精製ピラミドンは白色絹糸状の光輝ある結晶にして百八度に於て熔解し水、アルコール及びフォルマリン等には容易に溶解するもエーテル、リグロイン等には難溶性なり其得量理論数の八十——八十五%に相當す、今左に此際行はるゝ式を示さん、

此のメチリレンを行ふに當りアミドアンチピリンの約半量は加熱作用を與へたる後アンモニウム鹽類となりて存在するものなるが故にアルカリを加へて中和しベンツォールを以て處理する際其の水溶液中に溶存するものとす、故に此の中より更にピラミドンを得んとするには三十%のアルカリ液を加へて二十四時間百——百四十度に加熱するか或は同量の醋酸曹達の水溶液と共に百五十——百六度に加熱して再びベンツォールを以て處理するものとす、

今や市場に於ける、各藥品は常に一定の價格を保たず従つて又此の暴騰の價格を以ては、確たる、製品の計算をなす能はず然れども各原料をして自家の製品に待つときは、此の兩醫療藥品の製造價格は現時に於る相場よりも遙かに安價に製出し得る事明なり、

○石油の固形成分 (Chem. Ztg. 1915, Nr 93 581—583 所載)

Prof. Dr. J. Marcusson 著

緒 方 章 譯

粗製石油中に液狀成分と共に一部は溶解し一部は微細に浮遊せる固形成分の多量に含有せらるゝ事は既知の事實にして此は石油の應用上頗る重要な關係を有するものなり今此等物質を大別して含酸素化合物及炭化水素となし此二簇に就て逐次に其組成及性狀を説明せむとす石油の液狀成分に就ては既に Chem-Ztg. 1911, s. 729 u. 1913, S. 532 u. 550 に記載あれば是れを畧す

含酸素石油成分 (Dr. A. Wagner 實驗)

石油は其種類の異なるに従て含酸素成分の含量にも相違あり、其最も多量を含有せるものは一般に第一期層中に發見せらるゝ粗石油にて獨逸のベッヘルブロン Pechelbronn 及ウイッヒ Wietze ルーニアのブステナリ Bustenari メキシコのミナチトラン Minatitan 産のもの此れに屬す、第二期層に發現する石油中の或物は殆んど含酸素成分を含有せず即ちブラハニー Surachany モンテキノ Montecchino ヲニア Velleia 及 ヲナー Bitkow 産の輕粗石油等此れなり

化學上石油の含酸素成分は一部は酸にして一部は石油樹脂 Erdölharz 及アスファルト質なり、此酸は大部分液狀にしてナフテンカルボン酸の性狀を有す、然れ共其量常に極めて少量にして石油の應用上には何等の意義なし

石油樹脂とアスファルトと兩者の相違に就ては從來未だ確然たる限界なし、一般にアスファルトと稱ふるものはベンチン醋酸エステル、ブタノン、エーテルアルコール及アミールアルコール等によりて析出する暗色物質なるも此等も溶解劑の種類によりて沈澱の分量のみならず其性質にも著しき相違を認む。則ちベンチン、醋酸エステル、及ブタノンによりては脆弱にして細碎し得べき黒色物質を沈澱し此沈澱は浴上にて融解せず然るにアルコールエーテル又はアミールアルコールによりて生ずる沈澱は一般に柔軟にして水浴上に加温すれば融解す、第一類溶解劑によりて得べき沈澱

はリチャードソン氏 Cl. Richardson がトリニダードアスファルト Trinidadasphalt 及他の天然アスファルトをベンチン及冷四鹽化炭素にて交互に所理して得たる所謂アスファルトと稱するものと其性狀相一致す、故に石油より得たるものをもアスファルトと稱ふべきものにして既に一部の人のによりて然か稱へられつゝあり。

アルコホルエーテルによりて沈澱し百度以下の温度にて融解するアスファルト質を沸騰點低きベンチンにて所理すればベンチンに溶解せざる脆弱なる部分とベンチンに溶解すべき柔軟樹脂狀塊とに分割し得べく前者は其量一般に少量なり。後者即ち石油樹脂はアスファルトと共に一般の粗石油に暗色を附與すべき物質にして常にアスファルトよりも多量に存在す。石油樹脂と炭化水素とを分別するにはアルコホルエーテルを使用するよりも濾過土或は血炭を用ゆる方遙かに完全なり、

此等を使用すべき事は既にホルデ、アイクマン兩氏 (Holde u. Eickmann Mitteilg. Kgl. Materialprüfungsamt 1907, s. 145) 及リチャードソン氏 (Richardson: Proceedings Society for Testing Materials, 1906, Bd 6, Philadelphia, Pa.) によりて推奨せられたる處なり、最も有効に石油樹脂を得んとせば先づ沸騰點低きベンチンにて原油よりアスファルトを析出せしめ次に油を濾過土上に散注し炭化水素をベンチンにて抽出すれば石油樹脂は濾過土に捕捉せらるゝを以てベンチン抽出を終りて後クロ、フォルムにて是れを抽出し得べし、石油樹脂は石油炭化水素のアスファルトに變化すべき中間に位すべきものなり。

