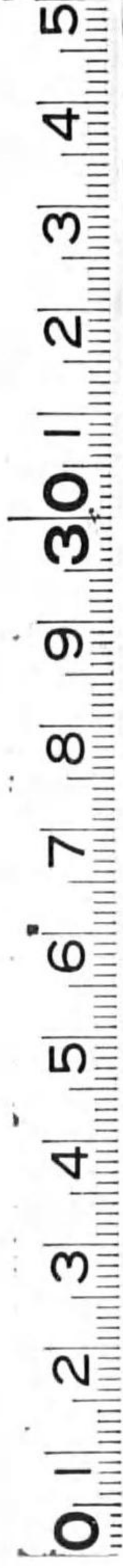


始



日本香料年報

第壹號

(昭和八年度)

日本香料藥品株式會社

神戶

昭和九年發行

14.5
358

報 年 料 香 本 日
第 壹 號

(昭和八年度)



日本香料藥品株式會社

神 戶

昭和九年發行





日 本 香 料 藥 品 株 式 會 社

(總 公 司)

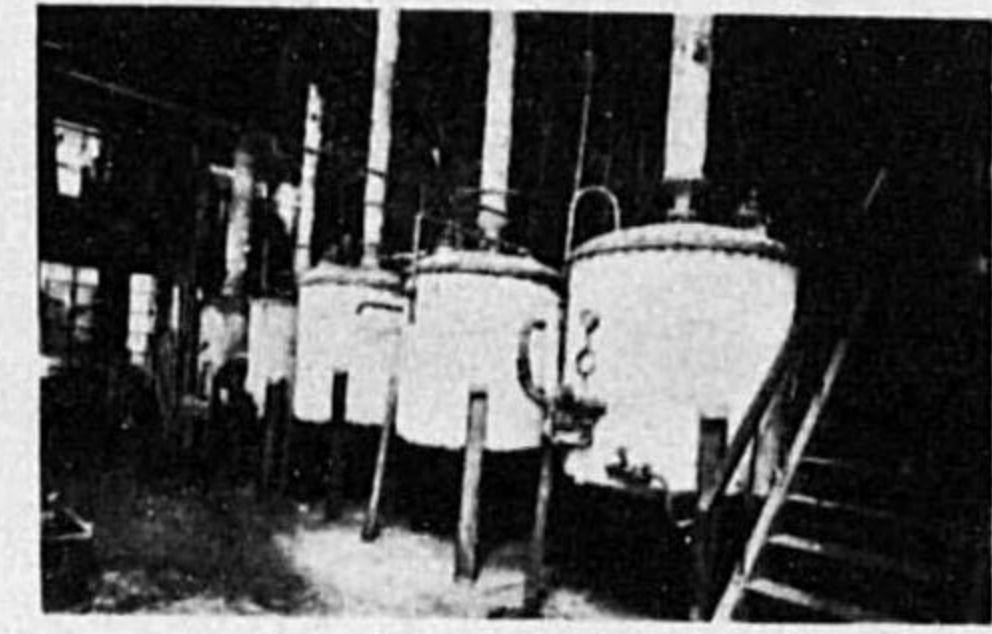
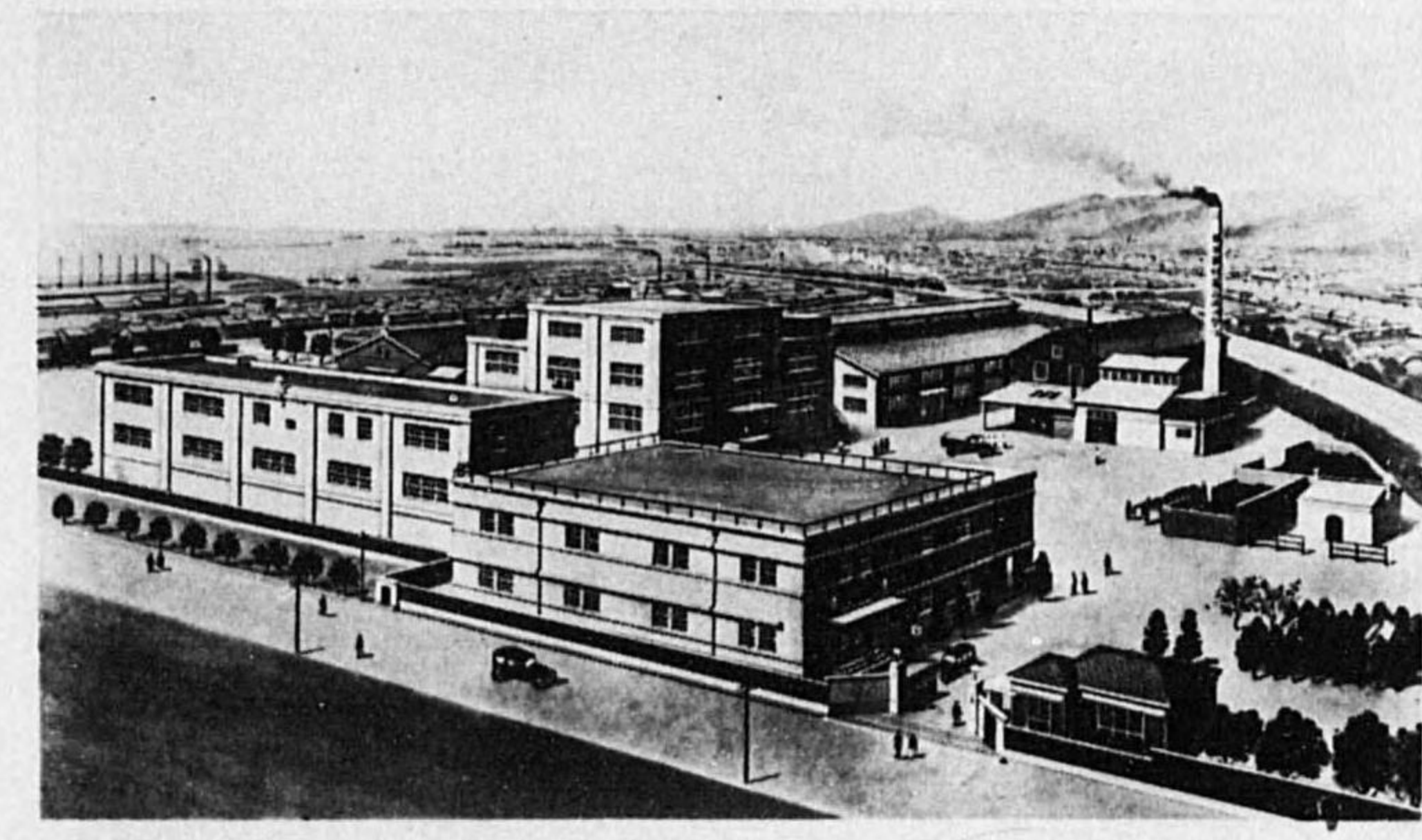


日 本 香 料 藥 品 株 式 會 社

總 公 司



TRADE  MARK



日 本 香 料 藥 品 株 式 會 社

14.5-358

凡 例

1. 物質等の用語は大體習慣に依りたり。その他資源局撰定「藥品標準用語辭典」を參考し特に必要なるもの以外は獨逸語讀みこし、外國文字を用ふるものは獨逸語綴りを用ひたり。外國人名、動植物學術名及び一般的ならざる外國地名等は外國文字を用ひたり。

2. 研究題目は著者の意を尊重して原文の儘を記載し、分類は閱覽の便宜を旨として行ひ嚴格なる學術上の意味を有するものにあらず。

3. 有機化合物の基の數を示す場合にはモノ、ヂ、トリ等の語を前置し位置を示す場合にはアラビア數字を用ひたり。

4. 略字は大體次の如し。

d 比重, d_4^{20} 4° の水に對する 20° に於ける比重.

a_D^{20} 觀測管 100mm, 20° にて D 線による旋光度, $[a]_D^{20}$ 比旋光.

n_D^{20} 20° にて D 線による屈折率.

M.R. 分子屈折.

F. 融點, K_p . 沸點 (例 $K_{p,8}$ 112~113° は水銀柱 8mm の減壓度に於ける沸點なり), Z_p . 分解點.

S.Z. 酸價, E.Z. エステル價, V.Z. 鹼化價.

g グラム, Kg キログラム.

mm ミリメートル, cm センチメートル.

cc 立方センチメートル, l リットル.

% パーセント, Vol % 容量パーセント.

N 規定.

n- ノルマル.

Atm. 氣壓.

o-, m-, p-, オルト-, メタ-, パラ-.

5. 溫度は特に明記せざる限り攝氏度 (°C) によりたり。

6. 原報所載雜誌報告名及びその略字次の如し.

(1) 國 内

電 化	電氣化學會誌
衛生化學	日本衛生化學會誌
衛生試	衛生試験所彙報
工 化	工業化學雜誌
日 化	日本化學會誌
藥 學	藥學雜誌
理 研 報	理化學研究所彙報
神 工 試	神奈川県工業試験所研究報告
長崎醫會	長崎醫學會雜誌
早 應 化	早稻田應用化學會報
Bull. C.S.J.	Bulletin of the Chemical Society of Japan.
Bull. A.C.S.J.	Bulletin of the Agricultural Chemical Society of Japan.
Sc. P.	Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research.

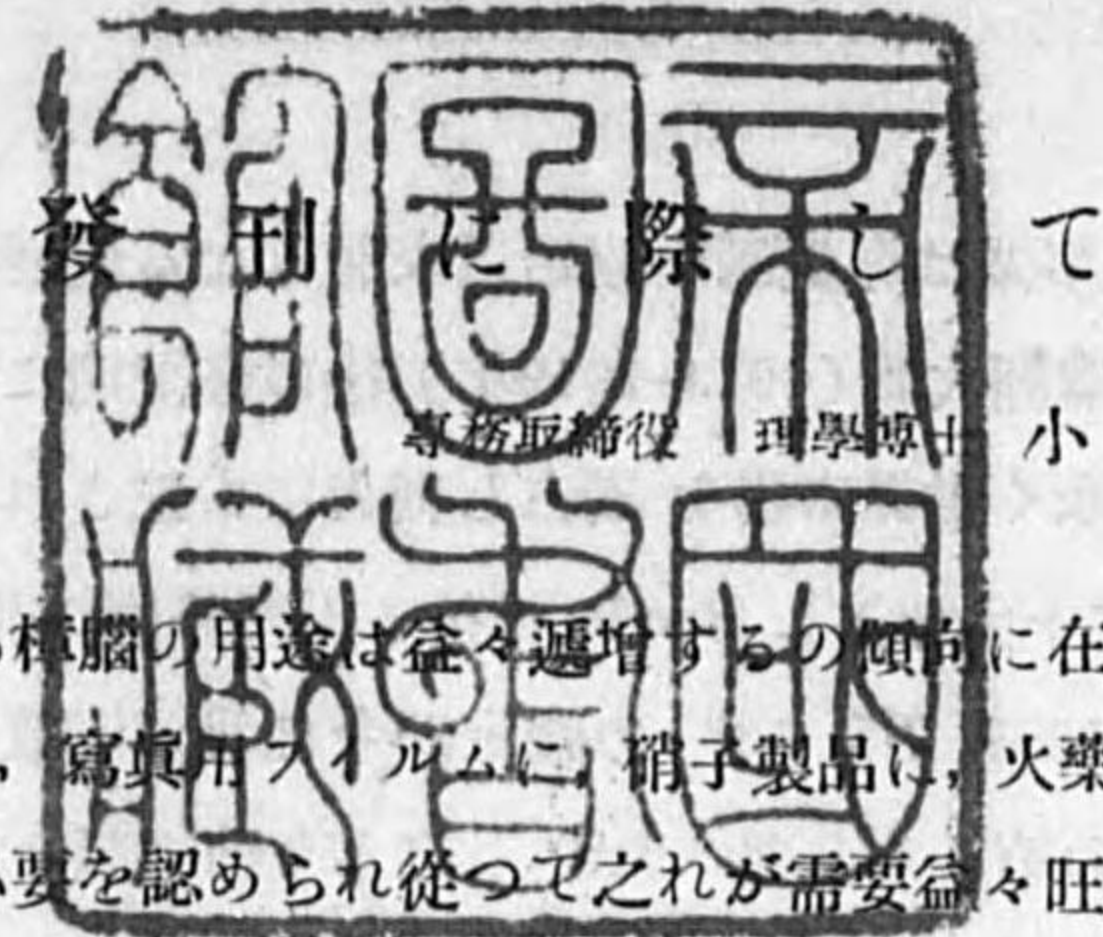
(2) 國 外

A.	Liebigs Annalen der Chemie.
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society.
Am. P.E.O. Rev.	The American Perfumer and Essential Oil Review.
Arch	Archiv der Pharmazie und Berichte der deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft.
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France.
C.	Chemisches Zentralblatt.
Chem. and Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry, Chemistry and Industry.

Chim. et Ind.	Chimie et Industrie.
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences.
D. P. Z.	Deutsche Parfümerie Zeitung.
G.	Gazzetta Chimica Italiana.
Helv.	Helvetica chimica acta.
Ind. Eng. Chem.	Industrial and Engineering Chemistry.
J. Indian Chem. Soc.	Journal of the Indian Chemical Society.
J. pr.	Journal für praktische Chemie.
Microchem.	Mikrochemie.
Parf. de France	Les Parfums de France.
P. E. O. R.	The Perfumery and Essential Oil Record.
Riv. ital.	Rivista Italiana delle Essenze dei Profumi e delle piante officinali.
Riechstoff-ind. u. Kosm.	Riechstoff Industrie und Kosmetik.
Réc.	Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas.
Soc.	Journal of the Chemical Society of London.
Z. Ang.	Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. anal. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie

目 次

發刊に際して	頁 1
本邦香料化學研究業績抄録	
精油成分	13
分析	33
炭化水素類	35
フェノール及びフェノールエーテル類	42
アルコール類	56
アルデヒド類	64
ケトン類	65
酸及びエステル類	68
含窒素化合物	74
雜	76
1933年度に於ける香料化學の進歩	81
香料商況	157
編輯後記	167



て
七 嘉 野 小
專務取締役 理學博士

文化生活に於ける樟腦の用途は益々遞増するの傾向に在り、或は頭髮用品に、文房具品に、玩具に、寫真用フィルムに、硝子製品に、火藥製造に、醫藥品に等其要素として此の必要を認められ従つて之れが需要益々旺盛ならんこと。而して天然樟腦の産地は東洋即ち日本、交趾支那、ヂャヅア、支那南部のみにして其大部分は我が日本即ち本州の中部以南、四國、九州地方及び臺灣が之れを供給するの現状なり。

臺灣に於ける樟腦事業は遠く清朝の康熙年間に其端を發し爾來相當の發達を遂げ明治二十八年改隸の日に迫るも其製法極めて幼稚、品質亦甚だ粗惡にして常に濫伐暴採をなし且其商權全く外人に掌握せられ、之を其の儘放任せんか終には臺灣樟腦の聲價を失墜するの虞あり等の理由にて明治三十二年樟腦專賣制度の施行を見るに至れり。

日本内地に於ては既に明治維新前薩摩及び土佐に於て相當の發達を遂げたるも未だ地方的にして言ふに足らざりしが、維新後外國貿易の發達に樟腦事業の有利なるを廢藩置縣の後に在りて各藩に於ける樟樹伐採の禁制弛廢せしが爲、四國、九州地方は固より紀伊、伊勢、駿河、伊豆等の地方に於て之が事業の異常なる進展を見、到る處樟樹の濫伐をなし其製品を輸出して既に專賣品たる臺灣樟腦と海外にて輸贏を争ひ漁夫の利を外商に占めしむる等の事ありし爲、明治三十六年内地、臺灣共通の專賣制度を施行して以て本邦樟腦事業は始めて完全に統制さるるに至れり。

臺灣に專賣制度實施當時に在つては世界市場に於ける樟腦の需要は今日の如く興旺を告げず、漸く臺灣産年額 180 萬疋内外を以て需要の大半を充し得るの状態なりしに 1869 年米國に於て John Wesley Hyatt がセルロイドを發明し、爾來セルロイド工業の急速なる發達に伴ひ原料樟腦需要頓に増加し、最近に於ける世界需要年額 780 萬疋を唱ふるに至れり。之に對して臺灣産樟腦年額約 300 萬疋、内地産年額約 150 萬疋、尙若干の支那天然樟腦を加ふるも天然樟腦のみにて之が需要に應じ得難く、勢ひ目下世界市場は合成樟腦と兩者對立の狀

態を呈せり。

顧みるに我が樟腦事業は專賣制度開始以來順當なる發展をなし、其間幾分の消長を免がれざるも歐洲大戰(1914-1919年)後の好況期に至るも尙日本天然樟腦の聲價隆々として永く世界市場を獨占し何者にも犯されざる地位を保ち得たり。1893年(明治二十六年) J. Bredt に依る天然樟腦の化學構造式(B., 1893, 26, 2337, 3047; A., 1893, 275, 163)の確定が今日我が商敵として出現せる合成樟腦工業成立の解決の第一歩を與へたり。之より前樟腦を人工的に集成せんを欲し獨逸の藥劑師 Kindt は 1803年(享和三年)テレピン油に鹽酸瓦斯を作用せしめ外觀並に香氣極めて樟腦に酷似せる白色結晶を得たり。最初彼は之れを樟腦と同一物なりと信じ天然樟腦(Natürliches Campher)に對して人工樟腦(Künstliches Campher)と命名せり、其後 Wagner 等の研究に依りて之が樟腦と全く異なる所謂鹽酸ピネンなる事が確認されたり。1896年(明治二十九年)Reyler (B., 1896, 29, 295; Bl., [3] 15, 371)は所謂鹽酸ピネンに石炭酸と苛性アルカリを作用せしめて75%以上の好收量を以てカンフエンを合成せり、カンフエンは既に1892年(明治二十五年) J. Bertram (D.R.P. 1892, 67255)が脂肪酸と少量の鐵酸に依つてイソボルネオールに變質せしめたる業蹟あり、此イソボルネオールは硝酸の酸化に依り易く樟腦を與ふるなり。今日獨逸が合成樟腦工業界の王座を占むるは實に此等獨逸化學者の偉大なる業蹟ありしが爲にして研究の將來性に對して感を深くする所なり。

明治三十七年日露の國交は急を告げ同年二月十日對露宣戰の詔勅は煥發されたり、當時既に樟腦の世界需要は約480萬担(約800萬斤)を超過し、之が供給は漸く約360萬担(約600萬斤)程度にして其不足益々顯著となり、他方日露戰爭後の好景氣に依る一般物價の昂騰に依る影響の爲市價著しく暴騰せり、明治三十五年六月七日實施政府賣渡價格100斤65圓なりし改乙樟腦は明治四十年六月一日159圓を決定さるるに至れり、此間歐米の我が專賣樟腦消費者は市價の暴騰に非常なる不安を感じ佛國に於てはセルロイド工業の閉塞せるものすら現はるるに至れり。世界に於ける最大の樟腦消費國たる米國に於ては之れが對策として既に1903年(明治三十六年) The Ampère Electro-Chemical Co. はナイアガラ瀑布附近に設立され、テレピン油に萡酸を作用せしめてボルニルエステルを製造し(A. P. 698761; D.R.P. 134553)次いで之れを酸化して樟腦

とす方法に依りて合成樟腦を市場に出せり、次いで1904年 The Port Chester Chemical Co., Ltd. がニューヨークに設立されたり。歐洲に於ても先づ佛國に Société Le Camphre Bonnieres (1907年)、次いで獨逸に Schering 社が之れが製造を開始し、英國に於ても Xylanite 社が計畫する等合成樟腦工業勃興の氣運を促せり。明治四十年六月一日實施政府賣渡價格を最高として反動景氣に依る一般物價の下落、支那樟腦の輸出激増、合成樟腦出現等に依る諸原因の爲政府は賣渡價格を大巾に引下げ、大正二年七月一日100斤當り74圓に決定するの止むなき状況となり従つて歐米に設立されたる合成樟腦事業は相次いで倒産又は解散し漸く獨逸に於ける Schering 社を残したるが如き慘狀を呈せり。其後歐洲大戰に依つて歐米諸國は再び我が專賣樟腦の缺乏に惱まされ各國共之が對策に腐心せり、就中獨逸は之が殆んど輸入杜絶の状態なりしが爲再び合成樟腦工業完成に全力を盡し最大の犠牲を拂ひて其製法を完成し、大戰終了と共に世界市場に自國合成品を非常なる廉價に提供したり、爲之我が專賣樟腦は數次其賣渡價格を引下げ之に對抗したるも遂に世界に於ける樟腦生産分野を天然並に合成と二分するの止むを得ざる状態に至れり。

改 乙 樟 腦 賣 値 變 動 (神戶渡正味 100 斤當)

變 更 月 日	價 格	變 更 月 日	價 格
大正十一年四月一日	283.333	昭和二年五月二十二日	165.000
大正十五年七月一日	233.333	昭和六年一月 一 日	148.333
昭和 二 年一月一日	198.333	昭和六年四月 一 日	148.000

從來は 100 斤建なりしも昭和六年四月一日より 100 斤建となる

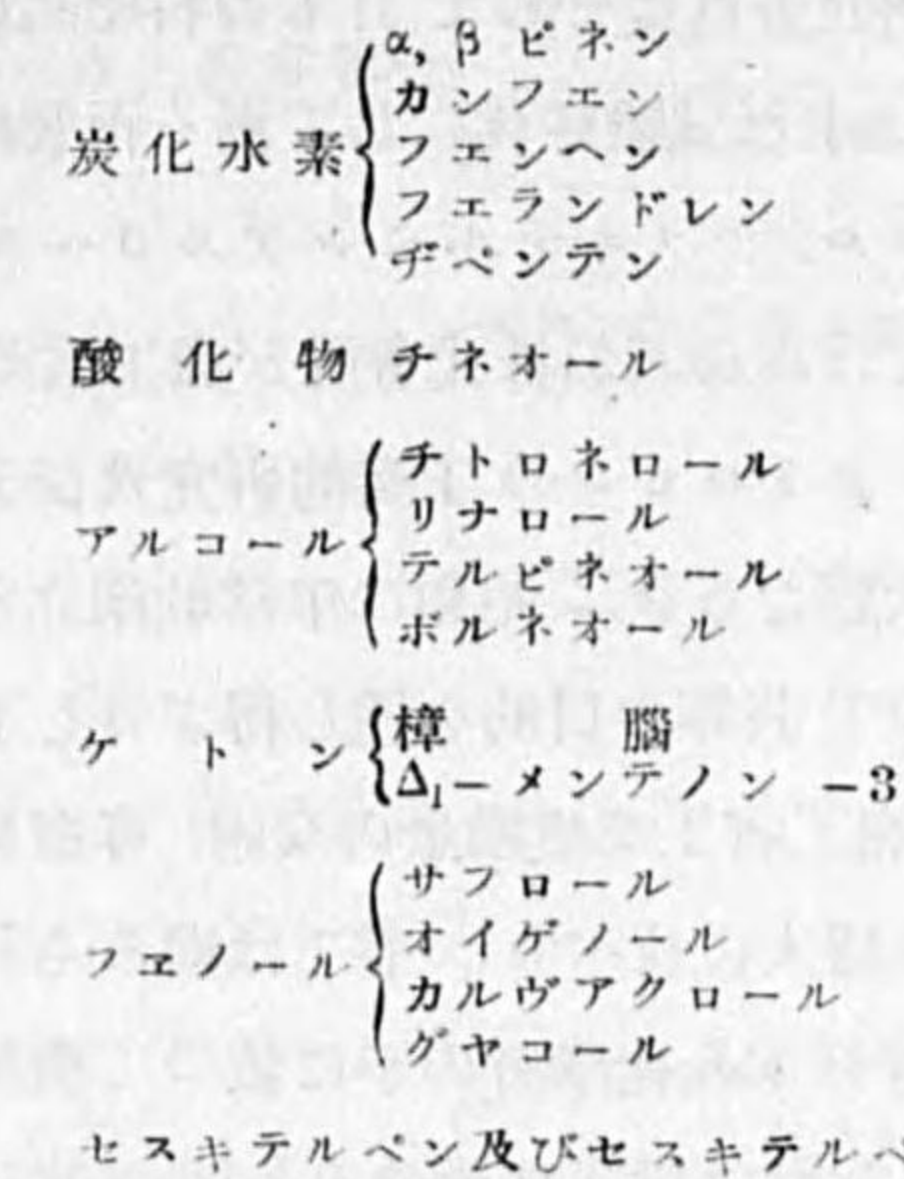
此間佛國、瑞西、西國、伊國、米國等にも合成樟腦工場設立されて益々合成樟腦工業の隆昌を來たせり、然れ共我が專賣樟腦事業は之が爲原料の涵養、製造法並に施設の改良、製品の増收、副産物利用價値の増進等原料の増大、生産費の節減、販賣機關の改善等を期し、之れに對抗し常に合成工業を抑遏せり。殊に最近尙加ふるに目下の我が低爲替は之等の効果と相俟つて頗る顯著なるものありて本邦樟腦事業は甚だしく活況を呈し其の將來は洋々たるものあり。顧みるに合成樟腦工業の出現に對して今日迄我が天然樟腦事業の取り來れる對策は如何にして合成樟腦と對抗せんかこのみに腐心せる跡歴然たるものあり、又これありし

が爲今日の我が樟腦事業隆昌を見たる譯けなり。今日の世界經濟機構に面して我が産業界の地位は宛も往年産業革命後の英國、歐洲戦前の獨逸、歐洲戦後の米國の事情に彷彿たるものあり、其勢侮り難きものありて世界の注視の中心たり。世界に於ける樟腦の需要は常に進展せるに反し我が之に對する天然樟腦の供給能力充分なりとは謂ひがたし、此時に當りて我が天然樟腦事業の恒久性を計るが爲に其の安價生産、有利販賣、生産増加等に對する諸政策を行ふて我が天與の此の特殊資源を保持確立せしむることは我等當然の義務なりと信ず。此等の意味に於て從來我が樟腦對策は保守的色彩濃厚なりしも、目下我が樟腦事業の趨勢より判斷するに寧ろより進歩的に轉換すべき時機に到來せるものと考ふるなり、即ち一方我が固有の産業を確保するに共に他方本邦樟腦をより世界的たらしむる爲に樟腦合成の新事業に對する諸研究の必要を筆者は高唱して止まざる所なり。

顧みるに大正十四年筆者は香料藥品工業視察研究の爲偶々歐洲に滞在し當時の我が樟腦事業非常時に直面し種々なる體驗を得て昭和二年春米國經由にて歸朝せり、而して此の非常なる勢にて擡頭せる合成樟腦に對して我が朝野は之が對策に就て腐心し、如何にして生産費を遞減し得らるるかに就て攻究せる状態にありたり。學會方面に於ても亦此の問題に關心を持ち殊に工業化學會は昭和三年二月二十四日第十一回化學工業懇話會にて本問題に就き懇談せり、筆者も亦講演者の一人として本問題を論じ、化學者としての立場より次の如き主張をなせり。(工業化學雜誌、昭和3年、31, 59c)。

「抑も今日の我が樟腦産業は主として物理的發達の經路をこり來つたもので即ち各種の蒸餾工程、昇華工程の組合せで原木樟腦より改乙樟腦或は精製樟腦をなし又赤、白、藍色油を得るに過ぎなかつたのである、然るに後述するが如く樟腦副産物たる赤、白、藍色油には甚だ有要なる成分を含有し、これらを原料として種々なる化學反應を應用して有用なる製品を製出することが現代及び將來に對する合成樟腦對策としても、又我が樟腦産業確立の上から見ても甚だ必要なることと信ずるのである、即ち技術的に見て我が樟腦産業系統を合成化學の基礎の上に立たしむること即ち眞の意味の化學工業たらしむることが最も重要なる事柄なりと日頃から著者は主張して居るのである。」(日本化學工業新聞昭和3年第12年第7號173)。

抑も我が樟腦事業に得らるる樟腦副産物は其生産數量、種類、組成に於て最も特徴ある精油なり、即ち年産樟腦白油約150萬瓩、赤油約100萬瓩、藍色油約25萬瓩、芳油約20萬瓩(芳油は將來著しく増加の見込)にして其成分30有餘の多數に上れり、其の主なるものを示せば次の如し。

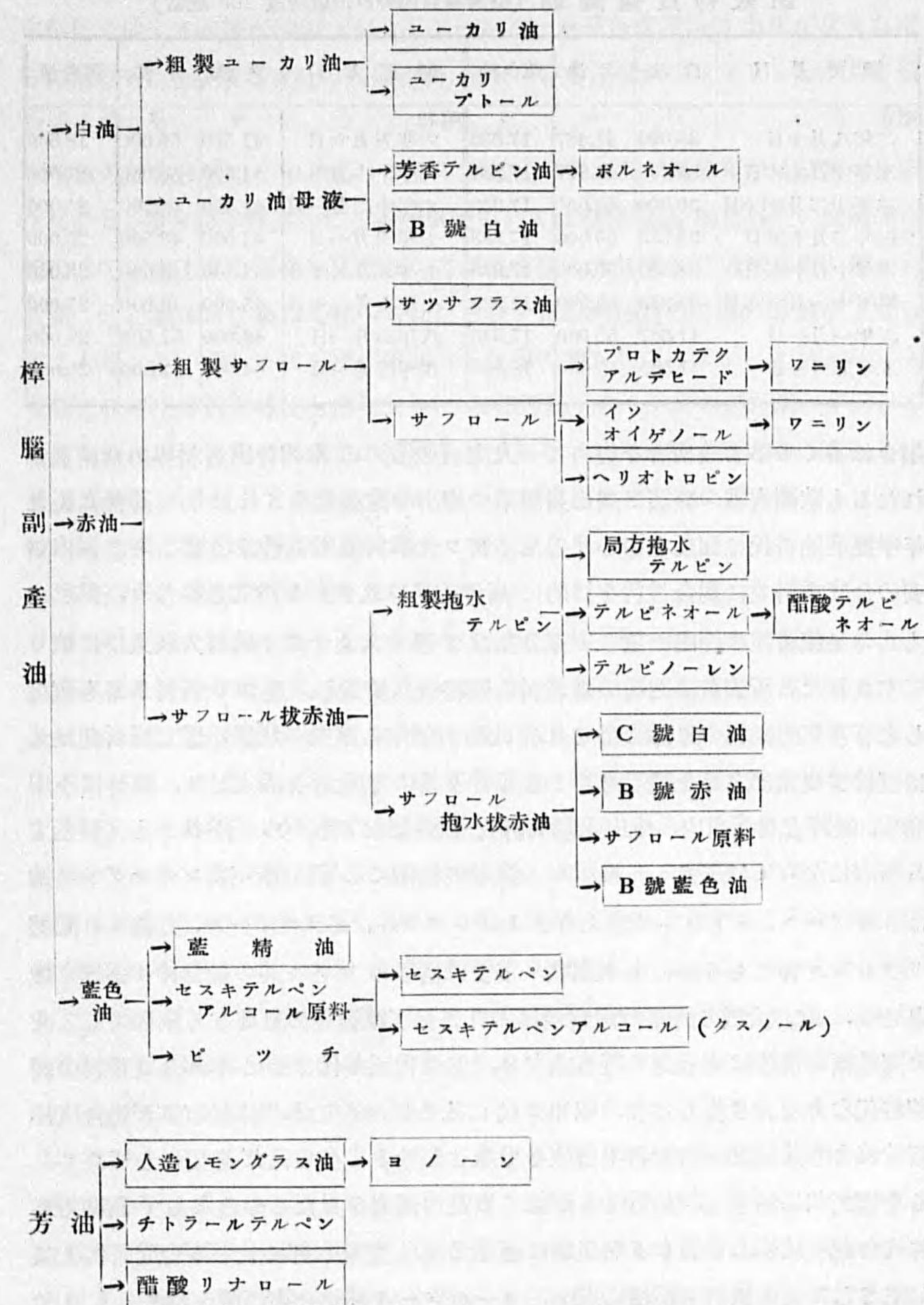


從來之等の副産物は何等の處理を爲さず其大多數は原料の儘歐米特に獨米に輸出され又内地市場にも消費されたる状態なり、即ち赤油は海外に於てサフロール製造原料に、白油は内地に於て便所の臭氣止め或は塗料溶媒等に使用されたるに過ぎざりき。此間明治三十四年臺灣專賣局神戸支局が下山藥學博士の指導にて氷と鹽との冷却法にて赤油よりサフロールを大量生産(記録に依れば34年度48,890封度製産す)に着手せしは特筆大書すべき事にして、之れ我が副産物利用工業の濫觴と稱すべきなり、然れ共之れが製造も明治三十九年以降中止せられ其後大正七年神戸鈴木商店が現在の方法に近きアムモニヤ冷却機法を採用し多量に之れを製し、次いで大正八年再製樟腦株式會社へ其事業を引渡せり、其後歐米に於ける高關稅政策等の爲に製造不利に陥り終に本事業も中止するの止むを得ざるに至れり。曩に元當社取締役故杉山仲藏氏は明治二十七年衛生試驗所在勤當時より樟腦油に興味を有し之れが研究に従事し、先づサフロールの分離に就て研究し三十四年之を完成し翌年日本藥學會に發表せり、其後大正五年頃より鈴木化學試驗所にて樟腦油より抱水テルピンの生成及びセスキテルペンアルコールの分離等に就て研究せり。筆者も大正七年東北帝國大學眞島教授

研究室を卒業以來、樟腦油副産物利用研究を目標に主として再製樟腦株式會社に於て多数の共同研究者等と種々なる方面より利用研究に没頭し、大體將來の目標を立つる事を得たるが爲此の方面の視察研究の爲大正十四年歐洲に出發せり、昭和二年歸朝するに及んで前述筆者の主張に基き同年再製樟腦株式會社前社長現當社相談役小野禎一郎氏創立委員長として日本香料藥品株式會社を設立せり。當時我が樟腦副産物利用は未だ試験時代にして漸く再製樟腦株式會社に於て抱水テルペン、テルピネオール、セスキテルペンアルコール等の分離製造を試みるのみにして、其他に於ては高砂香料株式會社が商工省奨励金の交附に依つて赤油よりサフロール、ヘリオトロピンの工業的研究及び芳油より醋酸リナロールを製造するに過ぎざる状態なりき。昭和二年當社創立當初には未だ其設備及び陣容等十分ならず、従つて我等の目的を達し得ざりしも新設工場の完成、諸研究の進行、販路の擴張、商工省工業奨励金の交附、専賣局保護助成政策等の爲順當なる發達を遂げ今日の盛大に及べり。嘗ては顧みられざりし此の我が特産物たる樟腦副産諸油も我等日本人化學者の手に依つて新興工業として本邦に確立するこゝを得たり、殊に當社は樟腦副産油の各種に渡りて之を處理し且其の能力、規模の大なるは他の追隨を許さざる處にして其製品も本邦市場は言ふも更なり、英、獨、佛、伊、米等の歐米先輩國を初めし或は支那、印度、南洋、南米等六大洲に普ねく行渡り、而も其聲價頗る高きものあるは誠に意を強くするに足るなり。當社に於ける作業經路を略記すれば次頁の如し。

當社は既に合成樟腦對策の一助及び國産振興の意味に於て國産樟腦副産諸油を主體とする香料藥品の製造販賣を目的として設立されたるものなるも、未だ短年月にして充分其所期の目的を達せざるも我が副産諸油賣値が相當躍進的進展の跡を示せるを見れば多大の效果ありしものと認め得らるるなり。

抑も世界に於ける精油の産額は 2,00~2,500,000,000 R. Mark と算定され居る處より見れば香料工業は化學工業として甚だ重要な位置を占むるなり。本邦に於ける香料の生産は 2,500 萬圓見當にして輸入は約 4~500 萬圓程度なり、其の生産の大部分は樟腦、薄荷關係工業にして其他の天然香料、合成香料等に至りては殆んと言ふに足らず。歐洲大戰に依る特に獨逸品輸入困難に際して市價暴騰等の諸原因に依つて本邦に於いて合成香料を製造せんとする機運に促され、吉坂平吉、羽田益吉、丸見屋店主三輪善兵衛の諸氏之に従事せり、殊に三輪氏の



副産物賣値變動（臺灣專賣局神戸出張所渡 100 匁當）

變更月日	白油	赤油	藍色油	變更月日	白油	赤油	藍色油
昭和二年八月十日	25.000	41.667	17.333	昭和六年五月六日	41.500	50.000	18.500
三年十月十六日	30.000	41.667	17.333	六年十一月四日	41.500	50.000	21.000
三年十二月二十七日	30.000	46.667	17.333	六年十二月一日	41.500	43.500	21.000
四年二月十五日	33.333	50.000	17.333	七年四月一日	41.500	43.500	25.000
四年十月十五日	38.333	50.000	17.333	七年五月二十日	41.500	48.000	25.000
四年十一月十六日	38.333	55.000	17.333	七年九月二十日	45.000	48.000	27.000
五年一月一日	41.667	55.000	17.333	八年一月一日	48.000	51.500	29.000
五年五月一日	41.500	55.000	18.500	八年四月一日	54.000	57.500	25.000

如きは多くの學者技術者を集めて一大抱負のもこに本邦合成香料界の爲精進されたるも歐洲大戰の終結と共に其事業の縮小を餘儀なくされたり。其後大正九年甲斐莊楠香氏は同氏を中心としてミツワ化學研究所香料課員等と共に國內需要の合成香料並に調合香料を目的に高砂香料株式會社を設立されたり、然れども其の業蹟諸種の理由に依りて充分振はず漸く大正十三年濱口大藏大臣に依りてなされたる所謂贅澤關稅の爲香料の價格俄然騰貴し、從つて香料事業も躍進し之等當業者は其の恩澤に浴せり。此の有望なる事業の状態に感じ香料問屋又は直接需要家は之等を製造せんとして各々其の製造所を設立せり、例へば小川商店、鹽野吉兵衛商店、中山太陽堂研究所等は此の類なり。然れども其製造する内容に至りては主として簡單なる歐米の模倣にして、例へばレモンガラス油よりヨノン、チトロネラ油よりチトロネロール、ゲラニオール、芳油より醋酸リナロール等にして終に生産過剩、市價低落等の爲各々其の經營仲々困難に遭遇せり。歐洲大戰に所謂贅澤關稅は本邦香料工業發達の重要な素因にして此の間技術の進歩は充分認め得る處なり、即ち大正年代は特に本邦合成香料の發芽時代なりと言ひ得るなり、昭和年代に入るに及んで本邦樟腦事業が對合成樟腦政策より其の副産物の利用價值を増進せしむるここの甚だ必要にして重要なを官民共に痛感し、前述せるが如く本社の創立を見たるのみならず高砂香料株式會社に於ても一部本工業完成に邁進せり。從來本邦に於ける合成香料工業は主として其の原料を精油に求め、コールタール系化合物に源を發するもの殆きなし。歐洲大戰を一劃として我が化學工業は非常なる躍進を遂げ殊に有機合

成化學を基礎せざる方面、染料工業、諸藥品工業等異常なる發達をなせり。昭和年代に於ては之等が素因となりてコールタール系合成香料の出現が見られ得るに至れり、近藤製藥會社の人造麝香、保土ヶ谷曹達會社のクマリン等が其の最たるものなり。

昭和六年の暮突如として起れる金の再禁止の爲、我が對外爲替は漸落の歩調をたどり、他方同年勃發したる滿洲事變引いては聯盟脫退、極東外交の變遷等に起因して軍需工業の隆盛を見たり、之が爲公債の増發從つて通貨膨脹、低金利政策、之に加ふるに兼ねて貯へられたる我が化學的技術の躍進の爲既設工業は言ふも更なり、新しく我が國に發芽せる化學工業も共にめざましき活動期に入り眞に化學工業黄金時代を出現せり。本邦香料工業も亦其の選に漏れず同じく隆昌の時代を示し躍進又躍進の歩調をたざれり。本邦香料工業は既に歐洲大戰、所謂贅澤關稅に依りて模倣發芽時代をなし國產振興に寄與する處多く、又金の輸出再禁止に依りて内には輸入防止、國產品振興の實を結び、外にはあらゆる市場に調歩し獨創確立時代を畫けり。

薄荷工業は又樟腦工業と共に本邦二大天然香料工業の一たり、薄荷も亦我が特産品にして我が國以外、支、米、英、露、伊、佛等に産するも世界需要の大半以上は我が國之を供給せり。北海道、所謂三備地方（備前、備中、備後）が主産地にして前者 100 萬斤前後、後者 30 萬斤前後の原料薄荷油即ち取卸油を産せり。之を原料とし冷却法に依りて分離精製し薄荷腦及び油をなし之れを内外市場に供給す、而して其の割合約 80% を外國市場に輸出するの狀態にあり、我が薄荷工業は年額 1,500 萬圓に近く重要な輸出化學工業の一なり。我が薄荷取卸油の特徴は結晶メントールを多量に含有する點にありて、之が唯一の供給國として世界に重要な地位を確保せり。嘗て我が天然樟腦が世界市場に獨歩せし當時其様彷彿たるものあり、然れども未だ微力なりと雖も合成薄荷腦及び油の出現せる今日、徒らに安逸の夢を貪り能はざるの時なりとす。最も薄荷腦即ちメントールは其の分子構造式を同じくする立體異性體多く其數 8 個あり、不旋光性のものを合すれば 12 種類にして今日の合成品が我が天然品と同一に非ざるも、之が爲我が薄荷工業が永遠の使命を保ち得るは誰しも斷言し得ざる處なり。殊に一昨年来合成品より我が天然同様の品の分離に對する研究は將來見逃し得ざる處なりとす。抑も我が薄荷工業は從來冷却、結晶の工程を主とせ

る家内工業の一つにして原料取卸油と製品との價格の急激なる騰落に依りて之が運用をなせるが故に純然たる工業に非ずして商業なり、或は少くも商業に附隨せる工業なりと謂ひ得べきなり。今日合成薄荷の出現は少くも此の投機的對稱の使命を漸次失ひつつあるが如く、従つて本邦薄荷を工業として本來の進路に立歸らしむることは本邦特産品保護の上より見て重大なる政策なりと信ず。之が對策としては或は原産地に於ける生産の統制、增收、製造法並に施設の改良等枚擧すべき點多々あれども、宛も樟腦工業の對策の一方法として高唱し又實行せるが如く、同様に薄荷工業の副産物として見らるべき薄荷脱腦油の化學工業化に在ります。薄荷脱腦油は遊離メントール約43% 其のエステル10~18% メントン35~53% テルペン炭化水素(主として左旋リモネン)7~12%等を含めり、此等の成分を各々分離し又それを原料とし化學的操作に依りて種々なる製品を合成するを得ば本業は化學工業として基礎確立を見得るなり。當社に於ては數年前より之が工業的研究に従事し現に特殊なる方法(特許85501號, 86522號, 89246號, 94547號, 96727號)に依りて薄荷腦を分離し、尙エステル、メントン、テルペン炭化水素、アミルエチルカービノール等の分離に成功し、此の種工業を確立し薄荷工業の化學工業化を實現せり、尙第二期として此等原料を以てする合成化學工業に入らんす。

以上樟腦副産諸油並に薄荷脱腦油を原料とする化學工業の確立が如何に本邦香料工業振興に重要なるかを論述せり。

香料工業の如く其の製品品目の多種多様にして製造技術の至難なるもの他に其の類多からず、嘗て本邦香料工業が輸入防遏のみを目的として設立され其の原料を國外に仰ぎ、其の發展意の如くならざりしは基礎事業たる國産原料處理の貴重なる所以を顧みざりしが爲にして、彼の大廈高樓も其の基礎薄弱ならば之れを保持し得ざるが如く、國産原料殊に樟腦副産油の如き貴重なる原料の化學工業化に俟つて始めて本邦香料工業は確立し躍進するものゝ常に筆者は信じ又主張する處なり。之れ當社が本邦香料工業確立を目ざして設立されたる第二の理由なり。樟腦副産油及び薄荷脱腦油を原料とする化學工業化の過程に於て其の習得せる技術並に其の施設等は之を他の精油コールタール系化合物等を原料とする香料製品に應用し得べく、又助劑として使用する藥品より或は染料中間體、其他精密化學藥品(Fine Chemicals)等を製造する等其範圍益々擴

大され愈々其將來を矚目するに足るなり。

我が國柑橘類栽培は近年著しく發展し和歌山縣、兵庫縣、山口縣、四國、九州、臺灣等に於て顯著なり、殊に將來の發達を豫想する時之等柑橘類香料工業の研究と進展策を考ふることは甚だ必要事なり。現に伊、米國に於て柑橘類香料工業並に其關聯事業が一大工業として其地位を確保せる事實を見るに於て益々此の感を深くするなり。最近漸く和歌山縣下に於て小規模ながら本工業の完成の緒につけるものあるは本邦香料工業の前途に對しての光明を認め得らるるなり。其他内地に於て杉油、檜油、黒文字油等、臺灣に於てレモンガラス油、チトロネラ油等を産するも殆んど言ふに足らざるも將來此の方面にも發展の方法を講ずる事必要なり。

我が國は寒、溫、熱の三帶に跨るのみならず、地勢上高山に富むが故其植物分布状態甚だしく恵まれ、此等植物に依る天然香料の製造の必然性を想起し得らるるなり。本邦固有産並に海外より移植せられて其精油の研究せられたるもの無慮300餘種に達せり〔平尾子之吉、日本精油化學(昭和7年)〕、然も其利用せられつつあるものは數種類に止る現状なり、之が利用研究並に適當なる施設及び奨勵法を講じ之等香料植物栽培を旺盛ならしめんか、精油生産地として世界に有數なる地位を確保する事は難事にあらざるを信ず。

他方我が國の調香技術即ち調合香料も近年甚だしく進歩し、天然及び合成香料製造の進歩と共に將來刮目して見るべきものあるべし。

斯くの如く本邦香料工業の前途は洋々とし樟腦副産油處理工業を出發點とし各種の天然香料、合成香料、調合香料の進歩發展を培養せば、東太平洋を隔てて之等を消化せんとする南北アメリカ市場に接し、西世界最大の天然香料生産地にして且其精品購買市場たる支那、南洋等に近く、又遠く歐洲諸國を席捲して益々大成せしめ得る素質を有せり、而して將來我が國代表の化學工業の一たらしめ比較的資源に乏しき我が産業に重要性を附加せしむべき可能性を充分に有するなり、之が爲常に官民が本業に對して理解と興味を持し其發展、進歩の助成を希望して止まざる所なり。

當社は樟腦副産油處理工業の確立に依りて一つは合成樟腦對策の一助ともなり、他は本邦に於ける香料工業完成を期して設立されたる事は數々述べたる處なり。筆者も本社を經營する上に常に當社設立の理由を目標とし又理想として

其工作に専念し常に特に研究に意を致し本邦斯業の發展を念願せり。

化學の研究に至りては獨創の仕事と言はず、製法の改良と言はず、常に先人の業蹟を調査することは極めて必要なり。英、米兩國には各 Chemical Abstracts, 獨逸國には Chemisches Centralblatt, 佛國には Bulletin 附屬の Analyse des travaux français et étrangers 等ありて汎く世界に於ける化學文獻を各其國語を以て集録し、又我が國には本邦に於ける化學的研究業蹟の抄録を邦文を以てせる日本化學總覽ありて化學的文獻の調査に便せり。然れども之等は其集録する範圍廣く香料化學及び其關聯せるものに就て一望概括し得ざる不便あり、獨逸國の有名なる香料會社なる Schimmel & Co. は Bericht der Schimmel & Co. なる年報を獨、英兩國語にて發行して此の不便を除き香料化學文獻に寄與する處大なるものあり。

今日我が國香料工業も模倣より創造の域に進み、香料化學研究の進歩又目覺しきものありて多數の優秀なる學者及び其業蹟に接し敢て歐米先進國に劣らざる状態に在り。斯くの如き貴重なる我が國の研究を集録し加ふるに世界に於ける斯學並に其の關聯せるものの記録を集載せる邦文を以てせる年報の發行は、我が香料化學並に工業界の大勢より其の必要を筆者は痛感せり。同時に筆者は之を企てんことを欲したりき。然れども企つる事早けれどもこれを實行する事仲々難事にして漸く昨冬畏れ多くも皇太子殿下御生誕の慶びを表徴せんが爲當社紀念事業として本年報出版の事を決し、又本社が香料化學並に工業界へ對する奉仕の一端を示さんことを欲せり、而して本年報は 1933 年過去大體 1 ケ年の本邦に於ける業蹟を集録し世界に於ける斯界發達の大勢を紹介し併せて其の商況の一端を報告せんことを。本年報着手より發行に至る迄の日淺く且余等の不敏なる爲文獻の脱漏、抄録の不備等少なからざるべし。固より年號を重ねるに共に漸次改善を期すに雖も尙及ばざるを恐る、此點に就きて特に同學諸士の忠言並に助力を切願して止まざる次第なり。

昭和 8 年度

本邦香料化學研究業蹟抄録

I. 精油成分

アブラギク花の精油成分研究 (第 1 報)

アブラギク花を水蒸氣蒸溜に附し未乾燥品にて約 0.45%, 風乾品にて約 0.8% の精油を得、青綠色佳快の香氣を有す。 d_4^{20} 0.9283, n_D^{22} 1.4622 $[\alpha]_D^{20} + 8.68^\circ$, S.Z. 6.6, V.Z. 36.5, 醋化後の V.Z. 175.5. 原油より F. 185~186° のセミカルバゾンを生じ、NaHSO₃ を振盪するも結晶析出せず、酸性物質として少量のバルミチン酸を $K_{P.10}$ 70~72° なる液狀物質 3% を得たり。フェノール物質としては暗褐色クレオソート様香氣を有する液狀のもの 2% を得たるに過ぎず。本原油を數回減温蒸溜して次の 3 溜分及び蒸溜殘渣 (D) (2%) を得たり。

(A) $K_{P.10}$ 75~76° (30%), (B) $K_{P.10}$ 92~94° (10%), (C) $K_{P.10}$ 145~150° (3%).

(A) は菊花固有の芳香を有し常温にて KMnO₄ を脱色せず、暫時放置するか或は加熱によりて脱色す。接觸還元によりて水素を吸収せず、セミカルバゾン C₁₁H₁₉ON₃, F. 185~186° を與へ、之を稀硫酸にて分解し回收精製せるものは $K_{P.10}$ 75~76°, K_P 195°, d_4^{20} 0.9132, n_D^{20} 1.4496, $[\alpha]_D^{20} + 15.18^\circ$, オキシム及び NaHSO₃ の化合物を得ず。KMnO₄ の酸化により少量の油狀物を得たるのみ、Br 附加體も結晶せず。p-ニトロ・フェニル・ヒドラゾン C₁₆H₂₀O₂N₃, F. 134~135°, 及び 2, 4-ジニトロヒドラゾン C₁₆H₂₀O₄N₄, F. 115~116° を生ず。C₁₀H₁₆O なるケトンに一致するも α -, β - ツョーンに其性質を稍異にせるを以て著者は之に "Chrysanthon" を命名せり。(B) は d_4^{20} 1.476, $[\alpha]_D^{20} + 3.28^\circ$, C₁₀H₁₆O に該當し接觸還元により一分子の H₂ を吸収し Na を常温にて劇しく反應し暗褐色軟塊となる。無水フタル酸エステルを生ぜず、フェニル・イソチアネートには對應するフェニル・カルバミン酸エステルを得ずして F. 235° なるジフェニル・ハルンストッフを得。又通常の方法にては完全に醋化されず、之等の事實より第三級アルコールに屬する双環性モノ・アルコールならんかと思像し、更に活性水素の定量を行ひ約 0.5 箇に相當する CH₃ を發生せしこと

より本油はアルコール化合物と推定して可なりとせり。(C)は青緑色濃稠の液体, d_4^{20} 0.9723, n_{D20} 1.4990, 色調よりアズレンの存在を豫想し分離せんとするも好結果を得ず。(D)蒸溜残渣を酒精より精製し F. 51~52°, n_{D56} 1.4326, 白色結晶, 分析の結果 C_nH_{2n+2} に相当し Tetrakosan $C_{24}H_{50}$ に該当するものならん。(高橋武勇: 日化 1933, 54, 843~851)

タイワンイヌカウジユの精油

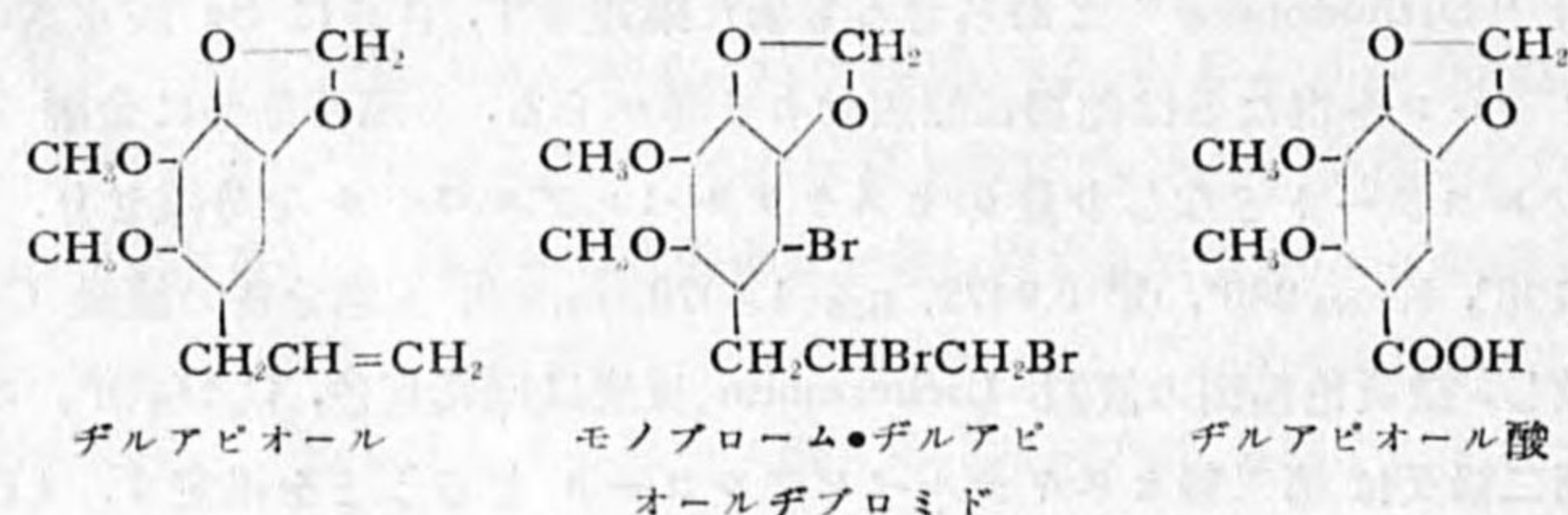
タイワンイヌカウジユ (*Orthodon lanceolatum*, Kudo) を蒸溜して 0.8% の精油を得たり。其組成は (1) 低沸點部: チネオール 57%, α -ピネン痕跡, "Orthodene" 7%, リモネン 12%。(2) 中沸點部: d-リナロール 15%, テルペン・アルコール・エステル 1%。(3) 高沸點部: α -カリオフィレン 4%, "Orthodonene" 2%, セスキテルペン・アルコール 2% なり。実験: 試料は臺北州文山郡新店庄及び深坑庄に野生せる(高さ 1.5~2 尺)ものにして苔を有するものも有せざるものもあり。採集の翌日蒸溜せば收率 0.8%, 陰干して採油すれば夫々約 0.56% (陰干二日後), 0.48% (陰干三日後) の精油を得たり。又臺北州新莊郡觀音山方面の開花中のものを翌日蒸溜して 0.70% の精油を得たり。採集の翌日採油したる油分は微黄色, 強きチネオール様の香氣を有し, 次の性質を有す。 d_4^{20} 0.8945, n_{D30} 1.4649, $a_D^{20} + 9.76^\circ$, S.Z. 0, E.Z. 8.7, 醋化後のアセチル價 34.2, $FeCl_3$ によるフェノール反應を有せず, Schiff 試薬を呈色し, Tollens 試薬を還元す。以上の數種の油分を合し成分を検索せり。原油を蒸溜し溜分 $K_{P.18}$ 85° 以下よりチネオールをチネオール・レゾルチン(再結晶して F. 90°, 針狀結晶)にして分ちチネオール酸 (F. 204~206°, 分解す) として證明せり。チネオール以外のテルペン分を分溜し, $K_{P.19}$ 55~56° 溜分は物理的恒數及び鹽酸ピネン, リモネン・デヒドロクロリドをつくり α -ピネンの存在を認めたり。溜分 $K_{P.16}$ 62~64° はベツクマン・クロム酸酸化剤に安定なり。再溜して $K_{P.757}$ 168~170° (補正) の溜分は d_4^{20} 0.8430, n_{D30} 1.4670, $a_D^{20} + 32.60^\circ$, にして $C_{16}H_{16}$ F₁ と F₂ の混合物の如し, 之を $KMnO_4$ にて酸化し F. 129~130° (水より) なるケトカルボン酸 $C_{16}H_{16}O_3$ を得たり, セミカルバズンは F. 116~118°。此ケトカルボン酸をヒポプロミド(次亞臭素酸鹽)にて酸化すれば F. 76~77° なる Br₁ を含有するブroom・ヂカルボン酸 $C_8H_{11}O_4 Br$ を得, この

溜分の新テルペンを含有せるは明かなるも構造確定に至らず, 双環性にして旋光性を有す。著者は之に "Orthodene" と命名せり。溜分 $K_{P.19}$ 68~70° は d-リモネン・四臭化物 F. 103~104°, リモネン・ α -ニトロクロリド F. 108~109°, リモネン・ニトロル・ベンヂルアミン F. 92~93° をつくり, リモネンを確認せり。テルペン溜分以上の部分は減壓蒸溜し溜分 $K_{P.50}$ 94~95°, K_P 189°, d_4^{20} 0.8632, n_{D20} 1.4570, $a_D^{20} + 14.36^\circ$, はフェニルウレタン F. 66~67°, α -チトリル・ β -ナフトシンコニン酸 F. 200~201° (分解) をつくり, d-リナロールなるを證せり。セスキテルペン部の主溜分は $K_{P.5}$ 107~109°, K_P 158°, d_4^{20} 0.8955, n_{D20} 1.4940, $a_D^{20} - 4.48^\circ$, $C_{15}H_{24}$ に一致す, しかるにこのものはセスキテルペンの混合物にして Se にて脱水素すれば少量のオイダレンを得, オイダレン・ピクラー F. 88~91.5° として證明せり。又ニトロクロリド F. 75° ($CHCl_3$ より精製, 分解), α -カリオフィレン・ニトロル・ベンヂルアミン F. 127~129° を製し, α -カリオフィレンの存在を確認せり。更に加水して α -カリオフィレン・アルコール F. 114~117°, (フェニルウレタン F. 179~181°) を得たり。この際加水せざる油分は K_P 254°, d_4^{20} 0.9017, n_{D20} 1.4947, $a_D^{20} - 13.28^\circ$, ニトロジト F. 152~154° (淡青色針狀結晶) なり。この新セスキテルペンに著者は "Orthodonene" と命名せるも未だ確證せず, さきに Se 脱水素に依りてオイダレンを得たるは此物に原因せりと考へらる。高沸點部に金屬 Na を加へアルコラートとせし少量のセスキテルペンアルコールを分離せり。 $K_{P.3}$ 134~138°, $K_{P.764}$ 280°, d_4^{20} 0.9472, n_{D30} 1.4970, $a_D \pm 0$, 元素分析の結果 $C_{15}H_{24}O$ に一致し, 微黄色粘稠の液体, Liebermann 反應は暗紫褐色, $C_{15}H_{24}OF_2$ なる双環性第二級又は第三級セスキテルペンアルコールなることを推定す。(藤田安二: 日化 1933, 54, 1181~1187)

タイワンヒメジリの精油

タイワンヒメジリ (*Orthodon formosanum*, Kudo) は臺灣北部に自生する唇形科の植物にしてタイワンイヌカウジユに極めて近似す。臺北州文山郡景尾方面産のもの(全草 2~2.5 尺, 開花前の苔を有するもの)を水蒸氣蒸溜をなし精油 0.14% を得たり。橙黄色にしてチネオール臭全くなく弱きサフロール臭を有し d_4^{20} 1.0309, n_{D20} 1.5105, $a_D^{20} - 5.28^\circ$, S.Z. 0.90, E.Z. 10.6, 醋化後のアセ

チル價 26.4, FeCl_3 によるフェノール反應陰性, シッフ試薬を呈色し, Tollens 試薬を還元, 微量のアルデヒドを有す. 分溜の結果テルペン, テルペンアルコール等の溜分殆どなし. セスキテルペン溜分は Liebermann 反應暗褐色, Se により脱水素せず. ニトロザート (F. 166~167°, 分解), ニトロクロリド (F. 178°, 分解, 無色結晶) をつくり α -カリオフィレンなることを確認せり. 高沸點部の主溜分, K_P 287°, d_4^{20} 1.1434, $n_{D_{20}}^{20}$ 1.5252 はデルアピオール (Dillapiol) に一致す. 中性にして強く冷却するも結晶せずモノブローム・デルアピオール・ジプロミド, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_4$ は F. 109.5~110.5° (アルコールより), 針狀結晶なり. KMnO_4 にて酸化せばデルアピオール酸, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$ 針狀結晶 (F. 150~151°) を得. アルコール性加里にて異性化し 2 溜分に分つ. (1) $K_{P,757}$ 294°, d_4^{20} 1.1568, $n_{D_{30}}^{30}$ 1.5434 よりはデル・イソアピオール・トリプロミド (F. 115~115.5°), デルイソアピオール・ジプロミド, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{CHBrCHBrCH}_3$ (F. 105~106°) を得てデルイソアピオールを確認せり. (2) $K_{P,757}$ 290°, d_4^{20} 1.1422, $n_{D_{30}}^{30}$ 1.5344 よりはエトキシ・デルイソアピオール・ジプロミド $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{Br-CH(OC}_2\text{H}_5\text{)CHBr-CH}_3$ (F. 81~82.5°, 針狀結晶) を生成せしめたり. デルアピオールは原油の 65% に相當す. (藤田安二: 日化 1933, 54, 1180~1190).



緑茶の香の研究 (第 1 報)

緑茶原料生葉, 蒸熱茶葉及び緑茶の精油につき研究せり. (1) 茶生葉の香氣成分. 宇治地方産玉露用, 一番茶用及び二番茶用原料生葉を熱湯に浸し, 減壓蒸溜して得る溜出水より粘稠性の強き茶生葉の香 (青草臭) の油狀物を得たり. 收油率は玉露用及び一番茶用生葉 0.014%, 二番茶用生葉 0.007%, この粗製精油の約 1/2~2/3 は K_P 157~159° にて溜出し, この部分は生葉の香ある無色の液體にして再溜せば K_P 157~158° となり, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ に相當す. α -ナフチルウ

レタン F. 68°, 4-沃度デフェニルウレタン F. 158° にして接觸水素添加すれば $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ となる, これは上記のものに香を異にし 4-沃度デフェニルウレタン F. 156° にして n-ヘキサノールに一致す. 又 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ をオゾン酸化して得たる酸の p-沃度フェナチルエステルは F. 97~98° にしてプロピオン酸の生成を認めたるが故に粗製精油の大部分を成すアルコールは β, γ -ヘキセノールなるを確認せり. 此アルコールの收量は生葉に對して玉露用及び一番茶用生葉にては 0.006%, 二番茶用生葉にては 0.004% なり. 次に β, γ -ヘキセノールを分溜せる残渣を分溜し, $K_{P,4}$ 60~120° に溜出する黄色油を得たり (生葉精油の約 1/5~1/6 に相當す), 最後の残渣は樹脂化す. $K_{P,4}$ 60~120° の部分よりは確定的なる化合物を得ず. (2) 蒸熱茶葉の香氣成分. 緑茶製造の第 1 工程にして生葉を約 10~20 秒間 100° の水蒸氣にて蒸熱した物を上記生葉の場合と同様に處理せしが粗製精油の收量 0.0007% に過ぎず, 強き β, γ -ヘキセノールの香を有するも, 生葉より得たるものに比し青草臭弱く β, γ -ヘキセノールがこの工程にて散逸せるためなるべし. (3) 緑茶の香氣成分. 緑茶製造の際の屑茶 10 Kg に對して熱湯 50~60 l を加へ 30 分間 90° に保ちたる後減壓蒸溜し溜出し来る白濁水より褐色粘稠性油狀物を得たり, 收油率は再製茶屑にて 0.002% 玉露茶屑にて 0.004%, 一種の強き不快臭あり (稀薄ならば緑茶臭), FeCl_3 の呈色反應無く, β, γ -ヘキセノールの香をも有せず. 減壓分溜すれば約 2/3 は $K_{P,4}$ 80~160° にて溜出し, $K_{P,4}$ 160° 以上は香に關係なき蠟質物なり. $K_{P,4}$ 80~160° 部を更に減壓分溜すれば 2/3 は $K_{P,4}$ 100° 以下にて溜出し 残りの 1/3 中 $K_{P,4}$ 120~140° の部は緑茶臭極めて薄く, 緑茶の本體は $K_{P,4}$ 100° 以下にて溜出する部分に存在するを認む. この部分を再溜し $K_{P,4}$ 60° 以下の少量溜出する部分は強き一種の香を有す, 次に $K_{P,4}$ 60~70° 及び $K_{P,4}$ 70~80°, 最後に $K_{P,4}$ 80~100° の部分最も溜出量多きも香弱し. 高沸點の溜分はメタノールに溶解難き無臭の油狀物にして分析結果よりセスキテルペンなりと推定せらる. (武居三吉, 酒戸彌二郎: 理研報 1933, 12, 13~21)

ポンカン葉油の研究

臺灣産ポンカン (椪柑) *Citrus poonensis*, Hort の緑葉を水蒸氣蒸溜に附し緑褐色のポンカン葉特有の香氣を有する精油を得. 收率約 0.23% にして, d_4^{20}

0.8434, n_{D20} 1.4732, $\alpha_D^{20} + 41.9^\circ$, S.Z. 0.5, E.Z. 8.0, アセチル化後の E.Z. 88.5, エステルは醋酸リナロールとして 2.8%, 遊離アルコールは 27% なり. 原油を 1N-KOH 溶液にて抽出して酸及びフェノール混合物(原油の 0.3%) を分離し, 更に NaHSO_3 飽和溶液を振盪してアルデヒド(肉桂アルデヒドの香氣を認む)及びケトンを分離せる後二回減壓分溜して粗テルペン部 ($K_{P.20}$ 100° まで) を得, 之を金属 Na に加熱してアルコール及びエステルを固定せしめ減壓蒸溜にて不反応油分を溜出せしむ. かくして得たるテルペン部は原油に對し 56% なり. テルペン部の検索: テルペン部を常壓分溜し溜分 $K_{P.156}$ 156~168° を Wallach 法により KMnO_4 にて酸化してピネン酸を得, α -ピネンを含む事確實なり. 溜分 $K_{P.156}$ 156~166° には尙カンフェンの香氣を有す, Bertram-Walbaum 法によりイソボルネール・アセタートを製し加水分解せるもののフェニルウレタン F. 135~140° にしてイソボルネオール・フェニルウレタンに一致す. α -ピネンより得たる疑ひあれど原油中の α -ピネンの含率少なれば寧ろカンフェンの存在を主張するものなりとせり. 溜分 $K_{P.166}$ 166~178° を常壓にて再溜し溜分 $K_{P.174}$ 174~175° (n_{D20} 1.4720, d_4^{20} 0.8342, $\alpha_D^{20} + 2.7^\circ$) 及び溜分 $K_{P.175}$ 175~176° (n_{D20} 1.4737, d_4^{20} 0.8377, $\alpha_D^{20} + 2.5^\circ$) の兩溜分よりデベンテン四臭化物 F. 126° を得てデベンテンの存在を認め, 尙同時に上記兩溜分より F. 146° の四臭化物を得たるも確定するに至らず. テルペン溜分 $K_{P.173}$ 173~176° (n_{D20} 1.4744, d_4^{20} 0.8335, $[\alpha]_D^{20} + 3.26^\circ$, $\alpha_D^{20} + 2.71^\circ$) 及び溜分 $K_{P.176}$ 176~178° (n_{D20} 1.4765, d_4^{20} 0.8399, $[\alpha]_D^{20} + 2.24^\circ$, $\alpha_D^{20} + 1.87^\circ$) より α -テルピネン・ニトロデト F. 155° を得, 又 Wallach 法により KMnO_4 にて酸化し γ -テルピネン・エリスリトール, F. 235° 及び α , α' -デオキシ・ α -メチル・ α' -イソプロピル・アデピン酸, F. 187~189° を得て α -テルピネン及び γ -テルピネンを確證せり. 前述 α -ピネン検索に際し $K_{P.156}$ 156~168° の溜分を KMnO_4 にて酸化せる際の不反応油分を更に KMnO_4 にて酸化し, 最後迄残りし不反応油を減壓蒸溜して得らるる主成分 $K_{P.128}$ 88~91°, d_4^{20} 0.8378, $\alpha_D^{20} + 2.28^\circ$ は p-シモールの臭氣あり, 之を常法により KMnO_4 を以て酸化し, p-オキシイソプロピル安息香酸 F. 154~157° を得て p-シモールの存在を確證せり. テルペンアルコール及びエステル部の検索: 先にテルペン部分離に際し Na を以て固定したる部分を分解し, 之よりアルコールのみを取り三回減壓分溜を行ひたり, その内溜分 $K_{P.11}$

89~90° (n_{D20} 1.4625, d_4^{20} 0.8663, $\alpha_D^{20} + 14.84^\circ$, $K_{P.768}$ 198°) 及び溜分 $K_{P.11}$ 90~91° (n_{D20} 1.4636, d_4^{20} 0.8723, $\alpha_D^{20} + 14.82^\circ$, $K_{P.768}$ 198°) は d-リナロールなり. フェニルウレタン F. 66°, クロム酸にて酸化しチトラールを得. その他第一級アルコールは認めず, 故にエステル部を構造するものは d-リナリル・アセタートにして結合酸の部は醋酸のみなり. 高沸点部の検索: 原油より粗テルペン部を分溜に依りて除きたる残部を三回分溜し成分を検索したり. 溜分 $K_{P.5}$ 92~95° ($K_{P.759}$ 206°, d_4^{20} 0.9254, n_{D20} 1.4836, $\alpha_D^{20} + 16.36^\circ$) 及び $K_{P.5}$ 95~100° ($K_{P.759}$ 225°, d_4^{20} 0.9313, n_{D20} 1.4846, $\alpha_D^{20} + 14.64^\circ$) は比重, 屈折率, 分子屈折等よりメンテノールの一異性體なるべし. α -テルピネオールを酸化してトリ・オキシテルパンを得ると同様處理をなしたる生成物より F. 116~117° の針狀結晶を得たり, 此物は β -テルピネオール-4 を同様に酸化して得らるる 1, 2, 4-トリ・オキシテルパンの含水物 $\text{C}_{10}\text{H}_{17}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ F. 116~117° に一致するも確認せず. 溜分 $K_{P.5}$ 115~133° は混在するアルコールを Na に加熱して除去したる後分溜す. この主溜分 $K_{P.5}$ 127~130° ($K_{P.766}$ 258°, d_4^{20} 0.9066, n_{D20} 1.5012, $\alpha_D^{20} - 6.76^\circ$) は双環性セスキテルペン $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{F}_2$ なり. 溜分 $K_{P.5}$ 145~165° ($K_{P.759}$ 278°, d_4^{20} 0.9266, n_{D20} 1.5098) 及び溜分 $K_{P.5}$ 165~185° ($K_{P.759}$ 281°, d_4^{20} 0.9339, n_{D20} 1.5107) は元素分析, 物理的性質より考ふるにセスキテルペンアルコールを主成分とし, 之にセスキテルペンの混在したるものなり, 蟻酸にて脱水操作を行ひたるも殆ど脱水行はれず, 故に第一級或は第二級アルコールなりと推定す. さきに $K_{P.5}$ 115~133° よりセスキテルペンを精製する際に Na と結合したる部分より再生せしめたるアルコールを硫黄脱水素操作に附し, その結果として得たる液狀生成物のピクラーは F. 114~115° にしてカダレン・ピクラーに一致し, 従つてセスキテルペンに混在したるセスキテルペンアルコールはカダレン型の母核を有するを知れり. 葉油の初期溜出物: ボンカン葉油の蒸溜の際の廢氣を -10° の冷却器中に導きて得たる液體はアセトン及び發煙鹽酸による呈色反應陽性にしてフルフロールの存在を推定せり. 不安定なるテルペンの存在: 原油の旋光度 $\alpha_D^{20} + 41.9^\circ$ なるに上記の結果を見ればテルペン部以上の部分は右旋光度大ならず. 故にテルペン部に右旋光度大なる物の存在する要あり, 而してテルペン部の各溜分は何れも殆ど不旋光性にして且その成分は不旋光性のものなり. 依りて原油中に右旋光度大なる且不安定なるテルペンを含

み、分離操作中に熱にて變化したる事なる。原油は初め $+41.9^\circ$ なりしものが 6 ヶ月後に $+39.60^\circ$ に減少したり。之を CO_2 氣流中にて減壓分溜の結果テルペン部の主溜分として單環性テルペン $K_{P.10} 72\sim 74^\circ$, $d_4^{20} 0.8417$, $n_{D20} 1.4690$, $\alpha_D + 62.52^\circ$ を得たり。此物は d - α -フェランドレンに似たれども更に不安定なるテルペンなるが如し。(加福均三, 池田鐵作, 藤川政一: 日化 1933, 54, 300~310)

酸柑皮油につきて

未熟酸柑果皮(酸柑は虎頭柑 *Citrus Kotokan*, Hayata の一種)を蒸氣蒸溜に附し微綠色螢光, レモン油様快香油(收率 0.98%)を得, $d_4^{20} 0.8480$, $n_{D19} 1.4790$, $\alpha_D + 91.21^\circ$, S.Z. 0, E.Z. 2.22, アセチル化後のアセチル價 14.81。成熟果皮油は收率 1.57%, $d_4^{20} 0.8460$, $n_{D15} 1.4716$, $\alpha_D + 92.4^\circ$, S.Z. 0, E.Z. 6.25, アセチル化後のアセチル價 12.70。分溜す。(1) テルペン溜分 $K_{P.9} 51\sim 53^\circ$ ($d_4^{20} 0.8480$, $n_{D12} 1.4760\sim 1.4769$, $\alpha_D + 93.8^\circ\sim +97.3^\circ$) より NaHSO_3 にて微量の油状アルデヒド(エナントール様臭氣を有す)を除去せる後分溜を反覆す。初溜分はピネン様臭氣を有するも確認せず。 $K_P 176.8\sim 177.5^\circ$ ($d_4^{20} 0.8450$, $n_{D24} 1.4738$) は四臭化物 F. $104\sim 105^\circ$, $[\alpha]_D^{20} + 73.05^\circ$; ニトロクロリド F. $105\sim 106^\circ$ にして d -リモネン含有す(約 95% に相當す)。テルペン溜分を更に精溜し $K_P 176\sim 177^\circ$ ($d_4^{20} 0.8520$, $n_{D20} 1.4732$, $\alpha_D + 83.6^\circ$) よりニトロチト F. $153\sim 154^\circ$, KMnO_4 にて酸化して α , α' -デオキシ- α -メチル- α' -イソプロピル・アジピン酸 F. $184\sim 185^\circ$ 及び之よりデラクトン F. $71\sim 72^\circ$ を得て α -テルピネンの存在を確め, 尙 KMnO_4 による酸化生成物よりセミカルバゾン F. $204\sim 205^\circ$ を得て β -フェランドレンの存在を推察せり。テルペン部精製の際の Na -化合物より $K_{P.7} 92\sim 93^\circ$, $d_4^{20} 0.9410$, $n_{D15} 1.4753$, $[\alpha]_D^{20} + 43.57^\circ$ を得, α -テルピネオール・フェニルウレタン F. $112\sim 113^\circ$ (酒精より)をつくり α -テルピネオールを確認せり。(2) $K_{P.8} 53^\circ$ 以上の部分は 5% 硫酸にて鹽基性物質を分離しそのアセチル誘導體 F. $114\sim 115^\circ$ (酒精より)にして n -メチル・アンスラニル酸メチルエステルの痕跡の存在を推定す。鹽基性物質を除去せる油は NaHSO_3 溶液にてアルデヒドを分離し分溜す。 $K_{P.3} 54\sim 56^\circ$ ($d_4^{20} 0.8258$, $n_{D15} 1.4205$, $\alpha \pm 0$) はセミカルバゾン F. $99\sim 100^\circ$; ナフトシンコニン酸 F.

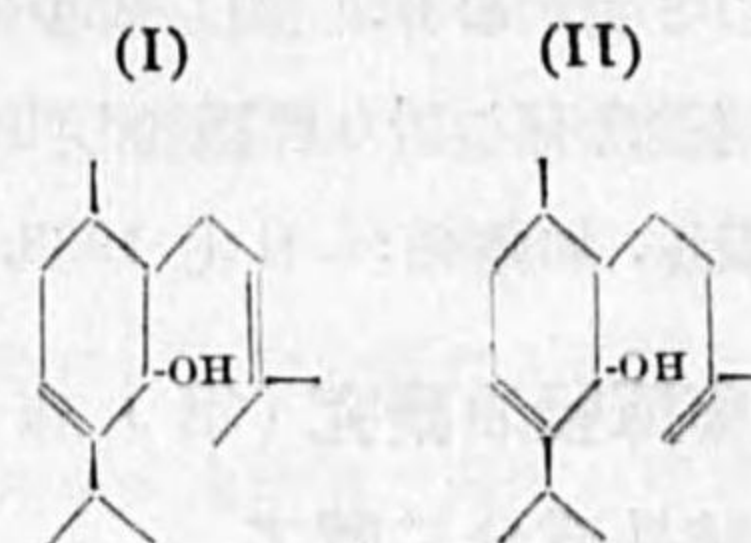
$234\sim 235^\circ$ (醋酸より), 即ちオクチルアルデヒドなりと決定す。 $K_{P.7} 88\sim 95^\circ$ を再溜せば主溜分 $K_{P.15} 119\sim 123^\circ$ ($d_4^{20} 0.9093$, $n_{D24} 1.4837$) は微黄色を呈しチトラール, デチルアルデヒド等に類する強き香を有す。臭素を吸収するが故に不飽和アルデヒドなり。之より得たるナフトシンコニン酸は F. $231\sim 232^\circ$ (氷醋酸より), 微黄色針状結晶にして之等の物理恒數及び分析値より $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ なりと考へらる。デオレフィン・アルデヒドなりとしたり。次に高沸點部より鹽基性物質及びアルデヒドを除去せる油(微黄色, ベルガモット様香氣を有す)を蒸溜に附し, $K_{P.9} 94\sim 122^\circ$ の溜分を鹼化して得たるアルコール混合物を更に分溜す。 $K_{P.14} 118\sim 120^\circ$ ($d_4^{20} 0.9099$, $n_{D24} 1.4863$, $\alpha \pm 0$, ローズ油様香氣あり)はその醋酸エステル ($K_{P.10} 116\sim 120^\circ$, $d_4^{20} 0.9120$, $n_{D24} 1.4916$, E.Z. 248.5), 無水クロム酸酸化生成物たるナフトシンコニン (F. $230\sim 231^\circ$) 及び分析により $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ なるデオレフィン系第一級アルコールにして酸柑皮油に對し含有量 1% 以下なり(酸柑皮油の主香成分の一なり)。鹼化後前記アルコールを除去せるより以上の高沸點部 ($K_{P.13} 134^\circ$ 附近)に少量の結晶 (F. $133\sim 134^\circ$, エーテルより)を認めたるも(成熟果皮油にはなし)確認せず。上記鹼化に於て得らる。酸はカコデル反應により醋酸の存在を認めたるのみ。果皮油より得たる酸性物質は主溜分 $K_{P.10} 54\sim 57^\circ$ なるも之以上精査せず。(瀬邊惠鑑: 日化 1933, 54, 973~981)

芳樟抽出油の成分研究

臺灣に於ける樟腦工業の主要材種たる芳樟 (*Cinnamomum Camphora* var. *glaucescens*, Alex. Brown) 一名臭樟, 樹齡 52 年徑 1 尺 5 寸乃至 7 尺 5 寸のもの割片 1255.3 Kg を酒精 (95%) 2501 を用ひ $20\sim 25^\circ$ にて 3 晝夜づゝひたし 3 回抽出を行ひ精油を分離す。抽出收率 2.97%。なほ残留する油あるを慮り抽出残渣を水蒸氣蒸溜に附したり。收率 0.24% 即ち合計 3.21% なり。抽出液より酒精を除去すればタンニン様黑色物質と抽出水と之に不溶なる油分の三層に分かる。油分は $d_4^{20} 0.9338$, $n_{D20} 1.4794$, $\alpha_D - 0.68^\circ$, S.Z. 9.35, E.Z. 19.60, アセチル化後の E.Z. 124.19 にして減壓蒸溜に附し揮發性部 ($d_4^{20} 0.9116$, $n_{D20} 1.475$, $\alpha_D + 0.40^\circ$, S.Z. 0.25, E.Z. 1.54, アセチル化後の E.Z. 106.22) と揮發性部に分ち, 揮發性部及び不揮發性部は各 5% 苛性曹達溶液と振盪して酸及び

フェノールを分離し、揮発性油分は更に酸性亜硫酸曹達飽和溶液を振盪してアルデヒドを分離したる後減壓分溜し各成分を検索す。テルペン溜分 ($K_{P,10}$ 50~75°) は極少量なり。 $K_{P,10}$ 88~92° (d_4^{20} 0.8883, $n_{D,20}$ 1.4602, $\alpha_D^{20}+1.04^\circ$), $K_{P,10}$ 92~95° (d_4^{20} 0.8911, $n_{D,20}$ 1.4612, $\alpha_D^{20}+1.04^\circ$), $K_{P,10}$ 95~100° (d_4^{20} 0.9012, $n_{D,20}$ 1.4643, $\alpha_D^{20}+2.80^\circ$) の 3 溜分はリナロールと樟腦の混合物にして、リナロール約 60%, 樟腦約 25% ($KMnO_4$ 法にて定量) なり。 $K_{P,10}$ 110~115° (d_4^{20} 1.0118, $n_{D,20}$ 1.5046, $\alpha_D^{20}-1.40^\circ$), $K_{P,10}$ 115~120° (d_4^{20} 1.0611, $n_{D,20}$ 1.5237, $\alpha_D^{20}+1.60^\circ$) の 2 溜分は殆んどサフロールよりなる。 $K_{P,10}$ 120~140° 溜分を再分溜して得たる溜分 $K_{P,10}$ 127~129° (d_4^{20} 0.9406, $n_{D,20}$ 1.5021, $\alpha_D^{20}+26.00^\circ$) はセスキテルペンを主成分とし、双環性なり。硫黄にて脱水素レピクリン酸鹽を製すれば橙色針状結晶 $F. 115^\circ$ にしてカダレン・ピクラートに一致し、カダレン型セスキテルペンなり。フムレン・ニトロザート $F. 159.5^\circ$ を與へフムレンも混在す。 $K_{P,10}$ 140~150° ($K_{P,75}$ 269~270°, d_4^{20} 0.9333, $n_{D,20}$ 1.5005, $\alpha_D^{20}+26.00^\circ$) 溜分は臭素数測定により不飽和鎖 2 個を有し單環性セスキテルペンアルコール $C_{15}H_{26}OF_2$ なり、之に鹽酸瓦斯を作用せしむれば水はデヒドロクロリド $F. 117^\circ$ を與へカヂネン・デヒドロクロリドに一致す、硫黄脱水素を行ひたる物のピクリン酸鹽は $F. 115^\circ$ にしてカダレン・ピクラートなり。第一級アルコール定量試験、無水フタル酸とのエステル化試験、フェニルウレタン生成試験等により第二級アルコールなるを知る。オゾン附加體を分解してアセトンをアセトン-p-ニトロフェニルヒドラゾン $F. 148^\circ$ にして検出し、フクシン亞硫酸反應及びフォルムアルデヒド・ヂメドン附加體 $F. 187\sim 188^\circ$ にしてフォルムアルデヒドを検出せり。本セスキテルペンアルコール $C_{15}H_{26}O$ をパラジウム黒を觸媒として水素添加し $K_{P,10}$ 144~146°, d_4^{20} 0.8966, $n_{D,20}$ 1.4780, $\alpha_D^{20}-1.80^\circ$ なる $C_{15}H_{30}O$ に少量の $C_{15}H_{30}$ を混在せりと思はるゝ物を得。又此のセスキテルペンアルコールを無水蟻酸にて脱水後分溜し主溜分として $K_{P,10}$ 128°, d_4^{20} 0.9087, $n_{D,20}$ 1.5056, $\alpha_D^{20}+26.60^\circ$ を得、之を鹽酸瓦斯に處理しカヂネン・デヒドロクロリド $F. 117^\circ$ を與ふ、即ち容易に作環してカネヂン型に變ず。硫黄脱水素を行ひて得たる脱水素物のピクリン酸鹽は $F. 115^\circ$ にしてカダレン・ピクラートなり、脱水物に於てはそのオゾン附加體分解によりフォルムアルデヒド並にアセトンを検出せず。著者等は以上の實驗にて試料を使ひ盡したれば更に芳樟材抽出油より

本セスキテルペンアルコール溜分 $K_{P,10}$ 150~154°, d_4^{20} 0.9341, $n_{D,20}$ 1.5027, $\alpha_D^{20}+20.80^\circ$ を得、パラジウム黒を用ひ水素添加し得られたる飽和アルコール $K_{P,10}$ 152~154°, d_4^{20} 0.8984, $n_{D,20}$ 1.4779, $\alpha_D^{20}-2.00^\circ$ を更に沃化水素酸並に赤磷にて還元して得たるものを減壓分溜し主溜分を金屬 Na に處理して含有するアルコールを除去せるものは $K_{P,10}$ 161~164°, d_4^{20} 0.8690, $n_{D,20}$ 1.4746 にして不純なる炭化水素 $C_{15}H_{30}$ なりと認む。以上に依り本アルコールは (I) 式に相當し之が異性化したる (II) 式の如きものを混在するものならん。原揮発油分溜の $K_{P,10}$ 170~173° ($K_{P,75}$ 294~295°, d_4^{20} 0.9732, $n_{D,20}$ 1.5050, $\alpha_D^{20}+45.81^\circ$) 溜分は双環性第三級セスキテルペンアルコール $C_{15}H_{26}OF_1$ にして結晶性鹽酸附加體を得ず、硫黄脱水素を行ひカダレンを得、之をカダレン・ピクラート $F. 115^\circ$ にして確定せり。蟻酸による脱水生成物を分溜しその主溜分は $K_{P,10}$ 134°, d_4^{20} 0.9121, $n_{D,20}$ 1.5053, $\alpha_D^{20}+50.40^\circ$



にしてこの炭化水素 $C_{15}H_{24}F_2$ は硫黄脱水素操作にてカダレンを與へカダレン・ピクラート $F. 115^\circ$ にして検出せり。即ち本炭化水素はカネヂン型双環性セスキテルペンなるも結晶性誘導體を與へず原アルコール並に脱水生成物のオゾン附加體を分解するに生成物中のフォルムアルデヒドは呈色反應により検出し得るもそのヂメドン縮合物を得ず、アセトンは全く検出せず即ち原アルコールは分子團 $=C\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ を有せずして分子團 $=CH_2$ を有する如し。曩に原揮発油を KOH 溶液を振盪せる際の水溶液部を H_2SO_4 酸性に遊離せる酸及びフェノールを 5% 重炭酸曹達溶液にて處理して酸を除去し減壓蒸溜にて得たる液状フェノールよりオイゲノール・フェニルウレタン $F. 95^\circ$ をつくりオイゲノールを検出せり。芳樟抽出液より酒精を溜出したる際の水溶液部は之を蒸發濃縮して 2 種の結晶を得。水に比較的溶解度小なる無色柱状 $Zp. 320^\circ$ のものは $(CH_2O)_n$ にして多糖類の實驗式に一致す。(加福均三, 池田鐵作, 加藤亮: 日化 1933, 54, 311~323)

樟腦實精油に就て

本樟 (Cinnamomum Camphora) の種實を水蒸氣蒸溜に附して精油を得たり、

收率 1.0%, 種子は其の儘原型を存し居るため果肉中に含まる、精油なり。精油性質は d_{20}^{20} 0.9936, n_{D20} 1.4948, $\alpha_D^{20} + 26.20^\circ$, S.Z. 0, E.Z. 3.26, アセチル化後の E.Z. 15.35, 樟腦含量 50.35% なり。之を常壓分溜して樟腦を冷却法にて分離したる後テルペン溜分及び樟腦の沸點以上の溜分を減壓分溜せり。溜分 $K_{P.10}$ 65~74° (收量 3.10%) は d_{20}^{20} 0.8680, n_{D20} 1.4886, $\alpha_D^{20} + 39.60^\circ$, 双環性炭化水素にしてその値 α -ピネンに近似するも確證するに至らず。樟腦部分よりは更に樟腦を結晶として分離せり。溜分 $K_{P.10}$ 104~106° (約 30%) は d_{20}^{20} 1.0790, n_{D20} 1.5277, $\alpha_D^{20} + 0.88^\circ$ なる物理的性質及び其の香よりサフロールなること明かなり。但し尙少量の他成分を混在す。上述の如く樟實中には 1% の精油含有し居り樟腦として計算すれば 0.5% の樟腦を含有す。(加福均三, 池田織作, 加藤亮: 日化 1933, 54, 324~325).

