なる事明なり。

而して更に他方アミド基の結合せる部分を得んこし種々なる鹼化法を試みたるも常にトルイール酸を得るのみにして、其の他の物質を得ず。常に鹼化の際分解して紫黒色の樹脂様物質を得るのみにして、此物質の精製極めて困難にして純粹なる物質を得る事能はず。

(10) 酸化劑に對する作用。

トルオグアヤコールをアセチール化したる後、アセトーン溶液中にて注意して粉末狀過マンガン酸加里を加へて酸化したるもアセトン溶液及沈澱物中より何等特種の酸化生成體を得ず。依つて醋酸溶液中にて重クローム酸を以て酸化したるに其酸化生成體として少量の α -トルイール酸を得たるも、其の他の物質を得ず。本ケトーンは一般の場合に於けるこ同様に酸化劑によりて酸化せらるゝときは深く分解して適當なる酸化生成物を生ぜざるならん。依て本法によりてメトオキシール基の位置は決定し難し。

樹脂酸の研究(第一報)

日本産並に支那産松脂中の結晶酸

鈴木 鑛 二

K. Suzuki: Ueber die krystallisirten Harzsäuren in Japanischen
u. Chinesischen Kiefernharz.

酸性樹脂中最も普通に現るゝ物を松脂を爲し、米國産コロフォニウムに在つては今より100年前(1826年) Boup が之より結晶酸を得たりしが、其の頃(1824-1832年) Otto Unverdorben の研究に依れば、コロフォニウムを72%のアルコールにて處理し、之より溶液の部分を醋酸銅を以て銅鹽として沈澱せしめ、之に鹽酸性アルコールを加へて無晶形なるピニン酸 Pininsäure を得、又不溶解なる部には結晶形なるシルヴァン酸 Sylvinsäure を分離したり。

米國產コロフォニウムに存在する結晶性樹脂酸をアビエチン酸として $C_{20}H_{30}O_2$ なる組成を有すことなし、之に關する實驗報告は甚だ多し。而して其の化學構造に就き研究されしは比較的近年の事に屬するものゝ如し。

本邦産及び普通市販の所謂松脂に關しての化學的研究は Tschirch¹⁾氏の研究ありて、氏の材料は日本のクロマツ (*Pinus thunbergii*, Parlat.)より採れるテレピンチーナにして、之を稀薄の酒精にて冷浸し、残渣をアルコールより再結晶して融點 125° の結晶を得たり。之を炭酸アムモンを以て分離せる酸は無晶形にして 14.1% あり。之を Japopininsäure $C_{14}H_{22}O_2$ (融點 155°) とせり。更に炭酸ソーダを用ひて溶取し、鉛醋を以て沈澱せざる Japopinitolsäure $C_{14}H_{20}O_2$ (融點 $75-80^\circ$) なる無晶形酸と鉛醋に依り沈澱する Japopinol-äure $C_{17}H_{24}O_2$ (融點 153°) なる結晶物質とを兩者併せて 65% 得たり。

Pinus silvestris L. の樹脂に關しては古く Unverdorben に依れば Pini-nsäure を得。又 Flückiger-Liebermann-Emmerling は之が成分としてはアビエチン酸 Abietinsäure 存在することなし、更に Docommun に從へばピマール酸 Pimar-säure なりとせり。W. Schkatelou²⁾ はロシア産の本植物のテレピンチーナより得たる結晶酸を見出して $C_{40}H_{58}O_5$ (融點 143°) なる組成を有し、鹽酸を以て他のものに變化し、即ち加熱に依りて加水作用を受けて次の如く 1 分子は 2 分子の酸となることせり。

之によつて見るに此の酸は $C_{20}H_{30}O_3$ なる酸の無水物なり。

其の旋光度は左旋にして $[\alpha] = -73.59'$ なりと報ぜり。

予の得たる酸はこの Schkatelou の酸に近似せるものなり。

此の樹脂に關しては又 Tschirch³⁾の報告あり。之に依れば 1% のソーダ溶液を用ひて 60-62% の酸を分別し得。之よりメチルアルコールを以て再結晶せしむるときは Sylveolsäure (融點 138°) $C_{14}H_{22}O_2$ なる結晶を得。其の收量 1.5% にして良く溶劑に溶解し、石油エーテルの如きにも亦能く溶解す。一鹽基性酸にして、其のカリウム鹽は針狀晶にして之が溶液は鉛醋液にて沈澱し、光學的には無力な

