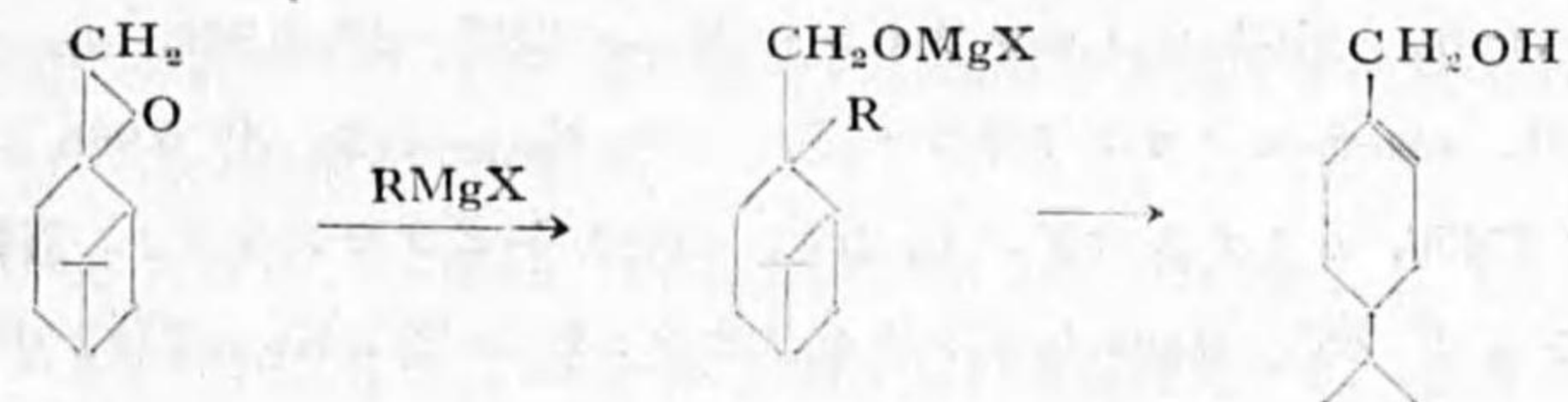
[双環性テルペン]

B. Arbusow は α -ピネンの異性化に依るアロ・オシメンの生成に關し、昨年 Journ. Obstsch. Chim. (russ) 1933, 3, 21, 28) に於て報告せしが (本年報第 1 號, 119 頁) 本年再び獨逸化學會誌 (B. 1934, 67, 563, 569) に報告する所ありたり。而して著者は Fischer-Löwenberg (B. 1933, 66, 669; 本年報第 1 號, 119 頁) の法により合成したるアロ・オシメンと天然オシメンより得たるアロ・オシメンとは物理恒数の比較以外直接確認を行ひ得ざりしが本年末に至り Romburg 教授の好意により天然アロ・オシメンの無水マレイン酸附加物を得て、 α -ピネンよりのテルペン並に合成炭化水素の無水マレイン酸附加物との混融により同一なることを確認し得たり。

曩に Genvresse (Ann. Chim. [7] 20, 394) は N_2O_4 を佛國テレピン油 (70% α -ピネン + β -ピネン) に作用せしめて或る種の第 2 級アルコール (Pinenol) を得、之を CrO_3 にて酸化せばケトン (Pinenon) となる事實を認めたり。今回 R. Dolon は此研究を純粹の α -ピネン及び β -ピネンに就いて繰返し Genvresse の得たる化合物は複雑なる混合物なることを指摘せり (Bull. Inst. Pin. [2] 1934, 129; C. 1934, II, 2525)。即ち d - α -ピネンは N_2O_4 により主に Verbenol (Verbenon への酸化により證明す) を生じ β -ピネンは過剰の N_2O_4 にてケトンの 1 種を得たり。更に又樟腦に作用せしめたる後アルコール性 KOH と煮沸して Camphenilon (セミカルバゾン F. 37~37.5°) を得たり。又同様にして α -Benzalcampher はニトロジトを経て Campherchinon (F. 197°) を作れり。

A. Bager (B. 1896, 29, 22) 及び Tiemann (B. 1895, 28, 1345) は β -ピネンを過マンガン酸カリにて酸化し主として α -ピノン酸の生成を認めその後 Barbier 及び Grignard (C. r. 1908, 147, 597) は光學的活性の酸を發見せり。本年に至り K. Stawinski 及び W. Zacharewicz (Roczniki chem. 14, 213; C. 1934, II, 3505) は Barbier 等の結果を支持する研究を發表せり。即ち β -ピネンのアセトン溶液を $HMnO_4$ (1 原子の酸素) で酸化しその酸化成績體より 67% の β -ピノン酸と 33% α -酸を得たり。

又ピネンの SeO_2 による酸化に就いて G. Dupont, W. Zacharewicz 及び R. Dulon の研究あり。さきに其酸化成績體はヴェルベノン或はそれとヴェルベノールとの混合物とされしも著者等はミルテノールとミルテナールとの混合物なることを證明せり (C. r. 1934, 198, 1699)。即ち 900 g α -ピネン (活性或は不活性) に SeO_2 300 g のアルコール溶液 (500 g) を徐々に加へ水浴上に 4 時間加熱し、濾液を水蒸氣蒸溜し 残渣を真空蒸溜し $NaHSO_3$ 法にて 70 g のミルテナール ($K_{P,15}$ 99~100°, 活性: d_{20}^{20} 0.9872, $n_{D,20}$ 1.5030, $[\alpha]_D +14.75^\circ$, セミカルバゾン, F. 225~226°, 不活性: d^{20} 0.9969, $n_{D,22}$ 1.5036, セミカルバゾン, F. 206°) と 142 g のミルテノール ($K_{P,14}$ 106~108°, 活性: d_{20}^{20} 0.9779, $n_{D,20}$ 1.4955; $[\alpha]_D +44.11^\circ$, 酸性フタレート, F. 114~115°, 不活性: d^{20} 0.9849, $n_{D,20}$ 1.4963, 酸性フタレート, F. 120~120.5°) を得たり。其他ピネンに關する研究は N. Prileshajew 及び N. Prokaptshuk (Chem. J. Ser. A.J. allg. chem. (russ: Chemitscheski Shurnal, Ser. A. Shurnal abschtschei chimii) 3, (65) 865; C. 1934, II, 2386) の α -Pinenoxyd に $RMgX$ の作用に關聯して β -Pinenoxyd に $RMgX$ を作用せしめ α -ピネンの場合と同様に Piceanbrück の開裂と RH の發生の下にメンテン-1-オール-(7)- の生成に關する研究あり。

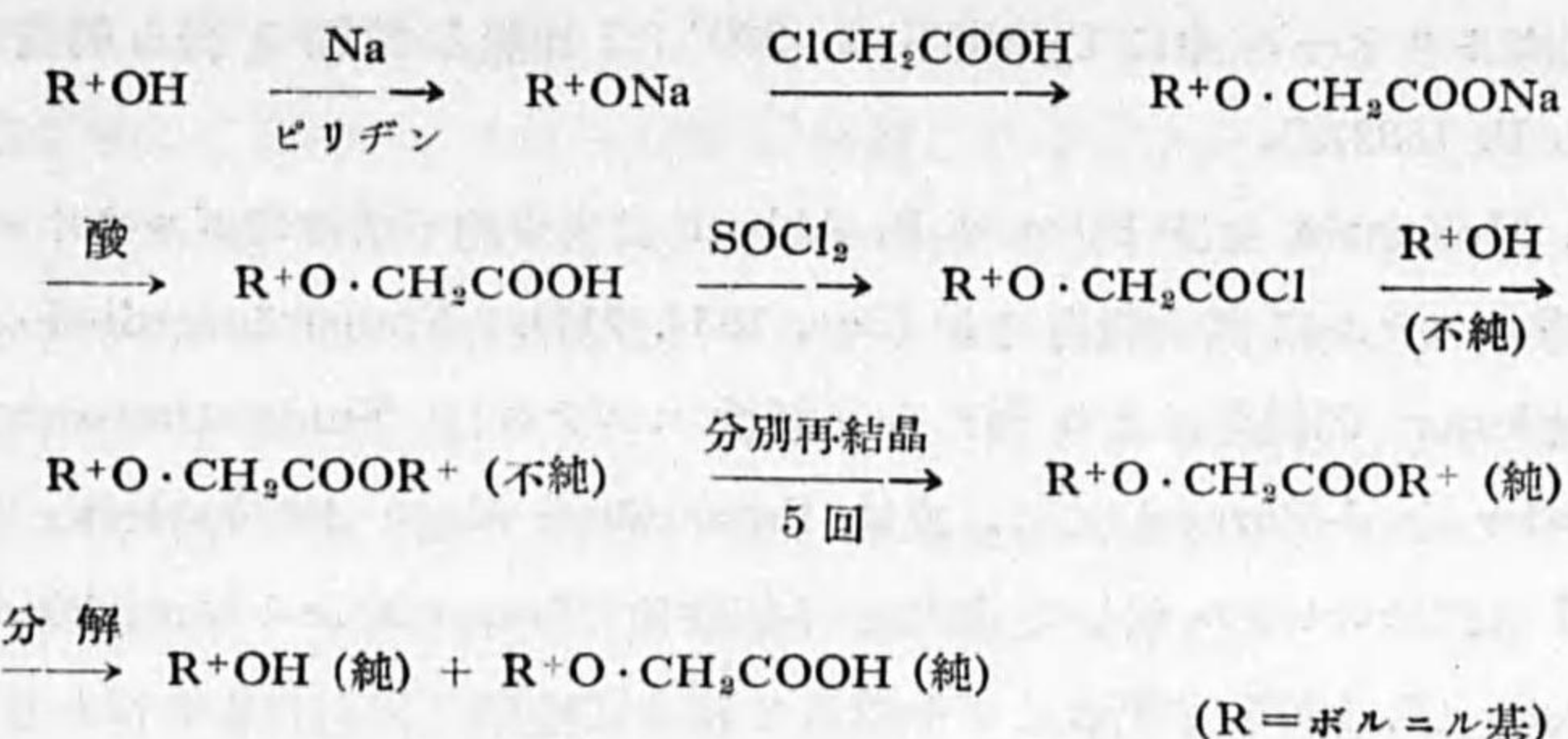


M. Delépine, R. Alquier 及び F. Lange (Bl. [5] 1934, 1, 1250) は不活性ピネン・ニトロベンヂルアミンを單なる結晶法により分割せり。例へば 3g の不活性ピネン・ニトロベンヂルアミンを 45 cc のアルコールに温めて溶解し室温に放置するに 24 時間にして結晶し始む。析出せる結晶を集め、溶液には更に夫だけの不活性結晶を加へ熱して溶解し室温に放置結晶せしむ。之を繰返して d と l に分割したり。アセトン溶液にて $[\alpha] +76^\circ$, $[\alpha] -91.6^\circ$ の活性型に分ち得たり。尚ピネンに關しては、本邦に於て藤田安二氏 (日化 55, 125), 桑田勉氏 (工化 37, 717) の研究あり。

Pinocampheol には 4 種の立体異性体が考へられ H. Schmidt 及び Leo Schulz は夫等の中メチル基を 4 節環に關してシス-トランスの 2 種の立体異性を認め各々に相當する光學的活性及び d, l-型を製造し次の如き恒数を與へたり. cis-l-ピノカンフェオール: E. Globulus の精油より得らるゝ l-ピノカルヴェオールの水素添加にて得らる. F. 57°, K_{P.760} 219°, d₁₅ 0.973, α_D-36°, ナフチルウレタン, F. 88°, フタレート, F. 126°, cis-d-ピノカンフェオール; ノビネンの自然酸化により得たる d-ピノカルヴェオールの水素添加による. F. 57°, K_{P.760} 219°, d₁₅ 0.973, α_D+37°, フタレート F. 126°. cis-d, l-ピノカンフェオール: 光學的對蹠體の同量の混合により作る. F. 42°, K_{P.700} 219°, d₁₅ 0.973, α_D±0°. trans-l-ピノカンフェオール: Ysapöl よりの l-ピノカンフオンをアルコールミナトリウムにて還元して得. F. 67°, K_{P.760} 217°, d₁₅ 0.968, α_D-55°, n_{D20} 1.48335, フェニルウレタン F. 77°, ナフチルウレタン F. 91°, フタレート F. 107°. trans-d-ピノカンフェオール: F. 67°, K_{P.760} 217°, d₁₅ 0.968, α_D+55°, n_{D20} 1.4833, フェルウレタン F. 77°. trans-d, l-ピノカンフェオール: F. 36°, K_{P.760} 217°, d₁₅ 0.968, α_D±0°, フェニルウレタン F. 99°, フタレート F. 113°.

尙ピノカンフェオールの酸化により相當するピノカンフオンを得, 次の恒数を與へたり. cis-l-ピノカンフオン: K_{P.760} 212°, d₁₅ 0.966, α_D-17°, n_{D20} 1.47431. cis-d-ピノカンフオン: F. -35°, K_{P.760} 212°, d₁₅ 0.966, α_D+17.90°, n_{D20} 1.47456, セミカルバズン F. 219°. cis-d, l-ピノカンフオン: 液體, α_D±0°, オキシム F. 88°. trans-l-ピノカンフオン: F. -20°, K_{P.760} 211°, d₁₅ 0.964, α_D-22.80°, n_{D20} 1.4725, セミカルバズン F. 227°. trans-d-ピノカンフオン: K_{P.760} 211°, d₁₅ 0.964, α_D+22.50°, n_{D20} 1.47260. trans-d, l-ピノカンフオン: 液體, α_D±0°, オキシム F. 89°, ピノカンフオンはカンフル様香氣, cis-ピノカンフェオールはフェンホン様香氣, trans-ピノカンフェオールはボルネオール様香氣あり.

J. Clark 及び John Read (Soc. 1934, 1733) は市販不純の d-ボルネオール (F. 200~201°, [α]_D+21.5°) 及び l-ボルネオール (F. 190~197°, [α]_D-33.6° [アルコール]) より次の如き過程により純 d- 及び l-ボルネオールを得る方法を提示せり.



かくして得たる純品の恒数は次の如し. d-ボルネオール: F. 204.5~205°, [α]_D+37.6° (トルオール), l-ボルネオール: F. 205°, [α]_D-37.9° (トルオール). d-ボルノキシ醋酸: F. 76°, [α]_D+59.1° (アルコール). d-ボルニル-d-ボルノキシアセテート: F. 72°, [α]_D+63.3° (CHCl₃). 又テレピン油よりボルネオールの分集に關する特許あり. (A. P. 1945501; C. 1934, II, 1382) 此法によれば先づテレピン油に HI を作用せしめその中存在するテルピネオールを炭化水素と H₂O に分解して分溜し HI に反應せざりし酸素含有化合物を分ち取り之を更に分溜してボルネオールを採る. 例へば 500 部のテレピン油を 2 部の 50% HI と約 5 時間 190~225° に加熱し, こゝに分解生成せる炭化水素及び初めより存在する炭化水素を 170~185° に溜去す. 残渣 (130 部) は多量のボルネオールを含む. 之を分溜にて分集す.

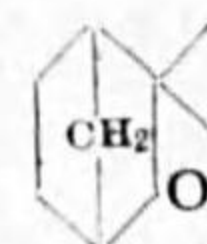
George Brus 及び V. Brustier (Bull. Inst. Pin [2] 1934, 99; C. 1934, II, 1620) はボルネオール蒸氣の Thorerde に對する研究を發見せり. 氏等はボルネオール蒸氣を 350° に加熱されたる ThO₂ 上に窒素氣流中で通過せしむる場合次の反應を認めたり. 1. 脱水作用により 70% カンフェンと微量の Tricycliclen の生成. 2. 異性化による 15% デペンテンと約 5% のテルピノールの生成. 3. シモール及び低級のベンゾール同族體 (約 10%) の生成.

又 Andrea Gandini はボルニルクロリドにナトリウムを作用せしめデカンファン, カンフェン, ボルニレン及び後 2 者の還元物の混合物の生成に就いて報告せり (G. 1934, 64, 302). 又鹽化ボルネオールを重金属 (Cu, Ni, Fe) を觸媒としてその融點以上に加熱してカンフェンを作る特許あり (Schwz. P. 163604). 又ボルネオール或はイソボルネオールを觸媒 (Ni) の存在にてベンゾ

ール或はトルオール中にて加壓下に 200° に加熱し樟腦を得る特許あり (Schwz. P. 163273).

Alex. McKenzie 及び Edward B. Abbatt は光學的不活性のボルネオール・フマル酸エステルに就き報告せり (Soc. 1934, 711). Fumarsäure-di-d-及び-l-bornylester の混合により得たる不活性エステルは Fumarsäure-mono-l-bornylester を d-Borneol にて、或は Fumarsäure-mono-d-bornylester を l-Borneol にてエステル化して得たる不活性の Fumarsäure-l-bornylester-d-bornylester (F. 130°) と異なることを認め 2 種の活性型の混合により得たるエステルの融點は 116~117° にして各成分より高き融點を有す. 従つて之はラセミ化物なりと之は又 Fumarsäure を d, l-ボルネオールと 150~160° にてエステル化する時にも得らる.

P. Snitter は Camphenilon の新製法を提示し、その誘導體に就き報告せり (Bull. Inst. Pin. (2) 1933, 178, 200; C. 1934, I, 541). 即ち氏は樟腦をリグロインに溶解し As₂O₃ と HNO₃ (1.4) にて作れる酸化窒素類をその中に通して酸化して Camphenilon (I) を製せり. 蒸溜或はセミカルバゾンを経て精製し F. 37° の純 Camphenilon (I) を得たり.



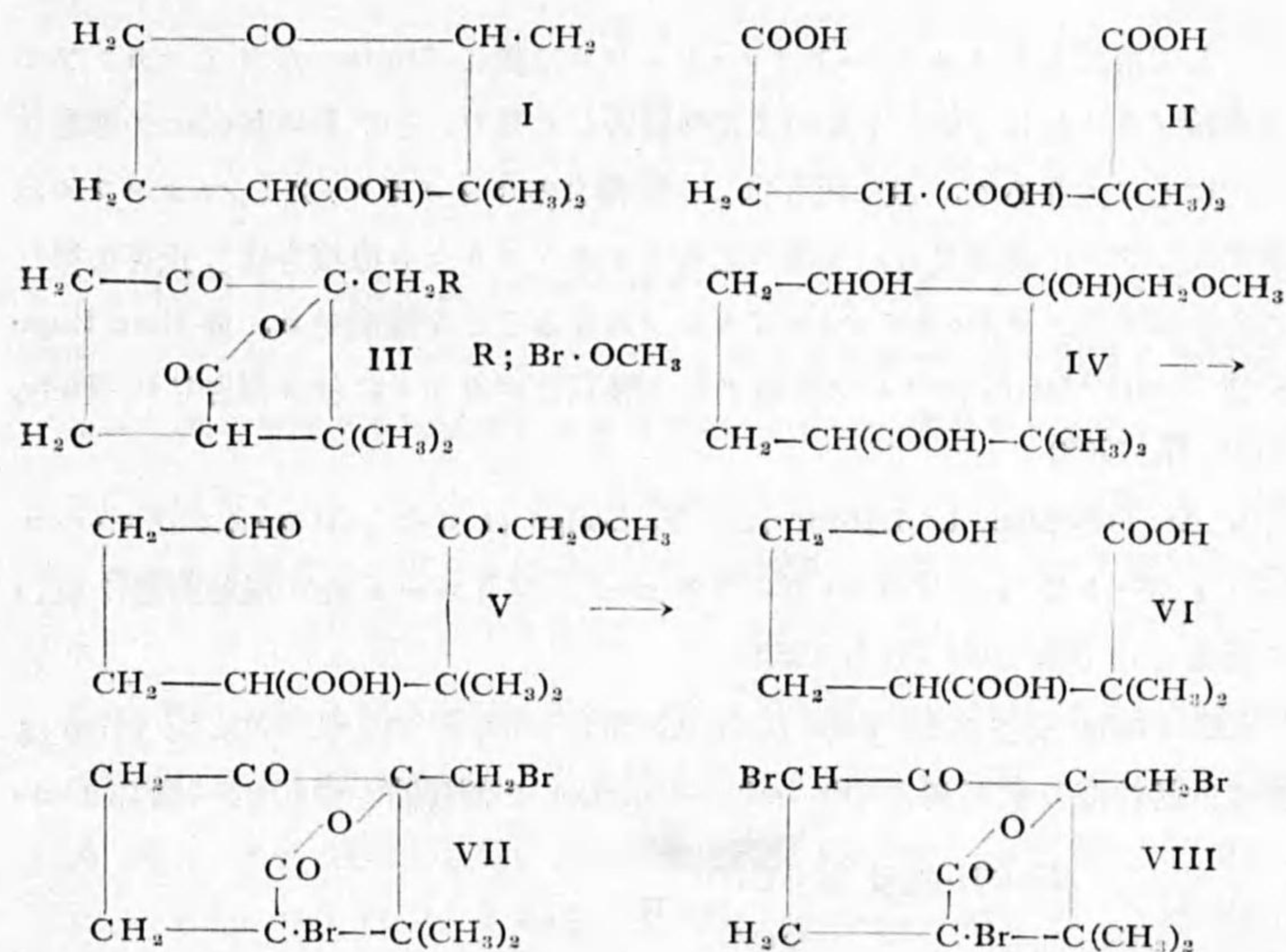
本物質は分子氷點降下恒數 605 にして、且つ融點低き爲氷點降下法の溶媒として適當なることを提示せり. Camphenilon を Na ミアルコールにて還元し Camphenilol を作れり. この際同時にピナコン C₈H₁₄>C(OH)-C(OH)<C₈H₁₄ (F. 134°, K_{P.12} 200~202°) を生ず. 次いで Camphenilol を PCl₅ ミリグロイン中で處理して Camphenylchlorid (F. 54°) を作り、之を C₂H₅ONa と 120° に加熱して Camphenilen (II) (F. 26.5°, K_{P. 138} ~ 146°, d₂₁ 0.8699, n_{D21} 1.4676) を得たり、而して Camphenilen



II のラマンスペクトルの研究の結果 2~5% の Apobornylen の混在するを認めたり.

J. Allard はカンフルに SeO₂ を作用せしめカンフルキノンを得たり (Bull. Inst. Pin. [2] 1934, 127; C. 1934, II, 2525). 樟腦に SeO₂ を溶劑なしに 200° にて或は無水醋酸と 140~150° に作用せしめて容易にカンフルキノンを得たり. 或は又ボルネオールに溶劑なしに SeO₂ を作用せしめて得たり. 黄色結晶, F. 198°, セミカルバゾン F. 228~229°, p-ブロムフェニルヒドラゾン F. 215~216°.

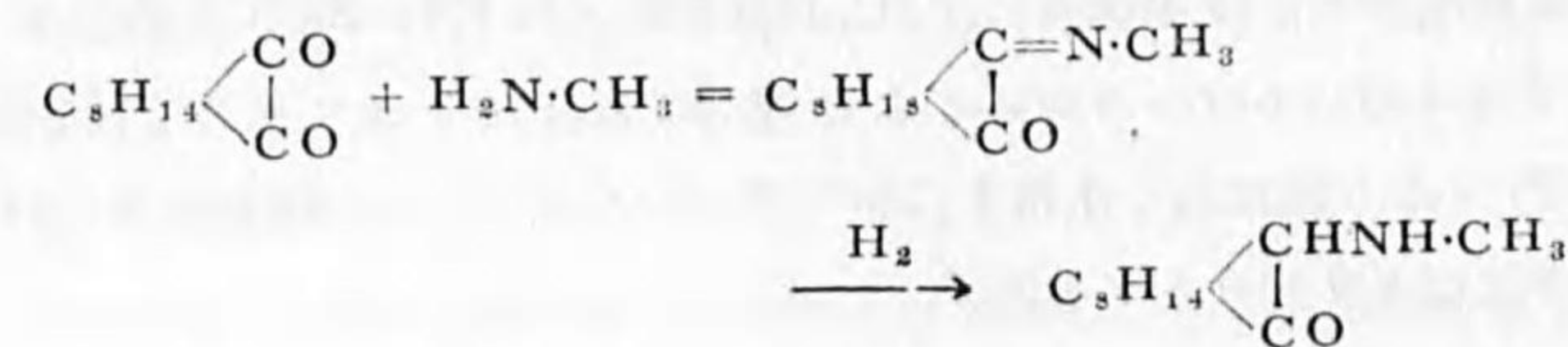
W.C. Evans, J.M. Ridgion, J.L. Simonsen 等も J. Allard とは無關係に樟腦を氷醋中にて SeO₂ と 140~150° に加熱してカンフルキノンを得たり (Soc. 1934, 137). 尙 W.C. Evans, J.L. Simonsen, 及び M.B. Bhagvat はカンフルキノンのブロム化に就き研究し、さきに Manasse 及び Sammel (B. 1897, 30, 3157; 1902, 35, 3831) がカンフルキノンにブロムを作用せしめ得たるブロミド, C₁₀H₁₁O₃Br₃ 及び C₁₀H₁₂O₃Br₂ の構造を明かにせり (Soc. 1934, 444). 即ち之等のブロミドはカンフルキノンが硫酸の作用を受けて特殊な Wagner-Meerwein の轉位を起し生じたる酸 (I) のブロム誘導體なることを次の如き諸變化により證明せり. トリブロミド C₁₀H₁₁O₃Br₃ (F. 199~200°) を亞鉛末と醋酸、或はアルミニウムアマルガムにより還元すればモノブロミド C₁₀H₁₃O₃Br (F. 144~5°) となり或は永く水浴上に作用せしむれば (I) なる酸を生ず. (I) をブロム化すればトリブロミドを生ず.



モノブロミドを NaOCH₃ にて複分解すればメトキシ化合物を生じ、硝酸にて酸化すれば α, α-ジメチル・トリカルブ・アリル酸 (II) を與ふ. 故にモノブロミド (F. 144~145°) 或はそのメトキシ化合物 (F. 81~82°) は III なり.

モノブロミドのメトキシ化合物を接觸還元すれば (IV) になり、之をアルカリで処理して次いで HIO_4 及び NaOBr にて酸化して VI に變ぜり。チ及びトリプロミドの他の一つ或は二つのブロムの位置は確定せざるもアルカリ性過マンガン酸カリで酸化せば共にデメチルマロン酸の誘導體を生ずれば恐らく VII 及び VIII にて示されん。

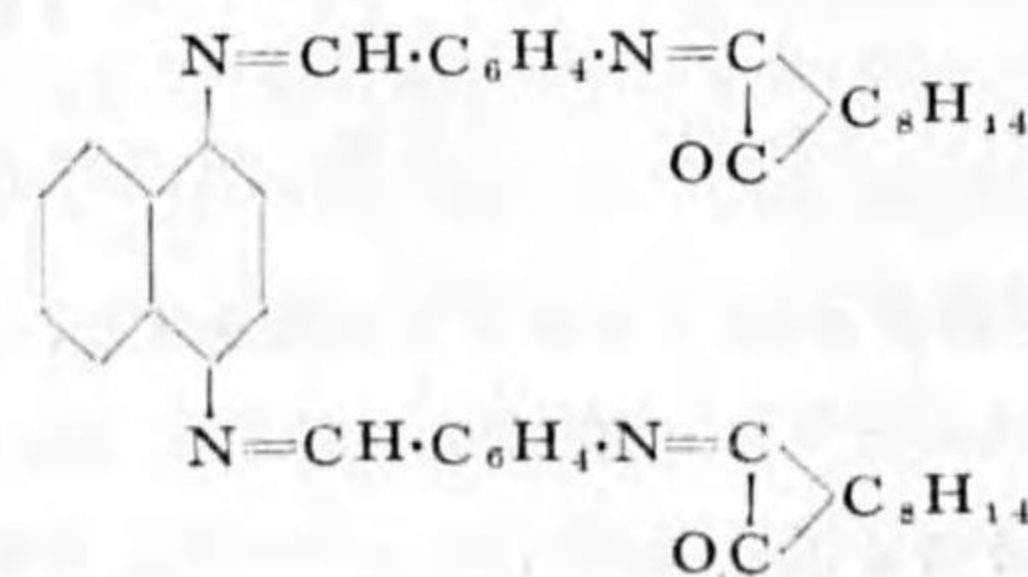
Hans Rupe 及び Henri Martin (Helv. 1934, 17, 1207) はカンフルキノンに第 1 級アミンの作用につき研究し、2 者の縮合不飽和物を還元してモノメチル・アミノ・カンフルを得たり。



かくして得たるモノメチル・アミノ・カンフルは眞に Duden がアミノカンフルを直接メチル化して得たるもの其性質著しく異り、その Perchlorat の融點及び比旋光に大差あり。故に氏等はこゝに得たるモノメチル・アミノ・カンフルはエピカンフルの誘導ならんを考へ之をエピカンフルより直接合成し氏等の得たるものはモノメチル・アミノ・エピカンフルなることを證明せり。尙 Hans Rupe 及び Henri Martin はカンフルのアミノ酸及びベタインに就き報告せり (Helv. 1934, 17, 1203).

又 M. Delépine, L. Labro, 及び F. Lange は d- α -クロロ・カンフル- π -スルフォネートと l- α -プロモ・カンフル- π -スルフォネート系の混融曲線に就いて報告せり (Bl. 1934 (5) 1, 1252).