松藤揮發油研究 (第 1 報) 松藤 (*Schizandra nigra maxim.*) 揮發油の一結晶成分に就て

松藤(一名うしぶだう)は木蘭科 (Magnoliaceae) に屬する落葉藤木にして芳香性の揮發油を含有するを以て浴場料に賞用せらる。長野縣産松藤を過熱水蒸氣蒸溜に附し 1.29% の黄色流動性特異の芳香を有する揮發油を得たり, その物理的恒数は d_{15}^{15} 0.8763, $\alpha_D^{15} - 5.78^\circ$, S.Z. 3.51, V.Z. 31.70, 醋化後の V.Z. 54.05 なり。本油を 10% Na_2CO_3 溶液, 次に 10% NaOH 溶液にて振盪して酸性物質と中性物質を得たるも共に微量なり。更に 30% NaHSO_3 液を振盪して固體附加體を分離し Na_2CO_3 液にて分解せるに F. 28° (メタノールより) の白色結晶を得たり (含有量本油の約 8%)。分析の結果 $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ に一致し, オキシム F. 56~57°, セミカルバゾン F. 123°, p-ニトロ・フェニルヒドラゾン F. 101~102° (黄色結晶性粉末分解し易きを得)。Beckmann クロム酸混合液にて酸化するに醋酸臭を認め, F. 28.8° なる酸を得たり。そのアニリドは F. 6.8°, 該酸の分析数 $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$ に一致し, ウンデチル酸なる事明かなり。仍て F. 28° なる結晶はメチルー n-ウンデチル・ケトンにして合成品と混融して之を確認せり。(仙石忠良: 藥學 1933, 53, 947~951)

伊豆縮砂の成分 (第 1 報) 精油成分に就て

伊豆縮砂は本邦暖地に野生する薑科植物 ハナメウガ *Alpinia Japonica* Miq.

の種子にして古來芳香性健胃薬に供せらる。之を水蒸氣蒸溜に附し流動し易き樟腦様香氣を有する精油 0.4~0.8% を得たり。(A) 帶黄褐色, d_{15}^{15} 0.9033, S.Z. 0, V.Z. 13.86, アセチル化後の V.Z. 48.95, $\alpha_D^{15} - 5.0^\circ$ (1/2 dm), メトオキシ數 0。(B) 帶藍色, d_{15}^{15} 0.9089, S.Z. 0, V.Z. 28.14, アセチル化後の V.Z. 67.72, $\alpha_D^{15} - 4.0^\circ$ (1/2 dm), メトオキシ數 0。原油を Na_2CO_3 溶液及び KOH 液を振盪し 1 種の脂肪酸ミフェノール性物質を分離せり。脂肪酸は F. 63°, 酸アミド F. 101° にしてバルミチン酸なり (原油中の含有量約 0.35%)。原料中よりバルミチン酸及びフェノール性物質を除去せる油を減壓分溜す。 $K_{P.24}$ 42~43.5° の溜分を再溜し β -ピネンに類するテルペン $K_{P.761.5}$ 164~169.5°, d_{15}^{15} 0.8649, $\alpha_D^{15} \pm 0$, n_{D22} 1.47446 を得; $K_{P.7.4}$ 43.5~100° の溜分は本油の主溜分なり。之を再溜し溜分 $K_{P.763}$ 170~175° ($\alpha_D^{15} - 6.2^\circ$) よりカンフル・セミカルバゾン F. 238° を生成せしめて樟腦の存在を確認し, 次にカンフル・セミカルバゾンを分離せる母液をアルカリ性となし水蒸氣蒸溜して精製せる油をレゾルチン水溶液に處理してチネオールを分離したり。其の恒数 $K_{P.755.5}$ 173°, d_{15}^{15} 0.9144, $\alpha_D^{15} - 2.4^\circ$ (1/2 dm), n_{D18} 1.45262 にしてチネオール・ヨドール F. 111°, チネオール・レゾルチン F. 79.4°, チネオール酸 F. 196° を生成してチネオールを確認せり。原料中のチネオール含量約 50% なり。 $K_{P.7.4}$ 100~120° の溜分は再三割温蒸溜し 1 種のセスキテルペンアルコール $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$, $K_{P.6.8}$ 105~106°, $K_{P.762}$ 246°, d_{15}^{15} 0.9296, $\alpha_D^{15} - 3.4^\circ$, n_{D11} 1.4876 を得たり。アセチル化, ベンゾイル化は困難なるも, Pd 化 BaSO_4 の存在下に水素氣流中にて接觸還元せばデヒドロ・セスキテルペンアルコール $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$, 無色透明液體, $K_{P.20}$ 133°, $K_{P.761}$ 245°, d_{15}^{15} 0.9102, $\alpha_D^{15} \pm 0$, n_{D18} 1.4754 を得。原油分溜の $K_{P.7.4}$ 120~150° は更に割温蒸溜す, 各溜分の V.Z. 34.59~51.85 にしてエステル存在を認め, 酒精加里液にて鹼化後アルカリ性のまゝ水蒸氣蒸溜により油分を分ち, 油分は更に Na 又は K と共に蒸溜し溜出分より 1 種のセスキテルペン $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, 無色透明液體, $K_{P.20}$ 139.5°, $K_{P.761}$ 263°, d_{15}^{15} 0.9195, $[\alpha]_D^{15} - 4.73^\circ$, n_{D18} 1.49762 を得, 分子屈折より双環性なるを知る。之を水素氣流中 Pd 化 BaSO_4 を觸媒とし接觸還元せばテトラヒドロ・セスキテルペン $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$, $K_{P.8.5}$ 97°, $K_{P.760.5}$ 242°, α_D^{15} 0.81762, $\alpha_D \pm 0$, n_D 1.4476 を得。Na 又は K と結合せるアルコラートは之を處理して 1 種のセスキテルペンアルコール $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$, 黄褐色粘稠の液體, $K_{P.7.3}$ 136.5°, $K_{P.762}$ 287°, d_{15}^{15} 0.9382, $[\alpha]_D^{15} \pm 0$,

n_{D18} 1.49478 を得たり。之を水素氣流中 Pd 化 $BaSO_4$ の觸媒にて接觸還元してジヒドロ・セスキテルペンアルコール $C_{15}H_{22}O$ を生成せり。曩にアルカリ性にて水蒸氣蒸溜に附したる殘液を稀硫酸酸性をなし、更に水蒸氣蒸溜するに一種の揮發性酸を得たり。カコヂール反應及び醋酸エチル反應により醋酸なることを知れり。仍て上記セスキテルペンアルコールは原油中醋酸エステルを形成せるものなり。次に帶藍色の原油に於ては高温溜分中特にアズレン様着色濃厚なるを以て著者の得たるセスキテルペンアルコールがアズレンに變化し易きを認め、原油分溜の $K_{P.7.4}$ 135~154° 溜分に Pd 炭を作用して温時充分反應せしめたる後濃磷酸を處理し割温分溜するに $K_{P.15}$ 170~178° の深藍色粘稠なる溜分を得たり。そのピクラーは F. 119° にして藍黑色針狀結晶なり。このピクラーをエーテルに溶解しアルカリ性をなし深藍色の油狀物質を得たり。本品の吸収スペクトルを測定せる結果ケツス・アズレンに殆ど一致せり。(木村雄四郎, 星森雄: 藥學 1933, 53, 794~807)

紅檜材精油の成分

臺灣阿里山産紅檜(樹齡 250 年)の材部を蒸氣蒸溜に附し稍粘稠赤色油を得(材の約 1.10%), d_4^{20} 0.9685, n_{D22} 1.5020, $\alpha_D^{20} + 4.76^\circ$, S.Z. 6.13, V.Z. 24.00, アセチル化後の V.Z. 196.4, $Z_{P.22}$ 66.7°。この原油より NaOH 溶液にて酸及びフェノールを分離せり。酸分の主溜分は $K_{P.7}$ 146~147°, $K_{P.764}$ 263~265°, n_{D25} 1.5010, d_4^{20} 1.0635, S.Z. 335.8, 僅かに臭素を吸収するのみ, $KMnO_4$ を褪色せず, $C_{10}H_{16}O_2$ 或は $C_{10}H_{14}O_2$ の組成を有するものと推定するも確認せず。フェノール分は 2 部分に分ち溜分 K_P 230~235° より結晶 F. 47~48° (石油エーテルより), ベンゾエート F. 71° を得てアリル・ブレンツカテキンに一致するを認めたり。溜分 K_P 270~274° より得る結晶は F. 127~128° (80% 酒精より) にしてこの酒精溶液は $FeCl_3$ 溶液により呈色せず, 鹽酸 1 滴を加へて綠色を認む。メトキシル基存せず。次に酸及びフェノールを除去せる油は分溜す。[テルペン類] $K_{P.5}$ 30° 迄を再溜し 2 溜分に分つ。(1) K_P 156~157.3°, d_4^{20} 0.8430, $\alpha_D^{20} + 39.30^\circ$ 。(2) K_P 157.5~159.5°, d_4^{20} 0.8434, $\alpha_D^{20} + 29.30^\circ$ 。(1) は水鹽化物 (F. 127~128°), 及び白色針狀のニトロクロリド(不安定)を與へ、(2) は加水してイソボルネオール(フェニルウレタン, F. 137°) なし夫々 d- α -

ピネン及び d-カンフエンの存在を確證せり。[ベニヒノール及びベニヒナール] $K_{P.5}$ 30~100° を鹼化後割温蒸溜す。溜分 $K_{P.10}$ 86~88° を $NaHSO_3$ 溶液にて分離したるアルデヒドは $K_{P.75}$ 86~88°, d_4^{20} 0.9391, n_{D17} 1.4992, Tollens 液を還元, Schiff 試薬にて着色, オキシム F. 64~65°, セミカルバゾン F. 214~215°, H_2O_2 にて透明に酸化し稀硫酸により生じたる白濁は $NaHCO_3$ に溶解す。 $C_{10}H_{14}OF_2$ なるアルデヒドにして著者はベニヒナール (Benihinal) と命名せり。溜分 $K_{P.10}$ 88~100° はエステル・フタル酸をつくり精製後鹼化す。主溜分は $K_{P.10}$ 96.3~97.7°, $K_{P.765}$ 216°, d_4^{20} 0.9790, $n_{D18.5}$ 1.4960, $\alpha_D^{20} + 46.80^\circ$, そのエステル・フタル酸 F. 107~108° (銀鹽 F. 88~90°), CrO_3 酸化により $K_{P.3}$ 87°, $n_{D15.5}$ 1.5000, d_4^{20} 0.9893, セミカルバゾンは F. 216°。即ち $C_{10}H_{16}O$ に相當する不飽和單環性第一級アルコールにしてベニヒノール (Benihinol) と命名せり。[ベニヒオール及び其酸化生成物] 先に鹼化後割温蒸溜せる $K_{P.10}$ 100~108° の溜分はエステル・フタル酸 (F. 123~125°, 石油エーテル・エーテル混合液より) (その銀鹽 Z_P 165°) としたる後加水分解し、主溜分は次の如し。

	$K_{P.10}$	K_P	d_4^{20}	n_{D21}	α_D^{20}
I	106~108°	234~235°	0.9776	1.4903	+23.15°
II	108~109°	234~235°	0.9776	1.4910	+22.00°
III	109~111.6°	235~237°	0.9779	1.4910	+25.00°

この各は同一のエステル・フタル酸 (F. 124~125°, $[a]_D + 4.55^\circ$, 銀鹽の Z_P 165°) を與へ、 $KMnO_4$ にて酸化し生成物の主溜分 $K_{P.7}$ 193~195° より針狀結晶 F. 175~175.5° (水より) を得。 CrO_3 にて酸化せば F. 110° (C_2H_5OH より) なる酸 $C_{10}H_{16}O_2$ 及び無色油狀のアルデヒド ($K_{P.95}$ 83~85°) を得。此アルデヒドは空氣中にて速かに前記の酸に變ず、セミカルバゾン F. 169°, $NaHSO_3$ 溶液に易溶、水に不溶、Schiff 試薬及び Tollens 試薬に鋭敏。この溜分のテルペンアルコールはエステル・フタル酸をベンゾール溶液より容易に生じ、酸化により炭素原子數に變化を來たさずしてアルデヒド及び酸を與へたる事より第一級アルコールなるべしと推知し、臭素の吸収微弱なること、 $KMnO_4$ に對し不活性なることは飽和體なることを證するものなり。組成が $C_{10}H_{16}O$ なりとすれば双環性的構造を有す。著者は此飽和双環性第一級アルコールをベニヒオール (Benihiol) と命名し誘導せられたるアルデヒド及び酸をベニヒアル (Benihial)

及びベニヒ酸を命名せり。ベニヒオールの脱水。(1) 50% 硫酸にて脱水し主溜分は $K_{P.757}$ 162~163°, n_{D27} 1.4693, d_4^{27} 0.8530, α_D 0. (2) 磷酸にて減壓下に脱水す。 $K_{P.760.8}$ 172.4~173.0°, d_4^{23} 0.8537, $n_{D21.5}$ 1.4730, α_D 0. (3) $ZnCl_2$ にて脱水す。 K_P 172~175°, d_4^{22} 0.8493, n_{D22} 1.4670。ベニヒオールのエステル類。蟻酸エステル: $K_{P.10}$ 107~108°, n_{D22} 1.4720, d_4^{22} 1.005, α_D^{22} 20.50°。醋酸エステル: $K_{P.10}$ 107~108°, n_{D22} 1.4680, d_4^{22} 0.9888, α_D^{22} +22.50°。安息香酸エステル: $K_{P.5}$ 161~162°, n_{D20} 1.5233, d_4^{20} 1.0289, α_D^{20} +15.0°。プロピオン酸エステル: $K_{P.10}$ 117~120°, n_{D22} 1.4685, d_4^{22} 0.9825, α_D^{22} +14.24°。ベニヒオールのメチルエーテル: $K_{P.11}$ 83~84°, n_{D20} 1.4638, d_4^{20} 0.9096, α_D^{20} +24.00°。ベニヒオールの鹽化物: $K_{P.10}$ 94~97°, d_4^{21} 1.007, n_{D21} 1.4860, α_D^{21} +11.0°。ベニヒオールの沃化物: d_4^{22} 1.2596, n_{D29} 1.5215, 90% アルコール, メチルアルコール及び氷醋酸に難溶, エーテル, 無水酒精, 四鹽化炭素及びベンゾールに可溶。ベニヒオールの還元。(1) 磷酸を用ひ減壓にて脱水し生成せる炭化水素を常温にて $PdCl_2$ を觸媒とし水素にて還元す。 K_P 162°, n_{D23} 1.4608, d_4^{22} 0.8449. (2) 前述の鹽化物を同様接觸還元す。 K_P 165~167°, n_{D21} 1.4648, d_4^{21} 0.8603. (3) 前記の沃化物の酒精加里液を $Pd-BaSO_4$ と共に水素氣中にて還元す(副反應にベニヒオールを生ず) $K_{P.753.4}$ 165°, $K_{P.45}$ 75°, d_4^{28} 0.846, n_{D28} 1.4550, α_D^{28} +7.50°。以上の結果ベニヒオールは脱水するか; ハロゲン化した後還元すれば $C_{10}H_{18}$ なる飽和炭化水素を得。而して $C_{10}H_{18}$ が飽和化合物なるがためには双環性構造を有すべきなり。乃ち $RCH_2OH \rightarrow RCH_2X \rightarrow RCH_3$ の如き變化をなしたりを認む。[ベニヒオールよりベニヒアルの生成]。ベニヒオールをベツクマンのクロム酸混合液を以て酸化して得らる。無色油状, $K_{P.95}$ 76~77.8°, d_4^{20} 0.9698, n_{D20} 1.4770, α_D^{20} +15.00°, $[a]_D^{20}$ +15.16°, +167.5°, セミカルバゾン F. 169°, フェニルヒドラゾン F. 122°。[α -テルピネオール]。第一級アルコールをエステル・フタル酸を以て分離せる残油を分溜し $K_{P.10}$ 94~100° より 1, 2, 8-トリオキシ・p-メンタン及びニトロソ・クロリドをつくり α -テルピネオールを確認せり。[セスキテルペン] 原油の $K_{P.5}$ 105~125° の溜分を金屬 Na と煮沸し最も純粹を考へらるる溜分の恒数は $K_{P.10}$ 130~131°, d_4^{21} 0.9232, n_{D21} 1.5097, α_D^{21} +40.2°。水鹽化物 F. 103~104°, 水沃化物 F. 117~118° (アセトンより), 水臭化物 F. 112~114° (アセトンより)。上記水鹽化物より再生せるセスキテルペンは $K_{P.10}$ 129~130°,

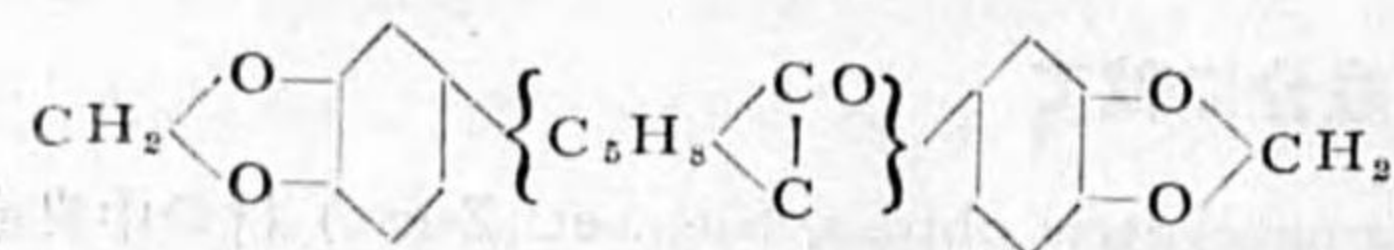
d_4^{21} 0.9191, n_{D21} 1.5074, α_D^{21} -10.32°, 之に再び HCl を作用せしめて得たる水鹽化物 (F. 103~104°, $[a]_D$ 0.) よりセスキテルペンを再生せば $K_{P.10.2}$ 130~139°, d_4^{21} 0.9160, n_{D21} 1.5060, α_D^{21} -48.00°。前述の最も純粹を考へらるる溜分を白金黒を接觸劑として水素還元したるものは $K_{P.10}$ 123~124.2°, $n_{D20.5}$ 1.4820, d_4^{21} 0.8860, α_D^{21} -9.52°, $C_{15}H_{24}F_2$ 。又脱水素して K_P 287~291°, n_{D20} 1.5820 を得。そのピクラー F. 115°, スチファナート F. 138~139°。以上よりこのセスキテルペンはカダリン核を有し共軛性なき2箇の二重結合を有するカヂネンに非ざる炭化水素なるを知り著者等はセスキベニヘン (Sesquibenihene) と命名せり。[セスキテルペンアルコール] (1) 第三級アルコール。原油の $K_{P.5}$ 130~140° を酒精加里にて鹼化せしに溜分 $K_{P.10}$ 149~152° は d_4^{18} 0.9818, n_{D16} 1.5122, α_D^{18} -33.00° なる恒数を示す。HCl の作用にて針状結晶 F. 117° (酒精より), 又蟻酸にて脱水すれば $K_{P.10}$ 126~127°, n_{D17} 1.5103, α_D^{17} +5.6°, d_4^{17} 0.918, デヒドロクロリド F. 117° を得。硫黄を以て脱水素並に脱水せば K_P 296°, d_4^{15} 0.9820, n_{D15} 1.5859 なる液體を得, カダリン・ピクラー及びカダリン・スチファナートを與ふ。無水フタル酸の作用によりエステルの生成を認めず, 故に本セスキテルペンアルコールは第三級に屬すべく恐らく Semmler 及び Jonas の所謂カヂノールの1種なるべしと推定せり。(2) 第一級アルコール。原油の $K_{P.5}$ 145~150° 溜分の鹼化後の主溜分は $K_{P.10}$ 162~164°, $K_{P.753}$ 294~296°, n_{D15} 1.5200, d_4^{15} 0.9896, α_D^{15} -13.00°, $C_{15}H_{26}O F_1$, 無水フタル酸の作用にて液状エステル・フタル酸を得, 鹼化して再生せるものは $K_{P.10}$ 163°, K_P 294°, α_D^{15} -12.00°, d_4^{15} 0.9890, n_{D22} 1.5192 にして恐らく2種以上の第一級アルコールの混合物なるべし。(加福均三, 市川信敏: 日化 1933, 54, 1011-1025; Bull. C. S. J. 1933, 8, 371-391)

檜油中の結晶成分に就て

木曾産檜 (Chamaecyparis obtusa, Sieb. et. Zucc.) 材の中央赤色の部分を細割しエーテルにて冷浸し得たる油分を約1ヶ月間放置したるに2層に分れたれば傾斜法によりて上部の油分を除き下部の樹脂状物質は之を水蒸氣蒸溜に附して尙殘存せる揮發性物質を除去したる後 (i) 1~2% NaOH にて數回, 次に7~8% NaOH にて熱處理し放冷して著者のヒノキニン (Hinokinin) と命名せ

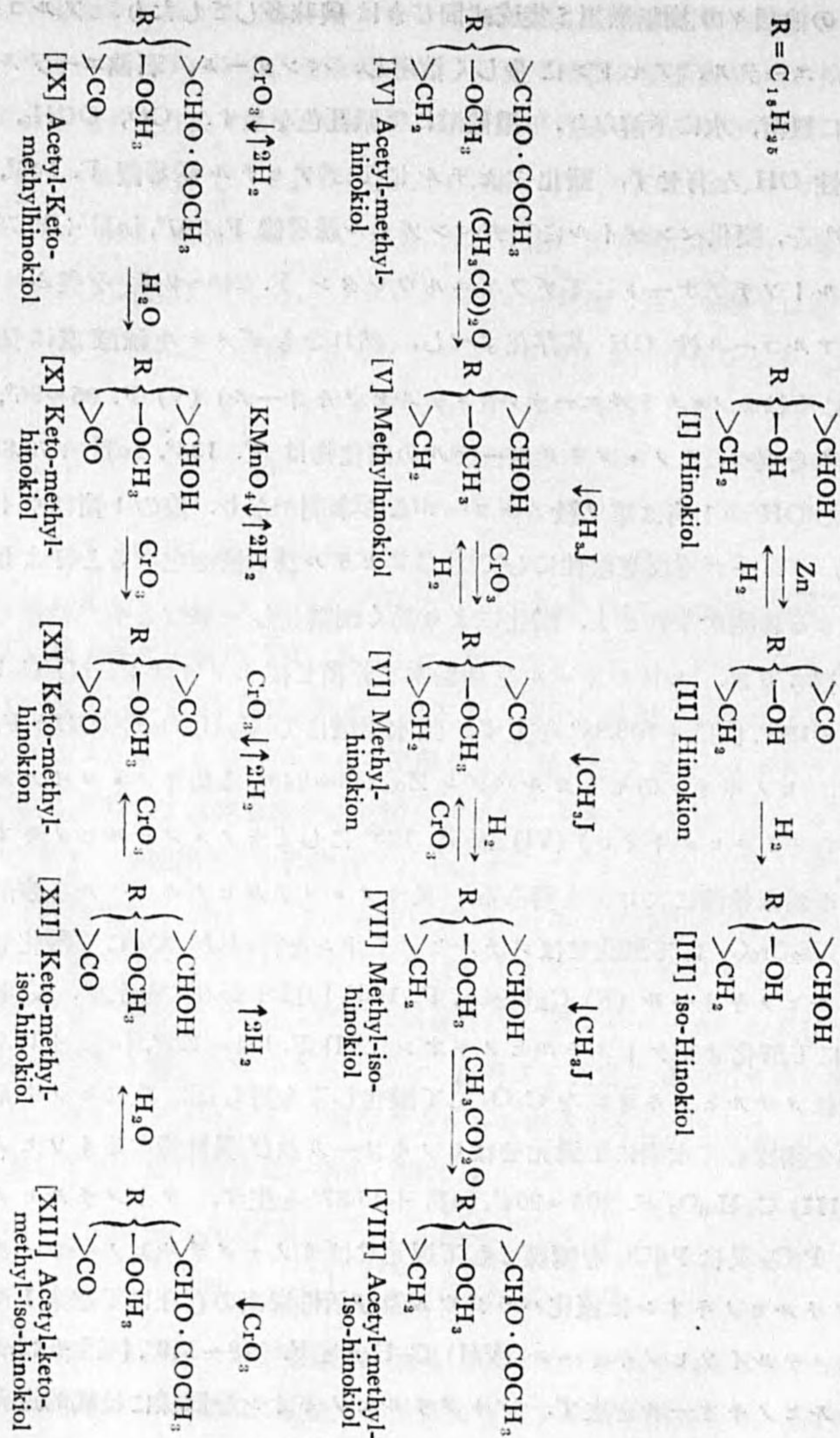
る結晶を得たり。(ii) 又別にベンゾールにて浸出し、他の結晶性物質を得て之にヒノキオール (Hinokiol) と命名せり。尙從來檜油の結晶成分に関する文献としては平尾子之吉氏 (日化 1926, 47, 666) の研究あるのみなり。

(1) ヒノキニンに就て。C₂₀H₁₈O₆, F. 64~65°, [α]_D²⁰-32.39°, エーテル, CHCl₃, ベンゾール, 氷醋, 醋酸エーテルに易溶, 水に不溶, 濃硫酸には赤色~暗紫色を呈し暫時にして黒紫色となる。フロログルチン-硫酸と共に加熱せば顯著なる赤色を呈し, 且赤褐色の沈澱を生じメチレンジオキシ基の存在を示す。濃硝酸にてデニトロ・ヒノキニン C₂₀H₁₆O₆(NO₂)₂ F. 184~185°, [α]_D²⁰-90.51° を與へ, 還元によりジアミノ・ヒノキニンを得, その鹽酸鹽 F. 310°; CHCl₃ 溶液中 Br₂ にてデブROOM・ヒノキニン C₂₀H₁₆O₆Br₂ F. 137~138°, [α]_D²⁰-26.94° を得。ヒノキニンを濃 NaOH 溶液に加熱せばオキシヒノキニン酸 Na を生ず, 又ヒノキニンを無水メタノールに溶解し冷時にて之に乾燥 HCl 瓦斯を飽和せしむればオキシヒノキニン酸の OH を Cl に換へたるもののメチルエステルなる C₂₁H₂₁O₆Cl, F. 92~93°, [α]_D²⁰+14.64° を生ず。以上の結果より見ればヒノキニンはラクトンなるべく且つラクトン閉環をなし易き點より γ-ラクトンと推定せり。次に亞鉛末を水素氣流中に乾溜しフェノール分としてはフェノール, プレンツカテキンを檢出し, 中性物質としてはホモブレンツカテキン・メチレンエーテルを檢出せり。故にヒノキニン中にはピペロニル核存在すべし。而してホモブレンツカテキン・メチレンエーテルはモノ・ブROOM及びモノ・ニトロ化合物を生ずるに對しヒノキニンは之と同條件にて易くヂ・ブROOM及びヂ・ニトロ化合物を作る點よりピペロニル核を2箇有すと推定し従つて6箇の酸素の内4箇はメチレンジオキシ基, 2箇はラクトンを形成すべし, 以上によりヒノキニンに對して次の如き構造式を推定し得たり。



次に著者等はヒノキニンが華澄茄 (Piper Cubeba) の成分クベピン (E. Mameli, G. 1912, 42, II, 551) と甚だ類似せる諸性質を有する事を指摘せり。(II) ヒノキオールに就て。C₂₀H₃₀O₂, F. 234~235°, [α]_D²⁰+74.40° にして後述の諸性質より高級テルペンアルコールに屬し, 同じく針葉樹植物の樹脂成分たるアビエチ

ン酸その他種々の樹脂酸類と集成式同じきは興味多しとしたり。アルコール, CHCl₃, エーテル, アセトンに少しく溶解し, ベンゾール, 石油エーテル, ベンゼンに難溶, 水に不溶なり。濃硫酸にて紫紅色を呈す。CO, OCH₃, フェノール性 OH を有せず。鹽化アセチルにてジアセチル誘導體 F. 143°, [α]_D²⁰+70.39° を, 鹽化ベンゾイルにてヂベンゾイル誘導體 F. 207°, [α]_D²⁰+93.78° を, フェニルイソチアネートにてヂフェニルウレタン F. 246~247° を與ふ。故に2箇のアルコール性 OH 基存在すべし。然れどもヂメチル硫酸或は閉管中 CH₃] にはモノ・メチルエーテル(メチルヒノキオール) (V) F. 95~96°, [α]_D²⁰+59.46° を與へ, モノ・メチルエーテルの醋化物は F. 138°, [α]_D²⁰+78.86° なり。故に OH の1箇は第二級アルコールなる事明かなり。他の1箇はウイーンハウス, デニゲ兩反應陰性にして且つアセチル誘導體を生ずることより第三級に非ざるは明かなれども, 酸化により易く樹脂化し一級なるや二級なるやは知るを得ざりき。ヒノキオールを亞鉛末を乾溜せばヒノキオン (II) C₂₀H₂₃O₂ F. 188~189°, [α]_D²⁰+103.38° を生ず。無水醋酸にて C₂₀H₂₇O₂(COCH₃) F. 119° となる。ヒノキオンのセミカルバゾン Z_p. 248~249°, そのモノ・メチルエーテル(即ちメチルヒノキオン) (VI) は F. 125° にしてモノ・メチルヒノキオール (V) を亞鉛末乾溜によりても得らる。又モノ・メチルヒノキオールを氷醋溶媒にて Na₂Cr₂O₇ にて酸化せばメチルヒノキオンを得, KMnO₄ にて酸化せばケトメチルヒノキオール (X) C₂₁H₃₀O₃, F. 160°, [α]_D²⁰+25.92° を生ず。之を再び CrO₃ にて酸化せばケトメチルヒノキオン (XI) F. 171~172°, [α]_D²⁰+11.05° を生じ之はメチルヒノキオンを CrO₃ にて酸化しても得らる。次にヒノキオンは酸化白金觸媒にて水素にて還元せばヒノキオール及び異性體なるイソヒノキオール (III) C₂₀H₃₀O₂ F. 203~204°, [α]_D²⁰+46.87° を生ず。ケトメチルヒノキオールは PtO₂ 又は PdCl₂ を觸媒として還元せばモノ・メチルヒノキオールとなる。メチルヒノキオンは鹽化パラジウム及び活性炭素の存在にて水素1モルを吸収しメチルイソヒノキオール (VII) C₂₁H₃₂O₂ F. 118~119°, [α]_D²⁰+42.92° 及びメチルヒノキオールを生ず。ケトメチルヒノキオンを同様に接觸的還元せばメチルヒノキオンを生じ更にメチルヒノキオール及びメチルイソヒノキオールに進行す。以上の關係を圖示せば次表の如し。



[IX] Acetyl-Keto-methylhinokiol

[X] Keto-methylhinokiol

[XI] Keto-methylhinokion

[XII] Keto-methyl-iso-hinokiol

[XIII] Acetyl-keto-methyl-iso-hinokiol

[IV] Acetyl-methylhinokiol

[V] Methylhinokiol

[VI] Methylhinokion

[VII] Methyl-iso-hinokiol

[VIII] Acetyl-methyl-iso-hinokiol

[I] Hinokiol

[II] Hinokion

[III] iso-Hinokiol

之より見るにヒノキオールには特殊の >CH₂ 基存在し之を酸化する時は直ちに >CO (正常のケトン基には非ず) となり還元せば直ちに >CH₂ となる。又還元により異性體を生ずることよりカルピノールの C に附着せる H と OH とが還元の際して立體的に位置を變じたるものを見るべく此性質はボルネオール又はメントールの酸化及びその酸化物の還元にて見る所のものにしてヒノキオールの第二級アルコールが飽和環狀體中に存在することを想像せしむるものなり。(III) ヒノキニン及びその誘導體並にヒノキオールの結晶恒數, ヒノキニン, デ・プロームヒノキニン, デ・ニトロヒノキニン, ヒノキオールの結晶系軸率, 重屈折性, 光軸面, 第一中線, 屈折率, 光軸角等を測定したり。(吉木彌三, 石黒武雄: 藥學 1933, 53, 73~151)

山形縣産杉油の成分に就きて (第 2 報)

第 1 報 (早稻田應化會報 1932, 18, 6~19) 及び本報により山形縣産杉葉精油の成分は次の如し。d, α-ピネン最も多くして 50% に近く, d-カンフエン 15% にて之に次ぐ, テルペンアルコール類は少量にして d, α-テルピネオールの存在を確認し, セスキテルペンは約 10% にしてその主溜分は K_{P.5} 120~125°, d₁₅²⁰ 0.9128, n_{D20} 1.4997, α_D²⁰ +12.4°, 弱快香を有する粘稠性淡黄色油なり。セスキテルペンアルコールは少量にして主溜分として K_{P.5} 137~147°, d₁₅²⁰ 0.9634, n_{D20} 1.5072, α_D²⁰ -10.62° を得, 遊離酸は 0.1% にして F. 156~158° なる高級酸を單離せり。エステルは 2~3% にしてカプリル酸, 醋酸及び C₁₀H₁₆O₂ なるモノ・カルボン酸より構成す。(野田秀雄: 早稻田應化會報 1933, 20, 18~23)

II. 分 析

テルペン, セスキテルペン及其關聯化合物に関する研究 (第 2 報)

カムフエンを溶媒とする微量分子量測定法

有機化合物を確認する爲めの一助たる分子量測定に於て融點降下法を利用する際従來樟腦を用ひたるも樟腦の F. 180° 附近なるこゝは其溫度以下にて分解する化合物には使用し得ざる缺點を有す。仍て樟腦に代ふるにカンフエンの利用を研究せり。即ちテレピン油より α-ピネン溜分を集め HCl 瓦斯により鹽

化ボルニールを生成せしめ更にアニリンと共に処理し F. 51.3° の精製カンフエン (分子融點降下 33, 但し融點約 10° の時) を使用せり. 分子量算出の爲めには

$$M_k = \frac{M_0 (k - \Delta T) g}{\Delta T \cdot G}$$

但し, M_k : 分子量 M_0 : 溶媒の分子量 k : 恒 數
 ΔT : 融點降下 g : 溶質量 (g) G : 溶媒量 (g)

なる式を用ふるこゝにより相當高濃度に於ても適用さる. 精製度は主として温度測定 of 誤差に支配さるゝも $\Delta T = 10 \sim 12^\circ$ 且し溶質及び溶媒の秤量を誤差 1% 以下にて行へば結果に於て誤差 4~5% 以内に保ち得. 實驗の結果加熱速度は 1° を昇すに 3 分以上を適當とす. 炭化水素及び大なる炭化水素主體を有する化合物は理論値に近き分子量を與へ有極性化合物は分子量大に算出され易し, 但しベンゾフェノンの如きは例外なり. 有極性化合物も低濃度に於ては理論分子量に接近す. 又酸性物質は異常なる分子量を與へたり. 而してナフタリンを溶質とする時は濃度の變化に拘らず M_k は略一定に算出されたり. (内田壯, 下山吉郎: 工化 1933, 36, 968~974)

薄荷油の研究 (第 2 報) 粘度に関する研究

第 1 報 (神工試 1932, 2, 1~5) に於て著者は薄荷油の粘度と温度との關係並に薄荷油の粘度と含有メントール量との關係に就て報告したるが本報に於ては之等の關係を數量的に考察し, 粘度の二重對數は温度と略逆比例して増減し, 温度の範圍小なる時任意温度 t_1° 及び t_2° の粘度を測定し

$$\log. \log V = -M (t - t_2) + \log. \log V_2$$

より t° に於ける粘度を求むることを述べたり. 式中 V は [粘度/比重], M は温度 1° の變化による $\log. \log V$ の變化, 即ち $(\log. \log V_1 - \log. \log V_2) / (t_2 - t_1)$ して M の値は薄荷油の種類, 成分の割合等に依りて異なるものなり. 同一温度に於て粘度の二重對數と含有メントール量との間には次の式成立す.

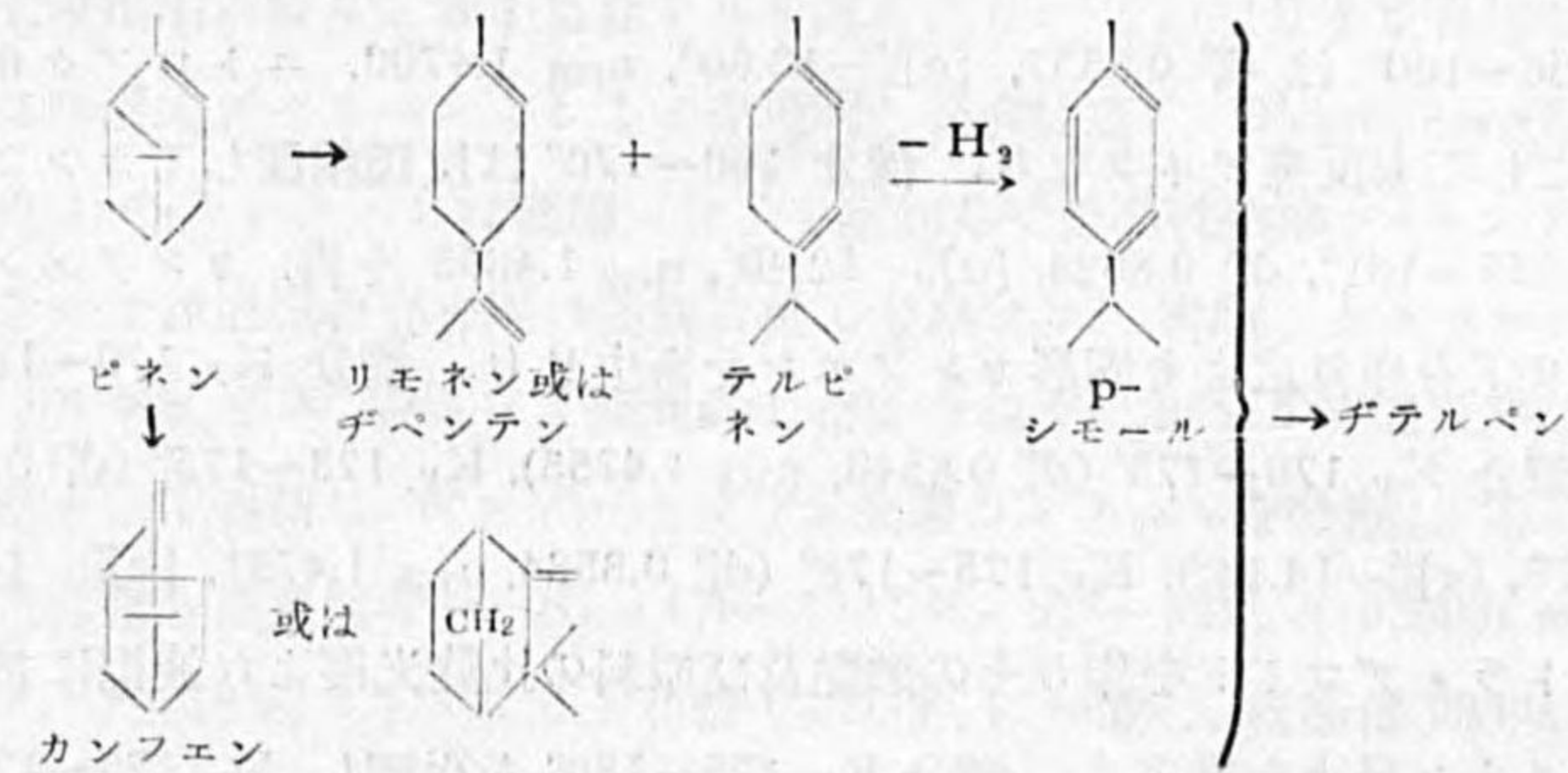
$$N_2 = \frac{\log. \log V_2 - \log. \log V_1}{a} + N_1$$

N はメントール含有量, a はメントール 1% の變化に對する $\log. \log V$ の變化の割合を示すものにして, 温度及び薄荷油の成分に依りて異なるものなり. (高原知義, 眞鹽達男: 神工試 1933, 3, 8~14)

III. 炭 化 水 素 類

テルペン及び樟腦類に関する研究 (第 1 報) 活性炭素に依る α -ピネンの異性化に就て

著者は液相及び氣相に於て活性炭素に依る α -ピネンの異性化を研究せり. 液相にて α -ピネンの沸點前後の温度にては, α -ピネンは殆んど光學的に不活性のモノ・テルペン 95~98% (單環式テルペン 75~80%, カンフエン 20~25%) とジ・テルペン 2~3% に變じ, 活性度高き活性炭素程カンフエンの收量増大せり. 氣相に於ける場合も同様の反應成績體を得るが重合油分の生成を起し易し. 又 p -シモールの生成を認めたり. 液相の場合にも, より高温度にては p -シモールの生成を想像さる. 要するに活性炭素のピネンに對する接觸作用は (1) ピネンの Tetroceansystem を Pentoceansystem に移行せしむることにより更に安定なる双環性テルペン炭化水素, カンフエンを形成せしむ. (2) ピネンの Vierring の開裂により, 更に安定なる單環式テルペン炭化水素即ちリモネン型に誘導す. (3), (2) に依て生成せる單環式テルペン即ちリモネン, デペンテン, テルピネン等より 2 原子の水素脱却し p -シモールを生成せしむ. (4) 斯く生成せる單環式並に双環式テルペンを縮合せしめてジ・テルペンを生成せしむること次の如し



實驗. (A). 液相に於ける活性炭素の作用. ピネン (Kp. 156~157°, d_4^{25} 0.8631, $[\alpha]_D^{25} -13.69^\circ$, n_D^{25} 1.4715) 200g に活性炭素 40g を加へ油浴上 100° に 1.5 時間加熱す. 100° 以下にては變化を認めず, 140° 附近にて急激に反應す. 反應後蒸氣蒸溜し, 活性炭素に吸着せる油分はエーテルにて抽出し反覆分溜す. 溜分



K_P. 155~170° は更に精溜を反覆し最後に得たる K_P. 159~161°, d_4^{25} 0.8623, $[\alpha]_D^{25}$ -3.80° なる部分は強きカンフエン香気あるも冷却により結晶析出せず。之よりイソボルネオール, F. 209~211°; イソボルニル・ウレタン F. 138~139° を生成せしめたり。又 KMnO₄ 酸化物のセミカルバゾン(カンフエニロン・セミカルバゾン F. 242~243° に一致するが故に)此液状物質中にカンフエンの存在を認む。此カンフエンよりカンフエン・ヒドロクロリド(F. 125~128°)をつくり脱鹽酸して得たるカンフエンも、カンフエン・ヒドラーテを経てその脱水にて得たるカンフエンも共に F. 45° を示し且原の液状カンフエンに近似の比旋光度を示すを以てカンフエンの液状をなせるは他の類似液状炭化水素の混在せる結果なりと考へたり。K_P. 170~180° は更に精溜し, K_P. 173~175° d_4^{25} 0.8570, n_{D25} 1.4768 の溜分はテトラ・プロミド F. 121~122° を製しリモネンに大部のヂペンテンの混合物なりと推定す。K_P. 176~180°, d_4^{25} 0.8690, n_{D25} 1.4800 はテトラ・プロミド F. 125° を生じヂペンテンなり。K_P. 176° 以上の溜分を精溜し, K_P. 178~180° の溜分のニトリット F. 154° にしてテルピネンの存在を認む。反應油溜分 K_P. 185° 以上の部を再溜せば主溜分は K_P. 310°, d_4^{25} 0.9519, n_{D25} 1.5130 にしてヂテルペンなり。(B). 氣相に於ける活性炭素の作用。硬硝子管に 70g の活性炭素を充填し 180° に加熱し弱減壓下にピネン(100g)の蒸氣を通ず、反應熱により管内の温度 50~60° 上昇す。反應油は前回同様分溜を反覆す。溜分 K_P. 156~160° は d_4^{25} 0.8557, $[\alpha]_D^{25}$ -13.60°, n_{D25} 1.4700, ニトロソクロリド F. 115° にして未反應ピネンなり。溜分 160~170° は反覆精溜してカンフエン溜分 K_P. 159~161°, d_4^{25} 0.8624, $[\alpha]_D^{25}$ -12.40°, n_{D25} 1.4695 を得、カンフエン・ヒドロクロリドを作り之より固形カンフエンを再生せり。溜分 K_P. 170~180° は再溜し, 溜分 K_P. 170~173° (d_4^{25} 0.8540, n_{D25} 1.4755), K_P. 173~175° (d_4^{25} 0.8570, n_{D25} 1.4775, $[\alpha]_D^{25}$ -14.18°), K_P. 175~178° (d_4^{25} 0.8584, n_{D25} 1.4791, $[\alpha]_D^{25}$ -14.88°) に就きてテトラ・プロミドを作りその融點及び原料の比旋光度より液相に於けるよりもリモネン多きを推定す。溜分 K_P. 175~180° を再溜し, K_P. 175~176° の溜分を KMnO₄ にて酸化し p-オキシ・イソプロピル・安息香酸(F. 154~154.5°)を得て p-シモールの存在を確認す。反應油溜分 K_P. 180° 以上を再溜し, 主溜分は K_P. 300~315°, d_4^{25} 0.9510, n_{D25} 1.5140 にして液相にて得たるヂテルペンに同様の値を與ふ。(持田敏雄: 藥學 1933, 53, 936~947)

鹽酸ピネンよりカンフエンを製造する方法

鹽酸ピネンの脱鹽酸化に際し、アルカリ又はアルカリ土金屬酸化物と共にフェノール、クレゾールの如き酸性有機溶媒を用ひ 140~180° にて酸性白土、フーラ土或はそれ等の加工物、人工又は天然硅酸ゲル又はこれ等の加工物、活性炭素、骨炭等の如き廣き界面を有する觸媒を介在せしめて 2~4 時間攪拌反應せしむるときはボルニル・クロリド、イソボルニル・クロリド及びカンフエン・ヒドロクロリド間の平衡はカンフエン・ヒドロクロリドの側に移行し脱鹽酸化は迅速に進行し比較的低温にて純カンフエンを定量的に生成す。例、鹽酸ピネン 70 分にクレゾール 40 分, NaOH 24 分, 酸性白土 21 分を加へ 140~180° にて 4 時間攪拌反應せしめたる後生成物を蒸溜すれば純結晶カンフエンを殆ど定量的に生成す。(發明者 特許權者 植田一, 村上恭平: 特許第 99167 號, 昭和 8 年 1 月 25 日)

テルペン化合物に對する酸性白土の接觸作用 (第 3 報).

カンフエンの二分子重合と其の機構

著者はカンフエンに對する酸性白土の接觸作用に就て研究しカンフエンは酸性白土の作用に依り二分子重合するを認めたり。この二分子重合物なるヂテルペンは四環式ヂテルペンなることを證明し著者は之に Dicumphen なる名稱を附し更にヂ・カンフエンは鹽酸一分子を附加して結晶性鹽酸ヂ・カンフエンを生ずるとき及び之等重合作の機構に就て考察せり。實驗、カンフエン 100g, ベンゾール 50g を 20° 附近にて酸性白土 50g を徐々に加へ 5 時間反應せしめたる後減壓下にて蒸溜し、ベンゾール及び未反應カンフエンを分離し、得たるカンフエン重合物を再蒸溜せり。K_P. 15 176~178°, K_P. 318~321°, d_4^{25} 0.9486, n_{D20} 1.5090, $\alpha_D \pm 0^\circ$, 分析結果, C₂₀H₃₂, 分子屈折 C₂₀H₃₂F₁ に一致し, 沃素價 78.69, その鹽酸鹽 F. 69° にして C₂₀H₃₂·HCl に一致す。即ち此のカンフエン重合物は所謂ヂ・カンフエンなり。鹽酸ヂ・カンフエンを醋酸銀にて鹽素脱却を行ひたるに殆ど全部もこのヂ・カンフエンにのみなりエステル生成量は微量なり。ヂ・カンフエン中のカンフエン核を證明するため KMnO₄, K₂Cr₂O₇ 等にて酸化しカルボニル化合物を生成せんとしたるも何れも失敗せり。酸性白土の接觸作用に依る重

合機構を考察するにカンフエンが酸性白土に接觸すれば二重結合の部分に於て酸性白土に吸着せられ附加化合物の如き結合をつくる。かくて活性化されたるカンフエンは不齊不飽和炭化水素なるが故に白土の表面に於て活性化せられたるこれ等カンフエンがエチレン基の部分に於て相接近する結果白土の特種なる接觸作用に相俟つてカンフエン相互間に二分子重合を起すものなるべし。このこゝは Thiele の “Partial Valency 説” にて説明し得らる。(桑田勉: 工化 1933, 36, 668~673)

テルペン, セスキテルペン及び其の關聯化合物に関する研究 (第3報), カンフエンの分子融點降下の測定

ナフタリン及びチフェニルを溶質とし、ベツクマン法に依りカンフエンの融點降下を測定し且カンフエンの分子融點降下及び融解熱を算出せり。然るにナフタリンとチフェニルの場合に測定誤差を越えて異なる値を生ぜり。即ち

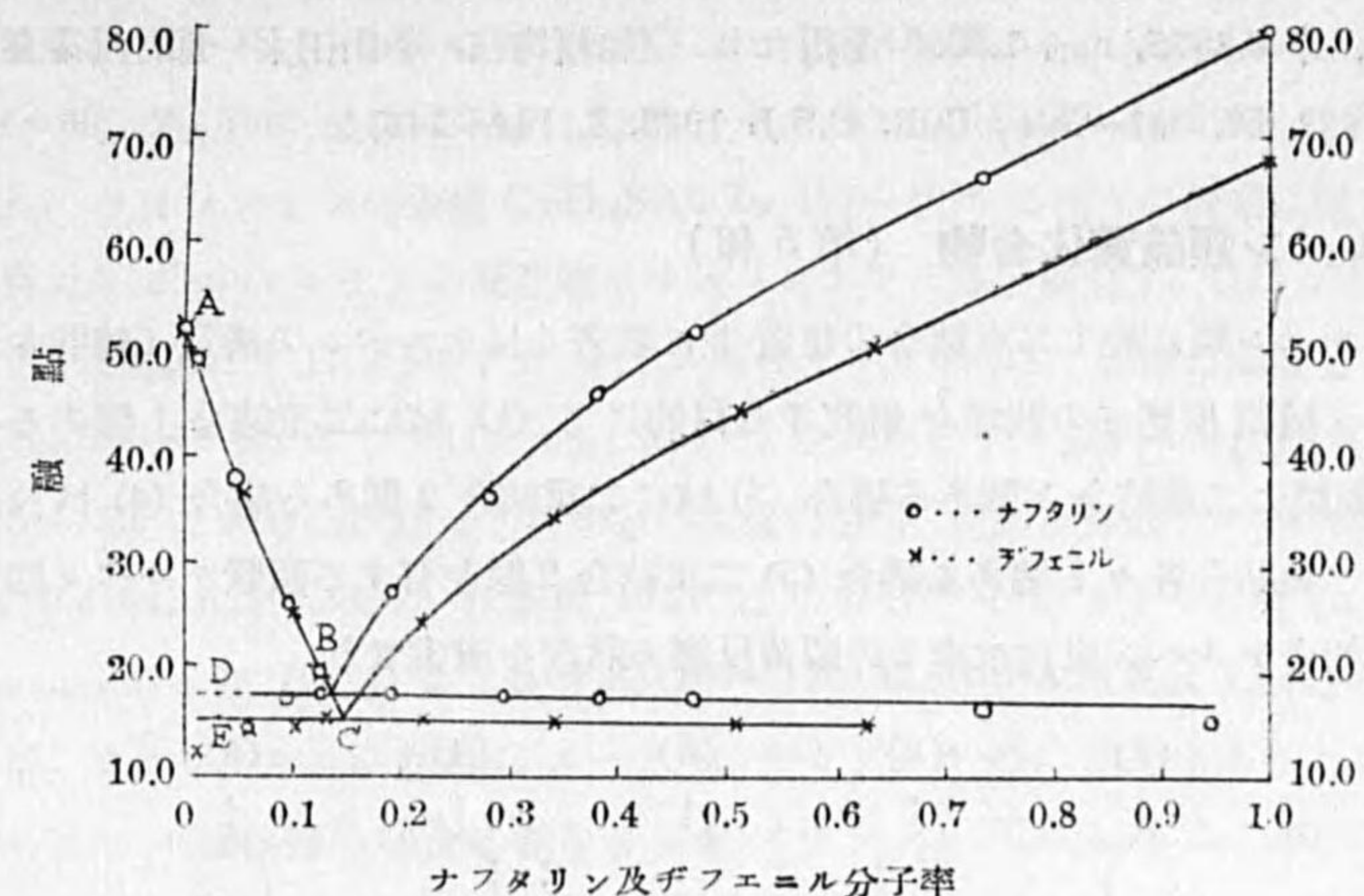
溶質	K_0 (分子融點降下)	K_0 (平均)	カンフエンの融解熱	
			Cal/g	Cal/mol
ナフタリン	{ 36.48 36.14 }	36.31	5.76	784
チフェニル	{ 39.08 38.61 }	38.85	5.39	733

而して此の偏差の原因を (1) 固溶體の生成, (2) 理想溶液からの背違の如き 2 つの事項に求めたり。カンフエンは樟腦, チクロヘキサノール等と共に異常に大なる分子融點降下を有し従つて後者に同様異常に小なる融解熱を有する事は確實ならん。然るにカンフエンの融解熱は Landolt-Börnstein の物理化學恒數表に於て 57 Cal/g 及び 7600 Cal/mol なる値を與へ著者等の得たる數値の 10 倍に相當す。斯かる大なる偏差の起り得べき事は想像し得ざるを以てカンフエンの融解熱は再測定が必要あるを指摘せり。(内田壯, 下山吉郎: 工化 1933, 36, 1266~1269)

テルペン, セスキテルペン及び其の關聯化合物に関する研究 (第4報), ナフタリン—カンフエン系及びチフェニル—カンフエン系の熔融曲線

著者等は標題の如き 2 系に就き熔融曲線を測定しナフタリン—カンフエン系には AB 線を, チフェニル—カンフエン系には AC 線を描きたり。(内田壯, 下

山吉郎: 工化 1933, 36, 1270~1272)



新ディテルペン γ -Camphoren

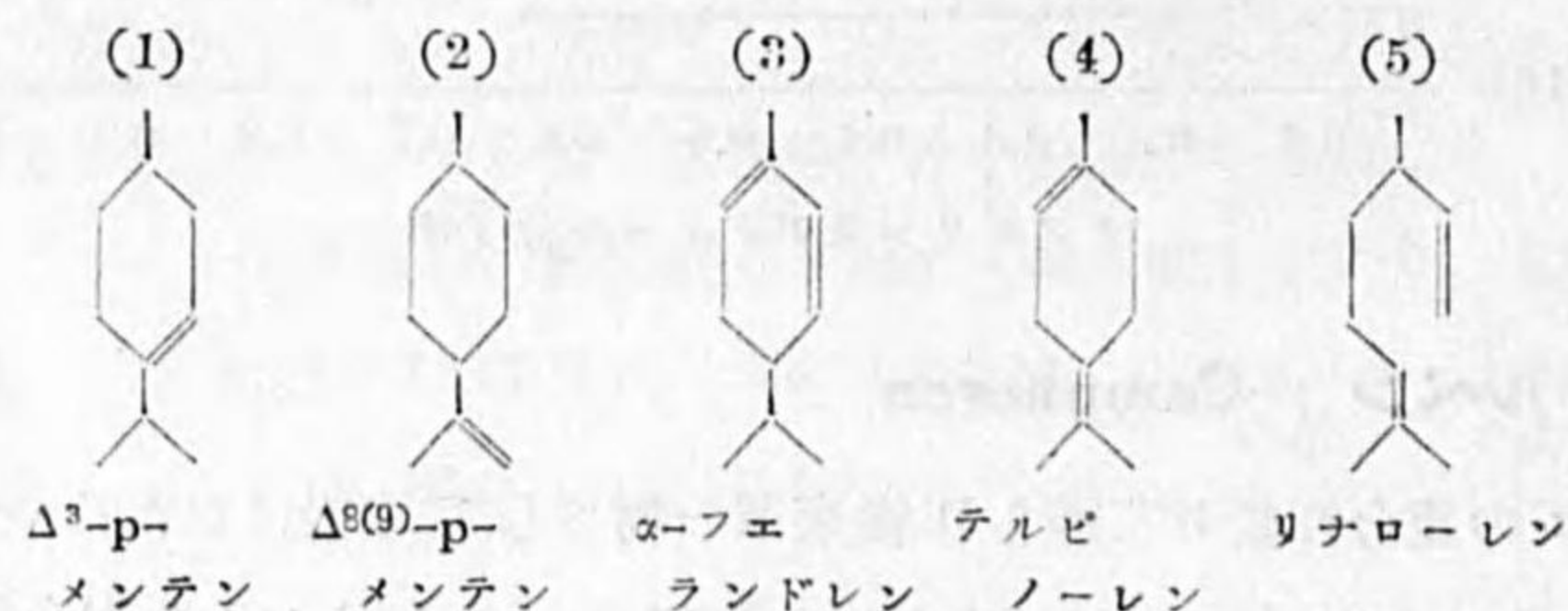
ミルセンの重合に依りて得られ從來單一物として取扱はれたる α -カンフオレンなるディテルペンは α -カンフオレン及び γ -カンフオレンの混合物にして α よりは平板狀結晶の四水鹽化物 (F. 129~130°), 四水臭化物 (F. 133~134°) を與へ, γ よりは小稜柱狀結晶の四水鹽化物 (F. 96~98°), 四水臭化物 (F. 111~114°) を與ふ。前者は酒精に安定なるも後者は不安定なり。 α, γ 共に八臭化物を生ずるも同一物質なるや否や判明せず。又 α 及び γ -カンフオレンの構造的關係に就ては何等判断を下すに至らず。

實驗. 臺灣産レモンガラス油よりのテルペン溜分及び臺灣産芳樟腦油中のリナロール溜分に 100~120° にて沃素を加へ脱水して得たるミルセン ($K_{P.12}$ 55°, n_{D20} 1.4680, d_4^{20} 0.803, α_D^{20} 0°) を封管中にて 4 時間 240~260° に熱し 40% 收量にて重合物 $K_{P.4.5}$ 162~176°, d_4^{20} 0.9203, n_{D24} 1.4960 を得たり。再溜々分 $K_{P.4}$ 157~165° の無水エーテル溶液に乾燥 HCl 瓦斯を飽和せしめて得たる結晶泥を石油エーテルにて温浸し, 之より F. 96~98° の小稜柱狀結晶 γ -四水鹽化物を得たり。石油エーテル不溶解部は α -四水鹽化物にして F. 129~131° (酒精より), 板狀結晶なり。此 α -の四水鹽化物を 10% 酒精加里に 7 時間加熱し炭酸瓦斯を飽和せしめ酒精溜去後蒸溜せば α -カンフオレン $K_{P.4.5}$ 178°, d_4^{20} 0.8864,

n_{D21} 1.4998 を生ず。同様に γ -四水鹽化物より γ -カンフオレン $K_{P.4.5}$ 176~178°, d_4^{20} 0.8875, n_{D19} 1.5030 を得たり。(加福均三, 小山田太一郎, 西益良: 日化 1933, 54, 361~364; Bull. C.S.J. 1933, 8, 144~148)

テルペン類硫黄化合物 (第5報)

テルペン類に於て二重結合の位置並に數若くはテルペンの構造(鎖状か環状か)と硫黄反應との關係を研究する目的にて (1) 核に二重結合1個ある場合 (2) 側鎖に二重結合1個ある場合 (3) 核に二重結合2個ある場合 (4) 核及び側鎖に二重結合各々1個ある場合 (5) 二重結合2個を有する鎖状テルペン即ち次式の如きテルペン炭化水素との硫黄反應の狀況を検索せり。



(1) 及び (2) の如きモノテルペンは概して類似せる反應を呈せるも (1) の場合は稍分解的反應を伴ふ。即ち反應物の劃温蒸溜に依り生成せる炭化水素の主成分は光學的に變化すれ共原テルペンに等し、又之等より得たる揮發性硫化テルペンは共に熱に不安定にして鹽化金と實驗式 $C_{10}H_{16}SAu$ (或は $C_{10}H_{17}SAu$) に相當する金化合物を作る。但し其の性質は兩者相異なる。(3), (4), (5) の場合は反應物の分溜に際し p-シモールを得る事類似せるも (3) 及び (5) は反應複雑にして揮發性硫化テルペン中に $=C=S$ 及び $\geq C-S-C\leq$ 基の混在を推定せり。一般に二重結合2個を有するテルペンが1個のものに比し硫黄と作用し易し。尙硫黄との反應速度は二重結合の數多き方大なり。

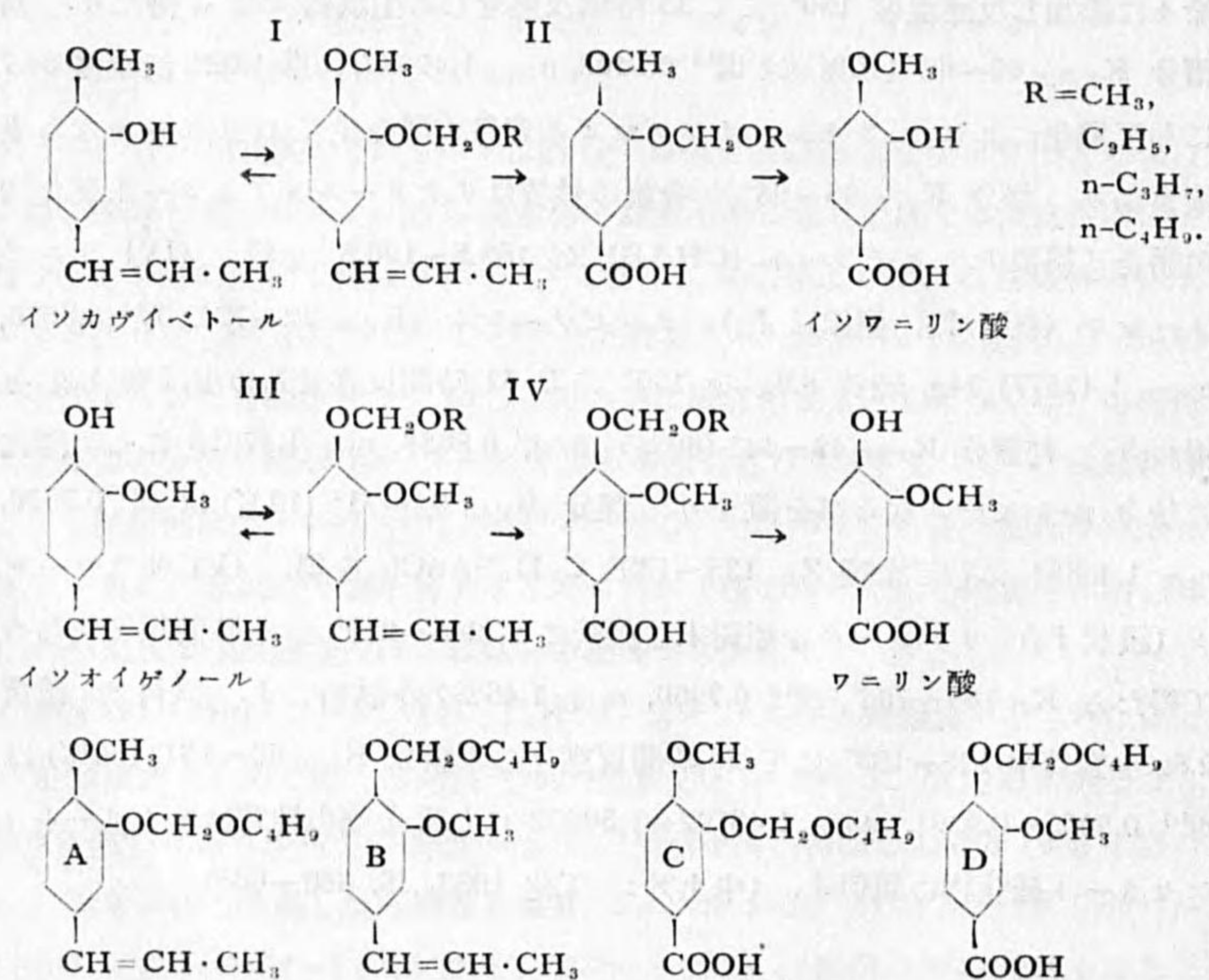
實驗 (I) Δ^3 -p-メンテン (核に F_1); メントール及び重硫酸加里を 170° にて 18 時間反應せしめて得たる試料 195g 硫黄 70g を 150° に 28 時間加熱したる後蒸氣蒸溜に附し淡黄色の液體 60g, その残渣を真空蒸溜して油分 105g を得たり。兩者を合し分溜したる結果初溜分 $K_{P.16}$ 58.5~66° (42%) は d_4^{20} 0.8077~0.8165, n_{D28} 1.45157~1.45837, $\alpha_D^{20} +0.36^\circ \sim +1.57^\circ$, 沃素價 176.8~216.4 にして

そのニトロソクロリドは $F. 129\sim 130^\circ$, dl- Δ^3 -p-メンテンのニトロソクロリドと一致す。溜分 $K_{P.21.5}$ 106~108° (28%) より金鹽 $C_{10}H_{16}SAu$ (或は $C_{10}H_{17}SAu$) $F. 92\sim 96^\circ$, $Z_P. 180^\circ$ 及び CH_3J によりメチラート $(CH_3)_3SJ$ $Z_P. 191\sim 192^\circ$ を得たり。チオメントンの金鹽 $C_{10}H_{16}SAu$ $Z_P. 197\sim 199^\circ$ と種々の溶劑に對する溶解度より Δ^3 -p-メンテンの硫化物はチオメントンと性質類似す。(II) $\Delta^{8(9)}$ -p-メンテン (側鎖に F_1); α -ヒドロ- α -テルピネオールを (I) と同様に處理して得たる $K_P. 167\sim 168^\circ$, $d_4^{20.5}$ 0.8114, $n_{D29.5}$ 1.45317 を試料とす。試料 100g, 硫黄 35g を 145~150° に 30 時間反應せしめ 88g の生成物を得。初溜分 $K_{P.9}$ 52~81° (32%) は d_4^{20} 0.8184, n_{D30} 1.45557, 沃素價 163.6 にして $\Delta^{8(9)}$ -p-メンテンに近し。溜分 $K_{P.9\sim 11}$ 91~92° (20%) より金鹽 $Z_P. 169\sim 170^\circ$ $C_{10}H_{16}SAu$ (或は $C_{10}H_{17}SAu$) を生じ、クロロホルムに溶解しエーテル、ベンゾール等に溶解度小なる點は Δ^3 -p-メンテン硫化物の場合と異なる。又メチラート $(CH_3)_3SJ$ $Z_P. 190\sim 191^\circ$ を得。(III) α -フェランドレン (核に F_2); α -フェランドレン ($K_{P.17.5}$ 65~66°, $d_4^{20.5}$ 0.8393, $n_{D22.5}$ 1.47077 [$\alpha_D^{20.5} -119.3^\circ$]) 86g を 120° に加熱しつゝ硫黄 30g を徐々に添加し反應温度 130° にて 35 時間反應せしめ生成物 72g を得たり。初溜分 $K_{P.13.2}$ 60~62° (10%) は $d_4^{20.2}$ 0.8408, $n_{D30.2}$ 1.47087, [$\alpha_D^{20.2} -1.02^\circ$], 沃素價 54.7 にして酸化により p-オキシ・イソプロピル安息香酸を生じ p-シモールなる事確實なり。溜分 $K_{P.16}$ 95~98° の金鹽の性質はリナロール・アセタート硫化物の場合と類似す。メチラート $(CH_3)_3SJ$ $Z_P. 189.5\sim 190.5^\circ$ を得。(IV) テルビノーレン (核に F_1 , 側鎖に F_1); テルビノーレン ($K_{P.16}$ 72~73°, $d_4^{21.2}$ 0.8676, $n_{D31.2}$ 1.47577) 24g, 硫黄 8.6g を 130° にて 32 時間反應せしめ生成物 12g を得たり。初溜分 $K_{P.6.5}$ 49~54° (60%) は d_4^{23} 0.8653, n_{D33} 1.47618 にして酸化に依り p-シモールなる事を證せり。溜分 $K_{P.6.5}$ 54~71° (10%) は d_4^{23} 0.9536, n_{D33} 1.48881 にして金鹽 $Z_P. 138\sim 139^\circ$ $C_{10}H_{16}SAuCl_3$ を得。(V) リナローレン (鎖状 F_2); リナロールを亞鉛末と封管にて 245~250° に 4 時間反應せしめて得たる $K_P. 165\sim 166^\circ$, $d_4^{21.5}$ 0.7900, $n_{D21.5}$ 1.45287 を試料とす。試料 8g, 硫黄 2.8g を封管中 125~130° にて 26 時間反應せしめ溜分 $K_{P.20}$ 65~131° (60%) は $d_4^{21.7}$ 0.8055~0.9261, $n_{D21.7}$ 1.45797~1.50032 にして金鹽の性質はリナロール・アセタート硫化物に類似す。(中土晃: 工化 1933, 36, 660~665)

IV. フェノール及びフェノールエーテル類

イソカザイベトール及びイソオイゲノールのアルコキシメチルエーテルの合成

著者は現在まで報告せるアルコキシ・メチルエーテル化合物の構造確定のため $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$, $\text{ClCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{ClCH}_2\text{OC}_3\text{H}_7(\text{n})$, $\text{ClCH}_2\text{OC}_4\text{H}_9(\text{n})$ を合成し之をイソカザイベトール及びイソオイゲノールの Na 鹽に作用せしめ對應する諸エーテル (I), (III) を合成し元素分析, 分子量測定, 物理的恒数の比較, 鑛酸分解に依りイソカザイベトール又はイソオイゲノールを殆ど理論的收量を以て再生する事, KMnO_4 酸化にて (II) 及び (IV) 系酸を生じ之を前報告の物と混融する事及び之等の酸を鑛酸にて分解し, (II) よりイソワニリン酸, (IV) よりワニリン酸を生じ, 以上の諸結果を従来著者の報告したる所と比較するに全く一致しアルコキシ・メトキシ基を有する構造を確定せり. A, B は新に得たるものにして C, D は新化合物なり.



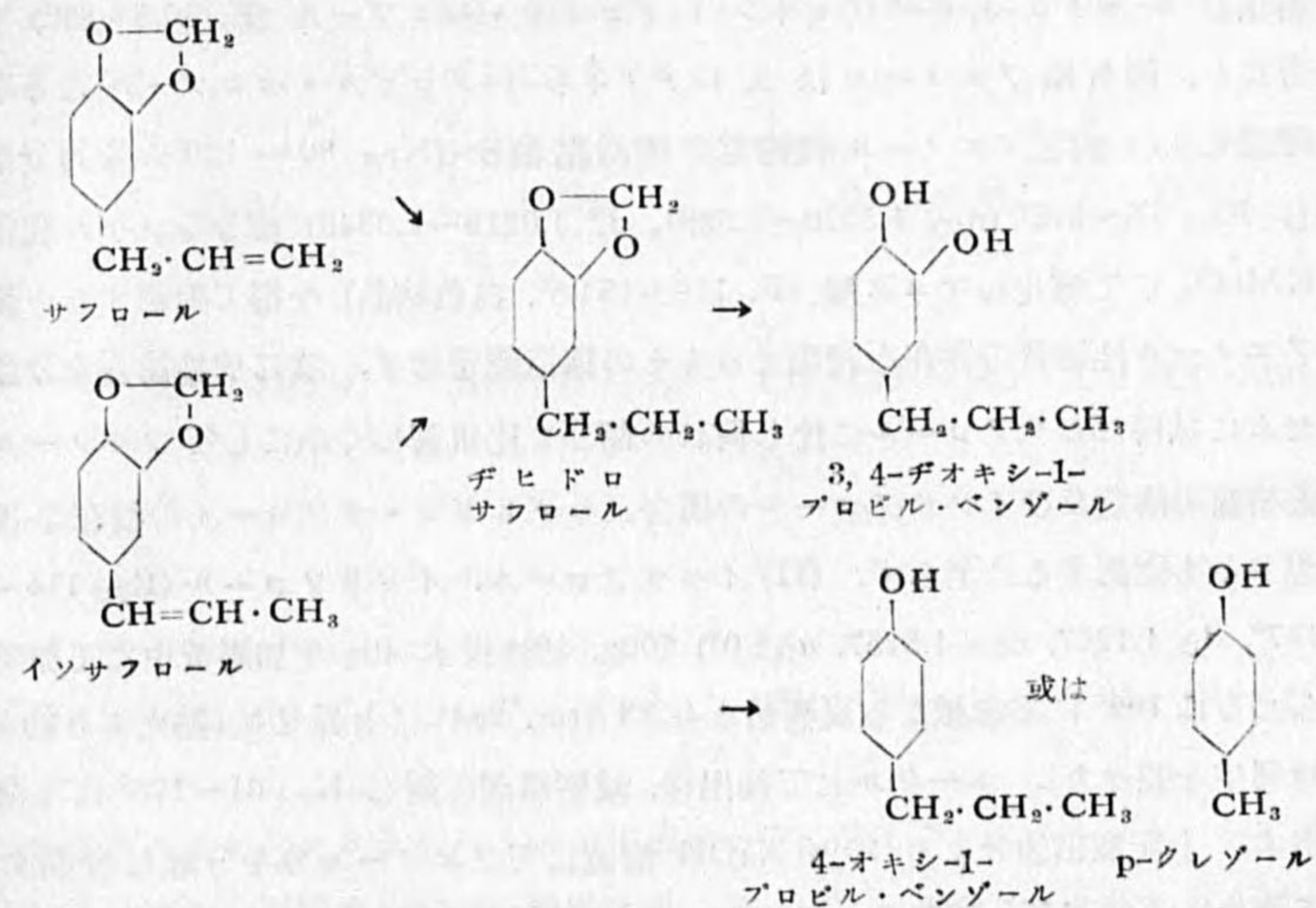
実験. (1) ClCH_2OR の合成. Farren 等 (Am. Soc. 1925, 47, 2421) の方法により合成せり. 0.8~1 モルを用ひたる実験に於て (a) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ K.P. 59.5°, 收量 61%, 沸點僅に低き物を合し收量 70% (b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{Cl}$ K.P. 80.5°, 收量 80% (c) $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2\text{Cl}$ K.P. 106~112°, 收量 75%, 精溜せず. (d) $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{Cl}$ K.P. 130° 附近, 收量 70%, 精溜せず. (2) アルコキシ・メチルエーテル合成の操作, Na 2.3g を 99% メタノール 30g に反応せしめたる後イソカザイベトール又はイソオイゲノール 16.4g を加へメタノールを蒸溜後約 10mm の真空に 30 分以上保ち充分乾燥後 0.1 モルの ROCH_2Cl を乾燥エーテル 30g の溶液にして冷却しつゝ加ふ. 1 時間内に反応終了す, 稀炭酸普達溶液を加へエーテルを追加し振盪す. エーテル溶液は NaOH 溶液にて洗ひ粗アルコキシ・メチルエーテルを真空蒸溜す. [イソカザイベトール誘導體] (3) イソカザイベトール・メトキシ・メチルエーテル. (2) の如く合成し收量 50~60%, イソカザイベトールの回収 22~30%, K.P. 150~151°, d_{25}^{25} 1.0756, d_{25}^{25} 1.0724, n_{D25} 1.5481, 無色透明粘稠液體. 此のエーテル 4.16g を鑛酸分解しイソカザイベトール (F. 95°) 3.25g (理論量 3.28g) を得たり. KMnO_4 酸化により白色結晶酸 F. 156~156.5° (酒精より) を得, 4-メトキシ・メトキシ・安息香酸に一致せり. 本酸を鹽酸分解してイソワニリン酸を得. (4) イソカザイベトール・エトキシ・メチルエーテル. 收量約 50%, K.P. 155°, d_{25}^{25} 1.0488, d_{25}^{25} 1.0456, n_{D25} 1.5363, 無色透明, 粘稠液體. 此のエーテル 3.2g より 2.3g のイソカザイベトールを再生 (理論量 2.37g) せり. KMnO_4 酸化により白色結晶酸, F. 145.5° (酒精より) を得. 4-メトキシ・3-エトキシ・メトキシ・安息香酸なり. 本酸を鹽酸分解してイソワニリン酸を得. (5) イソカザイベトール・n-プロピロキシ・メチルエーテル. 收量約 40%, K.P. 166°, d_{25}^{25} 1.0331, d_{25}^{25} 1.0300, n_{D25} 1.5312, 無色透明, 冷却すれば甚だ粘稠なるも結晶を得ず, 此のエーテル 1.6g より 1.05g のイソカザイベトールを再生 (理論量 1.1g) せり. KMnO_4 酸化して得たるものはプロピロキシ・メトキシ・安息香酸と全く一致す. 本酸を鹽酸分解しイソワニリン酸を得. (6) イソカザイベトール・n-ブチロキシ・メチルエーテル. 收量約 50%, K.P. 176.3~176.5°, d_{25}^{25} 1.0194, d_{25}^{25} 1.0165, n_{D25} 1.5260, 殆ど無色透明, イソサフロール様螢光あり, 香氣弱く, 味も弱く感ず. 此のエーテル 4.2g よりイソカザイベトール 2.7g を得たり (理論量 2.77g). KMnO_4 酸化に

より白色結晶酸 F. 95° (酒精より) を得, 4-メトキシ・3-n-ブチロキシ・メトキシ・安息香酸なり. 本酸を鹽酸分解しイソワニリン酸を得. [イソイゲノール誘導體] (7) イソイゲノール・メトキシ・メチルエーテル. 收量約 60%, $K_{P,11}$ 151°, d_{25}^{25} 1.0758, d_4^{25} 1.0726, $n_{D,25}$ 1.5472, 一夜 10° 以下に放置し白色針狀結晶, F. 29°. 硫酸分解後イソイゲノール・ベンゾエート (F. 103°, 酒精より) をして再生す. 此のエーテル 2.08g よりベンゾエート 2.6g (理論量 2.7g). $KMnO_4$ 酸化により白色結晶酸 F. 156~156.5° (酒精より) を得たり. 3-メトキシ-4-メトキシ・メトキシ・安息香酸に一致す. 本酸を鹽酸分解しワニリン酸を得. (8) イソイゲノール・エトキシ・メチルエーテル. 收量約 40~50%, $K_{P,11}$ 154°, d_{25}^{25} 1.0500, d_4^{25} 1.0468, $n_{D,25}$ 1.5325, 無色透明液體, 稀硫酸にて分解後イソイゲノール・ベンゾエートとす. 此のエーテル 2.22g よりベンゾエート 2.4g を得. $KMnO_4$ 酸化にて白色結晶酸 F. 137~137.5° (酒精より) を得たり. 3-メトキシ-4-エトキシ・メトキシ・安息香酸に一致す. 本酸を鹽酸分解しワニリン酸を得. (9) イソイゲノール-n-プロピロキシ・メチルエーテル. 收量約 50%. (A) $K_{P,9}$ 162°, d_{25}^{25} 1.0338, d_4^{25} 1.0307, $n_{D,25}$ 1.5313. (B) $K_{P,11}$ 163.5~165°, d_{25}^{25} 1.0333, d_4^{25} 1.0302, $n_{D,25}$ 1.5311, 無色透明, 稀硫酸分解後イソイゲノール・ベンゾエートとす. 此のエーテル 2.5g よりベンゾエート 2.8g を得たり. $KMnO_4$ 酸化により白色結晶酸 F. 105~106° (酒精より) を得, 3-メトキシ・4-n-プロピロキシ・メトキシ・安息香酸なり. 鹽酸分解しワニリン酸を得. (10) イソイゲノール-n-ブチロキシ・メチルエーテル. 收量約 50%, $K_{P,9}$ 171~172°, d_{25}^{25} 1.0184, d_4^{25} 1.0154, $n_{D,25}$ 1.5242, 微黄色透明液體, 香氣弱く, 弱辛味あり. 稀硫酸分解後イソイゲノール・ベンゾエートとして再生す, 此エーテル 2.5g より 2.6g のベンゾエートを得 (理論量 2.7g). $KMnO_4$ 酸化にて白色結晶酸 F. 105~106° (酒精より) を得たり. 3-メトキシ-4-n-ブチロキシ・メトキシ・安息香酸に一致す. 本酸を鹽酸分解しワニリン酸を得. (平尾子之吉: 日化 1933, 54, 194~201)

活性炭素の接觸作用 (第5報). サフロール及びイソサフロールに對する活性炭素の接觸作用に就て

著者はサフロール及びイソサフロールのメチレンジオキシ環の開裂試薬とし

て活性炭素を用ひ得るに非ざるかとの推定の下に研究をなし先づ常壓下にてサフロールに就き試験したるにフェノール性物質を得ず, 且サフロールの異性化も行はれざることを認めたり. 仍てサフロールに活性炭素を添加し加熱して加壓下に反應せしめたるにフェノール性物質の主溜分として 3, 4-ジオキシ-1-プロピル・ベンゾールを微量の輕沸點を有するフェノール性物質を得たり. 又中性物質としてはデヒドロ・サフロールとサフロールの混合物と推定さるゝものを得たり. 次にイソサフロールに加壓下に於て同様に活性炭素を作用せしめ, フェノール性物質として 3, 4-ジオキシ-1-プロピル・ベンゾールを検出し, 中性物質は殆ど純粹なるデヒドロ・サフロールよりなるを認めたり. 之等の結果より反應機構を推定するにサフロール及びイソサフロールは加壓下に活性炭素を加熱することにより一部は分解して炭化するに同時に分解終局の生成物たる水素がアリル基又はプロピニル基の二重結合に添加してプロピル基に變じ, 次にメチレンジオキシ環は開裂して主としてジオキシ化合物を生じ, 其少量は OH 基を 1 個失ひオキシ化合物を生じたるなり.



