たるも好結果を得ざりき。

(カロー氏酸) 此酸を以てする酸化も好結果を齎らさざりき。

本研究は著者の一人が朝比奈教授の助手勤務中施行せるものにして同教授の懇篤なる指導を受けたり。茲に記して感謝の意を表す。

半夏の成分に就て (豫報)

S. Nakayama: Über die Bestandteile von 'Han-ge'

(Vorläufige Mitteilung)

中山七太郎

半夏は天南星科 *Araceae* に屬する *Pinellia tuberifera* Ten. カラスビシャクの塊莖にして半下,水王,地文,和姑,示姑,守田,維毛,奴邑,白傍,幾子,羊眼,疾宮,劈歷等の異名を有す。本邦各地の原野或は畑等に自生し又栽培せらる。其主なる産地は攝津甲斐相模安房下房近江安藝周防豊後及肥後地方なり(小泉氏著和漢藥考及日野氏著和漢藥物學參照)。

半夏は古來より嘔吐に對し効あるを認められ其製劑小半夏加茯苓湯は漢方醫家の賞用する處なり*。而して現時臨床醫家は浸劑となし之に矯味藥として生薑丁幾を加ふるか又は細末となしたるものを用ふ。而して文獻を見るに半夏の藥効實驗をなしたるは醫學士江馬賤男氏にして鎮吐作用あることを發表し蓆酸セリウム又は鹽酸コカインに代用し得るものとなせり。爾來本生藥の研究に就て大正7年9月滿洲藥學會に於て山下泰藏學士が講演せられたれども余は未だ其の内容を詳にせず。

余は市販の細切せる半夏を細末としエーテル,アルコール,水等にて順次浸出を行ひ各エキスを製し之等エキスを就き研究すると共に採集せる新鮮なる塊莖を同様にエキスとして比較せんさせしも試料僅少なる爲め精査するを得ざりき。

* 中外醫事新報第238號參照

本研究は著者が愛知醫科大學化學教室に奉職せし時杉井教授の指導の下になせるものなり。今回は今日まで續行せる多少の研究成績を報告せんと欲す。

エーテルエキス

細末をエーテルにて浸出すれば市販品は0.58-0.64%のエキスを
得。採集品は1.02-1.10%を得べし。此エキスは黄褐色にして永く
放置せるに固化せり。之に水蒸氣を通ずるに油狀物質の溜出
するを認めたり。此油狀物は半夏固有の臭氣を有し收得量はエキ
スに對して0.76-1.37%にして生藥の0.003-0.013%に相當す。余は此
植物揮發油の沸騰點比重等のコンスタントを検せんこせしも不
幸前任地名古屋より東京へ運搬の途中容器破れて流出せり。コ
ルベン内に残留せる不揮發性物質は冷後一部固結す。該物質は
ヨード數 80.92, 鹼化數 133.32, 酸度 1.91 なり。

〔不鹼化性物質〕 エーテルエキスを酒精製カリにて鹼化し此混
合物をエーテルにて振盪して不鹼化性物質をエキスに對して約
20%を得たり。之を精製して 136° にて熔融する美麗なる結晶を
得たり。該物質は顯著なるフィステリン反應を呈し元素分析の
結果 $C_{16}H_{44}O + H_2O$ なる集成に一致し比旋光度は $[\alpha]_D^{20} = -31.37^{\circ}$ な
り。又アセタートを製して 121° にて熔融する物質を得たり。

〔鹼化性物質〕 泡起性水溶液は鉛糖を加へ鉛鹽をなし之をエー
テルにて浸出して可溶性物質と不溶解性物質を得たり。エーテ
ルに不溶の鉛鹽は鹽酸を加へ酸性とし遊離酸とし次に之をエ
ステル化して蒸溜すれば壓 2 mm 下に $166-167^{\circ}$ にて蒸溜する物質
を得べし。該物質は 24° にて熔融し分析の結果バルミチン酸エス
テル $C_{15}H_{31}COOC_2H_5$ に一致し之を分解して得たる酸は 62° にて熔融
し元素分析の結果バルミチン酸に一致せり。次に此アミド、アニ
リドを製し又 $N/10$ KOH 液にて分子量を測定して平均 254.76 を得、
バルミチン酸に適合すべし。

