Wie aus der links angegebenen Figur folgt, haben beide in der Gegend der Wellenzahl 3500 ihr Zentrum und zeigen relativ enges und tiefes Absorptionsband. Eine solche Erscheinung ist bei Substanzen wie Morphin, Tetrahydroberberin etc, welche im Molekül 1 oder 2 aromatische Ringe aufweisen, allgemein der Fall. Aus dieser Absorptionskurve folgt, dass in „Kristall A“ und Hinokion unbedingt aromatische Ringe vorhanden sind. Vergleicht man Hinokion mit „Kristall A“, so muss darauf hingewiesen werden, dass die Stellung der Carbonylgruppe beider Substanzen unbekannt ist, aber die molekulare Zusammensetzung $C_{20}H_{28}O_2$ ist und sie Isomere darstellen, welche dasselbe Kohlenstoffgerüst hat (vgl. Mitteilung XIII). Für die Untersuchung der Pflanzenbestandteile ist es sehr interessant, dass man aus dem kristallinen Bestandteil des japanischen Cedernharzes und des Harzes aus *Chamaecyparis obtusa* Sieb. et Zucc. ein Isomer bekommen hat. Untersuchungen über die Konstitution dieser Substanzen sind jetzt im Gange.

Zum Schluss möchten wir Herrn Prof. Sugasawa für die freundliche Leitung dieser Untersuchung unseren herzlichen Dank ausdrücken.

Über die Bestandteile der Wurzel von *Lindera Strychnifolia* Vill. (III. Mitteil.)

von

Heisaburo KONDO und Keniti TAKEDA

[Aus d. Pharm. Chem. Labor. d. Univers. Tokio und Chem. Labor. „Itsu-u“.]

(Eingegangen am 6. Juli 1939.)

Im Jahre 1925 hatte der eine (Kondo) von uns in der ersten Mitteilung¹⁾ über die vier Bestandteile: Linderan. Fp. 187°, Linderen Fp. 145°, Linderol Fp. 200–1° und Linderasäure Fp. 205–6°, berichtet und gleichzeitig seine Meinung geäußert, dass diese viere vielleicht aus Furfurylfuran durch Reduzierung oder Kernaufspaltung abge-

¹⁾ diese Ztschr. 526, 1047.

leitet sein würden. Aber unsere seitherigen synthetischen Untersuchungen Furfurans und seiner Reduktionsprodukten²⁾ zeigten uns, dass diese Vermutung nicht nur ein Irrtum gewesen war, sondern sie nach ganz neuer Idee gedacht werden müssen.

Nach ca. 10 Jahren später haben wir durch das Einhandeln von 210 Kg frisches Rohmaterials in Shang-Haig wieder eine günstige Gelegenheit gefasst, über diese genauer Untersuchung uns zu ergeben. Damals hat Herr Prof. Soh-Koh-hō, d. Forschungsinstitutes der Naturwissenschaften Shang-Haig viele Liebenswürdigkeiten gezeigt, wofür wir herzlichst danken.

I. Darstellung der Oel-Bestandteile.

Die Extraktion der Oelbestandteile aus zerkleinerter Lindera-Wurzelspindel war probeweise in zwei Arten geschehen: a. Erst mit Alkohol, dann Äther, schliesslich Petroläther reihenweise. b. Anfangs mit Äther oder Benzol, dann Petroläther. Da wir in der Praxis das Vortreffen der zweiten Methode an die Quantität und Qualität des Oels bemerkten, wurde es im grossen etwa wie folgendes ausgeführt.

210 kg Rohmaterial wurden mit Äther 3 mals kalt mazeriert und der Ätherauszug wurde durch 5% iges Soda und darauf folgendes 5% iges Natron von Säure und Phenolkörper befreit. Schliesslich wurde dies nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels mit Petroläther gereinigt und im Vacuum fraktioniert.

210 kg Drogen:

Linderol-Fraktion Kp_5 70–100°...200 g (0.1%)

Ester-Fraktion Kp_5 100–145°...957 g (0.46%)

Höhere-Fraktion Kp_5 145–170°...775 g (0.37%)

Ausserdem sind die vor der Fraktionierung sich abgeschiedenen Krystalle: 230 g Linderan (0.11%) und 290 g Linderen (0.14%) mitzurechnen. Die Ausbeute betrug an Linderan ca. 5 fach, an Linderen ca. 2.5 fach so viel wie bei der ersten Mitteilung.

II. Linderol (*l*-Borneol).

Das Linderol vom Fp. 201° mehrmals umkrystallisiert und auf neuem analysiert, erwies sich als *l*-Borneol $C_{10}H_{18}O$, Fp. 204°.

Zur Beweisführung synthetisierten wir Phenylurethan Fp. 139.5°, *p*-Nitrobenzoat Fp. 136.5°, *l*-Campfer Fp. 177.5° und dessen Derivate, und stellten wir fest, den Namen „Linderol“ aus der Literatur wegzustreichen.

²⁾ diese Ztschr. 544; 641.

III. Linderan.

Die Nachprüfung des Linderans Fp. 187° u. Z. liess sich nichts anders zeigen bis auf Mol-Grösse; die Zahlwerte von Mol-Gew-Bestimmungen waren ziemlich inkonstant: nämlich wie $C_{15}H_{16}O_4$, $C_{16}H_{18}O_4$ oder $C_{12}H_{14}O_3$. Welch von diesen am geeignetsten ist, wollen wir momentan uns nicht dazu entschliessen. Wir sind jetzt noch nicht so weit gekommen, über die Struktur des Linderans zu orientieren. Nur einige Vorversuche werden hier angemerkt.

1. Kameleon-Oxydation in Acetonlösung.

Linderan wurde mit Kameleon (1 Mol: 1 [O]) in der Kälte oxydiert, wobei das unveränderte Ausgangsmaterial um ca. 70% wieder gefunden wurde. Als Oxydationsprodukte wurden nur ein wenig neutrales Oels und einer syrupartigen Säure isoliert, welche als Ammoniumsalz bei der Trockendestillation eine purpurrote Fichtenspanreaktion gab; d. h. es ist auf das Vorhandensein einer Kette $-CH_2-CH_2-$ im Säure-Mole hinzudeuten.

2. Verseifung mit alkoholischem Kali.

Beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit dem *n*-Alkohol-kali wird Linderan leicht verseift und gibt eine hellgelbe, amorphe Säure, die grüne Fichtenspan- und Ehrliche Furan-Reaktion deutlicher zeigt wie das Linderan selbst, und die getrocknet, mit der Zeit in Äther unlöslich wird.

Mit Essig-anhydrid erhitzt, bildet diese Säure teils Linderan wieder zurück, teils eine harzige Säure, aber kein Acylprodukt mehr. Bei der Verseifungszahlbestimmung mit *n*/10-Lösungen wurde das Linderan als ein einbasisches Lacton von der Mol-Grösse 211 ($C_{12}H_{14}O_3=206$) gefunden.

3. Dehydrierung des Linderans.

a. Bei der Einwirkung von Mercuriacetate auf Linderan in Essiglösung bei Zimmertemperatur 5 tagelang schied sich einem Moleküle H_2 entsprechende Menge Merkuroacetat ab und bildete sich eine ölige Säure nebst einem neutralen Krystalle vom Fp. 197° . Der letztere gibt weder dem Linderan eigentümliche Fichtenspanreaktion noch Ehrliche Reaktion mehr. Zu folge der Analysen seien $C_{15}H_{14}O_5$, $C_{16}H_{16}O_5$ oder $C_{12}H_{12}O_4$ für seine Formel zugetroffen, aber seine Mol-Grösse liess sich auch immer schwankend finden.

Beim Erwärmen mit verdünnter alkoholischer Kali-lösung wird dieser Krystall

leicht verseift, wegen der rotbraun gefärbten Flüssigkeit aber taugte es nicht zu titrieren. Hydriert man diesen Krystall mit PtO_2 katalitisch, gewinnt man nach der Absorption von ca. 4H_2 eine neue unkrystallisierbare Säure.

b. Das Linderan liefert bei der Dehydrierung mit Pd-Asbest kein Azulen.

4. Katalytische Hydrierung.

Beim Katalytischen Hydrieren des Linderans mit Pd-Kohle werden ca. 3H_2 unter Neubildung von einer Säure (45%) und einer neutralen Substanz (55%) gleichzeitig aufgenommen, während bei der Anwendung von PtO_2 anstatt Pd-Kohle fast alles in Säure übergeführt wird.

Die neutrale Substanz wird durch alkoholisches Kali zu einer in Äther löslichen Säure verseift, welche in der Luft mit der Zeit wieder in die neutrale Substanz zurückkehrt.

5. Ozon-Spaltung des Linderans.

Als Ozonspaltungsprodukte des Linderans liessen sich Acetaldehyd (als p-Nitrophenylhydrazon nachgewiesen), Formaldehyd (als Dimedonderivat nachgewiesen), eine Neutralsubstanz vom Fp. ca. 50° und eine unflüchtige Säure, die durch weitere Oxidation Bernsteinsäure gibt, zählen.

Es hat sich also gezeigt, dass das Linderan einen Furankern im Mol enthält, wie es früher angenommen war, und gleichzeitig auf Grund seiner katalytischen Reduktion und Verseifung sich als ein Enollakton darstellt. Die verseifte Oxysäure besitzt ihre Oxygruppe etwa in tertiärer Form, da sie unacylierbar war. Mercuriacetat wäre zur Zerstörung Furankerns gedient, der Laktonring aber bleibt dabei intakt.

IV. Linderen.

Die frühere Zusammensetzung des Linderens ist zufolge der erneuten Analysen und der Mol-Bestimmungen als $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ oder $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$ zu berichtigen. Dieses liefert leicht ein Maleinsäureanhydrid-addukt, während es beim Linderan nicht der Fall ist.