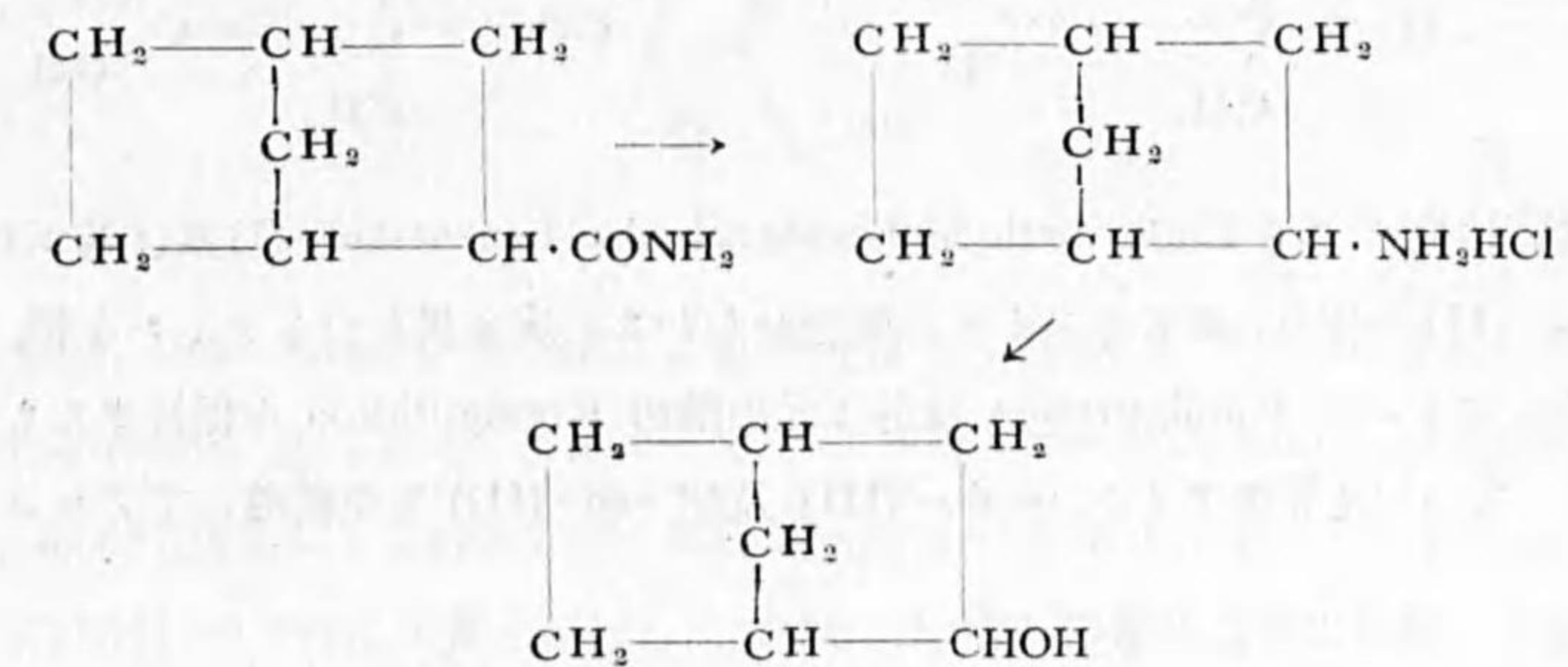
P.C. Guha 及び S.M. Patel (Current Sci. 1933, 2, 97; C. 1934, I, 2123) は光學的活性度の甚だ高き Bis-imino-camphor の誘導體を作れり。即ち 1.4-



$[\text{M}]_{\text{D}}^{25} = 22050^\circ$ (ピリヂン)

Naphthylendiamin を p-Aminobenzaldehyd と結合せしめアセチルをアルコール性鹽酸にて分解したる後カンフルキノンと縮合せしめ前頁の式の如き化合物を得たり。

G. Komppa 及び S. Beckmann はノルカンフルを膠狀パラジウムを觸媒として還元し F. 149~150° のノルボルネオール (フェニルウレタン F. 159~160°) を得、又次の反應により F. 123~124° のノルボルネオール (フェニルウレタン F. 145~146°) を得たり。

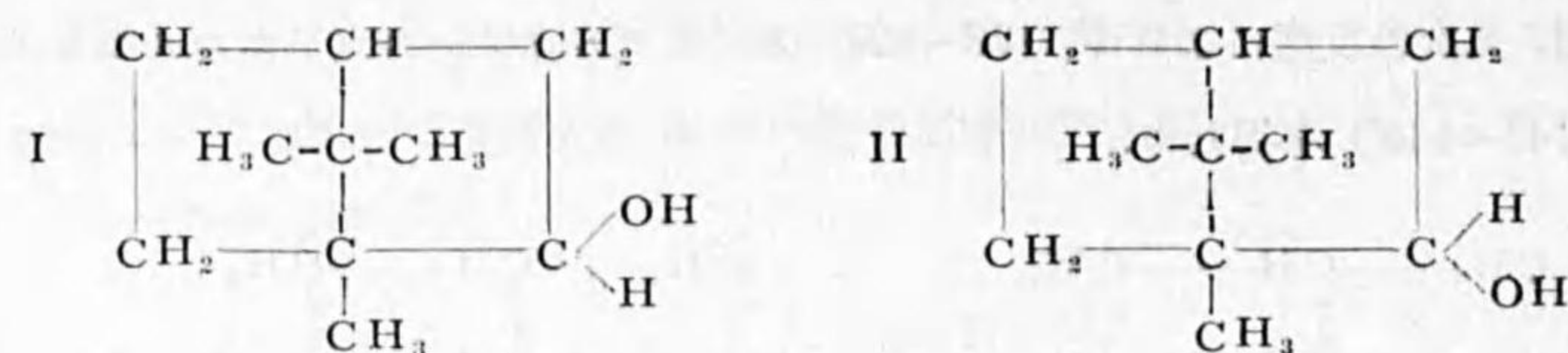


而して前者を α -, 後者を β -ノルボルネオールと呼び、ボルネオールの性質より類推して α - はボルネオールに、 β - はイソボルネオールに夫々相當するならんをせり。兩者を酸化すれば共にノルカンフルとなり、之をナトリウムミアルコールにて還元すれば α -, β - ノルボルネオールの混合物を興ふ。尙鹽化ノルボルネオール又は臭化ノルボルネオールをナトリウムミアルコールにて還元すればノルボルニラン (F. 86~87°) を生ず。

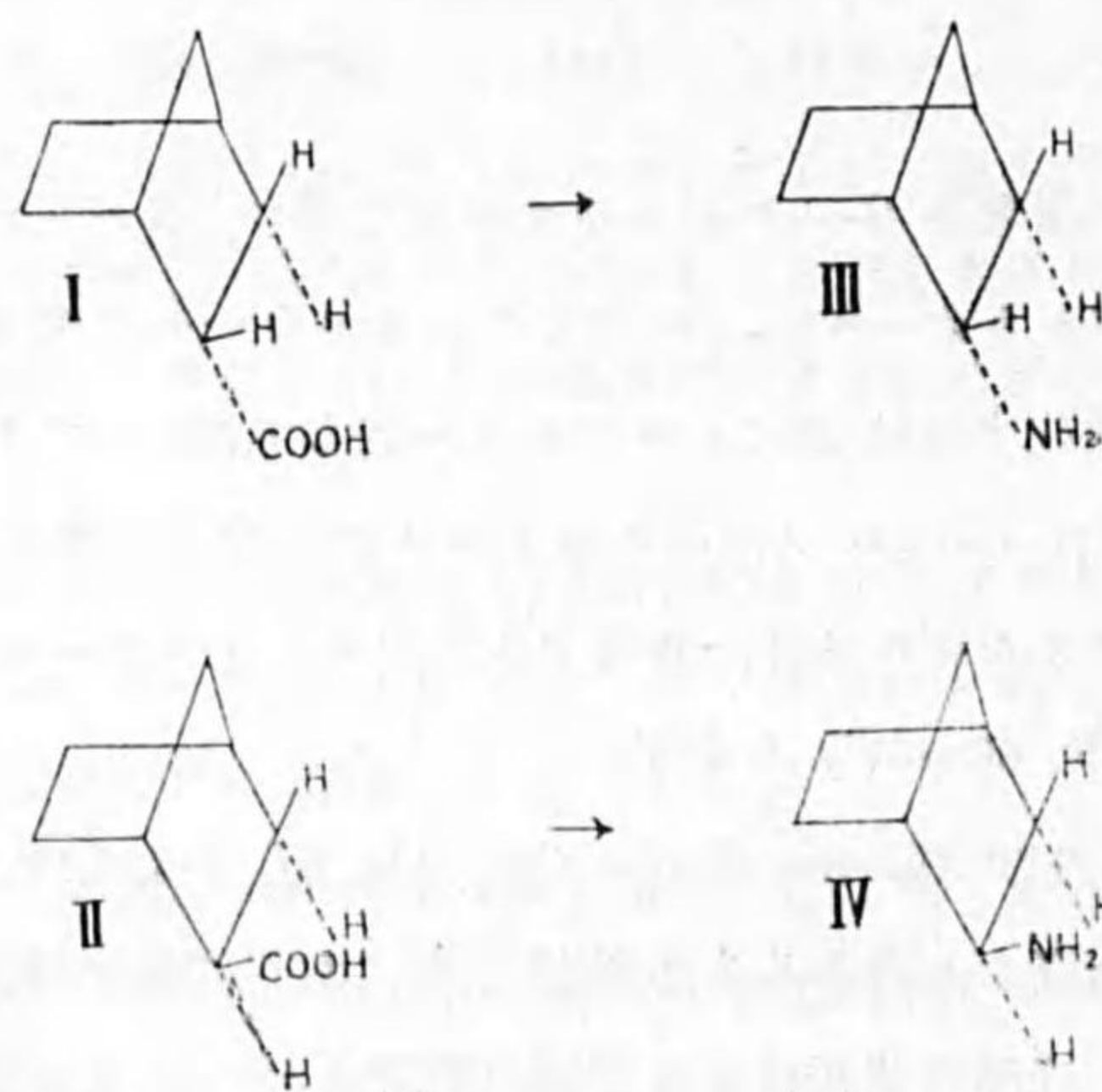
Fritz Reinartz 及び Werner Zanke (B. 1934, 67, 548, 589) はカンフェロールの成分に就き研究する所あるも本問題は主に本邦に於て朝比奈, 石館, 佐橋, 武内, 島本, 伊木, 武部の諸氏により詳細に研究されたり。(本書 78~102 頁).

Kurt Alder 及び Gerhard Stein は Dien-Synthese の際に起る立體的變化の研究よりボルネオール, イソボルネオールの Konfiguration に關し貢獻する所あり (A. 1934, 514, 211). さきに Brecht はイソボルネオールを endo-Konfiguration, ボルネオールを exo-Konfiguration としたり。Vavon は環狀アルコ

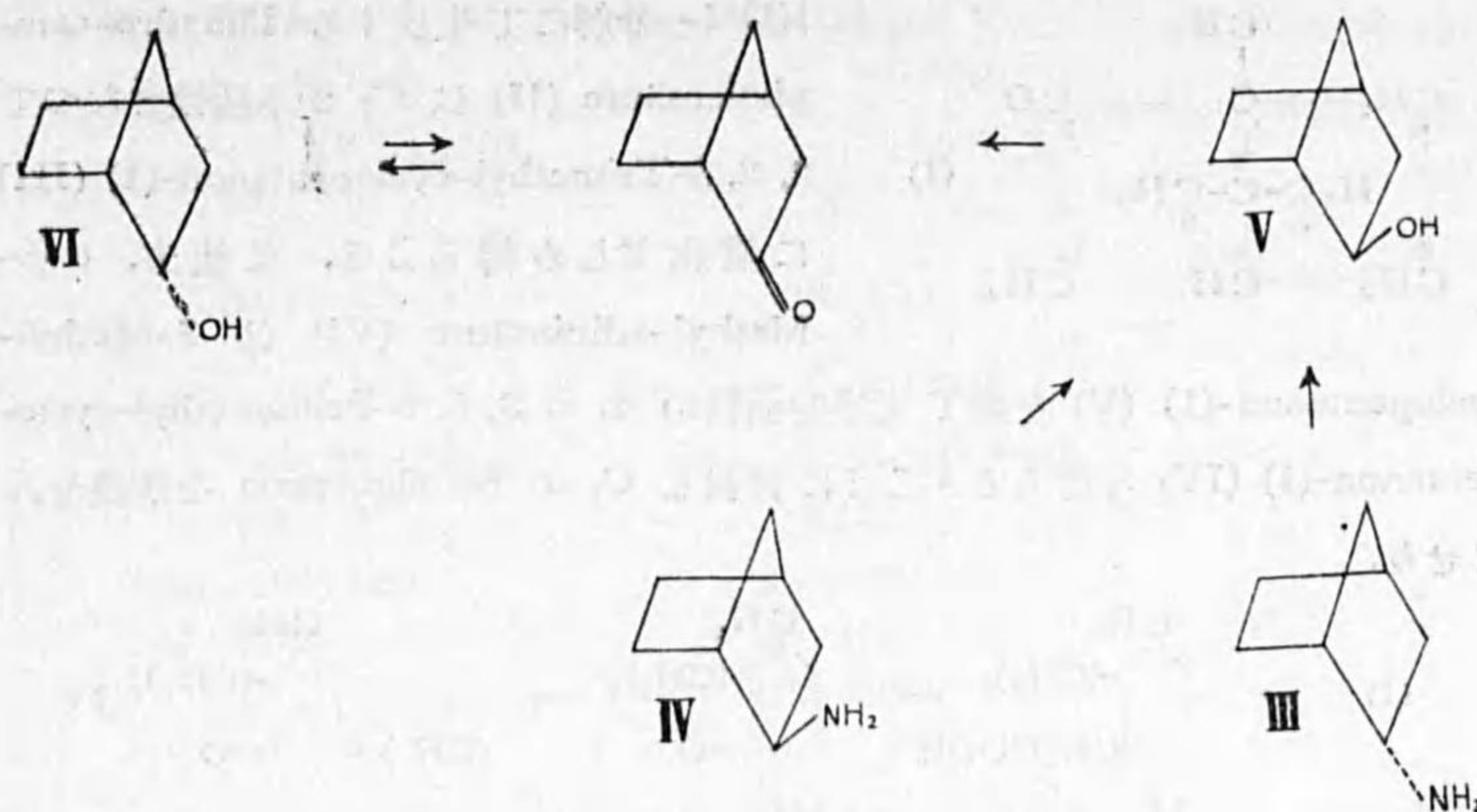
ールの鹼化の研究により、又 W. Hückel は理論的考察により *Bredt* の與へたる *Konfiguration* の逆を至當なりとし、又 P. Lipp は I 式と II 式の如き立體異性體なりとし *Bredt* の式を支持せるも本問題はカンフル化學に於ける未解決の主要なるものなり。今回 Alder 及び G. Stein は *Dien-Synthese* に關する廣汎なる研究の結果より之を解決せんせり。



著者等は先づ 2,5-Endo-methylenhexahydro-benzoessäure (I) 及び其 Exo-Säure (II) を作り、兩者をアミンへ變化せしむるに夫々異りたるアミンを得、生成せるアミンの *Konfiguration* は各々元の酸の *Konfiguration* を保持するものとし、次いで是等のアミン (endo- (III), 及び exo- (II)) を亞硝酸にてアルコー

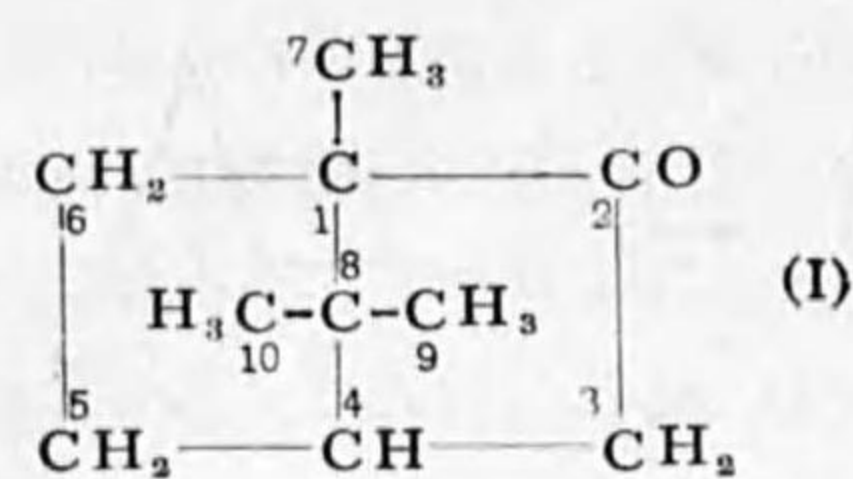


ルに變化せしむるに共に同一のアルコールを生じ、然もノルカンフルの還元にて生成する α -ノルボルネオールと異れば之を β -ノルボルネオールと稱せり。 α -、及び β -ノルボルネオールは酸化すれば共にノルカンフルとなり、兩アルコールは VI 式及び V 式にて表はさるゝ立體異性體なりとせり。



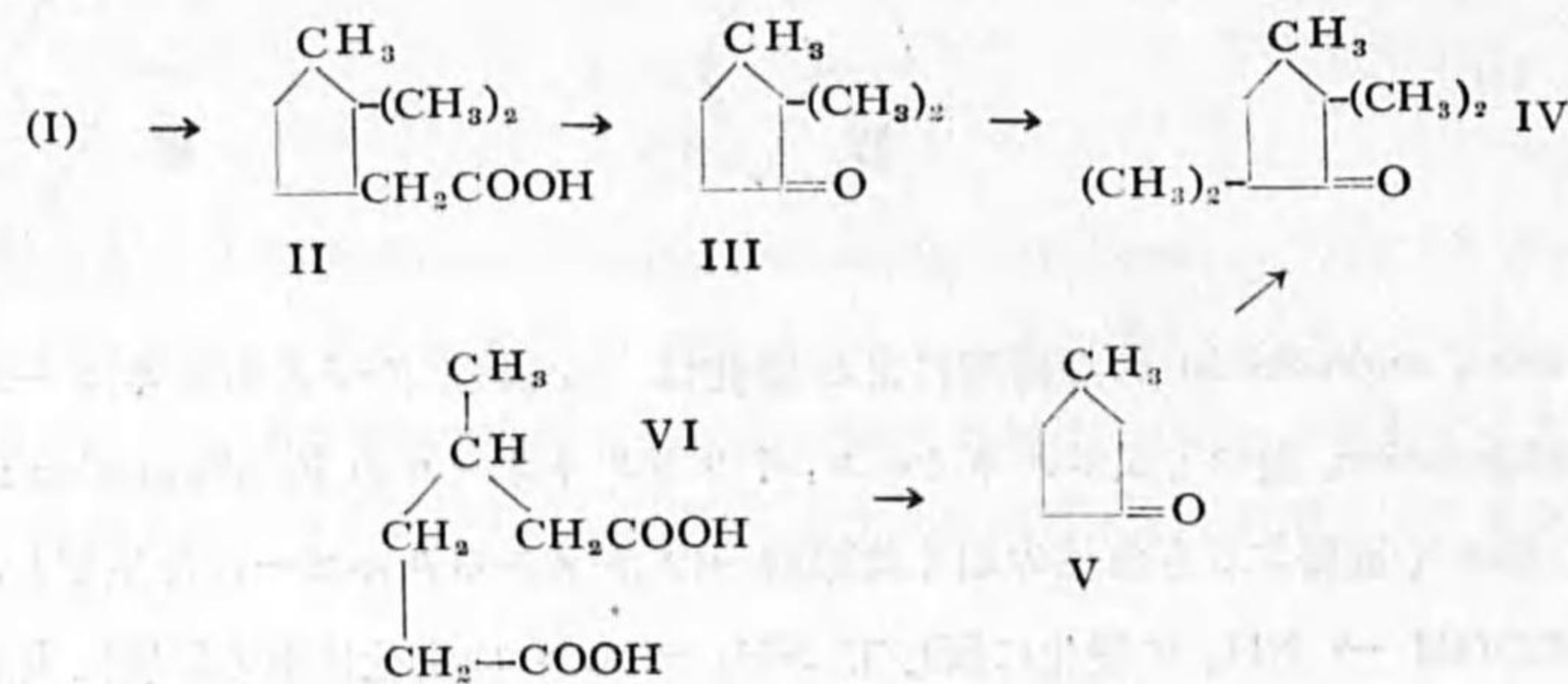
此 exo-, endo-Amin の亞硝酸による變化は α -、及び β -ノルボルネオールの *Konfiguration*、從つて又ボルネオール、イソボルネオールの *Konfiguration* の決定に極めて重要なも前述の如く此際同一の β -ノルボルネオールを生ぜり。即ち $\text{COOH} \rightarrow \text{NH}_2$ の變化に反して $\text{NH}_2 \rightarrow \text{OH}$ の變化は他の影響に支配され同一の *Konfiguration* となれば此場合何れのアミンが夫の *Konfiguration* を保持してアルコールとなるかは問題なり。著者等は Bicyclo-heptan 系化合物の立體的變化に關する研究結果より類推して此場合も endo-*Konfiguration* は exo へ轉位し、exo-*Konfiguration* は其儘保存するものとし、 β -ノルボルネオールは exo-*Konfiguration* (V)、 α -ノルボルネオールは endo-*Konfiguration* (VI) なりとせり。更に著者等は α -ノルボルネオールとイソボルネオール、 β -ノルボルネオールとボルネオールとが同一の *Konfiguration* を有するもの *Komppa* 及び Beckman の見解に基きイソボルネオールに對し endo-*Konfiguration* を、ボルネオールに對して exo-*Konfiguration* を與へたり。

J. v. Braun 及び P. Kurtz はテルペン及びカンフル系に於ける *Konfiguration* の決定につき研究する所あり (B. 1934, 67, 225). 氏等はカンフル式に於て炭素核中 C_1 なる炭素のみを光學的活性の形として保存せしめ他の部分を適當に分解して既知の *Konfiguration* を有する他の化合物と關係づけんとの意圖の下に、次の如き研究を行へり。先づイミノカンフルの熱分解或はカンフルの

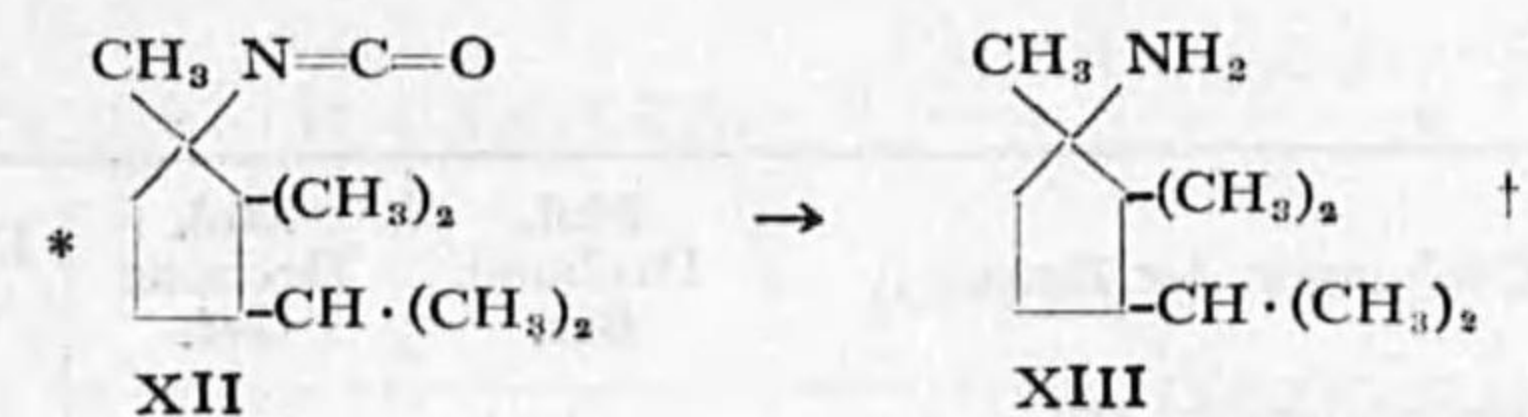
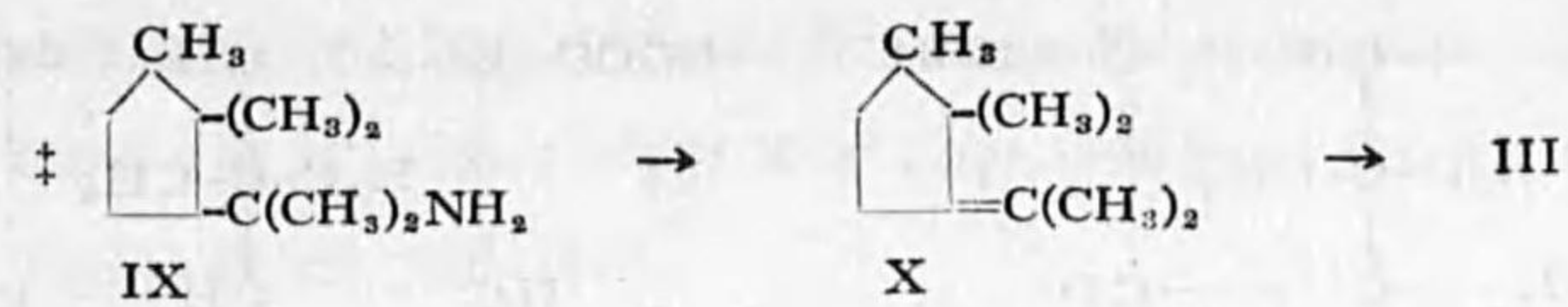
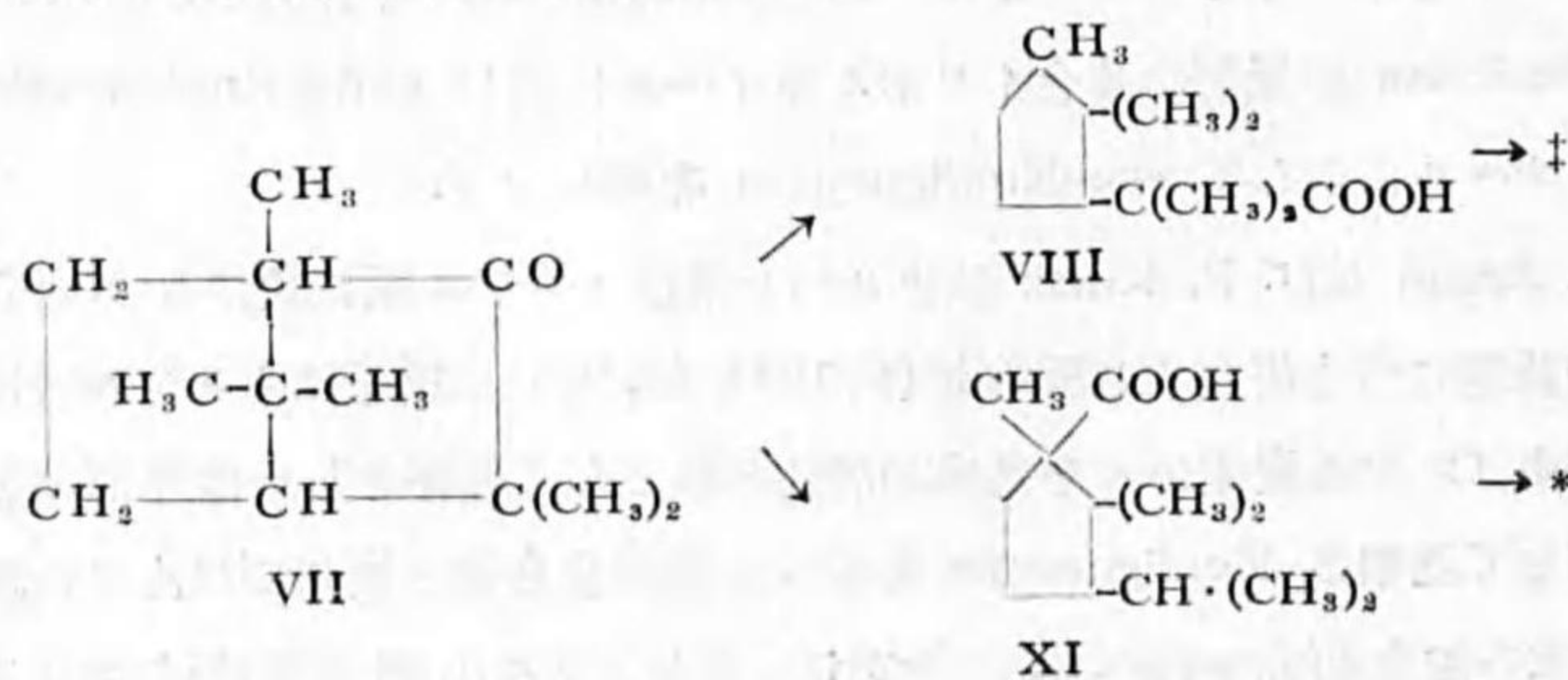


KOH- 分解にて生成する Dihydro-campholensäure (II) は C₄ が不活性なつて 2, 2, 3-Trimethyl-cyclopentanon-(1) (III) に變化せしめ得るこゝ、又他方、d-β-Methyl-adipinsäure (VI) は 3-Methyl-

cyclopentanon-(1) (V) を經て光學的活性の 2, 2, 3, 5, 5-Pentamethyl-cyclopentanon-(1) (IV) を得らるゝこゝに注目し C₁ の Konfiguration を解決せんこせり。

