

## Teak 材の揮發成分 Tectoquinone に就て

(昭和七年一月廿八日受領 昭和七年四月廿五日印刷)

加 福 均 三 瀬 邊 惠 鑑

Teak (*Tectona Grandis*, L.) はアジア東南部を主産地とする落葉喬木にして其材が腐蝕に對する抵抗力顯著なることは夙に人の知る處なり。此中に含有せらるゝ揮發性物質に就ては研究せられたる處甚少なく唯 R. Romanis<sup>1)</sup> が凡そ半世紀前に其成分として Tectoquinone なる物質を捉へ少しく其性質を究めたる一例あるのみ。著者等は昭和五年中充分なる材料を得たるを機とし此半世紀に亘り顧みられざりし物質につき研究實驗を行ひ終に其本性を明かにし得たるを以て次に之を報告す。

Teak 材を鋸屑の状態にて酒精、アセトン、石油エーテル、ベンゼン、の如き有機溶媒にて抽出する時は溶媒溜去後原料の重さの 5-9% の半固形樹脂狀残渣を得。此残渣は半ば結晶性なれども通常の方法にては其結晶分を分離すべからず但長時間に亘り過熱水蒸氣を用ひ蒸氣蒸溜を行へば始めて溜水中より微量結晶物質を得べし。此結晶は黄色の針狀を呈し融點 171°C なり。之を反覆精製すれば漸次褪色し終には殆無色となり同時に融點も 174°-175°C に上昇す。但此方法は徒に長時を要するのみにして實用的に非る故著者等は曩に Romanis の行へる倣ひ木材を直接に乾溜する方法をとりたり。其結果原料重に對し約 12% の油狀溜液を得更に之を冷却放置することにより原料重の 0.5% に相當する結晶を得たり。此結晶は前法によりて得たる結晶と全く同一物質にして混融により融點降下を示さず Romanis の所謂 Tectoquinone に相當するものなること明なり。Romanis は之に  $C_{18}H_{16}O_2$  なる式を與へ且此者がアントラキノンの誘導體としての性質を具備せることを報告したる他其構造に就て當時未知なりし Retenequinone の式を與へんとせり。然るに其後 Retenequinone は製出され而かも此 Tectoquinone とは全く異なる物質なること明となれり。加之著者等の分析の結果は Tectoquinone の水素含率が  $C_{18}H_{16}O_2$  により計算さるゝ數よりも遙かに低く寧ろ  $C_{15}H_{10}O_2$  或は  $C_{16}H_{12}O_2$  に相當すべき値を得殊に其酸化生成物は單に一種のモノカルボン酸にして繰返し酸化を試るも決してダイカルボン酸を與へず而かも此モノカルボン酸はソーダ石灰と熱灼する時は炭酸を失ひて通常のアントラキノンを生成し又豫め還元を施したる後同様に處理すればアントラセンを生ずることを經驗したり。乃はち之等の酸はそれぞれアントラキノン或はアントラセンのモノカルボン酸ならざるべからず随つて其母體たる Tectoquinone は側鎖として一個のアルキルを有するアントラキノンならざるべからず。此側鎖の位置に就ては Tectoquinone 誘導體と既知アントラキノン誘導體の比較によりて判斷を下し得べきものなるが單に其融點を比較するのみにて其位置が ( $\beta$ ) なるべきことを想像し得。次表は Tectoquinone 及びアントラキノンの諸誘導體の融點を示すものなり。但便宜の爲め Tectoquinone の酸化により得たるカルボン酸に Tectonic Acid 之を還元して得たるモノカルボン酸に Hydrotectonic Acid, 又 Tectoquinone を直接に還元して得た炭化水素に Tectonene なる名稱を附したり。

物 質	融 點
Tectoquinone	175°-176°
Tectonic Acid	281° 285°
Methyl Tectonate	164°-165°
Ethyl Tectonate	147°

1) Romanis: *J. chem. Soc.*, 51 (1887), 868.

物 質	融 點
Tectonyl Chloride	146°-147°
Hydrotectonic Acid	278°-279°
Ethyl Hydrotectonate	135°
Hydrotectonic Acid Amide	278°-279°
Tectonene	202°-203°
$\alpha$ -Methylanthraquinone	166°-167°
Anthraquinone- $\alpha$ -Carboxylic Acid	293°-294°
Anthraquinone- $\alpha$ -Carboxylic Acid Methyl Ester	293°-294°
Anthracene- $\alpha$ -Carboxylic Acid	245°
$\beta$ -Methyl-Anthraquinone	175°-176°
$\beta$ -Ethyl-Anthraquinone	108°
Anthraquinone- $\beta$ -Carboxylic Acid	285°-292°
Anthraquinone- $\beta$ -Carboxylic Acid Ethyl Ester	147°
Anthraquinone- $\beta$ -Carboxylic Acid Chloride	146°
Anthracene- $\beta$ -Carboxylic Acid	245°
Anthracene- $\beta$ -Carboxylic Acid Ethyl Ester	135°
Anthracene- $\beta$ -Carboxylic Acid Amide	280°
$\beta$ -Methyl-Anthracene	200°-207°

Tectonic Acid 及び Hydrotectonic Acid が夫れ夫れアントラキノ- $\beta$ -カルボン酸及びアントラセン- $\beta$ -カルボン酸に相當すべきことは前表を一覽すれば瞭かなる處なり。而して Methyl Tectonate とアントラキノ- $\alpha$ -カルボン酸メチルエステルとは其融點に於て二十度餘の差を呈し又無水醋酸と亜鉛末による還元の際し  $\alpha$ -酸なる時はアセチル-アントラ-ヒドロキノ-カルボン酸のラク톤を生ずべきに、Tectonic Acid よりはジアセテートを與ふる等の事實は側鎖の位置が  $\beta$  に存することを立證する有力なる論點なり。

