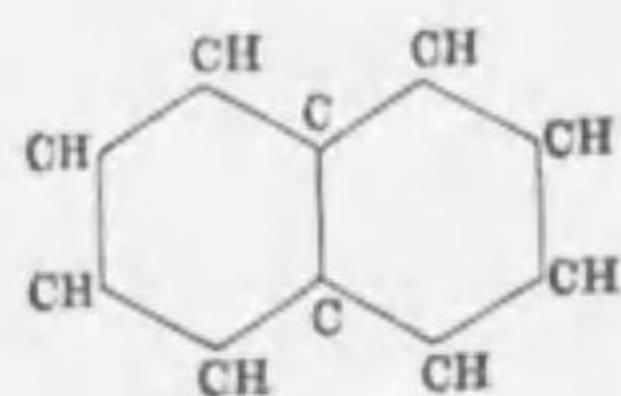
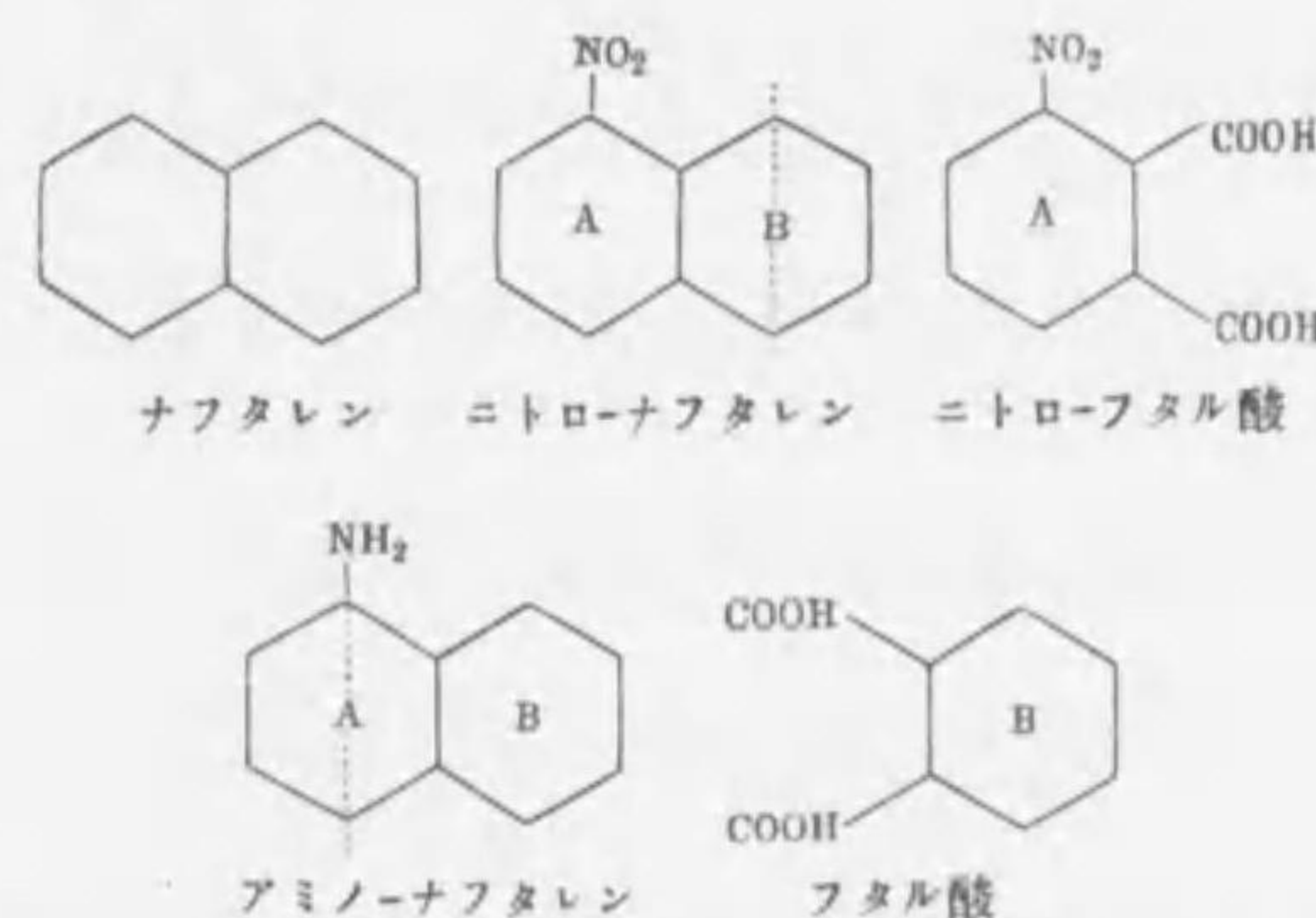


之れは次の方法によりて實行することを得：炭化水素の一換成體たるニトロナフタレン $C_{10}H_7NO_2$ は稀硝酸との煮沸によりてニトロフタル酸 $C_6H_3(NO_2)(COOH)_2$ に變ず；さればナフタレンは一箇のベンゼン核を有す而してニトロナフタレン中のニトロ基は此核に結合す。されど此ニトロナフタレンを還元してアミノナフタレン $C_{10}H_7NH_2$ に變じ次に之を酸化するときはフタル酸 (アミノフタル酸にあらず) を得；此最後の事實はアミノ基の結合しありと思考せらるゝベンゼン核が破れたるか或はアミノ基が酸化によりて水素原子にて置換せられたるかの何れかによりてのみ説明せらるべきものなり。されど後の置換は多くの實驗に於て見るを得ざる所なるを以て前者を認容せざるべからず茲に於て吾人はアミノナフタレンを酸化して得たるベンゼン核はニトロナフタレンを酸化して得たるベンゼン核と同一のものたらずと結論せざるを得ず；換言すればナフタレン分子の異なる部分が以上二つの場合に於て二酸化炭素及び水に變じたり而して尙共に C_6H_4 $\left\langle \begin{smallmatrix} C \\ C \end{smallmatrix} \right.$ 基を残留す。故にナフタレンの構造は次の式によりて表し得べきものならざるべからず。



此式による時は上記の變化は必然起るべきものなること明なり。ニトロナフタレンを酸化するときはニトロ基を有せざる核 B (下を見よ) は點線にて示す如く破れニトロフタル酸を生成す；之に反しアミノナフタレンを酸化するときはアミノ基を有する核 A は他に先んじて

侵されフタル酸を生ず、



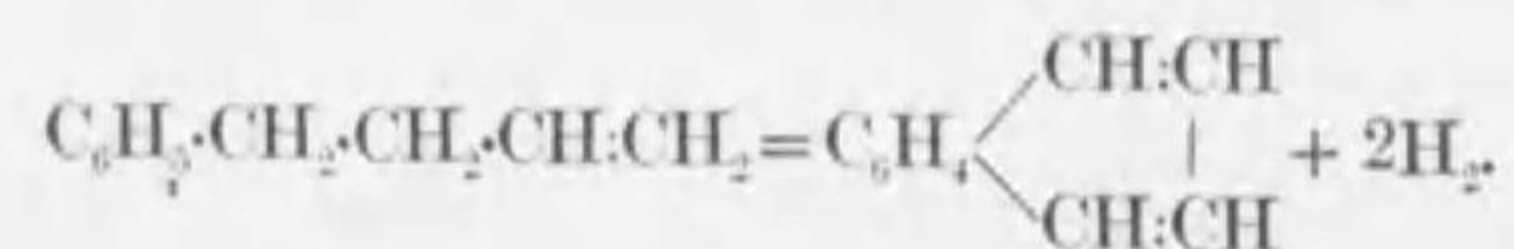
ナフタレンの構造は已に 1866 年エルレン・マイヤー氏 (Erlenmeyer) によりて上式の如く提出せられ 1880 年に至り初めてグレイベ氏 (Graeb) により上記の方法によりて決定せられたり；此炭化水素は上に示せる如く六箇の炭素原子よりなる二箇の閉鎖が α -位置に於て互に縮合* して組成するものなることは爾後其誘導體の合成によりて證せられたりされど一層斷乎たる決定は其換成體の異性の研究による。

ナフタレンの各炭素原子の第四の親和力の實際の有様或は其性質を決定し且つ之を表示することの困難はベンゼンの場合に譲らず。炭素原子が一つ置きに二重結合をなし居ること左方の式 (下を見よ) の如しとせばベンゼンの場合に已に充分説述したる如く此等は脂肪族不飽和化合物の炭素原子の如き行爲を呈せざるの不都合あり。此理により右方の式 (下を見よ) を優れりとす此式中中心に向て引きたる線はベンゼンの中心式 (381 頁) に於けると同一の意味を有す。便宜上上に記したる簡單なる二重六角形式を用ふるを常とす。

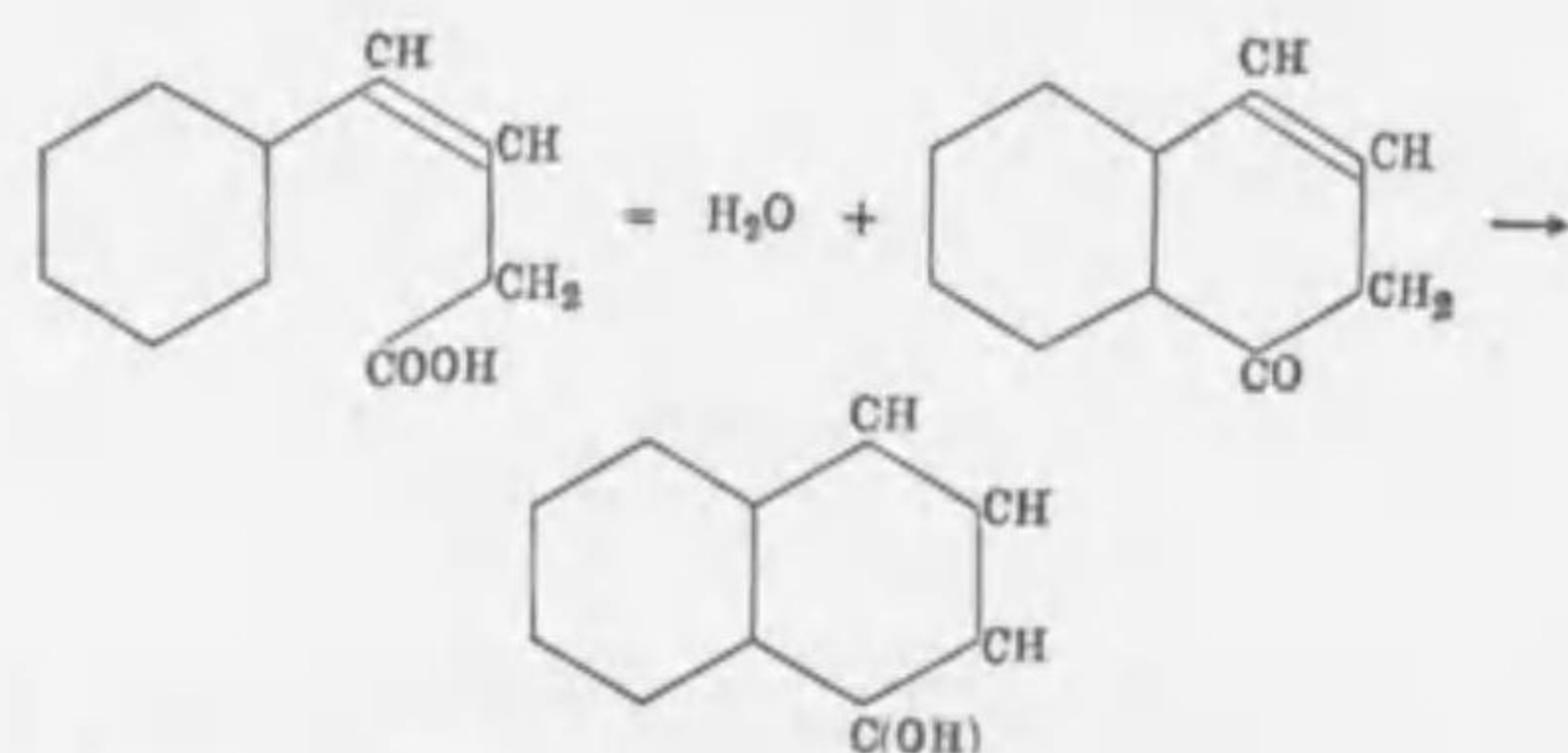
* 茲及び同様なる場合に用ひらるゝ縮合なる名稱はある炭素原子が双方の核中に含まるゝこと即ち兩核に共通なることを意味す。



ナフタレンはフェニル-プチレン $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2^*$ (或はフェニル-プチレン二臭化物, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$) の蒸氣を赤熱したる石灰上を通過せしめて合成するを得此際の変化は脂肪族炭化水素より或芳香族化合物の生成 (374頁) に於ける如く水素原子を脱失す,



ナフタレンの最も重要なる合成はフィツツヒ氏 (Fittig) の成功せし所なり彼は β -ベンチリデン-プロピオン酸 (538頁) を約 300° に熱する時に α -ナフトル (α -ヒドロキシ-ナフタレン) の生成するを見たり。此変化は恐らく二段に行はれ第一の生成物はナフタレンのケトン誘導體にして之れが分子内變化をなして α -ナフトルに變するなるべし (222頁参照),



*フェニル-プチレンは鹽化マンデル及び沃化アリの混合物をナトリウムにて處理して得らる,

$C_6H_5 \cdot CH_2Cl + CH_2I \cdot CH : CH_2 + 2Na = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2 + NaCl + NaI$
此物は 178° に沸騰する液體にしてアチレンの如く直接臭素の一分子と結合して二臭化物を造る。

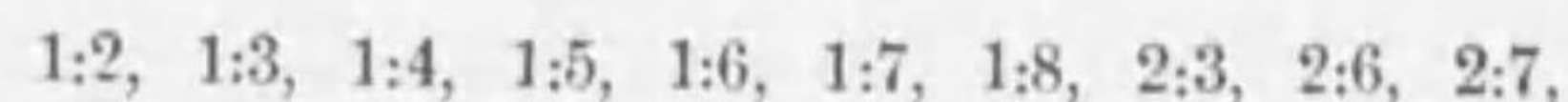
斯くして得たる α -ナフトルを亞鉛屑と蒸溜するときはナフタレンに變ず之れ恰もフェノールのベンゼンに變する (407頁) に異らず。

ナフタレン誘導體の異性。ベンゼンの場合に於ける如く換成體の異性の研究は採用せるナフタレンの構造の正當なることの最も信頼すべき證據を與ふ。第一にナフタレンは二箇の異性一換成體を與ふことに於てベンゼンと異る; 例へば二箇の一クロル-ナフタレン, 二箇の一ヒドロキシ-ナフタレン, 二箇の一ニトロ-ナフタレン等あり。此事實は容易に説明することを得: 便宜上下の如く數字或は文字にて書き表はせる (記號 C 及び H は簡單にせん爲に省略す) ナフタレンの構造式を思考するときは,



8箇の水素原子は分子の残りのものに對して總て同様の關係位置を占有せざること明なり。例へば水素原子(1)を鹽素或はヒドロキシル基にて置換するときは其換成體は水素原子(2)を置換したるものとは異性なるも同一のものにあらず。第一の場合に於ては置換せる原子或は基は兩核に共通なる炭素原子の一と直接結合せる炭素原子と結合す然るに他の場合に於ては然らず。二箇以上の異性體を生ぜざることをも知るを得べし何となれば 1,4,5,8 の位置 (四箇の α -位置) は同一にして 2,3,6,7 (四箇の β -位置) も亦然るを以てなり。さればナフタレンの一換成體が二箇の異性形にて存在する事實は明に上記の構造式と一致するものなり; 此等の異性一換成體は通常文字 α 及び β を以て區別せらる。

ナフタレン中二箇の水素原子を二箇の同一の基或は原子にて置換する時は十箇の異性二換成體を得。已に用ひたる數字式にて置換基の位置を示すときは此等の異性體は次の如くなるべし、

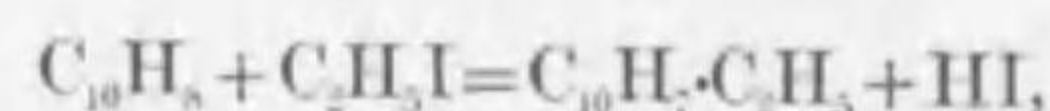


總て他の可能的位置は此等の中の一と全く同一なり；例へば 2:5 は 1:6, 7:4 及び 3:8 と又 1:5 は 8:4 と同一なるが如し。かくの如き二誘導體の構造は上記の如く數字の助によりて之を表すを常とす之れ置換基が同一若しくは異なる核と結合しあるや否やを示すを必要とするを以てなり。

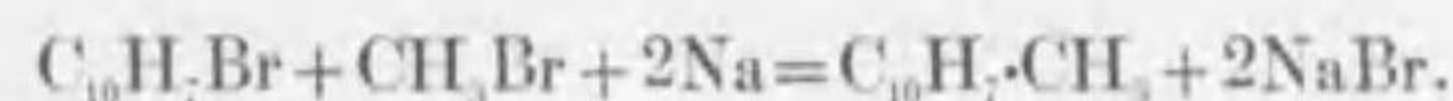
二箇の原子或は基が一箇の然かも同一の核中に存在するときは其關係位置はベンゼンに於ける *o*-, *m*-及び *p*-位置に類似す。位置 1:2, 2:3, 及び 3:4 はオルトに, 1:3 及び 2:4 はメタに, 1:4 はパラ位置に相當し他の核につきても同様なり。されど位置 1:8 或は 4:5 は上の何れとも異りペリ (Peri) 位置と名けらる而して斯の如き位置の基はベンゼン及びナフタレン核に於ける *o*-位置のものと殆んど同様の行爲をなす。

ナフタレンの誘導體

ナフタレンの同族體。即ちアルキル換成體は比較的重要ならず此等は相當するベンゼン誘導體の場合に用ひたると同様の方法によりて母體たる炭化水素より製せらる例へばナフタレンを鹽化アルミニウムの存在に於てアルキル-ハロゲン化合物にて處理するか、

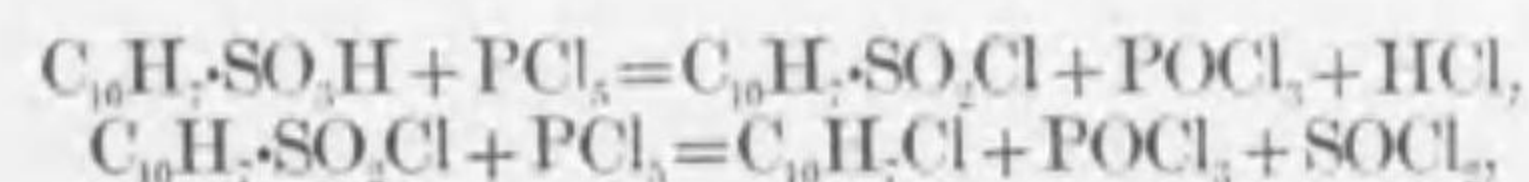


或はブロム-ナフタレンをアルキル-ハロゲン化合物及びナトリウムにて處理して得らるゝが如し、



α -メチル-ナフタレン (*o*-Methylnaphthalene, *o*-Methylnaphthalin) $C_{10}H_7$ (H₃は無色の液體にして 240-242° にて沸騰す；されど β -メチル-ナフタレンは固體にして 32° にて熔融し 242° にて沸騰す；此等の炭化水素は何れも石炭タール中に存在す。

ナフタレンのハロゲン-換成體も亦重要なものにあらず。此等は炭化水素を其沸騰點に於てハロゲン (鹽素及び臭素) にて處理して得らるされど此方法によりては唯 α -誘導體を生ずるのみ。 α -及び β -化合物は共に相當するナフトル (565 頁) 或は寧ろナフタレン-スルホン酸 (567 頁) を五鹽化或は五臭化磷にて處理して得らる、



或はナフチル-アミン (564 頁) を相當するジアゾニウム化合物に變じ之をハロゲン化第一銅鹽或は銅粉 (459, 460 頁) にて分解して得らる、



總て此等の方法はベンゼンのハロゲン誘導體の場合に記載したるものに相當す而して實際同様の方法にて實施せらる。

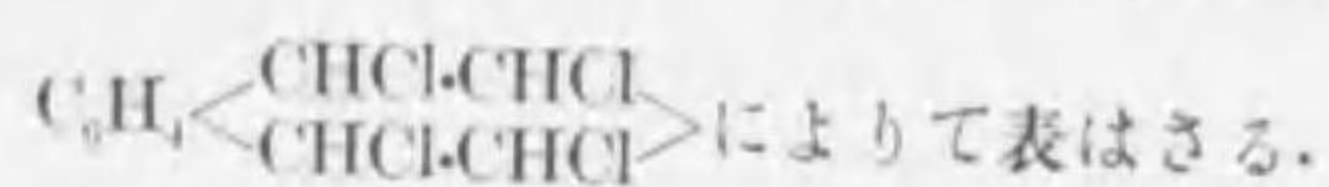
α -クロル-ナフタレン (*o*-Chloronaphthalene, *o*-Chloronaphthalin) $C_{10}H_7Cl$ は約 263° にて沸騰する所の液體なりされど β -誘導體は結晶性の物質にして 56° にて熔融し 265° にて沸騰す。

α -ブロム-ナフタレン $C_{10}H_7Br$ も亦常溫に於て液體なり而して 279° にて沸騰す、されど β -誘導體は結晶性にして 59° にて熔融す。

此等及び他のナフタレンのハロゲン誘導體は其化學的性質ベンゼン

のハロゲン誘導體に類似す；そのハロゲン原子は堅固に結合しありてアルカリ水溶液等によりてもヒドロキシル基にて置換せらるゝことなし。

四鹽加ナフタレン (Naphthalene tetrachloride, *Naphtalintetrachlorid*) $C_{10}H_6Cl_4$ は重要なハロゲン加 $\cdot\cdot\cdot$ 成體にして粗粉状ナフタレンを入れたる器中に常温に於て鹽素氣を通する時に生成す。此物は大なる無色の結晶にして182°にて熔融し、酒精加里と熱するときは二クロル $\cdot\cdot\cdot$ -ナフタレン $C_{10}H_4Cl_2$ (ナフタレンの換成體) に變ず；此物は硝酸によりて容易に酸化せられてフタル酸及び蔞酸となる、此事實は總ての鹽素原子は同一核中に存在することを示す、されば此化合物の構造式は



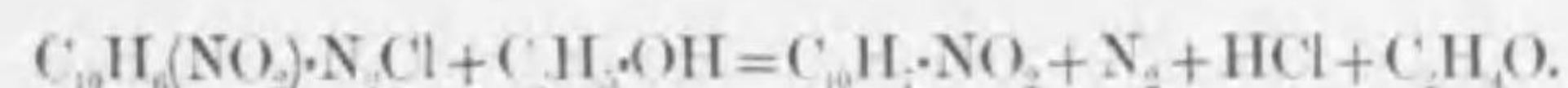
此加 $\cdot\cdot\cdot$ 成體の生成はナフタレンはベンゼンの如く普通の場合に於ては飽和物の如く作用するも實際飽和化合物にあらずることを示す；ナフタレン誘導體をナトリウム及び沸騰アミルアルコールにて還元して得らるゝ數多の化合物あり而して核の一箇が斯の如く充分還元せらるゝ時はそれに直接結合せる原子或は基は恰も脂肪族化合物中に於けるが如き性格を帯ぶるに至る、されど還元せられざる核に結合せるものはベンゼンの簡單なる換成體中に於ける性格を保有す。例へば構造式 $C_{10}H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH \cdot NH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle$ なる ac. 四水素 $\cdot\cdot\cdot$ β -ナフチル $\cdot\cdot\cdot$ -アミン (ac. Tetrahydro- β -naphthylamine) のアミノ基は脂肪族アミン中に於けると同一の性格を有す、されど異性なる ar. 四水素 $\cdot\cdot\cdot$ β -ナフチル $\cdot\cdot\cdot$ -アミン $NH_2 \cdot C_{10}H_3 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle$ 中のアミノ基はアニリン中に於けるものと同一の性質を有す之れ此基は還元せられざる核と結合しあるを以てなり。ナフタレンの斯の如き四水素誘導體は置換基が還元せられざる或は還元せられたる核中にあるかに従ひ夫々前置語 ar. (芳香族 aromatic) 或は ac. (環状

脂肪族, alicyclic) を附して區別せらる。α-ナフチル $\cdot\cdot\cdot$ -アミン及びα-ナフトルは ar. 四水素化合物に還元せられ $\cdot\cdot\cdot$ β-ナフチル $\cdot\cdot\cdot$ -アミン及びβ-ナフトルは ac. 四水素化合物を主生成物とす然して少量の ar. 四水素誘導體を含む。ar. 四水素ナフトルはフェノル性を有するも ac. 異性體は脂肪族アルコールの性質を有す。

ニトロ誘導體。ナフタレンはベンゼンの如く濃硝酸によりて容易に作用せられてニトロ誘導體を造る、水素原子の一、二或はそれ以上が置換せらるゝやは用ふる酸の濃度及び反應を行はしむる温度によるものなり；硫酸の存在は已に記述せる理によりて硝化を容易ならしむるものなり。ニトロ $\cdot\cdot\cdot$ -ナフタレンの化學的性質は殆んど總ての點に於てニトロ $\cdot\cdot\cdot$ -ベンゼンのそれに類似す。

α-ニトロ $\cdot\cdot\cdot$ -ナフタレン (α -Nitronaphthalene, α -Nitronaphthalin) $C_{10}H_7NO_2$ を少量に製するに最も良き法はナフタレンを醋酸に溶し濃硝酸を加へ後湯浴上にて半時間熱するなり；生成物を水に注ぎアルコールより再結晶して精製す。大規模に之を製するにはナフタレンを硝酸及び硫酸にて處理す此方法はニトロ $\cdot\cdot\cdot$ -ベンゼン(435頁)の場合に用ひたるものと同様なり。此物は黄色柱状の結晶にして61°にて熔融し304°にて沸騰す、硝酸にて酸化すればニトロ $\cdot\cdot\cdot$ -フタル酸(556頁)を與ふ。

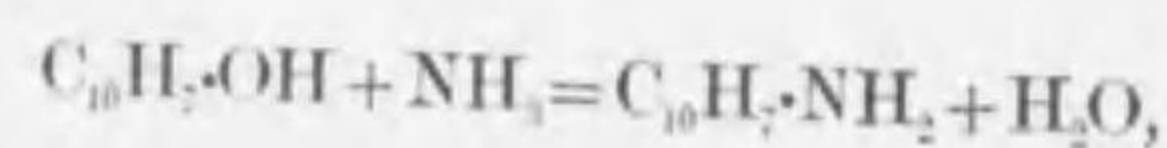
β-ニトロ $\cdot\cdot\cdot$ -ナフタレン (β -Nitronaphthalene, β -Nitronaphthalin) はナフタレンを硝化するも生成せず、されど $\cdot\cdot\cdot$ β-ニトロ $\cdot\cdot\cdot$ α-ナフチル $\cdot\cdot\cdot$ -アミン(α-ナフチル $\cdot\cdot\cdot$ -アミンを稀硝酸にて處理して得らるゝもの)を鹽化水素のアルコール溶液中に溶し之に粉末亞硝酸ナトリウムを加へ後チアゾニウム化合物の溶液を熱して製せらる。(458頁参照)



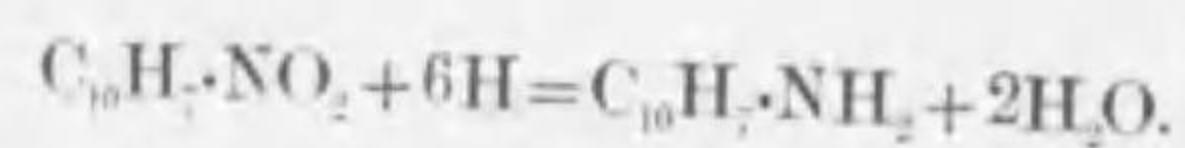
此物は黄色針状の結晶にして79°にて熔融す。

ナフタレンの**アミノ誘導體**は其性質相當するベンゼン誘導體に酷似す、されど前者の一**アミノ化合物**は結晶性固體なる點を異りとす；ナフタレンの**アミノ化合物**はリトマスに對して中性反應を呈す、されど其性格は明に鹽基性なり故に酸を中和して鹽を造る、されど其鹽は水中にて幾分加水分解し、アルカリの水酸化物及び炭酸鹽によりて分解せらる。且つ又此等の**アミノ化合物**は**アミノベンゼン**の場合に用ひたると同様の反對によりて**ジアゾニウム化合物**、**アミノアゾ化合物**等に變ぜらる、而して此方法によりて得られたる多くの物質及び**アミノ化合物**自身は染料の製造に多量に使用せらる。

α-ナフチル-アミン (*α-Naphthylamine, α-Naphthylamin*) $C_{10}H_7 \cdot NH_2$ は α -ナフトルを鹽化アンモニオ亜鉛或は鹽化アンモニオ-カルシウム*と 250° に熱して得らる、



されど此物を得る最良法は α -ニトロ-ナフタレンを鐵屑及び醋酸を用ひて還元するにあり、



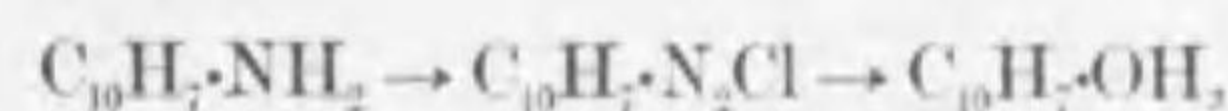
此物は無色結晶性の物質にして 50° にて熔融し 300° にて沸騰す；此物是不愉快なる臭氣を有し空氣中に放置するときは赤色に變ず而して其鹽は鹽化第二鐵及び其他の酸化劑によりて青色の沈澱を與ふ。クロム

*無水の鹽化亜鉛或は鹽化カルシウム上にアンモニア氣を通じて製せらる。此等の化合物は熱するときは分解してアンモニアを發生す故に高温度に於てアンモニアの存在を要する場合に使用して便利なり；此分解によりて生ずる鹽化亜鉛及びカルシウムは吸水性甚だ強大なるを以て水を生成する此等反應に於ては特に便利なりとす。同様の目的に醋酸アンモニウムを用ふることもあり之れ比較的低温に於て分解するによるされど其作用は前者に劣る。

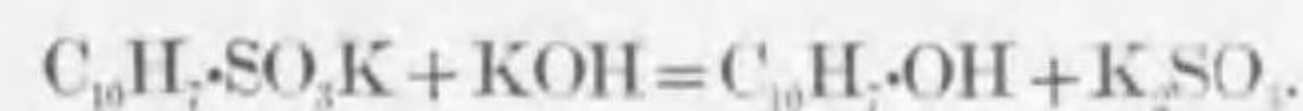
酸の沸騰溶液を以て酸化すれば此物は α -ナフターキノシ (568頁) に變ず。

β-ナフチル-アミン (*β-Naphthylamine, β-Naphthylamin*) は β -ニトロ-ナフタレン (此物自身も之を得ること容易ならざるを以て) より製せられずされど β -ナフトルを鹽化アンモニウム及び苛性曹達と加壓下に 160° に熱して製せらる。此物は無色板狀の結晶にして 112° にて熔融し 294° にて沸騰す；此物は臭氣を有せざる點に於て α -ナフチル-アミンより著しく異なる而して又其鹽類は鹽化第二鐵に遇ひて色を呈せず。過マンガン酸カリウムにて酸化すればフタル酸となる。

二箇の**ナフトル**即ちナフタレンの一**ヒドロキシ誘導體**は一價フェノールに相當するものにして非常に重要なものなり之れ色素工業に多量に用ひらるゝを以てなり。此等は共に石炭タール中に存在す、されど其量僅少なり故に相當するナフチル-アミンを**ジアゾ化**するか、



或は相當する**スルフォン酸**を苛性加里と熔融して製せらる (482頁参照)。



此等の物質の性質は全體としてはフェノールのそれに酷似す、されば後者の如く苛性アルカリに溶解して炭酸によりて分解せらるる金屬誘導體を與ふ；ナフトルの**ヒドロキシル基**の水素原子は又**アセチル基**或は**アルキル基**にて置換せらる之れフェノールの場合に於けるが如し、而して**五鹽化**或は**五臭化磷**にて處理するときはハロゲン原子は**ヒドロキシル基**を置換す。且つナフトルは鹽化第二鐵に遇ひて色を呈することに於てもフェノールに類似す。

されど或點に於てナフトルはフェノルと相異すこれ前者のヒドロキシル基が甚だ變化し易きによるなり；例へばナフトルを鹽化アンモニオ亜鉛と 250° に熱するときは相當するアミノ化合物(上を見よ)に變ず、されどフェノルのアニリンに變ずるには他の狀況同一なるときは 300-350° の溫度を要す。又ナフトルはアルコール及び鹽化水素と熱するときにアルキル誘導體に變ずるもフェノルのアルキル誘導體は一般に此方法によりて得べからず、或點に於てナフトルは恰もフェノル及びアルコール間の連鎖をなすものゝ如し。

α -ナフトル (α -Naphthol, α -Naphtol) $C_{10}H_7OH$ は β -ベンチリデン-プロピオン酸を約 300° に熱する時に生成す(558頁参照)此重要なる合成法はヒドロキシル基の α -位置を占有することを證す；此物は α -ナフトルアミン或はナフトレン- α -スルホン酸(567頁)より製せらる。無色結晶性の物質にして 94° にて熔融し 280° に於て沸騰す、フェノルに類する弱臭を有し、アルコール及びエーテルには自在に溶解す、されど温湯には殆んど溶解せず、其水溶液は鹽化第二鐵に遇ひて黄色架狀の沈澱を生ず、之れ恐らくナフトルの酸化生成物たる α -二ナフトル $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ の鐵化合物なるべし。

α -ナフトルはフェノルの如く硝酸によりて容易に作用せられて二ニトロ誘導體 $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$ に變ず此物は黄色針狀の結晶にして 138° にて熔融す；此ニトロ化合物はピクリン酸の如く誘導せられし原ヒドロキシ化合物より一層強き酸性を有し炭酸鹽を分解して深黄色の鹽類を造る而して絹を美麗なる黄金色に染色す、其ナトリウム鹽 $C_{10}H_5(NO_2)_2ONa + H_2O$ は商業上マルチウス黄 (Martius' yellow) 或はナフトレン黄 (Naphthalene yellow) として知らるゝものなり、 α -ナフトルより得ら

るゝ他の染料はナフトル黄 (Naphthol yellow) (753頁) にして二ニトロ α -ナフトル-スルホン酸のカリウム鹽 $C_{10}H_4(NO_2)_2(OK) \cdot SO_3K$ なり；酸自身は α -ナフトル三スルホン酸(α -ナフトルを無水硫酸と共に熱して製せらる)を硝化して製造せらる、此操作によりてスルホン基の二個はニトロ基にて置換せらる。

β -ナフトルはナフトレン- β -スルホン酸を苛性加里と熔融して製せらるゝものにして 122° にて熔融し 286° にて沸騰す；此物は無色結晶性の化合物にして容易に温湯に溶解す而して α -誘導體の如く弱きフェノル様の臭氣を有す、其水溶液は鹽化第二鐵に遇ひて綠色を呈し β -二ナフトル $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ の架狀沈澱を生ず。

スルホン酸 (Sulphonic acids, *Sulfosäuren*) 商業上より觀察して最も重要なるナフトレン誘導體は種々なる一及び二スルホン酸類なり此等は炭化水素、ナフトル-アミン、及びナフトル等より得らるゝものにして多量に染料の製造に使用せらる、茲に此種類の多くの化合物を一記載するは不要なりと思考するを以てそれ等の性質につき或重要な數點を記載するに止むべし。

ナフトレンは容易にスルホン化して二箇の一スルホン酸 $C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ 即ち α -及び β -化合物を生ず此等は何れも炭化水素を無水硫酸と 80° に熱するときに生成す；されど操作を 200° に於て行ふときは β -酸のみを生ず、何となれば此溫度に於ては α -酸は分子内變化を起して β -酸に變ずるを以てなり之れ恰もフェノル- α -スルホン酸の 110° に於て β -酸に變ずるが如し(491頁)、此等二箇のナフトレン-スルホン酸は結晶性の物質にして潮解性を有す而して此種の酸に特有なる總ての性質

を具有す。

二スルホン酸はナフタレンを無水硫酸と強熱して得らる。

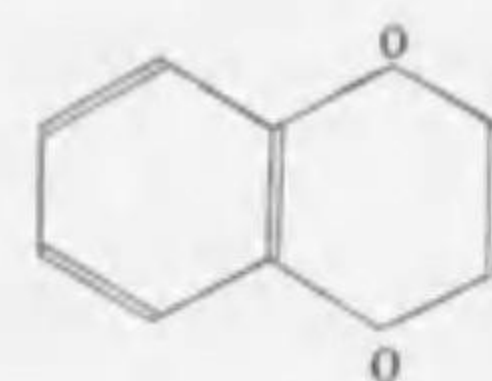
ナフチル-アミン-スルホン酸 $C_{10}H_6(NH_2) \cdot SO_3H$ は理論上 14 箇の異性體を有すべきなり即ち α -ナフチル-アミンより 7 箇、 β -鹽基より 7 箇、而して實際此等の酸は殆んど總て既知に屬す。その最も重要なものは恐らく 1:4-ナフチル-アミン-スルホン酸即ちナフチオン酸 (Naphthionic acid) なるべし此物は α -ナフチル-アミンに硫酸の作用によりて生ずる唯一の生成物なり；此物は結晶性化合物にして冷水には殆んど溶解せず而してコンゴウ赤 (Congo red) 及び他の染料(74頁)の製造に使用せらる。

ナフトル-スルホン酸は其數に於て ナフチル-アミン-スルホン酸に相當す而して又多量に色素工業に使用せらる。

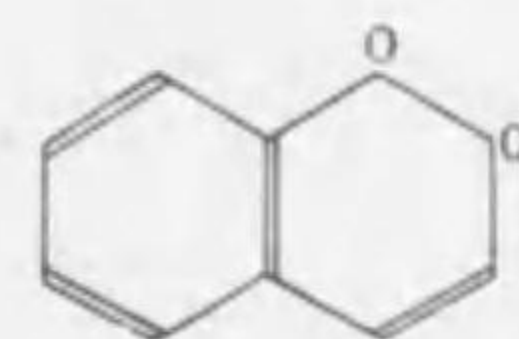
α -ナフターキノ (α -Naphthaquinone, α -Naphtochinon) $C_{10}H_6O_2$ はナフタレンの誘導體にしてベンゾ-キノンに相當す而して後者の如く炭化水素の種々なる一及び二換成體を重クロム酸ナトリウム及び硫酸を用ひて酸化するときに生成す、されど置換基が α -位置を占むる化合物のみに限る；例へば α -ナフチル-アミン、1:4-アミノ-ナフトル及び 1:4-二アミノ-ナフタレン等を使用し得るが如し。されど一般にはナフタレン其物をクロム酸の醋酸溶液と煮沸し酸化して製せらる (此法はベンゼンよりキノンを製するには使用することを得ず) 之れ斯くするときは生成物は容易に純粹に得らるゝを以てなり。

α -ナフターキノンはアルコールより深黄色針狀の結晶となりて析出し 125° にて熔融す；此物は其色及び奇なる刺戟性の臭氣且つ甚だ揮發

性にして 100° に於てすら容易に昇華すること及び汽溜し易きこと等に於てキノンに類す。キノンと異なるは亞硫酸によりて還元せられざることなりされど或還元剤は之を 1:4-二ヒドロキシ-ナフタレン $C_{10}H_6(OH)_2$ に變ず之れキノンのキノルに變ずるが如し(516頁)。この性質上の密接なる類似は明かに其構造上の類似を指示す、されば α -ナフターキノンは次の式にて表し得べし、



β -ナフターキノ (β -Naphthaquinone, β -Naphtochinon) $C_{10}H_6O_2$ は α -化合物と異性にして α -アミノ- β -ナフトルを重クロム酸カリウム及び稀硫酸或は鹽化第二鐵にて酸化するときに生成す；此物は赤色針狀の結晶にして約 115° に熱すれば熔融せずして分解す又亞硫酸にて還元すれば 1:2-二ヒドロキシ-ナフタレンに變ず。此物は其色、臭氣なきこと、及び不揮發性なること等に於て α -ナフターキノン及びキノンと異なる、一見無意義なるが如き此等性質上の差違は實際 オルト及びパラ-キノンを區別するものなるを以て幾分重要なり；後者は一般に深黄色揮發性の物質にして刺戟性の臭氣を有す、されど前者は赤色、不揮發性、無臭なり。 β -ナフターキノンは α -ベンゾ-キノン(518頁)に相當する一種のオルト-キノンなり而して其構造は次の式にて表し得べし。



α -及び β -ナフターキノンは共に硝酸によりて酸化せられて o -フタル酸を與ふ之れ此等二箇の化合物に於て二箇の酸素原子は唯一箇の核と結合しあることを證するものなり；其一は β にして他は α なることも亦其生成法等より確定せられたり、されど炭素原子結合法の精確なる性質は未知に屬す。

比較的重要な或ナフタリン誘導體につきての以上の説述は此等の化合物と相當するベンゼン誘導體との間の密接なる類似を示すに充分なるべし；前者は一般にベンゼン列の相當する化合物と同一方法にて製せられ其化學的性質も亦相類似す；是を以てベンゼン誘導體の總ての一般反應及び各種類に屬する性質等はナフタレン誘導體の場合に於ても亦よく遭遇する所なり。

第三十三章

アントラセン及びフェナントレン

アントラセン(Anthracene, *Anthracen*) $C_{14}H_{10}$ はターキー赤(Turkey red)染料を造るに用ひらるゝ色素アリザリンの製造原料なるを以て商業上甚だ重要な炭化水素にして全部石炭タールより製せらる。50%アントラセン(372頁)として知らるゝ多くの炭化水素及び他の物質を含有する粗製混合物を種々の溶媒(フェナントレン其他を抽出するため)にて處理して精製し次に過熱蒸氣中にて蒸溜するか或はピリヂンより再結晶せしむ。

粗製アントラセンはフェナントレン及び他の炭化水素の外多量のカルバゾル

$$\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \text{NH}$$
と稱する238°にて熔融し355°にて沸騰する無色結晶性の物質を含有す。

アントラセンはベンゼンより無色光輝ある板狀の結晶となりて析出す此結晶は美麗なる青色の螢光を呈す；此物は216°にて熔融し351°にて沸騰す、沸騰せるベンゼンには自在に溶解するもアルコール及びエーテルには甚だ溶け難し。アントラセン及びピクリン酸の飽和アルコール溶液を混和するときはピクリン酸アントラセン $C_{14}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ と稱する138°にて熔融するルビー赤色針狀の結晶を析出す；此化合物を多量のアルコールにて處理するときは其成分に分解す(ピクリン酸フェナントレンとの差異點, 582頁)。

構造. アントラセンの分子式($C_{14}H_{10}$)は此炭化水素が脂肪族の炭化水素よりは寧ろベンゼン(C_6H_6)、ナフタレン($C_{10}H_8$)及び他の閉鎖化合

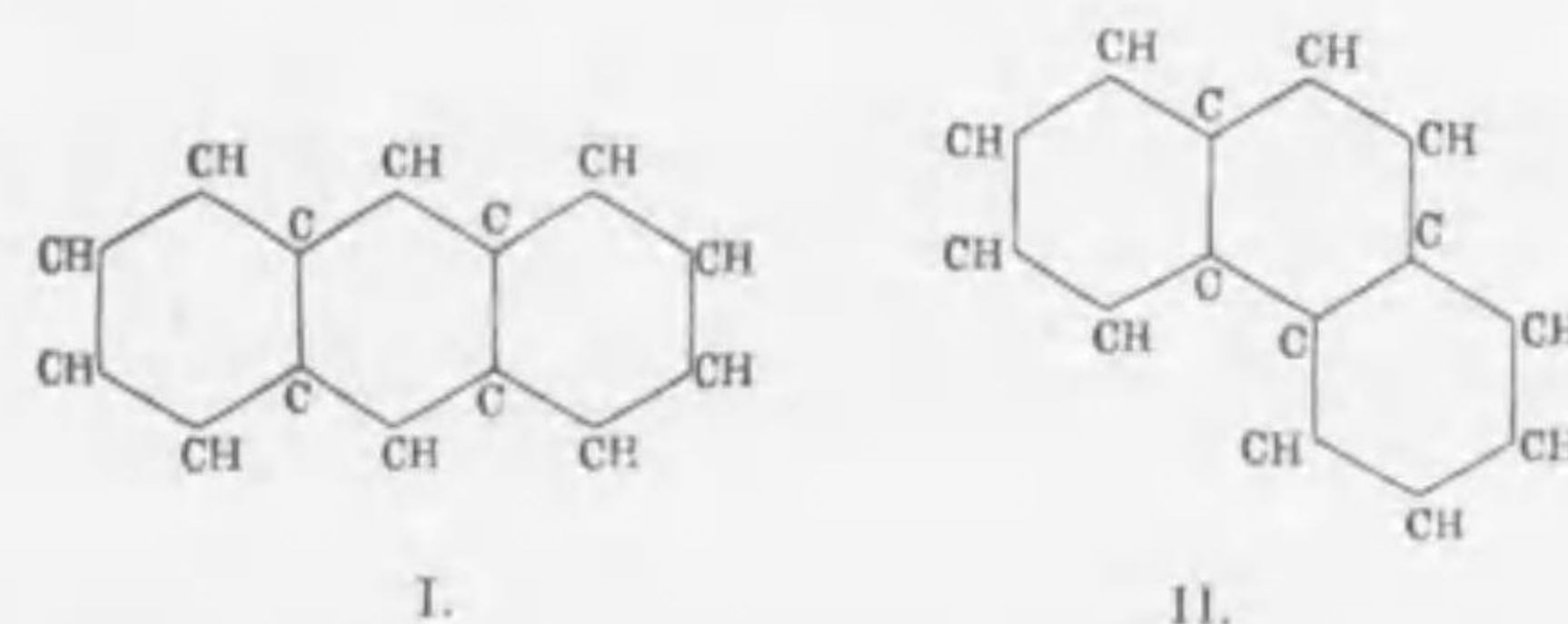
物に關係することを想起せしむ。鹽素及び臭素に對するアントラセンの行爲も亦大體より見てベンゼン及びナフタレンのそれに類似す即ち用ふる狀況によりて加成體或は換成體を與ふ；尙且つ濃硫酸に對しても他の芳香族化合物の如く行爲しスルホン酸に變ず。されど硝酸にて處理するときは豫期の如くニトロ誘導體を與へずしてアントラキノ $C_{14}H_{10}O_2$ に酸化せらる、此處に二箇の水素原子は二箇の酸素原子によりて置換せらる；この變化は稀硝酸或は或他の酸化劑を使用する時にも常に生起す。

アントラセンのアントラキノへの變化は唯にナフタレン $C_{10}H_8$ の α -ナフタキノ $C_{10}H_6O_2$ (568頁)への變化と密接の類似を示すのみならず尙特殊の酸化作用なり(即ち水素原子を同數の酸素原子にて置換する)こは脂肪族(開鎖)炭化水素の場合に於ては見るを得ざる所のものなり；さればアントラセンは一の閉鎖化合物なり。アントラセンの構造を支持する他の甚だ重要な事實は此炭化水素及び其誘導體は多くは之を一層簡單なる物質に分解すること甚だ困難なれども若し分解起るときは其生成物の一は常に或ベンゼン誘導體通常フタル酸なること之なり。

今若しアントラセン分子が唯一のベンゼン核を有し或は尙ナフタレンの如く二箇のベンゼン核を有すとすも尙若干炭素及び水素原子の解説を要するあり而て此等は不飽和の側鎖をなせりと假定せざるべからず；されど經驗の示す所によれば斯の如き側鎖はベンゼン及びナフタレン中に於ては極めて容易に酸化せられてカルボキシル基に變ずべし(549頁參照)。酸化すれば常に炭素を失はずして中性の物質即ちア

ントラキノに變ずる。アントラセン中に斯の如き側鎖の存在を認むること不可能なり。以上の推論によればアントラセンの分子は結合せる或は縮合せる核のみより構成せらると結論せざるべからず；且つ又此炭化水素は間接にフタル酸に變ずるを以て此等の核の二箇はナフタレンに於けるが如く互に α -位置に於て縮合すと假定せざるべからず。

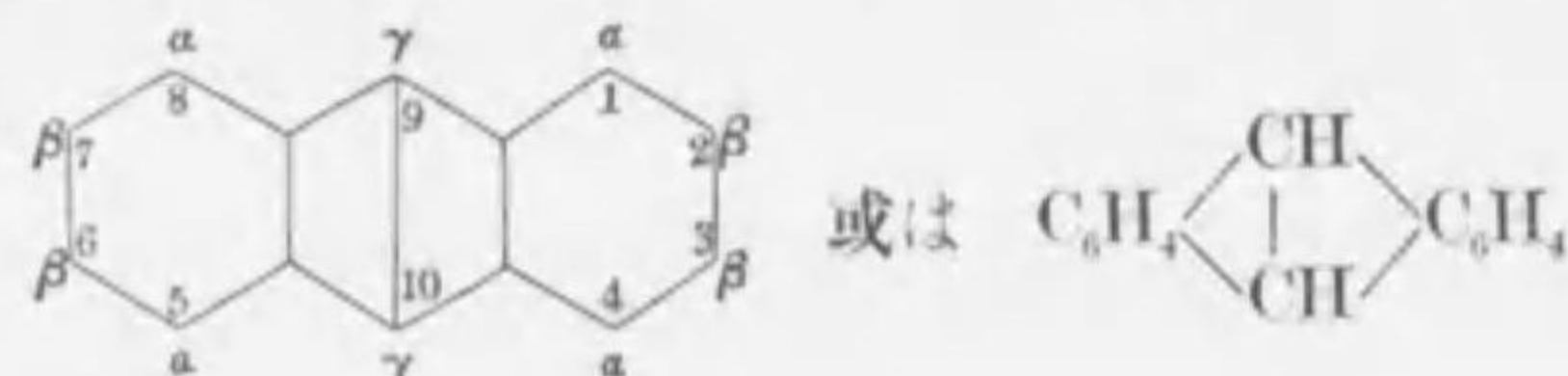
此推理に基きアントラセンの構造式を推斷し且つ其閉鎖は總てナフタレンの場合に於けるが如く六箇の炭素原子よりなると假定するときは次の二式は最も事實に近きものと推薦せらる、



されど勿論尙一層の證明を経るにあらざれば此等は何れも全く正しきものとして採用することを得ず。

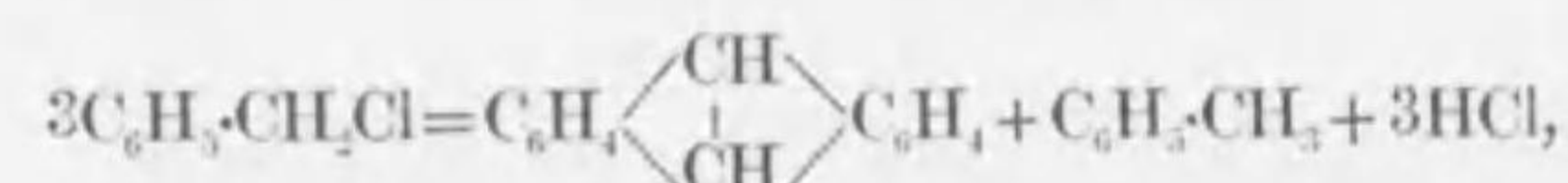
されど實驗の示す所によれば式 I. はアントラセンの構造を表示せざるべからず(式 II. はフェナントレンを示す, 582頁)何となれば此式はアントラセンにつき知らるゝ總ての事實を最も満足に説明するを以てなり(多くの事實中、此炭化水素の數多の重要な合成(下を見よ)、アントラセンとアントラキノとの關係、及びアントラセン誘導體の異性等)。然りと雖もアントラセンの各炭素原子の第四の親和力の性質を定め之を表すことの困難はベンゼン及びナフタレンの場合に於けると異らず；されど二箇の中心の CH 基の結合状態は(即ち中心核の一部を形

成するCH基のみにつきては)總ての他の基のそれと異なる(此等は一般に最初に侵さるゝを以て),及び此等の基の二箇の炭素原子は直接結合しありと想像すべき理由あるを以て上式(4)は通常下の如く表はさる,

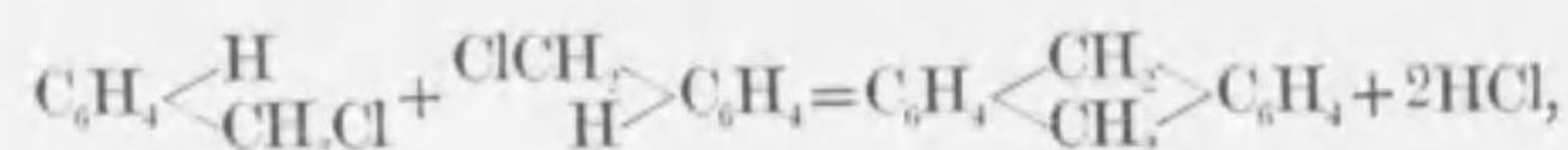


而して二箇の C_6H_4 基中の炭素原子の第四親和力の性質はベンゼンの中心式中に於けるものと同一なりとの假定による.*

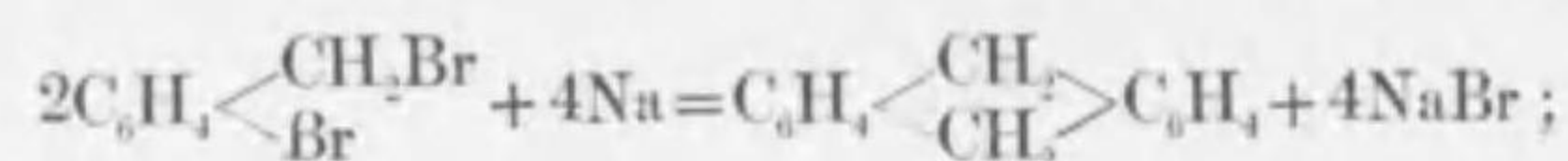
アントラセンは種々の方法によりて合成的に得らる. 此物は鹽化ベンゼンを鹽化アルミニウムと共に熱するとき生ず,



中間生成物としてヒドロ-アントラセン(575頁)を生ずるも,



水素を失てアントラセンに變じ同時に水素は鹽化ベンゼルの一部を還元してトルエンを造ること第一の方程式にて示すが如し. アントラセンは又臭化 α -ブロム-ベンゼン(沸騰せる α -ブロム-トルエン $C_6H_4Br \cdot C_6H_5$ を臭化して製せられたる)をナトリウムにて處理するときヒドロ-アントラセン及びフェナントレン(582頁)と共に生成す,

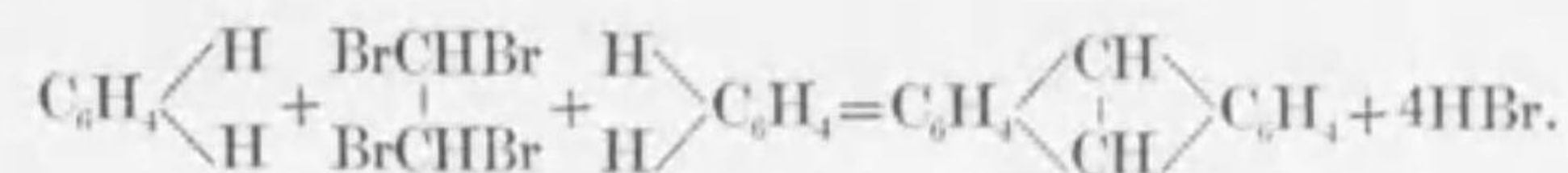


茲に又ヒドロ-アントラセンは最初の生成物なり此物は水素を失ひて

*アントラセン誘導體の構造を表す爲に數字或は文字を用ふ(575頁).

アントラセンに變ず.

尙他の興味ある合成法を記述し得即ち四・ブロム-エタン及びベンゼンの混合物を鹽化アルミニウムにて處理する時にアントラセンの生成,



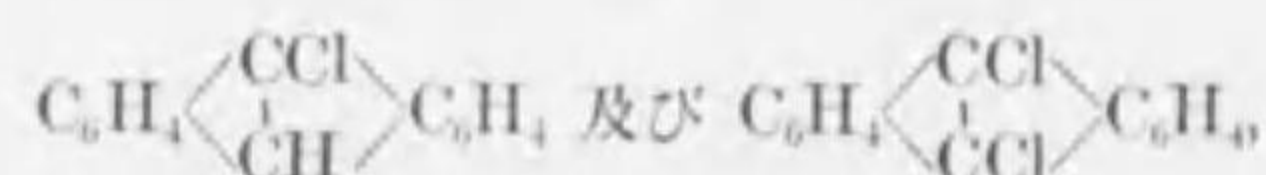
總て此等の生成法は上記の構造式によりて簡単に説明することを得而して最後の生成法は特に中心の二箇の炭素原子の直接結合しあることを示す; されば式 $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH \\ | \\ CH \end{array} \right\rangle C_6H_4$ はアントラセン誘導體を記述するに使用せらる.

アントラセン誘導體の異性. 上記の構造式を支持する他の證明はアントラセンの換成體の異性の研究によりて與へらる, されど多くの場合に於て理論上存在し得べき異性體の總ては今日未だ製せらるゝに至らず.

水素原子の一箇を置換すれば三箇の異性體を生ずべきなり之れ此等三箇の水素原子 (α, β, γ) は總て分子の残りのものに對して異なる關係位置を占むるを以てなり; 此等の一換成體は置換基の位置によりて通常 α, β, γ 等の文字(或は數字)を以て區別せらる(574頁参照). 水素の二原子を同一の原子或は基にて置換するときは15個の異性二換成體を得べきなり.

ヒドロ-アントラセン (Hydranthracene, *Hydranthracen*) $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} \right\rangle C_6H_4$ は殆んど重要ならざる物質にしてアントラセンを沸騰せる濃沃化水素酸或はナトリウム-アマルガム及び水にて還元して得らる. 此物は無色結晶性の化合物にして106-108°にて熔融す, 而して硫酸と熱すればアントラセンに變ず同時に酸は還元せられて亞硫酸となる.

二塩化アントラセン(Anthracene dichloride, Anthracendichlorid) $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CHCl} \\ \text{CHCl} \end{matrix}$
 C_6H_4 はヒドロアントラセンの如く炭化水素の加成體なり；此物は二硫化炭素中
 アントラセンの冷溶液中に鹽素氣を通じて得らる、されど 100° に於ては置換行は
 れ一クロールアントラセン及び二クロールアントラセン、



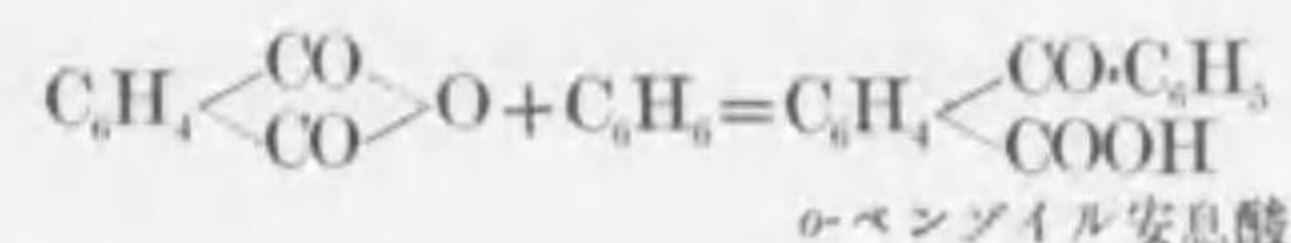
を生成す；此等の換成體は黄色針狀に結晶し夫々 103° 及び 209° にて熔融す、酸化
 すれば共にアントラキノンに變ず、此事實は鹽素原子の位置を示すものなり。

アントラキノン(Anthraquinone, Anthrachinon) $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} C_6H_4$ 已に
 記載したる如くアントラセンをクロム酸或は硝酸にて酸化するとき
 生成す。此物を製するに最も便利なる法はアントラセン(1分)を沸騰せ
 る氷醋酸に溶し之に徐々に氷醋酸中に溶せるクロム酸(2分)の濃溶液を
 添加するなり。酸化完成するや直に生成物を放冷し長針狀に析出する
 アントラキノンを集收し昇華法或は醋酸よりの再結晶法によりて精製
 す。

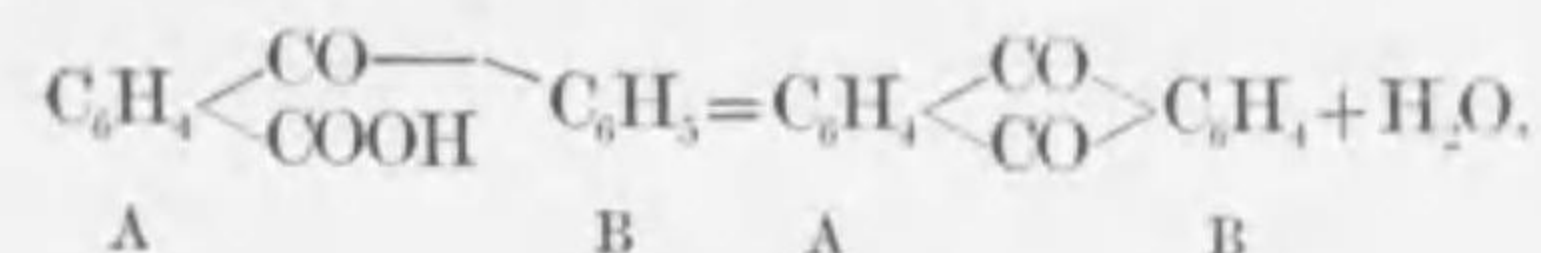
アントラキノンを工業的に製するには '50%アントラセン' を細粉にして水に混
 し重クロム酸ナトリウム及び硫酸を用ひて酸化すべし。粗製アントラキノンを濾
 紙上に集め洗ひ乾し濃硫酸の 2-3分と共に 100° に熱す然るときは不純物は可溶性
 のスルホン酸に變ずるもアントラキノンは作用を受けず。扱て殆んど黑色なる
 生成物を濕りたる場所に放置するときは硫酸の稀薄となるに従ひアントラキノ
 ンは徐々に結晶となりて析出す；是に於て水を加へ而してアントラキノンを集め洗
 ひ乾し後昇華す。

アントラキノンはフタル酸無水物(532頁)のベンゼン溶液を鹽化アル
 ミニウムの如き強き脱水劑にて處理し合成することを得、此際反應は

二段に起る；先づ $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{O} + \text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{matrix}$ を生成す、

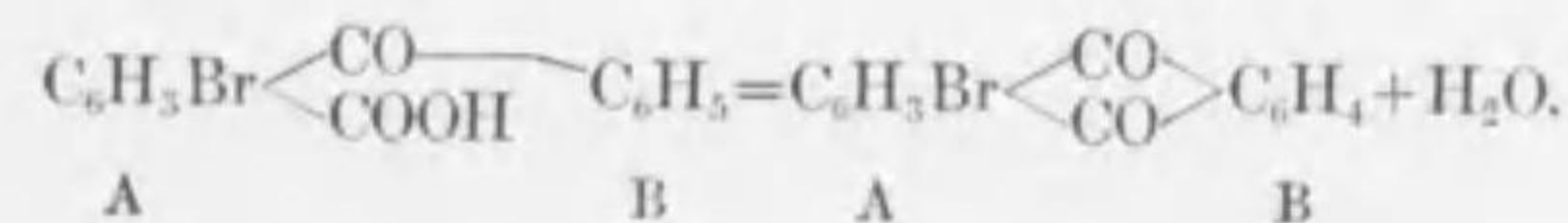


されど鹽化アルミニウムの其後の作用により(或は硫酸にて處理する
 ときに)1分子の水を失ひてアントラキノンに變ず、



さればアントラキノンは二箇の CO< 基にて結合せる二箇の C_6H_4 < 基
 を有す。

二箇の CO< 基が一箇のベンゼン核(A)に於て互に o-位置を占有するはフタル
 酸に於てその然ることより明なり；又第二の核(B)に於ても o-位置を占有するこ
 とは次の如くして證せられたり；ブロム-フタル酸無水物をベンゼン及び鹽化アル
 ミニウムにて處理するときはブロム-ベンゾイル安息酸を生ず、而して此物は硫
 酸にて處理すればブロム-アントラキノンを生ず。



ブロム-フタル酸より此物の生成は前の如く二箇の CO< 基は核Aに o-位置にて結
 合しあるを證明するものなり。

今ブロム-アントラキノンを苛性加里と 160° に熱するときはヒドロキシ-アントラ
 キノン $C_6H_3(OH) \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} C_6H_4$ に變ず、而して此物は硝酸によりてフタル酸 $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$
 $>C_6H_4$ を與ふ此際核Aは酸化せられたるなり；されば二箇の CO< 基はB並に
 Aに於て共に o-位置に結合しありてアントラキノンの構造は上記の如きものなら
 ざるべからず、此結論はアントラセンの上記構造を支持するに甚だ有力なるもの
 なり。

アントラキノンは氷醋酸より淡黄色針状の結晶となりて析出し 285°にて熔融し更に高き温度に於て昇華す；此物は非常に安定なるものにして酸化剤、硫酸、或は硝酸によりても容易に作用を受けず。二箇のカルボニル基の存在に因する總ての性質に於てアントラキノンはキノンよりは寧ろ甚だ芳香族ケトンに類似す。此物は少しも臭氣を有せず、決して容易に揮発せず、又亜硫酸にて處理するも還元せらるゝことなし；されば此物はキノンと異りて酸化剤にあらず。

されど一層強き還元剤によりては一箇のCO<基はケトン類の還元に於ける如く>CH-OHとなりてオキシ-アントラノル(Oxanthranol) $C_{14}H_{10}O_4$ $\left(\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CH(OH)} \end{array} \right) C_6H_4$ に變ず尙還元せらるれば他のCO<基も同様の變化を受くされど生成物 $C_{14}H_{10}O_3$ $\left(\begin{array}{c} \text{CH(OH)} \\ \text{CH(OH)} \end{array} \right) C_6H_4$ は一分子の水を失ひてアントラノル(Anthranol) $C_{14}H_{10}O_2$ $\left(\begin{array}{c} \text{C(OH)} \\ \text{CH} \end{array} \right) C_6H_4$ となり遂にヒドロ-アントラセンに變ず；アントラキノンを亞鉛末と蒸溜するときにはアントラセンを生ず。

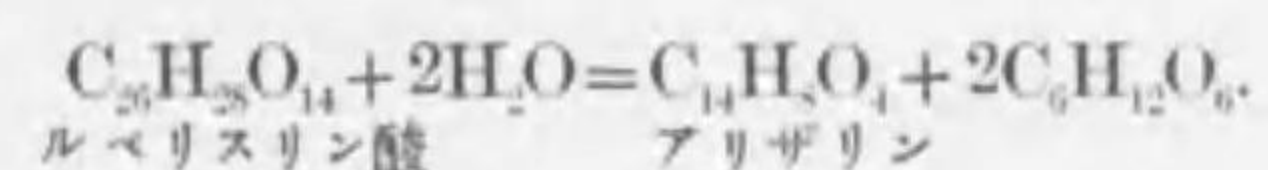
アントラキノンは普通硫酸によりては 250°に於ても極めて徐々に作用せられアントラキノンのβ-スルホン酸 $C_{14}H_{10}O_2 \cdot SO_3H$ $\left(\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right) C_6H_4$ を生ず；されど大過剰の無水硫酸と 160-170°に熱するときには異性二スルホン酸 $C_{14}H_8O_2(SO_3H)_2$ の混合物を與ふ。

アリザリン(下を見よ)を製するに多量に使用せらるゝアントラキノンのβ-スルホン酸ナトリウムはアントラキノンを同量の無水硫酸(50%のSO₃を含有するもの)と共に磁器塗の鐵壺に入れて160°に熱して製せらる。生成物を水にて稀釋し變化せざるアントラキノンを濾別し濾液を曹達にて中和す；冷却するときには難溶性のアントラキノンのβ-スルホン酸ナトリウムは光輝ある板状の結晶となりて析出す之を壓濾して集收す。此際常に生成するアントラキノンの二スルホン酸ナトリウムは比較的可溶性なるを以て溶液中に残る。

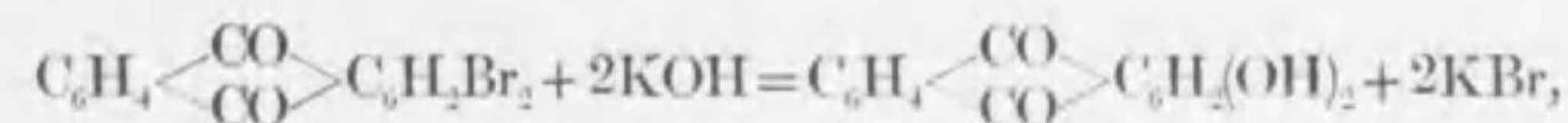
アントラキノンの檢出法。細粉状アントラキノンの痕跡を稀薄なる苛性曹達液と混じ少量の亞鉛末を加へ混合物を沸騰するまで熱するときには強赤色を呈す、されど空氣に觸れつゝ振盪するときには褪色す；此反應に於てオキシ-アントラノル(578頁)を生成しアルカリに溶けて深赤色を呈するなり；されど空氣と振盪すれば酸化せられてアントラキノンに變じ絮状の沈澱となりて析出す。

アリザリン(Alizarin, Alizarin)或は1:2-二ヒドロキシ-アントラキノンの $C_{14}H_{10}O_4$ $\left(\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right) C_6H_4(OH)_2$ は茜根 (*Rubia tinctoria* の根) 中に存在す、其根は古くより染料として使用せられたるものなり此物の色を與ふる性質は其根中に配糖體の形にて存在するアリザリン及びブルブリン(下を見よ)を有するによるなり。

アリザリンの配糖體なるルベリスリン酸(Ruberythric acid)は酸類と煮沸するか又は茜根浸出液を放置し醗酵せしむるときに分解してアリザリン及び二分子の葡萄糖を生成す、



アリザリンの如き甚だ重要なる染料の化學者の注意を引くは必然にして之を合成せんと試みたるもの多かりき。1868年グレイベ及びリーベルマン兩氏(Graebe and Liebermann)は初めて其合成に成功したり彼は1:2-二ブロム-アントラキノンを苛性加里と熔融するときにはアリザリンを生ずることを發見したり、

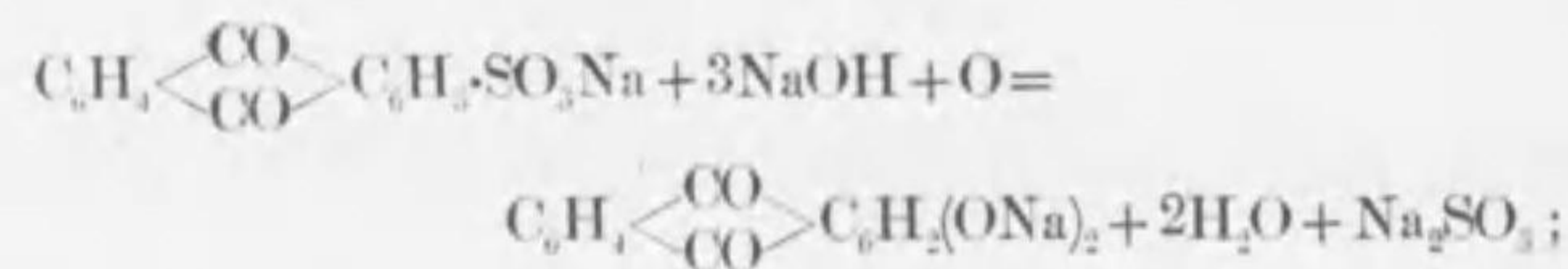


*アントラキノンを臭素及び痕跡の沃度と共に封管中にて160°に熱して得らるゝものなり。

されど此方法は商業上の成功にはあらずき。

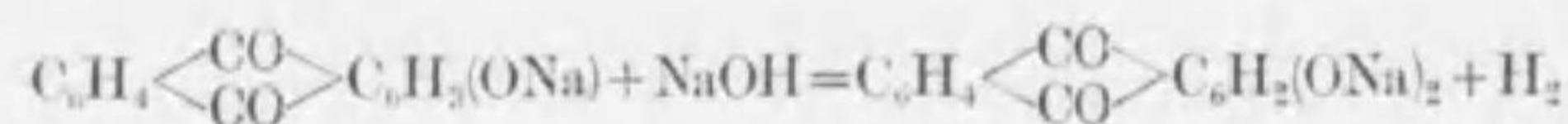
されど現今に於ては茜根は最早使用せられず而して商業上のアリザリンの全部は次の方法により(石炭タール)アントラセンより製せらる。

アントラセンを先つアントラキノンに酸化し後者を已に記述したる方法(578頁)によりてアントラキノンβ-スルホン酸に變ず；然る後此酸のナトリウム鹽を苛性曹達及び少量の鹽素酸カリウムと熱してアリザリンのナトリウム誘導體に變ぜしむ、



此ナトリウム鹽に無機酸を加ふればアリザリンを得。

アントラキノン-スルホン酸を苛性曹達と熔融するときには通常の場合の如く-SO₃H基は-ONaにて置換せらる、されど斯くして生じたるヒドロキシ-アントラキノン(ナトリウム誘導體)は尙アルカリに作用せられてアリザリン(ナトリウム誘導體)及び(發生機)水素を生ず、