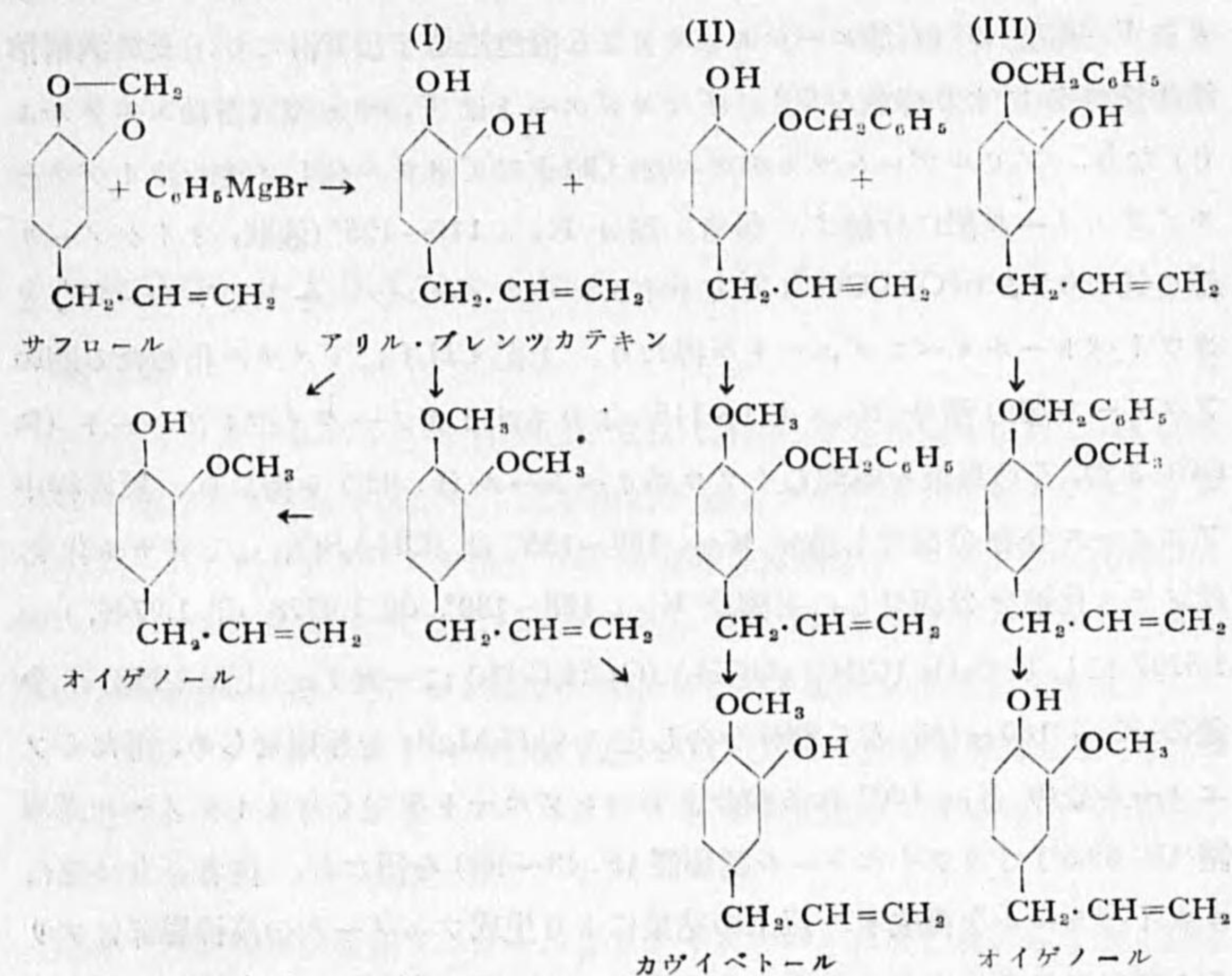
サフロールの場合には中性物質は未反應サフロールとデヒドロ・サフロールの混合物なるに反しイソサフロールの場合には殆どデヒドロ・サフロールより

なるは一般に金属 Na 及びアルコールを以てする還元に於て、アリル基よりプロベニル基の方水素添加され易き事実より説明さるべし。著者の場合に於てアリル基及びプロベニル基が殆どプロピル基に變じたる事より活性炭素は又水素添加の接觸作用を営み得るものなりと推定せり。実験。(I) サフロール。サフロール ($K_{P,4}$ 232.5~233°, d_{15}^{25} 1.1050, $n_{D,20}$ 1.5378, $\alpha_D \pm 0^\circ$) 200g, 活性炭素 40g を加壓釜中に加熱したるに 190° にて急激に反應始まり 40 Atm. 265° 迄上昇せり (點火より約 3 時間を要せり)。エーテルにて抽出後減壓蒸溜に附したるに $K_{P,3.5}$ 87~190° にて溜出す。エーテル抽出残渣は殆ど炭素にして活性炭素仕込量の倍量以上に増加せるを認む。前記蒸溜油を 10% NaOH 溶液にてフェノール分を分離し之を分溜す。輕沸點部は稍安定なるも重沸點部は空氣中にて赤變す。主溜分 ($K_{P,4}$ 120~140°) を再分溜したる $K_{P,4}$ 118~130° ($n_{D,20}$ 1.5441~1.5444, d_{15}^{25} 1.0942~1.0946) なる溜分はメトオキシ基を有せず, $C_9H_{12}O_2$ に近き分子式を有す。之をメチル化せる後の主溜分は $K_{P,4}$ 95~100°, d_{15}^{25} 1.0167, $n_{D,20}$ 1.5164, メトオキシ基 2 個を有し, $KMnO_4$ にて酸化しヴェラトルム酸 (F. 179~181°), 硝化し 6-ニトロ-3, 4-ジメトキシ-1-プロピル・ベンゾール (F. 80.5~81°) を得たり, 即ち原フェノールは 3, 4-ジオキシ-1-プロピル・ベンゾールなるを確證せり。前記フェノール性物質の輕沸點溜分 ($K_{P,4}$ 80~120°) を再分溜し $K_{P,5}$ 85~115° ($n_{D,25}$ 1.5270~1.5291, d_{15}^{25} 1.0219~1.0340) 溜分をメチル化後 $KMnO_4$ にて酸化シアニス酸 (F. 179~181.5°, 白色結晶) を得て對應する一價フェノール性物質の存在を證明せるもその構造確定せず。次に中性物質を分溜せるに試料たるサフロールに比し何れの溜分も比重著しく小にしてフェノール性物質の構造及びイツサフロールの場合よりヂヒドロ・サフロールの混在を豫想するも確認するに至らず。(II) イツサフロール。イツサフロール ($K_{P,7}$ 114~117°, d_{15}^{25} 1.1247, $n_{D,20}$ 1.5757, $\alpha_D \pm 0^\circ$) 200g, 活性炭素 40g を加壓釜中に加熱したるに 198° にて急激なる反應始まり 33 Atm. 284° に上昇せり (點火より約 2 時間半を要せり)。エーテルにて抽出後, 減壓蒸溜に附し $K_{P,4}$ 61~125° にて溜出す。上記溜出油分より 10% NaOH 溶液にてフェノール分を分離し分溜す。主溜分は $K_{P,4}$ 115~125°, $n_{D,25}$ 1.5376, d_{15}^{25} 1.0820, 空氣中にて容易に赤變す。又メトキシ基を有せず。之をメチル化後分溜す。主溜分は $K_{P,3.5}$ 94~97°, d_{15}^{25} 1.0103, $n_{D,25}$ 1.5137, $KMnO_4$ にて酸化しヴェラトルム酸 (F. 180~181°), 硝化し

て 6-ニトロ-3, 4-ジメトキシ-1-プロピル・ベンゾール (F. 80.5~81°) を得たり。即ち原フェノール性物質は 3, 4-ジオキシ-1-プロピル・ベンゾールなるを確證せり。中性物質は數回分溜を反覆し $K_{P,4}$ 80~83°, d_{15}^{25} 1.0626, $n_{D,20}$ 1.5151 を得, 物理恒數及び元素分析の結果よりヂヒドロ・サフロールなることを確認せり。(木村清三: 日化 1933, 54, 14~21)

サフロールよりオイゲノールの新合成

サフロールよりオイゲノールの合成を企てベンジルエーテルがアルキルエーテルよりも容易に分解せらるゝ事に着目しサフロールに C_6H_5MgBr を作用せめて (I), (II), (III) を生成せり。



アリル・ブレンツカテキン (I) の生成は一方に於てヂフェニルメタンを生ずるにあらずやと思惟せるも之を検出せず。此フェノールをメチル化しオイゲノールに異性體カヴィベトールを生ぜり。アリル・ブレンツカテキン・モノ・ベンジルエーテル (II, III の混合物) はメチル化後 Grignard 試薬の作用に依り

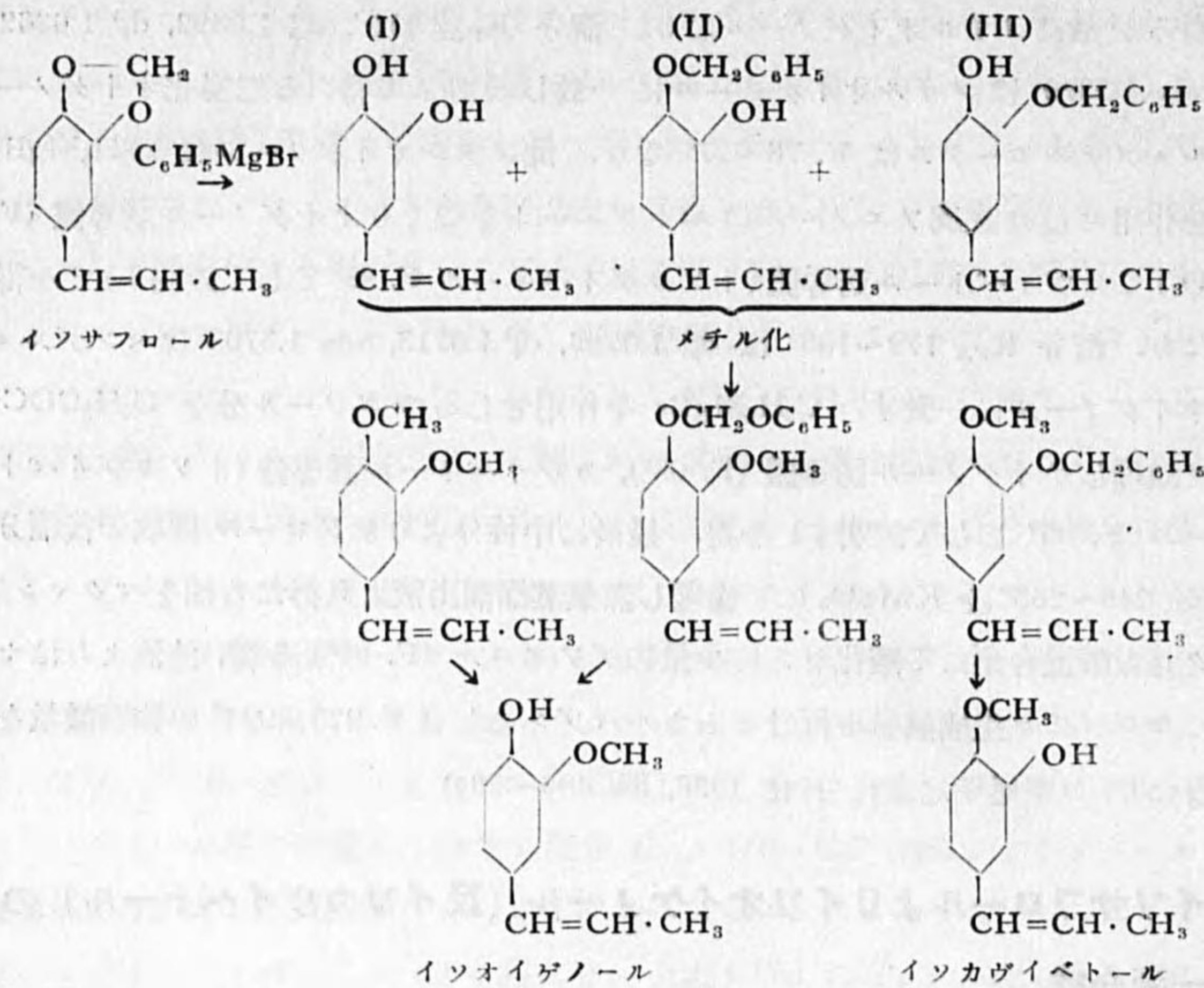
ベンジルエーテル基のみを分解しオイゲノールミカヱベトールを生じたるが故に元のフェノール化合物は異性体 (II), (III) の混合物なりしを示す. (II) 及び (III) は沸點高く收量よく取出し得ざりし故にサフロールを C_6H_5MgBr にて分解して得らる、フェノール化合物混合を其儘メチル化し分溜後メチルオイゲノールを低沸點部より得たり. 1 瓦分子量比の Grignard 試薬の作用にてオイゲノール及びカヱベトールを生ず. 高沸點部よりはアリル・ブレンツカテキン・メチル・ベンジル・エーテルを得たり. 實驗. C_6H_5MgBr にサフロール及び溶剤を加へエーテルを殆ど去りて熱すれば透明の液體は糊狀となり, 次に固化す. 半固狀或は固化の程度にて中止す. 反應物をフェノール分と中性分に分離し, フェノール分は蒸溜す. アリル・ブレンツカテキンは上記フェノール分より $F. 46.7\sim 47^\circ$ (石油エーテルより) なる白色結晶として得たり. その酒精溶液は $FeCl_3$ により綠色を呈し, ギベンゾエートは $F. 69\sim 70^\circ$ (石油エーテルより) なり. アリルブレンツカテキンを CH_3J にてメチル化しメチルオイゲノールとフェノール部に分離す. 後者の溜分 $K_{P,10} 110\sim 125^\circ$ (液狀, オイゲノール様香氣あり) より C_6H_5COCl にてオイゲノール・ベンゾエート ($F. 69\sim 70^\circ$) ミカヱベトール・ベンゾエートを得たり. 上記 CH_3J にてメチル化した際のフェノール部の溜分 $K_{P,12} 111\sim 116^\circ$ よりもオイゲノール・ベンゾエート ($F. 68^\circ$) を得, その母液を處理しイソカヱベトール ($F. 95^\circ$) を得たり. 反應物中フェノール分を分溜せし溜分 $K_{P,10} 180\sim 185^\circ$ は $(CH_3)_2SO_4$ にてメチル化す. 此メチル化油を分溜せしに主溜分 $K_{P,11} 185\sim 189^\circ$, $d_{25}^{25} 1.0778$, $d_4^{25} 1.0746$, $n_{D,25} 1.5727$ にして $C_6H_5(C_2H_5)(OCH_3)(OCH_2C_6H_5)$ に一致す. 上記主溜分に少量の $K_{P,11} 180\sim 185^\circ$ なる溜分を合し之に C_2H_5MgBr を作用せしめ, 得たるフェノール分の $K_{P,9} 100^\circ$ なる溜分よりベンゾエートをつくりオイゲノール誘導體 ($F. 69.5^\circ$) ミカヱベトール誘導體 ($F. 43\sim 46^\circ$) を得たり. 後者よりは更にカヱベトールを再生す. 以上の結果により生成フェノールの高沸點部はアリル・ブレンツカテキン・モノ・ベンジル・エーテル異性体の混合物なること明かなり. 次にサフロールよりの生成フェノール混合物を直にメチル化後處理する實驗を行ひたり. サフロールに C_6H_5MgBr を作用せしめて得るフェノール生成物を $NaOH$ 溶液にて抽出し $(CH_3)_2SO_4$ にて處理し分溜す. 溜分 $K_{P,12} 97\sim 115^\circ$ は $KMnO_4$ にて酸化せばヴェラツリン酸 ($F. 179^\circ$) に一致するものを

得るが故にメチルオイゲノールなり. 溜分 $K_{P,12} 115^\circ$, $d_{25}^{25} 1.0392$, $d_4^{25} 1.0362$, $n_{D,25} 1.5379$ はメチルオイゲノールに一致しそれより得たる三臭化オイゲノール・メチルエーテルは $F. 76\sim 77^\circ$ なり. 此メチルオイゲノールに C_2H_5MgBr を作用せしめ生成フェノールのベンゾエートをつくりオイゲノール誘導體 ($F. 69^\circ$) ミカヱベトール誘導體 (イソカヱベトール $F. 95^\circ$ として證明す) を得たり. 溜分 $K_{P,9} 179\sim 185^\circ$ は $d_{25}^{25} 1.0750$, $d_4^{25} 1.0713$, $n_{D,25} 1.5703$ はベンジル・オイゲノールに一致す. C_2H_5MgBr を作用せしめフェノール分を C_6H_5COCl に處理しオイゲノール誘導體 ($F. 68^\circ$), カヱベトール誘導體 (イソカヱベトール $F. 95^\circ$ として證明す) を得. 最後に中性分よりサフロール回収の後溜分 $K_{P,} 245\sim 265^\circ$ を $KMnO_4$ にて處理し蒸氣蒸溜溜出液より得たる油をベクマン・クロム酸混合剤にて酸化せるに少量のギフェニル ($F. 69^\circ$) を得, 濾液よりはセミカルバゾン生成試験を行ひセミカルバゾンらしき $F. 223\sim 224^\circ$ の物質微量を得たり. (平尾子之吉: 日化 1933, 54, 499~504)

イソサフロールよりイソオイゲノール (及イソカヱベトール) の一新合成

著者はイソサフロールに C_6H_5MgBr 又は C_6H_5MgJ を作用せしめて (I), (II), (III) と思はるるものを得たり. 之を粗製の儘メチル化しメチルイソオイゲノール及びイソオイゲノールを得て (I) の存在を證明せり. 又反應生成物中のフェノールを $NaOH$ にて抽出しメチル化し (II), (III) のメチルエーテル混合物を高沸點部より得, 之より 1 瓦分子量比の C_2H_5MgBr の作用にてイソオイゲノール及びイソカヱベトールを得て逆に (II), (III) の存在を確認せり. 尙 (I) より生ずるメチルイソオイゲノールより 1 瓦分子量比の C_2H_5MgBr の作用によりイソオイゲノールを得たり.

實驗. 反應操作は前報サフロールよりオイゲノール合成に於けること全く同様にしてエチルエーテルは殆ど全く去り, 溶剤はトルオールを最適す. イソサフロール ($K_{P,} 246\sim 248^\circ$, $d_{25}^{25} 1.1191$, $d_4^{25} 1.1157$, $n_{D,25} 1.5707$, t-イソサフロールに一致す) に C_6H_5MgBr を作用 (油浴溫度約 150° にて 60 分間) せしめ, 得たるフェノール (結晶及び粘液) を $(CH_3)_2SO_4$ にてメチル化し $NaOH$ 溶液に不溶性の部分は $KMnO_4$ にて酸化しヴェラツリン酸 ($F. 179^\circ$) を得. $NaOH$ 溶



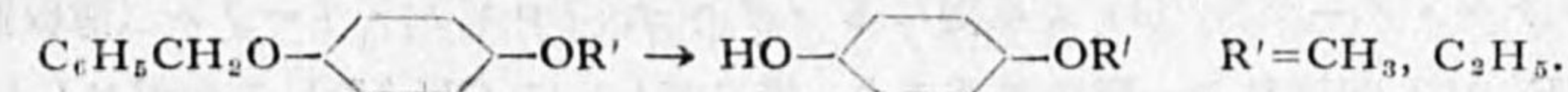
液よりはフェノールを分離しその分溜溜分を C_6H_5COCl に処理しイソオイゲノール・ベンゾエートの結晶をつくりプロペニル・カテコール (I) の存在を證明せり。別にイソサフロールに C_6H_5MgBr を作用せしめて得たる粗フェノールを $(CH_3)_2SO_4$ にてメチル化後分溜す。溜分 (A) $K_{P.13}$ $118^\circ \sim K_{P.10}$ 118.5° , n_{D25} 1.5635 , d_4^{25} 1.0582 , d_4^{25} 1.0551 , メチルオイゲノールに相似たり。(B) $K_{P.13}$ $188 \sim 190^\circ$, n_{D25} 1.5842 , 分析結果イソオイゲノール又はイソカヴィベトール・ベンジルエーテルを主とす。(A) は $KMnO_4$ にて酸化しヅエラツリン酸 (F. $179 \sim 180^\circ$, 酒精より), 二臭化物 $C_{10}H_{14}O_2Br_2$ (F. $101 \sim 102^\circ$). 1 瓦分子量の C_2H_5MgBr を作用せしめ得たるフェノール分 ($K_{P.10}$ $116 \sim 123^\circ$) を C_6H_5COCl に処理しイソオイゲノール・ベンゾエート (F. 103° , 酒精より) を得。(B) に 1 瓦分子量の C_2H_5MgBr を作用せしめ得たるフェノール分 ($K_{P.14}$ $137 \sim 138^\circ$) は酒精によりイソカヴィベトール (F. 95°) を分離す。濾液に C_6H_5COCl を作用せしめてイソオイゲノール・ベンゾエート (F. 103° , 酒精より) を得。 C_6H_5MgBr の代りに C_6H_5MgJ をイソサフロールに作用せしめたるに良結果を得ず。(平尾子之吉: 日化 1933, 54, 505~509)

ヒドロキノンのエーテルに Grignard 試薬の作用 (I)

種々のヒドロキノン・エーテルを合成して Grignard 試薬を作用せしむるにヒドロキノン・ジメチル・エーテルにては約 200° の加熱によりヒドロキノンを検出し得ず, ヒドロキノン・モノメチル・エーテルのみなり。ヒドロキノン・ジエチル・エーテルにては 200° 又は 230° に加熱したるに同様ヒドロキノンを検出せずしてヒドロキノン・モノエチル・エーテルのみを検出せり。メチル・アルキル・エーテルに於ては次の関係あり。



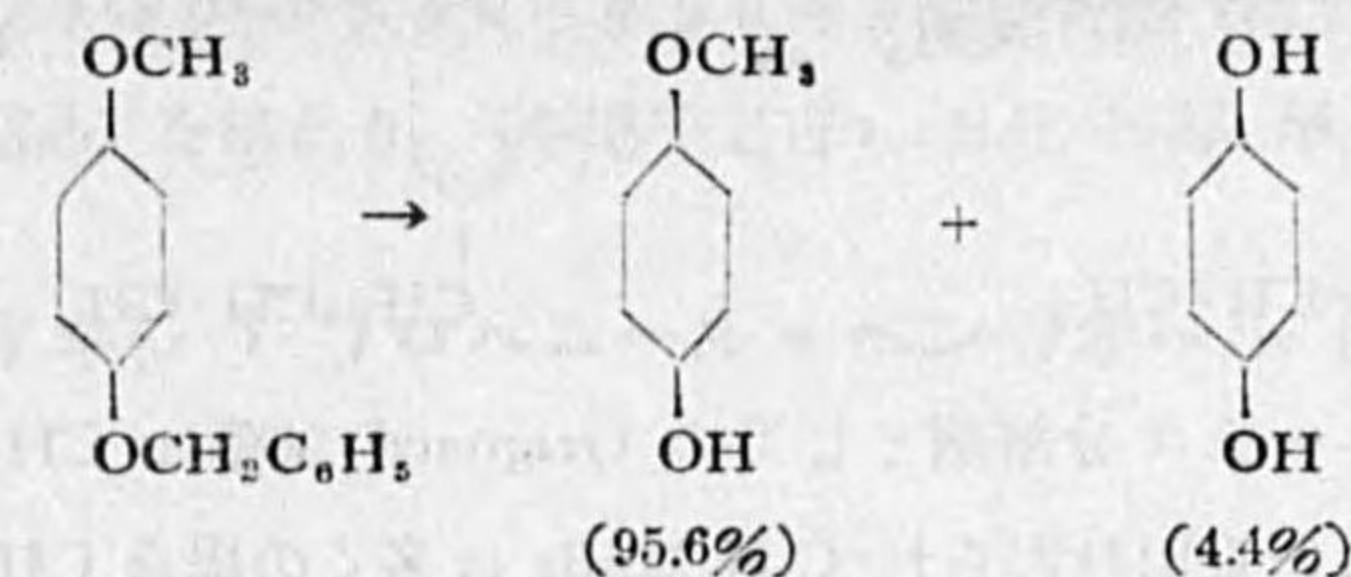
ベンジル・アルキル・エーテルに於ては



但しヒドロキノン・メチル・ベンジル・エーテルの分解に於てはモノメチル・エーテルの外に 4.4% のヒドロキノンの生成を検出したり。ヒドロキノン・モノアルキル・エーテルは一般に $FeCl_3$ により着色する事少く, 水蒸気には不揮発性にして酒精, エーテル, ベンゾール等によく溶解し, 香気弱く, 味も極弱く僅に一種の辛味又は甘味を感ず。其ベンゾエートは一般に生成し易し。香気の関係は $RO-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OR})-\text{OR}$ の R が $CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9$ なるに CH_3 の時は稍強き稍クマリンを想起する香気あり, C_2H_5 の時は之に似て稍弱く C_3H_7 は急に弱く C_4H_9 は殆ど香気を有せず $CH_3O-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OR})-\text{OR}$ の香気は $R=C_2H_5$ ならば CH_3 の時と相似たるも稍弱く, C_3H_7 は更に弱けれど稍永續性の芳香となり, C_4H_9 は僅にブチルアルコールの香調を想起する永續性の芳香ありて香料的価値を認む, 而して香気減少の程度は $RO-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OR})-\text{OR}$ に於けるが如く急激ならず。実験. (1) ヒドロキノン・モノメチル・エーテル及びジメチルエーテルの合成. ヒドロキノンのメタノール溶液に KOH 水溶液を $(CH_3)_2SO_4$ を作用せしめ, KOH 濃溶液を加へて蒸気蒸溜すればジメチル・エーテルは白色薄板状, F. $53 \sim 54.5^\circ$ として得らる。アルカリ残溜液よりはモノメチル・エーテル, 白色薄板状, F. 53° を分離せり。ヒドロキノン・モノメチル・エーテル・ベンゾエート F. 87° (酒精より)。水溶液よりヒドロキノン回収す。(2) ヒドロキノン・ジメチル・エーテルに Grignard 試薬の

作用. CH_3MgJ に上記ジメチル・エーテルを加へて作用せしめ、得たるフェノールは板状約 F. 52° , ベンゾエートは F. $86\sim 87^\circ$, ヒドロキノーン・モノメチル・エーテルなり. されどヒドロキノーンの生成を認めず. (3) ヒドロキノーン・メチル・エチル・エーテル. 上記モノメチル・エーテルより得たるメチル・エチル・エーテル (酒精より再結晶して F. 35.5° , 弱き芳香あり, ジメチル・エーテルに比すれば僅に弱く, 且穏かなり) に CH_3MgJ を作用せしむ. フェノール生成物は白色光輝ある薄板状, F. $65\sim 66^\circ$ (水より), 弱き香氣あり, その酒精溶液は FeCl_3 溶液により極僅に綠色を呈す, 味は弱き甘味次に強からざる一種の辛味を感じず. ベンゾエート F. 104° (酒精より), ヒドロキノーン・モノメチル・エーテルに一致す. (4) ヒドロキノーン・メチル-n-プロピル・エーテル・モノメチル・エーテル (1) より得たるメチル-n-プロピル・エーテル (薄板状結晶, F. 24°) 弱けれど一種の芳香あり, 僅に辛し) に CH_3MgJ を作用せしむ. フェノール生成物は薄板状, F. 53° (水より), ヒドロキノーン・モノ-n-プロピル・エーテルなり. その酒精溶液は FeCl_3 により極微に綠色を呈し, 濃き時は微に褐色を呈す. 味は辛きも強からず, 舌を麻痺す. ベンゾエート F. 92° (酒精より). 別にヒドロキノーンをプロピル化してヒドロキノーン・ジ-n-プロピルエーテル (F. $48.5\sim 49.5^\circ$, 白色薄板状結晶) を得たり. (5) ヒドロキノーン・メチル-n-ブチル・エーテル. モノメチル・エーテル (1) より得たるメチル-n-ブチル・エーテル (薄板状結晶, F. $26\sim 26.5^\circ$ 極微にブチルアルコールを想起する永續性, 弱き芳香あり, 殆ど味なし) に CH_3MgJ を作用せしむ. フェノール生成物は薄板状, 白色結晶, F. 64.5° 香氣微, ベンゾールに可溶性, その酒精溶液は FeCl_3 にて微弱に綠色を呈す, ヒドロキノーン・モノ-n-ブチルエーテルに一致す. ベンゾエート F. $67.5\sim 68.5^\circ$ (酒精より). 別にヒドロキノーンをブチル化してヒドロキノーン・ジ-n-ブチル・エーテルを得, F. $43\sim 44^\circ$, 僅に香氣あり, 味なし. (6) ヒドロキノーン・メチル・ベンジル・エーテル. モノメチル・エーテル (1) より得たるヒドロキノーン・メチル・ベンジル・エーテル (白色結晶, F. $70\sim 71^\circ$, 香味共になし) に CH_3MgJ を作用せしむ. フェノール生成物は淡褐色結晶なり, ベンゾエートをつくり温酒精に不溶性物質は F. 203° にしてヒドロキノーン・ジベンゾエートなり. 温酒精に可溶性部は放冷して F. $84.5\sim 86^\circ$, 白色結晶のヒドロキノーン・モノメチルエーテル・ベン

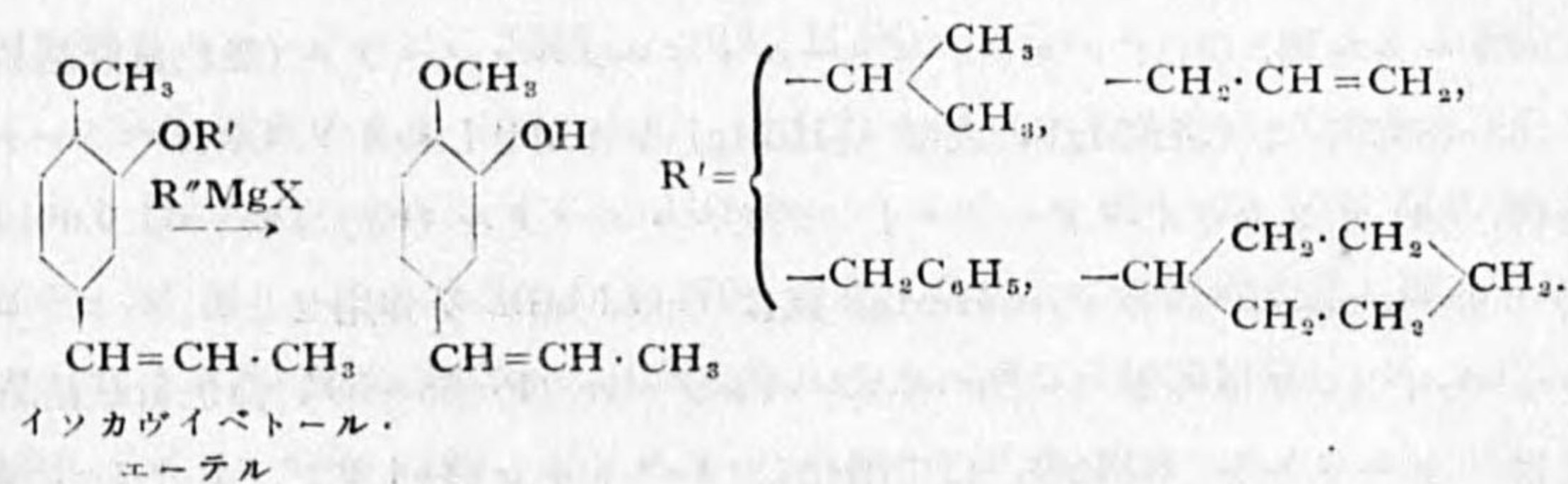
ゾエートを得たり. フェノール生成物の割合は次の如し.



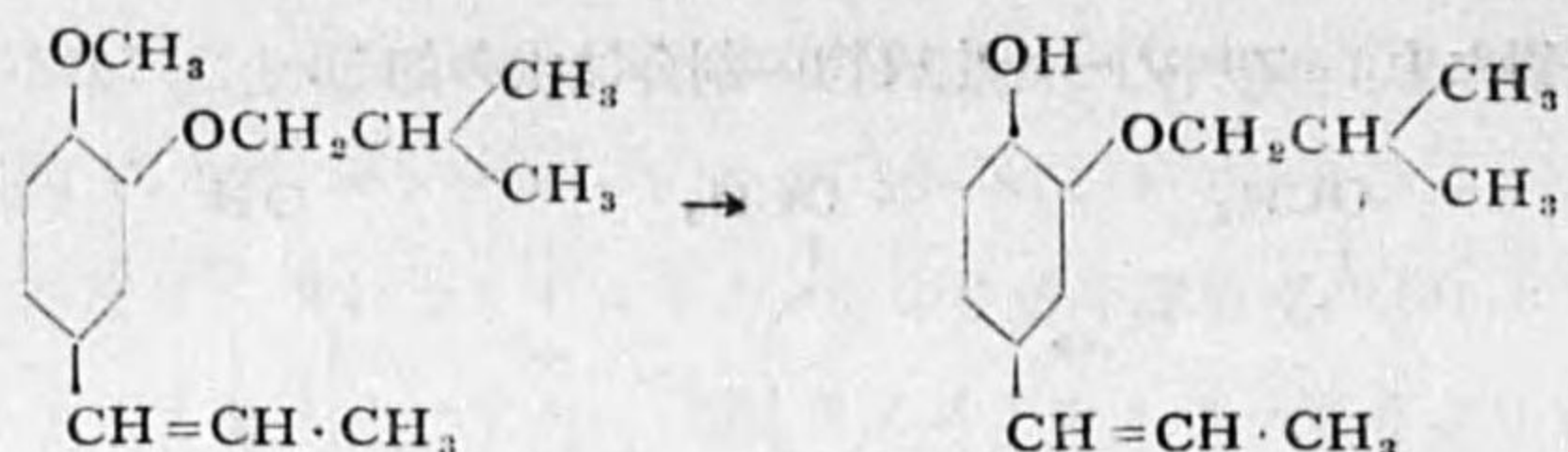
(7) ヒドロキノーン・ジエチル・エーテル. ヒドロキノーン・ジエチル・エーテルに $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ 或は CH_3MgJ を作用せしむ. 生成フェノールは F. $59\sim 63^\circ$, ベンゾエート F. 103° , ヒドロキノーン・モノエチル・エーテルなり. (8) ヒドロキノーン・エチル・ベンジル・エーテル. ヒドロキノーン・モノエチル・エーテルに $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ を作用せしめて生成せるヒドロキノーン・エチル・ベンジル・エーテル (白色結晶, 酒精より再結晶して F. 60° , 冷時感じ難きもベンジル・エーテルに特有の弱き香氣を有す, 味は感ぜず) に CH_3MgJ を作用せしむ. フェノール生成物のベンゾエート F. 103° , ヒドロキノーン・モノエチル・エーテルなり. (平尾子之吉: 日化 1933, 54, 97~102)

イソカザイベトールの化学 (III). イソカザイベトールエーテルに Grignard 氏試薬の作用 (II)

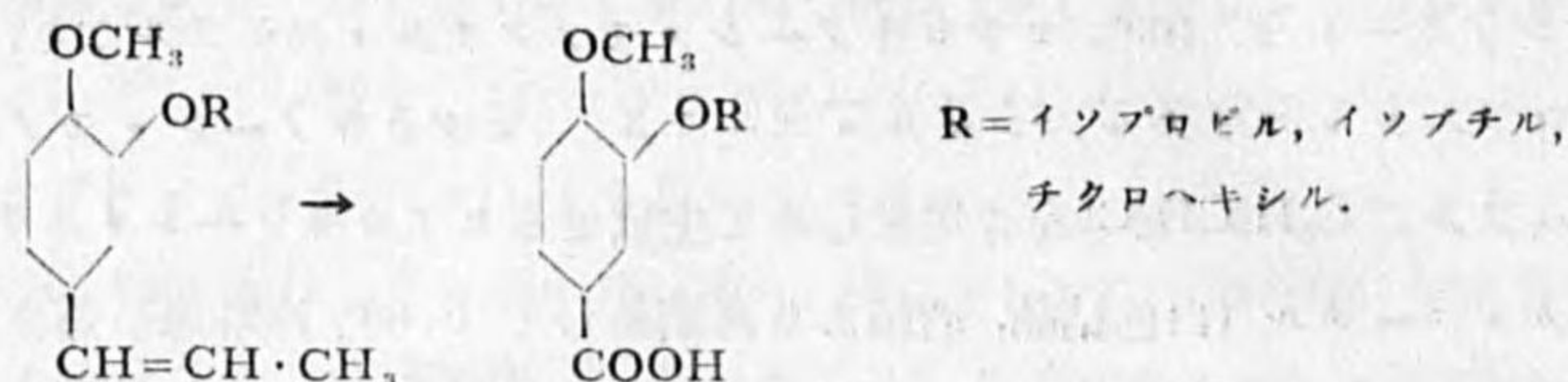
イソカザイベトールのイソプロピル, アリル, ベンジル及びチクロヘキシルの各エーテルを合成し Grignard 試薬を作用せしむるにエーテル基は分解せられメトキシル基は残り反應生成物としてイソカザイベトールのみを得たり.



然るにイソカザイベトール・イソブチル・エーテルに於ては上と異なりメトキシル基のみ分解せらるるを見たり.



フェノール・エーテル分解剤としての Grignard 試薬は CH_3MgJ を最良とするも勿論他のものも用ひ得られ $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ は多くの場合 CH_3MgJ よりも結果不良なるも安價に得らるるを利點とす。次にイソカザイベトール・エーテル KMnO_4 の酸化により次の如き新酸を得たり。



尙臭化アルキルの迅速製法に就き記載せり。實驗、以下各イソカザイベトール・エーテルはイソカザイベトール (F. 95~96°) を臭化アルキルより合成せるものなり。(1) イソカザイベトール・イソプロピル・エーテル ($K_{P,9}$ 140°, d_{25}^{25} 1.0005, d_4^{25} 0.9976, $n_{D,25}$ 1.5414, 微黄色, 透明液體, 弱永續性香氣を辛味あり) に CH_3MgJ 或は $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ を作用せしめイソカザイベトール (白色, F. 93°) を得。上記エーテルを KMnO_4 にて酸化し 4-メトキシ-3-イソプロピロキシ安息香酸, 白色薄板狀結晶, F. 135° (酒精より) を得たり。(2) イソカザイベトール・アリル・エーテル ($K_{P,7}$ 149~152°, d_{25}^{25} 1.0290, d_4^{25} 1.0257, $n_{D,25}$ 1.5589, 微黄色, 透明液體, 弱香氣を弱辛味を有す) に $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ を作用せしめイソカザイベトールを得。(3) イソカザイベトール・ベンジル・エーテル (無色針狀結晶, F. 88~88.5°) に $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ 或は $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ を作用せしめイソカザイベトールを得。(4) イソカザイベトール・イソブチル・エーテル ($K_{P,5}$ 145°, d_{25}^{25} 0.9910, d_4^{25} 0.9883, $n_{D,25}$ 1.5369) に CH_3MgJ 或は $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ を作用せしめ 4-ヒドロキシ-3-イソブチロキシ-1-プロペニルベンゾール (F. 58~59°, 白色針狀結晶) を得。エーテルを KMnO_4 にて酸化し 4-メトキシ-3-イソブチロキシ-1-安息香酸 (白色, F. 161~162°, 酒精より) を得たり。(5) イソカザイベトール・チクロヘキシル・エーテル ($K_{P,4}$ 175°, d_{25}^{25} 1.0376, d_4^{25} 1.0345, $n_{D,25}$ 1.5538, 無色

液體) に $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ を作用せしめイソカザイベトールを得。エーテルを KMnO_4 にて酸化し 4-メトキシ-3-チクロヘキシロキシ安息香酸 (F. 164~165°, 酒精より, 白色板狀結晶) を得たり。(平尾子之吉: 日化 1933, 54, 991~995)

2, 4-ジメトオキシ-1-プロペニル・ベンゾール ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$) の合成法

レゾルチン・モノメチル・エーテルにアリルクロリドを作用せしめてメチル・アリル・レゾルチンとなし、之をジメチルアニリンを加圧釜中にて加熱することによりアリル基を轉位せしめ 2-オキシ-4-メトオキシ-1-アリル・ベンゾールに變ぜしめ、之に $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ を作用せしめてメチル化し 2, 4-ジメトオキシ・アリル・ベンゾールとなし、更に KOH 液を長時間加熱してアリル基をプロペニル基に變ぜしめ 2, 4-ジメトオキシ-1-プロペニル・ベンゾールを收量よく得たり。例。(1) レゾルチン・モノメチルエーテル。レゾルチン 1Kg に CH_3ONa 700g, プロム・メチル 1200g を加へ湯浴上に 3 時間加熱後多量の水の中に注ぎ減壓蒸溜によりメチルアルコールを除去し残渣を 10% NaOH 液を振盪し、レゾルチン・ジメチル・エーテルを分ち稀 HCl 酸性となし $K_{P,244}$ 附近のもの 800g を得。(2) メチル・アリル・レゾルチン。レゾルチン・モノメチル・エーテル 500g をアセトン 1500g に溶解し、 K_2CO_3 400g, アリルクロリド 400g を加へて湯浴上に 12 時間加熱後多量の水の中に注ぎエーテル抽出液を稀 NaOH 液を處理して不變のものを除き $K_{P,15}$ 125° 附近のもの 450g を得。(3) 2-オキシ-4-メトオキシ-1-アリル・ベンゾール。メチル・アリル・レゾルチン 300g にジメチル・アニリン 200g を加へ加圧釜中 180° にて 5 時間加熱す、エーテルにて稀釋し、10% H_2SO_4 にてジメチル・アニリンを除き $K_{P,15}$ 144° 附近のもの 270g を得。(4) 2, 4-ジメトオキシ-1-アリル・ベンゾール。2-オキシ-4-メトオキシ-1-アリル・ベンゾール 200g を 10% NaOH 液 700g に溶解し、之に $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ 200g を加へ砂浴上に 3 時間加熱し更に 700g の 10% NaOH 液及び 200g の $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ を加へ再び 3 時間加熱し、 $K_{P,14}$ 126~130° のもの 170g を得。(5) 2, 4-ジメトオキシ-1-プロペニル・ベンゾール。2, 4-ジメトオキシ-1-アリル・ベンゾール 150g をアルコール性加里を 24 時間湯浴上に加熱して $K_{P,15}$ 138~140° のもの 90g を得。本物質は汗疱、頑癬薬

による皮膚病に無害にして極めて優秀なる効果を有す。尙物理的恒数及誘導體につき記載せり。(發明者. 特許權者. 有馬純三, 高橋武勇: 特許第 100534 號, 昭和 8 年 4 月 12 日)

鹽化カルヴァクロールの製造方法

カルヴァクロールを鹽化劑にて次の如く處理しモノ及びヂ-鹽化カルヴァクロールを簡単に製造せり。例. (1) モノ-鹽化カルヴァクロールの生成方法: カルヴァクロール 150 分に二鹽化亞硫酸(SO_3Cl_2) 140 分を數時間に注入し少時間温めたる後放冷し水及び曹達溶液にて洗滌後蒸溜すれば 5-クロール・カルヴァクロール ($K_{P.20}$ 135~136°, F. 42~43°) を殆んど理論量にて得らる。例. (2) カルヴァクロールよりヂ鹽化カルヴァクロール生成法: カルヴァクロール 150 分を醋酸 500 分に溶解し Fe 1 分, Cl_2 140 分を冷却しつつ導入し反應後水及び Na_2CO_3 溶液にて洗滌後蒸溜すれば 180 分のヂ-鹽化カルヴァクロール ($K_{P.20}$ 約 150°) を得。尙カルヴァクロール及びモノ-鹽化カルヴァクロールに夫々計算量の鹽化劑を作用せしめてヂ及びモノ-鹽化カルヴァクロールを得。鹽化カルヴァクロールは強き殺菌力を有するため消毒及び防腐劑に適す。(發明者. クルト・フィリップ. 特許權者. ヘミツシエ・フアブリーク・フォン・ハイデンアクチエンゲゼルシャフト: 特許第 103733 號, 昭和 8 年 11 月 17 日)

V. アルコール類

高温高壓下に於る接觸作用 (第 10 報) 芳香族アルコール類の接觸的還元

フェノール, ベンチルアルコール, フェニル・エチルアルコール及びフェニル・メチルアルコールを還元ニツケルの存在にて高温高壓の下に處理せば 100° 内外にてベンゼン核の水素添加反應起り飽和アルコールを生ずるも夫れを極く近接せる温度にて同時に脱水反應起り相當する飽和炭化水素を生ず。又この還元温度を物質の紫外線吸収スペクトルの吸収帯の位置との間には一定の關係を有するこゝを認めたり。實驗. 試料 50g に還元ニツケル (金屬ニツケルを硝酸ニツケルをなし, 之を酸化ニツケルをなせる後, 水素氣流中 280~300°

に於て還元したるもの) 10%を加へ, 電氣的加熱裝置を有する振盪式加壓釜に, 市販の電解水素を共に入れ, 所定の温度に於て振盪しつつ反應を行ひ, 氣壓計に示さるる水素吸収の状態より反應完了を見定め, 生成物を取り出し觸媒を分ち分溜等に由り生成物を分離せり。著者等の實驗結果は次の如し。

	反應開始 温 度	還元温度	還元時間 (1 モル)	水素添加 生成體	脱 水 生成體
フェノール	45°	70°	1820 分	83 モル%	—
ベンチル・ アルコール	45°	120°	520 分	9 モル%	60 モル%
フェニル・エチル アルコール	60~70°	170°	2420 分	85 モル%	33 モル%
メチル・フェニル カルビノール	50°	50°	600 分	25 モル%	59 モル%

(小松茂, 久保亮一: 日化 1933, 54, 546~552)

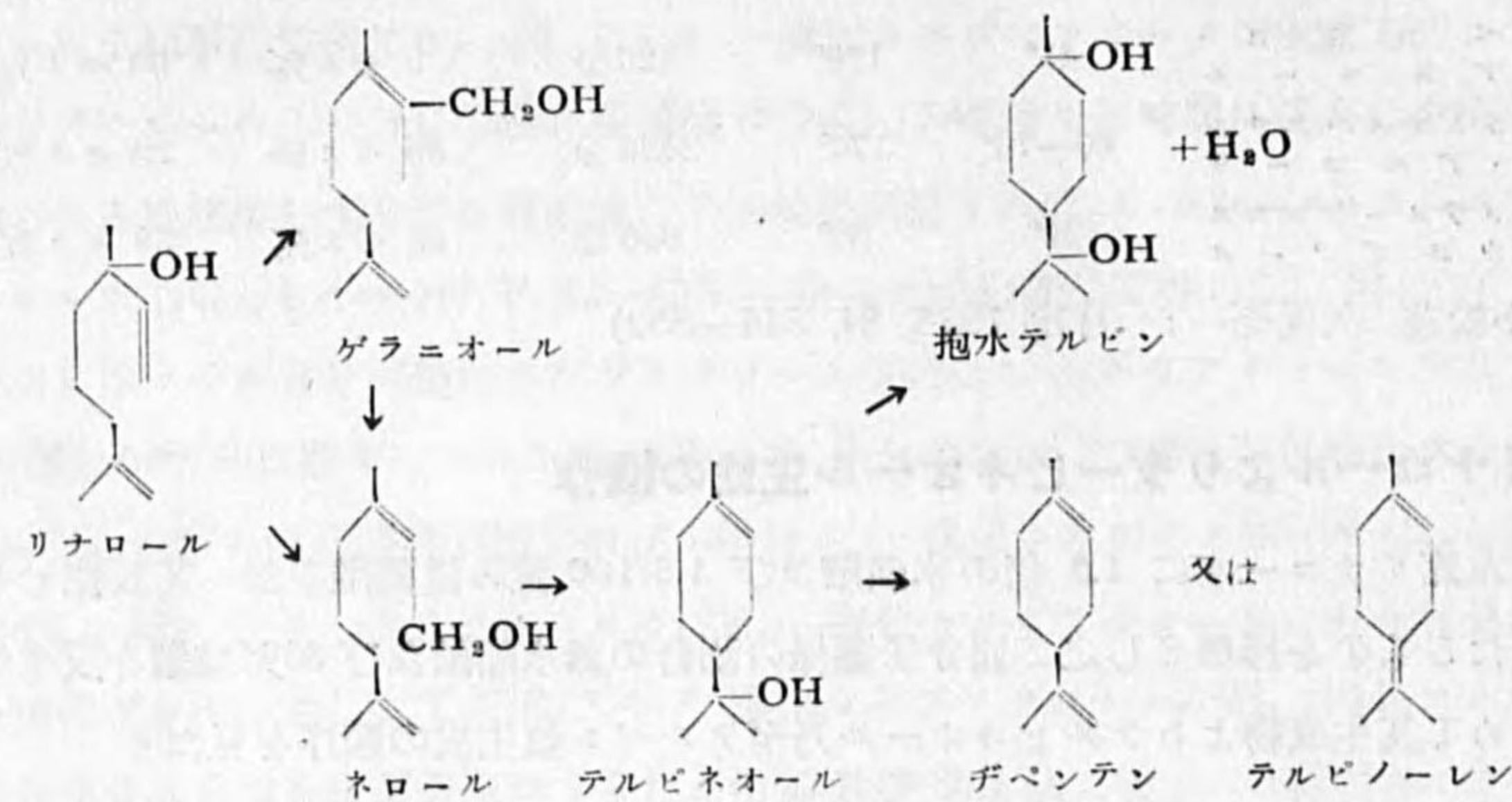
リナロールよりターピネオール生成の機作

左旋リナロールに 1.5 倍の水醋酸及び 1.5/100 量の濃硫酸を加へて反應せしめたるものを標準とし之を同分子關係の割合の無水醋酸及び 60%醋酸を反應せしめて其生成物よりテルピネオール乃至テルペン類生成の順序を見たり。

(I)	60% 醋酸	30° 9 時間	7° 48 時間	60° 9 時間
主生成物	テルペン類	—	—	10%
	リナロール	95%	85%	30
	ゲラニオール	—	—	10
	ネロール	—	5	35
(II)	水 醋 酸	30° 9 時間	30° 24 時間	7° 48 時間
主生成物	テルペン類	15%	30%	25%
	リナロール	30	25	20
	テルピネオール	35	30	25
	ゲラニオール及び ネロール	5	—	15
(III)	無水醋酸	始め温度上昇 90° に至り後 30°	30° 9 時間	
主生成物	テルペン類	40%	40%	
	リナロール	—	20	
	テルピネオール	—	15	
	樹 脂	45%	10	

(I) に於てリナロールより他のアルコールへの推移順序を想像し得べく, (II)

に於て多量のテルピネオールの生成を見、(I), (II) よりリナロールよりテルペン類に至る順序を明示し且低温に於てはネロールの稍安定なるを知り得たり。ここに生じたるテルペン類は主としてジペンテン及びテルピノーレンにしてテルピネオールより化成したるものなり。本実験の結果酸類によるテルピネオール生成の機作はリナロール → (ゲラニオール又はネロール) → テルピネオールの順序に変化するを認めたり。



反応の進行十分なる時はテルピネオールの生成少量にして多量のネロールを得たり。テルピネオールの生成はリナロールより直接に非ずしてゲラニオール又は主としてネロールを経て行はれ、ネロールは極めて環化し易きため容易にテルピネオールの形をさるものにしてネロールのトランス型なること一致す。更に之を確認せんがためゲラニオール及びネロールに前記と同条件にて無水醋酸を作用せしめたるにゲラニオールが全く變化せざる條件に於てもネロールは著しく反応しネロールを残さずして直ちにテルピネオール及びテルペン類を生成したり。(堀内利器：工化 1933, 36, 545~549)

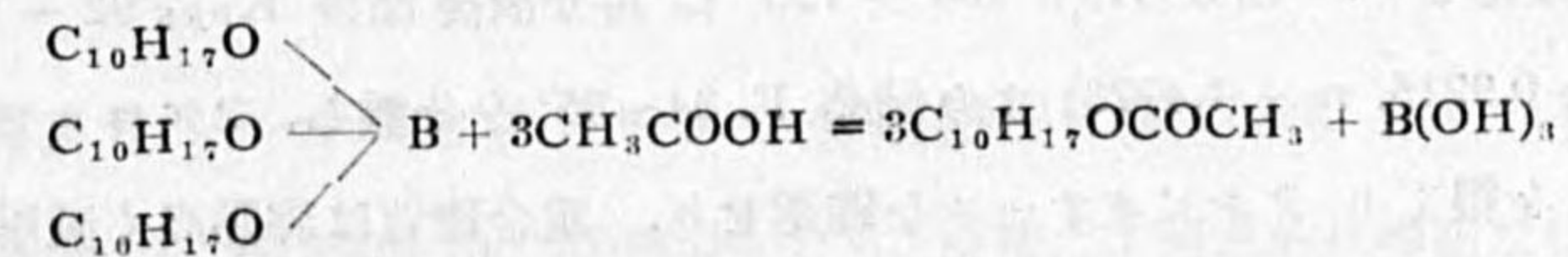
リナロール又はリナロールを含有せる油よりネロールの製造方法

リナロール又はリナロールを含有せる油に蟻酸、醋酸等の如き有機酸類を加へ更に K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $KHSO_4$ 等の如き無機鹽類を加へて反応せしめリナロールをネロールに轉化せしむるに適當なる酸の濃度、無機鹽類の量、反應壓力、時間並に温度を與へ收量よくネロールを製造せり。例 (1). リナロール 1Kg に

60%醋酸 2Kg, 粉末にせる $KHSO_4$ 10g を加へ加壓釜にて 60° に加熱するときは壓力 30 封度を示す。この状態にて 12 時間攪拌反應を行はしむ。反應生成物は水洗、中和、洗滌、脱水後蒸溜す。炭化水素 3%, 未反應リナロール 20%, リナリル・アセタート 30% を各沸點より分離し、殘留物は酒精性アルカリにて鹼化後減壓割温蒸溜に附しゲラニオール、ネロール 40% を得たり。この混合物を $CaCl_2$ の計算量にて處理し生成せし固状 $CaCl_2$ 附加體を弱酸にて分解すればゲラニオールを生じ液状 $CaCl_2$ 附加體を處理してネロールを得、然る後蒸溜にて兩者を精製しゲラニオール 10%, ネロール 30% を得。例 (2). 芳油 1.3Kg に 60%蟻酸 2Kg, 粉末 $KHSO_4$ 25g を加へ 70° 以下にて 20 時間攪拌反應せしめ、以下例 (1) に同様に處理し炭化水素 3%, 未反應リナロール 30%, リナリル・アセタート 18%, ゲラニオール 7%, ネロール 3.5% を得。(發明者：甲斐莊楠香、堀内利器、茂田末吉。特許權者：高砂香料株式會社：特許第 103883 號、昭和 8 年 11 月 28 日)

リナロールよりゲラニールアセテートの製造法

リナロール硼酸エステルに氷醋酸又は氷醋酸を接觸劑として醋酸鹽類を作用せしめてゲラニオールへの轉化と同時に醋化作用を圓滑に進行せしめゲラニール・アセタートを製造す。この化學機構は特許第 89249 號に示せる如くリナロール硼酸エステルは醋酸或は醋酸を接觸劑たる醋酸鹽類の作用によりリナロール硼酸エステル中のリナロール基は先づゲラニオール基へ轉化するものにして特許第 95358 號に示せる如く硼酸は容易に第一級アルコールを硼酸エステルを作り得るものなる故に生成せるゲラニオールはリナロールを分離せる硼酸を直ちにゲラニオール硼酸エステルとなり、ゲラニオール硼酸エステルは次式の如く過剰の醋酸を作用しゲラニール・アセタートとなるものなり。



かくして本法によれば無水醋酸の代りに醋酸にて醋化し得らるるなり。例 (1). リナロール又はリナロールを含有する精油に硼酸を作用せしめリナロール硼酸エステルを作り、その 50g をこりて氷醋酸 100g を添加し 75° , 30 分間に

て反應終り氷醋酸を回収(90%收量)し、硼酸を濾過回収(85%收量)後精溜に附せばゲラニル・アセターを41.5%收量(リナロール硼酸エステルに對し)にて得らる。例(2). リナロール硼酸エステル 100g をこり氷醋酸 100g, 接觸劑として醋酸加里 5g を添加し 130° にて 6 時間反應後約 20% のリナロールを回収し, 35.5% のゲラニル・アセターを得。尙接觸劑として醋酸曹達, 醋酸アムモニウム, 醋酸カルシウム等も有効なり。(發明者. 川口清志, 辻保, 山口正三郎. 特許權者. 臺灣總督府專賣局長; 特許第 101143 號, 昭和 8 年 5 月 17 日)

テルペン化合物に對する 酸性白土類の 接觸作用 (第 4 報) ゲラニオール の異性化

オレフィンテルペン屬アルコールに酸性白土を加へて加熱分解する際には反應初期に必ず異性化並に重合を起し, 次で脱水反應によつて各種炭化水素を生成すべきものなりを考へゲラニオールに就て其の結果を知らんを欲し, アセトンを溶媒とし酸性白土の活性を適當に緩和して反應せしめたるに高分子量の重合生成物と共に比較的少量の α -テルピネオールの生成を認めたり。それ以外には若干量のテルペンと少量のリナロールの生成を推定せしも確認するに至らず。實驗. ゲラニオール 50g をアセトン 10g と混じり酸性白土 25g を加へ攪拌し微沸する程度に約 7 時間加熱せり。アセトンを分溜除去し反應生成物 48g, 淡黄色, 爽快なる香氣を有し d_4^{20} 0.8855, $n_{D,20}$ 1.4835, 光學的に不活性なり。無水フタル酸と作用せしめ第一級アルコールを分離せり。この第一級アルコールは全く未變化のゲラニオールなることを認めたり。無水フタル酸と反應せざる物質約 70% あり減壓下に分溜す。 $K_{F,13}$ 100° 以下の溜分はリナロールの香氣を有するも確認せず。溜分 $K_{F,13}$ 100 ~ 120° は再分溜後溜分 $K_{F,8.5}$ 92 ~ 99° (d_4^{20} 0.9179 ~ 0.9215, $n_{D,20}$ 1.4773) より結晶 F. 34 ~ 35° を分離し, フェニルウレタン F. 112° を得て n -テルピネオールを確認せり。重合物質は沸點高く減壓下に於ても蒸溜困難にして一部は分解して水を遊離す, 恐らくゲラニオール及び其異性化物が 2 分子以上エーテル型に結合せるものなるべし。(桑田勉: 工化 1933, 36, 1416 ~ 1418)

鎖状テルペンアルコール類又は夫等の有機酸エステルより異性體アルコール或は異性體有機酸エステルの製造方法

本發明は特許第 94448 號の追加にして鎖状テルペンアルコール類(リナロール, ゲラニオール, ネロール, チトロネロール) 或は之等の有機酸エステル類を異性化接觸媒或は作環接觸媒即ち水; 無機酸; 有機酸; アルカリ金屬; Pt, Pd, Ni, Cu, Fe, Co 等重金屬細末; アルカリ或はアルカリ土金屬の水酸化物; 有機酸鹽及び炭酸鹽; Al, Hg, Zn, Bi, Sn, Fe 等のハロゲン化物; 礬土類; シリカゲル; $Al(OH)_3$; Al_2O_3 ; 活性炭素等の存在にて加壓器中, 不活性瓦斯を充填し 30 ~ 500 Atm., 100 ~ 300° に數時間乃至 10 時間振盪或は攪拌して其一部分或は大部分を異性體アルコール類又は異性體エステル類に変化せしめ分別蒸溜によつて生成物を分離す。例(1). リナロールに約半量の 20% 硼酸水を加へ加壓器中に入れ窒素瓦斯を常溫に於て 100 Atm. に充填し, 250° に數時間振盪して得る生成物 (d 0.893) を分別蒸溜に附しゲラニオール 15%, α -テルピネオール 25%, 炭化水素 5%, プリノール 15%, 不變化リナロール 15% を得。例(2). リナロール・アセターに約半量の 0.5% H_2SO_4 を加へ加壓器中に入れ窒素瓦斯を常溫に於て 100 Atm. に充填し, 250° に數時間振盪して得る生成物 (d 0.923, 芳香を有す) を分別蒸溜に附しゲラニル α -アセター (d 0.910, n 1.453), テルピニル・アセター (d 0.952, n 1.465), プリニル・アセター (d 0.945, n 1.455), 其他炭化水素, 不變化リナロール・アセター等に分割せられ, 之等エステルは芳香を有し香料としての價值大なり。例(1), 例(2) に於て窒素の代りに炭酸瓦斯, 空氣, 等を用ふるも多少生成物の收率を異にするのみにして不活性瓦斯を用ふるは唯壓力を加ふる目的なり。(發明者. 加福均三, 池田鐵作, 若月謙. 特許權者. 財團法人臺灣發明協會; 特許第 98967 號, 昭和 8 年 1 月 11 日)

樟腦油より l - α -テルピネオールの分離抽出に就て

樟腦油の K_F 約 200 ~ 230° の部分をこり, 冷却にて可及的に樟腦及びサフロールの結晶を除去せるものを真空蒸氣蒸溜に附せば後溜分には樟腦を含有せず, 主としてテルピネオールとサフロールの混合物を得。之より分別結晶法によりサフロール其他を除去せる結果容易に F. 35°, $[\alpha]_D -13.30^\circ$ を有し天然固有の佳

香を有する菱板状の結晶, 1- α -テルピネオールを得たり。フェニルウレタン (F. 112°), ニトロール・ピペリヂット (F. 149 ~ 150°), 抱水テルペン (F. 117 ~ 118°) をつくりて確認せり。(持田敏雄: 工化 1933, 36, 1091~1095)

テルペン, セスキテルペン及び其關聯化合物に関する研究(第1報)

メントールの珪素化合物及び珪素の原子屈折に就て

著者等はメントールよりモノ・メントキシ・シリコン・トリクロリド, デメントキシ・シリコン・ジクロリド, トリメントキシ・シリコン・モノクロリド, 及びテトラメントキシ・シリコンの4種の化合物を合成し, 之等の中3種の液状珪素化合物に就き分子屈折を Lorenz u. Lorentz の式 ($n^2 - 1/n^2 + 2 \cdot M/d$) にて計算し, 是等化合物の分子屈折より是等化合物中の珪素以外の元素の原子屈折の總和を減じ, 珪素の原子屈折を算出し 5.114 なる値を與へたり。合成法. $SiCl_4$ の無水エーテル溶液に水分の侵入を避けメントール(各計算量)の無水エーテル溶液を加へ2時間後生成物を減壓下に分溜を反覆して合成したり。

モノ・メントキシ・シリ コン・トリクロリド	デメントキシ・シリ コン・ジクロリド	トリ・メントキシ・シリ コン・モノクロリド	テトラ・メント キシ・シリコン
Kp. 9 112~113°	Kp. 8 193°	Kp. 10 244~245°	Kp. 7 264°
d_4^{20} 1.1439	d_4^{20} 1.0380	d_4^{20} 0.9784	
n_D^{20} 1.4615	$n_D^{16.5}$ 1.4709	$n_D^{18.5}$ 1.4699	F. 93° (アセトンより)
水にて容易に分解す。	水にて容易に分解 せず。	水と加熱するも 分解せず。	白色結晶。

(内田壯, 今東壽: 工化 1933, 36, 542~545)

ボルネオール及びイソボルネオールの製造法

ピネンに有機酸を作用せしめボルネオール及びイソボルネオールを製造する際カンフエンを加へてピネンを稀釋すればピネンに對する有機酸の作用を緩和して其重合作用を減少し, エステル化を増進せしむるに共にカンフエンのエステル化の誘導作用に依り一層ボルネオール及びイソボルネオールの收得量を増加す。例. ピネン 100 分にカンフエン 20 分を混合し接觸劑として無水醋酸 5 分を加へ約 30° にて脱水酢酸 30 分を 1 時又は數回に添加す。反應後エステルを鹼化してボルネオール及びイソボルネオールを得。(發明者. 海寶善八郎, 持田敏雄. 特許權者. 再製樟腦株式会社: 特許第 100798 號, 昭和 8 年 4 月 26 日)

カンフエンよりイソボルネオールを製造する方法

カンフエンに接觸劑を加へ若くは加へずに有機酸を作用せしめイソボルネオールを製造するに當り其溶解劑としてピネンを使用する時は固形にして揮發性強きカンフエンに液状を保たしめ還流容易となり有機酸との接觸を良好ならしめ其エステル化を促進するに同時にピネンをエステル化する事により溶解劑の分離操作を省略し收量よくイソボルネオールを得らる。本法にて接觸劑を使用する時は比較的低温にて作業し得べく接觸劑は無水硼酸, 活性炭素, 酸性白土等酸性反應を呈し溶液中にて接觸機能を發揮し得るものを使用し, 有機酸としては醋酸, 蔞酸, 安息香酸, サリチール酸の如き一般脂肪族及び芳香族カルボン酸を使用す。例. カンフエン 100 分をピネン 20~30 分に溶解し, 無水硼酸 5% を加へ約 60° にて脱水酢酸 30 分を 1 時又は數回に分ちて加ふ。カンフエンの全部及びピネンの大部分はボルネオール及びイソボルネオールの酸性及び中性エステルなる故に反應後鹼化すればイソボルネオール及びボルネオールを理論量の約 90% の得量にて得。接觸劑を用ひざる時は加熱温度は 100° 以上カンフエンの沸點近き温度に保持する時作用良好なり。(發明者. 海寶善八郎, 持田敏雄. 特許權者. 再製樟腦株式会社: 特許第 101461 號, 昭和 8 年 6 月 12 日)

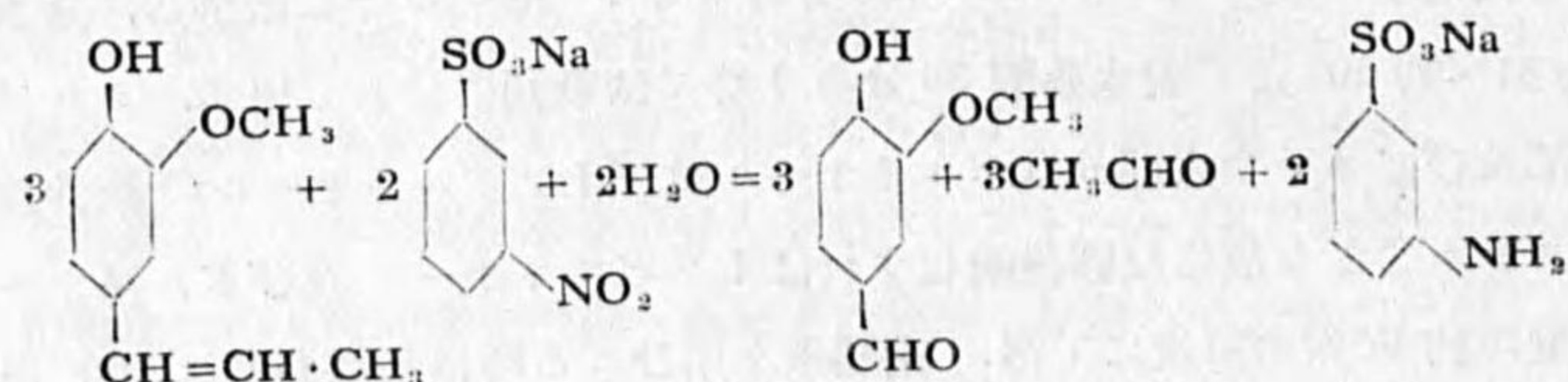
テルペン系アルコール類の有機酸エステルを鹼化する方法

テルペン系アルコール類の有機酸エステル類をアルカリ水溶液にて鹼化する際高級脂肪酸のアルカリ或はアルカリ土金屬鹽, 天然又は人造樹脂, カゼイン, 膠等の如き乳化劑又はシリカゲル, 活性炭, 珪藻土の如き收着劑の微粉を添加する時は反應物質の分散を十分ならしめ, その界面を殆んど無限大にして均一系反應の如く, その鹼化を低温, 短時間に得らる。例 (1). 龍腦又はイソ龍腦の醋酸エステルにその 1.5 倍量の NaOH を含有する 30% 水溶液を混合し, ステアリン酸曹達をエステル量の 1~2% 加へ, 140°, 20~30 分間にてイソ龍腦を析出し 1~1.5 時間にて鹼化を完結す。濾過, 洗滌せば純粹の龍腦及びイソ龍腦を得。例 (2). 龍腦若くはイソ龍腦の蟻酸エステルに細末シリカゲル 5~10% を添加し NaOH にて例 (1) の如く處理するときは 1~1.5 時間にて鹼化終了す。上記の如き分散劑を使用せざる時は 20 時間以上の鹼化時間を要す。(發明者. 特許權者. 植田一, 村上恭平: 特許第 99856 號, 昭和 8 年 3 月 1 日)

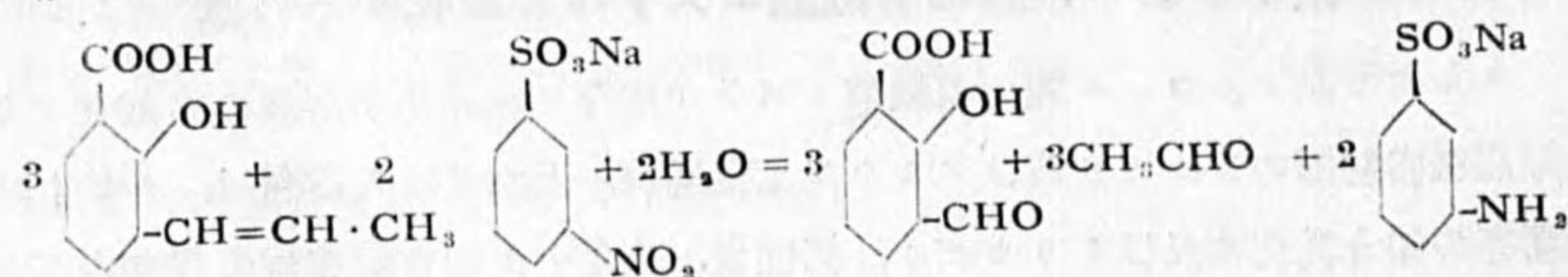
VI. アルデヒド類

芳香属オキシ・アルデヒドの製法

オルト或はパラの位置にプロベニル群或はカルビノール群を含有するフェノールをアルカリ性水溶液中に於て SO_3H 群或は COOH 群を含有するニトロ化合物を以て酸化すれば容易に収率よく芳香属オキシアルデヒドを得。実施例 2, 3 を摘記せば例 (1). イソオイゲノール 164 部及びニトロベンゾール-m-スルホン酸ナトリウム 240 部に 10%苛性曹達液 1200 部を注ぎ 3 時間煮沸後酸性をなし形成せるワニリンを NaHSO_3 溶液にて分離精製す。ワニリンの収量 136 部なり。



例 (2). 2-オキシ-3-プロベニル安息香酸 89 部を m-ニトロ・ベンゾール・スルホン酸ナトリウム 150 部, 20% 苛性曹達 500cc, 水 300cc を共に 4 時間蒸気浴上にて加熱後酸性をなし 2-オキシ-3-アルデヒド安息香酸を得。



例 (3). 稀釋せるニトロベンゾール・スルホン酸 (34.2% 含有) 45 容量部を 20% 苛性曹達溶液 48 容量部にて中和し, 更に 20% 苛性曹達溶液 70 容量部を添加し水浴上に加温しつつグアヤコール・トリクロル・メチル・カルビノール 13.6 部を導入して 14 時間還流冷却器下に煮沸し酸性をなしワニリンを得。此の際 4-オキシ-3-メトキシ・ベンズイール・カルボン酸も副生す。例 (4). フェノール 94 部を 33% 苛性曹達溶液 150 容量部に溶解し 40% フォルムアルデヒド 8.5 重量部を添加して放置せる後苛性曹達溶液 10 部, ニトロベンゾール・スルホン酸ナトリウム 12 部を添加し 1.5 時間還流冷却器下に煮沸す, 酸性をなしたる後 NaHSO_3 溶液にて抽出せば分離せるアルデヒドは主

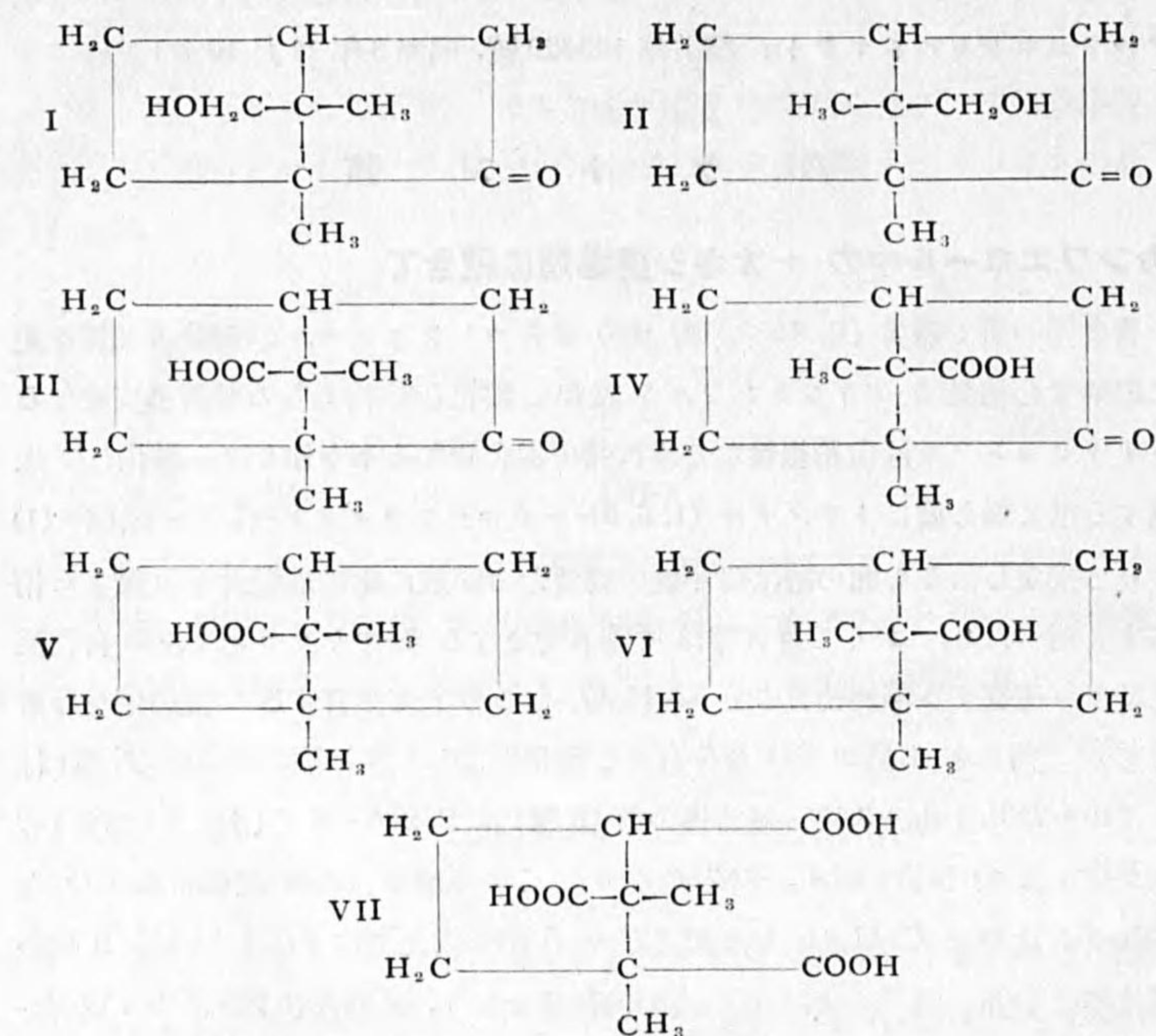
して p-オキシベンツアルデヒドにして尙若干のサリチール・アルデヒドを得。例 (5). デメチロール-p-クレゾール 4 部を 10% 苛性曹達溶液 40 部中に溶解し m-ニトロベンゾール・スルホン酸ナトリウム 10 部を添加し 2 時間蒸気中に加熱し形成せる 4-オキシ・ウヰイチン・アルデヒドの Na 鹽を濾別し酸にて分解すれば 4-オキシ・ウヰイチン・アルデヒドを得。(發明者. フランツ・エルゲル. 特許權者. エフ・ホフマン・ラ・ロツシュ・コンパニー・アクチエンゲゼルシヤフト: 特許第 103620 號, 昭和 8 年 11 月 10 日)

VII. ケトン類

カンフェロール中の π -オキシ誘導體に就きて

著者等の嘗て報告 (B. 1931, 64, 188) せるカンフェロールの酸化成績體を更に追窮せし結果 5-オキシカンフルを緩和に酸化して得らるる所謂不安定なる 5-オキソカンフルは尙稍複雑なる異性體の混合物なる事を知り之を酸化して生成する酸に對し曩にトリメチル (1, 5, 5)-チクロペンタジオン-(2, 4)-醋酸-(1) なりと推定したるも此の酸は尙不純の物質なるが故に此の構造式を文獻より消去すに述べたり。かくて著者等は所謂不安定なる 5-オキソカンフルの自己酸化により生成する酸性物質より $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ なる分子式を有する 2 種の酸を分離したり。何れも 1 個の CO 基を有する飽和酸にして水に難溶性の酸 (A 酸) は F. 249~250°, $[\alpha]_D^{25} + 3.17^\circ$, 易溶性の酸 (B 酸) は F. 269~270° (水より) 272° (ベンゾールより) $[\alpha]_D^{25} + 64.4^\circ$, $+ 67.2^\circ$ なり。この兩酸を Wolff 法により CO を CH_2 とす時は $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ なる酸となり A 酸の還元酸は $[\alpha]_D^{25} - 18.16^\circ$, B 酸の還元酸は $[\alpha]_D^{25} + 18.0^\circ$ の如く互に光學的對象をなす。A 酸及び B 酸は夫々 Wedekind (B. 1923, 56, 1557) 及び Hasselström (Am. Soc. 1931, 53, 1097) の得たる酸によく一致し又兩酸の Wolff 還元によりて π -アボカンファン-7-カルボン酸 (V 及び VI) を得たるを以て互に diastereomer 化合物を爲す事を認めたり。又 A 酸を KMnO_4 或は濃 HNO_3 (d 1.4) にて酸化してトランス-d-カンファオ・トリカルボン酸 (VII) を得たるを以て π -COOH 基はトランス型 (III) なるを知る従つて B 酸は (VI) の生成よりシス型 (IV) ならざるべからずと断定したり。以上の事實より著者等はカンフェロールは 3-オキシカンフル及び

5-オキシカンフル以外に尙 2種のオキシカンフル (I 及び II) の含有を推定し之等は緩和酸化によりて先づ對應するアルデヒド化合物となり次に自己酸化するものなりし實際に α -アルデヒドを分離しそのモノ-及び β -セミカルバゾン誘導して確證したり。此のアルデヒドは易く自己酸化し尙注目すべきはフェリング溶液及びアンモニア性銀溶液の還元性に對し陰性なる事なりと述べたり。