1. Hydrolyse des Linderens und Einwirkung von Mercuriacetat.

Durch das Erwärmen mit alkoholischer Kali-Lösung wird das Linderen nie angegriffen; d. h. das Linderen ist kein Laktonkörper.

Mit Mercuriacetat färbt sich das Linderen in Essiglösung schön purpurrot, 4 tagelang bei Zimmertemperatur stehengelassen, bildete sich nur ein wenig saurer und neutraler Substanzen. Das Linderen reagiert mit CO-Reagenzien nicht.

2. Ozonsplung des Dihydrolinderens.

Beim genannten Versuche wurde nur Formaldehyd (als Dimerederivat nachgewiesen) isoliert, nicht aber Acetaldehyd (Unterschied von dem Linderan). Ausserdem wurden 2 Arten von Säure als Methylester von Kp_2 130–150° und von $Kp_{0.1}$ 170–190° und neutralen Substanzen von $Kp_{0.07}$ 130–150° und 180–200° erhalten.

3. CrO_3 -Oxydation.

Durch die Einwirkung von CrO_3 (entspr. 2 [O]) auf Linderen in Essiglösung tritt eine unvorübergehende purpurrote Farbe gleich ein. Als Oxydationsprodukte sind zu nennen: a. Eine farblose nadelförmige Säure $C_{14}H_{18}O_5$ vom Zp. 192–5°, b. Eine in Ätzalkali löslichen farblosen Tafeln von Neutralnatur, $C_{15}H_{18}O_4$ vom Fp. 140°, c. Eine neutralen Prismen $C_{15}H_{16}O_2$ vom Fp. 108° und ferner eine neutralen Nadeln vom Fp. ca. 62° und eine gelbroten chinonartigen Nadeln vom Zp. ca. 195–200°. a und b verhalten sich gegen Ehrlich's Reagenz und Maleinanhydrid negativ, mit Kameleon entfärben sich a gleich, b mit der Zeit. c zeigt allein rote Ehrlichsche Reaktion und blaue Fichtenspan-reaktion.

4. Dehydrierung mit Pd-Asbest.

Die ca. 4 stundenlange Erhitzung des Linderens mit 40%igem Pd-Asbest bei 250–300° brachte fast kein Destillat, aber der Ätherauszug des Kolbenrückstandes durch Phosphorsäure gereinigt, gab bei der Fraktionierung a- und b-Fraktion. a-Fraktion vom Kp_2 160–190° stellt ein blauvioletttes Oel dar und bildet kein krystallines Salz, aber b-Fraktion vom Kp_2 195–205°, ein dunkelvioletttes Oel, liefert ein ebenso tiefvioletttes nadelförmiges Pikrat vom Zp. 133°, $C_{15}H_{18}(H_{16}) \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ und ein gleichartiges Styphnat vom Zp. 130°, $C_{15}H_{18}(H_{16}) \cdot C_6H(OH)_2(NO_2)_3$.

Aus den oben genannten Salzen durch Alkali wieder hergestelltes Kohlenwasserstoff, sogenanntes Azulene, bildete eine tiefvioletten prysmatischen Krystalle vom Fp. 105–106°. Zuzufolge der Analysen stimmte seine Formel nicht mit $C_{15}H_{18}(H_{16})$ überein, sondern scheint es, als ob sie wenig Sauerstoff od. Wasser haltig wäre; nämlich berechnet: $(C_{15}H_{18})_3 \cdot O_2$ oder $(C_{15}H_{16}) \cdot \frac{2}{3}H_2O$. Einige Wochen später wieder analysiert, fand man immer kleinere Werte an C und H.

Zu Vergleichung werden die bisher in Literatur erschienenen Azulene hier angegeben;

Azulen Ausgangsmaterial	B.F.	d.	Pikrat.	Syphnat.
„ Cubebenöl (Scherndal) ³⁾	C ₁₅ H ₁₈	0.9718	118°	—
„ Schafgarbenöl (Augspurger) ⁴⁾	„	—	—	—
„ „ (Kremers) ⁵⁾	„	0.9917	110-115°	—
Chamazulen Chamomillenöl (Ruzicka) ⁶⁾	„	0.9881	115°	92°
Eucazulen Eucalyptus Globulusöl (Ruzicka) ⁷⁾	„	—	118°	122°
Guajazulen Guajol („) ⁸⁾	„	0.9743	122°	105°
Azulen Cuprenteer (Schäpfer) ⁹⁾	C ₁₄ H ₁₆	0.9889	118°	—
Kessazulen Kessylakohol (Asahina, Nakanisi) ¹⁰⁾	C ₁₅ H ₁₈	0.9717	123°	106°
Trinitrobenz.				
Vetivazulen Java-Vetiveröl (Al. Pfau, Pl. Plattner) ¹¹⁾	C ₁₅ H ₁₈	—	122°	151.5°
Linderazulen Linderöl (Kondo u. Takeda)	C ₁₅ H ₁₈ (?)	—	133°	130°

Wenn unser Azulen auch von winzigen Mengen Sauerstoffs oder Wassers noch nicht absolut befreit ist, sieht es doch wahrscheinlich ein neues zu sein aus, da es als sein Pikrat und Styphnat mit den oben bezeichneten ganz verschieden ist. Draus wollen wir es vorläufig „Linderazulen“ nennen.

5. Katalytische Reduktion des Linderens.

a. Mit PtO₂ in Essiglösung:

Die Wasserstoffabsorption unter normalen Druck betrug ca. 4.8 Mol. Nach der Beseitigung des Lösungsmittels und darauf folgender Verseifung mit N-Alkohol-kalilösung wurde das Reduktionsprodukt in Äther aufgenommen und im Vacuum fraktioniert:

- a. Fraktion vom Kp₅ 120-140°,
- b. „ „ 150-170°,
- c. „ „ Kp_{0.05} 150-170° und
- d. Rückstand.

³⁾ J. Am. Chem. Soc. **37**, 167, 1537.

⁴⁾ Science **24**, 100.

⁵⁾ J. Am. Chem. Soc. **45**, 717.

⁶⁾ Helv. **9**, 118; **14**, 1104.

⁷⁾ S. O.

⁸⁾ S. O.

⁹⁾ Helv. **9**, 185.

¹⁰⁾ diese Ztschr. **551**, 1; **599**, 7.

¹¹⁾ Helv. **14**, 858.

a. umdestilliert, stellt ein farbloses, wenig riechendes Öl vom Kp.₅ 130–135°, C₁₅H₂₆O dar. Gegen Ehrlich's Reagenz verhält sich dies ein wenig rot, durch Kameleon kalt beständig, $[\alpha]_D^{25} = -53.07^\circ$ (Linderen: -15.14°), M.R. = 66.19... (66.51 als C₁₅H₂₆>O).

b. wieder fraktioniert wurde in 2 Fraktionen vom Kp.₅ 150° und Kp.₅ 150–170° eingeteilt, welche letztere unter Zusatz von Petroläther eine Abscheidung von farblosen Prismen Fp. 118–119° hervorbrachte.

Über die erste Fraktion vom Kp.₅ 150° konnten wir den Analysen nach keine zulässige Formel stiften; wahrscheinlich mag ein Gemisch dasein.

Die Prismen vom Fp. 118–9° besitzen eine Zusammensetzung C₁₅H₂₆(H₂₄)O₂. Durch Tetranitromethan färbt sich dies nicht, mit Kameleon bleibt kalt unverändert. Mit Linderen oder dessen Dihydroderivate zusammengeschmolzen, zeigt es eine Schmelzpunktserniedrigungen. Nach Zerewitinoff findet man darin eine OH-gruppe. $[\alpha]_D^{21.5} = -34.78^\circ$.

Seine Acetylverbindung C₁₅H₂₅(H₂₃)O₂. COCH₃ vom Fp. 77–79° entsteht durch die Einwirkung von Acetylchlorid auf den Alkohol und bildet eine farblosen Tafeln oder Prismen, während es durch die Anwendung von Essigäthydrate anstatt des Säurechlorides ein Isomeres des Alkohols C₁₅H₂₆O₂, eine seidenglänzenden Krystalle vom Fp. 77–79°, liefert. Seine Benzoylverbindung C₁₅H₂₅(H₂₃)O₂. COC₆H₅ vom Fp. 169–170° wird ebenso gleich durch Benzoylchlorid auf den Alkohol gewonnen. Dies stellt eine farblosen Schuppen dar. Die beiden Acylverbindungen geben durch Verseifung leicht den ursprünglichen Alkohol zurück.

Daraus geht es hervor, dass das Linderen durch die katalytische Hydrierung unter Aufspaltung Furankerns zu Neubildung eines Alkoholradikals veranlassen, und weiter durch das Aufnehmen v. 1 Mol H₂ der Sauerstoff des Hydroxyls wegreduziert wurde, um schliesslich die Fraktion vom Kp.₅ 130–135°, C₁₅H₂₆O, zu erreichen.

b. Mit PtO₂ in Acetonlösung.

Die Wasserstoffabsorption betrug ca. 5 Mol H₂. Das Ergebnis war ebenso gleich wie bei a. Die gewonnenen Fraktionen sind:

- a. vom Kp.₆ 120–130°,
- b. „ Kp.₆ 140–170° und
- c. „ Kp._{0.05} 160–180°.