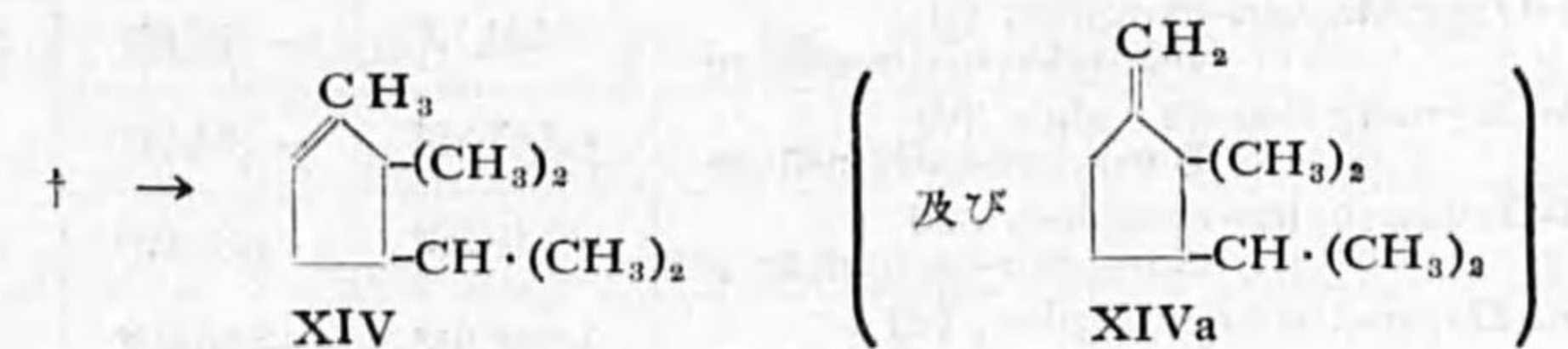


然るに I → II の反應は強烈にてこの際 Konfiguration の變化を伴ふ疑あればデメチルカンフル (VII) を Haller 及び Bauer 法により NH₂Na にて穩かに分解する法を選びたるも其際分解物は豫期する VIII に非ずして完全に XI のみなり。従つて本研究の初めの目的は達し得ざりしが之を次の如き階梯を經て最後にケトンアルデヒドなる XV を得たり。本物質は C₄ を初めの Konfiguration そのまゝ保有する光學的活性鎖狀の樟腦分解物にして、樟腦の C₄ に d- 酒石酸とを關係付け得る物質なるべし。



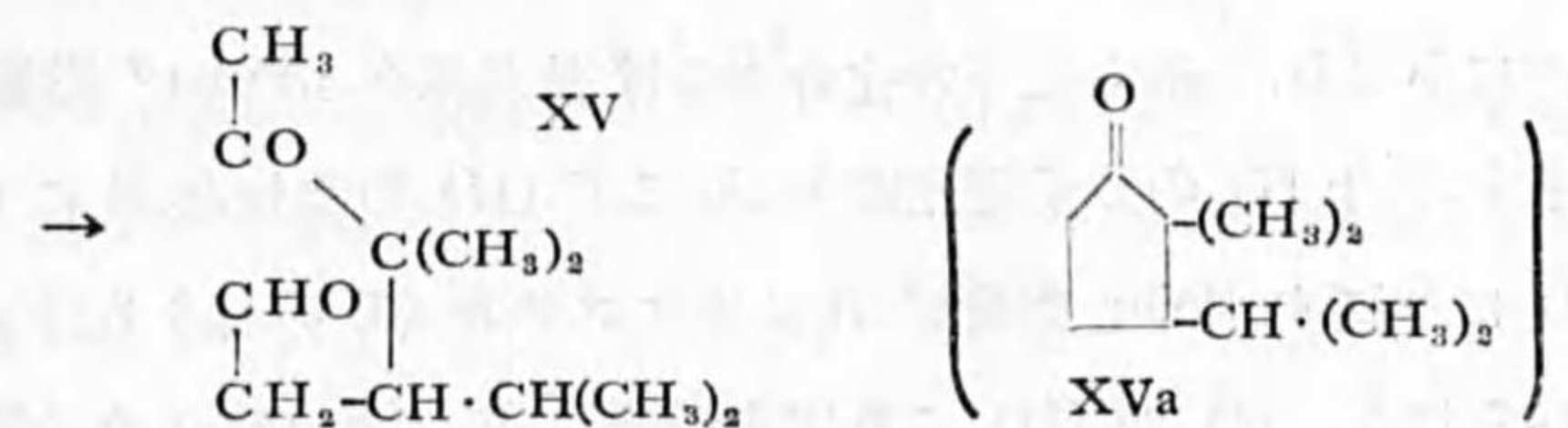
K_{P.14} 109~112°
d₄²⁰ 0.9470

K_{P.14} 90°
d₄²⁰ 0.8746
[α]_D²⁰ +22.31°



K_{P.} 168~170°
d₄²⁰ 0.8095
n_D¹⁹ 1.4521

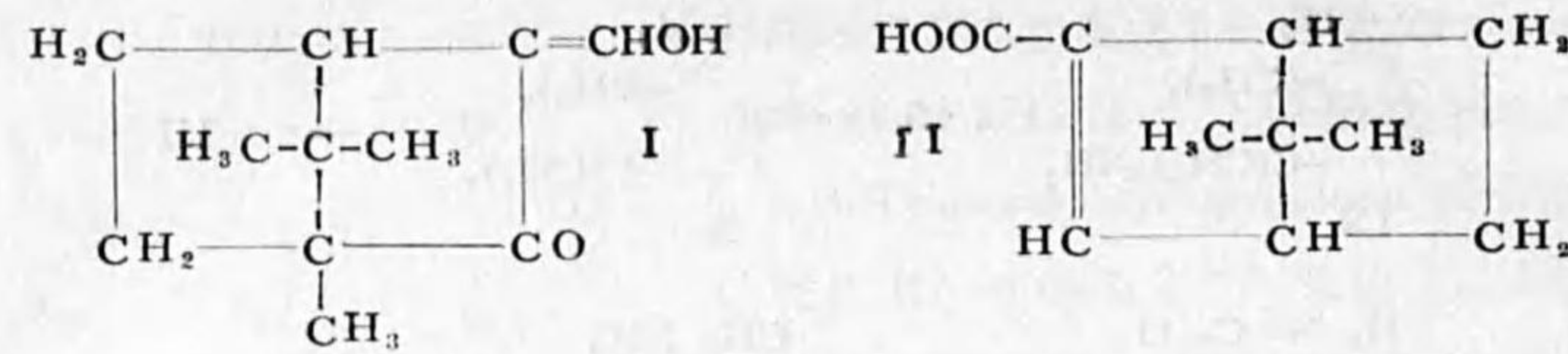
M.R. 50.53 (計算値 50.33)
[α]_D²⁰ -15.49°



K_{P.12} 117~120°
d₄²⁰ 0.9575
[α]_D²⁰ +43.39°

p-ニトロフェニルヒドラゾン F. 179~180°
セミカルバゾン F. 208°

H. Rupe, F. Brücki, H. Werdenberg は „Optische Superposition“ に關する研究を發表せり (Helv. 1934, 17, 271). 或る光學的活性の置換基にて或る活性の化合物が置換さるゝ場合に其處に生成せる化合物の旋光度は各成分の旋光度の和より大なるこゝを認め、之は置換基の „Polar“ 影響によるものこせり。而して此 Polar 作用を測定するため、l-, d-, 及び dl- 型の Oxymethylencampher (I) と各型の Bornylen-carbonsäure (II) とより 8 種の活性のエステルを製造せり。



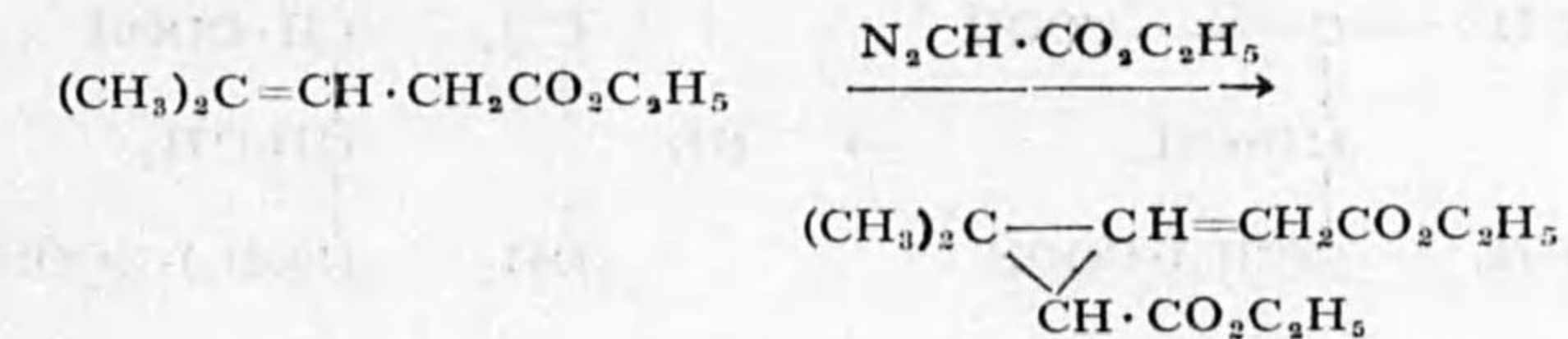
Nr.	Mol. Drehung der Ester	Mol. Drehung Ber.	Mol. Drehung Gef.	Differ- eng
1	d-Oxymethylen-campher, (d) Bornylen-carbonsäure	+424.19°	+715.51°	300.6
2	d-Oxymethylen-campher, (l) Bornylen-carbonsäure	-117.89°	+163.83°	
3	d-Oxymethylen-campher, (dl) Bornylen-carbonsäure	+148.56°	+333.21°	184.6
4	l-Oxymethylen-campher, (l) Bornylen-carbonsäure	-424.19°	-715.67°	300.6
5	l-Oxymethylen-campher, (d) Bornylen-carbonsäure	+117.89°	-164.58°	
6	l-Oxymethylen-campher, (dl) Bornylen-carbonsäure	-148.56°	-332.93°	184.6
7	dl-Oxymethylen-campher, (d) Bornylen-carbonsäure	+266.35°	+256.64°	9.7
8	dl-Oxymethylen-campher, (l) Bornylen-carbonsäure	-266.35°	-256.71°	9.7

上表にて明かなる如く酸及びアルコールの夫々の旋光度を加へたる値は實測値より遙かに小なり。即ち之等の化合物には甚だ強き „Polar“ 影響の存在するこゝを示す。今 (I) の分子旋光度を A にて (II) のそれを B にて表はせば (II) が (I) に及ぼす Polar 影響は A よりエステル (3) の有する分子旋光度を引けば與へられる。(I) が (II) に及ぼす影響は B より (7) の分子旋光度を引きて得らるべし。

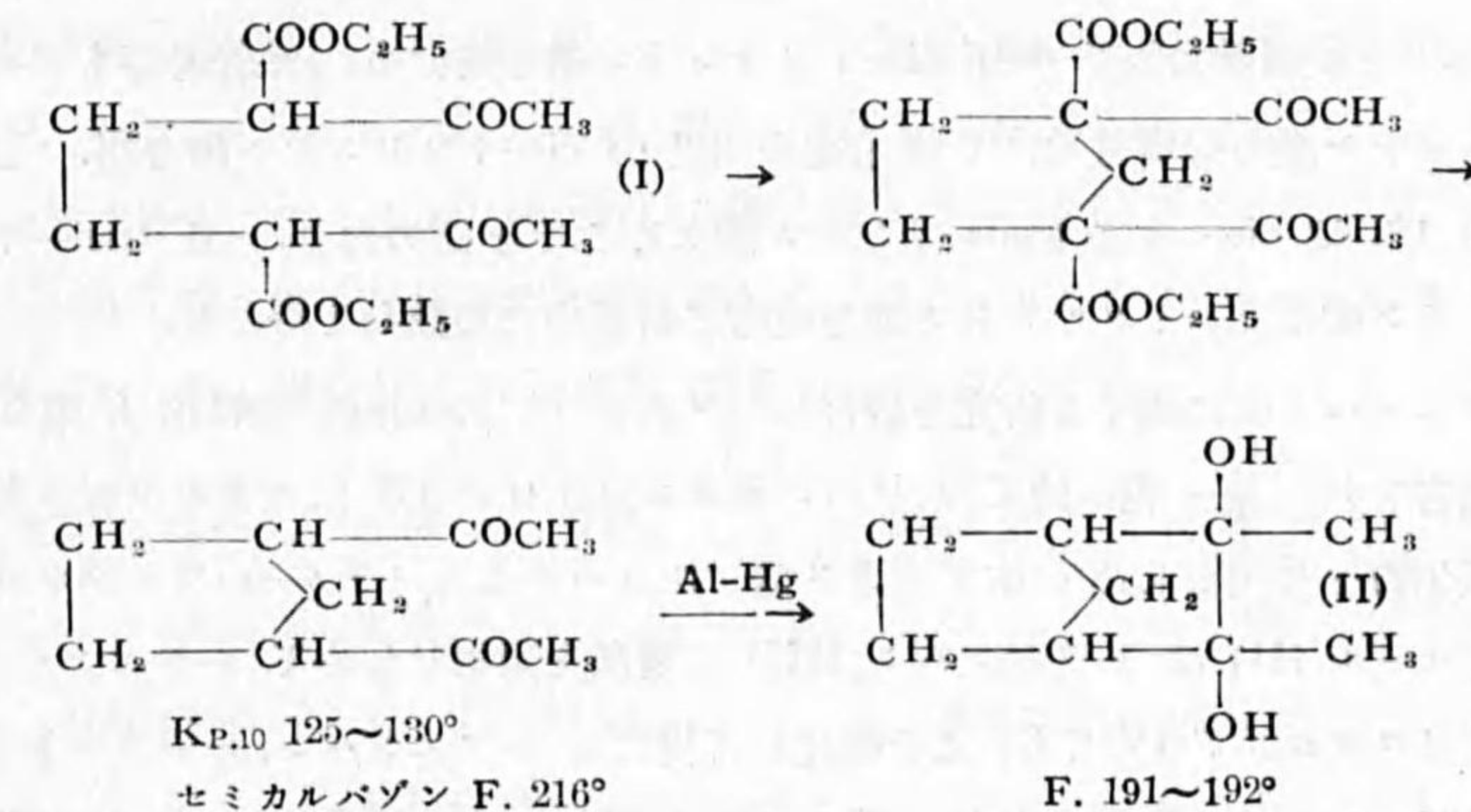
Bornylen-carbonsäure が Oxymethylen-campher に及ぼす Polar 影響 = A - (d-oxymethylen-campher-(dl)-bornylen-carbonsäure-ester の分子旋光度) = 106.46°。Oxymethylen-campher が Bornylen-carbonsäure に及ぼす Polar 影響 = B - (dl-Oxymethylen-campher-d-bornylen-carbonsäure-ester の分子旋光度) = 19.20°。

J. Owen 及び J.L. Simonsen (Soc. 1933, 1225) は Δ^β-イソヘキサ酸エチルエステル (I) (Boxer 及び Linstead: C. 1931, II, 37) をジアゾ醋酸エステルを銅ブロンズ上に縮合せしめて cis- 及び trans-Homocaronsäure-ester (II) (K_{P.15}

123~126°) を得、之を鹼化して cis- 及び trans-Homocaronsäure を得たり。Cis-ホモカロン酸 (F. 135~136°) は d-Δ^β-carene の酸化にて得たるものと同一なり。Trans-酸 (F. 190~191°)。

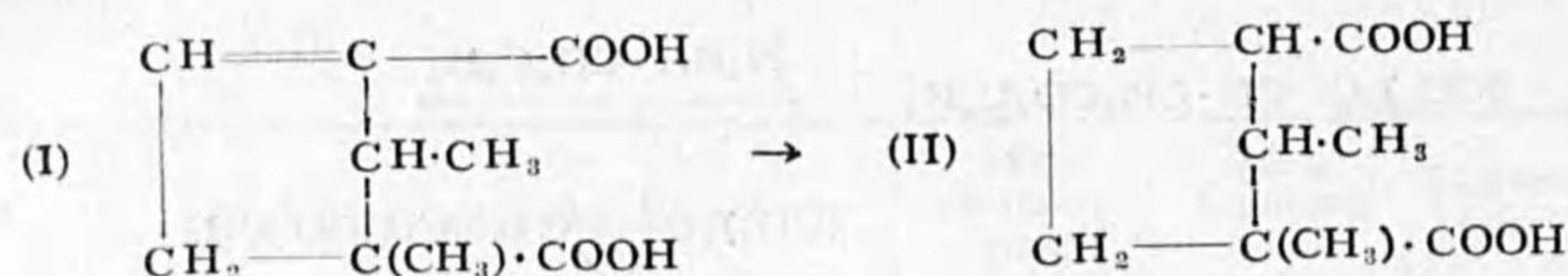


サンテン族に關する 2, 3 の研究あり。さきに Santen (C₉H₁₄) の合成は Hintikka, Kommpa (A. 1912, 387, 292), Ruzicka, Liebel (Helv. 1923, 6, 271) 及び最近 Diels, Alder (A. 1931, 486, 205) 等により行はれたるが, L. M. Mohunta 及び J.N. Rây は今迄の合成法に種々不十分なる點ありしして次の如き合成法により Santenglykol (II) を合成し, サンテンの酸化にて得たるグリコールと同一なることを認めたり (Soc. 1934, 1328)。



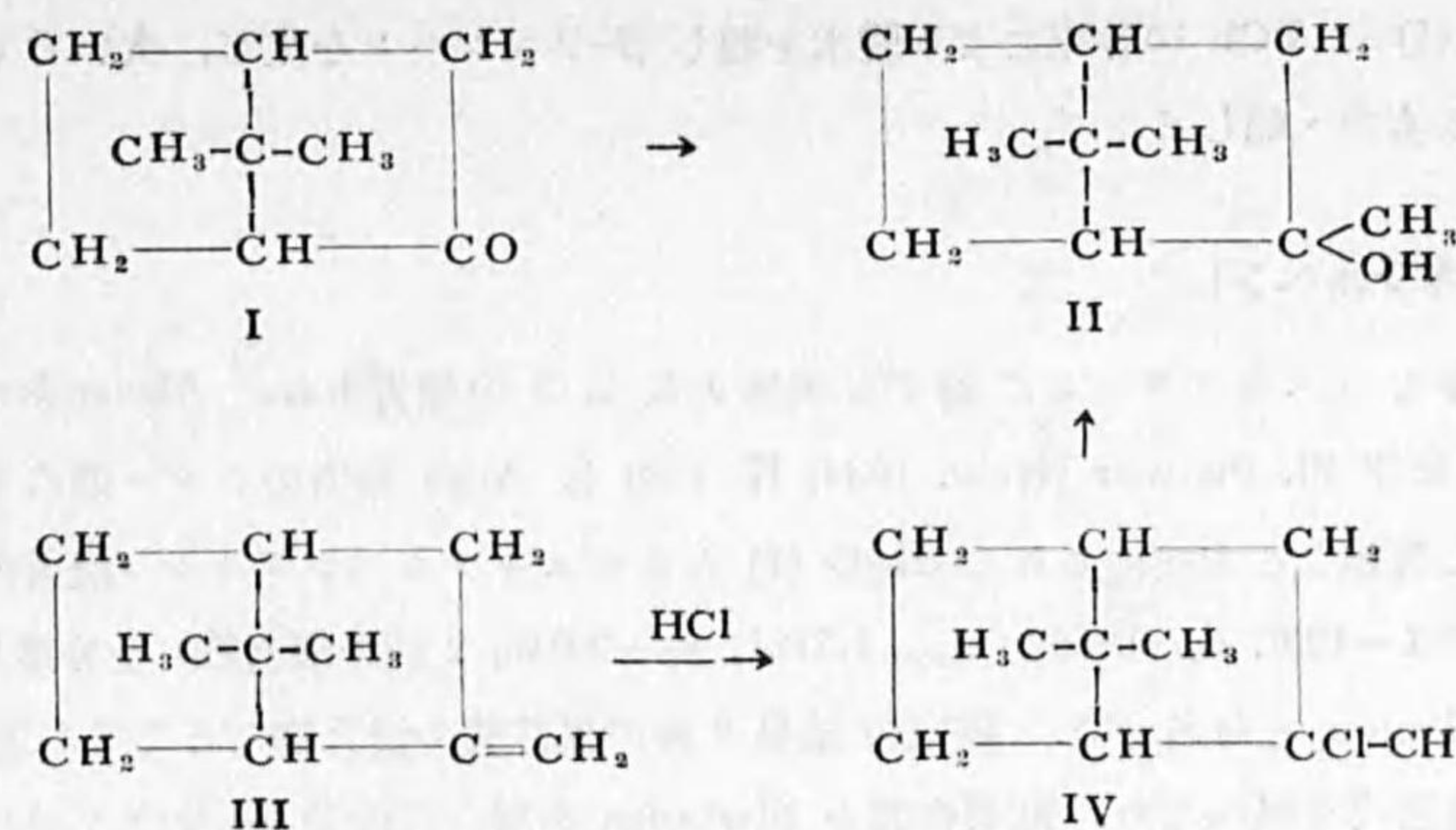
Ossian Aschan (Svensk kem. Tidskr. 45, 209) は Santenon の光學的不活性の 2 種の立體異性體をセミカルバゾンにより分離することに成功し次の恒数を與へたり。α-Santenon: F. 55~56° K_{P.767} 191°, セミカルバゾン F. 235~236°, オキシム F. 74°。β-Santenon: F. 46°, K_{P.} 189.5~190.5°, セミカルバゾン F. 220~221°, オキシム F. 50~51°。

Gust Komppa 及び Waldemar Rohrmann (B. 1934, 67, 828) は Iso-Santen-säure (II) を Dehydro- π -apocampfersäure (I) の Skita 法による接觸還元にて得たり。



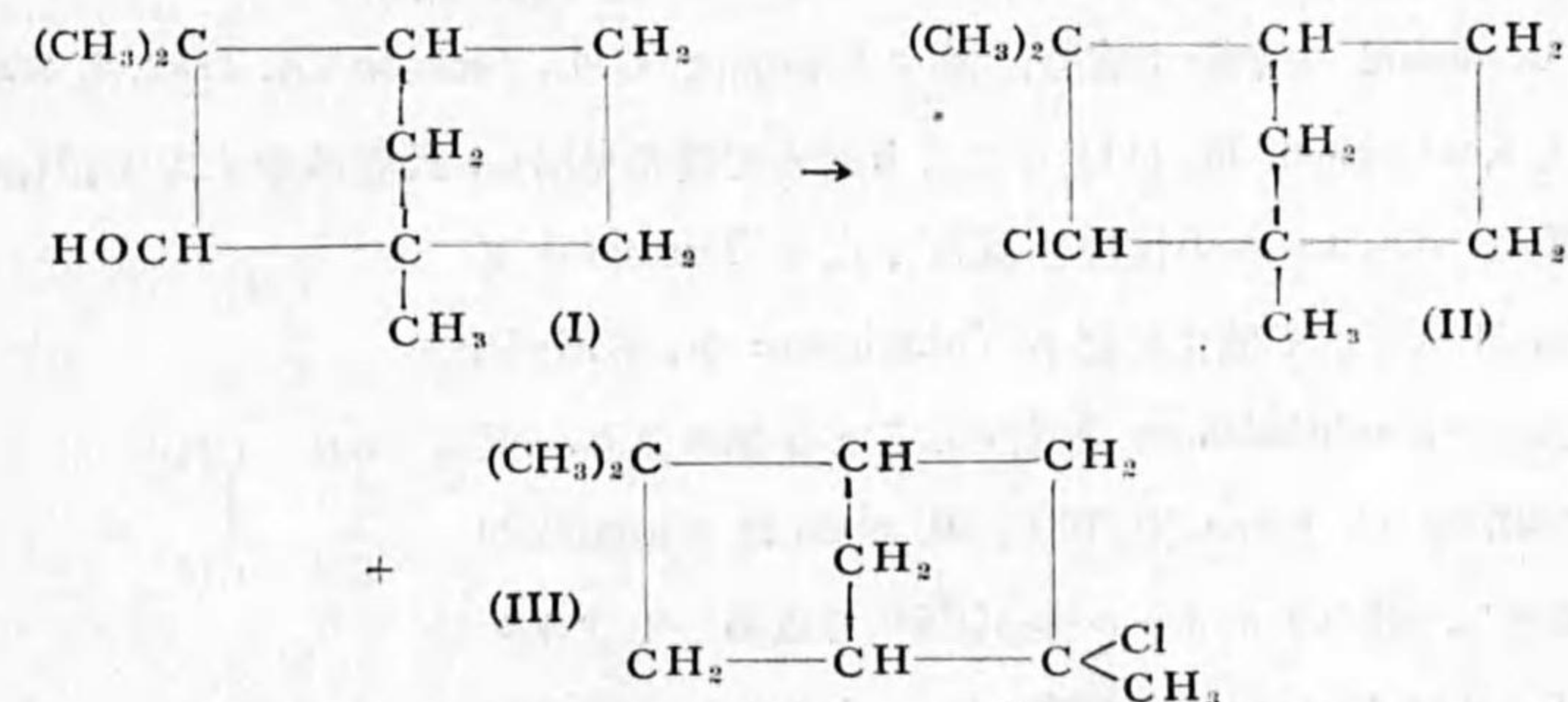
而して其際異性體たる Santensäure の混有するこゝを認め、且つイソサンテン酸をブロム・イソサンテン酸・ジエチルエステル $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{Br}$ ($\text{K}_{\text{P.7}}$ 147~149°) としキノリンとの煮沸により脱 $-\text{HBr}$ して生じたるデヒドロサンテン酸エステル ($\text{K}_{\text{P.7}}$ 133~135°) を鹼化してデヒドロサンテン酸 (F. 168~169°) を得。之は Aschan (Öfvers. Finska Vestensk.-Societ. Förhandl. 53, A. No. 8) がさきにブロムサンテン酸をソーダ溶液にて處理して得たる „Santenensäure“ と同一なるこゝを認めたり。さきに Enkvist (J. pr. [2] 1933, 137, 261) は „Santenensäure“ を接觸還元して 60% cis-イソサンテン酸を得たり。又著者等もデヒドロサンテン酸の接觸還元にて還元物の 2/3 の cis-イソサンテン酸を得。更に残の 1/3 は cis- 及び trans-サンテン酸なるこゝを認めたり。且 trans-イソサンテン酸は cis-イソサンテン酸を鹽酸と封管中に加熱して得たり。

フェンヘン族に關する研究を續行しつゝある G. Komppa 等は第 4, 第 5 報を報告せり。第 4 報に於て α -フェンホカンフオロン (I) にメチルマグネシウム沃化物を作用せしめて生ずる第 3 級アルコールなるメチル- α -フェンホカンフオロール (II) は α -フェンヘン (III) に鹽酸を附加せしめて α -フェンヘン・ハイドロクロリド (IV) とし、之を鹼化して得たる α -フェンヘン、ヒドラート (V) とは同一なるこゝを認めたり。然るに前に報告せる如く β -フェンヘンの場合は異性體を得たり。IV は注意して鹼化するも多量の α -フェンヘンを得。即ち II, IV は β -化合物に比して HCl , H_2O を分離し易し。一方 Nametkin (A. 440. 60) はイソボルニロールをメチル- α -フェンホカンフオロールとせり。然るに之は水を分解して β -フェンヘンとなるこゝを認めたり。故に著者はイソボルニロールは β -フェンヘンヒドラートにして従つてイソボルニランは β -



エンハンなりとし、且つ Nametkin の原料は α -フェンヘンにあらずして主として β -フェンヘンより成りしたためならんせり。更に著者は α - 及び β -フェンヘンを水素添加して α - 及び β -フェンヘンとし Nametkin の結果と對比せるも本問題は確定するに至らず。

第 5 報 (A. 509, 51) に於て先づフェンヘン族鹽化物の加水分解の過程に就き述べ、次にフェンヒルアルコールに對する PCl_5 の作用に就き報告せり。鹽化物の加水分解はカンフェン族に於ける如く第 3 級鹽化物は數分にて完了するに反し、第 2 級鹽化物は數日乃至數週を要す。フェンヒルアルコール (I) に PCl_5 を作用せしむる場合常に (II) 及び (III) の混合物を生ず。