アスファルトの化學的構造に就ては未だ何等詳細なる研究ありしを聞かずたゞ一二元素分析の記されたるものあるのみ則ちエンゲレル、フラックス兩氏 (Engler u. Flachs) はピッヘルブロン産石油中のアスファルトの集成を炭素八一・七一% 水素七・二七% 酸素及硫黃九・一四% 窒素一・八

四%となしリチャードソン氏はトリニダードアスファルトより炭素八二・〇%、水素七・八%及硫黄一〇・九%を發見せり、又ホルデ氏は獨逸産ガリシヤ產露國產石油ベツヒを分析して炭素八六・九〇%、水素六・八・五%、硫黄〇・六・一・四%及酸素一・一・六・八%を確定せり、此等の數より是れを見ればアスファルトは炭素多く水素少なく不定量の硫黄酸素及窒素を含有する物質にして窒素は時として是れを缺く事あり、然して石油樹脂はアスファルトよりも一層酸素及硫黄含量少なき物質なり

原素分析のみよりしてアスファルトは如何なる列の化合物に屬するものなりやを確定する事能はざるは論を俟たず、故に今本物質の屬すべき簇の如何を闡明せむが爲めにニトロ化操作を行ひて環狀ニトロ化合物の特性を證し得たり

則ち樹脂或はアスファルトをクロ、フォルムに溶解し是れを零下十度に冷却せる發煙硝酸中に振盪しつゝ滴下し暫時放置せし後分液漏斗にて下層をなせる硝酸層をクロ、フォルム層と分別し氷水中に注入し茲に絮狀に析出するニトロ化合物を濾過し、硝酸を全部洗滌したる後乾燥す石油樹脂より得たるものは黃色にしてアスファルトより得たるものは褐色粉末をなす、本物質はアセトンに容易に溶解し此れにアルコール性加里滷液を加ふれば水に溶解性なる暗色のニトロ體のアルカリ化合物體を沈澱し酸によりて再び分解せらる、若し前に滷液を加温して後酸を加ふれば一部分分解せる亞硝酸を検出し得べし(石油樹脂の場合)故に茲に成立せしニトロ化合物はニトロ酸(イソニトロ化合物體)の成質を有し著者が鑛物性マシ油より得たるニトロ化合物と頗る類似せる點を見る、前記ニトロ化によりて顯はす性質より考ふれば石油樹脂及アスファルトは開鎖化合物に非ずして環狀(恐らくは多環狀)體なりと云はざる可からず、又アスファルト成分にフォルムアルデヒド及

硫酸をクロ、フォルム溶液に於て作用せしむれば難溶性なるフォルモリット Formolite となし得べく過マンガン酸カリウムにて酸化すれば（ピリヂン溶液にて）酸を生ず、此酸化は石油樹脂に於ては既に冷時に於て誘起せらるゝもアスファルトの時は百度に加温する方可なり然る時は石油樹脂に於ては殆んど定量的にアスファルトに於ては少量に酸化せらる、此等の酸は一部ピリヂン鹽となりピリヂン中に溶解しマンガン泥を濾過したる後鑛酸を加ふれば析出し他の一部分は不溶性マンガン鹽となりて反應物質中に保留せらる、酸は外觀上赤褐色樹脂狀を呈し特異のアルカリ鹽を形成す

今やアスファルト質の環狀化合體に屬する事確定したれば次に來るべき問題は如何なる結合狀態に於て酸素が存在するやにあり、石油樹脂並びにアスファルトは本來鹼化せられざるものなるにより酸素は酸、フェノール或は酸無水物（ラクトン）の形にては存在せず、フェノールの存在せざるアスファルトがヂアツオベンツオールクロリドと結合せざる事によりても明なり、アルコール型水酸基もアスファルトがマグネジウムヨードメチールと作用せざる點と無水醋酸と共に加熱するもアセチル基の嵌入せざる點より其存在を認むる能はず無水醋酸との所理は其反應を容易ならしめむが爲めにキシロールに溶解し約百四十度に加熱せしも檢出せしアセチル數は極めて少かりき、メトキシシ及エトキシシ簇は石油炭化水素が單に空氣中の酸素によりて酸化せらるゝのみにて容易にアスファルトに變ずる點よりして無論其存在を注意するの要を見ず、ケトン簇及びアルデヒド簇は石油樹脂及アスファルトが五鹽化磷によりてハロゲン化合體に變ぜざるによりて其存在を否定すべく茲に残れるは酸素が橋狀酸素 Brückensauerstoff として結合せるに非ずやとの假定のみとなれり

抑も酸素の石油炭化水素に働くや先づ其溶解度に於て重質炭化水素に類似せる石油樹脂となり猶酸素の供給を續くる時はベンゼンに不溶解なるアスファルトに變化す、此二相の反應は頗る容易に進行し既に窒温に於て其誘起せらるゝを見る、則ち石油樹脂をベンゼンに溶解し空氣中にて除々に蒸散せしめ數刻の後再びベンゼンを加ふるに既に一部分不溶解性物質の生成せるを見る之れ石油樹脂が暗色アスファルトに變化したるに起因す、又石油樹脂を數時間百二十度に加熱すれば全部ベンゼンに不溶性となりアスファルトの性状を呈するに至る

