藥 學 雜 誌

第五百二十六號 大正十四年十二月發行

〔 原 報 〕

天臺烏藥の成分に就て(第一報)

H. Kondo u. T. Sanada: Ueber die Bestandteile der Wurzel
von *Lindera strychnifolia* Vill. (I. Mitteilung).

藥學博士 近 藤 平 三 郎

眞 田 徳 太 郎

天臺烏藥は樟科 Lauraceae クロモジ屬の植物, *Lindera strychnifolia* Vill. なる學名を有す. 彼の防己科の *Cocculus laurifolius* D. C. (衡州烏藥)とは全く別種の植物なるにも拘らず共に烏藥と稱して販賣せらるるが故に其根の細別せるものは往々兩者の混雜を來し易し.

漢藥天臺烏藥は支那産の常綠灌木より採りたる根なるが, 我國に於ては鹿児島, 和歌山縣下に少量に産出するを聞くのみ. 高さ 7-8 尺に達し, 葉は互生し革質卵形にして尖り 3 條の大脈を有す. 花は小形黄綠色にして葉腋に簇生す. 根は形天門冬の如く兩端尖り中部肥大し連球狀となり太さ 3-4 分, 長さ 4-5 寸に至る, 側傍に鬚根を有す, 質堅硬にして折撓するこゝ難し, 苦味を有し且樟腦様の芳香を感ず.

記載によればクロモジ屬中化學的研究を経たるもの 2 種あり.

a.) *Lindera Benzoin* Meissn. 及 b.) *Lindera Sericea* Bl. (クロモジ) にして, a. は Schimmel¹⁾ 及 Caspari²⁾ 等の研究により其皮幹, 葉, 果實中に揮發油を, b. は

¹⁾ Gesch. Ber., (1885). ²⁾ Ann., 291, 1901.

Kwasnik ¹⁾, Schimmel ²⁾ 等によりて Kuromojiöl (α -Limonen, Dipenten, Terpeneol, β -Carvon, Linalool) を検出せらる。天臺烏藥に關する研究は未だ文獻に之を見ず。

余等の 1 人(近藤)は衡州烏藥の研究に際し偶然入手せる天臺烏藥を利用し併せて之を研究するの興味を感じ着手したるものにして、余等の研究に資せる原料は市販の烏藥大阪藤澤商店を通じて支那より輸入したるもの及浙江省醫藥專門學校教授於達望氏より特に寄贈せられたるものにして、約 1 分の薄片に挫截して浸出に供したり。

成分の抽出は、ペルコラトール内に 1-2 日間宛 50% アルコホルによりて冷浸するこゝに 3 回にして酒精を溜去しエキスをなし、之に 10-15 倍量の水を加へて混攪し、エーテルにて振盪抽出し、之を苛性カリ液にて處理しフェノール分を除去し、水洗乾燥後エーテルを溜去し粗製油を得たり。

粗製油は濃稠暗赤色を呈し、1 夜放置すれば直に結晶を析出す。之を 1. とす。
1. を濾別したる母油は直に減壓下に蒸溜して 4 個の溜分に別てり。

$$5\text{mm} \begin{cases} 2. & 60-100^\circ \\ 3. & 100-140^\circ \\ 4. & 140-170^\circ \\ 5. & 170^\circ \text{ 以上} \end{cases}$$

2. は殆ど無色樟腦様の芳香を有する油にして、金屬ナトリウム上に再溜するに大部分結晶體に變じ幾分の油分を残す。

結晶體は 1 度石油エーテルより再結晶せしめ無色の稜柱晶として得らる、融點 200-201°。この物質は下段 3. の油分の鹼化によりて得らるる所のアルコールと全く同一物なるを確かめたり。

3. は 2. と同様に金屬ナトリウム上に再溜するに微黄色の油狀を呈し、10mm にて沸點 138° を示す。生藥の有する芳香と苦味を有す。之を酒精製カリにて鹼化し融點 205-6° の針狀結晶性酸と油狀をなせる一種のアルコール及鹼化を受けざる一種の油分とに分離し、アルコール分は 1 度減壓下に再溜するに直に白色稜柱狀結晶となり融點 200-201° を示し前項 2. より得たる結晶との混融亦其同一物なるを確かめ得たり。また不鹼化性油分は綠色を呈し樟腦様香氣著しく沸點 130-170° (5mm) を示す。

1. は白色針狀結晶にして、之を石油エーテルより再結晶せしめたるものは融點 135° を示す。之に 20-25 倍量の無水アルコールを加へて不溶分を濾別し、不溶分を更に 10 倍量の温無水アルコールより再結晶せしむることにより融點 187° の稜柱晶を分離し得たり。融點 187° の結晶を分離したる前後の酒精母液は之を濃縮し、更に 5mm の減壓下に再溜し 140° 附近の溜分を集め、石油エーテルの約

¹⁾ Arch., **230**. ²⁾ Gesch. Ber., (1904).