次に側鎖の大きさは分析の結果より推論すればメチル若くはエチルなるべき事は容易に推斷すべき處なるが更に之を決定せんが爲に Tectoquinone の直接還元及び硝化を試みたり。乃ち Tectoquinone を亜鉛末とアムモニアにて處理したる結果主要生成物として融點 202°-203° の炭化水素 Tectonene を得たり。Tectonene は  $C_{15}H_{22}$  なる組成を有し文獻に於ける  $\beta$ -メチル-アントラセン m.p. 200°-207° に略一致するを認む。 $\alpha$ -メチル-アントラセン m.p. 85°) 尙之に臭素を反應せしむるに略メソ-ジブromo- $\beta$ -メチル-アントラセンに一致する二臭化物を得たり。更に Tectoquinone を醋酸中に於て錫と鹽酸にて還元せるに融點 80°C 附近なる極めて再結晶させ難き且稍變化し易き  $C_{15}H_{12}O$  なる組成の物質を得此者が文獻に於ける  $\beta$ -メチル-アンスロンとよく一致することを認めたり。Romanis の報告には之と同一方法を以てし融點 72°C の物質を得たりとあれども之恐らくは著者等の得たる物質と同一物なりしならむ。此者は一般のアンスロン類と等しく再結晶を反覆する間に漸次酸化せられ終には再原物質に復歸する性質を有するものなる爲精製中に反つて不純となり融點下降し前記の如き結果を出したるものならむか。

Tectoquinone の還元生成物中精製と取扱ひの最容易なるは Tectohydroquinone Diacetate にして亜鉛末を以て無水醋酸中に還元すれば可なり。此者は精製後 m.p. 217°C を呈し  $\beta$ -メチル-アントラ-ヒドロキノ-ジアセテートと一致す。

次に Tectoquinone の硝化を行へり。Romanis は Tectoquinone を直接硝化して Dinitrotecto-

quinone を得たりと云へども其分析の結果は失が果して然るべきや否や疑の餘地猶存す。著者等は先ニトロ硫酸にて硝化して得らるニトロ化合物は 1・ニトロ・2・メチル-アントラキノンなるを首肯し得。精製後の融點は 263°-265°C を呈し黄色の針狀結晶なり(1) 1・ニトロ・2・メチル-アントラキノンの融點は文獻によれば 269°-270° 或は 246° と報告されたり。

以上各種の實驗を對照して斷するに Tectoquinone として R. Romanis の報告せる物質は結局 β-メチル-アントラキノンに外ならざるを知る。尙チーク材の乾溜に際して得らるニ結晶性物質中には Tectoquinone の他に融點 199°-200°C の板狀乃至針狀結晶あり此者は研究の結果 β-メチル-アントラセンなることを認め得たり。蓋乾溜に際しキノンの一部が還元生成したるものならしむ。此他 Romanis は同時に融點 94°C の物質を得たりと報ずるも著者等は之を游離せしむるを得ざりき。尙又他の多くの植物體内にオキシ化合物としてアントラキノン誘導體が存在せる例に鑑み或は他のオキシ化合物の存在せるや否やを知らむとしチーク鋸屑を Alkali にて抽出し試験せるも其結果は否定に終りたり。

## 實 験 之 部

**チーク材よりテクトキノンの抽出** 使用せるチーク材は臺灣總督府鐵道部工場に於ける車輛製造の鋸屑にしてこの 100 g を 2 立のフラスコに入れ還流冷却器を附して六時間宛溶媒 500 c.c. と共に加熱し抽出後溶媒を溜去すれば暗褐色粘性の半固狀物質を得。

溶 媒	アセトン	石油エーテル (60-70°)	アルコール	ベンゼン	トルエン
收 量	9.2 g	4.2 g	6.0 g	8.7 g	6.0 g

抽出物は抽出溶媒の種類によりて幾分相異し、各種溶媒に對する溶解度も多少相異なるもいづれも 100°C 附近に於いて液狀となり冷却すれば粘稠にして半固狀となるも結晶を與へず。又これを種々の溶媒より再結晶を試みたるもいづれも不結果に終り直接減壓蒸溜を行ふことも一部炭化すると共に全體が泡立つ爲に目的を達せず。200°C 附近の過熱水蒸氣によりては絹絲狀結晶を與ふるも蒸溜甚だ困難にして六時間に僅に不純の結晶 0.3 g 程を得るに過ぎず又殘留物質は幾分炭化するを認む。加ふるに一定温度の過熱水蒸氣を連續的に得る事も困難なる爲之を中止せり。かくして得られたる結晶は尙相當多量の樹脂を含み之を素焼板上に塗りて油分を去り比較的結晶し易き氷醋酸より反復結晶せしめ行くに初めは赤黄色の針狀結晶にして融點 170-171°C を示し特殊の臭氣を伴ふも漸次色を失ひ臭も薄れ行くを認む。最も精製に便なるは稀硝酸或はクロム酸等によりて樹脂を酸化して除去する方法にして實驗者は常に氷醋中に於いてクロム酸による酸化を行へり。かくして殆ど無色にして微かに黄色を有する光澤ある針狀結晶となり融點 174-175°C に達して略一定せり。收得量原材に對して約 0.3% に過ぎず。