Nur den Alkohol vom Fp. 118° konnten wir nicht darin finden. Früher in den zweiten Mitteilung¹²⁾ hatte der eine (Kondo) mit Dr. Frl. Suzuki sich mit Linderawurzel aus Formosa beschäftigt. Damals war kein Linderen, sondern ein Oel vom Kp₅ 158°, C₁₅H₁₈O₂, gefunden worden, welches in Acetonlösung mit Pd-Kohle katalytisch hydriert, unter der Aufnahme von ca. 5 Mol H₂ in C₁₅H₂₆O reduziert worden war. Im Vergleich dieser Tatsache mit der Reduktionsergebnis des Linderens lässt es sich wohl schliessen, dass das Oel vom Kp₅ 158° und das Linderen von einander ein isomeres sind.

V. Linderazulen-isolierung aus der Fraktion vom Kp₅ 145–170°.

Die genannte dunkelviolette viskose Fraktion einmal mit Phosphorsäure raffiniert, gab ein violettes Oel vom Kp₃ 170–200°. Dieses bildet mit Pikrinsäure eine schwarz-violetten Nadeln vom Fp. 136°, C₁₅H₁₈(H₁₆)·C₆H₂(NO₂)₃·OH, und mit Styphninsäure eine ebenso gleichfarbigen Nadeln vom Fp. 134°, C₁₅H₁₈(H₁₆)·C₆H(NO₂)₃·(OH)₂. Aus den beiden Salzen durch Alkali wieder in Freiheit gesetztes Azulen aus Alkohol umgelöst, stellt eine violetten Prismen vom Fp. 105–106° dar. Die Mischschmelzpunkte vom Pikrate und Styphnate mit jedem entsprechenden Salzen aus dem Linderen zeigten beiderseits keine Depression.

(Autoref.)

¹²⁾ diese Ztschr. 582, 714.

上記物質の Bromid.

上記物質 10 mg を少量の氷醋酸とこし氷醋酸のブローム溶液を過剰に加へ、放置するに結晶析出す。之をアルコールから繰返し再結晶すると鱗片状白色結晶となる。Fp 179° Aleetoltrimethyläthertribromid と混融して融點の降下なし。

試料 5.485 mg: CO₂ 7.845 mg, H₂O 1.565 mg.

C₁₇H₁₇O₄Br₃ 計算値 C 38.86 H 3.23. 實驗値 C 38.99 H 3.09.

Monobromacetoessigester と Phenol. の縮合

Phenol 10 g, Monobrom 體を 2.3 g, 炭酸カリ 24 g を 100 cc のアセトン中に入れ、初め 10 分間氷の中、次の 10 分間常溫、次に 1 時間加熱沸騰させる。後濾過アセトンを除去し蒸溜に附す。10 mm の減壓下で I. 140° 附近で出るもの、II 190°~200° で出るもの。I は黄色を微に帯びた液體、II は直に結晶す。Fp 56°. II は又反應物質にアルカリを加へアルカリに解けない部分をエーテルにとり、それから得られる。

I. 試料 4.783, 4.880 mg: CO₂ 11.175, 11.513 mg, H₂O 2.663, 2.715 mg.

C₁₂H₁₄O₄ 計算値 C 64.86 H 6.31. 實驗値 C 64.33, 64.34 H 6.28, 6.22.

II. 試料 4.650: CO₂ 11.700: H₂O 2.235 mg.—試料 49.5mg: AgJ 47.5 mg.

C₁₈H₁₈O₅ 計算値 C 68.61 H 5.62 OC₂H₅ 14.28.

實驗値 C 68.62 H 5.38 OC₂H₅ 13.88.

Oxim Fp 90°

試料 4.015 mg: CO₂ 9.685 mg, H₂O 1.935 mg.

C₁₈H₁₉O₅N 計算値 C 65.65 H 5.77. 實驗値 C 65.79 H 5.39.

天臺烏藥の成分に就て (第三報)

近 藤 平 三 郎

武 田 健 一

(昭和 14 年 7 月 6 日受理)

著者の一人(近藤)は曩に市川と共に本研究第一報¹⁾に於て抽出せる成分リンドラン Linderan Fp 187°, (分解)リンドレン Linderen Fp 145° リンドロール Linderol Fp 200~1° 及リンドラ酸 Linderasäure Fp 205~6° の四種に就て記述し且之等の物質が何れも Furylfuran 若くは其還元開環せる化合物に非ざるやを想定せり、其後著者等は先づ Furylfuran 及其還元成績體を合

¹⁾ 本誌 526, 1047 [大 14].

成的に研究し²⁾ それ等の何れもが液體なる事實よりして第一報の推定の誤れるを訂正し更に昭和九年新たに上海自然科學研究所曾廣方博士の厚意により 同地に於て購入せる新鮮なる天臺及杭州烏藥 210 kg を原料となし第一報全般の追試をなすと同時に更に詳細なる研究を企てたり。

著者等はこの機会に於て曾博士の厚意を感謝するものなり。

1. 生藥より油分の抽出 著者等は生藥より油分の抽出竝に其精製, 分離をなすに當り少量を採りて定量的に試験を行ひ其最良の成績に準じて全部を取扱ひたり。

油分の抽出には第一回報告の如く酒精, エーテル及石油エーテルを以て逐次精製せるものと別にベンゾール或はエーテル次に石油エーテルを以てせる方法とを比較するにエーテル石油エーテル法が油分の品質及收得量(生藥の約2%に當る)に於て最も良好なるを認む。但天臺, 杭州兩種の間に品種の優劣なし。

生藥 210 kg はエーテルを以て冷浸すること三回, 次に5%ソーダ及5%ナトロンを逐次處分してエーテル浸液より酸性及フェノール 性物質を除き残りの中性物質は更に石油エーテルに轉溶せしめて精製し遂に之を減壓蒸溜に附せり。

リンデラン及リンデレンは上記操作中に既に結晶として析出するものあり, 又リンデロールは減壓蒸溜中初溜液として, リンデラ酸はリンデロールエステルとして同様分溜せらる, 今其最後の成績を挙げれば下の如し。

生藥 210 kg:	リンデラン (粗)	230 g (0.11 %)
	リンデレン (粗)	290 g (0.14 %)
	リンデロールフラクション	Kp ₅ 70~100° 200g (0.1 %)
	エステルフラクション	Kp ₅ 100~145°, 957g (0.46 %)
	リンデラン 其他	Kp ₅ 145~170° 775g (0.37 %)

即ちリンデランは第一報に比し約5倍の收得率に相當し, リンデレンは同様約2.5倍に比敵す。

2. リンデロール (*l*-ボルネオール) リンデロールは第一報に於て其特有なる樟腦様の香氣及 201° の融點により樟腦類似體としての疑を存したるも分析の結果 $C_{11}H_{21}OH$ を得たるが故に暫らく其儘に放置せられたるものなり, 今回更に之を數回再結晶に附し Fp 204° なるを認め分析を追試するに水素の分析値に大なる相違を確かめ新たに計算して全く $C_{10}H_{18}O$ に一致するを知れり, 其旋光度も亦 $[\alpha]_D^{15}$: -36.42° となり *l*-ボルネオールの $[\alpha]_D$: -37.44° と殆ど一致するを知る, 著者等は尙念の爲めフェニールウレタン Fp 139.5°, パラニトロベンゾアート Fp 136.5° を製し akt. Borneol より製したるものと混融して各々其同一なるを認め又リンデロールを硝酸々化に附し生成したるケトン體 Fp 177.5° につき其旋光度 $[\alpha]_D$: -44.88° , セミカルバツォーン Fp 247° 及オキシム Fp 119° を *l*-Campfer 及其同様な誘導體の恒數と比較して全く同一なるを確め結局リンデロールは *l*-ボルネオールに外ならざるを證明せり。

²⁾ 本誌 544; 641 [昭 2].

3. リンデラン Fp 187° (分解)を有するリンデランの分析値は(I)報のそれと殆ど同一なるも分子量測定に於て大なる差異あり, 又其分子量は方法の異なるに從て全然一様ならず今遽かに之を確定し難し, 目下確からしきものとして考へらるる組成式は $C_{15}H_{16}O_4$, $C_{16}H_{18}O_4$, $C_{12}H_{14}O_3$ 等にして何れも分析値 (C 69.5, H 6.6) に適合す.

リンデランの研究は未だ豫試験の範圍を出でず, 單に實施せる反應の結果を記録して他日の參考に資せんとす.

アセトン溶液中に於ける過マンガン酸カリ酸化, 冷時 1 原子の酸素に相當する過マンガン酸カリを加へて酸化を試むるに約 70 % の「リンデラン」を回収し中性油狀體の少量とシラップ様酸少量を得たるのみ, 後者はアムモニウム鹽となし乾溜するに赤紫色の松材反應を呈する蒸氣を生ず, 之によりて骨格中 $-CH_2-CH_2-$ の存在を推定す.

酒精性カリに依る加水分解 リンデランはカリ滴液に不溶なるも 3~5% の酒精性カリと加温するときは殆ど全部鹼化して重曹に可溶性の酸を生ず, 淡黄色無晶形粉末にして放置するに次第にエーテル不溶性となる, 又松材反應及エーリヒ氏反應は却てリンデランよりも鮮明なり, 無水醋酸と共に加熱するに一部はリンデランを復生し一少部分は稍々樹脂狀の酸性物質を化生しアセチル化物を得ず.

一定量のリンデランを $n/10$ 酒精性カリ液と共に水浴上に加温鹼化せしめ直に $n/10$ 鹽酸によりて逆測するに一鹽基性酸として分子量 211 ($C_{15}H_{14}O_3$ $M=206$) を得たり.

リンデランの脱水素反應 リンデランの醋酸溶液に醋酸水銀を附加し常温に於て五晝夜放置するに約水素 1 分子に相當する第一醋酸水銀を析出し少量の油狀酸及 Zp 197° の中性結晶を化生す.