10 倍量を加へて放置すれば間もなく多量の結晶を析出す。之を 1 回無水アルコールより再結晶すれば融點 145° の針狀晶を得らる。

4. は直に 10 倍量の石油エーテルに混じ放置して融點 145° の針狀晶を得たり。

5. は暗褐色濃稠なるコルベン残渣にして樹脂化したものを見做し研索せず。

要するに最初エーテルに移行せる成分中研索に便なる物質は合計 4 種にして、融點 187° , 145° の 2 種の結晶、融點 201° の結晶性アルコール及融點 $205-6^{\circ}$ の針狀結晶性酸之なり。而して結晶性アルコールは元來エステルを構成し重もに $100-140^{\circ}$ (5mm) に流出する油分を形成するこゝ明にして、恐らくは操作の際一部分分解し結晶性アルコールとして抽出せられたるものなるべし。

今藤澤商店の品種に就て收得量を示すときは生薬に對し油狀エステル溜分 0.2 %, 融點 187° の結晶約 0.02 %, 同 145° の結晶約 0.07 % に相當し、於達望君よりの品種は新鮮なる爲か各種の收得量前者に比して約 3 倍を算す。

以上各成分の化學的研究は未だ其緒に就きたるのみ。こゝに實驗の要約を記し第一報となさむ。

結晶性アルコールは元素分析、分子量測定の結果 $C_{11}H_{22}O$ なる組成を有し、アルコールの一種なるこゝ確實なるが次に $C_{11}H_{21}OH$ と書き顯すを得べく、從て之に H_2 を加ふれば脂肪性飽和アルコール或はそのイソメルを得らるべく考へらるるも、然かも本物質はブロムを吸収するこゝなく、又白金黒を用ひて接觸還元を試むるも水素を吸収せしむるを得ず。融點 $200-201^{\circ}$ 、白色稜柱狀の結晶にして樟腦樣香氣と苦味を有す。一般有機性溶媒に容易に溶く。クロロフォルムに溶かし旋光度を測定するに $[\alpha]_D^{25} = -32^{\circ}38'$ を示す。余等は之をリンデロール Linderol と稱す。

本物質は後段記載せるリンデレンと同数の炭素を有するこゝ及リンデレンの還元の際し 1 個の酸素は遂に還元し去る處の事實により恐らくは自然に植物體內にリンデレンの還元によりて生成したる 1 種のアルコールなるこゝ想像に難からず。本物質は鹽酸・フニリンのフラン核反應を呈せず。

融點 187° の結晶は元素分析、分子量測定の結果 $C_8H_{10}O_2$ なる組成を有し、無色無臭無味の稜柱晶にして、冷時無水酒精に難溶なるこゝ特異なり。濃硫酸に無色に溶く。フラン體に特有なる青色の松材反應を與ふるのみならず、鹽酸と共に加温すれば濃赤色となり褐色無晶形沈澱を析出し、また鹽酸・フニリンによりて冷時持続性櫻實紅色を呈し漸次紫紅色、紫色に移行し綠色を経て汚綠色に至る呈色反應を示す。之等の反應皆フラン核存在の證明たり。Wijs 氏法により — 1 個を有するを知る。クロロフォルム溶液をなし旋光度を測定するに $[\alpha]_D^{25} = +164^{\circ}34'$ なり。

$\text{—OCH}_2\text{—OH}$ の測定共に消極的にして、またヒドロキシルアミン、セミカルバチッ

ドミ反應せず。アムモニア性銀液、フェーリング氏液を還元せず。氷醋酸溶液にブロムを作用せしむれば直に黒色に變じて樹脂化するが如く、カメルオン液を加ふれば直に脱色す。

