分 析

物質 0.1171g	Pt 0.0283g	Pt % 24.16
$(C_{11}H_{17}O_2N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$	として理論數	Pt % 24.46

4. 金複鹽 常法により製し、アルコールより再結晶す。黄金色、小葉狀結晶にして、 209° にて分解しつつ熔融す。

終に臨み御厚教を得たる恩師近藤教授に謹謝す。

アビエチン酸の活性炭素乾溜

薬學士 塚 本 赳 夫

T. Tsukamoto: Trockne Destillation von Abietin-
säure mit aktiver Kohle

著者は本誌**552** 123(1928), **48** 18, (1928) に報告せる如く コレステリンを活性炭素乾溜に附してクリゼン Chrysen を得て、活性炭素に Dehydrierung (脱水素反應) を行ふ力ある事を知れる故今回は植物性原料としてコロフォニウム Kollophonium 及アビエチン酸 Abietinsäure を取り活性炭素によりて dehydrieren せる結果を報告す。

原料として使用せるコロフォニウムは日本薬局方品にして實驗の部、「アビエチン酸の製造」の項に記せる如く L. L. Steele [J. Am. Chem. Soc. **44** 1333(1922)] 方法によりてアビエチン酸を製造せるに約 90 %の得量を以てアビエチン酸を得たる物なり。

先づ第一にコロフォニウムを活性炭素乾溜及アドソール乾溜に附し、活性炭素及アドソールの作用を比較せり。是に近似せる實驗としては飲盛、鈴木兩氏新有機溶剤ソルベンチン [理研彙報 **2** 561(1923)]、飯盛、磯野 [理研報 **2** 585 (1923); 同 **4** 523(1925); 日本化學會誌 **48** 451(1927)] 及本間 [農藝化學會誌 **3** 385(1927)] 等あり飯盛氏は酸性白土にて松脂及コロフォニウムを碎解し瓦斯及石油を得られたれど其旋光度に言及せられず、又本間氏は多くの油脂類をコークスと共に乾溜して石油を製せられたる際松脂を用ひて非旋光性の石油を得られ、鯨油を原料としても非旋光性のものを得たるに反し鯨油に少量のコレステロールを加へたるものより右旋性の石油を得たりと報告せられたり。只川合氏工業化學會誌 **27** 191 (1924)] は羊毛脂及松脂を酸性白土にて分解して右旋性の石油を得られたる例あり。

余等はコロフォニウムをなるべく同一條件にて活性炭素又はアドソールと共に

乾溜して、其成績體を比較せるに前報〔塚本 本誌 552 123(1928)〕と同様に碎解力はアドソールの方強く、旋光度を害する事もアドソールの方甚し。其結果として活性炭素を用いたる場合には最高溜分として結晶性物質を溜出し、此の結晶性物質は Reten と Phenantren (?) と Anthracen との混合物なる事を知れり。依て前記諸氏の實驗と異りて、余等の目的とする所は種々のヒドロアロマーテイシ化合物をなるべく其分子を打ち砕く事なく芳香屬化合物に變化せしめんとするに在る故、この目的には炭素を選ぶ事の至當なるを知る、レーテンと共に フェナントレンを得たる事は後述する如く反應中に得たる瓦斯中にメタン及プロピレン Propyren の存在する事より想像すればレーテン(メチル、イソプロピル-フェナントレン)の側鎖が脱離せるものと考へ得。又アントラツェンは古く Bertherot: Bull. Soc. Chim. France. [2] 7 231(1867) より以後種々の研究ある如く條件によりフェナントレンはアントラツェエンに移行し得るものなる故これらは皆レーテンより導かれたるものなり。以上の如くコロフォニウムを用ひて活性炭素とアドソールとの優劣を比較せるに余等の目的には活性炭素が優れる事を知れる故次に尙化學的純粹なる物質としてアビエチン酸 Abietinsäure を活性炭素乾溜に附し、其時得らるる瓦斯油分及結晶を捕集せり。此の瓦斯は常法によりて分析し一酸化炭素、炭酸瓦斯水素及メタンなる事を知れり。かく反應中に出づる瓦斯中に水素の存在する事は斯の如き脱水素反應に於ては分子内の水素原子は H_2 となりて逃れ去る事を知らしむ。又この瓦斯を捕集する時ブロームを通過せしめ、其ブロームよりプロピレンプロミドを得たる故前述せるプロピレンの存在を知れるなり。油分は反復炭素乾溜して結晶を得たり。かくしてアビエチン酸より得たる結晶はフェナントレンとアントラツェンとが多くレーテンは確實に捕捉する事を得ざりき。