酸化剤(KClO₃)を加ふるは發生機の水素の未だ變化せざるヒドロキシ-アントラキノンをアントラキノンに還元せんとするを防止せんが爲なり而して其操作は次の如く行はる。

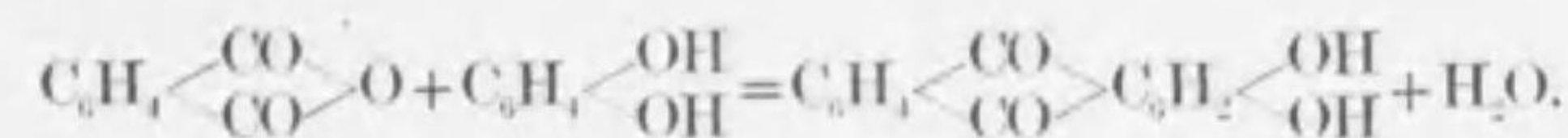
アントラキノン-スルホン酸ナトリウム(100分)を密閉せる鐵製の攪拌器を有する圓壺中に入れ苛性曹達(300分)及び鹽素酸カリウム(14分)を加へ180°にて二日間加熱す。アリザリンのナトリウム鹽を含有する暗紫色の生成物を水に溶解し若し要すれば溶液を濾過し鹽酸を加ふればアリザリンは沈澱す。帶黄色結晶性の沈澱を壓濾器中に集め水にて能く洗ひ10或は20%泥として市場に出す、此物を

トルエンより再結晶せしむるか或は昇華して純粋のアリザリンを得。

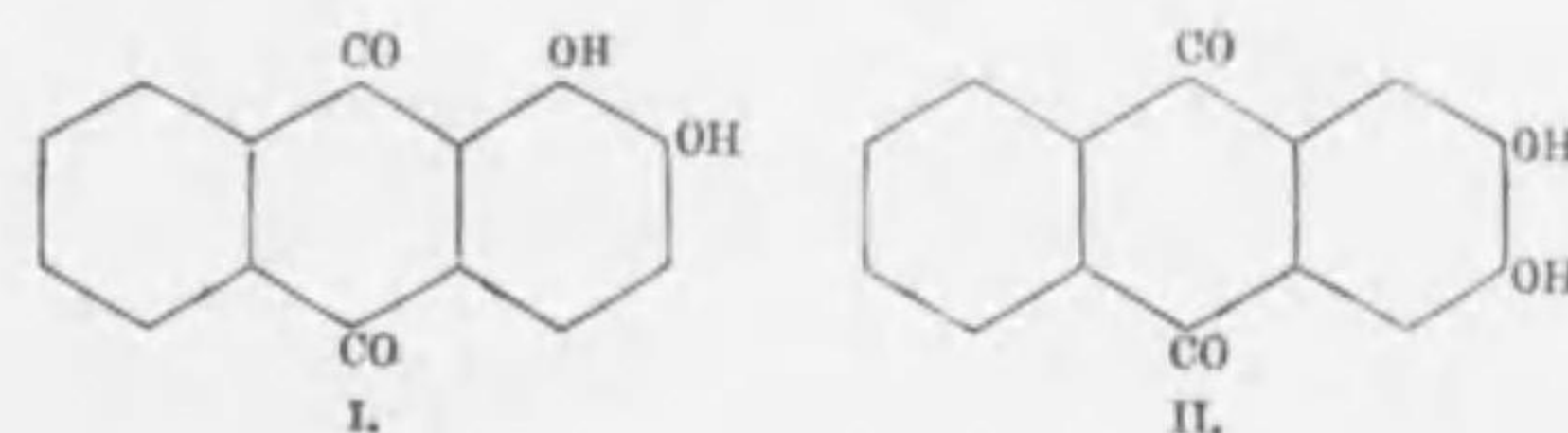
アリザリンは暗赤色柱狀に結晶或は昇華す、290°にて熔融し水には殆んど不溶性なり、されどアルコールには稍溶解す。此物はアントラキノンの二ヒドロキソ誘導體なるを以て二價フェノールの性質を有す；アルカリの水溶液中に溶解してC₆H₄ < CO / CO > C₆H₂(OH)₂なる型の金屬誘導體を造る此物は水に可溶性にして強紫色の溶液を與ふ。醋酸無水物とは180°にて熔融する二醋酸鹽 C₁₄H₆O₄(C₂H₃O₂)₂を生ず而して亞鉛末と蒸溜すれば還元してアントラセンとなる。

染料としてのアリザリンの價値は或金屬酸化物に遇ひて有色不溶性の化合物(レーキ728頁)を生ずる事實に歸着す；例へば第二鐵化合物は紫黑色、石灰化合物は青色又錫及びアルミニウム化合物は種々なる赤色の色相(ターキー赤)を生ず。アリザリンを用ひて染色する方法の概略は後に記述すべし(724頁)。

アリザリンの構造。アリザリンはフタル酸無水物及びカテコールの混合物を硫酸と共に150°に熱して製せらる、



カテコールはo-二ヒドロキシ-ベンゼンなるを以てアリザリン中二箇のヒドロキシル基は互にo-位置にあらざるべからず故に此物は次の式の何れか一によりて表はさるべきものならざるべからず、



而してアリザリンは二箇の異性なる一ニトロ誘導體 $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} C_6H_4$ (OH)₂NO₂ を與ふ而して此等の何れもはニトロ基を二箇のヒドロキシル基と共に同一核中に有するものなり；故に其構造は式Iによりて表さるべきものならざるべからず何となれば式IIの構造を有する物質は唯一箇の斯の如きニトロ誘導體を生じ得べきを以てなり。

アリザリンの外に種々なる他の二及び三ヒドロキシアントラキノンも得られたりされど染料として價值あるものはアリザリンに於けると同位置に二箇のヒドロキシル基を有するもの等に限る；今次に染色性を有する極めて有用なる斯の如き二箇の誘導體を記載すべし。

プルプリン(Purpurin, Purpurin) 或は 1:2:4 三ヒドロキシアントラキノン $C_6H_2 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} C_6H_2$ (OH)₃ は茜根中に配糖體の形にて存在す而してアリザリンを二酸化マンガン及び硫酸にて酸化して製せらる。此物は深赤色針狀の結晶にして 253° にて熔融す、アルミニウム媒染劑によりてアリザリンよりは一層黄色を帯べる赤色を呈す而して今日大規模に輝赤色染料の製造に使用せらる。

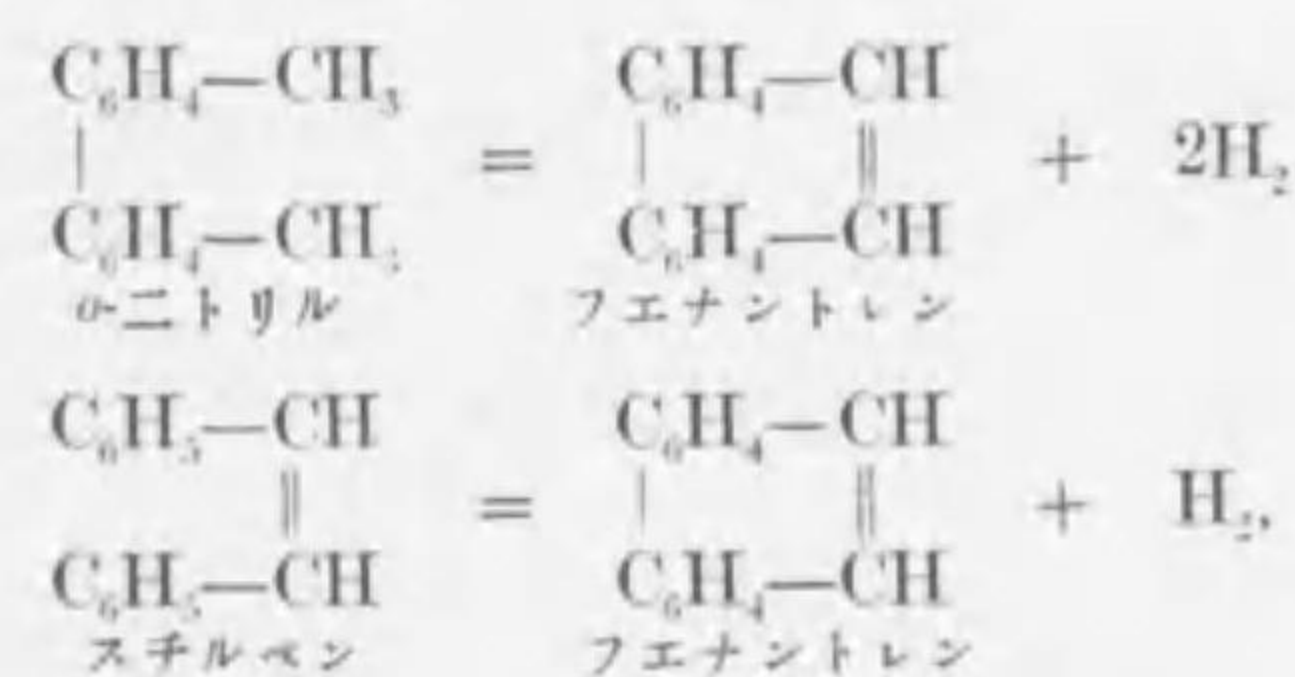
アントラプルプリン (Anthrapurpurin, Anthrapurpurin) $C_6H_3(OH) \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} C_6H_3$ (OH)₂ はプルプリンと異性にしてアントラキノンニスルフォン酸 $C_6H_3(SO_3H) \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} C_6H_3$ SO₃H を苛性曹達及び鹽素酸カリウムと熔融して製せらる (アリザリンを見よ、580頁) 此物は帶黄赤色の針狀晶にして 330° にて熔融す、多量にターキー赤の黄色影を染むるに用ひらる。

フェナントレン (Phenanthrene, Phenanthren) $C_{14}H_{10}$ はアントラセンの異性體にして理論上甚だ興味ある一の炭化水素なりされど商業上重要なものにあらす。此物は多量に '50% アントラセン' 中に存在するを以て之より已に記述したる方法(571頁)によりて抽出することを得。得たる粗製フェナントレンをピクリン酸化合物に變じ先づピクリン酸アントラセンを除去する爲にアルコールより再結晶せしむる後アンモ

ニアにて分解し遊離の炭化水素を再結晶法によりて精製す。

フェナントレンは光輝ある針狀の結晶にして 99° にて熔融し約 340° にて蒸溜す；此物はアルコール、エーテル、及びベンゼンに容易に溶解す。此物をクロム酸にて酸化すれば先づアントラキノンと異性なるフェナントラキノン $C_{14}H_8O_2$ 、次にデフェン酸 $C_{14}H_6O_4$ に變ず。此酸は石灰と蒸溜するときは分解して二酸化炭素及びニフェニル(417頁)に變ず；故に此酸はニフェニルニカルボン酸 $COOH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ にしてフェナントレンより生成するを以て後者は二箇のベンゼン核を有することを證す。

フェナントレンの構造に關する尙他の證據はその生成法を研究して得らる。例へば此物は *o*-ニトリル(*o*-プロムートルエンをナトリウムにて處理して得らるるもの)或はスチルベン^{*}を赤熱管を通ずるときに生成す；此等二箇の炭化水素は同一の生成物を與ふるを以て其反應は次の如く表はさるべきものならざるべからず、



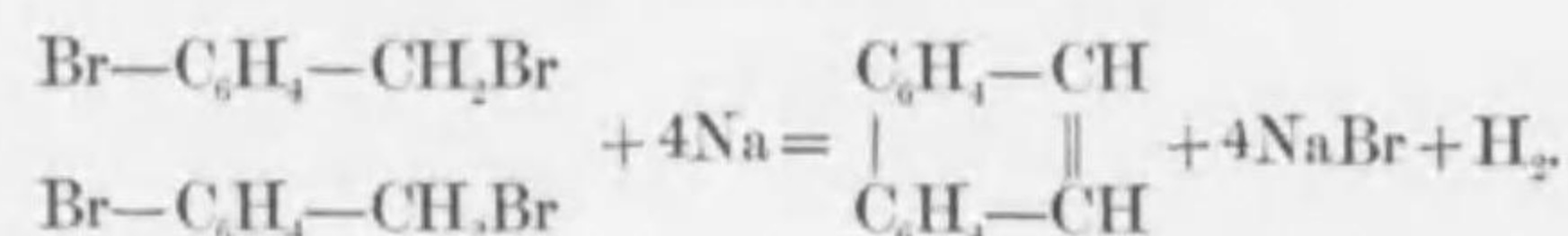
フェナントレンは又臭化 *o*-プロムートルエン(574頁)にナトリウムの

^{*}スチルベン (Stilbene, Stilben) 即ちニフェニル-エチレン $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$ は鹽化マンザル(430頁)にナトリウムを作用せしめて製せらる、

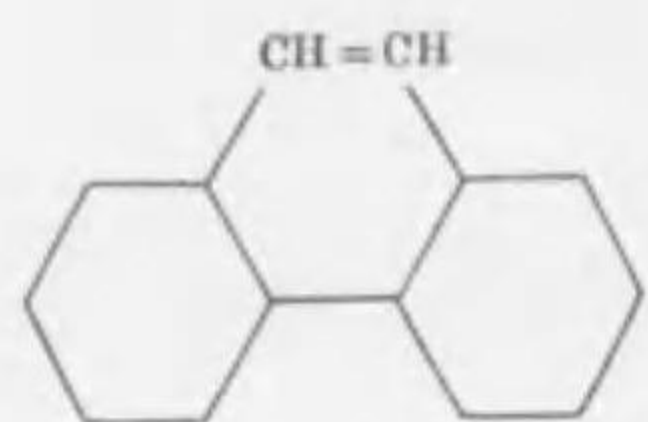


此物は無色針狀の結晶にして 120° にて熔融し、エチレンの如く臭素の二原子と結合して二臭化スチルベン $C_6H_5-CHBr-CHBr-C_6H_5$ (融點 237°) を造る。

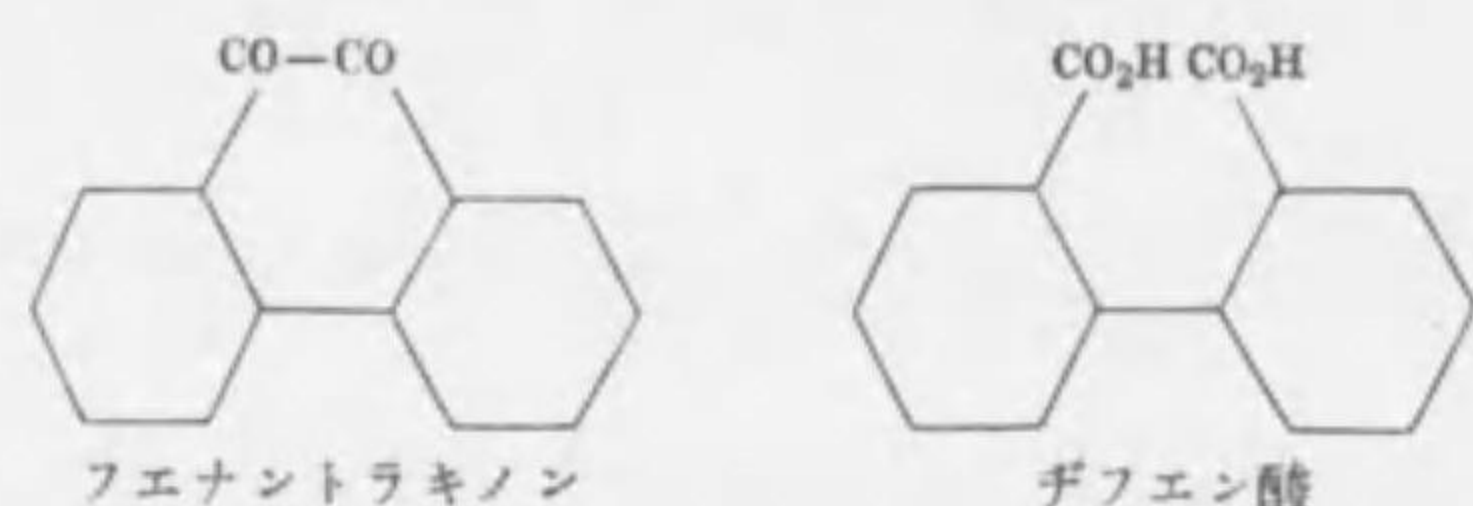
作用によりてアントラセンと共に生成す、



此等及び多くの他の理由よりフェナントレンの構造は次の式にて表はさる、



此炭化水素が酸化せられてフェナントラキノンに變ずるときは $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基は $-\text{CO}-\text{CO}-$ に變ず、尙酸化せらるればヂフェン酸を生ず茲に各カルボニル基はカルボキシル基に變ずるなり、



フェナントラキノン (Phenanthraquinone, Phenanthrachinon)

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \end{array}$ はアントラキノンの如く炭化水素をクロム酸にて酸化するとき生成す。此物はアルコールより橙色針狀の結晶となりて析出し 198° にて熔融す。其化學的性質は *p*-ベンゾキノン 或は α -ナフタキノンには殆んど類似せざるも β -ナフタキノン(569頁) α -ベンゾキノン(518頁)及び他のオルト二キノン(オルトキノン類)と寧ろ密接なる關係を有す; 臭氣なく又強熱するにあらざれば揮發せず、されど亞硫酸によりて容易に還元せられて二ヒドロキシフェナントレン $\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{OH})_2$ とな

る又酸性亞硫酸ナトリウムと結合して可溶性の酸性亞硫酸鹽化合物 $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2, \text{NaHSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ を生成す; ヒドロキシラミンとは二オキシム $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{C}:\text{NOH})_2$ を造る。フェナントラキノンのヒドロキシ誘導體はアントラキノンのそれ等と異りて着色性を有せず。

フェナントラキノンは其少量(0.1瓦)を氷醋酸(20c.c.)に溶し之に數滴の市販トルエンを添加し後能く冷したる溶液を硫酸(1c.c.)と混じて容易に檢出せらる。數分間放置したる後帶青綠色の溶液を水に注加しエーテルと振盪す然るときはエーテルは強帶紅紫色を呈す。インドフェニン反應の如く此試験は硫黃を含有する色素の生成に基く而して此物はフェナントラキノンと粗製トルエン中に含有せらるるチオトレン(Thiolen) $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}(\text{CH}_3)$ (411頁)との縮合によりて生ずるものなり。

ヂフェン酸(Diphenic acid, *Diphensäure*) $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} \end{array}$ はフェナントレン或はフェナントラキノンを醋酸溶液中にて過酸化水素を以て酸化して得らるゝものにして水より針狀に結晶し 229° にて熔融す。醋酸無水物と熱するときにはヂフェン酸無水物 $\text{C}_{12}\text{H}_8 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{O}$ (融點 217°) に變ず。

此事實は注意すべきものなり何となればカルボキシル基が異なるベンゼン核と結合せる場合に於ても尙無水物の生成することあるを示すを以てなり。カルボキシル基を1:8即ちベリ位置に有するナフタレン誘導體の一たるナフタル酸(Naphthalic acid, *Naphthalsäure*) $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$ も亦無水物を生成す。

第三十四章

ピリヂン、キノリン及びイソキノリン

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 、 $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ 、及び $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ は三箇の甚だ興味ある芳香族鹽基なり、此等は多くの其等の誘導體と共に理論上甚だ興味ある且つ其重要なる點に於て芳香族炭化水素に劣らざる一群を形成す；此等の誘導體は多くは自然界に存在し‘植物性アルカロイド’ (Vegetable Alkaloids) として知らるゝ著名にして然かも重要なる種類の化合物に屬す。

石炭タールは主として炭化水素及びフェノールよりなると雖も尙少量の $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 及び其同族體、 $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ 、 $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ 及び多くの他の鹽基性物質例へばアニリンの如きものを含有す；總て此等の鹽基類は炭化水素を硫酸にて處理し(371頁参照)精製する際に硫酸鹽となりて溶解す而して其暗色の酸性液を苛性曹達の過剰を以て處理するときは再び液の表面に暗褐色の油となりて分離す、分溜法を反覆するときは此油の種々なる組成成分を部分的に分離することを得而して粗製ピリヂン、キノリン等を得べし；此等の鹽を結晶するか或は或他の方法によりて精製して此等鹽基の或物は純粹に製せらる。

此等の化合物の他の重要なる原料は骨タール或は骨油と稱する骨炭(獸炭)を製せん爲め骨を乾溜するときに生ずる暗褐色の不愉快なる臭氣を有する液體なり；此油は多量の $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 、 $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ 及び其等の同族體並に他の鹽基類を含有す、而して此等の化合物は硫酸にて抽出し後に記したる方法によりて分離することを、蒸溜法によりて精製し

たる骨油は往時ヂツベル氏油(Dippel's oil)と稱し醫藥に使用せられたり。

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ は最初骨油より得られたり、 $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ は最初キニン及びシンコニンを苛性加里と燻融して作られたり；このものは又此等の條件の下にストリキニンよりも生成せらる。イソキノリンは最初石炭タールより得られたり；この鹽基の誘導體はパバベリン (Papaverine)、ナルコチン (Narcotine)、ヒドラスチン (Hydrastine) 等のアルカロイドを苛性加里と燻融する時に生成す。

 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 及び其誘導體

ピリヂン (Pyridine, *Pyridin*) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ は種々なる含窒素有機物を乾溜するときに生成す；故に石炭タール及び骨油中にも存在するなり。

純粹なるピリヂンを僅少に製するに便利なるはニコチン酸(594頁)或は他のピリヂン-カルボン酸を曹達石灰と共に蒸溜するにあり之れ恰も純粹なるベンゼンを同様の方法によりて安息酸及びフタル酸より製し得るが如し。

商業上の目的に之を製するには通常已に記載したる如く骨油或は石炭タールより分離したる鹽基性混合物を反覆分溜に附す；生成物はピリヂン及び少量の其同族體よりなる。

ピリヂンを合成すべき満足なる方法はなけれども多くのピリヂン誘導體は脂肪族化合物より得られたり。

ピリヂンは無色の流動し易き液體にして0°に於て1.003の比重を有す；此物は115°にて沸騰し水には如何なる割合にも混和す而して刺激性にして然かも甚だ特異の臭氣を有す、此物は甚だ安定なる物質にして沸騰する硝酸或はクロム酸の作用を受けず、ハロゲン及び硫酸によりて唯僅に作用せらるゝのみ；最後の場合に於ては一ブロム-ピリヂン

C_5H_4BrN 及びピリジン-スルホン酸 $C_5H_4(SO_3H)N$ の如き換成體を生ず。

ピリジンをアルコールに溶しナトリウムにて處理するときは容易に還元してピペリジン (Piperidine) 即ち六水素ピリジン(591頁)を生ず、



されど沃化水素酸と 300° に熱する時はベンタン及びアムモニアを生ず。

ピリジンは強き鹽基にしてアミン類の如く赤色リトマスを青變す又酸と化合して鹽化水素鹽 $C_5H_5N \cdot HCl$ 及び硫酸鹽 $(C_5H_5N)_2 \cdot H_2SO_4$ 等の如き安定なる結晶性鹽を造る。鹽化白金鹽 $(C_5H_5N)_2 \cdot H_2PtCl_6$ は橙黄色針狀の結晶にして容易に水に溶解す；されど其溶液を煮沸するときは甚だ溶け難き黄色鹽 $(C_5H_5N)_2 \cdot PtCl_4$ を分離す、此事實はピリジンの檢出に利用し得べし。ピリジン(及び其同族體)の他の檢出法は鹽基の數滴を沃化メチルと共に試験管中に入れ熱するにあり然るときは烈しき作用を起して黄色の加成體ピリジン-メト沃化物 $C_5H_5N \cdot CH_3I$ を生ず；若し今之に固形苛性加里の一片を加へ管の内容物を再熱する時は沃素原子はヒドロキシル基によりて置換せられ忽ち最も烈しき刺戟性惡臭を感ず。

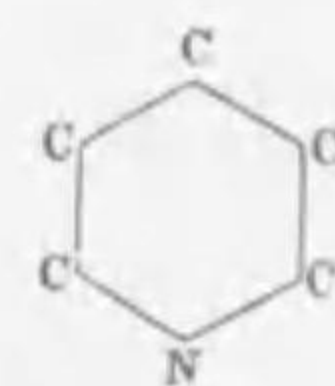
ピリジン-メト沃化物を單獨に 300° に熱すれば異性的變化をなし α - (及び γ -)メチル-ピリジン沃化水素となる；他のアルキル-ハロゲン加成體(ピリチニウム鹽)も同様の行動をなす此變化はアルキル-アニリンの場合に起るものと同様なり。(441頁)。

構造. ピリジンの強鹽基なる事實はアミン類との或關係を想起せしむるものなり。されど此物はカルバミン反應を呈せざるを以て第一ア

ミンにあらず；且つ亞硝酸の作用を受けざるを以て第二アミンにもあらず；故に必然の結論として第三アミンならざるべからず而して沃化メチルに對する此物の行爲は更に之を證す(601頁)。されどピリジンは分子式 C_5H_5N を有するを以て開鎖の第三アミンにてあり得ざること明なり何となれば此見解に基く合理の構造式を造り得ざるを以てなり。且つピリジンの極めて安定なるの事實は此結論を確證す何となれば若し脂肪族(開鎖)化合物なりとせば甚だ高次の不飽和物なるべく從て容易に酸化せられ一層簡單なる物質に分解すべきを以てなり。ピリジンと或脂肪族化合物との關係を疑ふ理由はベンゼンの構造は二プロパルゲル(378頁)のそれと全然相異すとの結論をなすに至らしめたるものと實際殆んど同一なり。

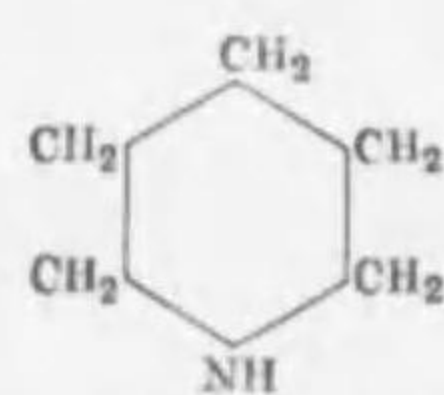
今ピリジン及び芳香族化合物の性質を比較するに其一般的類似は直に明なり；ピリジンは甚だ安定なる化合物なりとはいへ或狀況の下には又不飽和化合物の行爲をなしベンゼン、ナフタレン、及び他の閉鎖化合物に於ける如く加成體を造る、ピペリジンは其例なり。

以上の如き考よりキョルネル氏(Körner)は1869年ピリジンはベンゼンの如く閉鎖即ち核を有し次の式にて表さるべきものなりとの結論をなすに至れり、

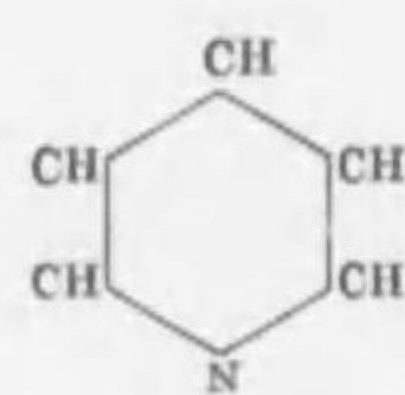


而して此見解は其後數多の方法によりて確證せられたり、次に其重要なものを記すべし：ピペリジン即ち六水素ピリジンはピリジンの

還元によりて生成し又硫酸を以てする酸化(592頁)により再びピリヂンに變ずる化合物にして構造式(I.)を有するものなることを示す方法(592頁)によりて合成的に製せられたり; 故にピリヂンは構造式(II.)を有す, 此等二つの化合物間の關係はベンゼン及び六水素ベンゼン間のものと同一なり,



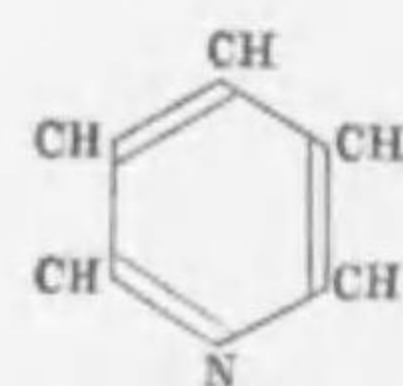
ピペリチン(I.)



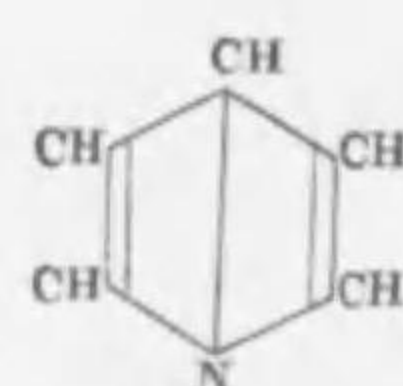
ピリヂン(II.)

ピリヂンの構造が式(II.)によりて表はさるべきことはピリヂン誘導體の異性の研究及び此物とキノリン(596頁)との關係によりても決定せらる; されば此物はベンゼンの一箇のCH<基を三價の窒素原子N<にて置換して誘導せられたるものと考ふるを得.

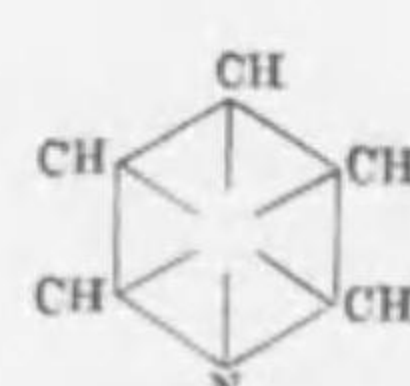
窒素及び炭素原子の残りの原子價の排置は不明なり而してベンゼンの場合に於ける如く種々なる表示法(その或物は下に示す)が提出せられたり; 此等の中中心式はベンゼンの構造を論ずるに當り已述したると同一理由によりて恐らく最良のものならん(380, 381頁).



キヨルネル



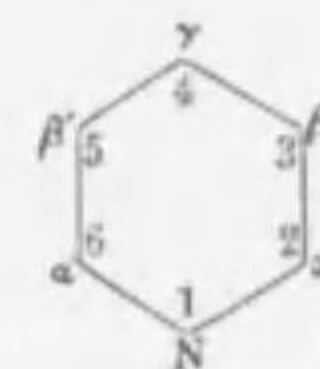
デワー



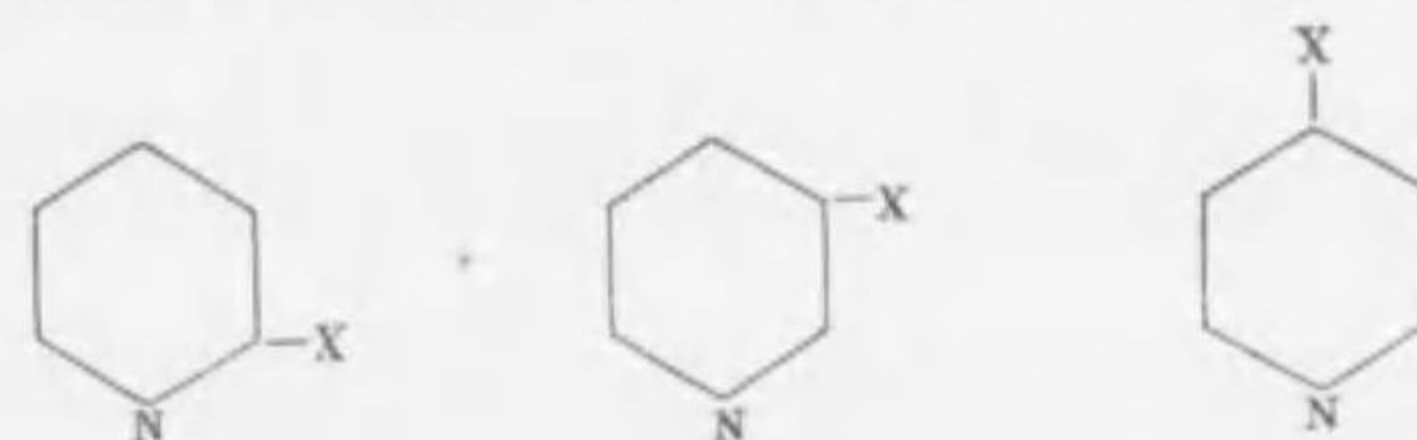
中心式

.....異性. ピリヂンの一換成體 例へば.....メチル-ピリヂンには三箇の異性體あり; 此事實は明にピリヂンにつきて採用したる上記構造式によりて説明せらる而して式中位置の關係を明にする爲に

次の如く炭素原子に數字或は文字*を附す而してC及びH等の記號は通常の如く之を省略す,



一換成體は五箇の水素原子の任意一箇を置換して生成せらるる>を以て次の三箇の異性體を得而してそれ以上を得べからず,



位置 α, α' は同一にして β, β' も亦然りされど γ は他の何れもと異なる.

二換成體は理論上六箇の異性形にて存在す而して此等の異性體中置換基の位置は次の如し,

2:3, 2:4, 2:5, 2:6, 3:4, 3:5.

總て他の位置は此等の何れかと同一なり; 例へば2:3は5:6と又3:4は4:5と同一なり.

ピリヂンは其誘導體の異性に關してベンゼンの一換成體(例へばアニリン)と比較するを便なりとす. 此點に關しベンゼンの一箇のCH<基を一窒素原子にて置換するは一箇の水素原子を或置換基にて置換すると同一なり.

.....體. **ピペリチン** (Piperidine, *Piperidin*) 或は六水素

*ピリヂン誘導體に於ては一般に數字の代りに文字を使用して一換成體を區別す.

ピリヂン C_5H_7NH は已に述べたる如くピリヂンをナトリウム及びアルコールにて還元するときに生成す；されど普通はアルカロイドなる $\overset{\cdot}{\cdot}\overset{\cdot}{\cdot}\overset{\cdot}{\cdot}$ (607頁) を含有する胡椒を沸騰アルカリにて分解して製せらる、此際ピペリン酸をも生ず。

粉状胡椒をアルコールにて抽出し、濾過したる溶液を蒸發し残渣を苛性加里と蒸溜す；鹽酸にて中和したる後溜出液を蒸發乾涸す而して残渣を温アルコールにて抽出して常に存在する鹽化アンモニウムよりピペリヂン鹽化水素鹽を分離す。其後濾過したるアルコール溶液を蒸發し残渣を固形苛性加里と蒸溜す、斯くして得たる粗製ピペリヂンは苛性加里上にて分溜して精製せらる。

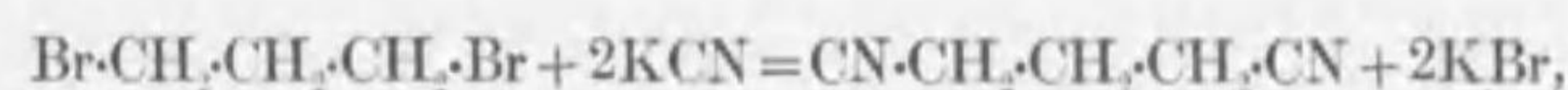
ピペリヂンは 106° にて沸騰する無色の液體にして水とは如何なる割合にも混和す；胡椒の如き甚だ刺戟性の臭氣を有す。此物はピリヂンの如く甚だ強き鹽基にして赤色リトマス青變し酸と結合して安定なる結晶性鹽を造る。濃硫酸と 300° に熱するときは六個の水素原子を失ひてピリヂンに變ず而して硫酸の一部は還元せられて二酸化硫黄となる。

ピペリヂンは亞硝酸に對して第二アミンの如く行爲す而して $\overset{\cdot}{\cdot}\overset{\cdot}{\cdot}\overset{\cdot}{\cdot}$ ノーピペリヂン $C_5H_{10}N \cdot NO$ と稱する 218° にて沸騰する油を造る；且つ又第二アミンの如く沃化メチルと作用して $\overset{\cdot}{\cdot}\overset{\cdot}{\cdot}\overset{\cdot}{\cdot}\overset{\cdot}{\cdot}$ N-メチル-ピペリヂン* $C_5H_{10}N \cdot CH_3$ を生ず；故にピペリヂンは第二鹽基なり (601頁参照)。

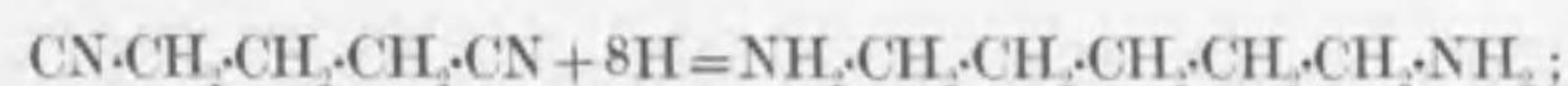
ピペリヂン及び又ピリヂンの構造を確定する重要な合成法は已に關説したる所にして次の如くしてラーデンプルヒ氏 (Ladenburg) によりて完成せられたり、 $\overset{\cdot}{\cdot}\overset{\cdot}{\cdot}\overset{\cdot}{\cdot}\overset{\cdot}{\cdot}$ 二臭化三メチレン† を酒精溶液中にてシヤン化

*置換基の名稱の前に記せる N なる文字は置換基が直接に窒素原子に結合せるを意味す。
†二臭化三メチレン $C_3H_6Br_2$ は臭化アリル (316頁) を 0° にて濃臭化水素酸にて處理して製せらる、
 $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 + HBr = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$;
此物は重き無色の油にして 164° にて沸騰す。

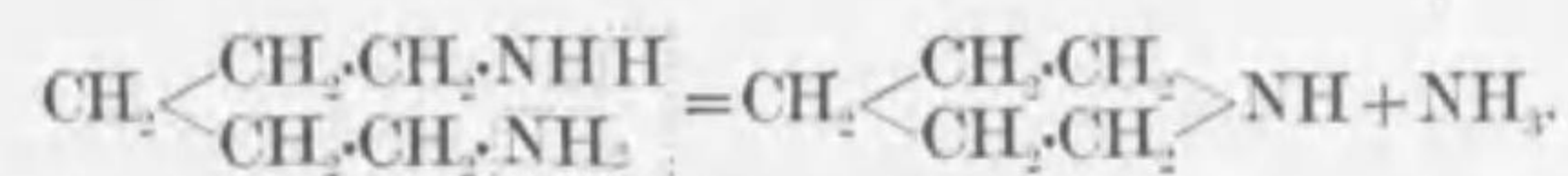
カリウムと共に熱するときは $\overset{\cdot}{\cdot}\overset{\cdot}{\cdot}\overset{\cdot}{\cdot}\overset{\cdot}{\cdot}\overset{\cdot}{\cdot}$ 二シヤン化三メチレンに變ず、



此物はナトリウム及びアルコールにて還元せられて $\overset{\cdot}{\cdot}\overset{\cdot}{\cdot}\overset{\cdot}{\cdot}\overset{\cdot}{\cdot}\overset{\cdot}{\cdot}$ 五メチレン二アミンを生ず、之れシヤン化メチルの同様な状況の下にエチル-アミンを與ふるが如し、



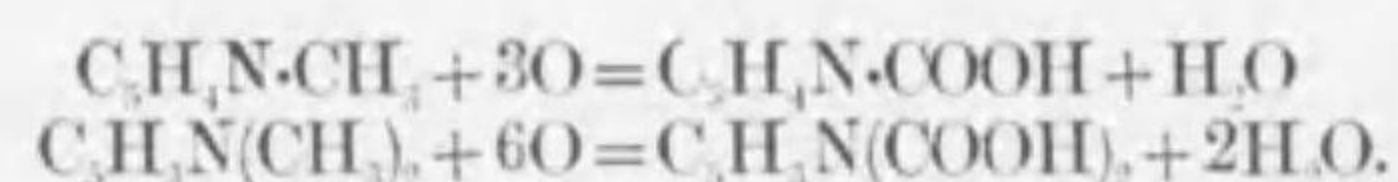
此還元作用間幾分の五メチレン二アミンは分解してピペリヂン及びアソモニアとなる、而して同一の變化は二アミンの鹽化水素鹽を蒸溜する時に一層完全に起るものなり、



ピペリヂンは種々の方法により開鎖化合物に復歸せしむるを得、例へば N-ベンゾイル-ピペリヂンを五鹽化磷にて處理する時はニクロル化合物なる $CH_2Cl \cdot [CH_2]_4 \cdot N \cdot CCl \cdot C_6H_5$ に變ず、このものは蒸溜により分解し 1:5-ニクロル-ペンタン $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ 及びベンゾ-ニトリルを生ず。

$\overset{\cdot}{\cdot}\overset{\cdot}{\cdot}\overset{\cdot}{\cdot}\overset{\cdot}{\cdot}\overset{\cdot}{\cdot}$ ピリヂンの同族體。ピリヂンのアルキル誘導體は石炭タール及び骨油中に存在す、されば鹽基の混合物より已に關説せる方法にて得たる粗製ピリヂン中に存在す；此等は分溜を反覆し其後其等の鹽を結晶せしめて分取し得らるゝのみ、三箇の (α, β, γ) 異性メチル-ピリヂン即ちピコリン (Picolines) $C_5H_7N \cdot CH_3$ 、六箇の異性二メチル-ピリヂン即ちリュチヂン (Lutidines) $C_5H_9N(CH_3)_2$ 及び三メチル-ピリヂン即ちコリヂン (Collidines) $C_5H_7N(CH_3)_3$ 等は多くの普通の性質に於て母體たる鹽基に

類似す、其後者と異なるは硝酸或は過マンガン酸カリウムにて処理する時に多少容易に酸化してピリヂン-カルボン酸を生ずるにあり此變化はベンゼン同族體のベンゼン-カルボン酸に變じ、アルキル基或は側鎖がカルボキシル基に酸化せらるゝが如し、

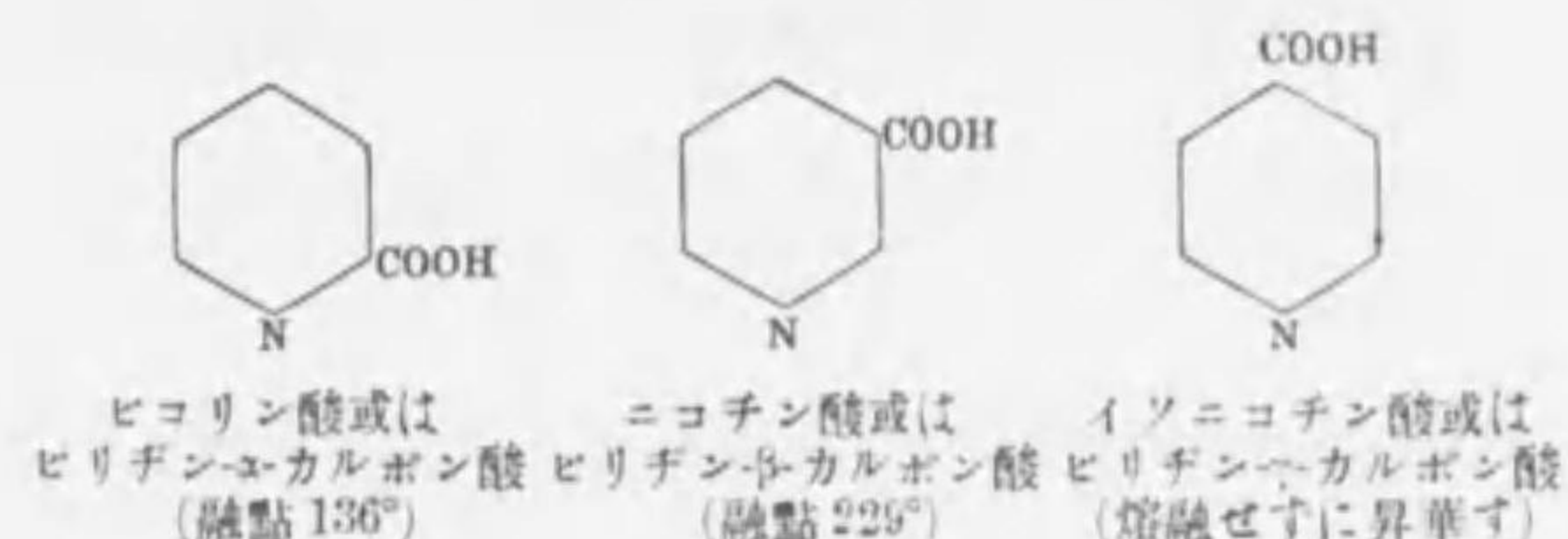


此行爲はピリヂン誘導體中のアルキル基の位置を決定するに甚だ有効なるものなり何となれば變化を受けて生成するカルボン酸は容易に分取し且つ其等の融點及び他の性質によりて容易に認定し得るを以てなり。

ピリヂン-カルボン酸類は恐らく一組としてピリヂン誘導體中最も重要なるものなるべし之れ主として多くのアルカロイドの酸化生成物として得らるゝを以てなり。

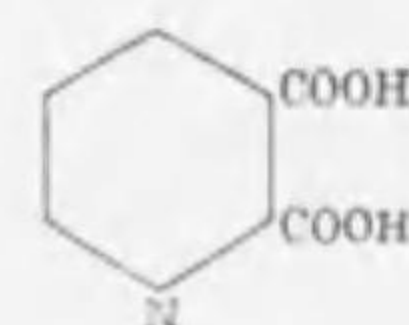
三箇(α, β, γ)の一カルボン酸は相當するピコリン即ちメチル-ピリヂン(上を見よ)を過マンガン酸カリウムにて酸化して製せらる。α-カルボン酸は通常ピコリン酸として知らる之れ此物は最初α-ピコリン(α-メチル-ピリヂン)より製せられたるを以てなり、されどβ-化合物はニコチン酸と呼ぶる之れ此物は最初ニコチン(605頁)の酸化によりて得られたるを以てなり；又第三の異性體即ちγ-カルボン酸はイソニコチン酸と稱せらる此物はγ-ピコリンの酸化生成物なり。

此等の一カルボン酸は總て結晶性にして水に可溶性なり；此等は鹽基性及び酸性を併有す故に無機酸並に鹽基と鹽を造る、此行爲はグリシン(363頁)のそれに類似す。



α-カルボン酸及び總て他のα-位置にカルボキシル基を有するピリヂン-カルボン酸は硫酸第一鐵に遇ひて赤色或は帶黄赤色を呈す、且つ又α-位置にあるカルボキシル基は熱によりて通常甚だ容易に除去せらる；例へばピコリン酸はニコチン酸或はイソニコチン酸より一層容易にピリヂンに變ずるが如し。

キノリン酸(Quinolinic acid, *Chinolinsäure*) $C_8H_5N(COOH)_2$ 或はピリヂン-2,3-二カルボン酸、



はキノリンを過マンガン酸カリウムにて酸化して得らるゝ化合物にして六箇の異性二カルボン酸中最も重要なるものなり。此物は無色柱狀の結晶にして水には唯極めて僅溶解するのみ而して硫酸第一鐵に遇ひて橙黄色を呈す之れカルボキシル基の一がα-位置を占むるに由る、190°に熱するときは分解して二酸化炭素及びニコチン酸に變ず此事實は第二のカルボキシル基がβ-位置を占むることを示すものなり。石灰と蒸溜すればキノリン酸は總てのピリヂン-カルボン酸類の如くピリヂンに變ず。

キノリン酸は之を單獨に熱する時の行爲に於てフタル酸(相當する

ベンゼン二カルボン酸)とは大に其趣を異にす即ち 後者は其無水物に變ず(532頁); されどキノリン酸も醋酸無水物と熱するときは無水物 $C_9H_7N \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} O$ に變ず、此物は無色結晶性の物質にして 134° にて熔融す。此事實は二箇のカルボキシル基が直接相結合せる炭素原子と結合しあることを示す(フタル酸に於ける如く)ものにして又上記の構造式を支持する證據なり。

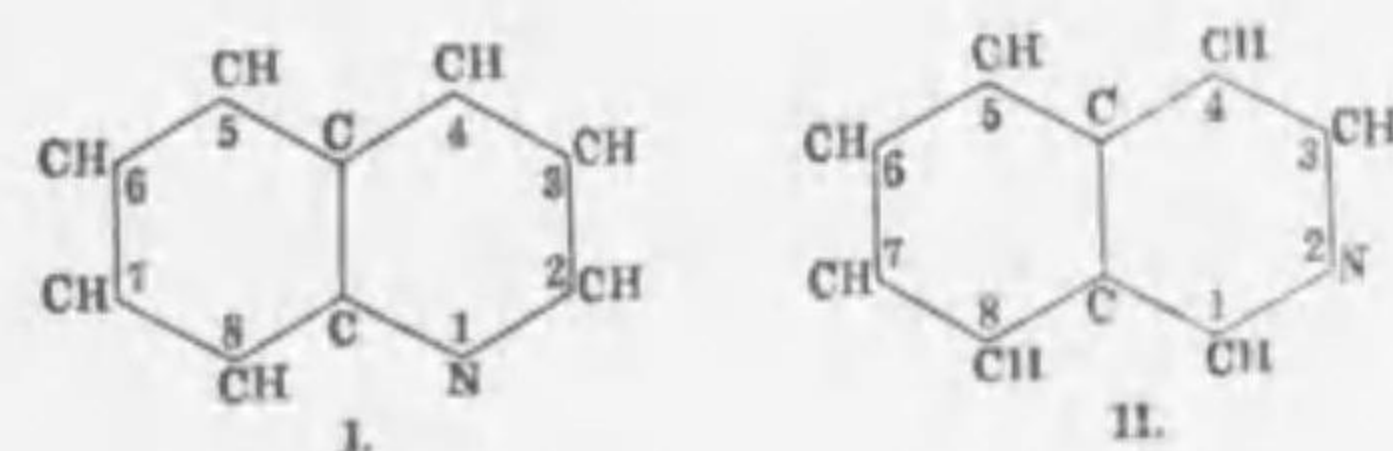
キノリン及びイソキノリン

キノリン (Quinoline, *Chinolin*) C_9H_7N は石炭タール及び骨油の鹽基(588頁)を分溜して 236° 及び 243° 間に集めたる部分中にイソキノリンと共に存在す; されど此混合物より純粹のキノリンを得ることは困難なるを以て通常スクラウプ氏 (Skraup) 反應によりて合成せらる、即ちアニリン及びグリセロールの混合物を硫酸及びニトロベンゼンと共に熱するなり。

濃硫酸(100分)をアニリン(38分、ニトロベンゼン(24分)、及びグリセロール(120分)の混合物中に徐々に注加し然る後混合物を充分大なるフラスコ中に入れ(逆冷器を附し)砂浴上にて充分注意して加熱す; 始めに起る烈しき作用の鎮りたる後液を約四時間連続沸騰せしむ。然る後之を冷し、水にて稀釋し、變化せざりしニトロベンゼンを汽溜によりて分離す; 其後過剰の苛性曹達を加へてキノリン及び變化せざりしアニリンを其硫酸鹽より遊離せしめ混合物を再び汽溜に附す。此等二箇の鹽基は分溜法によりて充分分離し能はざるを以て溜出水溶液の全部を硫酸にて酸性にし亞硝酸ナトリウムを加へ、能く振盪するも尙亞硝酸の存在するに至らしむ(460頁); 其後溶液を熱してチアゾニウム鹽をフェノールに變じ苛性曹達を加てアルカリ性にし(フェノールを固定する爲)再び汽溜を行ふ。受器に集まるキノリンを漏斗にて分離し、固形苛性加里にて乾し、分溜法によりて精製す。

キノリンは無色の、光線を屈折する性強き油にして 20° に於て比重 1.095 を有し 239° にて沸騰す。此物是一種特異の臭氣を有し水には殆んど溶解せず、されど稀酸には自在に溶けて結晶性鹽例へば鹽化水素鹽 $C_9H_7N \cdot HCl$ 、硫酸鹽 $(C_9H_7N)_2 \cdot H_2SO_4$ 等を造る、此等は一般に水に溶け易し。重クロム酸鹽 $(C_9H_7N)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$ はキノリン鹽化水素の溶液に重クロム酸カリウムを加へて製せらるるものにして水にはよく溶解せざるを以て之より光輝ある黄色針狀の結晶となりて析出す、融點 165° なり。鹽化白金鹽 $(C_9H_7N)_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$ は極めて水に溶け難し。

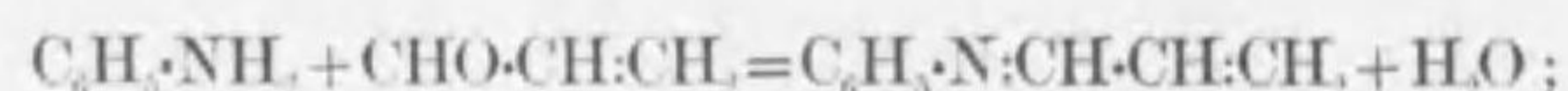
構造。キノリンはリトマスに對してアルカリ性なり、されど第一或は第二鹽基の反應を呈せず; 之に反して沃化メチルと結合して加成體キノリン-メト沃化物 $C_9H_7N \cdot CH_3I$ を造る、之れ及び其他の點に於て第三鹽基の行爲を呈す(601頁)。又一方ピリヂン C_5H_5N 及びキノリン C_9H_7N 間の關係は他方ベンゼン及びナフタリン間のものと其分子組成(此等二つの場合に於て差は C_4H_2 なり)及び化學的行爲等共に殆んど同一なり; 是を以てキノリンは開鎖化合物たるを得ず恐らくピリヂンより誘導せられたるものなるべし之れ恰もナフタレンのベンゼンより誘導せらるるが如し然る時は其構造は次の式の何れか一にて表さるべし、



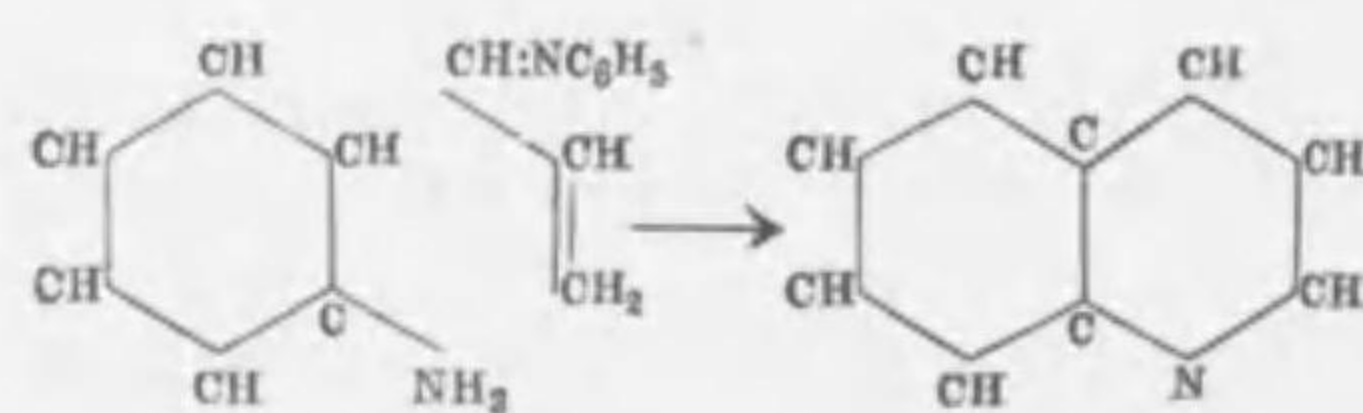
キノリンは比較的容易に酸化せらるる點に於てピリヂンと異なる之れ恰もナフタレンのベンゼンに於けるが如し故に過マンガン酸カリウムの

アルカリ性溶液と熱すればピリヂンの誘導體たるキノリン酸 $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{COOH})_2$ (595頁)を生ず。此事實はキノリンの一個のピリヂン核を有することを證するものなり；されど尙一個のベンゼン核を有す之れスクラウプ氏法によりアニリンより生成せらるゝに徴して明なる所なり。されば此物の構造は上の式の何れか一にて表さるべきものならざるべからず、然らざれば以上の事實を説明することを得ず。されど式 II を採用するを得ず何となればそれによりてアニリンよりキノリンの生成を説明し得ざるを以てなり。此等及び他の理由によりてキノリンの構造は式 I にて表さる (式 II はイソキノリンの構造を示す、600頁)。

アニリン及びグリセロールよりキノリンの生成は次の如く説明することを得：グリセロール及び硫酸が先づ作用してアクロレイン(315頁)を生ず此物は次にアニリンと縮合して(總てのアルデヒドのなす如く)アクリル-アニリンを生ず。



此物質は更にアニリンと作用し生成物はキノリンにまで酸化*せらる (アクリル-アニリンの $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}$ 基はアニリンとなる)

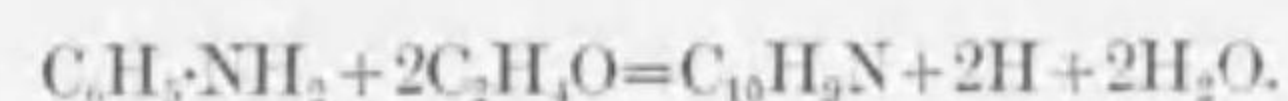


多くのキノリン誘導體はスクラウプ氏反応によりて之を得べし此際

*ニトロ-ベンゼンは屢緩和なる酸化劑として使用せらる、而して酸化さるべき物質の存在に於て自身はアソキシ-ベンゼン、アニリン等に還元せらる、

アニリンの代に其誘導體を使用す；例へば三箇のトルイヂン(449頁)の一を用ふるときはメチル-キノリンを生ず而して其構造は使用せるトルイヂンのそれによりて定まる。

キノリン誘導體は又硫酸の存在に於てアニリン(或はアニリン誘導體)とアルデヒドとの縮合によりて得らる (デブネル及びミラー氏, Döbner and Miller); 例へばアニリン及びアセト-アルデヒドは α -メチル-キノリン(キナルヂン, Quinaldine)*を生ずるが如し、



此鹽基(沸點247°)はナトリウム及びアルコールにて還元すれば dl-四水素キナルヂン $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$ (沸點247°) に變ず。

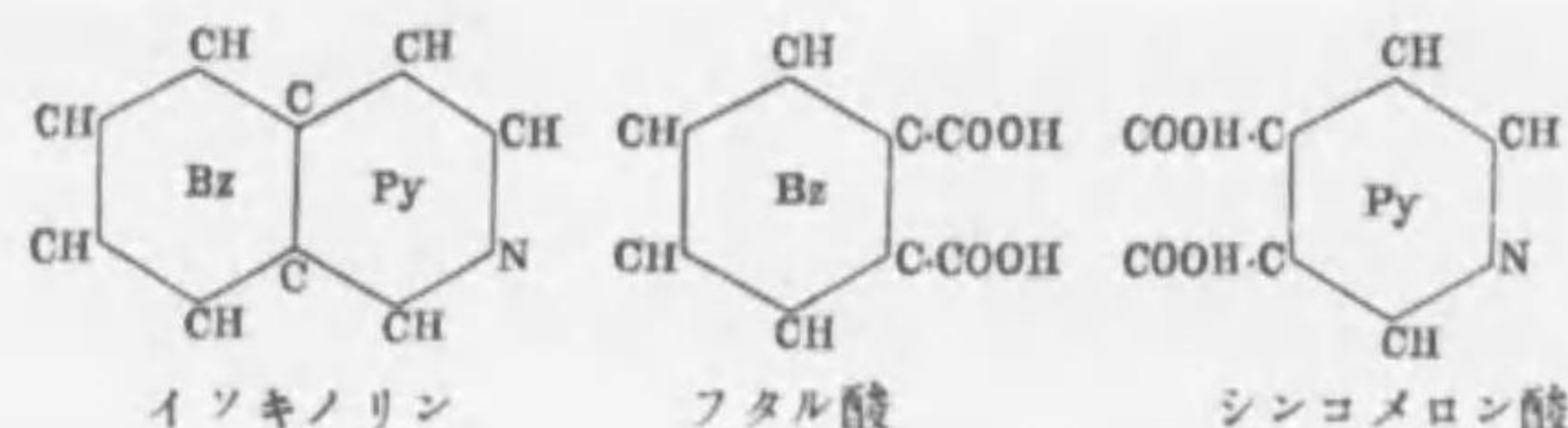
キノリンそのものはアクリル-アニリン $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2$ の蒸氣を強熱せる酸化鉛の上に通ずる時に生成す。

イソキノリン (Isoquinoline, *Isochinolin*) $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ は石炭タール-キノリン中に存在す而して混合鹽基の 236-243°の間に沸騰する部分を酸性硫酸鹽 $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ に變じて分取し後此等の鹽をアルコール(88%)より再結晶せしめ遂に結晶が 205°の融點を示すに至らしむ。斯くして得らるゝイソキノリンの硫酸鹽を苛性加里にて分解し鹽基を蒸溜法によりて精製す。イソキノリンは 23°にて熔融し、241°にて沸騰す；化學的性質は極めてキノリンに類似し結晶性なるメト-沃化物 $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}\cdot\text{MeI}$ (融點 159°) を造る。

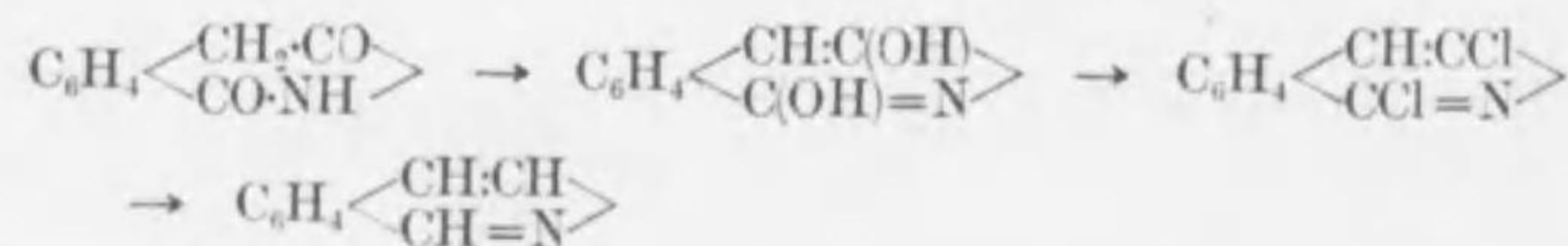
イソキノリンの構造は此物の過マンガン酸カリウムにより酸化せられてフタル酸及びシンコメロン酸 (Cinchomeric acid, *Cinchomeronensäure*)

*この α 位置はピリヂンにおける夫れに相當す。

$C_5H_3N(COOH)_2$ 即ちピリジン-3:4-二カルボン酸を生ずる行為によりて明に證明せらる；此際酸化は二方向に起る一方はピリジン (Py), 他方に於てはベンゼン (Bz) 核が破壊せらる,



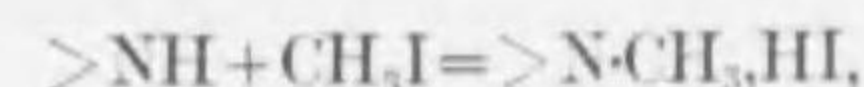
イソキノリンの構造は又此鹽基の次の合成によりて決定せらる： α -ニトロトルエン(437頁)は α -シヤントルエン(α -トルニトリル)に變ず其方法はニトロベンゼンよりシヤン化フェニルを造るに用ひたるものに類す(526頁), 次にこのシヤン誘導體をその沸點に於て鹽素化す。この鹽素化合物 $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$ をシヤン化カリウムにて處理し, 生成物の α -シヤン-ベンヂル-シヤン化物 $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ を加水分解して α -ホモフタル酸 $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (フタル酸の同族體)に變ず。この酸の α -アムモニウム鹽を熱して得らる α -ホモフタルイミド $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2CO \\ CO-NH \end{smallmatrix} \rangle$ は強熱せる亞鉛末上にて蒸溜する時に直接にイソキノリンに變ぜらる。この變化は又 α -ホモフタルイミドを α -酸化磷にて處理し, 後生成物(二クロル-イソキノリン)を α -沃化水素酸にて還元しても生起せしめ得べし；此等の變化は次の如く概括せらる:—



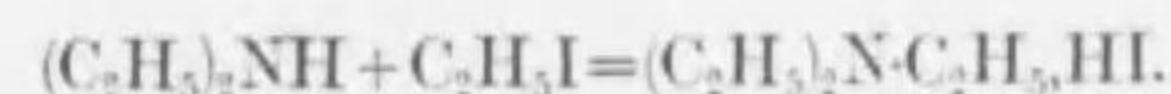
環狀鹽基類. ピペリジン, ピリジン, 及びキノリン等の上の記述より閉鎖の一部を形成する基 $>NH$ 或は $\geq N$ の爲に鹽基性を有する芳香族鹽基は此等の格段なる基に關して夫々閉鎖の第二或は第三鹽基と同一の化學的行爲をなすを見る。

ピペリジンの如く $NH <$ 基を有する第二鹽基はニトロサミンを作る而してアル

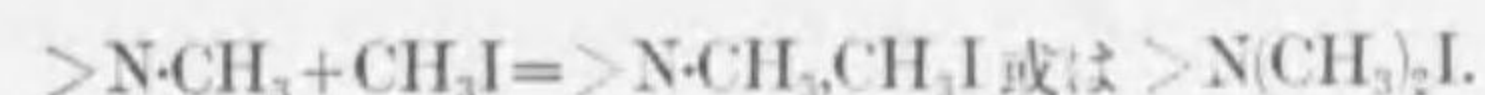
キル-ハロゲン化合物と熱するときは $NH <$ 基の水素原子をアルキル基にて置換したるアルキル誘導體に變ず,



之れ恰も二エチル-アミンの沃化エチルと作用して三エチル-アミンを生ずるが如し,



第二鹽基の此等アルキル誘導體は自身第三鹽基にしてアルキル-ハロゲン化合物と α -加成體を造る性を有す, されば第四アンモニウム鹽に相當する鹽を造る(233頁),



此種類の第二鹽基類中に於ける $>NH$ 基の水素原子は又アセチル基及び他の酸根にて置換するを得。

ピリジン及びキノリン等の如く其窒素原子に直接水素の結合せざる第三鹽基はニトロソ或はアセチル誘導體を生ずることなしされどアルキル-ハロゲン化合物の α -分子と結合して第四アンモニウム鹽に相當する α -加成體を造る。

第三十五章

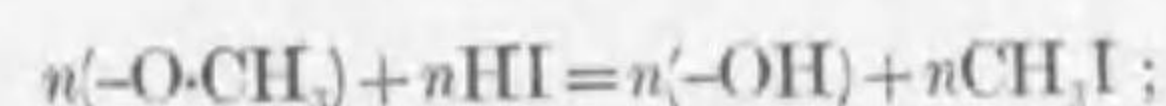
植物性アルカロイド

植物性アルカロイドなる語は一般に植物中に存在する鹽基性含窒素化合物に附せらるゝものにして其性質或は構造の或類似に關するものにあらず；されど此種類の多くの物質は或重要な生理學的作用を有するを以て此語の使用も此意味に制限せらる。

多くのアルカロイドは炭素、水素、酸素、及び窒素より組成せられ大なる分子量を有し結晶性にして且つ不揮發性なりされど唯少數のもの例へばニコチン及びニコチン等は炭素、水素、及び窒素のみよりなり揮發性の液體なり；此等の水に容易に溶解する液狀化合物を除きアルカロイドは通常水に溶解し難きされどアルコール、クロ、フォルム、エーテル、及び他の有機性溶剤には一層容易に溶解す；此等は通常酸類と化合してよく結晶する鹽類を造る。多くのアルカロイドは強き苦味を有し非常に有毒なり；尙且其多くは醫藥として廣く使用せらる而して此等の價值は此點に於て他に匹敵なし。

概言すればアルカロイドは芳香族の第三鹽基なりされど其等の多數の構造は未だ充分決定せらるゝに至らず之れ一部は此等の物質の甚だ複雑なる化合物なると又一部は此等を分解して其分子の構造上に光明を投ずる一層簡單なる化合物に變ずることの困難なるとに歸すべきものなり。されど多くのアルカロイドがピリヂン、キノリン或はイソキノリンの誘導體なることは既知に屬す。

且つ又アルカロイドの大多數はベンゼン核と結合せる一箇若しくは二箇時としては三箇若しくはより以上のメトキシ基(-O-CH₃)を含有す(アニソル C₆H₅-O-CH₃ に於ける如く、488頁) することは注意すべき事實なり而して分子中斯の如き基の數を決定するはアルカロイドの構造を定むる一階段として甚だ重要なものなり、何となれば此方法によりて炭素、酸素、及び水素原子の一部の結合状態は確定せらるゝを以てなり。此目的に使用せらるゝ方法はメトキシ基を有する總ての物質は沃化水素により次の一般方程式に示す如く分解して沃化メチル及びヒドロキシ化合物(アニソルを比較せよ)を與ふる事實に基くものなり、



分子量既知の化合物の一定量より得らるゝ沃化メチルを決定し之より容易に分子中メトキシ基の數を定むることを得；エトキシ基も亦同様の方法によりて決定せらる。

此方法はツアイゼル氏 (Zeisel) の初めて應用したるものにして一般的適用性を有す而して次の如く實施するを便とす：—

アルカロイドの一定量(0.2-0.4瓦)を充分硫化水素を除ける* 蒸溜沃化水素酸(沸點126°)の過剰(15-25c.c.)と共に長頸蒸溜フラスコに入る。フラスコの誘導管を二個の小なる洗滌瓶(行に連結せる)に連結し、この洗滌瓶には硝酸銀の濃アルコール水溶液を入れ二酸化炭素(鹽化水素を除ける)の氣流を徐々に沃化水素酸及び全装置内に通す。蒸溜フラスコを油浴或はグリセロール浴上にて熱し沃化水素酸が恰度沸點に達するに到らしむ。生ぜる沃化メチルは硝酸銀と作用す、然る後沈澱せる

* 沃素と硫化水素とより作れる沃化水素酸は硫化水素を含むこと多し、かゝる場合には沈澱せる沃化銀は幾分の硫化銀を混す斯かる場合には沈澱を集むる前に稀硝酸と煮沸するを要す。一定沸點の蒸溜沃化水素酸は再び之を前と同一の壓力下にて熱するも沃化水素を失はず。

沃化銀を通常の方法にて定量す。

例 0.3726 瓦の物質は 0.8164 瓦の沃化銀を與へたりこれは 28.9% の -OCH_3 に相當す；物質は $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3(\text{OCH}_3)_2$ なり。

植物よりアルカロイドの抽出及び其後の精製は屢甚だ困難なる事件なり之れ一部は多くの場合に於て多數のアルカロイドが共存すると尙一部は中性及び酸性の可溶性物質例へば配糖體、砂糖類、タンニン酸、林檎酸等の屢多量に存在するとによるものなり。概言すればアルカロイドは磨り潰せる植物或は植物生成物を稀酸にて處理して抽出せらる。茲に酸はアルカロイドを可溶性の鹽に變ぜしむるものなり。然る後濾液を苛性曹達にて處理しアルカロイドを遊離せしむ、後者は殆んど不溶性なるを以て通常沈澱すされば濾過して分離することを得；若し沈澱を生ぜざるときはアルカリ性溶液をエーテル、クロロ、フォルム等にて抽出すべし。最後に生成物を再結晶するか或は或他の方法によりて精製す。

多くのアルカロイドはタンニン酸、ピクリン酸、フオスフォモリブデン酸或はフオスフォータングステン酸の溶液及び沃化カリウム中沃化第二水銀*の溶液とは不溶性沈澱を與ふ；されば此等の試薬は屢アルカロイドの検出及び分取に使用せらる。

次に比較的重要なアルカロイドのみを記述すべし。

ピリヂンより誘導せられたるアルカロイド

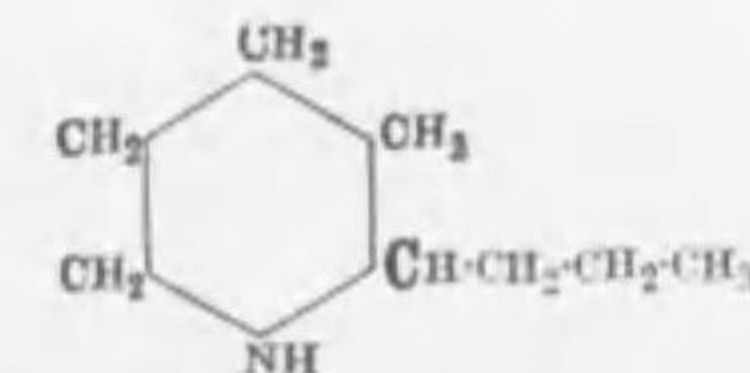
コニイン (Coniine, Coniin) $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ は最も簡單なる既知アルカロイド

*アルカロイド中毒の場合には通常胃腸管を使用したる後稀薄タンニン酸溶液にて胃を洗滌するか或は濃厚なる茶湯(タンニン酸を含有す)を與へアルカロイドを不溶性にし從て無害ならしむ。

の一にして斑點ある毒人參 (*Conium maculatum*) の種子中に含有せらる、此物より苛性曹達と蒸溜して製せらる。

此物は無色の油にして 167° にて沸騰し容易に水に溶解す；此物は甚だ刺戟性の臭氣を有し空氣中に放置する時は褐色に變ず。コニインは強き鹽基なり其鹽化水素鹽 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}\cdot\text{HCl}$ 及び多くの他の鹽類は水に溶解易し。此鹽基及び其鹽は共に烈しき毒性を有し呼吸筋の麻痺を惹起し暫時にして死に至らしむ。

コニインは右旋性の α -プロピル-ピペリヂン (不齊炭素原子は太字にて示す) なり。



dl-コニインはラーデンブルヒ氏によりて始めて合成的に製せられ且つ光學的活性成分に分れたり。これは光學的活性アルカロイドの實驗室にて得られたる嚙矢にしてその合成(下記)は歴史的に甚だ興味あるものなり。