本結晶は既にリンデラン特有の松材反應, エーリヒ氏反應を缺除す, 元素分析の結果は (C 66.2, H 5.5) にして $C_{15}H_{14}O_3$, $C_{16}H_{16}O_3$ 或は $C_{12}H_{12}O_4$ に相當し分子量測定値一定せず, 又本結晶は稀薄なる酒精性カリによりて熱時容易に鹼化を受くるも赤褐色の液となり精密なる滴定をなすこと能はず.

本結晶をアルコールに溶解し酸化白金存在の下に接觸還元を試むるに約 4 分子の水素を吸収し而も大部分炭酸アルカリ可溶性の物質に變じ結晶體は得られず.

リンデランの接觸還元 パラジウム炭の存在の下にリンデランの接觸還元を試むるに約 3 分子の水素を吸収し約 45 % の酸及 55 % の中性物質を化生し共にシラップ狀を呈す, 中性物質は酒精性カリによりて全部鹼化し之を酸性となしてエーテルに抽出するに放置するに從て大部分再び中性物質に復す. 次に又酸化白金と共に接觸還元を行ふに殆ど全部酸を生成す.

鹼化して生じたる酸は Säureamid, Säurehydrazid 何れもシラップ狀にして未だ結晶性となすを得ず.

リンデランのオゾン分解 リンデランのオゾン分解を試むるに揮発性物質としてはアセトアルデヒド (*p*-Nitrophenylhydrazon として證明), 及フォルムアルデヒド (Dimedon-derivat として)を検出し不揮発性部分よりは酸化によりて琥珀酸を與ふる酸性物質及 Fp 約 50° の中性物質少量を得たり。

以上豫試験の結果リンデランは未だ分子量を一定する能はざるもフラン核を有すること大體疑なく同時に亦一種の不飽和(エノル)ラクトンなることも其接觸還元の結果, 鹼化作用の結果に依て明白なり, 又鹼化酸はアチル化せられざることにより第一, 二級アルコールの存在せざることを豫想せしむ尙醋酸水銀による脱水素反應は主としてフラン核の破壊に役立ちラクトンに變化なし。

尙リンデランはパラヂウム石綿の脱水素反應により Azulen を與ふることなし。

4. リンデレン, リンデレンはFp 145° を有すること第一報と同一なるも元素分析値に於て炭素値に4%の相違あり, ($C_{11}74.36$; $C_{11}78.34$) 分子量測定の結果 $C_{15}H_{28}O_2$ 或は $C_{16}H_{20}O_2$ の何れにも適合す, 又リンデランと異なりリンデレンは容易に Maleinaddukt を構成し其分析値亦克く上2式の何れにも矛盾を生ぜず。

リンデレンの加水分解, リンデレンは之を種々の濃度を有する酒精性カリによりて鹼化を試むるに毎に原物質を回収するに過ぎず, 即ちリンデランの如きラクトン體にあらざる證なり。

リンデレンの醋酸溶液に醋酸水銀を加えるに紫紅色を呈す, (リンデランは無色)四日間放置して處分するに極めて少量の酸性及中性の物質を得たるに過ぎず, リンデレンは鹽酸ヒドロキシラミン或は無水醋酸によりて變化せず。

Dihydrolinderen のオゾン分解 Dihydrolinderen のオゾン分解を試むるに揮発性物質としてフォルムアルデヒドを證明し得たるもアセトアルデヒドを發見せず。酸性體は油狀なるを以てメチルエステルとなし Kp₂ $130\sim 150^{\circ}$, 及 Kp_{0.1} $170\sim 190^{\circ}$ の2種のエステルを得たるも Säureamid になさんとして得ず, 又カルボニール試薬によりても結晶を得ること能はざりき, 中性の部分よりは辛ふじて Kp_{0.07} $130\sim 150^{\circ}$, $180\sim 200^{\circ}$ の2種の溜分を得たるも何等確證するに至らざりき。

リンデレンの無水クロム酸酸化 リンデレンを氷醋に溶かし2原子の酸素に相當する無水クロム酸を加へて酸化せしむ, 液は直に紫赤色を呈し消失せず, 酸化成績體にして抽出し得るもの少量なるも酸性體としては Zp $192\sim 5^{\circ}$ 無色針晶にして $C_{14}H_{18}O_5$ に相當するもの, (A), 苛性カリ可溶性の中性物質にして Fp 140° 無色板狀晶なる $C_{15}H_{18}O_4$ (B), Fp 108° にシブリズム狀に結晶する中性物質 $C_{15}H_{16}O_2$ (C) 其他微量のヒノン様赤色針狀體 Zp $195\sim 200^{\circ}$, Fp 約 62° の針晶(共に中性)を分離し得たり, A, B 共にエールリッヒの試薬によりて着色せず又 Maleinaddukt を生ぜず, 過マンガン酸カリに對して A は即時に B は徐々に脱色す。獨りCはエ

ールリッヒ試薬によりて紅色を呈し松材反應亦青色を呈す, ケトン試薬に對し A, C 共に反應せず.

リンデレンのパラジウム石綿による脱水素反應 リンデレンに同量の 42% パラジウム石綿を混和し 250~300° に加熱すること約 4 時間, 冷後エーテルにて抽出したる油分を磷酸によりて精製し (A) K_2 160~190° 及 (B) Kp_2 195~205° 2 種の油分を得, (A) は青紫色を呈し結晶性化合物を生ぜざるも (B) は濃紫色を呈し Zp 133° のピクラー $C_{15}H_{18}(H_{16}) \cdot C_6H_2(OH) \cdot (NO_2)_3$, 黒紫色針晶を生じ又同様のスティフナート Zp 130° $C_{15}H_{18}(H_{16}) \cdot C_6H(OH)_2 \cdot (NO_2)_3$ を生ず.

ピクラー或はスティフナートよりアルカリによりて分解成生したる遊離の炭化水素所謂 Azulen は Fp 105~6° の稜柱狀結晶にして濃紫色を呈す, 元素分析値は $C_{15}H_{18}(H_{16})$ に一致せず寧ろ $(C_{15}H_{18})_3 \cdot O_2$ の如く微量の酸素を附着するか或は $(C_{15}H_{16})^{2/3} \cdot H_2O$ の如く微量の水を有するものとして克く符合するを認む, 數週間放置後分析せる數値は漸次炭素水素の數値減少を認む, 今從來既知の所謂 Azulen を列舉せんに:

Azulen.	Ausgangsmaterial	B. F.	d.	Pikrat	Styphnat
Azulen.	Cubebenöl (Scherndal) ³⁾	$C_{15}H_{18}$	0.9778	118°	—
„	Schafgarbenöl (Augsburger) ⁴⁾	„	—	—	—
„	„ (Kremers) ⁵⁾	„	0.9917	110~115°	—
Chamazulen	Chamomillenöl (Ruzicka) ⁶⁾	„	0.9881	115°	92°
Eucazulen	Eucalyptus globulus-öl („) ⁷⁾	„	—	118°	122°
Guajazulen	Guajol („) ⁸⁾	„	0.9743	122°	105°
Azulen	Cuprenteer (Schäfer) ⁹⁾	$C_{14}H_{16}$	0.9889	118°	—
Kessazulen	Kessylalkohol (Asahina, Nakanishi) ¹⁰⁾	$C_{15}H_{18}$	0.9717	123°	106° Trinitrobenzoat
Vetivazulen	Java-Vetiveröl (Pfau, Plattner) ¹¹⁾	„	—	122°	151.5°
Linderazulen	Linderen (Kondo, Takeda)	$C_{15}H_{18}$ (?)	—	133°	130°

の如くにして組成式は大體一致し相互に同一若しくは近似したる構造を有すべきこと想像せらるる所なるもピクラー及スティフナートの分解點一致せず且一般に Azulen は油狀なるに反し余等の Azulen は Fp 105~6° の結晶を構成し, Chamazulen Fp 132° (Pfau), なる記載もあり今遽かに其異同を決し難し. 加ふるに其化學的構造未知の領域に屬す余等は假りに余等の

³⁾ J. Am. Chem. Soc.; **37**, 167, 1537.

⁴⁾ Science; **42**, 100.

⁵⁾ J. Am. Chem. Soc.; **45**, 717.

⁶⁾ Helv. Chim. Acta.; **9**, 118: 14, 1104.

^{7), 8), 9)} と同じ

⁹⁾ Helv. Chim. Acta.; **9**, 185.

¹⁰⁾ 本誌, 551, 1 [昭 3].

¹¹⁾ Helv. Chim. Acta.; **19**, 858.