總括 コロフォニウムを活性炭素乾溜に附してレーテン及アントラツェンを得、又其中間成績體及分解物より成る油分を得たり。

アビエチン酸を同様に處理してフェナントレン、アントラツェン及油分を得、又反應中に出づる瓦斯を分析して有機物の分子中の水素は H_2 として逃れ去る事によりて脱水素反應を起す事を知り、 $-CH_3$ 及イソプロピル基はメタン及プロピレンとして脱離する事を知れり。尙植物性の材料より導かれたる石油も(單にフィステリンに由らずとも)旋光性を有し得る事を知る。

本研究に當りて終始懇篤なる御指導を給はりたる恩師朝比奈教授に深謝す。

實 驗 之 部

コロフォニウムの活性炭素乾溜及アドソール乾溜

コロフォニウム (Kolophonium) 100g と武田化學藥品株式會社製活性炭素の乾燥せしもの 30g とを硬質蒸溜コルベンに入れ寒暖計を附して直火にて熱す。初め

(約 150° まで)は副生せる少量の水を伴へる軽き油を溜出しつゝ、盛んに瓦斯を發生し、暫時の後急に約 300° まで温度上り流出物は比重を増し石油狀の紫色に螢石彩を放つ物質となり瓦斯の發生は初めより僅に衰へ、この状態にて殆んど全部を溜出し終る。最後に瓦斯の發生殆んど止み蒸溜せる物質は結晶す。油分の收得量 70.5g. 結晶の收得量 0.6g. (結晶につきては後述す)

次に同一炭素に尙 100g のコロフォニウムを加へて加熱すれば同様の経過にて油分 81.0g を得。

之等の油を合して其中より 60g を取りて分溜せるものが次表の KK1, KK2, ... なり。

次にコロフォニウム 100g と使用に臨みて乾燥せるアドソール 30g を前と同時に處分して略々同様の経過にて 80.5g の油分を得。この中より 50g をとりて分溜せるものが次表の KA1, KA2, ... なり。アドソールを用ひたる場合には結晶を得ざりき。

KK. 60g より		溜出全量に 對する%	KA. 50g より		溜出全量に 對する%
1. ca60-180°	2.5g	4.3	4.4g	8.9	8.9
2. 180-210°	2.2g	3.7	3.9g	7.9	7.9
3. 210-270°	2.7g	4.6	8.1g	16.4	16.4
4. 270-300°	4.5g	7.7	6.1g	12.4	12.4
5. 300-330°	23.4g	40.0	1.43g	29.1	29.1
6. 330-355°	20.3g	34.7	10.2g	20.7	20.7
7. 355°-	3.0g	5.1	2.2g	4.5g	4.5g
58.6g		100.1	49.2g	99.9	99.9

K.K. 及 KAの $\frac{\Delta n}{\Delta T}$ の曲線を畫けば直ちに知らゝ如く KA. (アドソール)の方が低温に於ける收得量大なり。即アドソールの方碎解力強き事を知る。(本誌 552 號 125頁参照)又各溜分の比重旋光度は次表の如し。

温 度	名稱	d_4^{20}	α_D	$[\alpha]_D$	名稱	d_4^{20}	α_D	$[\alpha]_D$
ca60-180°	KK.1.	0.8301	—	—	KA.1.	0.7762	—	—
180-210°	„ 2.	0.8680	+1.36°	+1.57°	„ 2.	0.8541	—	—
210-270°	„ 3.	0.9096	+6.90°	+7.59°	„ 3.	0.9151	$1/2dm \pm 0^\circ$	$\pm 0^\circ$
270-300°	„ 4.	0.9461	(+15-16°)	ca 16°	„ 4.	0.9364	+ 1.14°	+1.22°
300-330°	„ 5.	0.9684	+23.70°	+24.47°	„ 5.	0.9577	$1/2dm. \pm 0^\circ$	$\pm 0^\circ$
330-355°	„ 6.	0.9866	+23.86°	+24.19°	„ 6.	0.9822	„ ca0°	ca0°
355-	„ 7.	—	—	—	„ 7.	—	—	—

コロフォニウムの活性炭素乾溜によりて得らるゝ結晶につきて

前述せる結晶をなるべく多量に得んとして行へる 實驗は次の如し。コロフォニウム 300g 活性炭素 100g を 1L. のレトルトに入れ鐵鋼の上にのせて加熱す。

1. -170° 水を伴へる油分少量
2. 170° —結晶の出るまで 重き油 ca 110g
3. 結晶 2.1g

2. の油分をレトルトにもどし枝を上げて蒸溜する油分が還流するやうにして加熱する事約 5 時間翌日蒸溜す。

油分 86g 結晶(後に出でたるものは殆んど白色) 17.9g

この油分を再びレトルトもどしにて約 2 時間加熱せる後蒸溜す。

油分 59g 結晶 13g

以上の結晶の合計 33g は融點 $70-75^{\circ}$ にてこれを(結晶1)とす。

次に油分を氷室に入れゝば一部分は結晶す、これを暫時室温に保ちて溶解するものは溶解せしめてより濾過すれば僅に黄綠色の板狀結晶にして Smp. $75-82^{\circ}$ を得、これを(結晶2)とす。