ピペリヂン(合成的に得らる、592頁)をピリヂン(592頁)に變じ、これよりメト沃化物を作る(588頁)。この鹽を 300° に熱して α -ピコリン (α -メチル-ピリヂン) 沃化水素鹽(588頁)となす。 α -ピコリンをアセタルデヒド(或はバラ-アセタルデヒド)と共に 250° に熱し、 α -プロピル-ピペリヂン、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ に變じ、次にナトリウム及びアルコールにて還元して α -プロピル-ピペリヂン (dl-コニイン) を得。dl-コニインを d-酒石酸鹽に變じ分別結晶を行ふ(303頁)；溶液中より結晶する比較的溶けがたき d-鹽基の鹽 (l-鹽基の鹽は母液中に残る) を最後に苛性加里にて分解す。

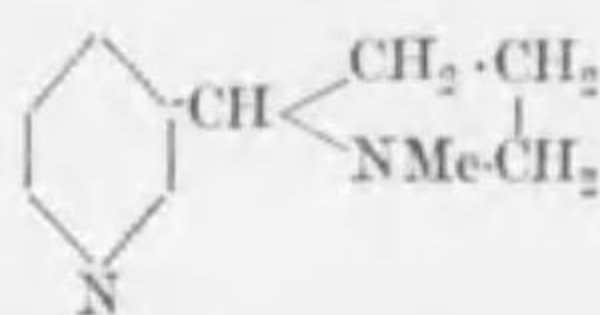
ニコチン (Nicotine, Nicotin) $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ は煙草 (*Nicotiana tabacum*) の葉

中に林檎酸或は枸橼酸と化合して存在す。

煙草の葉を沸騰せる水にて抽出し液を濃厚ならしめ石灰乳と混じ蒸溜す；溜出液を酢酸にて酸性にし蒸發して少容になり、苛性加里を用ひて分解し、遊離したるニコチンをエーテルにて抽出す。エーテル溶液より得たる粗製アルカロイドを水素の氣流中にて蒸溜して精製す。

此物は 241°にて沸騰する無色の油にして刺激性の臭氣を有し空氣中に放置するときは直に褐色に變ず；而して水及びアルコールには容易に溶解す。此物は強き二酸鹽基にして鹽化水素鹽 $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$ の如き結晶性の鹽を造る。此物は又直接二分子の沃化メチルと結合してニコチン二メト沃化物 $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2CH_3I$ を生ず此事實はニコチンの二第三鹽基(601頁)なることを示すものなり。クロム酸にて酸化すればニコチン酸(ピリヂン-β-カルボン酸, 594頁)を生ず故に此物はピリヂンの誘導體なり。

ニコチンの構造は次式によりて表さる、



このものはピリヂンのβ-誘導體にして置換基はN-メチル四水素ピロール* $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} NMe$ より誘導せられたる一價の基なり。ニコチンは一箇の不齊炭素原子を有し左旋性なり。このdl-化合物は合成的に得られ(ピクテー氏, Pietet), 光學的活性成分に分割せられたり；従つて天然ニコチンの合成もコニインの如く完成せられたり。

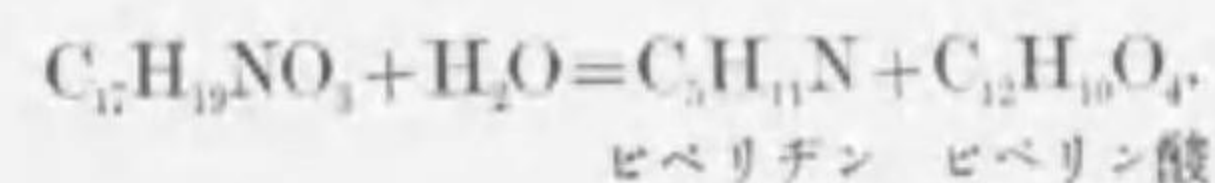
*592頁脚註参照。ピロールは閉鎖化合物にして其四水素誘導體はピロリチン(721頁)と稱せらる。

ニコチンは非常に有毒なるものにして其二三滴を胃中に入ると時は數分間にして死に至る。此物は或特有の反應を呈せずされど其存在は甚だしき刺激性悪臭によりて認識することを得(不潔なる煙管の臭氣を聯想せしむ)。

ビペリン (Piperine, *Piperin*) $C_{17}H_{19}NO_3$ は胡椒特に黒胡椒(*Piper nigrum*) 中に約8-9%存在す之より容易に抽出することを得。

胡椒を粉末にして之を石灰乳と共に15分間暖む、然る後混合物を湯浴上にて蒸發乾涸しエーテルにて抽出し、エーテル溶液を蒸發し残れる粗製ビペリンをアルコールより再結晶せしめて精製す。

此物は柱狀の結晶にして128°にて熔融す、水には殆んど不溶性なり；甚だ弱き鹽基にして加水分解するときはビペリチン(591頁)及びビペリン酸を性す、



アトロピン (*Atropine*, *Atropin*) 或はダチユリン (*Daturine*) $C_{17}H_{23}NO_3$ は龍葵 (*Atropa belladonna*) より製せらる。

植物を壓搾し汁液を苛性加里と混じクロ、フォルムにて抽出す(1立の汁液に對し4瓦の苛性加里及び30瓦のクロ、フォルムを要す)；後クロ、フォルムを蒸發し去り残渣を稀硫酸にて處理しアトロピンを抽出す。溶液を炭酸カリウムにて處理し沈澱したるアルカロイドをアルコールより再結晶せしむ。

この植物及び菲沃斯 (*Hyoscyamus niger*), 朝鮮朝顔 (*Datura stramonium*) 等は種々なる異性の酷似せるアルカロイドを含有す。就中アトロピン及びヒヨシアミン (*Hyoscyamine*) は最も重要なり。後者は光學的活性

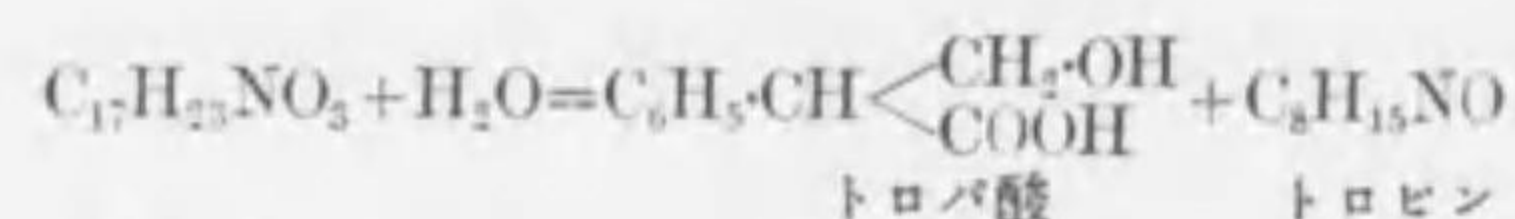
を有し鹽基にて處理すれば容易に分子内變化を起す。アトロピンは恐らく *dl*-ヒヨシアミンなるべし。

アトロピンは其アルコール水溶液より柱狀に結晶し 115°にて熔融す、アルコール、エーテル及びクロ・フォルムには容易に溶解するも水には殆んど不溶性なり。

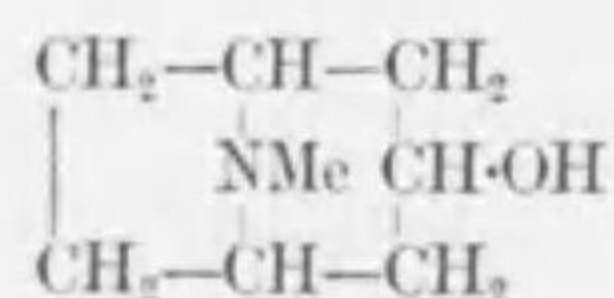
此物は強き鹽基にして立派なる鹽を造る、就中硫酸鹽 (C₁₇H₂₃NO₃)₂ H₂SO₄ は溶解易しされば醫藥として最も普通に使用せらる；鹽基及び其鹽は共に非常に有毒にして 0.05-0.2瓦 は致死の効あり。硫酸アトロピンは多量に眼の外科術に使用せらる之れ此溶液を眼に點加するときは瞳孔を擴大せしむる著しき性質を有するによるものなり。

アトロピンの檢出法。アトロピンの痕跡を發烟硝酸にて濕し湯浴上にて蒸發乾涸するときは黄色の残渣を生ず之に酒精加里を加ふるときは強紫色の溶液を生じ而して漸次赤色に變ず。

アトロピンを重土水と煮沸すれば容易に加水分解してトロバ酸及びトロピンを生ず。



トロピンは次の構造を有するヒドロキシ鹽基なり、



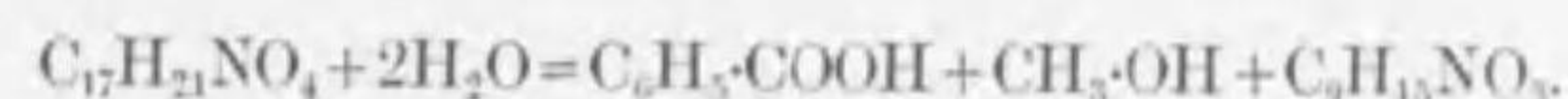
而してアトロピンは其トロピル-エステルなり；換言すればアトロピンはトロピンの水酸基中の水素原子をトロピル基 HO-CH₂-CHPh-CO にて置換せるものなり。

コカイン (Cocaine, *Cocaïn*) C₁₇H₂₁NO₄ 此物及び多くの他のあまり重要ならざるアルカロイドはコカ (*Erythroxylon coca*) 葉中に含有せらる。

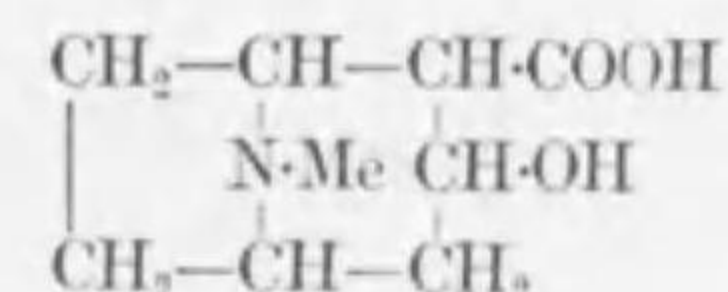
コカの葉を温湯 (80°) にて抽出し、溶液を醋酸鉛と混じて (タンニン等を沈澱せしむる爲め) 濾過し而して濾液中の鉛を硫酸ナトリウムにて沈澱し去り其後溶液を苛性曹達にてアルカリ性となしエーテルを用ひてコカインを抽出しアルコールより再結晶して純粹にす。

コカインは無色柱狀の結晶にして 98°にて熔融し水には僅に溶解す；此物は明確なる鹽類を造る、就中鹽化水素鹽 C₁₇H₂₁NO₄·HCl は最も多く醫藥に使用せらる。コカインは甚だ有用なる局部的知覺脱失劑にして局部に之を使用するときは全く苦痛を忘却せしめ得るを以て小外科術に使用せらる；されど有毒にして一グレインの皮下注射も生命を危殆ならしむ。

此物を酸或はアルカリと熱する時は容易に加水分解して安息酸、メチル-アルコール、及びエクゴニン (Egonine) を生ず、



エクゴニンはトロピン-カルボン酸なり、



コカインはベンズイル-トロピン-カルボン酸のメチル-エステルなり；コカインはトロピン-カルボン酸のメチル-エステルをベンズイル化するとき即アルコール性ヒドロキシル基の水素原子をベンズイル基にて置換するときに生成す。

キノリンより誘導せられたるアルカロイド

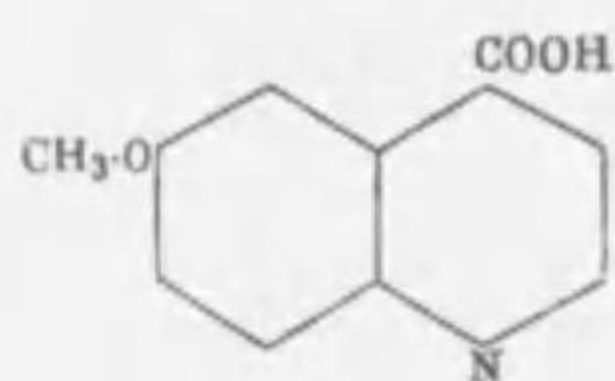
キニン (Quinine, *Chinin*) C₂₀H₂₄N₂O₂ 此物、シンコニン (下を見よ) 及び多くの他の關係せるアルカロイドは總ての種類規那皮中に存在す其或種類は 3% 程のキニンを含有す。此等のアルカロイドは樹皮中にタ

ニン酸及びキナ酸* と結合して存在す。

粉截せる樹皮を稀硫酸にて抽出し而して生ずる硫酸鹽の溶液を苛性曹達にて沈澱せしむ。斯くして得たるアルカロイドの粗製混合物をアルコールに溶し硫酸にて中和し沈降する硫酸鹽を水より反覆結晶せしむ。硫酸キニンは最も溶解し難きを以て先づ分離析出しシンコニン及び他のアルカロイドの硫酸鹽は溶液中に残留す；純硫酸鹽よりアンモニアを加へて沈澱せしめ無定形の粉末としてキニンを得。

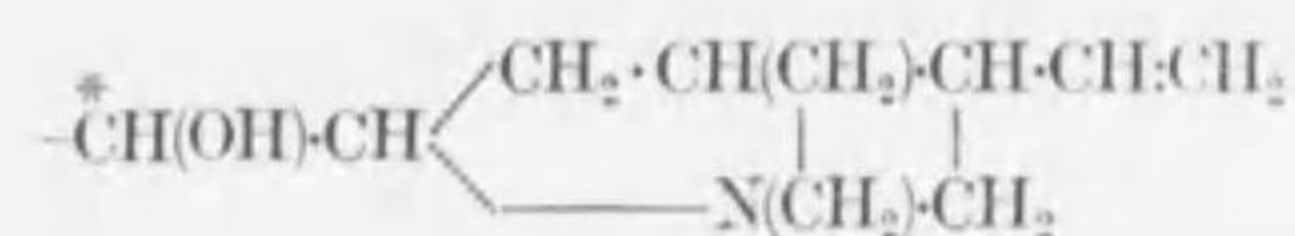
キニンは三分子の水を取りて結晶す無水なるときは 177°にて熔融す而して水には極めて僅に溶くるのみ；此物は甚だ弱き二酸鹽基にして一般に立派なる鹽を造る。硫酸鹽 $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O$ は其一例なり；其鹽類の多くは水に可溶性にして強壯劑及び解熱劑として多く醫藥に使用せらる。

キニンは二第三鹽基なり之れ沃化メチルと結合してキニン二メト沃化物 $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot (CH_3I)_2$ を生成するより知らる；又キノリンの誘導體たり何となればクロム酸にて酸化すればキニン酸 (Quinic acid, *Chininsäure*) (メトオキシキノリン- γ -カルボン酸) を生ずるを以てなり、



この酸中カルボキシル基の形にて残れる炭素原子は恐らく次の基中星標を附せるものなるべし、

*キナ酸 (Quinic acid, *Chinasäure*) $C_6H_7(OH)_4 \cdot COOH$ は柱状に結晶し 162°にて熔融す。此物は安息酸の誘導體にして實に四ヒドロキシ六水素安息酸なり。



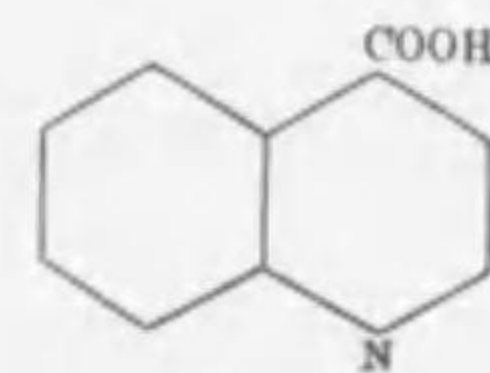
キニンの檢出法。キニン鹽の溶液を鹽素水或は臭素水と混じ後アンモニアを加ふるときは極めて特有の綠玉様の綠色を呈す；キニンは又其鹽の稀溶液が美麗なる淡青色の螢光を顯す特徴あり。

シンコニン (Cinchonine, *Cinchonin*) $C_{19}H_{22}N_2O$ はキニンと伴ひて殆んど總ての規那皮中に存在す而して或種類のものの中には (*Cinchona Huanaco* の皮) 2.5%程含有せらる。

シンコニンを製するには硫酸キニン(上を見よ)の結晶を去りたる母液を苛性曹達にて處理し生ずる沈澱を出来る丈最も少量の沸騰アルコール中に溶解す；其冷溶液中より析出する粗製鹽基を硫酸鹽に變じ之を水より結晶せしめて精製す。

シンコニンは無色柱狀の結晶にして 255°にて熔融し普通の性質はキニンに類す；例へば其鹽は解熱劑なりされど其作用はキニンより遙に弱し。

硝酸及び過マンガン酸カリウム等の如き酸化劑は容易にシンコニンを侵し種々なる物質に變ず、其等の中最も重要なるもの一はシンコニン酸 (Cinchoninic acid, *Cinchoninsäure*) 即ちキノリン- γ -カルボン酸なり、



此酸の生成はシンコニンのキノリン誘導體たることを證するものなり；その構造はキニンに酷似す(上を見よ)；キニンは實にメトオキシシンコニンなり。

ストリキニン (Strychnine, *Strychnin*) $C_{21}H_{22}N_2O_2$ 此物及びプルシンは二

筒の甚だ有毒なるアルカロイドにして番木鱧子 (*Strychnos nux vomica*) 及びストリキノス-イグナチイ *Strychnos Ignatii* (Ignatius' の豆) 等の種子中に存在すされど此等は通常前者より抽出せらる。

粉末にせる番木鱧子 (*Nux vomica*) を稀アルコールと煮沸し濾液を蒸發してアルコールを驅逐し醋酸鉛にて處理してタンニン等を沈澱せしむ。然る後濾液を硫化水素にて處理し鉛を沈澱せしめ濾液を酸化マグネシウムと混じて放置す。沈澱したるアルカロイドを分離し之を少量のアルコールと温むるときはブルシンは溶解す、残留するストリキニン^{●●●●●}は之をアルコールより再結晶せしめて精製するを得。

ブルシンのアルコール溶液 (此溶液は尙ストリキニンを含む) を蒸發し殘渣を稀醋酸に溶し溶液を湯浴上にて蒸發乾涸す此操作中醋酸ストリキニンは分解して醋酸を失ひ遊離鹽基を分離す。安定なる醋酸ブルシンは水を加へて再溶解せしめ濾液を苛性曹達にて處理し沈澱したるブルシン^{●●●●●}を稀アルコールより再結晶して精製す。

ストリキニンは美麗なる斜方柱狀の結晶にして 284°にて熔融す水には溶解難しと雖も (15°に於て4000分中に1分) 其溶液は強き苦味を有し甚だ有毒なり。ストリキニンは實に最も有毒なるアルカロイドの一にして硫酸鹽の半グレインは20分間に死に至らしむ。

ストリキニンは二筒の窒素原子を有すと雖もブルシンの如く一酸鹽基に過ぎずされば鹽化水素鹽 $C_{23}H_{29}N_2O_4 \cdot HCl$ の如き鹽を造る而して鹽類の多くは水に可溶性なり。此物は沃化メチルと結合してストリキニン-メト沃化物 $C_{23}H_{29}N_2O_4 \cdot CH_3I$ を造るを以て第三鹽基なり。

ストリキニンを苛性加里と蒸溜するときは他の生成物と共にキノリンを生ず故に前者は恐らく後者の誘導體なるべし。

^{●●●●●}ストリキニンの檢出法。ストリキニンは多くの特有反應を呈するを

以て甚だ容易に之を検出することを得、それ等反應中次のものは最も重要なり：粉末ストリキニンの少量を磁器皿上に置き少量の濃硫酸を加へ然る後其液上に粉末狀重クロム酸加里を撒布するときは先づ強紫色を呈し漸次輝赤色となり遂には黄色に變ず。

ブルシン (Brucin, *Brucin*) $C_{23}H_{29}N_2O_4$ は4分子の水を取りて無色柱狀に結晶す、無水のものは 178°にて熔融す。此物はストリキニンより一層容易に水及びアルコールに溶解す甚だ有毒なりと雖も後者の如く、しかく致命的ならず (生理的效果はストリキニンの約 $\frac{1}{4}$ なり)。ブルシンは二筒の窒素原子を有するもストリキニンの如く一酸鹽基なり例へば鹽化水素鹽は $C_{23}H_{29}N_2O_4 \cdot HCl$ なる組成を有す；此物は沃化メチルと結合してブルシン-メト沃化物 $C_{23}H_{29}N_2O_4 \cdot CH_3I$ を生成するを以て又第三鹽基なり。

^{●●●●●}ブルシンの檢出法。ブルシン鹽の溶液を硝酸にて處理するときは深褐赤色を呈す而して熱すれば黄色に變ず；今若し鹽化第一錫を加ふるときは強紫色を呈す。

此呈色反應は甚だ鋭敏にして試物の少量を要するのみなるを以てブルシン及び硝酸の檢出に應用せらる。

^{●●●●●}阿片中のアルカロイド

罌粟頭 (*Papaver somniferum*) の或種の汁液は種々のアルカロイドを含有す就中最も重要なるはモルフィン^{●●●●●}なりされどコデイン^{●●●●●}、ナルコチン^{●●●●●}、テベイン^{●●●●●}及びババグエリン^{●●●●●}等をも舉示すべし總て此等の化合物は

メコン酸* 又其一部は硫酸と結合して汁液中に存在す、罌粟頭に切傷を付け滲出する汁液を集め之を乾燥せしむるときは粘力ある泥状物となる之を阿片 (Opium) と稱す、15滴中に約1グレインの阿片を含有するアルコール浸剤はラウダナム (阿片丁幾) として知らる。

モルフィンの製法、温湯にて抽出したる阿片溶液を石灰乳と煮沸しメコン酸及びモルフィン以外の他の總てのアルカロイドを含有する沈澱を濾過し去り然る後濾液を濃厚にし鹽化アンモニウムを加へ暖めアンモニア瓦斯の發生止むに至り (存在する石灰を可溶性鹽化カルシウムに變ぜん爲め) 數日間放置す；析出するモルフィンを集め沸騰アルコールより再結晶して精製す。

モルフィン (Morphine, *Morphin*) $C_{17}H_{19}NO_3$ は一分子の水を取りて無色柱状に結晶す水及び冷アルコールには極めて溶解し難しと雖も苛性アルカリには容易に溶解す、之れより酸の注加によりて再び沈澱す；此物は實にフェノールの性質を有す、同時に此物は一酸鹽基にして酸類と立派なる鹽を造る例へば鹽化水素鹽 $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl \cdot 3H_2O$ は水より針状に結晶するものにして醫藥として最も普通に使用せらる、モルフィンは第三鹽基なり故に沃化メチルにて處理すればモルフィン-メト沃化物 $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot CH_3I$ を與ふ。

モルフィンは苦味を有し非常に有毒なり其鹽化水素鹽の1グレインは死に至らしむるに充分なりされど此物を慣用する時は機關は之に慣れ日々多量に服用するも大なる危害を及ぼすことなし、モルフィンは

*メコン酸 (Meconic acid, *Mekonsäure*) $C_5H_6O_2(OH)(COOH)_2$ は脂肪族列に屬するものにしてヒドロキシニカネボン酸なり此物は水の三分子を取り結晶す鹽化第二鐵に遇へば強き暗赤色を呈するものなり阿片毒の疑はしきことあるときは此酸を試験するを常とす之れ此物は色の反應によりて容易に檢出し得るを以てなり。

催眠劑として多量に醫術に使用せらる特に激しき苦痛を感ずる場合に適用す。

モルフィンの檢出法、モルフィンは沃素酸溶液より沃素を遊離せしむる性を有す、故に少量の沃素酸を水に溶解して鹽酸モルフィン溶液の數滴を加ふる時は直ちに褐色を呈すこれ沃素が遊離せるによるものにして之に更に澱粉糊を加ふれば周知の深青色を與ふ。

モルフィン或はモルフィン鹽の溶液は鹽化鐵にて深青色を呈すされど此アルカロイドに對する最も鋭敏なる反應は恐らく次の物ならん：—モルフィンの痕跡を濃硫酸に溶し、この溶液を十五時間放置す；然る後硝酸にて處理する時は青紫色を與へ次第に血赤色に變ず、この反應は甚だ鋭敏にしてよくモルフィンの0.01ミリグラムを證明することを得。

モルフィンは二個のヒドロキシル基を有し其一はフェノル性、他はアルコール性なり、モルフィンがアルカリに溶解する性質と鹽化鐵にて青色を與ふる性質とはこのフェノル性ヒドロキシル基の存在に起因す。

苛性加里及び沃化メチルと共に熱する時はメチル-モルフィン (Methylmorphine), $C_{17}H_{17}NO(OCH_3) \cdot OH$ を生ずこれコデイン (Codeine, 613頁) と同一の物質なり、コデインはアルカリに不溶性なり故にフェノルにあらず、然れどもアルコールの如く行爲し醋酸無水物 (Acetic anhydride) にてアセチル-コデイン (Acetylcodeine), $C_{17}H_{17}NO(OCH_3) \cdot OAc$ を與ふ。

モルフィンがフェナントレンの誘導體たるが如き觀あるは注目すべきことなり何となれば此炭化水素の誘導體は天然に多く遭遇せざる所なるを以てなり、モルフィンを亞鉛末と乾溜する時はピリヂン、キノリン及び他の物質と共に多量のフェナントレンを得。

アポモルノイン(Apomorphine), $C_{17}H_{17}NO_2$, モルフィンの鹽酸鹽を濃鹽酸と $140-150^{\circ}$ に熱する時に水と共に生成す。その鹽酸鹽は吐劑として醫藥に供せらる。

第三十六章

アミノ酸, 尿酸及びその關係化合物

アミノ酸は(グリシン(363頁)は其一例なり)生理學上極めて重要な物質なり。その多くは動植物體の甚だ複雑なる組成分所謂蛋白質(Proteins)を酸, アルカリ或は消化酵素にて加水分解して得らる。此理由により蛋白質は比較的簡單なるアミノ酸の數多の分子より有機體内に於て構成せられたるものと信ぜらる。

今日まで天然物より得られたるアミノ酸は著しくその型を異にす、而して夫等の中より各種類の代表者を擧ぐるを得次に述ぶるものは其比較的重要なものなり：—

グリシン及びその同族體(アラニン, リウシン, イソ-リウシン)

アルキル-アミノ酸(サルコシン, ベタイン)

二アミノ脂肪酸(オルニチン, リジン)

一アミノ二カルボン酸(アスパラギン酸, グルタミン酸)

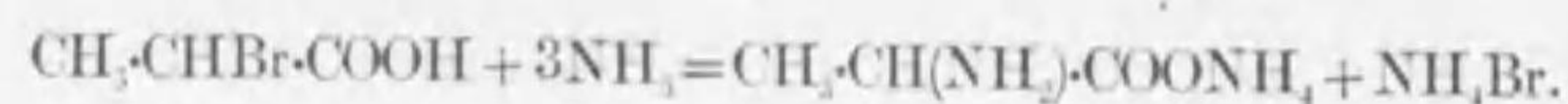
閉鎖を有するアミノ酸(チロシン, トリプトファン)

或場合に於て蛋白質は殆んど全部唯一種のアミノ酸に變ず; 然れども通則としては加水分解の生成物はアミノ酸類の複雑なる(十種或はそれ以上の)混合物にしてその各成分の分離は甚だ困難なる作業なり。このことは混合物の複雑なるに因ると雖尙特にアミノ酸の性質に因るものなり。此等の化合物は一般に水に極めて溶解易く、エーテル及び他の水と混和せざる溶媒に不溶性なり; 故に水溶液より此等物質を抽

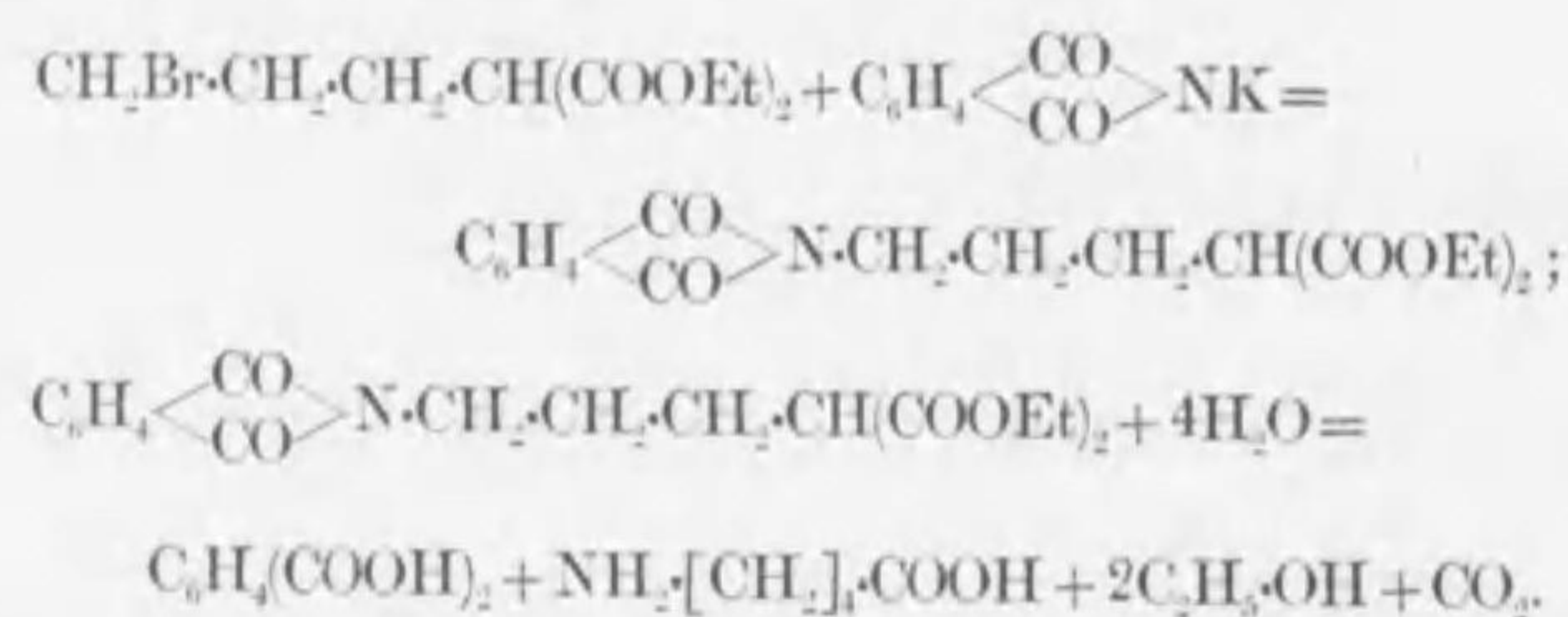
出ること能はず；尙蒸溜するを得ず而して不純なる時は容易に結晶せず。此等の物質に關する化學は近年非常なる進歩をなしたるが主としてエミル・フィッシャー氏 (E. Fischer) の研究に負ふ所のものなり。アミノ酸の合成的製法も改善せられ、蛋白質の加水分解生成物の分離及び単離の新方法も考案せられたり。

比較的重要な合成法は次の如し：—

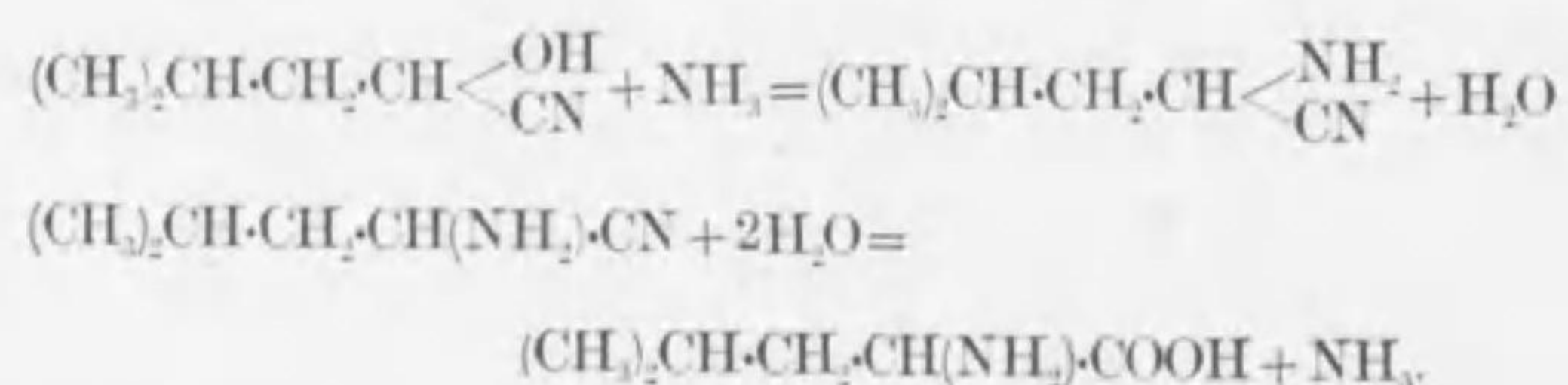
ハロゲン酸 (182, 184頁) を酒精アムモニアにて處理す、



ハロゲン酸のエステルをカリウム-フタルイミドにて處理し生成物を約 200° に於て鹽酸にて加水分解す、(532頁参照)、



アルデヒド或はケトンのシヤン-ヒドリンを計算量のアムモニアにて處理し、生ぜるアミノ酸のニトリルを鹽酸にて加水分解す、



アミノ酸は指示薬に對して中性なり、同一或は異なるアミノ酸の分子内に於ける -COOH 基及び NH₂ 基が互に中和すること恰も酸とアミ

ンとに於けるが如くなるを以て、事實鹽と見做し得べし、是を以てアミノ酸を鹽酸の如き強酸にて處理する時は鹽化水素鹽を生ず、例へばグリシン鹽化水素鹽 (363頁) の如し；アミノ酸は又銅グリシン (363頁) の如き金屬鹽を生ず。多くのアミノ酸は甘味を有す。

アミノ酸のエステルは通常のエステル化の方法にて製せらる、即ちアミノ酸を過剰のアルコール中に溶かし其溶液に鹽化水素を通するなり。此等の條件下に エステルの鹽化水素鹽を生ず、されどこの生成物を冷却して苛性加里の溶液にて處理する時は鹽化水素鹽は分解す。此等のエステルはアミノ酸類とは異りてエーテルに溶解す；されば遊離せるエステルの溶液を直ちにエーテルにて抽出し油状のエステルを得べし、後之を大なる減壓下にて蒸溜して精製す。是を以てアミノ酸のエステルは甚だ重要なものなり；即ち之によりて蛋白質の加水分解生成物中よりアミノ酸を抽出し又ある程度迄此等を互に分離し得べし。

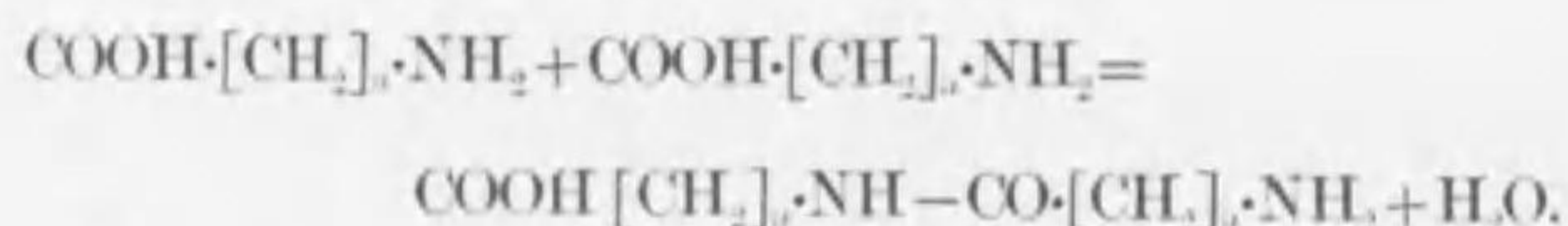
天然物より得たるアミノ酸はグリシンを除き、すべて光學的に活性あり之に反し合成的に得たるものは勿論 dl-混合物なり。かゝる dl-混合物は次の方法によりて左右體晶的成分に分割することを得：— アミノ酸を ショツテン 及びパウマン氏方法 (525頁) にてベンゾイル誘導體 C₆H₅·CO·NH·[CH₂]_n·COOH に變ず。之によりてアミノ基は鹽基性を失ひ最早カルボキシル基を中和せず。ベンゾイル化せる酸は稍強き酸なるが故にアルカロイドの如き鹽基と鹽を作る。夫故ベンゾイルアミノ酸は光學的活性鹽基と化合す従つて生成物を通常の方法 (303頁) にて分割するを得べし。

此等の鹽類より再生せられたる d-及び l-ベンゾイルアミノ酸を加

水分解して夫々 *d*-及び *l*-アミノ酸に復歸せしむることを得。

斯くして數多の *dl*-アミノ酸を合成し後之を光學的活性の化合物に分割して蛋白質より生ずるものと同一のものを製し得べし。

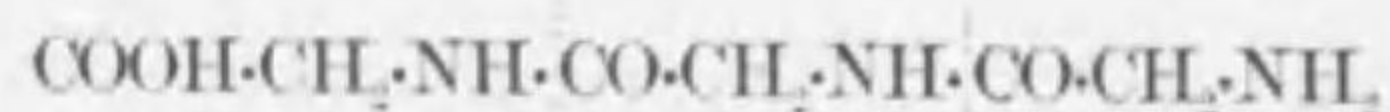
天然蛋白質は恐らく同一或は異なる大多數のアミノ酸分子の水を分離して相結合せるものなるべきことは已に記述したる所なり。斯の如き縮合の第一階段は次の一般式にて表し得べし。



斯くの如くしてアミノ酸の二分子より得たる生成物を二ペプチド (Dipeptide) と稱す；二ペプチドは他の同一或は異なる酸の一分子と更に縮合せしめて三ペプチドに變じ得、以下追て斯くの如し。

蛋白質の本性を闡明せんがためにエミル・フィッシャー氏は上記の如き縮合を行へり、而してその方法は次の如し：— グリシンのエチルエステルは水の存在下に自然分解をなし構造 $\begin{array}{c} \text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO} \\ | \\ \text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH} \end{array}$ なるグリシン無水物 (或は二ケトピペラジン) を生ず。この生成物は濃濃酸によりて加水分解しグリシル-グリシン $\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ の鹽化水素鹽を生ず。

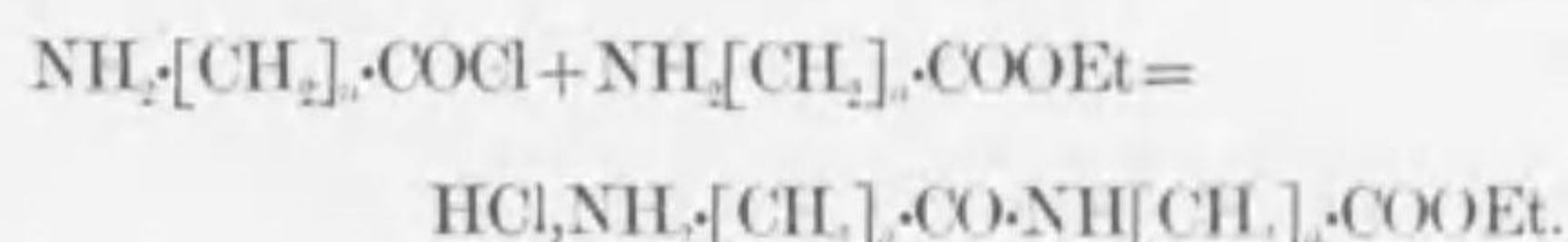
この二ペプチドなるグリシル-グリシン (或はそのエステル) を鹽化クロル-アセチルにて處理すれば $\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ なる構造の化合物を生ず後者は濃アムモニアによりて三ペプチドとなる。



この三ペプチドを順次に鹽化クロル-アセチル及びアムモニアにて處

理すれば四ペプチドとなる；この操作を繰返してアミノ基の水素一原子を $-\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ 基にて置換し行くを得べし。

他の方法に於てはアミノ酸を鹽化アセチル溶液中にて五鹽化磷にて處理し、かくして生ずる酸鹽化物をアミノ酸のエステルと作用せしむ、



生成物は更に次の縮合の出發點となる。

以上示せる如き方法にて生ぜしめたる最も複雑なる化合物は十八ペプチド (Octadecapeptide) にして十五箇のグリシル即ち $-\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}-$ 基と三箇のリュシル即ち $-\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\cdot\text{CO}-$ 基 (622頁) とを含む；此化合物は 1213 なる分子量を有し、 $\text{NH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\cdot\text{CO}\cdot[\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}]_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\cdot\text{CO}\cdot[\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}]_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\cdot\text{CO}\cdot[\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}]_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ なる構造を有す。この物は多くの點に關して天然の蛋白質 (643頁) に類似す是を以てその合成は極めて興味あるものなり。

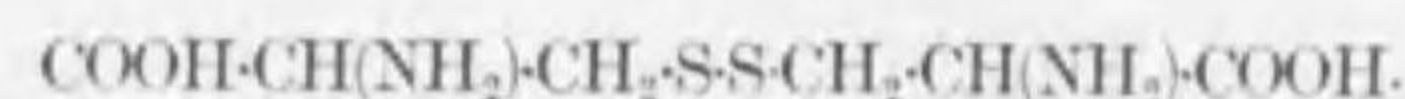
グリシン及びその同族體

蛋白質より得らるゝ最も簡單なるアミノ酸——即ちグリシン (アミノ醋酸)——につきては已に記述せり；このものは膠或はゼラチンを稀硫酸にて加水分解する時に比較的少量に生成す。

dl-アラニン (*dl*-Alanine, Alanin) $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$ (α -アミノ-プロピオン酸) 及びその異性體なる β -アミノ-プロピオン酸 $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ は相當するブロム-プロピオン酸をアムモニアにて處理して製せられたり。此等は其性質グリシンに類似す。

$\overset{\bullet}{d}$ -アラニン^{●●●●}は絹の主成分なるフィブロイン(Fibroin)の加水分解の主要生成物の一なり；このものは既に記せる方法によりて合成的に得られたり。

$\overset{\bullet}{\bullet}$ シスチン(Cystine, *Cystin*) $C_6H_{12}N_2O_4S_2$ は時として尿より沈澱物として分離す、而して又膽石の一成分なり。アラニンの一誘導體にして次の構造を有す、



酪酸及び纈草酸のアミノ誘導體は一般的方法によりて製するを得然れども生理學的に格段の興味なし。

$\overset{\bullet}{l}$ -リウシン(*l*-Leucine, *l*-Leucin) $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ ($\overset{\bullet}{\alpha}$ -アミノイソカプロン酸)は甚だ廣く動物界に分布し、生理學上甚だ重要な物質なり。淋巴腺、脾臟、殊に臍臟中に存在す；チブス其他の疾病の際には肝臟中に極めて多量に存在す。このものは蛋白質の腐敗する時及びヘモグロビン、卵蛋白、及びカゼイン(646頁)の如き蛋白質の加水分解する際生ず、就中カゼインより特に製せらる。

リウシンは輝板狀に結晶し 270°にて熔融す而して注意して熱する時は分解することなくして昇華す；急激に熱すれば分解して正アミルアミン $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot NH_2$ 及び無水炭酸となる。

このものは48分の水中にとけ、アルコールには極めて溶け難し、その鹽酸溶液は右旋性なれども、酸自身の溶液は左旋性なり；重土水と煮沸せばラセミ化す(301, 678頁)。

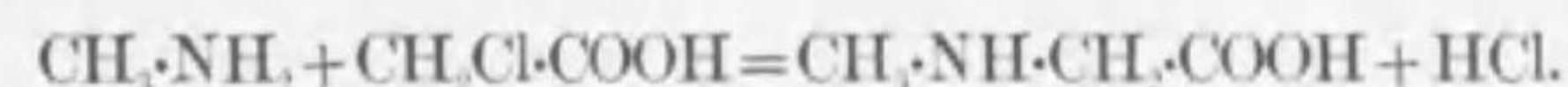
$\overset{\bullet}{dl}$ -リウシンはイソヴァレラルデヒド(618頁)より合成的に製せられそのベンゾイル誘導體の形にてその兩成分に分割せられたり；この方法にて得たる $\overset{\bullet}{l}$ -リウシンは蛋白質より製せるものと同なり。

$\overset{\bullet}{dl}$ -リウシンの溶液を青黴(*Penicillium glaucum*)に接觸せしめおくときは左旋性となる、これ $\overset{\bullet}{d}$ -成分の破壊せらるゝによるなり。

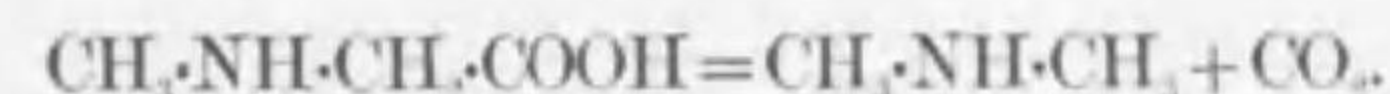
$\overset{\bullet}{d}$ -イソリウシン $CHMeEt \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ ($\overset{\bullet}{\alpha}$ -アミノ $\overset{\bullet}{\beta}$ -メチル纈草酸)は甜菜汁に含まるゝ蛋白質の加水分解によりて生ず、このものは又穀物、馬鈴薯等の蛋白質の加水分解によりて生成す；而して此等の原料をアルコールの製造に使用する時は最初に生ずる $\overset{\bullet}{d}$ -イソリウシンはその中に存在する酵素の作用によりて光學的活性アミル-アルコールに變するなり。 $\overset{\bullet}{l}$ -リウシンは同様の條件の下にインブチル-カルピノル(115頁)を生ず。

$\overset{\bullet}{\bullet}$ アルキル-アミノ酸及び其關係化合物

$\overset{\bullet}{\bullet}$ サルコシン(Sarcosine, *Sarkosin*) $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$ (メチル-グリシン)はクレアチンを重土水と煮沸して(624頁)初めて得られたり(リービヒ氏, 1847)；このものは又カフェインを同様に處理する時に生成す。合成的にはクロル醋酸及びメチル-アミンより製せらる、



サルコシンは210-220°にて融け且つ分解し、二メチル-アミン及び無水炭酸を生ず、



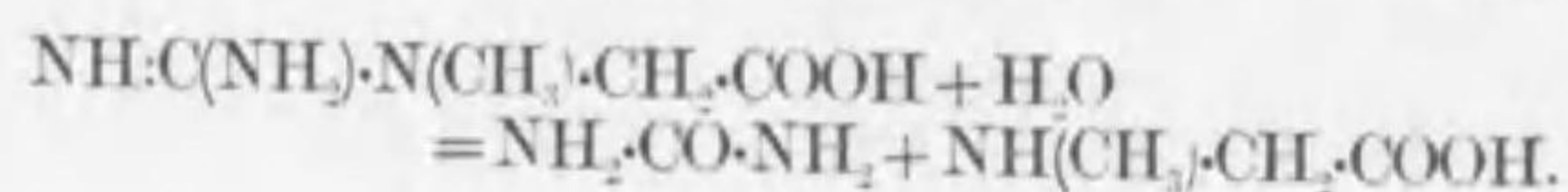
グリシンの如く鹽基性及び酸性を併有し、特性ある鹽例へば硝酸鹽 $C_5H_7NO_3 \cdot HNO_3$ 、及び銅鹽 $(C_5H_7NO_3)_2Cu \cdot 2H_2O$ の如きものを生ず。

$\overset{\bullet}{\bullet}$ クレアチン(Creatine, *Kreatin*) $NH \cdot C(NH_2) \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$ は筋、神經及び血液中及び又多量に肉精中に見出さるゝ甚だ重要な物質な

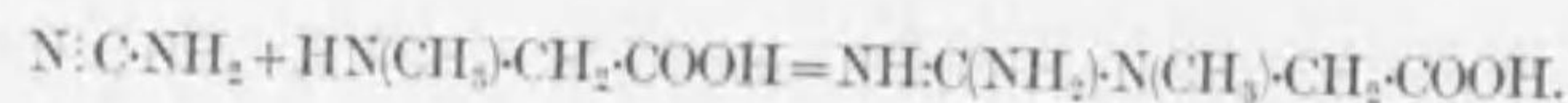
り而して實に 1834年 シェブリエル氏 (Chevreul) によりて後者より分取せられたり。筋は約 0.3% のクレアチンを含有す而して計算によれば成人の全筋は此物質の 90-100 瓦以上を含有すと。クレアチンなる名は肉 (*meat*) より誘導せられたるものなり。

製法. 肉精 (40瓦) を水 (800瓦) に溶解し而して最早沈澱の生ぜざるに至るまで鹽基性醋酸鉛を添加す; 濾液に 硫化水素を通じて鉛を除去し濾過したる後約 40cc. に至るまで濃厚にす。析出する結晶を稀アルコール (88%) にて洗滌し水より結晶せしめて精製す。

クレアチンは水より一分子の水を含有する柱状結晶となりて析出す; 水には可なり溶解するもアルコールには甚だ溶解難し。中性反應を呈し苦味を有す而して酸の一當量と鹽類を造る、されど酸性を有するものゝ如く見えす。酸類と共に蒸發する時はクレアチニン (下を見よ) に變ず而して重土水と熱すれば分解して尿素及びサルコシンとなる、



クレアチンはシヤナミ F (357頁) とサルコシンとをアルコール溶液中にて熱して合成的に製せられたり、



クレアチニン (Creatinine, *Kreatinin*) $\text{NH}_2\text{C} \begin{matrix} \text{NH} \text{---} \text{CO} \\ | \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2 \end{matrix}$ はクレアチンより製するを得又アルカリ類によりて再びクレアチンに變じ得べし。此物は多量に尿 (約 0.25%) 中に見出さる尙勞働後の筋中に存在す; 此等兩場合に於て恐らくクレアチンより生成するなるべし。

クレアチニンはクレアチンより一層よく水に溶解す; 此物は強き鹽基にして鹽化水素鹽 $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_2\text{HCl}$ の如き鹽類を造る。

此物の水溶液に鹽化亞鉛を加ふるときは甚だ特徴ある難溶性化合物 $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_2)_2\text{ZnCl}_2$ は細針状をなして析出す而して此化合物はクレアチニンの定量に使用せらる。クレアチニンはフェーリング氏溶液 (Fehling's solution) (280頁) を還元す而して磷モリブデン酸とは黄色結晶性沈澱を與ふ。

ベテイン (Betaine, *Betaïn*) $\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ (オキシニウリン) 或はリシン (Oxynurine or Lycine), はサルコシン或はグリシンの誘導體と見做さるゝものなり。甜菜中に存在し (シヤイブレル氏 Scheibler), 甜菜糖製造の際の副産物として多量に得らる; このものは又ある種子、殊に綿樹の種子の中に存在す。

製法. 蔗糖を抽出したる後の母液を重土水と十二時間煮沸す其後二酸化炭素をを通じてバリウムを沈澱せしめ、濾液を蒸發乾涸す。残渣をアルコールにて抽出し、アルコール溶液を鹽化亞鉛にて沈澱せしむ。然る後生ぜる結晶性沈澱 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{Zn}$ を重土水にて分解し濾液を硫酸にて處理してバリウムを全く除去す、之を蒸發して少容となせばベテイン鹽化物は結晶となりて析出す。

ベテインは極めて水に溶解易く特性ある鹽を生ず、鹽化物 $\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ は其例なり。ベテインは 100° に熱すれば $\begin{matrix} \text{CO}\cdot\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O}\text{---}\text{N}(\text{CH}_3)_3 \end{matrix}$ なる構造の鹽に變ず; 然れども更に高き温度に於ては分解して三メチルアミンを溜出す。

ベテイン鹽化物はクロル醋酸及び三メチルアミンを水溶液中にて熱して合成的に製せられたり、



ムスカリン (Muscarine, *Muscarin*) $\text{CHO}\cdot\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ はベテインと

密接の関係あるアルデヒドなり、このものは毒菌 (*Agaricus muscarius*) 中よりシューミーデベルヒ (Schmiedeleberg) 及びコツペ (Koppe) の二氏によりて発見せられたるものにして腐敗せる魚類中にも存在す。強き鹽基にして、極めて有毒殊に心臓を侵す。その構造はコリンを硝酸にて酸化する時に此物を生ずるの事實によりて證明せらる。

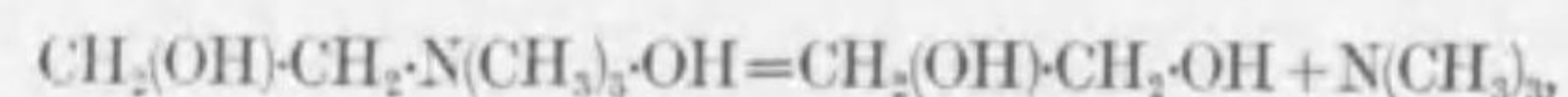
コリン (Choline, *Cholin*) $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{OH}$ (水酸化ヒドロキシエチル-三メチル-アムモニウム) は屢々シンカリウム或はビリニウリン (Sinkaline or Bilincurine) と呼ばるゝものにしてベテインに關係せるアルコールなり。このものはレシチンの分解生成物の一にして廣く植物界及び動物界に分布す。ストレッケル氏 (Strecker) によりて膽汁 (*gall*) 中に発見せられ、バイヤー氏 (Baeyer) によりて其構造が確定せられたるものなり。

コリンは忽布の中及び芥子實中のアルカロイド、シナピン (*Sinapine*) 中に存在す；又屍體中に腐敗によりて生成す。

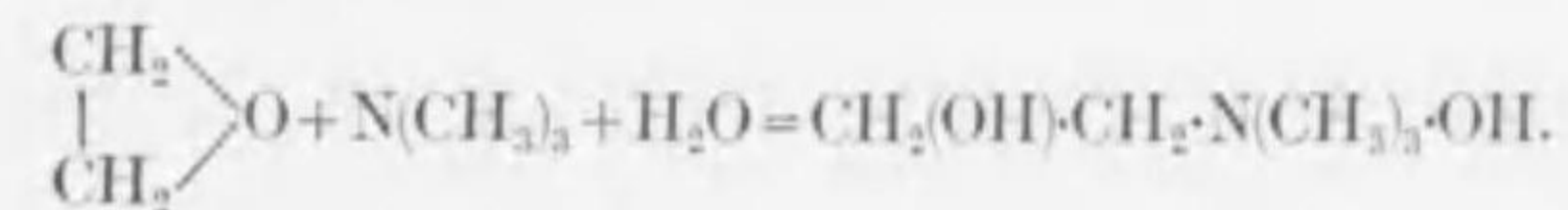
製法——レシチンを重土水と共に一時間煮沸す；然る後バリウムを無水炭酸にて沈澱せしめ濾液を蒸發し殘渣を無水アルコールにて抽出す。アルコール抽出物を鹽化白金と混じ、そのために結晶狀に分離する。コリンの鹽化白金鹽を集め之を水に溶かし、硫化水素を通じて分解す。硫化白金より濾し去りたる濾液を蒸發すればコリンの鹽化物 $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NOCl}$ を得。

コリンは強アルカリ性の第四級鹽基なり；其特性ある鹽は鹽化白金鹽 ($\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N})\text{O}_2\text{PtCl}_6$ にして水より板狀に結晶す。

コリンの濃水溶液を煮沸すればグリコル及び三メチル-アミンを生ず、

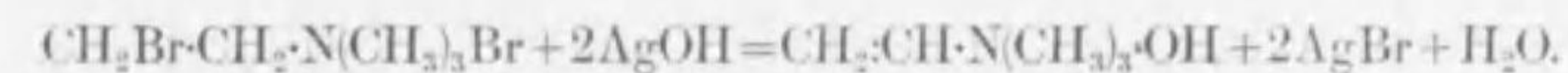


この分解はこの物質の構造を明示するものなり。コリンはウールツ氏 (Wurtz) によりて始めて次の如くして合成せられたり、即ち酸化エチレンの水溶液を三メチル-アミンと共に蒸發したり、



ニウリン (Neurine, *Neurin*) $\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{OH}$ はコリンを重土水と熱する時に生ず、又レシチンの分解生成物にして死後バクテリアの作用によりて生ずること明なり。このものは極めて有毒にして、ある種の蛋白質にバクテリアの作用によりて生ずる重要なプトマイン (629頁) の一種なり。

ニウリンは合成的に製造せられたり。コリンを臭化水素酸と共に熱すれば二箇のヒドロキシル基は二箇の臭素原子にて置換せらる、その生成物 $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ を水酸化銀にて處理すればニウリンを生ず、



d-オルニチン (*d*-Ornithine, *d*-Ornithin), $\text{NH}_2\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$ (*α*-二アミノ-纈草酸) はアルギニン (Arginine) の加水分解によりて生じ、極めて多くの動物性及び植物性蛋白質の分解生成物中に存在す。

リシン (Lysine, *Lysin*), $\text{NH}_2\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$, *αε*-二アミノ-カプロン酸はカゼイン、卵蛋白、及び他の蛋白質類の加水分解生成物中に存在す。此等二箇の二アミノ酸は腐敗バクテリアの存在に於てプトマイン (四メチレン-二アミン及び五メチレン-二アミン) に變ず。

アミノ二カルボン酸類

l-アスパラギン (*l*-Asparagine *l*-Asparagin), $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}$

OH, 即ちアミノ琥珀酸(アスパラギン酸)の一アミドは蛋白質の分解によりて生ず。このものは多くの植物殊にアスパラガス(西洋ウド)中及び蠶豆、豌豆及びハウチバマメの幼芽中に存在す、而してこのものより水にて抽出して得らる。水には容易に溶くれどもアルコール及びエーテルには僅に溶く。酸或はアルカリにて処理する時はL-アスパラギン酸に變ず。

d-アスパラギンはL-アスパラギンと共にハウチバマメの幼芽中に存在す。

d-及びL-アスパラギンの等量の水溶液を蒸發する時に二箇の活性變形は別々に結晶シラセミ化合物(296頁)を生ぜざることは注目に値す。

d-グルタミン酸 (*d*-Glutamic acid, *d*-Glutaminsäure), $\text{COOH}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ (アミノ-グルタル酸) は種々の植物の發芽せる種子中に存在し、カゼインの加水分解による重要な生成物なり。

閉鎖を有するアミノ酸

チロシン (Tyrosine, *Tyrosin*), $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$ 或は *p*-ヒドロキシ-フェニル- α -アミノ-プロピオン酸は種々の蛋白質の分解する際に生ず。このものはある種の病氣に罹れる肝臓中に又脾臓、膵臓、及び乾酪(この名は乾酪, *typos* より來る)中に見出さる。リービッヒ氏(Liebig)は1846年に乾酪を苛性加里と熔融して始めて之を製したり。チロシンは水及びアルコールに溶解難く、エーテルには殆んど不溶なり; 酸及び鹽基と化合して鹽を生ず。其水溶液を硝酸第二水銀にて處理すれば黄色沈澱を生じ、この沈澱を更に稀硝酸と煮沸すれば強赤色を呈す; この反應はチロシンの鋭敏なる檢出法として使用せらる。

チロシンは270°にて分解し無水炭酸及び *p*-ヒドロキシ-フェニル-エーテル-アミン $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ となる、若し又苛性加里と熔融すれば *p*-ヒドロキシ安息酸(548頁)、醋酸及びアムモニアを生ず。

チロシンは次の方法にて合成せられたり:—フェニル-アセト-アルデヒド(537頁)をシアン化水素と作用せしむればフェニル乳酸のニトリル $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{O})\cdot\text{CN}$ を生ず、このものをアルコール性アムモニアにて處理すればフェニル- α -アミノ-プロピオン酸のニトリル $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CN}$ を與ふ; このニトリルを加水分解すればフェニル- α -アミノ-プロピオン酸(フェニル-アラニン) $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$ を生ず。

硝酸はこのアミノ酸を *p*-ニトロ-フェニル- α -アミノ-プロピオン酸 $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$ に變ず、之より還元によりて相當するアミノ-フェニル- α -アミノ-プロピオン酸を得; 後者を亞硝酸にて處理してチロシンを得。

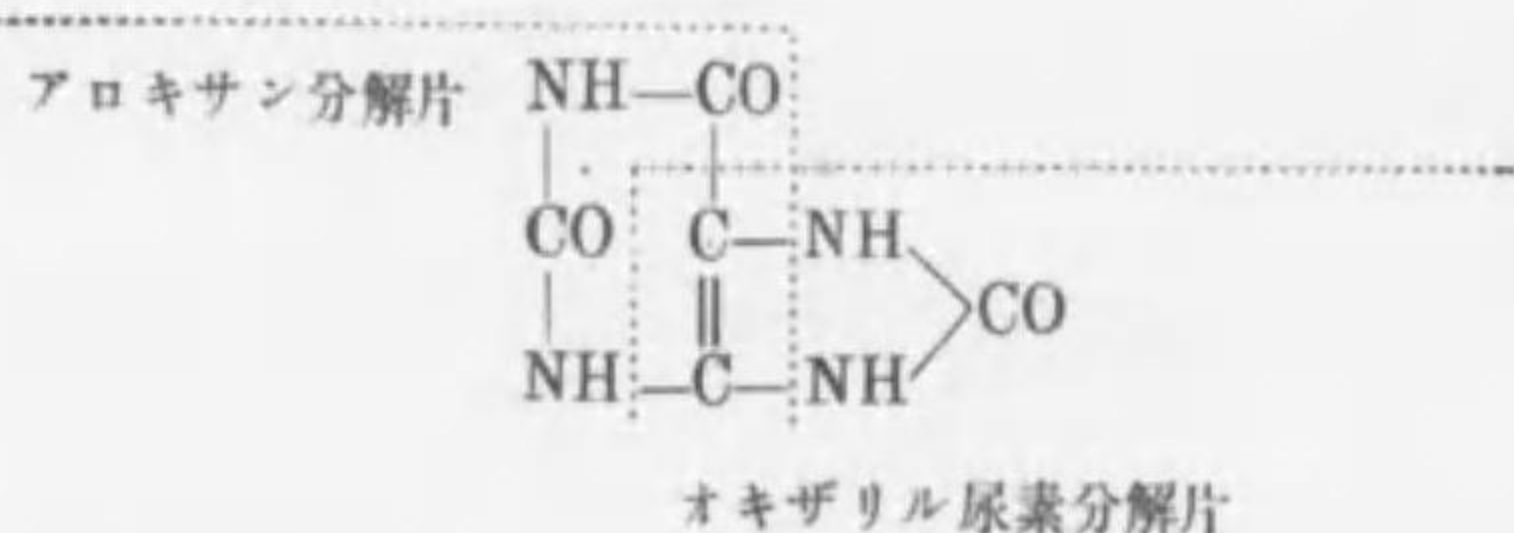
L-トリプトファン (*l*-Tryptophane) はインドール $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ より誘導せられたるアミノ酸にして、その構造は次式によりて表はさる、

$\text{NH}\left\langle\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}\right\rangle\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$. このものは卵及び血液の蛋白質の分解生成物にして、腐敗バクテリアの作用によりてインドール醋酸 $\text{NH}\left\langle\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}\right\rangle\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ に變ず。

プトマイン類或はトキシシン類 (Ptomaines or Toxines, *Plomaine*) アミノ酸の多くは種々の腐敗バクテリアの作用を受け甚だ有毒なる鹽基性物質に變ず、ニウリンは其一例にしてプトマイン類として分類せらる。是を以て魚、肉及他の蛋白質を含有する動物質の腐敗に際しては此化合物を生ず、かゝる腐敗物質の毒作用は實にプトマインの存在に基づくなり。

は二ウレイド類(Di-ureides)として分類せらる、ウレイドとは尿素の二-アシデル(Di-acidyl) (或は二-アシル Di-acyl) 誘導體に與へられたる名稱なり; アセチル尿素 $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ の如き一ウレイドも亦既に屬す。

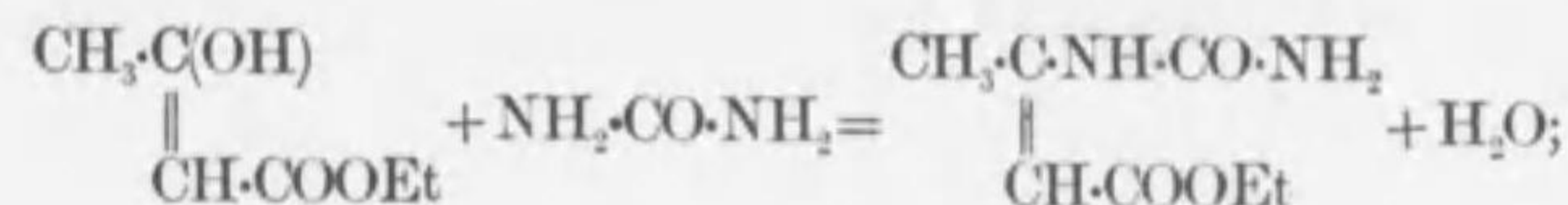
上記及び他の尿酸の分解生成物の構造及び關係が明白となれるを以て(其大部分はバイヤー氏の研究による)この酸に對して實らしき構造式を提出し得るに至れり。果然 1875年メヂクス氏(Medicus)は尿酸の構造式を公表したり下に掲ぐる氏の式は三箇の酸化生成物即ちオキサリル尿素, アロキサン及び尿素の生成をよく説明するを見るべし,



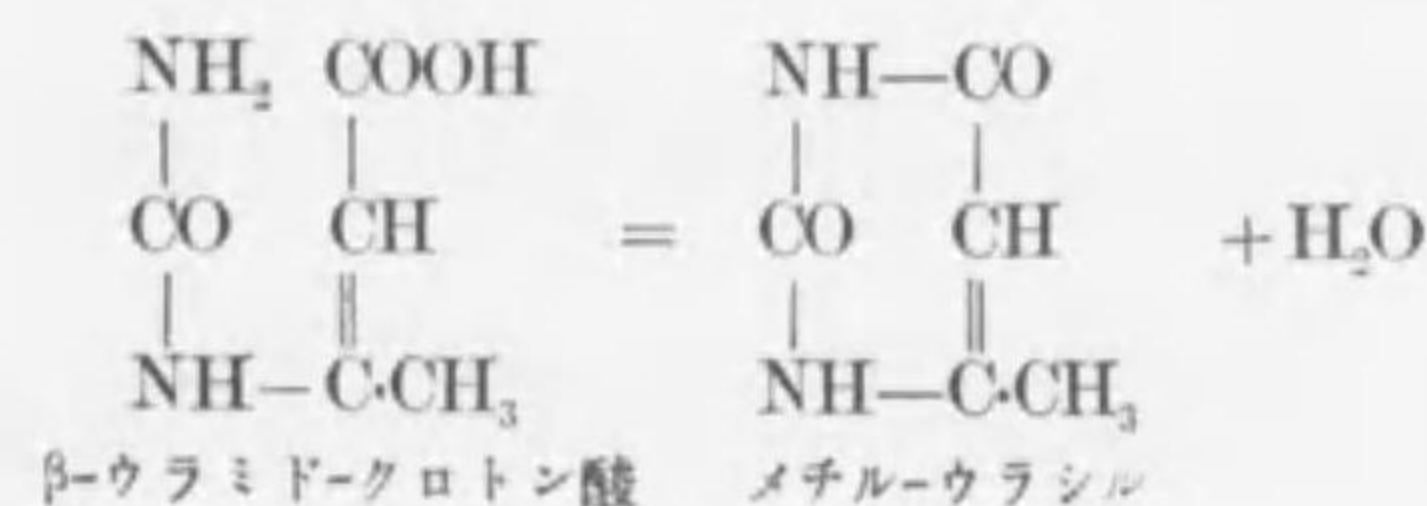
この式は最後にベーレンド(Behrend)及びルーゼン(Roosen)兩氏の尿酸の合成によりて確定せられたり又尿酸及び他の數種の重要な天然化合物間の關係はエミル-フィッシャー氏(Emil Fischer)の光輝燦爛たる研究によりて明白となるに至れり、氏は尿酸の外 カフェイン, テオブロミン及び多くの關係物質を合成したり。

尿酸の合成. 尿酸の重要な最初の合成はベーレンド及びルーゼン兩氏により次の方法にて行はれたり:—アセト醋酸エチル*と尿素とを縮合せしめてβ-ウラミド-クロトン酸エチルを生ぜしむ,

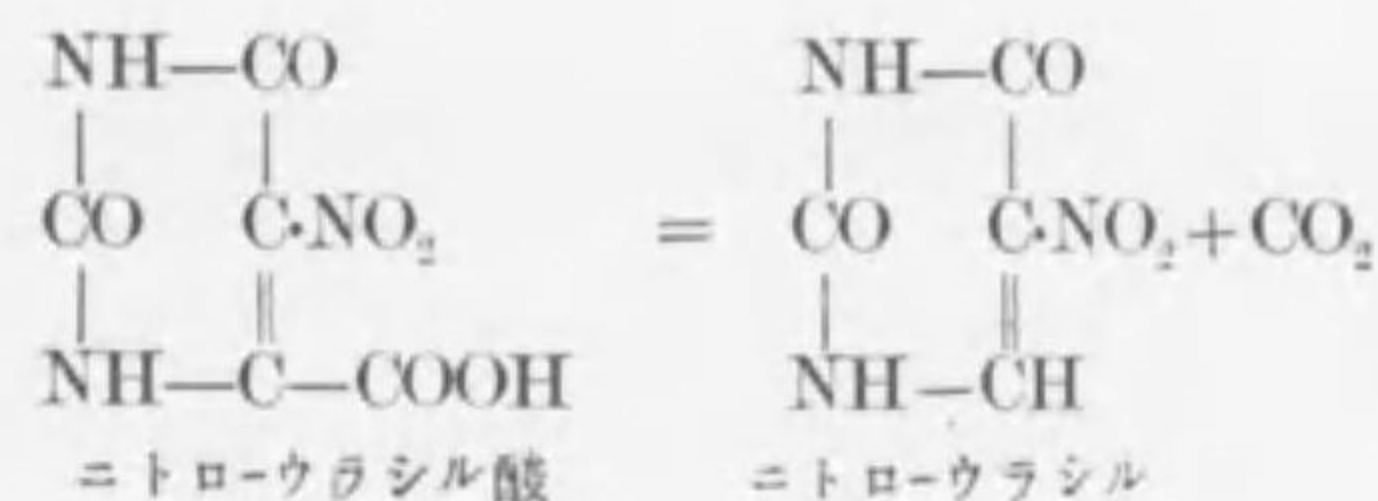
*この反應に於てはアセト醋酸エチル $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{COOEt}$ は恐らく先づエノル型の異性體 $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOEt}$ (222頁)に變するならん。



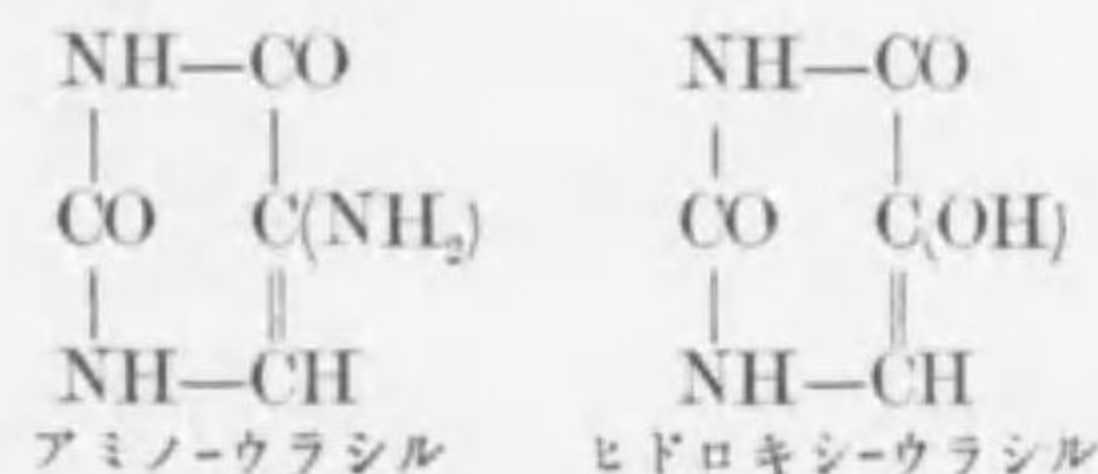
此エステル加水分解によりて得らるゝ相當する酸即ちβ-ウラミド-クロトン酸(β-Uramidocrotonic acid)は容易に水を失ひてメチル-ウラシル(Methyl-uracil)を作る,



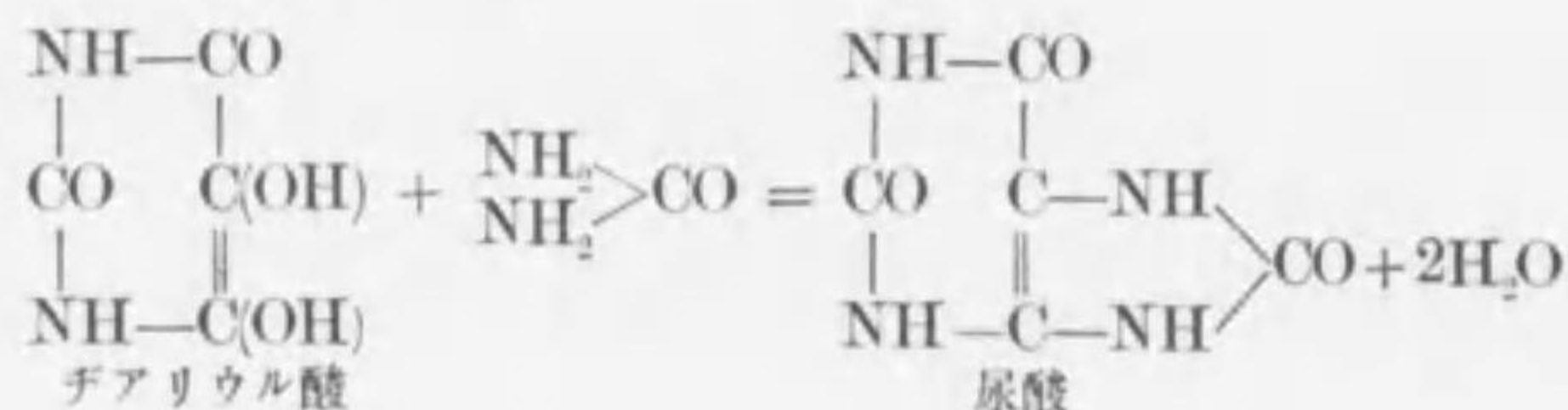
メチル-ウラシルを硝酸にて處理すればメチル基はカルボキシル基に酸化せられ同時に水素原子はニトロ基にて置換せらる。かくして生ぜるニトロ-ウラシル酸は沸騰せるアルカリ溶液により分解してニトロ-ウラシルを生ず,



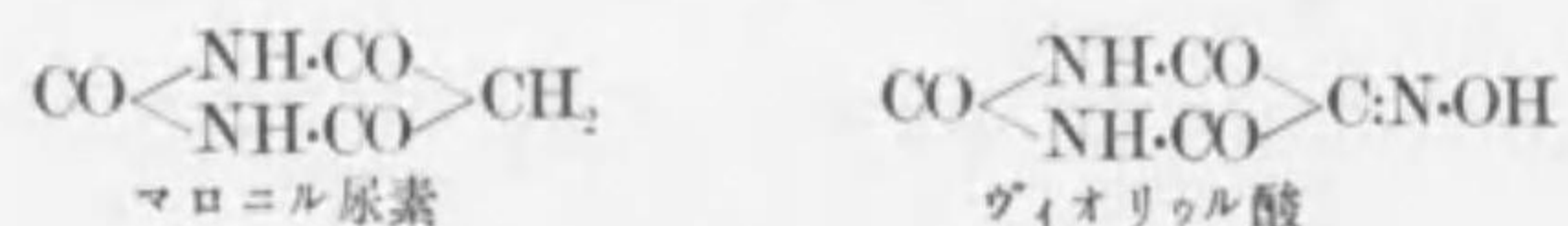
ニトロ-ウラシルを錫及び鹽酸にて處理すればアミノ-ウラシル及びヒドロキシ-ウラシルの混合物を生ず,



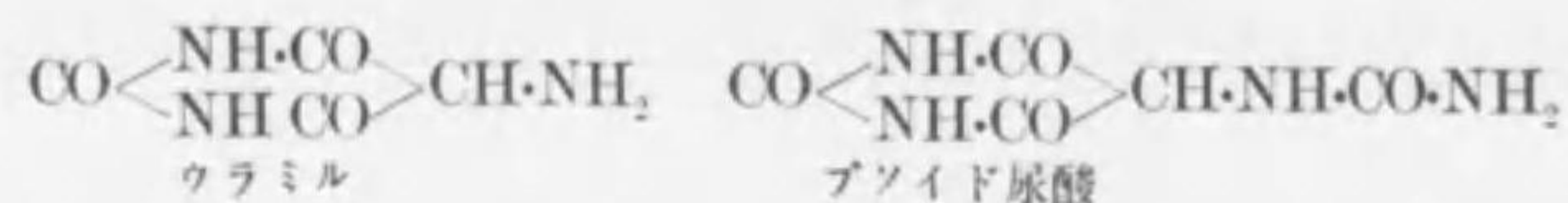
臭素水はヒドロキシ-ウラシルを酸化して二ヒドロキシ-ウラシル(チアリウル酸, Dialuric acid, *Dialursäure*)となす, このものを尿素及び硫酸と熱すれば尿酸を生ず,



他の尿酸合成法はエミル-フィツジャー氏の完成せるものにして次の如し:—尿素をマロン酸と共に熱して得らるゝ二ウレイド(632頁)なるマロニル尿素(バルピチウル酸 Barbituric acid)を亞硝酸にて処理しグイオリッル酸* (Violuric acid) に變ぜしむ,



還元せばグイオリッル酸はウラミルとなり, このものは水溶液中にてシヤン酸カリウムと作用してブソイド尿酸*を生ず,



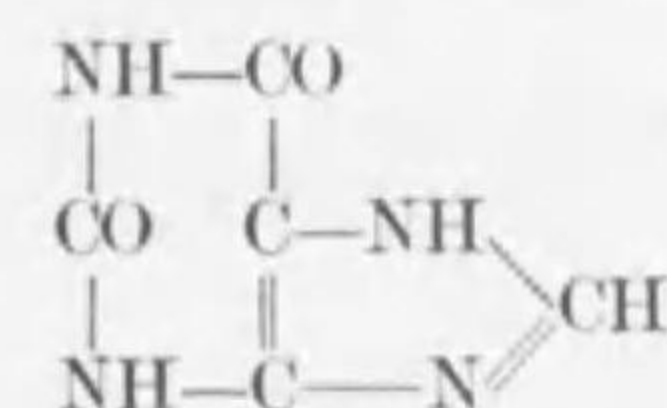
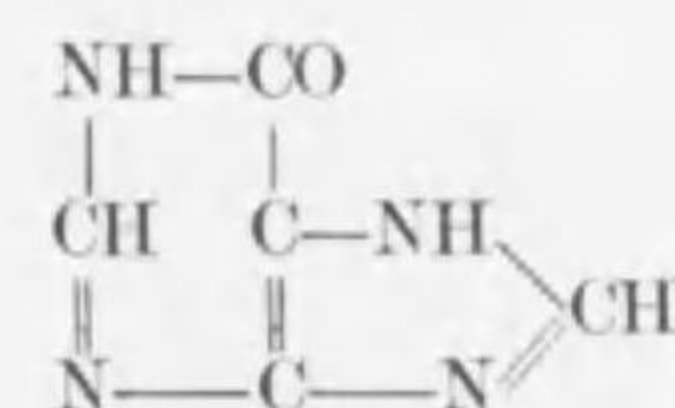
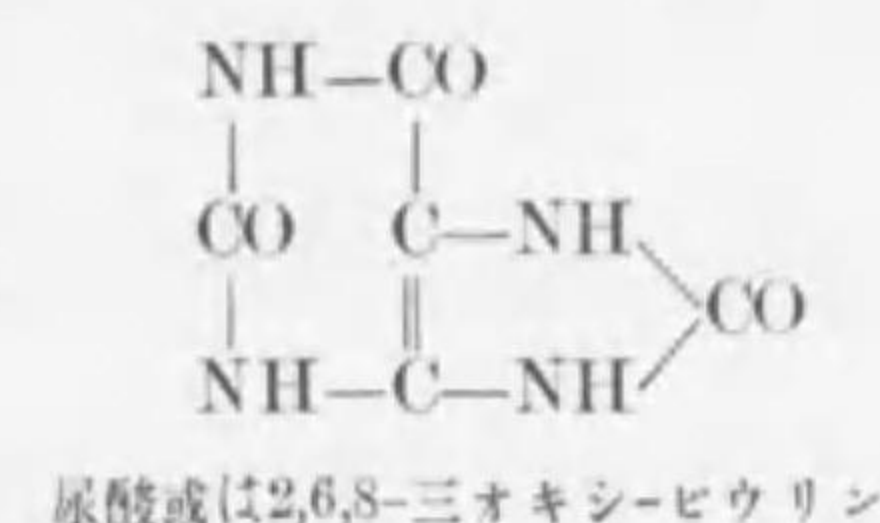
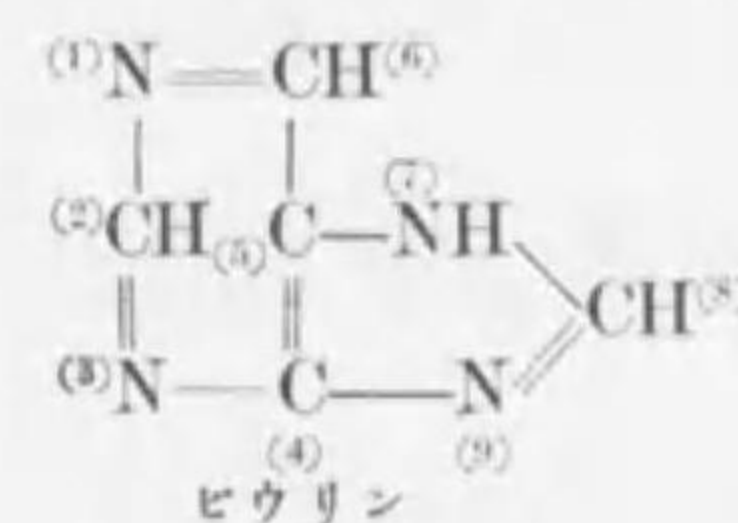
この酸を鹽酸と熱するか或は蓆酸と共に熔融せば水を失ひて尿酸となる.