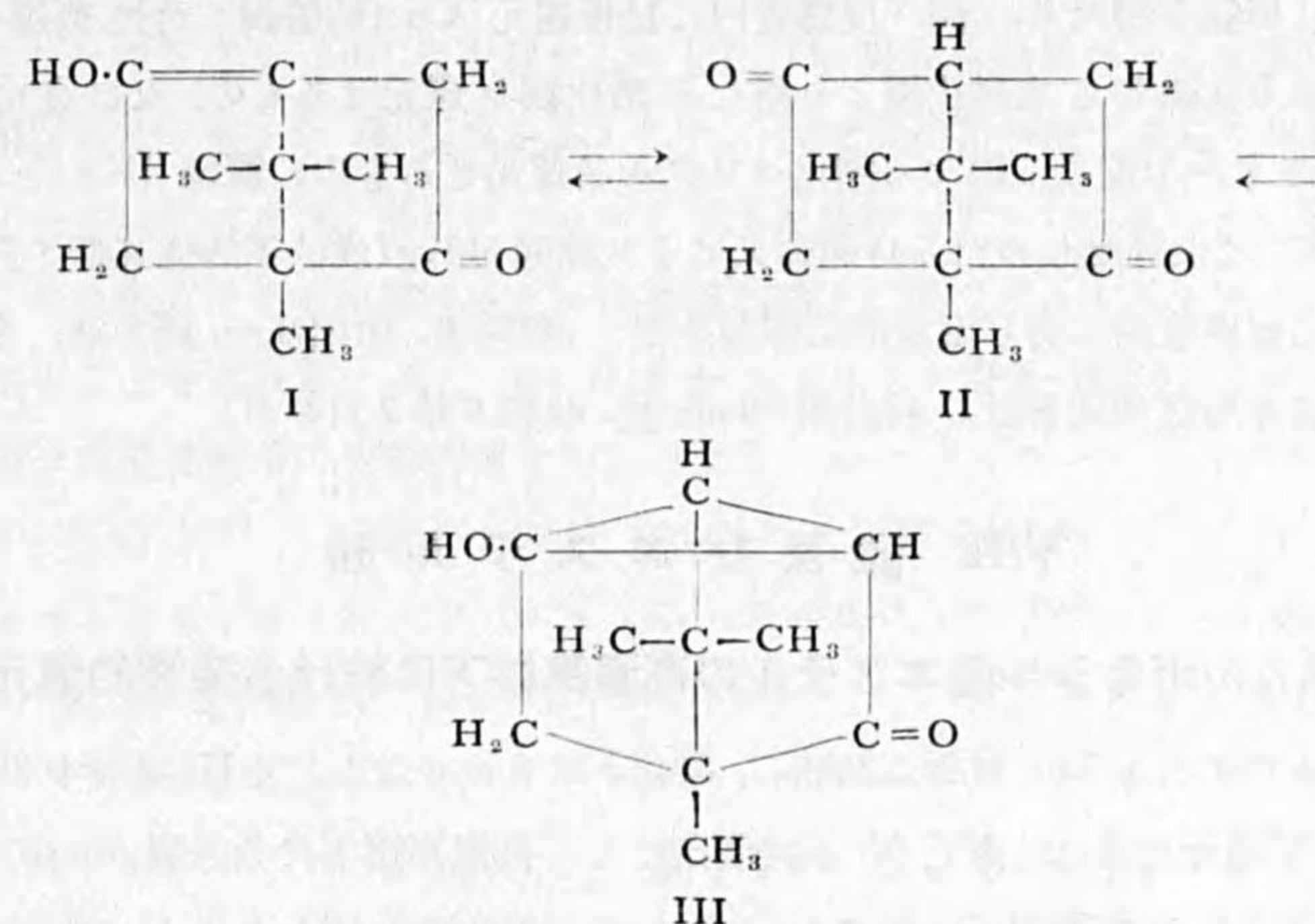


(朝比奈泰彦, 石館守三: 薬學 1933, 53, 1232~1239)

ブレット氏 5-オキシカンフルの生理的活性異性體に就て

著者等は 5-オキシ・ボルネオールをクロム酸にて酸化し先づブレット氏 5-オキシ・カンフルを得たり。F. 207°, リグロインより再結晶して柱狀晶なり, $[\alpha]_D^{25} + 103.5^\circ$ (リグロイン溶媒にて)。本物質は長時間ヘキサン (或はリグロイン) を煮沸せるに結晶形は柱狀晶より不安定板狀晶に移れり。F. 209~210°, リグロ

イン煮沸によるもの $[\alpha]_D^{25} + 114.6^\circ$ (リグロイン溶媒), ヘキサン煮沸によるもの $[\alpha]_D^{25} + 147.3^\circ$, そのセミカルバゾンは無色針狀晶にして F. 230~231° なり。本物質は煮沸操作によりてエノル型となりたるものにしてケト型の有せざりし強心作用を有するに至れり。而して此のエノル型が田村, 朝比奈, 石館氏等のアロ-p-オキソ・カンフル [次の I 及び II の混合物にして柱狀, 板狀を混合せり。ヘキサンと共に煮沸せしに柱狀晶は板狀晶に變化す] の化學的及び生理的性質の全く同一なるを知れり。即ちアロ-p-オキソ・カンフルの生理的有効成分は 5-オキソ・カンフルのエノル型なることを述べたり。次にエノル型 5-オキソ・カンフルを還元するために醋酸に溶解し白金黒を觸媒とし 50~100 時間作用せしめ鹼化後 5-オキシカンフルを得たり。F. 220~222°。



$[\alpha]_D^{25} + 18.5 \sim 50.2^\circ$ (リグロイン溶媒), $[\alpha]_D^{25} + 47.5^\circ$ (酒精溶媒) 而して 5-オキシカンフルがアロ-p-オキソ・カンフル製造の出発原料即ち樟腦を與へたる犬の尿より單離せる 5-オキシカンフルと一致するところを確めたり。エノル型化合物の構造に關しては II 式の外に III 式をも考へ得べし。著者は (i) 二重結合の存在を證すべき吸収スペクトル及び化學反應の認められざる事。 (ii) 接觸還元にて示す性狀の α -ペリチクロオキシカンフルに類似する事。 (iii) α -アミノカンフルより得られるデアゾカンフルが加熱に依つて二重結合を有する II 型のカンフェノンにならずして III 型の β -ペリチクロカンファノンになる事。

(iv) ボルネオールが脱水剤に依つて II 型のボルニレンに代らず III 型のカンフェノンに代る事に依り II 式よりも III 式を採用せんせり。猶市販ビタミンカンフルのボルニレンの 5-オキソ・カンフル及びそのエノル型の吸収スペクトル寫眞を掲げたり。(竹内邦次郎, 佐橋佳一: Sc. P. 1933, 22, 59~68; Bull. A.C.S.J. 1933, 9, 151~166)

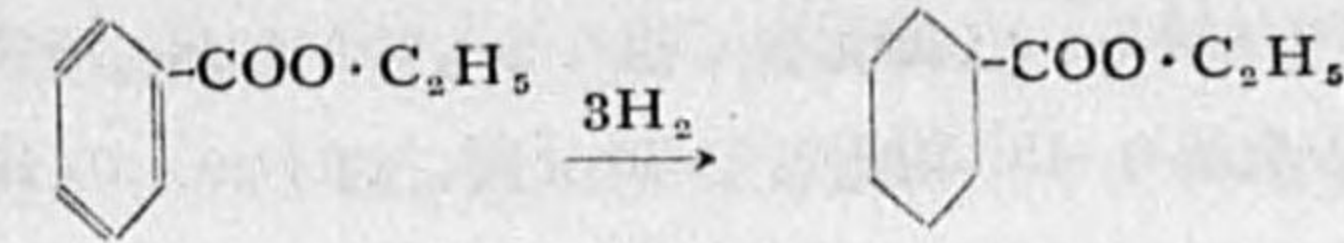
龍腦又はイソ龍腦の接觸的酸化による樟腦の製造法

龍腦又はイソ龍腦或は之等を含む原料を酸化して樟腦に化成せしむる際特種還元 Cu 又は還元 Ni を觸媒とし, 300~400° にて O₂ を含まざる氣中にて接觸的酸化反應を行ふときは常に酸化反應に附隨して起る脱水反應を全く防止し定量的に樟腦を得たり。例. 反應管内に特種還元 Cu (硝酸銅を苛性曹達との反應により沈澱せる水酸化銅より得たる酸化銅を還元せるもの) 又は還元 Ni (硝酸ニツケルを焼きて得たる酸化ニツケルを還元せるもの) 觸媒 1Kg を入れ 300~400° に上昇せしめたる時龍腦又はイソ龍腦 50Kg (或は不活性瓦斯と共に) を徐々に反應管内に通じ定量的に樟腦を得。(發明者, 山田清一, 緒方浩, 特許權者, 日本樟腦株式會社: 特許第 99469 號, 昭和 8 年 2 月 9 日)

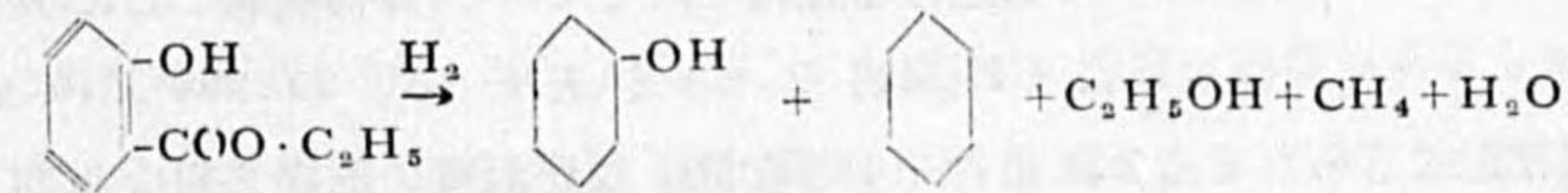
VIII. 酸及びエステル類

芳香屬カルボキシル酸エステルの高温高壓下に於ける接觸的還元

硝酸ニツケルを 350° 附近に加熱し, 酸化ニツケルをなし之を H₂ 氣流中 290~320° にて還元し得たる還元 Ni を接觸劑として高温高壓下に芳香屬カルボキシル酸エステルの接觸還元を行ひヘキサヒドロ化合物を得たり。(1) エチルベンゾアート (K_P. 208~212°, d₄²⁵ 1.0441, n_D²⁵ 1.5625) を約 10% の還元 Ni と共に H₂ 100 Atm. 下に加熱し 100° に至らば H₂ 吸収あり, 150° に於て反應著しく反應溫度を 150~190° に保つこゝに 2 時間にして約 3 モルの H₂ 吸収ありたり。仍て反應成績體を取出し檢するにその 90 モル % がエチル・ヘキサヒドロ・ベンゾアート (K_P. 190~195°, d₄²⁵ 0.9524, n_D²⁵ 1.4396) となり毫もベンチルアルコール又は安息香酸の生成を認めず。この反應にエチルアルコールを溶媒として使用するも何等反應速度に差異を認めず, 同様に 90 モル % の收量にてエチル・ヘキサヒドロ・ベンゾアートを得たり。



次にエチル・フェニール・アセタート (K_{P.20} 111°, d₄²⁵ 1.0277, n_D²⁵ 1.4949) に還元 Ni 約 10% を加へ H₂ 100 Atm. 下に加熱せば 150° 附近より H₂ 吸収始まり 180~200° に保つこゝに 15 時間にして約 2½ モルの H₂ 吸収ありたり。反應成績體は主としてエチル・チクロヘキシル・アセタート (K_{P.20} 100~102°, d₄²⁵ 0.9415, n_D²⁵ 1.4456) にして收量 90 モル % を得。(II) フェノールはベンゾールに比し還元速度大なるを以てカルボキシル酸に於ても OH 基は接觸的還元に影響あらんことを以て先づサリチル酸エチル (K_{P.25} 132~133°, d₄²⁵ 1.1255, n_D²⁵ 1.5206) を用ひ 100 Atm. 下に於て反應せしめたるに加熱溫度 200° 附近に至るも反應認めざるを以て之を 240° に上昇せしめしに H₂ 吸収を示せり。この溫度にて 6 時間保ち 4½ モルの H₂ 吸収を認めたり。反應成績體を檢するにチクロ・ヘキサノール 75 モル %, 外にチクロ・ヘキサン及びエチルアルコールの存在を認めこれに依りサリチル酸エステルは高温高壓下に於てカルボエトキシル基の脱離するこゝを知れり。次に m- 及び p-ヒドロキシ安息香酸のエチルエステルに就き高温高壓下の接觸的還元を行ひたり。p-ヒドロキシ・ベンゾアート (F. 112°) は約 200° にて 2 モルの H₂ 吸収ありて反應成績體としては p-ヒドロキシ・ヘキサヒドロ・ベンゾアート (K_P. 252~258°, d₄²⁵ 1.0664, n_D²⁵ 1.4694) を 40 モル %, m-化合物 (F. 72°, K_{P.31} 187~188°) は 200° にて 3 モルの H₂ 吸収ありて m-ヒドロキシ・ヘキサヒドロ・ベンゾアート (K_{P.32} 156~160°, d₄²⁵ 1.0678, n_D²⁵ 1.4683) 75 モル % を得たり。斯くて m- 及び p-異性體は o-と著しく異なりカルボエトキシル基の脱離を認めず。



(三井啓策: 日化 1933, 54, 29~36)

高温高壓下に於ける接觸作用 (第 9 報) 肉桂酸エステル及びその誘導體の接觸的還元

肉桂酸メチルエステル (F. 36.5°, K_{P.21} 150°) を約 10% の還元 Ni (酸化 Ni

を H_2 氣流中 $290\sim 300^\circ$ にて還元して得たるもの) と H_2 75 Atm. 下に加熱し 36° にて H_2 の吸收起り 45° 附近にて 30 分間に約 1 モルの H_2 吸収を示せり. 反應成績體は 96 モル % が α -ヒドロ肉桂酸メチルエステル ($K_{p,25}$ 128~129°, d_4^{25} 1.0319, $n_{D,25}$ 1.5175) なり. 新試料にて 45° にて 1 モルの H_2 吸収ありたる後更に反應溫度を 100° に上昇せしめたるに再び H_2 の吸収あり, 170° 附近にて $6\frac{1}{2}$ 時間に約 2.6 モル H_2 消費を認めたり. 而して此の際ヘキサヒドロ・フェニル・プロピオン酸メチルエステル ($K_{p,25}$ 123.5°, d_4^{25} 0.96015, $n_{D,25}$ 1.4534) が反應成績體の 94 モル % を占む. 即ち肉桂酸メチルエステルの側鎖二重結合は 45° にて, ベンゾール核は 170° にて階段的に H_2 添加行はれたり. 次に 2-メトキシ肉桂酸メチルエステル ($K_{p,20}$ 185°, d_4^{25} 1.1289, $n_{D,25}$ 1.5804) に就き肉桂酸エステルと同様の反應を行ひたるに初壓, 75 Atm. 30° に於て反應を起すこゝは H_2 の吸収より認められ 50° に 30 分間約 1 モル H_2 吸収を示せり. 更に溫度を上昇せしめ 130° に至れば再び H_2 の吸収を始め 170° 附近にて 20 モルを吸収するに 9 時間を要せり. 反應成績體は樟腦様臭氣を有し, 2-メトキシ・ヘキサヒドロ・フェニル・プロピオン酸メチルエステル 37 モル %, 2-メトキシ・ α -ヒドロ肉桂酸メチルエステル 42 モル % の外, ヘキサヒドロ・フェニル・プロピオン酸メチルエステル 3 モル %, 樟腦様臭氣を有する不明の物質約 12 モル % を得たり. (久保亮一: 日化, 1933, 54, 509~514)

カルボオキシ酸エステルの反應性に就て

カルボオキシ酸エステルに CH_3MgJ 又は C_6H_5MgBr を作用せしめて第三級アルコールを生成する反應を利用し生成するカルビノールの收量により $R\cdot COOR'$ の $-COOR'$ の反應性を比較せんせり. 豫備實驗として安息香酸エチルエステル 1 モルに CH_3MgJ 2 モルを夫々 $10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 40^\circ$ にて 1 時間作用せしめたるにカルビノールの收量は反應溫度の上昇と共に増加するも大凡 $20\sim 30^\circ$ にて極大値を示すを知り, 以後反應溫度は 20° とし反應時間を 2 時間として比較せり. 脂肪酸エステルとして蟻酸, 醋酸及びプロピオン酸の各エチルエステルを取り, 倍量の C_6H_5MgBr を作用せしめたるにカルビノールの收量はエステルが高級なるにつれ増加す. その收量増加の割合は分子量の CH_2 の増加に従ひ殆んど直線的となれり. 次に脂肪酸エステルの水素をフ

エニル基にて置換せる安息香酸, フェニル醋酸及びヒドロ肉桂酸の各エチルエステルに CH_3MgJ を作用せしめたるに脂肪酸エステルの場合と同様に分子量の増加につれ直線的にカルビノールの收量を増加せり. 又ヘキサヒドロ安息香酸エチルエステル及びその同族別に於ても同様の結果を得たり. 即ち脂肪酸エステルに比しフェニル基に依る分子容の増加は約 62, ヘキシル基に依る分子容増加は 81 なる事より之等エステルと Grignard 試薬との反應により生成するカルビノールの收量もその分子量に比例すべきは想像し得る所なり. 又一方蟻酸, ヘキサヒドロ安息香酸及び安息香酸の各エチルエステルの相互間の反應性を比較すればカルビノールの收量は夫々 20 モル %, 26 モル %, 40 モル % となるは當然の結果なり. (小松茂, 中山猛: 日化 1933, 54, 558~569)

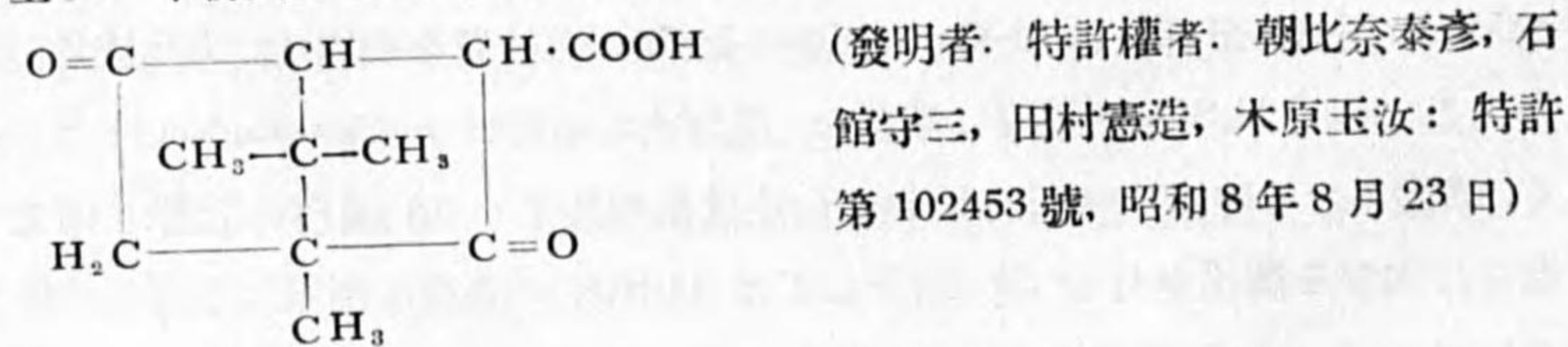
樟腦酸イミドの電解的還元就て

樟腦酸イミドの電解還元を行ひ還元進行の経過或は電極, 電解液 (HCl, CH_3COOH の酸類, $NaOH, KOH$ 等のアルカリは還元進行せず) 及び其の濃度, 溫度, 時間等が還元進行及び各成績體の收率に及ぼす影響等に就き研究せり. 陰極として Pb 板 (Hg , 亜鉛アマルガムは可なるも Cu, Ni, Sn, Cd, Zn は全く還元せず) 陰極液として H_2SO_4 (その 100cc に試料 5g を加ふ) を使用し Pb 板を陽極とし陰極液と同一濃度の H_2SO_4 を陽極液となし電流密度 7 Amp/100cm² なる時 (1) 硫酸濃度の影響. H_2SO_4 80% の如き濃厚なる時全然還元を受けず. 5% の如き稀 H_2SO_4 にても比較的よく還元を受く. α -及び β -Camphidon (兩者の分離には β -Camphidon-hydrat の性質を利用す) の生成量の割合は主として H_2SO_4 の濃度に關係し, 濃度大なる時は β -Camphidon を生じ易く, 濃度小なる時は α -Camphidon の生成量増加す. (2) 溫度の影響. 還元進行に大なる關係を有し 30° 以下にては H_2SO_4 の濃度に關係なく還元作用を受けず. それより溫度高まるに従ひ還元作用旺盛なる. 80° を超ゆれば H_2SO_4 15~30% の時盛に還元さるゝも 65% となれば還元作用を受けず. 溫度高き時は低温の時に比し α -及び β -Camphidon の量減少し Camphidin の量増加す. (3) 電流密度の影響. 電流密度小なる場合還元作用減退し, 又大なるも還元を阻害す. (4) 電解時間. 或限度以上にては α -Camphidon の量減じ Camphidin 増加す. β -Camphidon の量には殆んど變化なし. (5) α -Cam-

phidon, β -Camphidon 及 Camphidin の關係. β -Camphidon を Camphidin に變ぜしむることは極めて困難にして, 一旦生成すれば殆んぞ不變なるも α -Camphidon は更に Camphidin に變ず. 仍て Camphidin は α -Camphidon の還元により生成さるゝものなり. (櫻井武平, 田村嘉行: 電化 1933, 1, 139~143)

2, 5-チ・ケトカンファンカルボン酸の製法

2, 5-チ・ケトカンファン (p-オキソカンフル) を Na 或は K の存在下に炭酸瓦斯を導入し一新化合物にして強心劑として効力大なる 2, 5-チ・ケトカンファン・カルボン酸を高率にて得たり. 例. 2, 5-チ・ケトカンファン 10 分をキシロール (トルオール又はベンゾールにても可) 約 50 分に溶解し綿狀又は粉末狀 Na 3 分 (K ならば 4 分) を加へ炭酸瓦斯を導入す. 此際 100~140° に保持する時は黄褐色の沈澱を生じ來り金屬が大部分消失し終れば反應を終結す. 上記反應は 5~10 Atm. 下にては同一溫度にて常壓の場合より反應時間を短縮し得. 内容物を冷却し殘存せる金屬を分解後有機溶媒を分離 (この有機溶媒中よりチ・ケトカンファン 3~4 分を回収し得) して得たるアルカリ性水溶液を H_2SO_4 又は HCl を以て酸性をなし酸化物を分離蒸溜すれば 2, 5-チ・ケトカンファン・カルボン酸 5~6 分を得. 上記物質は酸性反應を呈する黄色油狀物にして $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$ に相當し, HCl にて分解すればチ・ケトカンファン $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ を生ず. 本物質の構造式は次の如く推定せらる.



2, 5-チ・ケトカンファンカルボン酸の製法

モノ・ブroom・チ・ケトカンファン 或はチ・ブroom・チ・ケトカンファンに Na, K, Mg の存在下に炭酸瓦斯を導入して強心劑として効果ある 2, 5-チ・ケトカンファン・カルボン酸を容易に製造する方法なり. 例. モノ・ブroom・チ・ケトカンファン, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$ (F. 140~145°), 或はチブroom・チ・ケトカ

ンファン $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Br}_2$ (F. 127~129°) 10 分を乾燥せるキシロール約 50 分に溶解し, Na 3 分 (K 又は Mg ならば 4 分) を加へ炭酸瓦斯を導入し, 溶劑の沸騰溫度に保持す. 黄褐色の沈澱生じ金屬崩壊し終れば反應終了す. この反應は 5~10 Atm. 下に行へば同一溫度にて反應時間を短縮せしむることを得, 反應溫度は 100~140° が最良なり. 上記内容物を冷却し氷の小塊にて殘存する金屬を分解し (Mg の時は殘留 Mg 粒子を濾過分別す) 更に多量の冷水を注加して有機溶劑を分離す. 有機溶劑中より 3~4 分のチ・ケトカンファンを回収し得らる. 有機溶劑より分離したるアルカリ性水溶液は H_2SO_4 又は HCl にて酸性をなし, エーテルにて抽出後蒸溜すれば約 5~6 分の 2, 5-チ・ケトカンファン・カルボン酸を得. (朝比奈泰彦, 石館守三, 田村憲造: 特許第 103159 號, 昭和 8 年 10 月 9 日)

粗製 2, 5-チ・ケトカンファン・カルボン酸の精製法

表題の目的に對してその粗製原料溶液よりアルカロイド例へばキニーネ又はシンコニンの鹽類として析出せしめ之を酸にて分解遊離するものにして例示すれば, 粗製の 2, 5-チ・ケトカンファン・カルボン酸 1 分を中性アルカリ鹽として水に溶解せしめ之に 1.8 分の鹽酸キニーネの水溶液を注加し生成せる白色沈澱物をアセトン或はアルコールより再結晶せしめ, 得たるキニーネ鹽 (Zp. 160°) を HCl 酸性とし, エーテルにて採取す. かくして精製せるものは F. 132° (アセトンより) 柱狀の結晶なり. (發明者. 特許權者. 朝比奈泰彦, 石館守三, 田村憲造: 特許第 103160 號, 昭和 8 年 10 月 9 日)

2, 5-チ・ケトカンファン-3-カルボン酸よりアロパラオキソ・カンフルの製造法

2, 5-チ・ケトカンファン-3-カルボン酸 又は其の鹽類を水蒸氣蒸溜に附し炭酸基を脱去してアロ-p-オキソ・カンフルを製造する方法なり. 例. 10 分の 2, 5-チ・ケトカンファン-3-カルボン酸 又はその鹽類に約 20 分の水を混和し更に鹽析に必要な食鹽を充分飽和せしめ, 次で加熱沸騰せしめつつ溜出物なきに至る迄水蒸氣を通ず. 溜液は食鹽にて飽和しエーテルにて振取すれば粗アロ-p-オキソ・カンフル約 5 分を得. 石油エーテル, ベンゼン, リグロインよ

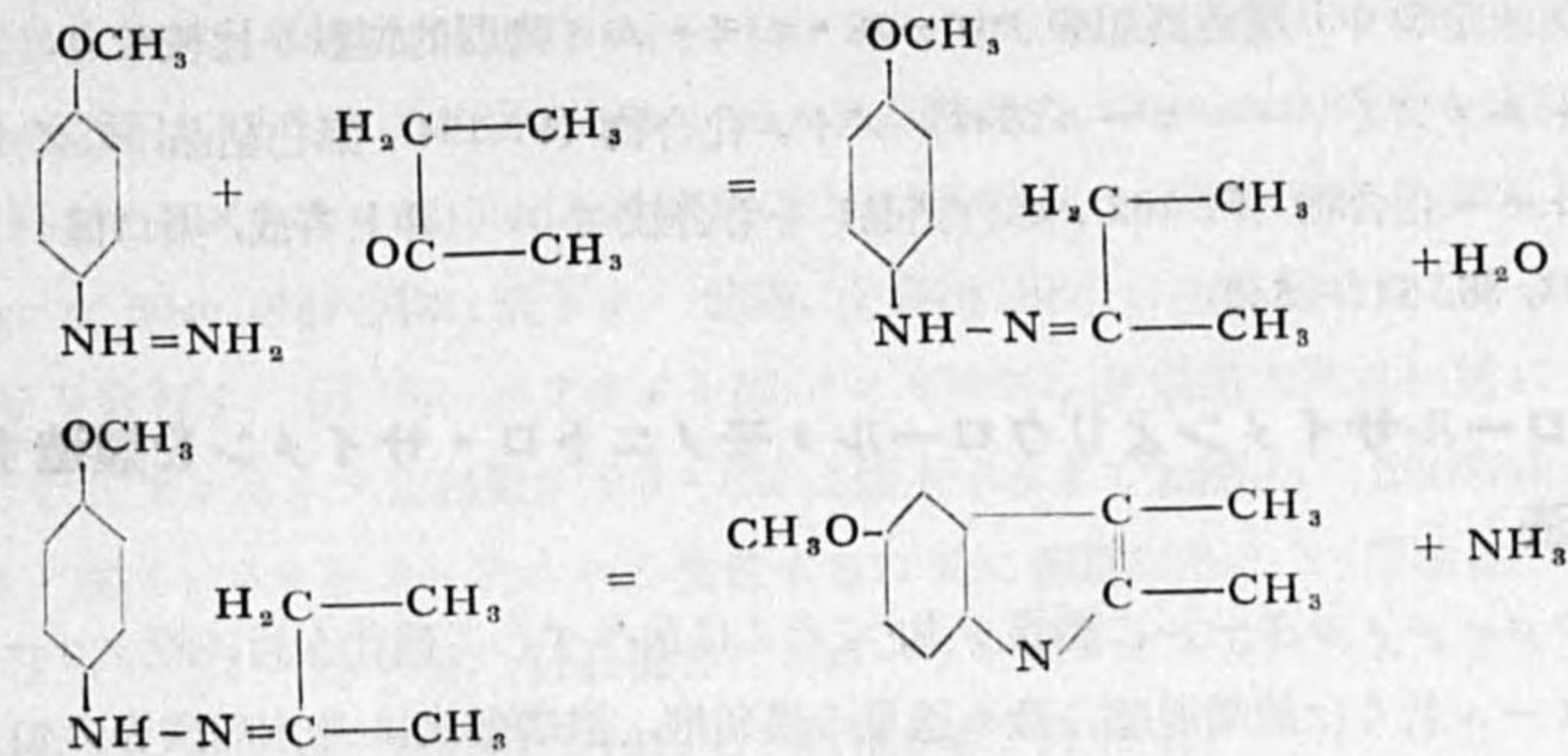
り再結晶して白色板状, F. 190°, $[\alpha] + 80 \sim + 99^\circ$, 純アルコール溶液は FeCl_3 にて汚藍色乃至葡萄酒紅色を呈す. 不安定にして溶剤よりの析出操作により融點著しく上昇し F. 190~208° かなり融點の高きもの程 FeCl_3 に對する呈色反應薄弱にして F. 190~208° の物質は皆同じく $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ なる分子式を有しヂ・セミカルバゾン F. 295° なり. 本物質は Brecht の F. 210~212° なる 2, 5-ヂ・ケトカンフアンの異性體を見做さるべきものなり. 本物質と Brecht の 2, 5-ヂ・ケトカンフアンとの差異は本物質は (1) FeCl_3 に對し顯著なる呈色反應あること. (2) KMnO_4 溶液等の酸化劑に對し極めて不安定なること. (3) 顯著なる強心作用並に呼吸中樞興奮作用を有することなり. 又醋酸蟻酸等の強酸性溶液中にて熱すれば Brecht の 2, 5-ヂ・ケトカンフアンに轉移す. (發明者. 特許權者. 朝比奈泰彦, 石館守三, 田村憲三: 特許第 102852 號, 昭和 8 年 9 月 19 日)

IX. 含窒素化合物

インドールの製法

無機酸或は類似の作用をなす有機酸と芳香屬ヒドラジンの鹽を殊に適當なるは少量の無機酸或は類似の作用をなす有機酸或はその混合物の添加の下に於て水浮懸體或は弱酸性浮懸體中に於て加温にて脂肪屬ケトン或は脂肪性芳香屬ケトンと縮合して極めて簡単にインドールを得たり. インドールの形成さるる温度はケトンの種類に依り異なり, CO 群に隣接し少くとも一個の CH_2 群を有する總てのケトン, 例へばメチル・エチルケトン, チクロヘキサノン, ギ・エチルケトンは 100° 以下にて相當するインドールを形成しつつ縮合す, 例外はフェニル・ベンゼンケトンにして $120 \sim 140^\circ$ に加熱するを適當とす之に反し CO 群に隣接して CH_3 群のみを含有するケトンは大抵壓力下にて比較的高温に加熱するを要す. 例へばアセトンは約 120° に加熱するを要し, アセトフェノンは約 150° に加熱するを要す, 反應時間は一般に約 1~2 時間に過ぎず. (例) p-メトキシ・フェニル・ヒドラジン・クロルヒドラー 85Kg をメチル・エチルケトン 36Kg と共に 10% 醋酸 700l 中に ZnCl_2 20Kg の添加の下に浮懸し攪拌しつつ約 2 時間 95° に加熱すれば 2, 3-ヂ・メチル-5-メトキシ・インドールを生ず. インドールの分離は蒸氣蒸溜に依り行はれ過剰のケトン及びインドール

が溜出せられ或は溶剤にて抽出したる後分溜す. 收率は理論の 90% 以上に達す. 本例に於ける化學反應式は次の如し.



尙 2-メチル・ナフトインドール, 2-フェニル・インドール, 1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-7-オキシカルバゾール, 2, 3-ヂフェニル・インドール等の合成例を記載せり. (發明者. エルンスト, ヘルデイツケルホフ. エズアルト・チュンクル. 特許權者. イー, ゲー, ファルベンインズストリー, アクチエンゲゼルシャフト: 特許第 102411 號, 昭和 8 年 8 月 22 日)

合成薄荷に関する研究 (第 2 報) 2-ニトロ・パラ・サイメンの合成及び其の誘導體に就て

p-シモールの硝化に際し HNO_3 の酸化作用は反應温度の上昇に従ひ急激に増加するを考へ, 低温にて反應を行ひ, H_2SO_4 , HNO_3 及び水分の 3 者も 2-ニトロ-p-シモールの生成率との關係は, HNO_3 の濃度比較的稀薄なるもの好結果を得, HNO_3 1 部, H_2SO_4 3 部の混酸を使用せる時, 2-ニトロ-p-シモール ($K_{P,15}$ 129~132°, d_4^{20} 1.0744, d_{20}^{20} 1.0761, $n_{D,25}$ 1.53093) の生成率最良なり. 2-ニトロ-p-シモールを HCl と Sn とにて還元し 2-アミノ・シモール ($K_{P,15}$ 116~119°, d_4^{20} 0.9739, d_{20}^{20} 0.9754, $n_{D,20}$ 1.5440) を得. 之よりベンゾイル化合物 (F. 151°, 無色結晶), アセチル化合物 (F. 71°, 無色結晶), ベンゾール・ズルファミン (F. 151°, (無色結晶) を合成せり. ニトロ・シモールに沃度を觸媒として Cl 處理をひ, 數回分溜して芳香を有する黄橙色油状のクロール・ニトロ・シモール ($K_{P,15}$ 146~148°, d_4^{20} 1.11592, d_{20}^{20} 1.1610, $n_{D,20}$ 1.53917) を得, 之を HCl と Sn にて還

元してクロール・アミノ・シモール ($K_{P.15}$ 156~157°, d_4^{20} 1.0866, d_{20}^{20} 1.0882, n_D^{20} 1.50930) を合成し、通常の方法に従ひアミノ基のみを脱離せしめクロール・シモールをつくり構造既知のクロール・シモールと物理的恒数を比較せり。尙クロール・アミノ・シモールのベンズイル化合物 (F. 134°, 無色結晶, アゾ-β-ナフトール化合物 (F. 162°, 赤色結晶) をも合成せり。(井上春成, 堀口博: 工化 1933, 36, 541~542)

クロールサイメンよりクロール・モノ Nitro・サイメンを製造する方法

クロール・シモールに觸媒を加へ若くは加へずして硝化を行ふ際クロール・シモール若くは硫酸混酸に豫め適量の濃硫酸, 濃磷酸或は無水醋酸等の如き濃強酸の一種又は數種の混合物を稀釋劑として添加しクロール・モノ Nitro・シモールを製造す。例 (1). 比重 1.450 の HNO_3 37.5g に對し此重量の 3 倍量の濃 H_2SO_4 を加へ之を零度より零下 10° に冷却せるクロール・シモール 67.4g 上に約 3 時間に滴下し尙 2 時間該温度に保ち反應生成物より酸を除去し粗クロール・モノ Nitro・シモール約 85g を得。 (2) 比重 1.500 の發煙 HNO_3 14.1g に對し此重量の 4 倍量の濃 H_2SO_4 を混合せる混酸に倍量の濃 H_3PO_4 と 3 倍量の H_2SO_4 との混合物を稀釋劑とし前記例 (1) と同様にして 33.7g のクロール・シモールを硝化しクロール・モノ Nitro・シモール約 43g を得。(發明者: 井上春成, 堀口博. 特許權者: 東京工業試験所長: 特許第 103637 號, 昭和 8 年 11 月 11 日)

X. 雜

テルペン變性用觸媒の製法

テルペンを全然附加化合物を生ぜざるか或は不安定にのみ生ずるが如き無機酸或は無機醋酸を揮發性又は不揮發性鹽基を有するその中性鹽又は酸性鹽より鹽基を不完全にのみ除去してテルペン變性用觸媒を得んとするものなり。例 (1). タングステン酸アンモニウムを過熱水蒸氣を通じつつ 290~300° にて生成物がアンモニアを 1~1.5% 含有する迄加熱す。例 (2). タングステン酸アンモニウム 120g を水 50cc 中に懸濁し IN-HCl 296cc を添加後 9 時間沸騰水

浴上に加熱す。吸引濾過乾燥して得たるタンングステン酸はアンモニア 1.5% 含有す。例 (3). タングステン酸 150g を 25% アンモニア 150g 及び水 300cc に溶解せるものを 100° にて HNO_3 (d 1.4) 237g 中に滴加し更に 30 分間加熱後濾過, 洗滌し 100° にて乾燥せるタンングステン酸はアンモニア 0.85% を含有す。例 (4). タングステン酸 30g を計算量の NaOH 溶液に溶解せる液を 25% HCl 100g, 水 50cc の混合物に滴下す。濾過, 洗滌後 100° にて乾燥せるものは Na 0.3% を含有す。例 (5). ヴアナヂン酸アンモニウムを過熱水蒸氣を通じつつ 400° にてアンモニア含有量が 0.3~1% に低下するまで加熱す。上記觸媒はノピネン或はピネンをカンフエンに變性するに特に適當なり。(發明者: ハンス, メールワイン外 4 名. 特許權者: シェーリング・カールバウム・アクチエンゲゼルシャフト: 特許第 101979 號, 昭和 8 年 7 月 15 日)

テルペンの轉移用觸媒の製法

テルペン轉移用觸媒を次の如くして製造せり。タンングステン酸或は無水タンングステン酸を濕潤せるアンモニア氣流 (アンモニア 25%) 中に時々攪拌しつつ重量の増加止むまで數日間放置し得たるタンングステン酸アンモニウムを低温にて加熱してアンモニアの一部を除去す。残部は過熱水蒸氣を通じ加熱するか加壓器中にて加壓下に水にて處理しアンモニアの一部又は全部を除く。(發明者: ハンス, メールワイン外 4 名. 特許權者: シェーリング・カールバウム・アクチエンゲゼルシャフト: 特許第 101980 號, 昭和 8 年 7 月 15 日)

醬油黴止劑の製造法

チムトアルデヒドを酒精其他の溶劑に溶解し鹽素瓦斯を通じて其一部又は全部をデクロール・チムトアルデヒドとみなす時は醬油に比し著しく比重輕小にして醬油の液面を被覆し有効確實に防黴作用を營む醬油黴止劑を得。(發明者: 特許權者: 中野金吾: 特許第 102689 號, 昭和 8 年 9 月 7 日)

パラオキシ安息香酸及び其エステル清酒防腐性並に醬油防黴性に就て

試験物質の化學的構造は下の如くサリチル酸と異性的關係を有するものにして何れも白色無臭の結晶物質なり。

トール(±), イソブレゴール(±), ベンジルアルコール(±), β-フェニル・エチルアルコール(±), ジフェニルオキシド(±), アネトール(+), チモール(-), ヤラヤラ(+), サフロール(-), イソサフロール(-), オイゲノール(-), イソオイゲノール(-), cis-イソサフロオイゲノール(-), チトロネラール(+), ベンツアルデヒド(+), ヘリオトロピン(+), ワニリン(-), アセトフェノン(+), ベンゾフェノン(+), α-ヨノン(+), 樟腦(±), 安息香酸(±), サリチル酸(±), フェニル醋酸(±). (中村三男: 工化 1933, 36, 744~749)

諸種樟腦酸誘導體の各種青蛙心臓條片に對する作用

諸種樟腦酸誘導體中 Anhydrokampfersäure - aminoäthylimidmethylchlorid, 同 äthylchlorid は始め亢奮的に後抑制的に作用し其他の誘導體は總て抑制的のみ作用す. 又各種製劑の作用點は各種條片も其心筋にあり遂に之を衰弱麻痺せしむ. (朝倉有多賀: 長崎醫會, 1933, 11, 643~654)

南洋爪哇ソロ銅山産銅鑛の優先浮選研究報告

鑛石は含銅硫化鐵鑛にして黃鐵鑛最も多く黃銅鑛之に次ぎその他少量の斑銅鑛及び輝銅鑛, 閃亜鉛鑛等を作ふ. 之を細末し(100~200 目篩 80~85% にて好成绩を得たり), 起泡劑, 捕集劑として終始樟腦白油及びエーロフロート(Aerofloat)を3:7の割合に混じたるものを用ひ單にその添加重量を加減しつつ, 抑制劑としてCaO, Na₂CO₃, NaOH(他にKCN, CuSO₄, 水硝子, Al₂Cl₆等の少量を用ひたる場合あり)を使用し浮精鑛の含銅品位を高めんとする研究を行ひたり. 而して1.7~6.8%の含銅量のものより30%近くまで含む浮精鑛を得たる他, 約20%以下の含鐵量のもを浮精鑛にては40%に迄上し得たり. (山田賢一, 佐藤信一: 水曜會誌, 1933, 8, 307~323)

1933 年度に於ける香料化學の進歩

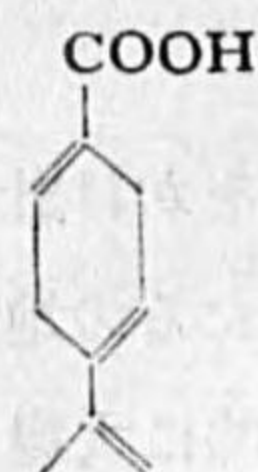
近年世界に於ける香料化學の目覺しき進歩は香料工業の躍進に拍車をかけ社會文化の發達に伴ひ從來兎角贅澤品視されたる香料をして漸く必需品たるの地歩を占めしむるに至れり. 之を我國の現状に見るに香料工業は本質的に大規模の工業たる能はず, 従つて今や全盛時代にある纖維工業或は染料工業等に比肩すべくもあらず雖その基礎を爲す有機化學的研究に至りては前記諸工業を形成する纖維素化學或は色素化學に伍して敢て遜色を認めず, 更に先進諸國に於ける香料化學に比するも優に其の壘を摩するものあり. 總て我國香料工業が香料化學者並にその關係者の努力に依り世界の香料界を支配する日の遠からざるを期待するものなり. 元來香料化學は應用有機化學の一部門に過ぎざるも包含する範圍は殆ど有機化學全般に亘れるが故に香料化學の世界的進歩の跡を辿るは恰も廣汎なる有機化學史を編纂するに等しかるべし. 斯の如き廣範圍に及ぶ詳細なる記述は他日を期する事とし先づ茲に 1933 年度に發表されたる比較的香料工業に密接なる關係ある研究を主として載録し以て輓近世界各國に於ける香料化學研究の趨勢を窺ひその進歩道程を知悉するに便せん.

精油成分

本年も亦精油成分の研究されたるもの多數に上りたり. 先づ特記すべき事としては n-ノナンが植物精油中に發見せられたり. 即ち M. T. Bogert, S. T. Marion (Am. Soc. 1933, 55, 4187) は北カロリナ州産 *Sarothra gentianoides* L. を乾燥せしめずに水蒸氣蒸溜して得量 0.072~0.222% にて精油 (d_{20}^{20} 0.7665, n_{D20} 1.4262, $[a]_D^{20} +6.39'$, V.Z. 4.43, E.Z. 3.85, アセチル化後の V.Z. 17.35) を得, 成分としてグラニオール, α-テルピネオールの他にテルペン, セスキテルペン, アルデヒド, ケトン, フェノールの微量, カブロン酸, カプリル酸を検出し, 特にオクテン並に 20%にも及ぶ n-ノナンの存在を確認せり. n-ノナンは之を n-ヘプタアルデヒドより合成し比較せり. その恒数は次の如し. $K_{P,700}$ 149.5~150.5°, d_{20}^{20} 0.712, F. -51°, n_{D20} 1.4055. A. B. Anderson (ibid, 3813) は *Thuja plicata* Don (Western red cedar) の乾燥せる木材より 0.03~0.3% の收量にて F. 88° の新酸を得, 構造決定の結果次式の如きデヒドロペリラ酸なることを確

む。そのメチルエステルは F. 35° なり。J. Melville (ibid, 2462) は *Wintera colorata* の精油のセスキテルペン ($K_{P,12}$ 120~124° より 134~137°, d_{20} 0.9083~0.9160, $n_{D,20}$ 1.4980~1.5075) を研究したり。即ち分溜後結晶性誘導體を経て成分に分ちたり。M. R. は双環性に當る。二重結合は 2ヶあれども水素添加より見るにその性質互に異なるもの如し。Br, J, 無水 $CuSO_4$ にて脱水素するにアズレンを興へざるも Pt 黒 (200°), Se (260°), S (180°), にてカダレンを夫々 2, 3, 及び 5% の得量にて興へたり。E. V. Lynn, S. Nakaya (J. Am. pharm. Ass. 1933, 22, 305) は北米ワシントン州の針葉樹 *Abies Nobilis* の葉の精油につき研究せり。得量 0.3% リモネン様の香氣を有し d_{20}^20 0.8552, n_{20} 1.4780, $[\alpha]_{25}^{20} +3.89$ にして S.Z. 2.61, E.Z. 1.12. その成分は凡そテルペン 78% にしてその大部は 1, β -フェランドレン, α -及び β -ピネン, 少量のカンフェンなり。他にセスキテルペン及びその誘導體, フェノール, 醋酸エステル及び恐らくはカプリル酸エステル, アルデヒド及びケトンを含む。又北米産ベイ油は S. Palkin, P. A. Wells により研究せられたり (Am. Soc. 1933, 55, 1549, 1556). 使用精油性状は d_{15}^{15} 0.9796, $n_{D,20}$ 1.5134, $\alpha_D -2.4^\circ$, アルデヒド含量 (チトラールにして) 2%, フェノール含量 58.4 vol. % なり。著者等は先づ 5% NaOH にてフェノール分を分ち残りを精溜し先づミルセンを確認す。 $K_{P,20}$ 65~66°, $K_{P,760}$ 166~167°, d_{15}^{15} 0.7966, $n_{D,20}$ 1.4650 他にチトラール, フェランドレン, α -ピネン, チネオール, リモネン, デペンテンを含む, オイゲノール及びカピコールのメチルエーテル, 微量のゲラニオール様アルコールの存在を認めたり。フェノール分の中 89.3% はオイゲノールより成り残りはカピコール (F. 16°, K_P 235~236°, d_{15}^{15} 1.0203, $n_{D,20}$ 1.5448) なり。又 H. Strauss (Riechstoff-Ind. u. Kosm. 1933, 8, 119) は西部アメリカ産薄荷油につき記載せり。 d_{15}^{15} 0.904, $\alpha_D -25^\circ 20'$, 溶解度 70% アルコールの 2.9 倍容, エステル含量 5.7%, メントールエステル 4.5%, 総メントール 55.85%, メントン 19.45%.

南米産精油の新しく採取せられたるもの亦多し。F. W. Freise (P. E. O. R. 1933, 24, 88, 202, 307) は次の如き植物の精油につき述べたり。 *Aniba rosaeodora*, var. *amazonica*, *A. terminalis* (Meissn) Mez., *A. parviflora* Ducke, *A. panurensis* (Meissn) Mez., *A. fragrans* Ducke, *Ocotea costulata* (Nees) Mez.,



Nectandra elaiophora Barb.) Rodr., *Acrodictidium gracile* Hub., *Hedugia balsamifera* Swartz (Terebinteaceae) (d_{15}^{15} 0.885~0.920, $\alpha_{D,20} -4^\circ 30' \sim 6^\circ 10'$, $n_{D,20}$ 1.550 にして 1-リナロール, テルビネオール, チネオールを含む), *Bursela balsamifera* Pors, N.O., *Swietenia mahoyoni* L., N.O., *Chenopodium hircinum* の種子よりの精油 (d_{15}^{20} 0.9444, $\alpha_{D,20} -3^\circ 50' \sim +25^\circ$, $n_{D,25}$ 1.4265~1.4685 にして 33.5~41.5% アスカリドール, 42~44% p-シモール, 3.5~3.8% d-樟腦, 0.7~1.1% 1-リモネン, 酪酸, サリチル酸を含む), *C. multifidum* (d_{15}^{20} 0.8735, $\alpha_{D,25} -5^\circ 50' \sim -8^\circ 80'$, $n_{D,25}$ 1.4435~1.4525, 成分: 44~58.5% アスカリドール, 38.5~41.5% p-シモール, 他に d-樟腦, 1-リモネン, 酪酸及びサリチル酸), *Agonandra brasiliensis* Miers (Olacaceae) (得量 3~3.8% にて皮部より得。サンダル油様の香), *Aniba canelia* Mez. (Lauraceae) (幹より得量 1.8~2.4%, 香は桂皮~薔薇様), *Aptandra spruceana* Miers (Olacaceae) (幹, 根, 皮部より 0.8~1.5%, サツサフラス様の香), *Calophyllum brasiliensis* Camb (Guttiferae) (皮部より 1.5~2.25%, オーストリア産サンデル油様の香), *Caryocar glabrum* Pers (Rhizobolaceae) (乾燥せる削片より 1.5~1.8%, サンダル油様の香), *Guarea spicaeflora* Juss (Meliaceae) (花より 0.03~0.035%, ツエーデル油様の香), *G. trichlorides* L. (幼木の乳汁を水蒸気蒸溜して 2~2.85%, ばら様の香にて淋疾に用ふこ), *Hippocratea volubilis* L., syn. *Hippocratea scandes* Jasq. (Celastraceae) (皮部より 0.45~1.25%, 香はサンダル様にして微にヘリオトロブを思はしむ, サンダル油の偽和に用ふこ), *Lecointea amazonica* Ducke (Leguminosae) (幼木の根より 1.8~2.5%, 強き香あり), *Minquartia guyanensis* Aubl. (*Secretania loranthodes*. Müll. Arg) (Olacaceae) (幼枝の皮部より 0.60~0.85%), 及び *Ocotea Costurata* Nees (Lauraceae) (木部より 2.16~3.88% にて得。若き樹齡のものより得たる油は Guyana-Sandel 油の如く老齡樹よりの油は樟腦を思はすこ)。

アフリカ産の精油の中 *Empleurum serrulatum* ait. の葉を水蒸気蒸溜せるもの研究せられたり。(J. L. B. Smith, M. L. Sapiro, South African J. Sci. 29, 281; C. 1933, II, 1442) 黄色の悪臭を有する油にして恒数は d_{25}^{25} 0.9729, $n_{D,15}$ 1.5103, 光學的に不活性なり。成分: 4% テルペン (中 1.2% はミルセンなり), 5.8% エステル ($C_{10}H_{17}OH$ のアセテートにして), 0.4% のフェノール分 (オイゲノール, グアヤコール?, ヒドロキノン・エチルエーテル), 70% フェノールエーテ

ル (メチルオイゲノール, アネトール?), 0.6% 酸 (醋酸, n-酪酸, 安息香酸及びサリチル酸) 及び 2% チネオール. アルゼリア産ゲラニウム油の 1932 年度採取の分につき試験せられたる結果は次の如し (B. Angla, Parf. de France, 1933, 11, 137 及 180). d_{15}^{20} 0.8900~0.9015, n_{D20} 1.4634~1.4704, アセチル化後は n_{D20} 1.4593~1.4659, S.Z. 1.8~8.4, E.Z. 61~74.2, チグリン酸エステルとしてエステル含量 26~31.2%, アセチル化後の E.Z. 202~209, 遊離アルコール含量 42~51%, 總アルコール 62~68.5%, 而してチトロネロール及びロジノールの含量は 30~40% なり. 70% アルコールの 1.5~2.5 倍容に可溶なり. 又 B. de St. Jean van der Reit (P. E. O. R. 1933, 24, 420) は次記の如き南アフリカ産植物を蒸氣蒸溜してその精油を研究せり. *Diosma vulgaris* (Bokbuchu として知らる) にては収量 0.57~0.87%, 主成分はリモネンとジペンテンの混合物 46%, アルコールは $C_{10}H_{18}O$ として約 10.5%, アルデヒド及びケトン約 5%, エステルは上記アルコールの醋酸エステルとして約 4% なり. *Stoebe varieties* は収量 0.5% にてチトラール様芳香を有する精油を與ふ. フェニルヒドラジン法にてチトラールとしてのアルデヒド含量 1.8% 及び 2.52%. *Barosma betulina* にては収量 1.2%, チオスエノール約 8% あり. 冷却後アセトンより再結晶し快き薄荷様の香氣ある無色結晶を得たり. *Osmitopsis asteriscoides* の油の収量 0.69%, チネオール含量は 64% に及ぶ. *Eucalyptus dives* にては生木に對する油の収量 3.57% にしてピペリトンの含有量 51.9%, 亞硫酸法にて定量せば 51.17% なり. 尙濠洲産 *Eucalyptus radiata* の精油につき研究行はれたる結果 (P. E. O. R. 1933, 24, 3), 成分上區分すべき必要あるものの如く, 従つて植物學的に變種の存在提唱せられたり. 即ち E. r. Type の成分ピペリトン 5~10%, フェランドレン 60~80%, E. r. A. ピペリトン 50%, フェランドレン 40% を含む. E. r. B. はピペリトン 20~30%, チネオール 12~15%, フェランドレン 40% を 3 種につき述ぶる所ありたり.

北部印度カシミア地方に豊富に産する木香油 (*Costus root oil*) 再び研究行はれたり (H. S. Redgrove, Am. P. E. O. Rev. 1933, 28, 509). 精油収量 0.3~0.5%, 更に溜出水分をベンゼールにて抽出し 1% を得. 成分は炭化水素 "Aplotaxene" 20%, カンフェン 0.4%, フェランドレン 0.4%, 2 種のセスキテルペン即ち α -, β -コステン (*Costene*) 各 6%, 樹脂狀物質約 20%, その他の重要成分として二重

結合 2 ヶを有する *Costic acid* $C_{15}H_{22}O_2$ 14%, 對應アルコールなる *Costol* 7% 及び *Costus lacton* $C_{15}H_{20}O_2$ 11%, 並に *Dihydrocostus lacton* 15% 存在す. 他に種々の印度産植物精油採取せられたり. 即ち B. S. Rao (J. Indian Inst. Sci. Ser. A. 1933, 15, 71; C. 1933, I, 3134) は *Litsae Ceylanica*, Linn. の葉及枝を蒸氣蒸溜せり. 得量 0.39~0.45%, d_{20}^{20} 0.8376~0.8383, n_{D20} 1.4874, $[\alpha]_{D20}^{20}$ +0.6~2.0°, S.Z. 0.3~0.4, V.Z. 0.6~0.7, アセチル化後の V.Z. 41.7~45.6, その成分 3.5% の α -ピネン, 60% のオシメン, カダリン型のセスキテルペン, 27% の α -カリオフィレン, 1% のテルペンアルコール, 3% のセスキテルペンアルコール. 又 *Andropogon Kuntzeanus*, Hack, var. *Foveolata*, Hack の花頭及び花枝の精油につきては (B. S. Rao, *ibid*, 75; C. 2880) 得量 0.27%, d_{20}^{20} 0.9208, n_{D20} 1.4813, $[\alpha]_{D20}^{20}$ +36.5°, S.Z. 1.7, E.Z. 0.3, アセチル化後の E.Z. 80.8, 成分は少量の α -ピネン (?), 10% の固形 1-カンフェン, 液狀のテルペン分, 微量のボルネオール, カダリン型の双環性第三級セスキテルペンアルコールを 40% 含有す. *Thymus Serpyllum* Linn. の葉の精油 (B. S. Rao, *ibid*, 78; C. 2881) は d_{20}^{20} 0.9269, n_{D20} 1.4968, $[\alpha]_{D20}^{20}$ -4.8° の性状を有し 53% のカルバクロール, 17% の p-シモール, 8% の γ -テルピネン及び他のテルペン, 5% の α -テルピネオール及びボルネオールを主とするテルペンアルコール, 4% のヂンギベレン及びセスキテルペンアルコールを含有す. *Cinnamomum Ceylanicum*, Breyn (すざらん桂皮) の葉の精油 (V. P. Shintre, B. S. Rao, *ibid*, 84; C. 2880) 得量 0.25% d_{15}^{20} 0.9223, n_{D20} 1.5070, $[\alpha]_{D20}^{20}$ -2.9°, 成分は 1- α -ピネン, 1- β -フェランドレン (4%), γ -テルピネオール及び他のテルペンアルコール (3%), オイゲノール (15%), カリオフィレン (62%) を主とするセスキテルペン, 新しきセスキテルペンアルコール (7%).

E. S. Guenther はフランス産ビガルデブチグレン油の 1932 年度收穫のもの 2 種につきその恒数を測定せり (Am. P. E. O. Rev. 1933, 28, 19) 即ち d_{15}^{20} 0.892, 0.895, $[\alpha]_{D}^{20}$ -5°18', -5°34', エステル含量 64.5%, 68.6%, n_{D20} 1.4582, 1.4575, 70% アルコールの 3.5, 4.5 倍容に乳光を伴つて可溶なり. 同氏は又ビガルデネオリ油につきても記せり (*ibid*, 1933, 27, 594). 即ち *Citrus bigaradia* Risso より得たるは, d_{15}^{20} 0.870~0.872, n_{D20} 1.4719~1.474, $[\alpha]_{D}^{20}$ +3°12'~3°30' エステル含量 6.9~12.4% にして 80% アルコールの 1.5 倍容に溶く. 橙花水やそ

の油分より得たるものは d_{15}^{25} 0.921, n_{D20} 1.4814, $\alpha_D + 1^\circ 10'$, S.Z. 3.3, V.Z. 36.9, アセチル化後の V.Z. 212.8 なり. オレンジの花の抽出或は温浸法によりて得られたる精油は d_{25}^{25} 0.906, n_{D20} 1.4819, $\alpha_D - 3^\circ 36'$, S.Z. 1.4, V.Z. 95.2, アセチル化後の V.Z. 200.7 にして 60% アルコールの 2.5 容以下に可容なり. 尚グラス産ネロリ油の 1933 年 5 月に採集せられたるものは例年より少しく異なる恒数を與へたり (G. Louveau, Rev. Marques Parf. Savon. 1933, 11, 245, 277; C. 1933, II, 2905). 2 種の試料につき行ひて, d_{15}^{25} 0.8745, 0.8731; $\alpha_D + 0^\circ 48'$, $+ 0^\circ 30'$; n_D 1.4709, 1.4716; 80% アルコールの 1.2~6, 1.3~7.5 倍容に可溶; S.Z. 1.2, 0.9; E.Z. 65.1, 59.5; エステル含量 22.8%, 20.8%; アセチル化後の E.Z. 159.6, 163.8; アンストラニル酸メチルエステル含量 0.52%, 0.60%; 精油得量 0.094%, 0.083% 也. 迷迭香葉 *Rosmarinus officinalis* につきて G. Rovesti (Riv. ital. 1933, 15, 227) は植物學的に種々述ぶる所あり, イタリア産のテルペン抜きローズマリー油につきて恒数を測定せり. d_{15}^{25} 0.925~0.960, α_D $0 \sim + 10^\circ$, n_D 1.470~1.472 にて 70% アルコールの 2~3 倍容に可容なり也. 又絶対ローズマリー抽出油に就きては d_{15}^{25} 0.9567, $\alpha_{D15} + 1.74^\circ$, n_{D15} 1.4791, V.Z. 28.32 を與へたり. 又 L. S. Glichitch, Y. R. Naves は *Ocimum canum sims* の精油につきて公表する所ありたり (chim. et. Ind. 1933, 29, 特別號第 6 號, 1029). 即ち Antibes にて水蒸氣蒸溜して得られたる油は得量 0.213%, d_{15}^{25} 0.9253, $\alpha_D + 33^\circ 25'$, n_{D25} 1.4808, S.Z. 2.24, E.Z. 1.05, フォルミル化後の E.Z. 17.6 にて 90% アルコールの 0.5 倍容, 95% アルコールの 0.1 倍容に可溶, d-樟腦 12% を含み桂皮酸メチルエステルを含まず. 又コモロ並にマダガスカルより來れる桂皮酸メチルエステル含有の精油の性状は d_{15}^{25} 0.9870~1.0566, $\alpha_D - 5.4^\circ \sim \pm 0^\circ$, n_{D20} 1.5240~1.5550, S.Z. ~1.0, E.Z. (桂皮酸メチルエステルとして) 54.2~85.4%, 遊離アルコール ~30%, 70% アルコールの 1~3 倍容に可溶. Oubaughi-Chari より來れる同油の性状は d_{15}^{25} 0.9462~1.0760, $\alpha_D + 1^\circ 30' \sim 7^\circ 54'$, n_{D20} 1.4864~1.5484, S.Z. 2.52, エステル含量 9.61~78.44%, 遊離アルコール 12.13~15.29% なり. 次に *O. gratissimum* L. につきても同時に述べたり (ibid). 先づチモール含有油として Oubaughi-Chari, コモロ及びグラスより産出せるものは d_{15}^{25} 0.8942~0.9167, $\alpha_D \pm 0^\circ \sim 0^\circ 58'$, n_{D20} 1.9407~1.4980, フェノール含量 (チモールにして時に僅少のカルバクロールを伴ふ) 23~44% なり. 第 2 にオイゲノール含有油

してコモロ及びマダガスカルより來れるものは蒸溜により輕油と重油に分ち得たり. 原油性状: d_{15}^{25} 0.9980~1.0000, $\alpha_D - 26^\circ 16'$, n_{D20} 1.5289, V.Z. 4.2~11.2, オイゲノール含量 62.5%, 輕油性状: d_{15}^{25} 0.9778~0.990, $\alpha_D - 13^\circ 12' \sim 26^\circ 6'$, n_{D20} 1.5199~1.5232, S.Z. 1.12~4.2, E.Z. 10~11.2, V.Z. 10.5, オイゲノール含量は 52~63.5%, 重油性状: d_{15}^{25} 1.0232~1.0446, $\alpha_D - 9^\circ 12' \sim 24^\circ 46'$, n_{D20} 1.5300~1.5322, S.Z. 1.68~3.36, E.Z. 0.6~9.5, V.Z. 6.3, オイゲノール含量 75.5~81.5% コモロより來れる油につき成分を研究したるに上記オイゲノールの他クレゾール乃至グアヤコール様臭氣を有し FeCl_3 にてオリーブ様綠色を呈する或フェノール性物質, α -d-ピネン, アミルアルコール, 12% のオシメン, 3.5% のアルコール (l-リナロール, α -テルピネオール等よりなる), 15% のカヂネンを主とするセスキテルペン, エストラゴール及び不明の一結晶性物質, 3% のポリテルペン様物質を検出したり. かるし油 (葛縷子油, Kümmelessenz) については R. Toussait (Rev. chim. ind. 1933, 42, 205) は綜説を行ひたる他, A. Berenguer (An. Soc. españ. Fisica Quimi. 1933, 31, 1933; C. 1933, I, 3375) は *Cuminum Cuminum* L. より得たるかるし油につきフェニルヒドラジン法にてキユミンアルデヒドを定量し 38% を得たり. 尚分溜して常壓にて 135° 迄に出づる部分よりピネン, チペンテン, フェランドレンを検出し, それより $K_{P,20}$ 115° に至る部分よりキユミンアルデヒドを單離したり. 氏は尙このアルデヒドの簡單なる誘導體を 2, 3 作り, PCl_5 にてジ・クロル化合物としたる後 Zn と HCl にて還元しキミヂンとし之を HNO_2 にて扱ひてチモールを得たり. ばら油につきては E. J. Parry, J. H. Seager ブルガリア産のものにつきて報告せり (P. E. O. R. 1933, 24, 149). 直火にて蒸溜せる精油性状次の如し. $d_{15.5}^{20}$ 0.8536~0.8562, $\alpha_D - 3.5 \sim -5^\circ$, n_{D25} 1.4524~1.4563, F. $18.5 \sim 19.5^\circ$, ゲラニオールとして總アルコール量 71.5~73.8%, チトロネロール含量 53~60.5%, ステアロブテン含量 16~61%, 又廻轉蒸氣蒸溜釜により得たる精油性状は次の如し. $d_{15.5}^{20}$ 0.8596, $\alpha_D - 4^\circ$, n_{D25} 1.4481, F. 15° , ゲラニオールとして總アルコール量 76.7~81%, チトロネロール含量 52.7~59.7%, ステアロブテン含量 4~6.3%. 次にシシリア産精油の中手押しシトロネン油の恒数測定せられたり (A. H. Bennet, P. E. O. R. 1933, 24, 146). $d_{15.5}^{20}$ 0.8568~0.8593, $\alpha_{D15.5}$ $56^\circ 40' \sim 66^\circ 40'$, 非揮發物質 1.92~3.06%, チトラール含量 4.4~4.9%.

オーストラリア産精油のうち恒数測定せられたるものに *Eriostemon galss-housiensis* の葉より得らるるものあり (T.G.H. Jones, Proc. Roy Soc. Queensland, 1933, 44, 151; C. 1933, II, 1443). 快香に螢光を有す. $d_{15.5}^{15.5}$ 0.8676, n_{D25} 1.4682, $[\alpha]_D^{40}$ +40°, E.Z. 0, A.Z. 6, $K_{P,7}$ 35~37° にて大部分溜出しその性状は次の如し. $K_{P,7}$ 155~157°, $d_{15.5}^{15.5}$ 0.8646, n_{D20} 1.465, $[\alpha]_D^{45}$ にして *d-a*-ピネンを 80~90%含有す. 少量のオシメン及びアンスラニル酸メチルエステル(?)含まる.

Mitcham に栽培さるる黒薄荷はオランダの状況に最も適したるものなるが之に就き I. Herold (Riechstoff-Ind. u. Kosm. 1933, 8, 1) は 1932 年度採取の分より次の如き恒数を得たり. (a) d_{15}^{15} 0.9098, α_D -21°58', n_{D20} 1.64, V.Z. 14.95 (エステル含量 5.2%), S.Z. 0.64, アセチル化後 V.Z. 140.7 (メントール總含量 43.7%に當る), メントン 33.6%, (b) d_{15}^{15} 0.9090, α_D -21°1', n_{D20} 1.4635, V.Z. 22.2 (エステル含量 7.8%), S.Z. 0.4, アセチル化後の V.Z. 153 (總メントール量 48.1%), メントン 28.7%.

マキ科に屬する *Podocarpus totara* の精油に就き G.B. Beath は夏と冬に葉及び枝より 2種の精油を水蒸氣蒸溜により得たり (Chem. and Ind. 1933, 52, Trans. 338). 得量 0.14 及び 0.16%にして透明綠色, 小結晶を析出す. d_{20}^{20} 0.9022 及び 0.8090, n_{D20} 1.4929 及び 1.4936, $[\alpha]_D^{15}$ +17°35' 及び +27°20', 油を分溜して 43 及び 52%のテルペン, 28 及び 19%のセスキテルペン, 29 及び 29%のヂテルペンに分ち得. テルペン分は α - 及び β -ピネン. セスキテルペン分は主溜分 $K_{P,47}$ 160~170° にしてカヂネンを検出せり. ゼテルペン分は結晶し F. 55° にしてリムエンなり. 著者はリムエンにつき構造決定する所ありたり (後節参照).

本邦にても精油成分の研究せられたるもの多数に上りたり. 高橋武勇氏 (日化 1933, 54, 843) はアブラギク花の精油に就き, 武井三吉, 酒戸彌二郎兩氏 (理研報 1933, 12, 13) は綠茶の有する香の成分, 仙石忠良氏 (藥學 1933, 53, 947) は松藤 *Schizandra nigra maxim* 揮發油の結晶成分, 木村雄四郎, 星森雄兩氏 (ibid. 794) は伊豆縮砂と稱するハナメウガ *Alpinia Japonica* Miq. の種子の精油に就き研究を行ひたり. 又加福均三氏を中心として次の如き多数の研究報告せられたり. 先づ藤田安二氏のタイワンイヌカウジ *Orthodon lanceolatum*, Kudo (日化 1933, 54, 1181) 及びタイワンヒメジツ *Orthodon formosanum*, Kudo (ibid. 1188) に關する研究, 瀬邊惠鏗氏 (ibid. 973) の酸柑皮油, 加福均

三, 池田鐵作, 藤川政一三氏 (ibid. 300) のボンカン *Citrus poonensis* Hort の葉の精油, 加福均三, 池田鐵作, 加藤亮三氏の芳樟の削片の酒精抽出油 (ibid. 311) 及び樟腦實の精油 (ibid. 324), 又加福均三, 市川信敏兩氏 (Bull. C. S. J. 1933, 8, 371) の紅檜材の水蒸氣蒸溜によりて得らるる精油に關する詳細なる研究. 最後に吉木彌三, 石黒武雄兩氏 (藥學 1933, 53, 73) は檜材のエーテル浸出物質中の結晶成分に就き, 野田秀雄氏 (早稻田應化會報 1933, 20, 18) は山形縣産杉油の成分につき前年度に引き續き報告する所ありたり.

分析

Sébastien Sabetay (C. r. 1933, 197, 557) は $SbCl_3$ は二重結合のみ呈色反應を起すを認め之を二重結合の新檢出試薬として提唱したり. 試薬は 30g の $SbCl_3$ を $CHCl_3$ にて 100cc に溶解せしめたるものにして, この 1~2cc に試験すべき物質の數滴を加ふれば, 二重結合の存する時には直ちに或は暫時にして黄, 褐, 赤色を呈し多くは同色の沈澱を伴ふべし. 時に青綠色を呈するこゝもあるもカロチノイドが $SbCl_3$ に會ひて青色を呈するに比ぶれば遙に弱し. 然れども二重結合は常に $SbCl_3$ にて呈色すは限らず. 例へばスチロール, 肉桂酸, トリ・クロールエチレン, アリールアルコール, クロトン酸の如きは呈色せず. 又ある種のアルデヒドは弱き呈色反應を起すこゝあり. 約 100 の物質につき試験を行ひたるに (i) 飽和炭化水素及び芳香屬の環狀核は呈色せず. オクテン-2), ピネン, リモネン, ブロムスチロール等は呈色し或は有色沈澱を起す. (ii) 飽和アルコールは呈色せず. 不飽和のチトロネロール, フアルネロール, ネロリドール, イソプレゴール, リナロール, コレステリンは呈色す. (iii) 飽和フェノール及びそのエーテルは呈色せざるもオイゲノール, アネオール等は呈色す. (iv) α - 及び β -イオンは呈色す. 飽和アルデヒドは呈色せざるも 2, 3 の例外あり. 例へばワニリンは黄色沈澱あり. (v) 飽和酸は呈色せず. 油酸, ひまし酸, リノール酸, チトロネル酸, 油脂及び多くの精油は呈色す. (vi) ニトロベンゾール等は呈色せず. (vii) 三重結合も呈色す. ヘプチンカルボン酸エチルエステルは, ばら色の沈澱を起す, こいふが如き結果を得たり. 又第一級フェニル・エチルアルコールを蓆酸鹽として檢出する研究行はれたり (L. Palfrey, S. Sabetay, D. Sontag: Ann. chim. anal. chim. appl. (2), 1933, 15, 338).

即ち 5 滴の油を 0.1g の無水酢酸と共に数分間煮沸したる後更に 1cc の水及び 2cc のアルコールを加へ再び熱したる後放冷し析出せる酢酸鹽を採りて F. を測定す。F. 50~50.5° にして 80% 酒精より再結晶せるものは F. 51~51.5° なり。R. E. Meyer (D. P. Z. 1933, 19, 171) は蟻酸エステル化による精油中のアルコール定量につき綜說的に述べ、L. S. Glichitch, Y. R. Naves (Chim. et Ind. 1933, 29, 特別號第 6 號, 1024) はフタル酸エステル化法による精油中の第一級アルコールの定量につき述べたり。即ち之は Radchiffe, Chadderton (P. E. O. R. 17, 254, 350) 法の改良にして内容 250cc のエルレンマイヤー氏コルベン (摺合せの栓を用ふ) に約 2g の試料と 5g の無水フタル酸を入れ更に 20cc の無水ピリヂンを加へたる後、18 時間室温に放置し後 25cc の水と 10 滴のフェノルフタレンを加へ過剰の酸を滴定す。此の方法に依り多数の純粹なる第一級アルコールを定量したるにほぼ 100% の數字を示したり。第二級のメントールは 88.5% の數字を與ふれども、第三級アルコール、アルデヒド、ケトン、酸化物、ラクトン、フェノール、フェノールエーテル、エステル、インドールは反應せず。但しアミンのみは第一級アルコールと同様に反應す。此の方法に依り種々の精油中の第一級及び第二級のアルコールを定量したるに次の如し。ジャバ産チトロネラ油 36.3%、セイロン産チトロネラ油 32.4%、レユニオン産ゲラニウム油 52.8%、同地産ベチザー油 58.6%、マイソール産サンダル油 86.4%、コモロ産レモンガラス油 7.3%、バレーム産ラベンダー油 4.2%、ラバンデン油 3.1%、コモロ産イランイラン油エキストラ 13.1%、グアヤナ産ボア・ド・ローズ油 2.1%。S. Sabetay (Riechstoff-Ind. u. Kosm. 1933, 8, 26) はゲラニウム油及び市販ロヂノールの呈色反應に就き試験を行ひたり。試験すべきゲラニウム油及びロヂノールを 5 滴採り之を 2cc の CHCl_3 に溶解し臭素の 10% CHCl_3 溶液を 0.5~1cc 加ふれば強く青綠色を呈す。此の反應は純粹なるロヂノールには認めず。又ゲラニウム油の成分として現在知られたる、例へばゲラニオール、d-チトロネロール、チトラール、リナロール、アミルアルコール、フェニル・エチルアルコール、ボルネオール、ピネン、メントール等の爲に起るに非ず。恐らく未知のセスキテルペンの脱水素によりアズレンの如き化合物の生成するによるものなるべく、本呈色反應は他の精油にゲラニウム油或はロヂノールを混じたる時の定性試験として用ひ得るものなり。R. E. Meyer は又エステル價

よりエステル含量及びアルデヒド含量を計算するに就き綜括する所ありたり (D. P. Z. 1933, 19, 75)。Tito Parolini (Riv. ital. 1933, 15, 171) は芳香屬オキシ・アルデヒドの縮合生成物に就てなる題下にバルビツール酸を分析に應用することを述べたり。即ちバルビツール酸は p-オキシ芳香屬アルデヒド縮合生成物を與へ、之はアルカリ性溶媒にて黄色より赤色となる。ワニリンは例外なれどもデヒドロワニリン並にコニフェリール・アルデヒドは呈色す。又閉鎖されたる OH-基を有するヘリオトロピンも本反應を示し著者は之をリグニン或は木材自身に應用し得たり。又バルビツール酸の他に氷醋に溶解せるベンチデンは次の如く芳香屬アルデヒド縮合するを認めたり。ベンツアルデヒド (黄色)、ワニリン及びコニフェリール・アルデヒド (赤橙色)、デヒドロワニリン (カーミン赤)、又リグニンも赤橙色の縮合粉狀物質を與ふ。

o-クレゾールに依るチネオールの定量法は現在かなり廣く用ひられつつあり。今回 P. A. Berry, T. B. Swanson (P. E. O. R. 1933, 24, 224) は純粹なる兩物質を採り常法によりその凝固點を測定せり。即ち F. 30.95° の純 o-クレゾール (I) と CaCl_2 上に數日乾燥せしめたる純チネオール (II) を採り、I 2.1g, II 3g を秤量せる場合の凝固點 56.3°, I 4.2g, II 6g の場合 56.35° を知れり。此の混合物を再び溶解してその凝固點を見るに常に 0.1° 低くなるを見たり。之はその吸湿度によるものなれば測定は可及的に迅速に行ふを要す。P. K. Bose (J. Ind. Chem. Soc. P. C. Rây Commemor, Vol. 65~66; C. 1933, II, 2710) は 2, 3 の多價フェノール檢出の新方法として o-デニトロベンゾールの使用に就き述べたり。例へばレゾルチンは本試薬にアルカリ性にて作用せしめ温むれば褐色を呈す。ブレンツカテキン及びヒドロキノンは特徴ある紫色を呈す。1% 酒精性 o-デニトロベンゾール溶液と 25% Na_2CO_3 溶液とによる場合の鋭敏度は 1cc 中 0.000012g なり。フロログルチン及びオルチンはレゾルチンと同様にして、ピロロガロール、クエルセチン、等は紫色を呈す。反應には少くとも 2 ケの OH が o- 又は p- にあるを必要とするもの如し。C. C. Fulton (J. Am. pharm. Ass. 1933, 105, 25) は Cu によるフェノール定性を考察したり。即ち試料 5~6 滴を酒精に溶解し 3% H_2O_2 溶液 3 滴及び 5N-アムモニア溶液 2 滴を加へ Cu 片又は Cu 線にて攪拌すればフェノールの種類に従ひて、ばら色、赤、紫赤、紅、黄、褐色を呈す。C. v. Bordeian (Z. anal. Chem.

1933, 91, 421) はチモールを滴定定量せんとして次法によりたり。即ち試料を醋酸水銀を 50% 醋酸溶液中に反応せしめて結合せざりし Hg の量を 0.1 N-NH₄CNS 溶液にて Fe₂(SO₄)₃ を指示薬として滴定し、好結果を得たり。又モノ・クロール醋酸ミフェノールとの縮合生成物たるフェノキシ醋酸の F. を測定しフェノールの検出に用ひんとする研究行はれたり (R.M. Reed: P.E.O.R. 1933, 24, 190). 検體 1g を 33% HaOH 溶液 3.5cc の混合物に 50% クロール醋酸溶液 2.5cc を加へ湯浴上に 1 時間加熱反応せしむ。反應生成物は酸性としたる後エーテルにて抽出し水より再結晶す。主なるフェノール類の誘導體の F. は次の如し。フェノール 99°, カルバクロール 150°, オイゲノール 100°, オイゲノール・H₂O 81°, ワニリン 188°, チモール 148°, イソオイゲノール 116°。次いで著者はチモールとカルバクロールの混融につき試験したるに次の結果を得たり。

チモール	カルバクロール	融 點
25%	75%	125°
50	50	127°
75	25	128°

O. Fernández, M. De Mingo (An. Soc. españ. Fisica Quimi. 1933, 31, 260; C. 1933, II, 460) は精油成分含量決定に Frachimont 法 (C. r. 1879, 89, 711) を應用せり。即ち同法によれば少量の濃硫酸の存在にて無水醋酸を用ひてアセチル化する法は頗る適確なるを以て、チモール、メントールの精油に含まるる量を決定するに好成績を得たり。F.D. Dodge (J. Am. pharm. Ass. 1933, 22, 20) はチネオールとフェノール類との新分子化合物につき述べたり。チネオール-o-クロール・フェノール (6g フェノールを 20g のチネオールに加ふ) F. 57~59°, チネオール-o-ブroom・フェノール (5g を 20g に) F. 76°, チネオール-o-ヨード・フェノール F. 89°, チネオール-p-オキシ安息香酸 Zp. 65° を得。M. François, L. Segnin (Bl. (4), 1933, 53, 711) はアリストル (Aristol) の秤量による 2, 3 のフェノールの定量につき報告する所ありたり。著者は先づアリストルを定義し 2 群に分てり。(i) チモール, カルバクロール, グアヤコール, α-及び β-ナフトール等の屬するものにして固有アリストルと稱す。(ii) フェノールのみ屬す。固有アリストルは苛性アルカリの存在時にのみ冷時に生成す。グアヤコールのアリストルは 2 (ヂ・ヨード・ヂ・グアヤコール) + グア

ヤコール $[(\text{CH}_3\text{O})\cdot\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{J}]_2 + \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}\cdot(\text{OCH}_3)$, チモールのアリストルは 2 チモール + 2J にして α-及び β-のそれはヂ・ヨード・ヂナフトール + ナフトールなり。例へばグアヤコールに應用せる一例は次の如し。試料約 0.3g を 5cc のグリセリンに 50° にて溶解せしめ, d. 1.33 の NaOH 液 2cc を 1.8cc の水を加へ 20% 硫酸普達水溶液 125cc を 30cc のヨード溶液 (12.7g ヨードを 20g KJ を水にて 100cc とす) を加へ更に水 20cc を注加す。1 時間の後褐色沈澱を濾紙にて濾過し 8 度水にて洗ひ 30~32° にてよく乾燥し (約 4 日を要す) 秤量す。重量 $\times 0.5535 =$ グアヤコールの式にて計算するなり。S. Hilpert, R. Gill (Z. Ang. 1933, 46, 326) は水溶液にて微量フェノールの定量につき研究したり。即ちヂアゾ化せる p-ニトロアニリンを用ひその結合により生じたる呈色の強度によりフェノールの比色定量の可能なるは既に Hinden の提唱せる所なり。著者等は更に詳細に研究をなし、試薬の濃度は約 N/10,000 の程度を適當とし結合反應は凡ゆる P_H に於て可能なるも反應速度は P_H 8~5 にて最も促進されるを以てこの範圍にて定量するを可とするを認めたり。又試薬の P_H をその最適 P_H に調節する際に、アルカリ性により近きヂアゾ化溶液より出發するよりも、酸性に近きヂアゾ化溶液より出發する方反應速度大なり。斯くして定量せんを欲するフェノールの純粹なるものもヂアゾ化せる p-ニトロアニリンとの結合比色液及び検液をヂアゾ化せる p-ニトロアニリンとの結合液を比色法にて定量せんとするものにして詳細なる例なき掲げたり。本定量法の精密度は 1l 中約 0.05~0.1mg なり。p-ニトロアニリンの代りにズルファニル酸を試薬として用ふれば操作は簡單なるも精密度は劣る。

クマリンの微量検出に HgCl₂ を用ふる方法につき M. Wagenaar (Microchem. 1933, 13, 141) は次の如く操作したり。即ちクマリンの數片を HCl 溶液をなし置き 2, 3 片の HgCl₂ を加へたる後稀釋すれば長き針狀結晶析出す (鋭敏度 1:1000)。又 S.J. Kanewskaja, A.M. Fedorowa (Z. anal. Chem. 1933, 93, 176) は Melilotus officinalis 中のクマリン及びメリオツト酸を定量するに際しクマリンはアルカリ溶液にてラクトン環を開きクマリン酸となりてアルカリ鹽の形にて溶解しエーテルにて抽出されざる性質を應用したり。他に B. Augustin, M. Janicsek (Bull. Sci. pharmacol. 1933, 40, 153; C. 1933, I, 3997) は生藥中の精油定量装置につき述べたり。

定性試験に紫外光線を應用せんとする試みに於ては P. Muller (Ann. chim. anal. chim. appl. (2), 1933, 15, 11) はその簡單なる應用方法として小さき八面體の内面を黒色に塗りたる木箱に濾過用硝子の蓋をなし金屬鏡にて反射せしめたる日光を濾過用硝子を通して入射せしめたり。此中に精油を入れ置けば横側の黒布に螢光現る。15種のラベンダー油は青紫色、スパイク油及びラバンジン油は乳狀紫色の螢光を發したり。又 E. Ekmann, A. Samyschlayewa (Riechstoff-Ind. u. Kosm. 1933, 8, 221) は分析用石英ランプを利用し之れを特に結晶性香料に投射して生ずる螢光現象を觀察し混在物による螢光効果の相違に依り偽和物を決定せんとしたり。その結果は次の如し。

製品名	F.	螢光効果
1. ヘリオトロピン (化學的純品)	37°	白色光輝ある螢光
2. " (工業的製品)	40~42°	{個々の結晶の青色包圍ある暗綠色結晶
3. " (10%抱水テルペン混和)	36~50°	{個々の結晶の汚紫色包圍ある光輝ある白色螢光
4. " (工業的製品に10%抱水テルペン混和)	40~54°	同上暗綠色結晶
5. ワニリン (化學的純品)	80~81°	暗褐色結晶
6. " (10%アンチヘブリン混和)	81~82°	{個々の結晶の紅紫色包圍ある暗褐色結晶
7. " (10%サリチル酸混和)	79~82°	{個々の結晶の光輝淡青色包圍ある暗褐色結晶
8. " (10%安息香酸混和)	77~78°	{個々の結晶の紫色包圍ある暗褐色結晶
9. " (10%クマリン混和)	65~80°	{個々の結晶の強青色包圍ある暗褐色結晶
10. " (10%抱水テルペン混和)	78~83°	{個々の結晶の汚紫色包圍ある暗褐色結晶
11. " (20% MgSO ₄ 混和)	70~105°	{フィルターを除きて淡青色を帯べる暗褐色結晶
12. " (10% saccharum album 混和)	80~85°	淡紫色を帯べる暗褐色結晶
13. クマリン (化學的純品)	69~70°	強青色螢光
14. " (10%抱水テルペン混和)	59~69°	{結晶汚き紫色を帯べる粉末母體の強青色螢光
15. " (20% MgSO ₄ 混和)	69~141°	{淡褐色螢光の結晶を認むる粉末母體の強青色螢光
16. " (10%アンチヘブリン混和)	60~81°	{紅紫色を帯べる粉末母體の強青色螢光
17. メントール	42~43°	暗紫色螢光
18. " (アンチヘブリン混和)	35~47°	{紅色螢光を帯べる粉末體の暗紫色螢光

尙著者等は偽和物に依る融點の變化及び分別結晶に依る融點を測定し融點に著しき變化を認めざるが故に融點測定は決定的の鑑定法ならずと言へり。

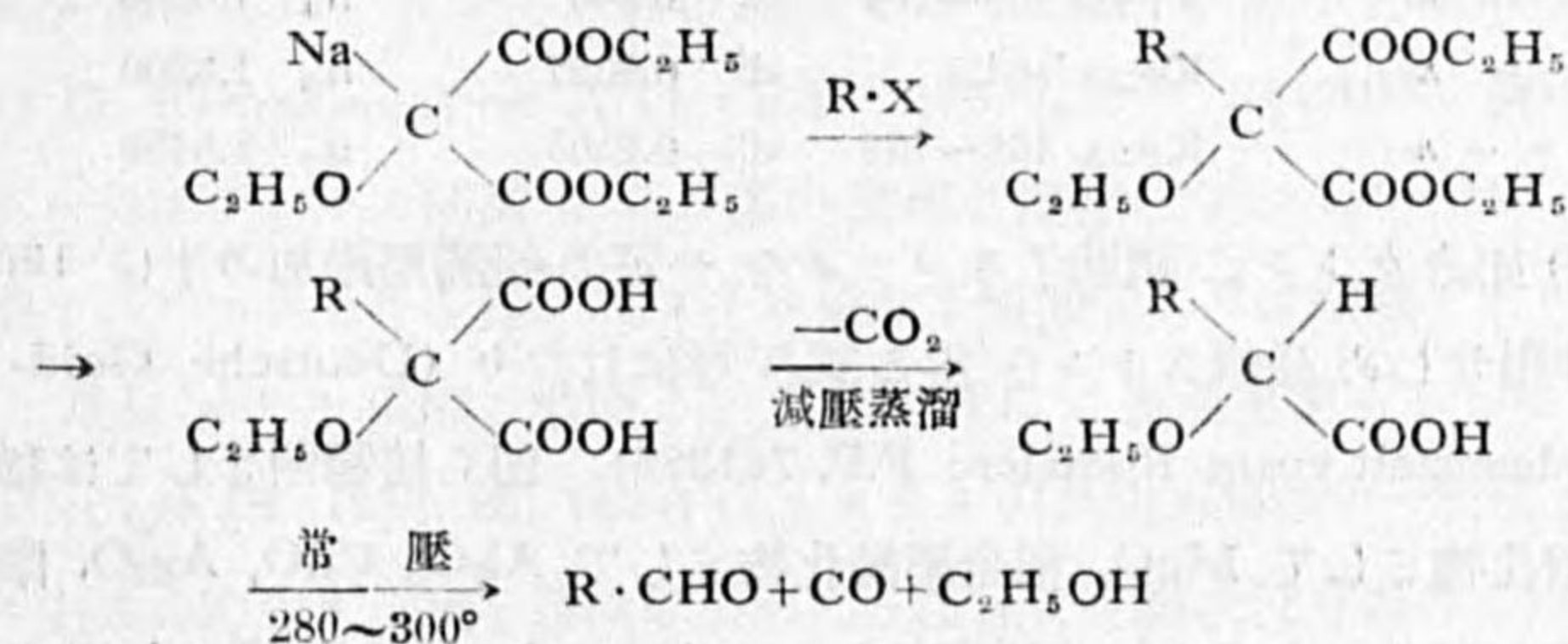
本邦に於てはカンフェンを溶媒とする微量分子量測定法につき内田莊, 下山吉郎兩氏研究せり (工化, 1933, 36, 968 及び 1266).