此の母液を 0° に冷してよく結晶せしめ保冷漏斗を用ひて濾過すれば 殆んど白色の結晶にして Smp. ca 133° を得、これを(結晶3)とす。

尙この母液を氷鹽にて冷して得たるものは甚少量なれど Smp. 140° なりこれを(結晶4)とす。

先づ(結晶3)と(結晶4)との混合を石油エーテル($30-50^{\circ}$)にて冷浸し後濾過して 175° のものを得、この洗液にて(結晶2)を洗ひ 160° のものを得(結晶1)を洗ひて 155° のものを得、後の二つのものを合して石油エーテル($50-60^{\circ}$)にて洗ひ 178° のものを得たる故前の(結晶3)より得たる 175° のものと合して石油エーテルとベンツォールの混合物にて熱し冷後濾過すれば 200° のものとなる。其母液を濃縮して冷却し得たる結晶はやはり 175° なれば再び同様の手段にて精製し 200° 以上となりしものを合してベンツォールより 2 回再結晶すれば Smp 210° にて稍々綠色を帶びたる結晶を得。

これに Smp 212° のカールバウム製のアントラツェン(Anthracen)を種々の割合に混するも融點 210° を下らず。

アントラツェンの證明

前記 Smp 210° の物質を元素分析に附す。

物質	0.0508	CO ₂	0.1755	H ₂ O	0.0222
		C%	94.21	H%	4.89
C ₁₄ H ₁₀ の計算量		„	94.5	„	4.5

Smp ca 200° の物質 0.1g を熱時氷醋酸の少量に溶解して同じく氷醋酸の少量

に溶解せしめたる 0.2g の無水クローム酸(CrO_3)を加へ短時間煮沸せる 後二三滴の水を加へて放冷す。析出せる結晶を吸引濾過して Smp ca 260° の結晶を得、ベンツオールより再結晶して Sap $279-280^\circ$ の物質となる。

アントラヒノンと混融してやはり 280° なり。

レーテンの證明

前記石油エーテルの浸液を濃縮して得たる ca 80° の物質を集めて Alkohol, Aceton-Alkohol, Eisessig にて再結晶すれば 86° の物質を得。これを尙 Eisessig にて 2-3 回再結晶すれば Smp $93-95^\circ$ となる。これをカールバウム製のフェナントレンと混融すれば ca 75° となる。

元素分析の結果は次の如し。

物質 0.0617	CO_2 0.2096	H_2O 0.0407
	C% 92.64	H% 7.28
レーテン($\text{C}_{18}\text{H}_{18}$)として計算量	92.3	7.7

Smp. 86° の物質 0.6g を氷醋に溶解せしめ無水クローム酸 1.2g の氷醋溶液を加へ水浴上に熱する事約 20 分間の後直火にて短時間煮沸せしめ水を加へて放置するに Smp 181° の橙赤色の物質を得、これを氷醋とメチールアルコールの混合物にて再結晶し Smp 181° の物を得尙同じ溶剤にて再結晶するに Smp $188-190^\circ$ にて橙赤色鱗片状の物質を得。

本物質は濃硫酸に綠色に溶解し、酒精性加里に赤色を呈して溶解し振盪して空氣を混すれば其色を消失す。

尙フェナントレンヒノン(Phenanthrenchinon)と混融するに約 170° に溶融す。

又精製の途中にて得たる種々のレーテンヒノン(Retenchinon)を加里鹵液と亞鉛にて還元するに不純なるものは綠色を呈する故フェナントレヒノンの混在する事明白なり。即フェナントレンの存在する事を知る。

Smp 190° のもの	無色
„ 187° のもの	淡綠色(少量のレーテンを酸化して得たるも)
„ 181° のもの	綠色
„ 106° のもの	濃綠色(181° のものを取りたる母液に水を加へて得たる物)

アビエチン酸の製造

藥局方コロフォニウム 700g より L.L. Steele[J. am. Chem. 44. 1333(1922)]の法によりて Abietinsäure を製造せり。但容易に結晶せざりし故別に試験管中にて 80 % の酒精約 5cc にコロフォニウムを飽和せしめ濃鹽酸約 3 滴を加へて生ぜる混濁を尙少量の酒精を加へて溶解せしめて放置し約 1 時間の後に白色針状のアビエチン酸の結晶を得たる故、この結晶の小片を投じて結晶を促したり。