本品を氷醋酸に溶かし接觸還元を試むるに克く水素を吸収し約 $2H_2$ の量に達して止む。還元成績體は無晶形物質にしてエーテルに溶けず、クロロフォルムに溶解す。融點約 135° 、未だ精査を経ざるも後段リンデレンの還元成績に鑑み少くも 1 個のフラン核は開裂したる如く察せらるるに拘らず尙鹽酸・ワニリンによりて紫色より藍色に變ずる所の呈色反應を示すが故に恐らくは尙 1 個のフラン核の存在するこゝ全く想像し得られざるにあらざるべし。

余等は假りに之をリンデラン Linderan と稱す。

融點 145° の物質は元素分析、分子量測定の結果 $C_{11}H_{14}O_2$ に相當し、無色無臭無味の針狀結晶にして、其クロロフォルム溶液は比旋光度 $[\alpha]_D^{15} = +15^\circ 14'$ を示す。一般の性質殆ど全くリンデランに一致するも、無水アルコールに冷時易溶性なるこゝ、濃硫酸に溶けて血赤色を呈するこゝ、またフラン反應中鹽酸・ワニリンによりて冷時櫻實紅色を呈するも直に紫色に移行し暫時にして綠色を経て汚綠色の沈澱を析出して褪色するこゝ、Wijs 氏法によりて $\equiv$ 2 個の存在を證明せるこゝ盡くリンデランと相違せる點なりとす。

本品を氷醋酸に溶かし接觸還元を試むるに約 $3H_2$ の水素を吸収して反應止み還元成績體として元素分析の結果 $C_{11}H_{13}O_2$ 及 $C_{11}H_{13}O$ の 2 種の油を得たり。兩者共に微に青色の松材反應を呈し、鹽酸・ワニリンによりて櫻實紅色より紫色に移行する呈色反應亦陽性なり。要するに本物質もリンデランと同様フラン核を有するこゝ明かにして其組成リンデランに比し C_3H_4 丈け大なる分子を有し且つ Wijs 法の結果を参照するも恐らくはリンデランの $-CH=CH-CH_2-$ 或は $-CH_2-CH=CH^*$ (Allyl-) 或は $-CH=CH-CH_3$ (Propenyl-) 或は $-CH_3$, $-CH=CH_2$ 誘導體なるこゝ想定せらるる所なり。

又前記還元成績體に就て考ふるに先づ $2H_2$ を吸収して C_3H_4 (C_3H_5) の側鎖は C_3H_6 (C_3H_7) となり次で 1 個のフラン核開裂してオキシ誘導體 $C_{11}H_{13}O_2$ を化生し進むで H_2 を接取したるものは更に 1 分子の水を分離して遂に 1 個の酸素を失ふに至り $C_{11}H_{13}O$ を生成したるものなるべし。而かも猶松材反應其他のフラン反應を現示するを見れば尙 1 個のフラン核殘有せるこゝ考へらるる所なりとす。余等は本物質を假りにリンデレン Linderen と稱す。

融點 $205-6^\circ$ の針狀酸は假りにリンデラ酸と稱す。分量僅かにして未だ研索を経ず。唯其組成式 $C_{14}H_{17}O \cdot CO_2H$ なるを知るのみ。

今爰に前記 3 種の結晶體に對し假りに各々の構造式を提供すれば次の如し。

実験の部

1. リンデロール, リンデラン, 及リンデレンの抽出.

藤澤商店より購入したる支那産烏薬を約 1 分の薄片に細刻し, ベルコラトール中に 80% アルコールと共に 1-2 日間浸漬するこゝ前後 3 回にして浸液の全部を集め, 常圧下に酒精分を溜去す. 生薬 11.250g (3 貫目) より酒精エキスを 700g を得たり. 次に之に 10-15 倍量の水を加へエキスを良く混攪し, エーテルにて振盪抽出し次の 3 部分に分つ.

1. エーテルに移行せる部分	250g
2. 水, エーテルに溶解ざる褐色無晶形物質	400g
3. 赤褐色の水溶液, (エキス) として	50g

2. 及 3. は棄て 1. のみを原料となす.

エーテル層は 10 % 苛性カリ液を加へて振盪しフェノール性物質を去りたる後, 水洗乾燥し, エーテルを溜去す. 収得量 100g なり.