鎖状化合物

Mc Kessen & Robbins (E. C. Fauto 權利讓渡 A. P. 1886538) はエナントールを Fe 又は Zn を稀酸にて還元しヘブタノールを得る特許を得たり。F. C. Whitmore, F. E. Williams (Am. Soc. 1933, 55, 406) はケトン或はアルデヒドにグリニャー反應を用ひて I 式の如きカルビノールを數多く合成せり。



I は HCl 瓦斯で處理せば II を與ふ。I を脱水してオレフィン系化合物とした後著者等はそれ等にオゾン酸化を試み一般に I に於ける R が -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇ なる時は、それ等より生成せるオレフィンについてのオゾン酸化成績體は夫々、C₅H₁₁CO-CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇ なれども、R が -C₄H₉ 或は -C₅H₁₁ なる時は一定のものを得難きを認めたり。G. Darzens, M. Meyer (C. r. 1933, 196, 489) はアルデヒドの新しき一般合成法として次式の示す如きエトキシ・マロン酸エステルより出發する方法を提唱したり。この方法によりて R·X をしてラウリル臭素を用ひてトリデシルアルデヒドを、鹽化ベニ



ルよりフェニル・アセトアルデヒドを、フェニルエチル臭素よりヒドロ・チムト・アルデヒドを、臭化チクロヘキシルよりヘキサヒドロ・ベンツアルデヒドを得たり。R. P. Michelet (Am. P. E. O. Rev. 1933, 28, 249) はアルデヒド類の Kp., d, n, を新しく測定せり。次表の如し。

第 1 表

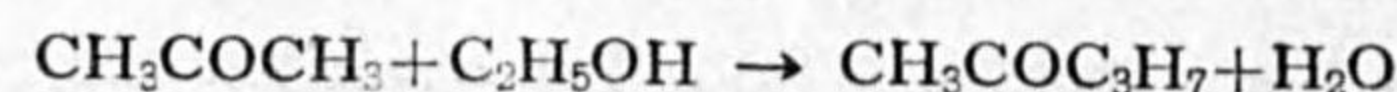
n-ヘブチル	K _{P.750} 152°	d ₁₅ ²⁰ 0.8226	n ₂₀ 1.4156
n-オクタール	K _{P.2.25} 40		n ₂₂ 1.4191
n-ノニール	K _{P.2} 49.5	d ₄ ²⁰ 0.8215	n ₂₂ 1.4229
	K _{P.3} 56		
n-デカール	K _{P.2.25} 71	d ₁₅ ²⁰ 0.8251	n _{21.5} 1.4273
n-ウンデカール	K _{P.2.25} 81	d ₁₅ ²⁰ 0.833	n ₁₄ 1.4335
n-ウンデカレン	K _{P.2.75} 91~92	d ₄ ²⁰ 0.840	n ₂₂ 1.4417
n-ドデカール	K _{P.3} 98	d ₄ ²⁰ 0.8268	n ₂₂ 1.4340
n-テトラデカール	K _{P.3.5} 115	d ₁₅ ²⁰ 0.827	n ₂₃ 1.4382

第 2 表

α-アルキル・チムトアルデヒード

メチル	K _{P.2.5} 99.5	d ₁₅ ²⁰ 1.0374	n _{15.5} 1.5043
エチル	K _{P.2.5} 98	d ₁₅ ²⁰ 1.0103	n _{14.5} 1.5860
	K _{P.5} 108.5		
プロピル	K _{P.2.75} 103	d ₁₅ ²⁰ 0.9958	n ₁₉ 1.5753
ブチル	K _{P.5} 127	d _{14.6} ²⁰ 0.980	n _{14.6} 1.5644
アミル	K _{P.2.75} 128	d ₁₅ ²⁰ 0.9702	n _{16.2} 1.5580
	K _{P.5.5} 141.5		
ヘキシル	K _{P.4} 143~144	d ₁₅ ²⁰ 0.945	n _{21.5} 1.5391
ヘブチル	K _{P.6} 164~165	d ₁₇ ²⁰ 0.940	n ₁₇ 1.5362
オクタール	K _{P.2.75} 148.2	d ₁₅ ²⁰ 0.935	n _{19.2} 1.5345
ノニール	K _{P.2.75} 163~164	d ₁₅ ²⁰ 0.940	n ₁₅ 1.5353
デカール	K _{P.2.5} 164.5	d ₁₅ ²⁰ 0.9327	n ₂ 1.5300
ノネニール	K _{P.2.5} 168~169	d ₁₅ ²⁰ 0.9505	n ₁₅ 1.5450

アセトンの如きケトンに鎖状アルコールを一定の接觸剤添加の下に 150~400° にて作用せしめ高級ケトンを得る試み行はれたり (Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt vorm Roessler: F.P. 741385). 即ち接觸剤としては稀アルカリ土類酸化物として MgO, 稀金属酸化物として Al₂O₃, CuO, Ag₂O, 酸化モリブデン等を用ひて次式の如く反応せしむるものにして, 副反応として 2モ



ルのアルコール又は 2モルのケトンより高級アルコール, 高級ケトンの生成或は他の縮合反応を起す. 氣相液相いづれにても行ひ得るも氣相にて施行する場合は N₂ 或は H₂ にて稀釋する方好結果を與ふ. 例へばメタノールミアセト

ンを 230° にて等モル量の N₂ とともに陶土を 15% 蟻酸銅と 1.8% 酸化モリブデンに浸漬せしめ 450° にて空氣及び水蒸氣にて處理せるものの上に通じたる場合の生成物はメチル・エチルケトンを主とし, 高沸點のケトン即ちジエチルケトン或はイソプロピルアルコールなり. 同様にしてアセトンとブタノールよりメチル・アミルケトン及び C₆, C₈ の高級ケトンを得たり. G. F. Hennion, H. D. Hinton, J. A. Nieuwland (Am. Soc. 1933, 55, 2857) は BF₃ に依る, 有機酸の存在に於るエーテルの分解に就て報告したり. 即ち鎖状化合物のエーテルは有機酸の存在の下に BF₃ によりて高温にて分解を受け, 存在する酸のエステルとなり, フェノールの存在の下にはフェノール・エーテルとなる. エステルの得量は BF₃ の濃度によれども 55% 以下なり. 例へば次の如し.

エチルエーテル, 酢酸, BF ₃	→	醋酸エチルエステル
" , プロピオン酸, "	→	プロピオン酸エチルエステル
" , 桂皮酸, "	→	桂皮酸エチルエステル
" , 石炭酸, "	→	フェネトール
ブチルエーテル, 酢酸, "	→	醋酸ブチルエステル
ダイソアミルエーテル, プロピオン酸, "	→	プロピオン酸イソアミルエステル
" , 安息香酸, "	→	安息香酸イソアミルエステル

P. Duprat (Parf. de France, 1933, 11, 194) はアルデヒード及びケトンはフェロ及びフェリ青化水素酸と石油エーテル溶媒にて結合する事に就き多数の例を擧げたり. 又エステルの製法としてアルキル硫酸を用ふる方法ありたり (I. G. Farbenindustrie A. G.: F.P. 718672, E. P. 364701). 例へば 65部のエチル又はジエチル硫酸を 28.5部の醋酸と攪拌しつつ 110~115° に熱すれば醋酸エチルエステルを得. 又ブチル硫酸と蟻酸よりは蟻酸ブチルエステルを得. 或はエチル硫酸と醋酸とを水の存在にて劃温蒸溜するも可なり. E. Thielepape (B. 1933, 66, 1454) はエステルの合理的製造の一新法として, エステル生成の際生ずる水を還流せしめたる溶媒にて漸次反應系外に持ち出さしめんを企てたり. 即ち例へば醋酸ジエチルエステル, 琥珀酸ジエチルエステル, マロン酸エステル, 安息香酸エチルエステル等の製造の場合には脱水剤として CaC₂ を用ひ Durchflussextaktor なる器具により, トリクロールエチレン, ベンゾール, トルオール, クロールベンゾール, パークロールエチレン, (但しテトラクロールエタン, キシロール, アニゾールの如きは不可) を還流せしめつつ

行ひたり。醋酸エチルエステルを得る場合には H_2SO_4 を脱水剤としてエーテルを還流せしめつつ目的を達したり。R. Müller (ibid. 1668) はマロン酸エステル及び醋酸エステル中に存在するが如き酸性メチレン基の SeO_2 に依る酸化作用を研究し之等2つのエステルは對應するケト・エステル即ちメソ・オキサエステル並にデケト酪酸エステルに酸化され此際稀釋劑例へばキシロールの存在に於て可及的に反應せしむれば收量よきを認めたり。

環状化合物

前年度に引續き C. E. Senseman, T. T. Stubbs (Ind. Eng. chem. 1933, 25, 1286) は MnO_2 ($KMnO_4$ を $H \cdot CHO$ にて還元して得) を觸媒とし液相にてエチルベンゾールを酸素を以て酸化せんとする研究を行ひたり。即ちエチルベンゾール 50g MnO_2 0.5g をこりグリセリン浴にて温めつゝ酸素を通じたるにその結果として次表の如きを得たり。

第1表 温度の影響 (反應時間5時間40分酸素量毎分 125cc)

實驗 番號	温度	觸媒	酸化成績體 ^{a)}		
			アセト フェノン	安息香酸	フェニル・メチル・ カルビノール
1	115°	無し	高沸點物質	—	測定せず
2	110	MnO_2	31.7%	—	11.7%
3	115	"	54.8	—	16.3
4	120	"	26.0	36.5%	12.8
5	130, 115 ^{b)}	"	63.2	5.0	12.4
6	130, 115 ^{b)}	工業用 MnO_2	18.0	—	測定せず

a) 收率は消費せしエチルベンゾールに對する重量%にて分析數より計算す。

b) 約45分 130° に保ちたる後 115° 迄下降せしむ。

第2表 時間の影響 (反應温度45分間 130° 以後 115°, 酸素量毎分 125cc)

實驗 番號	時間	酸化成績體		
		アセト フェノン	安息香酸	フェニル・メチル・ カルビノール
1	4.5	27.5%	—	15.0%
2	5.7 ^{b)}	63.2	5.0%	12.4
3	8	48.1	16.7	12.2
4	10 ^{a)}	55.0	24.5	9.5

a) 全時間中温度は 115° を保てり。

スチロール及びその誘導體 (p-メチル-, p-エチル-スチロール及びプロベニル-, α -ブテニル-ベンゾール) を D. Ganthier, P. Ganthier (Bl. (4), 1933, 53, 323) は Ar. $CH(OH) \cdot CH \cdot R \cdot R'$ の形を有する化合物を約5%以上の $NaHSO_4$ と徐々に蒸溜して得、之を簡便製造法と題して公表せり。得量 75~85% なり。O. Loehr (I. G. Farb.-Ind. A. G.; D. R. P. 573535) は第一級アルコールの製造なる特許を得たり。それに依れば炭素連鎖の端にオキシド基を有する C_2 以上の酸化アルキレンを接觸還元によりアルコールと成し得。例へばスチロールの酸化物を微粉 Ni 上に 170° にて水素と共に通じて β -フェニル・エチルアルコールを得たり。尙同特許に依れば水素添加は氣相、液相、常壓、加壓下、の何れにても行はる。

ベンチリデンクロリドよりベンツアルデヒドを製造する方法には硼酸又は硼砂と共に加熱し、時に銅ブロンズを併用する特許あり (J. J. Makaraw-Semljanski, S. S. Prokin, Sov. P. 23390)。又液状芳香炭化水素をその化合物の限界壓以上にてその K_p と限界温度との間に酸素を含むガスを通じて酸化せんとする試みを提出せり (National Synthetic Corp: A. P. 1902550) 同特許に依ればかくしてトルオールよりベンツアルデヒド及び安息香酸を得たり。又 H. H. Hodgson, E. W. Smith (Soc. 1933, 315) は 3, 5-ジニトロ・ベンツアルデヒドの製法として 4-ブロム-3, 5-ジニトロ・ベンツアルデヒドをベンゾール溶液と成し置き、水素化第一銅 ($CuSO_4$ 水溶液に次亜磷酸曹達の硫酸性溶液を作用せしめて製す) を加へ 65~70° に 3時間温め後水蒸氣蒸溜によりベンゾールを溜去し、殘液より目的物を析出せしむる方法を述べたり。F. 85°, 又オキシム F. 159°, セミカルバゾン F. 256°, フェニルヒドラゾン F. 210° を造りたり。新香料として p-イソプロピル-2-メチル・ヒドロチムトアルデヒドは次の如くして得られたり (Winthrop Chem. Co., übert. von A. Knorr, A. Weissenbort: A. P. 1844013)。10分の KOH を 400分のアルコールに溶解せる液にクミナルデヒドの 200分を 10° にて加へ、同温度附近にて 60分のプロピオンアルデヒドを 2~4時間にて滴下す。醋酸又は炭酸にて KOH を中和せる後アルコールを溜去し反應物を減壓分溜に附せば 160分の p-イソプロピル- α -メチルチムトアルデヒド (K_p 125~158°, 芳香ある黄色液體なり) を得。之に適當なる Ni-觸媒を用ひて 100° にて水素を添加し減

壓分溜にて目的物を得。花の如き芳香を有する無色の液體にして $K_{p,9}$ 133~137°, d_4^{20} 0.962 の恒数を有す。尙類似化合物として α -フェニル-及び α -ベンチル・チムトアルデヒドの合成行はれたり (P. Schorigin, W. Issaguljan, I. Matschinskaja: B. 1933, 66, 389)。即ちベンツアルデヒドと α -フェニルアセトアルデヒドとを酒精性苛性曹達にて縮合せしめたるに 3 種の生成物を得。(i) α -フェニルチムトアルデヒド, F. 94~95° 本化合物は暗所にてカナリヤ黄色を呈す。(ii) F. 187~199° にして恐らく α , β , γ -トリフェニル・グルタルアルデヒドなるべし。(iii) 前者の分子内轉位に依りて生じたる α , β , γ -トリフェニルプレラクトンにして F. 161~162° 又 ヒドロチムトアルデヒドとベンツアルデヒドは同様にして圓滑に α -ベンチル・チムトアルデヒドとなる。F. 53~54° にしてヂヤスミン様香氣を有す。G. Massara (G. 1933, 63, 199) はメチル・エチルケトンに HCl 瓦斯にてベンツアルデヒドと縮合せしむる際に副生する鹽化物に就き研究せり。即ち過剰の鹽酸を用ひて目的物のメチル・ベンザル・アセトンを得る他に $C_{18}H_{17}OClF_1$ (F. 155~156°) なる化合物を得たり。本化合物は左の如き構造式を有するものに HCl の 1 モルを附加せるものにして $CH_3 \cdot C \cdot CO \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$ として嘗てベンツアルデヒドとオキシメチレン・ α -ブタノンとより得られたる物質 (O. Diels, Ilberg: B. 1916, 49, 159) と同一物で従つて構造を確證し得たること、なれり。本物質は又別にメチル・ベンザルアセトンとベンツアルデヒドとより或は α -ベンザル・メチル・エチルケトンとベンツアルデヒドとより合成し得。Zn と醋酸にて還元せば α -ベンザル-5-フェニル・ペンタノン (3) となる (F. 47~48°, オキシム F. 129~130° セミカルバゾン F. 215~216°)。芳香屬アルデヒドより蟻酸とアルデヒド基の分裂に就てと題して Lock は 2 報文を公表せり (B. 1933, 66, 1527 及び 1759)。本研究はクロラール分解 (Schroeter: B. 1898, 31, 2189; A. 1898, 303, 114) の應用をも稱すべく、例へば次の如き實驗法に依りたり。2, 6-ジクロール・ベンツアルデヒドを 50% KOH 溶液と N_2 氣流中にて 5 時間湯浴上に熱す。後水にて稀釋しエーテル抽出に依り理論得量の 84% にて CHO 基を失ひたる m -ジクロール・ベンゾールを得、アルカリ性殘渣を水蒸氣蒸溜して蟻酸を得。斯の如き方法によりて先づ多鹽化ベンツアルデヒドに就て實驗したるにベンツア

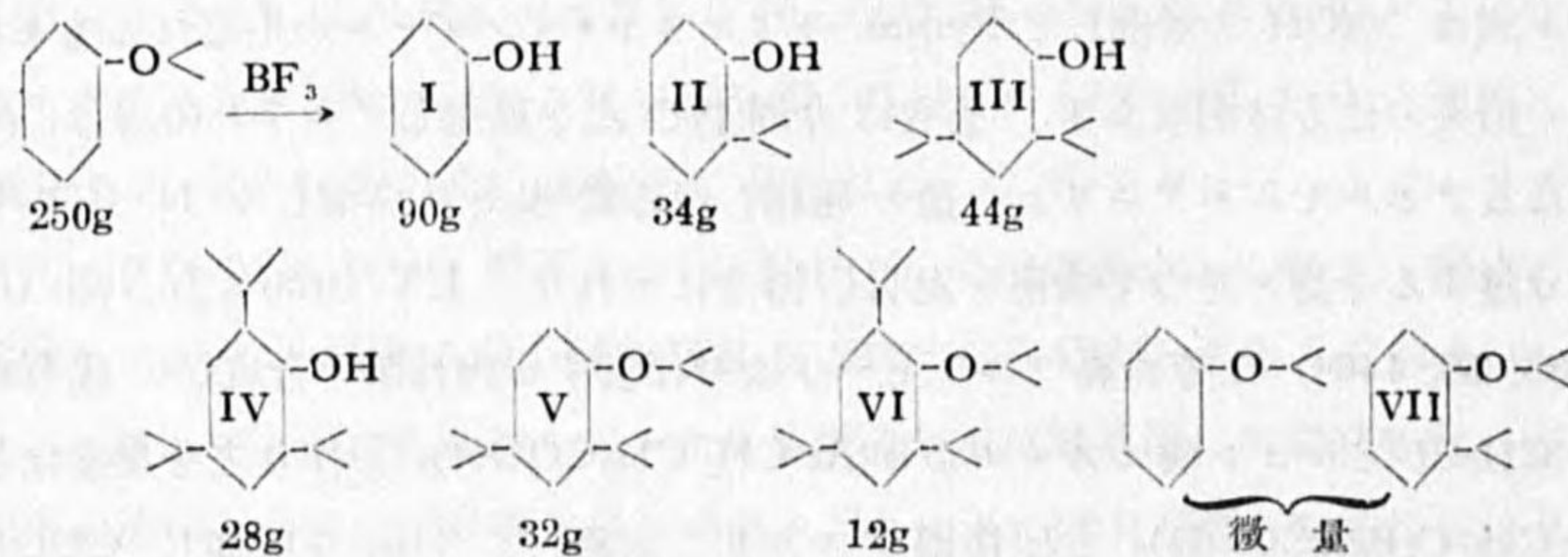
ルデヒド及びモノクロール・ベンツアルデヒドはかゝる反應を行はずデクロール化合物中には 2, 6-ジクロール・ベンツアルデヒドのみ又トリクロール化合物中には 2, 3, 6-及び 2, 4, 6-トリクロール・ベンツアルデヒドのみ又 3-オキシ-デクロール・ベンツアルデヒド中には 3-オキシ-2, 6-ジクロール化物のみ H·COOH を生成して相當する多クロール・ベンツアルデヒドを與ふるを知りたり。この範圍のみにてはクロラール分解には CHO 基の兩オルトの位置に Cl 基の存在を必要とするもの、如く仍て位置障害の概念より種々の考察試みられたり。次で第 2 段として著者はオキシベンツアルデヒドにつき本分解反應を試みたり。2, 4-ジオキシ・ベンツアルデヒドは o -或は p -オキシベンツアルデヒドの場合と共に H·COOH を與へずして對應する酸を生ず。同様にして 2-オキシ-1-ナフトアルデヒドは生成酸より CO_2 を分解して β -ナフトールを與ふるも H·COOH を與へず。2, 4, 6-トリオキシ・ベンツアルデヒドも加里熔融に依りて蟻酸の認むべきものなし。次に多硝化ベンツアルデヒドに就き研究せり。2, 6-ジニトロ及び 4, 6-ジニトロの兩-3-メトキシ・ベンツアルデヒド、2, 6-ジニトロ・イソワニリンは夫々本反應を行ひて 2, 4-ジニトロ・フェノール、3, 5-ジニトロ・グアヤコール 並に蟻酸を生ず。遊離のフェノール體 4, 6-ジニトロ-及び 4, 6-ジブroom-3-オキシベンツアルデヒドにては、前者は本反應を、後者は圓滑にカニツアロ反應を受く。最後に OH 基 或は CH_3O 基を有せざる 2, 4-ジニトロ・ベンツアルデヒドに就き研究したるに計算量の蟻酸を生じたるも m -ジニトロ・ベンゾールを認めざりき。即ち多硝化アルデヒドの場合には本反應は CHO 基に o -及び p -に 2 つの NO_2 基を必要とするを豫想し得るなり。2, 4, 6-トリニトロ・ベンツアルデヒドは Secareann に依ればアニリン、アルコール性アンモニヤ或は NaOH と煮沸して Symm.-トリニトロ・ベンゾールを生じたるも CO 基の消失の仕方は明ならず。著者は今回再び之を繰返しアニリンの場合に生じたるフォルミル・アニリンを豫め鹼化したる後水蒸氣蒸溜して H·COOH を分離するを認め従つて機構を説明し得るに至れり。J. V. Braun, J. Nells (B. 1933, 66, 1464) は芳香屬アルデヒドより出發する肉桂酸の合成法の代りに $Ar \cdot CH_2Cl$ とマロン酸エステルより $Ar \cdot CH_2 \cdot CH(COOH)_2$ を作り之を臭素化し $Ar \cdot CH_2 \cdot C(Br)(COOH)_2$ とし後濃アルカリと加熱して HBr を脱却し COOH

を脱離するか或は先に COOH を取り後に HBr を脱離せしむるかして容易に Ar-CH=CH-COOH を得たり。この方法によりて p-Cl-, p-Br-, p-フェニル-, 3, 5-ジメチル-肉桂酸, α -ナフトアクリン酸等を製出し得たり。

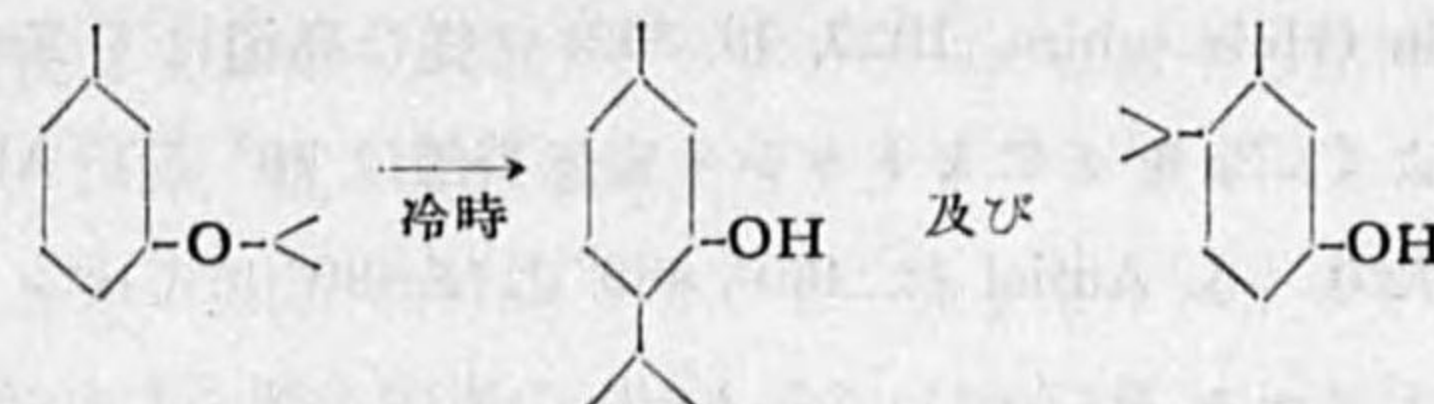
フェノールミオレフィンとの縮合並にその関係反応は前年度に引続きニューヨーク大學を中心として盛に研究せられたり。R.R. Read, E. Miller (Am. Soc. 1933, 55, 1195) は約 30 の置換フェノールに就き其消毒力を比較し R.A. Smith, J.B. Niederl (ibid. 4151) はフェノール 體ミハロゲン化アルキレン體との縮合に就き J.B. Niederl, C. Liotta (ibid. 3025) はフェノール性長鎖脂肪酸の合成に就き J.B. Niederl, E.A. Storch (ibid. 284) はアルケニル・フェニルエーテル及びアルケニル・クレジルエーテルの轉位及びイソプロペニルフェノールの合成並に其の還元生成物に就て報告せり。其の他イソプロチレンミフェノール縮合物に就き研究し次表の如き化合物を合成せり (J.B. Niederl, S. Natelson, E.M. Beckmann: ibid. 2571)。

原料フェノール	生成物質	得量%	F.	Kp.
ピロガロール	$C_6H_2(OH)_3[C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2]$	40	103°	—
ブレンツカテキン	$C_6H_3(OH)_2$ ["]	54	109	—
レゾルチン	" ["]	40	101~102	219°/23mm
ヒドロキノーン	" ["]	52	142	210~225/7mm
グアヤコール	$C_6H_3(OH)(OCH_3)$ ["]	70	—	295~298
フェノール	$C_6H_4(OH)$ ["]	25	25	—
o-クレゾール	$C_6H_3(OH)(CH_3)$ ["]	35	35	—

この中グアヤコールよりの生成物質はクマリン様の香氣を有しその恒数は次の如し (K_{p,4} 138~144, d. 0.983, n_{D20} 1.5132)。F.J. Sowa, H. D. Hinton, J. A. Nieuwland (ibid. 3402) は臭化硼素に依るフェノール・イソプロピルエーテル並に o-, m-, 及び p-クレジルイソプロピルエーテルの轉位に就き述べたり。この中フェノール・イソプロピルエーテルにのみ就て示せば次の如し。

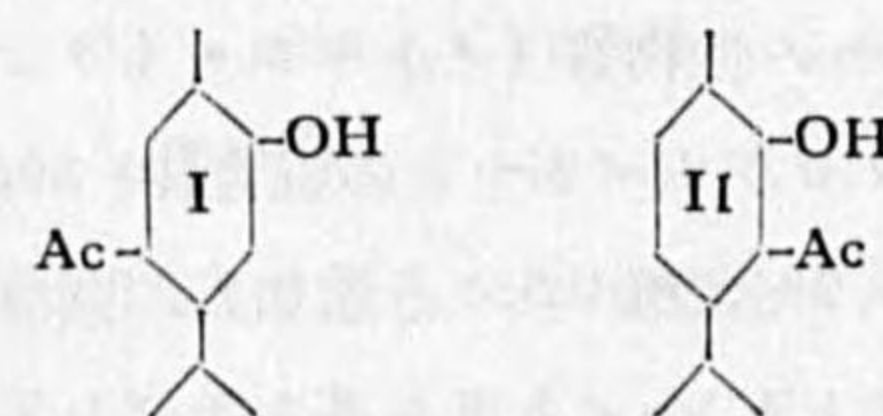


而して VI はもはや BF₃ には變化せず。フェノールの存在にて BF₃ で約 50%が III 及び VII となるを認めたり。R.A. Smith (ibid. 849) はフェノールエーテルの AlCl₃ に依る分子内轉位に就き例へば次式の如き反應を述べたり。



同氏は引続きブチル・フェニルエーテルに就き AlCl₃ を作用せしめ其の結果を報告したり (ibid. 3718)。それに依れば第 3 級-及びイソブチルフェニルエーテルは p- 第 3 級-ブチル・フェノールに異性化する。Kränzlein (AlCl₃ in d. org. chem. 1932, 72) に依ればエーテルはフェノールミイソブチレンに分解し之等は再び附加し置換フェノール體を生成せしむるものにして此の説の正常性を著者は述べたり。尙上記第 3 級ブチル・フェニルエーテルの轉位は熱のみにて可能なることを認めたり。

以上の諸研究は次のフェノール混合物分離に関する特許と共に m- 或は p-クレゾールよりチモール或はカルバクロールの合成に甚しく密接なる關係を有するものなるべし。即ち C. Mückenberger (D.R.P. 570271) は例へば次の如くしてチモールミカルバクロールの分離を行ひたり。7Kg のカルバクロール、3Kg のチモールを 5Kg の 100% H₂SO₄ にてスルホン化し、スルホン化されない油より 5.4Kg のカルバクロールを回収す。濾液は H₂SO₄ を熱して分溜せば 2.15Kg のチモールを得。再び分離を繰返して結局 65Kg のカルバクロールと 2.6Kg のチモールを得たり。又クミンアルデヒドよりチモールを得る實驗に就いては A. Berenguer 之を行ひたり (本書 87 頁参照) 又 p- 及び

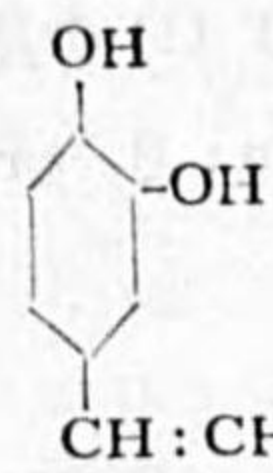


o-アセトカルバクロール (I 及び II) の諸誘導體作製されたり (H. John: J. pr. 1933, 137, 351)。

F. Manthner (J. pr. 1933, 136, 205) は多價フェノールに於けるアシル基轉位について研究を續行したり。即ち室温に於て種々のアセチルエステルをニトロベンゼン溶媒にて AlCl₃ の作用の下に轉位せしめたるに、アセチル・ピロガロ

ール-1, 2-ジメチルエーテル, アセチル・レゾルチン・モノメチルエーテル, アセチル・オルチン・モノメチルエーテル, ジアセチル・メトキシヒドロキノーンは夫々轉位したれ共アセチル・グアヤコールの際には室温にては殆んど轉位を見ず. Reichstein (Helv. chim. 1927, 10, 392) に従ひ高温にて $ZnCl_2$ にて轉位せしむる方結果よく, 3, 5-ジアセトキシ・安息香酸は 70° にて $AlCl_3$ にては變化せざるを認めたり. J. Amiel は $460^\circ, 480^\circ$ 及び 490° にてベンゾールに空気を通じ微量のフェノール及びベンゾキノーンの生成を認めたり (C. r. 1933, 196, 1896). N. Elliot は多價フェノール精製法として次の如き特許を得たり (Dow chemical Co.: A.P. 1912628). 即ちブレンツカテキン, レゾルチン, ヒドロキノーンの如きフェノールを精製するには $K_P. 130^\circ$ 以上の液體にして熱時には之等のフェノールを溶解するも冷時には溶解せしめざるが如き溶媒, 例へばモノクロール・ベンゾール, o-ジクロール・ベンゾール, 1, 2, 4-トリクロール・ベンゾール, モノクロール・トルオール, キシロール, モノクロール・キシロールの如き溶媒と共にフェノールを蒸溜し溜分よりフェノールを濾過法により分別す.

グリニャー試薬に依るフェノール・エーテルの分解に關しては本年度も平尾子之吉氏之を續けヒドロキノーンの各エーテル (日化, 1933, 54, 97) 及びイソカザイベトールの各エーテル (ibid. 991) に就き報告せり. その他樟腦白油の主成分たるサフロール及びその關係化合物に關する研究は特に本邦を中心として種々研究行はれたり. C. Junge (Riechstoff-ind. u. Kosm. 1933, 8, 61) はその母體も稱すべき次式なるプロベニル・ブレンツカテキンに就き先づ注目すべき研究を公表せり. 同報文に依ればサフロールを加壓下に KOH にメタノール



にて分解して得たるフェノール性物質 (メトキシ・イソオイゲノール及びメトキシ・イソカザイベトールの混合物) 50g を 100cc の酒精に溶解せしめ 2% 硫酸 0.5cc を添加し, 30 分間加熱せば收率 80% にて, メトキシ・メトキシ基を分裂してプロベニル・ブレンツカテキンを與ふ。 $K_{P.15} 186^\circ, F. 80^\circ$ (針狀結晶形) 104° (粗大なる結晶形) にして之より誘導さるる諸アルキルエーテルの F. は次の如し.

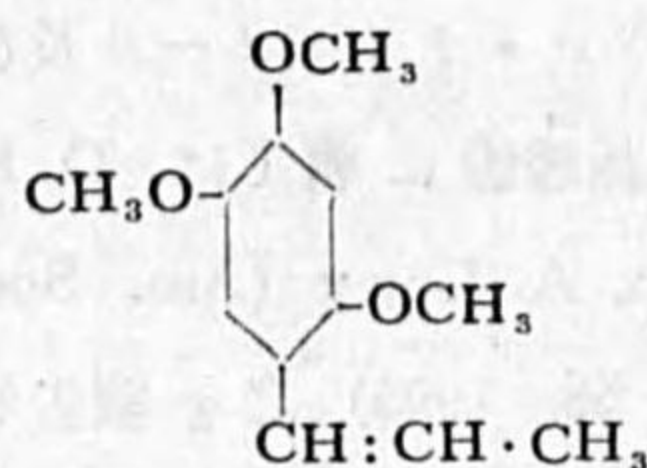
イソオイゲノール	F. 33°	イソカザイベトール	F. 97°
ジメチルエーテル	17°	3-エチルエーテル	51°
4-エチルエーテル	86°	ジエチルエーテル	53°
3-メチル-4-エチルエーテル	63°	4-メチル-3-エチルエーテル	50°

先づ木村清三氏はサフロール及びイソサフロールに對する活性炭素の接觸作用に就き (日化, 1933, 48, 14), 平尾氏はサフロールよりグリニャー試薬によつてオイゲノールを (ibid. 499) イソサフロールよりイソオイゲノールを合成し (ibid. 505) 又イソカザイベトール及びイソオイゲノールの諸アルコオキシメチルエーテルを合成し (ibid. 194) 氏の多年に亘るサフロールの分解に關する研究に一先結末を與へたり. I. Herold (Deut. Parf. Ztg. 1933, 19, 379) はオイゲノール及びイソオイゲノールに就き綜説的に記述し, 特に C_2H_5ONa に依るサフロールのメチレン・ジオキシ環の分解機構及びオイゲノール單離法につき述べたり. G. Thompson (Soc. 1933, 557) はオイゲノール及びイソオイゲノールの n に就き精密なる測定を行ひたり. 嘗て氏は (Soc. 1923, 123, 1596) にオイゲノール及びイソオイゲノールの吸収帶に對し夫々 2820 及び 2610\AA の數値を與へたり. 20° に於ける n は次表の如し.

波長(\AA)	オイゲノール		イソオイゲノール	ジヒドロ・オイゲノール及びその誘導體に就ては D. E. Levin, A. Lowy (Am. Soc. 1933, 55, 1995) 之を報告せり. 氏等はオイゲノールを酒精溶媒中にて白金と水素にて還元しジヒドロ・オイゲノールを得その K_P は次の如し. $K_{P.1} 94 \sim 95^\circ, K_{P.5} 112 \sim 113^\circ, K_{P.10} 119 \sim 121^\circ, K_{P.15} 126 \sim 127^\circ, K_{P.25} 138 \sim 139^\circ$, 又製造されし誘導體は次の如し. アセチル・ジヒドロ・オイゲノール $K_{P.2} 115^\circ$, ベンズイル・ジヒドロ・オイゲノール F. 73° , $Cl-CH_2COOH$ と縮合せしめて得るジヒドロ・オイゲノール・グリコール酸は F. 104° , 5-ニトロ・ジヒドロ・オイゲノールは $23 \sim 25^\circ$ にて硝酸 (d 1.5) を以て硝化し得, 黄橙色針狀結晶にして F. $33.8 \sim 34.2^\circ$, 5-ニトロ・オイゲノールは 33° 以下にて硝化して得, F. $42.8 \sim 43.4^\circ$ 又こ
	第1列	第2列		
Li 6708	1.5349	1.5350	1.5647	
Cd 6438	1.5366	1.5368	1.5671	
Na 5896	1.5411	1.5412	1.5728	
Hg 5789	1.5419	1.5421	1.5742	
Hg 5461	1.5454	1.5455	1.5789	
Cd 5086	1.5506	1.5506	1.5861	
Cd 4800	1.5554	1.5554	1.5929	
Cd 4678	1.5579	1.5580	1.5964	
Hg 4359	1.5655	1.5655	1.6077	

の2種のニトロ化合物を酒精中 PtO_2 及び H_2 にて得らるる 5-アミノ・デヒドロ・オイゲノールは F. 191~192° (分解) なり. 他にジアゾ・ナフトアニリド (深青色), 1-ナフトール・4-ズルフオン酸 (紫色) をカップルせしめて染料を製し又別に 5-ベンツアミノ-1-プロピル-3-メトキシ-4-ベンゾキシ・ベンゾール (F. 162°), 1-プロピル-3-メトキシ-4-オキシ-5 (p-ニトロ・ベンザルアミノ)-ベンゾール (F. 133~134°), 及び 5-アセトアミノ-1-プロピル-3-メトキシ-4-アセトキシ・ベンゾール (F. 155°) を合成せり. 次で薬物學的に研究を行ひたり, 即ちデヒドロ・オイゲノールはオイゲノールより少しく毒性弱し. 野生豚鼠に對する致死量は前者は 3.95g/Kg にして後者は 0.93g なり. 又オイゲノールを異りて皮膚を刺戟せず. 鳩にて試みたるに心臓活動に作用せず. オイゲノール, デヒドロ・オイゲノール及びアミノ・デヒドロ・オイゲノールは少しく血圧を高むれども呼吸には認むべき作用なし. ベンゾイル・アミノ・デヒドロ・オイゲノール・ベンゾアートは血圧を多少低下せしむ.

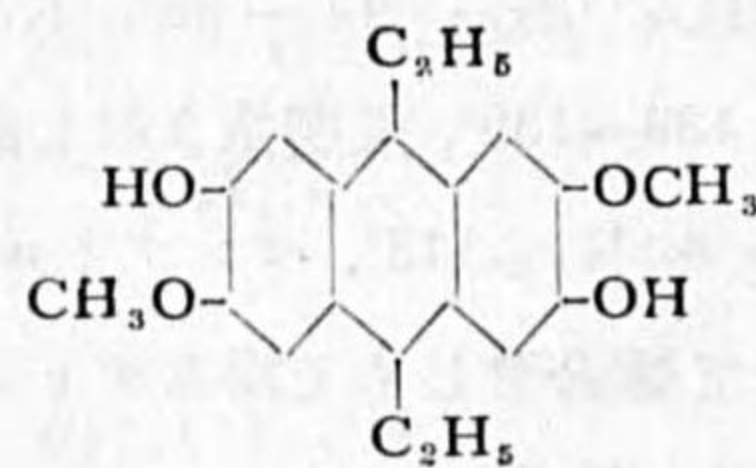
アサロン(下式)のシュード・ニトロシット V. Bruckner (J. pr. 1933, 138, 268) に依り合成せられたり. 即ちアサロンのエーテル溶液を冷飽和 NaNO_2 水溶液



に加へ稀薄無機酸を滴下せばアサロン・シュード・ニトロシットのダイマー (Dimere Substanz) を生じ, 之は加熱によりモノマーに解離す. アルコール性 KOH に依り β -ニトロ・アサロンとなる. 無水醋酸に依り α -アセトキシ- β -ニトロ・デヒドロ・アサロン

を得るも收率は甚だしく良好ならず.

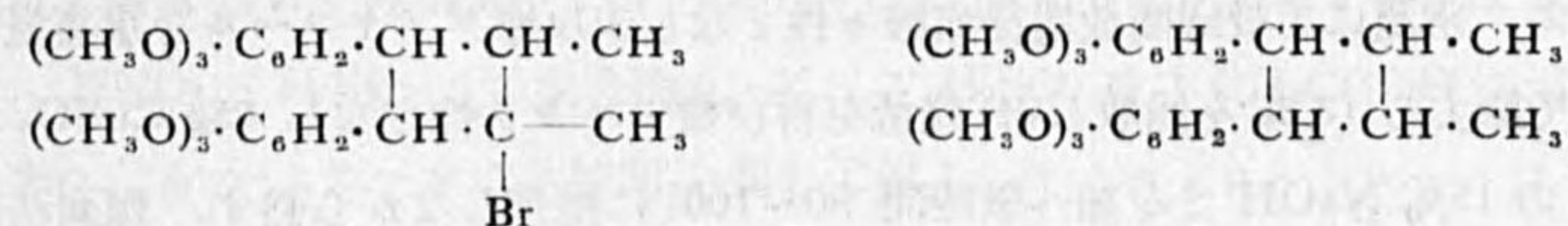
かかるフェノール性物質のダイマーは多く古くより知られたるもその構造未だ決定さるゝに至らず R.D. Haworth, C.R. Mavin (Soc. 1931, 1363) はヂ・イ



ソオイゲノールを下式の如きアンスラノール化合物をしたり. 然るに本年度に至り J. Haraszti, J. Széki (A. 1933, 503, 294) はかかるアンスラノール型に反對し, ヂ・イソオイゲノールは以前より考へらるる如くチクロブタン體をしても

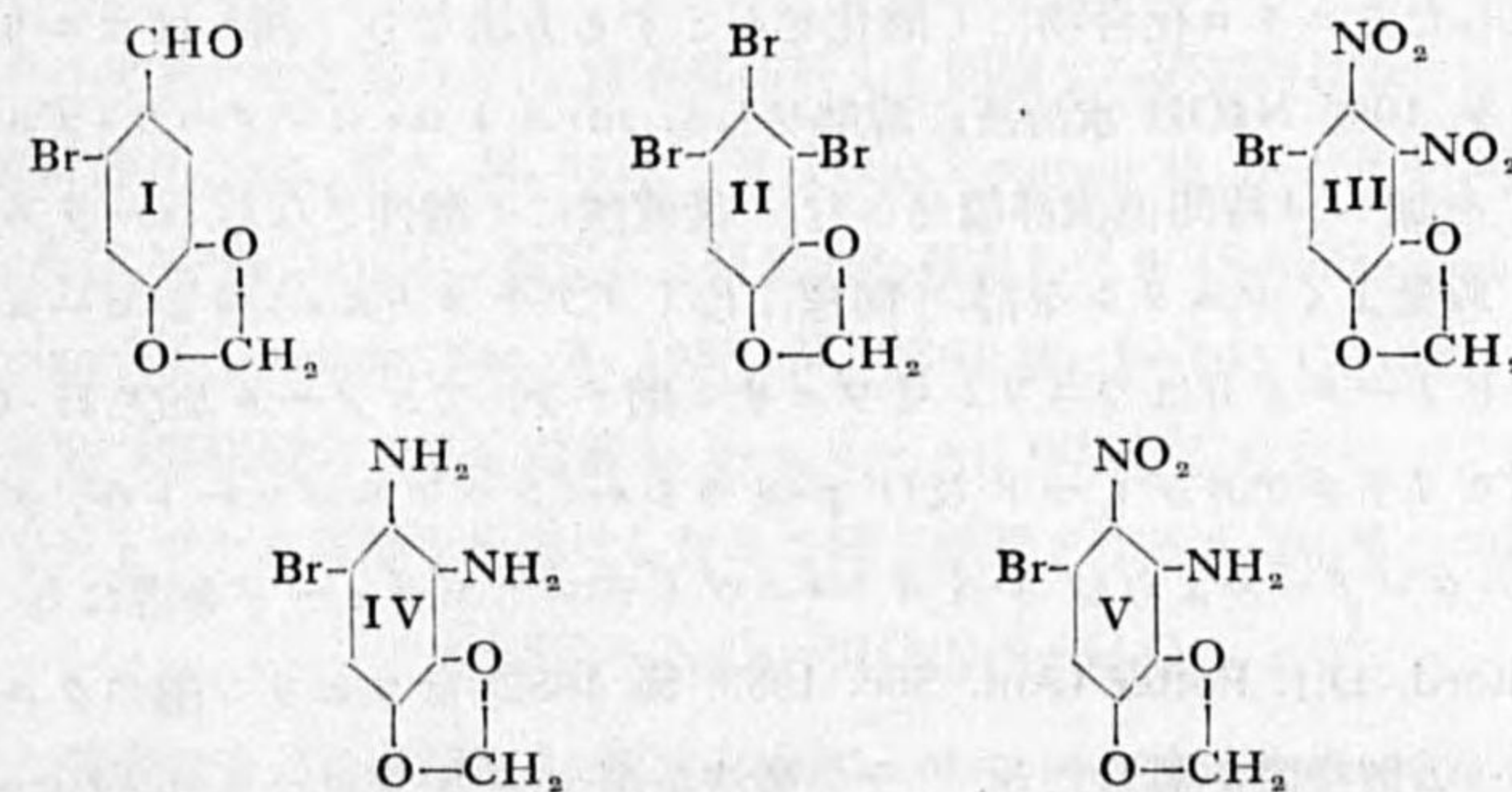
可能なることを次の如き實驗に依り主張せり. (i) イソオイゲノール・メチルエーテルの α , β -ヂ・臭化物のベンゾール溶液に銅を作用せしめて 1 原子の Br

を有する飽和せるヂ・イソオイゲノール・メチルエーテルなるダイマーを得たり. (ii) このダイマーを酒精及び Zn にて還元して Br を存せざるヂ・イソオイゲノール・メチルエーテルを得. 之はイソオイゲノールより直接無機酸にて得たるダイマーと同一物質なり. かかる反應徑路はアンスラノール型にては説明し難し. 著者等はチクロブタン型を支持する爲にプロベニルメシチレンをダイマー化せしめんをしたら共遂にダイマーを以て得るこゝ能はざりき. 之は本化合物にてはプロベニル基に對し o -にメチル基を有するが故に従つてアンスラノール型となる能はずを以てよく説明され得るものなれ共又チクロブタン型なる際にも位置障害の概念によりて説明し得せり. 尙イソオイゲノールよりも同様にその臭化物を経てヂ・イソオイゲノールを得たり. 次で氏等はヂ・アサロンに就き研究せり (A. 1933, 507, 197). 全くイソオイゲノール・メチルエーテルと同様にしてヂ・アサロンを得. 本實驗に依るもダイマーはチクロブタン型(下式)を以てよく理解さるべしを述べたり. 同時に 2, 3 の之等ダイマーの誘導體につき記載せり.



即ちヂ・イソオイゲノール・ヂメチルエーテルモノ臭化物を醋酸銀を扱ひて Br を OH に代へたるに第三級アルコール (F. 133°) を生じ AgNO_2 を扱ひて Br を NO_2 に代へたるに第三級ニトロ化合物 (F. 128°) を得. 従つて本ダイマーがチクロブタン型たることの確實性を増加せるものなせり.

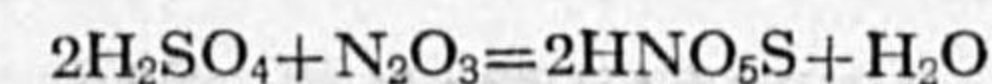
L.C. Raiford, F.W. Oberst (Am. Soc. 1933, 55, 4288) はブローム化及び硝



化に於てヘリオトロピン誘導體の受くる作用につき研究せり。即ち I をブローム化或は硝化すれば CHO 基を失ふ。I を $\text{Br}_2 + \text{AlBr}_3$ にて處理せば II (F. 208~209°) を得。但し之は CH_3COONa の存在下の反應にして CH_3COONa を用ひざる時にはテトラブローム・ブレンツカテキン (F. 190~191°) となる。又 I の NaHSO_3 化合物のブローム化にても II となし得。III を $\text{Fe}(\text{OH})_2$ にて還元せば IV (F. 80~90°) を生ずるも硫化安母を用ふれば V (F. 109~110°) を生ず。I のジアセタート或はオキシムを 0° にて發烟硝酸にて硝化せば III を得。然れ共 I のジアセタートを Parijs の方法 (Rec. 1930, 49, 33) にて硝化せば 3,4-デオキシ-6-ブローム・ニトロベンゾール (F. 162~163°) を與ふ。又ヘリオトロピンと共に重要なサフロール系香料なるワニリンをグアヤコールより製造せんとする特許ありたり (J.D. Riedel—E. de Haen A.F.: F.P. 751687)。即ち 15g の萘酸より電解還元にて得たるグリオキシル酸の溶液を NaOH 溶液にて中和し直に 10g のグアヤコールを Na -鹽の形にて濃溶液にして加ふ。常溫にて數時間放置後醋酸々性となし未反應グアヤコールを水蒸氣蒸溜にて除去し (3.2g を回収し得) 残渣を再び微アルカリ性となし 25g CuSO_4 と 70cc の 15% NaOH を加へ數時間 90~100° に攪拌しながら熱す。傾斜法に依りたる後酸性としベンゾールにて抽出して 8g のワニリンを得。F. Hoffmann-La Roche & Co. A.G. (D.R.P. 580981) は芳香屬オキシアルデヒドの製造に關する特許を得たり。本特許は D.R.P. 578037 の改良法にして o- 又は p- にプロベニル基を有するフェノールの代りに o- 或は p-オキシ・ベンズアルアルコールをアルカリ水溶液中にて SO_3H 基又は COOH 基にて水に可溶性となしたるニトロ化合物にて酸化せんとする方法なり。例へばワニリンアルコールを 10% NaOH 水溶液に溶解せしめ m-ニトロ・ベンゾール・スルホン酸 Na を加へ 4 時間逆流沸騰せしむ。後硫酸にて酸性となしエーテルにて抽出せば收量よくワニリンを得。同様にしてグアヤコール・トリクロール・メチルカルビノールよりはワニリンとワニリン酸とを、フェノール及び H·CHO よりはサリチルアルデヒド及び p-オキシ・ベンツアルデヒドを、デメチロール-p-クレゾールよりは 4-オキシ・ユヴァイチンアルデヒドを得たり。又 L.C. Raiford, D.J. Potter (Am. Soc. 1933, 55, 1682) はワニリン酸のクロール及びブローム置換體を製したり。その製法を例へば 5-ブローム-6-クロール・

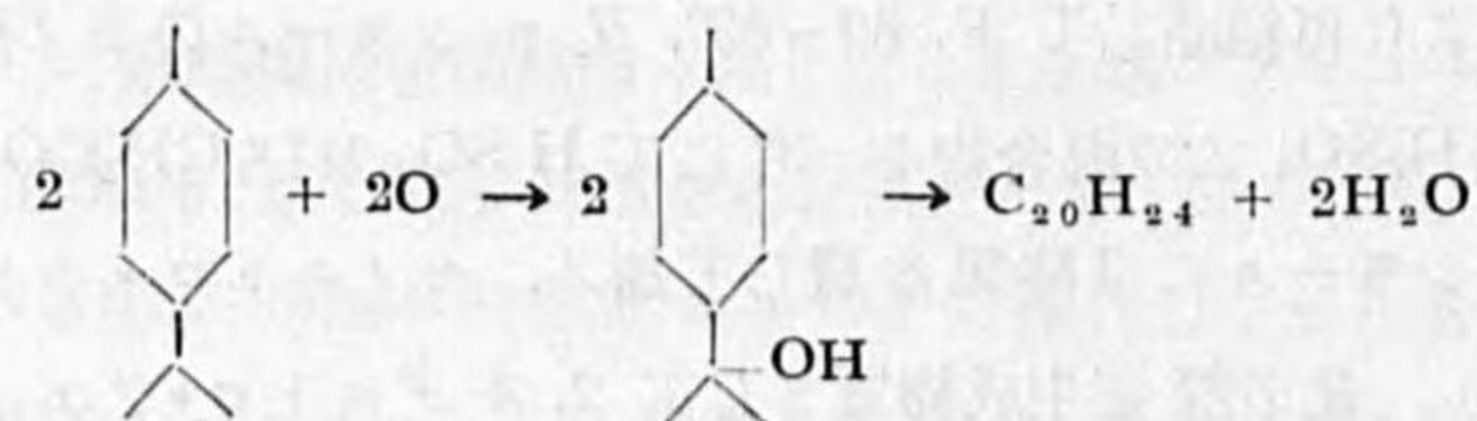
ワニリン酸に就て記せば次の如し。5-ブローム-6-クロール・ワニリン 12g, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 4g, Na_2CO_3 3.2g を酒精 100cc と水 20cc とに溶解し 1 時間煮沸反應せしむ。後水を加へオキシムを沈澱せしむ (F. 203~204°, 得量 79%)。之を約 3 倍量の無水醋酸と共に 1 時間煮沸せしめアセト・オキシ・ニトリルとなし之を 6N の KOH 溶液にて收量よく鹼化す。かくして得たる酸は無色の針狀結晶にして F. 196~197° なり。ニトリルの鹼化は一般に良好なる收量を以て行ひ得るも唯兩 o- の位置に置換基を有する時例へば 2,6-デブローム安息香酸ニトリルの場合には酸の生成を認めず。かくの如くして得たる 4 個の 5,6- Cl_2 , Br_2 , Cl-Br , Br-Cl 置換のワニリン酸は何れも 0.5 モルの結晶水を有す。

p-シモールに關する研究も 2,3 行はれたり。R.J.W. Le Févre (Soc. 1933, 980) は種々の誘導體を製したり。p-シモールの直接鹽素化により $\text{K}_{\text{P.764}}$ 213~214° の物質を得。3-ブローム・シモールは $\text{K}_{\text{P.761}}$ 234~235°, p-シモール-2-カルボン酸は水より再結晶して F. 82~83°, 又 p-シモールのモノ硝化は次の如し。 HNO_3 と H_2SO_4 の混合物を -3° にて H_2SO_4 及び CH_3COOH の混液中に加へたる p-シモールに 3 時間を費して加ふ。モノニトロ・シモールは $\text{K}_{\text{P.24}}$ 149~150° なり。此の際副生成物質として 2,4-デニトロ・フェニル・ヒドラゾンとするに F. 252~253° を示す化合物得られたり。尙 -15° にて d 1.5 の HNO_3 にて處理しデニトロ・シモール F. 53~54° を得たり。2-アミノ・シモールは $\text{K}_{\text{P.761}}$ 233~234° その HCl 鹽は F. 210~212°, 2-アセト・アミノ・シモールは F. 70~71°, アミノ化合物をデアゾ化して製したるアゾ・β-ナフトール化合物はシャルラハ赤にて F. 131~132° なり。又 2-アミノ・シモール硫酸鹽よりカルバクロールを得たり。尙本邦に於ても同様な研究行はれたり (井上春成, 堀口博: 工化, 昭 8, 36, 541)。又 Niilo Puranen は p-シモールに對する N_2O_3 及び N_2O_4 の作用に就てなる長論文を發表したり (Suomalaisen Tiedekatemian Toimituksia, Ser. A. 1933, 37, 第 10 號, 1~80; C. 1933, II, 856)。著者は先づ濃硫酸の N_2O_3 溶液を p-シモールに作用せしめたり。之は次式によりてニトロシル硫酸を作用せしむるに同じ結果となるものにてこの結果は一

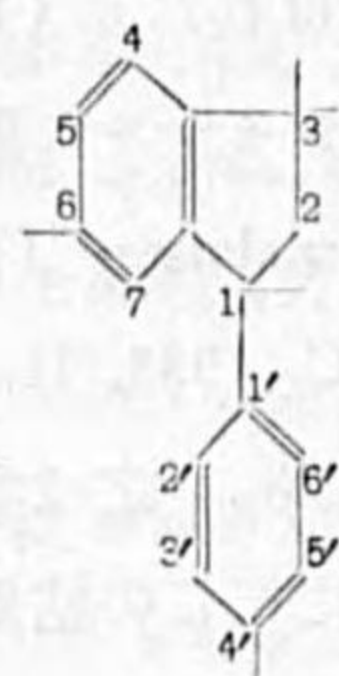


部既に發表せり (C. 1933, I, 934)。即ち 134g p-シモールと 80cc 濃硫酸を

0~5°にて攪拌し置きニトロシル硫酸溶液 (175g NaNO₂ の水溶液中に濃硫酸を滴下して得たる瓦斯を 400cc の濃硫酸に吸収せしめたるもの) を滴下後 30 分間温め酸層を分ち油分を洗滌乾燥後分溜す。或は 134g の p-シモールを 400cc の濃硫酸中に攪拌し -2~-4°にて 175g の NaNO₂ より製したる NO₂ 瓦斯を直接導入す。かくして得らるるものは主生成物たる炭化水素ヂ・シモール (Dicymen) C₂₀H₂₄ にしてその恒数は K_{F.750} 329~330°, 針状にして F. 37.5~38.5°, d₄²⁰ 0.9821, n_{D20} 1.55941, M.R. 86.91 (理論 85.16) なり。この得量 90% なり。この際 N₂O₃ 量或は硫酸濃度を低下せしめ且つ反応温度を昇せば得量は減少し遂に 0 となる。p-シモールの一部は水に可溶性のオキシ・ズルフオン酸となり 30~50°にて反応せしむれば之が主生成物質となるなり。ニトロシル硫酸の使用量及びヂメチル-p-トリルカルピノールよりも濃硫酸の作用にてヂ・シモールが迅速に生成せしめ得ることより p-シモールに対する N₂O₃ の作用は次式の如く示さるべし。



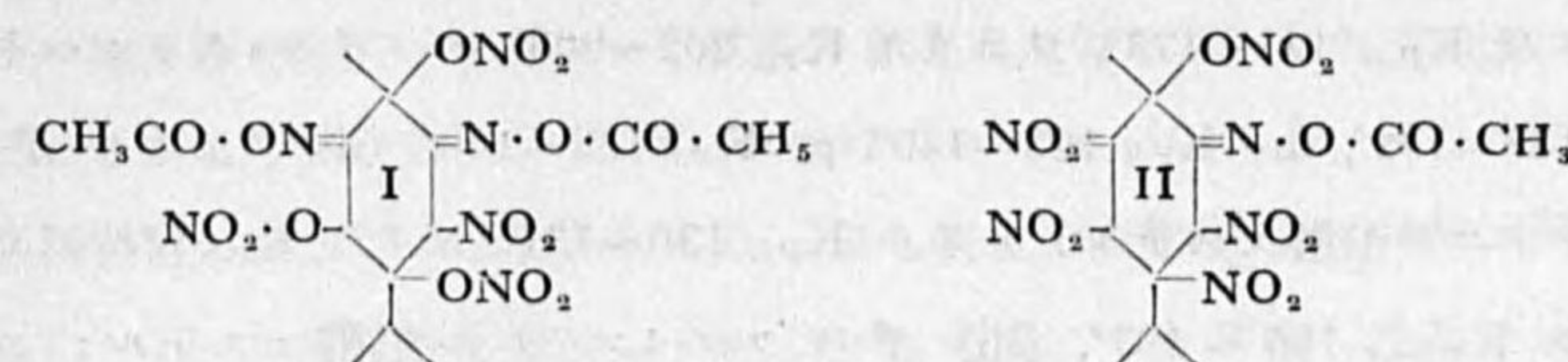
次にヂ・シモールの構造は之を 1,3,3,6-テトラメチル-1-p-トリル, インダン (次式) とすれば説明は最も簡単なり。而して此の生成は 2 モルのヂメチル-p-トリルカルピノールが直接結合するか或はそれより先に生じたる α, α-ヂメチル-p-トリル-エチレンのダイマー化 (Dimerisieren) に依るものなるべし。



ヂ・シモールは安定なる炭化水素にして KMnO₄ に安定なれ共 CrO₃ にて酸化され稀硫酸にてヂカルボン酸となる (之は 2 ケのメチル基の特別性を示す) ヂカルボン酸より CO₂ を除けば炭化水素 C₁₈H₂₀ を得。この化合物はヂ・シモールより遙に安定なり。又ヂニトロ・ヂ・シモール (F. 114~115°) (之よりヂアミノ・ヂ・シモールを醋酸中鐵粉にて還元して製したり) 及びテトラニトロ・ヂ・シモール (F. 253.5~254°) にはインダン

に於ける如く NO₂ 基は 5 → 3' → 7 → 5' の順に導入され 2' 及び 6' には

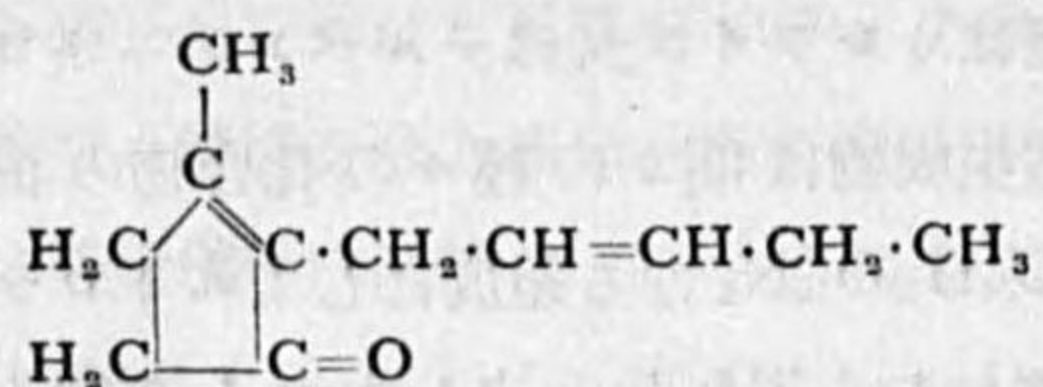
位置障害に依りて導入されず。次に著者は無水醋酸に溶解せる p-シモールに 0°にて N₂O₄ を作用せしめたり。反応はオレフィン又はテルペンのニトロザートを製する際と同じく進行せり。反応生成物は明かに種々の化合物の混合物と思はるる重き油にして之より先づ C₁₄H₁₈O₁₅N₆ なる組成にしてニトロザートの諸性質を有する結晶性化合物を遊離せしめ得たり。之を次式 I の如く推測したれ共確證は保留したり。尙本反応を室温にて行へば反応生成物中より他の結晶性物質 (F. 120~123°) C₁₂H₁₆O₁₃N₆ を遊離せしめ得。恐らく II 式な



るべし。I なる C₁₄H₁₈O₁₅N₆ は p-シモール硝化の中間物と考へらるるものにして、之を水にて分解すれば 2,5-ヂニトロ・シモールを得。最後に著者は NO の附加に就て述べたり。即ち p-シモールを氷醋中に溶解せしめ d 1.5 の硝酸の 1~2 モルの氷醋溶液を加へ 0~10° 及び 36~42° にて無水醋酸を滴下して、p-ニトロ・トルオール, 2-ニトロ・シモール, 2,5-ヂニトロ・シモールを得たり。此の反応には必ず無水醋酸を必要とし、之に依つて生じたる NO が p-シモールに附加するものなり。従つて此の反応には NO₂ の赤色瓦斯の發生を認めず。

Jasminum Grandiflorum 中に Hessel (B. 1899, 32, 2617) に依り発見されたるケトン C₁₁H₁₆O はヂヤスモン (Jasmon) と命名され香氣の主成分にして精油中約 3% 存在す。而してヂヤスモンの構造は未定のまま放置されしを遂に本年に至り W. Treff, H. Werner (B. 1933, 66, 1521) 及び L. Ruzicka, M. Pfeiffer (Helv, 1933, 16, 1208) に依り夫々獨立に決定さるるに至れり。即ち兩報文共にヂヤスモンをセミカルバゾンとして精製し KMnO₄ にて酸化しレヴリン酸, プロピオン酸, 醋酸を得 (T., W. 氏) 又オゾン酸化にてレヴリン酸, プロピオンアルデヒド, マロン酸 (R., P. 氏) を認めたり。又接觸還元によりてヂヒドロ及びテトラヒドロ化合物を得たるに後者は Ruzicka, Staudinger (Helv. 1924, 7, 236) が除虫菊の研究に於てピレトロロンを還元して得たるテトラヒドロ・ピレトロロンと同一物質なるを知りたり。斯くてヂヤスモンの構造は次式の如く 3-メチル-2-(n-ペンテン-(2')-イール)-チクロペンテン-(2)-オン-(1) なりと確定

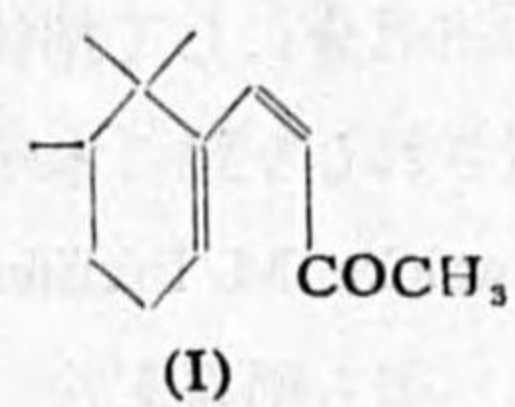
さるるに至れり. Comp. de Béthune (D.R.P. 580450) は芳香物質 Δ¹- 及び Δ²-



チクロペンテニル 醋酸の エステル 及び
それ等の α-アルキル-, チクロペンテニ
ル-, 或はフェニル誘導體を 應用するの
特許を得たり. K_{P.} は次の如し (i) Δ¹-

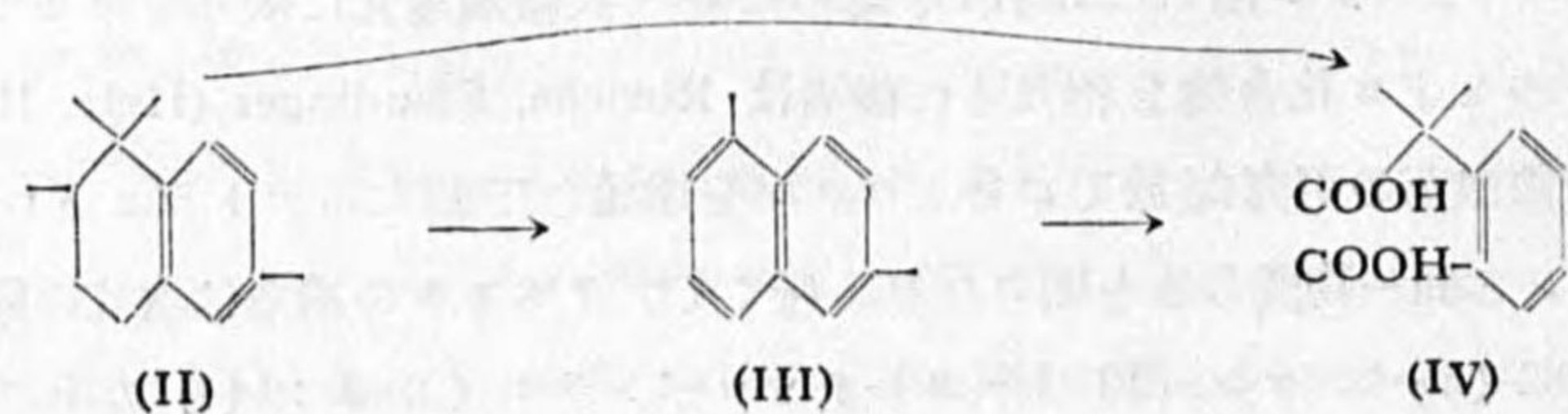
チクロペンテニル 醋酸 エステル: 第二級オクチル K_{P.16} 154~157°, チトロネリ
ル K_{P.10} 172~173°, リナリル K_{P.5} 108~155°, ボルニル K_{P.11} 164~165°, イソ
ボルニル K_{P.13} 171~173°, ワニリル K_{P.4} 202~203°, o-メチル・チクロヘキシル
K_{P.8} 137~139°, m- K_{P.8} 128~140°, p- K_{P.8} 138~140°, (ii) フェニル-Δ¹-チク
ロペンテニル 醋酸 エステル: メチル K_{P.8} 130~131°, エチル K_{P.5} 138~139°, ベ
ンジル K_{P.2~4} 196~197°, (iii) Δ²-チクロペンテニル 醋酸 エステル: エチル
K_{P.15~16} 75~78°, ベンジル K_{P.11~12} 160°, フェニル・エチル K_{P.11~12} 170~171°,
チクロヘキシル K_{P.10} 129~130°, 之等は總て主として 林檎, 鳳梨, 或はラム酒
を思はすが如き香を有す。

特に注目すべき研究としてイロンの 實驗式に就き L. Ruzicka, C. F. Seidel,
H. Schinz (Helv. 1933, 16, 1143) のなしたる 報告あり. 従来イロンは Tiemann,
Krüger (B. 1893, 26, 2675) により C₁₂H₂₀O として ヨノーン類似式採用せられ
たるも今回著者等は結晶性誘導體の 2, 3 をも分析の結果, 次の如き理由よりイ
ロンは C₁₄H₂₂O なるべしと其の構造式を暫定的に I とせり. 即ちイロンを

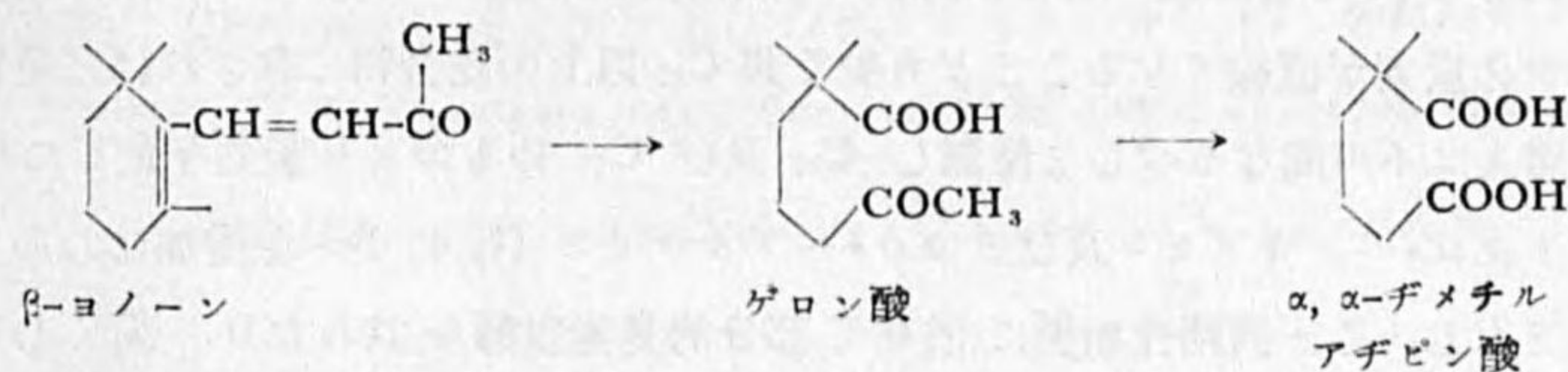


HJ にて扱はばヨノーンよりヨネーンを生ずるに同様にイ
レンを興ふ. ヨネーンもイレンも酸化分解せば等しくヨ
ニレゲン・トリカルボン酸 (IV) を生ず. 此事實より従来
イロンにヨノーン類似式が興へられたるも, 著者等はイレ

ンを Se と 250~280° の油浴にて 55 時間處理せる結果 1, 2, 6-トリメチル・ナ
フタリン (III) を得たり. 故にイレンは II なるべし. 此事實は II は酸化分

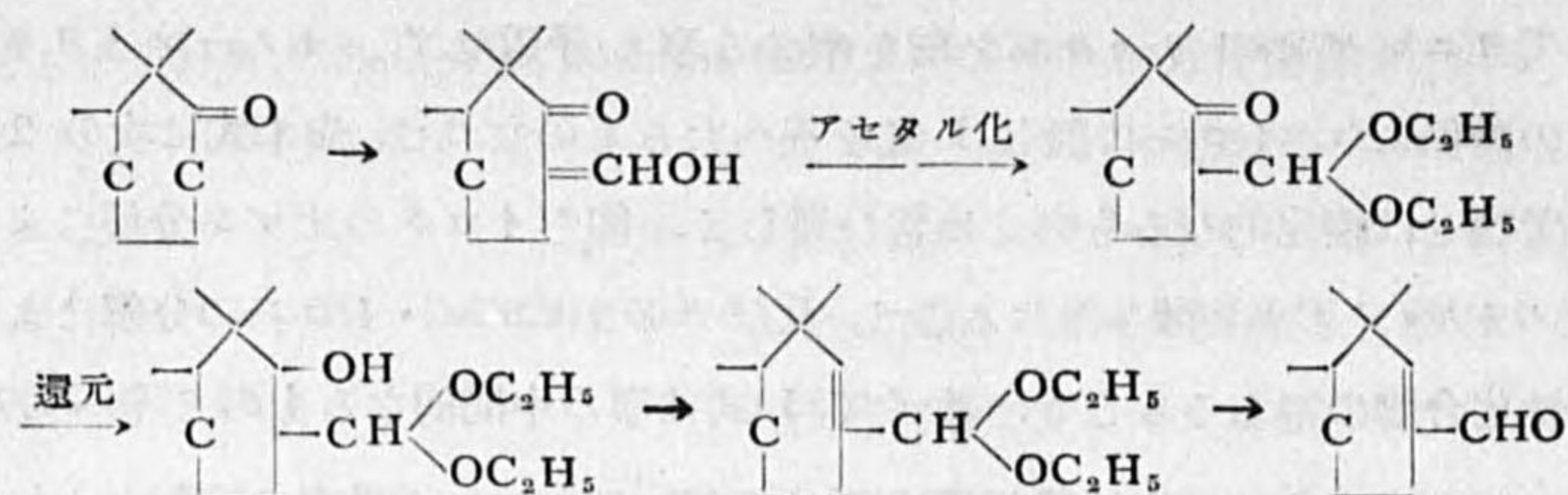


解にてヨニレゲン・トリカルボン酸を興ふる事矛盾せず. ヨノーンとヨネ
ーンとの關係より, イロンに對し I 式を興へたるものなれど, 尙本式は次の 2 點
より考察せば確定的なるものは言ひ難し. 即ちイロンのオゾン分解により
トリメチル・ピメリン酸を得たること, 及びテトラヒドロ・イロンの分解により
7 環性化合物の得らるること. かくて I 式は寧ろ中間的なるものと思へらる.
尙他に著者等はイロンには甚だ異性體の多きを認めたり. 従來の文獻によれば
p-ブローム・フェニルヒドラゾン, セミカルバゾン, チオセミカルバゾン等は單
一物質の如き觀を興ふるも, 改めて試製の結果それ等の F. 甚だ不鋭敏にして
混合物なることを認めたり. M. T. Bogert (Science, 1933, 77, 197) はヨネ
ーンの合成機構に就き述ぶる所ありたり. 即ち著者の前年度 (ibid. 1932, 76, 475)
に行ひたる m-メチル 桂皮酸 エステルよりの合成につき考察したるなり. R.
Pummer, L. Rebmann (B. 1933, 66, 798) は β-ヨノーンのオゾン酸化に 就き
研究したり. 而して中性分よりゲロンアルデヒド及びトリメチル・チクロヘ
キサノン, 酸性分よりゲロン酸と α, α-ジメチル・アデピン酸を検出したり. 此
内トリメチル・チクロヘキサノンは F, 206° のセミカルバゾンを 造るもその構
造は決定するに至らず. 尙著者等はニトロフェニル・ヒドラゾンを α- 及び β-

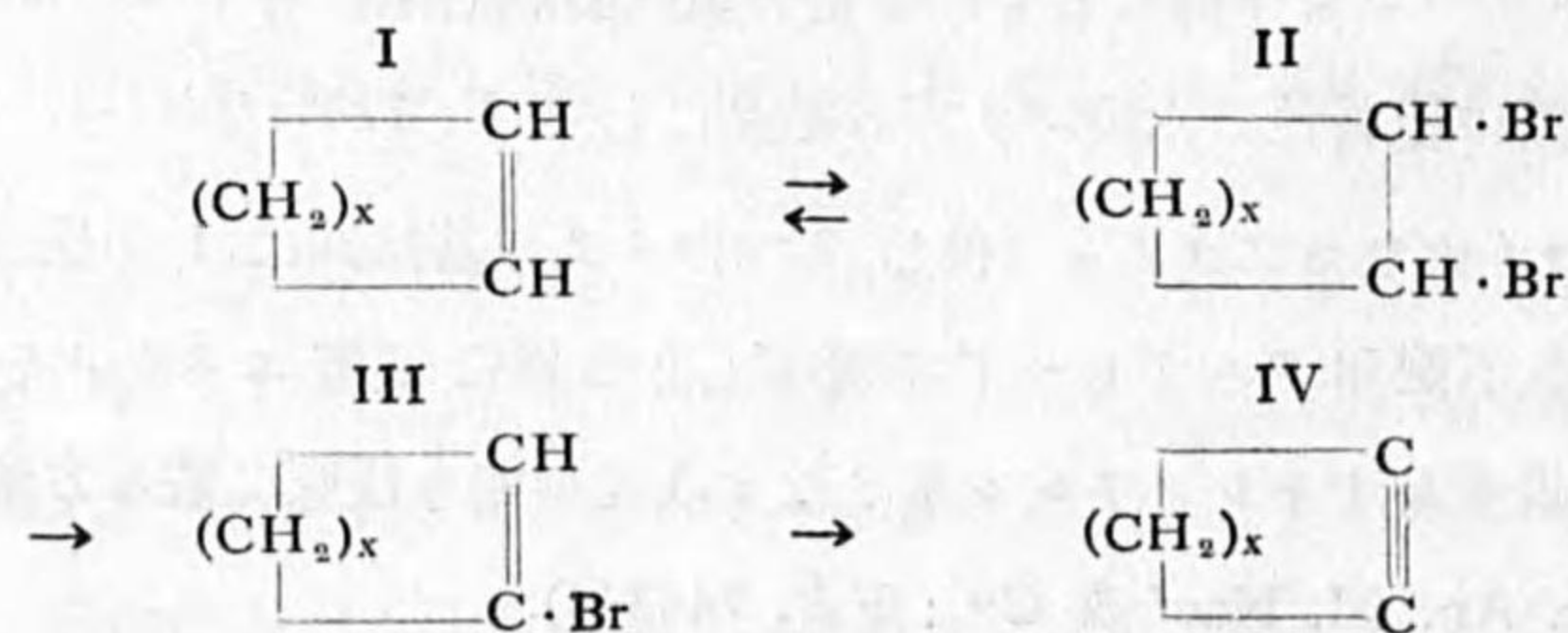


ヨノーンに就き製したり. 即ちヨノーンを 50% 醋酸に溶解し p-ニトロフェニ
ル・ヒドラジンを加へ析出せる 結晶をアルコールより再結晶す. 此もに新化合
物にして α-ヨノーンより得たるものは長き黄色針狀結晶にして F. 113°, β-ヨ
ノーンの誘導體は橙黄色の六稜プリズム結晶にして F. 173° なり.