り。而して Vesterberg⁴⁾ の得たるデキストロピマール酸 α -Pimarsäure とは同一の者なる可しと云へり。

予の得しものは之に一見近きも然らず。

更に Tschirch (は大部分の酸 58-60%) は依然として無晶形にして、鉛鹽として α -Silvinolsäure (融點 90°) $C_{15}H_{21}O_2$ 及び β -Silvinolsäure (融點 95°) $C_{14}H_{21}O_2$ なる 2 酸に分別し、凡ての有機溶劑には可溶にして、 α -及び β -の兩者はホモログなりとせり。

本研究の資料に供せる松脂は東京日本橋の市場に於て購入せるものにして、俗に“和ちやん”と稱する物なり。主として上海より輸出し、支那の楊子江流域に於て産出するところのものにして、母植物はその成分上より推してアカマツ *Pinus densiflora*, Sieb. et Zucc. なるべしと推考するも、未だ之を正確にする能はざるは遺憾なり。然れども予の試験する所に依れば市販品として現るゝ松脂は恒に同一種のものなるが如し。

又日本産松脂としては間接に某會社にて使用する松脂にして、広島にて産し母植物はアカマツなりと聞けり。暫く之を信じて日本産松脂とナスも、他日自身に採取して之を資料に供せんとする希望あり。松脂の採取に關しては守屋物四郎氏並に石塚四郎氏⁵⁾の實驗あり。

又松脂の分析試験に關しては日本産松脂に就いて原田三左衛門⁶⁾氏の報告あり。篠崎英之助⁷⁾氏は黒松の粗松脂及び精油に關して又支那温州産松脂及び精油に就き⁸⁾共に工業化學雜誌上に記載せり。

予は市販松脂 2 種を選び、上記の寄贈されたる広島産松脂の 3 種を以て實驗の資料とせり。

外面は類黄色の塊をなし、日本産のものは稍赤色を帯びたり。之を水蒸氣を以て蒸溜して精油を分ち、コルベン中の殘渣をエーテルを以て抽出し、之を濾過し、濾紙上に殘溜せる夾雜物は主に枝葉並びに土塊等にして、之を洗ひて乾燥し、秤りて夾雜物の量をす。エーテルの濾液は蒸發し、減壓にて乾燥して恒量を得るに止めて

この量を以て精製せる松脂分の量をなせり。

酸数は一定量を充分なる薄量にて中和せるアルコールに溶解してフェノールフタレインを以て滴定し、間接法は Dieterich 氏法に依る。鹼化價は熱時に於て行ひ、1時間とす。次は予の行へる試験表と他の既知の数とを試みに挙げたるものなり。(但し2回の平均値)。

	支那産 I	支那産 II	日 本 産 廣 島 産	篠崎氏 秋田産黒松	篠崎氏 支那温州産	原田氏 秋田赤松産
精 油	3.85%	3.26%	2.53%	22.92%	8.15%	3.2-4.8%
樹 脂	93.50,,	93.50,,	95.50,,	73.36,,	84.35,,	88.43,,
夾 雜 物	4.63,,	0.36,,	0.30,,	0.21,,	0.6 ,,	3.25,,
酸 数, 直接	150.6	157.8	155.7	—	—	157.3
„ , 間接	169.5	165.2	170.1	—	—	165.5
鹼 化 數	178.5	171.5	17.90	—	—	177.5
水 分	—	—	—	3.61	—	4.15

多くの樹脂類より結晶成分を純粹なる儘に分離する事は甚だ注意を要す可き事にして、特に松柏科テレピンチーナの如き數多のテルペン類と混在するときは其の結晶法容易ならず。