**チーク材乾溜よるテクトキノンの採取** 初め試験的に小型乾溜器によりて鋸屑 100 g を乾溜するに溜出物の量は凡そ Romanis の記載と一致す。

比重水よりも稍大なる	タール	12 g
水及水に可溶なる部分		35 g
殘留する炭素分		33 g

凝縮せざる部は煤多き煙を擧げて燃焼する刺戟臭ある氣體なり。タールは暗褐色にして比重 1.1 多量のフェノール又は酸を含み苛性曹達溶液を加ふれば激しく發熱し大部分水に溶解す。冷却後エーテルを用ひて抽出し約 40% 程の中性タールを得。テクトキノンは伴へる油狀物質よりもエーテ

ルに移り難き爲に反復抽出するを要す。エーテル抽出液は燒芒硝にて乾燥しエーテル溜去後冷却すれば暫時にしてキノンの晶出を見る。時にはこれを倒立するも流動せざる程に結晶の析出せる事もありたり。かくして得たる中性タールを減壓蒸溜するに 7 耗に於いて次の如き部分に分離するを見る。

(1)	150°C 迄	27.4%
(2)	150-190°C	16.4 "
(3)	190-235°C	3.8 "
(4)	235-265°C	23.6 "
(5)	残	24.0 "

150°C 迄に流出する油は微黄色流動性の液體にして特殊の香を有しよく有機物質を溶解する性あり。150-190°C の部分はやゝ赤橙色を帯びたる粘稠の液體にして美しき針狀結晶の析出を認む。190-235°C の部分は最も多量の結晶を含み外觀全部結晶するも伴へる油を真空ポンプを用ひて濾過し更に永く素焼板上に塗りにて吸収せしめ約 25% の結晶を得。235-265°C の部は極めて粘稠なる赤褐色液體にして少量の結晶を含む。かくして集められたる粗製結晶は原材に對して約 0.5% 之を炭を加へて氷醋より反復再結晶するか氷醋中に於いて少量クロム酸を用ひて不純物を酸化し除去すれば微黄色針狀結晶融點 175-176°C となれり。之を前述の溶媒を用ひて抽出せる 174-175° の融點のものと混融するに融點變化なく従つてテクトキノンは乾溜によりて變化せざる事を認めたるを以つて稍大規模にチーク鋸屑 150 kg の乾溜を行へり。但しこの際は温度低かりし爲かタールの得量は約 12 kg に過ぎずこれより前述の順序に處理して中性タール 4.5 kg を得これを分溜して 370 g の結晶を得たり。

**チーク材より得らるゝ結晶物質の性質** チーク乾溜によりて得らるゝ結晶性物質は融點 175-176°C 及 199-200°C の二種にして Romanis の云へるが如き融點 94°C のものは探査せるも得られず。融點 175-176°C のものは結晶性物質の大部分を占むるものにして微黄色針狀。熱すれば一部分解しつゝ昇華す。4 耗の下にては 215-220°C にて沸騰す。アルコール、エーテル、ベンゼン、アセトン等に稍とけ水にも微量溶く。酸素を含有するもアルコール、フェノール、アルデハイド等の性なくヒドロキシルアミン、セミカルバチドにも普通のケトンの如く作用せず。フェニルヒドラジンによりて赤色となるも融點變化なく混融によりて原物と等しきを知れり。これらの點より普通のケトンとも相違す。濃アンモニアと亞鉛末を加へて振盪すれば赤血色となり溶解するも空氣と接觸すれば速に褪せし殆ど無色の結晶となり融點變化せず混融の結果原物質に復歸し居る事を認む。これらの點よりアントラキノンの誘導體と思はる。尙フェナントラキノン類の呈色反應を試みたるもこれを認めず。

#### 元素分析

	物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C%	H%
(1)	0.0912 g	0.2706 g	0.0400 g	80.80	4.87
(2)	0.0358 "	0.2844 "	0.0418 "	80.96	4.84

即ち Romanis の分析結果と比較して炭素はよく一致するも水素は約 1% 少く従つて C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (C=81.08% H=4.50%) 又は C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (C=81.38% H=5.09%) に相當するを見る。

融點 199-200°C の物質はテクトキノンよりも稍低き沸點を有し 4 耗にして 190-200°C に溜出する部分に多く含有す。熱すれば極めて容易に昇華し青緑色の螢光を有する針狀結晶となる。アルコール氷醋等に熱時よくとけ稀薄溶液は美しき青緑色螢光を呈す。

## 元素分析

物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C%	H%
0.1042 g	0.3550 g	0.0646 g	92.91	6.89

即ちこの物質は C<sub>15</sub>H<sub>12</sub> (C=93.75% H=6.25%) 又は C<sub>16</sub>H<sub>14</sub> (C=93.21% H=6.78%) に相當す。これを氷醋中クロム酸にて強く酸化すればテクトキノンを酸化して得たと同一の酸を與へ又逆にテクトキノンを還元して得たる 202-208°C の融點を有する炭化水素と混融するも融點變化を示さざるより乾溜に際してテクトキノンが還元されて生ずるものと考へらる。このことはデプロム化合物ピクリン酸鹽等の製造に當り同一の結果を與へる事によりても確めたり。α-メチル-アントラキノンの融點は 170-171°C<sup>1)</sup> と記され β-メチル-アントラキノンは 182-183°C<sup>2)</sup> と記されたるを例外とし他は多く 175-177°C<sup>3)</sup> 或は 179°C<sup>4)</sup> とされ兩者共殆ど大差なし。其他尙デ-メチル-アントラキノン類等に於いても類似の融點を報ぜられあるもの少からず。