トリメチル・チクロヘプタノン (但し 2 つのメチル基は共に 1 の炭素に附加
するが如き) を不飽和アルデヒドに變ぜしむる爲に蟻酸 エステルを用ひて
CO 基に隣る炭素をオキシメチレン基となす次式の如き反應に依る方法提出さ
れたり. (Soc. An. M. Naef & Cie.; F.P. 744344).



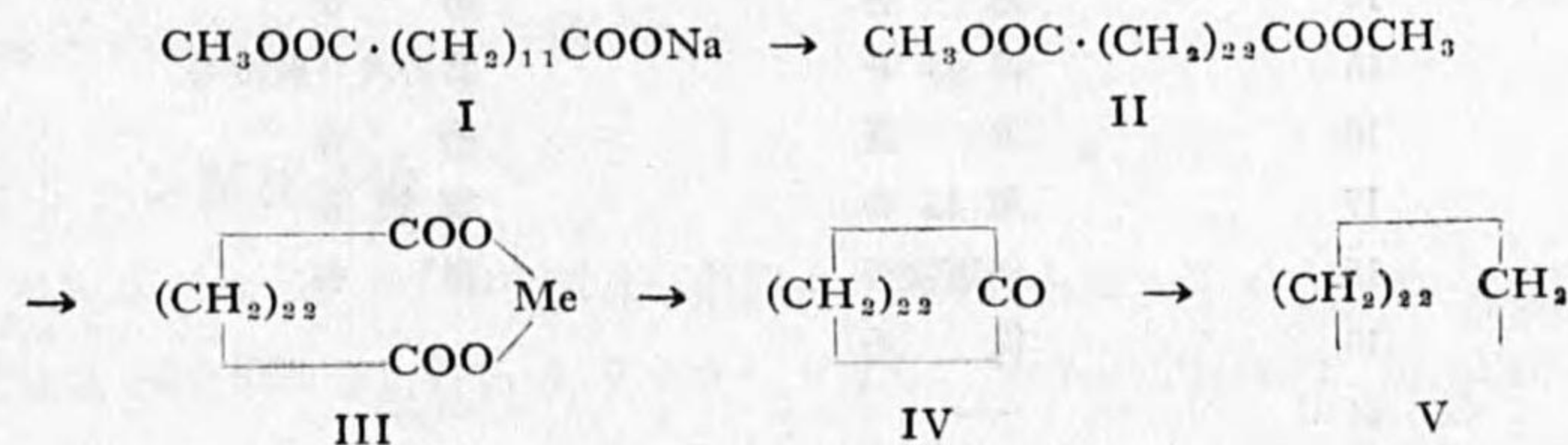
高級環状化合物に関しては A. Müller (Helv. 1933, 16, 155) は C₁₂~C₃₀ に亘る環状パラフィン, チクロ・テトラコサン・ヂ・オン-1, 13 及びチクロ・オクタコサン・ヂ・オン-1, 15 に就き X 線的に研究し, 結晶に於ける最長週期, 分子容等を計算せり. L. Ruzicka, P. Schlöpfer (ibid. 162) は高級環状化合物の燃焼熱を計算せり. 又 L. Ruzicka, M. Hürbin, H. Bockenoogen (ibid. 498) は C₁₅ 及び C₁₇ より成る三重結合 1 ケを含む環状化合物に就き報告せり. 従来三重結合 1 ケを含む環状化合物は未知に屬せり. Faworsky, Boshosky は C₆ の環状化合物に三重結合を算入することは不可能なりと述べ, 又 Markownikoff は C₇H₁₀ なる物質を得てチクロヘブチンと命名したれ共その構造は明ならず. 先に Ruzicka 及びその共同研究者は C₈ の環状化合物に三重結合の導入を試みたるも成功せず, その理論として四面體の炭素模型を根據せば, 1 ケの三重結合は 4 ケの炭素が直線なることより少く共 C₁₀ 以上の化合物に非ざれば三重結合の導入は不可能なるべしと豫測し C₁₅ 及び C₁₇ のものより製造を企てたり. 先づチクロ・ペンタデセン及びチクロ・ヘブタデセン (I) に Br₂ を附加せしめて (II) となし, 之を酒精性加里に依りて部分的臭素脱離を試みたり. 斯くして (III) を得. 之を 150~170° にて加壓下に酒精性加里を作用せしめて豫期の如く (IV) なるアセチレン炭化水素を得たり. 之をオゾン酸化したるにペンタデカン-2-酸-1, 15 及びヘブタデカン-2-酸-1, 17 を得たり.



仍て生成物は三重結合を含めるチクロペンタデチン並にチクロヘブタデチンなる事を確認し得たりとせり. 又従来 C₂₁~C₃₀ に到る環状化合物にて C 数の偶数のもの多く知られたるに拘らず奇数は未知のもの多く炭化水素にては僅かに C₂₉, ケトンにては C₂₁ 及び C₂₉ のみ知られたり. 然るに L. Ruzicka, M. Stoll (ibid. 493) は C₂₃ を合成するに成功したり. 既知のものを表示せば次の如し.

炭素数	環状炭化水素				環状ケトン			
	F.	d ₄ ²⁰	分子屈折 (D)	分子容 (C1ケにつき)	F.	d ₄ ²⁰	分子屈折 (D)	分子容 (C1ケにつき)
21	—	—	—	—	46°	0.894	-0.12	16.4
22	46°	0.850	-0.24	16.5	32	—	—	—
23	49	0.849	-0.70	16.5	39	0.890	-0.56	16.4
24	47	—	—	—	36	—	—	—
26	42	0.847	+0.32	16.5	42	—	—	—
28	48	0.846	+0.55	16.55	50	—	—	—
29	47	0.851	—	16.45	47	0.887	-0.61	16.3

C₂₃ なる化合物の合成はブラジル酸-1-メチルエステルの Na 鹽 (I) の電解によりて新酸ドゴサン-2-酸-1, 22 得, 次にこの酸のメチルエステル (II) を得. 更に C₆ 鹽の乾溜に依り収量 2% にて目的物たるチクロトリコサノン (IV) を得, 最後に Clemensen 還元法を用ひてチクロトリコサン (V) を得たり. 別に J.W. Hill, W.H. Carothers (Am. Soc. 1933, 55, 5023) は重合及び環化に關す



る研究第 19~22 報を發表したり. 第 19 報に於ては高級環状化合物に關する研究を行ひ二鹽基酸 HOOC · (CH₂)_n · COOH (n は 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 及び 16) の無水物に就き種々のデータを與へ之等の無水物は總て線状重合化合物 (linear polymers, -CH₂ · CH₂O · CH₂ · CH₂O · CH₂ · CH₂O- 必ずしも鎖状ならず) にして "Molecular Still" にて加熱せば揮發性物質 (β-anhydrid) を生じつゝ分解しかくして得たる化合物に就きその性質特にその重

合性につき述べたり。第 20 報に於ては高級環状エステルに關する研究を行ひ線状重合化合物をある條件の下に觸媒と共に加熱して對應せるエステルに分解する事實を見出し此方法に依れば大環状エステルを好収量にて得らるべきを述べ 30 ケの新大環状エステル主として二鹽基酸のエステルに就き記載せり。第 21 報に於て著者等は大環状エステル及び無水物は同様の環状を有するケトン及びラクトンに著しく類似せる香氣を有する事實を観察しケトン及びラクトンに關する Ruzicka のデータと共に次の如く表示せり。

環状化合物の香氣

環内の 原子數	ケトン	ラクトン
	$(CH_2)_x$ C=O	$(CH_2)_x$ C(=O)O
5	苦扁桃及びメントール	果物様
6	"	微 香
7	過 渡	弱香ばしき花様
8	"	—
9	樟 腦 様	—
10	"	—
11	"	—
12	"	—
13	ツエーデル木乃至麝香	—
14	麝 香	麝 香
15	純 麝 香	麝香及び龍涎香
16	過 渡	麝 香
17	靈 猫 香	靈 猫 香
18	弱靈猫香	微 香
19	微 香	—
21	—	—

環内の 原子數	カーボナート	無水物
	$(CH_2)_x$ C(=O)O	$(CH_2)_x$ C(=O)O
5	微 香	無 臭
6	"	"
7	—	弱刺戟性
8	—	—

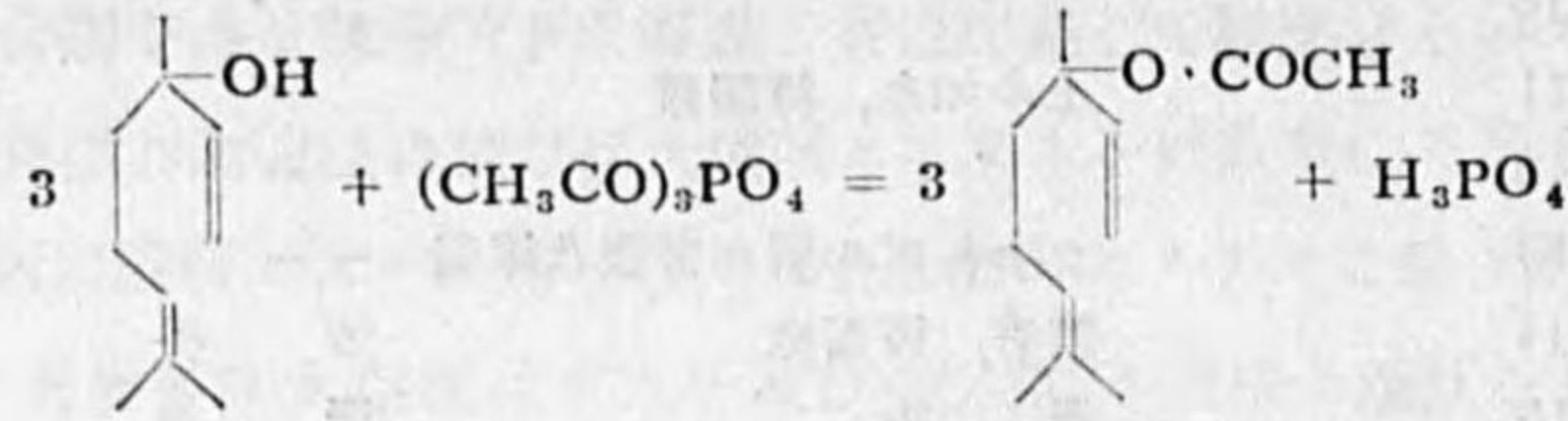
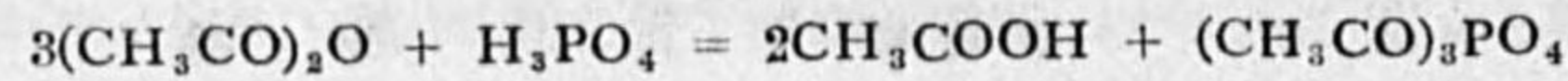
9	薄荷様	芳 香
10	"	"
11	土の如き、樟腦様	"
12	"	—
13	ツエーデル弱き薔薇及樟腦	—
14	麝香、樟腦様	芳 香
15	麝 香	麝 香
16	"	—
17	"	—
18	—	—
19	—	麝 香
21	微 香	—

四列中ケトンを除けば何れも環内の原子數 9 に至る迄は香氣は弱く曖昧なり。原子數 13 附近に於てツエーデル様の香氣現はれそれ以上にてはムスクの香氣あり但し無水物にては明瞭ならず。15 乃至 16 原子にてはムスクの性質完全にして最も純粹の香氣を現はす。18 乃至 19 原子以上にては各列の香氣は實際上消滅す。著者は更に大環状カーボナートの分子屈折の實測値は計算値より同程度の低下を示す事實を指摘し更にその熔融點は振動状を呈すこ述べたり。

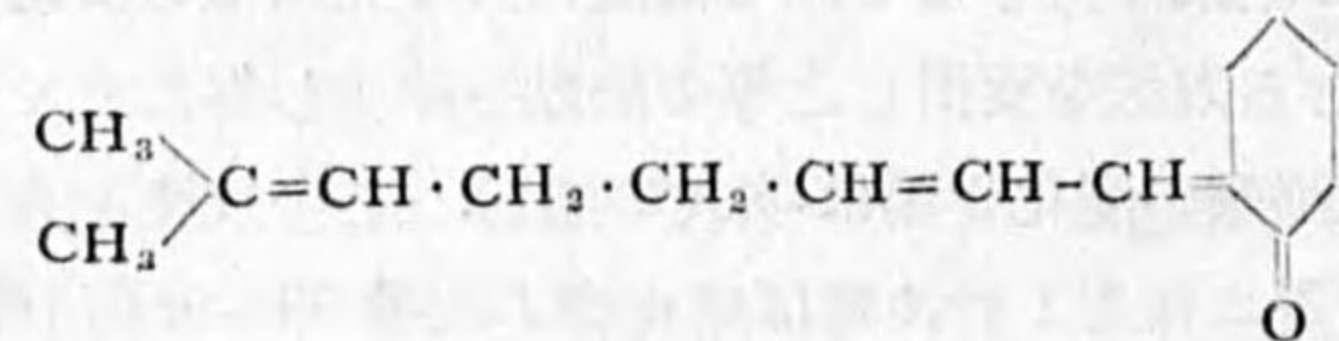
第 22 報に於ては大環状の形成及びその安定度に關する立體化學並に機構を述べ二鹽基酸鹽類より大環状ケトンの形成は最初に linear polyketone を含み次に破壊或は分解さるるものなりとせり。著者は之等に對し立體化學的の説明を加へ 5 原子より多き環は全く strain 無しと見做すを得ず大環に於ける strain の可能性を示せりと述べたり。

テルペン系化合物

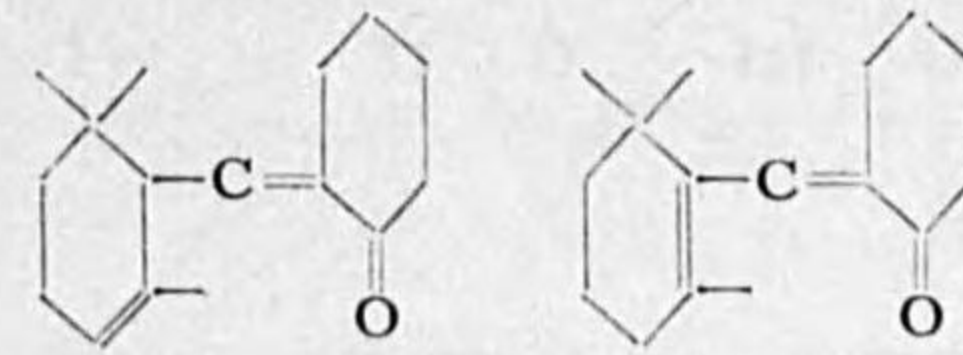
ヨーロッパロシアの中央部及び南部より廣く得らるゝコリアンデル油の重要成分は 50~65% を占むる d-リナロールなり。V. Isoguljanz, F. Smoljaninova (Riechstoff-ind. u. Kosm. 1933, 8, 194) は此のリナロールの新醋化法に就て述べる所あり。即ち従來行はれたる醋化法は何れもリナロールの脱水に依るデベンテン或はテルピネンの生成を伴ひ又はテルピネオールへの異性化の如き副反應を起し満足なる結果を得ざるを以て低温に於て正磷酸の痕跡の存在にて無水醋酸を作用せしむる方法を案出し之等の缺點を除去し得たりとせり。この際行はるゝ磷酸-無水醋酸の醋化作用は次式の如し。この反應を實施するに當り反應溫度を 40° 附近に保ちて行ふ時は醋化物の収量 95~98% (理論數) を得たり



さいふ。尙長所ミしては低温に於て反應を施行するが故に装置の撰擇を自由に
し且つその長期間の耐久を保證し得ミ述べたり。尙リナロールは本邦産芳油成
分ミして重要なる物質にして之に關しては堀内利器氏(工化 1933, 36, 542)の
リナロールよりテルピネオール生成の機作なる報文あり。又高砂香料株式會社
はリナロール又はリナロールを含有せる油よりネロールの製造法に就て特許を
得たり(甲斐莊, 堀内, 茂田: 特許第103833號)。桑田勉氏(工化 1933, 36, 1416)
は前年度に引續き酸性白土のテルペン化合物に對する作用につき研究しゲラニ
オールをその對稱ミしたり。チトラールに就きても 2, 3 の研究行はれたり。
H. Terrisse (Schw. P. 161048) はチトラールより 2, 6-ジメチル・ウンデカ
トリエン-(2, 6, 9)-オン-(8) の製法の特許を得たり。即ちエーテル溶液中 Mg
の存在にてチトラールミ臭化アリールを作用せしめ生成せる第二級アルコール
をアムモニア性酸化銀にて酸化し後冷時に濃硫酸, 濃磷酸, 或は温時に濃蟻
酸, 稀硫酸, 稀磷酸にて扱ひて得られたり。セミカルバゾンを経て精製したる
ものは $K_{P,10}$ 125~135° なり。M.T. Bogert, V.G. Fourman (Am. P.E.O.Rev.
1933, 28, 345) は沃度の脱水能を利用して次の如くチトラールより p-シモール
を製したり。即ち 152g のチトラールを 1g の沃度ミ蒸溜して 120g の炭化水
素 (K_P 170~180°) の粗なるものを得, 之を再び 1g の沃度ミ蒸溜したる後
NaHSO₃ にて残留せるチトラールを除き Na 上に再溜し 90g の炭化水素 (K_P
174~176°, $n_{D,20}$ 1.4903) を得たり。殆ミ純粹の p-シモールなり。又チトラール
ミチクロヘキサノンを 95% 酒精溶媒にて C₂H₅ONa を用ひて縮合せしめてチ
トリリデン・チクロヘキサノンを得たり。次式にして $K_{P,2-3}$ 156~160°, d_{20}
0.9498, $n_{D,20}$ 1.54363 なり。次にチトリリデン・チクロヘキサノンを 85% 蟻酸ミ

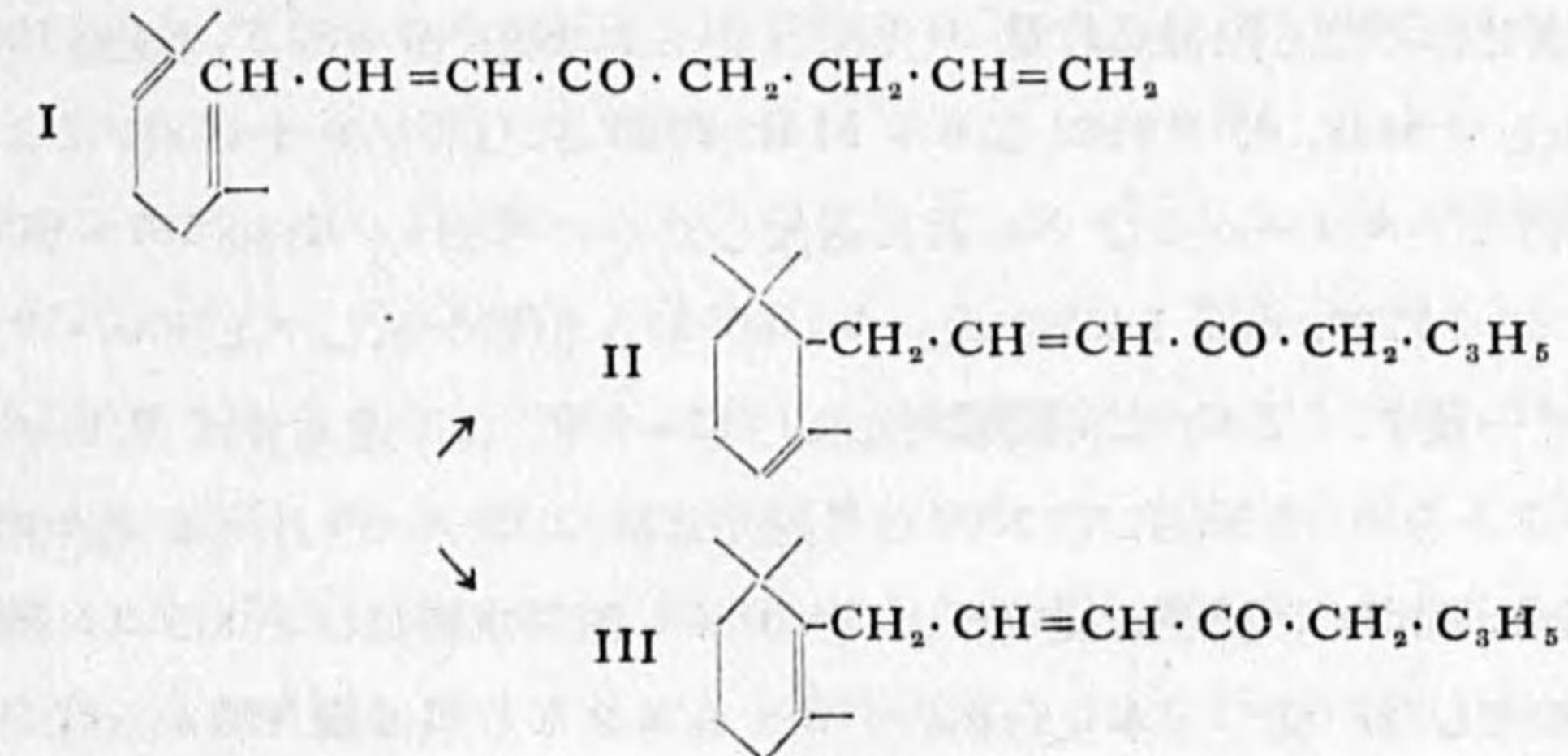


沸騰せしめて $K_{P,2}$ 132~134° なる化合物を得たり。香は一種ツエーデル様
にして稀釋せばヨノーンに類似す。恐らく次の兩式を有するものなるべし。尙チ



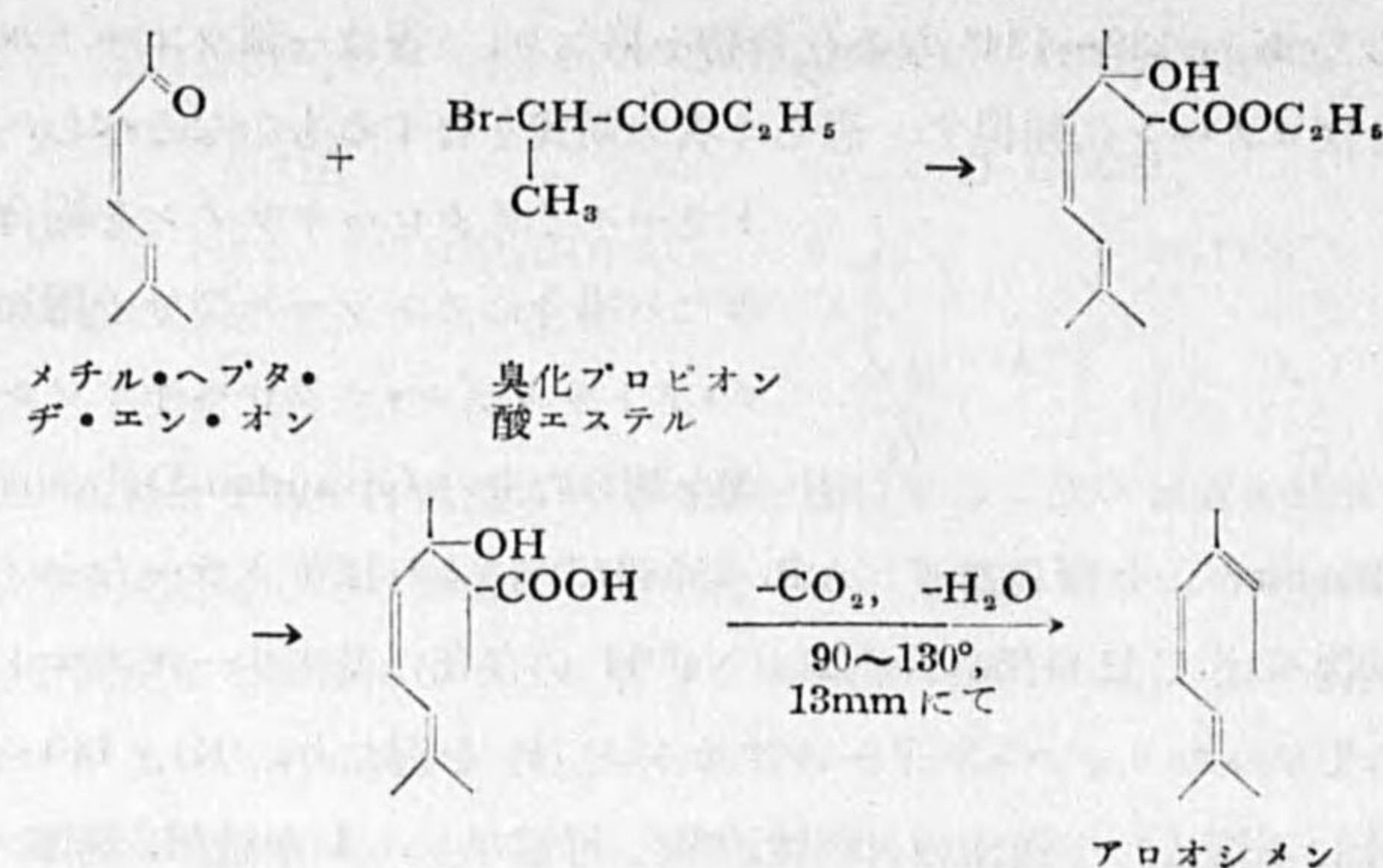
トラールミチクロヘキサノンを縮合せし
めたる場合にチトラール 2 分子附加して
ヂ・チトリリデン・チクロヘキサノンの生
成を認めたり。Givaudan-Delwanna の

特許 (H. Barbier より權利讓渡: A.P. 1898075) によればチトラールをアルカ
リ性縮合剤例へば C₂H₅ONa, NaNH₂, NaOH の存在にてアリールアセトンミ
縮合せしめてチトリリデン・アリールアセトン (I) を得たり。 $K_{P,3}$ 140~150°,
 d 0.907, 水に不溶にして通常の有機性溶剤に可溶なり。I を硫酸, 磷酸, 砒酸
の如き酸ミ扱へば閉環してヨノーン同屬體たる II 及び III なる。例へば次
の如し。 12Kg チトラール, 7Kg アリールアセトン及び 680g C₂H₅ONa を約
1 時間常温にて攪拌す。中和後未反應物質を除き残渣を減壓分溜に附し $K_{P,10}$



140~170° をこれば I なり。I を閉環せしむるには 3 倍重量の 50° Bé 硫酸ミ
1 時間 40° にて處理す。 $K_{P,3}$ 130° にて II 及び III の混合物たる透明黄色液
體を得。 d_{15}^{20} 0.9367 にして香料ミして用ひらる。又チトラールを先づ閉環せし
めたる後アリールアセトンを縮合せしむるも可なりミ。F.G. Fischer, K.
Löwenberg (B. 1933, 66, 669) は不飽和 β-オキシ酸の脱炭酸に關する研究を
なしその際次式の如くしてアロオシメンを合成したり。尙之に關聯せる種々の
研究を行ひたり。

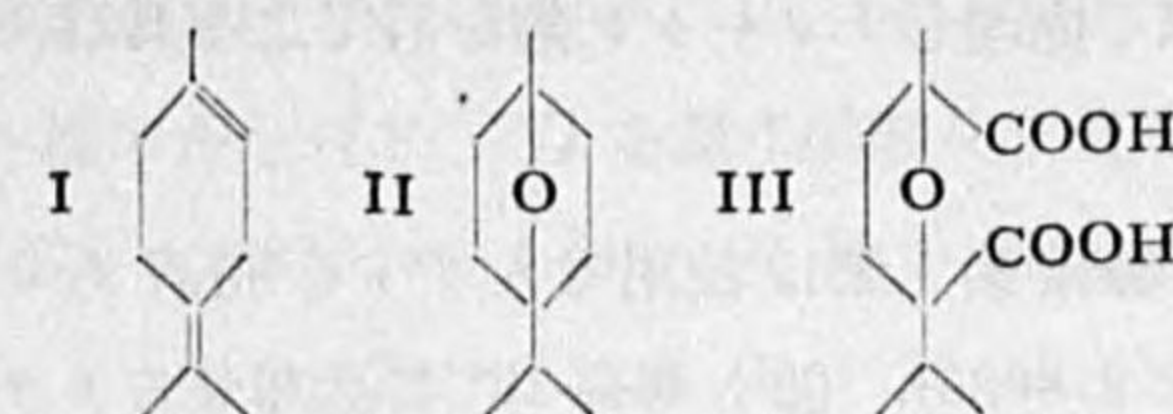
B.A. Arbusow (U.S.S.R. 化學會誌, (A), 1933, 3; C. 1933, II, 2125 及び 2126)
は α-ピネンを鎖状テルペンへ接觸的に異性化開環せしむるに成功したり。即



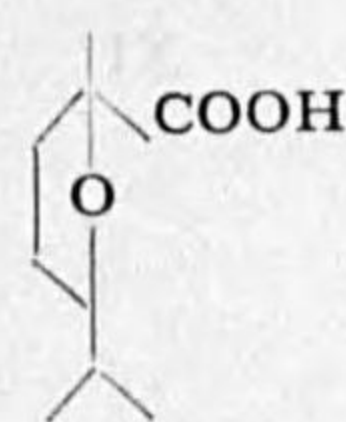
ち α -ピネンを Adkins (Am. Soc. 1931, 53, 1091) の Cr-Cu 接觸劑上を 300~400° にて通じたるに 試料の 30~80% はジペンテン, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ なる鎖状テルペン (I) 及び同じく $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ なれども構造未知のテルペン (II) に變じたり。I は 375° にて反應せしめたる際最高收量 31% にて得られ $K_{P,16}$ 87~87.5°, $K_{P,760}$ 193.5~194.5, n_{D15} 1.5448, d_4^{15} 0.8162 なり。M.R. 52.67 にしてアロオシメンとよく一致す。仍てアルコール及び Na にて還元したるに $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, $K_{P,760}$ 167~168°, d_4^{15} 0.7745, d_4^{20} 0.7708, n_{D15} 1.4578, n_{D20} 1.4560 なる恒数を示しジヒドロ・アロオシメンと一致す。又 Cr-Cu 接觸劑にて 215~220° にて還元せば 2,6-ジメチル・オクテンを與へ, Ni にて 170° にて還元せば 2,6-ジメチル・オクタンを與ふ。Diels, Alder の反應に従ひてよくマレイン酸無水物及びシトラコン酸無水物を附加せしむ。従つて本化合物のアロオシメンなる事は誤り無かるべく, かくて α -ピネンよりアロオシメンの生成は確認されたり。但し同様な條件にてジペンテンはアロオシメンとならず。Fischer の Co-Th 接觸劑 (Brennstoff-Chemie, 1932, 13, 61) は 380° にて α -ピネンの 25~30% をアロオシメンとす。又 II なるテルペンは二重結合 2 箇を有し結晶性誘導體を與へず, 恒数は次の如し。 $K_{P,13}$ 56~56.5°, $K_{P,760}$ 169~170°, n_{D15} 1.4772, $d_{13.5}^{15}$ 0.8470, $[\alpha]_D^{15} +5^\circ 48'$ 。

工業的にテルピノーレンと稱せらるゝ混合物に就き次の如き研究行はれたり (R. Marot: Bull. Inst. Pin, (2), 1933, 38)。工業的にテルピノーレンと稱せらるゝものは 1,8-テルペンよりテルピネオールを製造する際の 前溜分にしてその大部分はテルピノーレン (I) より成るものと考へられたり。然れども嘗て

Austerweil (Bl. (4), 1929, 45, 862) は本溜分中にイツチネオール (II) を発見し



たり。今回著者は再び研究を繰返し約 80% は II より成り, 眞のテルピノーレンなる I は微量なることを知れり。又 HCl にて鹽酸ジペンテンと鹽酸テルピネンの混合物を與ふ。然るにイツチネオール, テルピネン及びテルピノーレンは同一の HCl 附加物を生成せしむるものなるが故に本溜分は又ジペンテンを含有せりと認めらる。尙このジペンテンの生成由來は工業用テルピネオール (α -テルピネオールを主とす) を Al_2O_3 にて沸騰せしめて脱水せばテルピネン, テルピノーレン, 及びジペンテンを得たる事實より説明を與へたり。尙二重結合の位置等につきラーマン効果を用ひての研究を附加したり。著者は以上に關聯して次の如き實驗を行ひたり。エーテル中にて HCl 瓦斯ミテルピンとを附加せしめて得たる鹽酸ジペンテンを酒精及びアニリンと湯浴上に温めジペンテンを得たり。この際テルピノーレンの生成を認めず。然るにイツチネオールより得たる鹽酸テルピネンはアニリンにて α -テルピネンと微量のテルピノーレンを與へたり。又工業的テルピノーレンのジ鹽酸鹽はアニリンにて主としてジペンテン, 僅少の α -テルピネン, 微量のテルピノーレンを生成したり。次にテルピノーレンの工業品の精製を試みたり。即ち $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ の水溶液と處理して生成せる附加物 (無色なれども空氣中にて青色となる) を KOH にて分解せば約 350g の炭化水素と 1600g のイツチネオールを與ふ。II は CrO_3 にて酸化を受けざれども KMnO_4 にてチネオール酸 (III) F. 203~204° (Austerweil は 156° と記せり) を與ふ。最後にイツチネオールを萘酸と熱して α -及び γ -テルピネン及び微量の未知炭化水素を得たり。尙便宜上こゝに H. Rupe, H. Hirschmann (Helv. 1933, 16, 505) の α -及び β -チネン酸に關する研究に就き述べべし。 α -チネン酸の下記式なるは既に決定さるゝ所にして

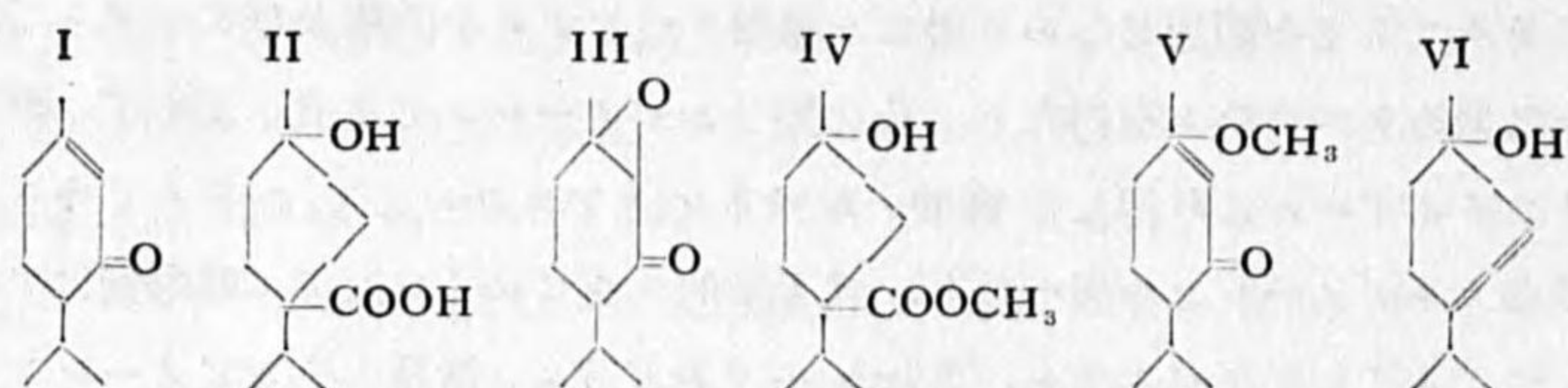


β -酸はその異性體なりと稱せらるゝも本式によればその餘地無かるべし。著者等は今回フェロ及びフェリ・チアン化水素の附加反應, 酸クロリドの製造, p-臭化フェニル・アチルエステルの製造を行ひたり。又 α -酸と同じく β -酸も濃硫酸によりて δ -アセチル- α , α -ジメチル-n-ワレリアン酸となり 1 部は $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ なるラク

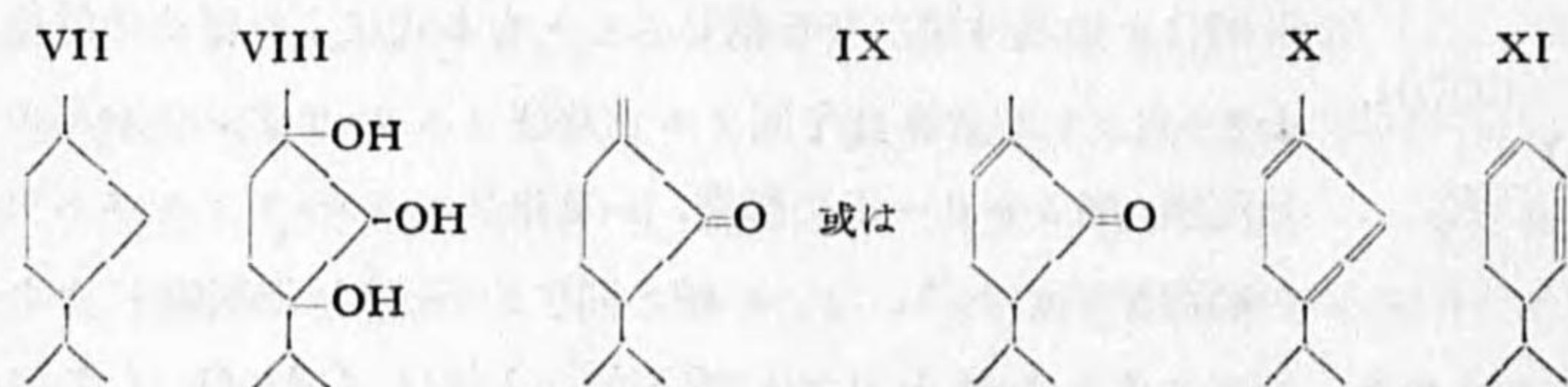
トンミなるを知りたり。次に α -, β -両酸に對する HBr の作用を研究し、生成せる臭素誘導體を $MgCO_3$ ミ水ミを以て處理しチノーゲン酸を得て之を真空蒸溜せば α -チネン酸ミなるを認めたり。

テルピネオールをズルフオン化し纖維素工業に使用せんミする特許あり (Gesell. f. Chem. Ind. in Basel: E.P. 378086)。即ち $0 \sim -10^\circ$ に冷却せるテルピネオール中に 3 倍重量のクロール・ズルフオン酸を加へ後 $20 \sim 30^\circ$ にて反應せしめ Na 鹽の形にて製造するなり。本邦にては持田敏雄氏 (工化 1933, 36, 1091) は樟腦油より $1-\alpha$ -テルピネオールの分離につき研究を行ひたり。

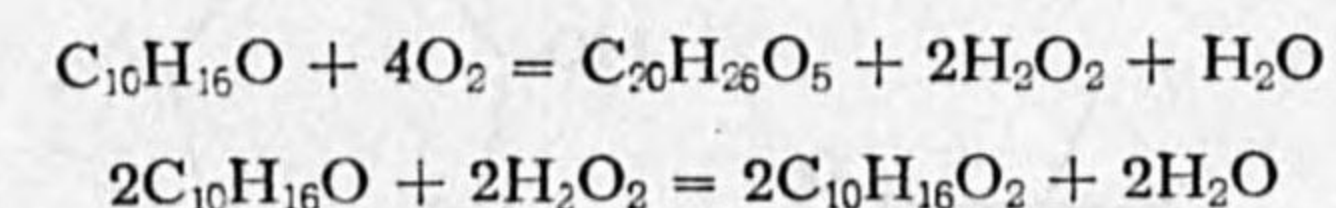
W. Treibs (B. 1933, 66, 610) は前年に引續き第 6 報ミして α , β -不飽和ケトンの自己酸化を研究し先づピペリトン (I) を試料ミし自己酸化に於ける反應機構ミ反應生成物に就て述べたり。ピペリトンは KOH ミ H_2O_2 にて K_P , 225 \sim 228, d_{15}^{20} 1.005, n_D 1.468 なる酸化ピペリトン (III) を生ずるも、KOH 存在



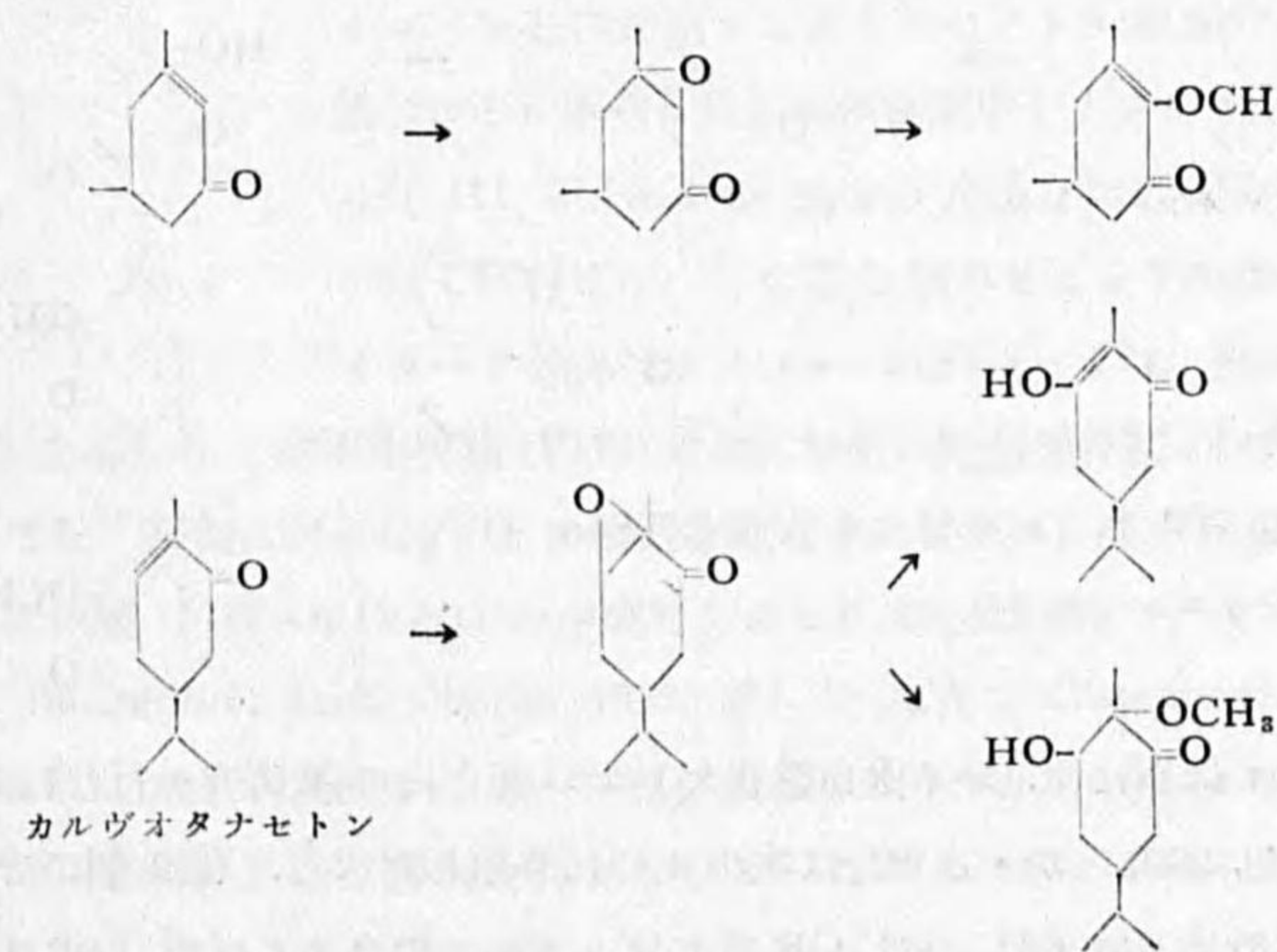
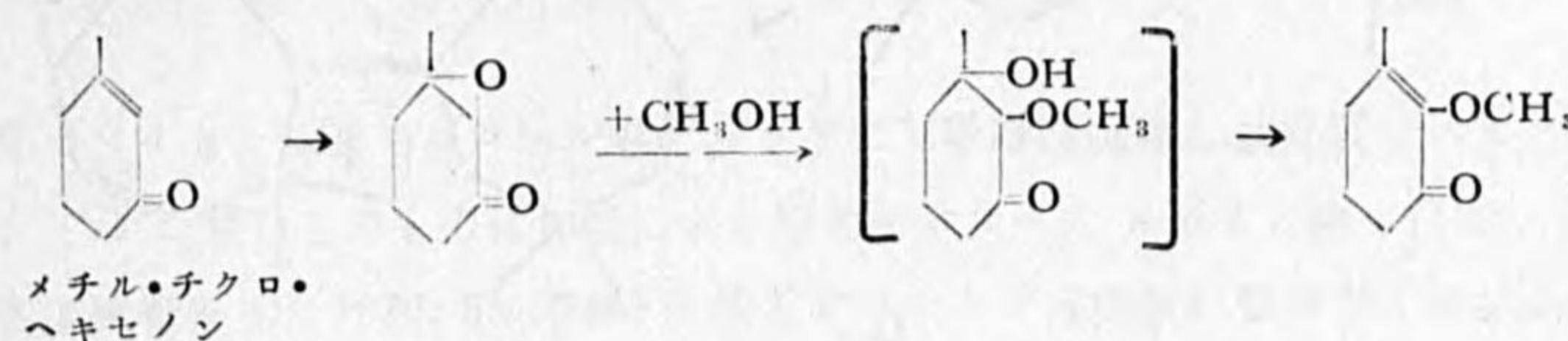
せざれば H_2O_2 にて過酸化物 $C_{10}H_{14}O_2$ ミなる。III は熱メタノール性苛性加里にてオキシ酸 (II) ミなる。II のメチルエステル (IV) (F , $79 \sim 80^\circ$) をメタノール溶液ミなし置き少量のアルカリミ共に沸騰せしむれば III よりメタノール性 KOH にて處理して得らる、ジオスフェノール・メチルエーテル (V) $K_{P,15}$ $115 \sim 117^\circ$, d_{15}^{20} 0.990, n_D 1.4875 を得、快香を有す。I より II を造る際過剰の H_2O_2 を使用すれば他に第三級アルコール (VI) を生ず。本化合物は不安定なるカルボン酸より生じたるものなるべく Skita 法により還元せばプレガン (VII) なる炭化水素を興ふ。 $KMnO_4$ にて酸化を受けグリセリン化合物 (VIII) ミなる

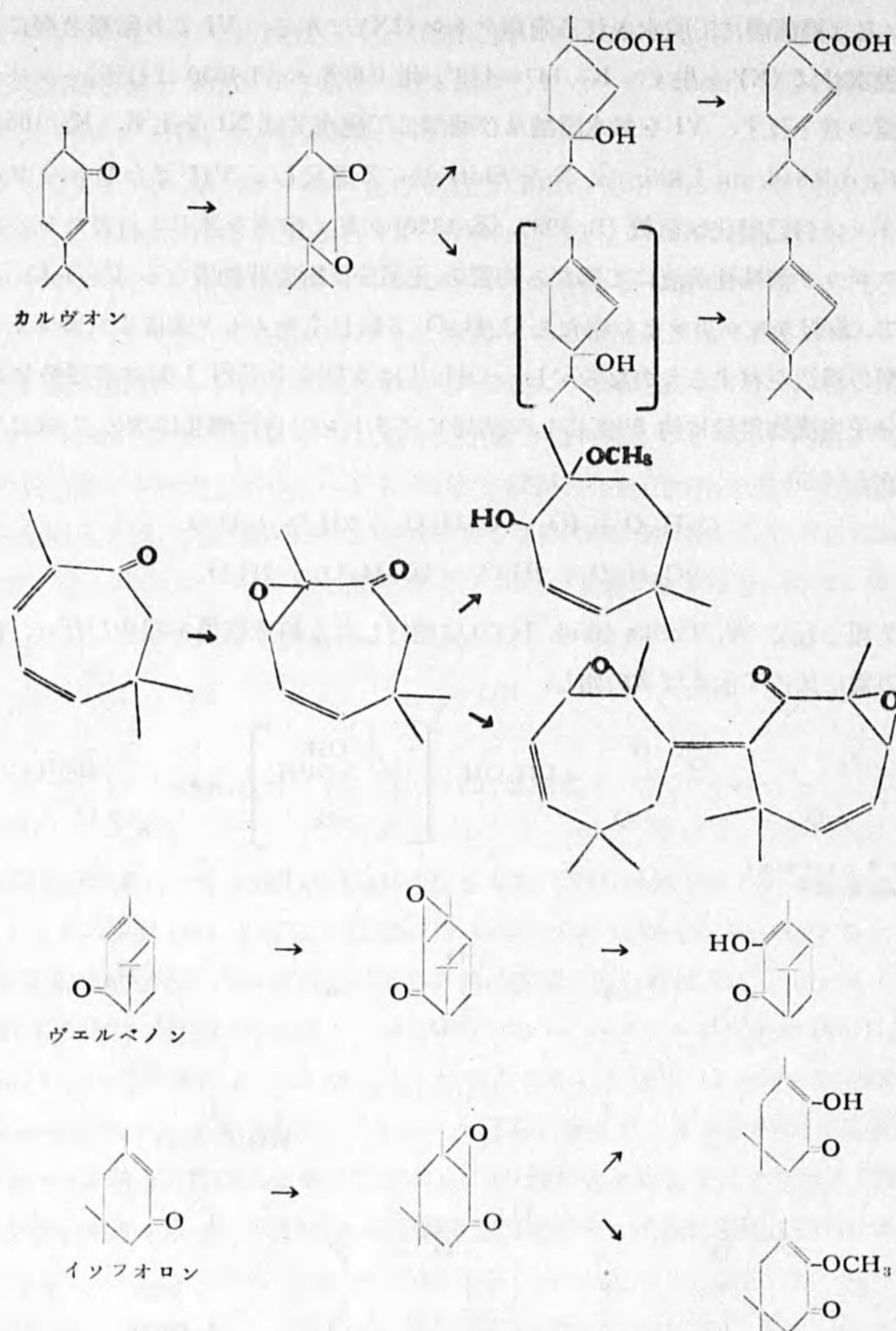


り、之は濃硫酸にて脱水され不飽和ケトン (IX) ミなる。VI より常壓蒸溜により脱水せば (X) を生ず。 K_P , $147 \sim 149^\circ$, d_{15}^{20} 0.825, n_D 1.4630 にして p-シモール様の香を有す。VI を無水醋酸及び硫酸にて脱水せば XI を生ず。 K_P , $165 \sim 167^\circ$, d 0.846, n_D 1.495, 又 X を Skita 法にて還元して VII ミなせり。ピペリトンの自己酸化は前報 (B. 1932, 65, 1320) の如く酸素を通じて行ひたり。即ちアルカリ酒精性溶液にて得たる物質の大部分は樹脂狀物質なる $C_{20}H_{26}O_5$ にして、前報カルヴオンより得たる $C_{20}H_{24}O_4$ ミ同じくキノイド或はインデゴイドの型の構造を有するものなるべし。OH 基は 3 個ありて内 1 個は第三級なり。單分子生成物得量は約 50% にして結局ピペリトンの自己酸化は次の 2 式にて示さるべし。



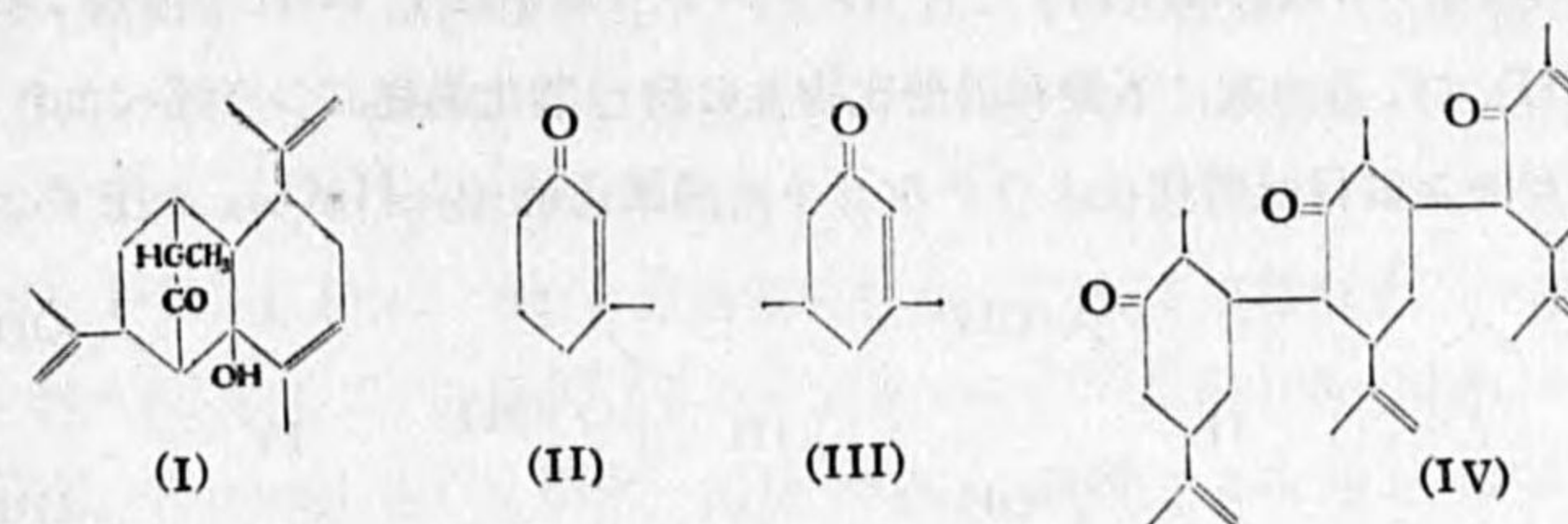
第 7 報ミして W. Treibs (ibid. 1483) は續行したる研究結果を報告したり。簡單の爲に式にて示さば次の如し。



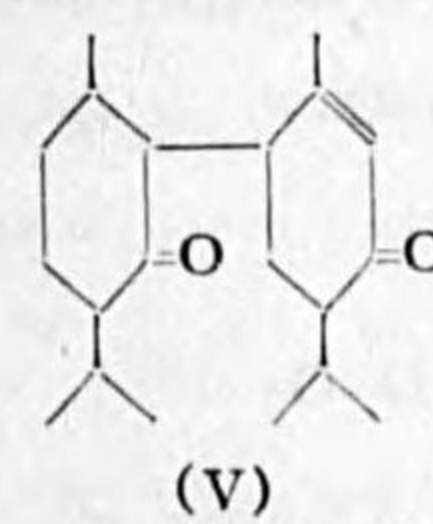


W. Treibs は別に α, β -不飽和環状ケトンの重合につき研究を行ひたり (J. pr. 1933, 133, 299). かゝる重合は次の4つに分類し得べし. (i) 1個の分子の CO 基が他の分子の CH_2 或は CH 基とアルドール縮合する反応. (ii) 1個の

分子の活性の CH_2 基が他の分子の二重結合と1個の水素原子の移動の下に重合す. この重合反応はポリ・スチロールの如く可逆的なり. (iii) 上記 i 及び ii が2モル間に順次に或は同時に1個の OH 基及び1個の新しき6環を形成す (I). (iv) 2個の分子の二重結合が互にチクロブタン環を生成しつゝ飽和す. 著者は3-メチル・チクロヘキセノン (II) 及び3,5-ジメチル・チクロヘキセノン (III) を温アルコール性アルカリで処理し不可逆性ダイマーを生ずるもカルヴオン及びピペリトンよりは熱可逆性のポリマー (Polymer) を生じたるを述べカルヴオンを室温にて数週間アルコール性アルカリで作用せしむれば樹脂状固体のポリカルヴオン (IV) に變じこのものは加熱により最初のケトンに分裂す.

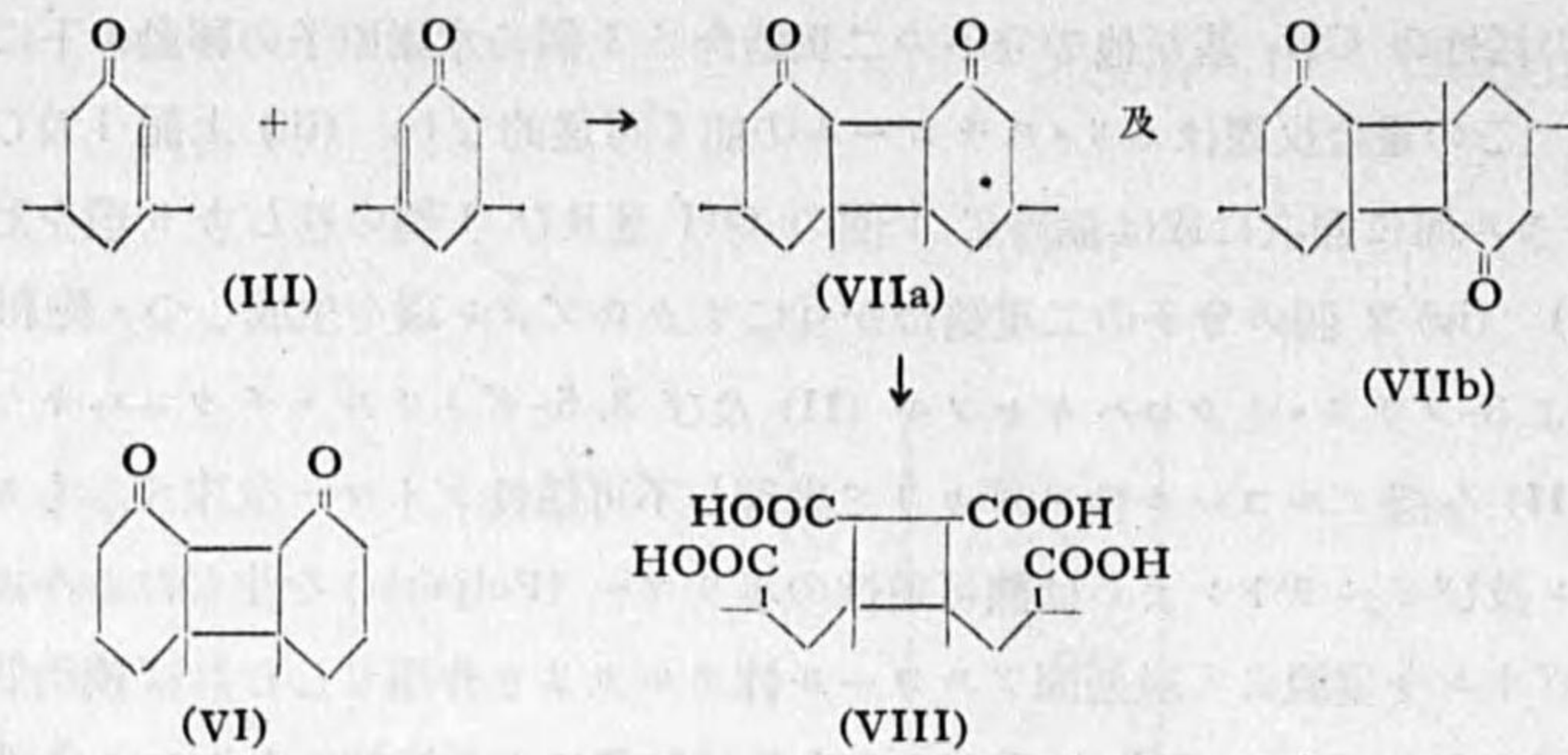


又ピペリトンは温アルコール性アルカリにて数時間処理し結晶性ビスピペリトン (V) に變じこのものは加熱により原のモノマーに分裂すを述べたり. 尙著者は前報告 (B. 1930, 63, 2738) に於てピペリトンは照射に依り多くの結晶性ダイマーを生じ作用する光のスペクトル組成に影響するを述べたるが本報に於ては同種環状ケトンの代表的なる II

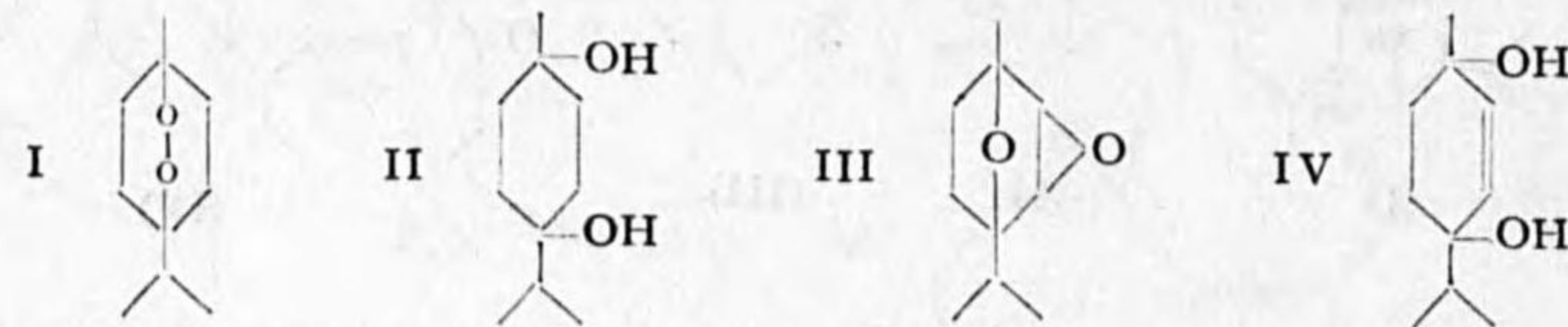


及び III を Heraeus 商會の浸透ランプ (Eintauchlamp) を以て照射せり. この場合結晶せざる粘稠性不飽和のダイマーと結晶性ダイマー $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (VI) 或は $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (VII) を得たり. 尙主生成物 (VIIa) の他に微量の結晶異性體 (VIIb) の生成を認めたり. 最後に著者は VII の構造を確定する爲クロム酸にて酸化しテトラカルボン酸 $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8$ (VIII) を生成せしめたり (次頁参照).

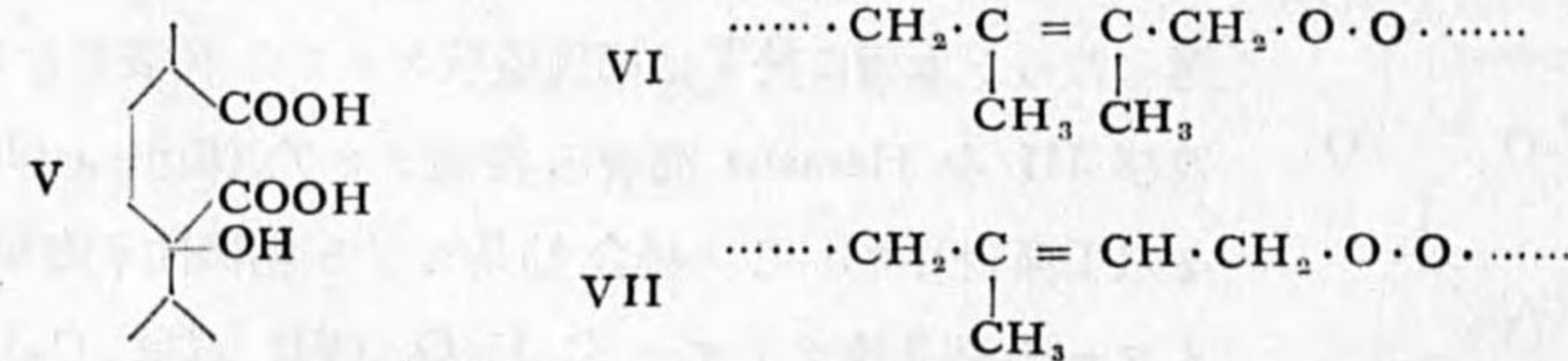
K. Bodendorf (Arch. Pharm. 1933, 271, 1) は先づ *Chenopodium Ambrosoides* L. の種子の精油中に60~70%存在するアスカリドール (Ascaridol) につき PtO_2 を觸媒として 2H_2 を附加せしめて1,4-テルペン (II) を得, アスカリドールの I なることを證したり. 又1モルの H_2 を吸収せしむれば p-メンテ



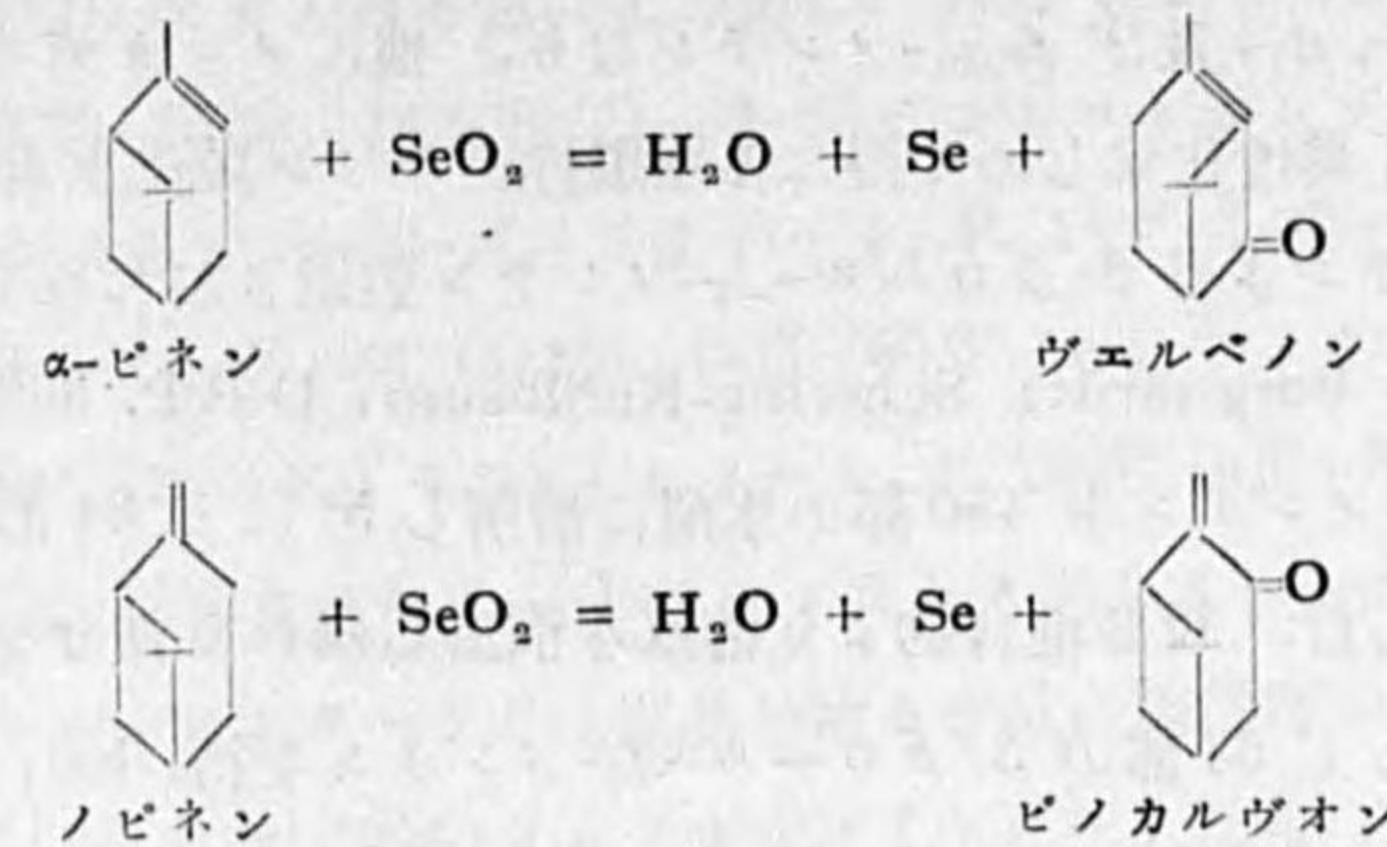
ン(2)-ヂ・オール-(1, 4) (IV) となり, アルコール中にて PtO_2 を振盪すれば異性體 (III) となる. 次に不飽和過酸化物並に自己酸化過程につき述べたり. α - γ -テルピネンは自己酸化によりテルピネン過酸化物 ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$)_x を生ず. 部分



的還元後酸化せば V を得. α -フェランドレンも過酸化物 ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$)_x となる. 又部分的に水素添加後酸化を受けて $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (VI 又は VII) を生ず. 他に 2, 3-ヂメチル・ブタジエン, イソプレン, チクロヘキサジエンの自己酸化に就き

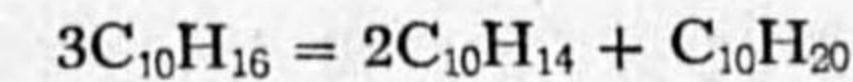


實驗し, α -テルピネン及び α -フェランドレンの自己酸化の時間的経過により自己接觸的反應を論じたり. SeO_2 によるテルペン類の酸化は G. Dupont, J. Allard, R. Dulon (Bl. 1933, 54, 599) により研究せられたり. 即ち Riley, Morley (Soc. 1932, 1875) によれば CO 基或は二重結合に隣る CH_3 , CH_3 基は CO 基となる事を利用し, 例へば SeO_2 111g を 200g のアルコールに溶解し之に 136g の α -ピネンを徐々に加へ 10 時間湯浴上に加温せば收量 35% にてヴェルベノンを得, 又同様にしてノピネンよりピノカルヴオンを得たり. 他に同様な



る特許あり. 即ち E. Schwenck, E. Borgwardt (Schering-Kahlbaum: D.R.P. 582545 及び 584373) は溶媒を用ひて場合によりは加壓の下に, 環状オレフィンを SeO_2 或は H_2SeO_2 にて酸化したり. 例へば 100 部の 1-メンテンを 100 部のアルコールに溶解せしめ沸騰せしめつつ 400 部のアルコールに溶解せる SeO_2 を徐々に加ふ. Se を濾過後水を加へて水蒸氣蒸溜す. 主生成分は $K_{1.13}$ 94~96° にして $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (そのセミカルバゾンに F. 195~197°, その香は葛縷子様 (Kümmel 様) なり. 得量 85 部. 尙他に α -ピネン, γ -ピネン, チクロヘキセン, 3-メンテンの例を述べたり.

Hercules Powder Co. はテレピン油より p-シモールと共にメンタンの製造法に関する特許を得たり (I.W. Humphrey 権利譲渡: D. R. P. 575593). 即ちテレピン油をフラス粘土, 硅藻土, アルミナ, 活性炭素等の存在にて 120~220° に熱してテルペンを得, このテルペンを再び同様に處理して次式に従ひ p-シモールメンタンを得たり.



R. Gachard (Bull. Inst. Pin, (2), 1933, 42, 67, 79 及び 97) はラーマン効果により主としてメンテンに就き研究を行ひたり. 即ち (i) メントールより Tschgajew のキサントゲン酸エステル法により得られたるメンテンは d_2 -及び d_3 -メンテンよりなる. (ii) カルヴオメントールより同法により生じたるメンテンは d_1 -及び d_2 -なり. (iii) メンチル・クロリドよりアルコール性苛性加里にて得たるメンテンは d_2 -及び d_3 -メンテンよりなり, 微量の $d_{4,(B)}$ -メンテンを含む. (iv) 又メンチル・クロリドよりアニリン法にて得るものは d_2 -, d_3 -の兩メンテンのみなり. (v) メントールを硫酸或は無水硼酸にて脱水し生成す

るメンテンは d_2 、 d_3 及び $d_{8(9)}$ -メンテンなり。他にメンタジエン、メンタン、ピネンを硫酸にて異性化せしめて得たる單環性テルペン炭化水素につき述べたり。又 d_3 -メンテンより 3-クロール- d_3 -メンテン製造されたり (W. Schoeller, E. Schwenck, E. Borgwardt: Schering-Kahlbaum: D.R.P. 569843)。即ち例へば 70 部の d_3 -メンテンを 150 部の氷醋に溶解し 5° にて 34 部のクロールを攪拌下に作用せしむ。反應混合物より溶媒を溜去し残れる油分を水に Na_2CO_3 にて洗滌後分溜して 54 部の 3-クロール- d_3 -メンテンを得、 $K_{p,1}$ 66~68°, クロールの他に S_2Cl_2 , SO_2Cl_2 等も用ひ得。又クロールに依る時は PCl_5 或は SO_2 を接觸劑として用ふるも可なり。上記の 3 氏及び F. Aichner (同社: D.R.P. 574837) は OH 基と Cl 基とを相隣れる炭素上に有する水素化芳香屬化合物を酸化して酸化物を次の如くして得たり。即ち例へばクロール・メントールを水蒸氣と混じて軽石上に附着せしめたる磷酸銅の上を 300~330° にて通過せしめメンテン酸化物を得るなり。

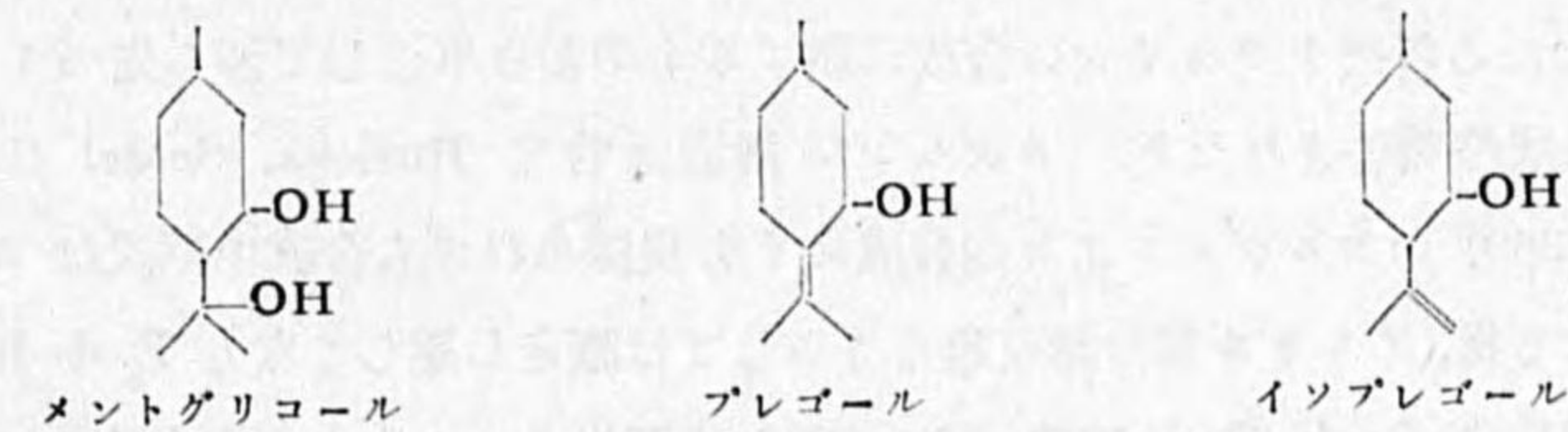
John Read は一昨年に引き続きメントン系につき研究する所ありたり。報告第 10 報は d, l-ネオメントールを l-メントールを用ふる事に依り完全に光學的に d- 及び l- に分割することに充てられたり (J. Read, W.J. Grubb: Soc. 1933, 167)。d, l-ネオメントールは正斜方晶形の結晶にて F. 50~51° なり。d, l-メントールは混晶を形成せざるを以て d, l-イソメントールの存在せざる場合には d, l-メントールを 35% 以下の d, l-ネオメントールの混合物中より石油エーテル溶媒にて再結晶法に依り分離するを得。之は兩者の工業的分離法としての意義を有す。(但し d, l-メントールと d, l-イソメントールは混晶を形成するを以てこの方法は應用し得ず。尚 d, l-ネオメントールの誘導體を製したり。即ち d, l-ネオメントール-p-ニトロ・ベンゾアートは酒精より再結晶して F. 78.5°, m-3, 5-ジニトロ・ベンゾアートは酒精+醋酸エーテルより再結晶して F. 130°, α - β -ナフトアートは酒精よりプリズム型, F. 98° なり。光學的分割は次の如くして行ひたり。(i) l-ネオメントールの製造: d, l-ネオメントールをピリジン溶媒にて l-メントキシ・鹽化アセチルと縮合せしめ、その生成エステルをメタノールにて反覆再結晶せしめ後 1% の酒精性苛性加里にて鹼化後 p-ニトロ・ベンゾアートを経て精製す。得量は使用 d, l-ネオメントールの 16.4% なり。 $K_{p,10}$ 97.6°, n_{D12} 1.4638, α_{D14} -8°82' (但し 50mm), $[\alpha]_{D}^{20}$ -20.7°, $[\alpha]_{D}^{25}$

-24.2° (酒精中), 又その誘導體は次の如し。p-ニトロ・ベンゾアート, F. 95°, $[\alpha]_{D}^{25}$ -17.9° (CHCl_3 中, 以下同じ), 3, 5-ジニトロ・ベンゾアート, F. 153°, $[\alpha]_{D}^{25}$ -23.9°, d-カンフル-10-ズルフオナート, F. 116°, $[\alpha]_{D}^{25}$ +8.9°, l-カンフル-10-ズルフオナート, F. 92° (分解), $[\alpha]_{D}^{25}$ -50.3°, l-メントキシ・アセタート, F. 64°, $[\alpha]_{D}^{25}$ -81.1°, d-メントキシ・アセタート, F. 28.5°, $[\alpha]_{D}^{25}$ +32.0° 尙本分割實驗に於て著者等は l-ネオメントール-l-メントキシ・アセタートと d-ネオメントール-l-メントキシ・アセタートとは混晶を造るが故に溶解度の差に依る分離の困難なるを認めたり。又之等のメントキシ・アセタートは共に加水分解し難し。次に Tschgajew (B. 1911, 44, 2026) の述べたる l-メントール-d-カンフル-10-ズルフオナートが異常旋光分散能 (Anomale Rotationsdispersion) を示す事實を述べ上記の如く l-ネオメントール-d-カンフル-10-ズルフオナートのみ輕微なる異常性を示すを認めたり。(ii) d-ネオメントールの製造: d, l-ネオメントールより d-メントキシ・鹽化アセチルを用ひて造りたり。 $K_{p,8}$ 87°, n_{D12} 1.4638, α_{D14} +8.65° (但し 50mm), 而してネオメントール・カンフル・ズルフオナート類は有機性溶媒にて熱すれば分解するを以て光學的分割には不適當なり。第 11 報に於てはメントール異性體の認知につき述べたり (J. Read, W.J. Grubb, D. Malcolm: Soc. 1933, 170)。各異性體の分離及び認知には従來酸性フタル酸鹽, 琥珀酸鹽, 及びフェニルウレタン等應用されたるが今回著者等は l-メントール確定の爲には d-カンフル-10-ズルフオナートのエステルなるを見出した。d-メントール, イソメントール類の此試薬のエステルは遙に易溶なれば再結晶操作にて分ち得るなり。d-メントールの確定には l-カンフル-10-ズルフオナートを同様にして提案せり。著者等は此方法によりピペリトンより製したる d-イソメントール中の d-メントール, 又精製市販 d, l-イソメントール中の d, l-メントールを検出し得たり。本法の操作に於て l-メントールのエステルをネオメントールのエステルより分つ事はイソメントールのエステルより分つ事に比し困難なり。ネオメントールのエステルは石油エーテルと熱すればカンフル・ズルフオン酸を析出して分解す。又光學的活性度に就てはメントール類, ネオ及びイソメントール類のメントキシ・アセタート類, カンフル・ズルフオナート類にては光學的優位 (Optische Superposition) の原理に従ひてアルコール根又は酸根の部分に對應する符號 (+, -) がエステルの旋光度に於て現るるを

認めたり。又著者等は l-ピペリトンより d-イソメンチルアミンを経て d-イソメントールを製したり。以上の実験に於て得たる誘導體の恒數次の如し。(i) d, l-イソメントール: F. 53.5~54.5°, $K_{p,760}$ 218.5~218.6°, p-ニトロ・ベンゾアート, F. 64.5°, 3, 5-ジニトロ・ベンゾアート, F. 130°, β -ナフトアート, しらつぷ状, l-メントキシ・アセタート, $K_{p,9}$ 206~207°, $[\alpha]_D^{25}$ -57.3° (CHCl₃ 中, 以下同じ), d-カンフル-10-ズルフオナート, 軟塊 $[\alpha]_D^{25}$ +27.5°, d-イソメンチルアミンの鹽酸鹽 $[\alpha]_D^{25}$ +24.3° (水中), ザリチラル-d-イソメンチルアミン, F. 122°, $[\alpha]_D^{25}$ +78.2°. (ii) d-イソメントール: F. 82.5°, $K_{p,10}$ 96.2~96.8°, $[\alpha]_D^{25}$ +25.9°, 3, 5-ジニトロ・ベンゾアート, F. 145°, $[\alpha]_D^{25}$ +26.5°, p-ニトロ・ベンゾアート, F. 54°, $[\alpha]_D^{25}$ +24.9°, l-メントキシ・アセタート, しらつぷ状, $[\alpha]_D^{25}$ -48.2°, d-メントキシ・アセタート, $[\alpha]_D^{25}$ +70.8°, d-カンフル-10-ズルフオナート, F. 30~31°, $[\alpha]_D^{25}$ +35.4°, l-カンフル-10-ズルフオナート, F. 33~34°, $[\alpha]_D^{25}$ -20.7°, β -ナフトアート, しらつぷ状, $[\alpha]_D^{25}$ +22.3°. (iii) l-メントール: p-ニトロ・ベンゾアート, F. 61~62°, $[\alpha]_D^{25}$ -76.1°, 3, 5-ジニトロ・ベンゾアート, F. 153°, $[\alpha]_D^{25}$ -79.4°, β -ナフトアート, F. 77°, $[\alpha]_D^{25}$ -69.5°, d- α -ブローモ・カンフル- π -ズルフオナート, $[\alpha]_D^{25}$ +27.9°, l- α -ブローモ・カンフル- π -ズルフオナート, F. 96~97°, $[\alpha]_D^{25}$ -109.2°. (iv) d, l-メントール: d- α -ブローモ・カンフル- π -ズルフオナート, F. 34~36°, $[\alpha]_D^{25}$ +68.1°, p-ニトロ・ベンゾアート, F. 91°, 3, 5-ジニトロ・ベンゾアート, F. 121°, β -ナフトアート, F. 70°. 尙上記報文中に述べられたるが如きメントキシ鹽化アセチルを用ひてピリジン中に操作し活性メントールを得る法は特許となりたり (Howard and Sons, J. Read, J.W. Grubb: E. P. 397212). 又 Howard and Sons 會社はチモール, メンテノン或はメントンを原料として合成メントール及び合成ネオメントール製造の各種特許を得たり (E. P. 744475; F. P. 734856; D. R. P. 577036). 例へばチモール 150Kg を熔融しおき 2Kg の Ni 觸媒を混じり 130~160°, 2~5 Atm. にて H₂ を飽和せしむ。添加中止後尙數時間攪拌を續けたる後温溶液を觸媒を分ち 10° に冷却し析出する結晶を分つ。又例へば 90%メントールと 10%ネオメントールの混合物の分離には之を 15° に冷却し析出し來れる結晶をとり之を石油エーテルより再結晶して F. 35° の合成メントールを得たり (E. P. 376356 参照). 又 O. Zeitschel の特許 (Schimmel & Co.: D. R. P. 568085) によれば d-ネオメントール, d-イソメントール, l-イ