例之 Maly⁹⁾ はアルコールの浸出液に水を加へて析出せしめ Bischoff 及び Nastvogel¹⁰⁾ はコロフォニウムを 30mm にて蒸溜して Isosylvinsäureanhydrid $C_{40}H_{52}O_3$ を得たりとす。P. Leuy¹¹⁾ はアビエチン酸を得るにナトリウムエチラートを含有するアルコールにて處理してナトリウム鹽を造り、之を鹽酸にて分解して自然酸化を防ぐ方法を探りしが、Vesterberg¹²⁾ 及び E. O. Ellingson¹³⁾ 等の方法は單にアルコールにて浸漬せる不溶解分を結晶せしむるに依りて得可し。予の採りしは此の法と L. L. Steele¹⁴⁾ 氏の氷醋を用ひて加熱せしめる方法とに依れり。D. Johanson¹⁵⁾ 及び L. Ruzicka¹⁶⁾ 氏等の蒸溜を主とする手段は原の儘の物質を得ざる可し。

松脂を先づ稀薄の酒精(65%)にて浸漬し、不溶残渣を 80-90% に相

當する量の氷醋酸に 1-2 時間加熱する事に依りて徐々に結晶を析出す。之を採りて數回局方酒精後に純アルコールを用ひて再結晶して融點 159° の結晶を得たり。其酸數を測りて平均 184.0(直接)及 185.8(間接)を得 Abietinsäure の夫と一致せり。然るに分析數に於ては $C_{20}H_{30}O_2$ よりも $C_{19}H_{28}O_2$ に近し。Fohrion¹⁾に従へば樹脂酸は之が製出の際即座に酸化を受け、其分析數は常に低き値を與ふるなりと云ふ。或は之の酸化成績物を得るには非るか不明なり。

同じく Steele 氏法に依りて米國產コロフォニウムより Abietinsäure を製出し融點 157° の酸を得。之と混融すれば同じく 157° に止る。

此の酸のカリウム鹽は針狀結晶を成す。アムモニウム鹽は水にコロイド狀を爲す。能く各種の溶劑に溶け、トルオールには混濁して溶解す。又石油エーテルにも良く溶解す。然るに Fohrion に依るに酸化せられたる酸は石油エーテルには不溶性なりとせり、前のアビエチン酸の場合には甚だ注意を以て製出せるに尙一部は不溶解なりき。其アルコール溶液は分極光線を左旋し(約 8% 溶液にて), $\alpha_D^{20}=69.6^{\circ}$ 。四鹽化炭素溶液にて(約 7%) $\alpha_D^{20}=47.4^{\circ}$ 之に對してアビエチン酸を同じ條件にて夫々 $\alpha_D^{20}=53.9^{\circ}$ (8% アルコール溶液)及び 36.6° (7% 四鹽化炭素溶液)なり。

アビエチン酸なる事を之に依りて推定すれ共 Ruzicka 氏等の得たるものと同一物なるや否やは未だ疑問なり。次報に之を完結す可し。此の酸は何れの種の松脂より造るも皆同一物を得たり。

又前同様に日本及び支那産松脂を 65% アルコールにて冷浸の後、殘溜物を酒精にて結晶せしむる時は融點 141° の結晶を得べし。之が酸數は 182.6(直接)及び 182.9(間接)にして鹼化數は 186.9 其分析の結果は $C\%=77.22$ 及び $H\%=9.72$ にして Tschirch の得たる Silveolsäure に類似せるも、其の酸數並に分子量よりして $C_{40}H_{60}O_5$ 又は $C_{40}H_{62}O_5$ の何れかに相當す。鹼化數より考へてエステルを造らざる遊離の二價酸なる事明なり。W. Schkatelon 氏の報告せる $C_{41}H_{58}O_5$ (融點 143°) に甚だ能く近似せり。然れ共詳細なる記載なきを以て之と予の得たるものは同一なるや否やは斷定する能はず。

又能く各種の溶剤に溶解し石油エーテルにも良く溶解す、溶液は左旋、 $[\alpha]_D^{20}=82.0^\circ$ (約 7% アルコール液)、 $[\alpha]_D^{20}=65.4^\circ$ (約 8% 四クロール炭素溶液)。此の酸のカリウム鹽 $C_{40}H_{61}O_2K$ (又は $C_{40}H_{59}O_2K$) は結晶性なるも甚だ水に溶解し易し。アンモニア液を本酸に加ふれば直に絹絲狀結晶性となり、水に容易にコロイド様に溶解す。其の稀薄なる溶液に鹽化アンモニウム溶液の少量を加ふれば白塗を生じ、暫時にして原の絹絲狀結晶に變ず。