二エチル-マロニル尿素 $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH-CO} \\ \diagdown \quad / \\ \text{NH-CO} \\ \diagup \quad \backslash \\ \text{CO} \quad \text{CH-NEt}_2 \end{array}$ は 191°にて融くる結晶

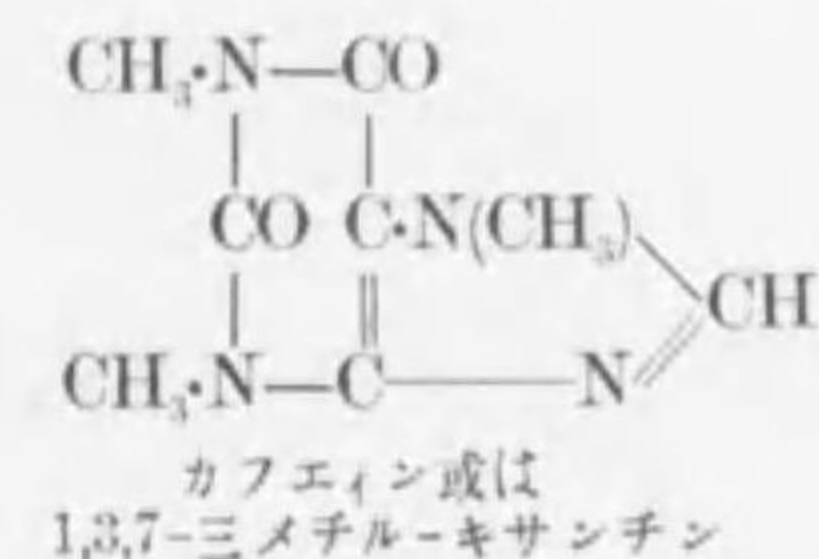
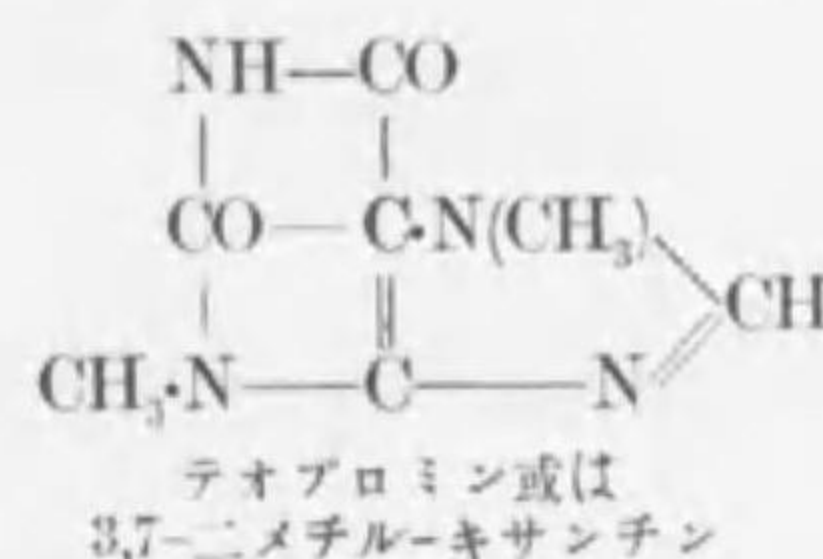
*バルピチウル酸, グイオリッル酸, ブソイド尿酸及び尿酸はパラバン酸(631頁脚註)の如く明にカルボン酸に非ず, 而してその金屬誘導體の生成はラクタム基 $-\text{CO-NH}-$ がラクチム基 $-\text{C(OH):N}-$ に變化する異性的變化の後に行はるゝならん(222頁参照). 此等化合物の他の多くの反應も同様に説明せらる; 例へばブソイド尿酸は先づエノル型 $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH-CO} \\ \diagdown \quad / \\ \text{NH-C(OH)} \\ \diagup \quad \backslash \\ \text{CO} \quad \text{C-NH-CO-NH}_2 \end{array}$ に變じ, 次に簡單なる反應によりて尿酸に變するなるべし. 上に命名せる物質は事實上ケト化合物なるか或はヒドロキシ化合物なるかは不明なり.

性化合物にしてヴェロナール(Veronal)の名にて催眠薬に用ひらる.

ピウリン誘導體:—尿酸及び他の重要な天然生成物はエミル-フィツジャー氏によりて製せられたる物質ピウリンより誘導せられたるものと見做すことを得. この屬の比較的重要なものゝ名稱及び構造式を下に掲ぐ, 数字はピウリン分子中の置換基の位置を示すものなり.

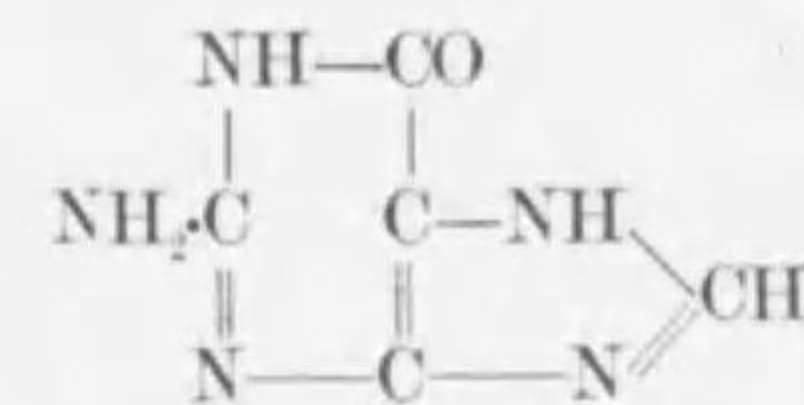
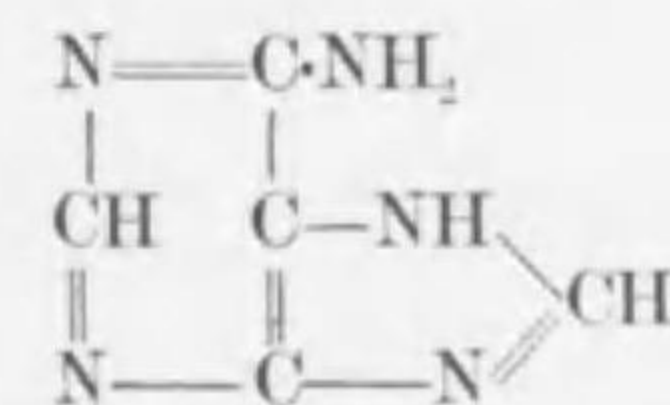


ヒホキサンチン或は6-オキシ-ピウリン キサンチン或は2,6-二オキシ-ピウリン



テオプロミン或は
3,7-二メチル-キサンチン

カフェイン或は
1,3,7-三メチル-キサンチン

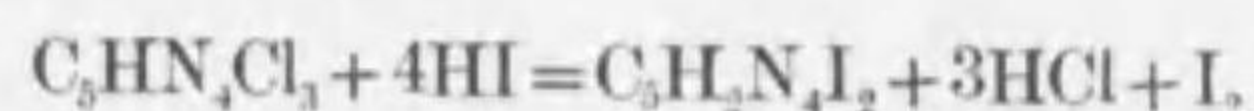


アデニン或は6-アミノ-ピウリン グアニン或は2-アミノ6-オキシ-ピウリン

ピウリン (Purine, *Purin*) $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4$ は三鹽化ピウリンを O^\ominus に於て沃化水素酸にて處理し, 次に斯くして得たる 2,6-二ヨード-ピウリンを水

*前頁の脚註参照.

溶液中にて亜鉛末にて還元す、



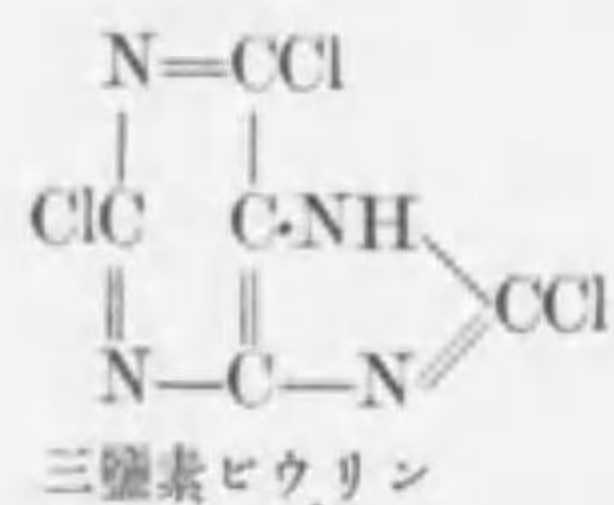
ピウリンは 217° にて融け水に極めて易く、塩基性及び酸性の両性質を有す。

ヒポキサンチン (Hypoxanthine, *Hypoxanthin*) $C_5H_4N_4O$ (サルキン^{●●●●}或は 6-オキシ-ピウリン^{●●●●●●}) は通常キサンチンと伴ひ血液及び尿の中に又筋、脾、肝臓、膵、及び骨髄の中に見出さる。このものは水に溶解し難けれども酸及びアルカリには容易に溶く、アデニンより下記の如くして得らる。

キサンチン (Xanthine, *Xanthin*) 或は 2,6-二オキシ-ピウリン^{●●●●●●} $C_5H_4N_4O_2$ は少量に血液、又肝臓中、及び尿及び尿結石中に存在す；而して又茶中にも存在す。此物はグアニン(638頁)より亜硝酸の作用によりて生成す此際アミノ基は普通の方法*によりて水酸基に變ず。

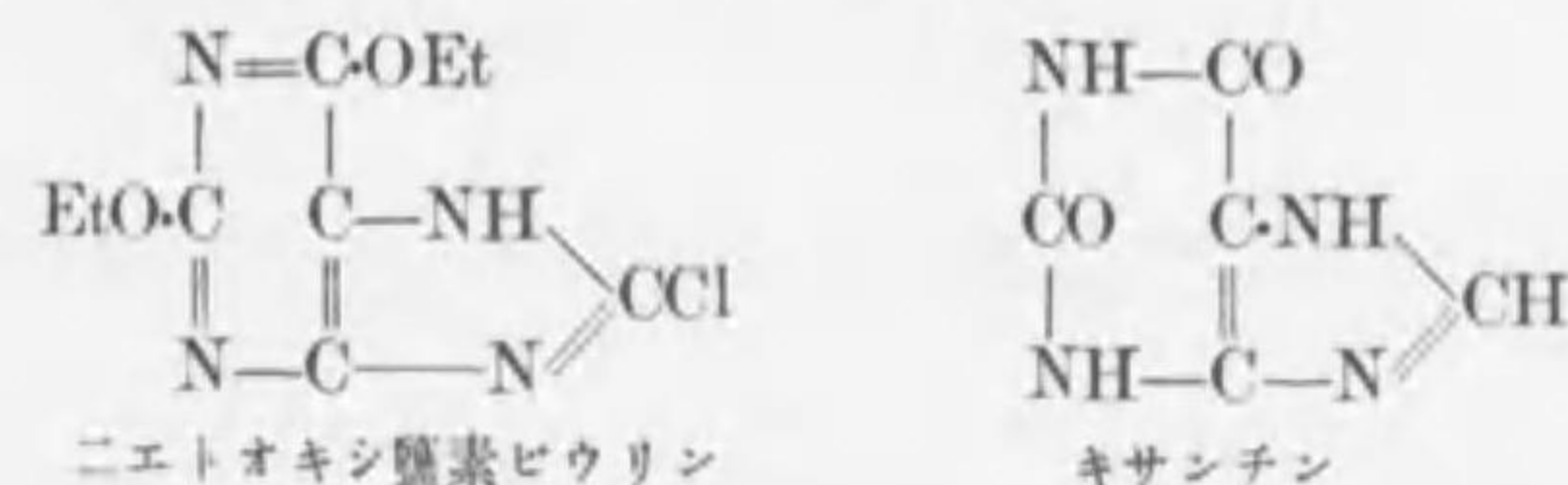
キサンチンは白色無定形の粉末にして水には殆んど溶解せざるも苛性加里液には容易に溶解す；其鉛鹽は之を沃化メチルと熱するときはテオブロミン(637頁)を與ふ。鹽素酸カリウム及び鹽酸にて酸化すれば尿素及びアロキサン(630頁)に分解す。

キサンチンはエミル-フイツシャー氏により次の方法にて合成せられたり：— 尿酸を 160° に於て酸鹽化磷にて處理すれば 2,6,8-三鹽素ピウリン†を得、



*最初の生成物中の-N:C(OH)-なる基は次に-NH-CO-基に變ずるならん(634頁脚註参照)。
†(634頁脚註参照)。

ナトリウム-エチラートは之を 2,6-二エトオキシ-8-鹽素ピウリン^{●●●●●●●●}に變ず而して之を沃化水素酸にて還元すればキサンチンを得。



カフェイン (Caffeine, *Caffein*) $C_8H_{10}N_4O_2$ (テイン, *Theine* 或はメチル-テオブロミン^{●●●●●●●●}) は珈琲の實(½%)及び茶(2-4%)、コラ(Kola)の果實(2.5%)及び他の植物生成物中に存在す。

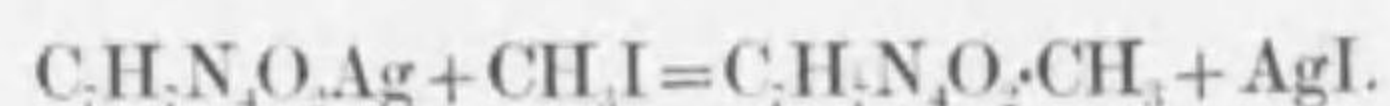
茶(一分)を熱湯(四分)中に浸漬し石灰乳(一分)を加ふ、この混合物を湯浴上にて蒸發乾潤せしむ；後カフェインをクロロフォルムにて抽出し、抽出物を蒸發し、得たる粗製鹽基を水より再結晶せしめて精製す。

カフェインは無色針状に結晶し(1 H₂O), 225° にて融く、更に高き温度に於て分解せずして昇華す；苦味を有し冷水及びアルコールに溶解し難し。カフェインは弱き鹽基にして強酸とのみ鹽を作る；鹽化水素鹽 $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot HCl$ すら水によりて加水分解す。

カフェインの檢出法：— カフェインの痕跡を濃硝酸と共に蒸發すれば黄色の残渣(アマリン酸 *Amalinic acid*)を生ず、このものにアムモニアを加ふれば強紫色となる(ミユレキシド反應)；尿酸も亦この反應を呈す(368頁)。カフェインを鹽素水中に溶し蒸發すれば黄褐色の残渣を生ず之を稀アムモニアに溶解すれば美しき赤紫色の溶液を得。

テオブロミン (Theobromine, *Theobromin*) $C_7H_8N_4O_2$ (3,7-二メチル-キサンチン^{●●●●●●●●}) はココアの實中に存し、その性質カフェインに類似す；酸化銀のアムモニア性溶液にて處理すれば銀テオブロミンを生ず、このも

のは沃化メチルと容易に作用してカフェインを生ず、

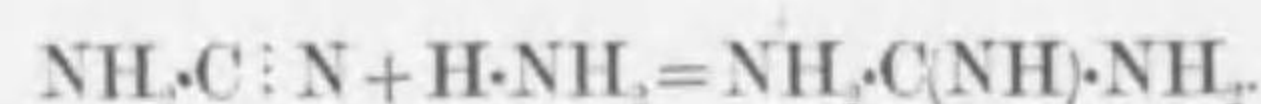


アデニン (Adenine, *Adenin*) 或は 6-アミノ-ピウリン $C_5H_5N_5$ は細胞核より製するを得、されば屢動物繊維の抽出液中に見出さる。此物は水より (3H₂O を取り) 眞珠光澤ある板状に品出す、54° にて無水となる。

此物に亞硝酸を作用せしむるときはアミノ基は水酸基にて置換せられヒポキサンチンに變ず。此物は三鹽素ピウリン(636頁)より合成的に製せられたり、今之をアンモニア溶液にて處理すれば 6-アミノ-2,8-二鹽素ピウリンを生ず次に之を沃化水素酸にて還元せばアデニンとなる。

グアニン (Guanine, *Guanin*) $C_5H_5N_5O$ 或は 2-アミノ-6-オキシ-ピウリンは鳥糞、肝、膵及び動物繊維中に見出さる。此物は無定形の粉末にして酸類と化合して鹽類を造る。亞硝酸にて處理すればキサンチンを生じ鹽素酸カリウム及び鹽酸にて酸化すればパラバン酸(631頁)及びグアニチンを生ず。

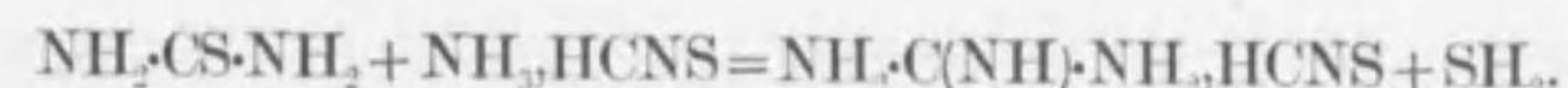
グアニチン (Guanidine, *Guanidin*) 或はイミド尿素 $NH_2 \cdot C(NH) \cdot NH_2$ はグアニンを鹽素酸カリウム及び鹽酸にて酸化して 1861年 ストレツケル氏 (Strecker) によりて初めて製せられたり。此物は沃化シアン* をアンモニアにて處理して合成することを得此際中間生成物としてシヤナミド(357頁)を生ず、



グアニチンを製する最も便利なる方法は硫シアン酸アンモニウムを

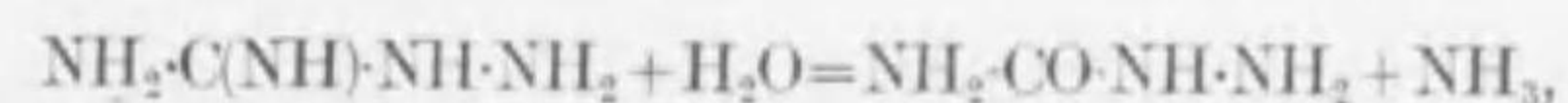
*沃化シアンは沃素及びシアン化第二水銀の混合物を熱する時に無色針狀に昇華して生成す而して甚だ有毒なり。

170-200° に熱するにあり然るときは最初に生ずるチオ尿素(359頁)は硫シアン酸アンモニウムの殘部と作用して硫シアン酸グアニチンを與ふ、

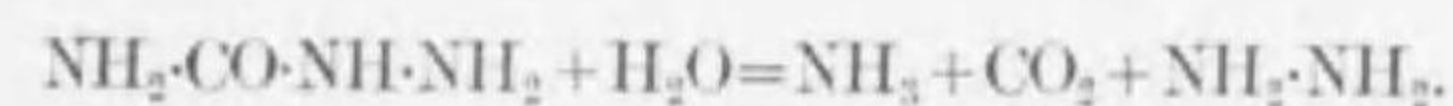


グアニチンは無色結晶性の物質にして容易に水に溶解す；此物は強き一酸鹽基にして其鹽類中硝酸鹽 $NH_2 \cdot C(NH) \cdot NH_3 \cdot HNO_3$ は尿素の硝酸鹽の如く水に溶解難し。

グアニチンを硝酸及び硫酸の混合液にて處理するときはニトログアニチン $NH_2 \cdot C(NH) \cdot NH \cdot NO_2$ を生ず此物は之を亞鉛末及び醋酸にて還元すればアミノグアニチン $NH_2 \cdot C(NH) \cdot NH \cdot NH_2$ に變ず。後者を酸類と温むれば先づセミカルバチド (Semicarbazide) を與ふ、



而して此物を引續き處理するときはアンモニア、無水炭酸、及びヒドラチンに分解す、



セミカルバチドは重要な試薬なり(150頁)。

第三十七章

動植物の複雑なる組成分

本章に記述する所の物質は $\text{C}_{44}\text{H}_{90}\text{NPO}_9$ 及び $\text{C}_{44}\text{H}_{90}\text{NPO}_9$ を除き他は皆構造未知にして従つて完全に分類し得ざるものとす。蛋白質類と呼べる物質は非常に複雑なる物質なることは既知に屬す而して或少数の蛋白質は既に結晶状にて得られたりしと雖果して單一の物質なりや否や尙未だ確實ならず。

レシチン $\text{C}_{44}\text{H}_{90}\text{NPO}_9$ (Lecithine, protagon), は動物界及び植物界を通じて廣汎なる範圍に涉つて存在す。少量は胆汁及び身體の諸器官中に存し特に腦物質、血球及び神經組織中には多量に見出さる、又卵黄中にも多量に存在す(卵黄 *leucithos* より其名を得たり)尙植物特に種子中にも存在す。

卵黄よりの製法。卵黄の色素を先づエーテルにて抽出し去り残渣を水洗後無水酒精と共に $40-50^\circ$ に温む；然る後濾過し濾液を低温度にて蒸發し、残渣は再び無水酒精にて抽出す。抽出物を -10° に冷却し析出し來るレシチンを集め冷酒精にて洗滌す。

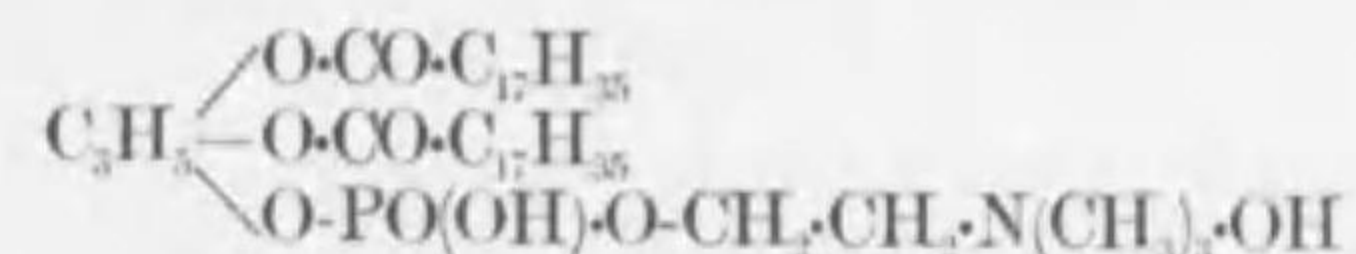
レシチンは蠟状の一見結晶性なる物質にして甚しく吸濕性に富む而して酒精及びエーテルに可溶性なり；水と接觸すれば膨脹して一種の乳濁質 (Emulsion) を形成す。酸又は重土水にて處理すればステアリン酸*、グリセロ磷酸†及びコリン (626頁) に分解す。

*或種のレシチンはステアリン酸の代りにパルミチン酸又はオレイン酸を與ふ。

†グリセロ磷酸, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{O}\cdot\text{PO}(\text{OH})_2$ は濃き粘質物にしてグリセロールとメタ磷酸とより製出することを得。



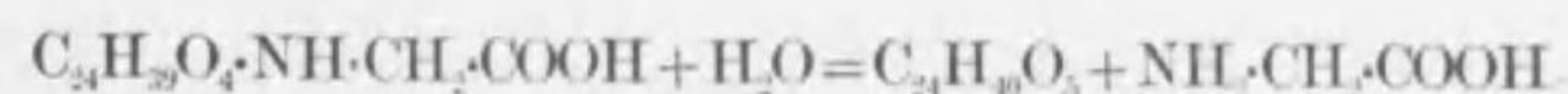
故にレシチンの構造は次式を以て表し得べし：—



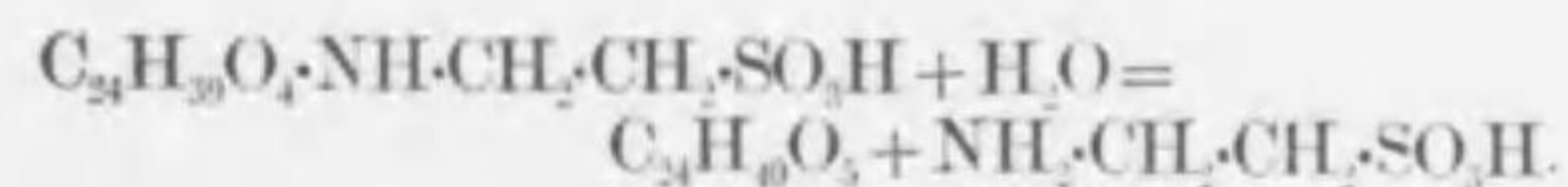
グリココール酸 (Glycocholic acid, *Glycocholsäure*) $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, は胆汁中にそのナトリウム鹽, $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{NO}_4\text{Na}$, として存在す。

製法。新鮮なる胆汁を数滴の鹽酸と混じ速に砂を通して濾過す。濾液を濃鹽酸及びエーテル(胆汁100容に對し前者の5容と後者の30容との割合に)と混じ析出し來るグリココール酸の結晶を鹽酸及びエーテルを含める水にて洗ふ。母液中にはタウロコール酸を含有す。

グリココール酸は無色針狀品にして 133° にて融け水及び酒精に可溶性なりされどエーテルには甚だ溶解難し；その酒精溶液は右旋性なり。アルカリと煮沸する時は $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{NO}_4$ (Cholalic acid, *Cholalsäure*) とグリシン (Glycine) とを生ず。



タウロコール酸 (Taurocholic acid, *Taurocholsäure*), $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$, は人類及び食肉動物の胆汁中に見出さる。針狀に結晶し酒精に容易に溶解右旋性なり。グリココール酸と同様にそのナトリウム鹽 $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{NO}_4\text{SNa}$ の形にて胆汁中に存在す。水と煮沸すれば $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{NO}_4$ とタウリン (Taurine) とに分解す。



コーラル酸 (Cholalic acid, *Cholalsäure*), $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_5$, は板狀に結晶し(融點

195°), 水に難溶, 酒精及びエーテルに容易に溶解す; その溶液は右旋性なり. 此酸は一鹽基性酸なり; 此酸を過マンガン酸鹽にて酸化する時に醋酸と *o*-フタル酸とを生ずる事實以外には此興味深き化合物の構造決定上手掛りとなるべき分解反應は未だ知られず.

タウリン (Taurine, *Taurin*), $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$ 或は $\overset{\cdot\cdot}{\text{ア}}\overset{\cdot\cdot}{\text{ミ}}\overset{\cdot\cdot}{\text{ノ}}\overset{\cdot\cdot}{\text{エ}}\overset{\cdot\cdot}{\text{チ}}\overset{\cdot\cdot}{\text{ル}}\overset{\cdot\cdot}{\text{ス}}\overset{\cdot\cdot}{\text{ル}}\overset{\cdot\cdot}{\text{フ}}\overset{\cdot\cdot}{\text{ォ}}\overset{\cdot\cdot}{\text{ン}}\overset{\cdot\cdot}{\text{酸}}$ (Aminoisoethionic acid) はグメリン氏 (Gmelin) により 1824 年牡牛の膽汁中にタウロコール酸の形にて存在することが發見せられたり. 水に容易に溶け酒精に不溶性なり; 指示薬 (Indicator) には中性なれども鹽基とは例へばナトリウム鹽 $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{Na}$ の如き鹽を作る.

タウリンは酒精を注意して三酸化硫黄にて處理して製せられたり茲にイセチオン酸 (Isoethionic acid) を生ず,



この結晶性且つ強吸濕性の酸は五鹽化磷にて處理すればクロル-エチル-スルホン酸 (Chloethylsulphonic acid), $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$, を生ず之をアムモニアにて處理すればタウリンを得.

コレステロール (Cholesterol, *Cholesterin* $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\cdot\text{OH}$) はアルコールの一種にして膽汁, 腦髓中に存し又膽石, 癌及び結核性沈積物中には稍多量に存在す; 又卵黄, 羊毛より得らるゝ脂肪 (ラノリン, Lanoline) 及び鳥糞石 (グアノ, Guano) 中にも見出さる.*

*コレステロールに極めてよく類似せるパラ-コレステロール (Paracholesterol) 或はフィトステロール (Phytosterol) と稱せらるゝ物質は又或種の植物の種子中に存在す.

コレステロールは膽石を無水酒精にて抽出して酒精を蒸發すれば容易に得らる; かくして生ずる殘渣は異物を除くために酒精加里にて處理し後酒精及びエーテルの混合物より再結晶せしむ.

コレステロールは水より無色針狀品として析出し 145°にて熔け殆んど分解することなく 360°にて蒸溜す; 左旋性なり.

コレステロールの反應. 數センチグラムのコレステロールをクロロフォルム (2 c.c.) に溶解し, クロロフォルム溶液を濃硫酸 (2 c.c.) と振盪する時はクロロフォルム溶液は初め赤色次に紫色となり, 硫酸は綠色螢光を發す. 又數滴の上記クロロフォルム溶液を皿上に注ぐ時は色は青, 綠を経て最後に黄色に變ず.

少許の沃素を含める濃硫酸はコレステロールを初め紫次に青, 綠を経て最後に赤色に變色せしむ. 又稀硫酸 (20%) と共に温むる時はコレステロール結晶の稜は赤色を呈す.

蛋白質類

卵より卵黄, 薄膜及び殻を去りたる所謂'卵白'或は卵蛋白と稱せらるる物質は無色透明, 粘稠の液體にして水と混和し得べきものなり; 今之を空氣中に曝露すれば速かに水を失ふ而して人工的に乾燥するときには速に皺縮して半透明無定形の固體 (Egg-albumin) となる.

卵白を取り之を沸騰水中に置くときは著しき變化を起す之れを凝固せりと稱す; 然る時は水に不溶性, 不透明の固體となる, されど尙割合に多量の水分を含有す; 凝固に際し恐らく化學的竝に物理的變化の生起するものならん.

卵白は之を普通の狀況の下に空氣中(殺菌せざる)に曝し置くときは直ちに腐敗し始む一換言すれば或微生物の爲めに分解し數多の生成物

を興ふ、硫化水素、アンモニア、プトマイン(629頁)及び種々なるアミノ酸(616頁)等之なり、且つ又卵白は之を稀無機酸類或はアルカリ類と熱するときは更に深き分解をなし先づ種々の極めて複雑なる生成物(アルビモース、プロペプトン、ペプトン)最後にそれより簡單なる數多の化合物を生ず後者につきてアミノ酸類はその最も重要なるものなり、ペプシンの如き消化酵素によりても同様の結果を得。

卵白につきての以上簡單なる記述は此物の極めて不安定にして且つ非常に複雑なる物質たることを示すに充分なるべし又其物理的性質も甚だ不定にして此物が一定の化合物なりや否を確言するを得ず。

扱て卵白或は卵蛋白は蛋白質類(Proteins)として分類せらるゝ一群の物質の代表者と推薦するを得、此等の物質は總ての動物の細胞含有物中最も重要なる部分を形成するのみならず尙又此等は多量に總ての植物特に種子及び穀類中に存在す；動物中に含有せらるゝ蛋白質も實は此等植物性蛋白質より來るものなり何となれば動物は植物と異り或狭範圍を除き比較的簡單なる食料より更に一層複雑なる物質を構成し得ざるものなるを以てなり、植物性蛋白質は茲に動物によりて同化せらる而し此作用間蛋白質は唯僅に變化するのみ。

此等蛋白質の構造に關して吾人は全く無智なりされば蛋白質なる語の精確なる定義を下さんことは全く不可能なり；唯次の一般的陳述をなし得るのみ蛋白質類はアルコール及びエーテルに不溶性なり水につきても一般的には亦然り；されど其多くは鹽類溶液中に溶解す動物體内の液體中に蛋白質の溶存するは恐らく鹽類の存在によつて説明せらるべきものならん、蛋白質は總て光學的活性(左旋性)を有す而して總

て膠狀質なり、或蛋白質の呈する比較的興味ある一性質は加熱によりて容易に生起せらるゝ凝固性なり；されど異なる蛋白質は稍異なる溫度にて凝固し其範圍は大略55°乃至75°なり而して或蛋白質は又アルコールにより又種々の無機酸によりて凝固す。

蛋白質は總て炭素、水素、酸素、窒素及び硫黄よりなる；されど其百分組成を決定するは至難の業なり、自然界に存在する總ての蛋白質は無機物質を含有す、されば之を焼くときは小なる百分比の灰を残留す；反覆せる沈澱法、透析法等により此等の無機組成分を除去するか或は分析結果の計算に際し其等の存在を認容して得たる種々なる蛋白質の百分組成は次の數字の示すが如く可なり廣き範圍内に變化するを見る：

炭素	50.0—55.0%
水素	6.9—7.3"
窒素	15.0—19.0"
酸素	19.0—24.0"
硫黄	0.3—2.4"

卵蛋白は無機物質を全く含有せざる結晶狀にて得られたり而して其組成はC=51.48, H=6.76, N=18.14, O=22.66, S=0.96%なり。

卵蛋白及び或他の蛋白質の百分組成より計算せる實驗式は大體 $C_{147}H_{226}N_{44}SO_6$ に近し之によれば C=51.2, H=6.6, N=18.0, S=0.9% を要す；されど分析上の結果に於ける極めて僅微の誤差も實驗式上に甚だ大なる差異を生ずるを以て上の式は充分價值あるものと思考するを

得ず。

蛋白質類の分子量は未知なり；種々なる方法にて其等を決定せんと試みたりしも其結果は甚だ不確實なり唯其最小値は恐らく 15,000 ならんと稱し得るのみ此値はエミル・フィッシャー氏が合成したるオクタデカペプチド (Octadecapeptide) (621頁) より約十二倍大なり。

蛋白質類は主に其物理的性質に従つて多くの屬に分類せらる。例へば熱によつて凝固するものをアルブミン類 (Albumins) 或はグロブリン類 (Globulins) として分類するが如し。アルブミン類 (卵アルブミン、血液アルブミン) は水に可溶性にして其溶液を鹽化ナトリウム或は硫酸マグネシウムにて飽和するも沈澱することなし。グロブリン類は水に不溶性にして稀食鹽溶液中に溶解するも後者を硫酸マグネシウムにて飽和すれば再び沈澱す。

燐蛋白質 (Phospho-proteins) (カゼイン, Casein) は燐を含み酸性を有す、之れが爲めアルカリに溶解熱するも凝固せざる溶液を造る。

蛋白質類は明確なる他の多くの種類に分類せらる。

蛋白質類と密接の關係を有する複雑なる分解生成物 (アルブモース、プロペプトン、ペプトン及びポリペプチド) あり此等は蛋白質を消化酵素或は化學的試薬を以て加水分解する際に順次に生成するものなり。

蛋白質類の檢出法。總ての蛋白質は亞硝酸の痕跡を含有する硝酸第二水銀の溶液によりて紫赤色に著色す。此試薬 (ミロン氏 (Millon) 試薬) は強硝酸二分に水銀一分を溶解し溶液を2倍容の水にて稀釋して製せらる；暫く放置したる後上澄液を瀉出して沈澱と分つ。

蛋白質類に硝酸を注ぐ時は黄色を呈す後更にアンモニアを加ふれば輝橙黄色となる。此反應はキサントプロテド反應 (Xanthoproteic reaction) と稱せらるるものにして蛋白質類に對する最も鋭敏なる檢出法なり。二三滴の硫酸銅溶液を蛋白質類に加へ次に過剰の苛性加里を加ふるときは赤乃至紫色を生ず。此反應はビウレット反應 (Biuret reaction) と稱せらる、之れ同様の狀況の下にビウレット (366頁) の呈する色反應に類似するを以てなり。

ヘモグロビン類。ヘモグロビン (Hämoglobin, Hämoglobin) とは赤血球の色素に與へられたる名なり。此物は血液中に二箇の狀態にて存在す；動脈血中に於ては緩かに酸素と結合すさればオキシヘモグロビンと稱せらる；他の狀態のものは酸素を失へる所謂還元せられたるヘモグロビン (屢單にヘモグロビンと稱せらる) にして静脈血液一即ち酸素を組織に供給したる後心臟に歸還する血液一中に存在す。さればヘモグロビンは體中酸素の遞傳體なり故に呼吸色素とも稱せらる。^{*}

オキシヘモグロビンは纖維質を去りたる血液を食鹽溶液 (1容の飽和食鹽溶液を9容の水と混じたるもの) と混じて得らる茲に溶液は血球を沈澱せしむる作用をなす。此血球を同一濃度の食鹽溶液に少量の水を加へたるものにて洗ひ後エーテルにて抽出す然るときはコレステロール等を取り去ることを得、總て此等の操作は出来る丈0°に近き溫度に於て施行すべし。後ち水溶液を濾過し濾液を其壹容のアルコールと混じ-10°に冷却す然るときはオキシヘモグロビンの結晶を析出す。此物は水冷せるアルコール水溶液より再結晶して精製せらる。

^{*}ハリバートン氏 (Halliburton) の化學的生理學 (Chemical Physiology)。

オキシヘモグロビン (Oxyhämoglobin, *Oxyhämoglobin*) は淡紅色斜方状の結晶にして容易に水に溶解すされどアルコールを加ふるときは再び沈澱す。其百分組成は卵アルブミンと殆んど同一なり唯常に0.4%の鐵を含有するを異りとするのみ。オキシヘモグロビンの水溶液を大なる減壓下に置くか或は弱還元剤にて処理するときは酸素を失ひてヘモグロビンに變ず後事も亦結晶状にて得られたり；又逆にヘモグロビンに水を溶し之を空氣と觸接せしめ置くときは直ちにオキシヘモグロビンに變ず。今オキシヘモグロビンの溶液に酸化炭素を通ずるときは此物質は酸素を失ひ酸化炭素と化合し酸化炭素ヘモグロビンと稱する大なる帶青色結晶を生成す。此化合物はヘモグロビンの如く酸素を吸収し若しくは之を供給する能力を有せず—此事實は酸化炭素の有毒作用を説明するものなり。オキシヘモグロビン、ヘモグロビン、及び酸化炭素ヘモグロビンは總て特有の吸収スペクトルを有す之によりて容易に此等を認定及び分別するを得べし。

ヘミン及びヘマテイン (Haemin and Hämatein, *Hämin und Hämatin*) オキシヘモグロビン 或は乾燥血液を一滴の醋酸及び食鹽の小片と共に顯微鏡の薄板上にて暖め 後之を冷却する時は赤褐色の結晶を析出す。此物はヘマテインの鹽化物たるヘミンよりなり $C_{55}H_{72}N_4O_4FeCl$ なる組成を有す。今又此結晶をアルカリにて処理するときはヘマテイン $C_{55}H_{72}N_4O_4FeOH$ は褐赤色の片となりて析出す；ヘミン及びヘマテインの上記の生成は甚だ鋭敏なる血液の檢出法となるものなり。

クロロフィル (Chlorophyll, *Chlorophyll*) は植物の綠色色素なり；葉よりエーテルにて抽出し綠色無定形物質として得らる。その組成は

$C_{55}H_{72}O_4N_4Mg$ なる式にて表はすことを得；マグネシウムが主要成分なることは注目に値す。

クロロフィルはヘモグロビンの如く特有の吸収スペクトルを示す而してクロロフィル誘導體の吸収スペクトル及び他の諸性質はヘモグロビンの或誘導體のそれ等と殆んど相一致す。ヘモグロビンの官能は酸素を吸収するにあり又クロロフィルの官能は炭酸を分解して酸素を遊離せしむるにあるが故にこれら二化合物間の密接の關係は生理學上甚だ興味あるものなり。

クロロフィルは冷稀アルカリによりて加水分解しフィトール (Phytol), $C_{20}H_{39}OH$, メチルアルコール及び三カルボン酸なるクロロフィリン (Chlorophyllin), $C_{34}H_{51}O_6N_4Mg$, のアルカリ鹽に變ず。

ゼラチン (Gelatin, *Gelatin*) は蛋白質に酷似せる物質にして結締組織の白色纖維に稀酸の作用によりて得らる。

此物を製する最良法は骨を最初稀酸にて温浸して無機物質を去り後110-120°に於て加壓下に水にて處理す；溶液を濾過し蒸發するときは市販のゼラチンを得。

ゼラチンは硬き殆んど透明なる角状物質にしてアルコール、エーテル及び冷水には不溶なるも温水には容易に溶解して放冷するときは膠質物となる(膠化)溶液を造る。されど水溶液を數時間煮沸するときは膠化力は全く消滅す。ゼラチンはタンニン酸と不溶性化合物を造る而して鞣皮法は一部皮革中のゼラチンをタンニン酸溶液中に浸漬して此硬き不溶性化合物に變せしむるに基く。ゼラチンは又之をフォルムアルデヒドにて處理する時は水に不溶性のものとなる。又稀硫酸と熱す

れば恰も蛋白質の場合に於けるが如く分解してグリシン, リウシン, 及び他のアミノ酸類を生ず.

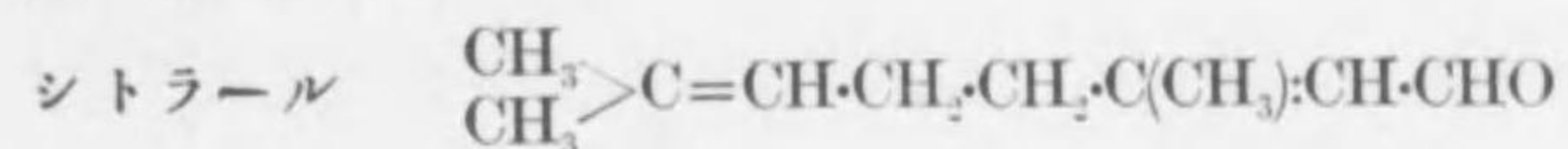
第三十八章

テルペン類及び其關係化合物

炭水化物 (322頁), 蛋白質 (643頁) 及び不揮發性の脂肪性グリセリド (オリーブ油, 亞麻仁油, 椰子油等) 等は乾燥せる植物の主要成分を形成するものなりと雖植物界より得らるゝ化合物には尙幾多の重要にして且つ興味あるものあり, 殆んどすべての植物は一般に精油 (Essential oils) と稱せらるゝ揮發性の芳香を有する液體を含有す然して其の多數は佳快なる香氣と味とを有し薫料 (Essences) 及び香料の製造用に供せらるゝ又醫藥として使用せらるゝものも數多あり.

多くの精油は複雑なる混合物なり; 任意一精油の特有なる性質は通常其中に含まるる或格段なる化合物の存在に歸すべきものなりと雖尙他の多くの化合物を伴ふものとす. 故に二種又はそれ以上の精油が一種又はそれ以上の組成分を共有するに拘はらず全然その香氣を異にすることあるは吾人の屢觀察する所なり, これ各精油は共通組成分に加ふるに他には存在せざる極めて強力なる芳香化合物を含有するに因るなり.

數種の精油例へば鹿蹄草油 (546頁), 芥子油 (360頁), 苦扁桃油 (503頁) 及び茴香油 (510頁) 等に就ては既に記述し且つその主要組成分を舉示したり. 次の三種の化合物も亦精油より得らるゝものにして香料製造に廣く使用せらる:—





シトラール (Citral, *Citral*), $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, はレモン, 橙及びクマツヅラ (*Verbena*) 等の精油中に存在し又ゲラニオールを酸化しても得らる, 224-228°にて沸騰す.

ゲラニオール (*Geraniol, Geraniol*), $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$, は印度産ゼラニウム油 (*Indian geranium-oil*) の約90%を構成し, 主として薔薇油の偽和用に用ひらる; 120-122° (壓力17耗)にて沸騰す.

リナルール (*Linalool, Linalool*), $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ はラベンダー油 (*Lavender oil*) 及びベルガモット油 (*Bergamot oil*) 中に存在し 197-199°にて沸騰す. リナルール及びゲラニオールは何れも5%の硫酸水溶液と振盪する時にテルピン(664頁)に變ず即ち自然界に於て植物体内にテルペン類の形成せらるるは斯種反應の結果なるべし.

すべての精油中最も豊富にして且つ一般に知られたるものは所謂“ターペンチン (*Turpentine*)”なる液體なり此物は松樹又は松柏科植物の幹に淺き切口を造りそれより流出する汁液を集めて得らる.

ターペンチンは樹脂 (*Resin*) と呼ばるゝ種々なる固體のターペンチン油と呼ぶるゝ液體中に溶解せる溶液よりなる; 粗製ターペンチンを汽溜する時は精油は溜出して樹脂即ちコロフォニー (*Colophony*), (グアイオリン用松脂) なる殘渣を残す.

ターペンチン油は無色可動性の液體にして比重凡そ 0.86, 沸點約 158-160° なり; 然れどももとより混合物なるが故に採油せられたる松

の種類に従ひてその性質にも可成の相違あり, 本油は世人の熟知する如くあまり不快ならざる臭氣を有すこれその主成分に基くものに非ずして酸化によりてそれより生成せらるゝ少量の物質に因るならん. ターペンチン油を濡れる空氣中に曝露する時は徐々に變化して色は暗色を帯び粘性を増大して樹脂及び種々なる酸化生成物に變ず此際又過酸化水素を生成す.

ターペンチン油は實際的には水に不溶性なりされど多くの有機液體中によく溶解す; 本油は水に不溶性なる物質一例へば燐, 硫黄, 及び沃素等一の優秀なる溶劑にして樹脂及び彈性ゴム等をもよく溶解す; ソニス, ベンキ等の製造に大規模に使用せらる.

●●●● テルペン類

ターペンチン油の主成分はピネンと稱せらるゝ炭化水素なり此物は總ての松樹中に存在するのみならず數多の他の植物例へばユーカリ, 橄欖, レモン, オランダゼリ (*Parsley*), 藿香, 杜松及びタチジカウサウ等の精油中にも存在す.

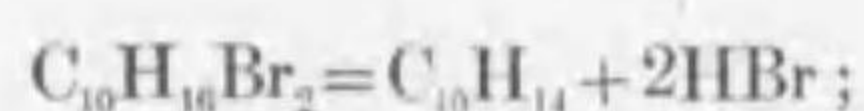
ピネン (*Pinene, Pinen*), $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, は無色可動性の液體にして (比重は 20° に於て 0.858), ‘ターペンチン’ の臭氣あり, 155° にて沸騰し水蒸氣と共に容易に揮發す.

ピネンは2原子の臭素と直接結合して結晶性の二臭化物, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_2$, を與へ又一分子の鹽化水素と結合してピネン鹽化水素, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$, を與ふ. ピネン鹽化水素は融點 131° にして樟腦 (666頁) に似たる香氣と外觀とを有するが故に屢 ‘模造樟腦’ と呼ばる.

ビネンは又鹽化ニトロシル (NOCl) と直接結合して結晶性の $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}_{10}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}_{16}\overset{\cdot\cdot}{\text{NOCl}}$ ニトロソ鹽化物 ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NOCl}$)を生ず本物質は 103° にて熔融す。

此等加成體の生成はビネン分子中に一個のエチレン的二重結鎖の存在を示す；これらの加成體は又ビネンの認定に大いに賞用せらる。

二臭化ビネンを稍高き温度に於て單獨に熱する時はシメン(416頁)及び臭化水素に變ず。



シメンは又ビネンを沃素と共に熱する時に種々なる他の炭化水素と共に生成す。

アメリカ産ターペンチンより得らるゝビネンは右旋性 (*d*-ビネン)なるもフランス産のものより得らるゝものは左旋性 (*l*-ビネン)なり；然れども *d*又は*l*ビネンも之を純粹に取出すことは頗る困難なり。dl-ビネンは光學的活性ビネン (*d*又は*l*)の何れかを取りそのニトロソ鹽化物をアニリンにて分解して容易に得らる。

カンフェン (Camphene, *Camphen*), $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ は數多の精油 (薑油, シトロネラ油, ラワンデル油, 纈草油) 中に存在し且つ種々なる自然界に存在する化合物より人工的に製せらるゝ固形炭化水素にして 48° にて熔融し 160° にて沸騰し水には殆んど不溶性なり。

カンフェンはビネン鹽化水素, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$ (別名鹽化イソボルニル Isobornyl chloride), を醋酸曹達及び氷醋酸と共に 200° に熱するか或は石灰と混じて蒸溜 (670頁参照) する時に生成す；又後述 (671頁) する方法によりて樟腦より之を得べし。

カンフェンは鹽化水素の一分子と直接結合して $149-151^\circ$ にて熔融する結晶性生成物, $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}_{10}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}_{15}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}$ を造る點に於てビネンに

類似す；此物は又臭素の二原子と直接結合して二臭化カンフェン $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}_{10}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}_{16}\text{Br}_2$ を造る。されど本物質はビネンより一層安定にして之を酸化すること容易ならず；クロム酸にて處理すれば樟腦 (666頁)を生ず。

カンフェンはビネンと同様に光學的活性を有し*d*形,*l*形及び*dl*形等總べて既知なり。

リモネン (Limonen, *Limonen*) $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ はビネンの如く精油類の重要な一組成分にしてレモン, 菩提子, ラベンダー, 葛縷子, ベルガモット, オランダミツバ, ターペンチン及び多くの他の精油中に存在す；此物は無色の芳香を有する流動し易き液體にして 175° にて沸騰す。直接に四原子の臭素と結合して 104° にて熔融する結晶性四臭化リモネン, $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}_{10}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}_{16}\text{Br}_4$ を生成す；此物は又二分子の鹽化水素或は臭化水素と結合して夫々結晶性化合物 $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}_{10}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}_{15}\text{Cl}_2$ 及び $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}_{10}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}_{15}\text{Br}_2$ を造る。濃硫酸にて酸化すればシメンを與ふ。

リモネンは光學的活性を有す。*d*-リモネンはレモン油中に存在し、*l*-リモネンは松葉油及ロシア産薄荷油中に存在す。*dl*-リモネンはその光學的活性體に對する關係の未だ明ならざりし時代にヂペンテン (Dipentene) と名付けられたり。

ヂペンテンは*d*-又は*l*-リモネンを $250-300^\circ$ に熱する時にラセミ化 (678頁)を起して生成す；又ビネン或はカンフェンを同様に處理する時にも生ず、この事實は此等三種の炭化水素間に密接の關係あることを示すものゝ如し。且つ活性リモネンの何れか (*d*又は*l*)を二分子の鹽化水素或は臭化水素と結合せしむる時は生成物 $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}_{10}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}_{15}\text{Cl}_2$ 或は $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}_{10}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}_{15}\text{Br}_2$ は光學的に不活性なり而して夫々ヂペンテン二鹽化水素或は二臭化水素と稱せらる。

チベンテンは天然にシネー油 (Oleum cinne) 中に存在す; チベンテンを製する最良方法はテルピネオール(662頁)を酸性硫酸カリウムと熱するにあり. チベンテン四臭化物, $C_{10}H_{16}Br_4$, は 124° にて又チベンテンニトロソ鹽化物, $C_{10}H_{16}NOCl$, は 102° にて熔融す.

ピネン, カンフェン及びリモネンはテルペン類 ('ターペンチン' Turpentine なる語より來る) として分類せらるゝ植物基源の物質群中重要な三個の代表者なり.

然れどもテルペンなる語に精確なる定義を下すこと能はず; 分子式 $C_{10}H_{16}$ なる特殊の不飽和炭化水素に限り用ふる名稱なれどもこれらの化合物も亦其構造を著しく異にし従つてその性質も亦相違す.

テルペン類の構造

テルペン類の構造を論ずるに當り一般的に重要な第一の事實はテルペン類の直接に臭素, 鹽化水素, 臭化水素及び鹽化ニトロシル或は少くともこれら試薬中の何れかと結合して結晶性の加成體を生成するにあり. 然れどもテルペン類中の或物は四原子の臭素或は二分子の臭化水素と直接に結合し又他の物は唯二原子の臭素或は一分子の臭化水素と直接に結合するのみ. 此性質上の相違よりテルペン類を次の如く二型に分類することを得.

第一型 $2Br_2$ 又は $2HBr$ と結合するテルペン類

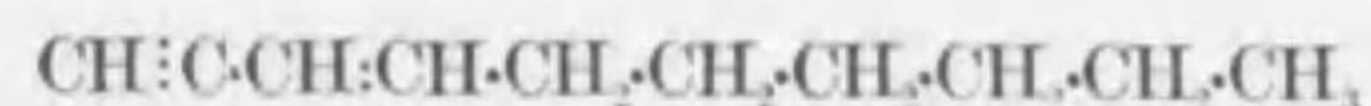
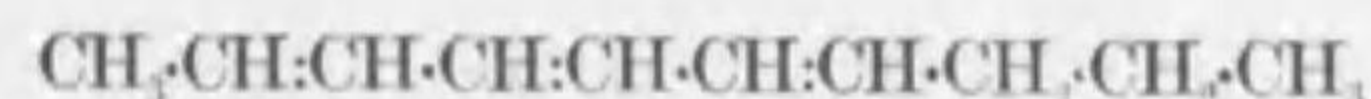
リモネン*

第二型 Br_2 又は HBr と結合するテルペン類

*此等の各型に屬する數多の列員ありと雖本書に記載し得ざるを以て其名を列挙せざることゝなしたり.

ピネン, カンフェン

扱てテルペン類の臭素, ハロゲン化水素酸等に對する行爲はテルペンが $C_{10}H_{16}$ なる分子式の閉鎖炭化水素に非ざることの證據となる. 若しも此型の化合物なる時は直接に六原子の臭素又は三分子のハロゲン化水素酸と結合せざるべからず何となればテルペンの分子中には分子式 $C_{10}H_{16}$ なる次に示す二種の (未知) 閉鎖炭化水素に於けるが如く三箇のオレフィンの結鎖か又は一個のオレフィンの結鎖と一個のアセチレン的結鎖とを有せざるべからざるを以てなり.



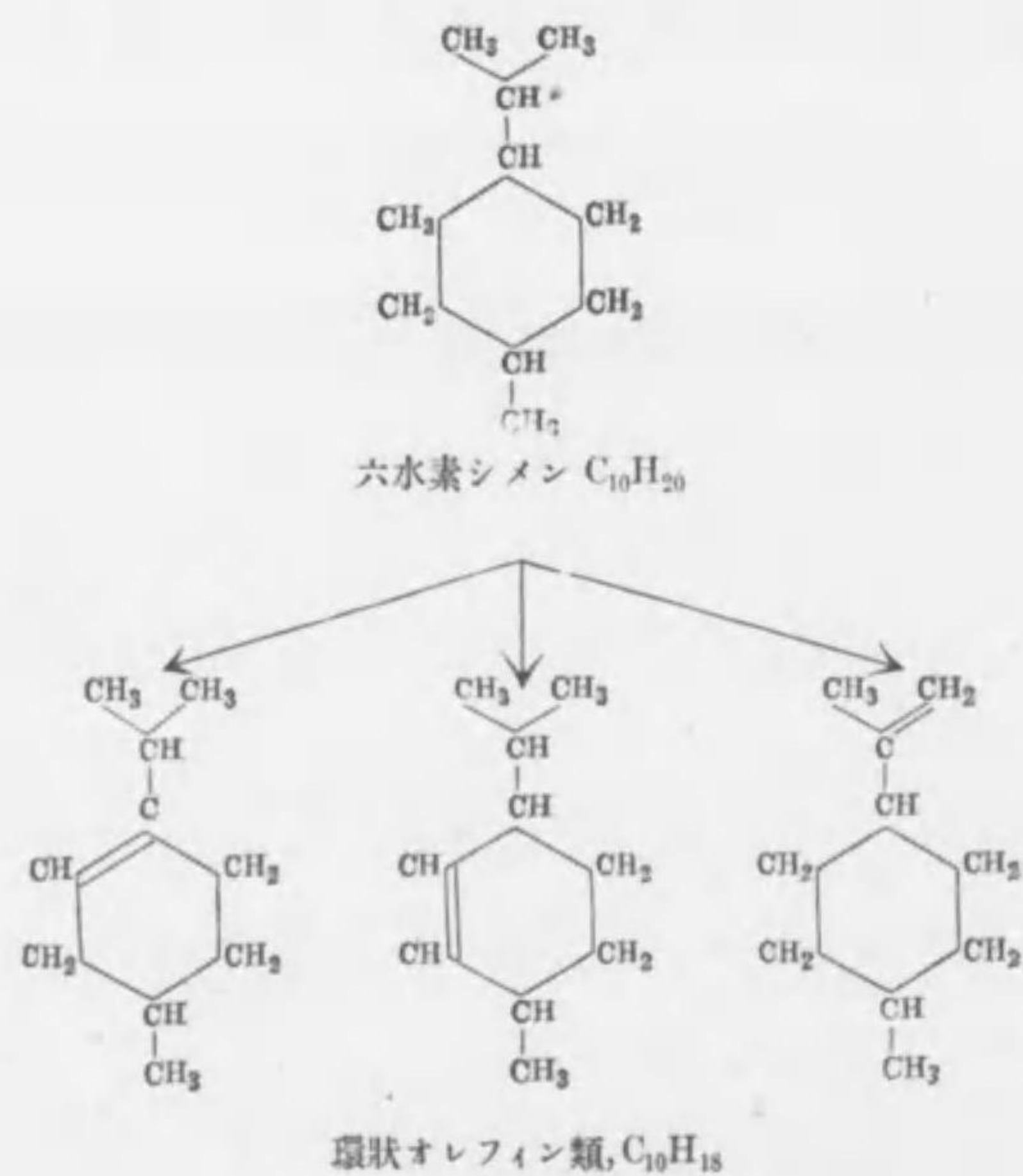
一般に重要な他の事實はテルペン類の多くが比較的簡單なるベンゼン誘導體——就中屢逢着するは著名なる炭化水素シメン即ち α -イソプロピル-メチル-ベンゼン $C_{10}H_{14}$ (416頁) なり——に容易に變移し得ること之なり.

斯くの如くテルペン及び其誘導體がシメンに變化するの事實と又シメンが屢テルペン類と共に精油中に天然に存在するの事實とはテルペンは恐らくシメンの誘導體なるか又はシメンと密接の關係を有する化合物ならん——換言すればテルペンはシメンに於けると同じ炭素原子の '骨格' を有するならん——との結論に誘導したり. 更に進みたる研究殊にその酸化生成物の研究 (660 頁参照) の結果上記の觀念は一層確められ其後或種のテルペンの構造は確實に決定せらるゝに到れり.