之に石油エーテルを加へて温浸精製し可溶性部分 80g を得たり. 之を冷所に放置するに夥しく針狀結晶 (1.) (融點 135°) を析出す. 之を濾別し, 母油は精製の目的を以て 5mm の減壓下に蒸溜し次の各溜分に分つ.

2. 60—100°	3 g
3. 100—140°	23 „
4. 140—170°	14 „
5. 170° 以上 (残渣)	40 „

2. の溜分は金属ナトリウム上に再溜したるに全く無色の油となり、常温に於て無色稜柱状の結晶を析出す。石油エーテルより再結晶したるものは 200—201° にて熔融す。Linderol 之なり。收得量 1.5g, 母液は 3. の溜分に合す。

3. の溜分は金属ナトリウム上に再溜したるに微黄色を帯びたる澄明の油分を得。10mm にて大部分 138° に蒸溜するを知る。生薬に固有せる苦味と芳香とを有す。收得量 20g なり。

1. の結晶は石油エーテルにて再結晶したるに融點 135° の針状晶となる。收得量 9.0g 餘なり。

余等は最初之を單一なる物質と見做したるも、分析の数値理論数と一致せざるが故に更にこの結晶に 20—25 倍量の無水アルコールを加へ、冷時に良く振盪して吸引濾過し、不溶分を少量のアルコールにて洗ひ、更に之を 10 倍量の温アルコールより再結晶するに融點 187° の稜柱晶を得たり。之れ即ちリンデラン Linderan なり。

酒精製母液は之を濃縮すれば融點 140° 附近の結晶を析出す。更に之を 5mm の減壓下に再溜すれば 140° 前後に溜出す。之に 10 倍量の石油エーテルを加へて稀釋放置するに間もなく夥しく結晶析出す。吸引濾過後 1 回無水アルコールより再結晶せしむれば融點 145° に上昇し一定す。之れ即ちリンデレン Linderen にして精査の結果融點 135° の結晶はリンデランの全部及リンデレンの約 $\frac{2}{3}$ 量の混合結晶なりしが如し。残り $\frac{1}{3}$ 量のリンデレンは母油中に溶存し、再び之を 5mm にて蒸溜すれば 140—170° の溜分 (4.) として分離精製せらるるものなり。

4. の溜分は單に 10 倍量の石油エーテルを混じて放置することにより直に融點 145° の針状晶を多量に析出すべし。生薬中リンデラン及リンデレン兩者含有量の比は大約 1:3 にして、前者の收得量約 2.0g, 後者の量 6.5g を算す。

5. (コルベン) 残渣は樹脂化して研究を進むる價值なし。

以上抽出し得たる各成分の收得比を示せば次の如し。但生薬 11250g より。

Linderol	1.5g	}	0.07%
	5.0g		
Linderolester (Rohöl)	Linderol		
	Linderasäure	1.0g	0.01%
	不鹼化性油	14.0g	0.13%
Linderan	2.0g		0.02%
Linderen	6.5g		0.07%

2. リンデロール Linderol $C_{11}H_{20}OH$.

リンデロールは無色短柱晶にして、熔融點 $200-201^{\circ}$ を示し、昇華性を有す。樟腦様香氣を帶び、苦味を呈す。本物質にデニーゲ試薬を加ふるも反應なし。濃硫酸に微黃色を呈して溶解し、鹽酸・ワニリンの呈色反應なし。本物質の氷醋酸溶液にブロム氷醋酸溶液を加ふるも脱色せず。また本物質 2g に白金黒 1.2g を附加し氷醋酸溶液中に接觸還元を試むるこゝ 1 週間にして終に水素を吸収するこゝなし。一般有機性溶媒に易溶性なり。本物質の性質一種のアルコールなるこゝ次項に於て沸點 138° (10 mm) の油分を鹼化して得らるる所のアルコール分と全然同一物質なるこゝによりて明確なり。

元素分析

試量	0.0748 g	CO_2	0.2131 g	H_2O	0.0877 g	C%	77.67	H%	12.96
$C_{11}H_{20}O$ として						理論數	77.65		12.94

分子量測定

試量	0.1978 g	容積	25cc	上昇溫度	0.1°	分子量	175.7
$C_{11}H_{20}O$ として						理論數	170.

アセトン溶液を用ひ、盲檢の結果恒數 22.2 を使用す。

旋光度測定

試量 $0.2910g$ をクロロフォルム $10cc$ に溶かし、 7° , $1dm$ の管にて測定するに $\alpha_D^{25} = -57^{\circ}$.