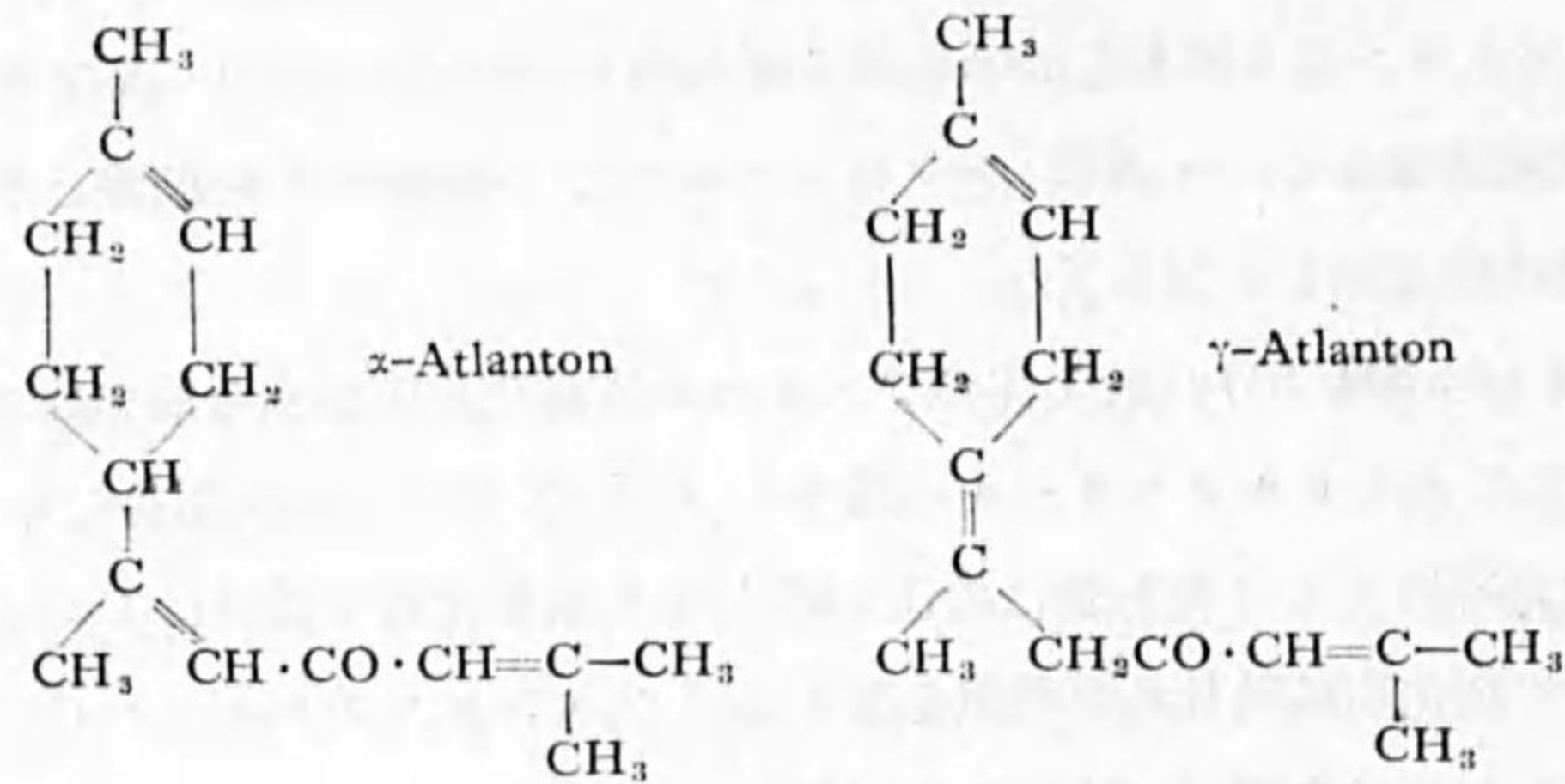


此際特別の注意を以て行へば多量の β -フェンヘンを得るを以て (III) の生成は

先づ (I) は PCl_5 の作用により脱水を起し β -フェンヘンを生じ、次いで (III) となるもの、如し。

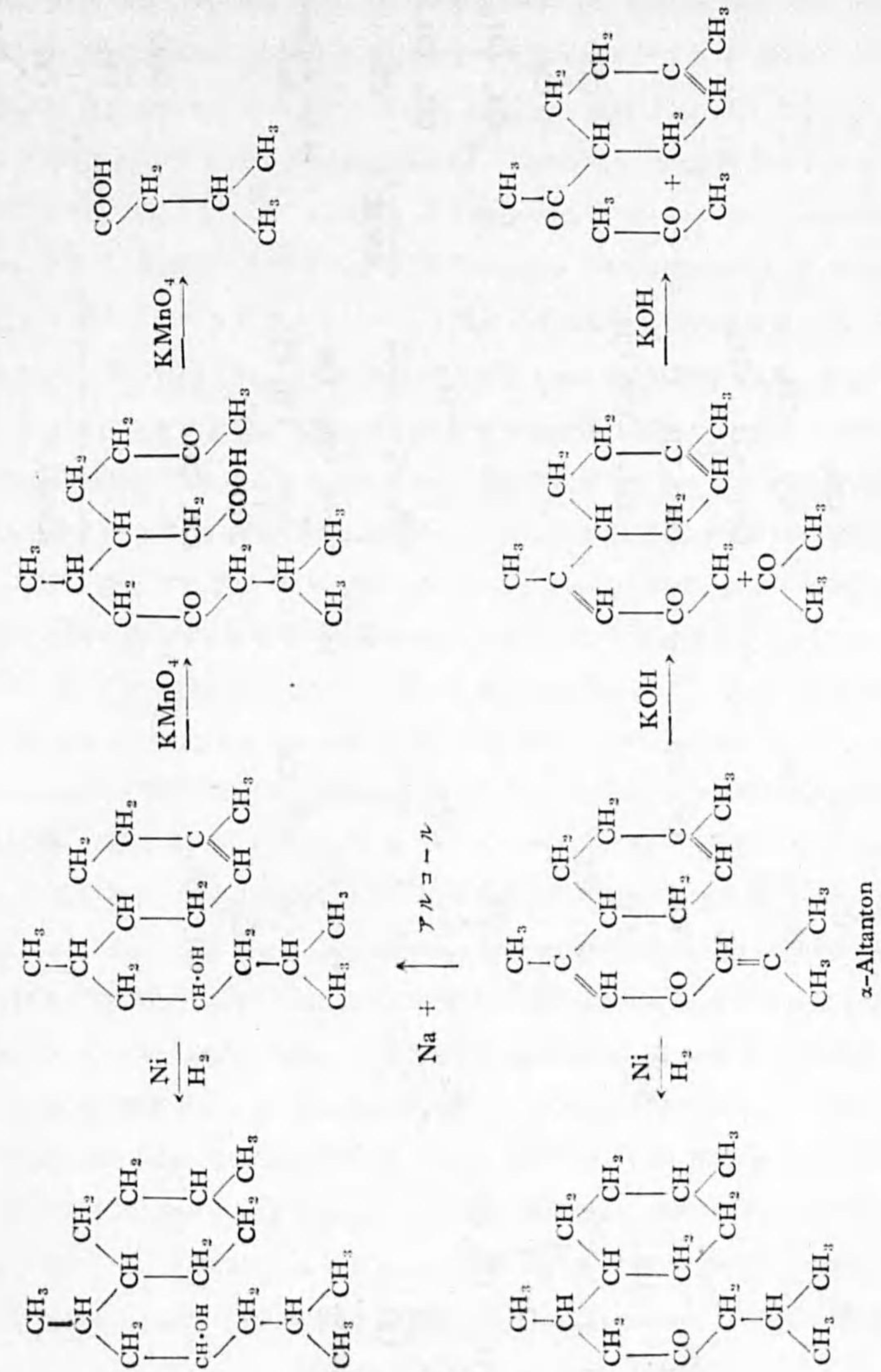
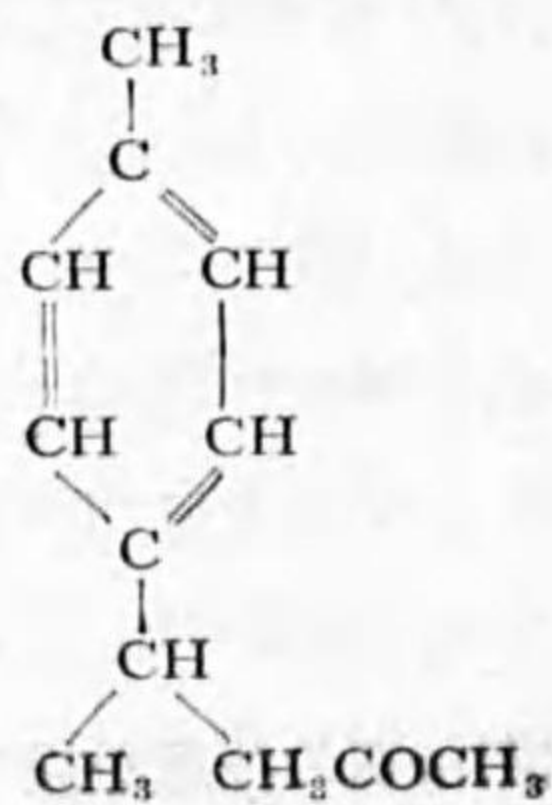
[セスキテルペン]

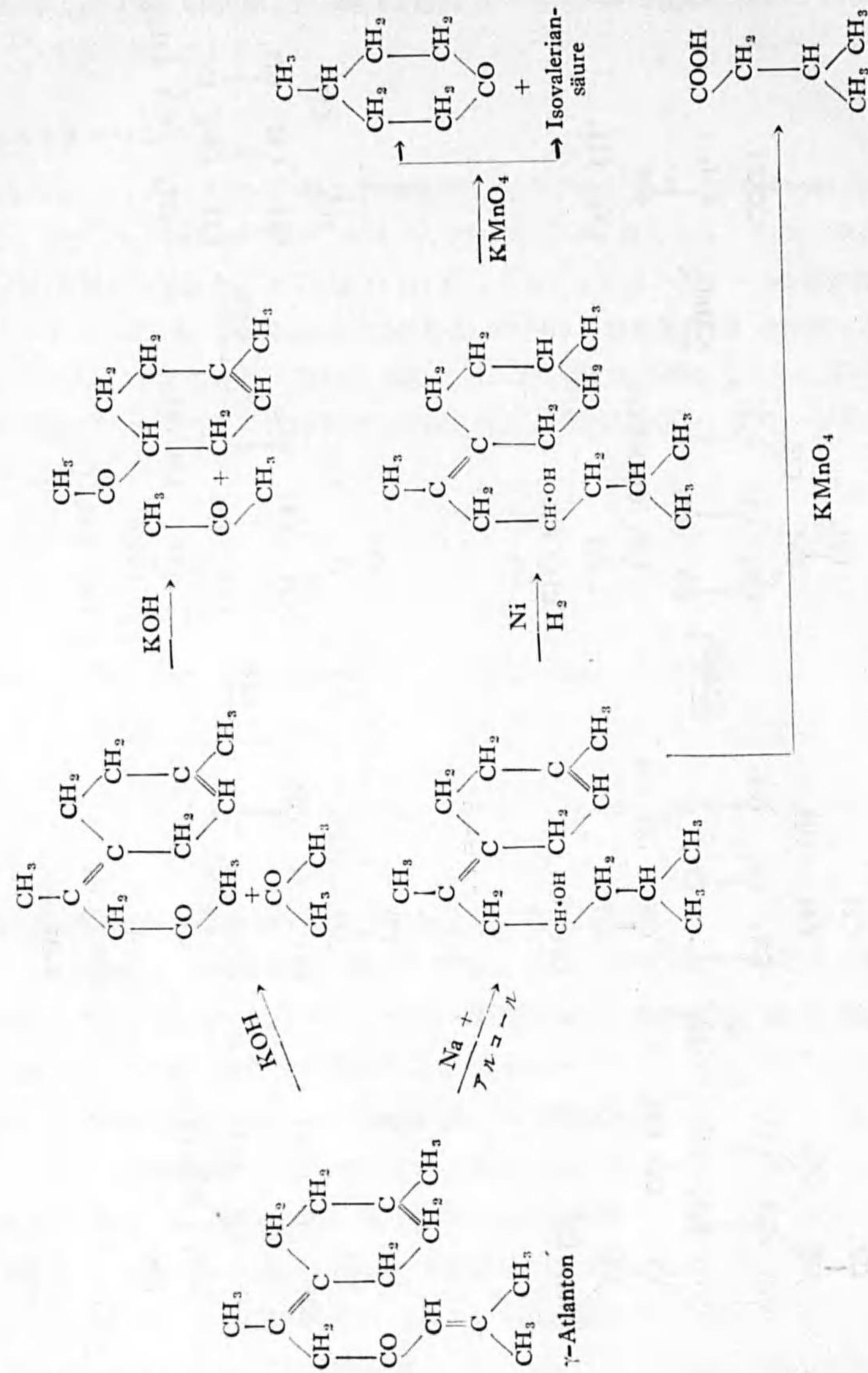
本年もセスキテルペンに關する興味ある 2, 3 の報告あり。Alexander St. Pfau 及び Pl. Plattner (Helv. 1934, 17, 129) は Atlas 地方のシダー油に就き精査し複雑なる方法により $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ (I) なるセスキテルペンケトン (淡黄色油, $K_{p,1}$ 121~123°, d_{20} 0.9562; n_{D20} 1.5181; $a_D + 2.046$, 2 種の混合物) を分離し之を Atlanton と命名せり。研究の結果 2 種の異性體の混合物なることを認め、次の構造式を與へたり。此異性體を Bisabolen の場合に倣ひ α -及び γ -Atlanton とせり。



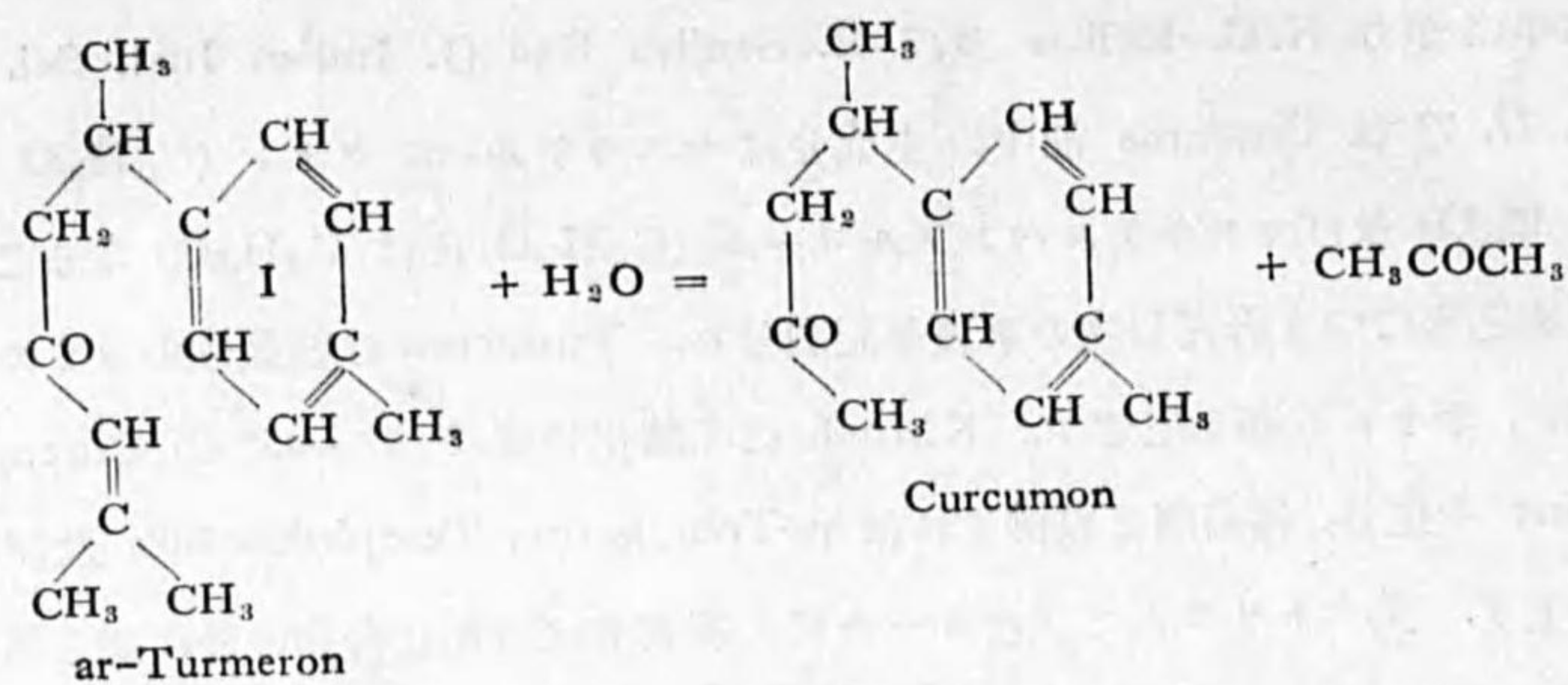
氏等の研究結果の概要を示せば 223 及び 224 頁の表の如し。

Curcumaöl 中の主成分に關する研究は C. L. Jackson (A. 1882, 4, 368; 1884, 6, 81, 1896, 18, 111) 等により初めて曙光見出し、氏等は分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$ を與へ、アルコールの性質を認めて之を Turmerol と呼び、 HNO_3 にて酸化せば p-Toluylsäure を、 KMnO_4 には Terephthalsäure を生ずることを認めたり。其後 1907 年 H. Rupe (B. 1907, 40, 4989) は Curcumaöl を精査し、油をアルコール性 KOH で煮沸してケトンを得、之を Curcumon と稱せり。本ケトンの構造は 1924 年に至り右式なること判明せり。

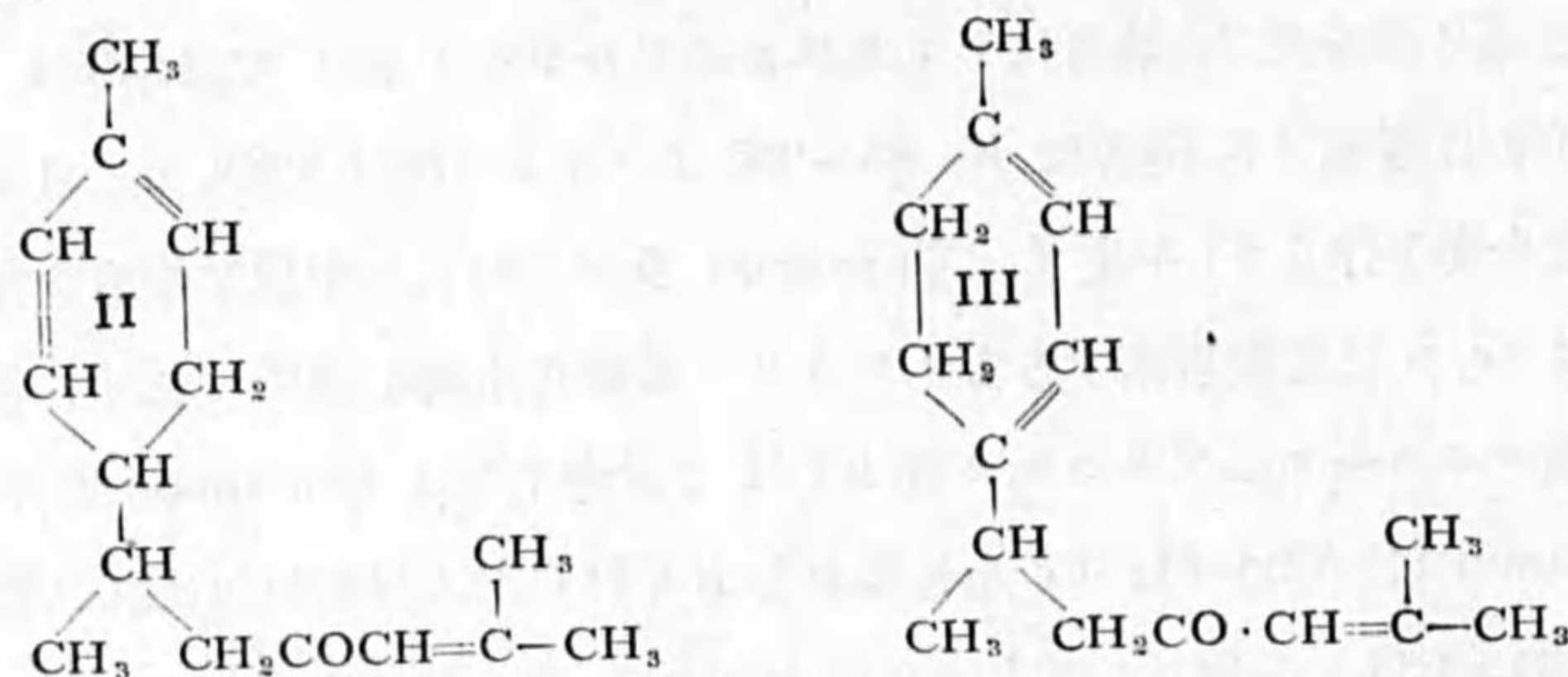




本年に至り N. C. Kelkas 及び B. Sanjiva Rao (J. Indian Inst. Sci. Ser. A. 17, 7) は Curcuma 油中の主成分は セスキテルペンケトン (C₁₅H₂₂O 或は C₁₅H₂₀O) 及びセスキテルペンアルコール (C₁₅H₂₄O 或は C₁₅H₂₂O) なることを認め之等につき研究し次の事実を記載せり. Turmeron は結晶性のセミカルバゾン, オキシム等を生ぜず. KMnO₄ にて酸化せば F. 42~43° の Curcuman-säure を生じ, 稀硝酸に煮沸すれば p-Toluylsäure, Terephthalsäure 及び蓚酸を生ず. 又ナトリウムアルコールにて還元せば未知化合物の外に或る第2級アルコール C₁₅H₂₈O (K_{P.10} 135~148, d₂₀²⁰ 0.915, n_{D20} 1.4854, [α]_D²⁰ -5.0°) を生ず. 此アルコールをクロム酸にて酸化すればオキゾ化合物 C₁₅H₂₆O なる. Turmeron-Fraktion のオキシムはエーテルに可溶のものミクロホルムに可溶のものとの2種を生じ, 前者はナトリウムアルコールにて C₁₅H₂₃NH₂ (蓚酸鹽 F. 130°) に還元され後者は K_{P.} 85~95° のアミン (d₂₀²⁰ 0.9263, n_{D20} 1.4924, 結晶性化合物を作らず) を生ず. Turmeron 及びこれより生成せる第2級アルコールは Se, S にて脱水素するもナフタリン系炭化水素を得ず. 油中に存在する第3級アルコールはアルコール性 KOH に煮沸すれば Curcumon を生ず. 此 Curcumon に Allyl-Mg-Br を作用せしめ CH₃C₆H₄CH(CH₃)CH₂C(CH₃)(OH) (CH₂CH=CH₂) を作りたるも, 之はアルコール性 KOH に煮沸するも Curcumon を生ぜず, 従つて此合成アルコールは油中に存在する第3級アルコールに非ず. 次いで H. Rupe, George Clar, Alexandar St. Pfau 及び Pl. Plattner は (Helv. 17, 372) は Curcumaöl の主溜分は alicyclische Sesquiterpen-keton C₁₅H₁₂O に aromatische Keton に微量の Sesquiterpen-alkohol の混合物なることを認め, 前者ケトンに Turmeron, 後者ケトンに ar-Turmeron と稱せり. ar-Turmeron (K_{P.10} 164°, d₂₀ 0.9571, n_{D20} 1.5219, α_D + 80°52′) をアルコール性 NaOH にて酸化すれば Aceton と Curcumon (K_{P.10} 115~117°, d₂₀ 0.9620, n_{D20} 1.5046, α_D + 46°32′, セミカルバゾン F. 122.5 ~ 123°) を生ず. 此反應を Atlanton (本書 222 頁) の場合と同様に考へ ar-Turmeron に I 式を與へたり.



尙 Turmeron ($K_{P.1}$ 114~117°, d_{20} 0.9502, n_{D20} 1.5175, $\alpha_D + 13^\circ 08'$) は ar-Turmeron のデヒドロ化合物なる事を認め、II, III, IV, 式の何れかにて表さるゝ事を述べたり。

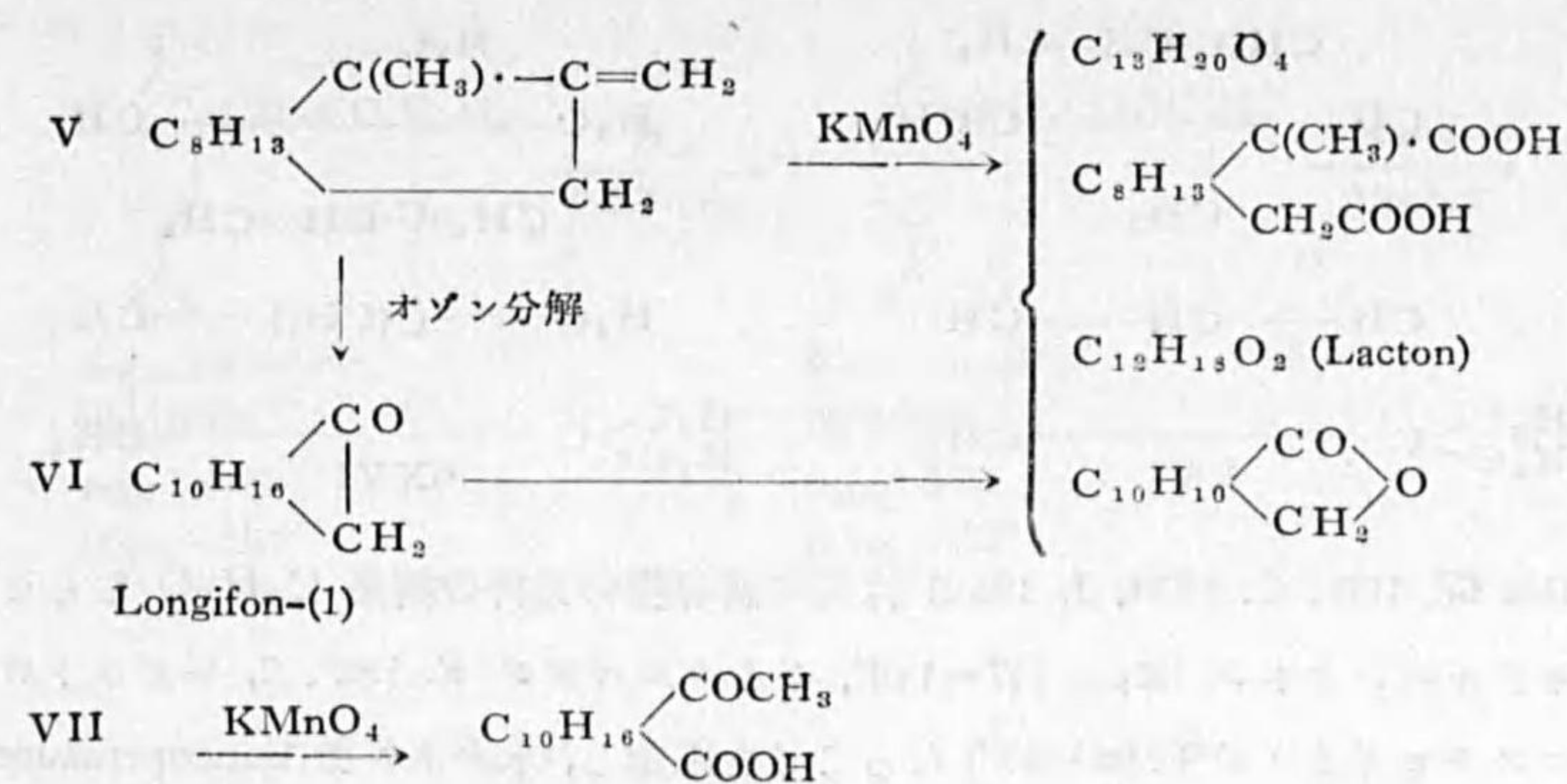
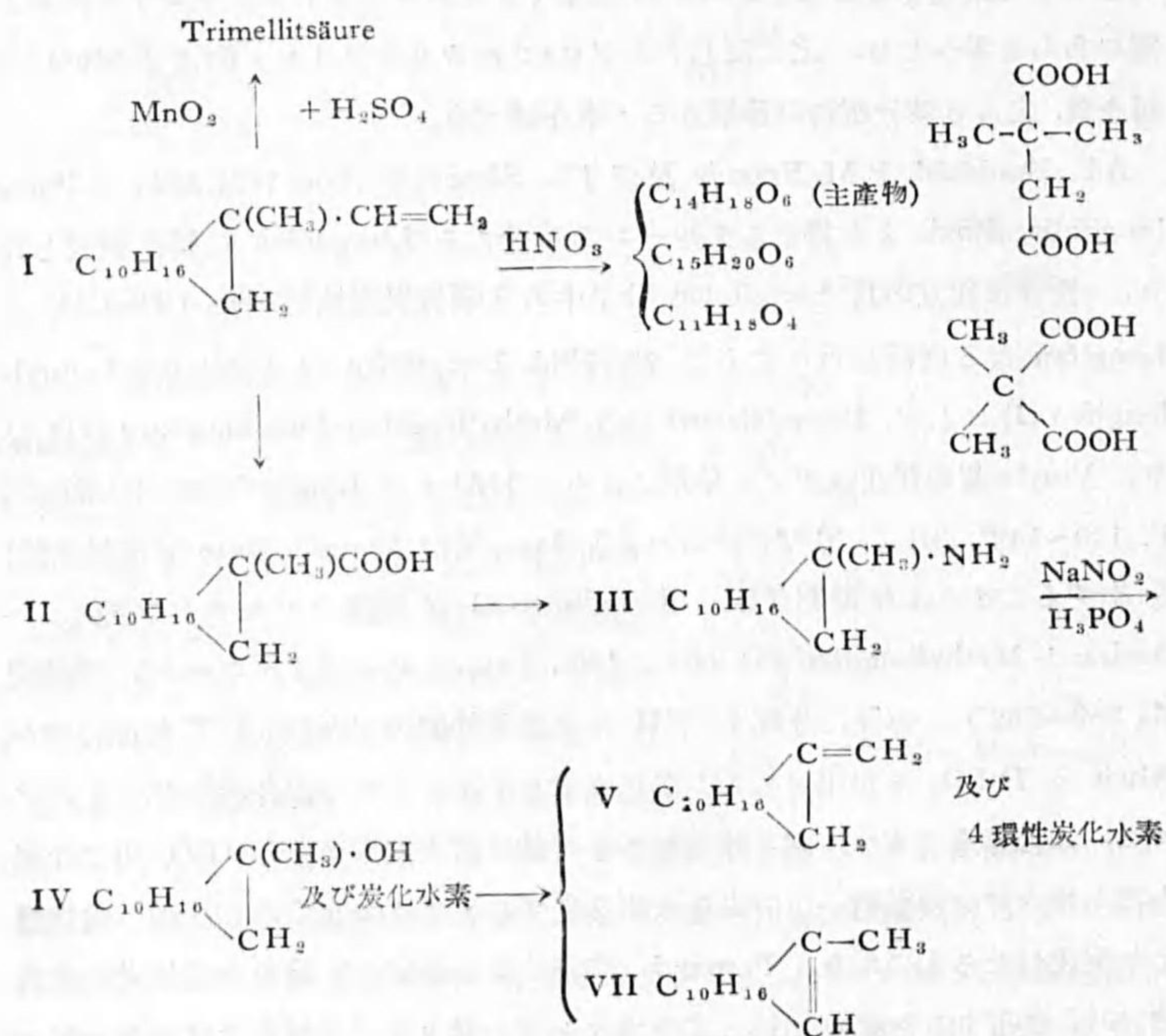