前記鉛鹽を濾過したる水溶液よりはグリセリンの存在を認め
たり。次にエーテルに可溶性黄褐色の鉛鹽を鹽酸にて分解しエ

一テルに分取して減壓蒸溜すれば 3 mm の壓にて 208-216° の溜分を得該溜分は冷後結晶性となり 44° にて熔融し元素分析の結果 $C_{18}H_{34}O_2$ に一致し結晶物のエーテル溶液はブロームにて附加反應を認め又過マンガン酸カリ溶液を消褪するを以て不飽和酸なる事を推測せり。上記集成の不飽和酸にして熔融點並に沸騰點の近似する酸は

Ölsäure F. P. 14° K. P. 222° (Lewkowitsch: Chem. Technol. u. Anal. d. Oel. Fett. u. Wachse 1905, S. 114)

Isoölsäure (*P*-Ölsäure) F. P. 44-45° K. P. 179° (0mm) (同上 S. 120)

„ 34-36° (Moore: Chem. Zentralbl. 1919, III, 988)

Elaidinsäure F. P. 51-52° K. P. 225° (10 mm) { Lewkowitsch: Chem. Technol. S. 118 }
 { Benedikt-Ulzer: Anal. d. Fetten. }
 { Wacharten 5 Aufl. }

等にして余の得たる不飽和酸はイゾ油酸に最も近似すべきを以てブローム化物を製しカリウス氏法にてブローム銀として Br 35.61 % を得之を $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ として Br 36.13 % と近似すべし。又白金黒觸媒にて水素附加物を製するに唯一個のエチレン結合の存在を認め此水素附加體はエチルエステルとして蒸溜し壓 3 mm にて 180-184° にて蒸溜し 33° にて熔融す。元素分析をなすにステアリン酸エステル $C_{17}H_{35}COOC_2H_5$ に一致せり。之を苛性カリにて鹼化し精製せる物質は 70° にて熔融し元素分析の結果 $C_{18}H_{36}O_2$ に適合し $N/_{10}$ KOH にて滴定し分子量を計算すれば 284.3 を有しステアリン酸に一致すべし。

余は更に此イゾ油酸と推測せる物質を以て M. Groger 氏法* に倣ひ苛性カリ及過マンガン酸カリ溶液にてデヒドロキシ酸を製するに生成物は 74° にて熔融し元素分析の結果 $C_{18}H_{36}O_4$ に一致すべし。而して此デオキシ酸の種類は、

Ölsäure より得たる Dihydroxystearinsäure F. P. 136.5° (Saytzev: Beilstein 3 Aufl. Bd. I. S. 65)

Elaidinsäure „ „ 99-100° („)

Isoölsäure „ „ 77-78° (Benedikt: Anal. d. Fett. u. Wachs. S. 14, 190)

* Ber. 18, 1268

余の得たるデヒドロキシステアリン酸はイゾ油酸に近似すべし。而して Isoölsäure に就て其の構造式文献上 2 種を記載せり。

I. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}$ (Lewkowitsch: J. Soc. Chem. Ind. 1897, 389)

II. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}$ (Shakoff u. Schestakoff: J. f. prakt. Chem. 1903, 67, 414;
COOH-(CH₂)₆-CH Benedikt-Uizer: Anal. d. Fet. u. Wachs. S. 286)

之を決定せんとしてクロム酸にて酸化しエチレン結合を破壊するに分解して得たる物質は冷後固結すべし。之をエステルとして壓 3 mm にて 165-177° にて蒸溜する濃稠油狀物を得たり。比重 0.8946(16°) なり。之を再溜して元素分析すればカプリン酸エチール $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOC}_2\text{H}_5$ の集成に一致し鹼化して得たる物質は油狀物と結晶性物質を得たり。結晶物は 30° にて熔融しカプリン酸 F.P. 31.3-31.4°* に近似すべし。

更に此混合物質を以て酸アニリドを製するに文献記載の熔融點を有せずして不良なる結果を得たり。上記鹼化に際しエチレン結合は一定の位置より破壊せずして下級なる酸と混合して化生すべきは周知の事實なるを以て此の點より推測して余の得たるアニリドが低位のアニリドとの混合物なる事を思惟せり。此點に就ては原料僅少なる爲め精査せざるを以て更に追究して發表せん。