$\therefore [\alpha]_D^{25} = -32^{\circ} 38'$ なり。

3. 沸點 138° (10mm) の油分の鹼化。

最初 $5mm$ の減壓下に $100-140^{\circ}$ に於て溜出せる部分若しくは精製後表記の恒數を有する油は生藥固有の樟腦様の香氣及苦味を有するが故に恐らくは一種のエステルならむと想像し、該油分 $20g$ に酒精 $100g$, 苛性カリ $2g$ を加へて水浴上に鹼化せしむるこゝ 3 時間にしてアルコールを除去し、水を加へ、エーテルを以てアルコール分を抽出し、分離、水洗、乾燥後エーテルを溜去し、残留せる油分を 1 夜氷室内に放置するに夥しく結晶を析出す。之を吸引濾過し、1 回石油エーテルより再結晶せしむるに融點 $200-1^{\circ}$ を示す。母液は猶幾分の結晶を混有するが故に之を $5mm$ の減壓下に蒸溜し氷を以て冷却せる受器中に捕集するに $125-127^{\circ}$ に於て溜出したるものは直に結晶に變じ ($5g$) 一部分は白色結晶粉となりて遠く冷所に飛散するを見る。次で $130-170^{\circ}$ に溜出する油分は樟腦様香氣著しき綠色の油にして起寒劑を以て冷却するも固結せず、不鹼化性油之なり ($14g$)。

融點 $200-201^{\circ}$ の結晶は其性質全くリンデロールと一致し兩者の混融何等の變化を顯さず。即ち本物質はリンデロールに外ならず。

4. リンデラ酸 Linderasäure $C_{15}H_{18}O_3$.

リンデロールを分離せるアルカリ性水層は稀硫酸々性こなし、析出せる褐色粉末状の沈澱をエーテルにて抽出し、水洗乾燥後エーテルを去れば褐色濃稠の物質を残留す。之を猶 1 度アルカリ及酸にて精製し、エーテルにて抽出したる後 10 倍量の石油エーテルにて温浸し、浸液を濃縮すれば結晶性の物質を残留すべし。更に之を 10 倍量の無水アルコールより再結晶せしめ終に束針状の結晶を得たり。收得量 1g に過ぎず。リンデラ酸之なり。

リンデラ酸は無色束針状の結晶にして融點 205-206°, 水に溶けず。苛性アルカリに比較的容易に溶くるも、炭酸アルカリには熱時初めて溶解し、この鹽類に稀釋せる酸を加ふれば直に結晶を析出す。本酸はリンデラン等の如く亦鹽酸・ワニリンによりて長く持續する櫻實紅色を呈し、また松材反應を有す。濃硫酸には鮮黃色を呈し、過クロル鐵によりて着色せず。

元素分析

試 量	0.1373 g	CO ₂	0.3706 g	H ₂ O	0.0903	C%	73.56	H%	7.28
(C ₉ H ₈ O) _n として						理論數	73.17		7.31

分子量測定

本酸をアセトンに溶かし沸點法によりて測定す。盲驗の結果恒數 22.2 を用ふ。

試 量	0.1207 g	容 積	21cc	上昇温度	0.045°	分子量	283
C ₁₅ H ₁₈ O ₃ として						理論數	246
C ₂₀ H ₂₄ O ₄ として						”	328

上の結果により本酸の分子量 246 若しくは 328 の何れなるや決定し難きが故に滴定法によりて決定せんを試みたり。即ち本酸 0.0709g を N/100 KOH 液 (f = 0.9767) 43cc を以て完全に溶解せしめ、フェノルフタレインを標示薬となし N/100 HCl を以て過剰のアルカリを逆測するに 13cc を消費せり。従て物質を中和せる N/100 KOH 液は 30cc にして一鹽基性酸として次式によりて分子量を計算すれば次の如し。

$$M = \frac{0.0709 \times 56}{\frac{56}{100,000} \times 30 \times 0.9767} = 241.9$$

即ち本酸は C₁₅H₁₈O₃ = 246 なること疑なし。

5. リンデラン Linderan C₈H₁₀O₂.