**テクトキノンの酸化** テクトキノンは酸化劑に對して稍安定にして之を稀硝酸と煮沸するも容易に酸化されず。氷醋中に於いてクロム酸を作用せしむるも少量にては酸化困難にして殊に不純なるキノンを用ふる時は激しく作用するも伴へる樹脂様物質が酸化さるゝに止る。純キノンに對し同量以上のクロム酸を用ひて強く酸化すれば初めて變化す。例へばテクトキノン 12 g を氷醋酸 300 cc. にとかし煮沸しつゝ徐々にクロム酸 20 g の氷醋溶液を加へ更に煮沸する事二時間全内容が綠色となりて止め冷却すればカナリヤ様の黄色ある針狀結晶となる。之を濾過し濾液は更に濃縮して結晶を得。收量 13 g。氷醋より數回再結晶後融點 284-285°C を示す。水、エーテル、クロホルム、ベンゼン等にとけ難くアルコール、氷醋酸にも熱時少しくとくるも冷時とけ難し。アンモニアと亞鉛末により血赤色溶液となるよりキノンの部分に變化なき事を知る。一般アントラキノン-カルボン酸と同様アルカリにも殆ど溶解せず。

## 元素分析

物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C%	H%
0.0990 g	0.2582 g	0.0318 g	71.13	3.57
	理論數 (C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> )		71.4	3.20

即ち一個のカルボキシル基を有するを知れるが尙 初めのキノンが二個以上の基を有すとすれば連続して酸化してジカルボン酸等を得可きを思ひ種々酸化を試みたるも常にモノカルボン酸に止るよりテクトキノンは只一つの酸化され得る基を有する事を思はしむ。尙この點を明かにする爲にこの酸 2 g を曹達石灰 2 g とよく磨りませ硝子管に入れ液狀パラフィン浴中に浸し 290°C 附近に熱し炭酸除去を行へるに加熱一時間にして上部管壁に昇華せる針狀結晶を取り氷醋より再結晶するに融點 272-274°C を示せり。之をカールバウム社製のアントラキノン (融點 270-272°C) と混融するも融點變化なきよりアントラキノンなる事を知り従つて上述の酸がアントラキノン-モノカルボン酸なることを確めたり。但し此の反應によりて得らるゝ昇華物質が極めて少量なると文獻にあるアントラキノンの最高融點 286°C に達せしむる事困難の爲に次の如くこの酸の鹽化物及酸アミドの製造を試み既知物質と相當する物質を生ずるか否かを檢せり。

即ち先のカルボン酸 3 g 及五鹽化磷 3 g を二硫化炭素 50 cc. に加へ逆流冷却器の下に煮沸するに鹽化水素の發生と共に漸次溶解す。全部溶解後尙 30 分間煮沸して後二硫化炭素及鹽化磷を蒸溜

1) O. Fischer, Sapper: *J. pr. Chem.*, [2] 83, 202. 3) Kempf: *J. pr. Chem.*, [2] 78, 257. 3) Börnstein; *Ber.*, 15, 1821. O. Fischer: *J. pr. Chem.*, [2], 79, 560. Römer, Link; *Ber.*, 16, 695. 等 4) Wachen-dorff, Zincke; *Ber.*, 10, 1485.

して除き残留物を冷水中に加へ暫時静置後、これを濾過し得られたる黄色結晶をクロ、ホルムにとかし水分を除きクロ、ホルムを揮散せしめ更に素焼板上に乾燥せしめ後水醋酸より再結晶せしめ融點 146-147°C の酸鹽化物を得たり。このものはアルコール、クロ、ホルム、ベンゼン、二硫化炭素等に極めてよくとける微黄色針狀の結晶にして冷水、冷アルコール等によりて分解せず。次にこの酸鹽化物 2g をベンゼン 50 cc. にとかし乾燥せるアンモニア瓦斯を通ずるに漸次白色の結晶を析出す。これを濾別して得たる結晶をアンモニア水と熱してカルボン酸のアンモニウム鹽を溶解せしめて除き白色板狀融點 270°C の結晶を得。これを氷醋酸より再結晶して融點 278-279°C の酸アミドとなれり。收量 1g。同時にアンモニア性濾液よりカルボン酸 1g を同收せり。こゝに得たる酸アミドは白色板狀の結晶にしてベンゼン、クロ、ホルム、二硫化炭素アルコール等にとけずアンモニア及亞鉛末にては赤血色溶液となるよりキノンの部分には變化なきを認めらる。文獻によるにアントラキノ-モノ-カルボン酸の融點は  $\alpha$  のもの 293-294°C<sup>1)</sup>  $\beta$  のものは最低 285°C より最高 292°C<sup>2)</sup> 迄種々記載されその酸鹽化物は  $\beta$  のもの 147°C<sup>3)</sup> 酸アミドは  $\alpha$  のもの 280°C<sup>4)</sup>  $\beta$  のものは 280°C<sup>5)</sup> 以上と報ぜられ居りこれらの點に於いて  $\alpha$  と  $\beta$  との間には著しき差異なく従つて以上の成績物のみよりはこの場合のカルボキシル基の位置は判斷し得ざるも只このいづれかに相異なきことを確め得たり。