次は兩酸及び已に記載せられたるアビエチン酸のコレステリン反應を示す。

リーベルマン氏コレステロール反應。

約 0.003 g の物質を 10 滴の無水醋酸に溶解し、1-2 滴の濃硫酸を加ふ。

アビエチン酸 紫赤—紫—青—汚紫—褐赤—褐—類黃—汚褐色。

$C_{20}H_{30}O_2$ (融點 159°) 紫赤—紫—青—紫綠—褐綠—褐黃—褐色。

$C_{40}H_{62}O_2$ (融點 141°) 紫赤—赤黃—オリーブ綠—黃綠—褐黃—赤褐—褐色。

Salkowsky-Hesse 氏コレステリン反應。

約 0.003 g の物質を 3 cc のクロロフルムに溶解し、3 cc の硫酸にて振り、後クロ、フルム層を 1 滴瓷盤上に滴下して其の色を視る。

	CCl_3H の色	H_2SO_4 の色	H_2SO_4 の螢光	CCl_3H の滴色
アビエチン酸	無色又は黃	褐黃—赤黃	あり	なし
$C_{20}H_{30}O_2$ (融點 159°)	無色	褐黃	なし	なし
$C_{40}H_{62}O_2$ (融點 141°)	微黃	黃赤	なし	なし

Mach 氏反應。

約 0.003 g を 1 cc 濃鹽酸及び 1 cc の過クロール鐵液の混液を加へて蒸發し、後殘留物を水で洗ひたるに、殘渣の色は何れも褐色を帶びたる輝赤色を呈す。

Hirschsohn 氏反應。

約 0.003 g を時計皿上にトリクロール醋酸 9 分と鹽酸 1 分との混液を加へて放置し、24 時間内に色の變化を見るに、

アビエチン酸.....	薄き黄緑色	→	汚赤	
$C_{20}H_{30}O_2$ (融點 159°).....	薄き黄緑色	→	赤黄	→ 汚赤
$C_{40}H_{62}O_2$ (融點 141°).....	稍薄き緑色	→	赤黄	→ 汚赤

酒精より結晶したる酸は安定なり。氷醋より結晶せしめたるアビエチン酸も亦從來知られし如く空氣中にては不安定なるも、予の装造したる時には熱を用ひずして析出したる結晶を兩者共アルコールにて洗滌し、壓搾して後アルコールにて濕りし儘直に眞空乾燥器中に眞空をなして光線を遮り實驗の部にて示すが如く乾燥せしめしものなり。常に眞空中に貯藏するときは兩者共變化を受けずして安定なり。

融點 141° の結晶は其の分析數に於て $C_{40}H_{62}O_2$ よりも寧ろ $C_{40}H_{60}O_2$ に近かりしを以て、最初予は之を $C_{20}H_{30}O_3 \cdot C_{20}H_{30}O_2$ なる重複化合物なるか又は $C_{20}H_{30}O_2-O-C_{20}H_{30}O_2$ として存在し、醋酸を以て加熱する事に依りて $C_{20}H_{30}O_2$ (Abietinsäure) を生じ、後者の場合に在つては其際過酸化水素を生ずること次式の如くならんと思ひしが、

(古きテレピン油中に過酸化水素の存在する事は既に Kingzett¹⁸⁾ 及び Bardsky¹⁹⁾ の認めし所なり) 實際氷醋を以て加熱するに $C_{20}H_{30}O_3$ なる 159° の融點を有するアビエチン酸は約 60% を結晶して得可きが故に上の $C_{20}H_{30}O_3 \cdot C_{20}H_{30}O_2$ なるが如き 2 分子重合せる複鹽的なる物に非ず。更に之の母液を濾過して水を加へ、少しく加温して液を濾過したりしものに就いて過酸化水素の痕跡をも検出し得ず。故に又 $C_{20}H_{30}O_2-O-C_{20}H_{30}O_2$ として分解の際活性酸素を出す如きものにて無し。即ち氷醋の脱水作用に依りて $C_{40}H_{62}O_5$ の組成を有する物にして次の式の如くならんを考へせらる。

一見して 2 分子のアビエチン酸に 1 分子の水を結晶水として附着したる者の如く見られ得可きも、之を眞空中にて 3 時間程油浴にて 170° に加熱するに此の實驗中水の析出は遂に認め得ずして、加熱成績物を酒精より結晶せしめたるに 30% の極めて不純と思はるゝアビエチン酸を得たり。