リンデランは無色無臭無味の稜柱晶にして、熱すれば 187° に於て暗褐色を呈して熔融し直に泡沫を生じて分解す。エーテルに溶け易く、石油エーテルに僅に溶け、エチルアルコールに冷時難溶性なり。濃硫酸を加ふれば無色に溶解す。

鹽酸を塗布せる松材片に本物質の粉末を擦入するか或は其蒸氣を接觸せしむれば美麗なる青色を呈し、鹽酸と共に試験管内に加温すれば深紅色となり褐色無晶形の物質を析出す。また本品を濃鹽酸を以て處分したる後之にワニリンの鹽酸溶液を加ふれば冷時に於て美麗なる櫻實紅色を呈し漸次紫紅色、紫、緑を経て汚綠色

さなる。本品を 50 % の硫酸に溶解し之に フロログルチンの結晶片を加へ水浴中に 30 分間温むるに赤色を呈するも何等の析出物を認めず。本品はアムモニア性銀液、フェリング氏液を還元せず。

本品 0.3g、酒精 4g、鹽酸ヒドロキシラミン 0.3g、5 % ナトロソ 0.4cc を混じ 6 時間還流冷却器を附して水浴上に作用せしめたるもオキシムの生成を認めず。ナトロソに代ふるに炭酸カリを使用したるも亦同様なり。

本品 0.3g、鹽酸セミカルバチッド 0.3g、醋酸ソーダ 0.4g、80 % アルコホル 5cc を混じ 6 時間水浴上に作用せしむるもカルバツォンの生成を認めず。

其他ツァイゼル氏 $-\text{OCH}_3$ 測定、ツェレウィチノフ氏 $-\text{OH}$ 定量を試みたるも全く消極的なり。

本品の氷醋酸溶液にブロム氷醋酸溶液を加ふれば直に全部黒色となり結晶性ブロム化物を得られず。

本品少量を水中に懸垂し 1 % カメレオン液を加へ温むれば直に脱色するが故に更にアセトン溶液中カメレオンの酸化を試み、氷醋酸溶液に於て無水クロム酸を作用せしめ、また醋酸水銀の脱水素作用をも試みたるに何れも容易に酸化して然かも捕捉し得べき何物をも得られざりき。

元素分析

試 量	0.1190 g	CO_2	0.3018 g	H_2O	0.0744 g	C%	69.16	H%	6.89
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ として						理論數	69.56		7.24

分子量測定

アセトン溶液をなし沸點上昇法に據りて測定す。盲驗の結果恒數 22.2 を使用する。

試 量	0.1819 g	容積	28cc	上昇溫度	0.101°	分子量	142.8
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ として						理論數	138.08

旋光度測定

試量 0.2073g をクロロフォルム 10cc に溶かし、15°, 1dm の管を以て測定し $\alpha_D^{15} = +3.4113^\circ$ を得たり。

$$\therefore [\alpha]_D^{15} = +164^\circ 34' \text{ となる。}$$

リンデランの $|\text{M}|$ 測定。

1cc がヨード 0.0126g に對應する $\text{N}/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液を以て Wijs 氏液 15cc を滴測するに 35.1cc を要す。次にクロロフォルム 10cc に Wijs 氏液 15cc を加へ 48 時間放置し、 $\text{N}/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を以て滴測するに 34.7cc を要せり。

最後にクロロフォルム 10cc、Wijs 氏液 15cc 及物質 0.1060g を加へ 48 時間放置して滴測するに 20.4cc を要せり。故に物質は 14.3cc に對應する Wijs 氏液を吸収せる筈なり。

$$\text{ヨード數} = \frac{100 \times 14.3 \times 0.0126}{0.1060} = 170.$$

$$\therefore |\alpha| = \frac{170 \times 133}{126 \times 2 \times 100} = 0.93$$

即ち 1 個の $|\alpha|$ を含む。

リンデランの接觸還元及其成績體

リンデランの 1g を氷醋酸に溶かし、白金黒 0.6g の存在の下に接觸還元を試みるに約 $2H_2$ の水素を吸収して止む。白金を除去し、減壓下に氷醋酸を蒸溜し去り、水を加へ、エーテルにて抽出するにリンデランの結晶の外油狀物質を得たるも僅少にして精査し難し。次にクロロフォルムを以て振盪を試みるに褐色濃稠の物質を殘留し還元成績體としての主分はここに來るを認む。之を精製せんとしベンツォル其他溶媒を用ふるも結晶せしむる能はず。粉末の程度に於て融點約 135° を示す。試に之に鹽酸・ワニリンの反應を試みるに冷時紫色を呈し藍色に變じ終に汚藍色の沈澱を析出して褪色するを認む。

6. リンデレン Linderen $C_{11}H_{14}O_2$.