W. C. Evans, G. R. Ramage 及び J. L. Simonsen はカリオフィレン類の構造を明かにせんとして先づ結晶性ニトロジト (或はニトロクロリド) を作り、次で之を飽和アミンに還元し、更にアルコールを経て不飽和炭化水素としてその分解産物の研究により元のカリオフィレンの構造を探索せんせり。氏等は (Soc. 1934, 1806) β -カリオフィレンのニトロジトをナトリウムアルコールにて還元してアミノ・デヒドロ- β -カリオフィレン ($K_{P.2}$ 138~143°, d_{25}^{25} 0.9293, n_{D17} 1.5030, $[\alpha]_{5461} + 13.5^\circ$, 3, 5-デニトロベンズエート F. 172~173°) を作り、之をパラジウム-ノ-リットにて接觸還元してアミノ・テトラヒドロ- β -カリオフィレン ($K_{P.12}$ 140~142°, d_{20}^{20} 0.9194, n_{D15}

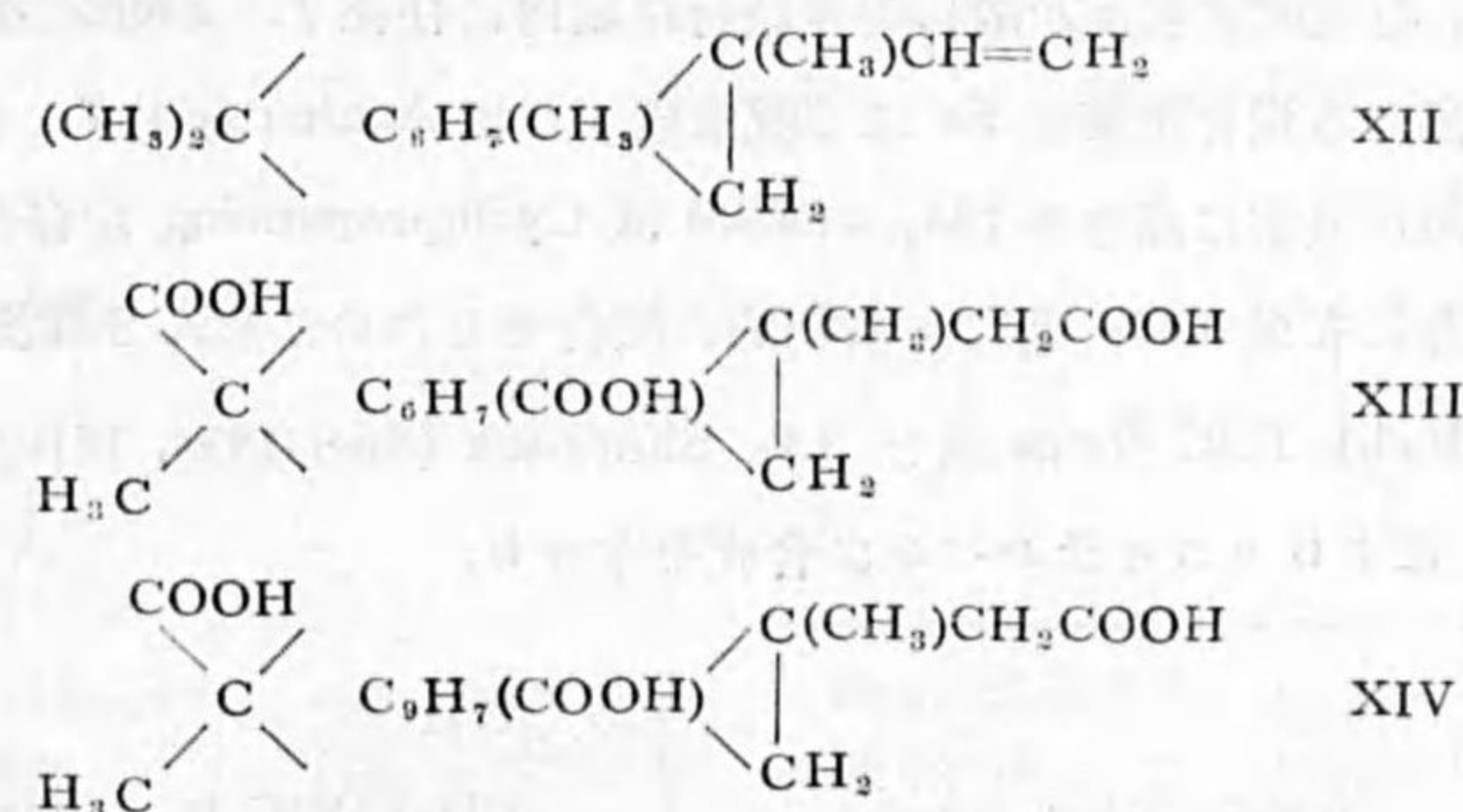
1.4956, $[\alpha]_D - 29.1^\circ$) さなし、更に硝酸を作用せしめたる後 $KHSO_4$ にて脱水しデヒドロ- β -カリオフィレン ($C_{15}H_{26}$, $K_{P.14}$ 118~121°, d_{25}^{25} 0.8833, n_{D25} 1.4840, $[\alpha]_{5461} - 47.15^\circ$) を得たり。同様の操作をフムレンに就いて行ひ F. 126~127° のニトロクロリドを得、之を Na ミアルコールにて還元してアミノ・デヒドロフムレン ($C_{15}H_{27}N$, $K_{P.11}$ 141~142°, d_{25}^{25} 0.9202, n_{D25} 1.5039, $[\alpha]_{5461} - 0.64^\circ$ 鹽酸鹽 F. 257°) を得たり。更に γ -カリオフィレンをアセトン溶液にて固形 $KMnO_4$ を以て酸化し、その酸化物をメチルエステルとし分溜により asym-デメチル-琥珀酸 F. 139~140°, ノルカリオフィレン酸 ($C_8H_{12}O_4$, F. 125~127°, $[\alpha]_{5461} + 137^\circ$ $[CHCl_3]$) 及びカリオフィレン酸 ($C_9H_{14}O_4$, F. 80~81°, $[\alpha]_{5461} + 13.56^\circ$ $[CHCl_3]$) を得、ノルカリオフィレン酸を PCl_5 で処理したる後 Br を加へて得たるものをメチル化してアルコール性 KOH で鹼化すればデヒドロ・ノルカリオフィレン酸 ($C_8H_{10}O_4$, F. 193°) を得、又ノルカリオフィレン酸は濃鹽酸にて 120° に加熱しても變化せざるこより之は恐らくメチル・チクロペンタンヂカルボン酸ならんを考へたり。之に反しデヒドロ・ノルカリオフィレン酸は $KMnO_4$ に弱き爲、之より新分解物の豫期さるゝ事を述べり。

A.E. Bradfield, E.M. Francis 及び J.L. Simonsen (Soc. 1934, 188) は *Pinus longifolia*, Roxb より得たるテルペンの成分たる Longifolen に就き研究したり。氏等は便宜の爲 Longifolen 分子中の 3 環性炭素核 $C_{10}H_{16}-CH_2-CH_2$ に Longifan なる名稱を與へたり。然る時は Longifolen は 1-Methyl-1-vinyl-longifan (I) にして、Longifolsäure は 1-Methyl-longifan-1-carbonsäure (II) なり。Vinyl-基の存在はオゾン分解により CH_2O と α -Longifolsäure ($C_{14}H_{22}O_2$ F. 140~142°, $[\alpha]_{5461} - 31^\circ$ [アルコール], Iso- 及び Longifolsäure とは異性體) を生ずるこにより證明せり。Longifolamid は純粹のウレタンを経て 1-Amino-1-Methyl-longifan III ($K_{P.18}$ 150°, $[\alpha]_{5461} - 35.3^\circ$ [アルコール], 鹽酸鹽 Zp. 280~282°) に容易に分解す。III は立體異性體の混合物にして此混合物を Nitrit と H_3PO_4 を作用せしめて炭化水素ミアルコールの混合物を得。このアルコールは無水フタル酸と作用せざるが故に第 3 級なりとし (IV), 更に此混合物を脱水せば沸點稍一定の炭化水素を生ずるも之は少なくも 3 種の異性體より生成したるものなり。Peroxyd-溶液による滴定にて飽和 4 環性炭化水素約 40% 存在するを認めたり。之を過マンガン酸カリにて酸化せばヂカルボン

酸 $C_{12}H_{20}O_4$ (F. 235~236°) ミラクトン $C_{12}H_{18}O_2$ (F. 190°) を生ず、又オゾン分解すれば飽和 4 環性炭化水素の外に CH_2O ミケトン $C_{12}H_{18}O$ VI (Longifon-(1) と稱す) を生じ、之等は又 V の直接酸化により生ず。VI は Oxymethylen-化合物を生ずれば $-CH_2-CO-$ 基を有せり。4 環性炭化水素 (1-Methyldehydro-longifan, $K_{P.25}$ 125~127°, d_{25}^{25} 0.9514, n_{D25} 1.4967, M_D 54.11 [計算値 53.60]) は Hydrochlorid を作るこゝ及びその Exaltation から Cyclopropanring の存在を推定せり。I を MnO_2 と H_2SO_4 で酸化すれば Trimellitsäure (F. 219~221°) と構造不明の酸を生じ、又硝酸で酸化してその酸性物より 2 種の Tricarbonensäure ($C_{14}H_{18}O_6$ (Z.P. 289°, 主産物) と $C_{15}H_{20}O_6$ (Z.P. 222~224°) 及び Dicarbonensäure $C_{11}H_{15}O_4$ (F. 183~185°) と asym. Dimethylbernsteinsäure と Dimethylmalonsäure とを分離せり。

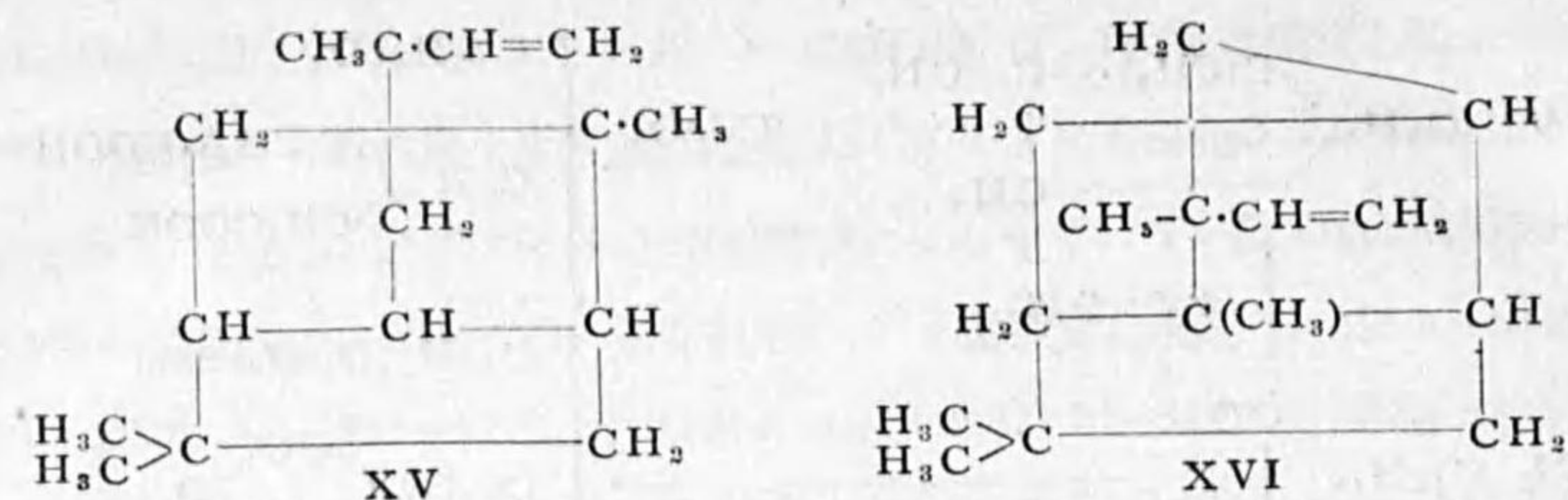


酸 $C_{14}H_{18}O_6$ は電動滴定が可能なるのみにて、然も其クロリドはブロム化する事も不可能なれば 3 個の COOH は共に第 3 級にして而も本酸は非常に安定なればマレイン酸型に非ず。本酸は 2 個の CH_3 基と Vinyl 基の COOH への酸化により生成せるものなることは明かなり。(I) には asym-ヂメル琥珀酸の生成により $(CH_3)_2C-$ 基の存在を認められ、而も生成せる $C_{14}H_{18}O_6$ なる酸はマレイン酸型に非らざれば前記の $(CH_3)_2C-$ 以外に尙 1 個の CH_2 基の存在を考へざるを得ず。故に I は XII にて書き表はされ、 $C_{14}H_{18}O_4$ は XIII にて、又 $C_{15}H_{20}O_6$ は XIV にて表さる。



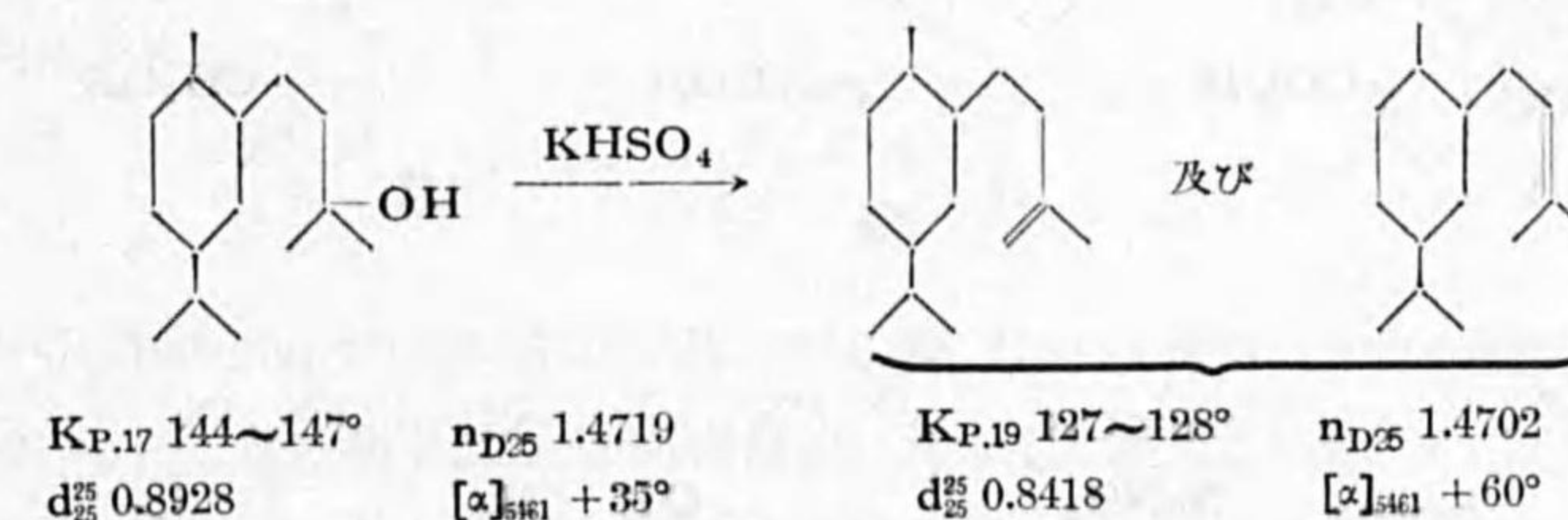
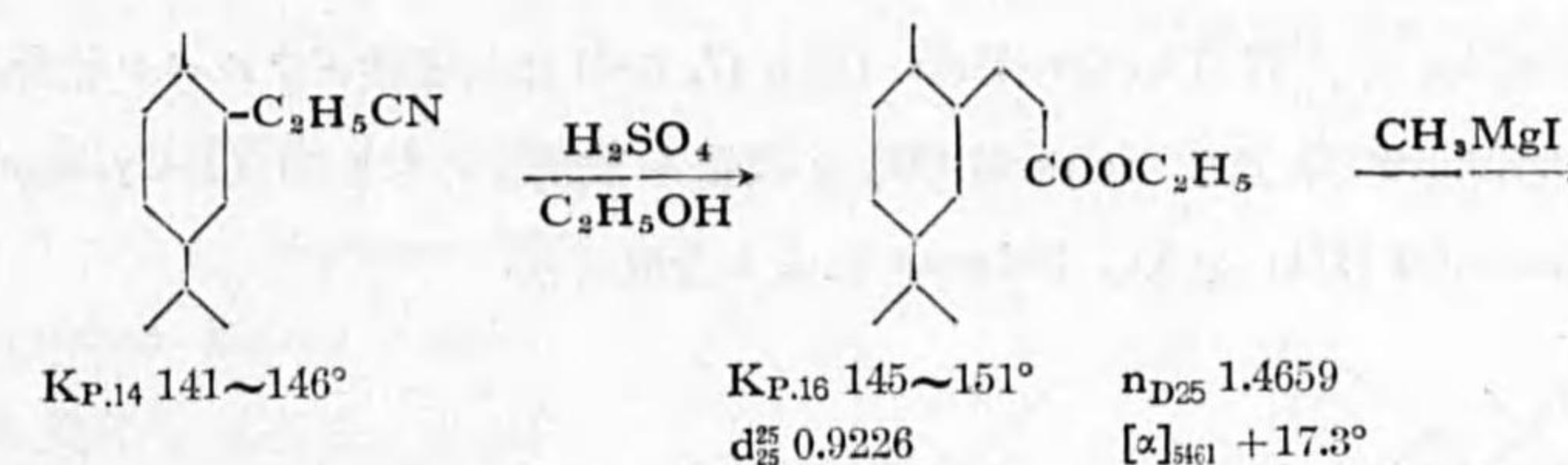
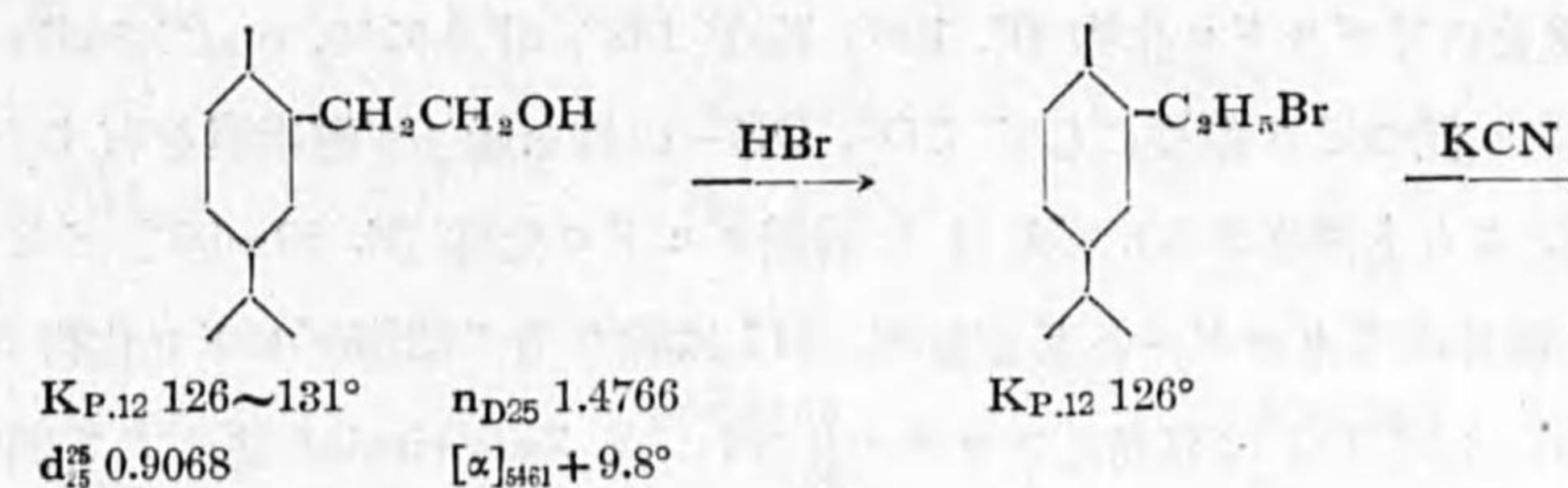
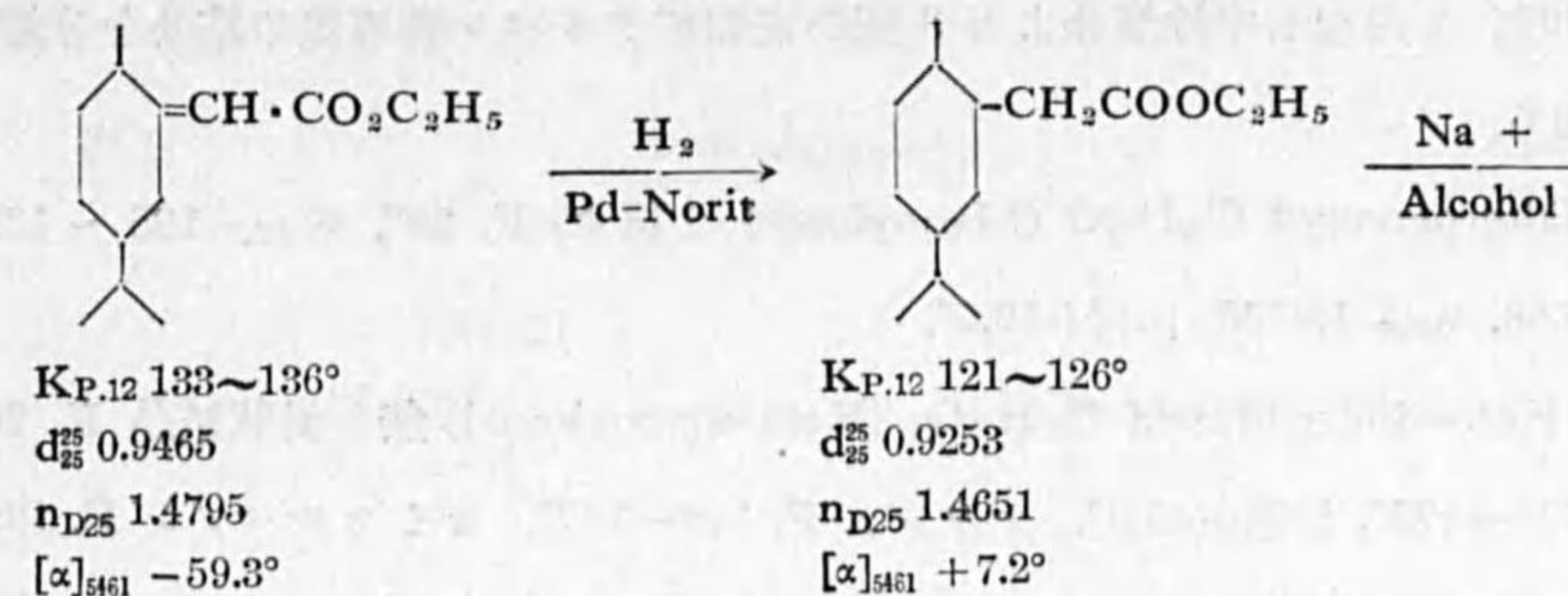
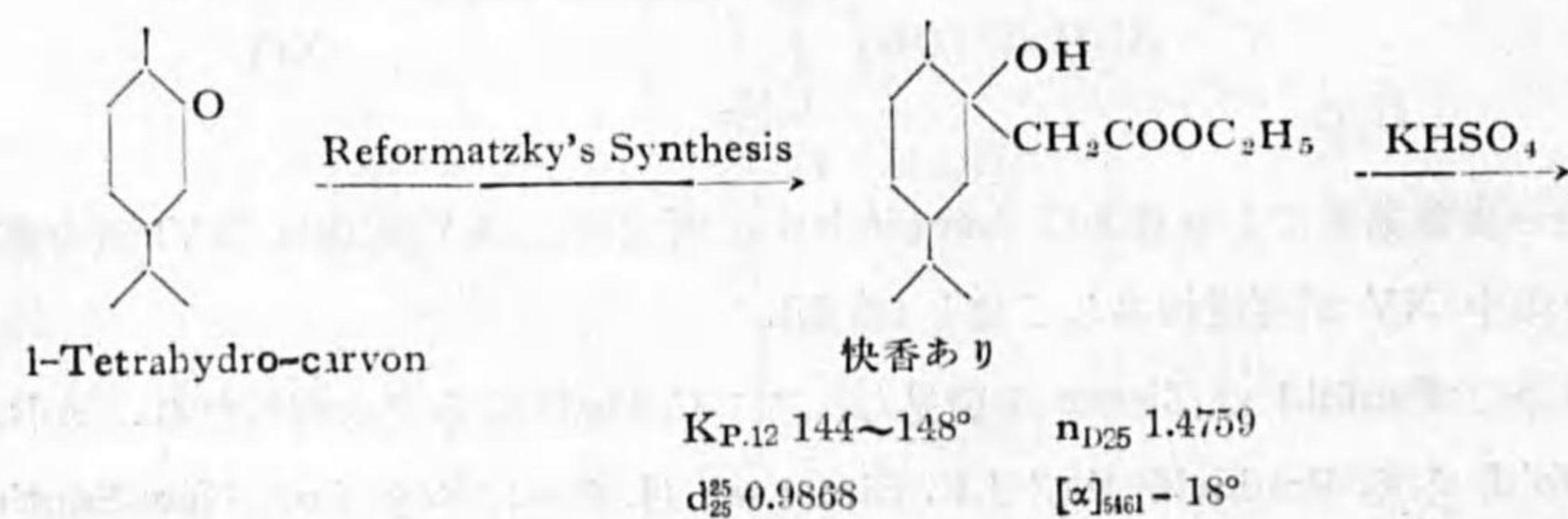
以上の実験結果により著者は Longifolen に暫定的に XV 式或は XVI 式を與へその中 XV が可能性多しとせり(次頁)。

さきに Penfold は Zieron を発見し、之に $C_{13}H_{20}O$ なる式を與へたり。A.R. Penfold, A.E. Bradfield 及び J.R. Simonsen (J. Proc. Roy. Soc. New-South



Wales 67, 100; C. 1934, I, 1982) は其の誘導體の分析の結果 $C_{15}H_{22}O$ なるセスキテルペンケトン ($K_{P.18}$ 147~149°, セミカルバゾン F. 182°, 2, 4-デニトロフェニルヒドラゾン F. 95~97°) なることを確認し, 本ケトンは Benzopersäure により 1 原子の酸素を取るこゝ, Na ミアルコールにて Zierol $C_{15}H_{24}O$ ($K_{P.17}$ 151~152°, n_{D20} 1.5094, $[\alpha]_{5461} + 37.4^\circ$ [CH_3OH]) に還元され, 之を CrO_3 で酸化せば元のケトンを再生するこゝ, 膠状パラジウムにて接觸還元の際に 2 分子の水素を吸収するも, 生成物には炭化水素を混有せる故, 二重結合のみの還元には非らずし, Zierol は二重結合 1 個を有する 3 環性テルペンケトンなりませり. 且つ Oxymethylen- 誘導體を生ずるが故に $-CH_2-CO-$ 基の存在を認め, Na ミアルコールにて還元不可能なれば α, β -不飽和ケトンに非ず, 従つてアルカリ性 H_2O_2 にて酸化されず. オゾン分解にて痕跡の CH_2O を生ずるも CH_3COCH_3 を生成せざるが故に二重結合は環内に存在す. Zierol を蟻酸で温め脱水して得たる炭化水素を Se にて脱水素すれば Azulen を生ず. 尙 Zierol の分子屈折値が異常に高き事 ($M_D = 66.93$) は Cyclopropanring が存在し, 而も之は二重結合にも又 $CO-$ 基にも共軛的に結合せるためならんを推測せり.

A.E. Bradfield, E.R. Jones 及び J.L. Simonsen (Soc. 1934, 1810) は次の如き Schema によりセスキテルペンの合成をなせり.