松脂より兩酸を製造し、之を再結晶する場合には同じく兩者共酒精を用ひて之を行ひたるものにして、後永く乾燥器中に真空として全く無變化にして、且加熱に依りても比較的變化の速度少にして、然も醋酸を煮沸する事に依りて容易に大部分をアビエチン酸に變化するを見、又其の溶液の反應、旋光性、加里鹽等の差異を考ふる時は異性體にも結晶水にも無くして、構造水として存在する事明なるべし。

従つて此の酸は次の如き型にて表し得可し。

暫く此の融點 141° なる酸を便宜上 Densipinarsäure デンシピマール酸と命名す可し。

コロフォニウム中に於てはアビエチン酸の無水物として存在する説は古く信じられたりしが其の存否に關して近時種々の研究あり。

L. L. Steele¹⁴⁾ 氏は無水物として存在する證明としてコロフォニウムの一部を氷醋酸を煮沸し、他の一部を唯氷醋酸に溶解せしめたる儘にて兩方を放置したるに、煮沸せし方のみに結晶を析出せりと報ぜり、之に對して Schorger 氏²⁰⁾ は真空にて蒸溜したるコロフォニウム又は 25 mm にて 30 分間 220-225° に加熱したるもの „Gum-resin” を鹽化石灰にて脱水したる石油ナフサに溶解して 1 週間放置したるに器壁にアビエチン酸の結晶析出し來る等の實驗を以て Steele の説を否定したり。今予の實驗したる所より考察すれば、コロフォニウム及び凡ての松脂中には少なくも一部は $\text{C}_{40}\text{H}_{62}\text{O}_2$ として存在し、氷醋酸にて加熱して容易に 1 分子の水を放出して 2 分子の $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ なる樹脂酸を生ずるものにして、Steele 氏の云ふが如く加水作用には非ずして反つて脱水作用に依りて $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ なる酸を二次的產物として得るなる可し。予の用ひし氷醋酸は定量の結果 99.40% にして、之を用ひてもコロフォニウム(水分なし)よりアビエチン酸を得可し。

最近 G. Dupont 及 R. Uzae⁽²¹⁾ 兩氏は諸種の樹脂酸より誘導してアビエチン酸を最も安定なる物として得たり。原樹脂中にはアビエチン酸として存在すは云ひ難く、又無水物としては認めずと云へり。故に日本並支那産松脂中にはデンシビマール酸 $C_{40}H_{62}O_5$ として存在するを爲すを妥當とす。

此の實驗中理學博士飯盛里安先生より種々御助言を賜れり。茲に謹記して謝意を表す。

(大正十三年十月 於理化學研究所)。

實 驗 の 部

(1) 松脂よりアビエチン酸の製造

支那松脂 I 及び II 500g 宛を 65% アルコールにて 1 夜浸漬し後之を傾瀉して液狀の部を去り、殘留物を更に 1 回同容量のアルコールにて洗ふときは殆んど乳白色の精製松脂を得、約 100g なり。之に 99% 醋酸 80-90 cc を加へて砂浴上に 2 時間加熱して濾過し濾液は冷後起寒劑にて強く冷却するときは白色絮狀の物質を以て固結す、之を冷室に放置し置く時は漸次に結晶性に變化す。1 週間後之を分離するに松脂 I より 34g, II より 10g を得。更に一回醋酸を以て同様處理して後は數回酒精を以て再結晶を行へば融點は毎回 1° にて止まる。

支那松脂 1kg を 1L の 65% アルコールにて前同様に處理して白色樹脂 203g を得。テルペンを含有せる褐色の木塊を 2-3 摘出して 160cc の水醋を加へ、1 時間砂浴上に熱し濾液を又同様に放置して粗結晶 125g (= 61% 精製樹脂に對し) を得、 154° にて Sintern し、 158° にて熔融す。更に 1 回水醋、後 1 回酒精にて結晶せしめて白色小板狀 (三角形) 結晶 65g を得。融點 $158-159^\circ$ 。