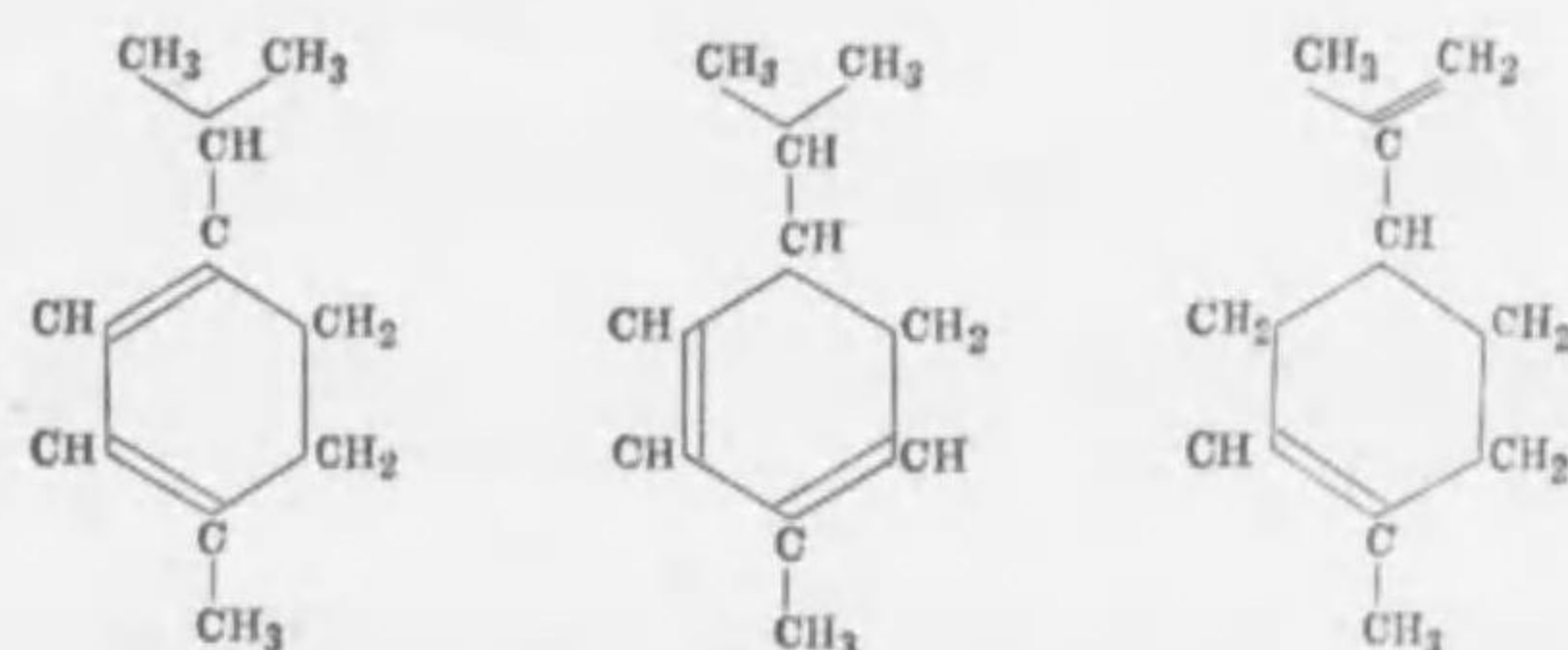
任意テルペンの構造式を掲ぐるに先だち如何にして不飽和 (オレフィンの) の閉鎖炭化水素が芳香族炭化水素たるシメンより誘導せらる

るかを考察すべし。此目的の爲には先づベンゼンの還元生成物 (401, 402頁) に關する記述を参照するを可とす。

扱てベンゼンは飽和炭化水素なる環状ヘキサンと相關聯し而して後
者より不飽和炭化水素類 (環状オレフィン類, Cycloolefines) を製し得る
が如くシメンも亦飽和化合物たる六水素シメン (Hexahydrocymene) と
相關聯し而して後者より環状オレフィン類を誘導することを得。然れ
ども六水素シメンよりは水素除去の結果として二箇に止まらず多數の
互に異性なる環状オレフィン類を理論上生成せしめ得べし; 例へば今
相隣れる二個の水素原子を除去したりとするも分子式 $C_{10}H_{18}$ なる種々
の炭化水素を得べし。理論上可能なる數種の異性體中其の三種の式を
擧ぐべし、

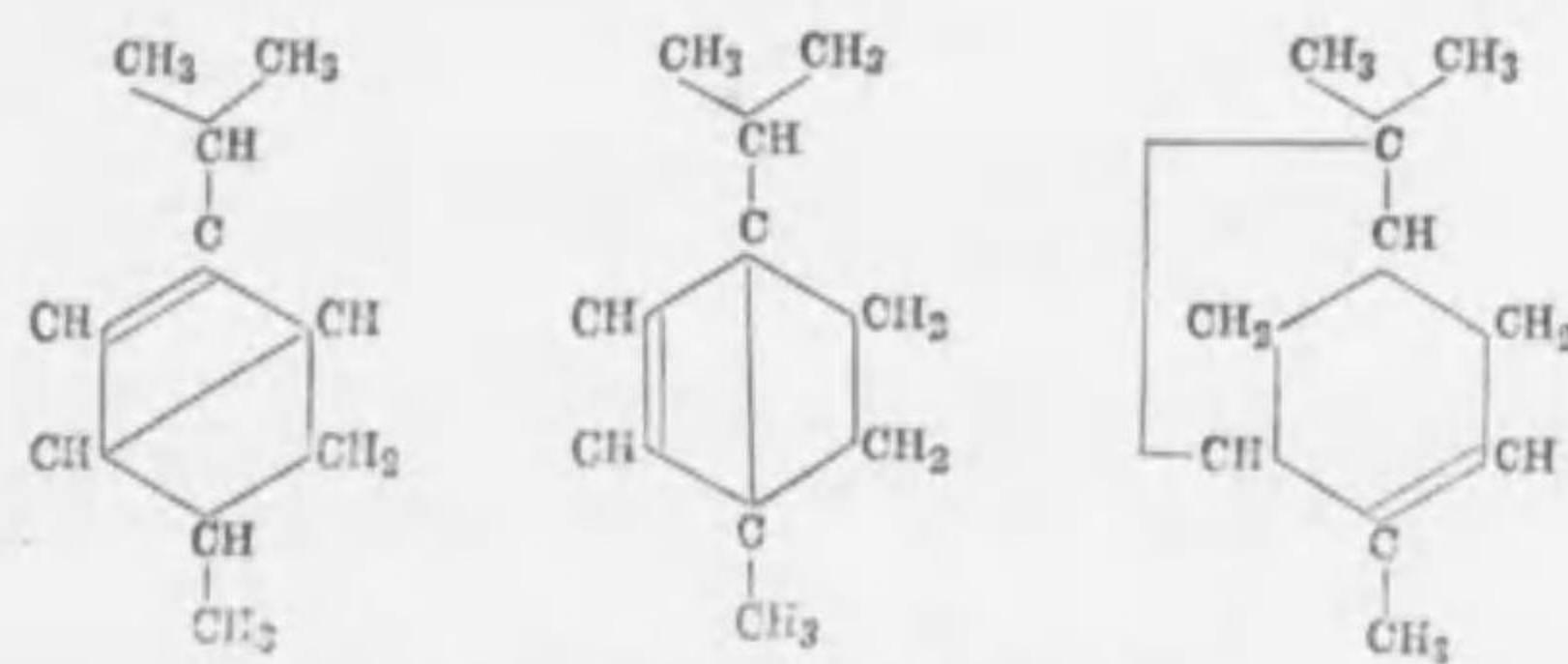


更に相隣れる二個の水素原子を除去する時は $C_{10}H_{16}$ なる分子式の炭
化水素を得べし、例へば次の如し。



第一型 環状二オレフィン類或は環状二エン類, $C_{10}H_{16}$

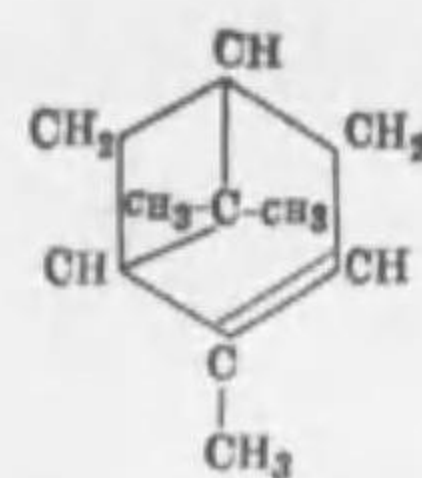
若し又相互に直接相結合せざる $-CH_2-$ 又は $>CH-$ 基より二個の水
素原子を除去する時は式 $C_{10}H_{18}$ なる各炭化水素は次に示すが如き種々
なる異性炭化水素 $C_{10}H_{16}$ を與ふべし。



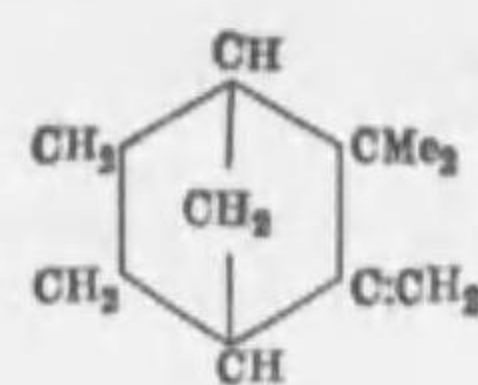
第二型 環状オレフィン類, $C_{10}H_{16}$

扱てテルペン類の構造は此等型式中の何れかの式にて表はさるべき
を知る。例へばリモネンは第一型の環状二オレフィンにしてその構造
は後に充分論究すべし。ピネン及びカンフェンは第二型のテルペン類
にしてその構造は次の如し; 此等の分子或は其分子を表す式は橋状環
(Bridged rings) を有すと稱せらる。

カンフェンの構造は未だ確實なる決定を見ざれどもピネンの構造は



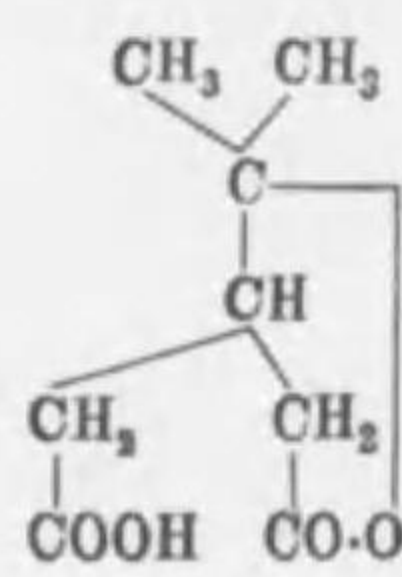
ピネン*



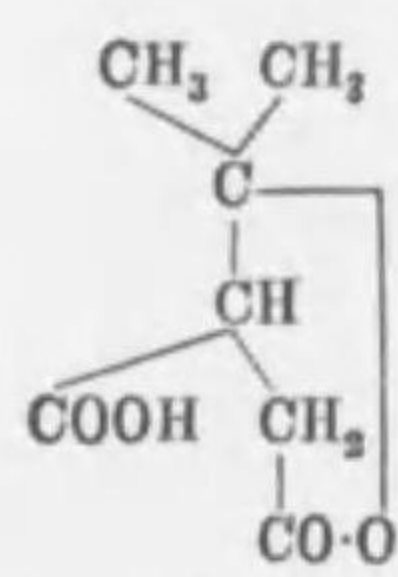
カンフェン

一連のその酸化生成物の綿密なる研究によりて確定せられたるものなり。

ピネンは容易に酸化せられて種々なる化合物を興ふ；就中テレフタル酸 (Terephthalic acid) (533頁) 及び二個の他の重要な化合物即ちテルペニル酸 (Terpenylic acid) 及びテレピン酸 (Terebic acid) を記述すべし此等の構造式は次の如し。



テルペニル酸



テレピン酸

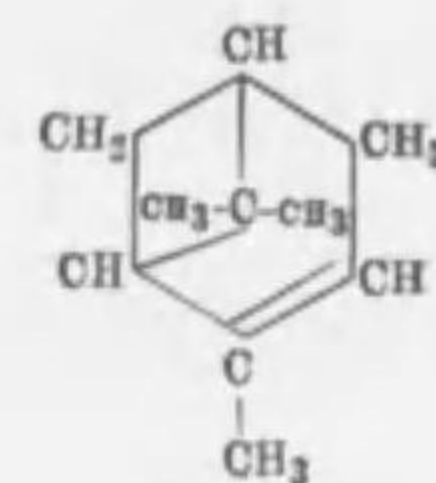
テルペニル酸 (Terpenylic acid, *Terpenylsäure*) $C_8H_{12}O_4$ はラクトン (265頁) にして且つ一カルボン酸なり；結晶性にして 90° にて熔融す。

テレピン酸 (Terebic acid, *Terebinsäure*) $C_7H_{10}O_4$ も亦結晶状のラクトン性一カルボン酸 (融点 175°) にしてテルペニル酸と密接なる関係を有し後者を過マンガン酸加里にて酸化して之を得べし。

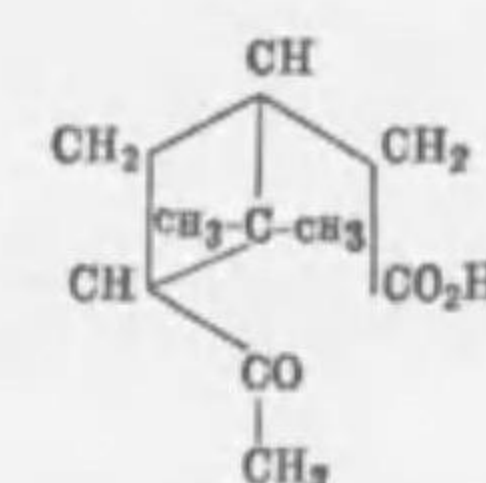
これ等二酸の構造は確定せられたるを以て此等の酸化生成物の生成はピネンの構造決定上に大なる光明を興ふるものなり。

*此式は直上に掲げたる環状オレフィン類の三式中の最後のものと同一なり。

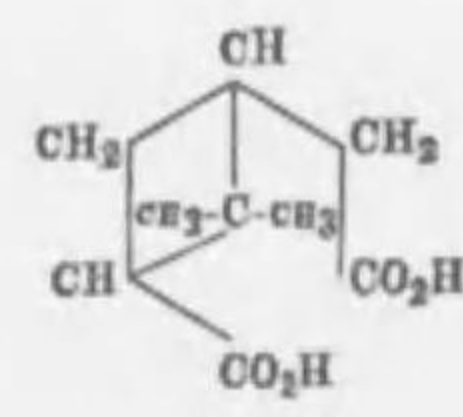
更に断定的の證據はバイヤー氏 (Baeyer) によりて提出せられたり即ち氏はピネンを過マンガン酸加里を以て注意して酸化する時にピノン酸 (Pinonic acid, *Pinonsäure*) を生ずることを認めたり。此酸の構造は次の事實により證明せられたり即ち次亜臭素酸アルカリにて処理する時にピニ酸 (Pinic acid, *Pinsäure*) を興へ後者は更にクロム酸にて酸化せられてノルピン酸 (Norpinic acid, *Norpinsäure*) (即ち二メチル環状ブタン二カルボン酸 (Di-methyleclobutanedicarboxylic acid) となる。



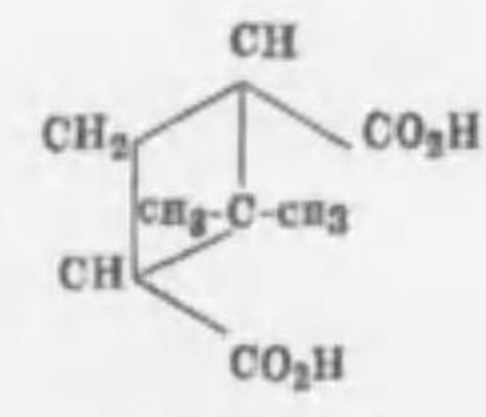
ピネン



ピノン酸



ピニ酸

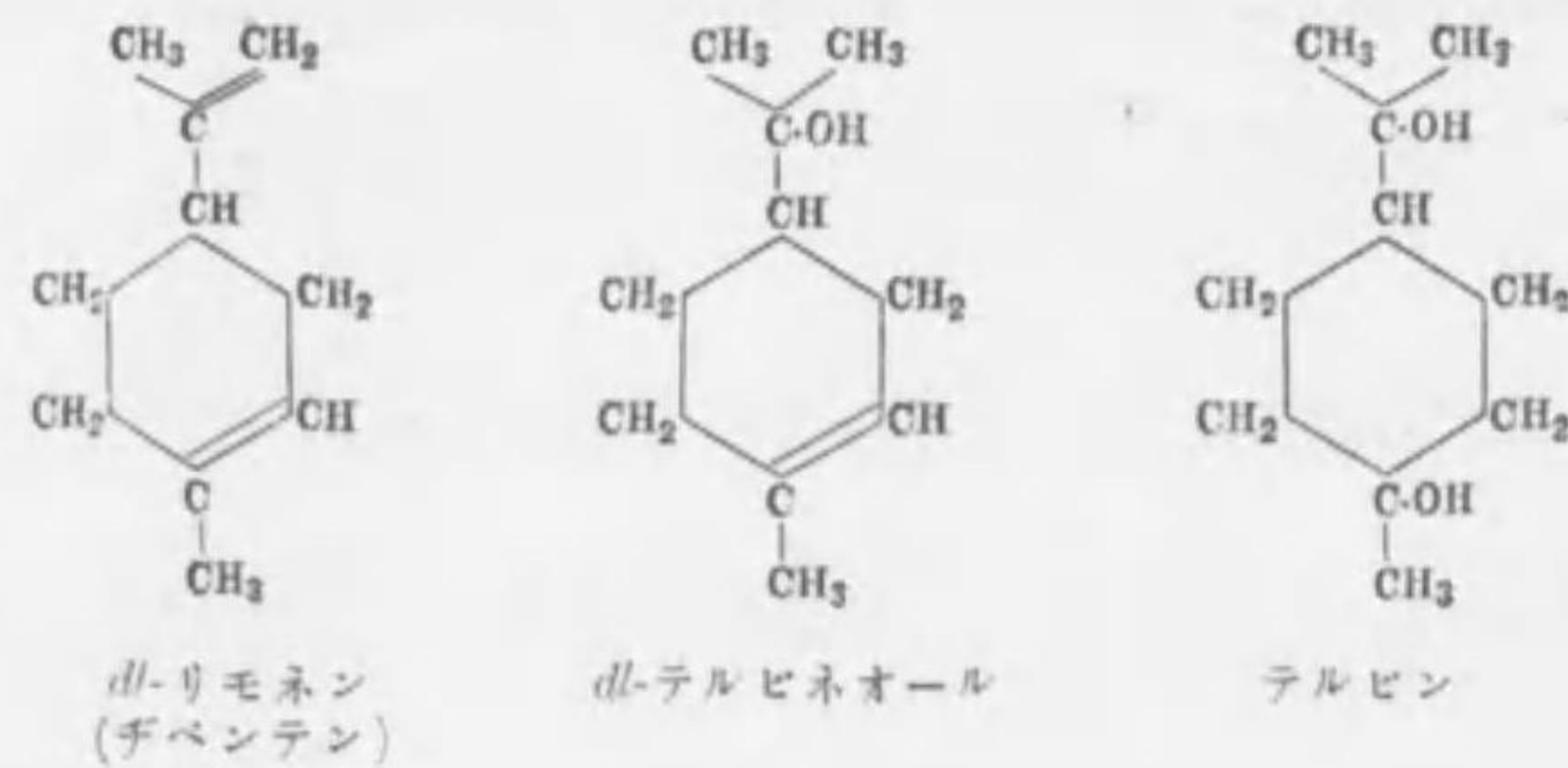


ノルピン酸

dl-リモネン及び其關係化合物の合成。

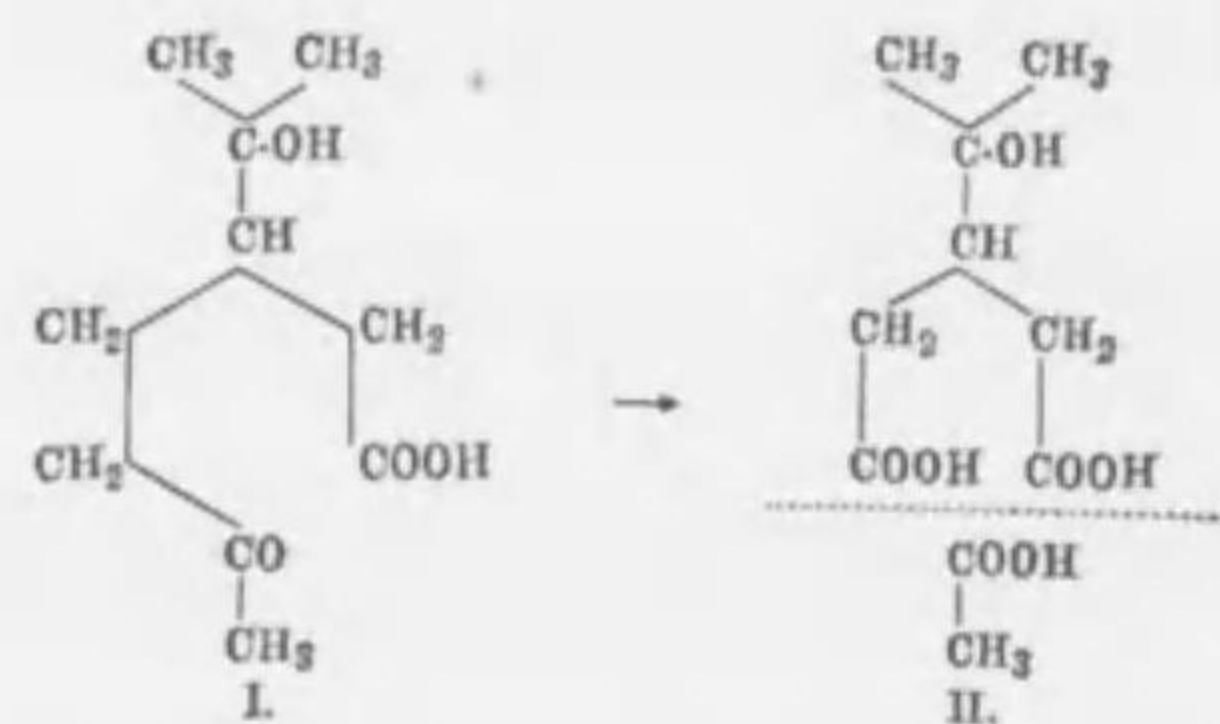
dl-リモネン (ヂベンテン, 655頁) 及び之と密接の關係ある二種の化合物テルピネオール (Terpineol) 及びテルピン (Terpin) は既に合成的に製せられたり而してそれ等の構造は次の頁に之を掲ぐ。

dl-テルピネオール, $C_{10}H_{18}O$ はヂベンテン即ちリモネンを5%の稀硫酸と振盪する時に生ずる而して香料として使用する爲にはテルピン水化物 (Terpin hydrate, 664頁) を稀硫酸と煮沸して大規模に製造す。此



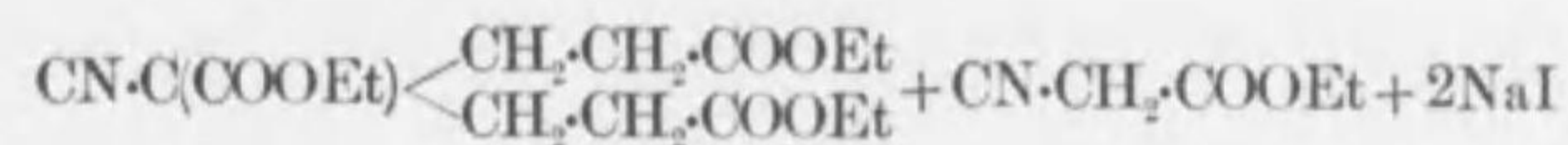
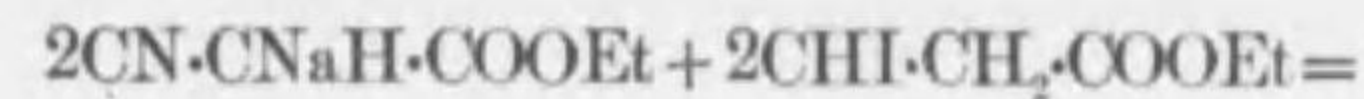
物は 36° にて熔融し, 219° にて沸騰し, ヒヤシンスの強香を有す。

酸化すればテルピネオールは次に示すケトン酸(第 I 式)を與へ, 後者は更に酸化せられて醋酸及び二カルボン酸(第 II 式)となる然して遂にそのラクトンなるテルベニル酸(660頁)に變ず,

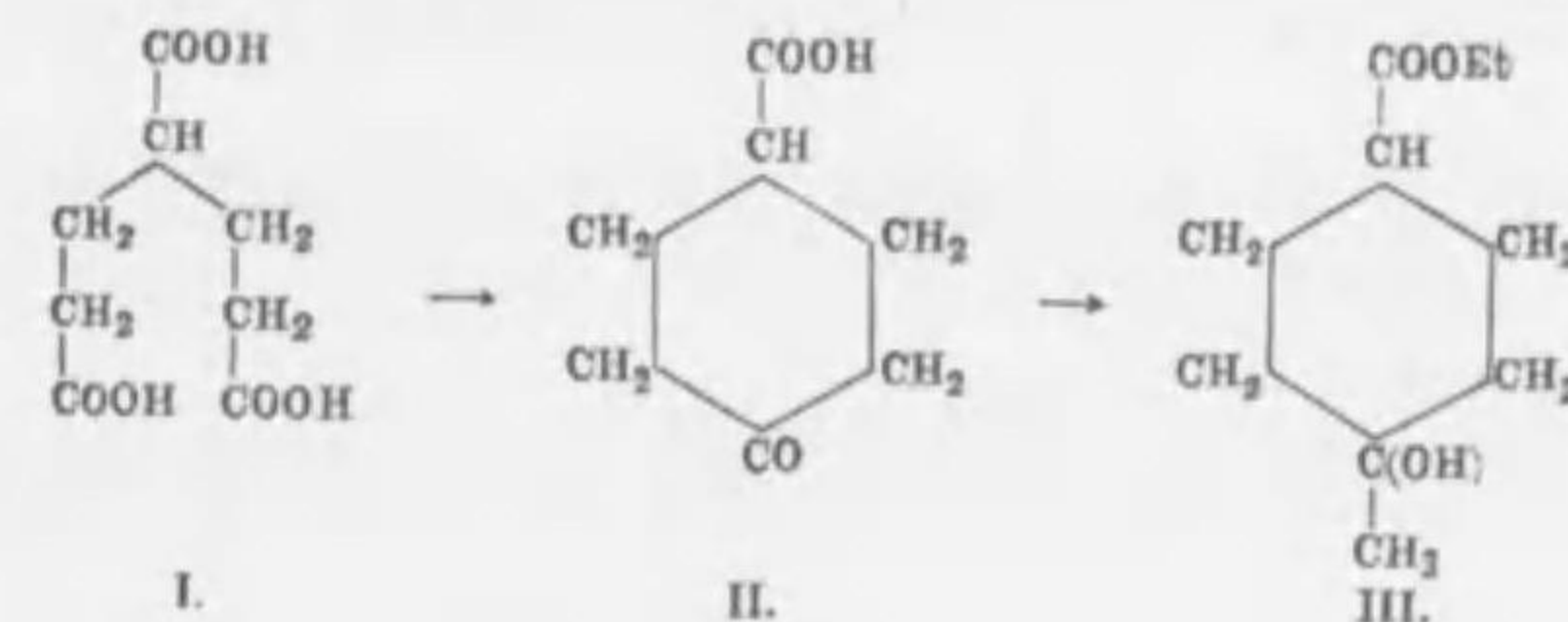


此等一連の酸化生成物の研究及び他の方法によりてテルピネオールの構造は明瞭に指示せられたるを以てこのアルコールの合成を企圖し得るに到れり; この企圖は次の如くしてパーキン氏 (Perkin) によりて成就せられたり:—

シヤン醋酸エチル (226頁) のナトリウム誘導體は二分子の β -ヨードプロピオン酸エチルと作用して γ -シヤンペンタン- $\alpha\gamma$ -三カルボン酸エチル (Ethyl γ -cyanopentane- $\alpha\gamma$ -Tricarboxylate, 705頁脚註参照) を與ふ。



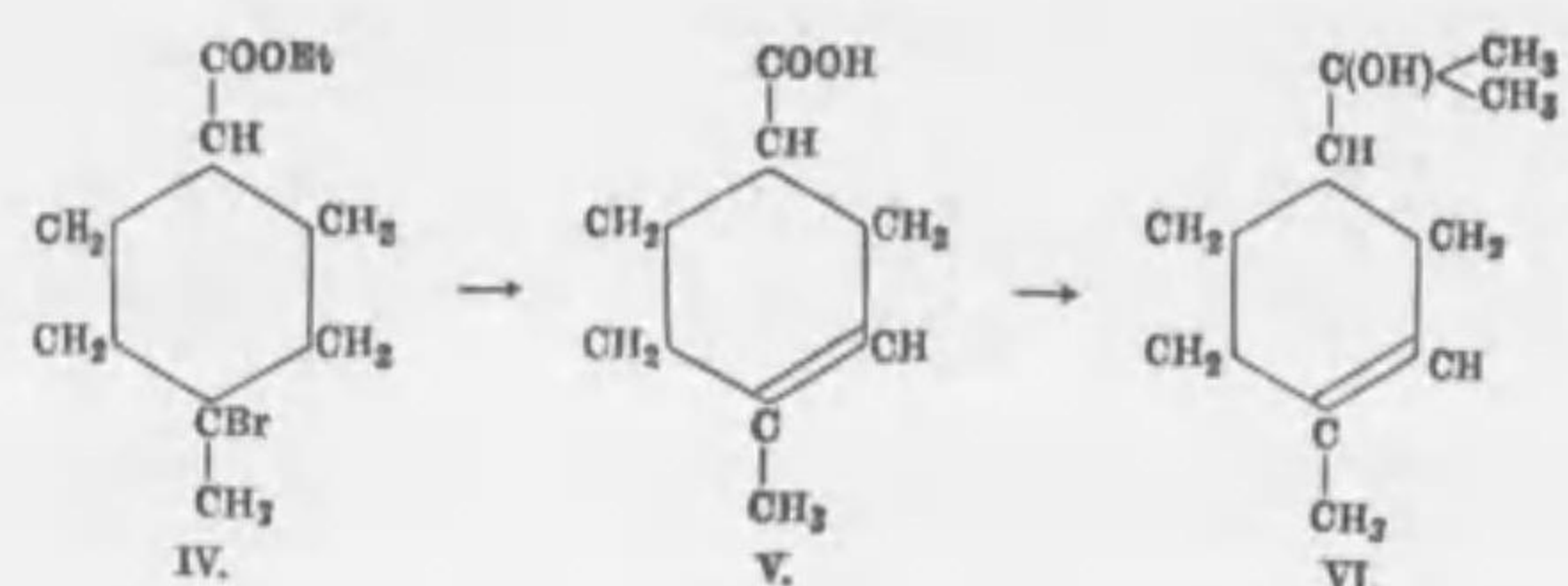
此エステルは鹽酸にて加水分解する時はペンタン- $\alpha\gamma$ -三カルボン酸 (I)* となり後者を醋酸無水物と煮沸して後ち蒸溜すれば δ -ケト六水素安息酸 (δ -Keto-hexahydrobenzoic acid) (II) となる。 δ -ケト六水素安息酸エチルはマグネシウム沃化メチルにて処理すれば δ -ヒドロキシ六水素-*p*-トルエン酸 (δ -Hydroxyhexahydro-*p*-toluic acid) (III) となる。



最後のヒドロキシ化合物(III)は臭化水素により相當するブロム誘導體(IV)となり後者は更にアルカリにての処理により一分子の臭化水素を失ひて四水素-*p*-トルエン酸 (Tetrahydro-*p*-toluic acid) (V) となる。此酸(V)のエステルをマグネシウム-沃化メチルと反應せしめ(248頁参照) 後その生成物を水にて処理する時はテルピネオール (VI) を得; 斯くしてテルピネオールの構造は確定せらる。

テルピネオールは酸性硫酸カリウムと熱すればチペンテン (*dl*-リモネン) に變ず而して理論上この水の脱失は二様に起り得べく

*-CN基の加水分解によりて先づ生ずる四カルボン酸は分解して無水炭酸を放出す。



$>C=C\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ 又は $>CH-C\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ 基を生ずべし。然るにチベンテンは *dl*-混合物なるを以て其分子中に少くも一箇の不齊炭素原子團を有せざるべからず。従つて上記兩者の中後者が生成したるものならざるべからず然らざればチベンテンの分子は不齊炭素原子團を有せざるに至るべし。さればチベンテン(及びリモネン)の構造は既に擧げたる構造式(662頁)にて表さる。

テルピン(Terpin, *Terpin*), $C_{10}H_{20}O_2$ はテルピネオールを稀硫酸と振盪する時に生ず而して工業的にはターペンチン油を常温に於て硝酸及び酒精にて處理して製造せらる。合成的にはβ-ケト六水素安息酸エチル(663頁)をマグネシウム-沃化メチルの過剰にて處理し生成物を水にて分解して得らる；故にその構造は次式によりて表はさる。



テルピンは 104° にて融け 258° にて沸騰す。此物は容易に水と結合してテルピン水化物 $C_{10}H_{20}O_2\cdot H_2O$ を生ず、融點 117° なる結晶性化合物なり。

●●●●●●●●●●●●●●●●
 一半テルペン類及び多テルペン類

分子式 $C_{10}H_{16}$ を有するテルペン類は屢天然にテルペン類と多少密接の關係を有し更に大なる分子量の不飽和炭化水素を伴ふことあり。これ等の比較的複雑なる炭化水素のある物はテルペン類と同一の實驗式(C_5H_8)を有し従つてその分子式は $(C_5H_8)_n$ にして一般には $C_{15}H_{24}$ 又は $C_{20}H_{32}$ なり。故にこれ等總ての化合物はテルペン類と共に或簡單なる炭化水素(C_5H_8)の重合體ならんと提議せらるゝに至れり；此見解は彈性ゴム及びあるテルペン類の乾溜によりて生ずる炭化水素インブレン C_5H_8 (91頁)の容易に重合して唯にテルペン類のみならず尙其性質彈性ゴムに類似せる一層複雑なる炭化水素を生成するの事實によりて支持せらるゝ所なり。

組成上の此關係に基き自然界に存在する分子式 $C_{15}H_{24}$ なる炭化水素は●●●●●●●●●●●●●●●●(Sesquiterpenes)と名けられたり一方更に複雑なる炭化水素は●●●●●●●●●●●●●●●●(Polyterpenes)と稱せらる。

最も能く知られたる二種の●●●●●●●●●●●●●●●●(Cadinene)及び●●●●●●●●●●●●●●●●(Caryophyllene)なり此等は何れも粘稠の液體にして夫々約 274° 及び 255° にて沸騰す。

カチネンは^{ネヅレ}テンジク-ハジカミ、杜松、樟腦等の精油中に又カリオフィレンは丁子油中に存在す。

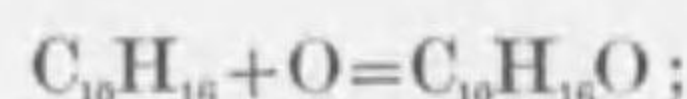
●●●●●●●●●●●●●●●●
 テルペン類と密接の關係ある化合物

テルペン類は多くの精油中に常に存在し且つ重要な組成成分を構成するものなれども精油の特異の香と味とは通常炭化水素の外酸素を有する一種又はそれ以上の化合物の存在に歸すべきものなり；此等の化

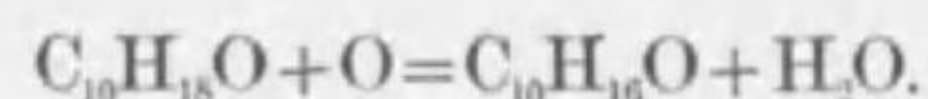
化合物は通常ケトン(例へば樟腦及びメントン), フェノール(例へばチモール及びカルヴァクロール, 493頁), アルコール(例へば薄荷精)或はエステルなり然して其多くは構造上テルペン類と密接の關係を有す。此等天然に産するテルペン誘導體中最も重要なる二三種に就きて次に述べべし。テルペン類と同様に此等の化合物は光學的活性を有す。

樟腦 (*d*-Camphor, *Kampher*) $C_{10}H_{16}O$ は樟腦精油の一成分にして日本に産する樟樹 (*Laurus camphora*) の葉を水蒸氣と共に蒸溜して得らる。此物は柔き結晶性の固體にして 175° にて熔融し 204° にて沸騰す; 甚だ揮發し易く常溫に於ても容易に昇華す而して著しき特異の臭氣を有す。此物は水に甚だ溶け難しされど之に明確に臭と味とを附與するに足る(樟腦水 *Aqua camphorae*) 而してアルコール及び多くの普通の有機溶劑中に容易に溶解す; 此物は醫藥に, キシロニツト及び又二三の爆藥の製造に使用せらる。

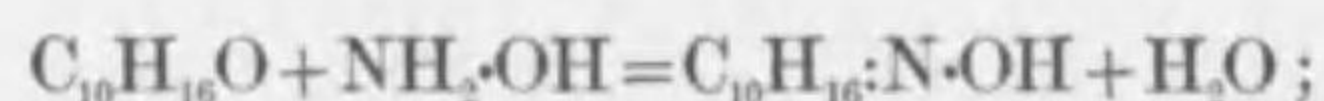
樟腦はカンフエン(654頁)を重クロム酸加里及び硫酸にて酸化して造るを得,



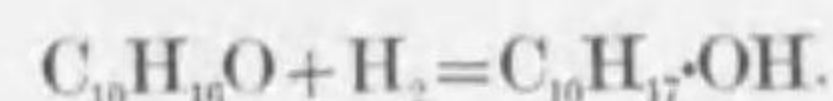
此事實は樟腦の此テルペンと密接に關係するものなることを示す; 樟腦は又第二アルコールなる龍腦(670頁)を硝酸にて酸化する時に生ず,



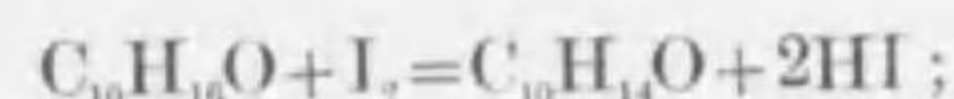
此最後の生成法及び其全化學的行爲は樟腦は一のケトンたることを證す; 例へばヒドロキラミンと樟腦は容易に作用して結晶性オキシムなるカンフオロキシム(融點 118°)を與ふ,



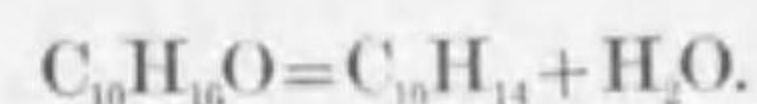
而して還元すれば龍腦に變ず之れ恰もアセトンの第二アルコールたるイソプロピル-アルコールに變ずるが如し,



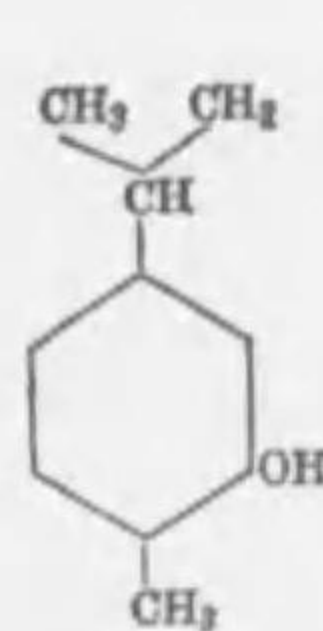
樟腦は之を沃素と熱すればカルバクロール即ちヒドロキシ-シメン(495頁)に變ず,



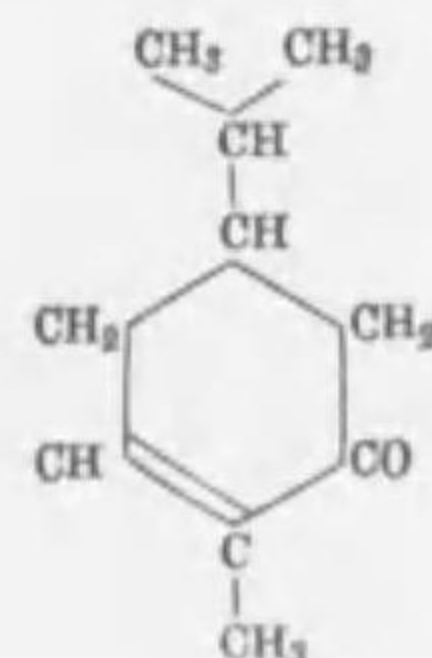
又五酸化磷と共に蒸溜すればシメン(416頁)に變ず,



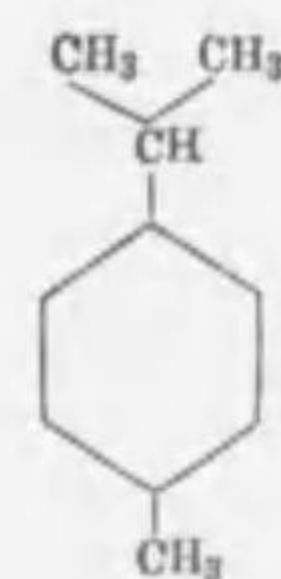
以上最後の二箇の事實は樟腦のシメン及びカルバクロールと甚だ密接の關係を有することを示すものゝ如し, 而して此等を方程式にて表示するときは二箇の反應は極めて簡單なるものゝ如き觀あり; 一時は此等二箇のベンゼン誘導體との想像的關係より樟腦に次の構造式を與へたり,



カルバクロール



ケキュレ氏の樟腦式

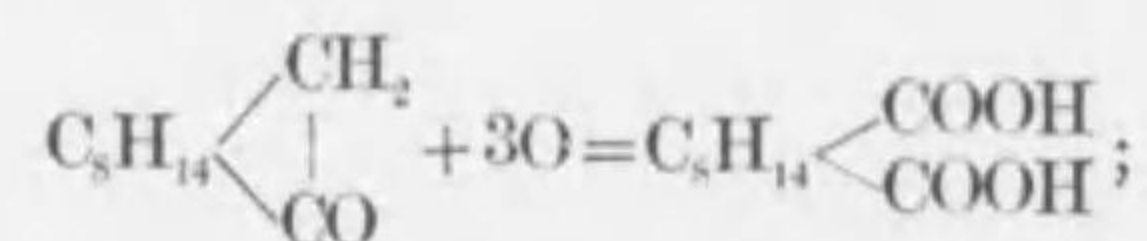


シメン

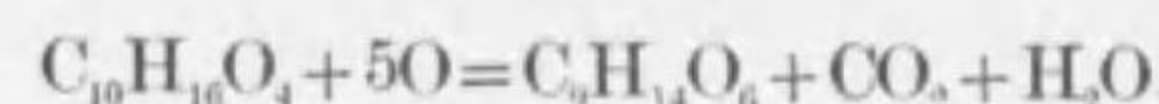
されど樟腦は上に示すが如くシメン或はカルバクロールと直接の關係を有するものにあらず又其ベンゼン誘導體への變化も一見するが如くしかく簡單なるものにあらざることを明示する多くの他の重要なる事實あり。

第一に樟腦は一の飽和ケトンの如く行爲す而して臭素、鹽素等にて處理すれば加成體を造らずして換成體を生成す然るにケキュレ氏式に従へば樟腦は一の不飽和化合物たらざるべからず；第二に樟腦は酸化によりて構造既知の數多の生成物を與ふ而して此等物質の生成は上に與へたる構造式によりては説明することを得ず。

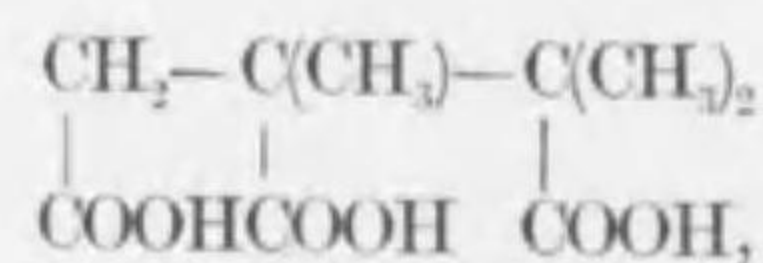
沸騰硝酸による第一の酸化生成物は組成 $C_{10}H_{16}O_4$ なる樟腦酸と稱せらるゝ二カルボン酸なり、



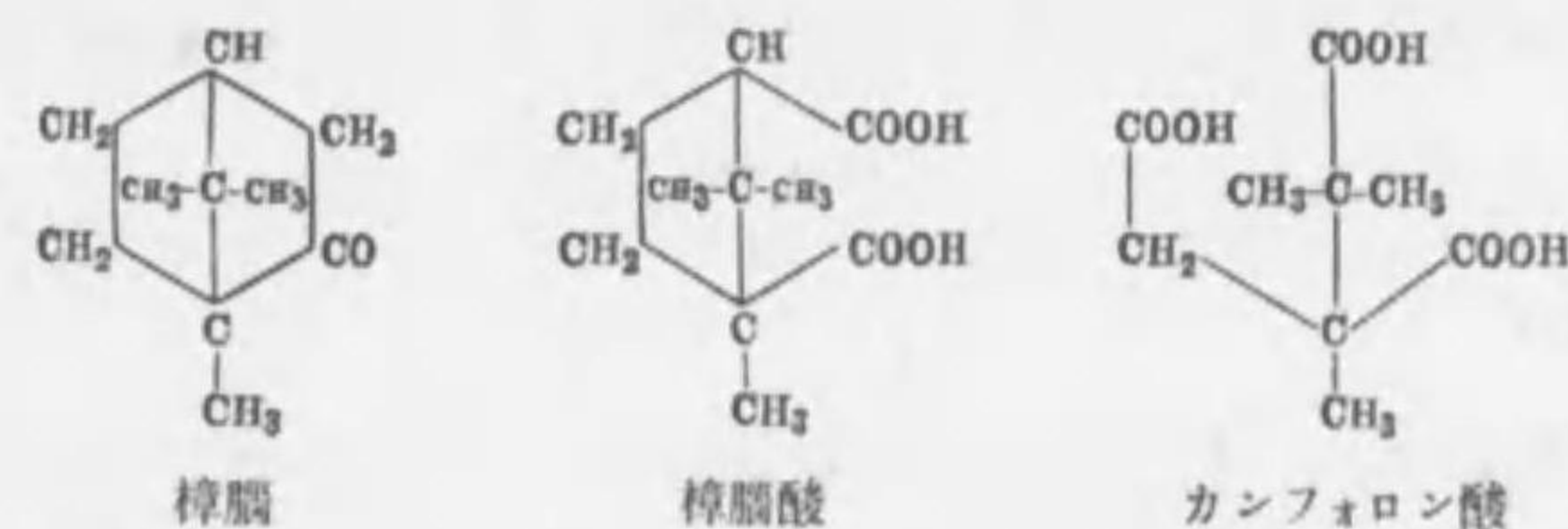
而して此化合物を更に酸化すればカンフオロン酸と稱する三カルボン酸 $C_9H_{14}O_6$ を與ふ、



扱てカンフオロン酸は其分解生成物の研究より次の構造を有するものゝ如し、



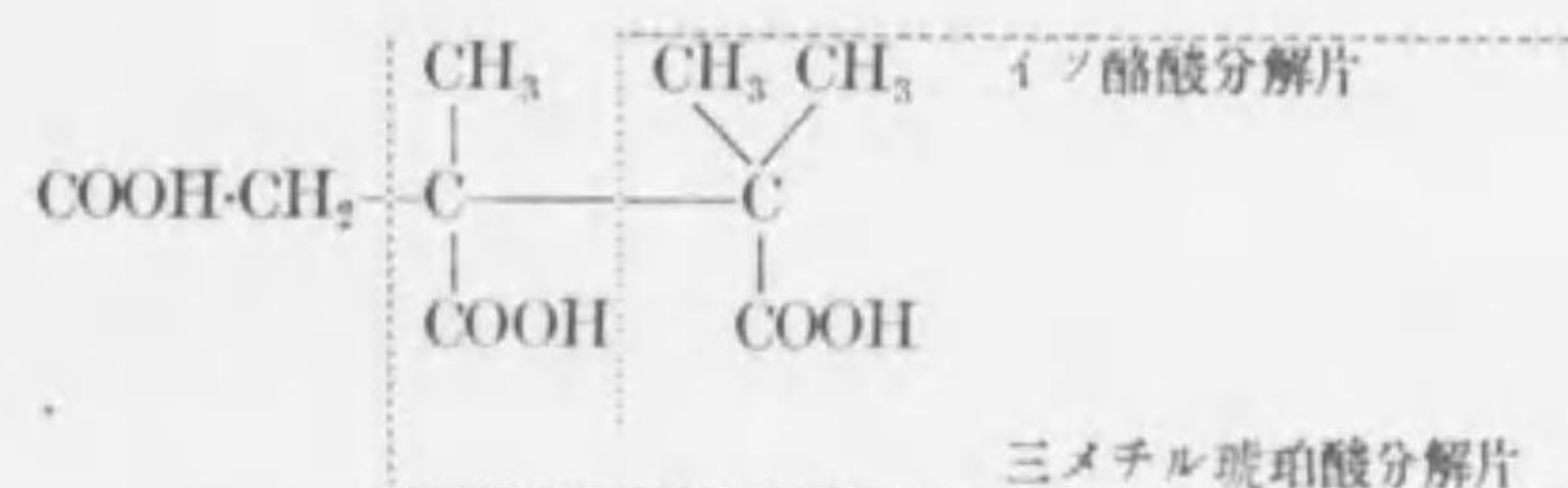
而して此構造式は此酸の合成によりて確定せられたり。此構造を有する酸は眞のシメン或はカルバクROL誘導體を酸化して得べからずされば樟腦はケキュレ氏の與へたる構造式を有せず。此等及び他の理由により樟腦は次の構造式(ブレド氏の提出したる)にて表さる、此式は樟腦の呈する行爲及びその樟腦酸及びカンフオロン酸との關係を満足に總括す。



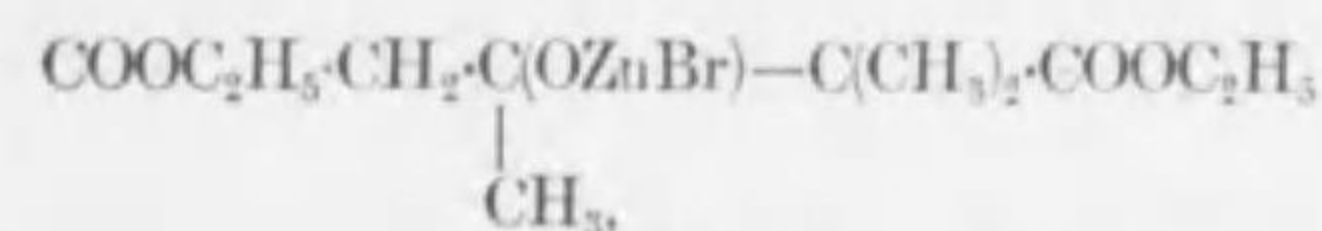
先づ樟腦酸次に樟腦自身の合成成りて樟腦の構造に關する興味ある問題は遂に解決せられたりと稱し得るに至れり。*

d-樟腦酸 (*d*-Camphoric acid, *Camphersäure*), $C_{10}H_{16}(COOH)_2$ は樟腦の第一酸化生成物にして 187° にて熔融する結晶性物質なり；此物は容易に其無水物 $C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} O$ (融點 221°) に變ず、

d-カンフオロン酸 (*d*-Camphoronic acid, *Camphoronsäure*), $C_9H_{14}(COOH)_3$ は 137° にて熔融し水に容易に溶解す；強熱する時は三メチル琥珀酸、イソ酪酸、二酸化炭素、水及び炭素に分解す、

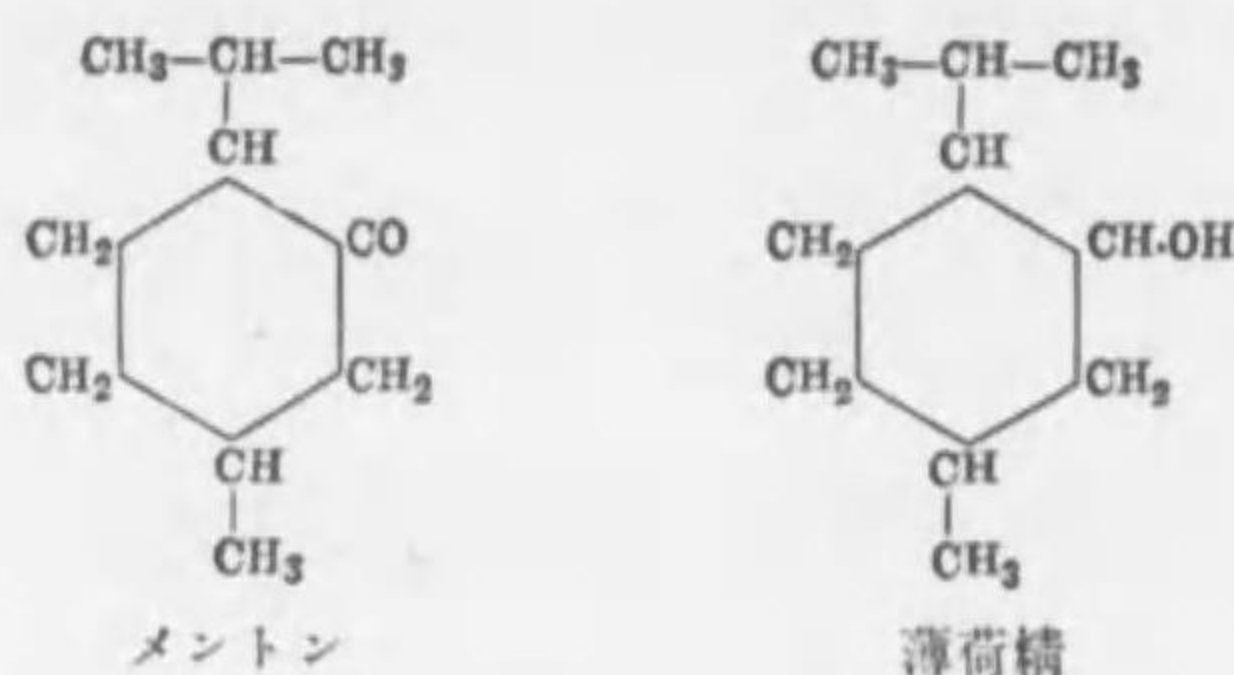


カンフオロン酸は次の方法によりて合成的に製せられたり：アセト酪酸エチル $COOC_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ を亜鉛の存在に於てブロム-イソ酪酸エチル $(CH_3)_2 \cdot CBr \cdot COOC_2H_5$ と縮合せしめ次の化合物を得、



而して之を稀酸にて處理すれば β -ヒドロキシ- $\alpha\alpha\beta$ -三メチル-グルタル酸エチル

*合成品は*dl*-化合物なり。



薄荷精 (*l*-Menthol, *l*-Menthol) $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\cdot\text{OH}$ はメントンに對して恰も龍腦の樟腦に對するが如き關係を有す；薄荷油中に遊離狀にて竝に醋酸メンチル (Menthyl acetate) $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ となりて存在す薄荷油の甚だ強き香氣は主として此アルコールの存在に由るものなり。

薄荷精は結晶性にして 142° にて熔融す；沃化水素酸にて還元すれば六水素シメンに變ず。

第三十九章 炭水化物

●●●●● (Aldoses).—單糖類中の三種グルコース (323頁), マンノース (326頁) 及びガラクトース (326頁) は其構造同一にして光學的に異性なり；此等は●●●●●と●●●●●との性質を併有し構造上正へキサンより誘導せらる。

相當する構造の化合物は低級及び高級のパラフィン類より誘導することを得。此等のヒドロキシ-アルデヒド類中最も簡單なる物はグリコル-アルデヒド, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CHO}$ (257頁) にして次に分子量の順序にグリセル-アルデヒド, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CHO}$, が來る； $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CHO}$, 及び $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CHO}$, 等の化合物はグリセル-アルデヒドと單糖類との間の連鎖を形成す。

總てこれ等のヒドロキシ-アルデヒド類はアルドース類と稱せられ其分子中に含有する炭素原子の數に應じて夫々●●●●●-トリオース, ●●●●●-テトロース, ●●●●●-ペントース等 (Aldo-trioses, -tetroses, -pentoses &c) に分類せらる。

アルドース類は相當するアルコールを注意して酸化して製せらる；恰もグリコルのグリコル-アルデヒドを, 又グリセロルのグリセル-アルデヒドを與ふるが如く高級の多價アルコール類例へばエリスリトル, アラビトル, マンニトル等 (319, 320頁) は夫々相當するテトロース, ペントース, ヘキソース等を與ふ。

多價アルコールを硝酸にて或は臭素及び水にて酸化すれば主なる生成物は相當するカルボン酸なれども第一鐵鹽の痕跡の存在下に過酸化水素にて酸化すれば(257頁脚註参照)アルドースを生ず。

アルドースは又後述する方法(677頁)によりて相當する酸より製することを得。

エリスロース (Erythrose), $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CHO}$ はアルド-テトロースの一例なり; 此物はエリスリトルの酸化によりて恐らく其異性體たる ケト-テトロース, (Ketotetrose), $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, と共に生成す。

l-アラビノース (l-Arabinose) 及び l-キシロース (l-Xylose) は光學的に異性なるアルド-ペントースにして $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CHO}$ なる構造を有す。l-アラビノースは櫻樹脂 (Cherry-gum) 又はアラビヤゴムを稀硫酸と煮沸して得らる; 160°にて熔融し右旋性なり*。l-キシロースは樹脂 (Wood-gum, 即ち Xylan) を稀硫酸と煮沸して得られ 143°にて熔融し右旋性なり*。

これら二個のアルド-ペントースは穀類、葉其他種々なる植物性物質を稀硫酸と煮沸する時に生成す。アルド-ヘキソースと同様に甘味ありてフェーリング氏液 (Fehling's solution) を還元す、されど酵母を以て醱酵せしむることを得ず; 鹽酸及び少許のフロログルシノル(497頁)と共に温むれば此等アルド-ペントースの溶液は櫻赤色を呈す。此等を鹽酸又は稀硫酸と共に蒸溜すれば共にフルフル-アルデヒド(718頁)を

*これ等のアルド-ペントースは共に右旋性なれども、それ等の左右體晶的關係の異性體(d-アラビノース、及び d-キシロース)と異なる文字を附して區別せらる而して l-なる文字は一般に左旋性化合物を表はすに使用せらるゝものなり; 此理由は後に説明すべし(690頁)。

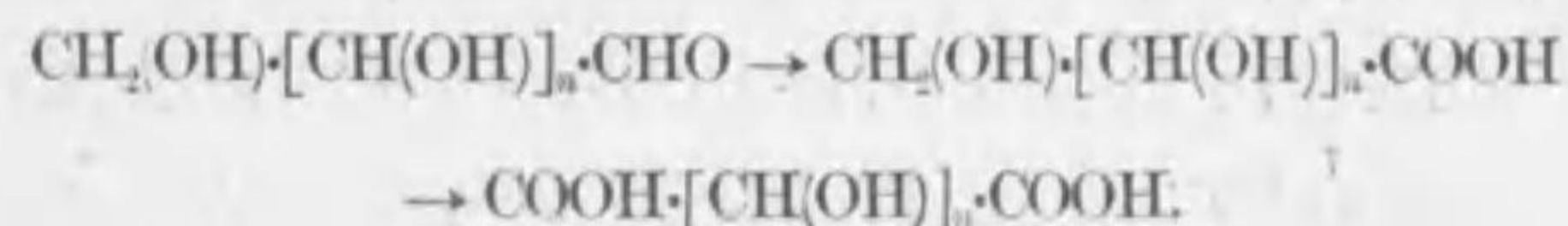
生ず; 此反應はアルド-ペントースの檢出及び定量に使用せらる之れ溜出液中のフルフル-アルデヒドは水に難溶性のヒドラゾンとして分離し秤量し得るを以てなり。

アルドース類は化學的性質上に於て密に相關聯し次の甚だ重要な反應を呈す:—

ナトリウム-アマルガム及び水にて還元すれば相當する多價アルコールとなる; 例へばアルド-ヘキソースは六價アルコール即ちヘキシトル (Hexitol, 320頁) を與へ、アルド-ペントースは五價アルコール即ちペンチトル (Pentitol) を與ふ; 以下之に準ず。

硝酸、臭素水及び他の試薬によりて酸化せらる。其第一生成物はアルデヒド基の酸化によりて生ずる一カルボン酸なり; 例へばグルコースはグルコン酸 (Gluconic acid, *Gluconsäure*) を、マンノースは光學的に異性なるマンノン酸 (Mannonic acid, *Mannonsäure*) を、キシロースはキシロン酸 (Xylonic acid, *Xylonsäure*) を與ふるが如し。これ等の一カルボン酸を更に酸化する時は $-\text{CH}_2\text{OH}$ はカルボキシル基に變じて、二カルボン酸を生ず; 斯くしてグルコン酸は糖酸 (Saccharic acid, *Zuckersäure*), $\text{COOH}\cdot[\text{CH}(\text{OH})]_4\cdot\text{COOH}$, マンノン酸は光學的に異性なるマンノ糖酸 (Mannosaccharic acid, *Mannozuckersäure*) 又キシロン酸は三ヒドロキシ-グルタル酸 (Trihydroxyglutaric acid, *Trioxylglutarsäure*) $\text{COOH}\cdot[\text{CH}(\text{OH})]_3\cdot\text{COOH}$ を與ふ。

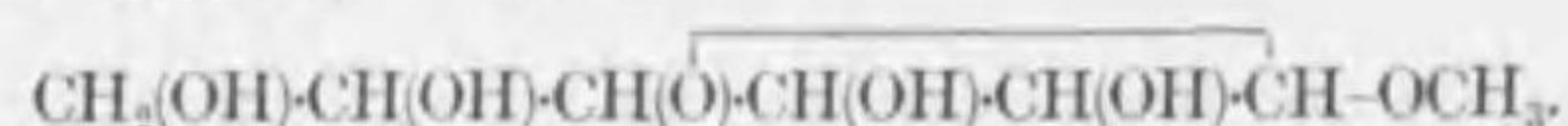
これ等の變化は次の如く總括し得べし:—



アルドース類はシアン化水素と直接に結合してヒドロキシシアン化物 (Hydroxy-cyanides) を與へ後者を加水分解すれば一カルボン酸となる。斯くの如くしてアルドヘキソースはアルドヘプトース (Aldoheptose) の酸化生成物と構造上同一の酸となすことを得(331頁参照)且他の場合も同様にして結局 -CHO 基は -CH(OH)·COOH に變ぜらる。アルドースはヒドロキシラミンと作用してオキシムを與へフェニルヒドラジンとは實驗の状況に應じてヒドラゾン又はオサゾンの何れかを與ふ(330頁)。

此等は鹽化水素の存在に於てアルコール類と作用してアルキルグルコシド (Alkylglucosides, 701頁) と稱せらるるエーテル様の化合物を生ず。

例へば *d*-グルコースをメチルアルコールに溶解し此溶液に鹽化水素瓦斯を通ずる時は $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$ なる組成を有する二種の立體的異性 (Stereoisomeric) の (α -及び β -) メチルグルコシドを生ず。此等の化合物はフェーリング氏液を還元せず又フェニルヒドラジンと作用せず、是を以て此等の分子は恐らくアルデヒド基を有せずして次の構造を有すべし、

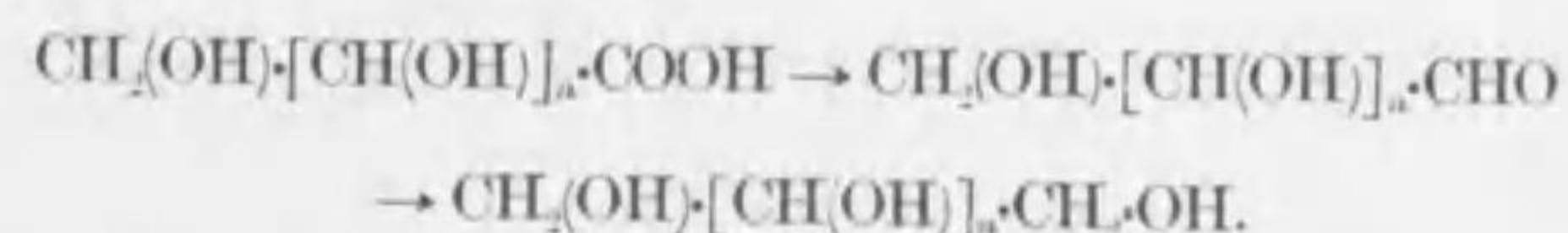


二種の光學的に異性なるメチルグルコシドの生成は *d*-グルコース自身の二型 (α 及び β) の存在する既知の事實と對應す (701頁)。 *d*-グルコースの溶液中には單に $CH_2(OH) \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CHO$ なる分子を含むのみならず尙アルデヒド基に一分子の水の添加によりて先づ -CH(OH)₂ を生じ次にこの二個のヒドロキシル基の一個と (恐らく γ 位置の) ヒドロキシル基の水素との結合によりて一分子の水を失ひて二種の光學的異性體、 $C_6H_{12}O_6$ (α - 及び β -グルコース) を生ず之れ一個の不齊炭素原子團 -CH-OH の新生により (+ 及び -, 或は *d*- 及び *l*- の) 二型を生成

するに基づくものなり。これ等の光學的に異性なる *d*-グルコースは溶液内に於て平衡混合物をなし (701頁) その各は一個のメチルグルコシドを生ずるなり。

多價一カルボン酸類 (Polyhydric monocarboxylic acids, *Polyoxymono-carbonsäuren*) - アルドース類の酸化によりて生ずる一カルボン酸類は容易に水に溶解す而してアルドペントース及び更に高級のアルドース類より誘導せられたるものゝ多くは自然に水の一分子を失ひてラクトン類 (265頁) に變ず; 例へばグルコン酸, $C_6H_{10}O_7$ はグルコンラクトン (Gluconolactone), $C_6H_{10}O_6$ を, 又マンノン酸は光學的に異性なるマンノンラクトン (Mannonolactone) を與ふるが如し。これ等のラクトンは結晶性化合物にして水溶液に於ては相當する酸類に變じ遂に $[C_6H_{10}O_6 + H_2O \longleftrightarrow C_6H_{12}O_7]$ なる平衡状態に達す; 此等はアルカリによりては完全に加水分解す。

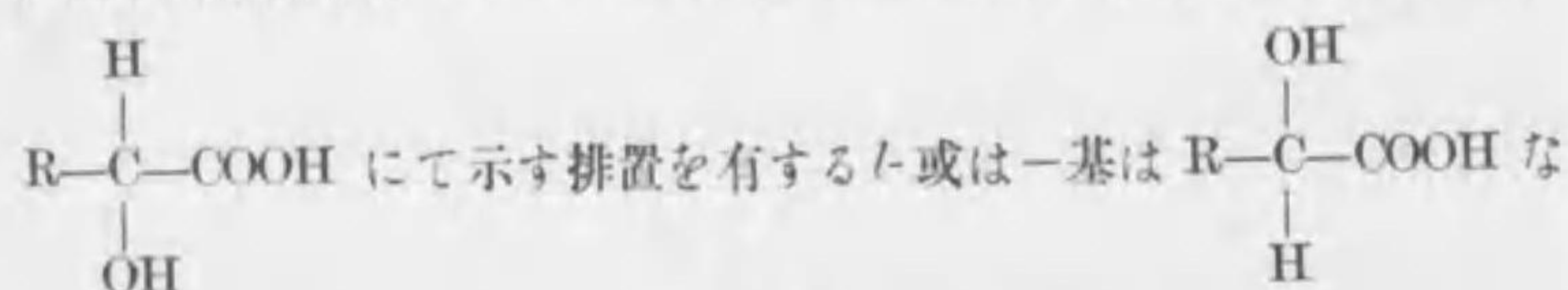
これ等ラクトンの多くは硫酸の存在に於て*ナトリウム-アマルガム及び水にて還元せられて相當するアルドースとなる (E. Fischer 氏)。此反應は極めて重要なものにして酸類を相當するアルドースに變ぜしむる手段を提供す而して後者は又アルコールに還元し得べし。斯くして例へば次の變化を遂行し得べし:-



多價酸類 (Polyhydric acids) は之を水とピリジン或はキノリンと相當高き溫度 (約 150°) に熱する時は甚だ興味ある變化を受く; かくして

*溶液中には絶えず二酸化炭素を通すべし然らざればナトリウム-アマルガム及び水より生ずる苛性曹達はラクトンを分解すべし; 酸自身及び其鹽類は還元せらるゝ事なし。

d-グルコン酸は此方法にて処理する時一部その光學的異性體たる *d*-マンノン酸となる又逆に *d*-マンノン酸は同じ條件の下に一部 *d*-グルコン酸に變ず。この理由はカルボキシル基の直接結合せる不齊炭素原子團が光學的轉換 (Optical inversion, epimeric change) を受くるによるなり。



d-或は *l*-基に變ぜらる；この逆の變化も亦生起す。光學的轉換はこの特殊の不齊原子團にのみ起るものなるが故に分子中の殘餘の部分の排置は變化せず。且つ光學的轉換は可逆作用なるを以て *d*-グルコン酸 \longleftrightarrow *d*-マンノン酸なる變化は一の平衡状態に達するまで何れの方角にも進行するものなり。*

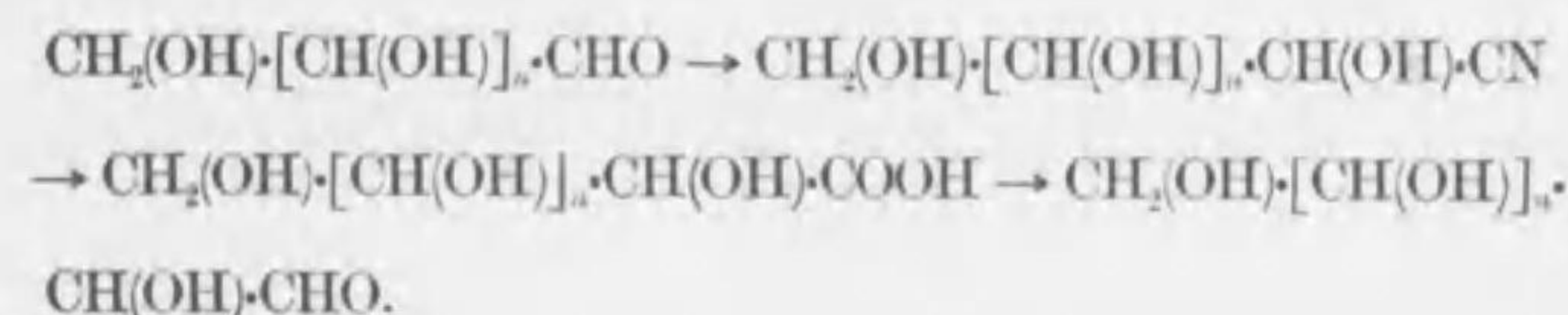
多價二カルボン酸類 (Polyhydric dicarboxylic acids, *Polyoxydicarbonsäuren*) 此種の酸類中重要なるもの即ち、*d*-糖酸 (*d*-Saccharic acid, 326頁), *d*-マンノ糖酸 (*d*-Mannosaccharic acid, 675頁), 及び粘液酸 (Mucic acid, *Schleimsäure*, 326頁) 等に就きては既に述べたり。最初の二酸は光學的に活性なれども粘液酸は光學的に不活性 (内部償却) なり。

d-糖酸をそのラクトン型, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, にてナトリウム-アマルガムと水とにて還元する時は先づグルクロン酸 (*d*-Glucuronic acid, *d*-Glucuronsäure),

*一個の不齊原子團を含める物質の場合には光學的轉換は *d*-及び *l*-異性體の等量が存在するに到るまで進行す；同様に分子が二個の不齊炭素原子團を有する時は光學的轉換は此等兩者につきて進行することあり、而して遂に光學的に不活性物質を生ずるに到つて止まる。此光學的に不活性物質は *dl*-混合物 (外部償却) と内部償却型物質 (即ち二種の *d*-混合物) との混合物なり。茲に光學的活性物質は完全にラセミ化 (Racemised) せりと稱せらる (301頁参照)。

$\text{CHO} \cdot [\text{CH}(\text{OH})]_4 \cdot \text{COOH}$ 次に *d*-グロン酸, (*d*-Gulonic acid, *d*-Gulonsäure) $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot [\text{CH}(\text{OH})]_4 \cdot \text{COOH}$ となる。*d*-グロン酸は *d*-グルコン酸 (*d*-Glucuronic acid) と光學的異性體なり；そのラクトン型にて還元すればグルコース, マンノース, 及びガラクトース等と光學的異性なる一個のアルド-ヘキソース即ち *d*-グロース (*d*-Gulose, *d*-Gulose) を生ず。

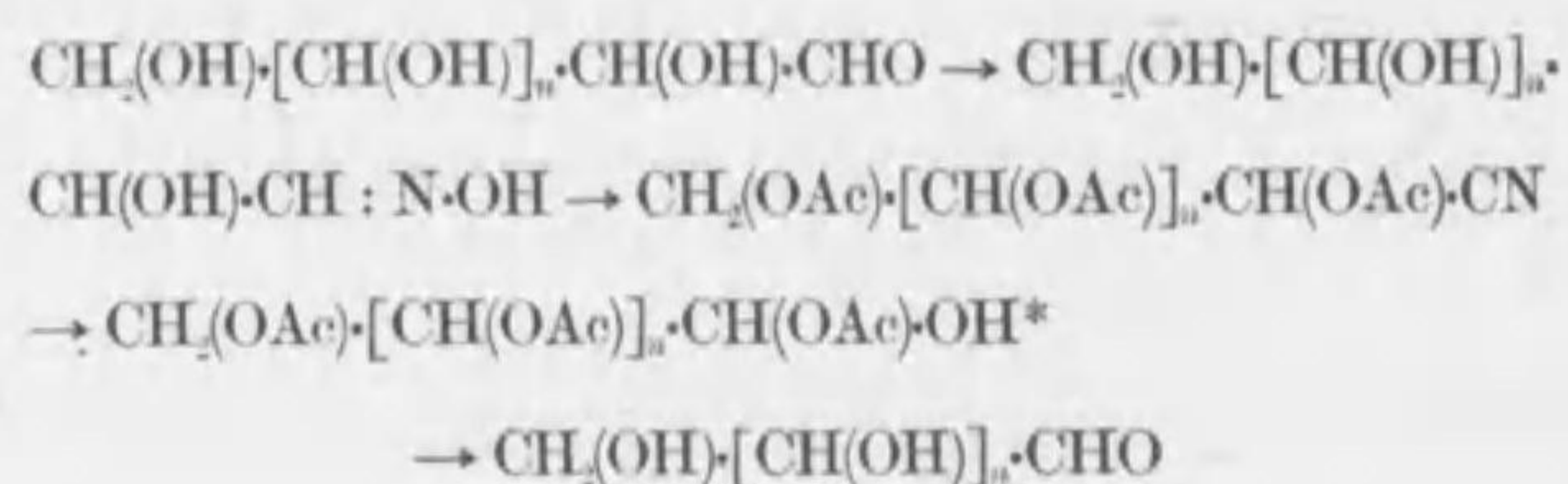
アルドース列の高級化及び低級化。 一般に *n* 個の炭素原子を含有するアルドースは次に示す數段の反應を経て *n*+1 個の炭素原子を含有するアルドースに變化せしむることを得：— アルドースをシヤン化水素と結合せしめ、生じたるシヤン-ヒドリンを加水分解してカルボン酸となす；次にこの酸のラクトンを常法によりて還元す、



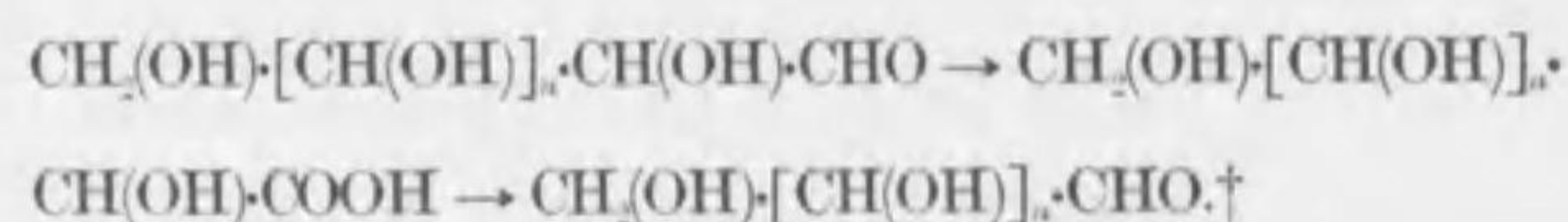
d-マンノース, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, のアルド-ヘプトースなる *d*-マンノ-ヘプトース, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_7$, (*d*-Mannoheptose) への變移は上記の如くしてフィッシャー氏 (E. Fischer) によりて遂行せられたり。氏は同様にして *d*-マンノ-ヘプトースを *d*-マンノ-オクトース, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_8$, (*d*-Mannoctose) に更に後者を *d*-マンノ-ノノース, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_9$, (*d*-Mannonose) に變じたり；これ等のアルドース類はフィッシャー氏が合成せる他の多くのアルド-ヘキソース類と同様に現今の經驗にては未だ自然界に存在せず、されどその多くの性質に於て自然界に存在する單糖類と甚だ近似せり。

又一般に *n* 個の炭素原子を含有するアルドースは次の方法によりて *n*-1 個の炭素原子を含有するアルドースに變ずることを得：— アルドースのオキシムを醋酸無水物及び醋酸曹達と熱する時は水酸基の水素原

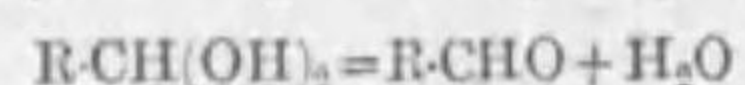
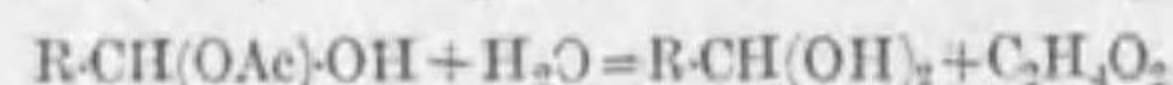
子はアセチル基にて置換せられ、 $-\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$ 基は $-\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$ に變ず、この反應生成物は多價酸ニトリル (Polyhydric nitrile) の多アセチル誘導體なり；此物を水酸化銀のアンモニア性溶液にて處理すればシヤン化銀を沈澱し更に加水分解せられてアルドースを生成す、これ等の變化は次の如く示すを得、



同様の變化は時として次の如くして更に簡單に行ふことを得即ち先づアルドースを相當する一カルボン酸に酸化し次に後者を醋酸第二鐵の存在に於て過酸化水素にて處理するなり、



ケトース類 (Ketoses).—構造上果糖に相當する多價ケトン類 (Polyhydric ketones) 即ちケトース類はアルドース類の如くはよく知られず；甚だ簡單なるケトースは二ヒドロキシアセトン (Dihydroxyacetone, 330頁) なり；この型式の種々なる化合物例へばエリスルロース, (Erythrulose) $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, アラビヌロース (Arabinulose),



$\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ 及びソルボース類 (Sorboses) (果糖の光學的異性體) 等は既知なり、以上三種の化合物及び又果糖はソルボース-バクテリアの作用によりて得られたるものなり、ソルボース-バクテリアは相當する多價アルコール (エリスリトル, アラビトル, 及びソルビトル) をケトースに酸化せしめ又アルドースを相當する一カルボン酸に酸化せしむる性質を有するものなり、

ケトース類はフェーリング氏液 (Fehling's solution) を還元し又ナトリウム-アマルガム及び水にて還元せられて二種の多價アルコールの混合物に變ず；酸化によりてケトース類は二種(又はそれ以上)の比較的簡單なる酸類に變ぜらるゝこと果糖の場合に説明したるが如し (327頁)。

數種の炭水化物の立體的構造

アルド-ヘキソース類及びそれ等より誘導せらるゝ一カルボン酸類の分子は四箇の不齊炭素原子團を有す而して構造 $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot[\text{CH}(\text{OH})]_n\cdot\text{CHO}$ なる十六種の光學的に異性なるアルド-ヘキソース類及び此等に相當する十六種の光學的活性一カルボン酸類の理論上存在すべきことを證するを得、これ等十六種の光學的異性體は八個の對に分類することを得、而して各對をなす化合物は相互に左右體晶的關係を有す (296頁)、斯くして *d*-グルコース (通常のグルコース) に對應して只左旋性なることゝその結晶形が *d*-グルコースと左右體晶的關係を有することゝを除き總ての點に於て一致する一個のアルド-ヘキソース (*l*-グルコース) あり、*d*-及び *l*-グルコース間の關係は實際 *d*-及び *l*-乳酸又は *d*-及び *l*-酒石酸間に於けるものと同一なり、同様に *l*-マンノース及び

d-マンノース(通常のマンノース), *l*-グロース及び *d*-グロース(679頁)等は左右體晶的に關係す.