Azulen に對し „Linderazulen“ と稱せんとす。

リンデレンの接觸還元 氷醋酸中酸化白金の場合 常壓下, 水素を吸収すること約 4.8 分子氷醋酸を除去し定規酒精性カリにて鹼化したる後エーテルに移行せる中性物質を 5 mm の減壓下に分溜し 1) Kp_5 120~150°, 2) Kp_5 150~170° 及高溜分を $Kp_{0.05}$ 150~170° 及殘溜分に區別す。

1) は更に再溜の結果 Kp_5 130~135°, $C_{15}H_{26}O$ を有し微に芳香を放ち無色なりエールリツヒ反應微に紫紅色, カメレオンにより冷時安定なり, $[\alpha]_D^{25} = -53.07^\circ$ [リンデレン: $+15^\circ 14'$ (I 報)], $M.R = 66.19 \dots (C_{15}H_{26} \langle \bigcirc O \rangle)$ として 66.51

2) は更に Kp_5 150°, 及 Kp_5 150~170° の溜分に後者に更に石油エーテルの附加によりて析出せる無色稜柱狀の結晶 Fp 118~119° の 2 に分つ。

Kp_5 150° の油は分析値 C 77.79, H 10.69 にして適當なる組成式を見出し難し。

Fp 118~119° の結晶はエールリヒ氏反應を呈せず, カメレオンに冷時安定にして, テトラメタンにて着色せず, リンデレン或は其二水素加物と混融するに融點降下を來す, $C_{15}H_{26}(H_{23})O_2$ の組成を有し, $[\alpha]_{21.5}^D = -34.78^\circ$, Zerewitinoff 法によりて 1 個の (OH) に相當するメタンを放出す。

本品にアセチルクロリドを作用せしむるに Fp 77~9° の $C_{15}H_{25}(H_{23})O_2 \cdot COCH_3$ を生ず無色板狀或は稜柱狀なり, 又同様にベンゾイルクロリドを作用せしむるに Fp 169~70° の $C_{15}H_{25}(H_{23})O_2 \cdot COC_6H_5$ を生じ無色鱗片狀の結晶を形成す, 兩者ともに鹼化すれば元の Fp 118~119° の結晶に復歸す, ここに興味ある事實はアセチルクロリドの代りに 無水醋酸を使用したる場合にして Fp 77~9° の絹絲様光澤を有する無色の結晶を成生し而も前記モノアセチル誘導體或は原アルコールと混融を試むるに何れも融點降下を來たし同一物にあらざるを認めたるのみならず分析の結果は寧ろ $C_{15}H_{26}O_2$ にして原アルコールと同一なり, 従て無水醋酸によりて單にイソメル化したるやを思はしむ。

即ち以上の還元に於てリンデレンは加水素によりて分子内フラン核分子の開裂を來たし 1 個のアルコールを成生して Fp 118~119° の結晶となり更に 1 分子の水素を得てフラン核の酸素消滅し遂に Kp_5 130~35° の溜分を生ぜしこと眞なるが如し。

アセトン溶液に於ける酸化白金の場合 常壓下水素を吸収すること 5 分子に達し 前記氷醋酸の場合と同様に A) Kp_6 120~130°, B) Kp_6 140~170° 及 C) $Kp_{0.05}$ 160~180° に分溜し得たるも Fp 118° のアルコールを得られず。

往年本研究第二報(本誌 582, 714 [昭 5])に於て鈴木ひでる博士は烏藥の原料を臺灣に仰ぎ其成分を研究したる際殆どリンデレンを發見せず却て Kp_5 158° の油分を多量に得たることとあ

りこの油分はリンデレンと同様 $C_{15}H_{18}O_2$ の組成を有し且つアセトン溶液中パラジウム炭によりて5分子の水素の加水素化行はれ還元成績體として $C_{15}H_{26}O$ を化生せり、今この事實を今回のリンデレンの還元経路と比較するに全く同一にして従てリンデレンと Kp_5 158° の油分とは互にイソメル體なること推定せらるる所なり。

高溜分 Kp_5 $145\sim 170^\circ$ の油より Azulen の分離 表記油分は汚紫色濃稠の油にして之を燐酸にて精製し Kp_3 $170\sim 200^\circ$ の紫色の油となす、之にピクリン酸を作用せしむるに Fp 136° 黒紫色針狀のピクラート $C_{15}H_{18}(H_{16})\cdot C_6H_2(NO_2)_3\cdot OH$ を生じ、スティフニン酸を加ふるに Fp 134° 黒紫色針狀のスティフナート $C_{15}H_{18}(H_{16})\cdot C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ を生成す、又ピクラートにアルカリを加へて Azulen を復活せしめ酒精より再結晶して Fp $105\sim 6^\circ$ 紫色稜柱狀遊離の Azulen となすを得たり。

上記ピクラート及スティフナートは之をリンデレンより得たる同様の物質と混融を試むるに融點の降下を來さず全く同一なるを確めたり。

實驗の部

天臺産及杭州産天臺烏藥の比較試験

烏 藥 種 類	浸出包數	酒精エキス量%	エーテルエキス量%	石油エーテルエキス量%	備 考
天 臺 産 烏 藥 (上海康壽藥材號より購入) 158 g	第一回	13.0 g-8.2 %	3.0 g-1.9 %	2.2 g-1.4 %	石油エーテルエキ スは冷處に放置す れば多量の結晶生 ず II.
	第二回	5.0 g-3.2 %	0.7 g-0.4 %	0.5 g-0.3 %	
	總 量	18.0 g-11.4 %	3.7 g-2.3 %	2.7 g-1.7 %	
天 臺 産 烏 藥 (上海元大藥材號より購入) 153 g	第一回	11.0 g-7.2 %	2.9 g-1.9 %	2.0 g-1.3 %	同 上 III.
	第二回	3.0 g-2.0 %	0.7 g-0.5 %	0.5 g-0.3 %	
	總 量	14.0 g-9.2 %	3.6 g-2.4 %	2.5 g-1.6 %	
杭 州 産 烏 藥 (上海康壽藥材號より購入) 152 g	第一回	12.0 g-7.9 %	2.9 g-1.9 %	2.1 g-1.4 %	同 上 I.
	第二回	3.0 g-2.0 %	0.8 g-0.5 %	0.5 g-0.3 %	
	總 量	15.0 g-9.9 %	3.7 g-2.4 %	2.6 g-1.7 %	

(但百分率は生藥に對するエキス量 %なり) 以上の如くこの三種は殆ど優劣を定め難し

天臺烏藥より成分抽出試験(第I報による) 生藥3 kgを採りアルコールにて浸出すること3回、酒精エキスは5%ソーダ次に5%カリ鹼液を以て酸性及フェノール性物質を除去し、次にエーテルを加へて振盪し、エーテルエキスは更に石油エーテルによりて精製す其得量次の如し。

(第I報, 生藥1 kg) (3 kg として)			生藥 3 kg → 酒精エキス
1. リンデラン	0.8 g	0.2 g	136 g → 酸性物質 3.5 g
2. $60\sim 100^\circ/4$ mm	1.3,,	0.3,,	→ エーテルエキス 40g →
3. $100\sim 140^\circ/4$,,	3.3,,	2.3,,	石油エーテルエキス 35 g.
4. $140\sim 170^\circ/4$,,	5.7,,	1.4,,	石油エーテルエキスよりは放
5. $170^\circ \rightarrow$ (殘留) ca.18.0,,	4.0,,	12.0,,	置する間に 0.8 g の粗リンデラ

ンを析出す之を濾取し油分を直に減壓蒸溜に附す, 以下其成績を第 1 報のそれと比較すること次の如し.

天臺烏薬の浸出方法比較

烏薬種類	使用量	浸出方法	酒エキス	エーテルエキス	エーテルエキス酸性物を不含	ベンツオールエキス	石油エーテルエキス	備考
(I) 報告	11,250 g	酒エーテル → → 精	700g:6.3%	250g:2.2%	100g:0.9%	—	80g:0.7%	
於氏よりの烏薬	17,500 g	同上	1,150g:6.6%	—	261g:1.5%	—	213g:1.2%	酒精三回浸出分にて尙今後の浸出により%は増加すべし
藤澤より二回目に購入せるもの	3,000 g	エーテル → → 冷浸 → → 精	—	118g:3.9%	80g:2.7%	—	66g:2.0%	
同上	600 g	リグロイン → → 温浸 → → 冷浸 → → 後再びエーテルにて浸出	—	(10.5 g)	—	—	※ 7.39:1.3% 4.09:0.7% 2.0%	即ちリグロイン温浸にては約30%の成分を残留す
同上	800 g	ベンツオールにて冷浸せる後温浸す	—	—	—	※ 20.9g:2.6%	—	エキスを放置するも結晶生ぜず, 幾分 Harz を含む如く尙精製を要す.
曾氏よりの烏薬	153 g	(I) の報方法	11g:7.2%	—	2.9g:1.9%	—	2.0g:1.3%	アルコールにて一回浸出せる結果
同上	226 g	エーテル冷浸により酸性物を除かず	—	8.4g:3.7%	—	—	※ 4.5g:2.0%	

但, %はエキスの生薬に対する百分率

ベンツオールエキス及石油エーテルエキス欄中の※は酸性物質を含めるものゝ量を示す.

即ち直接エーテル浸出をなすこと得策なるを知る.

生薬 210 kg より抽出し得たる各成分の量 前項の成績に基き直接エーテルを以て生薬を冷浸すること 3 回次に酸性, フェノール性物質を除きエーテルエキスを經由して石油エーテル可溶性の油分に達す.

エーテルエキス 約 5 kg 2.38 % (生薬に對し)

石油エーテル可溶油 3251 g 1.55 % "

石油エーテルエキスを減壓蒸溜に附して次の溜分を得たり.

A. Kp ₅ 70~100°	200 g	0.1 % (生薬に對し)
l-Borneol Fraktion (Linderol-Fraktion)		
B. Kp ₅ 100~145°		0.46 % "
(Ester-Fraktion)	957 g	
C. Kp ₅ 145~170°	775 g	0.37 % "
D. Hochvacuum	50 g	0.02 % "
	1982 g	

以上處理の間に析出したる

{	粗リンデラン	230 g (精製後 210 g)	0.11 % (生薬に對し)
			(第 I 報の約 5 倍)
{	粗リンデレン	290 g („ 240 g)	0.14 %
			(第 I 報の約 2.5 倍)

即ち結晶及油分の全収量は 2502 g (1.2 %, 生薬に對し) にしてこの外にコルベン残留物 749 g (0.35 % 生薬に對し) を有す。

リンデロール (*l*-ボルネオール)

リンデロール Fp 201° を數回酒精より再結晶せしむるに Fp 204° となる。

リンデロールの分析

試料 3.314 mg, 3.524 mg: CO₂ 9.506 mg, 10.130 mg, H₂O 3.619 mg, 3.815 mg.