**テクトキノンカルボン酸エステルの製造** (a) メチルエステル テクトキノンの酸化によりて得られたるカルボン酸 1g をメチルアルコール 50 cc. に加へ冷却しつゝ充分乾燥鹽化水素を飽和し水浴上に 30 分間煮沸し再び冷却後又鹽化水素を飽和して煮沸せしめこれを反復して殆ど全部が熱時溶解する様になりて止め熱溶液を濾過し濾液を冷却すれば結晶を生ず。これをメチルアルコールより再結晶して微黄色針狀結晶を得。融點 164-165°C。

## 元素分析

物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C%	H%
0.1254 g	0.3504 g	0.0438 g	71.85	3.88
	理論數 (C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> )		72.18	3.76

(b) エチルエステル カルボン酸 2g を無水酒精 50 cc. に加へ乾燥せる鹽化水素を飽和し行くに漸次溶解す時々加熱煮沸して反應進行を速かならしむ全部の溶解せる後一時間水浴上に加温して止め冷却して生ずる結晶を少量の酒精より再結晶するに收量 2g。融點 147°C の微黄色針狀結晶。

## 元素分析

物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C%	H%
0.1022 g	0.2720 g	0.0410 g	72.60	4.45
	理論數 (C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> )		72.86	4.28

メチルエステルもエチルエステルも共にクロ、ホルム、ベンゼンにはよくとけアルコール、氷醋酸等には熱時よくとく。アンモニア及亞鉛末により血赤色溶液を與ふ。

文獻によるにアントラキノ-モノ-カルボン酸エチルの  $\alpha$  のものは融點 169°C<sup>6)</sup>  $\beta$  のものは 147°C<sup>7)</sup> にして可なりの間隔あり、又メチルエステルは  $\beta$  のものにつき記載を見ざるも  $\alpha$  のものは融點 189°C<sup>8)</sup> と記されこゝに得たる 164-165°C のものとは相異す。且つこれらのエステルは精製極

1) Graebe, Leonhardt: *Ann.*, 290, 231. 2) Liebermann, Bischof: *Ber.*, 13, 49; O. Fischer: *J. pr. Chem.*, [2], 79, 558; Limpricht: *Ann.*, 309, 122. 等 3) Liebermann, Glock: *Ber.*, 17, 889. 4) Graebe, Blumenfeld, *Ber.*, 30, 1116. 5) Liebermann, Glock: *Ber.*, 17, 890. 6) Graebe, Blumenfeld. *Ber.*, 30, 1116. 7) Liebermann, Glock. *Ber.*, 17, 890. 8) 6) に同じ。

めて容易なれば純度の相異とも考へられず結局こゝに得たる酸が  $\beta$ -カルボン酸なる事を示すものと思はる。

**アントラキノンカルボン酸の還元** (a) アンモニア及亜鉛末による還元 テクトキノンの酸化によりて得られたる酸 2g を亜鉛末 3g と乳鉢中にてよくすりまぜて之を濃アンモニア 50 cc. 水 50 cc. の混合液に加へよく攪拌しつゝ水浴上に加熱すれば初め血赤色の溶液となるも漸次褪色す。時々少量のアンモニア水を加へ熱する事凡そ二時間にし全く赤色を失ひ溶液は青綠色螢光を帯び来る。之を熱時濾過して亜鉛末を去り冷却後鹽酸を加へ酸性にすれば結晶を析出す。之を氷醋酸より再結晶すれば輝ける黄綠色針狀の結晶となる。收量 1.5g 融點は 274-275°C を普通とするも一度五鹽化磷によりて酸鹽化物に變へて精製したるものは 278-279°C に達す。融點附近にて分解するものゝ如く黒褐色となり一部は昇華す。アルコール氷醋酸等に冷時溶け難きもアントラキノンカルボン酸よりは遙にアルカリによくとく。アンモニア水に熱時相當とけるも冷却すれば無色針狀の鹽を晶出す。この酸及其の鹽類の稀薄溶液は水、アルコール、氷醋酸共に強き青色の螢光を呈す。

元 素 分 析

物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C%	H%
0.1012 g	0.3008 g	0.0441 g	81.06	4.83
	理論數 (C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> )		81.08	4.50

この酸 2g を無水酒精 60 cc. に加へ乾燥せる鹽化水素を通するに漸次溶解す全部溶解後 30 分間水浴上に加熱し後冷却して生ずる結晶を酒精より再結晶すれば黄青色の輝ける針狀結晶となる。融點 135-136°C。收量 2g。アルコール、氷醋酸には熱時よくとくるも冷時極めて溶け難し稀薄溶液は酸と同様の青綠色螢光を呈す。

元 素 分 析

物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C%	H%
0.1400 g	0.4148 g	0.0704 g	80.81	5.58
	理論數 (C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> )		81.60	5.60

文獻によるにアントラセンカルボン酸の融點は  $\alpha$  のものは 245°C<sup>1)</sup>  $\beta$  のものは最低 275°C より最高 230°C<sup>2)</sup> 以上と記載されこゝに得たる酸がアントラセン- $\beta$ -カルボン酸なる事を示しそのエチルエステルも文獻に記さるゝ 135°C<sup>3)</sup> とよく一致す。

(b) 無水醋酸中亜鉛末による還元 テクトキノンの酸化によりて得られたるカルボン酸 2g を無水醋酸 30 cc. に加へ熔融せる醋酸曹達 2g 亜鉛末 4g と共に逆流冷却器の下に拾數分間煮沸するに初め黄褐色を呈するも速に褪色し青綠色螢光を發し來り美しき黄橙色の微細なる針狀結晶を生ず。これを氷醋酸より再結晶すれば融點 219-200°C を示す。