[チテルペン]

J.R. Hosking und C.W. Brandt (B. 1934, 67, 1173) は Silver Pine を稱せらるゝ *Dacrydium Colensoi* の木部をベンゾールにて抽出し褐色の樹脂を得こ

の中 90% を占むる中性部分より 3 種の未知ゲテルペン誘導体の結晶を分離せり。即ち

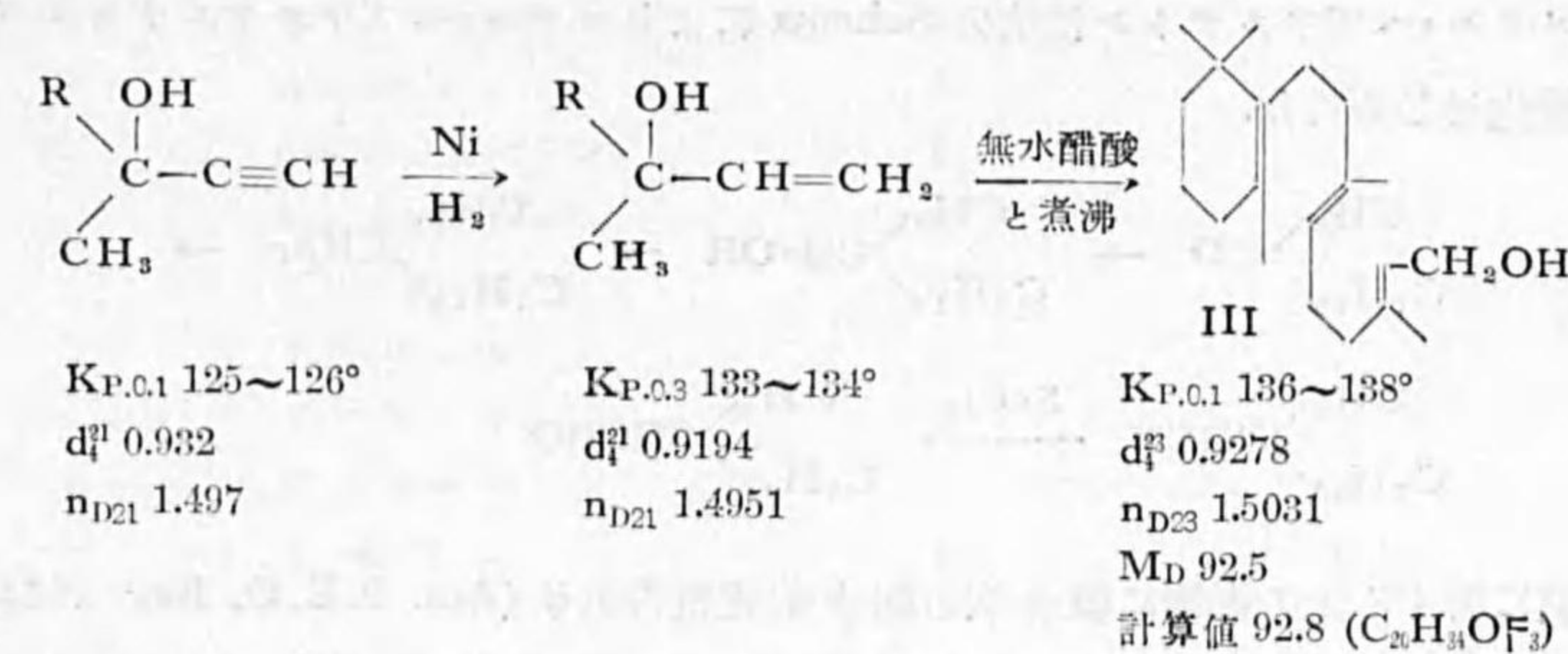
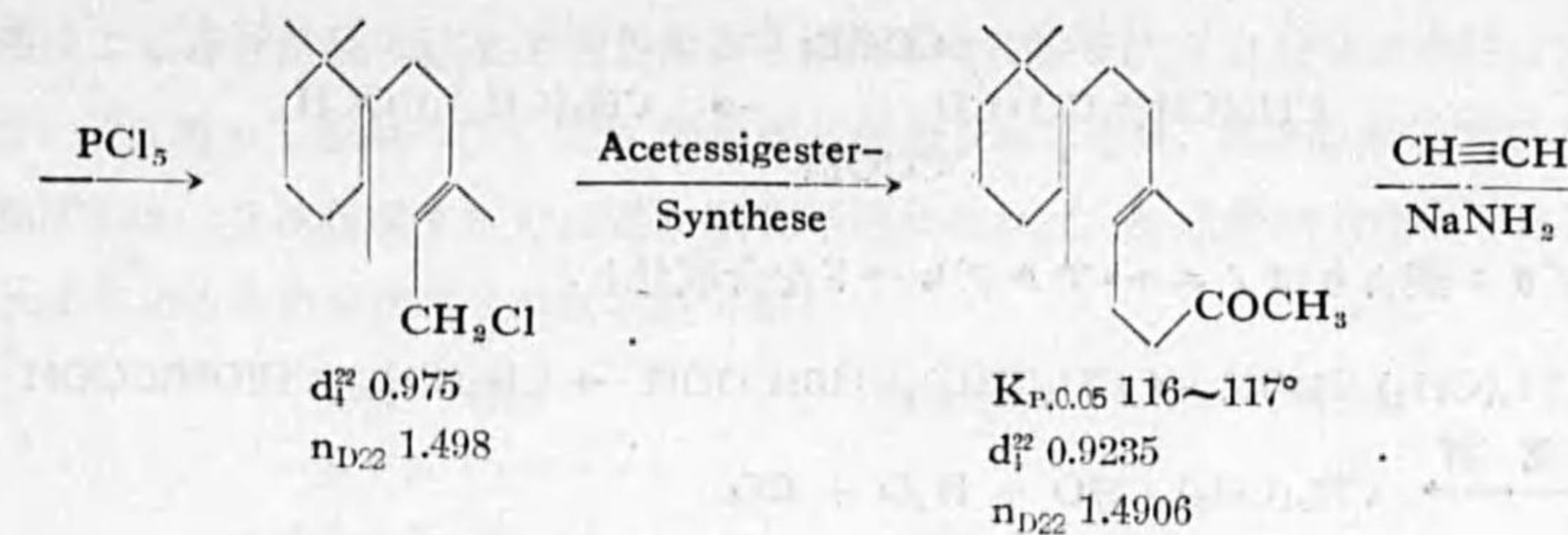
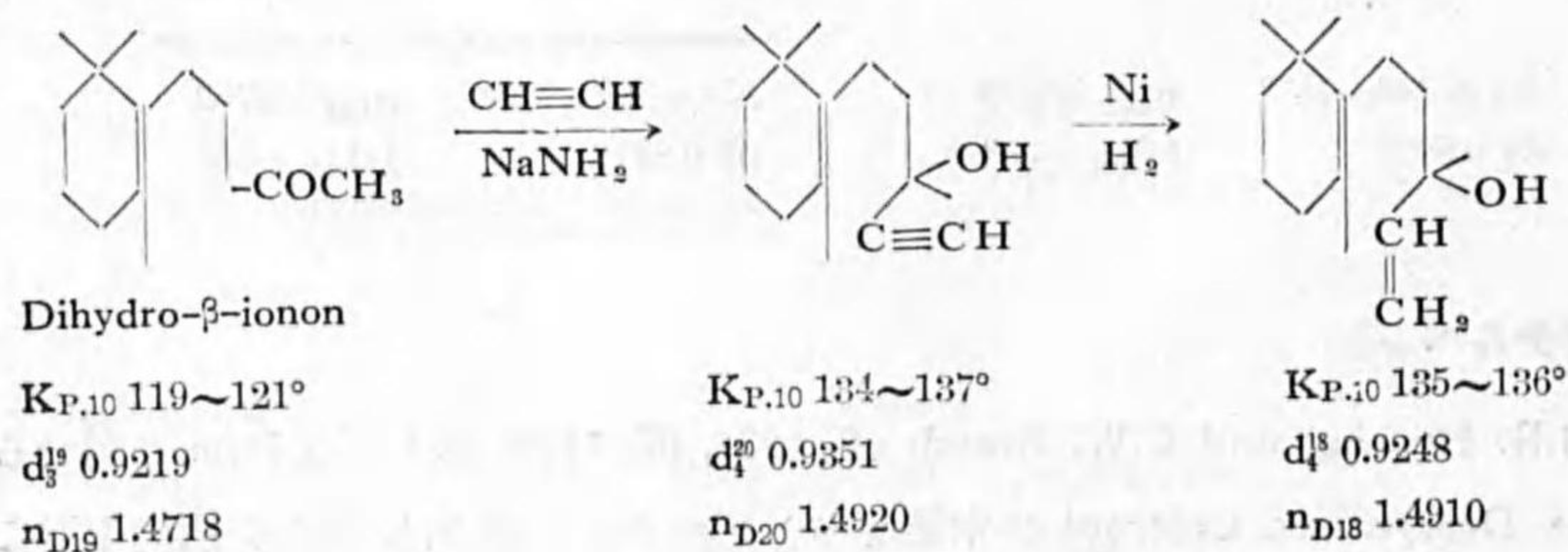
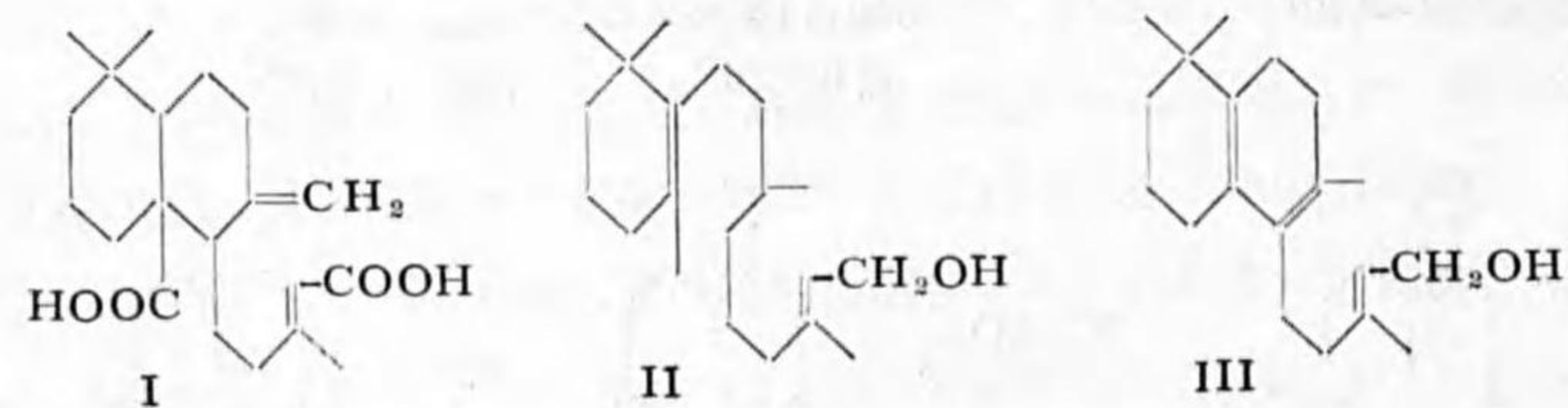
I. Diterpenoxyd $C_{20}H_{34}O$ (Manoyloxyd と稱す) F. 29° , $K_{P,0.3}$ $135 \sim 137^\circ$, d_4^{20} 0.9858, n_{D16} 1.4130, $[a]_D^{20} + 19.6^\circ$.

II. Keto-diterpenoxyd $C_{20}H_{32}O_2$ (Keto-manoyloxyd) 無色針状結晶 F. 76° , $K_{P,0.2}$ $174 \sim 178^\circ$, $[a]_D^{20} + 40.4^\circ$. オキシム F. $146 \sim 147^\circ$. セミカルバゾン F. 135° .

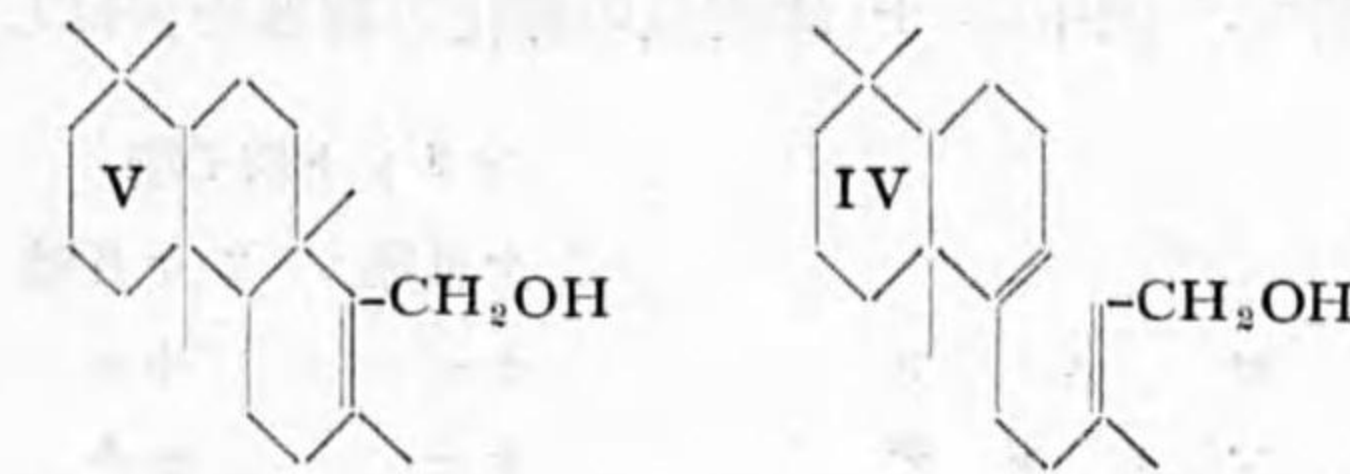
III. Trioxy-diterpenoxyd $C_{20}H_{32}O_4$ F. 208° , $[a]_D^{20} - 12.5^\circ$ (アルコール).

I は接觸還元にてデヒドロ化物 (F. 190° , $K_{P,0.2}$ 148° , d_4^{20} 0.9758, n_{D16} 1.5052) となり飽和す。従つて 3 環性にして $CO-$, $OH-$ の性を示さず酸素環を有す (之は又 M.R. よりも推察さる)。II は I 同様デヒドロ化物 (F. $89 \sim 90^\circ$) となり飽和し, 3 環性にてカルボニル基を有す。III は前 2 者と同様デヒドロ化物 (F. 190°) を作り 3 個の O は容易にアセチル化され, 又 Zerewitniof 法にて 3 個の OH を計算す。従つて之も 3 環性のゲテルペンアルコールなり。

L. Ruzicka 及び W. Fischer (Helv. 1934, 17, 633) は双環性ゲテルペン化合物 Agathendisäure (I) 及び Sclareol (II) の構造を説明するため 1-(β -Cyclogeranyl)-Geraniol (III) を次の Schema により合成せり。

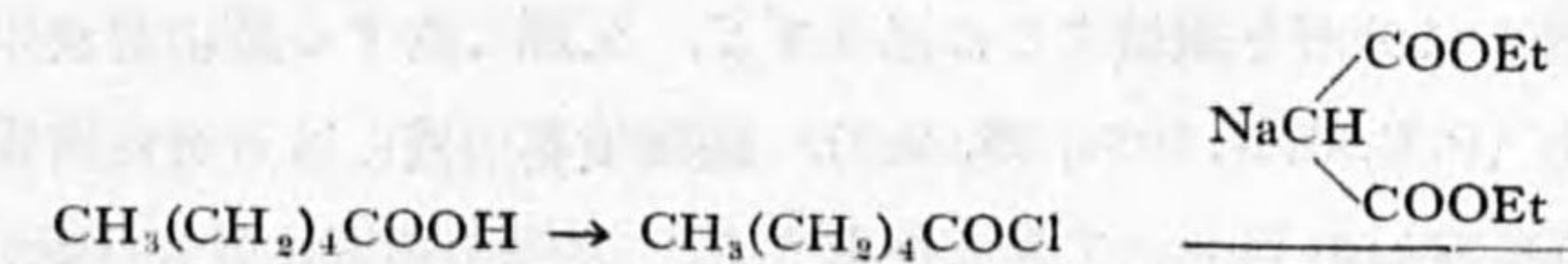


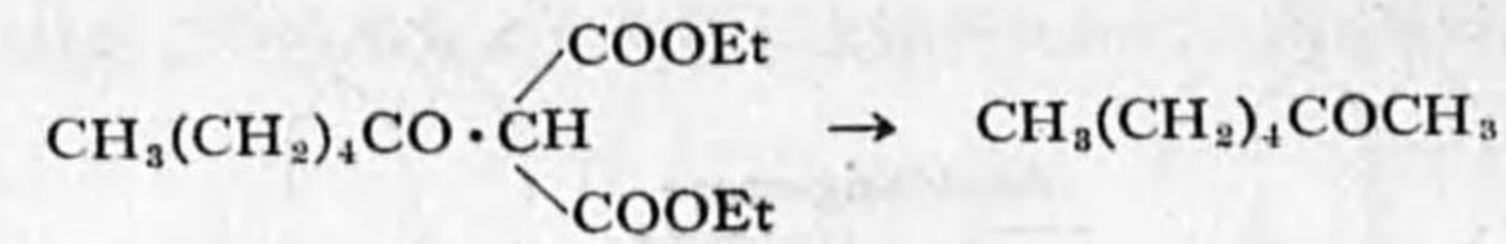
而して氏等は III を閉環せしめて双環性異性体 (IV), 又更に 3 環性異性体 (V) となし, Sclareol 或は Agathendisäure と何等かの関係を見出さん。本研究を續行し居れば後報を期待すべし。



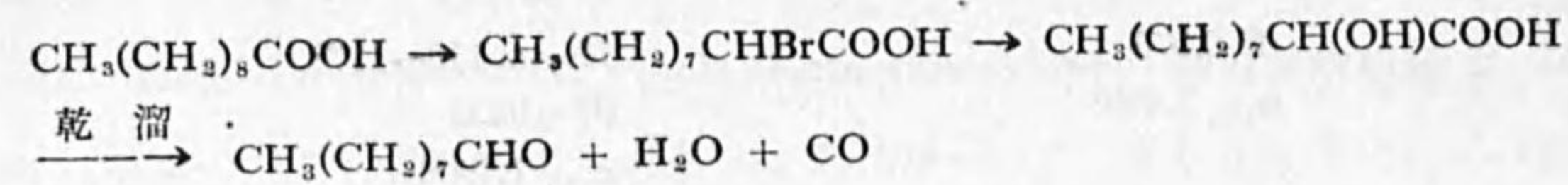
雑

G. Malcolm Dyson (P.E.O.R. 1934, 25, 174) は食用ココナツ油製造の副生物たる揮發油の利用を以て, 其揮發油に含まるゝカブロン酸, カブリン酸, 及びメチルヘプチルケトンより夫々重要な香料原料を合成せり。先づカブロン酸より次の如き順序にてメチル-n-アミルケトンを合成し,

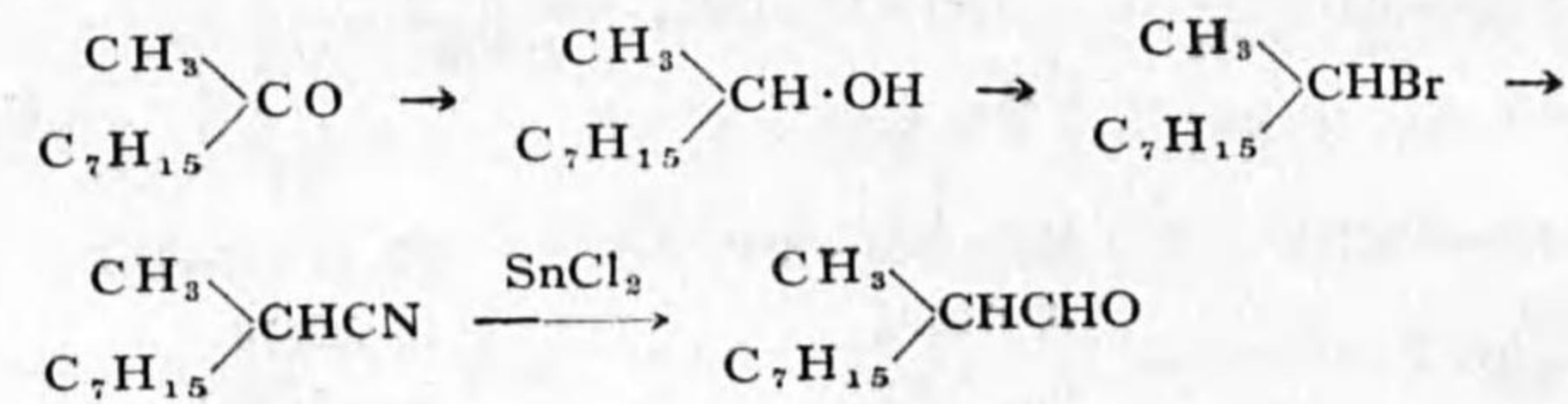




カプリン酸よりはノニル・アルデヒドを合成せり。



尚メチル・ヘプチルケトンに次の Schema によりメチル・ヘプチルアルデヒドに変化せしめたり。



香氣に對する光の影響に就き次の如き研究報告あり (Am. P. E. O. Rev. 1934, 29, 231). 即ち芳香チンキをフリント硝子壺中に容れ、僅かの空氣に接觸せしめ長時日間直射日光に曝し香氣の變化を觀察せり。其重要なるものを擧れば次表の如し。表中の + は香氣の變化の程度を表はし、± は不變化を示す。

	フリント硝子壺		褐色硝子壺	
	1ヶ月曝	2ヶ月曝	1ヶ月曝	2ヶ月曝
ワニラ	++	++	±	±
オレンジ	++	++	±	+
レモン	+++	+++	±	+
人造ヨノン	+	+	±	±
ローズ	±	+	±	±
バインアツプル	±	+	±	±
薄荷	+	+	±	±

上表にて明かなる如くフリント硝子壺中の檢體は褐色壺中のものより光の作用を受くるこま著しく、少量の空氣の存在にありては分解は最初1ヶ月内に惹起され其後は僅かに分解を繼續するに過ぎず。又蠅に對する精油溶液の毒性につき報告あり (P. E. O. R. 1934, 25, 247). 驅蠅噴霧用液には芳香性物質が香料として、又毒性増加の目的にて多く使用さる。之等の物質に就き Peet Grady

法による毒性試験の結果を報告せるも、之等の大部分はそれ自身の毒性は皆無か、又は極めて微弱にして之が除蟲剤に混合されたる時、其除蟲剤の毒性を増加するか、又は破壊するかに就き研究不完全なれば、其結果は不充分なるを免れず主なるものを抜萃すれば次表の如し。

物 質	濃度%	死亡%
ベンチルベンゾエート	4	28
ボルネオール	5	7
カンフル	5	18
カルヴオン	5	30
p-チクロルベンゾール	5	5
ユウカリプトール	5	16
ゲラニオール	4	7
リナロール	3	11
メントール	1	15
サフロール	5	14
ワニリン	1	6

香 料 商 況

概 況

昭和9年に於ける吾國産業界の推移を見るに、先づ對外的に於ては世界經濟界の依然たる不況、國際貿易の混亂萎縮次第に激化しつゝある國際市場狹隘化の中に於て獨り吾國のみは異常の進展を示し、日本商品の果敢な疾驅は凡ゆる障害を突破しその輸出入貿易額に見るも昭和6年の23億に比し、同7年28億、同8年37億、同9年43億と逐年累進的躍進の跡を辿り、吾商品の優良廉價は正に驚異的底力を實證し得たるが、之を轉じて國內的に見るに昭和9年は正に災害百出と言ふべく、即ち東北、北海道の冷害、四國九州の旱害、北陸の水害、關西の風潮害等全國的に未曾有の受難裡に在りしも非常時國民の意氣は之を克服し吾國産業の基礎を益々強固ならしめたるは洵に心強き次第と言ふを得べし。

翻つて吾國香料界に就て見るに香料の需要工業たる石鹼化粧品製菓飲食料等の各種工業は他部門の新興化學工業の勃興に刺激せられ異常の發達を遂げ、就中石鹼工業に於ては特に著しく、昨年来國內と海外市場への進出は目覚ましきものありて既存會社の設備擴張、新規會社の出現等躍進に拍車を加へ、之が必然の結果香料の需要も著しく増大し來り、輸入物は天然、人造共に割高のため減少したるも國産品の需要は之に反し非常に旺盛となり、從來の舶來禮讚傾向は一轉して國産の眞價に向けらるゝに至り、ために本邦香料工業は前年に比し一段の好況に浴し、更に進んで香料自體の輸出も爲替の低位、技術の進歩、經營の合理化等のため優良廉價は海外市場に多大の需要を喚起し、製品種類は嘗て見ざる多種多様に亘り、就中樟腦副産物系統の製品は斷然他を壓し、國內に國外に未曾有の活況を呈し、之が製造工業は一層の進歩を示したるは特筆に値すべし。

輸 入 香 料

天然香料はチトロネラ、ベルガモット等を除き、總じて作柄不良のため價格暴騰し、爲替の不利も一因となりて輸入數量金額等漸減したるが、之と共に人造香料は一層慘めにして、國內化學工業の一大進展に伴ひ國産品續出し、價格

は斷然輸入品を壓し品質は充分對抗の域に達せしため、輸入は特種製品に限られ激減の結果を見たり。

大藏省關稅課の調査に據れば昭和8年(自1月、至12月)の主なる天然及び人造香料の輸入數量金額次の如し。

ア ニ ス	20,500斤	33,312円
ベ イ	1,298	10,707
ベルガモット	9,653	74,970
ボア・ツ・ローズ	2,340	15,987
カ ナ ン ガ	1,731	10,989
カ ジ ャ プ ト	403	677
カ シ ア	45,147	95,080
シダーウッド	23,886	32,281
シンナモン	2,850	8,489
チトロネラ	176,545	376,792
クローブ	19,133	79,930
ユーカリ	4,370	5,366
ゲラニウム	21,356	345,956
ラベンダー	27,006	204,583
レモン	40,432	182,925
レモングラス	12,791	25,125
リナロエ	105	882
オレンヂ	12,947	92,662
バルマローザ	612	5,817
バッチュリ	6,378	47,994
プチグレン	20,253	78,894
ロズマリン	4,564	7,518
サンダル・ウッド	27,562	570,785
スパイク・ラベンダー	2,627	4,968
ウインターグリーン	46,162	44,926
イランイラン	1,223	34,950
クマリン	2,481	12,744
ヘリオトロピン	318	1,198
アムブレット・ムスク	4,829	93,064
ケトン・ムスク	1,899	43,516
キシロール・ムスク	4,172	18,607
其他のムスク	6,955	50,851
ネロリン(プロメリア, ヤラヤラ)	3,023	4,260

ワニリン	3,249斤	51,827円
アミールシンナミツクアルデヒド	590	3,368
サリチル酸アミル	6,633	13,178
アネトール	1,002	3,190
醋酸ベンジル	50,802	52,600
ベンジルアルコール	69,857	65,400
シンナミツクアルデヒド	167	263
チトロネラル	43	270
チフェニールエーテル	107	329
チフェニールメタン	336	592
チフェニールオキサイド	960	1,982
ゲラニオール	72	484
ヒドロキシチトロネラル	307	2,603
ヨノーン	359	2,077
醋酸リナロール	252	1,405
テルピネオール	688	2,312
メチルアセトフェノン	250	861
メチルアンスラニレート	2,625	9,919
メチルベンゾエート	108	185
メチルヨノーン	17	224
メチルナフチルケトン	65	127
メチルフェニールアセテート	42	146
フェニール醋酸	225	746
フェニールアセトアルデヒド	567	4,796
フェニールエチルアルコール	4,113	19,880
フェニールエチロール	417	1,946

次に昭和9年度(自1月至12月)の横浜、大阪及び神戸3税関に據る1部輸入香料の数量金額次の如し。

ベルガモット	10,260斤	71,430円
ボア・ヅ・ローズ	1,511	8,606
チトロネラ	170,254	233,807
クローブ	17,266	56,659
ユーカーリ	2,354	2,582
ゲラニウム	16,617	294,250
ラベンダー	16,186	164,010
レモングラス	8,655	26,824
プチグレン	8,203	38,098

ロズマリン	4,001斤	6,738円
チトロネラル	854	998
ユーカーリブトール	2,117	2,400
ゲラニオール	137	799
ヘリオトロピン	264	1,500
醋酸リナロール	238	1,496
ワニリン	3,976	54,520

次に前記輸入香料の内主なるもの、市價推移を一瞥するに

アニス、カシア 共に産地支那の不安状態と通貨銀相場昂騰のため相場は出廻難と共に漸騰傾向を辿り、輸入数量は遞減せり。国内相場貯アニス ¥1.90~2.20, カシア ¥5.70~6.60, 倫敦現物相場封度當アニス 1/7d~2/-d, カシア 3/8d~4/-d (相場は昭和9年間の最低最高を示す以下同じ)。

ベルガモット 産地伊太利に於ける前年の豊作による持越品過多と本年作順調のため相場は概して弱含み傾向にありしも伊太利政府の輸出統制により比較的平靜裡に終始せり。国内相場貯當 ¥13.00~14.50, 倫敦現物封度當 5/-d~6/6d。

ボア・ヅ・ローズ 輸入量としては見るべきものなきも芳油對抗品として興味あり。外誌の報ずる處に據れば産地に於ては販賣統制のため米國及び歐洲方面への輸出は一手販賣によらんとするもの、如く、従つて相場は漸騰傾向を辿り、年末の調査に據れば歐洲市場に於ては芳油に比し3~4倍の高値にありたり。国内相場貯當 ¥18.50~22.00, 倫敦現物封度當 4/4d~6/-d。

カンガ 近年本品の国内需要は不振に陥りつゝあるが産地ジャバに於ては生産過多と需要減少のため、大工場閉鎖の報ありて自然生産減少の傾向にあり、従つて相場は年初の安値も品薄關係により氣分引返し、漸騰傾向にありたり。国内相場貯當 ¥11.00~14.50, 倫敦現物封度當 7/3d~11/-d。

シダーウッド 對米爲替は比較的平靜に推移したるを以て相場は變動甚だしく保合裡に終れり。国内相場貯當 ¥2.00~2.20, 倫敦現物封度當 1/3½d~1/6½d。

チトロネラ 主産地たるジャバ及びセイロンに於ては近年増産傾向にあり、兩地にて大凡2,200 疋に達すと言はれ、加ふるに佛領印度支那、印度、マレー、マダカスカル及び吾臺灣等にも收穫を見たるを以て相場は在荷過剩のため下落一途を辿り、近年稀なる安値を現出し年初貯當 ¥2.50 見當唱へられしも、

年末に於ては ¥1.90 見當まで暴落し、吾國輸入量も前年度と大差なく、下級石鹼の必須香料となれり。國內相場貶當 ¥1.90~2.50, 倫敦現物封度當ジャバ物 1/6d~2/3d, セイロン物 1/1½d~1/10d.

クローブ 産地ザンヂバル及びマダカスカルにては輸出數量を調節せしめ、値段は平靜に推移し保合状態を持續せり。國內相場貶當 ¥8.00~9.00, 倫敦現物封度當ザンヂバル物 3/6d~3/10d, マダカスカル物 3/4d~3/6d.

ゲラニウム 3, 4月頃國內品薄關係により一時相場騰貴せしも概して無變化に終れり。國內相場貶當 ¥27.50~33.00, 倫敦現物封度當アルゼリア物 22/6d~23/-d, ブルボン物 21/6d~22/6d.

ラベンダー 收穫期に於ける産地天候が雨量、気温等例年に比して著しく不順なりしため、フランスの一地方の如きは旱魃甚しく、ために7割程度の減收を見たる所あり。一般に收穫激減により供給に大不足を來し、加へてフランス貨の騰貴も一因となり、相場は大波瀾を見、近年になき大暴騰裡に越年せり。國內相場貶當 ¥17.50~29.00, 倫敦現物封度當1ヶ年間の推移次の如し。1月 13/-d~14/-d, 3, 4月 14/6d, 7, 8月 15/-d~16/-d, 9, 10月 17/3d~18/6d, 11月 19/-d, 12月 22/-d~27/6d.