日本産松脂 500g を前同様に處理して 56g (= 59% 精製松脂に對し) を得直に 40cc の酒精と 5cc の醋酸との混液にて結晶し更に 1 回酒精にて再結晶せしめ充分先づ酒精次に純アルコールにて洗ひて同じ結晶 20g を得、融點 158.5° 。日本産及び支那産共に融點は同一にして勿論混融するも些の變化なし。結晶の乾燥は熱を加へず、洗

滌の後濾紙間にて壓搾して真空除濕器(始め燒製酸性白土後に鹽化カルチウム)に容れ真空をなして光線を遮り屢乾燥劑を交換して全く乾燥せしむ。時々融點を測るも以前の如し。

酸數：約 0.1 N. 酒精性苛性加里にて測る。支那產より得たる酸は直接法にて 181.5, 間接法にて 185.8. 日本產よりの酸は直接法にて 186.5, 間接法にて $C_{20}H_{30}O_2$ として 185.7 なり。

分析：物質	0.1652 g	CO ₂	0.4751 g	H ₂ O	0.1406 g
„	0.1714 g	„	0.4922 g	„	0.1445 g
測定		C %	78.34	H %	9.43
„		„	78.47	„	9.52
計算 $C_{20}H_{30}O_2$		„	79.41	„	10.00
„ $C_{19}H_{28}O_2$		„	79.12	„	9.79

計算數は著しき差異あり。 $C_{20}H_{30}O_2$ としてより寧ろ古き Abietinsäure の式 $C_{19}H_{28}O_2$ に近し。然れども別に米國產コロフォニウムより Steele 法にて abietinsäure を造り融點 157° の物を得て之を混融して 157° を示し又顯微鏡にて視るに形晶同一にして且融點・旋光度等は Ruzicka 氏⁽¹⁶⁾等の用ひたる Abietinsäure に同じ(融點 158°)。

ベンゼン・アルコール・アセトン・エーテル・醋酸エーテル・テレピン油及び石油エーテル等に良く溶解し、トルオールには混濁して溶解す。

旋光度：1 dm 管を用ひ(約 8%), アルコール溶液にて $[\alpha]_D^{20} = 69.6^\circ$ l.

四鹽化炭素溶液(約 7%)にて, $[\alpha]_D^{20} = 47.4^\circ$ l.

上に得たる Abietinsäure (アメリカコロフォニウム)は,

$[\alpha]_D^{20} \quad 53.9^\circ$ l (8% アルコール).

$[\alpha]_D^{20} \quad 36.6^\circ$ l (8% 四クロール炭素).

$[\alpha]_D \quad 68.0^\circ$ l (Abietinsäure Ruzicka による).

分析の結果に就いては更に次報に確めんとするも、其の性質よりしてアビエチン酸なる事疑無きが如し。

(2) アビエチン酸カリウム及びアムモニウム.

上記の酸の 4g を少量のアルコールに溶解し、フェノールフタレインを加へてアルコール製加里を加へ中和して蒸發するときは放

線形をなせる針晶に固結す。水に良く溶解す。又酸を少許試験管に採り、稀薄アンモニア液を加ふるときは微量と雖も直に膠様に固まる。

(3) デンシビマル酸の製造

支那松脂 I 及び II を (1) の如く取扱ひ、得たる白色樹脂を約 100g に就き 70 cc の酒精を加へて水浴上に加熱して溶解せしめ、後濾過して冷室に永く放置するときは器壁に大なる結晶を析出・附着し來る。往々にして堅く固結し、コルベンを破壊せざれば取り得ざる事あり。

I より 27%, II より 25% の粗結晶(融點 135°)を得。之を始め酒精と醋酸を少許加へたる溶劑にて再結晶し、後酒精並に無水アルコールにて結晶せしむ。毎回融點を測るに 141°となりて恒に止る。

支那産樹脂 I 1kg より白色樹脂 240g を得。之を水浴上に 190cc の酒精を以て溶解せしめ、同様にして粗結晶(融點 136°) 75g (31%) を得たり。再結晶して洗ひ、融點 138-139° なり。