元 素 分 析

物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C%	H%
0.1468 g	0.3590 g	0.0358 g	66.70	4.38
	理論數 (C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> )		67.45	4.16

このものはアルコール氷醋酸等の稀薄溶液に於いて青綠色を呈しアルコール中に於てアルカリを加ふれば赤色溶液となり速に褪色しアントラキノンカルボン酸に復歸す。

1) Graebe, Blumenfeld: *Ber.*, 30, 1118. 2) Börnstein: *Ber.*, 16, 2610; Limpricht: *Ann.*, 309, 122; Liebermann, Bischof: *Ber.*, 13, 47. 3) 2) に同じ。

文献によるにアントラキノン- $\alpha$ -カルボン酸は同様の處理によりアントラ-ヒドロキノン-カルボン酸ラク톤を生ずるに<sup>1)</sup>この場合はアントラ-ヒドロキノンカルボン酸- $\beta$ -アセテートとなりラク톤を生ぜずこの點に於いてカルボキシル基は  $\alpha$  にあらずして  $\beta$  に存在する事を示すものと思はる。

**テクトキノンの還元** (a) アントラセン-カルボン酸の炭酸除去 上述の如き方法により得たるアントラセン系のカルボン酸 1.5 g を曹達石灰 3 g とよく磨りませ硝子管に入れパラフィン浴中に於いて 300°C 附近に熱する事 30 分後直接に加熱する事 5 分間にして止め上壁に昇華し來れる結晶を酒精より再結晶し更に昇華して精製す融點 212-213°C。收量 0.8 g。

#### 元素分析

物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C%	H%
0.0944 g	0.3233 g	0.0503 g	93.99	5.48
	理論數 (C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> )		94.38	5.62

このものはアントラセンの融點 217°C よりも少し低き融點を示すも分析の結果は略一致し且つカーバウム社製アントラセン(融點 210-212°C)と混融するも融點變化を認めず。又アントラセンの全ての性質を具備す。

(b) アントラセン-カルボン酸の酸アミド テクトキノンのアントラセン-カルボン酸 1 g を二硫化炭素 40 cc. に加へ逆流冷却器の下にて五鹽化磷 1 g と共に煮沸するに鹽化水素の發生と共に速に溶解し行く後溶媒を溜去し冷水中に注出するに鮮かなる黄色針狀の結晶を生ずるより之を濾し取り再びクロ、ホルムにとかして不純物を去りクロ、ホルムを揮散せしめ素焼板上に乾燥せしむ。こゝに得らるゝ酸鹽化物は比較的安定にして冷水によりて分解せざるも永く乾燥せしむるか酒精氷醋酸等より再結晶する時は原の酸又はそのエステル等に變化するにより素焼板上に乾燥せしめたるのみにて融點をはかるに 172-173°C を示せり。この酸鹽化物 0.5 g をベンゼン 100 cc. にとかし乾燥せるアンモニア瓦斯を通すに發熱しつゝ漸次微かに黄色ある葉狀結晶を析出す。これを濾し分け水、アンモニア水を以つて數回洗滌し後氷醋酸より再結晶せり。美しき微黄綠色を呈する板狀結晶なり。融點 293°C。アルコール、氷醋酸等の稀薄溶液は青色螢光を有す。

#### 元素分析

物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C%	H%
0.1160 g	0.3450 g	0.0536 g	81.12	5.12
	理論數 (C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> NO)		81.45	5.00

文献によるにアントラセン-カルボン酸アミドの融點は  $\alpha$  のものは 256<sup>2)</sup> 又は 260<sup>3)</sup>  $\beta$  のものは 293-295°C<sup>4)</sup> と報ぜられ且つ酸鹽化物は  $\alpha$  のものは粘稠性油狀物質<sup>5)</sup>  $\beta$  のものは融點の記載なきも結晶性物質<sup>6)</sup> と云はるゝよりこゝに得られたるものはいづれも  $\beta$ -のものなる事を確め得たり。

**テクトキノンの還元** (a) アンモニア水及亞鉛末による還元 テクトキノンを 4 g を亞鉛末 8 g とよく磨りませ濃アンモニア 50 cc. 水 50 cc. に加へ逆流冷却器を附して水浴上に加熱するに直ちに血赤色溶液となるも漸次褪色す時々アンモニア水及亞鉛末を補ひつゝ熱する事 2 時間程にして全く脱色す。初め微黄色油狀物質として液面に浮ぶも漸次結晶性物質となりて沈降す。水に不溶性の物質を濾過しこれを氷醋酸と共に温め亞鉛末を濾し去り冷却すれば黄綠色螢光ある鱗片狀結晶を析出す收量約 3 g。之を再三氷醋酸より結晶せしむれば初め融點 194°C 附近を示すも漸次上昇して 202-

1) Scholl, Böttger: *Ber.*, 62, 625. 2) Dienel: *Ber.*, 39, 932. 3) Graebe, Blumenfeld: *Ber.*, 30, 1118.  
4) Börnstein *Ber.*, 16, 2611. 5) 2) に同じ。 6) 4) に同じ。



20.°C に達す。極めて昇華し易くアルコール、氷醋酸には冷時とけ難くその稀薄溶液は緑紫色螢光を呈す。

## 元素分析

物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C%	H%
0.0918 g	0.3138 g	0.0541 g	93.20	6.00
	理論數 (C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> )		93.75	6.25
	" (C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> )		93.20	6.80