C₁₀H₁₈O 計算値 C 77.9 H 11.7 實驗値 C 78.23; 78.40 H 12.22; 12.12

I 報と著しき差違
(12.96 H₍₁₎)

試料 0.4201 g を純酒精 15 cc に溶解し 1 d-管を用ふ。

α_D^{15} : -1.02° [α]_D¹⁵: -36.42° (*l*-ボルネオール: [α]_D = -37.44°) (-32°38' (I))

リンデロールフェニルウレタンの分析

試料 3.772 mg, 3.560 mg: CO₂ 10.376 mg, 9.781 mg, H₂O 2.921 mg, 2.694 mg.—試料 4.385 mg: N₂ 0.206 cc (21°C; 753.5 mm).

C₁₇H₂₃O₂N 計算値 C 74.7, H 8.4, N 5.1
實驗値 C 75.02; 74.93, H 8.66; 8.47, N 5.29.

p-Nitrobenzoat の分析

試料 3.470 mg: CO₂ 8.591 mg, H₂O 2.187 mg.

C₁₇H₂₁O₄N 計算値 C 67.3 H 6.9 實驗値 C 67.52 H 7.05.

リンデロールの酸化 リンデロール 2 g に濃硝酸 (d=1.4) 40 cc を加へて軽く沸騰させ冷却した後水を加へて稀薄し之をエーテルで抽出する, エーテル溶液は稀炭酸ソーダ溶液で洗滌し乾燥後エーテルを溜去すると白色結晶を得。

昇華すれば Fp 174° 附近の結晶約 1.7 g を得。石油ベンゼンから再結晶を行つて Fp 177.5° のものを得た。

試料 0.3813 g を 15 cc の純酒精に溶し 1 d 管を用ひて測定する。

α_D^{17} : -1.14° [α]_D¹⁷: -44.84° (*l*-カンファ— [α]_D = -44.22°)

オキシムの分析:

試料 3.523: CO₂ 9.316 mg, H₂O 3.298 mg.

C₁₀H₁₇ON 計算値 C 71.8 H 10.2 實驗値 C 72.12 H 10.47.

Semicarbazon の分析:

試料 3.379 mg: CO₂ 7.834 mg, H₂O 2.753 mg.

試料 3.329 mg: N₂ 0.574 cc (20°, 757 mm).

C₁₁H₁₉ON₃ 計算値 C 63.1, H 9.1, N 20.1.
實驗値 C 63.23, H 9.12, N 19.61.

融 點 比 較 表

Linderol 及その誘導體	<i>l</i> -Borneol 及その誘導體	Mischprobe
Linderol Fp 204°	<i>l</i> -Borneol Fp 204°	204°
Phenylurethan Fp 139.5°	Phenylurethan Fp 139°	139.5°

p-Nitrobenzoat Fp 136.5° *p*-Nitrobenzoat Fp 137° —

Linderol 酸化成績體及その誘導體

酸化成績體 Fp 177.5°

Oxim Fp 119°

Semicarbazon Fp 247°

l-Campher 誘導體

l-Campher Fp 178~9°

l-Oxim Fp 119~20°

l-Semicarbazon Fp 247~8°

リンデラン

リンデラン Fp 187° (分解) 試料 mg, CO₂ mg, H₂O mg (武田出征中につき數字を缺く)

實驗數 C 69.5, H 6.6. C 69.2, H 6.9.....(I 報)

C₁₅H₁₆O₄ (260) 計算數 C 69.2, H 6.1.

C₁₆H₁₈O₄ (274) „ C 70.1, H 6.5.

C₁₂H₁₄O₃ (206) „ C 69.9, H 6.8.

分子量測定: Landsberger 法: 試料 0.1512 g, アセトン (恒數 22)

Δt 0.07°, 16 cc 分子量=297

„ 0.068°, 17.5 cc „ 279

„ 0.055°, 22 cc „ 275

平均 284

Rast 法 試料 0.0104 g: 樟腦 0.1002 g, Δ =18.7°, 分子量=221.6.

リンデランの醋酸水銀による酸化 リンデラン 2 g を 85~90 % の醋酸に溶かし之に 13 g の醋酸第二水銀を加へ約 20° に於て放置すること 5 晝夜にして析出せる醋酸第一水銀を濾過し減壓にて醋酸を溜去す, この際析出せる醋酸第一水銀は約 6 g なり.

C₁₂H₁₄O₃, 2 g として 1 分子の水素より生ずべき醋酸第一水銀の量は 5.2 g

C₁₆H₁₈O₄, „ „ 3.7 g

C₁₅H₁₆O₄, „ „ 4.0 g

殘留物は數回エーテルにて浸出し其殘渣を硫化水素にて處理し脱汞しエーテル浸液を作りて前者と合併し次の 3 種の物質に分つ.

I. 酸性物質 (炭酸ソーダ可溶) 0.25 g (約 13 %)

II. 苛性アルカリ可溶物 0.15 g (約 8 %)

この物質はアルカリ液より一度酸によりて析出せしむるときは容易に炭酸ソーダ可溶となる (I に屬するものならむ)

III. 中性物質 結晶及シラツプより成立す 1.05 g (53 %)

酸性物質は乾燥器中に放置するに漸次樹脂化の傾向あり.

中性結晶は 0.55 g を算し無色針狀にして 197.5~8° に於て發泡しつつ朱紅色を呈して分解すエーテル冷アルコールに難溶, アセトン及熱アルコールに可溶なり, エールリツヒ, ヲアニリン鹽酸並に松材反應共に陰性なり.

試料 mg, CO₂ mg, H₂O mg (武田出征中にて數字を缺く).

實驗值 C 66.1, 66.3, H 5.5, 5.6.

C₁₅H₁₄O₅ (274) 計算值 C 65.7, H 5.1.

C₁₆H₁₆O₅ (288) „ C 66.7, H 5.5.

C₁₂H₁₂O₄ (220) „ C 65.5, H 5.4.

分子量測定: Lansberger 法: 試料 0.1252 g, アセトン (恒数 20).

Δt	0.100°	10.5 cc	分子量 =	262.4
„	0.070°	13.0 cc	„	302.5
„	0.063°	15.5 cc	„	278.5
			平均	281.1

旋光度測定: 試料 0.1713 g, アセトン 25 cc, 2dm, 23°.

$$\alpha_D^{23} = -7.01 [\alpha]_D^{23} = \frac{-7.01 \times 100}{0.1713 \times 4 \times 2} = -511.53^\circ$$

加水分解 中性物質 (Fp 197.5°) を 2% のカリ液と共に水浴上に温むるに次第に全溶し之を再び酸性となしてエーテルに抽出するも原物質を回収せず却て全部ソーダ可溶の酸性物質となる精製するに結晶となるが如し.

今試に 0.0695 g の物質を $n/10$ 酒精カリ ($f=0.966$) と加熱鹼化し $n/10$ 鹽酸にて逆測するに赤褐色に着色し精密なる終末點を得難きも分子量約 80.8 を得 (1 KOH として) この際少量の中性物及赤色酸性結晶物を得.

接觸還元 物質 (Fp 197.5°) 0.100 g, 酸化白金 0.05 g, 酒精 60 cc を混じ還元すれば 4 時間にして約 43 cc の水素を吸収して止む 4 分子に相當す, 溶媒を除去するにシラップを得大部分炭酸アルカリに可溶となるも結晶性物質は得られざるが如し.

リンデランの加水分解 リンデランはアルカリに不溶なるも 3~5% の酒精性カリ液と共に水浴上に加温するときは殆ど全部鹼化してアルカリ性溶液となる, 之を酸性となすもリンデランを回収せず却て重曹可溶の淡黄色粉末を生ずこの物質は一般有機溶媒に可溶にして松材反應は青色にエールリツヒ反應亦紫紅色を呈しリンデランに比して一層鮮明なり.

酸性物質 0.3 g を採り無水醋酸の過剰を加へて水浴上に反應せしむるに約 0.1 g の中性物 (この中よりリンデランの結晶析出す) を復生し傍ら 0.05 g のエーテル可溶の酸性物質及エーテル不溶にして醋酸エステルに可溶なる酸性樹脂狀の物質約 0.1 g を生ず.

また加水分解によりて得たる酸は放置するに従て漸次エーテル不溶となる.

試にリンデラン 0.0674 g を採り $n/10$ 酒精性カリ液 20 cc ($f=0.969$) と共に水浴上約 2 時間加熱し冷後之を $n/10$ 鹽酸 ($f=0.9909$) にて逆測しリンデランの分子量を計算するに

$n/10$ 鹽酸 16.4 cc

∴ 消費せる苛性カリの量は $20.0 \times 0.9690 = 19.4$

$$16.4 \times 0.9909 = \frac{16.2}{3.2 \text{ cc}}$$

$$\therefore \text{分子量} = \frac{0.064 \times 10000}{3.2} = 211$$

$C_{12}H_{14}O_3$ 計算値 分子量 = 206.

リンデランのアセトン溶液中に於けるカメレオン酸化 リンデラン 1 g をアセトンに溶解し 1 原子の酸素に相當する 0.5% 過マンガン酸カリ溶液を加へて酸化するに 0.65 g のリンデランを回収し少量の中性油狀及酸性物質を得たり.

酸性物質はシラップにして之をアンモニウム鹽となし乾溜して松材反應を行ふに紫赤色を呈し琥珀酸類似體の存在を推定せしむ.

