ル、ナラン故ニ明礬添加後ニ濾布等ヲ用ヒテ濾過スルヨリモ靜ニ上清液ヲ採ル方安全ナランカ
終ニ臨ミ學友石津學士ハ右ノ研究中萬般ノ便宜ヲ與ヘラレ且ツ目下旅程ニ在ル身ニ代リテ予カ爲
メニ此價值ナキ報告ヲ講演セラル、厚意ヲ陳謝ス

○「きつねのぼたん」ノ成分研究豫報

The preliminary report on the investigation of the constituent of "*Ranunculus pensylvanicus* var. *Japonicus* Maxim." By S. Keimatsu, *Yakugakushi*.

藥學士 慶松 勝左衛門

毛茛科 *Ranunculaceae* ニ屬スル植物ノ多數ガ一種刺激性ノ成分ヲ有スルコトハ既ニ遠ク一千五百年代ヨリシテ世人ノ知レル事實タリシモ之ニ關スル研究ハ漸ク一千八百年代ヨリ始メラレタルモノ、如シ即チ一千八百十八年ヘルムステット氏 H. Hemstädt ハ白頭翁屬 *Anemone* 植物ハ概ネ「アネモネウム」*Anemoneum* ナル一成分ヲ含有シ而シテ此成分ハ揮發性ニシテ苛辣ナル味ヲ有シ酒精ニ溶解シ結晶スベク又酸或ハ亞爾加里ト結合スルノ性ヲ有スルモノナルコトヲ說ケリ、之ニ次テハハイエル、シェワルツ兩氏 Heyer, Schwarz ハ *Anemone pratensis* ヨリ揮發油ヲ得テ數週後之ノ結晶物ト不結晶體トニ凝固セルヲ驗シ前者ヲ「アネモニン」*Anemonin* 後者ヲ「アネモン」酸 *Anemonensäure* ト命名シタリ、之ヨリシテ諸學者漸ク此方面ニ研究シ種々ノ毛茛科植物ヨリシテ同一ノ成分ヲ抽出スルコトヲ得タリ、一千八百三十九年レーウイッヒ、ワイドマン兩氏 Löwig, Weidmann ハ

始メテ「アネモニン」ヲ分析ニ附シ $C_7H_6O_4$ ナル聚成式ヲ得タリ且ツ氏等ハ「アネモニン」ヲ亞爾加里ニテ操作シ「アネモニン」酸 Anemonin säure ($C_7H_6O_4 + 2H_2O$) ノ鹽類ヲ構成スルコトヲ説ケリ之ヨリ暫クシテフーリシグ氏 Fehling ハ「アネモニン」ノ記號ハ $(C_5H_4O_2)_2$ ナルベキヲ説キ且ツ諸種ノ反應ヲ記載セリ我國ニテハ明治三十三年一月國友氏ガ大蓼 Clematis Paniculata ヨリ同一ノ成分ヲ獲ラレタル報告ヲ藥學雜誌ニ記載シアリトス

輓近ベックールト氏 Beckurt ハ前ノ數氏ニ比シ大ニ精密ナル報告ヲ Arch. d. Pharm. 1892 ニ掲ゲタリ其大要ヲ摘録センニ

(一) 白頭翁屬及ヒ毛茛屬植物ハ一般ニ刺激性物質ヲ含有ス夫ハ「アネモン、カムフェル」Anemon campher ナル成分ニシテ容易ニ分解シテ「アネモニン」ト「イソアネモン」酸 Isoanemon säure (曩キニシュワルツ氏ノ所謂「アネモン」酸ニ當ルモノナリ) トニ變ス故ニ乾燥セル生藥中ニハ此「アネモンカムフェル」ハ存在セザルモノトス

(二) 「アネモニン」ハ $C_{10}H_8O_4$ ナル記號ヲ有スル二鹽基性酸ノ無水物ニシテ且ツ一個ノ「ケトール」基或ハ「アルデヒッド」基ヲ有スルモノナリ

(三) 「アネモニン」ヲ無水醋酸ト加壓加温スレバ「イソ、アネモニン」Isoanemonin ナルモノニ變ス本品ノ聚成式ハ「アネモニン」ニ等シ

(四) 「アネモニン」ハ不飽和物質ニシテ四貌羅謨飽合體ヲ生ス此反應ノ際ニ貌羅謨水素酸ノ瓦斯ヲ發生セス此貌羅謨體ヲ還元スレハ水加「アネモニン」ヲ構成ス但シ此水加「アネモニン」ハ研究ヲ欠グ