然れ共此酸化たるや單に外部より酸素を供給する場合にのみ起るものに非ずして又分子内酸素移動(自己酸化 Autoxydation)によつても石油樹脂はアスファルトに變ずべし、此實驗はホルデ氏(D. Holde: Mitteilg. Kgl. Materialprüfungsamt 1909. s. 143)及其後マイエルハイム氏(G. Meyerheim)によつて行はれたるものにしてツィーツ産粗石油を瓶に全滿して密閉し數ヶ月間一つは暗所に一は明所に放置せしにベンゼン不溶解性アスファルトの量は各瓶とも始めより顯著に増加せるを認めたり

然らば石油炭化水素より石油樹脂及アスファルトの生成は如何なる工程を経べきものなるやこはエンゲレル氏自己酸化定則に従ひて次の如く説明し得べし

酸素は石油中に存在する飽和及不飽和炭化水素と作用し不飽和炭化水素には先づ其二重結合點に一分子の酸素を附加して一酸化或は過酸化物となり次に其半量の酸素は再び分離して簡單なる酸化物となり茲に分離したる酸素によりて酸化反應は猶進行す、飽和炭化水素に對しては酸素は高温に於て作用し先づこれより水素を水として分離せしめて不飽和炭化水素となし次に猶酸素によりて前記の反應を誘起す、一方かゝる酸化作用の進行する内他方に於ては又不飽和體の重合作用の

起るを通則とす、石油樹脂は恐らくは簡單なる酸化作用によりて生成するものにしてアスファルトは猶酸化作用の進行する際に生成するものならむ

硫黄は又アスファルト質に對して酸素と同様の作用を呈するものにしてアスファルトが空中酸素と高温にて作用せしむる際に生ずると同じく硫黄と共に加熱する際にも生成す、硫黄化合物は硫化物の性状を示しブローム水銀によりて難溶性重複化合物を生ず、又アスファルト中に含有する硫黄化合物が日光の作用によりて不溶性形態に變移する性質ある事は其特徴なり最後に闡明すべき問題はアスファルト質が飽和化合物なるや又た不飽和化合物なるやの一事なり、此目的の爲めにアスファルト及石油樹脂のワレル氏ヨード液 Waller'sche Jodlösung 及濃硫酸に對する反應を試験せり、則ちヨード溶液と兩アスファルト質を所理せしにアスファルト質はヨードを吸収し其ヨード數は多數の石油よりも高し、此事實は先きにデー、ホルデ氏 D. Hilde によりて確定せられたる處にして今又實驗の結果其眞なる事を確めたり、則ち獨逸産石油残渣より得たる樹脂はヨード數三十を與へトリニダードアスファルトより得たる樹脂は十七・三を示せり是れに對應するアスファルトのヨード數は三十五—四十なり

兩アスファルト質に濃硫酸を加へ水浴上にて加温する時は黑色炭様物質となる本品は殆んど一般の溶解劑に不溶なるもピリヂンは其一部分を溶解す、硫酸と所理せし結果其硫黄含量は三—四%の増加を示せり是れ分子中にスルフォ基の嵌入せし事を證するものなり、石炭タール及石炭タール瀝青を濃硫酸と所理して得べき正スルフォオン酸は水に溶解するにかゝはらず此スルフォ化合物は水に溶解せず、こは恐らく新スルフォ化合物は水素の置換によりて生じたるものに非ずして硫酸が附加して生成せるものなるべし、アスファルト質の性質によりて硫酸作用に起る異同は是れを一方に

於て石炭タールの、他方に於ては石炭タール及瀝青と共存する天然アスファルトの概算定量に應用する事を得べし (Ztschr. angew. Chem. 1913, 91)

以上記述せし處を綜合すれば次なる事を斷定し得べし

土油中に存在する酸素含有固形物質は石油樹脂及アスファルトの二部に分類し得べく石油樹脂は石油の酸化、重合或は縮合によりて生ずる第一の變化生成物にして其分子内酸素移動並びに酸素の供給によりて容易にアスファルトに變ず、兩アスファルト質は多環狀化合物にして炭素、水素の外酸素及硫黄の不定量を橋狀化合式に含有し一方其分子中に二重結合を有すると共に他方又水化環狀體をなす、アスファルト質の母體は石油中のテルペン様成分なり (未完)

○千九百十四年新藥年報 (續)

リヒャルド、リューデル著

山科 撫作 譯

○血壓昇進藥、止血藥

數年來此種の藥品は常に報告頁の大部分を占有すスプラレニン及其合成法の發見更に麥角の成分特にパラオキシフェニールエチールアミンの製出次いで腦下垂體越幾斯の製造最近にヒドラスチニンの合成等により刺戟せられたる本種藥劑發明の機運は爾來益々旺盛となりて今日に及べり實に此等の成功は我藥化學上重要な發見なるを以て茲に此種の特許法を記載するに先ちオリヂナリテートを抱有し且つ治療界の注意を喚起せる二種の新藥を報道せん

Veroglandol 及 Coagu-