リンデレンは無色無臭無味の針狀結晶にして、 145° に於て熔融し、リンデランと殆ど同一の性質、反應を示すも次の數項に於て相違の點を有す。

無水アルコールに冷時既に易溶なり。濃硫酸に溶解して直に血赤色を呈す。濃鹽酸に溶かし之に鹽酸・ワニリン液を和するに冷時瞬間的に櫻實紅色を呈し、直に紫色に移行し、暫時にして汚綠色の沈澱を析出しつつ褪色す。

元素分析

試 量	0.1311 g	CO_2	0.3576 g	H_2O	0.0922 g	C%	74.36	H%	7.78
$C_{11}H_{14}O_2$ として				理論數			74.16		7.86

分子量測定

試 量 g	容 積 cc	上昇温度 $^\circ C$	分 子 量
0.1506	15	0.11	200.8
0.2533	21	0.16	165.9
		平均	183.0
$C_{11}H_{14}O_2$ として		理論數	178.11

アセトン溶液を用ひ盲驗の結果恒數 22 を使用す。

旋光度測定

試量 0.3571g をクロロフォルム 10cc に溶かし 15° , 1dm の管にて測定をなす。 $\alpha_D^{15} = +0.5442^\circ$ なり。

$$\therefore (\alpha)_D^{15} = \frac{100 \times 0.5442}{1 \times 3.571} = +15^\circ 14' \text{ なり。}$$

リンデレンの $|\alpha|$ 測定

リンデランに應用したる $N/10 Na_2S_2O_3$ 液及 Wijs 氏液を使用した結果物質 0.1097g は $N/10 Na_2S_2O_3$ 液 18.8cc に對應する Wijs 氏液を吸収せるを知る。

$$\text{ヨード数} = \frac{100 \times 18.8 \times 0.0126}{0.1097} = 215$$

$$\therefore \quad \text{I} = \frac{215 \times 178}{126 \times 2 \times 100} = 1.52$$

即ちリンデレンは 2 個の I を含む。

リンデレンの接觸還元及其成績體。

物質 2.85g を 10 倍量の氷醋酸に溶解し、之に 0.7g の白金黒を加へ、3 日間振盪しつつ水素に觸れしむるに約 3H₂ 量の水素を吸収して反應休止す。白金黒及氷醋酸を除去し、還元成績體をエーテルによりて抽出し、エーテルを溜去し水に不溶なる油を得たり。この還元を重ぬるこそ 3 回約 9g のリンデレンより得たる油狀物質を集め 5mm の真空蒸溜に附するに大體次の 2 溜分に分離するを得たり。

A. 120—140° に溜出するもの

B. 140—160° に溜出するもの

更に各々につき猶 1 回真空蒸溜して A. よりは主溜分として 130—135° に溜出するもの (A'), B. よりは同じく 150—155° に溜出するもの (B'), を得たり。(A') は無色無臭流動性油。(B') は微に黄色を帶び無臭なるも稍々濃稠なる油にして濃硫酸によりて (A') は橙黄色 (B') は黄褐色を呈し、且兩者共に微に青色の松材反應を呈し、鹽酸・ワニリンによりて櫻實紅色より紅色を経て紫色に移行する呈色反應を示す。

元素分析

(A') 130—135° (5mm) の油

試量 0.1057 g CO₂ 0.3090 g H₂O 0.1083 g C% 79.73 H% 11.39

C₁₁H₁₈O として 理論數 79.51 10.84

(B') 150—155° (5mm) の油

試量 0.1246 g CO₂ 0.3304 g H₂O 0.1093 g C% 72.36 H% 9.77

C₁₁H₁₈O₂ として 理論數 72.52 9.83

即ち (B') は C₁₁H₁₄O₂ + 2H₂ = C₁₁H₁₈O₂ Tetrahydrolinderen にして、(A') は C₁₁H₁₈O₂ + H₂ = C₁₁H₁₈O + H₂O となり 1 個のフラン酸素は全く還元し盡くされたるものの如く信ぜらる。

大正十四年十一月五日認む