(五) 酸化鉛ト水ト「アネモニン」トヲ共ニ煮沸スレバ「アネモン」酸鉛ヲ生ス此酸ハ最初「アネモン

カムフェル」ノ分解ニ由リテ生シタル「イン、アネモン」酸ト等シク ($C_{10}H_{18}O_8 + H_2O$) ナル記號ヲ有シ天然ニモ少量存ス

(六) アネモニン」ヲ稀薄ナル鑛酸又ハ苛性亞爾加里同土類ニテ煮沸スレバ「アネモニン」酸 ($C_{10}H_{18}O_8 + 2H_2O$) ヲ構成ス之モ亦天然ニ少量存ス

次テ一千八百九十六年マキエル氏 Meyer ハ「アネモニン」ニ關係スル報告ヲ Mon. Hef. f. Ch. 17 ニ掲出セリ氏ハ大體ニ於テベックールト氏ノ說ト一致セリ氏ハ「エステル」Diester 一「ヒドラチッド、ヒドラツォーン」Dihydrazidhydraton 「エステル、オキシム」Esteroxim 等ヲ作りテ「アネモニン」ノ「ケトーン、ザ、カルボーン」酸無水物 Ketondicarbonsäureanhydrid ナルコトヲ證明セリ

但シ氏ノベックールト氏ト意見ヲ異ニスルノ點ハ「アネモニン」ハ飽和體ニシテ貌羅謨又ハ格魯兒沃度ヲ加付スル能ハズ從テ「アネモニン」ヲ還元スルトキハ「ケトーン」酸ノ形ハ變シテ「オキシ」酸ノ形トナル

ニ止マルモノナリト云フニアリ之レベックールト氏ノ不飽和說ト正ニ反對ナル所ナリ

更ニマキエル氏ハ「カンタリヂン」Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4$ ト「アネモニン」トノ類似生理的性質ト記號ノ接近トニ注目セルモ之ニ就テハ何等ノ關係ヲモ未タ說ク所ナカリキ

以上數氏ノ實驗ニ因リテ兎モ角モ「アネモン、カムフェル」ノ存在ヲ認知サレタル植物ヲ列舉セバ左ノ如シ

Anemone nemorosa; *A. pulsatilla*; *A. pratensis*

Ranunculus Acer; *R. reptans*; *R. sceleratus*

Olematis angustifolia ; *C. integrifolia* ; *C. paniculata*

(實驗)余ハ以上ノ歴史ヲ讀ミテ興味ヲ感シ爰ニ之ヲ實驗センコトヲ欲シ材料トシテ「きつねのぼたん」*Ranunculus pensylvanicus* var. *Japonicus*. Maxim. ヲ採取セリ該植物ハ田畝ノ間濕潤ノ地ニ野生シ初夏花ヲ開ケリ郊外到ル所盛ニ繁茂セルカ故ニ多量ニ採集スルコト容易ナリトス先ツ該草新鮮ナルモノヲ細碎シ裝置シテ水蒸氣ヲ通シ餾液ヲ聚ムルニ別ニ油層ノ分離セルモノナキモ多少ノ溷濁ト非常ノ刺激トヲ感ス因テ此餾液ヲ依的兒ニテ振盪シ依的兒ヲ取り微温ヲ與ヘテ蒸餾スルニ黃色ノ揮發油殘渣ヲ得タリ其收穫量ハ原料百「キロ、グラム」ニ對シ油分四十「グラム」ヲ獲ルニ過キズ

此黃色ノ油分ハ十數分間後直チニ凝固スルヲ見タリ而シテ非常ナル刺激性ニシテ眼及ビ鼻腔ヲ衝キ涙涕ヲ催スベク舌ニ附スレハ苛辣焦クガ如ク皮膚ヲ發泡スベシ

之レ所謂「アネモン、カムフェル」ナリ今其凝固セルモノヲ酒精ニテ温浸シ再三反覆スレバ一部ハ全ク不溶解ノマ、殘留セリ其量ハ全量ノ四分ノ三ニ及ベリ

酒精ニ溶解シ來リタルモノハ酒精ヲ大半餾取スルノ後チ針狀結晶ヲナシテ折出セリ之ヲ酒精ヨリ結晶スレハ純白針狀ヲナシ之ヲ「クロ、ホルム」ヨリ結晶セシムレバ稜柱狀無色光輝アル結晶ヲナセリ共ニ熔融點百五十二度ヲ示セリ本品ハ無臭無味ニシテ嚙ムモ砂ノ如シ白金板上ニ燒ケハ熔融スルト同時ニ刺激性臭氣ヲ放チ炭化シ燒失ス

本品ヲ分析ニ附スルニ

- (1) Sub. 0.2014 CO₂ 0.4602 H₂O 0.0760
- (2) Sub. 0.2112 CO₂ 0.4810 H₂O 0.0826

計算數 ($C_{10}H_8O_4$)