レモンガラス 收穫期に於ける天候不良は例年に比し收穫減を報ぜられしため、相場は一時昂騰したるも需要減と代用品の出現により混沌状態となり、高低常なき相場を繰返せり。國內相場貶當 ¥5.00~8.80, 倫敦現物封度當1ヶ年間の推移次の如し。1, 2月 4/-d~4/2d, 3, 4月 3/9d~4/-d, 5, 6月 3/3d~3/6d, 7, 8月 3/7d~3/8d, 9月 3/1½d, 10月 3/9d, 11月 3/4½d, 12月 3/6d~3/8d.

レモン, オレンジ (伊太利) エッセンス, 製菓用として年々相當量の輸入を見つゝあり、相場は概して昂騰氣味にありたり。國內相場貶當レモン ¥6.50~8.50, オレンジ ¥12.00~15.00, 倫敦現物封度當レモン 3/-d~4/3d, オレンジ 5/3d~6/9d.

プチグレン 産地ボリビア, パラグワイ地方の政情不安のため、年初相場強含みにありしも漸次落着を見せたり。國內相場貶當 ¥6.60~8.50, 倫敦現物封度當 3/11d~4/9d.

ローズマリン, スパイクラベンダー 何れもラベンダーの高値に刺戟され、相場

は年初以來漸騰氣配を辿れり。國內相場貶當ローズマリン ¥3.30~4.00, スパイクラベンダー ¥4.40~5.50, 倫敦現物封度當ローズマリン 1/4½d~2/-d, スパイクラベンダー 4/3d~6/-d.

サンダル・ウッド 香料用としては定着劑として高級品に漸次利用の増進を見つゝあるも高價品なるため、需要數量甚だ少く大部分醫藥用に使用さる。相場は原産地マイゾールに於て政府專賣のため騰落乏しく、爲替相場により多少の變動を見るもの、如し。國內相場貶當 ¥34.00~38.00, 倫敦現物封度當マイゾール物 19/-d~20/-d, 西濠物 15/3d.

國 産 香 料

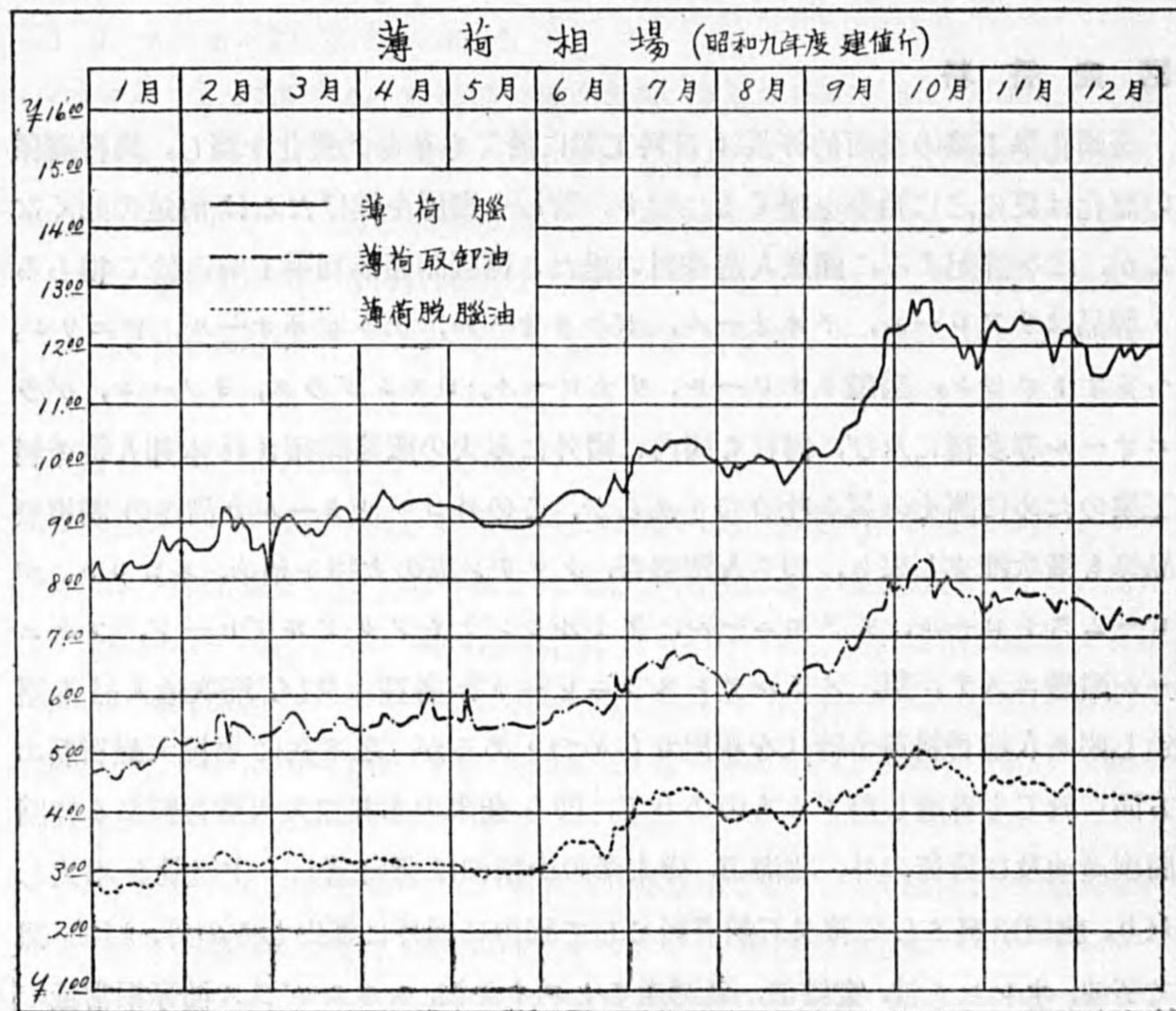
吾國化學工業の全面的伸張は香料工業に於ても革命的變化を齎し、爲替關係の悪化は更に之に拍車を掛くるに至り、著しき發展を遂げたるは前述の如くなるが、之を詳記するに國産人造香料の雄たる樟腦副産油利用工業に於て得らるゝ製品はサフロール, チネオール, ボルネオール, テルピネオール, ワニリン, ヘリオトロピン, 醋酸リナロール, リナロール, レモンガラス, ヨノーン, ゲラニオール等多種に及び、何れも國內に國外に多大の販路開拓され本邦人造香料工業のために萬丈の氣を吐きつゝあるが、この外コールタール分溜物の誘導製品等も漸次確立し來り、即ち人造麝香, クマリン等の大物を始め、ネロリン, プロムスチロール, ギフェニール, アミルシンナミツクアルデヒド, フェニール醋酸エステル類, メチルアンスラニレート等各種に及び、漸次輸入品を壓迫し國産人造香料黄金時代を現出せしめつゝあるが、之と共に吾國天然香料の方面に於ても看過し得ざるものありて、即ち在來の本邦二大天然香料たる樟腦同副産油及び薄荷の外、北海道、樺太産の松精油は近時著しく生産量を増大し來り、龍腦原料として將又石鹼香料として國內に國外に進出しその外、杉油, 黒文字油, オレンジ油, 蜜柑油, 臺灣産チトロネラ油, レモンガラス油等相當量の生産を見るに到り、疲弊せる農村救済の一助ともなりつゝある事は本邦香料界の福音とも言ふを得べし。

次に國産香料の主なるもの、需給關係を見るに

1. 天然香料

薄 荷 前年度大豊作の影響を受けて市價低落を續け來れる薄荷は、植附期

たる5、6月まで低迷状態を繰返しつつ、ありしが、主産地たる北海道に於ては全道作付反別は近年に見ざる19,100町歩餘に上りしも、生育期たる6月以來天候不良のため寡照低温續き生育遅延し、加へて8月中旬頃より銹病蔓延のため作柄著しく不良となり、平年の六分作を激減を報ぜられ、三備地方も早害不作のため、相場は出廻期たる9、10月頃より急騰し、この間製品輸出は好調を持続したるを以て3ヶ年間(自1月、至12月)大蔵省關稅課調査になる輸出數量金額次の如し。

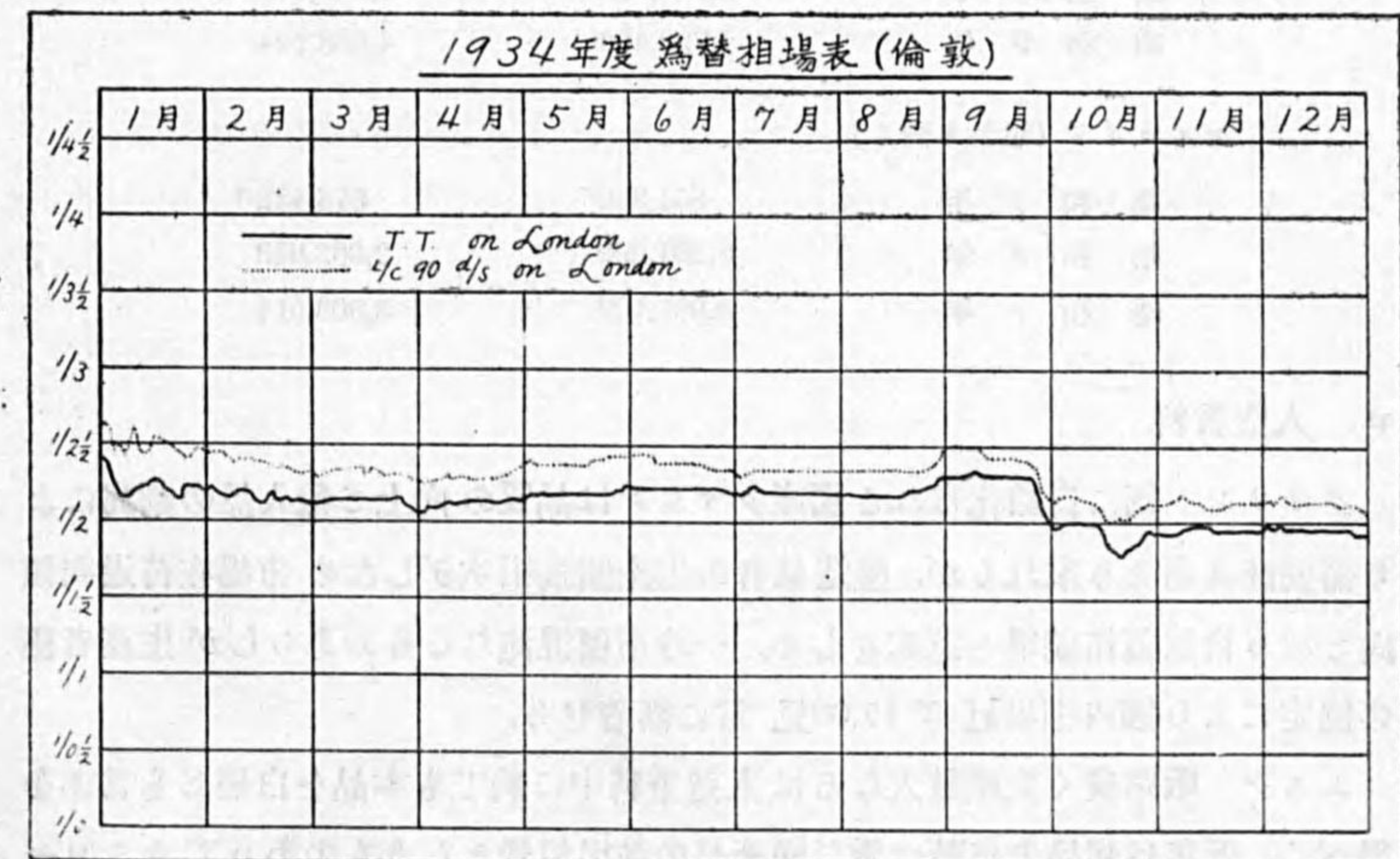


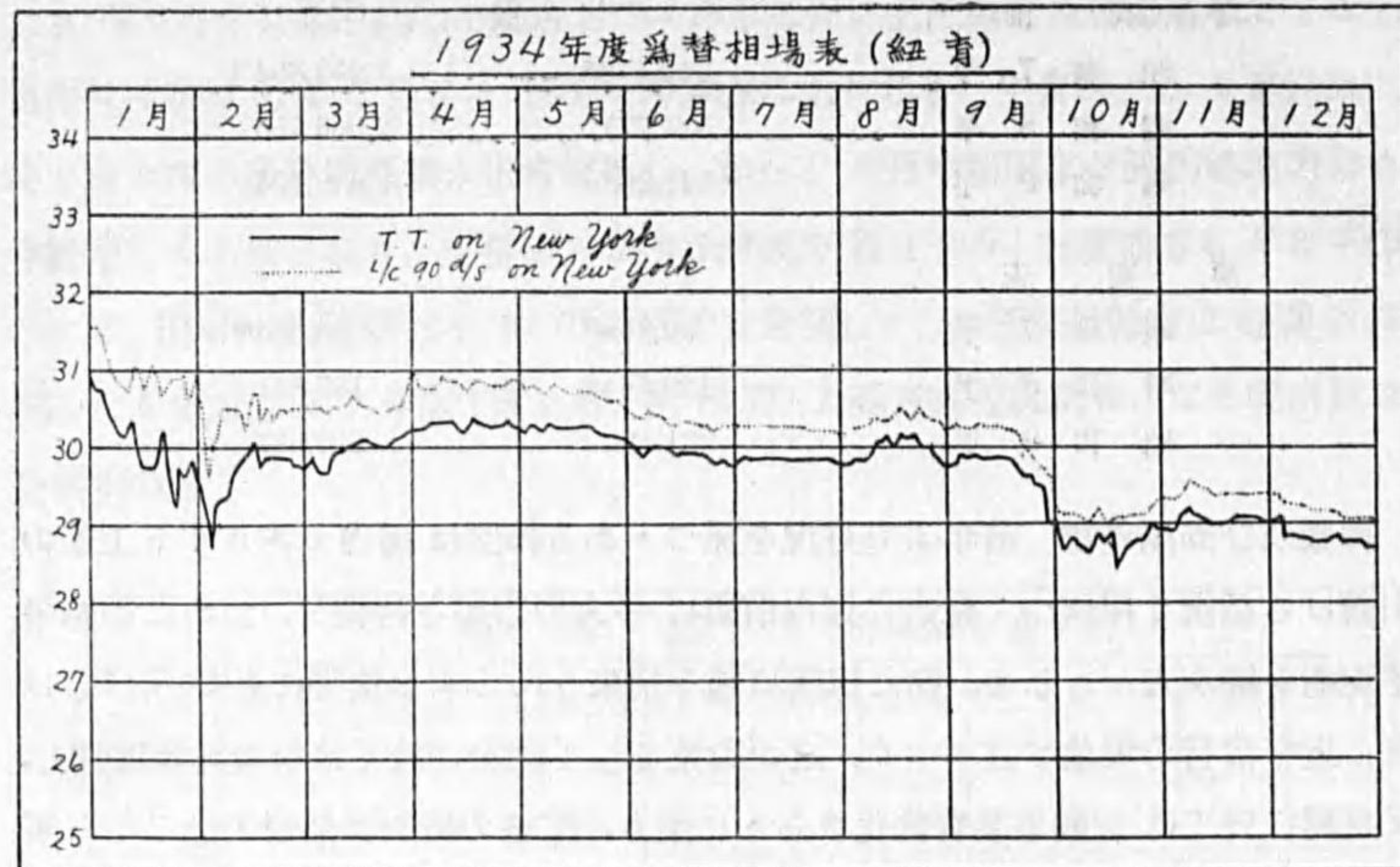
薄荷腦

昭和7年	428,405斤	3,689,621円
昭和8年	530,848	5,283,983
昭和9年	509,724	4,556,540

薄荷油		
昭和7年	542,478斤	1,259,894円
昭和8年	521,771	2,006,755
昭和9年	541,263	1,838,294
薄荷玉		
昭和7年	99,959斤	94,088円
昭和8年	133,564	157,811
昭和9年	231,430	216,967

樟腦及び同副産物 前年より好況を見つゝある樟腦は國內セルロイド工業の引續ける活況に相俟つて輸出に國內消費に多大の需要を持続し、ために需給の不均衡を漸次大ならしめ、遂に樟腦飢饉を招來せんとする情勢にまで及びしは實に近年稀有の現象と言ふべく、之が對策として政府に於ては増産計畫進捗し、又臺灣に於ては製腦事業官營化さるゝに至り、生産の増加は焦眉の急となり來れるは注目すべき處にして、之と共に副産物に就ても前述の如くその利用工業一大飛躍のため供給不足の状態を脱せず、この間數次の値上げに不拘依然好調を續け來り原油は大部分香料藥品原料として消化され、輸出に於ては芳油のみに限らるゝに至り、就中昨年市場化なれる臺灣總督府專賣局新製品芳油エキストラは漸次販路擴大し、海外市場に於て對抗品たるボア・ヅ・ローズ、リナロエ





油等を荐りに壓迫しつつ、あるはその前途益々好望を期し得べし。最近3ヶ年間の樟腦及びセルロイドの大藏省關稅課輸出統計次の如し。

樟 腦

昭和7年	2,349,200 [†]	3,541,042 [㊦]
昭和8年	2,760,400	4,445,108
昭和9年	2,796,400	4,603,224

セルロイド(製品を除く)

昭和7年	851,900 [㊦]	876,482 [㊦]
昭和8年	2,201,300	2,363,013
昭和9年	3,007,100	3,303,514

ロ. 人造香料

クマリン 既に自給化なれる國産クマリンは品質の向上と輸入品の割高により需要漸次高まり來れるが、製造業者の生産擴張相次ぎしたため市場在荷過剩傾向となり自然價格競争を惹起せしめ、一時市價混沌たるものありしが生産者側の協定により國內相場貶 ¥17.00見 當に落着せり。

ムスク 販路廣く生産量大なるは人造香料中に於ても本品を白眉とも言ふを得べく、近年外國品の高値に乘じ國産品の進出目覺ましきものありてキシロー

ルを始めアムレット、ケトン凡て國産品を以て國內需要も充足しつつあり、更に進んで一部輸出にまで向けらる、情勢に達せしが10月頃歐洲に於ける協定破れたるため輸入品の價格暴落し、國産品も大なる影響を受け價格漸次低落したり。倫敦現物協定破壊前後の封度當相場を見るに次の如し。キシロール 8/-d~5/-d, アムレット 30/-d~17/-d, ケトン 33/-d~19/-d。

ワニリン サフロールを原料とする國産品は技術上の向上と共に製造量も漸次増加し來れるも依然供給不足の域を脱せず、相當量の輸入を見つ、あるが生産者側の大量生産化は今や時日の問題なれば近き將來完全輸入防遏を見るを得べし。

ヘリオトロピン 海外に於ては總てサフロールを原料とするためサフロールの引續ける騰貴は原價を著しく高め、輸入品は殆んご影を没するに至り國産品横行時代を現出し、更に進んで供給餘力を以て輸出にまで進展を見つ、あり。

サフロール 海外各地よりの需要洵く終始製造活潑を極め、本邦人造香料としてはその生産量最高最大の位置を占め、輸出量は未曾有の數量に達せり。

芳油系合成品 醋酸リナロール、リナロールは化粧品、石鹼等にその需要廣範圍に亘り一部は輸出を見つ、あり。又レモンガラス、ヨノーンの合成も天然レモンガラスの騰貴に乘じ著しく進捗し、之亦輸出にまで發展せり。

昭和9年度内外政治經濟重要日記抄録

- 月 日
1. 3. 米國ル大統領對議會教書發表, 爲替安定時期尙早金政策の目標は商品ドルの確保産業復興計畫の繼續對歐不干涉政策の闡明等.
1. 15. 米國ル大統領ドル貨平價切上げ金統制に関する件對議會教書決定.
1. 18. 伊太利下院廢止.
1. 20. 滿洲國帝制實施に決定.
1. 20. 米國下院平價切下げ及び之による利益金二十億ドルを以て爲替平衡資金を設置することに可決.
1. 23. 陸軍大臣林銑十郎大將に更迭.
1. 27. 佛國ショータン内閣總辭職後繼ガラディユ内閣.
1. 30. 獨逸聯邦廢止統一國家完成.
2. 7. 佛國ガラディユ内閣總辭職.
2. 8. 商工大臣松本丞治氏に更迭.
2. 9. 佛國ゾーメルグ内閣成立.
2. 12. 埃國大暴動勃發各地不穩.
2. 12. 佛國政府英佛通商條約廢棄聲明.
2. 14. 日英民間綿業協議會正式會議ロンドンに開會.
2. 14. 英國政府英露通商會條約成立發表.
2. 18. ベルギー皇帝崩御.
2. 19. チェッコ國平價六分の一切下案議會通過即日實施.
2. 23. ベルギー新帝即位大典行はる.
3. 1. 滿洲國帝制實施皇帝即位式行はる.
3. 9. 武藤山治氏兇漢に狙撃され急逝.
3. 13. 獨逸政府全産業獨裁の産業統制令公布.
3. 14. 日英民間綿業會議決裂.
3. 17. 伊, 埃, 匈, 三國間政治經濟協定調印.
3. 21. 函館大火全市大半燒失.
3. 27. 米國ル大統領海軍大擴張案に署名.
4. 4. 日本政府日蘭政府會商正式受諾を通告.
4. 19. 日印通商條約假調印を終る.
4. 21. 日滿經濟統制の國策機關設置發表.
5. 9. 海峽植民政廳外國品割當制限發表.
5. 10. 濠洲訪日特使レーサム氏入京.
5. 11. 日本ウルグアイ兩國間最惠國約款通商條約の調印.
5. 15. 伊太利政府生絲輸入禁止令公布即日實施.
5. 21. 中米サルヴァドル政府滿洲國正式承認發表.
5. 22. ブラヂル政府外國爲替取引制限を撤回.

- 月 日
5. 24. ブラヂル排日移民案議會通過日本移民大制限となる.
5. 25. イギリス政府海軍々縮會議豫備會商開催に關し日佛米伊に招請狀發表.
5. 30. 東郷元帥薨去.
6. 8. 日蘭會商第一回公式會議パタビヤに開催.
6. 14. 獨伊兩首相ヴェニス會見世界注視的となる.
6. 24. 滿支間通車協定成立國際列車運行決定.
6. 26. ドイツ外債モラ聲明に對しイギリス爲替清算局設置及報復的輸入制限案下院通過同 28 日上院通過.
6. 27. 英佛新通商條約正式調印.
6. 28. 米國銀輸出禁止令發布輸出には特許制設置.
7. 3. 齋藤内閣總辭職.
7. 4. 岡田大將大命降下.
8. 2. ドイツ大統領ヒンデンブルグ元帥薨去.
8. 9. 米國ル大統領民間保有銀國有令宣布.
8. 19. 獨逸ヒットラー首相大統領に當選.
9. 10. 蘇聯邦國際聯盟加入.
9. 21. 關西地方未曾有の風潮害襲來.
9. 27. イギリス産業聯盟滿洲國視察團來朝.
10. 9. ユーゴスラヴィア國王アレキサンダー一世陛下訪佛の途マルセーユにて一兇漢のため狙撃せられ崩御, 佛外相バルツー氏も重傷絶命.
10. 15. 佛政界元老ボアンカレー氏逝去.
10. 23. 軍縮豫備會商ロンドンにて日英會談開始.
11. 6. 米國總選舉民主黨大勝.
11. 9. 佛ゾーメルグ内閣總辭職後繼フランダン氏.
11. 27. 大藏大臣高橋是清氏に更迭.
12. 10. 關東軍司令官兼關東長官駐滿全權大使菱刈大將南次郎大將に更迭.
12. 21. ワシントン條約廢止通告の件政府正式決定.
12. 27. 同上通告文米國政府に通達.

編輯後記

◆創刊號發行に際し各方面より賜はつた過分の讃辭に對して厚く御禮を申し上げる。唯我々微力にしてよく各位の御期待にそひ得るやを恐れるのみである。又編輯に關して種々御忠言を戴いた先輩諸賢にも深く感謝の意を表するに共に重ねて今後の御後援を祈つて止まぬ次第である。

◆本年報も茲に愈第二步を踏み出す事となつた。而も第一歩より更に力強く、完全に立上つた雄々しい若人の姿を見て戴き度い。インクの香も新しい新刊年報の頁を繰る時我々は幾月かの勞苦も忘れ涙ぐましくもさへなるのである。我々は險しくとも此の與へられた奉仕の道を眞面目に不斷の努力を續けて進んで行き度い。本年報が號を追ひ卷を重ねて行つた時こそその眞價を發揮する時ではなからうか。我々はそれを楽しみに一途に進んで行き度い。

◆本號からは少しく體裁を變へて見た。即ち分類法を改めた事、著者名索引並に本邦研究業績題目索引を附した事等である。更に詳細に亙る事物索引を附け度いのだが追て加へる事にした。之で前號よりは餘程見易くなつた筈である。索引に關する御忠告が多かつたので此の機會にあらためて御禮を申し述べて置く。尙本號は昭和九年度をせず昭和拾年版とした、今後此の形式を續けて行き度いと思ふ。

◆例によつて本書所載の研究報文を國別に分類するに次の様である(但し特許に關するものは除外した)。

	精油	分析	脂肪	芳香	テルペン	高級	雜	計
日	24	1	1	19	20	—	5	70
英	10	2	2	12	24	—	2	52
米	9	5	5	17	6	—	1	43
獨	2	7	3	10	17	3	—	42
佛	12	5	4	10	11	—	—	42
伊	3	—	—	4	3	—	—	10
埃	—	—	—	1	—	—	—	1
露	4	—	—	3	5	—	—	12
和	1	—	—	1	2	—	—	4
瑞	—	—	2	3	10	9	—	24
西	1	—	—	—	—	—	—	1
印	2	—	—	—	3	—	—	5
計	68	20	17	80	101	12	8	306

◆原稿は早くから纏まつて居たが印刷所多忙の理由で本號も豫定より發行期日が遅れたのは残念である。さうも三四月頃は官廳方面の年度變りで印刷所も多忙を極めるらしい。従つて學會開催期迄に發行するには相當無理をする必要がある。此の點何か考慮し度いと思ふ。併し發行期日は遅れたがそれだけ内容の充實に勉めた譯で卷末に掲げた沸點表もその一つの現れである。此の表は C. v. Rechenberg: Einfache und fraktionierte Destillation より特に精油化學に關係の深い成分を選んだもので茲にその出所を明かにして置く。

◆本號に對しても創刊號同様各位の忌憚無き御批評を切望する次第である。終りに本年報編輯同人を御紹介する。(木村記)

- 編輯長 小野 嘉七
- 編輯員 堤 達 一 木村清三 伊藤修造
- 抄録員 小山田太一郎 井本 稔 奥田武雄 松崎 廉

SIEDEPUNKTSTABELLE

	1	2	3	4	5
	Anethol	Borneol	d-Cadinen	Camphen	Campher
K _{P.} (760) mm	(239.5°) 233~234°	212°	ca. 274°	159.5°	204°
F.	22.5~23	203	...	51~52	175
800mm	...	213.93	...	161.44	205.99
700	...	208.86	...	156.35	200.76
600
500	...	201.00
400	...	193.10
300	...	183.55	173.00
200	...	171.20	159.65
100	165.30	152.20	...	95.45	139.05
90	162.10	149.55	...	92.80	136.10
80	158.55	146.45	...	89.80	132.90
70	154.80	143.30	...	86.50	129.40
60	150.50	139.65	177.35	82.80	125.50
50	145.70	135.50	172.05	78.70	120.85
40	139.65	130.20	165.40	73.40	115.30
30	134.80	123.70	157.20	66.85	108.20
20	122.65	115.60	147.05	58.80	99.50
15	116.05	110.00	139.90	53.10	93.30
10	108.00	102.90	131.00	46.00	85.75
8	103.30	99.05	126.15	...	81.60
6	97.80	94.25	120.10	...	76.40
5	94.30	91.30	73.20
4	90.10	87.65	69.25

	6	7	8	9	10
	Carvacrol	Carvenon	Carvon	Caryophyllen	Cineol
K _{P.} (760) mm	237.7°	233.28°	230.84°	260.50°	176.40°
F.	1	...	*...	...	1 Erstp.
800mm	239.83	235.53	232.08	...	178.47
700	234.23	229.63	227.20	...	173.04
600	228.10	223.16	220.80	...	167.10
500	220.80	215.50	213.30	...	160.10
400	212.00	206.30	204.25	...	151.70
300	201.60	195.30	193.20	...	141.50
200	188.00	181.00	179.00	...	128.35
100	167.10	158.70	156.90	...	107.90
90	164.10	155.60	153.85	...	105.10
80	160.80	152.00	150.20	...	101.80
70	157.20	148.30	146.50	...	98.40
60	153.20	142.70	142.30	...	94.60
50	148.60	139.30	137.40	160.85	90.10
40	142.80	133.25	131.40	154.40	84.50
30	135.60	125.70	123.80	146.40	77.40
20	126.80	116.40	114.60	136.50	68.95
15	120.50	109.70	107.80	129.50	62.75
10	112.70	101.60	99.60	120.80	55.15
8	108.55	97.00	95.20	116.10	51.00
6	105.85	91.45	89.40	110.00	45.95
5	99.95	88.00	86.20	106.60	42.70
4	95.95	83.80	82.00	...	38.90

