コホルにさかし、之に 8g の銅化亜鉛¹⁾を加へ、油浴上に煮沸せしむるこゝ 27 時間、液を濾過し、苛性アルカリにて充分亜鉛を温浸し、濾液を水浴上に蒸發し、アルコールを充分さばす。冷却後、鹽酸酸性となし、析出し來る沈澱をエーテルにて浸出す。エーテルを乾燥後、濃縮すれば無色粒狀の結晶を得。Brom²⁾を含有せず。融點 234°。

先に合成したる融點 210° の Tetramethoxyphenanthrencarbonsäure と混融すれば 195–200° に下降熔融す。又融點 232–234° の六角板晶と混融すれば 232–234° に熔融し、下降せず。

物質: 0.1151g CO₂: 0.2792g H₂O: 0.0548g C: 66.18% H: 5.33%

C₁₉H₁₈O₆ として理論數

C: 66.65% H: 5.30%

分子量測定. Landsberger 氏沸點上昇法による。

溶媒アセトン。

物質 0.1155g

沸點上昇 0.06°

容積 11.5cc

分子量: 379.8

C₁₉H₁₈O₆ として

分子量: 342.

樟腦類の研究 (第四報)

p-ケトボルネオールの製法に就て

藥學博士 村 山 義 温

大 塚 喜 太 郎

Y. Murayama and K. Otsuka: Studies on Camphor Group. IV.

On the Preparation of *p*-Ketoborneol.

Bredt 等²⁾は嘗て Schroetter 氏³⁾がボルニールアセタート(I)を醋酸溶液に於てクロム酸を以て酸化して得たる一種のオキシソ樟腦をバラクトボルネオール(II)なりとして記せり。

1) A. Wohl の記載に従ひて作る。D.R.P.Nr. 84891 参照。

2) G. Bredt & A. Goeb: Journ. f. Prakt. Ch. [2] **101**, 273 (1921); G. Bredt: Journ. f. Prakt. Ch. **106**, 336–47 (1923). 3) M. **2**, 226.

此バラクトボルネオールは融點 236-246° にして、其アセタートのセミカルバツォンは 248° なり。

著者等はボルニールアセタートの代りにボルネオールのモノクロール醋酸及トリクロール醋酸エステルを用ゐて同様の酸化を行ひ醋酸エステルの場合よりも收得量を増加せしめ且純粋なるバラクトボルネオール（融點 241-242°）を得たり。

市販のボルネオールを用ゐてこれにモノクロール醋酸及硫酸を作用せしめてモノクロール醋酸エステルを製し、これを醋酸ミクロム酸を以て酸化したるにモノクロール醋酸のケトボルネオールエステル

を結晶として得たり。無色透明菱柱状にして、融點 85-86° なり。其セミカルバツォンは融點 228° なり。

モノクロール醋酸の場合と同様にトリクロール醋酸のボルネオールエステルを製し、醋酸ミクロム酸を以て酸化したるにトリクロール醋酸ケトボルネオールエステル

の結晶を得たり。此物は無色光輝ある菱形の結晶にして、融點 77-79° なり。其セミカルバツォンは融點 220° なり。

前記モノクロール醋酸又はトリクロール醋酸のケトボルネオールエステルを鹼化するときはケトボルネオールを得。此物は無色針状にして、241-242° に熔融す。

實 験 の 部

ボルニールモノクロールアセタート。

市販龍腦（融點 200-203°, $[\alpha]_D^{25} + 28.50^\circ$ ）154g にモノクロール醋酸 95g、濃硫酸 10g を加へ、空氣冷却管を附したる硝子器中アスベスト板上に緩和なる沸騰を保たしむるこゝ約4時間、反應物を豫め水を容れたる分液漏斗に注加し、附着せるモノクロール醋酸を洗滌し、尙 5% の炭酸曹達溶液を加へて振盪しよく酸を除き、生成せるエステルを分取し、これを水蒸氣蒸溜に附し、最初に溜出せる未反應

のボルネオールを除き、残りのエステルを過熱蒸氣により溜出せしむ。得量供試ボルネオールの約 63% なり。

ボルニールモノクロールアセタートの酸化。

エステル 40g, 無水クロム酸 100g, 氷醋酸 200g.

内容約 3L の三頸コルベンに最初氷醋酸を容れ、次に無水クロム酸を徐々に加へ、温度を上昇せしめざる様能く冷却し、全部加入したる後、エステルを注意して少量づゝ加へ、絶えず攪拌しつつ冷却し、温度を 40° 以上に上昇せしめざる様注意し、全部注加後加温するこなく 4-5 時間攪拌し、温度を漸次に高め $90-95^{\circ}$ に於て 4-5 時間反應せしめ、内容物が深緑色となるに至りて止む。反應物は減壓蒸溜によりて大部分の醋酸を溜取し、残留物を炭酸曹達溶液を以て中和し、エーテルに振取し、エーテル溶液よりエーテルを溜取し、酸化物を油狀液 (I) として得たり。此物は永く放置するときは著大の結晶を析出し、其物がケトボルネオールのモノクロール醋酸エーテルなることを證明することを得たり。又油狀酸化物に鹽酸セミカルバチドを作用せしむるときはセミカルバツォンとして得られたること以下に記述するが如し。