粗製品 得量 620g Smp 153°
 ca80%の酒精より結再晶し 450g „ 156-7°

アビエチン酸の活性炭素乾溜

アビエチン酸 (Smp 156-7°) 200g 活性炭素 70g を混じて 蒸溜コルベンに入れ直火にて熱す。反應中に發生する瓦斯は油分を捕集すべき受器の次に連結せる空嚢を経てペリゴー氏管三個を通過し加里鹼液にて洗ひ得たる後水上に捕集す。三個のペリゴー氏管は第一のものにブローム、第二のものに水、第三のものに炭酸曹達液を入れたり。

反應の始めは溜出物甚少量にして瓦斯の發生は甚盛なり。下記の GI, GII, …… は約 400cc づゝ捕集せる瓦斯にして附記せる溫度は其瓦斯を集むる時蒸溜せる油分の蒸氣溫度。時間は各 400cc を捕集するに要せる時間なれば GV. の如く長時間を要せるものは瓦斯の發生甚遅き事を示す。

		蒸氣溫度	CO%	H%	CH ₄ %
GI.	アビエチン酸の溶融せる時	135°	28	0	0
II.	4'	145°	—	—	—
III.	蒸氣の溫度上り始めた時	155-170°	—	—	—
GIV.	5' 30"	210-220°	15	63	16
GV.	10'	220-270°	6	65	25

ブロームを入れたるペリゴー氏管は反應中氷水にて冷却せり反應終りて殆脱色せられたる内容を分液漏斗に移し水及重曹水にて數回洗滌し乾燥せる後蒸溜す。

フロピレンプロミドの證明

1. 57-120°

2. 120°-158°

1. は甚少量なる故取らず 2. を再溜して 138°-169° のものを取りこれ再び分溜して次の二溜分を得たり。

(1) 139°-149° 2Vol.

(2) 149°-180° 1Vol.

(1) の殆んど全部は 140°-145° にて蒸溜せるものにして殆んど無色微に黄色を呈す。カリウス氏法によりてブロームを定量せる結果は次の如し。

供試料 0.2676g AgBr 0.5122g Gef. Br% 81.47%

C₃H₆Br₂ CH₃CHBrCH₂Br) として Ber. Br% 79.16%

前述せる瓦斯を捕集しつゝある間は油分の蒸溜するもの甚僅少にして其比重甚小き故 ca 300° 以上の相當に比重大なるものは受器をかへて別に集め、結晶性のもの溜出するに到りて再び受器をかへて是れを分つ。

300-340° 106.5g

結晶 2.5g

106.5g の油分は再び蒸溜コルベンにもどして熱す

300° 以上 74.0g

結晶 5.8g

この油分も再びもどして

300° 以上 67.0g

結晶 2.2g

かくして得たる結晶の合計 10.5g を前記コロフォニウムより得たる結晶の如く石油エーテル酒精其他種々なる溶劑を以て所理して Anthracen 及 Phenanthren を得たりアントラツェンは前と同様に證明せり. フェナントレンは Smp 100° にしてカールバウムのフェナントレンと混融して何等融點の降下を見ず. (前に得たるレーテンと混融するに ca 80° となる).

(於東京帝國大學醫學部藥學科生藥學教室)

ヒノリンの水銀誘導體に就て (第三報)

藥學士 鶉飼 貞二

T. Ukai: Ueber Quecksilberverbindungen des Chinolins (III)

(I) 凡そ化合物が何等かの溶媒に溶解易き性質を具有する事は之を應用する上に於て利點多きは贅言を要せざる所なり. 著者が曩に第一報〔本誌 548 873〕に於て報告したる 8-Chlor-mercuri-chinolin は夫自身に於てもベンツォール其他の有機性溶媒に溶解すれ共其程度は僅少に過ぎず. 今之を R-Hg-R 型化合物に變ずる事を得ば更に有機性溶媒に對する溶解度を増加する事を得べしとの考へより 8-,8'-Mercuri-bischinolin の合成を試みたり.

R-Hg-Halg. を R-Hg-R に變ずるには數多の方法あり. 又化合物の種類によりてその難易を異にす. 例へば α -Jodmercurithiophen は自然に放置するも後者に轉移する性質あれ共 β 位に -HgI のあるものは比較的安定なり. 又クロール化合物及びブローム化合物は之に對應するヨード化合物よりも安定なり. 故に之等より R-Hg-R 型化合物を導くには先づ不安定なる (R-Hg)₂S 若くは RHg-S-SO₃Na 等に誘導して然る後目的を達するを一般とす.

著者は初め 8-Chlormercurichinolin のベンツォール溶液を乾燥硫化水素を通じて生ずる硫化物を種々の條件に於て熱して 8,8'-Mercuri-bischinolin に達せしめんと