酒精エキス

エーテル浸出殘渣をアルコールにて浸出し販賣品よりは 1.25-1.39 % のエキスを、採集品よりは 3.81-3.98 % を得。此エキスは著明に窒素の反應を呈するが故キールダール氏法にて定量すれば 0.93-1.03 % を得たり。又エーテルにて浸出せる粉末は鹽酸々性のアルコールにて浸出しエキス中には顯著なる蓆酸反應を呈したるを以て之を定量して生藥に對する 0.29-0.38 % に相當せり。

アルコールエキスは再び酒精及水と加温し溶解してエーテル

* F. Kraft: Ber. **15**, 1687

に分取し得たる物質はアルカロイド一般試薬にて沈澱すれども該物質を精査するを得ざりき。

アルコールエキスの灰分はエキスに對して0.08%なり。

水製エキス

アルコールにて浸出せる残渣は70°にて2回浸出してエキスを3.67-4.10%得たり。此エキスの窒素を定量すれば2.67-3.74%なり。該エキスの濃厚水溶液に無水アルコールを加へ沈澱する物質は白色粉末にしてデキストリンに類似し加水分解して得たる水溶液はフェーリング氏溶液及フェニールヒドラチンに依り糖類の反應を呈したり。水製エキスは約1.5%の灰分を含む。

又半夏の細末を灰化して1.9%の灰分を得べし。灰分中にはカルチウム14.81%とマグネシウム49.40%を検出せり。

實 驗 之 部

エーテル越幾斯

粉碎器にて粉碎せる半夏細末をソクスレット浸出器にて約12-15時間エーテルにて浸出し可溶性物質を秤取せり。

販賣品

物 質	140 g	得 量	0.805	% 量	0.580	大正9年11月購入
	210 „		1.225		0.598	„ 12月 „
	120 „		0.763		0.636	
採 集 品	100 „		1.020		1.020	
	„		1.103		1.103	

販賣品15kgよりエーテルエキス131gを得たり。此エキスは帶黃褐色にして顆粒狀固形物と少許の粘稠油狀物質の混合にして半夏固有の臭氣あり。微に酸性反應を呈し窒素の反應は消極的なり。之を永く放置すれば殆ど全部固結す。該エキスは勿論不純なる混合物なれども試みに熔融點を検したるに30°にて熔融せり。

(揮發油) 上記エキスは約1時間水蒸氣を通ずるに油滴を溜出し微に濁濁せる溜液を得たり。此溜液に食鹽を加へ鹽析せしめ

エーテルにて數回分取しエーテルを燒芒硝にて乾燥してエーテルを溜去し秤取して下の結果を得。

エーテルエキス	12.67 g	揮發油	0.105 g	0.829 %
	16.09 „		0.122 „	0.758 „
	100.00 „		1.368 „	1.368 „

故に原生藥中には揮發油平均約 0.008 % 含有すべし。此揮發油は不快なる味と半夏固有の臭氣を有し比重 0.902 (15°) なり。

(鹼化性物質の處理) 水蒸氣を通じて得たる不揮發性物質は不快なる臭氣を有し冷後水面上に黃褐色油狀物として浮遊せり。之をエーテルに分取しエーテルを溜去して得たる固形物は數日内減壓乾燥器中にて乾燥し下の試験を施行せり。

ヨード數 80.92 鹼化數 133.32 酸 度 1.91

不揮發性固形物質は約 116 g 得べし。之を還流冷却器を附したるコルベン中にて 5 % の酒精製カリ溶液 500 g を水浴上にて 5 時間加温し完全に鹼化して酒精を溜去して後水 500 cc を加へ得たる帶黃褐色の石鹼液を數回エーテルと振盪分取しエーテルを溜去すれば美麗なる鹼狀晶を析出せり。此結晶約 21 g を得たり。

フィトステリンの證明 上記不鹼化性鹼狀結晶は再びエーテルに溶解し少許の水にて 2 回水洗しエーテルを溜去し淡黃色絹絲狀結晶を得たり。更にアルコールに溶解し動物炭にて脱色して再結晶すれば無色の斜方系板狀晶を得たり。該結晶は熔融點 136° を有しフィトステリンの夫れに一致す。*

結晶少許をクロ、フォルムに溶解し同容量の純濃硫酸を加へ振盪すれば暫時後血紅色を呈し硫酸層は顯著なる綠色のチンダル現象を呈したり(E. Salkowski 反應)。