實 驗 數

C.	62.50	62.32	62.12
H	4.17	4.12	4.36

則チ熔融點ト分析數トハ「アネモニン」ト相一致スルコトヲ認メタリ次ニ其性質ヲ驗セルニ

(一) 本品ハ水ニ難溶ナリサレトモ亞爾加里ニハ直チニ溶ケ黃褐色ヲ呈ス之レニ酸ヲ加フレバ脱色スベシ而シテ其移色頗ル鋭敏ナリ

(二) 銀液及ビフエーリング銅液ヲ還元スル力強大ナリ

(三) 酸化鉛ノ過剰ト混シ水ヲ加ヘ砂浴上ニ熱シ濾過シ放冷スルニ白色小針狀結晶ノ生ズルヲ見タリ之ヲ熱湯ヨリ再結晶セシメ純白ノモノトナシ硫酸ヲ加シ硫酸鉛トシテ定量セリ

Sub. 0.1096

$PbSO_4$ (計算數) 0.0799

(實驗數) 0.0786.....98.37%

之レ則チ「アネモニン」ガ水酸化鉛ニ遇フテ「アネモン」酸鉛ヲ構成シタルモノトナス

(四) 一分子ノ「アネモニン」三分子ノ「フェニール、ヒドラチン」ヲ取り水浴上ニ加温シ數時後水ヲ加ヘテ浸出シ放冷シ不溶解分ヲ濾過シ能ク水ニテ洗ヒ「ベンツォール」ニ溶シタルニ一日後結晶析出セリ之ヲ再結晶スルニ藁黃色針狀結晶ノ少量ヲ得タリ此結晶ハ百六十二度ニ熔融ス本品ハ水ニ不溶解ナルモ酒精「ベンツォール」ニ溶解ス之レマキエル氏ノ「アネモニン、ザ、ヒドラチッド、ヒドラツォーン」ナラン

$C_{17}H_{15}C_2N_2HC_6H_5(CO.OH.N.NHC_6H_5)_2$ Anemonindihydrazidhydrazon ノ熔融點ハ百六十四度ト記載シ

アリテ畧ホ一致スルノミナラズビロー氏 Billow ガ發見セル酸基「ヒドラチッド」Säurehydrat
N₂ノ特有反應ナル濃硫酸ト鹽化鐵或ハ格羅謨酸加里トニヨリテ實ニ美麗ナル紫紅色ヲ呈スルコ
トモ又相一致セリ故ニ余ハ物質少量ノ爲メニ窒素ノ定量ヲ施行セザリシモ同一物ナルベキヲ
信ス

以上ノ諸性質ニ因ルニ「アネモニン」ガ二鹽基性酸ノ無水物ニシテ直チニ水ヲ取リテ酸ヲ構成スルコ
ト且ツ「ケトーン」簇ヲ一個有スルコトヲモ確知スルコトヲ得タリ

次ニ「アネモニン」ガ飽和體ナリヤ或ハ不飽和體ナリヤヲ驗セン爲メニ「アネモニン」ヲ「クロ、ホル
ム」ニ溶解シ貌羅謨ヲ加ヘ密閉硝子管内ニ百度ニ加熱シ冷後驗スルニ液色腿消セズ之ヲ出シ貌羅謨
ノ散失後結晶ヲ得テ之ヲ精製シ熔融點ヲ驗スルニ「アネモニン」ト同一ナリ則チ「アネモニン」ニハ容
易ニ貌羅謨ノ附加セザルヲ知ルベクマサエル氏ノ說ヲ信スルノ正當ナルベキヲ思ヘリサレトモ曩
キニベツクールト氏ハ同一ノ操作ニ由リテ四貌羅謨化合物ヲ作レリト說クガ故ニ暫ク疑ヲ存ス

次ニ別ニ「アネモン、カムフェル」ノ凝固セルモノ、中ニテ酒精ニ不溶解ナルモノニ就テ試驗セリ此物
質ハ瓶底ニ固着シ瓶ヲ破壊スルニ非ラザレバ取り出ス能ハズ堅牢ナル質ニハアラザルモ木纖維質
ノ如ク「ギシギシ」シテ粉末トナラズ帶黃白色輕鬆ナル無晶形ニシテ水酒精依的兒「クロ、ホルム」其
他ノ普通溶解劑ニハ毫モ溶解セズ亞爾加里ニテ煮沸スレバ黃色ヨリ漸次赤褐色ヲ呈シ多少膨脹ス
ルモ又タ溶解セズ鹽酸ニテ變化ナク硫酸ニテ加熱スレバ炭化ス

本品ハ熔融セズ二百六十度内外ニテハ毫モ變化ナシ白金板上ニ熱スレバ多少刺激性臭氣ヲ發シ燃
燒シ炭化消失ス濕潤セル「ラクムス」紙ヲ附着スルモ變化ナク中性物質ナリ只獨リフェーリング液ヲ
熱時ニ強ク還元スルヲ見タリ