モノクロール醋酸ケトボルネオールエステル

上記油狀酸化物 (I) を永く常温に放置するときは菱柱狀の結晶を析出す。これを集めてエーテルより再結晶するに融點 $85-86^{\circ}$ を示せり。

物質	0.1931g	CO ₂	0.4144	H ₂ O	0.1215	C%	58.53	H%	7.04
計算	C ₁₂ H ₁₇ O ₃ Cl					„	58.89	„	6.95

モノクロール醋酸ケトボルネオールエステルのセミカルバツォン。

上記油狀酸化物 (I) に鹽酸セミカルバチド及醋酸曹達を稀酒精溶液として約 4 日間常温に於て作用せしめ、常法の如く處理してセミカルバツォンを製したるに光輝ある無色小針狀の結晶を得たり。此物の融點は 228° なり。

物質	0.1129g	N	12.8cc (10° , 765mm)	N%	13.60
計算	C ₁₃ H ₂₀ O ₃ ClN ₃			„	13.93

ボルニールトリクロールアセタート。

市販龍腦 154g にトリクロール醋酸 165g, 濃硫酸 10g を加へ、モノクロール醋酸の場合の如く處理し、エステル約 97% を得たり。

ボルニールトリクロールアセタートの酸化。

エステル 80g, 氷醋酸 300cc, 無水クロム酸 170g を以てモノクロール醋酸の場合と同様に施行し、油狀酸化物 (II) を得たり。これを放置するときは大部分は固結す。これを油狀物に分ち、エーテルより再結晶するに著大なる菱形の結晶なれり。其融點は $77-79^{\circ}$ なり。

物質	0.1765	CO ₂	0.2945	H ₂ O	0.0834	C%	45.51	H%	5.29
計算	C ₁₂ H ₁₅ O ₃ Cl ₃						45.93		4.78

トリクロール醋酸ケトボルネオールエステル
のセミカルバツォン。

上記油状酸化物 (II) 鹽酸セミカルバチド、醋酸曹達の稀酒精混液を 4-5 日間放置したる後、水を加へて生成したる セミカルバツォンを析出せしめ、これを採取し、素焼板上に乾燥したる後、アルコールより再結晶したるに融點 220° の無色の結晶を得たり。

バラケトボルネオールの製造。

上記トリクロール醋酸のケトボルネオールエステル (II) の油状物 50g に苛性加里 70g、酒精 30g を加へて重湯煎上に 1 時間加温鹼化し、これに水蒸氣を通ずるときは最初に酒精を溜出し、次に混有せるボルネオールを溜出す。2-3 時間後溜出物なきに至り残留物を陶製蒸發皿に移して水浴上に蒸發濃厚ならしめ、放冷したる後、ケトボルネオールの結晶析出の儘全液をエーテルに振取り、エーテル溶液を常温に放置してエーテルを揮散せしめ、残れるものを素焼板上に塗布乾燥し、沸湯より再結晶するときは純白色の結晶となれり。其熔融點は 241-242° なり。モノクロール醋酸のケトボルネオールエステルよりも同様にケトボルネオールを製し得れども其得量少なし。モノクロール醋酸の場合はエステルよりケトボルネオールの得量約 18% なれども、トリクロール醋酸の場合は 32% に達す。これを醋酸エステルの場合 (16%) に比するに何れも其得量の増加を見るなり。此ケトボルネオールは水に溶け易く、藥理學的豫試験は樟腦様の作用をあらはせども、これより其作用弱きものと如し。ケトボルネオール類の構造に關しては尙後報にて論ずべし。

(大正 15 年 4 月 東京衛生試験所製藥部)

グリセリン- α -モノベンツォイルエステルの酸化

青山新次郎

S. Aoyama: Über die Oxydation von
Glycerin- α -monobenzoyl ester.

著者はグリセリン磷酸カルチウムの製造法に就て研究中¹⁾ 其構造に關して調査したるに諸説區々にして首肯するに至らず。

¹⁾ 衛生試験所彙報, 27 號。

Y. Murayama and K. Otsuka: *Studies on Camphor Group.*
(IV.) *On the Preparation of p-Ketoborneol.*

Oxidation of bornylacetate by means of chromic acid in acetic acid, was first investigated by Schrötter¹⁾, who considered the oxidation product to be oxyisocamphor.

Bredt and his coworkers²⁾ reinvestigated Schrötter's Oxycamphor and described it to be *p*-ketoborneol (m.p. 238–246°).

The present authors prepared the *p*-ketoborneol of Bredt from bornyl monochloroacetate and bornyl trichloroacetate by the similar method. The best result was obtained with trichloroacetate. The Yield of *p*-ketoborneol was 32% of the ester used.

p-Ketobornyl monochloroacetate obtained as a colourless rhombic crystal, melted at 85–86° and the semicarbazone melted at 228°. *p*-Ketobornyl trichloroacetate formed colourless rhombic crystal, m.p. 77–79°, the semicarbazone melted at 220°.

With regard to chemical constitution of ketoborneol, it will be described again in the future communication.

(April, 1926. The Imperial Hygienic Laboratory of the Department of Home Affairs.)

Autoref.

S. Aoyama: *Oxydation des Glycerin- α -monobenzoylestern.*

Es gibt bekanntlich zwei Arten von Glycerinphosphorsäuren, nämlich α -Säure und β -Säure. Zur Feststellung ihrer Konstitution hat

¹⁾ M. **2**, 226.

²⁾ Journ. f. Prakt. Ch. (2) **101**, 273 (1921); **106**, 336–47 (1923).