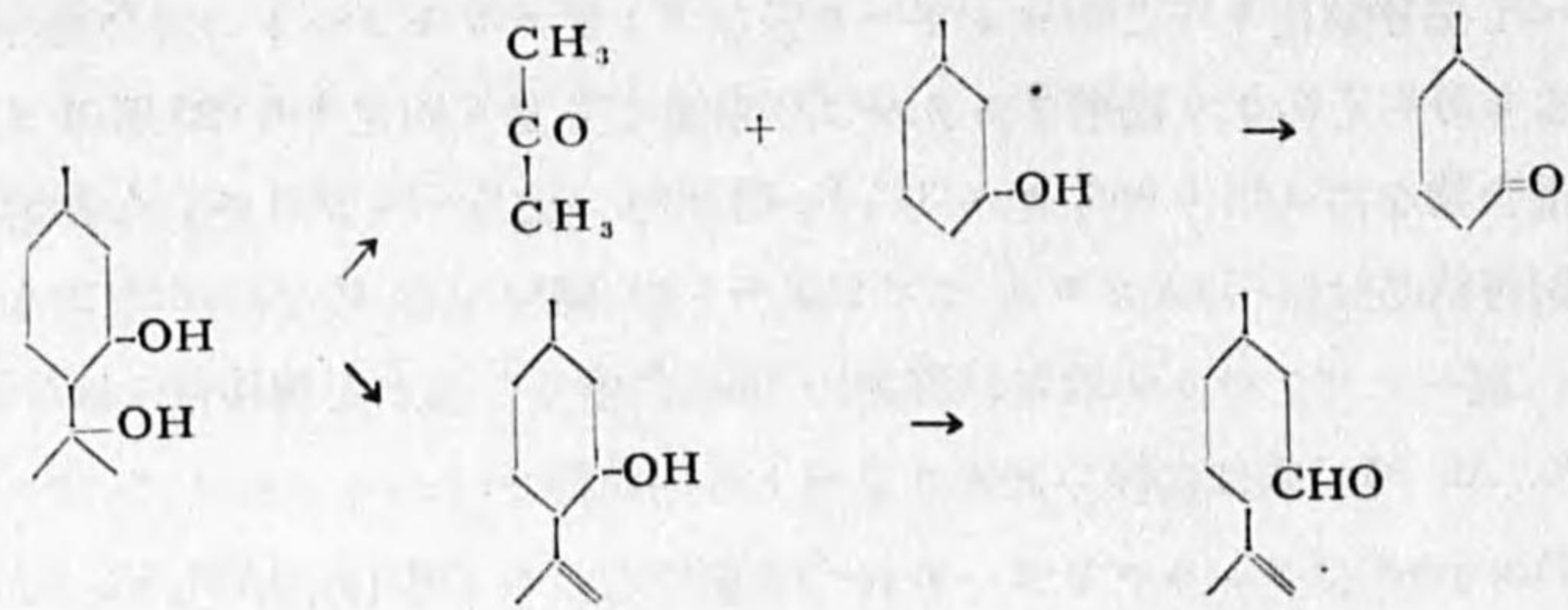
ソネオメントール等より或は之等の混合物より純 l-メントールを次の如くして製造し得たり。例へば 100 部の d-ネオメントールを 2.5 部の Na と 20 時間沸騰せしむ。反應物を水蒸氣蒸溜に附し d_{40}^{25} 0.905, α_D -14~-18° の如き油を得。このメントールの混合物質を醋化し醋化物の 25% を鹼化する如くにアルカリを加へて部分鹼化す。このメントール及びメンチルアセタートの混合物を硼酸法により分ちそのトリ硼酸エステルより室温にて易く固化する 25 部のメントール混合物を得 (d_{40}^{25} 0.905, α_D -31°, F. 約 30°). 之をベンズイル化し稀酒精より一回再結晶せば, l-メントールベンゾアートの純粋なる F. 54~55° のものを得。純メントールの收量は理論の 80% に當る。尙上記轉移劑には Na の他に K, Al, Mg 或は之等のアルコラートも用ひ得。

J. Doeuve はメントグリコールにつき研究したり (Bl. (4), 1933, 53, 27). 著者は 300g のチトロネラルを 400cc の 5% H₂SO₄ と 20 時間振盪してメントグリコールを得たり。尙その際前溜分としてイソプレゴールを得たり。メントグリコールの生成に關しては嘗つて堀内利器氏 (京理紀 1928, 11, 171) はチトロネラルは先づイソプレゴールとなり, それより水を附加して生成す。述べたれども, イソプレゴールは 5% 硫酸にてメントグリコールを生成せざる點より著者は之に反對し, 先づ水は二重結合及び CHO 基に附加し後に脱水して閉環するものならんを結論したり。次にメントグリコールを脱水してプレゴー

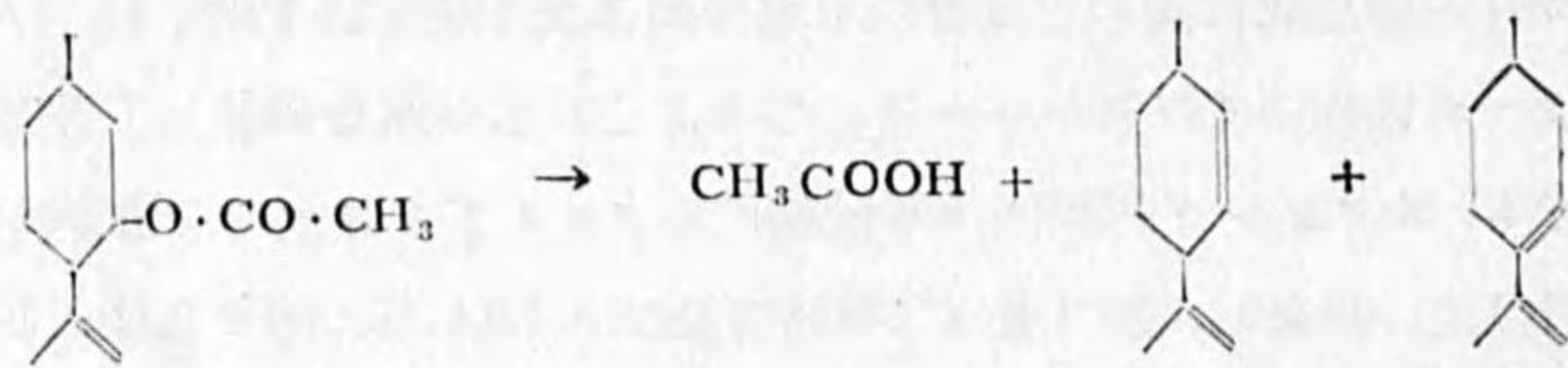


ールを得ん企てたり。先づ CCl₄ 溶媒にて PBr₃ にて處理したるにメンタジエン $K_{p,33}$ 83~85°, d_{40}^{25} 0.843, $n_{D,18.7}$ 1.4852, $[\alpha]_D^{25}$ +11.10° を得たり。オゾン及び KMnO₄ にて酸化し構造を決定したるに $\Delta_{3,4(8)}$ -及び $\Delta_{3,8(9)}$ -メンタジエンなり。次に微量の沃度と共に 80mm にて蒸溜し脱水せしめんしたり。その結果メンタジエンの混合物ミイソプレゴールを得たり。又最後に無水醋酸を以て脱水を圖りたるに醋酸イソプレゴールを得たるのみにて遂にプレゴールを得ず。著者は引き続きメントグリコール及び醋酸イソプレゴールの熱分解に就き研究せ

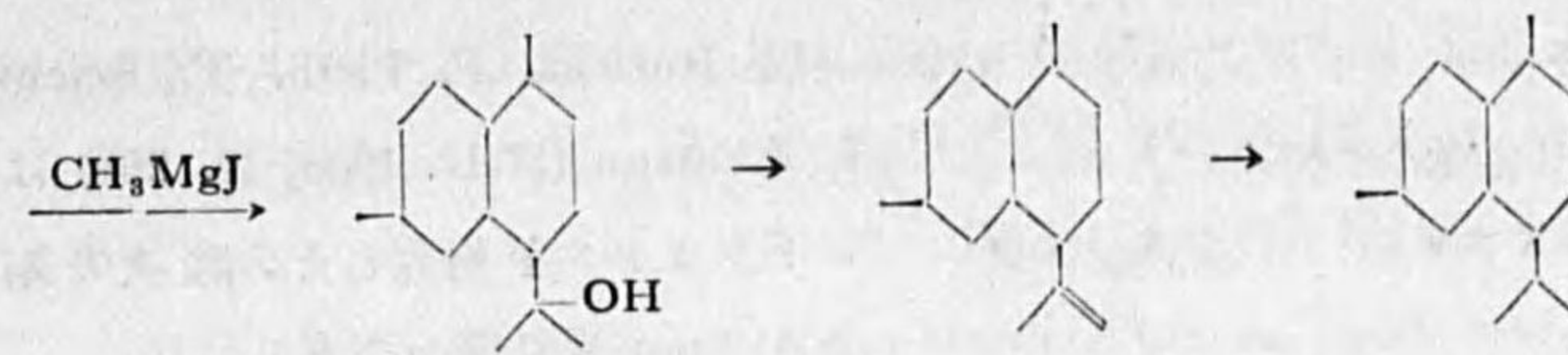
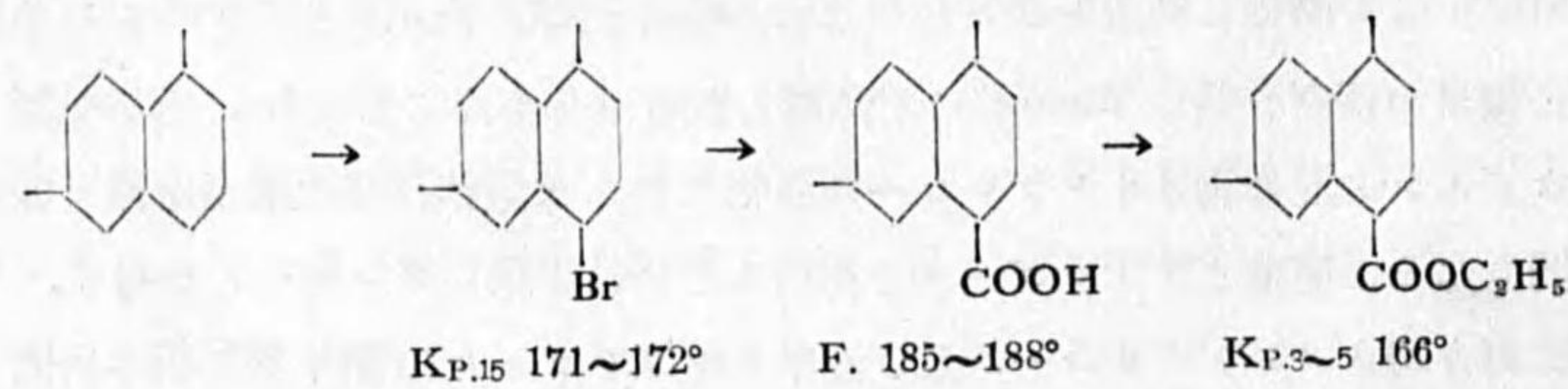
り (Bl. (4), 1933, 53, 170). 即ちメントグリコールは 2つの分解を受く. 1は第三級 OH のケトン分解にしてアセトン及び 1-メチル-チクロヘキサノン-(3)を生ず. 後者は最初生成せる 1-メチル-チクロヘキサノール-(3)の脱水素にて生ずるものなり. 2は脱水を受けてイソプレゴールを生じ之はチトロネラール



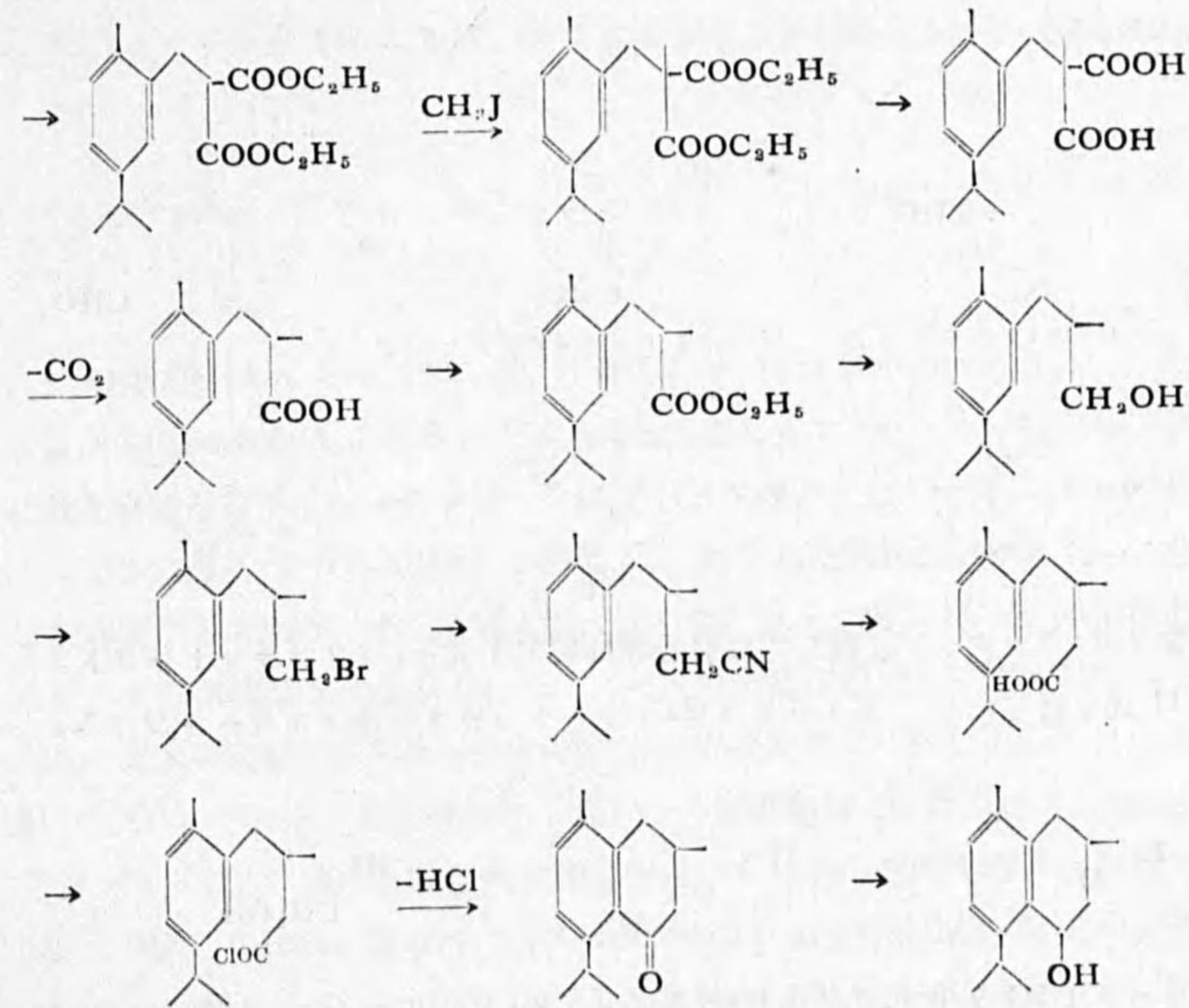
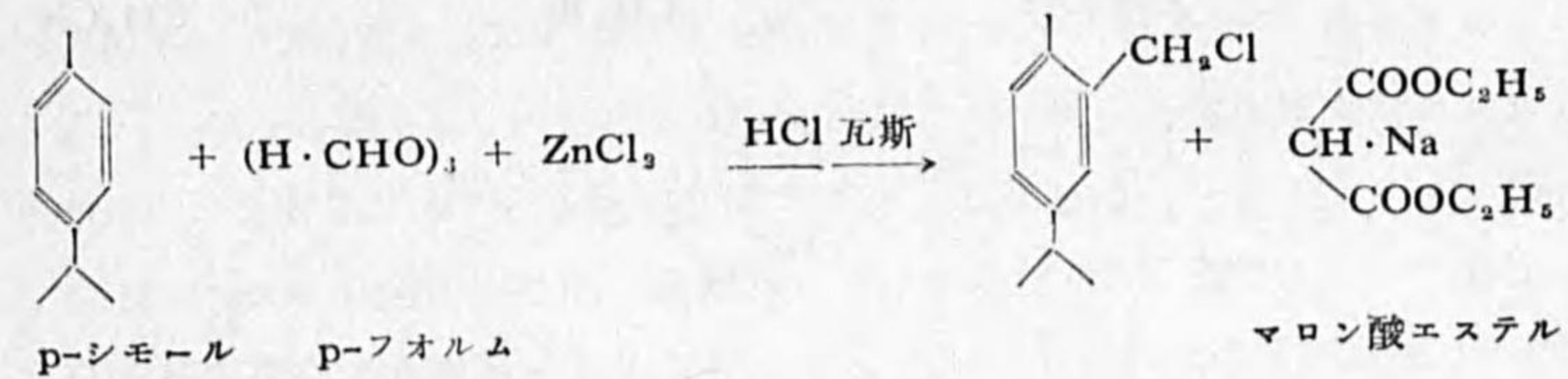
に開環されたり. 醋酸イソプレゴールは開環せずして醋酸, $\Delta_{2, (89)}$ -及び $\Delta_{3, (89)}$ -メンタジエンとなりたるこ次式の如し.

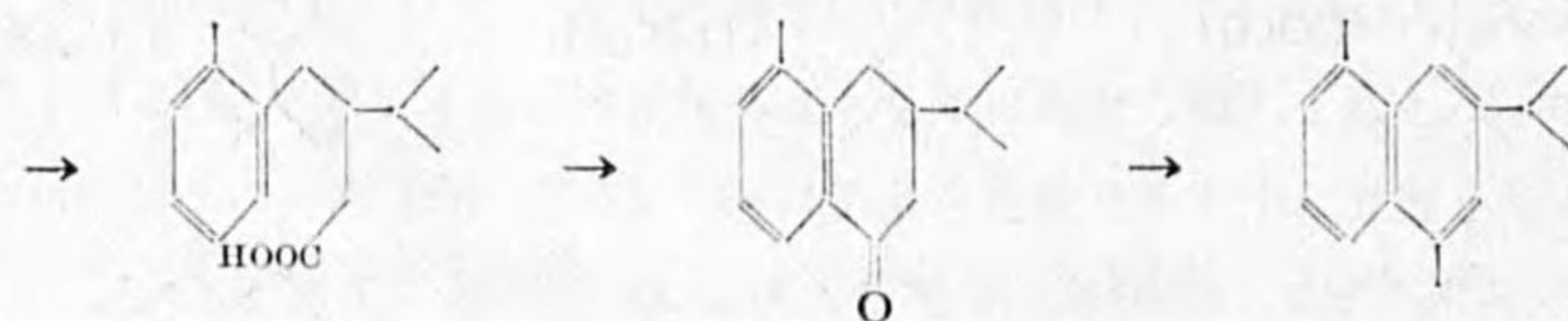
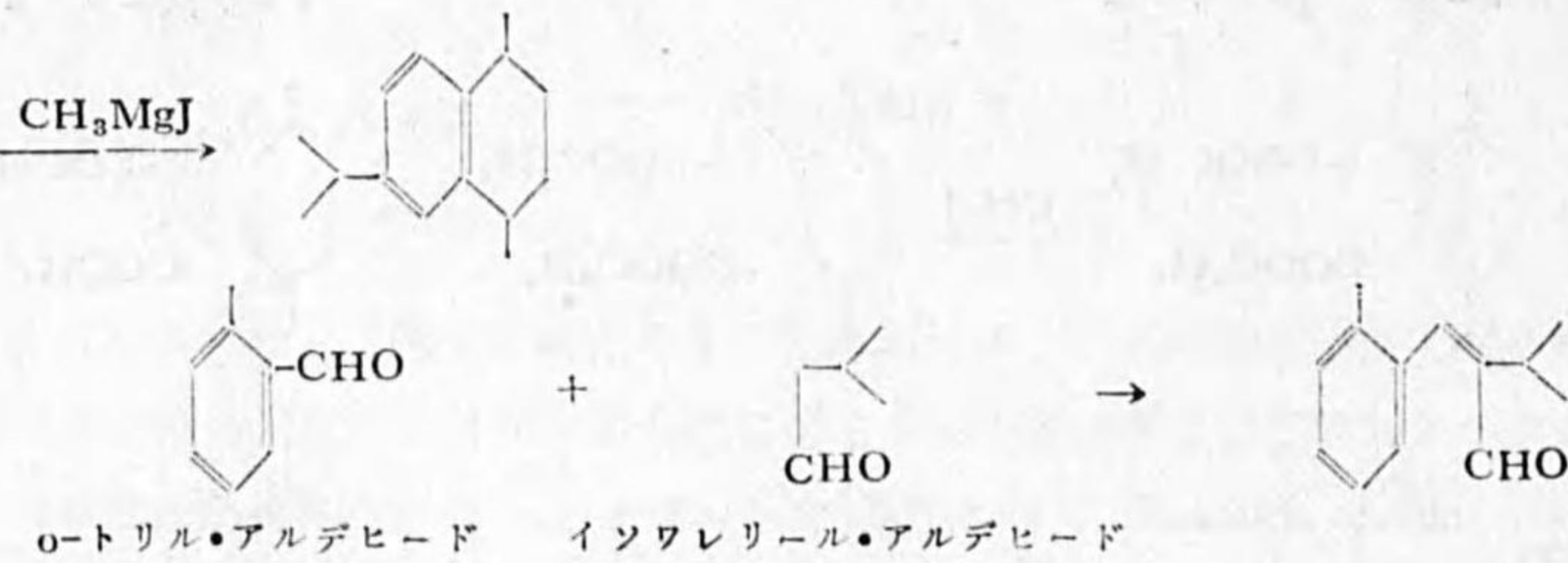
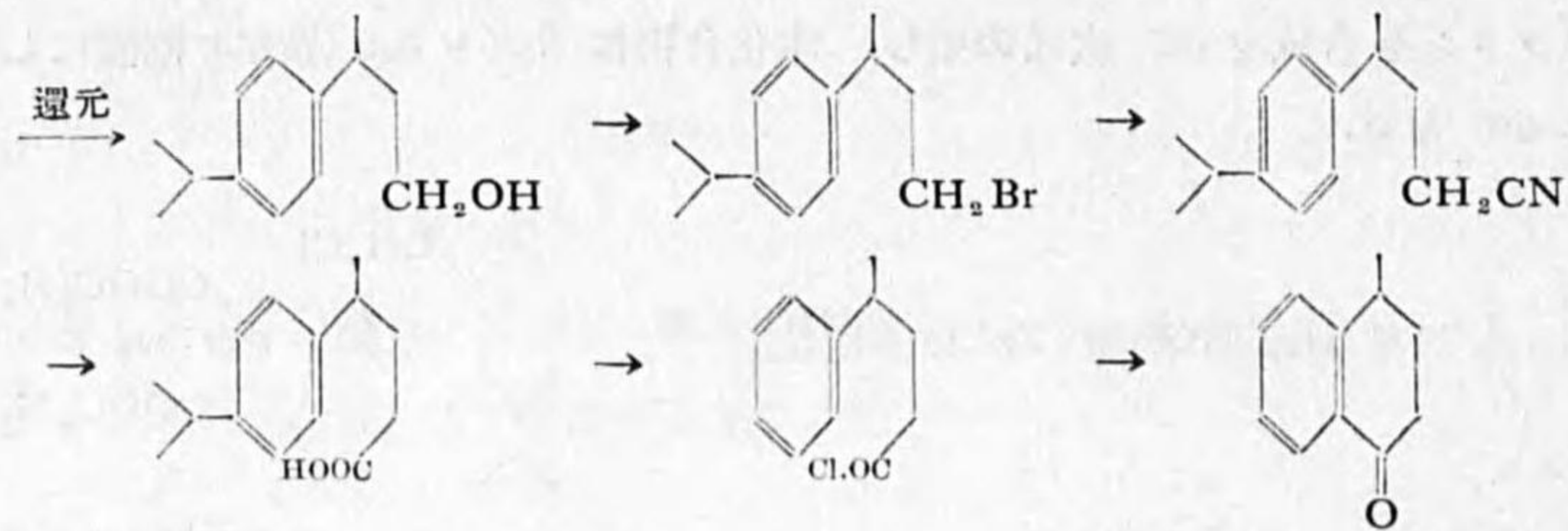
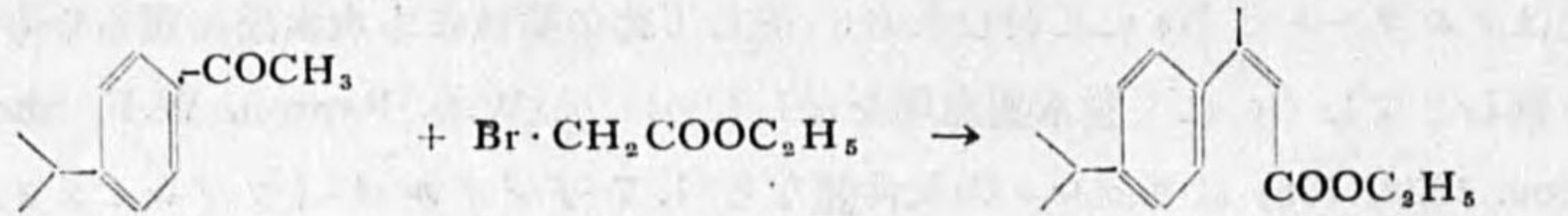
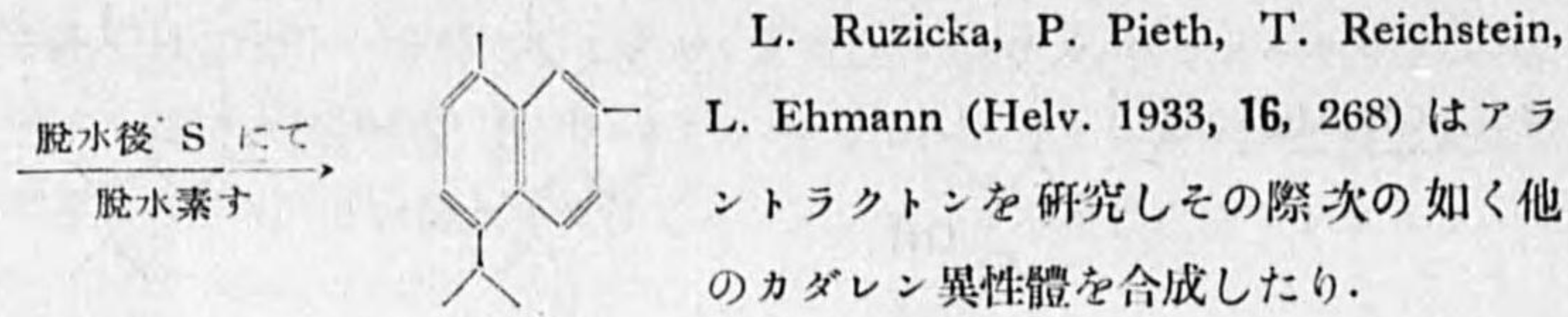


セスキテルペンに関する研究も多く行はれたり. その内特に注目すべきは母體の 1つたる置換ナフタリンの合成に關するもの多き事にして即ち先づカダレンの新合成法報告されたり. カダレンの構造は嘗て Ruzicka, Seidel (Helv. 1922, 5, 369) のカルゾオンよりの合成にその根據あれども合成中兩氏は $AlCl_3$ を用ひたる爲, アルキル基の轉位起らざりしこは斷定し難しこなし E. de Barry Barnett, J.W. Cook (Soc. 1933, 22) は新しく石炭タール中より得らるる 1, 6-ジ・メチル・ナフタリンを原料として次式の如き反應順序によりカダレンを合成せり. 此の内カルビノールの脱水は酒精溶液中ピクリン酸を熱して行ひ次の選

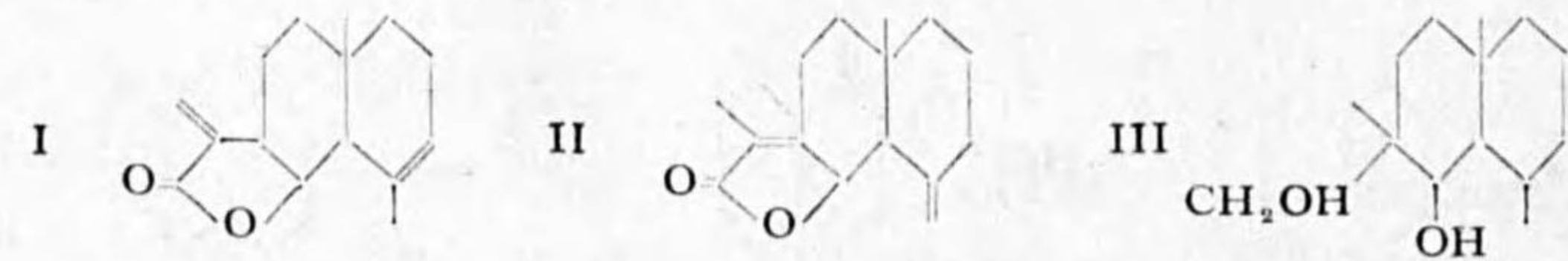


元はアルコールを Na にて行ひたり. 而して此の際核にも水素添加起るやも計り難しこなし Se にて脱水素處理をなしたり. 又 W.S. Rapson, W.F. Short (Soc. 1933, 128) はカダレンの異性體なる 1, 7-ジメチル-4-イソプロピル・ナフタリンを合成せり. 次式の如し. 本化合物はカダレンと異なり固體にして F. 60° なり.



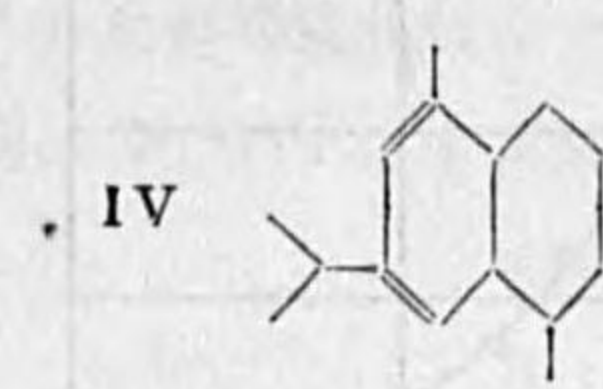


尙アラントラクトンに關しては著者等は嘗て I 式を、イソアラントラクトンに
は II 式を當てたり。テトラヒドロ・アラントラクトンをアルコール及び Na に



て還元せば III を生ず。之を HBr ミチメチル・アニリンにて處理せば C₁₅H₂₄

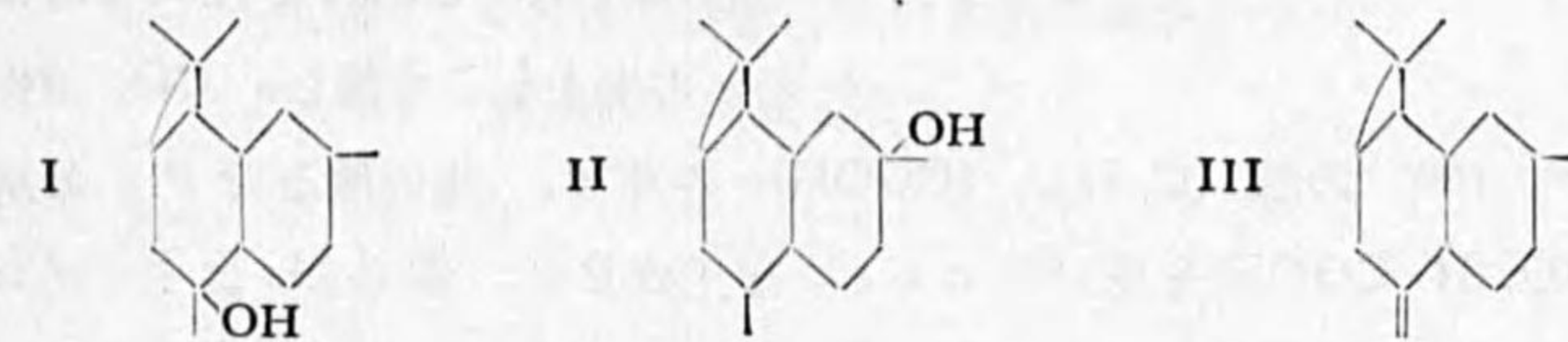
なる炭化水素を生ず。之は Se にて脱水素せば C₁₅H₁₈ なるも、之は上記の
第 2 の合成にて確證されたり。従つて C₁₅H₂₄ には IV が相當すべし。かく



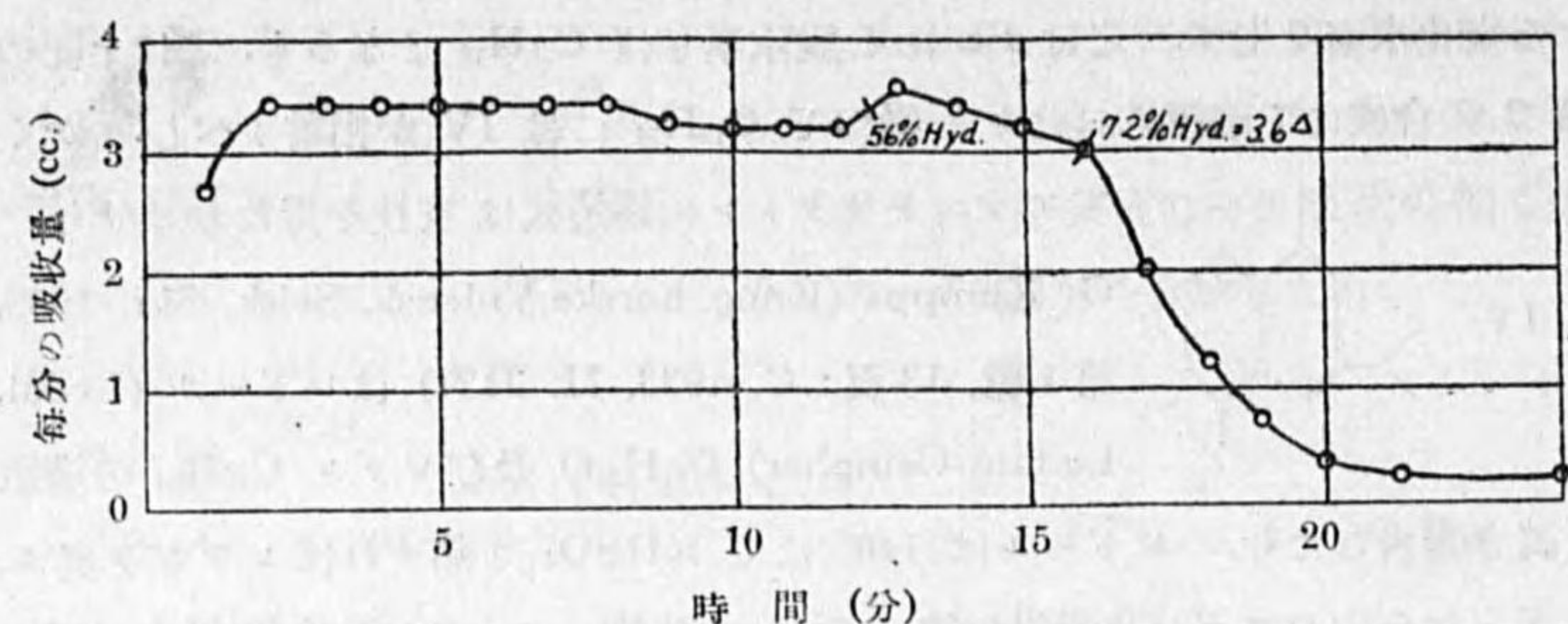
てアラントラクトンの構造式は支柱を得たりとせり。

G. Komppa (Kong. norske Vidensk. Selsk. Skr. 1933,
第 1 號, 13 頁: C. 1933, II, 3121) はレドール (Ledol,
Ledum-Campher) C₁₅H₂₆O 及びレデン C₁₅H₂₄ の構造

に就き報告したり。レドールは 140° にて KHSO₄ と熱すればレデンを與ふ。
レデンはそのハロゲン水素附加物、ブローム化物、ニトロソ化合物等すべて結
晶せず。Skita 法にて還元せばデヒドロ・レデン C₁₅H₂₆, K_{P.8} 112~115°, d₄²⁰
0.9075, n_{D20} 1.492324, M. R. 65.92 を生成す(レドールを同様に還元するもデ
ヒドロ・レデンを與ふ)。レデンを Diels 法により Se にて脱水素せばカダレン
ミアズレンを與ふ。又 S を用ふればアズレンのみを得。レデンをオゾン酸化
して H·CHO を檢出したり。之即ちレドールには CH₃ 基。それと同じ C
に OH 基の存在するを示すものなり。かくてレドールは次の I 式或は II 式な
るべきも、レデンが III なる爲には I 式の方正しきが如しとせり。

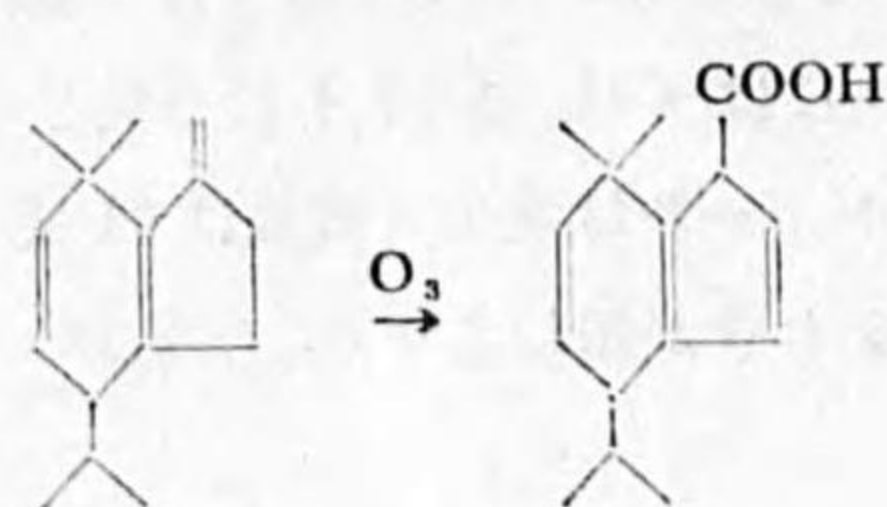


J. Melville (Am. Soc. 1933, 55, 3288) は Wintera Colorata のセスキテルペ
ン及び Guajacholzöl より S にて脱水素して得たるアズレン C₁₅H₁₈, K_{P.12} 169°
に就き研究を行ひたり。ピクラーは F. 121~122° にして一見 L. Ruzicka に
より記されたる S-Guajazulen に相當す。まづ水素添加速度を見たるに最初
は稍緩慢なるも急激に増して極大點に達し次に徐々に減じ H₂ を 55% 吸収せ
る所にて限界點となり此の點にてアズレンの青色は消失す(次圖参照)。この
曲線は從來の文献と多少異なるものの如し。次いでオゾン酸化を試み H·CHO,
H·COOH, アセトンを検出せり。然れども限界點迄 H₂ を添加せしめたるも
のはオゾン酸化に依り上記の化合物を生成せず。但し中性分中よりは約 K_{P.3}
130° にして Ruzicka 等の得たる Guajolozonid よりの酸化物 C₁₅H₂₂O に類似
せるものを得たり (Helv. 1931, 14, 1122 参照)。本物質はヘキサヒドロ・アズレ

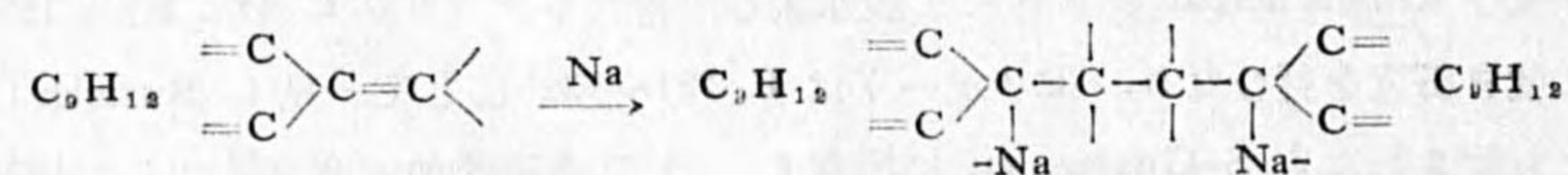


3.8 二重結合に対するアズレンの水素添加曲線 (容量測定鋭敏度、± 0.2cc.)

ンのオゾン酸化にても得らる。酸性物質中よりはイソ酪酸及び $C_{14}H_{21}COOH$ を検出したり。本酸はアズレンに同数の C を有す。Ruzicka の Elemazulen に就き述べたる式によれば次の如き反応にて生じたるものなるべし。

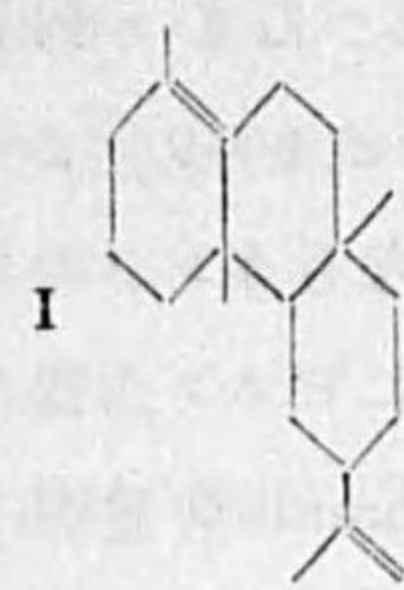


アズレンのエーテル溶液の青色は Na 粉末を振盪すれば灰褐色となり、微粉末析出したり。空気を通ずれば再び青色を呈するも OH 基を有する溶媒を用ふる時はアズレンを再生すること無し。CO₂ の作用にて約 F. 100° の酸 ($C_{15}H_{18}O_2 \cdot (COOH)_2$) を生ず。此の酸をオゾン分解せば H·CHO, H·COOH を生じてアセトンを生ぜず。即ち Na はイソプロピレン基の二重結合に附加したるなり。Ruzicka に従ひアズレンにフルゼン型を採用せば Na 化合物の生成は次式の如くなるべし。

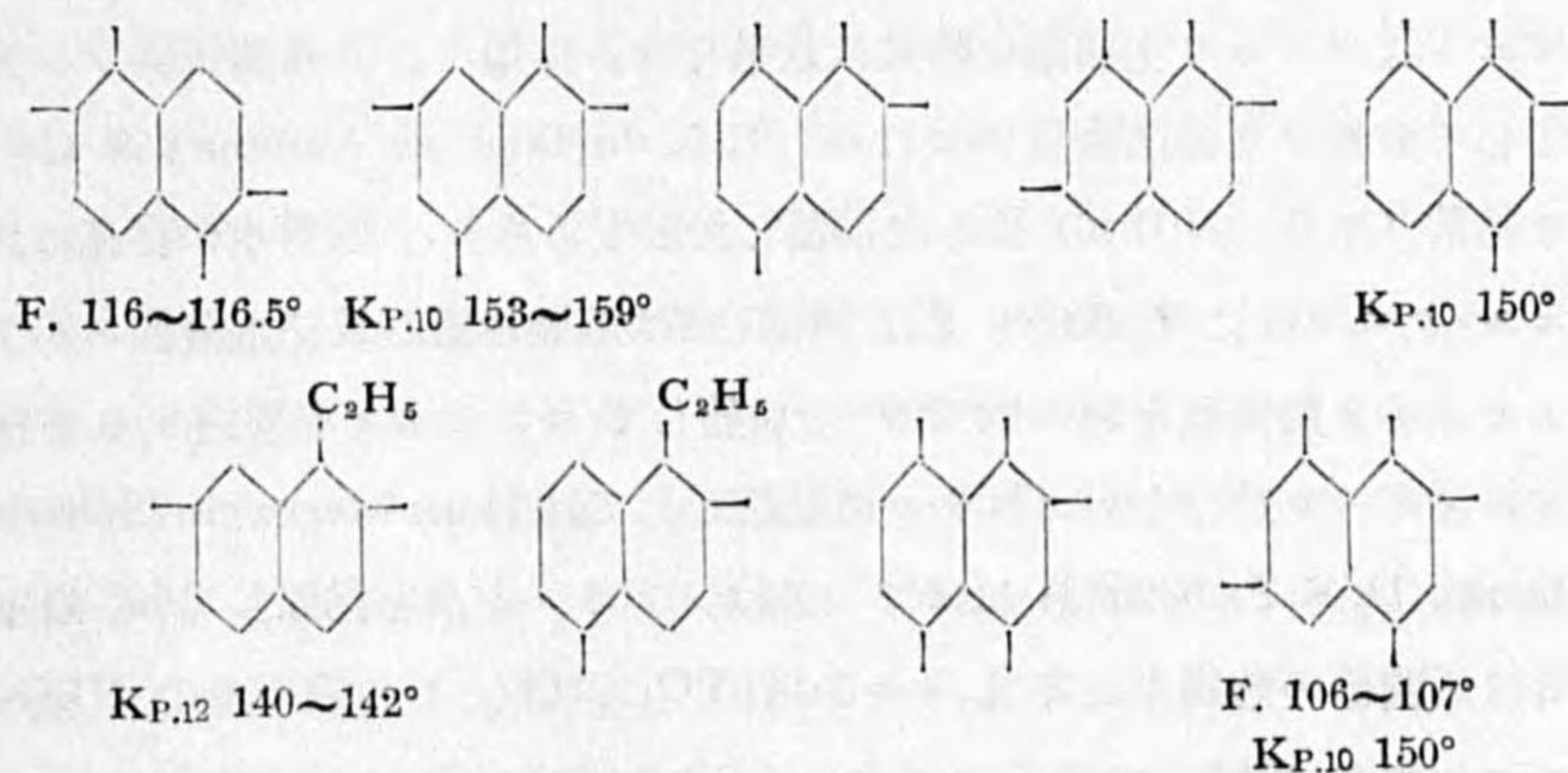
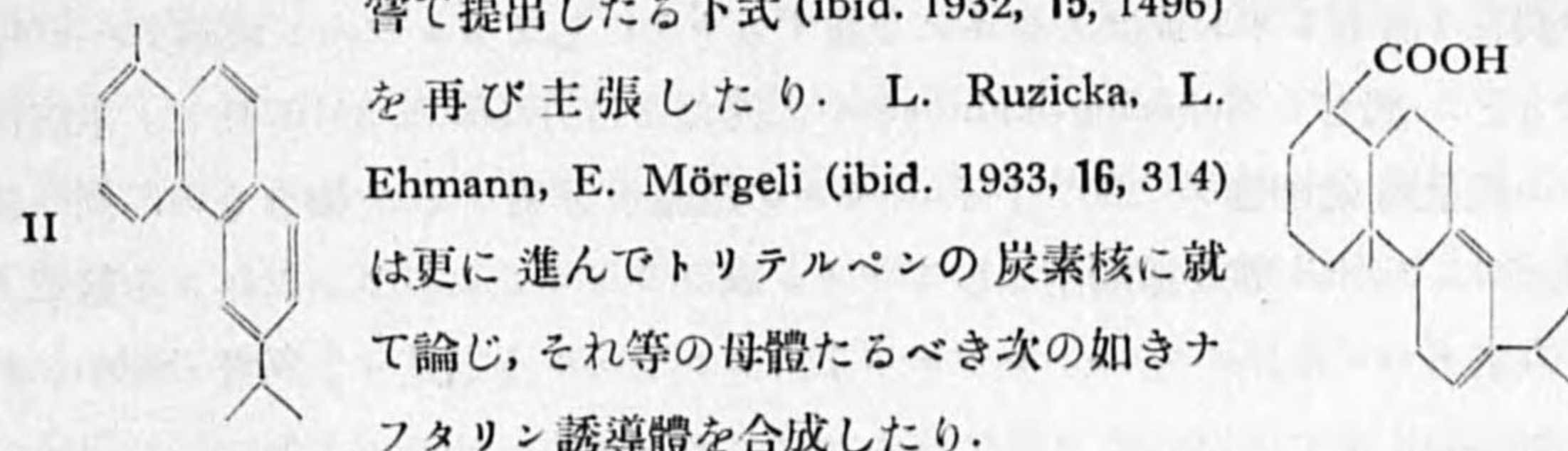


本 Na 化合物はアルコールに緑色の化合物を造れどもピクラーは與へず。無水マレイン酸は緑色の非結晶性塊を生成するのみなり。此の事に關し著者はかゝる高度共軛系の不活性はアズレンの双環性に基くものなるべしと推論したり。尙アズレンは 50%硫酸及び 80%磷酸に可溶なるを見たり。Podocarpus totara の精油につき研究せる G. B. Beath (Chem. and Ind. 52, T. 338) は結晶性ヂテルペンに就き報告したり。F. 55°, $[\alpha]_D^{20} + 44.7^\circ$ (CHCl₃ 中), $C_{20}H_{32}$ にして Finlay, McDowall (Chem. and Ind. 1925, 44, 25) がリム (Rimu;

Dacrydium Cupressinum) より得たるヂテルペン一致す。著者はよつて之にリムエン (Rimuen) と命名せり。蟻酸を扱へば F. 107° の異性體となり之はダクレンの異性化により得らるるイソダクレン一致す。リムエンの HCl 附加物は F. 63°, ニトロソクロリドは F. 86~88° (分解), テトラブロミドは F. 55~60° なり。三環性なり。オゾン酸化にて H·CHO を検出し又 S にて脱水素して $C_{18}H_{18}$ を得、イソレテン一致せり。以上の實驗に基きイソブレン配置の原理よりリムエンを I 式なりと推定せり。この式に依れば構造未定のイソレテンは 1-メチル-6-イソプロピル・フェナントレン (II) なり。L. Ruzicka, H. Waldmann, P.J. Meyer, H. Hösli (Helv. 1933, 16, 169) はアビエチン酸の COOH 基及び二重結合の位置に就き論じ著者等の



嘗て提出したる下式 (ibid. 1932, 15, 1496) を再び主張したり。L. Ruzicka, L. Ehmann, E. Mörgeli (ibid. 1933, 16, 314) は更に進んでトリテルペンの炭素核に就て論じ、それ等の母體たるべき次の如きナフタリン誘導體を合成したり。



樟腦系化合物

龍腦の合成並に之に關聯する研究は例年の如く相當の數に昇りたるもその殆き總ては各國特許にして發表されたるものにして詳細なる實驗記録を缺けり。V.E. Tschitschenko 及び G.A. Rudakov (J. Appl. Chem. Russ. 1933, 6, 691)

はテレピン油よりカンフエンの接觸的製造に就て研究しピネン又はテレピン油中のピネンを 0.5% の活性化粘土に沸騰せしむれば 56~62% の收率にてカンフエンを生じ 10~25% の收率にてデペンテンを副生したり。粘土の活性化は 10% HCl に 6 時間沸騰の後 125° にて乾燥して行ふ。此の作用は酸類のそれに等しく反應時間はカンフエンの重合を避ける爲 30 分以内たるべし。尙著者等はカンフエン定量に Bertram-Walbaum 法を使用する事はピネンの 1.5~2% はテルピネオール、14~18% はイソボルニル・アセタートとなりカンフエンより製せられたるボルニル・アセタートと共に鹼化されるが故にピネンに富める試料に對しては不適當なりと述べたり。E. Schwenk, K. Schmidt の發明に係る特許 (Schering-Kahlbaum, D.R.P. 578569) は乾燥粉碎して製したる硼素-磷酸を輕石上に附着せしめ Cu 管に充し約 325° に熱したる上を 4 部の水蒸氣と共に 1 部のピネン或はノピネンを通ずるものにしてカンフエン收率 70~80% なり。同じく Schering-Kahlbaum の得たる特許 (E. P. 391073) に、水溶性の中性金屬 硫酸鹽の 220° にて 1 モルの結晶水を有するが如きもの、例へば MgSO₄, NiSO₄ 等を接觸劑としてピネン或はノピネンよりカンフエンを製造する方法あり。又ボルニル・ハロゲニドよりカンフエンを製造する特許 (Schering-Kahlbaum, F.P. 716515) としては水蒸氣の存在の下に約 200° に於てボルニル・ハロゲニドにアルカリ土類酸化物又は水酸化物を作用せしめ冷後カンフエンを固體として分離する方法發見されたり。E. I. du Pont de Nemours & Co. の得たる特許 (A. P. 1901746) にも之に類したるものあり。即ち水の存在に於てボルニル・クロリドに Ca(OH)₂ 又は MgO 或は煨製白雲石及び水溶性スルフォン化アビエチン酸鹽類を加へ約 200° に加熱してカンフエンを製造する方法なり。ボルネオール及びそのエステル製の製法としては Hans Meerwein (Schering-Kahlbaum, D. R. P. 582043) はピネン或はノピネンを水を排除し 100° 以下にて時には無關係の溶媒中にて 1 モルの H₃PO₄ に對し 1~數モルの HBO₂ を含むが如き硼素-磷酸を處理しボルネオールを製造する方法を見出したり。カンフエンを原料とし蟻酸を使用する方法は Schering-Kahlbaum の獲得したる特許 (D.R.P. 573797) あり。136 部のカンフエンを 58 部の無水蟻酸と油浴中に沸騰せしめその際油浴温度は 100~150° に徐々に上昇せしむ。反應生成物中エステル含量 98% に及ぶと云へり。又工業的製法 (Schering-Kahlbaum, 發明

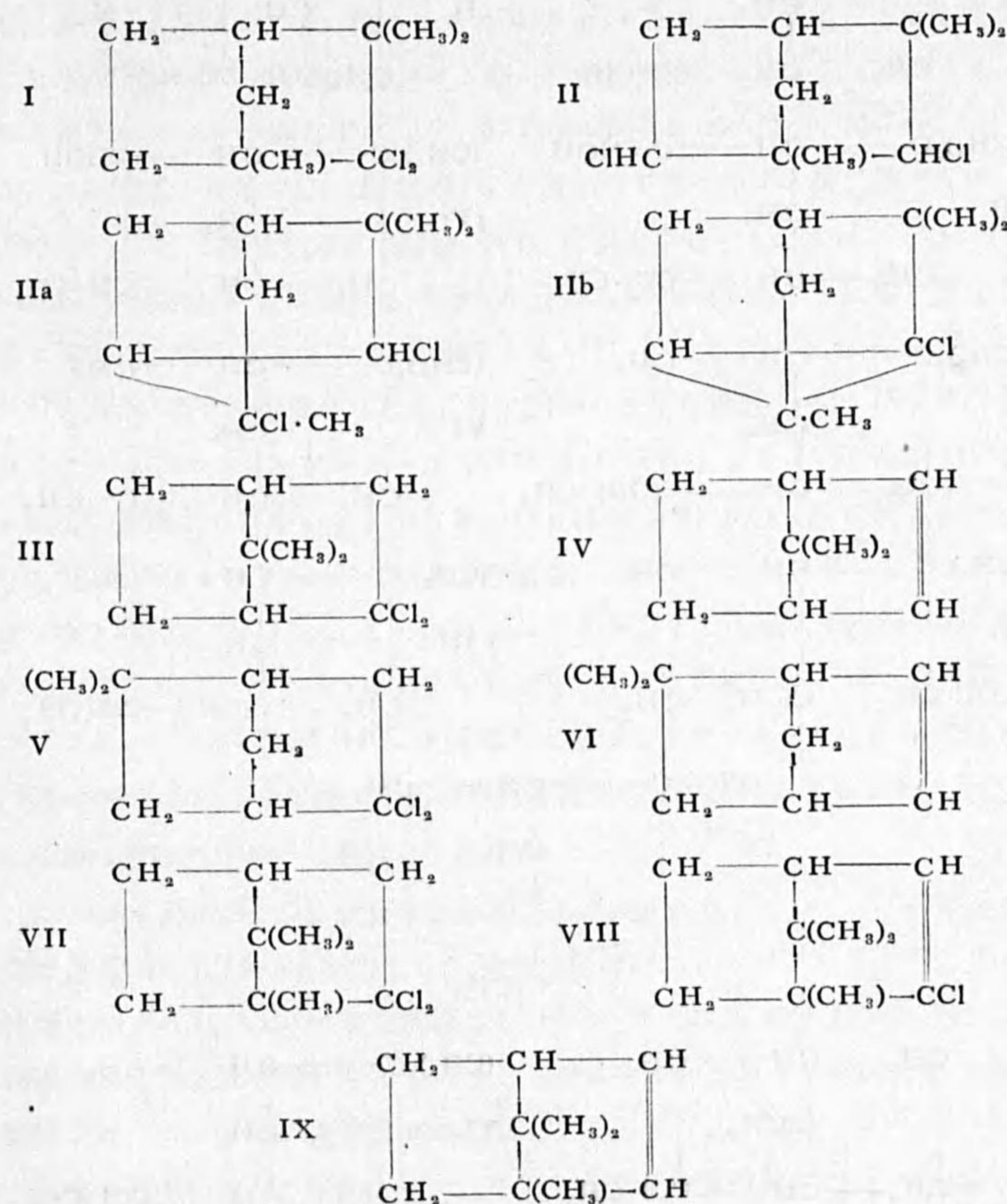
者 F. Ulffers, D.R.P. 576254) としてはカンフエンを蟻酸を以て處理し生成せし蟻酸イソボルニルエステルを減壓下に分溜して該當する溜分を鹼化する方法あり。K. Stephan (D. R. P. 580514) は鹽酸ピネンを原料とし蟻酸及び蟻酸鉛を用ひてイソボルネオール蟻酸エステルの收率 90% を示す。I. G. Farbenindustrie A. G. の特許 (A. P. 1902364) は BF₃ を接觸劑として用ふる方法にして例へば 100g のカンフエン (96% 品), 53g の氷醋酸及び 1g の BF₃ を少量の氷醋酸に溶解せるものを共に攪拌し液透明となりたる時 50° に加温したる後長時間室温に放置す。イソボルニル・アセタートの理論收率 99% なり。同様にしてカンフエンを BF₃ の存在下に蟻酸を以て處理しイソボルニル・エステルを得と云へり。L. Darrasse, É. Darrasse, L. Dupont 及び E. Elöd は無水磷酸をテレピン油に直接作用せしめて磷酸ボルニルエステルを製造する方法に就き特許 (F. P. 751275) を得たり。1Kg のピネン及び 330g の無水の粉碎磷酸を能率良き攪拌器中にて 115° に 8 時間強く CO₂ 瓦斯を通じつゝ反應せしむ。ボルネオール及びイソボルネオールの收率 60% にして回収油約 40% はテレピン油代用として適當なる目的に使用する事を得べし。ボルネオールを他の共存物より分離する方法の發明 2 件あり。その 1 は J. J. Makarow-Sewljauski (Sov. P. 23972) の發明に係るものにして樟腦とボルネオールを分離するに常法に依り硼酸にて處理して硼酸エステルをなし之をアセトン水溶液を用ひて 0° に於て浸出するか或は 210~212° に於て蒸溜するにあり。その 2 は J. W. Blagden, W. E. Huggett (E. P. 394979, F. P. 744175) の發明に係るものにしてボルネオールを H₃PO₄ と附加せしめ分離せんとするものなり。勿論此の方法は一般にテルペンアルコール及び水素化芳香族アルコールの分離に利用し得るものなり。例へばボルニル・アセタートの鹼化に依りて得たる粗製ボルネオール 500g を 2l. の石油エーテルに溶解せしめ 100% H₃PO₄ 320g を冷却しつつ徐々に加へ析出する結晶を濾過後石油エーテルにて洗滌す。之を水にて分解し 385g の純ボルネオール (F. 211°) を得たり。本方法は又ボルネオールとイソボルネオールとの分離にも用ひらるるに附記せり。

本邦に於ける此の方面の研究としては活性炭素に依る α-ピネンの異性化 (テルペン及び樟腦類に關する研究, 第 1 報) に就き持田敏雄氏 (藥學 1933, 53, 936) の研究あり又カンフエンの二分子重合と其の機構 (テルペン化合物に對する酸

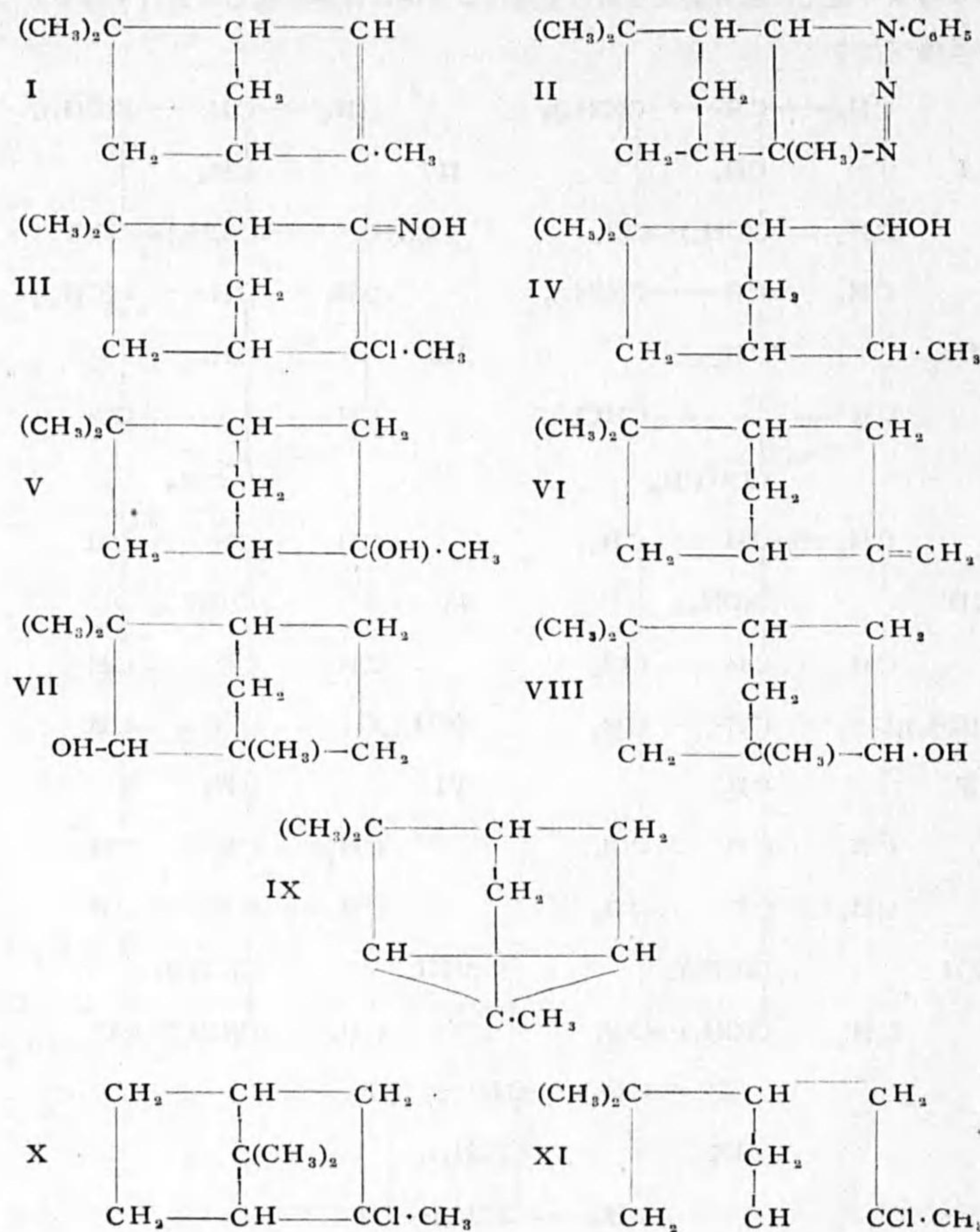
性白土類の接觸作用, 第3報)に就き桑田勉氏(工化 1933, 36, 668)の研究ありたり。海寶善八郎, 持田敏雄兩氏はピネン若しくはカンフェンに有機酸を作用せしめてボルネオール及びイソボルネオールを製造するに當り夫々カンフェン若しくはピネンを稀釋劑として使用する方法の特許(第100798號及び第101461號)を得たり。植田一, 村上恭平兩氏は鹽酸ピネンの脱鹽酸化に際しアルカリ又はアルカリ土金屬酸化物と共に酸性有機溶媒を用ひ酸性白土等の觸媒の存在に於て反應せしむる方法を發見したり。(特許第99167號)。尙之等の問題に關係あるテルペン轉移用觸媒の製法に就ては H. Meerwein 等の發明に係る特許(Schering-Kahlbaum, D.R.P. 570957 及び D.R.P. 584965)あり。同様の發明に就き Schering-Kahlbaum は本邦に於ても特許權(特許第101979號及び第101980號)を得たり。

G. Komppa 及び T. Hasselström (A. 1933, 502, 272) は眞正の樟腦類に應ずる炭化水素の研究(第3報)として樟腦類のデクロリドより得らる、炭化水素類に就て發表したり。カンフル・デクロリドをアニリンに處理して HCl を取ればモノクロール化合物(F. 18~19°)を得べく之は Meerwein の α -クロールカンフェンに一致するものなり。著者等は此クロールカンフェンをアルコールに Na を以て還元しカンフェンの他にボルニレン及びトリチクレンを得、之等の混合物を酸化して樟腦酸及び Camphencampfersäure を得たり。ボルニレンの生成は Meerwein に依る反應理論にては説明されず、著者等の見解によれば單に VII \rightarrow VIII \rightarrow IX に移る HCl 分裂及び還元を過ぎざるなりと述べたり。樟腦に反して Fenchon は PCl_5 に極めて徐々に反應し 100° にて主としてフェンヒオン・デクロリド (I) 及び少量のクロールフェンヘンを得たり。(I) を Na にアルコールを以て處理せば β -, γ -, 及び δ -フェンヘン並にチクロフェンヘンより成る混合物を得たり。この際樟腦型なる α -フェンヘンの生成を認めず。この反應は一部は (I) が (II) 及び (IIa) に異性化し一部は HCl を分裂して (IIb) となり次に還元さる、なり、而して (II) はチクロフェンヘン及び δ -フェンヘンに、(IIa) は β - 及び γ -フェンヘンに、(IIb) はチクロフェンヘンに變化するなり。イソフェンヒオンは樟腦及びフェンヒオンに反して何等デクロリドを造らず僅に單一物質にあらざるクロールフェンヘンを得るに過ぎず、之を還元せば β - 及び δ -フェンヘン(=イソフェンヘン)を生ず。かくの如く

δ -フェンヘンに還元さる、事實は反應が一部轉位を起さず進行するを示すものにして一方 β -フェンヘンの生成は (I) に於けると同様の轉位を起すを示すものなり。 α - 及び β -Fenchocamphoron は可成り易くデクロリドを生じ α -Fenchocamphorondichlorid (III) ($K_{P.22}$ 71~74°) は還元せば Apobornylen (IV) となり之はアポ樟腦酸として確認したり。 β -Fenchocamphorondichlorid (V) ($K_{P.15}$ 87~92°) は主として Apoisofenchen (VI) を生ず。かくて又 (III) 及び (V) より還元による炭化水素の生成は本質的には轉位無しに進行するものなりと述べたり。



G. Komppa 及び S. Beckmann は又 γ -フェンヘン及び β -フェンヘン・ヒド
ラートに就てフェンヘン系の研究, 第3報 (A. 1933, 503, 130) を発表したり,
第1報に記載せし γ -フェンヘン (I) は Bertram-Walbaum 法に依り加水せば
イソフェンヒルアルコール (VIII) を生じ α -, β -或はチクロフェンヘンに於ける
と同様なり. (I) は Phenylazid と反応し徐々に (II) を生ず, 又常法により
ニトロクロリド (III) 及びニトロザートを造る. 此 (III) はその性質他のテ

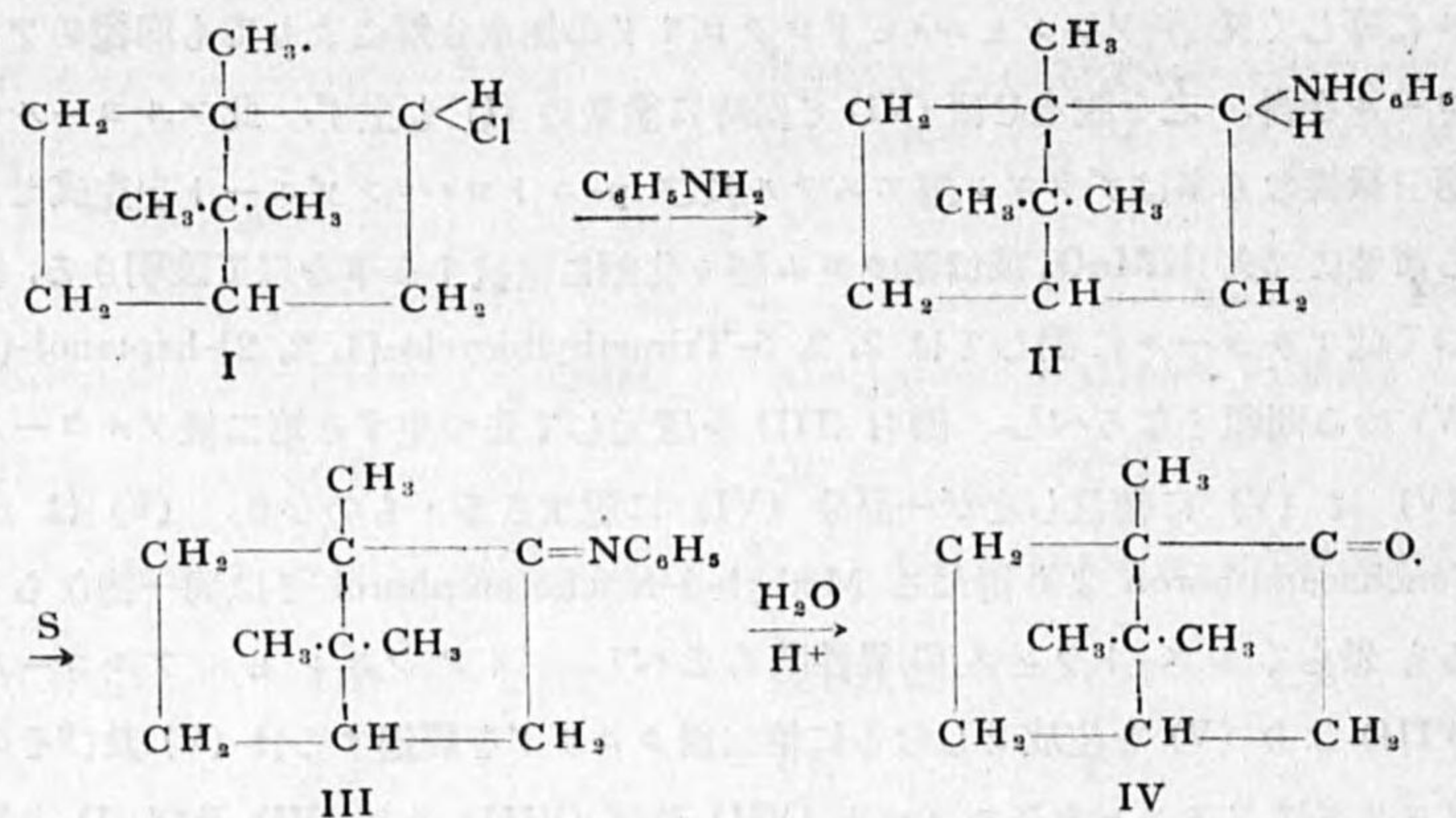


ルペンニトロクロリドと異なり第一にアミン類に対する抵抗力強く第二に氷
醋中にて Zn 粉末を以て還元せば主生成物として第三級アルコールを與へ副生
成物として不飽和炭化水素, 或種アミン及び中性の窒素含有物質を與ふ. 此炭
化水素は酸化せば β -オキシフェンヘン酸を生ずるが故に β -フェンヘン (VI)
なるを認む. 上述第三級アルコールは著者等が嘗てイソフェンヒル・クロリドよ
り石灰乳或は稀 KOH 液若くは Na 及び酒精にて冷時處理して得たるアルコ
ールに等しく又 β -フェンヒル・ヒドロクロリドの加水分解によりても同様のアル
コールを得. 之を脱水せば (VI) と同時に微量の (I) も生ず. 此アルコールの
第三級性なる事はヂフェン酸エステル及び p-ニトロ・ベンゾエートを生成せざ
る事並に 5% KMnO₄ 或は重クロム酸々化劑に抵抗する事を以て證明さる, 従
つて此アルコールに對しては 2, 2, 5-Trimethylbicyclo-[1, 2, 2]-heptanol-(5)
(V) のみ問題となるべし. 即ち (III) を還元して先づ生ずる第二級アルコ
ール (IV) は (V) に轉位し之が一部分 (VI) に脱水さるゝものなり. (V) は β -
Fenchocamphoron より得たる Methyl- β -fenchocamphorol とは同一物ならざ
るも恐らくシストランスの異性體なるべし. イソフェンヒルアルコール
(VIII) より (V) を生成せしむるに第三級クロリドを経過するは (V) 及びその
クロリドはフェンヒルアルコール (VII) 及び (VIII) より (VI) 及び (I) を得
る際の間中物なる事を示すものなり. (V) は又 (VI) 及び (I) の真正の加水物
にして β -フェンヘン・ヒドラーと稱する. チクロフェンヘン・ヒドロクロリ
ド (第1報) がアニリンにより α -フェンヘンを生ずるに拘らず加水分解に依り
(V) を得て α -フェンヘン・ヒドラーを生ぜざるは奇異なり. 仍て著者等はチ
クロフェンヘン (IX) に HCl を附加して生ずるヒドロクロリドには (X) 及び
(XI) の兩型ありてその間に平衡の存在を豫測し反應條件によりて 1, 2 及び 1,
6 の何れかに傾くものなるべしとしたり.

Hercules Powder Co. はフェンヒルアルコールよりフェンヒヨンの製法に就
て特許 (A.P. 1876454) を得たり. その方法はフェンヒルアルコールに富む松
油溜分を FeCl₃, KClO₃ 等を觸媒とし 15~40% HNO₃ 或は H₂SO₄, HNO₃ 及
び水の混合物を以て酸化するものにしてフェンヒルアルコール含有量 75% の
松油よりフェンヒヨン收率約 85% を得る.

樟腦の合成に關し工業的方法として最も注目すべき研究は J. J. Ritter (Am.