又結晶少許に數滴の無水醋酸を加へ更に濃硫酸を滴加すれば紅色を呈し次で綠變し明に Liebermann 氏反應を呈せり。而して元素分析の結果は下の如し。

* Chem. Technol. u. Anal. d. Öl. Fett. u. Wachse v. J. Lewkowitsch Bd. I 1905, S. 155

物質	0.1433g	CO ₂	0.4210g	H ₂ O	0.1528g	C%	80.02	H%	11.94
理論數	C ₂₆ H ₄₄ O						83.77		11.93
	C ₂₆ H ₄₄ O + H ₂ O						79.90		11.89

余の得たるフィステリンは下式の集成に近似すべし。

旋光度 結晶 0.4876 g をクロ、フォルムに溶解し其の溶液の重量は 26.946 にして $P = 1.809$, $d^{20} = 1.410$ なり。之を 20° に於て長さ 2 dm の管中にてナトリウム光線を左旋する事 1.6° なり。故に $[\alpha]_D = -31.37^\circ$ なり。

フィステリンは $[\alpha]_D = -34.2^\circ$ と記載せり¹⁾。

アセチール誘導體 結晶 2 g を 100° にて乾燥し 2 倍量の無水醋酸を加へ油浴中にて $120-130^\circ$ にて約 30 分間加熱し剩餘の無水醋酸を減壓にて溜去して残渣をアルコールにて溶解し動物炭を加へ精製析出せる結晶は無水アルコールより再結晶して 121° にて熔融する物質を得たり。フィステリンアセタートは 120° ²⁾ 或は $125.6-137^\circ$ ³⁾ にて熔融す。

脂肪酸の分離 不鹼化性物質を分取して得たる石鹼水溶液は加温してエーテルを溜去し醋酸々性とし醋酸鉛溶液を加ふれば黄褐色の鉛鹽を浮游す。之を吸引濾過し素焼板上にて乾燥後數日間減壓乾燥器中に乾燥し 112 g の鉛鹽を得たり。此鉛鹽をソックスレット浸出器にてエーテルを以て浸出分離しエーテルに可溶性鉛鹽 81 g と不溶性鉛鹽 41 g を得たり。

固體脂肪酸の證明 エーテルに不溶性鉛鹽は淡黄色の物質なり。該鉛鹽 10 g を 10 % HCl を加温してエーテルに分取しエーテルを水洗し乾燥物質約 9 g を得たり。此物質は帶黄白色の結晶にして 3 % の無水アルコール製鹽酸 100 cc と水浴上にて數時間加温しエステル化せしめ減壓蒸溜して壓 7 mm にて $182-184^\circ$ にて溜出せる無色の液 5.9 g を得たり。冷後固結す。之を再溜して壓 2 mm の下に $166-167^\circ$ に蒸溜する物質 4.3 g を得、冷後光輝ある平面長鍼狀晶となる。 24° にて熔融せり。(メルク製のバルミチン酸より得たるものと混合熔融するも變化せず)。之を元素分析して下の結果

¹⁾ Lewkowitsh: Chem. Technol. u. Anal. Öl. Fett. u. Wachs. ²⁾ Hesse, Ann. 288

³⁾ Lewkowitsch: Bd.I. S. 409

を得

物質	0.1764 g	CO ₂	0.500 g	H ₂ O	0.222 g	C%	77.32	H%	12.58
理論數	C ₁₅ H ₃₁ COOC ₂ H ₅					„	77.33	„	12.89

該エステル 3g に相等する酒精製ナトロン液を加へ鹼化し稀鹽酸性としてエーテルに分取し水洗してエーテルを溜去したる残渣は酒精より再結晶すれば 62° にて熔融する物質を得たり。元素分析して下の結果を得

物質	0.1642 g	CO ₂	0.4507 g	H ₂ O	0.1840 g	C%	74.88	H%	12.63
理論數	C ₁₆ H ₃₃ O ₂					„	75.00	„	12.50

次に此結晶を 3 分して下の試験を施行せり。

バルミチン酸アミド 淺野氏法(本誌 480 號 101 頁)に準據し物質 1g に 2g のチオニールクロリドを加へ水浴上にて約 30 分間加温し剩餘のチオニールクロリドを減壓溜去し残渣を氷冷せる 2% のアムモニア水 30 cc 中に投じ析出せる物質を吸引濾過し稀薄ナトロン液にて洗滌して素焼板上に乾燥後酒精より動物炭を加へ再結晶すれば 104° にて熔融す(純バルミチン酸より製したるアミドと混合熔融するに 103.5° にて熔融せり)。