構造 $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot[\text{CH}(\text{OH})]_4\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ なる六價アルコール及び相當する二カルボン酸の分子も亦四個の不齊炭素原子團を有す, されどこれ等化合物の場合に於ては唯十種の光學的異性體が理論上存在し得べきのみ, 其理由を考察するにアルド-ヘキソース又は一カルボン酸の分子中四箇の不齊炭素原子團は總て構造的に相異なるに反し, ヘキシトル(Hexitol) 又は二カルボン酸の分子は構造的に異なる唯二個の不齊炭素原子團を有するのみ而して二種の光學的に異性なるアルド-ヘキソースは唯一種のヘキシトル又は一種の二カルボン酸に相當し又それに變じ得るのみ.

この點は簡單なる場合に就て例證し得べし. 酒石酸の如くその分子中に構造的に同一なる二個の不齊炭素原子團を有する化合物は夫々 ++, --, 及び +- にて表し得べき三種の光學的異性形にて存在す(300頁). 然れども若しこの酸の -COOH 基の - を -CH₂OH 基に變じたりと假定すれば四種の光學的異性體即ち ++, --, +-, 及び -+ を得べし; この場合二個の不齊炭素原子團は異なる構造を有するを以て二種の立體的構造 +- 及び -+ は最早同一ならず. これ等四種の光學的異性體中最初の二種は左右體晶的關係を有し光學的活性型なり. 後の二種も亦左右體晶的關係ありて共に光學的に活性なり; 此場合 +- 即ちメソ酒石酸に相當するものなし, メソ酒石酸分子中の + 及び - 原子團は構造的に同一にして左右體晶的に關係す従つて酸は内部償却(光學的に不活性)化合物なり. 換言すれば $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}$

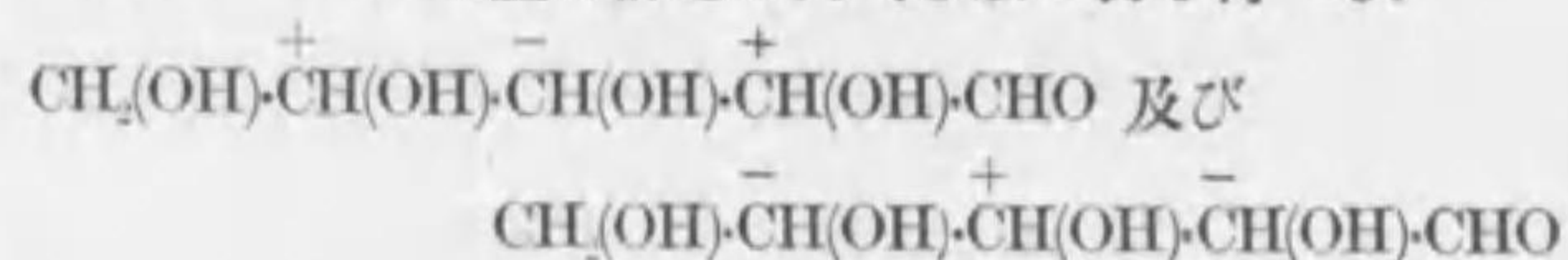
OH なる構造の化合物は四種の光學的活性形にて存在すべきも其内の二種 (+- 及び -+) は一種の然かも同一の不活性二カルボン酸を與ふべし; 同様にして十六種の光學的活性アルド-ヘキソースは唯十種の光學的に異性なるヘキシトル又は二カルボン酸を與ふるのみ.

l-アラビノースの如きアルド-ペントース及び相當する一カルボン酸の分子は三個の不齊炭素原子團を含有す, 此型のものは何れも八種の光學的異性體を有すべし; 各場合これ等八種の異性體は左右體晶的關係を有する四對を作る. ペンチトル $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ の分子及びアルド-ペントースより導かる α -正 α -三ヒドロキシ-グルタル酸 $\text{COOH}\cdot\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}(\text{OH})\cdot\overset{\beta}{\text{C}}\text{H}(\text{OH})\cdot\overset{\gamma}{\text{C}}\text{H}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ の分子は共に唯二個の不齊炭素原子團を有するのみ, 何となればこれ等の化合物中に於て β -炭素原子は二個の構造的に同一なる原子團即ち $[-\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{OH}]$ 又は $[-\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}]$ と結合しその不齊性を失へるを以てなり. α -及び γ -原子團が同一の立體的構造, 即ち, + と + 又は - と -, を有する時はその化合物は光學的に活性なり, 酒石酸(300頁)の場合に於て見るが如し; 然れども若しもこれ等二個の不齊原子團 (α, γ) が異なる立體的構造 (一は +, 他は -) を有する時は内部償却を生じ $\beta > \text{C} \text{H}(\text{OH})$ 基の存在は二種の内部償却(不活性)形の存在を可能ならしむ.* さればペンチトルには四種の光學的異性體あり, 其中の二種は左右體晶的關係を有し光學的に活性なり, 残りの二種は内部償却によりて不活性なり. 光學的異性の三ヒドロキシ-グルタル酸も其數はペンチトルに相當す.

*此點は通常の模型に藉りてはじめて了解することを得べし.

茲に吾人は種々なるアルドース類及びそれ等の直接の誘導體に於ける構造的關係のみならず尙立體的構造 (Configuration) に於て如何様に相關係するやを決定し且つ其各化合物に特殊の立體化學式 (Stereochemical formula) を與へ得るに至れり。

此等の立體的構造を表すに + 及び - なる符號を使用し得べし之によりて酒石酸(300頁)の場合に於ける如く任意二個の左右體品的に關係せる基を區別せんと欲するものなり；例へば二個の左右體品的關係のアルド-ペントースの立體的構造は次式を以て表し得べし、

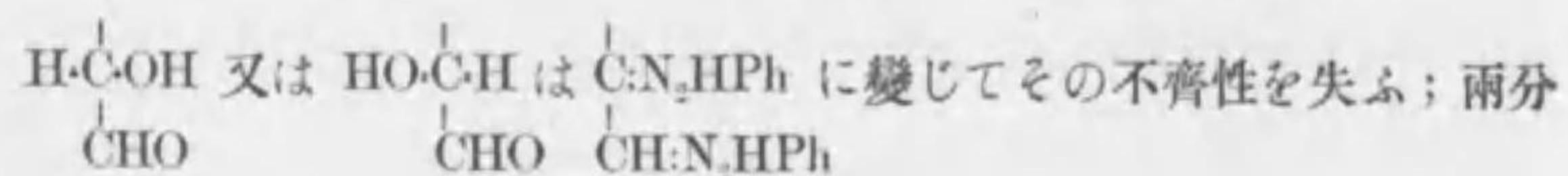


其一分子内に於ける各不齊原子團は他分子内の相當する原子團とは異なる符號を有す。立體的構造式(300頁)は一層之を明白ならしむべし。

更に進んで立體構造的關係の問題を討究するに先ち此點に關する次の事實を考察するを要す：—

d-グルコースと *d*-マンノースとは一個の然かも同一のオサゾンと與ふ。

この事實は此等二個のアルド-ヘキソースはアルデヒド基と直接結合せる特殊の不齊炭素原子團に關してのみ其立體的構造を異にするものなることを證明す。オサゾンの生成に於てこの不齊原子團、

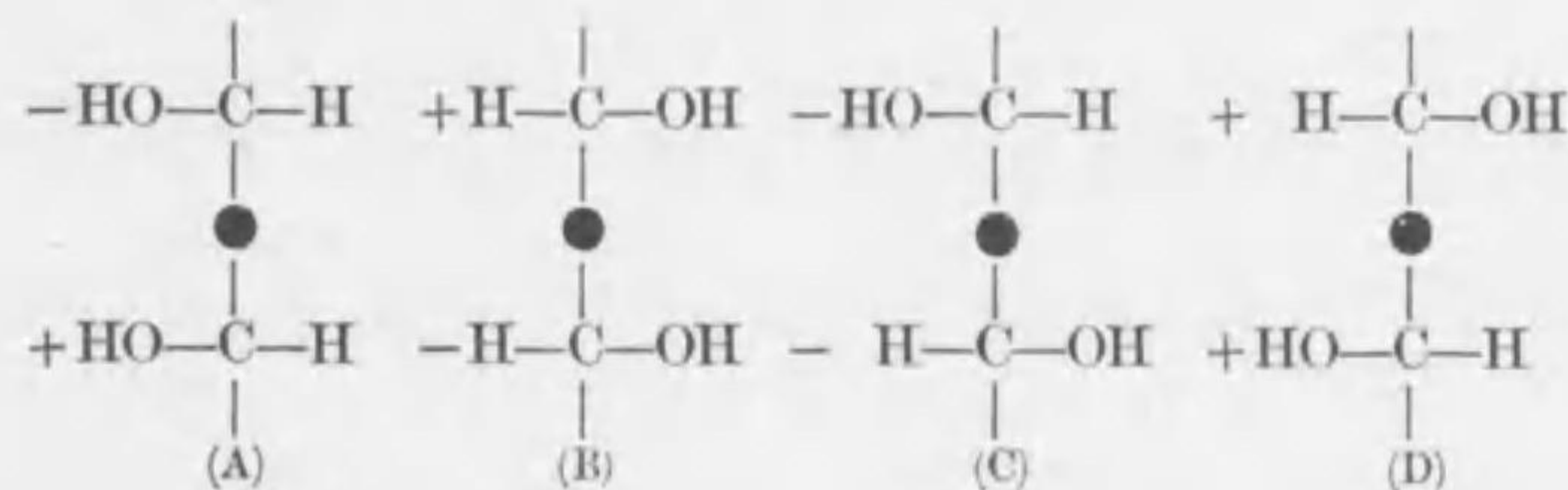


子内に於ける他の三個の不齊原子團は變化を受けず (グルコース及び果糖の場合参照, 330頁) 然かも尙兩化合物は同一のオサゾンと與ふる

が故に兩者の相違點は上述の如きものならざるべからず。

l-キシロースはナトリウム-アマルガム及び水にて還元すれば光學的に不活性のペンチトルに變ず又酸化すれば不活性三ヒドロキシ-グルタル酸に變ず。然るに *l*-アラビノースは光學的活性のペンチトル及び光學的活性の三ヒドロキシ-グルタル酸を與ふ。

光學的に不活性のペンチトルの分子内に於ける二個の不齊原子團は左右體品的關係を有せざるべからず、(然らずんば分子内償却を招來することなし) 是を以てこれ等の原子團は異なる符號にて表出せざるべからず。従つて不活性ペンチトル(キシリトル, Xylitol) 及びキシロース中の不齊原子團は A 又は B なる立體的構造の何れかによつて又活性ペンチトル(アラビトル, Arabitol) 及びアラビノース中の相當する原子團は C 又は D の何れかによつて表出せざるべからず：



(683頁参照),

l-アラビノースはシアン化水素と結合す、かくして生ずるシアン-ヒドリンを加水分解する時は二個の構造的に同一にして光學的に異性なる酸類を生ず。

これ等の二酸は *l*-グルコン酸及び *l*-マンノン酸なり而して此方法による二個の光學的異性酸類の生成は次の如く説明することを得：— ア

アルデヒド基とシアン化水素との結合によつて一個の新なる不斉原子團を生ず。従つて此新原子團の理論上可能なる兩型を得べし之れ恰もアセト-アルデヒドより乳酸を合成せる場合と同様なり。(263頁)。斯くしてこゝに二個の光學的異性體を得此等は何れも原アルド-ペントース中の三個の不斉原子團を含有し唯新不斉原子團につきて其立體的構造を異にするのみ。例へば原アルド-ペントースが $++-$ の立體的構造を有したりと假定せば新生成物は $++-\oplus$ 、及び $++-\ominus$ なる異性體なるべし茲に新不斉原子團には圓を附して之を示せり。

l-グルコン酸は *d*-グルコン酸と左右體晶的關係を有す而して *d*-グルコースと左右體晶的關係にある *l*-グルコースより誘導せらる。

l-マンノン酸は *d*-マンノン酸と、同様に又 *l*-マンノースは *d*-マンノースと左右體晶的關係を有す。

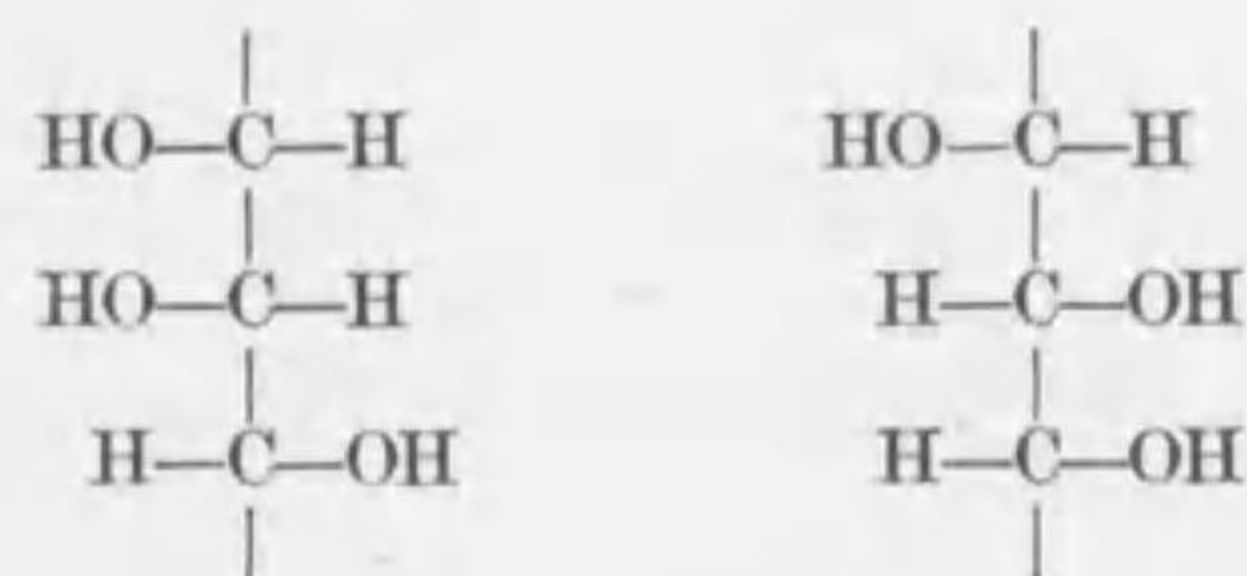
d-グルコース及び *d*-グロース(679頁)は酸化すれば一個の然かも同一の活性二カルボン酸 (*d*-糖酸, *d*-Saccharic acid), を與へ還元すれば一個の然かも同一の活性ヘキシトル (*d*-ソルビトル, *d*-Sorbitol) を與ふ。

この事實はこれ等アルド-ヘキソースの何れに對しても確實なる一定の立體的構造を與へ得ざることを示す; 斯くしてこれ等化合物の何れもは $++++$ なる立體的構造を有すること能はず何となれば相當する立體的構造を有する二カルボン酸又はヘキシトルは二個の異なるアルド-ヘキソースより生成せしめ得ざるを以てなり。同様に *d*-グルコースも又 *d*-グロースも $+-+$ なる立體的構造を有すること能はず。換言すれば、若しも *d*-糖酸又は *d*-ソルビトルがこれ等の立體的構造の中の何れかを有すと假定せばそれ等は何れも二個の異なるアルド-

ヘキソースに相當し又はそれより生成せしめ得ざるべし。

次に比較的重要なる炭水化物屬中の二三の列員につき其立體化學的關係を上記の事實に照し且つ立體的構造式を使用して考察することとせん。二個の立體的構造 C 及び D(685頁)は二個の活性ペンチトルなる *d*-及び *l*-アラビトルを表す (A 及び B は不活性ペンチトルなるキシリトル及びアドニトルに相當す), 但しこの立體的構造には中央の $-\text{CH}\cdot\text{OH}$ 基の立體的構造を省略したり。C は *l*-酒石酸の立體的構造(300頁)に相當するが故に C を以て *l*-アラビトル, D を以て *d*-アラビトルを表はすものとせん。

今, C なる立體的構造を中央の $-\text{CH}\cdot\text{OH}$ 基を二種の可能的方法にて挿入して完全のものとなせば *l*-アラビトルに對して次の同一式を得べし:*

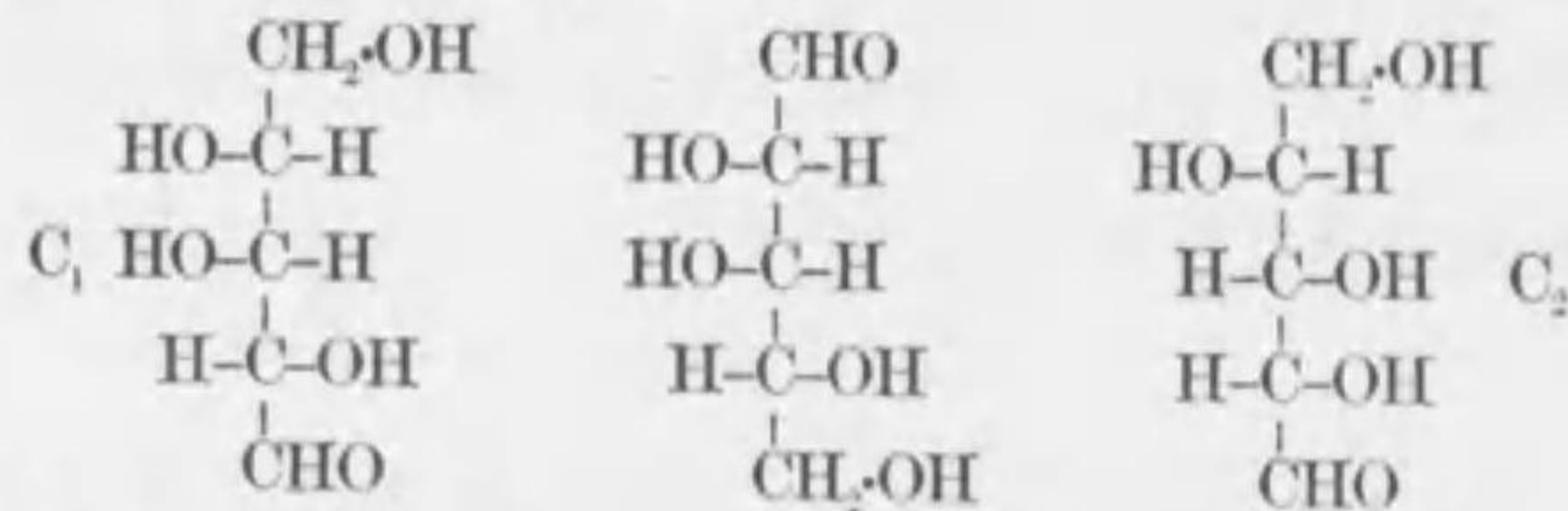


四個のペンチトル (又は三ヒドロキシ-グルタル酸) の各は二個のアルド-ペントースを與ふ、何となれば一個の $-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ 基(上の式中には表記せず)が $-\text{CHO}$ に變する時は生成するアルド-ペントースの立體的構造は二個の $-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ 基の何れが變移したるかに従ひ異なるべし。

l-アラビトル (上記の第一式を使用す)より誘導せらるゝ二個のアル

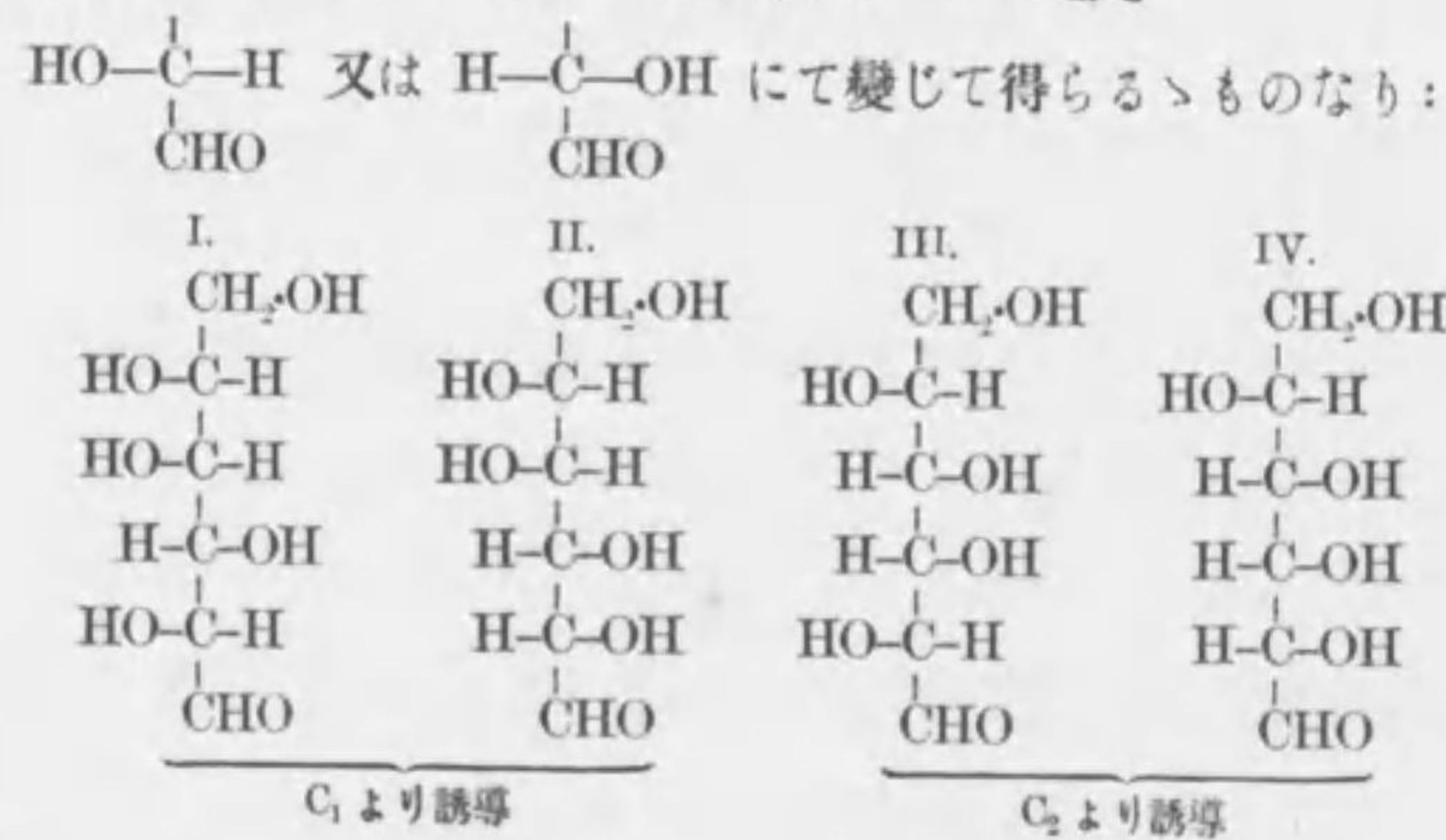
*これ等の式の中の何れかをこの紙面上にて 180° 迴轉せしむれば兩者の同一なること明白なるべし。

D-ペントースは下方又は上方の $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基が $-\text{CHO}$ 基に變ずるかに従ひ夫々 C_1 又は C_2^* なるべし:



L-アラビノースはL-アラビトールの酸化によりて生じ又還元によりて後者に變ずるを以てL-アラビノースの立體的構造は C_1 又は C_2 にて表はさるべきものなり。

L-アラビノースはL-グルコン酸とL-マンノン酸との混合物に變ずることを得、此等より又夫々L-グルコース、及びL-マンノースを得べし (686頁); L-アラビノースは C_1 又は C_2 の立體的構造を有するが故にL-グルコース及びL-マンノースの立體的構造は次式の中に存在せざるべからず、但し此等の式は總て C_1 又は C_2 に於ける $-\text{CHO}$ 基を



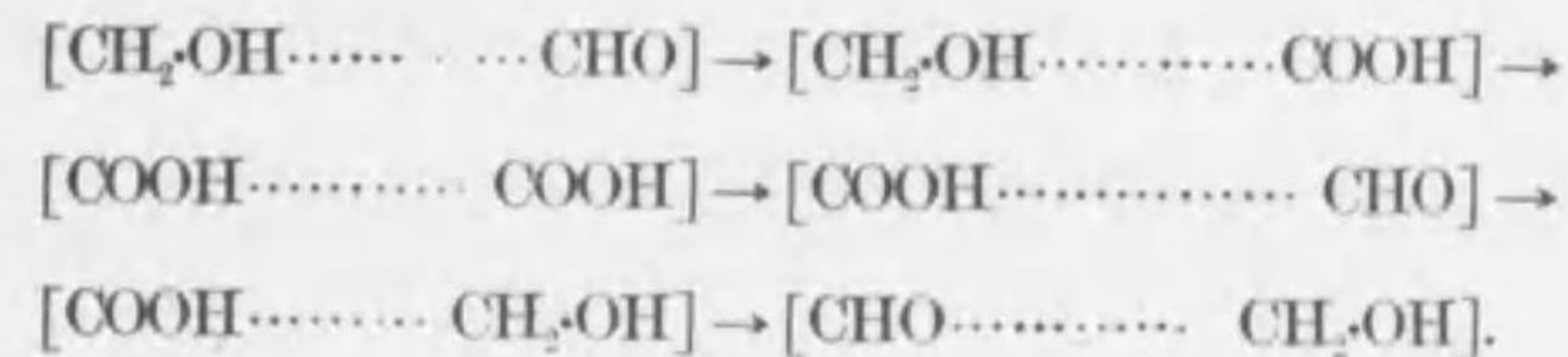
*中央の式は單に C_2 が如何にして得らるゝかを示さん爲に掲げたるのみ——即ち上方の $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基を $-\text{CHO}$ にて置換し後ち式を 180° 廻轉して C_1 及び C_2 に於ける $-\text{CHO}$ 基を對應する位置に持來たし比較に便せるものなり。

扱てL-グルコースは還元すればL-ソルビトールを、又酸化すれば先づL-グルコン酸次にL-糖酸を生ず。L-マンノースはL-マンニトール、L-マンノン酸及びL-マンノ糖酸 (L-Mannosaccharic acid) 等と與ふ。これ等の化合物は總て光學的に活性なり。

構造 III を有するアルド-ヘキソースは内部償却のヘキシトール及び内部償却の二カルボン酸と與ふべし; 故に構造 III はL-グルコース又はL-マンノースの何れをも表はすこと能はず; 且つこれ等二個のアルド-ヘキソースは單一のアルド-ペントース (C_1 又は C_2) より誘導せらるゝが故に、IV の構造をも亦有することを得ず。

さればL-グルコース及びL-マンノースは C_1 より誘導せる立體的構造を以て表はさる、故に C_1 自身はL-アラビノースを表はす。

扱てアルド-ヘキソースなるグロース (679頁) はグルコースより $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基と $-\text{CHO}$ 基とを交換して得らる。



若しもL-グルコースが立體的構造 II を有すと假定し $-\text{CH}_2\text{OH}$ と $-\text{CHO}$ 基とを入れ替へたりと假定すれば其結果は新アルド-ヘキソース (グロース, Gulose) には非ずしてL-グルコースと同一のアルド-ヘキソースなるべし。是を以てL-グルコースは立體的構造 I を、又L-マンノースは立體的構造 II を有せざるべからず。

L-果糖 (L-Fructose) の立體的構造も亦其L-グルコース及びL-マンノース (684頁) に對する關係より決定せらる且つ還元によりてL-果糖はL-ソ

ルピトル及び l -マンニトルの混合物を與ふ；此反應によりて二個の光學的に異性なるヘキシトルを生ずることは果糖中の $>CO$ 基より新たに不齊原子團 $>CH\cdot OH$ の兩型が合成せらるゝに因るなり。

炭水化物屬の他の列員の光學的關係も上に説明したると同様の方法によりて決定せられたり(691頁)。

以上立體的構造式を賦與するに d 及び l -アラビトルの場合に於て隨意撰擇を行へり；若しも l -アラビトルに對して C 式の代りに D (685頁)式を採用したりと假定せんか其結果に於て唯一の相違は l -アラビノース、 l -グルコース、 l -マンノース及び他の總ての l -族化合物等が實際使用し來れるものと左右體品的に關係せる式にて表さるゝことゝなるに過ぎず。

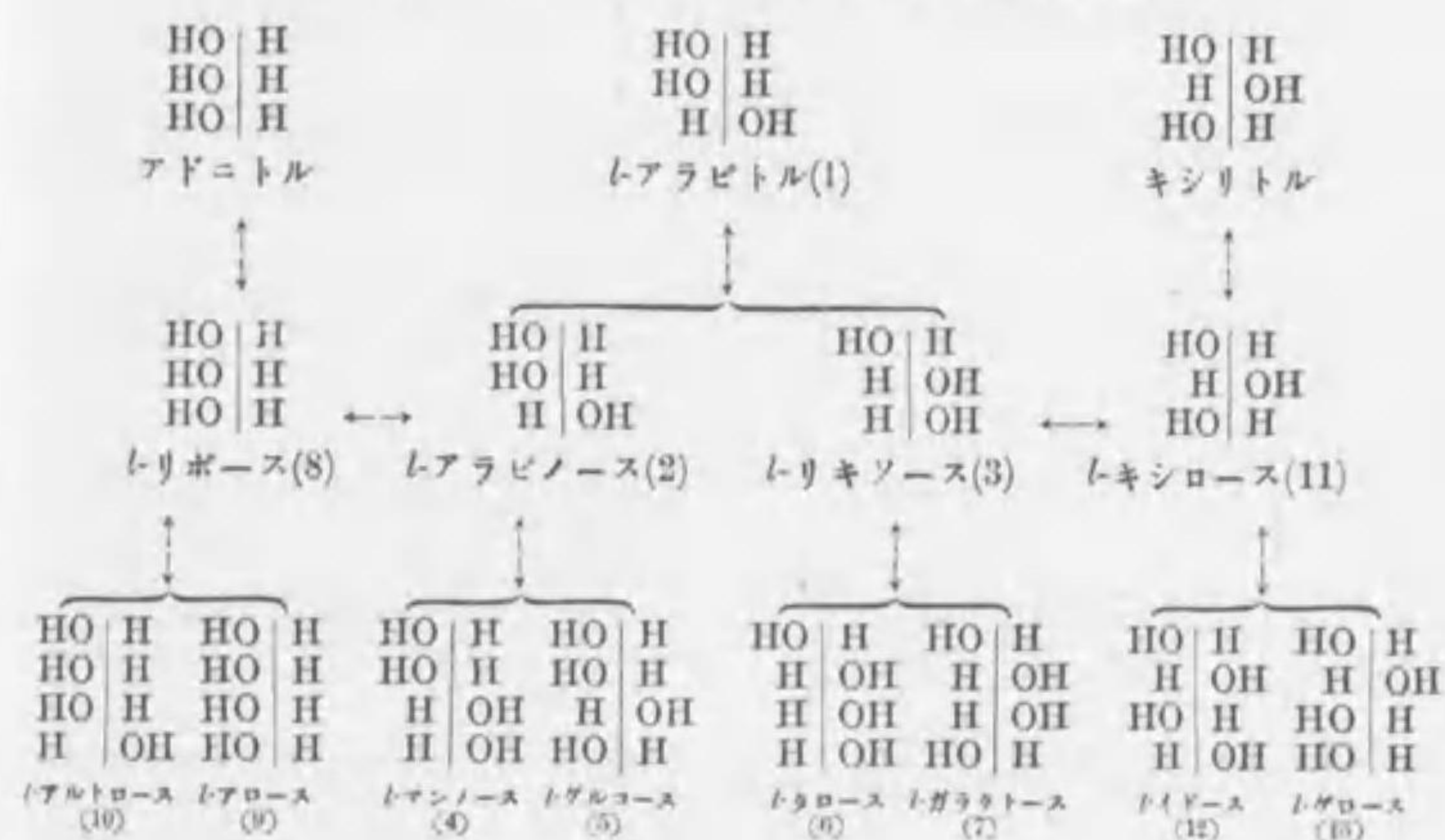
今與へられたる光學的活性の化合物に二個の左右體品的關係にある立體的構造中の何れを賦與するも差支なきを以て隨意撰擇を行ひ得べし；然れども一度撰擇を行ひたる以上は立體的構造上の關係を表すべき式を必要とする限り終始一貫之を固執せざるべからず。

既に擧げたる數例、例へば通常の果糖、及びアラビノース(674頁)の場合に於て左旋形を表はすに d を以てし右旋形を表はすに l を用ひたり。此理由は即ち通常の(左旋性)果糖は立體的構造に於て d -グルコースに直接關係し又一方右旋形のアラビノースは l -グルコースと直接相關係するに因るなり。フィッシャー氏(E. Fischer)が獻策せる如く d -及び l -等の文字は其物質が實際に偏光面を廻轉する方向よりは寧ろ化合物相互の關係に基きて撰擇使用せらるゝものなり。

l -族或は l -列の八種のアルド-ヘキソース及び四種のアルド-ペントースの立體

的構造式を次表に掲ぐ：

l -族アルド-ヘキソース類の立體的構造



上表に於て記號 C 、 $-CHO$ 基及び $-CH_2\cdot OH$ 基等は紙面を節約せん爲省略せり。任意アルドースの $-CHO$ 基は總ての場合皆式の最低部に挿入さるべきものとす。

(1)は活性ペンチトル(687頁)に對する二個の可能的式中より任意一個を撰擇せるものとす；(2)又は(3)は l -アラビノースを表はさざるべからず(688頁)。

(4)と(5)又は(6)と(7)とは l -アラビノース(688頁)より誘導せらるゝ l -グルコース及び l -マンノースを表はさざるべからず；(7)從て又(6)はこれ等アルド-ヘキソースの何れかを表はすことを得ず、何となれば(7)は光學的不活性のヘキシトル及び二カルボン酸を與ふべきを以てなり。 l -グルコースは(4)なるを得ず(689頁)故に(5)ならざるべからず又 l -マンノースは(4)なり。

l -アラビノースは(2)ならざるべからず而して酸化によりて l -アラビノン酸(l -Arabinonic acid) $CH_2(OH)\cdot[CH(OH)]_3\cdot COOH$ を與ふ。此酸をピリヂン及び水と共に熱すればカルボキシル基と結合せる $>CH(OH)$ 基の光學的轉換(Optical inversion)によりて一部リボン酸(Ribonic acid)に變移す(677頁参照)；リボン酸のラク

トンは還元によりてアルド-ペントースの一なる $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ (L-Ribose) を與ふ従て此物は (8) なる構造を有せざるべからず而して更に還元する時は (光學的に不活性の) $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ (Adonitol) を與ふ。

アラビノースとリボース, アラボン酸とリボン酸, グルコン酸とマンノン酸等の如く數個の不齊原子團中の一個の光學的轉換によりて相互に變移し得る化合物は $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ (Epimeric) なりといひ其一より他への變換を $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ 變化 (Epimeric change) と稱す。

トリボースより二個のアルド-ヘキソース——即ち, $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ (L-Allose) 及び $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ (L-Altrose)——が誘導せらるゝこと恰も $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ が $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ を與ふるが如し。

$\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ は酸化によりて一個の光學的に不活性の二カルボン酸 ($\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ は活性のものを與ふ) を與ふるを以てこれ等二個のアルド-ヘキソースの立體的構造は夫々 (9) 及び (10) ならざるべからず。アルド-ペントースなる $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ (L-Lyxose) は還元によりて $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ を與ふ; 是を以てその立體的構造は (3) によりて表はさる。尙 687 頁を参照せよ, $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ は酸化する時は $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ (L-Lyxonic acid) を與へ且つ後者はエピメリック變化を受けて $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ の酸化生成物と同一なる $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ (L-Xyloic acid) を與ふ; $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ (11) 及びその還元生成物なる光學的に不活性の $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ (Xylitol) の立體的構造は斯くの如くして決定せらる。 $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ より $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ の場合 (685 頁) に於ける如く二個のアルド-ヘキソース即ち $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ (L-Gulose) 及び $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ (L-Idose) を製出するを得。 $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ は酸化すれば $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ (d-Saccharic acid) を與へ且つ $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ より既述せる方法 (689 頁) によりて得らるゝものなるを以てその構造は (13) なり従つて $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ の構造は (12) なり。

殘餘の二種のアルド-ヘキソースの中 $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ (L-Galactose) は酸化する時

*693 頁脚註を見よ

は先づ $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ (L-Galactonic acid) を次に光學的に不活性の $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ (Mucic acid, 678 頁) を與ふ; 且つ既述の方法 (679 頁) によりて $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ に變化し得るが故にその立體的構造は (7) ならざるべからず而して $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ (L-Talose) のそれは (6) なり; 尙且つ $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ はエピメリック變化によりて $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ (L-Talonic acid) に又 $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ (L-Talonic lactone) は $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ に還元することを得。

$\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ 及び $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ の任意列員の立體的構造は勿論 $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ のそれと左右體晶的關係を有す。十種の光學的異性ヘキシトル類 (又は二カルボン酸類) の立體的構造は此等が誘導せられたるアルド-ヘキソース類のそれと對應す。 $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ 及び $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ は $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ を與へ ($\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ 及び $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ は $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ を與ふ), $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ 及び $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ は $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ を與へ, 又 $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ 及び $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ も亦唯一個のヘキシトルを與ふべし; $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ 及び $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ は同一のヘキシトル ($\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$, $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$) を與へ又一方 $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ 及び $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ は $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ を與ふべし。

上記の論究に於て $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ 又は $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ の列員につきて實施せる各化學變化及びエピメリック變化は又その左右體晶的關係を有する異性體の場合にも可能なりと假定せるものなり。

$\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ 糖類及び其誘導體の合成

天然に存在する '糖類', 即ち葡萄糖及び果糖の合成は有機化學の光

*若しも $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ (即ち $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ より) 誘導せられたる $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ を $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ として分類する時は此 $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ が誘導せられたる母體のキシロースは $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ と呼ばざるべからず或はこの ($\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$) キシロースよりエピメリック變化によりて誘導せられたるキシロースを $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ として分類せざるべからず何となれば $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ は $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ に対応する $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ と左右體晶的關係にあればなり。この兩可能性の中何れを選ぶべきかは任意なりとす。

輝ある勝利の一にしてフィッシャー氏 (E. Fischer) によりて遂行せられたり。此研究に關する比較的重要な結果に就て極めて簡単に述ぶることゝせん。

グリセロール (Glycerose) を苛性曹達溶液にて處理する時に得らるゝ反應生成物 (330頁) はフェニル-ヒドラチンとの反應によりてオサゾンの混合物を與ふ。この混合物より分離せられたる一のオサゾンは α -アクトサゾン (α -Acrosazone) と呼ばる。此化合物はグルコサゾン (330頁) の場合に記述せる方法に依りて相當するオソン (α -アクトソン, α -Acrosone) に變ぜらる。後ちこのオソンを還元すれば α -アクトース (α -Acrose) と呼ばれ酵母によりて醱酵する $C_6H_{12}O_6$ なる組成の化合物を生ず。更に還元を行へば α -アクトースは六價アルコール $C_6H_{14}O_6$ に變ず。此アルコールは其性質天然に存在する d -マンニトル (320頁) に酷似することを見たり；然れども d -マンニトルが光學的活性なるに反し、 α -アクトール (α -Acritol) は光學的に不活性なり。

α -アクトールは恐らく dl -マンニトル (dl -Mannitol) なるべし換言すれば左右體晶的關係の d -及び l -マンニトルの混合物ならんと暗示を得たり；されど當時 dl -マンニトルは尙未知なりき、且つ1斤のグリセロールより僅に約 0.2 瓦の α -アクトールが得らるゝに過ぎざりしを以て假令 α -アクトールと dl -マンニトルとが同一の物なることの確定せられたりとするも合成生成物の製出は依然として至難の業たりしなるべし。

扱て d -マンニトルは酸化すれば先づ相當するアルド-ヘキソースなる d -マンノース (此物は其後象牙棕櫚の果實等より得られたり) 次に相當する一カルボン酸なる d -マンノン酸を與ふ。其左右體晶的關係の l -

マンノン酸はシアン化水素の作用によりて (685頁) l -アラビノースより得られたり。

d -及び l -マンノン酸の等量の混合物は還元すれば (其等のラクトンの形にて) 先づアルド-ヘキソースなる dl -マンノースに、更に還元すればヘキシトルなる dl -マンニトルに變ず；斯くして製せる dl -マンニトルは α -アクトールと同一物なることが證明せられたり。斯くして比較的簡易なる方法によりて α -アクトールを得更に研究の歩を進め得るに至れり。

dl -マンノン酸は恰も d -マンノン酸を d -マンニトルより製するが如くして α -アクトールより製することを得 (然れども實際は d -及び l -酸を混合して作る)。此 dl -マンノン酸を分割して左右體晶的關係の成分となすにはそのストリキニン又はモルフィン鹽の助を藉る (303頁)、而して其後 d -マンノン酸を還元して先づ d -マンノース、次に d -マンニトルに變ぜしむ。

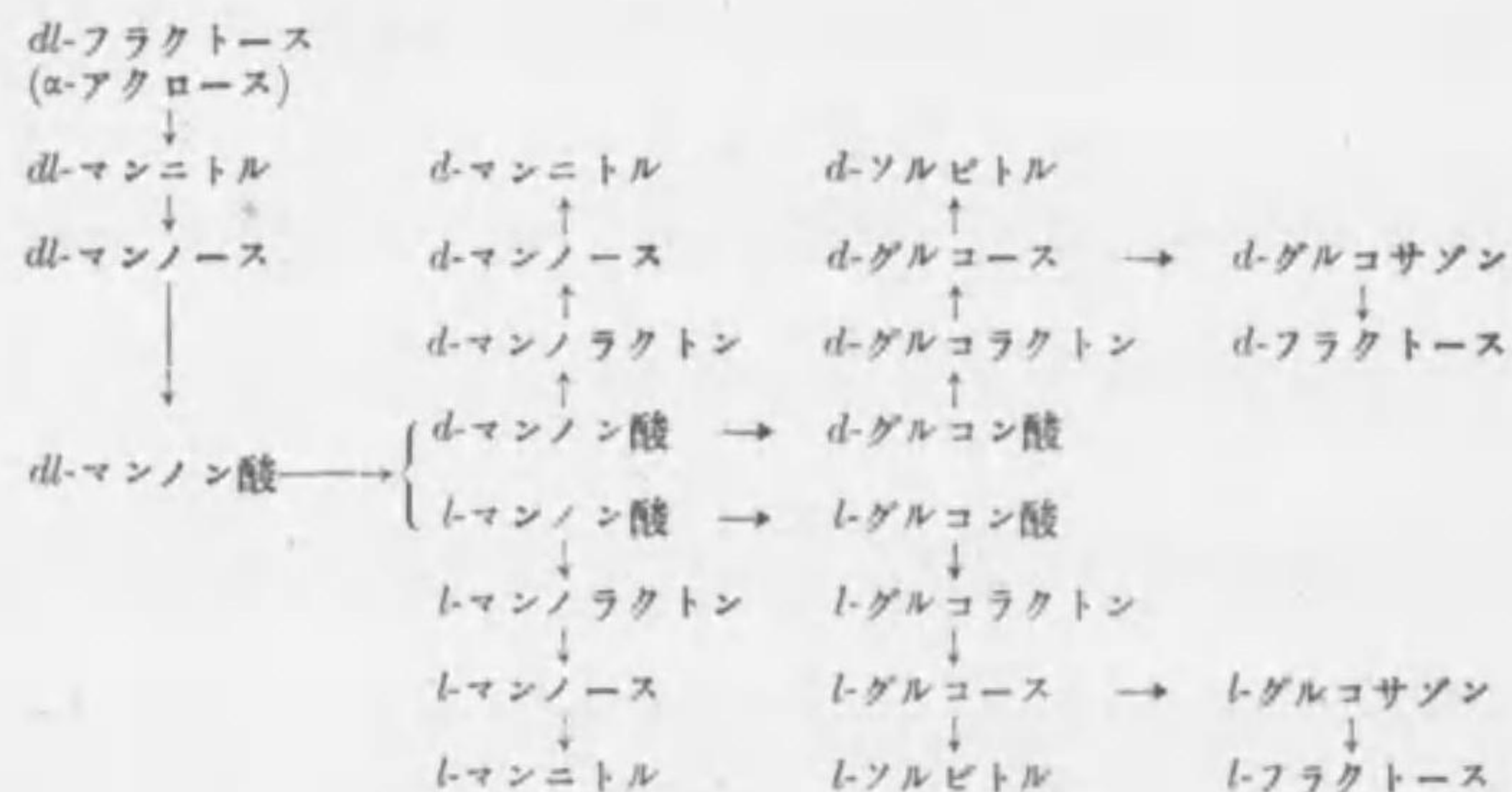
同様の方法にて l -マンノース及び l -マンニトルは l -マンノン酸より得られたり。

d -マンノン酸はキノリンと共に熱する時に一部分 d -グルコン酸に變じたり (677頁)；後者は其後 d -グルコース及び d -ソルビトルに還元せられたり。同様の方法にて l -グルコン酸は l -マンノン酸より得られ、次で l -グルコース及び l -ソルビトルに還元せられたり。

d -フラクトース (d -Fructose) は既述の方法 (330頁) によりオサゾンの力を藉りて d -グルコースより得られ、又 l -フラクトースは同一方法にて l -グルコースより製せられたり。斯くして最初の合成物たる α -アク

ロースは *dl*-フラクトースなることが證明せられたり。

此等の結果は次表に之を總括す；出發點は α -アクロースなり、而して矢は變換の方向を示すものなり：—



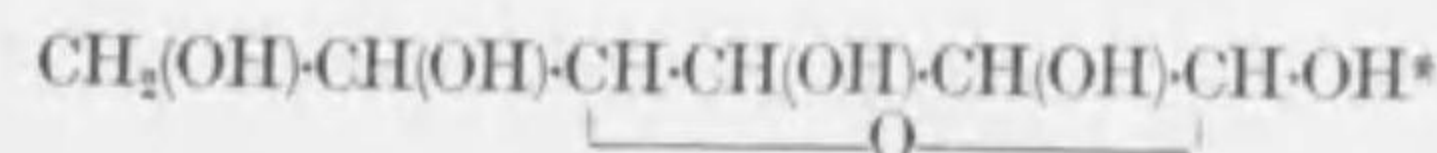
二糖類 (Di-saccharoses) — 二糖類 (332頁) は同一若くは異なる二個のヘキソース分子の縮合して生成せるものなることは明なれども其縮合方法に至りては今日未だ確定せず。或種の二糖類、例へば乳糖及び麦芽糖は臭素と水とにて酸化せられて分子式 $C_{12}H_{22}O_{11}$ なる一カルボン酸に變ず。例へば乳糖はラクト-ビオン酸 (Lactobionic acid, *Lactobionsäure*) 又麦芽糖はマルト-ビオン酸 (Maltobionic acid, *Maltobionsäure*) を與ふるが如し。

扱て一分子が一原子の酸素と直接結合して酸を生成するの事實はその分子中に一個のアルデヒド基を含むことを證するものなり；されば乳糖及び麦芽糖が二個のアルド-ヘキソース分子の縮合によつて生成せらるゝに當り其一個のアルド-ヘキソースのアルデヒド基は直接此操作に關與せず。蔗糖は乳糖及び麦芽糖と其趣を異にし分子式 $C_{12}H_{22}O_{11}$ なる酸に酸化せず従つて其分子はアルデヒド基を含有することなし。

ラクト-ビオン酸及びマルト-ビオン酸は其誘導母體たる二糖類の如く容易に加

水分解す；斯くしてラクト-ビオン酸は *d*-ガラクトース及び *d*-グルコン酸に又マルト-ビオン酸は *d*-グルコース及び *d*-グルコン酸に變ぜらる。

此等の事實及びアルキル-グルコシド類 (676頁) の式の考察よりして乳糖は *d*-ガラクトースより誘導せられたるグルコシド又麦芽糖は *d*-グルコースより誘導せられたるグルコシドなるが如し。今若しガラクトースの構造を次式にて (グルコシド型にて) 表し



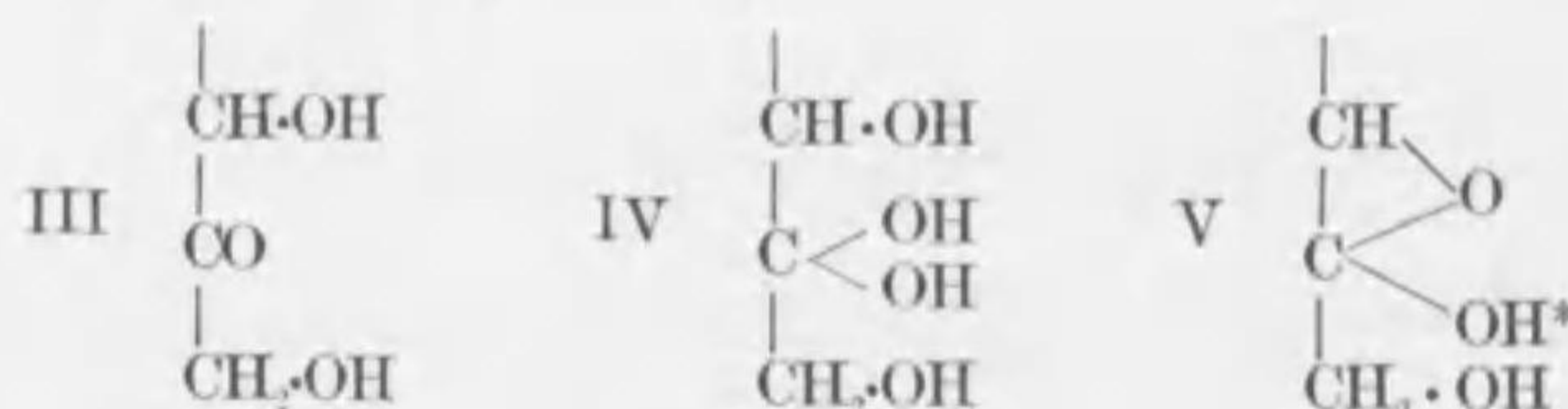
又グルコースの式も同様に表せば (ガラクトース及びグルコースは構造的には同一なるを以て) 乳糖及び麦芽糖の構造は星標を符せる水素原子を $C_6H_{11}O_5$ 基 (グルコース分子より一個の水酸基を去れる) にて置換して表し得べし。グルコース分子の五個の水酸基中何れの一個がこの結合に關與するかは今日既知に屬す故に乳糖の構造は下の式 I にて表さる。* 麦芽糖も同様の構造を有すされどこの場合結合に關與するはグルコース分子中の $-\text{CH}_2\text{-OH}$ 基なり。

蔗糖の構造は乳糖又は麦芽糖の構造とは可成り相違すべきなり何となれば蔗糖の分子はグルコースの (變形せる) アルデヒド基 $\begin{array}{c} \text{—CH-OH} \\ | \\ \text{—O—} \end{array}$ を含まず；加ふるに蔗糖はフェーリング氏液を還元せず是を以て二個のヘキソースが結合せる結果果糖中のケトン基も亦變化せるものと思惟せらる。従つて蔗糖の構造は II 式にて表はし得べし而して此式は蔗糖は一のグルコシドにして (變形せる) グルコース分子中の水素原子をば變形せる果糖の殘基にて置換して生じたるものなる事を示す。

*セロ-ビオース (699頁) に対しても同一の構造 (立體的構造にあらず) を與へ得べし。



果糖残基は果糖につきての通常のケトン式 III より次の如くして誘導し得べし：今カルボニル基に分子の水を添加して七價アルコール (IV) を得、此物は其後分子の水を失ひて五價フラクトシド構造、(Pentahydric fructoside structure) (V) を形成す；後者は其後グルコシドを作るに當りて星標を附せる OH 基が分子の水の脱失に關與するものなり：



酸化ブチレン型 (Butylen-oxide type) と稱せらるゝ通常のグルコシド型 (676頁) 以外にアルドース及びケトースより V 式にて示す性質の原子團を含む物質を生成することあり而してかゝる物質は酸化エチレン型 (Ethylene-oxide type) のものと稱せらる。蔗糖の式は酸化エチレン型の果糖残基を示す。

アルドース又はケトース中の總ての水酸基の水素原子は此等の化合物を水溶液中にて充分なる量の硫酸二メチル及び稀アルカリを以て處理してメチル基にて置換することを得。二糖類の八メチル誘導體も同様の方法にて製することを得而してかゝる誘導體を段階的に加水分解して二糖類其物の構造に關して或知識を得べ

し。

セロ-ビオース, (Cellobiose), $C_{12}H_{22}O_{11}$ は麦芽糖と同様に加水分解によりて *d*-グルコースのみを與ふる二糖類なり。ラッフィノース (Raffinose), $C_{18}H_{32}O_{16}$ は三糖類 (Tri-saccharose) にして甜菜糖精製の際に得らるゝ糖蜜中に存在す；加水分解すれば *d*-グルコース, *d*-ガラクトース, 及び *d*-果糖を與ふ。スタキオース (Stachyose), $C_{24}H_{42}O_{21}$ は四糖類 (Tetra-saccharose) にして植物界に廣く散在す。加水分解を行へば *d*-グルコース (1分子), *d*-果糖 (1分子), 及び *d*-ガラクトース (2分子) を與ふ。

既に述べたる型のアルドース類及びケトース類 (これ等に於ては各炭素原子は酸素原子と直接に結合せり) の外に稍性質の異なる種々の糖類あり、即ち種々なるメチル-ペントース類 (Methylpentoses), 例へば *l*-ラムノース (*l*-Rhamnose), $CH_3[CH(OH)]_4CHO$ はグルコシドの形にて自然界に存在す。此等の化合物は其化學的性状に於てアルド-ペントース類に酷似す；此等の化合物は還元して相當するアルコール、酸化して相當する一カルボン酸に變ずることを得又鹽酸と共に熱すればメチル-フルフルアルデヒド (Methylfurfuraldehyde) を與ふ。

アルドース類及びケトース類の醗酵。— 或種のアルドース及びケトース類に對する酵母中の酵素インヴァターゼ (Invertase) 及びチマーゼ (Zymase) の作用に就ては既に説きたる所なり (105頁) 而してチマーゼが *d*-グルコース及び *d*-果糖の酒精醗酵を惹起せしむることを指示したり。他のヘキソース類につきて *d*-マンノースは速に醗酵し、*d*-ガラクトースは其醗酵緩徐なり；然れ共 *l*-グルコース, *l*-マンノース及び今茲には舉示せざる總ての光學的異性のアルド-ヘキソース類は酒精醗酵を受け得ざるものゝ如し。テトロース類, ペントース類, 及びオクトース類等も亦酵母の作用を受けず、されどマンノ-ノ-ース (679頁) は酒精醗酵を受け又グリセロール (330頁) も變化してプロピオン酸を生成す。

さればチマーゼにより作用を受くる分子は三又は三の倍数の炭素原子を含有するものに限るものゝ如し。

アルドヘキソース類の行爲よりして明なるが如く酵素の作用は唯に其構造のみならず又其分子の立體的構造と關係す、二個の構造的に同一にして左右體晶的關係を有する化合物、例へば *d*-及び *l*-グルコース等につきて酵素は唯其一を侵し他に何等の變化をも誘起せしむることなきは注意すべき事實なり。

酵素の撰擇的作用につきての同様な例はメチルグルコシド (Methylglucosides, 676頁) の場合にも觀察せらる；其の場合即ち α -化合物は容易にインヴァターゼによりて加水分解してグルコース及びメチルアルコールに變ずるもその光學的異性體は作用を受けず。他の例は酵素マルターゼの場合に於て之を見る即ち此酵素は麥芽糖を加水分解するも蔗糖には作用せず。

實に酵素の特殊作用が一種或は數種の物質にのみ限らるゝことは一般法則と稱することを得而して上に考究したる如き場合に於て撰擇的作用は恐らく酵素自體の不齊性に基くものなるべし。

變旋光 (Muta-rotation)— 新に調製したる水溶液中に於ける *d*-グルコースの比旋光は凡そ $[\alpha]_D + 110^\circ$ なり；然れどもこの値は速に減少し約二十四時間後には $[\alpha]_D + 52.6^\circ$ に減じ不變となる；若しも溶液を沸騰せしむるか又は水酸化アルカリの少量にて處理すれば數分間にしてこの極小値に到達す。

炭水化物屬の多くの他の列員及び又甚だ異なる型種の多くの光學的活性化合物も類似の行爲を呈す；新に調製せる溶液に於て此等の物質

は最後に到達する値とは異なる (大或は小なる) 比旋光を示す。

此現象はもと倍旋光 (Bi-rotation) と稱せられ現今は變旋光 (Mutarotation) と稱せらるゝものにして溶解せる分子に或種の變化の生起することに歸因す。多くの場合ケト型とエノル型との變移 (Keto-enolic transformation) 乃至は他の型の互變性變化 (Tautomeric change) 又は溶解せる物質の水又は他の溶媒との結合に基く結果なりとして知らる。*d*-グルコースの場合に於てその變旋光はグルコースの普通の形態 (α -グルコース, $[\alpha]_D + 110^\circ$) が一部 β -グルコース ($[\alpha]_D + 19^\circ$) に變じ終に平衡状態に達することに歸因するなり。アルキルグルコシド (676頁) は水溶液中に於て安定なるを以て變旋光を示すことなし。

グルコシド類 (配糖體類) 配糖體類 (347頁脚註) につきては已に數多の例を挙げたり (361, 496, 501頁) 此等は其構造メチルグルコシドと類似するものと信ぜらる—換言すればメチルグルコシド類の特性を有する化合物に於てメチル基の代りに恐らく甚だ複雑なる本性の或一價の原子團を其分子中に有するものなるべし。グルコシド類は總て左旋性なり而してすべての無機酸によりて加水分解し糖類 (通常は *d*-グルコース) 及び甚だ異なる型種の一個或はそれ以上の化合物を與ふ。大抵のグルコシド類は又特殊の酵素 (例へばエマルシン Emulsin, 及びミロシン, Myrosin の如きもの) によりて加水分解せらる。

未だ記載せざりし興味あるグルコシド類中にてチキタリス (*Digitalis purpurea and lutea*) の葉中に存在するものは生理上重要なものにして普通チキタリン (Digitalin) と稱せらる；此製品は心臓の作用を興奮

せしめ同時に脈搏数を減少せしむ。

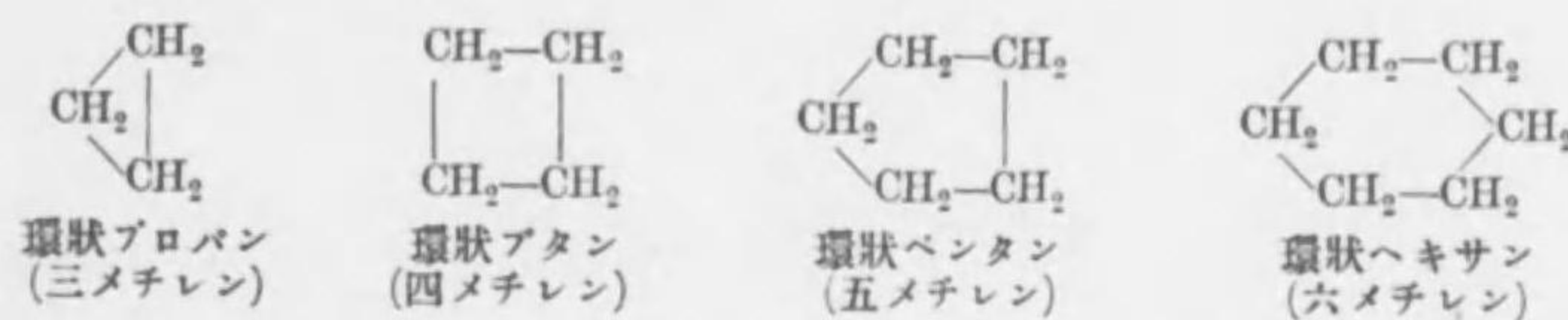
第四十章

環状パラフィン類, 環状オレフィン類及び 他の型の閉鎖化合物

ベンゼン, シメン及び他の芳香族化合物類が適當なる條件の下にて直接水素と結合することは既に指示したる所なり。斯くの如き方法及び他の多くの方法にて生成する閉鎖化合物類はそれ等が充分飽和せるものなる時は之を環状パラフィン類 (Cycloparaffins), 又不飽和なる時は環状オレフィン類 (Cycloolefines) として分類す (401頁参照)。例へば六水素ベンゼンは環状ヘキサン (Cyclohexane), 又四水素ベンゼンは環状ヘキセン (Cyclohexene), 及び二水素ベンゼンは環状ヘキサ二エン (Cyclohexadiene) と稱せらるゝが如し。

然れども環状パラフィン, 環状オレフィン等の名稱は六個の炭素原子より成る閉鎖を有する化合物のみならず尙其分子中に三, 四, 五, 七, 個等の炭素原子の閉鎖を有する相當する化合物にも適用せらる。

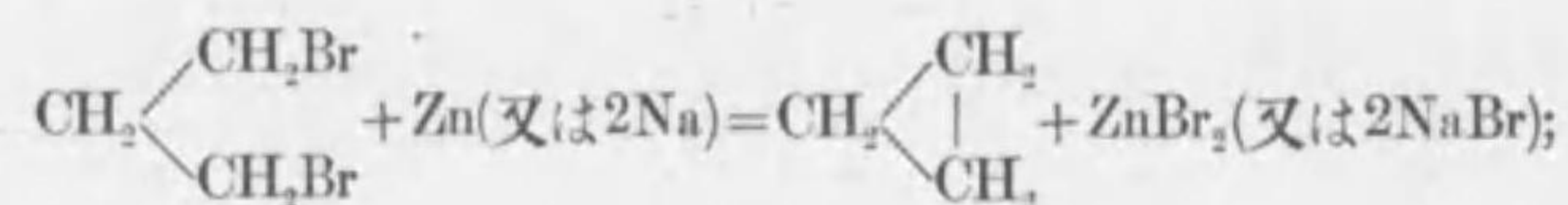
環状パラフィン類及び其等の誘導體, — 環状パラフィン類は又屢多メチレン (Polymethylene, 401頁脚註) と稱せらる; かゝる化合物の命名法を次に例證すべし:—



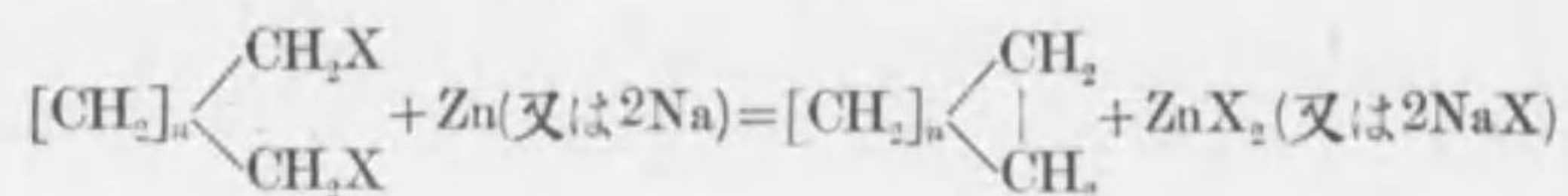
環状パラフィン類より誘導せられたるアルコールの名稱はその語尾

に**オル**(*ol*), アルデヒドは**アル**(*al*), 又ケトン**オン**(*one*)を附す, 次例に就て見るべし. 閉鎖中の置換基の位置は炭素原子に順次に番號を附しこの番號を化合物の名稱に加ふ; 勿論何れの炭素原子より番號を附するかは任意なりとす.

環状パラフィンはパラフィン類の或二ハロゲン誘導體を亜鉛又はナトリウムにて處理して直接に製せらる,



かかる反應は次の一般式にて綜括し得べし,



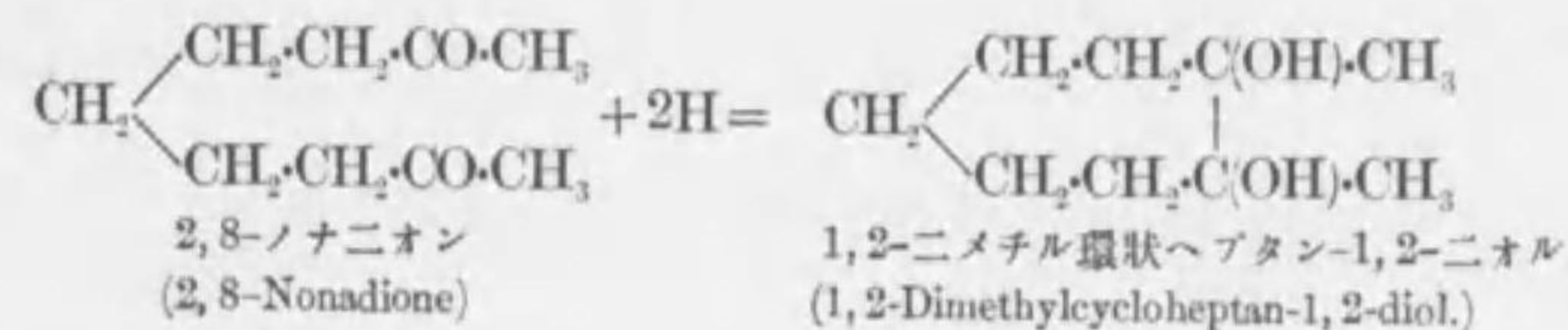
されど $\text{CH}_3\text{CHBr}[\text{CH}_2]_n\text{CH}_2\text{Br}$ の如き二臭化物又は他の二ハロゲン誘導體も亦使用し得べし.

環状パラフィン類のヒドロキシ誘導體は或種の開鎖ケトンのハロゲン誘導體をエーテルの存在に於てマグネシウムにて處理して得らる, これケトンより第三アルコールの製法(248頁)に相當するグリニヤール氏反應(Grignard reaction)の應用なり. 例へば臭化アセトブチルは次の反應生成物を生ず,

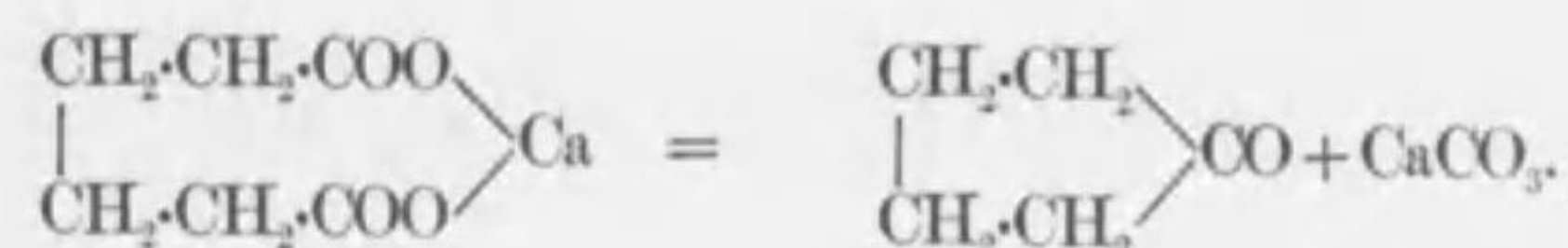


此物を稀酸にて分解すれば1-メチル環状ペンタン-1-オール(1-Methylcyclopentan-1-ol)を與ふ.

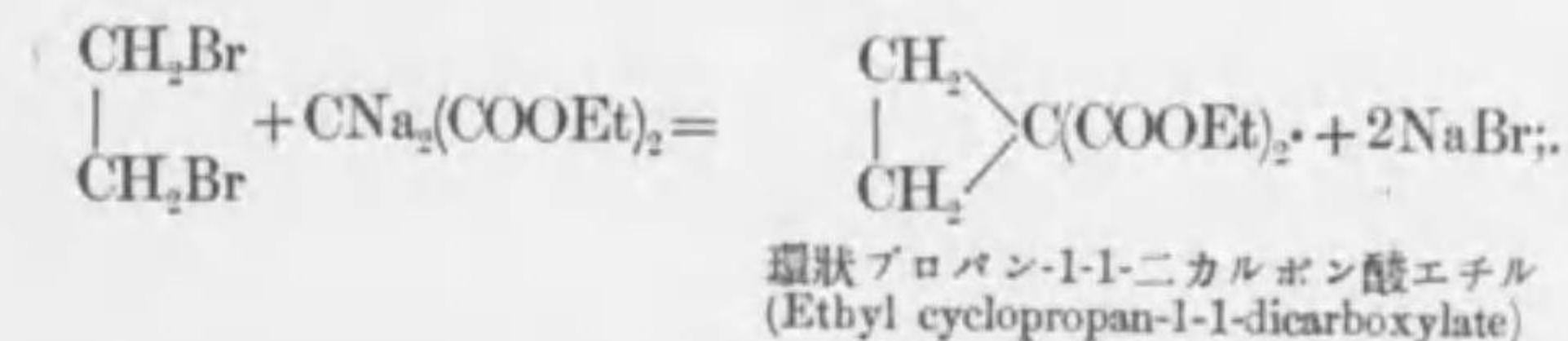
二ヒドロキシ誘導體は或開鎖二ケトンを還元して製せらる; この反應はアセトンよりピナコンを生成せしむる時に起る反應と類似す(155頁)



ケト-(Keto-)誘導體は或二カルボン酸のカルシウム鹽を熱して製せらる, この反應は一カルボン酸よりケトンの製造に用ふる反應に相當す; 例へばアチペン酸(266頁)のカルシウム鹽は環状ペンタノン(Cyclopentanone)を與ふ,



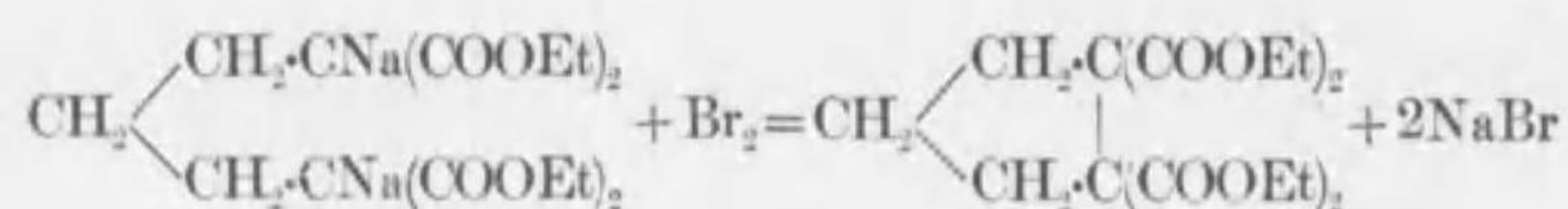
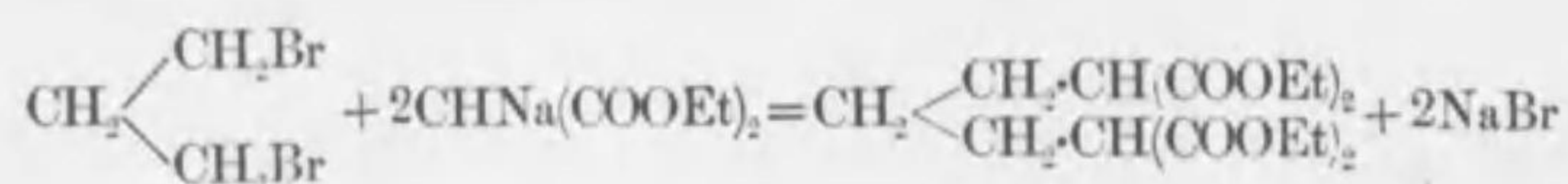
カルボキシ誘導體はパラフィンの或二ハロゲン誘導體をマロン酸エチル, アセト醋酸エチル又はシヤン醋酸エチル(226頁)等のナトリウム化合物にて處理して製し得べし,*



又はパラフィンの或二ハロゲン誘導體(一分子)を二分子量比のナトリ

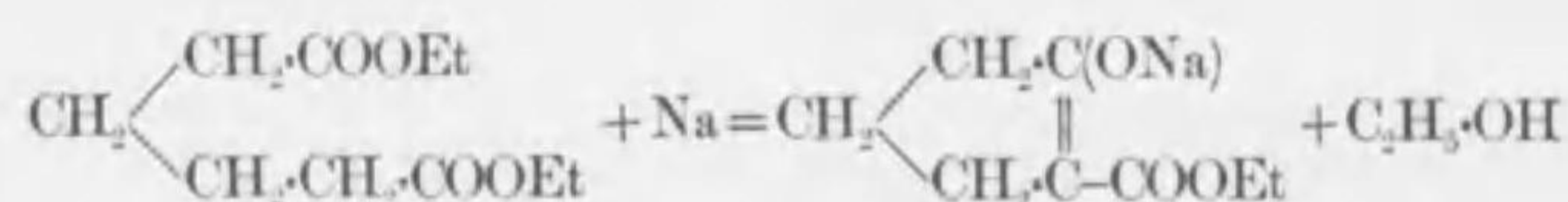
*かかる反應は實際は二段に生起すされど簡單のため二變化を一方程式に總括したり; 其操作はアセト醋酸エチル(218頁), 及びマロン酸エチル(224頁)の誘導體の合成に於て記載したると殆んど同様の方法にて行はる.