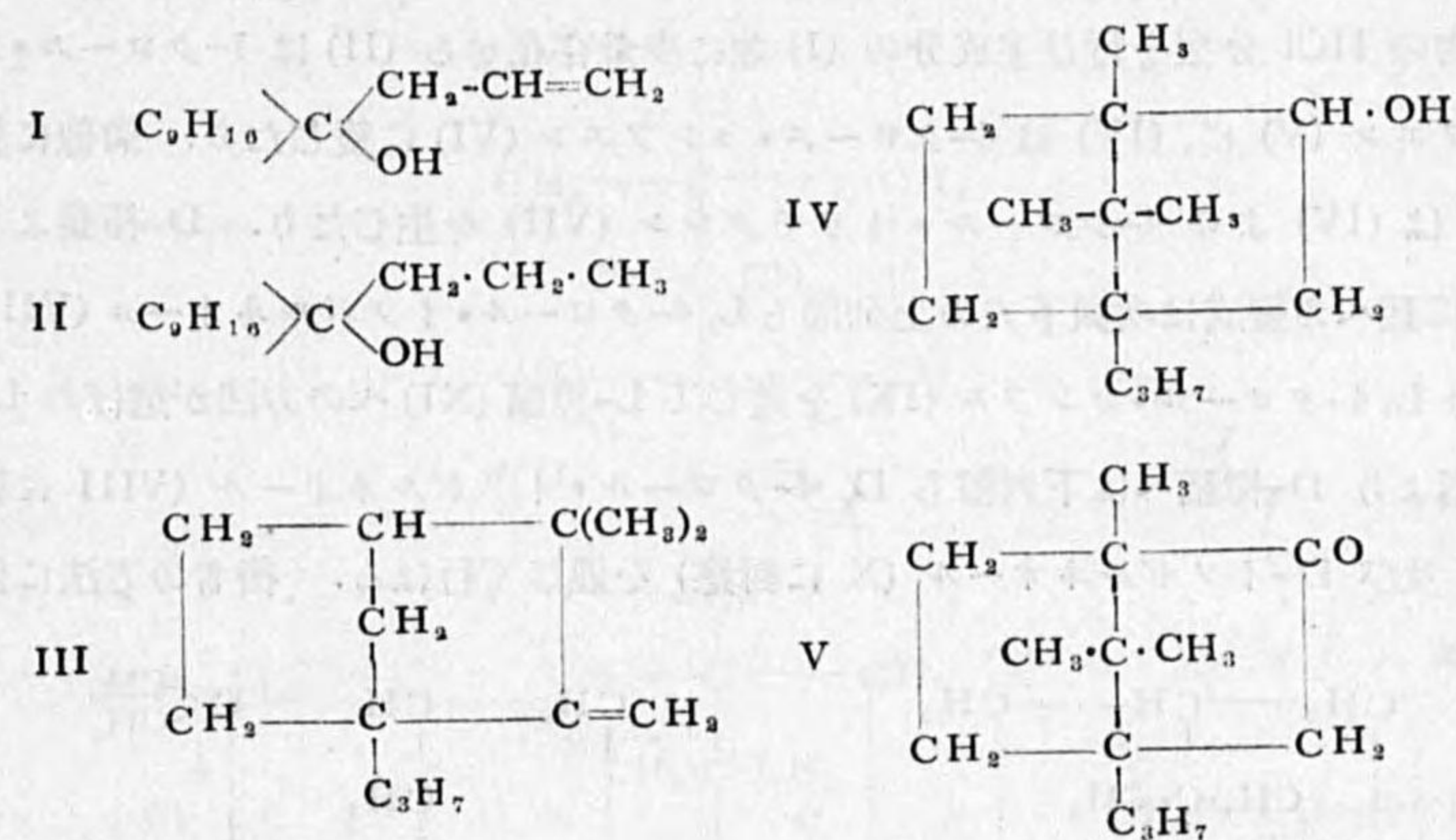
Soc. 1933, 55, 3322) の研究なり。著者の方法は先づボルニルクロリド (I) にアニリンを作用せしめて得たるイソボルニルアニリン (II) を硫黄と共に加熱してカンフルアニル (III) を製造す。之は Reddelien, Meyn (B. 1920, 53, 345) が樟腦ミアニンとの縮合によりて得たるものに一致(光學的性質を除き)するなり。此 (III) は酸を以て速に加水分解され樟腦 (IV) 及びアニリンを生ず。反應經過を示せば。



尙此方法に就き著者の行ひたる實驗を略記せば (1) ボルニルクロリド (1 當量, 172g) ミアニン (4 當量, 372g) を逆流冷却器下に 7 時間加熱し約 100° に冷却後 30% NaOH 溶液を以て中和し油層を分ち之より水蒸氣蒸溜によりイソボルニルアニリンを残留せしむるか若くは減壓分溜によりイソボルニルアニリンを分ち。收量 148g なり。(2) イソボルニルアニリン (100g) を硫黄 (14g) と共に 1:1 NaOH 液 100g を容れたる "trap" に連結せる逆流冷却器下に加熱し 2 時間 215~220° に更に 2 時間 230~235° に加熱したる時發生硫化水素の總量計算量の 85% に達せるを認めたり。放冷後減壓下に蒸溜しカンフルアニル 75g を得たり。(3) カンフルアニルを 20% H₂SO₄ と煮沸し水蒸氣蒸溜に依り樟腦を分離す。收量定量的なり。著者は本方法を以てせばボルニルクロリドより樟腦の收率 89% を得べしと述べたり。著者は最後にイソボルニルアニリンに對する接觸劑としての Ni の作用を研究し反應條件によりカンフルアニル或はカンフエンミアニンとの混合物を生ずる事實を見出したり。樟腦合成に關

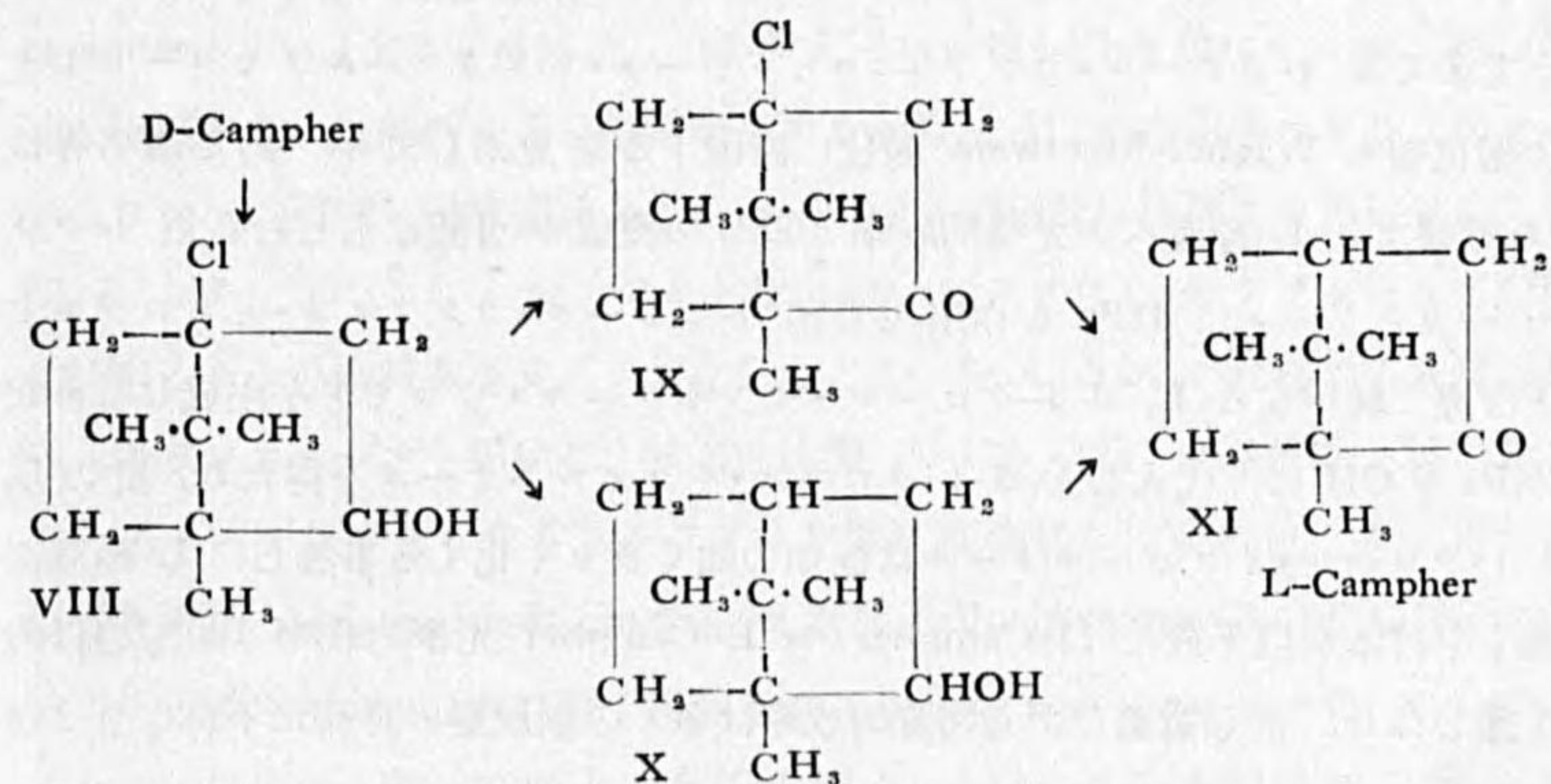
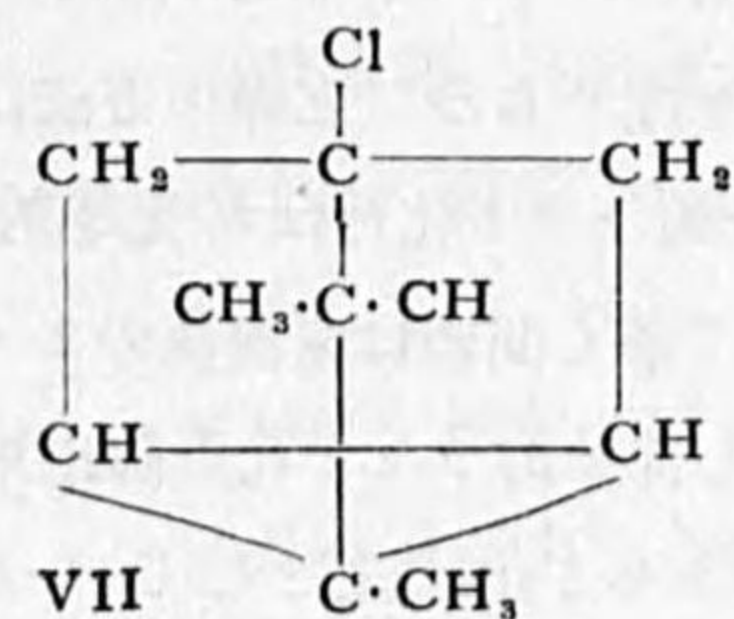
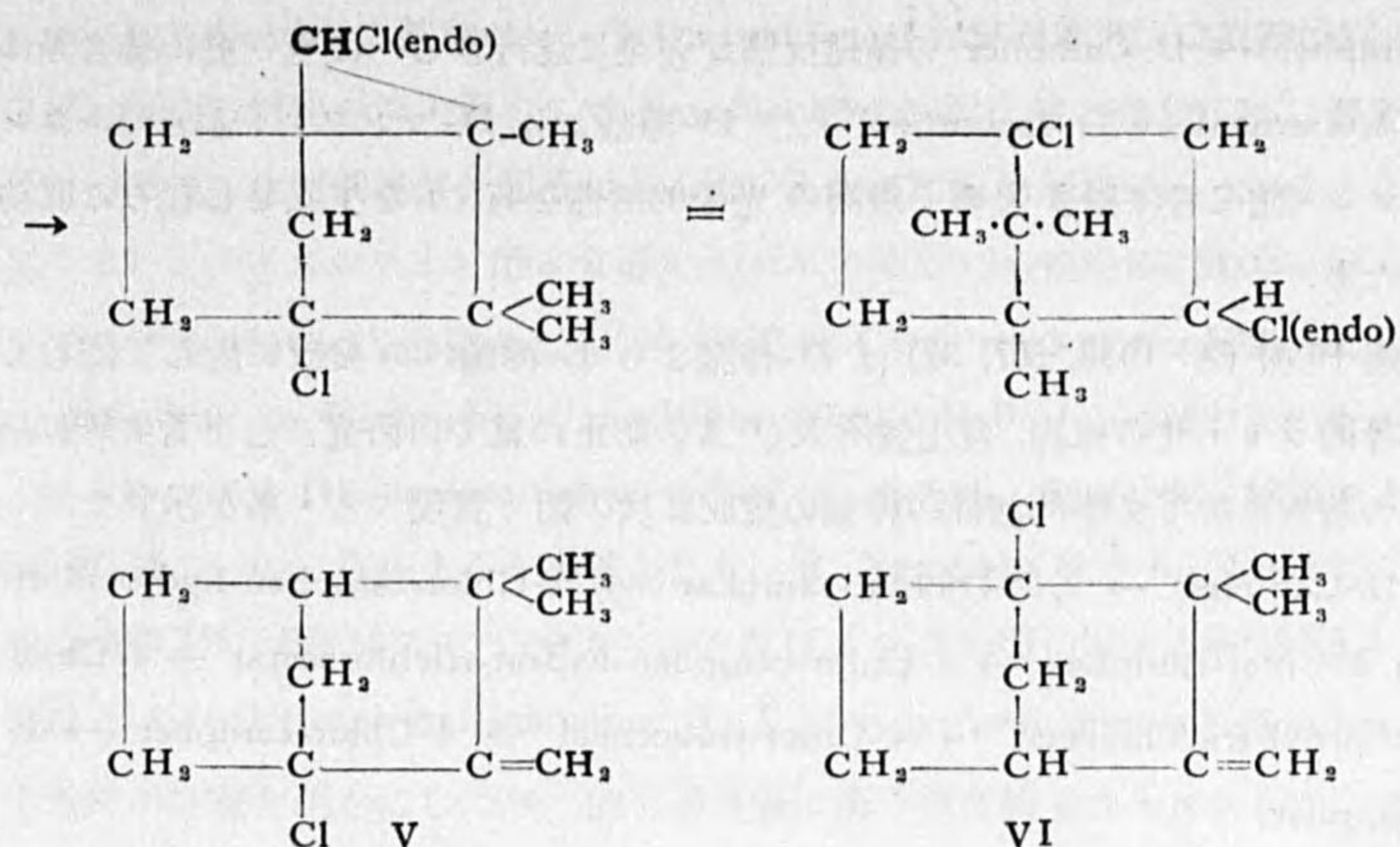
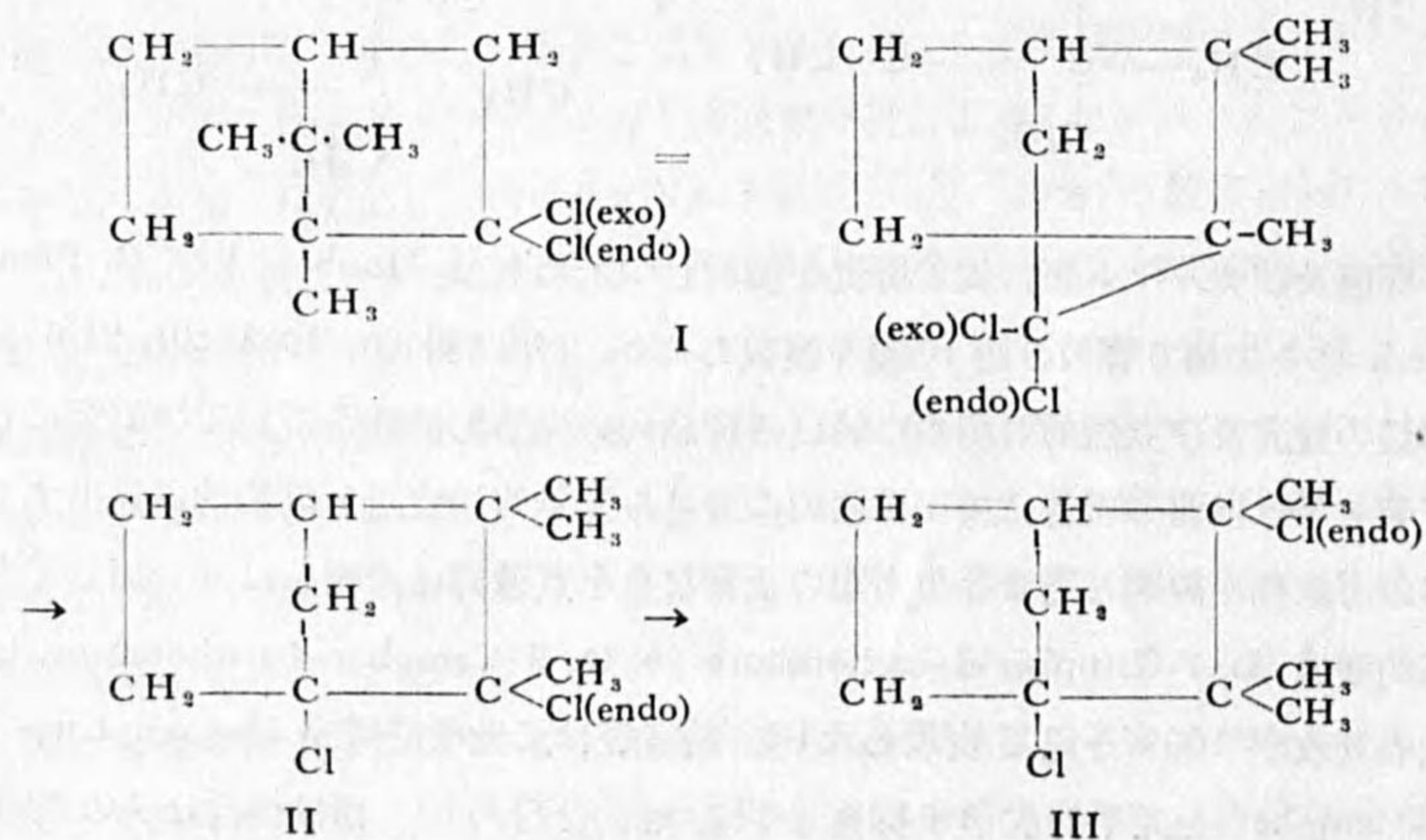
する特許としては本邦に於て山田清一、緒方浩兩氏 (特許第 99469 號) は龍腦又はイソ龍腦より特殊還元銅又は還元ニッケルを觸媒とする接觸的酸化方法を發明せり。

S.S. Nametkin 及び A.I. Schawrigin は嘗てカンフエン型の炭化水素を轉移せしめてイソボルネオール型のアルコールを生ぜしめたるが更に此研究を進めて第三級プロピル・ボルニルアルコール及びその轉移に就て研究 (B. 1933, 66, 511) せり。出發物質としての第三級プロピル・ボルニルアルコール (II) は樟腦及び C₃H₇ MgBr より直接には得られず。先づ第三級アリル・ボルニルアルコール (I) を造り之を水素化して (II) を生ぜしむ。(II) は前報告 (A. 1927, 459, 144) の如く α-プロピル・カンフエン (III) を經て 4-プロピル・イソボルネオール (IV) 及び 4-プロピル・カンフルに轉移す。



樟腦及びテルペン類に就て研究を續行しつゝある J. Houben 及び E. Pfankuch はその第 9 報及び第 10 報を發表したり。第 9 報 (A. 1933, 501, 219) は樟腦の變成及び立體的對稱形に於ける樟腦列の光學的活性系に就ての研究にして著者等は以前の報告に於て樟腦列に於ける光學的逆旋回を理論的に算出する事の可能性を説明し著者等の考案の正當なるを實驗的に證明したり。而して光學的變成 L, l-Campher-4-carbonsäure → D, d-Campher-4-carbonsäure は光學的收率 100% を以て實現したり。著者等は又光學的變成 D-Campher → L-Campher を光學的收率 64.4% を以て導くを得たり。活性樟腦分子の物理

的、立體的從つて光學的變成を行ふ爲に著者等は D-樟腦に PCl_3 及び PCl_5 を作用せしめて製したる 2, 2-ジクロール・カンファン (I) の轉位可能性を利用したり。Isobornylchlorid \rightleftharpoons Camphenhydrochlorid の系循環に於てイソボルニルクロリドの 2 の位置よりカンフエン・ヒドロクロリドの 3 の位置への Cl の流入は甚だ困難なれども (I) より 1-クロール・カンフエン・ヒドロクロリド (II) への強き流入は豫想さる。されき樟腦を PCl_3 及び PCl_5 を以て注意深く置換したる生成物, Meerwein の記號にて α -Campherdichlorid, は尙大部分は眞正のカンフル・ジクロリド (I) 及び小部分の 2, 4-ジクロール・カンファン即ち 4-クロール・イソボルニルクロリド (IV) より成り此物は中間物 (II) を通じ 4-クロール・カンフエン・ヒドロクロリド (III) より生成したるものなり。Meerwein 及び Wortmann の便利なる方法に依り醋酸加里及びフェノールを以て置換生成物の HCl 分裂を行ひ主成分の (I) 並に少量存在せる (II) は 1-クロール・カンフエン (V) に, (IV) は 4-クロール・カンフエン (VI) に變じたり。尙他に約 3% は (IV) より 4-クロール・トリチクレン (VII) を生じたり。D-樟腦より L-樟腦への變成は次頁下式の上列即ち L, 4-クロール・イソボルネオール (VIII) より L, 4-クロール・カンフル (IX) を通じて L-樟腦 (XI) への方法が選ばれ L-樟腦より D-樟腦へは下列即ち D, 4-クロール・イソボルネオール (VIII に對應) 及び D-イソボルネオール (X に對應) を通じて行はる。後者の方法に依



り L-樟腦より D-樟腦への光學的收率 64.4%より 71% に上昇せしむるを得たり。之は又反對の方向への變成にも適用さる。かくて D-Campher \rightarrow L-

Campher → D-Campher の循環反應が完全に遂行さるゝに至り更に著者等は L-Isoborneol → D-Isoborneol 及び D-樟腦より D-カンフエン並に L-カンフエン (此二者は強き恐らく最高の光學的活性を有す) を生成せしむるに成功したり。

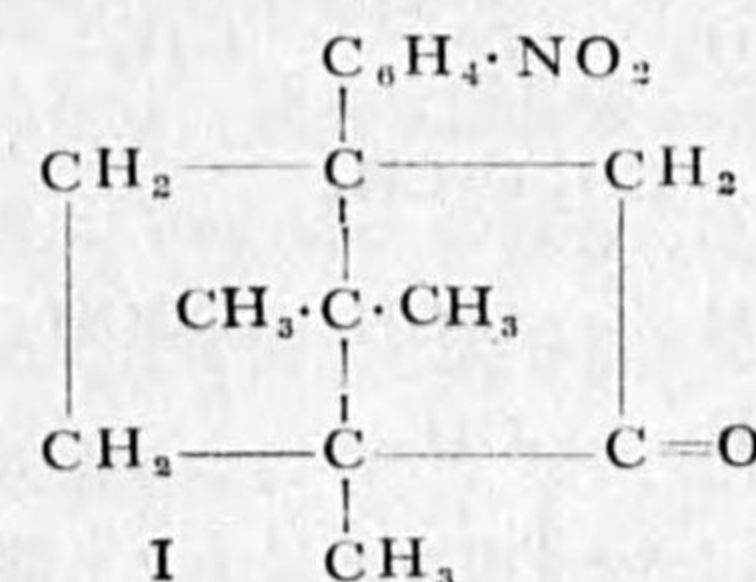
第 10 報 (A. 1933, 507, 37) は D-樟腦より L-樟腦への變成に際して認むる部分的ラセミ化の原因, 發生個所及び其の防止に就ての研究にして著者等は以前の報告に於て光學的活性の樟腦の變成は次の如く實現さるゝ事を示せり。

D-Campher → 2, 2-Dichlor-camphan → 1-Chlor-camphen-hydrochlorid → 4-Chlor-camphen → 4-Chlor-camphen-hydrat-trichloracetat → 4-Chlor-isobornyl-trichloracetat → 4-Chlor-isoborneol → 4-Chlor-campher → L-Campher.

上記の反應經過に於て 4-クロール・イソボルネオールより先づ Cl を遊離せしめたる後酸化しても目的を達せらる。之等の方法によりて樟腦を變成せしむる際常に 29~35.6% の部分的ラセミ化はれ光學的活性樟腦をその立體的對象に光學的收率 100% を以て導く問題は未解決のまゝ残されたり。著者等は本報告に於てその原因を検索し部分的ラセミ化の防止策を述べたり。著者等の研究に依れば上記反應行程中ラセミ化は主として 4-クロール・カンフエンより 4-クロール・イソボルニル・トリクロールアセタート製造中に起るものにしてしかも多くは 4-クロール・カンフエン・ヒドラート・トリクロールアセタートよりの轉位即ち Wagner-Meerwein 轉位に原因するを見出したり。仍て著者等は D-樟腦より L-樟腦への光學的收率 100% の變成を可能ならしむる爲 4-クロール・カンフエンに HBr を作用せしめ 4-クロール・カンフエン・ヒドロブロミドを経て純粹なる L, d-4-クロール・イソボルニル・ブロミドを生成せしめ此の Br を OH にて代入し L, d-4-クロール・イソボルネオールを得たり。此の L, d-4-クロール・イソボルネオールは既知の如くラセミ化する事無しに L-樟腦に導くを得るを以て茲に D-Campher → L-Campher 光學的收率 100% の目的を達したり。併し遺憾ながら物質的收率は多くの副反應の爲甚だ不良なりと述べたり。

從來 Reychler のカンフル・ズルフォン酸の SO₂H 基の位置は 6 或は 10 なりとされ Wedekind 及び其の共同研究者 (C. 1923, I, 1322) はズルフォクロ

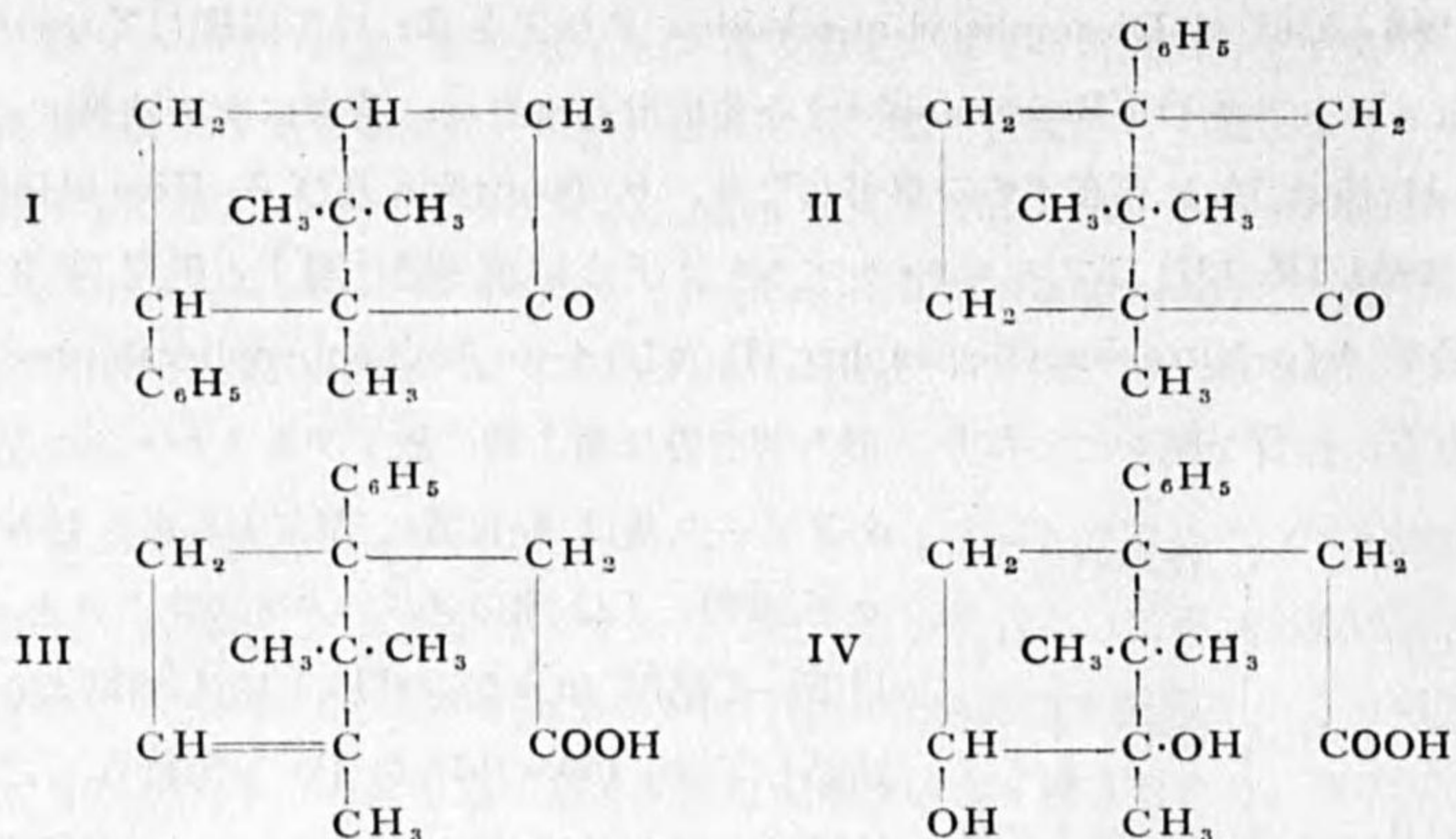
リドにより 10 なりと結論せり。J. D. Loudon (J. 1933, 823) は樟腦の水銀誘導體に關する研究の第 1 報として Reychler 酸の構造に就て論じたり。著者の研究は樟腦の水銀誘導體を製造し之に依つて此の問題を解決せんとするものにしてカンフル・ズルフォン酸より導かるゝカンフル・ズルフィン酸 (R·SO₂H) を酒精中に HgCl₂ と沸騰せしめ F. 166° の Campheryl-mercurichlorid 及び F. 255~256° の Dicampheryl-quecksilber とし之を Br にて處理して β-ブroom・カンフル (10-Bromcampher) を生成せしめたり。著者は此の結果により SO₂H 基の 10 に存在するを裏書したり。S. Nametkin 及び A. Kitschkin (J. pr. 1933, 136, 137) はフェニル・カンフル及びその誘導體に關する研究 (第 2 報) に於て 4-(p-Nitrophenyl)-campher (I) 及び 4-(p-Aminophenyl)-campher を造りその性質を明かにしたり。即ち著者等は第 1 報に於てフェニル・カンフル



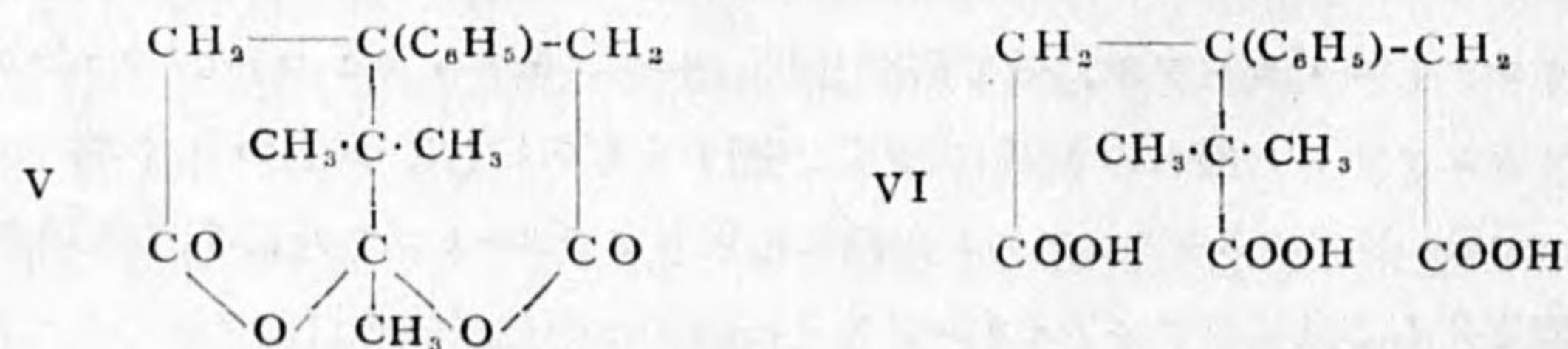
のフェニル基は 4-位置に存在する事を述べたるが本報にては此のフェニル・カンフルを -6° 以下にて硝酸 (d 1.5) を以て硝化し酒精より再結晶して F. 150~151° の (I) を得たり。之を KMnO₄ 酸化せば主として p-ニトロ安息香酸の外窒素含有化合物 (F. 155~157°) を得たり。

次に (I) を氷醋中に Zn を以て還元し硫酸鹽として精製し 4-(p-Aminophenyl)-campher-sulfat (水より再結晶して針狀 F. 144~144.5°) を得たり。此の物は酸性にて強赤色, 微酸性にて薔薇色を呈するが故に H⁺ の指示薬となりフェノールフタレイン程度の鋭敏度あり。ベンズイル誘導體は酒精より再結晶して針狀, F. 208~209° なり。此のアミノ化合物はジアゾ化し β-ナフトールと配偶せば明るき赤色染料を得又ジアゾ化したるものを CuSO₄ の存在にて分解し恐らく對應フェノールと思はるゝ結晶性沈澱 F. 122~124° を得たり。更に此フェノールをジアゾ化したるズルファン酸と配偶せしめ紅橙色々素を得たりと報告せり。Maria Brecht-Savelsberg 及び J. Buchkremer (B. 1933, 66, 1921) も亦フェニル・カンフルに就て研究せり。4-フェニル・カンフルのフェニル・イソカンフオロン酸への減成に就てと題するものにして前記の如く嘗て S. Nametkin はメチル・カンフエンの硝化に依りメチル・カンフルに對する構造式を確定すると共にフェニル・カンフエンに關する硝化實驗を行ひフェニル・カン

フルのフェニル基は J. Brecht 及び F. Goblet (J. pr. 1918, 98, 96) の述べたるが如く 6-位置 (I) にあらずして 4-フェニル・カンフルなりとせり。著者等は以前に 4-メチル・カンフルのメチル・イソカンフオロン酸への減成を行ひメチル基が 4-位置に存在するを証明したるが本報に於てはフェニル・カンフルより均齊なるフェニル・イソカンフオロン酸への減成を行ひフェニル基の 4-位置

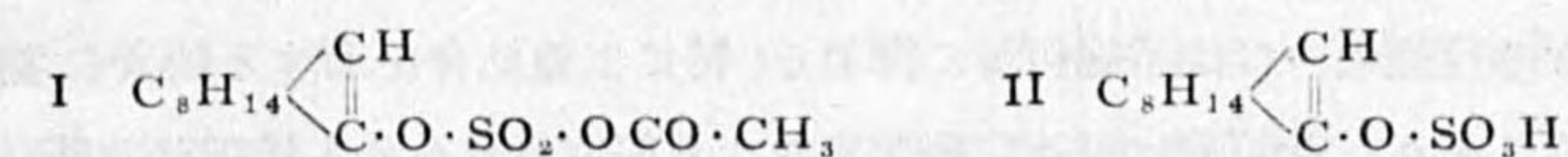


なるを確證せんじたり。4-メチル・カンフルのメチル・イソカンフオロン酸への減成は易く行はるゝも此方法をフェニル・カンフルに適用せんじして異常の困難に遭遇せり。著者等は先づフェニル・カンフルを製造しそのオキシムをベンゾール・ズルフォクロリド-ピリジン法にてフェニル- α -カンフオレン酸ニトリル (III: COOH の代りに CN) を爲し此ニトリルをアルカリにて鹼化してフェニル- α -カンフオレン酸 (III) を生成したり。此物は硝酸 (d 1.4) に對して安定なれど KMnO_4 により優秀なる収量にてフェニル・ジオキシ・ジヒドロ- α -カンフオレン酸 (IV) を得。次に此化合物よりフェニル・イソカンフオロン酸 (VI) を導かんじ結局オゾン作用せしめて目的を達したり。遊離の酸よりは微量の安息香酸を生ずる以外何等決定的の物を得ず然れどもフェニ



ル- α -カンフオレン酸メチルエステルを利用する時は O_3 によりメチル・イソケトカンフル酸デラクトンに對應するフェニル・イソケトカンフル酸デラクトン (V) を單離し得たり。之は Br 及びアルカリを以て C 原子に連結せる三鹽基酸、フェニル・イソカンフオロン酸 (VI) に導きたり。此際デラクトン (V) は (III) に O_3 を作用せしめて得る唯一の物にあらず以外に蜂蜜様結晶し難き物質の多量を得たり。著者等はこれにヒドロキシルアミンを作用せしめて二つのオキシム酸を得たりと云へり。かくの如くにしてフェニル・イソカンフオロン酸を導きフェニル・カンフルに對し (II) の式を與ふべき事を確證したり。

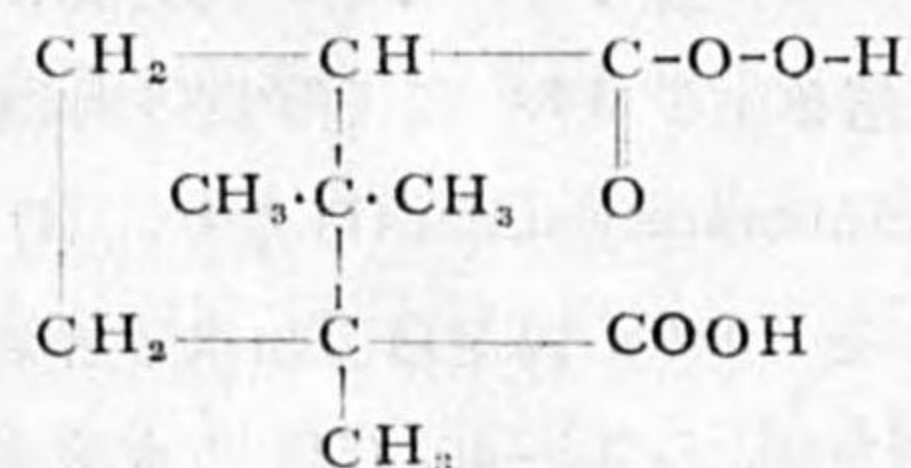
樟腦の誘導體に關する研究は Frèrejacque (C. r. 1933, 196, 1513) に依りても行はれたり。即ち著者は樟腦のアセチルズルファート及び酸性硫酸鹽に就ての研究を發表したり。1898年に Reyhler は樟腦を無水醋酸-硫酸にてズルフォン化し結晶性ズルフォン酸の他にケトン基を含まざる無定形の酸の生成を認めたり。著者は結晶酸を落したる母液に水を加へ沈澱を析出せしめたるに此沈澱は Reyhler の報告に反して純粹の樟腦より成らず酒精より分別結晶して2種の化合物より成るを認めたり。溶解性大なるものは柱状若くは綿状を爲す針状結晶にして F. 150° (約), Zp. 160° (約), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 29.1$ (アルコール溶液), 他のもは眞珠母様光輝ある葉状結晶にして約 F. 167° (分解) 光學的 不活性なり。何れも $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$ にして後者は前者のラセミ體なり。此2化合物は共に中性にして 100° にて易く加水分解され醋酸を生じ 140° にて少量の樟腦と H_2SO_4 を生ず、故に明かに d- 及び d, l-Campheracetylsulfat (I) なり。(I) の收率は樟腦使用量に對し 6~7% なり。d-(I) を 100° の湯を以て加水分解せば酸性 d-カンフル・ズルファート (II) を得、無定形, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 40$, (II) の水溶液を 100° に長く或は數時間 125° に加熱せば H_2SO_4 を遊離せず漸次右旋性とな



るべし、之は即ち (II) の異性化を示すものにして同様の異性化は d-(I) を冷酒精 KOH 溶液或は稀水溶性液にて 100° に於て鹼化する際にも起り分子は醋酸と $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 57.5$ (水溶液) なるズルフォン酸に分解され此ズルフォン酸は 150° にても加水分解されず。此ズルフォン酸は Reyhler の得たる結晶性酸とは一致するものにあらずと述べたり。

A. W. Ingersoll 及び S. H. Babcock (Am. Soc. 1933, 55, 341) はラセミ型 α -Bromcampher- π -Sulfosauem Ammonium の製造及び分解に就て研究したり。ラセミ型樟腦を 1 モルの Br と處理せば α -ブロームカンフル, α' -ブロームカンフル, α, α' -ジブロームカンフル 及び樟腦の混合物を生ず。此混合物を加熱せば α' -Br 化合物の大部分は α -Br 化合物となり稀アルカリ性酒精より -10° にて再結晶せしむるを得べし。ラセミ型 α -ブロームカンフルはクロールズルフォン酸にてズルフォン化せば理論量の 30~50% を以て α -ブロームカンフル- π -ズルフォン酸のアンモニア鹽を容易に得らる。此の鹽は簡単に得らる、 $(-)-\alpha$ -p-Tolyläthylamin (Ingersoll, Burns: C. 1933, I, 1287) と易く稀醋酸中にて結合し先づ B/A 型の鹽を析出す。

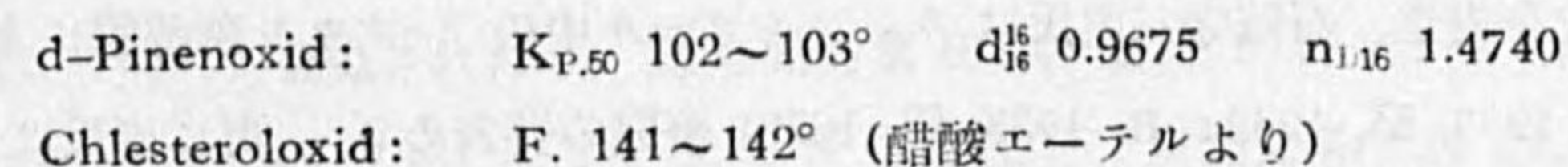
N. A. Milas 及び其の共同研究者等は有機性過酸化物に關する研究なる題下にその第 1 報及び第 2 報を發表したり。第 1 報 (N. A. Milas, A. McAlevy: Am. Soc. 1933, 55, 349) は樟腦酸列に於ける過酸化物に就ての研究にして無水樟腦酸は Na_2O_2 に依り圖の如き過酸化酸を生ず。そのメチルエステルは樟腦酸の第三級モノメチルエステルよりエステル酸クロリドに變化せしめ之をエステル過酸化物と爲し次に過酸化酸を生ぜしむ。第三級 C に連結せる此物の異性體なる過酸化酸はエステルより生成されず、第二級モノメチルエステルは



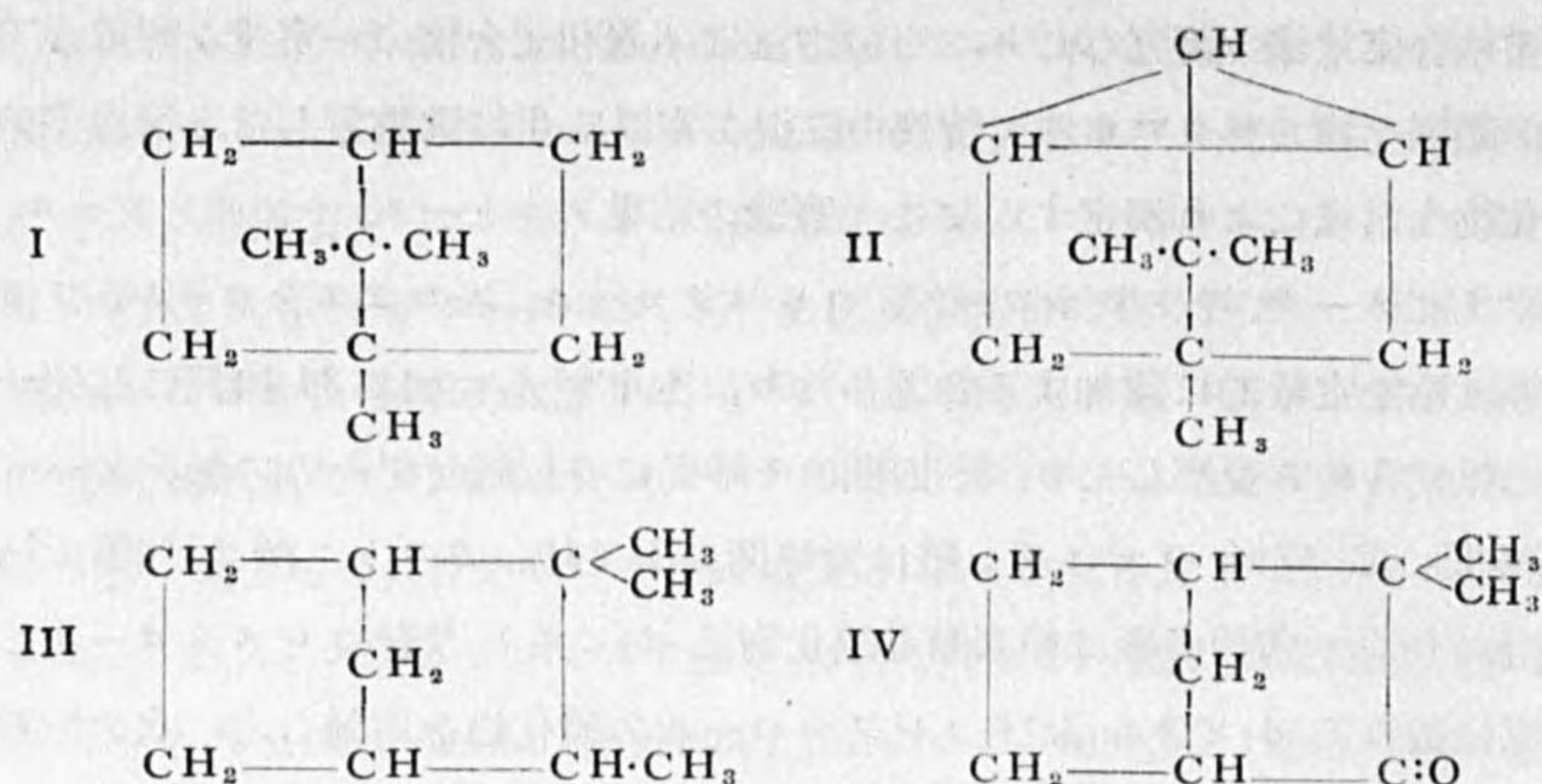
第三級エステル第二級酸鹽化物を生じ之より樟腦酸の第三級モノメチルエステルより得たると同様のエステル過酸化酸を得ればなり。第 2 報 (N. A. Milas, I. S. Cliff: Am. Soc. 1933, 55, 352) は二重結

合決定に Camphersäurepersäure を應用する研究にして元來有機性過酸化物の重要な反応の一つは不飽和基に對する、特に二重結合を有する物質に對する反応性にあり。此反應は種々の研究者により研究されたるも接近せる基に依つて常に支配さる、不飽和基の反応性のみならず過酸化物自身の活動性にも關聯するが故に統括さるゝに至らず。例へば焦性粘液酸過酸化物は Benzopersäure 或は樟腦酸過酸化物よりも易く反應し一方フタル酸過酸化物は殆ど反應せず。樟腦酸過酸化物は容易に入手する上そのクロロホルム溶液は Benzopersäure に比し遙に安定なり。著者等は此樟腦酸過酸化物を用ひて種々の物質の

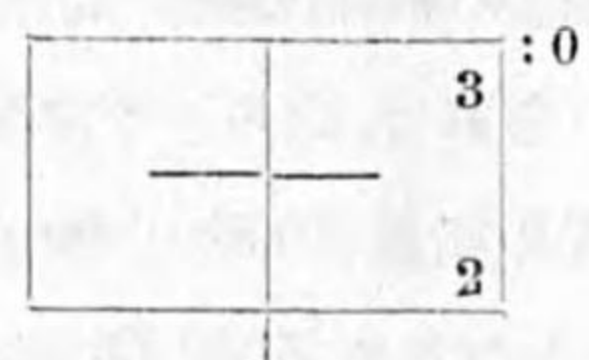
二重結合定量法を研究したり。その方法は不飽和化合物の一定量を秤量して過剰の過酸化物とクロロホルム溶液中に混じ室温に半時間放置したる後過剰の過酸化物を常法により滴定するなり。實驗の結果アネトール, イソサフロール, イソイデノール, チトロネロール, コレステロール, エルゴステロール, リモネン等は殆ど定量的に附加するを認めたり、ヘキサジエンは 34 時間にして一つの二重結合のみ反應したり、桂皮酸は 1 時間にて反應せずそのアルデヒドは 34 時間にて 57%, アビエチン酸は同時間にて 84%, クロトン酸 15% 等の結果を得たり。尙著者等は樟腦酸過酸化物と d-ピネン 及びコレステロールとの反應に依りて d-ピネン 及びコレステロールの酸化物を單離し之に次の恒數を與へたり。



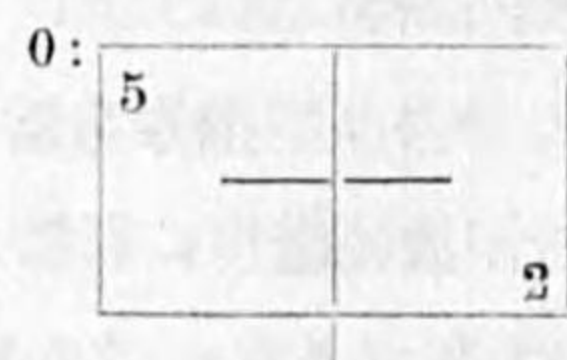
J. Pirsch (B. 1933, 66, 1694) は高き分子融點降下を有する有機化合物に就て次の如く述べたり。多數の双環性ヒドロ芳香屬化合物が高き分子融點降下を有する事實は既に報告せる所なるが之等の化合物は分子の立體的構造に於て總ての方向に略均等に發達し球形に近く従つて分子の表面積比較的小なり。之即ち融熱小なる、従つて分子融點降下の大なる一原因なりと考へらる。又之等の化合物の分子構造は割合に固定し例へば加熱に依り C 原子間の結合を軸として回轉若くは振動する事少く之亦融熱小なる一原因なるべし。今一つの原因として考へらるゝは炭素環の張力甚だ大なる事にして此推定を證明する事實として双環體カンファン (I) の分子融點降下は 29.5 なるが之と類似の構造を有する三環體トリチクレン (II) は其の構造により炭素環の張力頗る大なりと考へらるゝが同時に分子融點降下も大なり 35.9 なり。尙カンファンに接觸的水素添加を行ひて得たるイソカンファン (III) は從來既知の炭化水素中最大の分子融點降下を有し 44.5 なり。これと類似の構造を有するカンフエニロン (IV) の分子融點降下は特に大にして 64.0 なり。此ケトンは多少結合する物質例へばアルコール, ケトン, 酸等の溶劑として用ひられ又此カンフエニロンは融點低く 38° なるが故に溫度に影響され易き物質の微量 (0.5~0.9mg) を以て分子量を測定し得る便宜あり。之を製するにはカンファンを N_2O_5 にて酸化して得られ殊にニトロカンファンをアルカリを以て鹵化せば純粹なるものを得べし。



朝比奈泰彦, 石館守三兩氏はカンフェロール中の α -オキシ誘導體に就きて (藥學 1933, 53, 1232; B. 1933, 66, 1673) 研究の發表あり. 更に兩氏は d-エピ・カンフルに就きて (B. 1933, 66, 1913) の報文を發表したり. 著者等は d-5-オキソ・カンフルの誘導體に關する研究中偶然今迄未知の d-エピ・カンフルを導き得たり. d-5-オキソ・カンフルにシアン化水素を作用せしめオキシ・ニトリル化合物を生ぜしめ鹼化後二つのオキシ酸アミド (或はオキシ酸) に分離したり. 此二つのオキシ酸即ち α -及び β -5-オキシ・カンフル-5-カルボン酸より 5-オキシ・カンフル或は 2-オキシ・エピ・カンフル-(5) への分解は成功せざりしも遊離のケトン基を Wolff 法にてメチレン基に還元し α -及び β -5-オキシ・カンファン-5-カルボン酸を得更にクロム酸混合液を以て酸化してエピ・カンフルを得たり. 此エピ・カンフルは右旋光性なり. 著者等の得たる 5-オキソ・カンファンは次の模型圖の如く既知の 3-オキソ・カンファン (l-エピ・カンフル) と對象をなし従つて右旋光性ならざるべからず. 此 d-エピ・カンフルは無色粒狀の結晶 (石油エーテルより) にして [樟腦臭あり. F. 183~184° $[\alpha]_{D}^{20} + 50.0$ (アルコール溶液). 尙著者等はエピ・カンフルはボルニレン-2-ヒドロキサム酸



l-エピ・カンフル



d-エピ・カンフル

を経て反對の旋光性を有するカンフルに導き得るが故に著者等の方法に依り d-カンフルより d-エピ・カンフルを経て 100% 光學的活性を有する l-カンフルに達せしむる道を開くものなりと述べたり.

その他本邦に於ける樟腦系化合物の研究としては松井武平及び田村嘉行兩氏 (電化 1933, 1, 139) の樟腦酸イミドの電解的還元並に武内邦次郎及び佐橋佳一兩氏 (Sc. P. 1933, 22, 59) の Bredt 氏 5-オキソ・カンフルの生理的活性異性體に就ての研究あり又諸種樟腦酸誘導體の各種青蛙心臟條片に對する作用に就ては朝倉有多賀氏 (長崎醫會 1933, 11, 643) その研究成績を發表したり.

新化合物にして強心劑としての効力大なりとさるる 2, 5-ヂケト・カンファン・カルボン酸の製法並に之に關係ある特許數件は朝比奈泰彦外數氏に依つて出願され何れも登録されたり. 即ち特許第 102453 號は 2, 5-ヂケト・カンファン (p-オキソ・カンフル) に Na 或は K の存在下に炭酸瓦斯を導入し許特第 103159 號はモノ或はヂ・ブROOM・ヂケト・カンファンに Na, K 或は Mg の存在下に炭酸瓦斯を導入して 2, 5-ヂケト・カンファン・カルボン酸を製造する方法なり. 又特許第 102852 號は 2, 5-ヂケト・カンファン-3-カルボン酸又は其鹽類を水蒸氣蒸溜に附し炭酸基を脱去してアロ-p-オキソ・カンフルを製造する方法. 特許第 103160 號は粗製品よりアルカロイドの鹽類として析出せしめ酸を以て分解遊離せしむる 2, 5-ヂケト・カンファン・カルボン酸の精製法なり.

雜

精油の持續度研究の爲に Anisi, Aurantii, Bergamottæ, Carvi, Cassia, Citri, Eucalypti globuli, Fœniculi, Juniperi baccarum, Lavandulæ, Santali indicum, Mentha piperita, Pini Pumilionis 及び Rosmarini を 39 ヶ月間冷暗所にて壺に滿しコルク栓をなし放置したるに外觀, 香, J-Br-數, ともに變化せず, 即ち實際的には變化せずと見なし得る結果を得たり (L.W. Winkler: Pharm. Zentralhalle Deut. 1933, 74, 68). S. Palkin (Ind. Eng. Chem. 1933, 25, 95) は市販テレピン油の蒸溜操作中に於ける成分異同の傾向につき, W. Rehdern (D.P.Z. 1933, 13, 363) は化粧品としてのペクチンの利用を, 又 J. Augustin (Am. P.E. O. Rev. 1933, 28, 348) は化粧品に於けるラノリンの組成につき, H. Nicol (P. E.O.R. 1933, 24, 84) は土の匂ひは中に含まるる眞正菌, 放射狀菌及びバクテリ

アに依るものなるを述べたり。M.G. de Navarre, S. Ruszkowski (Am. P.E.O. Rev. 1933, 28, 16) は新化粧品原料たる海亀油 (Turtle-Oel) につき採取、精製及び應用を綜説的に述べたり。市場にある油の大部分は Green atlantic turtle 及び Pacific turtle にして何れも脂肪部分又は肝臓より時には卵より抽出す。市販品の恒数を測定したるに次の如く廣範圍に亘りたり。凝固點 液狀 \sim 26°, V. Z. 93 \sim 221, d 0.9006 \sim 0.9250, n 1.4521 \sim 1.4737, 沃素價 85 \sim 170。アメリカにては多量にクリーム製造に應用されつつあり、その貴重さるる點はビタミン含有にあり、世上廣告の如くホルモン化粧品としての價値は少しき。

A. Gandini (G. 1933, 63, 9) は酸素を用ひてノーリット活性炭の酸化作用に就き研究を行ひたるにヒドロキノンにては先づ速にキノヒドロロンに酸化され次に緩かにキノンとなり、チモ・ヒドロキノンにても同様にチモ・キノヒドロロンを経てチモキノンとなるもともに酸化反應は完全なるを知りたり。又ブツコ・カンフルにては α -イソプロピル- γ -アセチル-n-酪酸を生成するを認め此場合はオゾン酸化に於るに同じ経過を取るを報告したり。

香 料 商 況

概況

昭和8年に於ける吾國産業界の跡を顧みるに正に一大跳躍時代とも言ふべく本邦産業發達史に一エボックを作り得たり。之れ固よりインフレーションによる國內景氣の振興、爲替安による輸出の好調、輸入の防遏等も一因なるもその主因としては滿洲事變以來日本國民の民族的優秀性の自覺にして従來の模倣追隨が發明自立に代り積極的進出の國民的意氣が旺盛となり、内にありては微溫的なる國產愛用より進んで國產必須となり外に對しては粗惡廉價が優良廉價に變じ“Made in Japan”の聲は世界の津々浦々にまで亘り日本商品の洪水は世界各國の關稅障壁を突破し各國産業界に大混亂を捲き起すに到れり。而してその結果各國に於て或はブロック經濟の確立を叫ばれ進んで通商條約の廢棄となり又は禁止的高率關稅の賦課となりて今や世界を擧げて如何にして日本商品を驅逐するかその奔命に疲るるの情況に一變し來れり。

之を香料界に就て見るに天然香料に恵まれざる吾國に於ては人造香料の擡頭は當然にして昭和8年に於ける本邦人造香料工業の進歩發達も實に目覺ましきものあり新製品の市場に見えたるは枚舉に遑なき程にしてムスクキシロール、クマリン、ワニリン等の三大人造香料を始め其他 醋酸エステル、アルデヒド系のものは雜多にして皆何れも輸入品に對抗し所謂自給自足の域に達したるのみならず中には更に進んで海外市場に登場し外國品と角逐するまでに及びし事は洵に本邦香料工業の一大進歩を語るものにして同慶至極と言はざるべからず。而して茲に特筆すべきは本邦二大天然香料として世界的商品たる薄荷、樟腦の内樟腦副産油より得らるる人造香料工業の進歩は一段と精彩を放ち前記のワニリンを始めサフロール、ヘリオトロピン、テルピネオール、ユーカリ油、龍腦、醋酸リナロール、リナロール、人造レモンガラス油、人造バイオレット等數多の製品は國內自給自足は固より進んで國際市場に於て大進展をなし正に空前の盛況を見たり。

輸入香料

香料としての輸入は主として天然品にして人造香料は國産品の進出により漸

減の傾向にあり、主なる天然香料及び人造香料の輸入数量及び金額を見るに昭和7年(1月より12月に至る)に於ける大蔵省關稅課の調査に據れば次の如し。

ア	ニ	ス	10,372斤	15,368円	
ベル	ガ	モ	6,803	50,678	9
ボ	ア	ヅ	1,866	5,513	
カ	ナ	ン	1,190	3,916	
カ	シ	ア	47,743	79,383	2
シ	ダ	ウ	28,225	33,071	
シ	ン	ナ	2,909	5,097	
チ	ト	ロ	120,260	204,503	2
ク	ロ	ー	16,097	60,719	
ユ	ー	カ	5,431	5,093	
ゲ	ラ	ニ	16,422	204,283	2573
ラ	ベ	ン	39,399	252,740	1
レ	モ	ン	51,183	189,690	2
レ	モ	ン	27,407	40,720	
オ	レ	ン	18,946	107,867	1
バ	ツ	チ	7,096	52,366	
ブ	チ	グ	11,334	37,004	
ロ	ズ	マ	3,268	5,033	
サ	ン	ダ	50,439	894,343	18
ス	バ	イ	1,312	2,302	
イ	ラ	ン	574	25,491	
ア	ネ	ト	1,833	5,041	
サ	リ	チ	7,283	10,314	
醋	酸	ベ	41,759	34,378	
ベ	ン	ジ	52,782	40,612	
肉	桂	ア	3,967	4,031	
ク	マ	リ	12,186	50,501	
ゲ	ラ	ニ	166	696	
ヘ	リ	オ	258	776	
ヨ	ノ	ー	1,468	9,601	
醋	酸	リ	825	3,799	
サ	リ	チ	46,753	43,630	
キ	シ	ロ	13,790	46,777	
ケ	ト	ン	1,069	15,331	
ア	ム	ブ	7,335	97,688	
フ	エ	ニ	2,783	11,624	
テ	ル	ビ	6,820	4,262	
ワ	ニ	リ	3,391	34,269	

次に昭和8年度(1月より12月に至る)の横濱、大阪及び神戸三税關に於ける主なる輸入香料類の数量及び金額は次の如し。

ベル	ガ	モ	10,510斤	74,089円
ボ	ア	ヅ	163	984
チ	ト	ロ	168,558	353,881
ク	ロ	ー	18,965	78,760
ユ	ー	カ	1,000	1,360
ゲ	ラ	ニ	19,005	308,856
ラ	ベ	ン	28,634	200,247
レ	モ	ン	12,791	29,125
ブ	チ	グ	17,420	66,738
ロ	ズ	マ	4,231	6,803
ゲ	ラ	ニ	72	484
ヘ	リ	オ	168	654
ワ	ニ	リ	3,090	49,113

次に前記輸入香料の内主なるもの、市價推移を見るに

アニス 産地支那に於ける政情不安と銀高のため廻荷不圓滑を豫想され年初思惑的の買進みもありて幾分昂騰氣味にありしも新需要の途なきため相場は變化なく保合裡に終始せり。 國內相場 100斤 ¥150.00~180.00 (1ヶ年間の最低最高を示す以下同じ) 倫敦現物每封度 1/7d~1/10d (1ヶ年間の最低最高以下同じ)。

ベルガモット 産地伊太利の氣候順調による豊作のため6月頃一時相場下落したるも10月頃より漸次回復氣味となり。 國內相場 1斤 ¥12.50~15.00 倫敦現物 5/-d~7/9d。

カシア 相場の推移はアニスに均しく見るべき變化なく保合へり。 國內相場 1斤 ¥5.00~6.00 倫敦現物 3/7d~3/8d。

シダーウッド 前年度より相當量持越されたるため問屋筋の強腰により市價は不動状態なりしも弗爲替不安定のため本國相場高低常なく其後の買付進まざるにより漸次品薄氣味となり相場も漸次上向きとなり。 國內相場 封度 ¥1.10~1.25 倫敦現物 1/6½d~2/1d。

チトロネラ 5,6月頃より産地ジャバの收穫豫想3割餘の増産を報ぜられたるため相場は崩落一途となり加へて安値思惑買もありて着荷豫想外に多く10

月頃には近年に見ざる安値となれり。国内相場 賤 ¥ 2.30~5.00 倫敦現物ジャバ物 1/10d~2/11d セイロン物 1/6½d~2/1d 最近5ヶ年間のジャバより輸出数量次の如く昭和8年度は断然大量を示せり。1933: 1515噸, 1932: 991噸, 1931: 885噸, 1930: 815噸, 1929: 850噸。

クローブ 配合調香技術の進歩は漸次本品の需要を高め来りマダカスカル及びザンヂバル等の優良品喜ばれ輸入漸増の傾向にあり。国内相場 賤 ¥ 8.00~10.00 倫敦現物 3/3d~3/9d。

グラニウム アフリカ物は3割餘の減収を報ぜられたるため幾分値上り氣味にありしもブルボン物は相當の輸出を見たるを以て相場には大なる變動を見ず。国内相場 賤 ¥ 30.00~35.00 倫敦現物ブルボン物 21/-d~25/-d, アフリカ物 23/6d~25/-d 最近5ヶ年間のブルボンの輸出量を示せば次の如し。1933: 79噸, 1932: 73噸, 1931: 83噸, 1930: 72噸, 1929: 81噸。

ラベンダー (フランス 38~40%) 産地前年度持越品相當量のため年初安値保合にありしも收穫期に入り雨量關係にて原草の成長悪く得量の低下に工賃高のため6月頃より急騰を報じ10月頃に於ては本國相場は年初に比し大凡倍價に暴騰せり。国内相場は 賤 ¥ 15.00~19.00 倫敦現物 8/3d~18/-d。

レモンガラス (コーチン 75%) 産地印度に於ける作柄不作のため大減収を報ぜられたために夏頃より相場昂騰し年末に於ては唱値年初に比し大凡倍價に達し輸入は凡て見送られ極度の品薄状態となれり。国内相場 賤 ¥ 4.40~8.00 倫敦現物 2/1¼d~4/-d。

レモン (シシリアン) 主としてエッセンス原料として伊太利より輸入さる。國內市場狹隘なるため相場は變化少し。国内相場 賤 ¥ 8.00 見當倫敦現物 3/6d~5/9d。

パッチユリ (シンガポール) 原産地平靜のため沈靜裡に推移しつゝ、ありしも10月頃より幾分需要見るべきものあり品薄と共にや、高値唱へられたり。国内相場 賤 ¥ 11.00~14.00 倫敦現物 7/-d~8/9d。

プチグレン 産地南米パラグワイの政情不安のため出廻り困難となり一時品薄の關係にて急騰せるも産地安定と共に漸次平靜となれり。国内相場 賤 ¥ 6.50~9.00 倫敦現物 3/8d~5/3d。

ロズマリン 輸入數量に於て見るべきものなきため相場は單に唱値に過ぎ

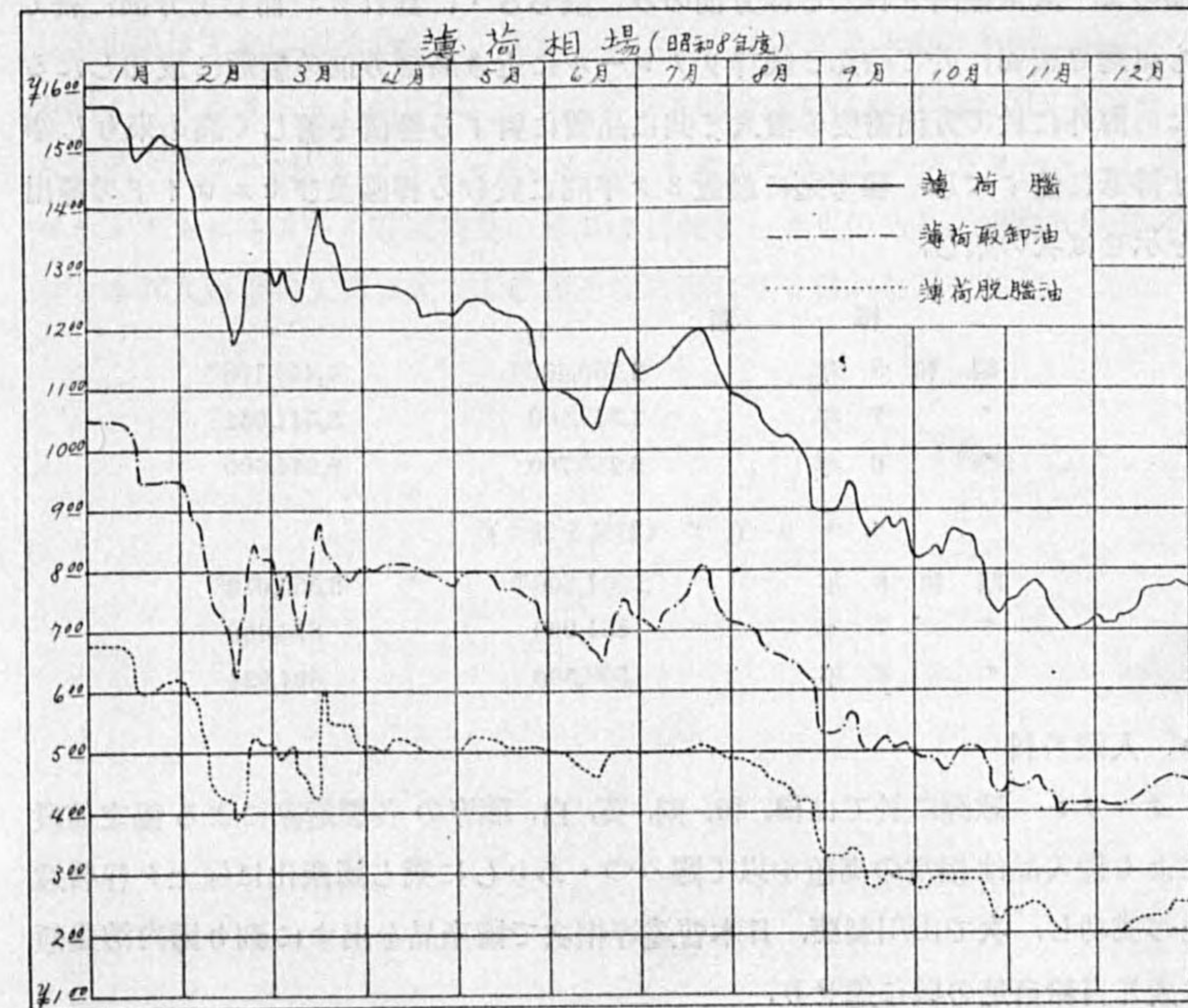
ず。国内相場 賤 ¥ 4.00 見當倫敦現物 1/6d~1/10½d。

サンダルウッド (マイソール) 輸入の大部分は醫藥用にして香料用としては見るべきものなし。国内相場 賤 ¥ 40.00 見當, 倫敦現物 20/-d~25/-d。

國産香料

1. 天然香料

薄荷 前年度の大凶作の影響を受け年初製品組相場 ¥ 22.50 見當の高値唱へられたるも2月には ¥ 15.50 見當まで暴落し3月仕手關係もあり一時 ¥ 20.00 まで反騰したるも爾後海外需要不振のため漸落一途を辿り收穫期に入り北海道7000駄、三備30萬斤に近年未曾有の大豊作を豫想されたるため投機熱沸騰し11月に於ては組9圓まで暴落しその底止圖られざりしも12月に入り幾分引返し組10圓見當にて持越されたり。この間海外輸出にありては安値を爲替安の二重奏により大いに振ひ就中腦に於ては近年稀なる大量輸出を見たり。大藏省統計の最近3ヶ年間の輸出數量及び金額を示せば次の如し。



薄 荷 腦			
昭 和	8 年	530,848斤	5,283,983円
"	7 年	428,405	3,689,621
"	6 年	370,313	2,984,283
薄 荷 油			
昭 和	8 年	521,771斤	2,006,755円
"	7 年	542,478	1,259,894
"	6 年	355,501	857,775

樟腦及び同副産物 永年の世界的不況のため賣行不振に悩みし樟腦も昭和8年に入り内外の經濟的情勢の變化に遭ひ賣行著しく増進するに到り粗製及び精製樟腦の輸出増進と國內セルロイド工業の好況による樟腦需要の急増はさしもの大量在庫も遂に一掃さるゝに到り反つて供給不足の状態にまで一變せり。之と共に副産油方面に於ても國內工業の著しき發達により赤白油藍色油等は總て國內に於て消化され就中人造香料原料として消費さるゝ數量は著しく増大し原油のまゝ大量輸出されたるは芳油のみに限らるゝに到れり。而して芳油に於ても臺灣專賣局に於て殆んど純粹リナロールに近き高級芳油の製造に成功したるため海外に於て芳油需要の増大と共に品質に對する聲價を著しく高め來りし事は特筆に値すべし。参考迄に最近3ヶ年間に於ける樟腦及びセルロイドの輸出を示せば次の如し、

樟 腦			
昭 和	8 年	2,760,400斤	4,445,108円
"	7 年	2,349,200	3,541,042
"	6 年	2,255,700	2,944,609
セルロイド (製品を除く)			
昭 和	8 年	2,201,300斤	2,363,013円
"	7 年	851,900	876,482
"	6 年	508,300	504,934

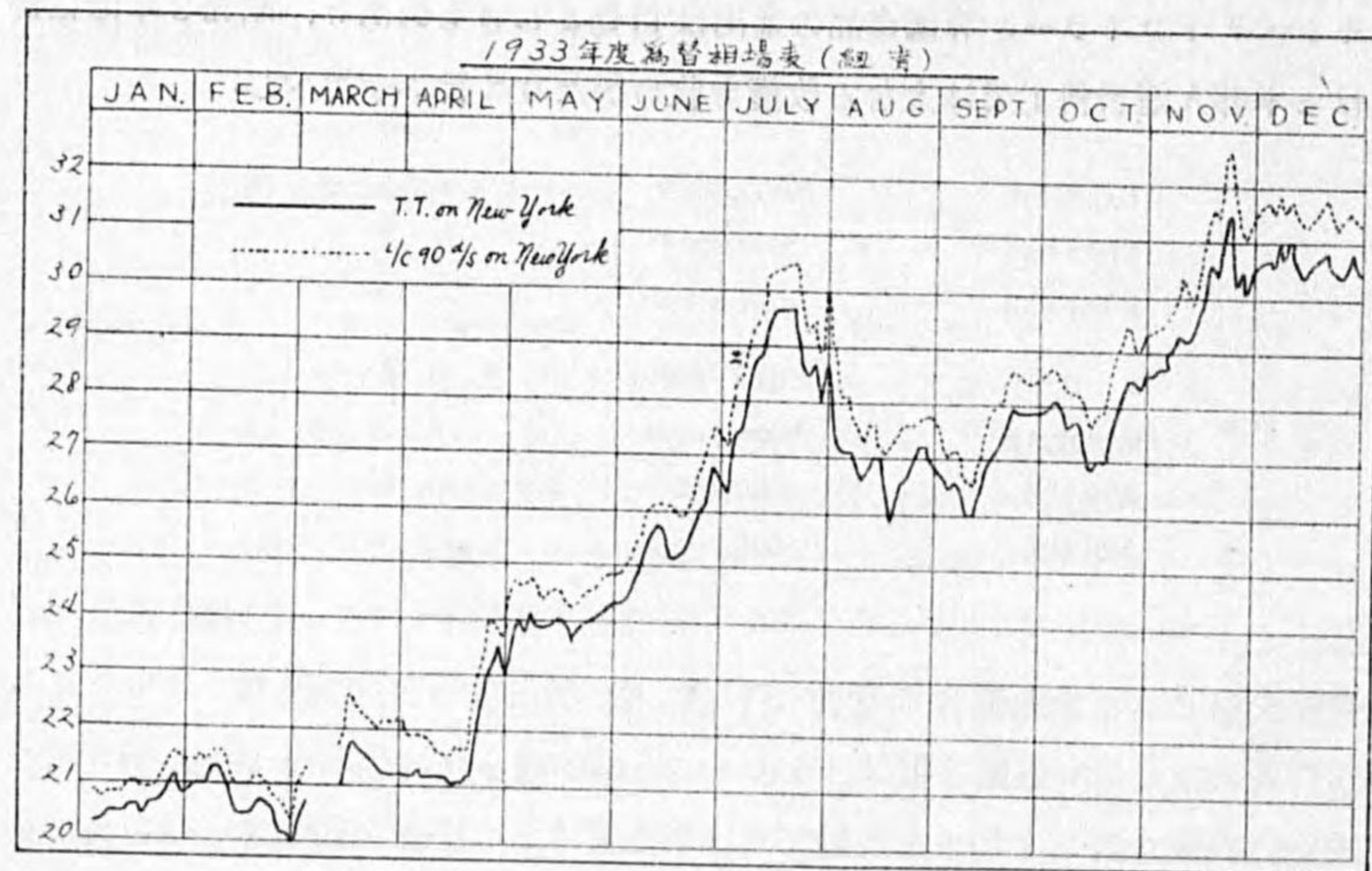
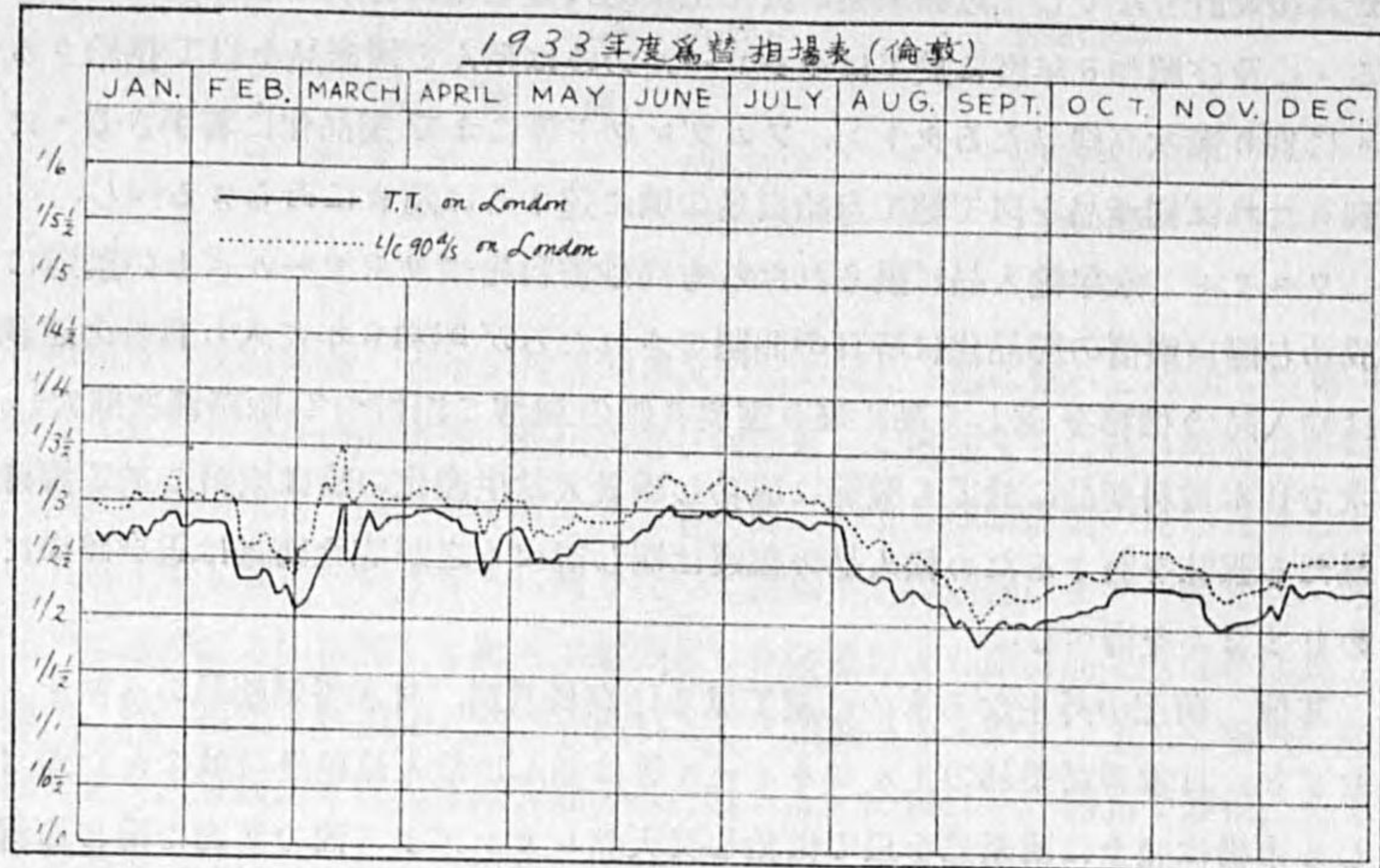
ロ. 人造香料

クマリン 歐洲に於ては佛, 和, 獨, 英, 白, 瑞等の各製造家による協定値段により輸入品は相當の高値を以て臨みつゝ、ありしに乘じ國産化に保土ヶ谷曹達先づ成功し、次で山川製藥, 日本曹達等相次で國産品を出すに到り國內消費額は大凡自給自足の域に達せり。

ムスク この國産化に就ては豫て大阪市立工業研究所に於て研究成功したるが其後幾許もなくして近藤製藥に於て工業的大量生産に着手し製品漸次改善さるゝに及び昭和8年度に於てはキシロールのみは殆んど國産品を以て供給さるゝに到り漸次高級品たるケトン, アムブレッド等にまで製品化に着手さるゝに到りたれば國産品を以て總て自給自足の域に達するは遠きにあらざるべし。

ワニリン 永年輸入品に限られたるも高砂香料先づサフロールよりの製造に成功し優良廉價の製品化は時日の問題とされたるが昭和8年に入り爲替の逆調は輸入品の價格を著しく高め來り需要者側の覺醒と相俟つて販路漸次擴大し、次で日本香料藥品に於ても製造に成功し兩者大量生産化の暁は原料に於て國産品たる強味を有するため輸入品の驅逐は期し得べく之が完全防遏は近き將來にありと言ふを得べし。

其他 前記の外主なるものに就て見るに高砂香料, 日本香料藥品のヘリオトロピン, 日本香料藥品のテルピネオール等は殆んど輸入品絶無の域にまで達せしめ市場は完全に國産品を以て供給し又天然レモンガラス油の暴騰に乘じ臺灣芳油よりするヨノーンの合成, レモンガラス油合成行はれ其他醋酸リナロール, 人造ラベンダー油, ゲラニオール, イソオイゲノール, チトロネロール, ヒドロキシ・チトロネロール等國産品の進出は目覺ましきものあり, 昭和8年度に於ける本邦人造香料工業は大なる收穫を收め得たりと言ふを得べし。



昭和8年度内外政治經濟重要日記抄録

- | | |
|--------|--|
| 月 日 | |
| 1. 9. | 世界經濟會議準備委員會開かる同席上イギリス委員は戰債解決までイギリスは金本位に復歸せざる旨宣明. |
| 1. 30. | 獨逸ヒットラー内閣成立. |
| 1. 31. | フランス, ダラディニ内閣成立. |
| 2. 1. | 大藏省發表8年度新規公債發行豫定額98800餘萬圓. |
| 2. 1. | ドイツ議會解散. |
| 2. 2. | 大藏省發表8年度米國債總額79億餘圓と推定. |
| 2. 9. | 支那國民政府廢兩改元を3月1日より實施と決定. |
| 2. 13. | 國際聯盟惡化により各市場一齊崩落. |
| 3. 1. | アメリカ金融恐慌各州に擴大. |
| 3. 4. | アメリカ合衆國ルーズベルト氏大統領に就任. |
| 3. 4. | 全米銀行モラトリウム斷行外國爲替取引休止状態となる. |
| 3. 5. | ルーズベルト大統領金輸出一時禁止全國銀行休業宣言. |
| 3. 6. | ドイツ總選舉政府黨(ナチス)大勝. |
| 3. 8. | 内地爲替市場は對米を除き開市. |
| 3. 10. | 支那國民政府銀元本位制實施. |
| 3. 13. | 米國聯銀加盟銀行開業. |
| 3. 13. | ニューヨーク爲替市場再開對英3弗43仙, 對日ノミナル22弗. |
| 3. 14. | 内地爲替市場對米爲替再開. |
| 3. 21. | ルーズベルト大統領6月15日滿期の各國對米戰債支拂延期に應ぜざる旨聲明. |
| 3. 21. | フランス爲替關稅1割5分を2割5分に引上實施. |
| 3. 23. | ドイツ議會全權委任法を可決し國粹社會黨の獨裁權掌握成る. |
| 3. 27. | 國際聯盟脫退正式に通牒發表. |
| 3. 31. | イギリス政府英露新通商協定協議取止を決定英露關係重大化する. |
| 4. 4. | イギリス政府サヴェート商品輸入禁止法案を議會に提出. |
| 4. 5. | 米國大統領令を以て特許制度の下に金禁輸緩和公布. |
| 4. 11. | インド政府日印通商條約廢棄聲明. |
| 4. 19. | ルーズベルト大統領金輸出絕對禁止を聲明. |
| 4. 21. | 佛, 蘭, 白三國金本位維持聲明. |
| 4. 28. | 米國大統領に平價切下げ權を附與する案, 農業救濟法案及び大インフレ案上院通過. |
| 5. 1. | 大藏省外國爲替管理法實施. |

- 月 日
- 5. 3. ドイツ、ヒットラー政府産業家聯盟を直接聯邦政府の統制下に歸屬。
- 5. 12. 米國インフレ四法案大統領署名成立。
- 5. 15. 日支五惠稅率協定は滿期廢止。
- 5. 22. 支那國民政府新輸入關稅率實施對支貿易大打擊豫想さる。
- 5. 24. 國際經濟會議日米豫備會商開始。
- 5. 31. 日支停戰協定調印。
- 6. 4. 米支間五千萬弗借款成立。
- 6. 5. 米國金本位離脫法公布實施。
- 6. 8. ドイツ政府一般的モラトリウムを7月1日より實施宣言。
- 6. 12. 國際經濟會議開催。
- 7. 22. 米國、メキシコ、ペルー、ボリツビア、カナダ、スペイン、インド、支那、濠洲の9ヶ國銀協定成立。
- 7. 27. 國際經濟會議無期休會となり事實上失敗に終り各國孤立經濟政策乃至經濟ブロック結成を刺激す。
- 7. 27. 關東軍司令官兼關東長官駐滿全權大使武藤元師薨去。
- 7. 28. 同上菱刈大將親任。
- 8. 17. 三四、山口、鴻池三大銀行合併決定。
- 8. 25. 支那國民政府は外國貨物原產地標記條例を9月1日より實施決定海關より正式發表。
- 8. 26. 國際小麥協定成立。
- 9. 1. 倫敦金塊市場金塊相場オンス100志8片半空前の高値。
- 9. 14. 外相更迭廣田弘毅氏親任。
- 9. 25. 日印シムラ會商開始。
- 10. 14. ドイツ政府國際聯盟及び軍縮會議脫退聲明。
- 10. 24. フランス、ダラディユ内閣總辭職。
- 10. 26. フランス、サロー内閣成立。
- 11. 16. 米國サ聯邦を承認。
- 11. 20. 支那福建獨立政府政權成立。
- 11. 24. フランス、サロー内閣總辭職後繼内閣ショータン。
- 12. 9. 三和銀行開業。
- 12. 22. 印度關稅改正吾國對印輸出品中雜貨大打擊を豫想さる。

編輯後記

◎本年報發刊の議は随分以前から提案されて居たが愈實現する運びとなりその計畫が發表されたのは本年の一月も餘日 2, 3日云ふ頃であつた。それから三月末日迄約 2ヶ月の間原報の蒐集に、翻譯に、抄録に、整理に可なり多忙の日を送つた。何分社務の餘暇を削いて少人數の仕事であるから思ふ様に撓らずその上「龜の甲」等には印刷所も不馴の事にて以外の日數を食ひ櫻花爛漫の候を期して發行する豫定が延びて新緑を點綴するバラソルの色鮮な初夏となつてしまつた。併し幸ひに御覽の通り相當纏つた年報を香料界に送る事が出来たのは限り無き喜びである。

◎「本邦香料化學研究業績抄録」の章には昨年度本邦にて發表された報文を相當詳細に亙つて抄録し或程度迄その實驗内容を窺知し得る様に勉めた。「1933年度に於ける香料化學の進歩」の章には大凡過去 1ヶ年間に發表された世界各國に於ける研究報文を抄録し之れを適當に配列して世界香料化學の現状並に推移を明かにし今後その動向を知るに役立たしめ様とした。但し本章中の本邦關係抄録は前章との重複を避けその題目を記載するに止めた又テルペン系及び樟腦系化合物は特に獨立した項を設け閱覽に便ならしめた。尙最後に「香料商況」の章を附加して香料界の經濟事情を顧み殊に本書に關心を持たれる化學者諸士に商況の一端を紹介せんを企てた。

◎世界各國で發表された香料化學關係の報文を研究者の所屬國別に分類するに各國々で行はれて居る研究の趨勢を知る事が出来て面白いと思はれるが報文蒐集の難易に依り數ヶ國に偏る不便がある。今「1933年度に於ける香料化學の進歩」の章に抄録された報文に基きその分類法により大別して見るに次の様である(但し特許に關するものは便宜上除外した)。

	精油	分析	鎖狀	環狀	テルペン	樟腦	雜	計
日	13	1	—	7	3	7	—	31
英	4	1	—	4	6	1	—	16
米	7	2	2	9	2	4	3	29
獨	1	3	1	6	5	3	2	21
佛	3	6	1	2	5	1	—	18
伊	1	1	—	1	—	—	1	4
埃	1	—	1	2	—	1	—	5

	精油	分析	鎖状	環状	テルペン	樟腦	雜	計
露	—	—	—	1	3	2	—	6
芬	—	—	—	1	1	2	—	4
甸	—	1	—	—	—	—	—	1
和	—	1	—	—	—	—	—	1
瑞	—	—	—	4	5	—	—	9
西	—	—	—	1	—	—	—	1
阿	3	—	—	—	—	—	—	3
南米	4	—	—	—	—	—	—	4
印	4	—	—	—	—	—	—	4
濠	1	—	—	—	—	—	—	1
計	42	16	5	38	30	21	6	

◎編輯陣容も漸く整備して来たから次号よりは発行日を出来るだけ早め度いと思ふ。尤も外國雑誌の十二月號が全部到着するのは二月になるのでそれから馬力をかけても三月發行に云ふ事にならうが遅くとも春の學會開催期迄には是非とも刊行の豫定である。又内容に於てもその性質上完全を願ひ最善を盡したが發行を急いだので不備の點が多く杜撰の責は免れない。今後號を追ふて完璧を期し度いと思ふので諸賢の御援助に御忠言を切望する。特に遺漏無き抄録は周到なる原報の蒐集に依つて達せられるのであるから貴重なる報文の御寄贈をお願いする次第である。

◎沙漠のオアシスに云ふ譯では無いが一種の緩衝地帯にして次号からはもつと寫真版を挿入してゆき度いと思ふ。就ては御所藏の珍しい植物なり香料工場なりの寫真を拜借願へれば幸ひである。尙その外に將來編輯に餘裕が出来れば1933年度以前に溯つて抄録して見度い希望も持つて居る。勿論之れは余りに大きい仕事で空想に終るかも知れないが我等の理想にして發表する事を許して頂き度い。

◎兎に角此の種の抄録年報の編纂は目に見えない犠牲と苦心を要する相當厄介な仕事である。併し我等の船は既に港を離れた。幸ひ乗組員は何れも新進氣鋭の士であるから萬難を排しても此の航海を繼續して行く考へである。切に御鞭撻を乞ふ。

終りに本年報の編輯は當社研究部員を中心としその他職員諸氏の助力に依つて成れるものである。創刊號の發行を見るに當り茲に附記してその絶大の努力に報い度いと思ふ。(木村記)

昭和九年五月三十日印刷

昭和九年六月一日發行 5.30

兵庫縣武庫郡魚崎町横屋字川井二三四番地

編輯兼發行人 伊 藤 修 造

神戸市神戸區江戸町一〇二

印刷人 田 中 守 一

神戸市神戸區江戸町一〇二

印刷所 田中印刷出版株式會社

神戸市葦合區脇濱町三丁目二十八番地

發行所 日本香料藥品株式會社

電話葺合 { 一七七一番・二二三四番
四六六三番

非 賣 品

製 造 品 目

國 産 香 料

~~~~ 樟 腦 副 産 油 系 ~~~~

|   |   |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|---|---|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| ユ | サ | 人 | ユ  | ボ  | サ  | ヘ  | ワ  | イ  | タ  | リ  | リ  | ヨ  |
| ッ | 工 | 工 | ー  | ル  | フ  | リ  | ニ  | ソ  | ー  | ナ  | ナ  | ノ  |
| カ | レ | モ | カ  | ネ  | ロ  | オ  | ニ  | オ  | ビ  | ロ  | ル  | ノ  |
| リ | フ | ン | リ  | オ  | ー  | ト  | ロ  | イ  | ネ  | ー  | ル  | ノ  |
| 油 | ラ | グ | ブ  | ー  | ロ  | ロ  | ピ  | ゲ  | オ  | セ  | ル  | ノ  |
| 油 | ス | ラ | ト  | ー  | ー  | ー  | ン  | ノ  | ー  | テ  | ト  | ノ  |
| 油 | ス | ス | ール | ール | ール | ール | ール | ール | ール | ール | ール | ール |

~~~~ 薄 荷 油 系 ~~~~

| | | |
|---|---|---|
| メ | 薄 | 精 |
| ン | 荷 | 製 |
| ト | 白 | 薄 |
| ー | 油 | 荷 |
| ン | | 腦 |
| 油 | | |

日本香料薬品株式会社

14. 5-358



1200501216521

14.5

58

終