之ヲ分析ニ附スルニ

- (1) Sub. 0.2026 CO_2 0.4462 H_2O 0.0834
 (2) Sub. 0.1374 CO_2 0.3028 H_2O 0.0568

炭素(第一回)六〇、〇六% (第二回)六〇、一二%
 水素(第一回)四、五九% (第二回)四、五九%
 平均數 { 六〇、〇九%
 四、五九%

以上ノ諸性質及ビ分析數ニ由リテ考フルニ本品ハ明ニ諸學者ガ「アネモン、カムフェル」ノ分解ニ由リテ生ズト認メタル「イソ、アネモン」酸ト異ナルモノナリト曰ハザルベカラズ蓋シ「イソ、アネモン」酸ハ「ラクムス」紙ヲ赤變シ亞爾加里同土類ニ由リテ可溶性鹽ヲ構成シ且ツ $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_5$ ノ聚成式ヲ有スルモノナリ則チ計算上炭素ハ五七、一二% 水素ハ四、七% ニシテ余ノ分析數トハ大ニ差違ヲ生ゼリ且ツ本品ガ毫モ酸トシテノ性質ヲ呈セザルハ明ニ兩者ヲ區別スル點ナリトス

而ルニ前記ベツクールト氏報告ニ「アネモン」ヲ無水醋酸ト三時間百度ニ加壓シ熱スルトキハ「イソ、アネモン」ナルモノヲ生ズトアリ之ハ帶黃白色無晶形ノ物質ニシテ熔融セズ酸及ビ亞爾加里ニ對シ強ク抵抗シ銀液及ビ銅液ヲ還元ストアリ而シテ其分析數ハ炭素六一、一% 水素四、六三% ト記載シアリテ之ヲ余ノ獲タルモノニ比スルニ殆ント一毫ノ差ナク相一致スルモノナルヲ認メタリ故ニ余ノ獲タル物質ハ「イソ、アネモン」ナリト認ム

但シベツクールト氏ハ化學的操作ニ因リテ始メテ之ヲ獲タルニ余ハ只「アネモン、カムフェル」ノ自然ノ働作ニ因リテ之ヲ得タリ且ツ分析上炭素ノ數ニ不足ヲ見ルハ確ニ兩者ヲ同一ナルモノト云フノ困難ナル點ナリト雖モ曩キニ(明治二十六年)村山藥學士ガ「きつねのぼたん」ノ研究ニ手ヲ着ケラレタル際ノ報告ニモ「イソ、アネモン」酸ト認メ得ベカラザル頑固ナル物質ヲ獲タルコトヲ記載セラレ

タリ之ヨリスルモ本物質ノ「イソ、アネモニン」ニ等シキヲ知ルニ難カラサルナリ
此ニ於テ余ハ「アネモン、カムフェル」ガ分解シテ「アネモニン」ト「イソ、アネモン」酸トヲ構成スルテフ
説ニ對シ例外ヲ發見セルモノニシテベックールト氏ノ説ニ疑ヲ容レザル能ハズ且ツ一方ヨリ考察ス
ルモ水蒸氣ヲ以テ容易ニ驅逐シ得ベキ「アネモン、カムフェル」自ラガ複雑ナル分子記號ヲ有シ之ガ變
化ニ由リテ生ジタル「アネモニン」等ガ比較的頑固ナル物質ナルニモ係ラズ分解成績體ナリトノ想像
ハ頗ル異様ノ感ヲ抱カシムルモノニ非ラズヤ余ハ寧ロ「アネモン、カムフェル」ハ極メテ單純ナル分子
記號ヲ有スルモノニシテ之ガ濃縮作用 Condensation ニ由リテ「アネモニン」トモナリ「アネモン」酸ト
モナリ「アネモニン」酸トモナリ或ハ是等ノ「イソノール」トモ成ルト假定スルノ頗ル順序アルベキヲ
信ズ且ツ「ケトーン」酸ノ一種ナリトナスニ於テハ益々此濃縮作用ノ説ヲ適切ナリトナサザルヲ得ズ
然レトモ「アネモン、カムフェル」其物ヲ保持シタルニ非ラザレバ之亦一ノ假定ニ過キザルナリ
終リニ臨ミ余ノ獲タル「イソ、アネモニン」ニ貌羅謨ヲ附加センガ爲メ閉管中百三十度ニ熱スルコト
三時間ナリシモ腿色セズ開管スレバ貌羅謨水素瓦斯盛シニ發生シ物質ハ赤褐色ニ變ゼルモ別ニ化
合セルヲ認メズサレバ「イソ、アネモニン」モ亦不飽和物質ニ非ラザルガ如シ
本研究ハ只豫報ニ過キズ更ニ時期ヲ俟テ研究ノ歩ヲ進メンコトヲ期ス
謹テ長井博士ガ懇篤ナル教導ヲ鳴謝ス

學事彙報

○老利兒葉油ノ成分ニ就テ