日本産松脂 500g を亦同様にして粗晶(融點 140°) 47gr (59%) を得。

2 回再結晶の後融點 141° なり。日本及支那産の酸共に混融して變化無く又結晶形同一なり。

酸數：同前直接法 182.9(支那), 182.2(日本); 間接法 183.9(支那), 181.8(日本)。

鹼化數：熱時に 1 時間。 189.8(支那) 184.0(日本)。

分析	物質	0.1440 g	CO ₂	0.4094 g	H ₂ O	0.1275 g
	„	0.1357 g	„	0.3837 g	„	0.1176 g
	„	0.1593 g	„	0.4499 g	„	0.1379 g
	„	0.1363 g	„	0.3855 g	„	0.1168 g
測定			C%	77.56	H%	9.91
	„		„	77.14	„	9.70
	„		„	77.00	„	9.69
	„		„	77.16	„	9.59
計算	C ₄₃ H ₆₀ O ₅		„	77.37	„	9.75
	C ₄₀ H ₆₂ O ₅		„	77.12	„	10.14

分子量測定：酸數並鹼化數より等價量を知り得可きも、更に一度滴定す。物質 0.3207 g を 50cc の中和せるアルコールに溶解し、微に沸騰し始むる迄に加熱し、フェノールフタレイン 1 滴を加へて

滴定す。

0.1018	N-NaOH	10.30 cc	∴ Äquir. gen. = 305.7
計算	$C_{40}H_{60}O_5/2$	として	„ = 310.33
„	$C_{40}H_{62}O_5/2$	„	„ = 311.33

氷點法 物質 0.1032 g・ベンツオール 17.50 g を用ひて、

	d = 0.05°	M = 591
	d = 0.04	„ 743
	d = 0.06	„ 796
物質 0.1672 g	d = 0.07	„ 683
„ 0.3825 g	d = 0.09	„ 576
	d = 0.09	„ „
平均 659		

OH を有するもの特に有機酸に於てはベンツオールを用ひて氷點を測るときは一部分子の重合を起して異常の値を示す事吾人の甚だ屢々経験する所なるが之に見るに略同一の値を示したるを以て斯の如き事無しとして可なり。其の毎回測定誤差の大なるは蓋し予の酸の如き分子量大なる場合には通常の方法を以てしては止むを得ざる所なり。一鹽基性酸としては分析結果に相當するものなし故に之を眞の分子量として二鹽基性酸となし。

$C_{40}H_{60}O_5$ として 620.65, $C_{40}H_{62}O_5$ として 622.67.

Rast 法に依るときには分子量 331-337 となる。之樟腦と加熱したる事に依りて分子の分裂を來したる事を示すものなり。

此の酸は普通の溶劑に又良く溶解し其の溶解度はアビエチン酸より大なり。トルオールにも混濁せずして溶解し又石油エーテルにも甚だ溶解し易し。

旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ 82.0°. (約 7%, アルコホル溶液)
 $[\alpha]_D^{20}$ 65.4°. (約 8%, 四クロール炭素溶液)

(4) デンシビマール酸カリウム及びアムモニウム。

アビエチン酸の如くアルコホル溶液をフェノールフタレインを以て苛性加里の酒精液にて中和し急速に蒸發するときには結晶塊となる。針晶を成さず。甚だ水に溶解し易し。

又少量を採り稀薄なるアムモニア水を注加して振盪すれば直

に美麗なる絹絲狀の結晶粥の如く成る。少量を取りて少しく温めしに直に透明なる液と變じ冷却すれば又原の結晶性に固結す。多量の水を加へ(酸の 0.01-0.05%),透明の溶液に若し鹽化アムモニウム溶液(4N. 試薬)を加ふるときには白堊を起し、1夜放置するに針狀の結晶形をなして浮懸せり。即ちアムモニウム鹽は結晶にして、水に對してコロイドを爲して溶解す可し。

(5) デンシピマール酸よりアビエチン酸の製造

デンシピマール酸 1.0 g を 1 cc の氷醋酸(99.4%)にて重湯煎上に 2 時間加温し、後冷却して 1 日間放置して結晶を得。收量約 0.1 g。之を濾紙上に採り、アルコールにて壓搾して洗滌して乾燥し、融點を見るに不鋭敏にし 134° より 139° の間に熔融す。

前に Steele 法にて得たるアビエチン酸(アメリカコロフォニウム)とデンシピマール酸とを混融して(等量づゝ) 133° の融點を示せり。故に恐らくは半ば變化してアビエチン酸となりし物と原酸との混和物を得たるならん。