リンデランの接觸還元 リンデラン 3.5 g をアルコールに溶かしパラジウム炭存在下に接觸還元を行ふに約 38 時間にして 820 cc (約 3 分子) の水素を吸収す, 還元成績體はシラップにして一部分炭酸カリに可溶性なり, 斯くして得たる酸性物質約 1.5 g, 中性物質約 2.0 g を得たり, 中性物質は之を 5% 酒精性カリ液

と加温するに全部加水分解せらるるを認む、之を鹽酸々性となしエーテルにて抽出すれば酸性物質を得らるるも放置するに従て 80~85% のアルカリ不溶中性物質を生ず。

次に中性物質を更に酸化白金附加の下に 接觸還元を試むるに 殆ど全部酸性物質に變じ少量の中性物質を残すのみ。

以上成生したる酸性物質は何れもシラップにして其 Säureamid-,hydrazid の成生を試みたるも未だ結晶性となす能はず。

リンデランのオゾン分解 リンデランを中性溶媒に溶解しオゾン化酸素を通じて常法に従て處分するに

1) 揮發性物質としてはアセトアルデヒド (*p*-Nitrophenylhydrazon として證明) 及フオルムアルデヒド (Dimedon 誘導體として證明)を檢出し 2) 不揮發性物質としては水溶液より *p*-Nitrophenylhydrazin によりて赤褐色の沈澱を生ずるものもあるも判明せず。又酸性物質としてはシラップにしてアルカリ性となしカメレオンによりて更に酸化するに琥珀酸を得たるのみ、中性物質としては極めて少量の結晶性物質を得一部分酒精性カリによりて鹼化を受くること明かなるも未だ精査を経ず。

リンデレン

リンデレン Fp 145°.

試料 3.156 mg, 3.660 mg, CO₂ 9.070 mg, 10.508 mg, H₂O 2.286 mg, 2.649 mg.

實驗値 C 78.38, 78.30, H 8.10, 8.24.

„ C 74.36, 74.16, H 7.78, 7.86.....(I 報)

C₁₅H₁₈O₂ 計算値 C 78.3, H 7.8.

C₁₆H₂₀O₂ „ C 78.7, H 8.2.

チヒロリンデレン

試料 3.210 mg: CO₂ 9.158 mg, H₂O 2.530 mg.

實驗値 C 77.81, H 8.82.

C₁₅H₂₀O₂ 計算値 C 77.6, H 8.6.

C₁₆H₂₂O₂ „ C 78.1, H 8.9.

Lindereen-malein-addukt:

試料 3.439 mg: CO₂ 8.850 mg, H₂O 1.999 mg.

實驗値 C 70.18, H 6.50.

C₁₉H₂₀O₅ 計算値 C 69.5, H 6.0.

C₂₀H₂₂O₅ „ C 70.2, H 6.4.

試料 0.194 mg: 樟腦 2.605 mg, $\Delta = 12^\circ\text{C}$

$$\text{分子量} = \frac{0.194 \times 400}{2.605 \times 12} \times 100 = 248.3$$

C₁₅H₁₈O₂ 分子量 = 230.

C₁₆H₂₀O₂ 分子量 = 244.

Pinendibromid 法

試料 0.970 mg: Pinendibromid 7.433 mg, $\Delta = 41^\circ$, E = 80.9. 分子量 = 257.

リンデレンは醋酸々性及アルカリ性にてヒドロキシラミンを作用せしむるも常に原料を回收するに過ぎず。

リンデレンは 5~20 %の種々の酒精性カリと共に加温鹼化を試むるも變化せず。

リンデレンに過剰の無水醋酸を附加し 70° に於て 2~3 時間作用せしむるも變化せず, 100° に於て 3~5

時間作用せしむるに及んで少量の無晶形物質を得。約 50° にて液化しエールリツヒ氏反應陰性なるも精査し得ず。

リンデレンに 90% 醋酸を加へて溶液となし之に醋酸第二水銀を加ふるに直に紫紅色の美麗なる呈色を示し室温にて 7 時間, 4° にて 3 晝夜放置せしむるも褪色せず, 之を處分するに極めて少量の酸性, 中性物質を得たるに過ぎず。

チヒドロリンデレンのオゾン分解 常法に依りチヒドロリンデレンのオゾン分解を試むるに 1). 揮発性物質としてはフォルムアルデヒド (Dimedon 誘導體として證明) を捕捉し得たるのみ, アセトアルデヒドは検出する能はず, 2). 酸性物質はシラップなるを以てジアゾメタンによりてメチルエステルとなし減壓分溜して Kp_2 $130\sim 150^{\circ}$ 及 $Kp_{0.1}$ $170\sim 190^{\circ}$ (浴温) の 2 種を得たるも結晶性 Säureamid を得ず, またカルボニール試薬によりても結晶性物質を得ずして止む, 3). 中性物質は Kp $130\sim 150^{\circ}$ 及 $Kp_{0.07}$ $180\sim 200^{\circ}$ の 2 種の溜分に分離し得たるも結晶とならずまたカルボニール試薬も結晶性誘導體を與へず。

リンデレンの冷時無水クローム酸酸化 リンデレンを氷醋酸溶液となし二原子に相當する無水クローム酸の醋酸溶液を加へて酸化す。(この場合無水クローム酸溶液を滴下すれば直に液は美しき赤紫色を呈し放置するも消失せず。) 後水浴上に 3~5 時間加熱して赤紫色の綠色に變ずるを待ちて之を處理す。

I. 酸性物質: Zp $192\sim 5^{\circ}$ 無色針狀晶 (發泡して分解す)

實驗値 C 63.17, 63.25, H 7.33, 7.26.

$C_{14}H_{18}O_5$ 計算値 C 63.1, H 6.8.

Maleinanhydrid; Semicarbazid; Hydroxylamin は作用せず, エールリツヒ試薬陰性, 過マンガン酸カリ即時脱色す。酒精製加里にて鹼化して酸性となすも元の酸を回收せず。

II. 苛性カリに溶解する中性物質 (Fp 140° , 無色板狀晶)

實驗値 C 68.89, 68.71, H 6.71, 6.69, 分子量 312. (樟腦)

$C_{15}H_{18}O_4$ 實驗値 C 68.7 H 6.9 分子量 262. (樟腦)

0.07 mm 浴温 $110\sim 135^{\circ}$ にて昇華す。エールリツヒ試薬陰性, 過マンガン酸カリやや安定なり。Lacton 或は Säureanhydrid ならんか。

III. 中性物質

中性物は高減壓にて蒸溜するに浴温 $140\sim 160^{\circ}$ の部分は多量の結晶を生ず。

石油エーテルより再結晶して Fp 108° プリズム晶を得, (エーテル易溶, アルコール類難溶)

$C_{15}H_{16}O_2$ 計算値 C 78.9, H 7.0 實驗値 C 79.22, H 7.37,

Rast 法 實驗値 分子量 = 251, 計算値 228 236.5, (Pinen-dibromid)

エールリツヒ試薬 赤; 松材反應 青; 醋酸々性にては Semicarbazon を生ぜず。

其他 II の部分よりヒノン様の黄赤色 Zp 約 $195\sim 200^{\circ}$ 不明瞭の中性針狀晶及ば中性物中より Fp 約 62° の無色針狀晶を得たれど物質少量にして精査し得ず。

リンデレンのバラチウム石綿 (42%) による脱水素化 (Azulen の生成)。

リンデレン 3g と 42% バラチウム石綿 3g とをよく混和して金屬浴上に徐々に加熱し $250\sim 300^{\circ}$ に約 4 時間加熱す。然れども水素は殆ど發生せず。少量の水を生じ, コルベン中に赤紫色の油の還流するを見る。反應後物質をエーテルにとりエーテル殘渣に再び石油エーテルに溶解せしめ之を 90% 磷酸と冷却しつつ處理して Azulen 狀物質を磷酸に移行せしめ磷酸溶液は氷水にて分解し析出する油をエーテルにとりて乾燥, 減壓蒸溜に附す。

A. Kp_2 浴温 $160\sim 190^{\circ}$ 0.05 g

B. Kp_2 „ $195\sim 205^{\circ}$ 0.15 g

A は青紫色の油にてビクラートを生ぜず。B は強く紫色を呈する油にしてビクラート, ステイフナートを生ず。之等はメタノールより再結晶するにビクラート Fp 133° (分解), ステイフナート Fp 130° (分解) を得る。之等と烏藥高溜分より得たる Azulen のステイフナート及ビクラートと混融するも融點降下せず。次表の如し。

	リンデレンより得たるもの	高溜分より得たるもの	混 融
ビクラート	133°	136°	134°
ステイフナート	130°	134°	131°

リンデレンの氷醋酸中に於ける酸化白金の還元 リンデレン 5 g, 酸化白金 0.7 g に氷醋酸 100 cc を混じり常壓接觸還元を行ふ。大體 4.5 分子の水素を吸収したる後次第に不活潑となる。更に活性化せる白金を加へて完全に水素を吸収せしめたるに約 50 時間に 4.8 分子の水素を吸収して飽和状態に達す。氷醋酸を減壓下に溜去したる後規定酒精製加里にて水浴上に約 1 時間鹼化して中性物をエーテルにて抽出し乾燥す。

斯くして 35 g のリンデレンを還元して得たる成績體は油狀物質にして減壓蒸溜に附するに。

Fraktion 1.	Kp ₅	120°~140°	12 g
„ 2.	Kp ₅	150~170°	12 g
„ 3.	Kp ₀₋₀₅	150~170°	5 g
Kolbenrückstand			6 g

Fraktion 1 油 (Kp₅ 130~135°) (C₁₅H₂₆O). 無色微に芳香を有す。

エールリツヒ氏試薬 赤紫 (リンデレンに比し微なり), Vanilin-鹽酸 赤, Tetranitromethan 淡黄, 過マンガン酸カリ 冷時安定

試料 0.2834 g: アセトン 16 cc, 1 d, 管, 23°

$$\alpha_D^{25}: -0.94^\circ \quad [\alpha]_D^{25}: -53.07^\circ \text{ [リンデレン (I 報) } +15^\circ 14']$$

$$d_4^{26} = \frac{0.146528}{0.150254} \times 0.996810 = 0.972091, \quad i_\lambda: 39^\circ 29', 26^\circ \quad n_D^{26}: 1.49102$$

$$\text{分子屈折} \quad M.R. = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 66.19$$

$$C_{15}H_{26}O \quad (-O-) \quad \text{計算値} \quad 66.51.$$

$$\text{Parachor} \quad \gamma^{23.7^\circ} = 33.78 \quad D_4^{20} = 0.97329$$

$$[P] = 550.4 \quad C_{15}H_{26}O \quad [P] = 536.6 \quad A = 13.8$$

i) Kp₅ 130~135° の部分,

試料 4.830 mg, 4.318 mg: CO₂ 14.265 mg, 12.825 mg; H₂O 4.847 mg, 4.387 mg.

$$C_{15}H_{26}O \quad \text{計算値} \quad C \ 81.1, \quad H \ 11.7. \quad \text{實驗値} \quad C \ 80.55, 81.01; \quad H \ 11.23, 11.37.$$

ii) Kp₅ 135~140°C の部分,

試料 2.908 mg: CO₂ 8.635 mg; H₂O 2.938 mg. 實驗値 C 80.99, H 11.31.

iii) Kp₅ 140° の部分,

試料 3.800 mg: CO₂ 11.235 mg, H₂O 3.947 mg. 實驗値 C 80.64, H 11.62.

$$Kp_5 \quad 150^\circ \text{ の部分} \quad C \ 77.97, 77.61, \quad H \ 10.53, 10.85.$$

Frakkon II. 油 (Kp₅ 150~170°).