バルミチン酸アニリド 上記の方法に倣ひアニリンよりアニリドを製したるに 90° にて熔融せり。バルミチン酸アニリドは 90.5° にて熔融す(純バルミチン酸より製したるものと混合熔融するも變化なし)。

分子量測定 秤取したる物質を酒精に溶解してフェノールフタレインを標示薬とし N/10 酒精製カリ液にて滴定しその消費量より分子量を計算すれば下の如し。

物質	0.3000 g	N/10 KOH 消費量	11.8 cc	分子量	254.25
	0.3525 „		13.95	„	255.26

平均分子量 254.75 にしてバルミチン酸の分子量 255.3 に近似す。

グリセリン 鉛鹽を濾過して得たる水溶液は尙黃褐色油狀物を浮游せり。之にエーテルを加へ分取すれば殆ど移溶せり。分取せる水溶液を鹽酸々性として析出せる鹽化鉛を濾去し蒸發濃厚とし炭酸カリウムを加へ剩餘の酸を中和し殆ど水分を蒸發後無水アルコールを加へ浸出してアルコールを溜去すれば油狀物

約 2.5 g を得。該油狀物は壓 3 mm にて 150-163° にて蒸溜し約 1.5 g を得たり。溜液は微に著色し甘味あり。之を以て L. Grünhut の方法に従ひアクロレインの反應を検するに著明に認めたり。而して物質僅少の爲に更に精査するを得ざりき。

不飽和酸の検査 前に分離して得たるエーテルに可溶性鉛鹽 81 g を 20 % 鹽酸を加へ少しく加温してエーテルにて分取しエーテル溶液は水洗後之を溜去し残渣に炭酸瓦斯を通じつゝ加温して乾燥せしめ黄褐色粘稠油狀物 72 g を得たり。此油狀物質 30 g を減壓にて蒸溜すれば 3 mm の壓にて 208-214° にて溜出せる物質 14 g と 214-215° の溜液 1 g を得べし。此蒸溜物質は冷後結晶し 215° の溜液は著色せり。215° 以上に加熱すれば分解して受器中に白霧を生じたるを以て蒸溜を中止せり。蒸溜コルベン中には約 15 g の褐色粘稠なる残渣を止む。

蒸溜物質は眞珠様光澤ある板狀晶にして 42° にて熔融し初め 44° にて透明に熔融せり。微に酸性反應を呈し少許をエーテルに溶解しブローム水を滴加すれば明瞭に附加反應を認め又過マンガ酸カリウム溶液を注加すれば速に褪色せるを以て該物質が不飽和酸なる事を豫期せり。之を減壓再溜して元素分析の結果イゾ油酸 $C_{18}H_{34}O_2$ の集成に一致せり。

物質 0.1730 g CO_2 0.4838 g H_2O 0.1826 g C% 76.29 H% 11.82

理論數 $C_{18}H_{34}O_2$ „ 76.52 „ 12.06

ブローム附加物 減壓にて蒸溜せる物質 6 g (K. P.₃ 210-214°) をエーテルに溶解しブロームを滴加して黄褐色を呈するに至らしめ (約 15 g 消費) 1 日間放置して稀薄次亞硫酸ソーダ溶液にて洗ひ水洗後芒硝にて乾燥しエーテルを溜去すれば 14.5 g の残留物を得たり。該残留物は帶黄白色の塊にして特異の臭氣あり。之を浸出器にて石油エーテルにて處理するも可溶性物質を認めず。次に乾燥エーテルにて浸出すれば殆ど溶解せり。之を芒硝にて脱水後エーテルより精製してカリウス氏法に依りブローム銀を定量し下の結果を得たり。

物質	0.2426 g	AgBr	0.2030 g	Br%	35.61
理論數	$C_{18}H_{34}Br_2O_2$			„	36.13

デヒドロキシ酸 蒸溜物質 4 g を M. Groger 氏法に倣ひ 4 % 過マンガン酸カリウム溶液 100 cc 及 10 % の苛性カリ液 10 g を冷却しつゝ加ふれば微に發熱し暫時後紫紅色は消褪す。冷後硫酸々性としエーテルに分取し水洗してエーテルを溜去し 4g の物質を得たり。此物質をエーテルに溶解しブロームを滴加するも變化せず。過マンガン酸カリ液を消褪せず。之をエーテルより 2 回精製して 74° にて熔融する物質を得べし。元素分析の結果デオキシステアリン酸に一致すべし。