ウム-マロン酸エチルにて処理し、次に生成物のナトリウム誘導體を造り最後に之に臭素又は沃素を作用せしめて製し得べし、



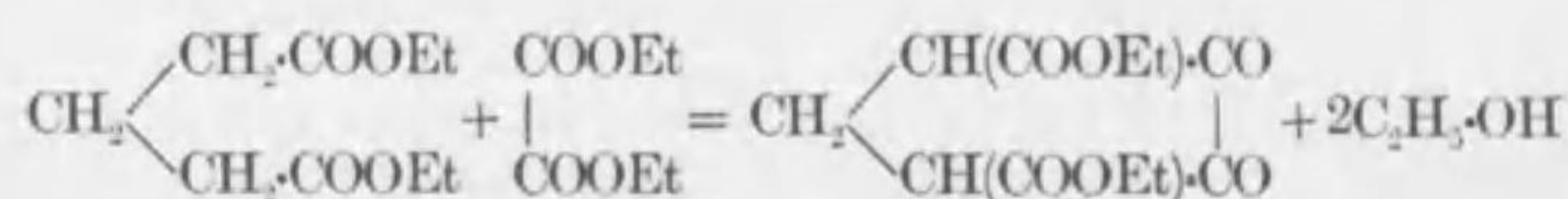
環状ペンタン-1,1,2,2-四カルボン酸エチル
(Ethyl cyclopentan-1,1,2,2-tetracarboxylate)

環状ケトンのカルボキシ誘導體は或二カルボン酸のエステルをナトリウムにて処理して製せらる、



この反應に於てエノル (Enol, 222頁) のナトリウム誘導體を生ず之れ恰もアセト醋酸エチルの製法の場合に於けるが如し。されど生成物を稀酸にて処理する時はそのケト (Keto-) 異性體、(環状ペンタン-1-オン-2-カルボン酸エチル (Ethyl cyclopentan-1-one-, 2-carboxylate) を得。

環状二ケトン (Cyclo-diones) のカルボキシ誘導體は稍類似の方法にて製せらる、即ち或二カルボン酸のエステルをナトリウム又はナトリウム-エトオキシドの助によりて蓆酸エチルと縮合せしむるなり、



環状ペンタン-1,2-二オン-3,5-二カルボン酸エチル
(Ethyl cyclopentan-1,2-dione-3,5-dicarboxylate)

この反應は直前に述べたる反應及び又オキザル醋酸エチルの製法 (226頁) に際し生起せる反應と對應す。

上記の諸例より知らるゝ如く炭素原子間の結合を誘起し其結果として閉鎖状化合物を生成せしむる如き反應は總て之を閉鎖化合物の製法に適用し得るものなり但し生ずる閉鎖化合物はその實驗の條件下に安定なるを常に必要とす。

環状パラフィン及び其誘導體を製するに一般的に甚だ重要な方法はサバチエー及びサンダラン兩氏 (Sabatier and Senderens) の方法なりとす此方法は芳香族並びに環状オレフィン誘導體 (759頁) の蒸氣を水素瓦斯と混じて約 200° に熱したる微細なる粉末状ニッケル* の上を通過せしむるにあり、かゝる條件の下に例へばベンゼンは環状ヘキサン又フェノルは環状ヘキサノルを與ふ。

又他の製法は特にテルペン類及び其誘導體に關して有用なるものにしてコロイド状パラチウム† の存在下に不飽和化合物を水素にて處理するにあり。これ等の條件下に多くの不飽和化合物は常溫に於て速に水素を吸収して環状パラフィン誘導體に變ず。

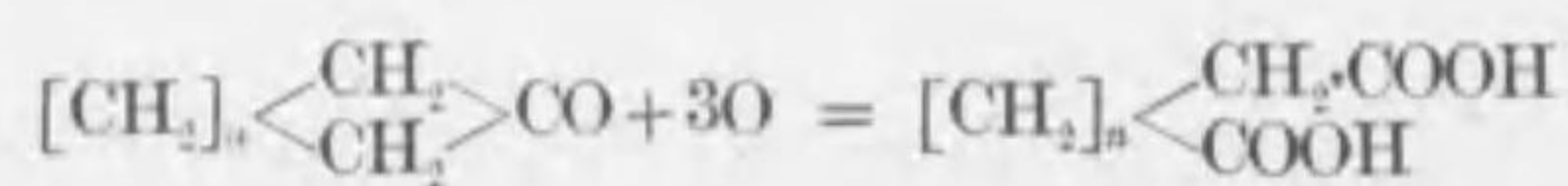
環状パラフィン類の性質。—— 環状パラフィン類及び其等の誘導體は通常相當する飽和開鎖化合物より高き沸點を有す此點を除けば此等兩型種の化合物は物理的性質に於て互に相類似す。數種の代表的物質の沸點を次の表に掲げ比較に便せんとす：——

*ニッケルの酸化物を水素氣流中にて還元して製す。

†鹽化パラチウムの溶液をアラビヤゴムの存在下に水素にて處理して製す。

環状ペンタン,	C ₅ H ₁₀50°	ペンタン, C ₅ H ₁₂38°
環状ヘキサン,	C ₆ H ₁₂81°	ヘキサン, C ₆ H ₁₄71°
環状ブタノール,	C ₄ H ₇ -OH.....123°	正ブチル-アルコール, C ₄ H ₉ -OH.....117°
環状プロパン- カルボン酸,	C ₃ H ₅ -COOH.....183°	正酪酸, C ₃ H ₇ -COOH.....163°

化学的性質に於ても亦兩型種の化合物間には密接の類似あり。斯くして上記諸法の何れにより得たるエステルも加水分解すれば相當する酸となり若し又その酸が $>C(COOH)_2$ なる原子團を有する時は普通の方法(225頁)によりて一カルボン酸に變ぜらる。ケトン類は第二アルコールに還元することを得又開鎖ケトンの他の普通の反應を概ね受けしむることを得；然れども此等を酸化する時は閉鎖は破れ二カルボン酸を生ず、



第二アルコール類の相當するハロゲン化合物に變じ又他の有様に變化せらるゝこと開鎖第二アルコールの場合と異らず。

環状パラフィン類は一般に還元剤の作用を受けず、又酸化剤——過マンガン酸加里のアルカリ性溶液の如き——に對し及びハロゲン類又はハロゲン酸類等に對しては此等及び其誘導體は通常パラフィン族の相當する化合物の如く行爲す。

然れども或點に關しては或種の環状パラフィン類はそれ等の異性體なるオレフィン類に類似す。例へばプロパンは臭化水素又は臭素の作用を受けざるも環状プロパンは冷時に於ても直ちに臭化水素に侵され、臭化プロピルを生成す；又此物は臭素によりて容易に侵されずと雖徐々に此ハロゲンと化合して二臭化三メチレン $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$

(592頁)を與ふ。環状プロパンの誘導體も同様に行爲す。一例を挙げれば環状プロパン 1, 1-二カルボン酸 (Cyclopropane-1, 1-dicarboxylic acid) は常溫に於て臭素によりて唯甚だ徐々に作用せらるゝに過ぎざれども冷臭化水素酸によりて $\overset{\bullet}{C}H_2Br \cdot \overset{\bullet}{C}H_2 \cdot \overset{\bullet}{C}H(COOH)_2$ に變ず。尙注目すべきは環状プロパン誘導體の安定度は單に其化合物の本性的みならず又閉鎖中の置換基の位置に關係すること之なり。斯くして環状プロパン-1, 1-二カルボン酸は上記の如く臭化水素によりて容易に侵さるゝに拘らず其異性體なる 1, 2-二カルボン酸はハロゲン酸と熱するも變化せず。

環状ブタン及び其誘導體は相當する環状プロパン化合物よりも概して甚だ生成し易く且つ安定なり；此等は常溫に於て臭素又は臭化水素の作用を受けずされど其少數のものは更に高き溫度に於て作用せらる。

環状ペンタン及び其誘導體は相當する環状ブタン化合物より其生成遙に容易なり而して臭素又は臭化水素の何れとも化合せず。

環状ヘキサン及び其誘導體は上述の二試薬に對して安定なれども其生成は相當する環状ペンタン化合物の如く容易ならず而して事實高溫度に於ける反應經過中時には後者に變移するなり。斯くしてベンゼンは 250° に於て沃化水素酸にて還元せられてメチル-環状ペンタンを生成すこれ恐らく最初に生成せる環状ヘキサンの異性變化を受けしによるるべし。

張力説。環状パラフィン類の此階段的安定度を説明せんが爲バイヤー氏 (Baeyer) は所謂張力説 (Strain theory, *Spannungstheorie*) を提出し次

の如く説明したり：— 今炭素原子を小球にて表はし且つその四単位の原子價を屈撓性の棒にて表はし其棒は小球の中心より正四面體(293頁参照)の各頂點に向ふものと假定せよ、然らば何れの二個の棒も互に $109^{\circ} 28'$ の角を挟むべし。今二個或はそれ以上の炭素原子の結合を表はすにこれ等の棒によりて小球を相連結するものとす斯くして炭素原子が閉鎖をなす種々なる模型を製作したりとせよ然るときは必要なる或角度の棒の偏りによりて模型は歪(Strain)を受くるを見るべし。二球より成る模型(環状エタン)に於て、閉鎖は小球を二個の棒にて相連結せしめて得らる；此際生ずる歪は各棒につき $\frac{109^{\circ} 28'}{2}$ の角度の偏りによりて生ずるものと考へ得べし、何となればこは一個の棒が他と平行に置かるゝ時に生ずべき偏りなるを以てなり。三球より成る模型環状プロパンに於て棒は等邊三角形を形成すべく随つて各棒の偏りは $\frac{109^{\circ} 28' - 60^{\circ}}{2}$ なるべし。同様にして4, 5, 6等の球より成る模型の場合に於て偏位角を計算し得べし。これ等の偏位角は分子内に起る歪の測度と見做さるべきものにして下に之を表示す、

環状エタン(エチレン).....	$54^{\circ} 44'$	$\frac{(109^{\circ} 28')}{2}$
環状プロパン.....	$24^{\circ} 44'$	$\frac{109^{\circ} 28' - 60^{\circ}}{2}$
環状ブタン.....	$9^{\circ} 44'$	$\frac{(109^{\circ} 28' - 90^{\circ})}{2}$
環状ペンタン.....	$0^{\circ} 44'$	$\frac{(109^{\circ} 28' - 108^{\circ})}{2}$
環状ヘキサン.....	$-5^{\circ} 16'$	$\frac{(109^{\circ} 28' - 120^{\circ})}{2}$
環状ヘプタン.....	$-9^{\circ} 33'$	$\frac{(109^{\circ} 28' - 128^{\circ} 34')}{2}$
環状オクタン.....	$-12^{\circ} 51'$	$\frac{(109^{\circ} 28' - 135^{\circ})}{2}$

最近の研究の示す所によれば環状パラフィン類自身の場合に偏位角を算出するには $115^{\circ} 18'$ なる値($109^{\circ} 28'$ に非ずして)を使用せざるべからずと、されど此角度もメチレン基中の水素原子の一個又は其以上が置換せらるゝ時はその置換基の本性に應じて變化すと。

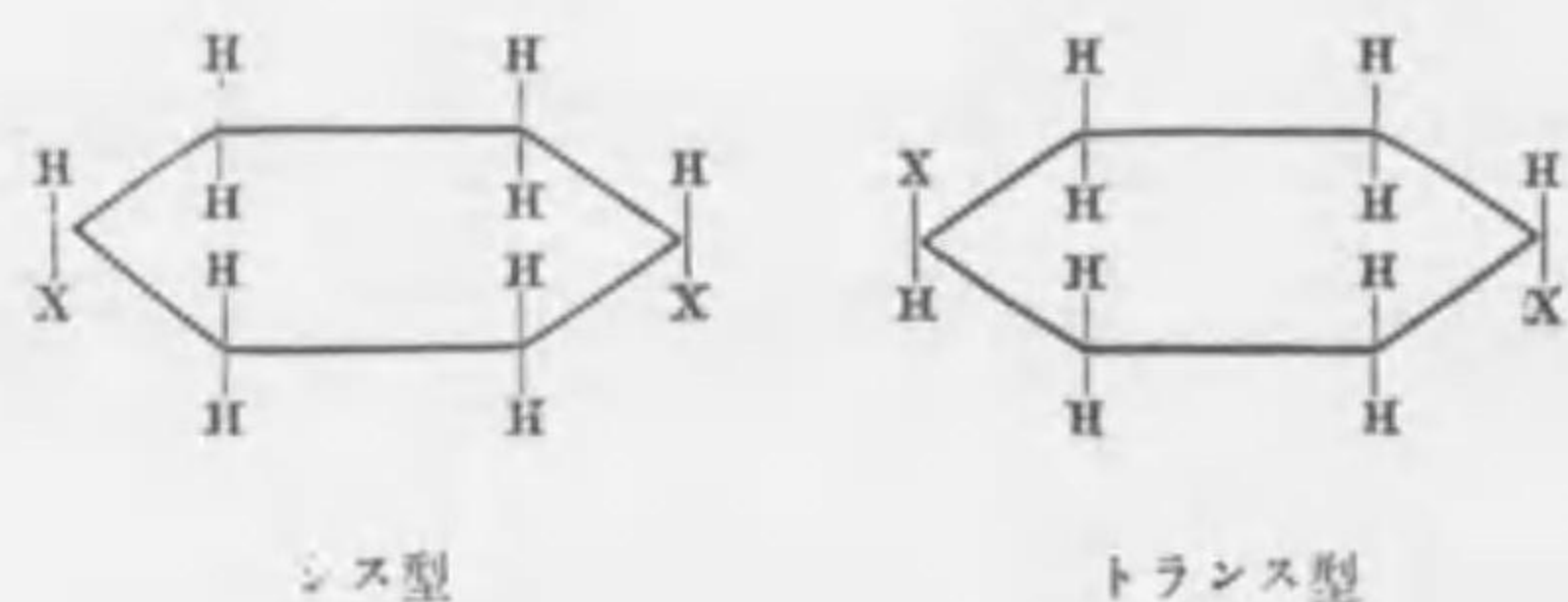
斯くして二球より成る即ちエチレン分子の模型の場合に於て偏位角の最大なること明なり；従て若しもエチレンを最も簡單なる環状パラフィンと見做す時は其分子は最小安定度を有すべし何となれば輪環の生成に最大の歪を生ずるを以てなり。この見解と一致して環状エタン環は容易に“破壊”せらる、エチレンの臭素又は臭化水素と化合する場合の如きは其例なり。この假説より他の環状パラフィン類の比安定度(Relative stabilities)は環状ペンタンに到るまで次第に増大しそれ以後再減少することを推理し得べし；然して上に記したる如き事實より判じて此推理は實際に適合す。

環状パラフィン類の燃焼熱は此等化合物の比安定度に應じて階段的變化を示す事も発見せられたり而して大體に於てバイヤー氏の見解を支持す。

α -, β -, γ -, δ -等のヒドロキシ酸が $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ (265頁)を生成する難易度及び二カルボン酸類が内部無水物(Inner anhydrides)を生成する難易度等につきての大なる相違も亦張力説によりてよく説明することを得；極めて容易に生成するヴァレローラクトン(Valerolactone) (265頁)及び琥珀酸無水物(273頁)等の分子中に於て其歪は恐らく此等より大或は小なる数の炭素原子を有する閉鎖よりなる分子中に於けるより小なるべし。ベンゼンの或オルト誘導體より一般に閉鎖が容易に生成せられ

タ及びパラ誘導體よりは容易に生成せられざる事も又同様に説明し得べし。

閉鎖化合物のシス-及びトランス-異性. 環状パラフィン類の分子を表す上記の模型に於て球(炭素原子)は總て一平面内にあり而して其兩側に對稱的に各球の残れる二個の棒が突出す. されば環状パラフィン中の二個の異なる $-\text{CH}_2-$ 基の二個の水素原子が二個の同一又は異なる置換基にて置換せられ斯種分子の模型が構成せらるゝ時は二個の異なる排置が可能なるを見るべし. 事實今考慮する型の化合物は立體異性形 (Stereo-isomeric forms) にて存在するを見るなり; 例へば夫々次の投影式にて示さるゝ二個の立體異性の環状ヘキサ-1,4-二カルボン酸 (Cyclohexane-1,4-dicarboxylic acids) 存在す (茲に X は $-\text{COOH}$ 基を示す): —



この型の立體異性は不飽和開鎖化合物(305頁)の場合に於けるものと類似するを以て斯種の異性體を區別するに前置語シス (Cis) 及びトランス (Trans) を附す而して其選定法は已に指示せる所の如し.

環状オレフィン類

環状オレフィン類の環状パラフィン類に對する關係は恰もオレフィン

類のパラフィン類に對するが如し而して此種化合物の數例は既に述べたる所なり (401, 658頁参照). 此等は環状パラフィン族のケトン及びアルコールより製せらる而して其反應は開鎖化合物よりオレフィン類を生成せしむるに用ひたるものに相當す; 例へば次の變化,

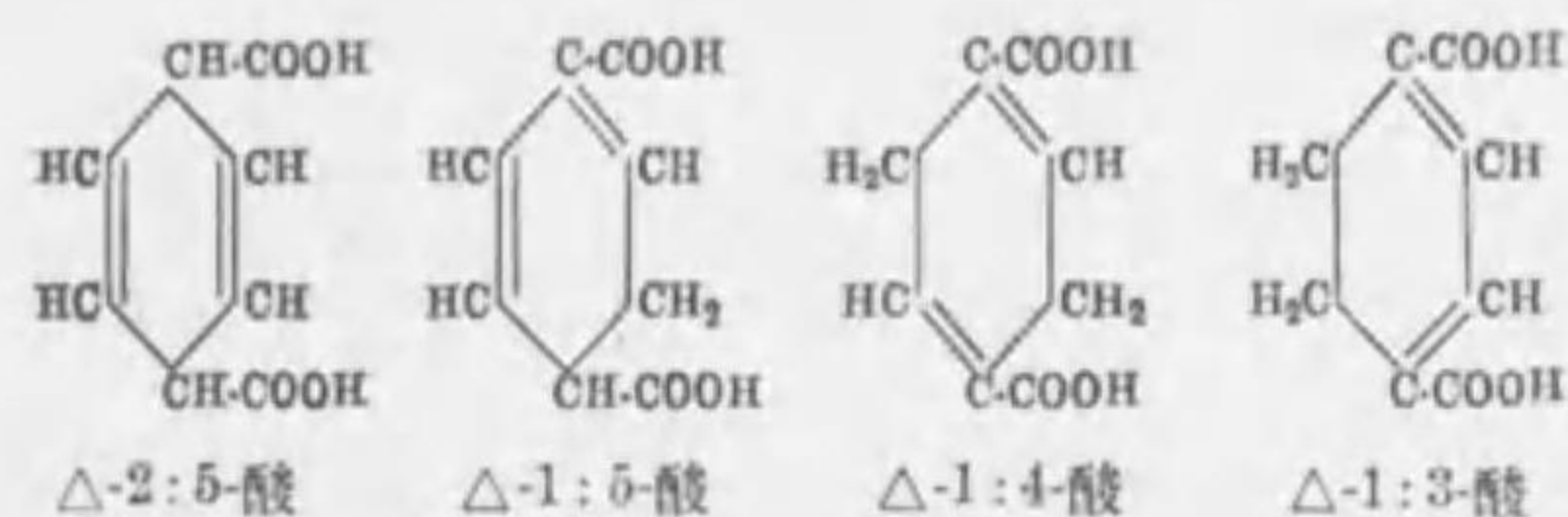


は普通の方法によりて生起せしめ得べし.

環状オレフィン類及び其誘導體は又芳香族化合物の還元によりて製せらる. 芳香族酸類を強力なる還元劑例へばナトリウム-アマルガムと水或はナトリウムとアルコールにて處理する時は多くの場合(總ての場合には非ず)ベンゼン核が還元せらる. 例へば安息酸はナトリウム及びアルコールにて環状ヘキサ-カルボン酸 (Cyclohexanecarboxylic acid) を與へトルエン酸も亦同様にして還元せらる; されど明に還元を起るはカルボキシル基が直接核に結合せる酸類の場合に限る.

フタル酸, イソフタル酸, 及びテレフタル酸等の還元生成物はバイヤー氏の長期に亙る研究の題目なりき而して氏はこれ等三個の異性體の總てに就て二, 四, 及び六水素誘導體を得たり; 氏が得たる結果をテレフタル酸の場合に就きての研究を要録して例示すべし.

二水素テレフタル酸即ち環状ヘキサ二エン二カルボン酸 (Cyclohexadiene dicarboxylic acids) は次の四種の構造的異性形にて存在す: —



かゝる異性体を命名するに當り二重結合 (Double binding) を表示するに△なる記號を用ひ二重結合の位置は數字にて之を示す而して數字の附し方は一個のカルボキシル基より始むべし。

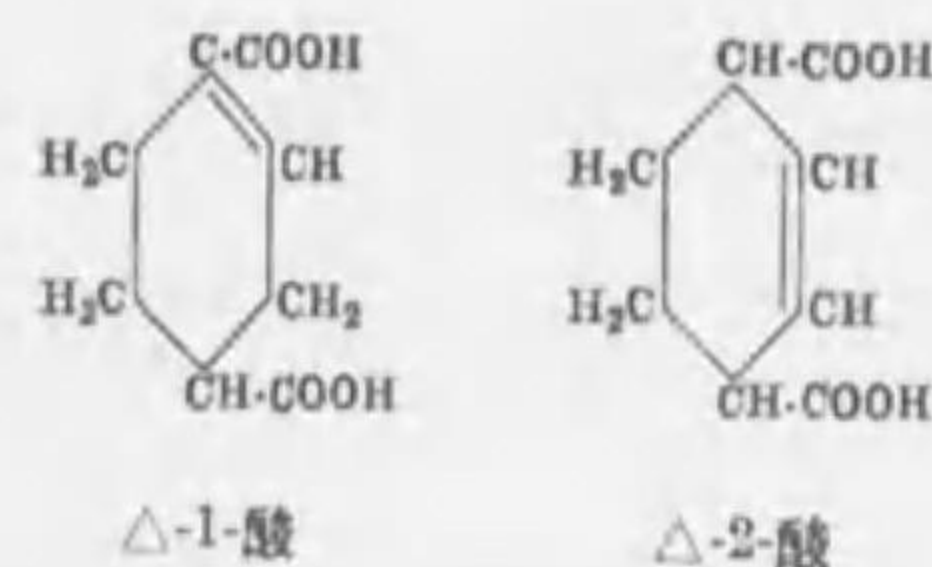
上記の四構造異性体中 △-2:5 酸は二個の立體異性の環状ヘキサン二カルボン酸(712頁)に對應してシス及びトランス型にて存在す。

テレフタル酸をナトリウム-アマルガム及び水にて還元する時は先づ最初に △-2:5 酸のシス-及びトランス型の混合物を生ず。これ等化合物の分子中に於て二重結合はラビル (即ち不安定) 位置——即ち β-位置、-CH:CH-CH₂-COOH を占む；而してかゝる化合物は開鎖又は閉鎖化合物たるとを問はず α^β-不飽和カルボン酸 -CH₂-CH:CH-COOH (540頁) に變移せんとする大なる傾向を有す、アルカリと熱する時に特に然りとす。此變化は△-2:5 酸を水と煮沸する時にも尙生起す。

斯くして生ぜる △-1:5 酸も又そのアルカリ性溶液を煮沸する時に異性變化をなして β-二重結合は α^β 位置に移り △-1:4 酸を生成す。かゝる理由によりてテレフタル酸をナトリウム-アマルガム及び水にて還元する時は溶液中の苛性曹達を生成するや直ちに之を中和するにあらざる限り主要なる還元生成物は常に △-1:4 酸なり。

△-1:3 酸は六水素テレフタル酸より製せらる；此目的に後者を 1, 4-二ブロム環状ヘキサン 1, 4-二カルボン酸 (1, 4-Dibromocyclohexane-1, 4-dicarboxylic acid) 即ち αα-二ブロム六水素テレフタル酸 (αα-Dibromohexahydroterephthalic acid) に變じ後之を沸騰酒精加里にて處理して二分子の臭化水素を脱却せしめて △-1:3 二水素テレフタル酸を得。

四水素テレフタル酸或は環状ヘキセン二カルボン酸 (Cyclohexene-dicarboxylic acids) は次の二個の構造異性形にて存在す：——



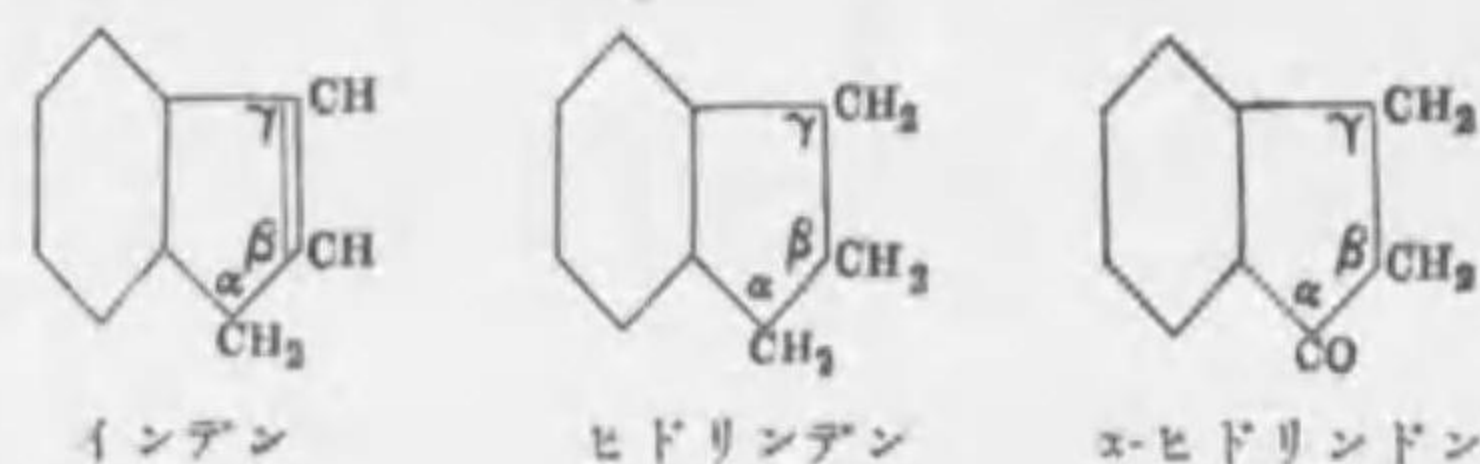
△-2-化合物はシス-及びトランス異性を示す。

△-2 酸の兩異性体は △-1:3- 又は △-1:5 二水素テレフタル酸をナトリウム-アマルガムにて還元して得らる；此等兩酸は苛性曹達の溶液と煮沸する時に異性變化を起し二重結合は通常の如く β-より α^β 位置に移動し △-1 酸を生成す。

六水素テレフタル酸或は環状ヘキサン-1,4-二カルボン酸 (Cyclohexane-1, 4-dicarboxylic acids) は上に記したる唯二個の立體異性形にて存在するのみ而して此等化合物の混合物は四水素酸を臭素と結合せしめ、生ずる二ブロム加成體を亞鉛末及び醋酸にて還元する時に生ず。

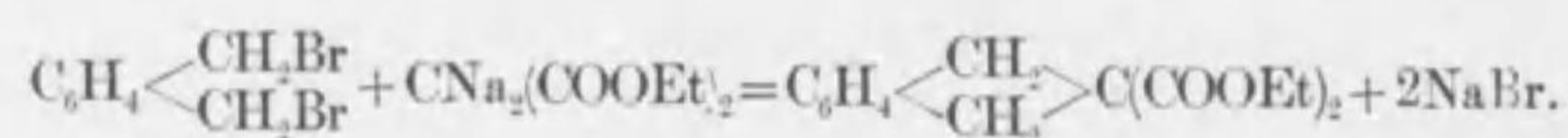
インデン、ヒドリンデン及びヒドリンドン

・混成型の數多の閉鎖化合物は已知なり——ベンゼンと環状パラフィン又は環状オレフィンとの性質を併有する化合物は其例なり。インデン (Indene) ヒドリンデン (Hydrindene) 及びヒドリンドン (Hydrindone) 等は此種の化合物にして夫々次の式にて表はさる；文字はこれ等の異性誘導體を區別するに用ひらる：——



インデン. (Indene, *Inden*) は石炭タールを蒸溜して 176° より 182° までに溜出する部分に含有せらる而してこの部分よりピクリン酸 (491 頁) にて沈澱せしめて分離せらる; ピクリン酸鹽を再結晶によりて精製し後汽溜に附す然る時は加水分解してインデンを溜出す. インデンは 178° にて沸騰し又甚だ重合し易し; ナトリウム及びアルコールにて還元すれば更に遙に安定なる化合物ヒドリンデン (Hydrindene, *Hydrinden*) (沸點 177°) となる.

インデンは環状パラフィンの合成 (704 頁) に用ひたる方法の一と類似の方法によりて合成せられたり. α -ザイリレン (一分子) を臭素 (二分子) と 150° に於て處理し, 生ずる α -ザイリレン二臭化物 (α -xylylene dibromide) をナトリウム-マロン酸エチル (705 頁脚註参照) と共に加熱す,

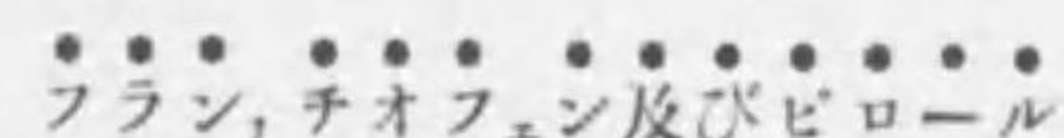


かくして生成せるヒドリンデン二カルボン酸エチルを加水分解して二カルボン酸となし更に之を常法により一カルボン酸に變ず而してヒドリンデン- β -カルボン酸のバリウム鹽を蒸溜す然る時はインデン, 炭酸バリウム及び水素を生ず.

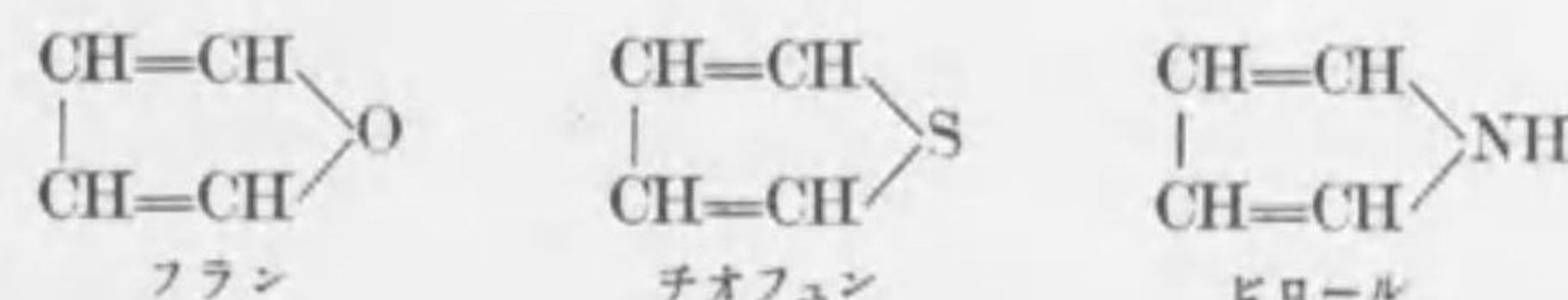
α -ヒドリンドン (α -Hydrindone, α -Hydrindon) はフェニル-プロピオン酸鹽化物 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$ を鹽化アルミニウムと共に熱する時に鹽

化水素と共に生成す. 此物は 41° にて熔融し, 244° にて沸騰す而してオキシム (融點 146°) を生成す; 此オキシムをナトリウム-アマルガムと水とにて還元すれば α -ヒドリンダミン (α -Hydrindamine 沸點 220°) となる, 此外部償却鹽基は光學的活性の兩組成分に分割することを得. ヒドリンダミン鹽化水素鹽を單獨に熱すればインデン及び鹽化アムモニウムに分解す.

β -ヒドリンドン (β -Hydrindone) $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} CO$ はフェニレン- o -二醋酸* (Phenylene-*o*-diacetic acid) のカルシウム鹽を熱する時に生ず, 此反應はアデピン酸カルシウムより環状ペンタノン生成せしむる際のものに類似す (705 頁); 61° にて熔融し, 220-225° にて沸騰す而してケトンの普通の反應を呈す.



此等三物質の分子は五原子の閉鎖を含有し夫々次の式にて表はさる:—

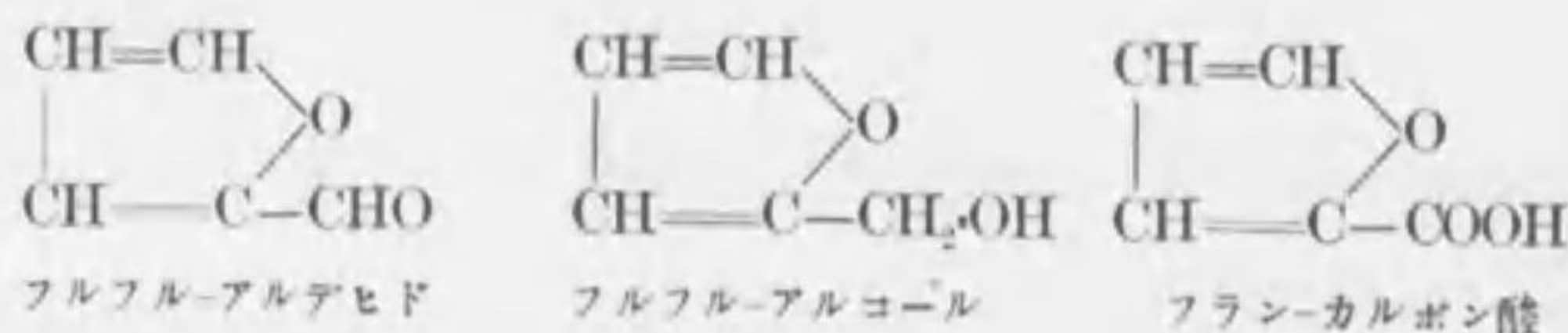


此等化合物は何れも大多數の誘導體の母體たるものなり.

フラン (Furan, *Furan* 又は *Furfuran*), C_4H_4O , はフラン-カルボン酸 (furancarboxylic acid 或は pyromucic acid) のバリウム鹽を曹達石灰と

*此酸は α -ザイリレン二臭化物 (716 頁) をシアン化カリウムにて處理し, かくして生ずる α -ザイリレン二シアン化物を加水分解して得らる.

熱して得らる; 無色の液体にして 32° にて沸騰す. 其重要なる誘導體は次の如し:—



フルフル-アルデヒド (Furfuraldehyde), $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}\cdot\text{CHO}$ はフルフラル (furfural) とも稱しペントース類を鹽酸と共に蒸溜する時に理論的收量にて得らる (674頁) 通常は麩 (フスマ) を稀硫酸と共に湯浴上にて熱し次に汽溜して製す. 162° にて沸騰しヒドラゾン (融點 96°) を與ふ. フルフル-アルデヒドはアルデヒド基に直接結合せる不飽和閉鎖を有しベンザルデヒドの普通の性質を有す. 故にフルフル-アルデヒドを苛性加里と振盪すればフルフル-アルコールとフラン-カルボン酸との混合物を與ふこれ恰もベンザルデヒドのベンチル-アルコール及び安息酸を與ふるが如し (506頁). ベンザルデヒドをベンゾイン及びベンヂル (506頁) に變ずると全く類似の反應によりてフルフル-アルデヒドは順次にフロイン (Furoin) $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$, 及びフリル (Furil) $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$, に變じ得べし.

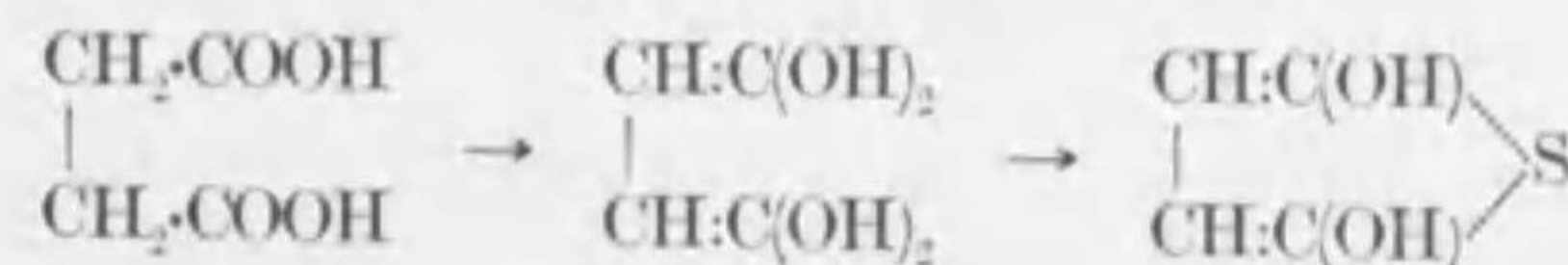
フルフル-アルデヒドは此物の酒精溶液にアニリンを加ふる時に生ずる深紅色によりて極めて容易に検出し得べし.

フラン-カルボン酸 (Furancarboxylic acid, *Furfurancarbonsäure*), $\text{C}_4\text{H}_3\text{COOH}$ 或は焦性粘液酸 (Pyromucic acid, *Brenzschleimsäure*), は粘液酸 (Mucic acid, 326頁) を減壓の下に蒸溜して得らる; 134° にて熔融し, 其物理的並びに化學的性質に於て安息酸に酷似す.

チオフェン (Thiophene *Thiophen*), $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$. はヴィクトル-マイヤー氏 (V. Meyer) が石炭タールより得たるベンゼンがインドフェン反應 (374頁) を呈するに反し純粹なるベンゼン (安息酸より得たる) は呈色反應なきの觀察より發見したるものなり.*

チオフェンは石炭タール-ベンゼン (此硫黄化合物の約 0.6% を含む) を濃硫酸と振盪して抽出せらる; チオフェンはチオフェン-スルホン酸 $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ の形にて解け, 之を普通の方法 (476頁) にて分離しその鉛鹽に變ぜしむ; 後者を鹽化アムモニウムと熱すればチオフェンは溜出す.

チオフェンは琥珀酸ナトリウムを三硫化磷と熱して製するを最も便利とす; この反應に於て琥珀酸は先づエノル型異性體 (Enolic isomeride) に變じ, 此第一生成物たる二ヒドロキシ-チオフェンは反應間に生成する硫化水素によりて還元せらると假定し得べし.



同様なる條件の下にレヴュリン酸 (Levulinic acid, 223頁) はメチル-チオフェン (Methylthiophene), $\text{C}_4\text{H}_3\text{MeS}$, (別名チオトレン, Thiitolene) に變ぜらる, 後者は粗製石炭タール-トルエン (411頁) 中に存在する化合物なり.

チオフェン及び其誘導體はベンゼン及び其誘導體と著しく酷似す; 相

*インドフェンと呼ばれる (374頁) 青色色素は $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_4$ なる組成の化合物にして一分子のイサチンと一分子のベンゼンとの縮合によりて生ずるものと最初思惟せられたりしがマイヤー氏はインドフェンは $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{ONS}$ なる組成を有しイサチンとチオフェンとより生成することを證明したり.

當する化合物は殆んど同一の沸點を有し化學的性質も亦甚だ相似たり。

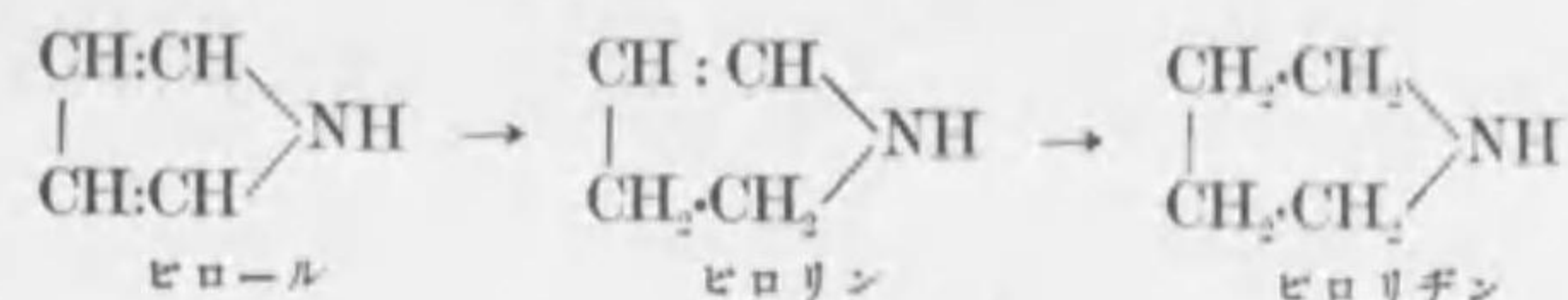
ピロール (Pyrrole, *Pyrrhol*) C_4H_5N はルンゲ氏 (Runge) によりて骨油中に發見せられ、アンダーソン氏 (Anderson) によりて更に精細に研究せられたるものなり。

骨油の 100° より 150° までの溜出液を稀硫酸にて洗ひピロリジン鹽基を除き、後苛性曹達と温め共存するニトリルを加水分解す。油を再び蒸溜して 120° – 140° の部分を集め之を固状苛性加里の過剰と熱す、然る後に固状ピロール加里 (Potassium pyrrole) をベンゼン誘導體より成る油と分離し次に水にて分解す。遊離せるピロールを其後汽溜し更に分溜法によりて精製す； 131° にて沸騰す。

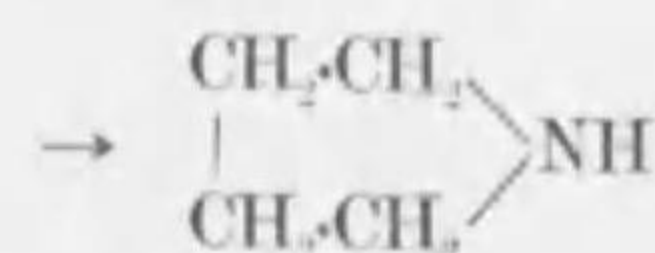
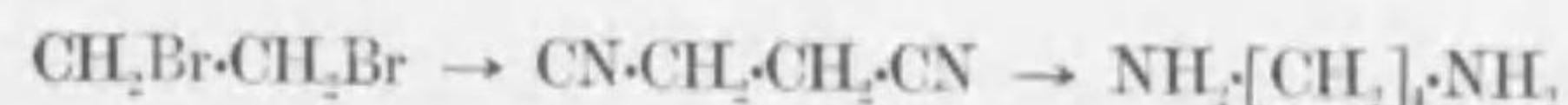
ピロール及び其誘導體の蒸氣中に鹽酸にて濕したる針葉樹片を保てば樹片は深紅色を呈す、又ピロールは強酸と接觸すれば速に橙赤色の物質 (ピロール赤, Pyrrole red) に變ず之れピロール (*πυρρός*, 即ち赤) なる名ある所以なり。

ピロールは極めて弱き鹽基なり、之れ $>NH$ -基が二個の強陰性 $-CH:CH-$ 基と結合せるによるなり。これ等の基は實にサクシニミド (275頁) 中の $>CO$ 基の如く $>NH$ 基に酸性を賦與するなり従つてピロールはカリウムと温むればカリウム誘導體 C_4H_4NK を造る、然れども水にて加水分解す。

ピロールを亞鉛及び醋酸にて還元すればピロリン (Pyrroline, *Pyrrolin* in 沸點 91°) を與ふ、後者は更にナトリウム及び酒精により還元せられてピロリジン (Pyrrolidine, *Pyrrolidin* 沸點 87°) に變ず、



ピロールを還元すれば此物質の鹽基性は著しく増大す；ピロリンは酸と安定なる鹽を造る而してピロリジンは二エチルアミン、又はピベリジンの如く強鹽基なり。ピロリンの構造に關しては尙多少不確實なる點あり (766頁参照)。ピロリジンはピベリジンの合成 (592頁) に於けると全く類似の反應によりて合成せられたり其經過は次の如く總括することを得。

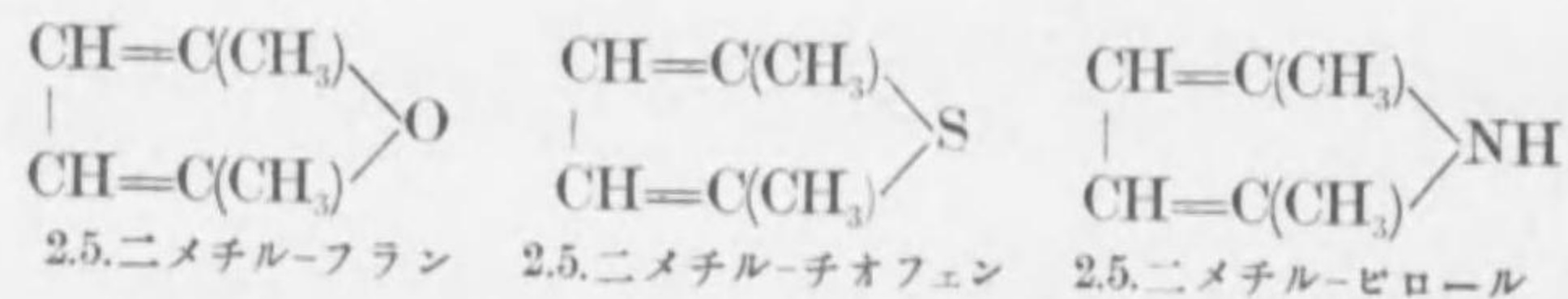


フラン、チオフェン及びピロール誘導體の合成——これ等三種の閉鎖化合物の誘導體は $-CO\text{-CHR}\text{-CHR}\text{-CO-}$ なる原子團を有する例へばアセトニルアセトン (Acetylacetone), $CH_3\text{-CO}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}\text{-CH}_3$ * の如き 1,4-即ち α -二ケトンより製し得べし。かゝる二ケト化合物を (a) 硫酸又は鹽酸 (b) 硫化水素 (三硫化磷の形にて) 又は (c) アムモニアにて處理する時は夫々 (a) フラン、(b) チオフェン及び (c) ピロールの誘導體に變ず。此等の變化に於て二ケト化合物は恐らくエノル型 $-C(OH)\text{:CR}\text{-CR}\text{:C(O-}H)$ にて反應し後水の一分子を失ひフラン誘導體となり又硫化水素又

*アセトニルアセトンはアセト醋酸エチルのナトリウム誘導體をクロルアセトン, $CH_2\text{-Cl}\text{-CO}\text{-CH}_3$ にて處理し、生成物をケトン加水分解 (Ketonic hydrolysis) に附して得らる。

はアムモニアと作用して夫々チオフェン又はピロール誘導體を與ふるなるべし。

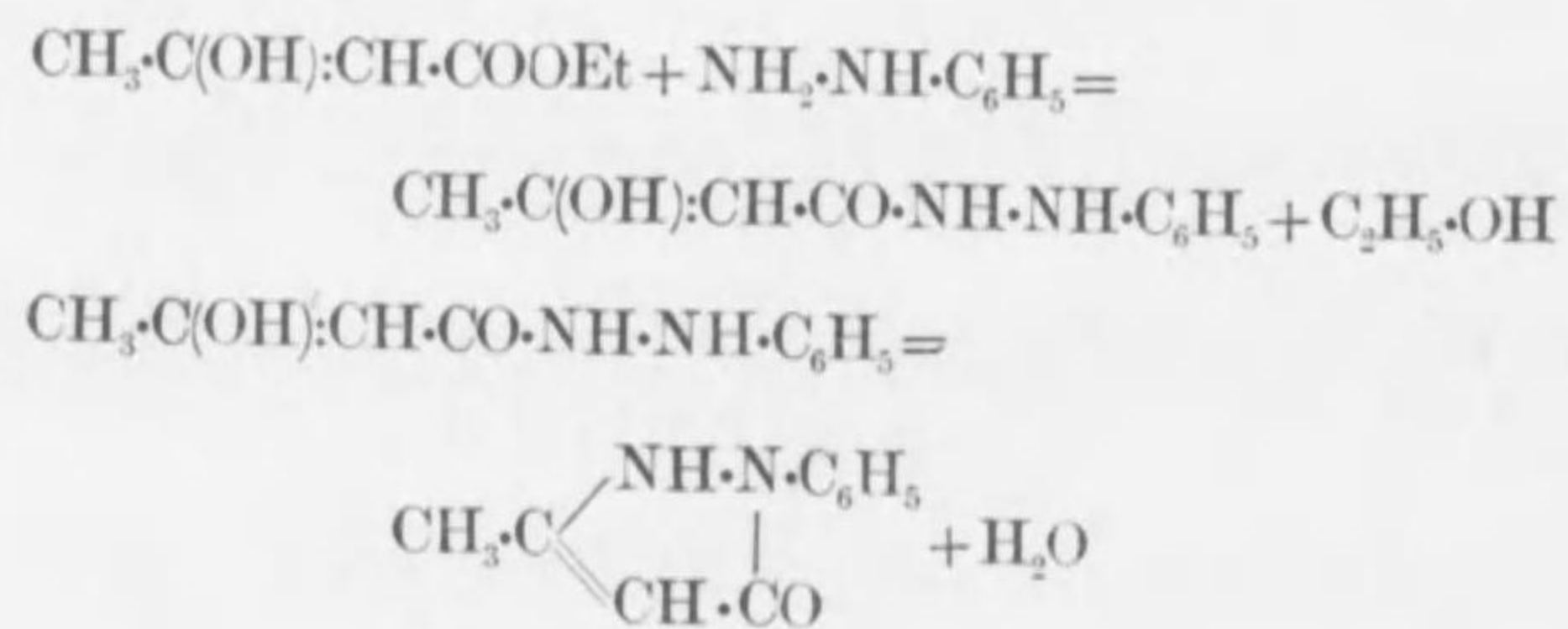
例へばアセトニル-アセトンは次の化合物を與ふ:—



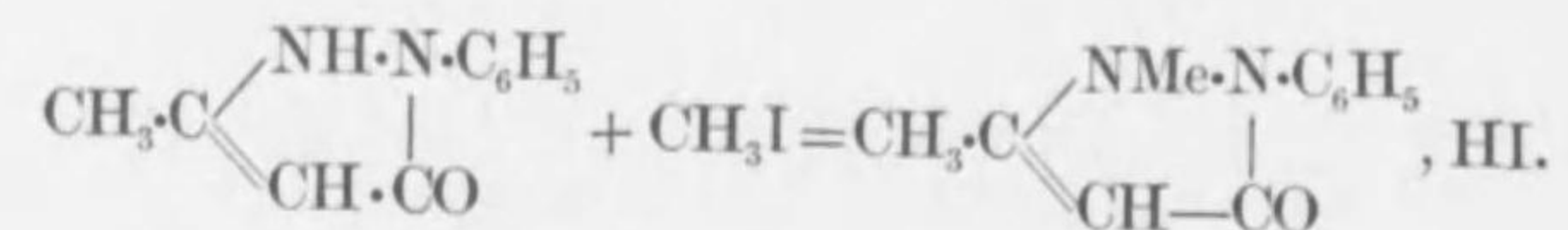
此等の型の他の多くの誘導體も類似の方法によりて製せられたり。

アンチピリン (Antipyrine, *Antipyrin*), $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$, はピラゾロン (Pyrazolone) と呼ばれ $\text{CH} \begin{array}{l} \text{NH}\cdot\text{NH} \\ \text{CH}\cdot\text{CO} \end{array}$ なる構造を有する閉鎖化合物の1,2,3-フェニル二メチル-誘導體なり。此物はクノル氏 (Knorr) によりて次の如くして初めて合成せられたり:—

アセト醋酸エチルをフェニル-ヒドラチンと熱す,



次に生成物 (1-フェニル-3-メチル-ピラゾロン) を沃化メチルにて處理す,



アンチピリンは結晶性化合物 (融點 113°) にして容易に水に溶解す。

強き一酸鹽基にして強力なる解熱劑なり。其サリチル酸鹽はサリピリン (Salipyrine) なる名にて又解熱劑として使用せらる。

第四十一章

染料及び其應用

多くの有機化合物は無色なりと雖もその或もの特に芳香族列の或級のものは強有色物質なり而してそれ等の中には殆んど總ての色の代表者を有す；現今使用せらるゝ主要なる染料の多くは實に芳香族化合物にして其主なる原料は石炭タールなり故に普通「石炭タール色素」と稱せらる。

染料の有色物質ならざるべからざるは勿論明白なりされど有色物質は必しも普通の意味に於て染料にあらず尙他に水中にて摩擦するか或は洗濯するも脱色せざる如く染めんとする物質の繊維に自身固着するか或は固着せらるゝ性を有せざるべからず、例へばアゾベンゼンは強有色物質なりと雖も第二の要件を満足せざるを以て染料と稱し得ざるが如し。

又絹或は羊毛の一片はピクリン酸溶液中に浸漬するときは黄色に染む而して其後水にて洗滌するも脱色せざる如く繊維中に固着す、されど更紗或は他の棉質物を同様に處理するときは充分に固着せずして水にて洗滌すれば脱色す。されば一物質は或材料に對しては染料なるも他に對して染料ならざる場合あり；絹及び羊毛はピクリン酸を固着し染色せらると雖も棉は染色せず。此行爲は他の色素の場合に於ても屢遭遇する所なり。

扱て羊毛、棉花、絹等の如き材料は長き圓壩狀或は扁平なる管と概稱

し得べき(其繊維が實質よりなる絹の場合は例外なり)微細なる繊維より構成せらる、而して其壁は羊皮紙或は動物質膜の如く水及び溶解せる結晶性物質の擴散による通過を許すもコロイド性物質或は勿論浮遊せる物質の通過を許可せざるものなり。さればピクリン酸が若し繊維中にピクリン酸として存在する時は洗滌により擴散して直に水に溶解し出でざるべからず然るに事實は之に反するを以て酸は實際絹或は羊毛中の或物質と結合し水に不溶性なるか或はコロイド狀の黄色物質に變じたるものと假定せざるべからず。

材料の此方法によりて染色せらるゝ時に生成する不溶性物質の本性は未知に屬す、されど繊維中の或組成分が染料と結合して或不溶性の物質を造ると想像し得べき理由あり。此假定は繊維に自身直接固着する殆んど總ての染料の幾分鹽基性或は酸性を有する事實に照して首肯せらるゝ所なり。既に述べたる如くアゾベンゼンは染料にあらず之れ恐らくその中性物質なるが爲なるべし；されどアミノ、ヒドロキシル或はスルホン基の如き鹽基性或は酸性を附與する或基をアゾベンゼン分子に導入する時は生成せる誘導體は一の染料なり何となれば此物は或材料の繊維と直接結合する性質を有するを以てなり。

同一の結論に導く他の事實を引證すべし。或染料(例へばローザニリンの如き)は自身無色なる鹽基の鹽類なり然かも尙或原料は其無色なる鹽基の溶液中に單に浸漬して染色せらる而して有色鹽(染料自身)に於けると同一の色を呈す；此事實は繊維中の或組成分は無色の鹽基と結合して染料と同色の鹽を生成すと假定してのみ説明し得る所なり。

或繊維特に絹及羊毛は酸性并に鹽基性の兩組成分を有するものゝ如し何となればそれ等の繊維は鹽基性及び酸性染料の何れによりても屢直接に染色せらるゝを以てなり；棉花は之に反して極めて稀有の場合を除き色素と結合せざるを以て鹽

類生成の組成成分を殆んど全く有せざるものゝ如し。

繊維中に染料の固着は染料の或不溶性なる化合物に變ぜる結果なるべきを以て色素が繊維中の如何なる成分とも化合し得ざる場合に於てもその一旦繊維の壁を通過したる後其處に或不溶性の化合物に變じ得ば尙染料として使用し得べしと想像するを至當とす；此原理は多くの染料の場合に應用せらる、而して染料を繊維中に固着せしむる爲に使用せらるゝ物質を媒染劑 (Mordant, Beize) と稱す。

されば染料は與へられたる繊維に對する行爲より大約之を二種に分別することを得：(a) 繊維に自身固着するもの及び (b) 媒染劑の助によりて始めて固着するもの。

媒染劑とは (通常先づ或豫備變化を受けたる後) 染料と結合し不溶性有色化合物を生成する物質なり；斯の如き場合に於て染色したる織物の色は勿論斯くして生成せらるゝ化合物の色に屬し染料自身の色に屬せず、されば種々なる媒染劑を使用して屢種々なる色を得。

第二種染料の一例としてアリザリンを擧ぐ此物は媒染劑の使用を甚だ明確に例證す。

更紗の一片をアリザリンの水溶液中に浸す時は黄色に染む、されど其色は固着せざるを以て石鹼及び水にて洗滌するときは容易に除去せらる。されど豫め適當なるアルミニウム鹽にて媒染したる (下に記する方法によりて) 更紗の一片を同一方法にて處理するときは固定せる赤色に染む、之れアリザリンの繊維中なるアルミニウム化合物と結合して不溶性赤色物質を生成せしによる；若し又媒染劑に第二鐵鹽を代

用するときは固定せる暗紫色* に染色せらる。

媒染劑として屢使用せらるゝ物質は鐵、アルミニウム、クロム及び錫の或鹽類特に醋酸鹽、チオシヤン酸鹽及び明礬等なり此等は水によりて容易に加水分解し不溶性水酸化金屬或は不溶性鹽基性鹽を與ふるものなり。

媒染法は通常二段に行はる：第一段は織物を媒染劑の溶液中を通過せしむるか或は之に浸漬し金屬鹽類を繊維中に抱合せしむ；第二段は繊維中にて其鹽類を分解し其處に或不溶性の化合物に變ずる如く處理するなり。

第二段の操作即ち織物を染浴中に入るゝも洗去せられざる如く媒染劑を固着せしむることは數多の方法にて行はる。其一法は媒染したる材料を或弱アルカリ (アンモニア、炭酸ナトリウム、石灰) 或は或鹽類例へば磷酸ナトリウム或は砒酸ナトリウムの如き繊維中の金屬鹽と作用して不溶性の水酸化金屬又は磷酸鹽、砒酸鹽等を生ずるものゝ溶液中を通過せしむるなり。第二法は特に媒染劑が揮發性酸類の鹽なる場合に應用せらるものにして適當なる溫度に於て水蒸氣を作用せしむるなり；此等の條件の下に金屬鹽は加水分解し酸は水蒸氣と共に揮發し去り不溶性なる水氧化物或は鹽基性鹽を繊維中に殘留す。

絹及び羊毛製織物の場合に於ては媒染並に固着は屢々同時に行はるこれが爲めには材料を媒染劑の稀薄なる沸騰溶液中に浸漬すれば可なり、然る時は金屬鹽は繊維中にて一部加水分解し不溶性狀にて其處に

*アリザリンの如く種々なる色を生ぜしめ得る色素を時として'多色性'(Polygenetic) と云ひ、唯一色のみを生ずるものを單色性 (Monogenetic) と稱す。

沈積す；絹は時として單に媒染劑の冷濃溶液中に浸漬し後水にて洗ひ金屬鹽の加水分解を誘起せしめて可なることあり。

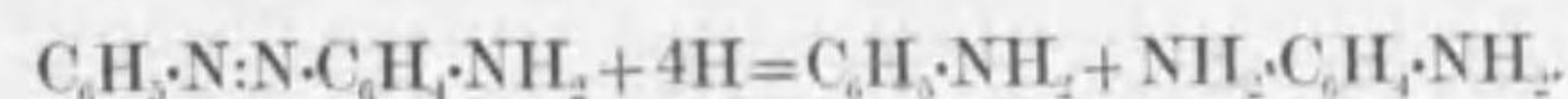
織物の或一局部のみを染色せんとする場合例へば更紗捺染に於ては適當なる媒染劑の溶液を染料及び或加粘性物質例へば澱粉、糊精、ゴム等と混和し之を用て織物上に適當なる方法によりて捺印す、茲に加粘性物質は媒染劑の他部に傳播するを防ぐの用をなすものなり；其後材料を蒸氣法に附す然るときは纖維内に生成せる水酸化金屬は染料と化合し其處に固着するに至る。

總て此等の方法は其原理に於て同一なり其目的とする所は或不溶性金屬化合物を纖維中に沈積せしむるにあり；今媒染したる材料を適當なる染料の溶液にて處理するときには後者は水酸化金屬と結合し纖維中に固着せる有色化合物を生成す。染料と水酸化金屬との結合によりて生成せる有色物質はレーキ (Lakes, Lack) と稱せられレーキを造る染料は酸性染料族に屬す。

タンニン (550頁) は異なる種類の媒染劑の例なり即ちマラカイト綠 (732頁) 及びローザニリン (737頁) の如き鹽基性染料と共に使用せらるゝものなり；タンニンの使用は此物は一の酸にして鹽基性染料と化合して不溶性有色鹽 (タンニン酸鹽) を生じ纖維中に固着するの事實に基く。織物を先づタンニンの溶液次に吐洒石或は鹽化第二錫の弱溶液中を通過せしむ然るときはタンニンは不溶性のタンニン酸アンチモン或はタンニン酸錫に變じ纖維中に固着す。

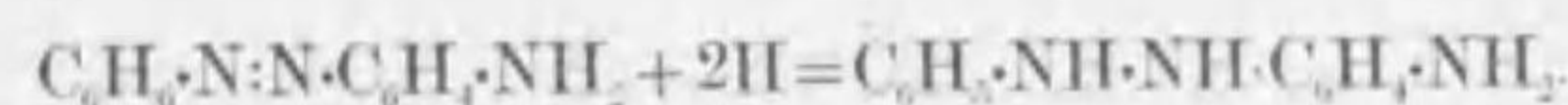
總ての色素は還元せらるれば無色の化合物に變ず；或染料の場合に於ては還元生成物は酸化によりて直接染料に復歸せず アミノアゾベ

ンゼンはその一例なり此物を強き還元劑にて處理する時はアニリン及び *p*-フェニレン二アミンに變ず、



されど無色の還元生成物が酸化劑によりて再び容易に原染料に復歸するものあり斯の如き還元生成物をリユーク (無色) 化合物 (Leuco-compound) と稱す。

例へばアミノアゾベンゼンの鹽化水素鹽及び萘酸鹽はアニリン黄と稱する染料なり、此物を亞鉛末及び醋酸の如き緩和なる還元劑にて處理するときにはアミノヒドラゾベンゼンと稱する唯僅に有色の物質に變ず、

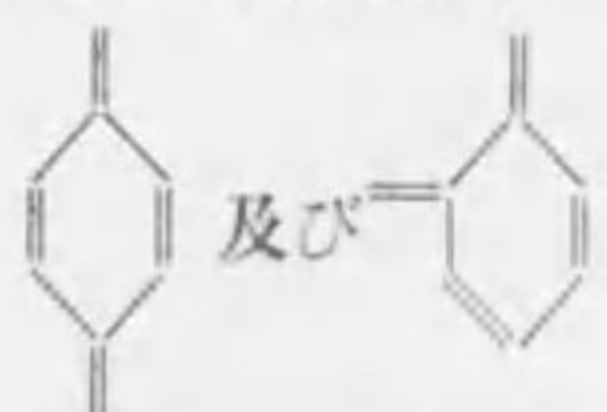


此還元生成物のアルコール溶液を沈降酸化第二水銀 (黄色) と振盪するときには容易に酸化してアミノアゾベンゼンに復歸すされば此物はリユークアミノアゾベンゼン (Leuco-aminoazobenzene) なり。

不溶性染料が可溶性のリユーク化合物 (Leuco-compound) を與へ後者が酸化によりて容易に原染料に復歸するものなる時は例へば藍靛の場合に於ける如く或格段なる方法によりて之を織物に適用することを得。藍靛 $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (754頁) は水に不溶性なりされど還元すれば極めて可溶性なる藍白 (Indigo-white) と稱するリユーク化合物 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ に變ず；藍染を行はんに藍を水中に吊し葡萄糖及び水酸化ナトリウム、或は硫酸第一鐵及び水酸化ナトリウムを用て之を還元し藍白の溶液を製し織物を此溶液中を通過せしむ、然るときは藍白は細胞壁を通じて纖維中に擴散す；之を引上げ空氣中に曝す時は酸化により藍白は藍靛

に復歸し不溶性染料は織物中に固着するに至る。

殆んど全部の強有色物質の分子は尠くとも一箇の發色團 (Chromophore) と名づくる原子團(基)を有す、有色は此基の存在に因るものなり。此等の發色團中ニトロ及びアゾ基、又 *p*-及び *o*-キノン環即ち



及び  は就中重要なるものなり。斯くしてアゾベンゼンの

場合に於て發色團は -N=N- 基なり；アゾベンゼンがヒドラゾベンゼンに變する時の如く分子中の此部分に變化ある時は全く其色を失ひ、核の水素原子を種々の基にて置換するが如き分子の他の部分に於ける變化は單に其色を變化するのみ。

發色團を有する物質を色原體 (Chromogen) と稱し、不活性色原體を染料に變する造鹽基を助色團 (Auxochrome) と稱す。アミノ、ヒドロキシル、スルホン基等は就中重要なる助色團なり。

以下甚だ重要なる或染料を記述すべし：されどそれ等總ての化合物の構造を論究するは不可能なるを以て次に使用せる式は普通に承認せらるゝものにして且つそれ等の多くは充分確定せられたるものなることを理解し置くを要す。

三フェニル-メタンの誘導體

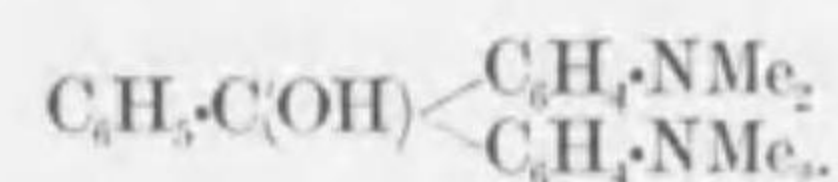
三フェニル-メタン (Triphenylmethane, *Triphenylmethan*) $C_6H_5 \cdot CH(C_6H_5)_2$ (418頁) 尙一層嚴密に云へば三フェニル-カルビノル $C_6H_5 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ は工業上色澤の鮮明を以て甚だ重要なる數多の染料の母體たるものなり；例としてマラカイト綠、パラ-ローザニリン及びローザニリンを舉

げ且つ此等化合物の各につきて無色鹽基 (Leuco-base)、色鹽基 (Colour-base) 及び染料 (Dyes) 自身を記述すべし。

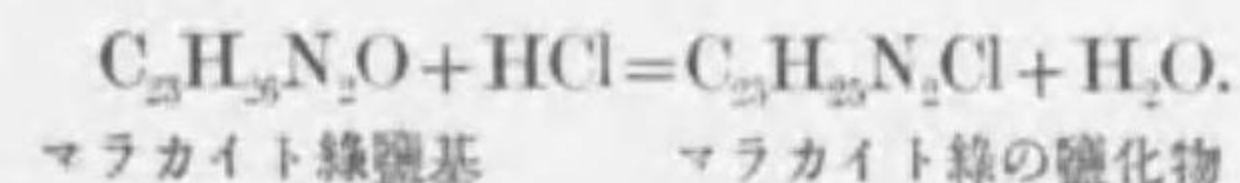
無色鹽基 (732頁) は三フェニル-メタンのアミノ誘導體なり；例へばマラカイト綠の場合に於て無色鹽基は四メチルニアミノ三フェニル-メタンなるが如し、



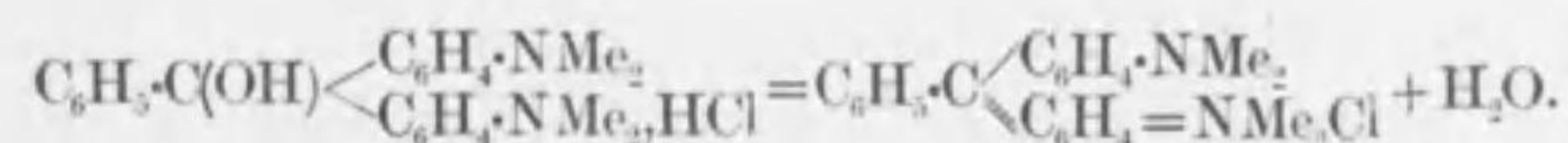
色鹽基は三フェニル-カルビノルのアミノ誘導體にして無色鹽基の酸化によりて生成せらるゝこと恰も三フェニル-カルビノルの三フェニル-メタンの酸化によりて生ずるが如し (419頁)；例へばマラカイト綠の色鹽基は四メチルニアミノ三フェニル-カルビノルなるが如し、



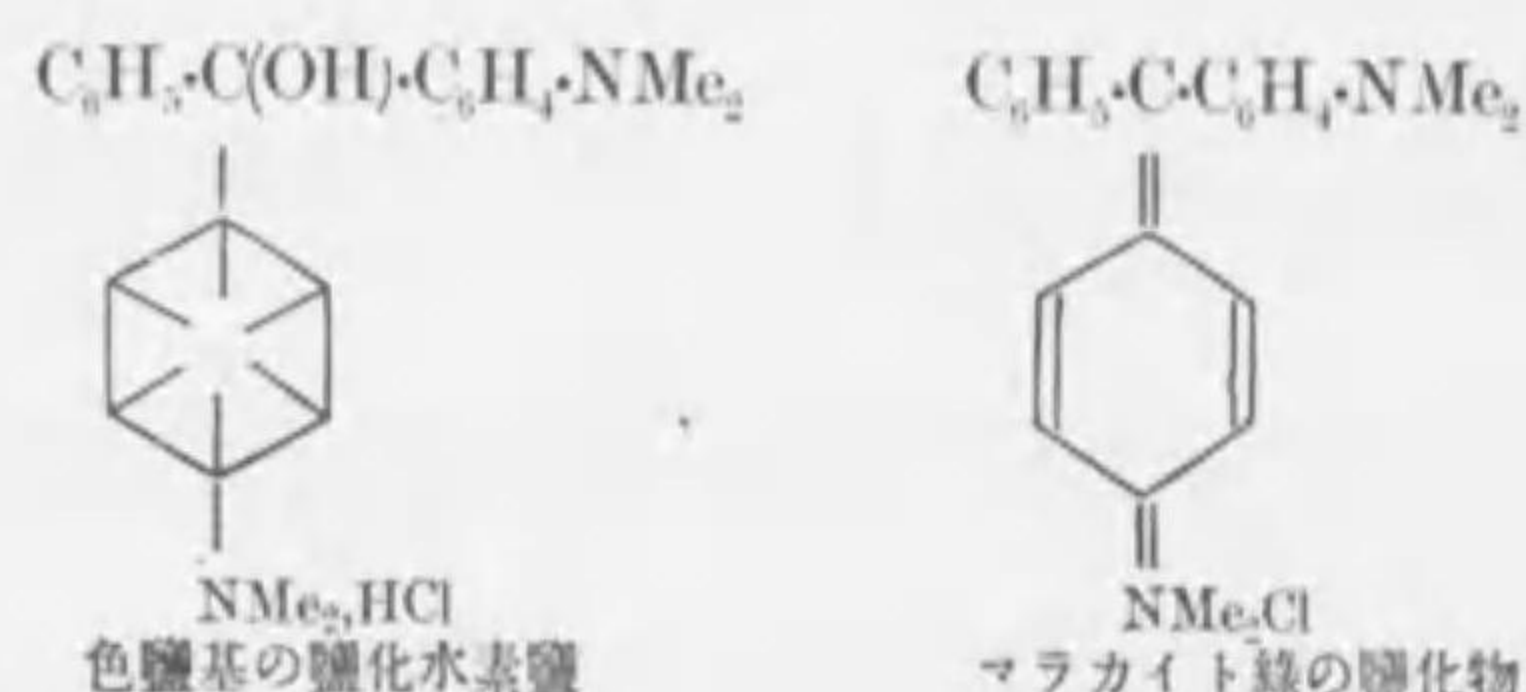
此等無色鹽基並に色鹽基は共に通常無色にして後者は又冷き酸にて處理するときに無色或は唯僅に有色の鹽を與ふるものなり；されど酸と熱すれば色鹽基は染料を構成する極めて有色の鹽を造り水を脱失す、



水の此脱失は恐らくヒドロキシル基と用ひたる酸の水素原子との間に起る化合に歸すべきものならん而して無色より有色鹽への轉變は次の如く表し得べし、



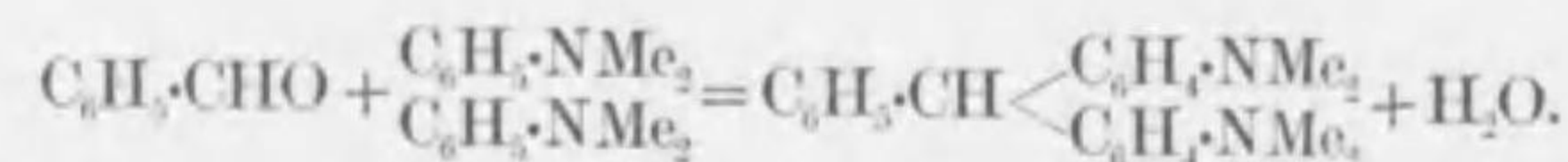
此變化—即ち二箇の一價原子或は基の脱失—は無色のキノルの極めて有色なるキノン(516頁)への轉變竝に *p*-アミノ-フェノルのキノン-クロル-イミド(519頁)への轉變に類似するものにして同様に表し得べし、