	11	12	13	14	15
	Citral	Citronellal	Citronellol	Cumarin	p-Cymol
K _P . (760) mm	ca. 228° Diss. (228.79°)	206.93°	224.42°	301.72°	176.8°
F.	70	...
800mm	...	208.90	226.40	304.24	178.85
700	225.10	203.40	221.20	297.62	173.48
600	219.10	197.30	215.50	290.37	...
500	211.90	190.20	208.90	281.85	...
400	203.20	181.60	200.90	271.61	...
300	192.85	171.35	191.20	259.23	...
200	179.40	158.00	178.85	243.15	...
100	158.60	137.30	159.30	218.31	...
90	155.60	134.40	156.60	214.84	...
80	152.20	131.00	153.40	210.82	...
70	148.70	127.60	150.15	206.64	...
60	144.70	123.65	146.50	201.91	95.80
50	140.10	119.10	142.20	196.48	91.40
40	134.40	113.40	136.80	189.62	85.80
30	127.30	106.30	130.10	181.10	78.95
20	118.40	97.60	122.00	170.54	70.30
15	112.15	91.42	116.16	163.13	64.30
10	104.40	83.65	103.90	153.90	56.90
8	100.10	79.50	104.85	148.86	52.80
6	94.90	74.30	100.00	142.57	47.65
5	91.65	71.30	96.90	138.67	44.60
4	87.60	67.10	93.20	133.93	40.80

	16	17	18	19	20
	Dipenten	Eugenol	Fenchon	Fenchyl- alkohol	Geraniol
K _P . (760) mm	177.6°	252.66°	193.53°	201.5°	229.65°
F.	-96.6	...	5~6	45	...
800mm	179.65	254.86	195.80	203.40	231.30
700	174.27	249.09	190.20	198.41	226.00
600	168.40	242.78	184.10
500	161.50	235.30	176.80
400	153.15	226.30	168.10
300	143.05	215.60	157.60
200	129.95	201.60	143.90
100	109.75	180.10	122.80	...	162.70
90	106.90	177.00	119.90	...	159.90
80	103.60	173.40	116.50	...	156.75
70	100.25	169.80	113.00	...	153.40
60	96.40	165.60	109.00	...	149.60
50	92.00	160.90	104.35	122.20	145.25
40	86.40	154.95	98.60	117.00	139.80
30	79.50	147.60	91.40	113.00	133.00
20	71.00	138.48	82.40	102.65	124.50
15	64.90	132.03	76.11	97.00	118.65
10	57.50	124.00	68.30	90.05	111.20
8	53.35	119.60	64.10	86.30	107.30
6	48.25	114.15	58.80	81.50	102.30
5	45.10	110.80	55.50	78.65	99.15
4	41.30	106.70	51.45	...	95.35

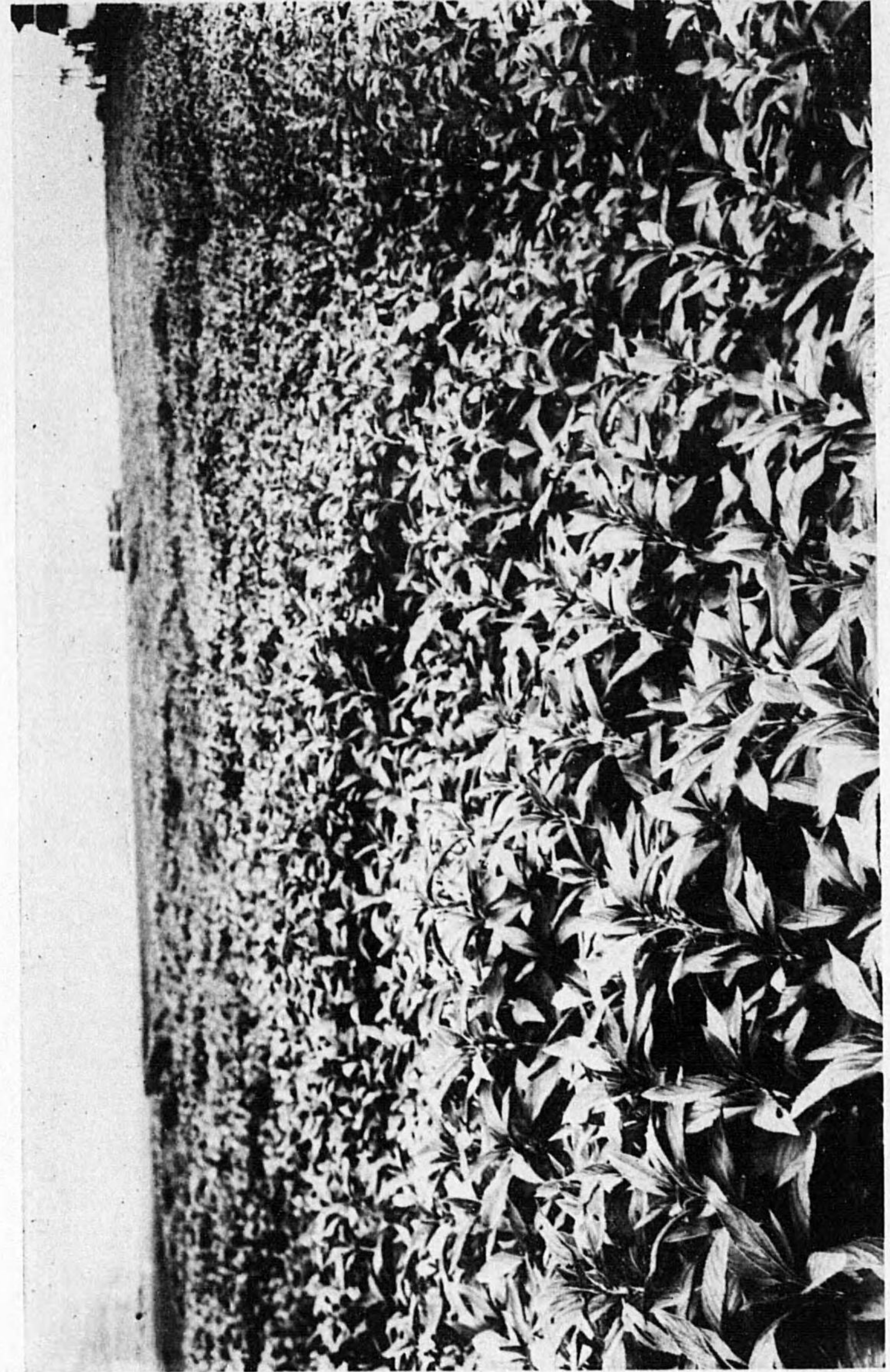
	21	22	23	24	25
	Isoeugenol	Isosafrol	Linalool	Menthen- 1-on-6	1-Menthol
Kp. (760) mm	266.52°	254.95°	198.3°	227.5°	216°
F.	41
800mm	268.96	257.24	200.15	229.70	218.00
700	262.80	251.22	195.05	223.92	212.70
600	256.20	244.62	189.50
500	248.40	236.67	182.90
400	239.50	227.60	175.00
300	227.70	216.25	165.40
200	213.05	201.80	163.10
100	190.50	179.10	134.00
90	187.30	175.90	131.30
80	183.50	172.20	128.35
70	179.80	168.40	125.00
60	175.50	164.20	121.40
50	170.80	159.20	117.20	135.60	...
40	164.30	152.95	111.90	129.60	...
30	156.60	145.20	105.40	122.20	...
20	147.00	135.60	97.20	113.00	111.00
15	140.23	129.00	91.49	106.60	105.30
10	131.80	120.50	84.40	98.60	98.20
8	127.20	116.00	80.55	94.20	94.25
6	120.10	110.15	75.80	88.65	89.45
5	118.00	106.61	72.80	85.35	86.50
4	113.70	102.29	69.10	81.20	...

	26	27	28	29	30
	Menthon	Mesitylen	Methyl- heptenon	Myrcen	α -Phellandren
Kp. (760) mm	ca. 209° Diss. (209.54)	164.50°	173.11°	171.5°	175.79°
F.
800mm	...	166.46	175.15	173.51	177.75
700	206.20	161.31	170.00	168.24	172.60
600	200.00	155.70	164.35
500	192.60	149.05	157.70
400	183.80	141.05	149.80
300	173.00	131.50	140.15
200	159.05	118.95	127.60
100	137.48	99.70	108.30
90	134.40	97.00	105.70
80	130.90	93.90	102.60
70	127.30	90.50	99.40
60	123.20	86.90	95.70	92.40	98.10
50	118.45	82.65	91.45	88.00	93.80
40	112.50	77.40	86.15	82.60	88.50
30	105.10	70.70	79.60	75.85	81.90
20	96.05	62.50	71.60	67.50	73.70
15	89.61	56.80	65.86	61.70	68.00
10	81.60	49.60	58.73	54.35	60.80
8	77.25	45.70	54.82	50.40	56.90
6	71.80	0.80	49.95	45.45	52.05
5	68.40	37.85	46.94	42.40	49.05
4	64.30	34.20	43.27	38.60	46.60

	31	32	33	34	35
	α -Pinen	Piperonal	Pulegon	Safrol	α -Santalol
Kp. (760) mm	154.75°	ca. 264.5°	ca. 224° Diss. (224.7)	234.5°	301.99°
F.	...	37	...	11	...
800mm	156.72	236.69	304.46
700	151.55	...	221.05	230.95	297.97
600	145.88	...	214.80	224.66	...
500	139.23	...	207.20	217.28	...
400	131.23	...	198.20	208.40	...
300	121.55	...	187.30	197.65	...
200	108.93	...	173.15	183.73	...
100	89.48	190.80	151.30	162.21	...
90	86.87	189.20	148.20	159.20	...
80	83.72	185.70	144.60	155.72	...
70	80.46	182.25	140.90	152.09	...
60	76.76	177.90	136.80	148.00	...
50	72.51	173.20	132.00	143.28	198.95
40	67.15	167.50	126.00	137.33	192.20
30	60.50	159.90	118.50	129.96	183.30
20	52.25	150.70	109.20	120.80	173.35
15	46.46	144.30	102.70	114.38	166.10
10	39.25	136.30	94.60	106.38	159.90
8	35.31	131.95	90.10	102.01	152.10
6	30.39	126.50	84.70	96.56	145.90
5	27.35	123.10	81.20	93.18	142.10
4	23.64	...	77.00	89.07	...

	36	37	38	39	40
	β -Santalol	α -Terpineol	β -Thujon	Thymol	Vanillin
Kp. (760) mm	309°	217.5°	ca. 201° Diss. (202.66)	231.32°	285°
F.	...	35	...	51	82~84
800mm	311.48	219.44	...	233.42	287.09
700	304.97	214.35	...	227.90	281.60
600	193.00
500	185.80
400	177.05
300	166.40
200	152.80
100	131.60	161.70	215.70
90	128.60	158.80	212.80
80	125.15	155.50	209.50
70	121.65	152.00	206.00
60	117.60	148.00	202.00
50	205.70	136.70	113.00	143.50	197.60
40	198.95	131.50	107.10	137.80	191.90
30	190.50	124.90	99.90	130.65	184.90
20	180.15	116.80	90.91	121.90	175.80
15	172.80	111.10	84.79	115.75	170.00
10	163.80	104.00	76.73	108.05	162.15
8	158.80	100.20	72.40	103.85	158.35
6	152.60	95.30	67.10	98.60	153.00
5	148.75	92.40	63.80	95.40	149.80
4	59.75	91.50	145.90

	41	42	43		
	Zimmt- alkohol	Zingiberen	Wasser		
Kp. (760) mm	ca. 256.6° (258.13)	ca. 269.5°	100.00°		
F.	0		
800mm	101.44		
700	97.70		
600	248.50	...	93.49		
500	241.30	...	88.70		
400	232.60	...	82.95		
300	222.20	...	75.87		
200	208.60	...	66.44		
100	187.60	...	51.57		
90	182.70	...	49.44		
80	181.25	...	47.10		
70	177.80	...	44.48		
60	173.80	...	41.53		
0	169.20	167.95	38.11		
40	163.40	161.30	34.05		
30	156.10	152.60	28.97		
20	147.10	142.90	22.14		
15	140.93	135.70	17.50		
10	133.10	126.80	11.23		
8	129.00	122.00	7.92		
6	123.70	115.95	3.76		
5	120.45	...	1.21		
4	116.50	...	-1.84		



岡山縣中備地方薄荷草繁茂の状況

著者名索引

- A**
- 阿部滋弘.....15
朝比奈泰彦.....
92, 94, 98, 100, 102, 125
Abbatt, E.210
Abramow, W.184
Abrams, J.147
Astroba, R.....138
Acree, F.....176
Adams, M.....115
Alder, K.213
Alquir, R.207
Allaed, J.....210
Angeletti, A.164
Angla, B.....121
Apfelbaum, P.188
Arbusow, B.184, 206
Aschan, O.219
Aurnhaumer, R.182
- B**
- Baker, W.163, 174
Baltzly, R.....153, 157
Barbier, H.....186
Barkenbus, C.135
Bartlett, P.195
Bass, A.153, 157
Behaghel, O.160
Beckmann, S.....213
Belinante.....185
Bhagvat, M.211
Biffen, F.....127
Bittner, K.164
Blagden, J.....194
Blicke, F.154
- Böesken, J.....147
Boekenoogen, H.180
Bogert, M.....184, 188
Bollman, H.139
Bonaccorsi, L.125
Bongwardt, E.199
Boninocella.....205
Bonichen, P.204
Borman, J.147
Bordcianu, C.129
Bossert, R.....147
Braddy, O.....140
Bradfield, A.
117, 123, 227, 229, 230
Brandt, C.231
Braun, J.187, 215
Britton, B.175
Brode, W.147
Brüki, F.....217
Bruss, G.209
Brustier, V.209
Burlingame, E.162
Bulygina, A.176
- C**
- Camino, A.....126
Cattaneo, C.145
Chandrasena119
Chemische Fabrik von
Heyden A.G.....156
Chichibabin, A.....151
Cicocca, B.....147
Clae, G.124, 225
Clark, J.....193, 208
Clevenger, J.116
Crosa,140
- Croxall, W.150
Cunningham, R.140
- D**
- Davidson,189
Day, A.161
Day, J.....140
Delépine, M.....207, 212
Descollonges Frères, S.
..... 136, 145
Doeuvre, J.....201
Dolon, R.206, 207
Dow Chemical Co. ...176
Duncon, I.128
Dupont, G.207
Dustman, R.128
Dyson, G.233
- E**
- E. I. du Pont.156
Elsbach, E.....185
Enkvist220
Erdtman, H.172
Etablissements
Antoine Chiris124
Evans, W.211, 226
- F**
- 藤田安二.....
1, 2, 3, 27, 29, 68, 72,
126, 185, 207
フリードリッヒ, ベデツ
チル, ハンス, フォル
ク 64
Fair, G.133
Fèvre, R.....140

Filet140
Fischer, R.126
Fischer, W.232
Francis, E.227
Freienschner, H.160
Freise, E.116
Fourman189
Furter, M.181

G

Gallo, U.164
Gandini, A.202, 208
Gangèau, C.125
Gaponenkow, T.123
Gauguly, S.140
Givaudan Delawanna
Inc.149
Glichitch, L.125, 127
Gluschkowa, V.123
Goldberg, M.179
Grady, P.234
Green, J.135
Grubb, J.192, 193, 198
Guenther, E.124
Guha, P.212
Gussewa, A.136
Gussewa, K.123, 143

H

林 太郎62, 63
畑 忠太12, 126
羽田 誠69
榛澤 亨...50, 54, 58, 165
平泉貞吉36, 164
星 森雄16
堀口 博70
Haberland, G.174
Haffer, M.188

Hahn, G.173
Haller, H.176
Hann, R.171
Harold, H.149
Hauck, F.133
Heller, G.175
Hershberg144
Hirschmann, H.202
Hoch, J.145
Hooper, P.199
Hosking, H.127, 231
Huerre, R.130
Hürbin, M.178, 179, 181
Hugget, W.194
Huston, R.148

I

市川信敏19,
20, 21, 22, 24, 25, 26
池田鐵作3, 126
伊木常安...78, 81, 86, 89
今井統雄66
井本 稔.....
33, 34, 35, 39, 41, 42, 45,
47, 49, 59, 164, 165
井上春成70
犬山喜一1
I.G. Farben-Industrie
A.G.164
Irrera, L.172
Issaguljanz,136, 143

J

Jackson, C.222
J.D. Riedel-E. de
Haen A. G.165
Jermstad, A.124
Jones, W.124, 230

Jukes, E.174

K

金尾清造66
刈米達夫111
加福均三3, 11, 12,
14, 15, 25, 26, 103, 126
加藤 亮.....
...11, 14, 15, 25, 26, 126
加藤明昌10, 126
加藤セチ113
木原玉汝101, 102
菊池直次1
木村清三30,
31, 44, 64, 65, 140, 165
木村雄四郎16
北島正榮28
小石喜太郎28
小松 茂111
桑田 勉.....73, 76, 207
Kable, J.190
Kanewskaja, S.146, 171
Karrer, P.191
Kathal, J.202
Kelkas, N.225
Kelker, N.122
Kester, E.128
Kestzler, F.136
Kipping, E.147
Kirchgof, G.138
Kohler, E.190
Koke, W.186
Komppa, G.116, 213, 219
Korolewa, L.123
Korzina, O.138
Kuhn, R.188
Kurtz, P.215

L

Labro, L.212
Labruto, G.172
Lahili, J.140
Lange, F.207, 212
Langkammerer, C.161
Lauer, W.161
Lauersen, F.172
Lehman, E.164
Lepesquer, A.125
Levine, V.130
Levinson, A.176
Lock, G.144
Lourensz119
Louveau, G.121
Lubs141
Luis, E.193
Lüttringhaus, A.183
Lynn, E.115

M

舛島恒夫109
三浦伊八郎.....112, 126
宮島式郎176
持田敏雄66, 185
Macbeth, A.199
Machek, G.163
Marszak, I.155
Martin, H.212
Marx, K.164
Mauthner, F.163, 175
McKenzie, A.193, 210
Meyer, K.139, 140, 142
Milbery, J.171
Mingoria, Q.125
Mohunta, L.219
Moor, A.126
Moor, M.161

Momm, E.156
Morf, R.191
Morgan, G.148
Morrison, F.117, 118
Mottern, H.O.170
Mottern, H.H.115

N

野口敬身5
野副鐵男12, 126
Nametkin,220
Natelson, S.159
Nandin,140
Naves, Y.125, 127
Nelson, E.115, 116
Niederl, J.150, 151
Nieuwland, J.136, 150

O

小田美穂110
大野 稔.....6, 8, 126
小野嘉七39,
42, 59, 64, 65, 164, 165
Oakberg, F.115
Obermaeyer127
Oestby, O.124
Olson, E.142
Oshujew, A.148
Owen, J.135, 218

P

Palfray, L.125, 128, 187
Patel, S.212
Packendorff, K.142
Packendorff, L.142
Penfold, A.
.....117, 118, 119, 229
Peterson, W.148

Q

Quelet, R.155
Qvist, W.140

R

Ramage, G.226
Rao, B.122, 225
Raterink, H.146
Ray, J.219
Rayford, L.171
Raymond, E.140
Read, J.192, 193,
195, 198, 200, 202, 208
Read, R.162
Reddish, G.162
Redgrove, H.121
Reed, W.175
Reinartz, F.213
Rheinische Kampfer
Fabrik153
Richards, L.115
Richman, E.130
Ridgion, J.211
Riet, St.119
Riley, C.150
Robinson, R.172
Rohrmann, W.220
Rosenthal, A.136, 137
Rothstein, B.138
Rouvé, A.179, 182

Rudolph, W.187	Socias, L.176
Rupe, H.124, 204, 212, 217, 222, 225	Solomon, G.180
Rutowski, B.123	Sommelet, M.155
Ruzicka, L. 137, 177, 178, 179, 180, 181, 183, 187, 232	Sornet, R.170
S	Sontag, D.142
佐橋佳一78, 81, 86	Sowa, F.136, 150
酒戸彌二郎 6, 8, 126	Späth, E.136, 176
島本鶴造78, 82, 92	Sprung, M.157
菅野 詢111	Stawinski, K.206
Saenger, H.164	Stein, G.213
Sabetay, S.128, 130, 187	Stevens, T.174
Schales, O.173	Stockhaus, R.154
Schemiaken, E.146	Stoll, M. 178, 179, 180, 181, 182
Schemiaken, M.146	Stoll, C.182
Schinz, H.137, 188	Storch, F.151
Schorigin, P.136, 143	Storey,200
Schmidt, H.193, 208	Stoughton, R.153
Schmidt, K.144	Subrahmanyam, C.174
Schultes, H.127	Suter, C.161
Schulz, L.193, 208	T
Schwenk, E.199	館 勇102
Seidel, C.188	武部 虎一 78
Senderens, J.146	平 友恒109, 110
Simonsen, J. 118, 123, 211, 218, 226, 227, 229, 230	高橋幸三郎113
Slotta, K.172, 174	武内邦次郎78, 81, 84
Smith, R.159	武居三吉6, 8, 126, 176
Snell, F.127	田村憲造101, 102
Snitter, P.210	土橋力太50, 54, 58
Soesman, A.145	Thiebaut, R.116
Soc. des Usines Chim. Rhône-Poulenc161	Thonston, R.195
	Tommila, E.131
	Traband, L.121
	Treibs, W.198
	Trikojus, V.117

U

白井好美111

V

Vanillin-Fabrik A.G.170
 Vincent, J.195
 Vonderwahl, E.149

W

Walbaum,136, 137
 Walker, J.200, 202
 Wallis, E.157
 Ware, A.131
 Wasche, H.164
 Waterman, H.185, 186
 Weber, K.177
 Werdenberg, H.217
 Werner, E.135
 White, D.117
 Williams, H.135
 Willstaedt, H.191
 Woroshzow, N.148
 Worsley, R.120

Y

山本 亮10, 126
 Young,141

Z

Zachrewicz, W.206, 207
 Zanke, W.213
 Zelinsky, N.142
 Ziegler, K.177, 182, 183
 Zimmermann, J.134

本邦研究業績題目索引

京城薬専植物園栽培の薄荷精油に就て	頁 1
臺灣産唇形科イヌカウジユ屬に関する知見	1
臺灣産唇形科イヌカウジユ屬に関する知見 (其の 2) ホソバヤマジソに就て	2
精油成分による種の系統指示の可能性	2
ランタナの精油 (第 1 報)	3
川芎の成分研究	5
緑茶の香の研究 (第 2 報)	6
緑茶の香の研究 (第 3 報) 緑茶精油中の酸性物質に就て	8
紅茶香氣の研究 (第 1 報) 醗酵中に於ける臺灣産紅茶葉の香氣に就て	10
ひめわんび葉の揮発成分	11
楓仔葉油の成分に就て (第 2 報)	12
らうぐす葉の精油	14
アボカド葉の精油	15
クリラワンの樹皮の精油に就て	15
伊豆縮砂の成分 (第 2 報) 一新フラヴォンイザルピニンの構造に就て	16
セウナンボクより得らるゝ酸の研究 (第 2 報) セウナン酸 (Shonanin acid) の検索 (II) 酸の二重結合に関する 研究補遺	19
セウナンボクより得らるゝ酸の研究 (第 3 報) セウナン酸の検索 (III) 過マンガン酸カリによる酸化生成物並に セウナン酸の環型に就て	20
セウナンボクより得らるゝ酸の研究 (第 4 報) セウナン酸の検索 (IV) 酸に對する臭素の附加並に臭素附加化合 物より得らるゝ二三の誘導體に就て	21

セウナンボクより得らる、酸の研究(第5報)	
セウナン酸の検索(V)酸のエステルの還元により得らる、アルコールに就て 附,セウナン酸及びその誘導体の光學的活性に就て…	21
セウナンボクより得らる、酸の研究(第6報)	
ニヒドロ・セウナンアルコールの過マンガン酸加里による酸化並にセウナン酸のオゾン處理に就て…	22
セウナンボクより得らる、酸の研究(第7報)	
セウナン酸の検索(VII)ニヒドロ・セウナン酸の過マンガン酸カリウム並びにオゾンによる酸化生成物に就て 附,セウナン酸構造論…	24
にひたか赤松の樹脂及び精油に就て I…	25
にひたか赤松の根株の精油に就て…	26
ヒノキ屬の精油に就いて…	27
樟腦及同上油の鑑識に關する研究(第1報)	
枝葉,根幹兩樟腦油の臨界溶解溫度に就て…	28
イソアミルアルコールの接觸的變化…	29
バラサイメンの研究(第1報)	
樟腦白油よりバラサイメンの製造…	30
バラサイメンの研究(第2報)	
アゾ色素及び5-アミノ・バラサイメン製造…	31
イソサフロールの酸化に就て…	33
亞硝酸アルキルに依るプロベニル基の酸化に就て(第1報)…	34
亞硝酸アルキルに依るプロベニル基の酸化に就て(第2報)	
イソサフロールよりヘリオトロピンへの酸化機構…	35
サフロールよりバイロカテキンの合成…	36
サフロールより導かる、二三のプロトカテキユ酸新誘導體並にアシル基轉位の二例に就て…	39
フェノール・エーテルの分解に就て(第1報)	
鹽化亞鉛によるメチレンジオキシ基の分解…	41
フェノール・エーテルの分解に就て(第2報)	
鹽化アルミニウムによるメチレンジオキシ基の分解…	42

活性炭素の接觸作用(第6報)	
メチルオイゲノール及びメチルイソオイゲノールに對する活性炭素の接觸作用に就て…	44
イソカザイベトールの利用に關する研究(第1報)	
イソカザイベトール・エチルエーテルの製造並に苛性アルカリ及びメタノールに依るイソホモゲノールへの分解に就て…	45
イソカザイベトールの利用に關する研究(第2報)	
ヂ・イソカザイベトール及びイソカザイベトール・エチルエーテルの幾何異性體に就て(豫報)…	47
イソカザイベトールの利用に關する研究(第3報)	
イソカザイベトール・エチルエーテルの重クロム酸加里及び過酸化水素による酸化に就て…	49
樟腦油の利用に關する研究(第3報)	
サフロールよりワニリンの合成…	50
樟腦油の利用に關する研究(第4報)	
ダイハイドロサフロール分解生成物に關する研究…	54
樟腦油の利用に關する研究(第5報)	
ダイハイドロサフロール及類似化合物よりメチルケトン類生成(豫報)…	58
ナトリウム及びエチルアルコールに依るイソサフロールの還元に就て…	59
有機化學研究にラマン効果の應用(第2報)	
ベンゾール核二重結合に共軛しヒドロ芳香核にある二重結合…	62
有機化學研究にラマン効果の應用(第4報)	
アネトール,イソサフロール及びイソオイゲノールの立體構造に就て…	63
プロトカテキユアルデヒドのモノアルキルエーテル類の製造方法…	64
フェノールアルデヒド製造法…	64
一段反應に依りフェノールアルデヒドミッドフェノールを同時に製造する方法…	65

	頁
プロトカテクアルデヒド製造法	65
桂皮酸の製造方法	66
桂皮有機酸誘導體の製造法	66
テルペン及樟腦に関する研究(第2報)	
萘酸によるリナロールの變化に就て(其1)	66
リナロールの接觸的異性化	68
ハイドロキシシトロネラルの製造法	69
チモールより合成薄荷を製造する方法	70
酸性白土の觸媒作用に就て(第5報)	
チクロヘキサノール誘導體に對する作用に於てアルキル基の位置 の影響に就て	70
ピネンの接觸的異性化	72
テルペンの化學(第1報)	
α -ピネンに對する萘酸の反應に就て	73
テルペンの化學(第2報)	
鹽化ボルニルよりカンフエンの製法に就て	76
カンフェロール及カンファー誘導體の化學的並に藥理的的研究	78
p-オキシカンフルの性質について	81
カンフェロールの成分に就て	82
p-(5)-オキシカンファーの成分並に其性質に就いて	84
π -(8 or 9)-オキシカンファー合成及其性質について	86
β -(10)-オキシカンファーの合成及其性質に就いて	89
兎の尿より得たるカンフェロールに就て	92
右旋エビ樟腦に就きて	92
5- 及 π -オキシ樟腦を其の誘導體に就きて	94
2-5-デオキシカムファンに對する炭酸ミナトリウムの作用	98
10-オキシカムファン及其誘導體に就きて	100
Vitacamphor の研究補遺, Vitacamphor の藥物的作用及其組成成分	
π - 及 p-Oxo-camphors の呈する作用	101

	頁
カンフェロールより強心作用を呈する7- π -アボカンファーカルボン 酸を製造する方法	102
有機化合物電解還元壓研究(第18報)	
再び樟腦の電解に就て	102
セドレン及びセドロール構造論	103
フーゼル油の高沸點不飽和化合物(其2)	109
フーゼル油より香料を採集する方法	110
油杉廣葉杉福州杉生毛樹鬚大杉等より結晶性樹脂アルコール製造法	110
アミノ酸よりアルデヒド製造法	111
西洋薄荷栽培試験成績	111
歐洲海岸松及日本黒松の松脂採取比較試験成績	112
溶液に於ける多原子分子の吸收帶スペクトルに就て(I)	
二重結合 $-C(OH)=O, >CH=O, >C=O, >C=C<, -N=N-$, $>C=N-$ に基づく吸收	113
佐渡金銀鑛の浮游選鑛法	113

昭和十年五月三十日印刷
昭和十年六月一日發行

兵庫縣武庫郡魚崎町横屋字川井二三四番地
編輯兼發行人 伊 藤 修 造

神戸市神戸區江戸町一〇二
印刷人 田 中 守 一

神戸市神戸區江戸町一〇二
印刷所 田中印刷出版株式會社

神戸市葺合區脇濱町三丁目二十八番地
發行所 日本香料藥品株式會社
電話(代表)葺合五五四六番

非 賣 品

VANILLIN
ISO-EUGENOL
HELIOTROPIN



NIPPON KORYO YAKUHIN KAISHA, LTD.

BORNEOL
TERPINEOL
EUCALYPTOL
SAFROL
XUNOL
(SESQUI-TERPENE ALCOHOL)
IONONE

*Oil Eucalyptus,
Formosan*
*Oil Sassafras,
Artificial*
*Oil Lemongrass,
Japanese*
Oil Menthone
Oil Ho

14. 5-358

1200501216522

11.5
8

終