更にデンシピマール酸 5.0 g を 5 cc の氷醋酸を加へ還流して重湯煎上に 2 時間、後に鐵網上に 1 時間加熱したるに 2 層に分離したり。放冷すれば油層は結晶に固結す。即ち之を沸騰アルコールに溶解し、醋酸少許を加へて冷却し、放置して結晶せしむ。斯くして析出したる結晶は 2.97 g あり、融點 154° 。之を同量の酒精より再結晶して、熔融點 159° の白色結晶を得。此松脂より直接得たるアビエチン酸と同一物なる事融點並結晶形よりして明なり。又此の收量よりしてデンシピマール酸の $C_{20}H_{30}O_3$ $C_{20}H_{30}O_2$ の如き化合物ならざる事を肯定し得。

結晶を濾別したる母液は兩回とも之に 4-5 倍量の水を加へて振盪し、濾過して樹脂酸を去り、濾液に硫酸チタン試薬(無水チタン酸を焦性硫酸カリウムと熔融して稀硫酸に溶解したるもの)を用ひて過酸化水素を検索したるも何れも毫も反應なし。試みに上の濾液に過酸化水素の痕跡を加へたるに明に黄色を呈せり。故に過酸化水素は存在せず。

(6) 加熱に依るデンシビマール酸の變化.

内容約 30 cc の枝付コルベンをとり、之に 1.0g の酸を容れ、上口を熔閉し、枝管中に少量 (約 1 cg) の無水硫酸銅を入れ、枝管を鹽化石灰の U 字管に接續し、コルベンの下部を油浴に没し、同時全装置を 5 mm の減壓として一定ならしむ。油浴の温度は 165-170° に保ち、2.5 時間加熱す。但し枝管と U 字管とは減壓になし、又は壓を調節する僅かの時間のみの聯結し、他は常に遮斷してコックを閉ぢ置けり。

硫酸銅は殆んど青色に變じたるを認め難く、中の融塊は酒精より結晶せしめて 0.30 g の結晶を得たり。此の融點 148° にして、143° にて軟化す。惟ふに極めて不純なるアビエチン酸なる可し、雖も未だ精驗を経ず。此の研究を後報に譲らん。

文 獻

- 1) Tschirch: Die Harze und die Harzbehälter I, 595, Leipzig 1906.
- 2) W. Schkatelon: Ber. **21**, IV. 615 (1888).
- 3) Tschirch • Niederstadt: Arch. d. Ph. 1901, 167 (1) を参照).
- 4) Vesterberg: Ber. 1905, 4131.
- 5) 守屋物四郎・石塚四郎: 工業化學雜誌, 第 12 編 132, 133, 134 號 (明治 42 年).
- 6) 原田三左衛門: 同上, 第 15 編 174 號. („ 45 年).
- 7) 篠崎英之助: 同上, 第 21 編 246 號 (大正 7 年); 第 22 編 256 號 (大正 8 年).
- 8) „ : 同上, 第 23 編 263 號 (大正 9 年).
- 9) Maly: J. Prakt. Chem. **86**, 111 (1862).
- 10) Bischoff • Nastvogel: Ber. **23**, 1919 (1890).
[Leuy: Zeitschr. anorg. Chem. **18** 1739 (1905) を参照].
- 11) Poul Leuy: D. L. 221889; C. 1910, II. 1906.
- 12) Vesterberg: Ber. **38**, 4125 (1905).
- 13) Emil O. Ellingson: J. Am. Chem. Soc. **36**, 325-35.
- 14) L. L. Steele: J. Am. Chem. Soc. **44**, 1333.
[Knecht • Hibbert: J. Soc. Dyerscolour **35**, 151 (1919) を参照].
- 15) David Johanson: Chem. Abstr. 1918, 583-4.
- 16) L. Ruzicka • J. Meyer: Helv. Chim. Acta **5**, 315 (1922).
- 17) Fohrion: Zeitschr. f. ang. Chem. 1197 (1901).
(Allens: Commercial org. Analysis IV. 23 を参照).
- 18) Kingzett: J. Chem. Soc. **27**, 511.
- 19) Bardsky: C. 1882, 802.
- 20) A. W. Schorger: J. Am. Chem. Soc. **45**, 1339-40 (1923).
- 21) G. Jupont • Uzae: Bull. Soc. chim. **35**, 394 (1924).