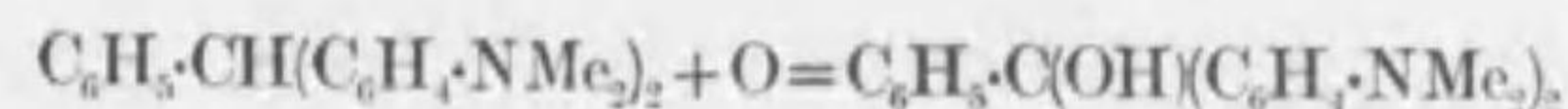
精確に類似の變化は *para*-ローザニリン及びローザニリン染料の生成に際し起ると假定するを得而して事實大多數の色素はキノンの誘導體と考ふるを得。

マラカイト綠 (Malachite green, *Malachitgrün*) (市販の) は四メチル二アミノ三フェニル-カルビノルの鹽化物と鹽化亞鉛との結合によりて生ぜる複鹽にして之が製造の第一段は無色マラカイト綠即ち四メチル-*p*-二アミノ三フェニル-メタン $C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot NMe_2)_2$ の製造にあり、

無色マラカイト綠はベンザルデヒド(1分子)及び二メチル-アニリン(二分子)の混合物を鹽化亞鉛と共に熱して製造せらる、



此物は無色結晶性の物質にして二酸化マンガン及び硫酸或は二酸化鉛及び鹽酸の如き酸化剤にて處理する時は四メチル二アミノ三フェニル-カルビノルを與ふ、



此酸化生成物は無色の鹽基にして冷き酸に溶解し其鹽の無色溶液を與ふ;されど此溶液を熱するときは無色の鹽は水の一分子を失ひ強綠色の溶液に變ず。例へば鹽化物の生成は既に記せる方程式(731頁)にて表はされ、而して此物と鹽化亞鉛(或は鹽基の蓆酸鹽)との複鹽は市販のマラカイト綠(ダイクトリア綠 Victoria green, ベンザルデヒド綠)を構成す。

マラカイト綠の製法. 二メチル-アニリン(10分)及びベンザルデヒド(4分)を鹽化亞鉛(4分)と共に磁器皿或は被珪那鐵壺中にて攪拌しつゝ 100° に於て二日間熱すべし。然る後生成物を汽溜に附し變化せざる部分の二メチル-アニリンを驅逐し冷却したる後不溶性無色鹽基を分別す。此生成物を水にて洗ひ可能的少量の鹽化水素酸中に溶し溶液を著しく稀釋し之に新に沈澱したる二酸化鉛の算定量を添加す。濾過したる暗綠色溶液に硫酸ナトリウムを加へて鉛を沈澱せしめ再濾過す今之に鹽化亞鉛及び食鹽を加ふときは色素は其亞鉛複鹽 $3C_{25}H_{25}N_2Cl \cdot 2ZnCl_2 + 2H_2O$ となりて沈澱す; 此鹽は最後に再結晶法によりて精製せらる。

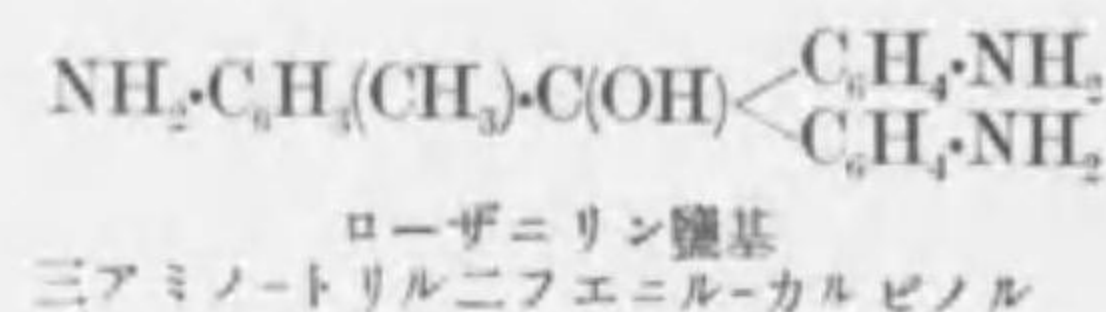
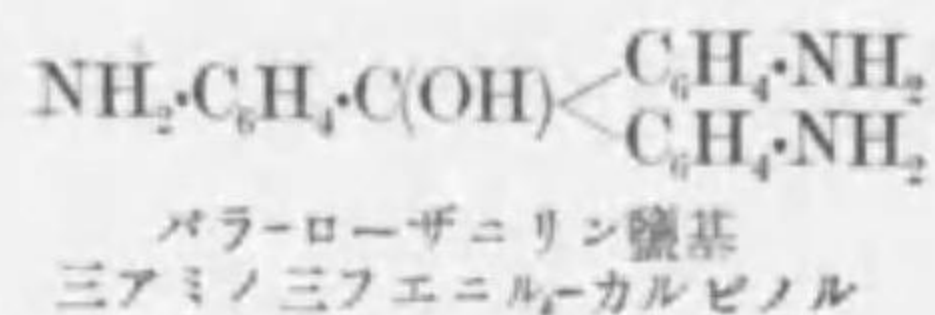
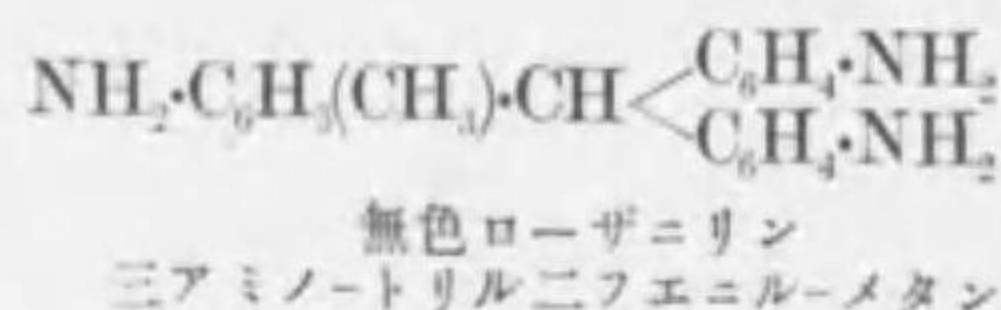
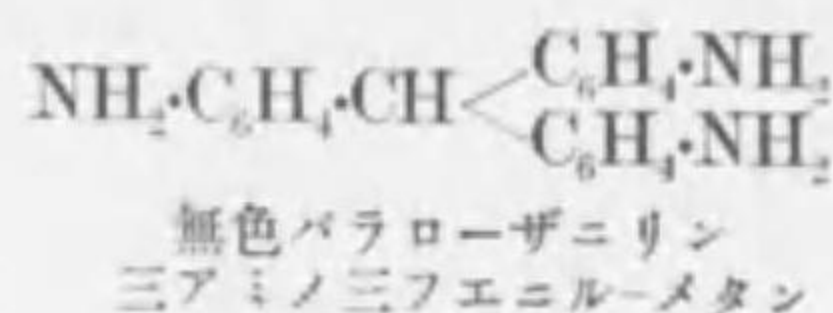
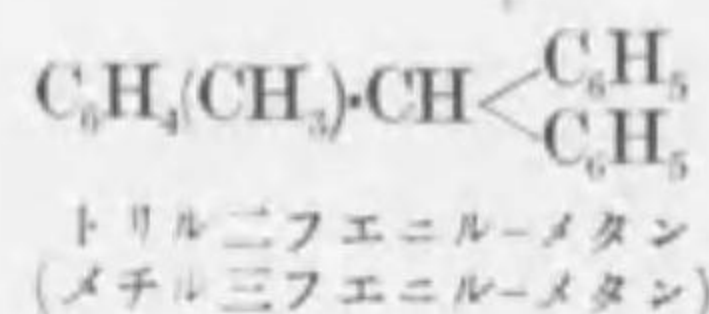
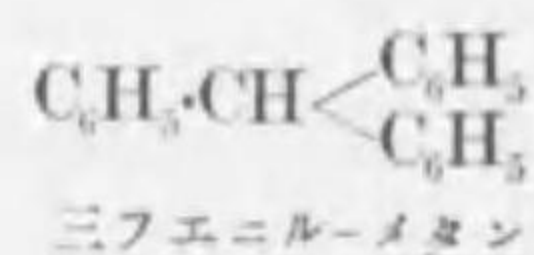
マラカイト綠及び鹽基の他の鹽類例へば蓆酸鹽 $2C_{25}H_{25}N_2 \cdot 3C_2H_2O_4$ は深綠色の結晶を造る、而して何れも水に甚だ可溶性なり; 此等はアルカリにより分解して色鹽基たる四メチル二アミノ-三フェニル-カルビノルを析出す。

マラカイト綠は絹及び羊毛を直接に強暗青綠色に染む、されど木棉は先づタンニン及び吐酒石(728頁)にて媒染し然る後漸次 60° まで上昇する溶中にて染色するを要す。

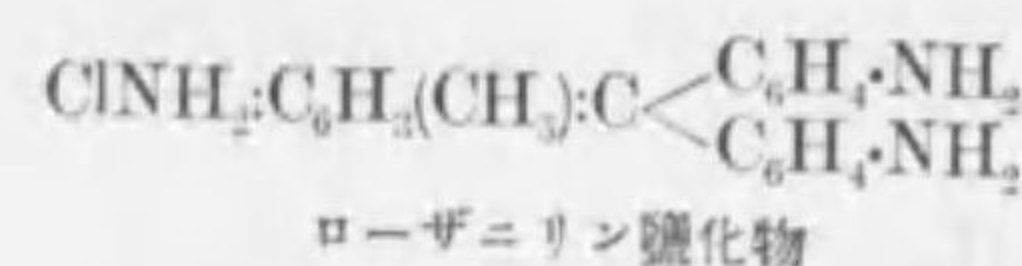
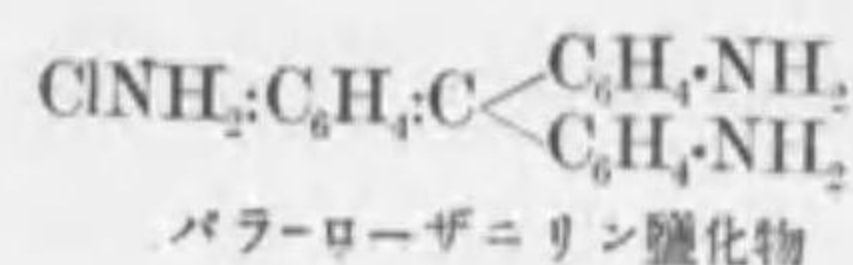
マラカイト綠と密接の關係を有する多くの他の染料はベンザルデヒドを第三ア

ルキル-アニリン(451頁)と縮合せしめて製せらる。例へば「輝緑」(Brilliant green)は上記の方法に於て二メチル-アニリンの代りに二エチル-アニリンを用ひて最後に得らるゝものなり、されど「酸緑」(Acid green)はベンザルデヒド及びエチル-ベンザル-アニリン $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_7\text{H}_7$ より同様の方法によりて得らる。此等二箇の色素の鹽類は水に甚だ溶解し難し、されば染料として價值なし；此理由によりて此等の鹽基は無水硫酸にて處理し、極めて可溶性のスルホン酸類の混合物に變ぜらる而してそれ等のナトリウム鹽は市販の染料を構成するものなり。絹及び羊毛は硫酸にて酸性となしたる浴中にて染色せらる(故に酸緑の名あり)而して甚だ光輝ある綠色を得、されど此等の染料は木綿には適當せず。

パラ-ローザニリン及びローザニリンは極めて重要な染料にしてマラカイト緑の如く三フェニル-メタンより誘導せらる。されどマラカイト緑は二アミノ三フェニル-メタンの誘導體なるにローザニリン類は總て三アミノ三フェニル-メタンの誘導體なり、次式に於て見るが如し、

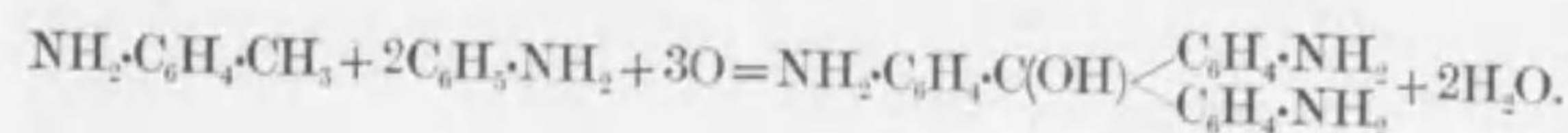


*アニリンを順次に鹽化ベンチル次に臭化エチルにて處理して得らるゝものなり。



總て此等の化合物中アミノ基はメタンの炭素原子に對してパラ位置にあり。

パラ-ローザニリン (Pararosaniline, *Pararosanilin*) (市販の) は三アミノ三フェニル-カルピノルなる鹽基の鹽化物なり此鹽基を製する最も便利なる方法は*p*-トルイヂン(1分子)及びアニリン(2分子)の混合物を砒酸或はニトロベンゼンにて酸化するにあり(ローザニリンを比較せよ, 737頁),

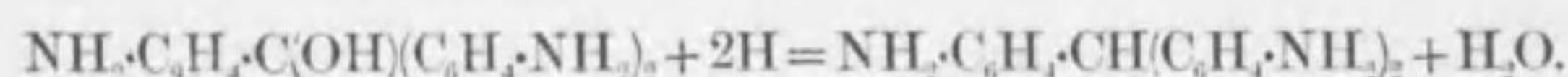


恐らく*p*-トルイヂンが先づ*p*-アミノ-ベンザルデヒド $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CHO}$ に酸化せられ後アニリンと縮合して(無色マラカイト緑の生成の際に於ける如く)無色パラ-ローザニリンを生成す；此化合物は更に酸化せられてパラ-ローザニリン鹽基に變ずるなるべし。

パラ-ローザニリンの鹽類は深洋紅色を有し温水に可溶性なり、而して此等は絹、羊毛、及び棉花をマラカイト緑の場合に記述したると同一條件の下に染色す、されどパラ-ローザニリンはローザニリンの如く多量に使用せられず。

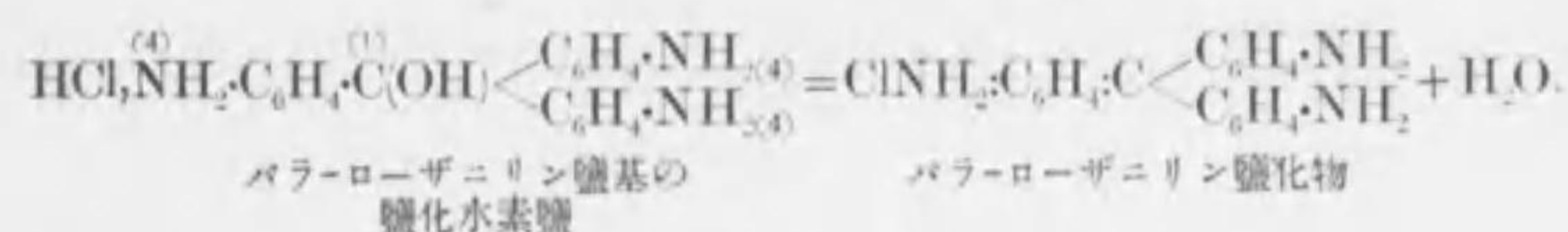
三アミノ三フェニル-カルピノル即ちパラ-ローザニリンの色鹽基は、鹽化物或は或他の鹽の溶液にアルカリを加ふる時に無色の沈澱として得らるゝものにしてアルコールより無色針狀に結晶し酸にて處理すれば強有色のパラ-ローザニリン鹽を與ふ。

無色 $\overset{\bullet}{\text{C}}_6\overset{\bullet}{\text{H}}_4\overset{\bullet}{\text{C}}(\text{OH})(\overset{\bullet}{\text{C}}_6\overset{\bullet}{\text{H}}_4\overset{\bullet}{\text{N}}\text{H}_2)_2$ 即ち三アミノ三フェニル-メタン $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{H}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2)_2)$ は三アミノ三フェニル-カルビノルを亜鉛末及び鹽化水素酸にて還元して製せらる、

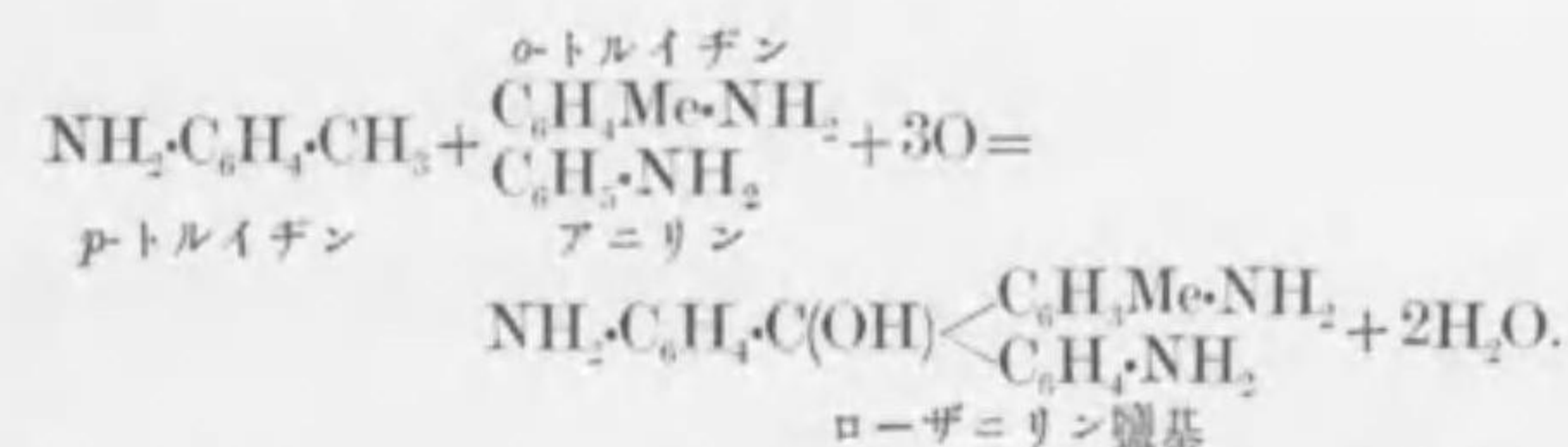


此物は無色板状に結晶し 148° にて熔融し酸の三當量と鹽化水素鹽 $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\cdot 3\text{HCl}$ の如き鹽を造る。鹽化水素鹽は亞硝酸にて處理すれば三チアゾニウム化合物 $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\text{Cl})_3$ に變ず、此物を水と煮沸すれば $\overset{\bullet}{\text{C}}_6\overset{\bullet}{\text{H}}_4\overset{\bullet}{\text{O}}_3$ (743頁) となりアルコールと熱するとき三フェニル-メタンに變ず、是れ恰かも鹽化フェニル-チアゾニウムの同様の状況の下に石炭酸或はベンゼンを與ふるが如し。

$\overset{\bullet}{\text{C}}_6\overset{\bullet}{\text{H}}_4\overset{\bullet}{\text{C}}(\text{OH})(\overset{\bullet}{\text{C}}_6\overset{\bullet}{\text{H}}_4\overset{\bullet}{\text{N}}\text{H}_2)_2$ の構造。三フェニル-メタンは此方法によりてパラ-ローザニリンより得らるゝを以て後者は此の炭化水素の誘導體なり(此事實は甚だ重要なものにして 1878 年始めてエー及びオー・フィッシャー氏 (E. and O. Fischer) によりて決定せられたり)且つ又パラ-ローザニリンは次の如くして三フェニル-メタンより製することを得:—三フェニル-メタンは發煙硝酸によりて三ニトロ三フェニル-メタン $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2)_2$ に變ず、此化合物中の總てのニトロ基はメタンの炭素原子に對して *p*-位置を占有す; 此ニトロ化合物は還元によりては無色パラ-ローザニリンを與ふ後者を酸化すれば容易に色鹽基たる三アミノ三フェニル-カルビノルに變ず。此鹽基を酸にて處理すれば水を失ひてパラ-ローザニリンの鹽となる、



ローザニリン (Rosaniline, *Rosanilin*) (市販の) フクシン (Fuchsine) 或は洋紅 (Magenta) は三アミノ-トリル二フェニル-カルビノルなる鹽基の鹽化物(或は醋酸鹽)なり、此鹽基はアニリン、*o*-トルイヂン及び *p*-トルイヂンの等分子量混合物の酸化(ニトロ-ベンゼン、砒酸、硝酸第二水銀等を以て)によりて生ず、此際の反應は總ての點に於てアニリン(2分子量)及び *p*-トルイヂン(1分子量)よりパラ-ローザニリンの生成に類似す、



ローザニリンは現今通常「ニトロ-ベンゼン法」或は「砒酸法」と稱せらるゝ方法によりて製造せらる。

アニリン、*o*-トルイヂン及び *p*-トルイヂン* の所要混合物(38分)に鹽化水素酸(20分)及びニトロ-ベンゼン(20分)を加へ全部を漸次熱して 190° まで高め鐵屑(3-5分)を少量づゝ時々添加す(下を見よ)。五時間の終に於て反應完了す然る後塊中に水蒸氣を通じ變化せざりしアニリン、トルイヂン; 或はニトロ-ベンゼンを驅逐し其後残渣を粉末にし加壓下に沸騰水にて浸出す; 最後に浸出液を食鹽と混じ析出する粗製ローザニリン鹽化物を再結晶法によりて精製す。

此反應に於てニトロ-ベンゼンは唯間接に酸化劑として作用するのみ; 鐵と鹽

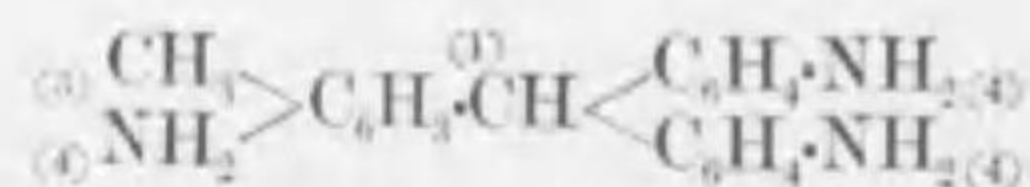
*粗製「アニリン油」は此等三鹽基の混合物にして時として純化合物に代用せらる。

化水素の作用によりて生ずる鹽化第一鐵はニトロベンゼンによりて酸化せられて鹽化第二鐵となる、此物は次にアニリン及びトルイヂンの混合物を酸化してローザニリンに變じ自身は再び鹽化第一鐵に還元せらる；されば此作用は連続的にして鐵は唯少量にて充分なり。

ローザニリン鹽基と酸の一當量との鹽類は例へば鹽化物 $C_{20}H_{20}N_3Cl$ の場合に於ける如く強綠色の金屬光澤を有する大なる結晶を形成す；此等は温水に溶解して深赤色の溶液を造る而して絹、羊毛、及び木綿を光輝ある洋紅色に染む、染色の條件はマラカイト綠の場合に於けると同一なり。

ローザニリン鹽化物の飽和溶液にアルカリの添加は色を滅却す而して無色針狀に結晶する色鹽基、三アミノトリルニフェニルカルビノル $C_{20}H_{20}N_3OH$ (734頁) を沈澱せしむ、此鹽基を酸と熱すれば再び直ちに強有色の鹽に復歸す、錫及び鹽化水素酸にて還元すればローザニリン鹽は無色ローザニリン $C_{20}H_{20}N_3$ (734頁) を與ふ、後者は無色結晶性の物質にして酸化劑にて處理すれば再びローザニリンに變ず。

無色ローザニリンはバラローザニリンを三フェニルメタン(736頁) に變ずるに使用したると同様の方法によりてニフェニル *m*-トリルメタン $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5)_2$ に變ぜらる；されば無色ローザニリンは次の構造を有す、



而してローザニリン鹽の此鹽基より誘導せらるゝこと恰もバラローザニリン及びマラカイト綠の鹽類が夫々無色バラローザニリン及び無色マラカイト綠より誘導せらるゝが如し。

バラローザニリン及びローザニリンの誘導體

バラローザニリン及びローザニリン中の三個のアミノ基の水素原子は此等染料をメチル或はエチル沃化物(鹽化物或は臭化物)と共に熱してメチル或はエチル基にて置換するを得；此等の状況の下に各アミノ基の水素原子の一箇は置換せられて先づ三アルキル換成體を生成す、例へばローザニリンを鹽化メチルと熱すれば第一に三メチルローザニリン鹽化物を與ふるが如し、



此化合物は帶赤紫色の染料なり；相當する三エチルローザニリン鹽化物はホフマン氏紫、天竺牡丹、櫻草等の染料の主成分をなす、此等の染料は現今一層鮮輝なる紫色によりて壓倒せらるゝに至れり。

ローザニリンに沃化メチルを連続作用せしむる時は四メチルローザニリンの沃化物を得、此物は立派なる帶青紫色の染料なりされど現今殆んど使用せず；此物は第三鹽基にして組成 $C_{20}H_{16}N_3Me_4I, MeI, H_2O$ なる加成體を生成す、最後のものは不思議にも綠色にして往時は「沃度綠」なる名にて使用せられたり。

輝赤色染料ローザニリンより出發し其分子中の水素原子をメチル基にて置換すれば色の變化を生ず——アルキル基の数の増すに従ひ最初は帶赤紫色次に帶青紫色となる、此變化はエチル基を導入するときは一層著しくフェニル或はベンチル基にて水素原子を置換するときは更に一層著しく最後の場合に於ては純青色の染料を生ず(下を見よ)、事實上置換基の數及び其性質を變ずる時は赤より青に至る殆んど總ての

色を得べし。

最後に四メチル-ローザニリンの如き紫色染料がアルキル-ハロゲン化合物と結合して靑緑色の染料に變ずることは甚だ興味ある注意すべき事實なりされど後者は稍不安定にして熱する時は容易に分解してアルキル-ハロゲン化合物及び原の紫色染料となる。例へば沃度緑にて染色せる一紙片を取り之をブンベン燈火上に熱するときは紫色となり沃化メチルを發出す。

バラ-ローザニリン及びローザニリンのアルキル誘導體の製造は現今は此等染料をアルキル-ハロゲン化合物と熱せずして尙一層經濟的なる方法による。現今實際製造せらるゝ此種類の染料は下に記載する例に於ける如く僅の例外を除きてはバラ-ローザニリンの誘導體なり。

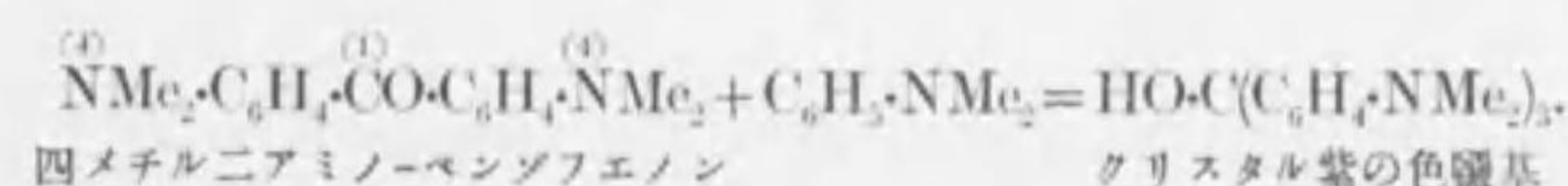
メチル紫 (Methylviolet, *Methylviolett*) は主として五メチル-バラ-ローザニリンの鹽化物よりなるものゝ如し；而して通常之を製するには二メチル-アニリン、鹽素酸カリウム、鹽化第二銅(或は硫酸鹽)及び鹽化ナトリウムの混合物を 50-60° に約八時間*加熱す；生成物は之を溫湯にて處理し硫化水素を通じて銅を除去し溶液を濃厚にし後食鹽を加へて染料を沈澱せしむ。

メチル紫は堅塊狀にて市場に現る而して綠色の金屬性光澤を有す；此物はアルコール及び溫湯に容易に溶解して美麗なる紫色溶液を造る。此溶液はマラカイト綠(733頁)の場合に於けると同一條件の下に絹、羊毛及び木綿を染色す。

クリスタル紫 (Crystal violet, *Krystal violett*) は六メチル-バラ-ローザ

*此注意すべき方法の際に起る變化は確に甚だ複雑なり、されば茲に論ずるを得ず。

ニリンの鹽化物にして所謂‘フオスゲン法’(Phosgene process)によりて製造せらる：—鹽化カルボニル(フオスゲン)は二メチル-アニリンと容易に作用して四メチル二アミノ-ベンゾフェノン(ミヒレル氏ケトン Michler's Ketone)を作り、この時同時に生成する鹽酸は二メチル-アニリンの過剰と結合す。四メチル二アミノ-ベンゾフェノンは酸鹽化磷の存在に於て二メチル-アニリンと縮合してクリスタル紫の色鹽基を生ず、



このものは次に六メチル-バラ-ローザニリン鹽化物に變ず。

この染料は多量に製造せられ、其應用及び性質はメチル紫に似たり。ローザニリンを醋酸、安息酸或はステアリン酸の如き弱酸の存在に於て 100° にてアニリンを以て處理するときはフェニル基はアミノ基の水素原子を置換す；之れ恰もアニリン及びアニリン鹽化水素より二フェニル-アミンの生成(453頁)に於けるが如し。ローザニリンのアルキル誘導體の場合に於ける如く茲に又生成物の色は分子中に導入したるフェニル基の數に繫依す；一及び二フェニル誘導體は夫々帶赤紫色及び帶青紫色なるも三フェニル-ローザニリンは純青色染料にしてアニリン青として知らる。

アニリン青 (Aniline blue, *Anilinblau*)

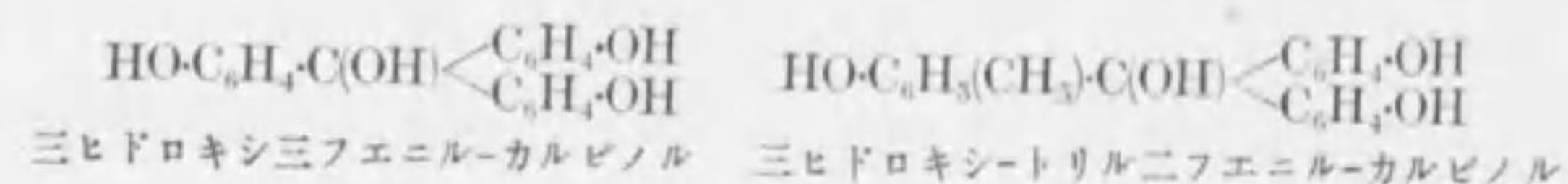
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5) \text{Cl} \end{array}$ (三フェニル-ローザニリン鹽化物) はローザニリンを安息酸及過剰のアニリンと共に約四時間 180° に熱して製せらる、塊若し稀酸に溶解し純青色の溶液を生成せば反應

終結せるを示す。生成物はアニリン青を色鹽基の形にて含有す、今之を鹽化水素酸にて處理する時は鹽化物は殆んど純粹なる有様にて結晶となりて析出す。

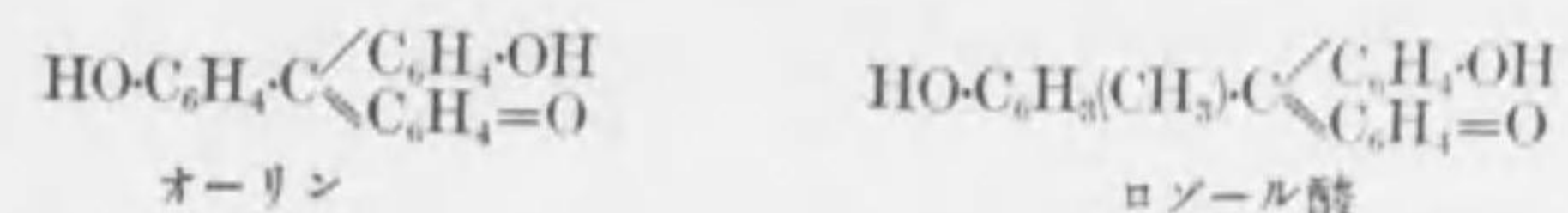
アニリン青は甚だ水に溶解難しければ之を用ひて染色せんにはアルコール溶液中にて操作せざるべからず。此困難を排除する爲め此不溶性染料を無水硫酸にて處理しスルホン酸に變ず、而して其ナトリウム鹽は容易に水に溶解す市場に $\bullet\bullet\bullet\bullet$ アルカリ青、 $\bullet\bullet\bullet\bullet$ 水青等の名にて現るゝもの即ち之なり。

此等の色素を用ひて絹及羊毛を染色するには材料を先づ其鹽のアルカリ性溶液中に浸す然るときは淡青色を呈す、されど眞の青色を發せしむるには稀酸中に投じスルホン酸を遊離せしめざるべからず。木棉も同一方法にて染色せらる、されど最初タンニンにて媒染するを要す。

三フェニル-カルビノル及びトリルニフェニル-カルビノルの三ヒドロキシ誘導體は上記の三アミノ化合物に相當するものにして夫々次の式にて表はさる、



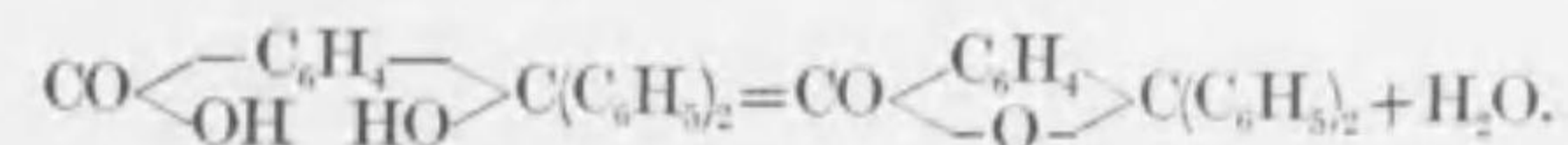
此等の化合物は相當する三アミノ誘導體(パラ-ローザニリン及びローザニリンの色鹽基)よりチアゾ反應の助によりて得らる;換言すればアミノ化合物を亞硝酸にて處理し生ずるチアゾニウム鹽の溶液を其後加熱す。されど斯くして生成するヒドロキシ化合物は不安定にして容易に水の一分子を失て有色化合物— $\bullet\bullet\bullet\bullet$ オーリン及び $\bullet\bullet\bullet\bullet$ ロゾール酸—を與ふ、此等は其構造パラ-ローザニリン及びローザニリン染料に相當するものなり。



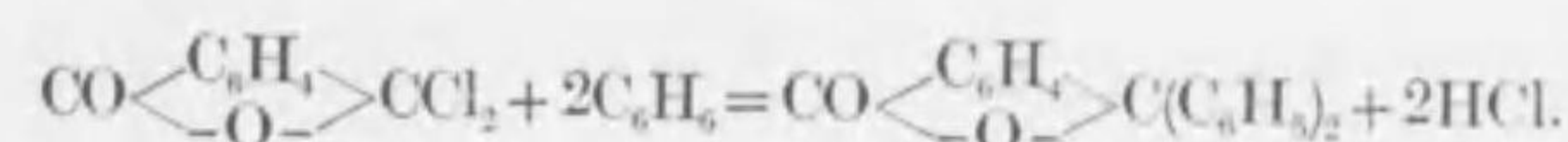
此等の化合物は此等を固着せしむること困難なるを以て染料として殆んど使用せられず。

$\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet$ フタレイン類

フタレイン類はマラカイト緑及びローザニリンの如く三フェニル-メタンの誘導體なり之れ此等は $\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet$ フタロフェノン(Phthalophenon)と稱する $\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet$ 三フェニル-カルビノル -o-カルボン酸より水の一分子を失ひて生成せるラクトン(265頁)の換成體たるを以てなり、

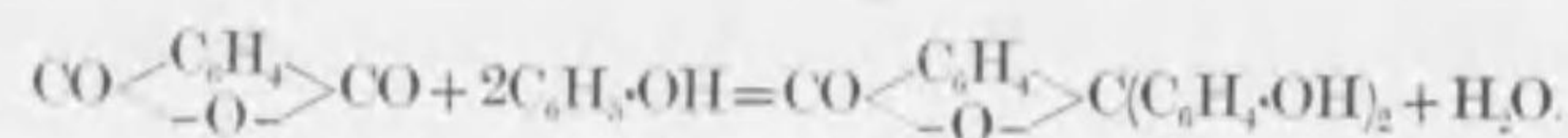


フタロフェノンは鹽化フタリル(532頁)及びベンゼンの混合物を鹽化アルミニウムにて處理して製せらる、



此物は無色針狀に結晶し 115°にて熔融す、アルカリに溶解して三フェニル-カルビノル -o-カルボン酸の鹽を與ふ。此酸をアルカリ性溶液に於て亞鉛末にて還元すれば $\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet$ 三フェニル-メタン-o-カルボン酸 $\text{COO H}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ に變ず、後者を石灰と共に蒸溜するときは $\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet$ 三フェニル-メタンを得是れフタレイン類は此化合物の誘導體たることの證據なり。

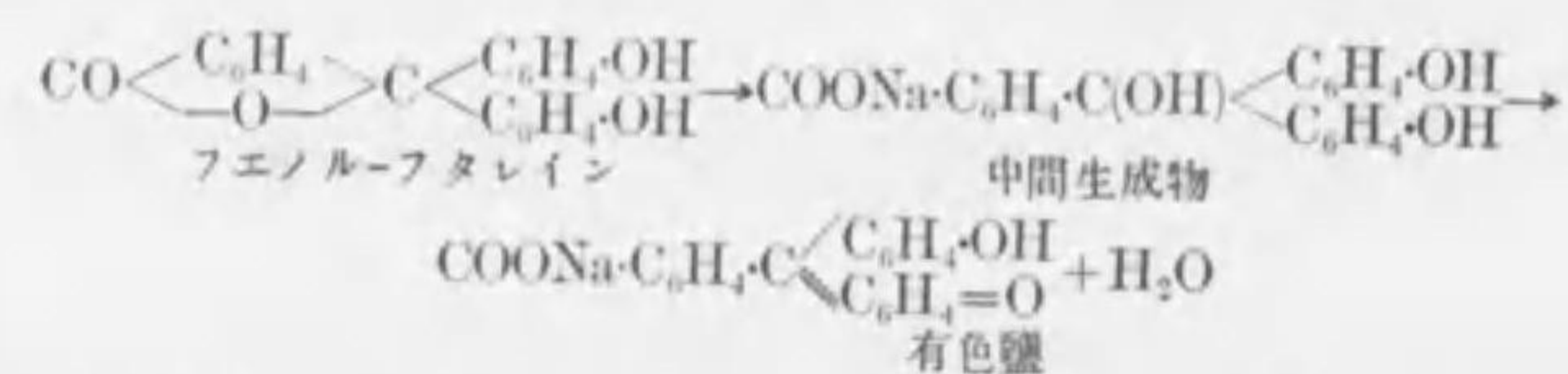
フェニル-フタレイン (Phenolphthaleïn, *Phenolphthaleïn*) 或は二ヒドロキシ-フタロフェノン $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ はフタル酸無水物(3分)を石炭酸(4分)及び鹽化亞鉛(5分)と共に 115-120°にて八時間熱して製せらる;



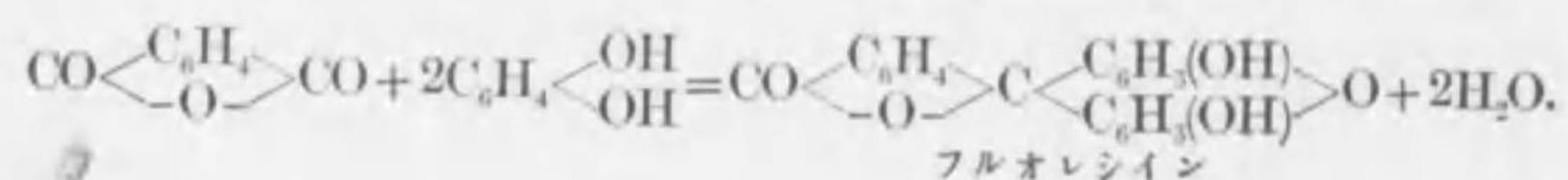
生成物を水にて洗ひ苛性曹達の溶液に溶解し後濾液に醋酸を加へてフェノール-フタレインを沈澱せしむ

フェノール-フタレインはアルコールより小なる帯黄色の結晶となりて析出し 250°にて熔融す；此物はアルカリに溶けて深石竹色を有する溶液を生ず之れ有色鹽の生成による，されど酸を加ふる時は脱色す，されば酸類の容量分析に於て指示薬として使用せらる．されど染料としては價値なきものなり．

弱有色 フェノール-フタレインの強有色鹽に變ずるは恐らく此物のキノン誘導體に變移するによるならん，之れ恰も四メチルニアミノ三フェニル-カルビノルなる無色鹽の綠色染料(732頁)に變ずるが如し而して次の如く表すを得，



フルオレシイン (Fluoresceïn, *Fluoresceïn*) $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5$ は甚だ重要な染料にしてフタル酸無水物をレゾルチノルと共に熱するとき生ず，



此變化に於て二箇のベンゼン核に附せる二箇の水素原子はフタル酸無水物の $>\text{CO}$ 基の一の酸素原子と結合し(フェノール-フタレインの生成に於ける如く)又第二の水の分子は二箇のレゾルチノル分子の水酸基より脱失す．

フタル酸無水物(1分子)及びレゾルチノル(2分子)を一緒に 200°に於て熱し塊の全く固化するに至りて止む；暗色生成物を其後温湯にて洗ひアルカリに溶解し，濾過せるアルカリ性溶液を硫酸にて酸性にしエーテルを用ひてフルオレシインを抽出す．

フルオレシインはアルコールより暗赤色の結晶となりて析出す；此物は水には殆んど不溶性なるもアルカリには容易に溶解して暗赤褐色の溶液となる，之を稀釋する時は最も華麗なる黄綠色の螢光を發す(故にフルオレシインの名あり)．其ナトリウム鹽 $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Na}_2$ の形にてフルオレシインは染料‘ウラニン’(Uranin)として市場に出づ．羊毛及び絹は黄色に染む而して同時に美麗なる螢光を呈す，されど其色は弱くして直に褪色す；さればフルオレシインは單獨にては其用途甚だ局限せらる而して螢光を與ふる爲に一般に他の染料と混ぜらる．フルオレシインの大なる價値は其誘導體の甚だ重要な染料たる事實に歸す．

イオシン (Eosin, *Eosin*) $\text{CO} \left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ -\text{O}- \end{array} \right\rangle \text{C} \left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{HBr}_2(\text{OH}) \\ \text{C}_6\text{HBr}_2(\text{OH}) \end{array} \right\rangle \text{O}$ (四ブロム-フルオレシイン) はフルオレシインを臭素にて處理する時にレゾルチノル核にある四箇の水素原子が臭素にて置換せられて生成す．

フルオレシインを醋酸溶液中にて臭素の計算量にて處理す，析出するイオシンを集め少量の醋酸にて洗ひ稀苛性加里に溶解す．然る後濾液を酸性にしエーテルを用ひてイオシンを抽出す．

イオシンはアルコールより赤色の結晶となりて析出す，水には殆んど不溶性なるもアルカリには容易に溶解して深赤色の溶液を造る，之を稀釋すれば美麗なる綠色螢光を呈す，されどフルオレシイン溶液のそれに如かず．

イオシンは其カリウム鹽 $\text{C}_{20}\text{H}_4\text{Br}_4\text{O}_5\text{K}_2$ (帶褐色粉末) の形にて市場に

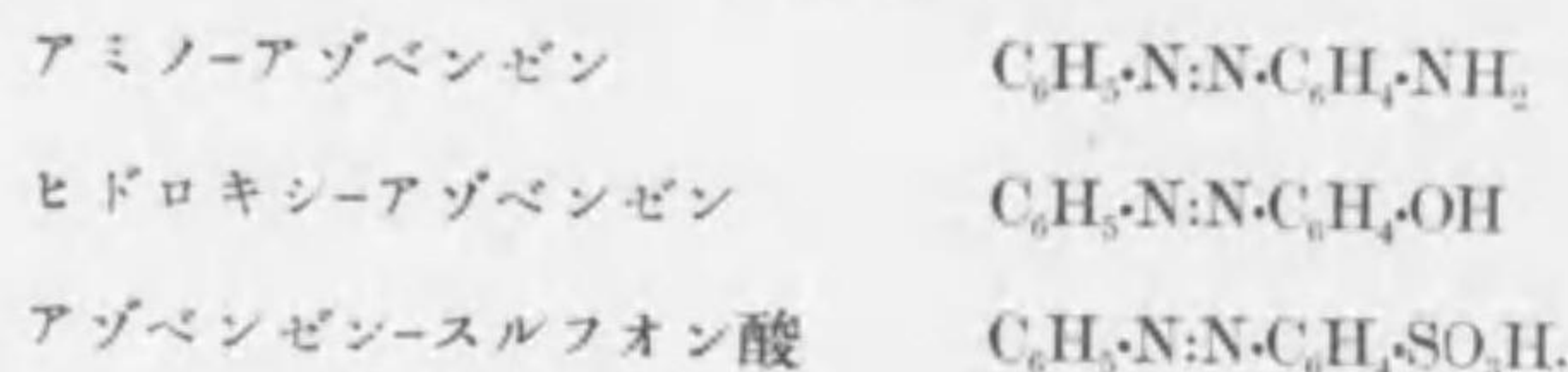
出づ而して絹, 羊毛, 棉花及び特に媒染劑を要せずして此染料と固着する紙を染むるに多く使用せらる。絹及び羊毛は少量の醋酸にて酸性になしたる浴中にて直接イオンにて染色せらる; されど木綿は先づ錫, 鉛或はアルミニウム鹽を以て媒染するを要す。此處に生ずる色は美麗なる石竹色にして亦甚だ美麗なる螢光を呈す。

四ヨード-フルオレシイン (Tetradofluoresceïn) $C_{20}H_4I_4O_6$ は又有用なる染料なり其ナトリウム鹽 $C_{20}H_4I_4O_6Na_2$ は 'エリスロシン' (Erythrosin) なる名にて市場に出づ。

多くの他のフタレイン類はフタル酸及び其誘導體を他のフェノール類と縮合せしめ後其生成物を臭素或は沃素にて處理して製せられたり。

アゾ染料

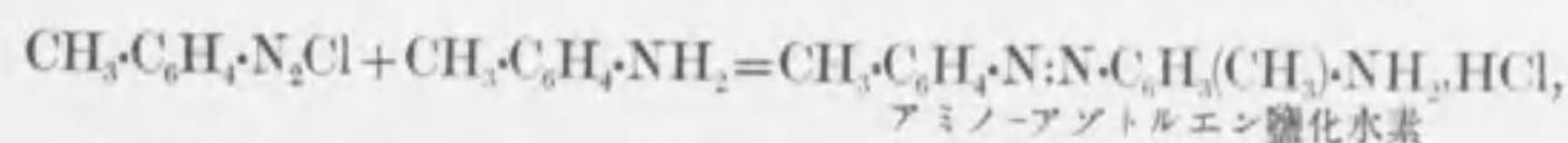
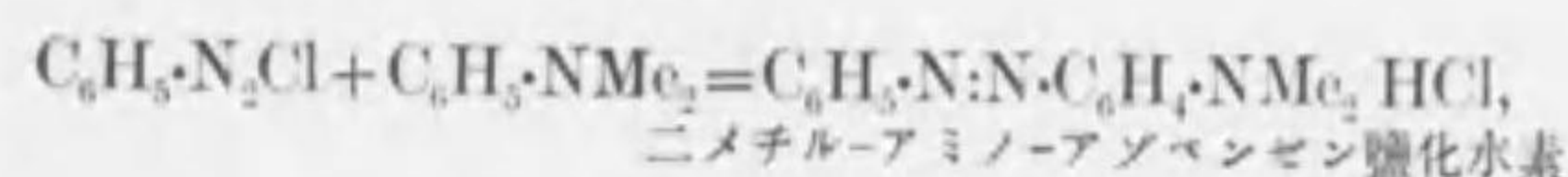
アゾ染料は發色團 $-N:N-$ を有し其各窒素原子にベンゼン或はナフタレン核が直接結合す。全アゾ化合物中最簡なるものはアゾベンゼン $C_6H_5:N:N:C_6H_5$ にして此物は強有色の物質なるも染料にあらず (724頁参照), 而してこは又他の中性アゾ化合物につきても眞なり; されど斯の如き化合物中の一箇以上の水素原子をアミノ, ヒドロキシル或はスルホン基にて置換する時は次の生成物を得,



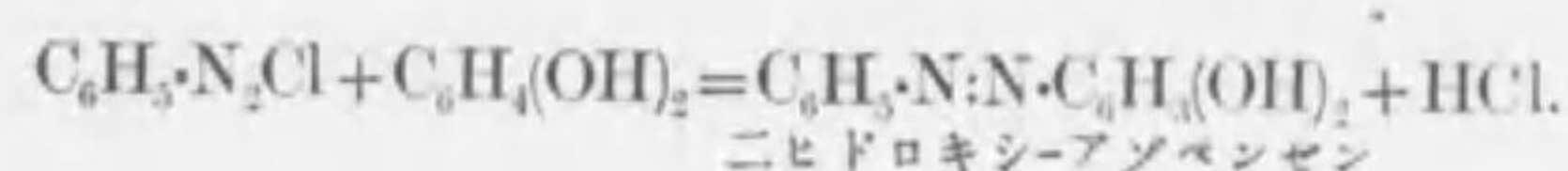
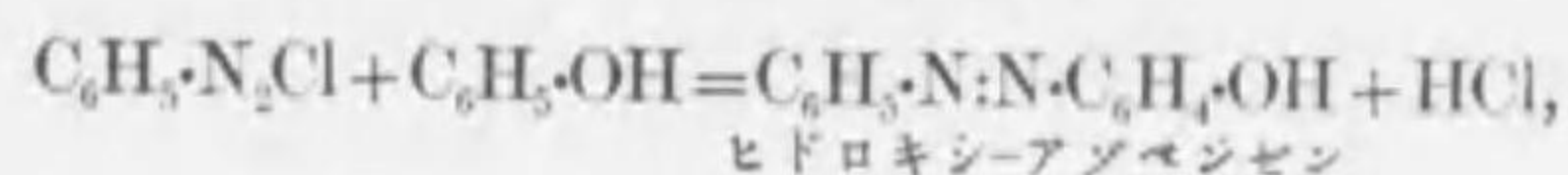
黄色或は褐色の染料なり。

アゾ染料は通常二箇の一般製法の一によりて製せらる即ちチアゾニ

ウム鹽をアミノ化合物*にて處理す,

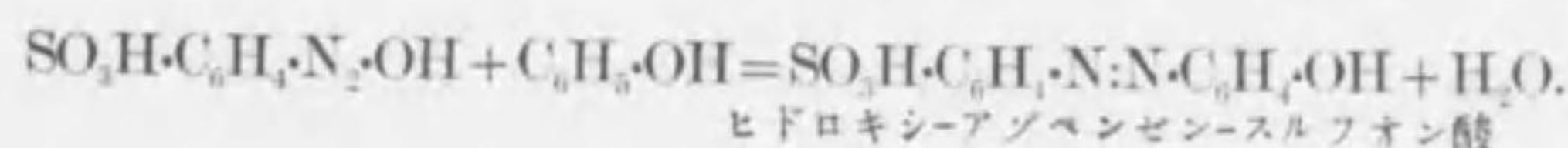
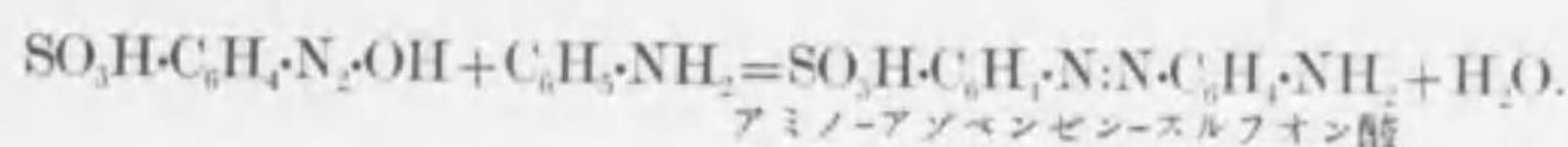


或はチアゾニウム鹽をフェノールを以て處理す,



第一の場合に於て生成物即ちアミノ-アゾ化合物は鹽基性染料なりされど第二の場合に於ては其等は酸性染料なり。

スルホン基を有するアゾ染料の直接製法に一般に應用し得べき他の方法はスルファニル酸のチアゾニウム誘導體をアミノ化合物或はフェノールにて處理するにあり,



されど收量は一般に小なるを以て斯の如き染料は通常アミノ-アゾ或はヒドロキシ-アゾ化合物をスルホン化して製せらる。

總て此等の反應に於て $-N_2-$ 基はアミノ或はヒドロキシル基の一に對し *p*-位置にあるベンゼン核中の水素原子を置換するものなり; *p*-トルイジンに於ける如く *p*-位置が已に占められある時はチアゾニウム鹽と作用せざるか或は大なる困難を以て辛うじて作用するに過ぎず。

*チアゾニウム化合物を最初に生成する場合には (465頁) アミノ化合物の過剰を用ひアミノ化合物に移る分子内の變化が完了するまで混合物を熱すべし (465頁参照)。

アゾ色素を製するに要する工業上の操作は一般に甚だ簡單なり。例へばチアゾニウム化合物をフェノール類と配偶 (Coupling) せしむるにはアミノ化合物 (1分子) をチアゾ化し(460頁)然る後チアゾニウム鹽の溶液をフェノール或は其スルホン酸のアルカリ性溶液中に徐々に注加す、此際溶液を常に僅にアルカリ性になし置く様注意すべし、然らざれば遊離せる鹽化水素酸は化合の進行を防止するに至る、暫時の後溶液に食鹽を混するとき色素は絮状塊となりて分離するに至る；然る後生成物を濾器上に集め乾燥するか或は泥状にて市場に販賣す。

チアゾニウム化合物とアミノ化合物との配偶は一般にチアゾニウム鹽の水溶液をアミノ化合物のそれと單に混和する時に起る (747頁脚註参照)、然る後食鹽を加へて色素を沈澱せしむ；されど或場合に於て反應はアルコール溶液中に於てのみ生起す。

酸性アゾ色素 (即ちヒドロキシ及びスルホン誘導體) は酸性浴より直接に動物性纖維によりて吸取せらる、故に主として羊毛を染色するに使用す；此等は媒染劑 (普通使用せらるゝは錫及びアルミニウム鹽なり) によりて木綿に固着せしむるを得、されど一般に甚だ困難なり；然りと雖も或酸性染料特に^{●●●●}コンゴウ族のもの (751頁) は媒染劑を用ひずして直接に木綿を染色す。

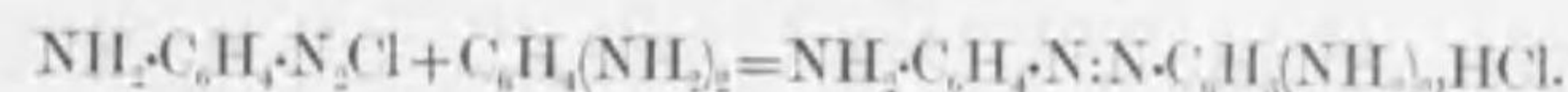
鹽基性アゾ染料はタンニンにて媒染したる木綿上に容易に固着す、故に更紗及び他の棉製織物の染色に多量に使用せらる。

現今製せらるゝアゾ色素は頗る數多ありと雖も茲には唯模範たるべき二三を記載するに止む。

クリソイチン (Chrysoïdine, *Chrysoïdin*) は二アミノアゾベンゼン $C_6H_3N:N\cdot C_6H_3(NH_2)_2$ にして鹽化フェニルチアゾニウム及び *m*-フェニレン二アミン(450頁)を水溶液にて分子量比に混和するとき生ず、其鹽化水素鹽は帶赤色針狀に結晶し稍水に溶解す而して絹及び羊毛を直接

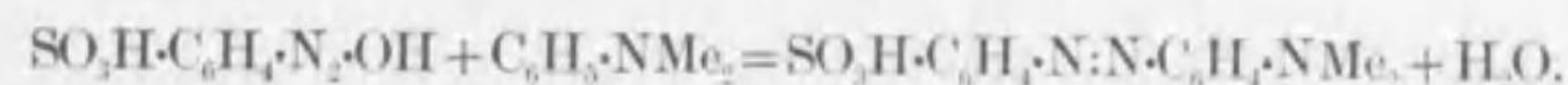
に又棉花はタンニンにて媒染したる後橙黄色に染む。

ビスマルク褐 (Bismarck brown, *Bismarckbraun*) $NH_2\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(NH_2)_2$ (三アミノアゾベンゼン) は *m*-フェニレン二アミン鹽化水素を亞硝酸にて處理して製す、此際鹽基の一半はチアゾニウム化合物に變ず、而して残りの他の一半と作用して染料を造る、



鹽化水素鹽は暗褐色の粉末にして(媒染したる)木綿及び鞣皮を暗褐色に染色するに多量に使用せらる。

ヘリアンチン (Helianthin, *Helianthin*) (二メチルアミノアゾベンゼン-スルホン酸) はチアゾ化したるスルフェニル酸及び二メチルアミン鹽化水素の水溶液を相混じて甚だ容易に製せらる。



其ナトリウム鹽(メチルオレンジ)は輝ける橙黄色の粉末にして温湯に自在に溶けて黄色溶液を造る、之に酸を加ふるときは赤色に變ず；故に指示薬として使用せらる。此物は斯く酸の痕跡にも感するを以て染料として使用せらるゝこと極めて稀なり。

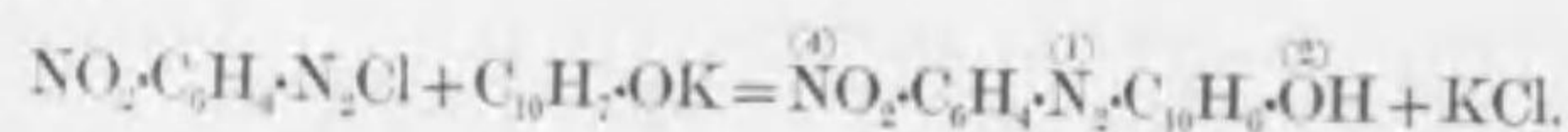
レゾルチン黄 (Resorcin yellow, *Resorcingelb*) 或はトロペオリン O (Tropaeolin O) はチアゾ化したるスルフェニル酸とレゾルチノルとを配偶して製す而して $SO_3H\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)_2$ なる構造を有す、其ナトリウム鹽は稍光輝ある橙黄色の染料にして酸の作用を容易に感受せず；此物は同様なる構造の他の染料と混じて橄欖綠及び栗色等を生ぜしむるに主として使用せらる。

種々なるベンゼン誘導體を用ひ其等を上記の例の如く配偶せしめて

任意望む所の殆んど總ての黄及び褐色の染料を造るを得；されど赤色アゾ染料を得んと欲せば少くとも一箇のナフタレン核を有する化合物を製せざるべからず。それにはフェニル-ジアゾニウム化合物を上記の如くしてナフチル-アミン、ナフトル、ナフタレン-スルホン酸等と配偶せしめて容易に成就せらる。斯くして得たる染料は赤褐色或は深紅色の種々なる色相を與ふ而して總括して‘ボンソウ’ (Ponceaux) 或は‘ボルドウ’ (Bordeaux) と稱せらる。

例へば鹽化ザイリル-ジアゾニウムをβ-ナフトルニスルホン酸と結合せしむるときは $C_6H_5(Me_2)N:N \cdot C_{10}H_7(SO_3H)_2 \cdot OH$ なる組成を有する深紅色染料(深紅色 R; Scarlet. R)を生ず；他の深紅色染料(ボンソウ3R)は鹽化ブソイドクミル-ジアゾニウム (Pseudocumyldiazonium chloride) と β-ナフトルニスルホン酸との作用によりて生じ $C_6H_5Me_2N:N \cdot C_{10}H_7(SO_3H)_2 \cdot OH$ なる組成を有す。

パラ-ニトラニン赤 (Paranitraniline red) $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_7 \cdot OH$ は重要なるアゾ染料にして次の方法により綿布に適用せらる：——綿布をβ-ナフトルのアルカリ溶液中に浸し、乾燥後ジアゾ化したる p-ニトラニリンの溶液にて処理す。斯くして鮮明なる赤色染料は纖維内に生成せらる。



こは綿布を青色及び黒色に仕上げるに屢々用ひらるゝ顯色法 (Development process) の一例なり。材料をアミノ-アゾ化合物にて飽和せしめ、之をジアゾ化し次にアミノ化合物或はフェノールと配偶せしめ染料を纖維中に生成せしむ。かゝる染料は明に一箇以上のアゾ基を有す、實に

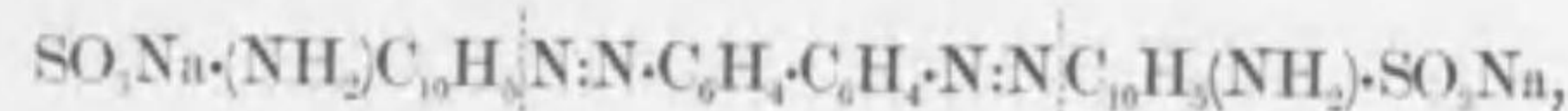
四箇のアゾ基を含む染料も一般に應用せらるゝなり。

ロセリン (Rocellin, Roccellin) $SO_3H \cdot C_{10}H_7 \cdot N:N \cdot C_{10}H_7 \cdot OH$ はβ-ナフトルをナフチオン酸(568頁)のチアゾニウム化合物と配偶せしめて生ずる化合物にして二箇のナフタレン核を有するアゾ染料の一例として記載するを得。此物は天然染料コチニール (Cochineal) より得らるゝものと能く相類似せる美麗なる赤色を與ふ、さればロセリン及び之に類せる他のアゾ色素は事實上殆んどコチニールを壓倒するに至れり。

近年に至り非常に有用なる數多の色素はベンジヂン (Benzidine) $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (471頁) 及び其誘導體より製せられたり。

ベンジヂンはアニリンの二分子と比較せらるべきものにして之をジアゾ化する時は水酸化二フェニル四アゾニウム (Diphenyltetrazonium hydroxide) の鹽 $ClN_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl$ を得。此物はアミノ化合物類、フェノール類及びそれ等のスルホン酸類等と恰も鹽化フェニル-ジアゾニウム(されど二分子と)の場合の如く作用してコンゴウ屬染料として知らるゝ最も重要なる種々なる色素を生ず。

コンゴウ赤 (Congo-red, Congo-rotli) は鹽化二フェニル四アゾニウムとナフチオン酸との結合によりて生ずる染料にして此種の甚だ有用なる化合物の一なり。其ナトリウム鹽、



は深紅色の粉末にして酸を加ふるときは青色に變ず之れ遊離スルホン酸を生ずるによるなり。

コンゴウ染料類は媒染せざる木棉と結合して石鹼に對するも安定なる褐色を生ずる異常の性質を有す。此等は木棉の染色に多量に使用

せらる、されど酸煙の痕跡を含有する空氣例へば工業の盛なる都市の空氣中に於ては時を経るに従ひ青色のスルホン酸を遊離して褪色するに至る。

トリヂン (Tolidine)*, ニアニシチン† 及びベンチヂン等の四アゾ誘導體は數多のベンゼン系及びナフタレン系のアミノ及びフェノル性化合物と配偶せしめ得べし、かくして數百種の斯種化合物が市場に提供せらるゝに至れり。此等の化合物の大部は酸煙に對して絶対に安全にして極めて重要な一染料屬を形成す之れ主として其色相の鮮明なると媒染せざる木綿を石鹼浴より直接染色するの性あるとに因るものなり。トリヂンはベンチヂンよりは青味の勝てる色彩を與へニアニシチンは此傾向更に強大なり；一方第二の組成分に就きて看るにナフチル-アミンは赤色、ナフトルは青色の色素を生ず、此等の點は次の色素表より見るを得べし。而してその各はその前に挙げたるものより青味の勝てる色暈を有す—

染料の名稱	四アゾ化鹽基	四アゾ化鹽基と配偶せる化合物
コンゴウ赤 (緋)	ベンチヂン	{ナフチオン酸 {ナフチオン酸
ベンゾプルプリン 4B (帶青赤色)	トリヂン	{ナフチオン酸 {ナフチオン酸
ベンゾプルプリン 10B (帶青赤色)	ニアニシチン	{ナフチオン酸 {ナフチオン酸
コンゴウ-コリンズ B (紫)	トリヂン	{ナフチオン酸 { α -ナフトル-スルホン酸
アゾアリユ- (帶青紫色)	トリヂン	{ α -ナフトル-スルホン酸 { α -ナフト-スルアオン酸
ベンゾアズリン G (純青色)	ニアニシチン	{ α -ナフトル-スルホン酸 { α -ナフトル-スルホン酸

*トリヂン (Tolidine) $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ はベンチヂンのニトロ-ベンゼンより製せらるゝと類似の反應によりてニトロトルエンより製せらる；其鹽を亞硝酸にて處理するときはニトリル四アゾニウム水酸化物の鹽を與ふ之れ恰もベンチヂンの四アゾニフェニルの鹽を生ずるが如し。

†ニアニシチン (Dianisidine) $\text{NH}_2(\text{OMe})\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})\text{NH}_2$ は相當する數段の反應により(471頁)ニトロ-アニソル $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ より製せらる。

●●●●●
諸種の色素

マルチウス氏黄 (Martius' yellow, *Martiusgelb*) (二ニトロ α -ナフトル) $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)_2\text{OH}$ は α -ナフトル—或は二スルホン酸に硝酸の作用によりて得らる、此際スルホン基の一若くは二箇は硝化によりて除去せらる。市販の染料は其ナトリウム鹽 $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{ONa}$ なり；此物は容易に水に溶解し、絹及び羊毛を直接に強金黄色に染む。

α -ナフトル三スルホン酸を硝化する時はスルホン基の二箇は除去せられ $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{NO}_2)_2(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}$ なる組成を有する物質を生ず；此物は實にマルチウス氏黄のスルホン酸なり。此有用なる染料はナフトル黄と稱せらるゝものにして其カリウム鹽 $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{NO}_2)_2(\text{OK})\text{SO}_3\text{K}$ の形にて市場に出づ；此物はマルチウス氏黄よりも光に對して一層安定なる黄色を與ふるを以て甚だ多量に使用せらる。

メチレン青 (Methylene blue, *Methylenblau*) $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ は 1876 年カロー氏 (Caro) の始めて製せしものにして彼は二メチル *p*-フェニレン二アミン (453頁) を硫化水素の存在に於て鹽化第二鐵にて酸化して得たり。

ニトロソ二メチル-アニリン (453頁) を強き酸性溶液に於て亞鉛末或は硫化水素を用ひて還元し斯くして得たる二メチル *p*-フェニレン二アミンの溶液を過剰の硫化水素の存在に於て鹽化第二鐵にて處理す。其處に生ずる強青色の溶液を食鹽及び鹽化亞鉛と混す然るときは色素は亞鉛複鹽となりて沈澱す、市場に現はるゝもの即ち之なり。

メチレン青は容易に水に溶解す而して此物はタンニンにて媒染したる木綿を美麗なる青色に染め且つ其色は光線、石鹼等に對して甚だ安

定なるを以て有用なる木綿染料なり；されど絹及羊毛の染色には多く使用せられず。

藍 (Indigo, Indigo) $C_{16}H_{10}N_2O_2$ は昔より使用せられたる天然染料にして植物藍 (*Indigofera tinctoria*) の葉及び菘藍 (*Isatis tinctoria*) 中にインドキシル (755頁) の配糖體なる無色結晶性の‘インヂカン’ (Indican) $C_8H_8ON(C_6H_7O_2)$ の形にて含有せらる；されば其葉を水中に浸漬し置くときは配糖體は加水分解して葡萄糖及びインドキシルとなる。後者を大氣中の酸素にて酸化すれば藍は青色の泡渣となりて分離す。

藍は不純なる暗青色の塊として市場に出づ而して之を摩擦するときは特に著しき銅様の光澤を呈す；此物は水及び多くの他の溶媒に溶解せずと雖も温アニリン中には容易に溶解し放冷するときには之より品出す；此物は熱に遇へば紫色の蒸氣となりて昇華し暗青色結晶性の粉末となりて凝結す、此粉末は純‘インヂゴチン’或は‘藍靛’にして市販の藍の主要にして然も最も有用なる組成成分なり。

還元剤はインヂゴチンを無色化合物インヂゴ白 (藍白) に變ず、後者は空氣に接觸するときには直に再び藍靛に復す、此性質は藍染に常に應用せらるゝものなり (729頁)；インヂゴチンは濃硫酸に溶けてインヂゴ二スルホン酸 $C_{16}H_{10}N_2O_2(SO_3H)_2$ を生成す而して其ナトリウム鹽はインヂゴカルミン (Indigo carmine) の名にて染色術に使用せらる。

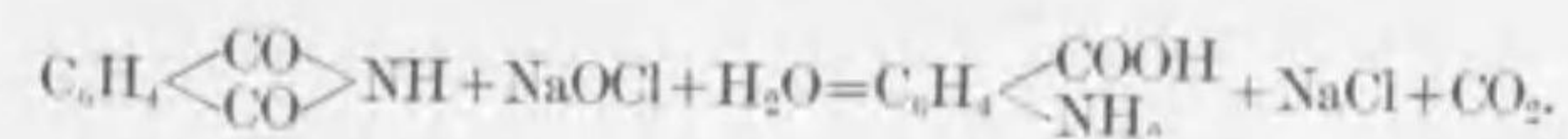
インヂゴチン (藍靛) は染料として甚だ有用なるものなるを以て自然に學者の好研究題目となれり而して數多の化學者の研究の結果其構造は1880年頃に至り確定せらるゝに至れり之に特に與りて力あるものはバイヤー氏 (Baeyer) 及び其門弟等なり。バイヤー氏は其研究により藍靛を種々なる方法によりて人工的に合成することを得たり就中二箇の方法は已に之を記述したり (508頁及び541頁) されど此等

及び其後に發見せられたる多くの他の方法は天然産のものと競争し得る價格にて製造すること能はざりき。

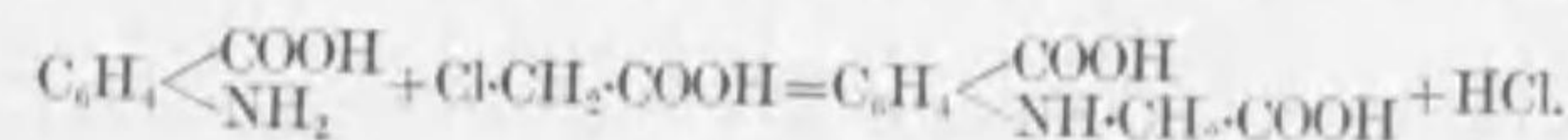
されど近年に至り科學上の知識と勤勉なる努力とによりてインヂゴチンを大規模に然も有利に合成する方法が獨逸國に於て案出せられたり。

此等の方法の最も重要なる部分はヘイマン氏 (Heumann) の發見に基く彼はフェニルグリシン (フェニルアミノ醋酸) は空氣の存在に於てアルカリと熱すれば藍靛に變ずることを見出せり、全操作は次の如く綜括することを得：ナフタレンは硫酸水銀の存在に於て硫酸と共に熱すればフタル酸無水物に變ず (531頁)。フタル酸無水物は之を加壓下にアンモニアと共に熱すればフタルイミド (532頁) に變ず。

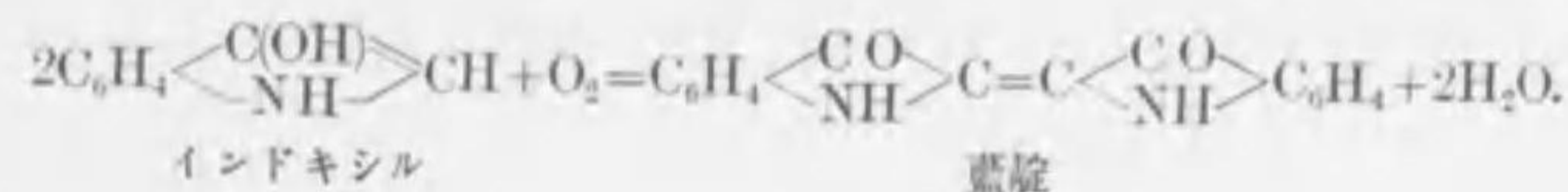
フタルイミドは之を次亞鹽素酸アルカリにて處理すればアントラニル酸 (フェニル安息酸, 528頁) に變ず、此方法はフーグウエルフ氏 (Hoogewerf) の發見せしものにしてアミドをアミンに變ずる (228頁) ホフマン氏法に類似す、



アントラニル酸はクロル醋酸によりてフェニルグリシンカルボン酸に變ず、



此化合物はフェニルグリシン自身の如くアルカリと熔融するときには藍靛に變ず、此變化は數段に進行するものにして次の如く表すことを得：—



此最後の反應即ちインヂキシルの藍靛への變化は熔融塊を水に溶解し、其アルカリ性溶液に空氣を通ずるときに起る。