この炭化水素のピクリン酸鹽を得んと試みたるも僅かに赤色針狀の結晶を生ずるを認めたるのみにて急速に分解消失し原物質に復するより目的を達せず。よりて一般アントラセン同族體が臭素によりてメソ-ジ-ブrom化合物を與ふる性あるを思ひジ-ブrom化合物を得んと試みたり。即ちこの炭化水素 1 g を二硫化炭素 40 cc. にとかし計算量の臭素を二硫化炭素 10 cc. にとかせるものを加へ放置するに強く臭化水素瓦斯を發生して反應す。約一時間常溫に放置して後二硫化炭素を揮散せしめ黄色の結晶 1 g を得。これを氷醋酸 100 cc. に加へ強く熱して全部を溶解せしめ冷却すれば美しき鮮黄色の結晶を析出するも常に一部分解を伴ふものゝ如く氷醋酸にとけ難き汚褐色物質を生ず。初め融點 130°C 附近なるも再結晶四回にして融點 149-151°C に昇る而も尙 140°C 附近にて少しく柔軟となる傾向あり。その少量を取り順調に精製せるものは 166-167°C にて明瞭なる融點を示せり。鮮黄色針狀の結晶にしてベンゼン、クロ、ホルム、二硫化炭素には極めてよく溶く。稀薄溶液は少しく綠色の螢光を呈す。

## 元素分析 (融點 140-145° のものにつき)

物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C%	H%
0.1161 g	0.2130 g	0.0287 g	50.05	2.67
	理論數 (C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> )		51.48	2.88
	" (C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> )		52.76	3.32

Romanis はテクトキノンを曹達石灰及亞鉛を用ひて還元し融點 194°C の板狀結晶の炭化水素を得たる事を記せるがこゝに得たる炭化水素と同一物と考へらる。

文獻によるにメチル-アントラセンの  $\alpha$  のものは初め融點 199-200°C と報告されたる<sup>1)</sup>も後その純粋なるものは 85-86°C と訂正されあり<sup>2)</sup> $\beta$  のものは最低 202°C より最高 207°C 迄種々の記載<sup>3)</sup>あり。こゝに得たるものをメチル-アントラセンと考ふれば  $\beta$  なる事を知る。 $\beta$ -メチル-アントラセンのメソ-ジ-ブrom體の融點は 138-140°C<sup>4)</sup> 142-143°C 148°C<sup>5)</sup> 等種々の報告あるが精製困難の爲にこの不一致を招けるものと考ふ可くこゝに得たるものが最高 166-167°C の融點を示せる事も矛盾せずと思はる。尙  $\beta$ -メチル-アントラセンのピクレートが不安定にして直ちに分解する爲に得られ難き點も文獻の記載<sup>6)</sup>とよく一致す。

(b) 錫及鹽酸による還元 テクトキノン 4 g を氷醋酸 200 cc. にとかし粒狀錫 10 g を加へ煮沸しつゝ徐々に濃鹽酸 10 cc. を注加し一時間煮沸後錫の殘留するものを濾し去り冷水 500 cc. 中に注出するに初め油狀となりやがて黄色針狀結晶となる。このものはアンモニア水及亞鉛末によりて赤色を呈する性なくアントラキノン類にあらざる事は明かなるも極めて結晶せしめ難く再結晶によりて明

1) Birukow: *Ber.*, 20, 2970. 2) O. Fischer: *Sapper: J. pr. Chem.*, [2] 83, 202. 3) Kraemer, Spilker, Eberhardt: *Ber.*, 23, 3272; O. Fischer, *Sapper: J. pr. Chem.*, [2] 79, 558; Lavaux: *A. ch.*, [8] 20 445. 4) Liebermann: *Linn.*, 212, 35. 5) Börnstein: *Ber.*, 15, 1822 6) Weller: *Ber.*, 7, 1186. O. Fischer: *J. pr. Chem.*, [2] 79, 558.

瞭なる融點を示す物質を得る事は甚だ困難なり。この場合には多量の酒精にとかし水を加へて乳状白濁液とし永く静置して結晶の析出を待つ方法により再結晶せり。その融點も初めは 60-70°C なるも四五回にして 80-90°C となり更に反復して 98-100°C となりやゝ精製容易となる。但しこのものは上述の方法により再結晶を繰り返す間に漸次變化して原物質に復歸するものゝ如く一ヶ月程後には少量なるも融點 170°C を示しアンモニア水及亞鉛末により血赤色を呈するに到れり。

元素分析 (融點 82-86° のものにつき)

物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C%	H%
0.0938 g	0.2982 g	0.0506 g	86.70	6.00
	理論數 (C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O)		86.54	5.77

即ち融點不明瞭なるにも拘らず分析結果はメチル-アンスロン C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O の如きに一致す。この物質はアルコール、ベンゼン、氷醋酸等によく溶解す。アルカリには左程溶けず。

Romanis はテクトキノンを亞鉛と醋酸又は鹽酸にて或は燐沃度及水にて還元して樹脂狀物質を得これより徐々に融點 72°C 程の炭化水素を析出するを認めこの樹脂狀物質は 5% 程の酸素を含めるより炭化水素と未變化のテクトキノンの混合物なりと考へたり。然るに上述の實驗より見ればこゝに得らる物質はアンスロン類と考ふる方妥當なり。文獻によるに β-メチル-アントラキノンの還元によりて得らるゝアンスロン即ち 3-メチル-アンスロン-(9) は融點 80-84°C<sup>1)</sup> 或は 86-88°C<sup>2)</sup> を報ずるも融點の不明瞭なる事は精製の困難を語るものと考へらる。尙近頃に到りて Barnett 及 Fredelik<sup>3)</sup> は他のアントラキノン類の還元に於ける現象より推して β-メチル-アントラキノンの還元によりて得らるゝアンスロン類は 3-メチル-アンスロン-(9) と 2-メチル-アンスロン-(9) の混合物にしてこの両者は單獨には、夫々融點 101° 及 103°C なるも兩者の混合物より再結晶により分離する事は極めて困難なる旨記述せるがこゝに遭遇せる事實とよく一致す。又アンスロン類が比較的不安定にして再結晶等に際し變化する事も一般的性質なればこの點も上述の如く考ふる事の不都合ならざるを知る。