A. Kp₅ 150°.

試料 5.700 mg, 7.328 mg: CO₂ 16.295 mg, 20.855 mg, H₂O 5.365 mg, 6.950 mg

$$C \ 77.97, 77.61; \quad H \ 10.53, 10.85.$$

B. この Fraktion に石油エーテルを加ふるに無色針狀の結晶を析出す。之を濾過し石油エーテル, エ

ーテルの混液より再結晶するに無色針状又はプリズム状の **Fp 118~119° の結晶**を得.

Fp 118~119° の結晶

無色プリズム或は針状結晶, 有機溶媒に何れも易溶, エールリツヒ氏試薬 殆ど呈色せず
過マンガン酸カリ 冷時極めて安定 Tetranitromethan 着色せず Vanilin-鹽酸 バラ紅色
→ 紫色.

試料 3.385 mg, 3.855 mg: CO₂ 9.370 mg, 10.648 mg, H₂O 3.124 mg, 3.574 mg.

實驗値 C 75.49, 75.34, H 10.33, 10.4.

C₁₅H₂₆O₂ 計算値 C 75.6, H 10.9.

C₁₅H₂₄O₂ ,, C 76.3, H 10.3.

旋光度 試料 32.766 mg, 無水アルコール 0.5 cc, $\alpha_D^{21.5} = -2.28^\circ$ $[\alpha]_D^{21.5} = -34.78^\circ$

Zerewitinoff 法による活性水素の測定

試料 3.991 mg: CH₄ 0.395 cc, 27°, 757 mm (アニゾール)

活性水素% = 0.403% (C₁₅H₂₅O)-OH 計算値 0.423%

即ち約1原子の水素に相當する CH₄ を放出す.

Fp 118~119° の物質の種々の誘導體

1. アセチル誘導體: 結晶 0.3 g をピリジンに溶解し之にアセチルクロリド 0.65 g を加へて一晝夜放置後稀硫酸を加へてピリジンを溶解せしめて析出する油をエーテルにとり硫酸及ソーダにて洗滌したる後, 乾燥溶媒を溜去す, エーテル残渣は油にして結晶とならず. 依てクロマトグラフにより之を分離す.

石油エーテル 30 cc に溶し 10 g の酸性アルミニウムを用ふ, アセタートは石油エーテル溶液中に大部分溶解せるまま流出す. ここに得たる結晶は Fp 72~4° なり, 次にベンゾールにて洗滌するに尙 Fp 66~70° の粗結晶を得. 最後に Fp 113° の未反應 Alkohol を極少量流出す.

得たるアセタートは石油エーテルより再結晶するに Fp 77~9° の無色板状又はプリズム状結晶を得.

試料 3.120 mg: CO₂ 8.297 mg, H₂O 2.783 mg

C₁₇H₂₈O₃ 計算値 C 72.8 H 10.0, 實驗値 C 72.53, H 9.98.

尙このアセタートを *n*-酒精性カリにて鹼化するに元の Fp 118° の Alkohol を得.

2. Benzoat.

結晶をピリジンに溶解し之にベンゾイルクロリドを加へて一夜放置後之に稀硫酸を加へて析出せる結晶を洗滌し酒精より再結晶するに Fp 169~70° 無色鱗片状結晶を得. 分析結果は Monobenzoat に一致す.

試料 4.086 mg, 3.146 mg: CO₂ 11.542 mg, 8.899 mg, H₂O 3.255 mg, 2.409 mg.

C₂₂H₃₀O₃ 計算値 C 77.2, H 8.8. 實驗値 77.04, 77.17 H 8.91, 8.54

Benzoat の鹼化

n-メタノール性加里と約1時間水浴上に加温するも Benzoat を回收せり. 依て 2 *n*-酒精製加里と3時間水浴上に加熱鹼化せしめたるに始めて Fp 115° の元の Alkohol を得たり.

3. Isomerisierung (?) (無水醋酸及醋酸曹達的作用)

無水醋酸に Fp 118° の結晶 0.5 g を溶解し醋酸ソーダを加へて油浴上に約1時間煮沸せしめたる後無水醋酸を減壓にて溜去し, 水を加へて析出せる油をエーテルにとりアルカリにて洗ひ乾燥してエーテルを除く. 得たる結晶を再結晶するに先づ Fp 113~5° の未反應の Alkohol の結晶を得, 次に絹絲状の Fp 75° 附近の結晶を得. 之を更に再結晶するに Fp 77~9° の絹絲状無色結晶を得.

Fp 118° の Alkohol と混融するに 60~68°, アセタート (1) と混融するに 60° 共に明に融點降下を示す.

試料 2.966 mg: CO₂ 8.177 mg, H₂O 2.730 mg.

實驗値 C 75.19, H 10.3.

$C_{17}H_{28}O_3$ 計算値 C 72.8, H 10.0.

$C_{15}H_{26}O_2$ 計算値 75.3, 10.9.

分析値は寧ろ Fp 118° の Alkohol の計算値と一致す. 即ちこの場合にはアセチル化されず Isomerisieren したるものと思はれる.

リンデレンのアセトン溶液に於ける還元

リンデレン 15 g を用ひて還元す. 約 5 分子の水素を吸収す.

A) Kp_6 120~130° 4.2 g

B) Kp_6 140~170° 3.5 g

C) $Kp_{0.05}$ 160~180° 2.0 g

B) よりは Fp 118° の結晶全く析出せず.

(再試必要なり)

天臺烏藥高溜分より Azulen の分離

成分中 5 mm にて Kp 145~170° の部分は汚紫色を呈する, 粘稠なる油なり.

之を石油エーテルに溶解せしめ不溶部分を除きたる後之に 90 % の磷酸を加へ氷冷しつつ攪拌して Azulen を磷酸中に移行せしむ. 磷酸には氷水を加へて分解し之をエーテルにとり, エーテル溶液はアルカリ及水にて洗滌後乾燥しエーテルを溜去す.

エーテル残渣は 3 mm にて蒸溜するに浴温 170~200° にて溜出する部分はビクラートを生ず, 即ち茲に得たる紫色の油をメタノールの少量に溶解し之に ピクリン酸或はステイフニン酸の飽和熱溶液を加ふれば直に黒紫色の針狀品を得.

Azulen-Pikrat.

メタノールより再結晶するに Fp 136° を示す.

試料 3.319 mg: CO_2 7.202 mg, H_2O 1.573 mg.

$C_{21}H_{21}O_7N_3$ 計算値 C 59.0, H 4.95.

$C_{21}H_{19}O_7N_3$ 計算値 C 59.3, H 4.5. 實驗値 59.18, 5.01.

Azulen-Styphnat (Fp 134° , 黒紫色針狀品).

試料 3.275 mg: CO_2 6.861 mg, H_2O 1.367 mg.

$C_{21}H_{21}O_8N_3$ 計算値 C 56.9, H 4.7.

$C_{21}H_{19}O_8N_3$ 計算値 C 57.15, H 4.3. 實驗値 C 57.14, H 4.67.

ビクラートより Azulen の分離精製 ビクラートをエーテルに溶解せしめ, 之をアルカリにて分解して Azulen を遊離せしめ, エーテル溶液を水洗後エーテルを溜去するに紫色の結晶を得. アルコールより再結晶するに Fp $105\sim6^\circ$ にしてプリズム狀の結晶なり.

分析の結果は少量の酸素を含有し之が果して結晶水なるや又單に酸素が附加せるものなるやは不明なり.

試料 3.054 mg, 3.093: CO_2 9.686 mg, 9.834 mg, H_2O 2.180 mg, 2.018 mg.

$C_{15}H_{18}$ 計算値 C 90.9, H 9.1.

$C_{15}H_{16}$ 計算値 C 91.8, H 8.1. 實驗値 86.50, 86.71, H 7.99, 7.30.

三日間 $60^\circ C$ に乾燥せるもの, 試料 2.920 mg: CO_2 9.379 mg, H_2O 2.162 mg.

實驗値 C 87.38, H 8.28.

數週間放置せるもの, 試料 3.655 mg: CO_2 11.445 mg, H_2O 2.325 mg.

實驗値 C 85.40, H 7.12.

$(C_{15}H_{18})_3O_2$ 計算値 C 86.26, H 8.63.

$(C_{15}H_{16})^{2/3} H_2O$ 計算値 C 86.54, H 8.3.