(c) 無水醋酸及亞鉛末による還元 一般にアントラキノン類は無水醋酸中に於いて亞鉛末を以つて還元すればアントラヒドロキノンの醋酸エステルを生ずるよりテクトキノンを就きて同様の還元を試みたり。即ちテクトキノンを 1g を無水醋酸 20 cc. にとかし之に熔融醋酸曹達 2g と亞鉛末 3g を加へ逆流冷却器を附して砂浴上一時間煮沸するに初め黄褐色を呈せる内容物は殆ど無色となり少しく綠色の螢光を發するに到る。冷却後靜に冷水中に注出し暫時放置すれば美麗なる微黄綠色の葉狀結晶を析出す。之を多量のアルコールより再結晶する事二回にして融點 216-217°C を示す。このものは熱時アルコール氷醋酸にとけ溶液は青綠色螢光を呈す。

元素分析

物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C%	H%
0.1116 g	0.2964 g	0.0522 g	72.44	5.19
	理論數 (C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> )		73.05	5.20

文獻によるに β-メチル-アントラヒドロキノンのジ-アセテートは融點 217°C<sup>4)</sup> にしてこゝに得たるものと一致す且つこゝに得たるものは一般アントラヒドロキノンのエステルと類似の性質を有しこれをアルコール溶液中に於いてアルカリにより鹼化すれば初め血赤色溶液となるも速に脱色して原物

1) Liebermann, Manlock: *Ber.*, 38, 1792. 2) Padova: *A. ch.*, [8] 19, 395. 3) Barnett, Fredelik: *J. chem. Soc.*, 1929, 1755. 4) Liebermann: *Ber.*, 21, 1172.

質たるテクトキノンに復歸すかくして得たるテクトキノンは殆ど無色 絹絲狀光澤ある針狀結晶にして融點 176-177°C を示し實驗者の得たる最も純度高きテクトキノンなり。

**テクトキノンのニトロ化** テクトキノンは濃硫酸にも濃硝酸にもとけ微黄色の溶液となるが稀釋すれば原物質を析出す。濃硫酸と濃硝酸の混合液にとかし加熱すればよくニトロ化する。即ち濃硫酸 20 cc. と濃硝酸 (比重 1.4) 15 cc. の混合液を冷水にて冷しつゝ徐々にテクトキノン 2g を加へ行くに發熱して溶解す。幾分不純なる材料を用ふる時は黑色油狀の物質を浮遊せしむるもやがて酸化されて消失す。全部溶解終れる後水浴上に加熱すれば黄色のニトロ化合物を析出す。加熱一時間後多量の氷水中に注出するに新に析出するニトロ化合物殆どなし。かくして得られたるニトロ化合物はアルコール、エーテル、ベンゼン其他多くの溶媒に極めて溶け難し。氷醋酸にも溶け難きも多量を用ひて煮沸し辛じて再結晶し得。再結晶四五回にして融點 262-265°C を示し融解と同時に分解するものゝ如く黑色となる。黄色針狀の結晶なり。

#### 元素分析

物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C%	H%
0.1047 g	0.2542 g	0.0327	66.26	3.46

この分析の結果よりこゝに得られたる物質は幾分不純なるメチル-アントラキノンのモノ-ニトロ化合物 C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub> (C=67.41% H=3.37%) なる事を知る。Romanis はテクトキノンを C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> と考へたる爲にかくして得られたるものをヂ-ニトロ化合物とせるもそれとしても氏の分析數は可なり大いなる差ありむしろ上述の如く思考するを正しとす。文献によるに β-メチル-アントラキノンのニトロ化はやゝ困難にして得らるゝ物質は 1-ニトロ-2-メチル-アントラキノンのにしてその融點は古く 269-270°C<sup>1)</sup> と報告せられ後に 264°C<sup>2)</sup> と記さる。この點こゝに得たるものとよく一致す。

尙このニトロ化合物を錫と鹽酸或は硫化曹達溶液等によりて還元すれば赤色のアミド化合物を得。更にこれをヂアゾ化してオキシ誘導體に變化せしめ得。共に精製困難にして未だ純粹に得られざるもオキシ誘導體は 170°C 附近の融點を示し 1-オキシ-2-メチル-アントラキノンの<sup>3)</sup> (融點 177-178°C) と同一物なるが如く性質もよく合致す。

以上主として Romanis の行へる實驗につき検討せるにいづれの方面より見るもテクトキノンは β-メチル-アントラキノンの外ならざるを知れり。植物體內より得らるゝアントラキノンの誘導體には β-メチル-アントラキノンを母體とするもの多數に知らるゝ事より見てチーク材中にかゝる物質を發見する事は珍らしからざるも或はオキシ化合物として存在するにあらざるやを思ひアルカリ溶液による抽出を試みたるも目的を達せざりき。

(臺北中央研究所工業部報告)

1) Römer, Link: *Ber.*, 16, 697. 2) Holldermann: *Ber.*, 39, 1257. 3) 1) に同じ。