物質	0.1630 g	CO ₂	0.4110 g	H ₂ O	0.1592 g	C%	68.87	H%	10.93
理論數	$C_{18}H_{36}O_4$					„	68.29	„	11.47

水素附加體 上記物質 2.8 g を純アルコール 50 cc に溶解し物質の約 3 分の 1 量の白金黒を加へウィールステッター及朝比奈氏式還元装置(本誌大正 2 年 549 頁参照)を用ひ水素を吸収せしむるに著しく水素を吸収し溶液は白色結晶物を析出せり。更に 2 時間振盪を繼續すれば 250 cc の水素を吸収せり。之をエーテルに溶解し析出せる結晶は 68° にて熔融す(ステアリン酸に近似す)。之を 3 % のアルコール製鹽酸に數時間加温しエステルを製し壓 3 mm にて 180-184° にて蒸溜する物質を得べし。溜液は暫時後純白色の結晶となり熔融點 33° を有す。元素分析の結果は下の如し。

物質	0.1900 g	CO ₂	0.5336 g	H ₂ O	0.2230 g	C%	76.62	H%	13.13
理論數	$C_{17}H_{35}COOC_2H_5$					„	76.85	„	12.91

上記エステルを酒精製ナトロン溶液にて鹼化し鹽酸々性としエーテルに分取し精製せる物質は熔融點 70° なり。此元素分析の結果は下の如し。

物質	0.1748 g	CO ₂	0.4854 g	H ₂ O	0.1964 g	C%	75.76	H%	12.75
理論數	$C_{18}H_{36}O_2$					„	76.03	„	12.68

次に秤取るせ結晶を酒精に溶解し滴定法にて分子量を計算すれば

物質	0.3672 g	N/10 KOH 消費量	12.95 cc	分子量	283.5
理論數				„	284.3

斯くして水素還元にて得たる物質はステアリン酸なる事を確定せり。

二重結合の壊裂 前に得たる物質(K. P.₃ 210-214°)の4gを重クローム酸カリウム 5.5g 及水 50 cc に混じ之に硫酸 5g を加へ加熱し油状物は不快臭を發するに至る。之を水蒸氣蒸溜せしに溜液は微に濁濁するに過ぎず。銅鹽及鐵鹽等としてエーテル、醋酸エーテル等に可溶性の低級酸類の存在を認めず。不揮發性の黄綠色混合液はエーテルにて分取しエーテルを溜去して減壓蒸溜するに壓 3 mm にて 65-68° にて僅微に溜出して分解し初めたるを以て中止せり。蒸溜コルベンの残留物は冷後固結す。之を 3% のアルコール製鹽酸にて處理して再び 3 mm の壓にて蒸溜すれば 165-177° にて溜出すべし。溜液は無色油狀にして比重 0.8946 (16°) なり。之を元素分析して $C_9H_{19}COOC_2H_5$ の集成に一致せり。

物質	0.1736 g	CO ₂	0.4680 g	H ₂ O	0.1880 g	C%	73.55	H%	12.13
理論數	$C_{12}H_{24}NO_2$					„	73.60	„	12.37

此の油狀のエステルをアルコール製カリ液に温め鹼化し鹽酸性としエーテルにて分取して精製せる物質は油狀にして放冷すれば結晶を析出す。此結晶は 30° 附近にて透明なるも明瞭なる熔融點を認めざりき。カブリン酸は 31-31.4° にて熔融す*。エステルを分解して得たる物質は淺野氏法に依り物質 1g に同量のアニリンを加へ硝子管中にてパラフィン浴中に於て約 6 時間 210° にて加熱し鹽酸性の水中に投じ析出せる結晶物を稀酒精にて精製し熔融點を検するに 40° にして文獻記載の 67° に適合せず。不良なる結果を得たり。物質渺なき爲め更に精査するを得ず。

アルコール越幾斯

エーテル浸出殘渣を無水アルコールにて浸出し下のエキスを量を得。

物質	210 g	エキス	2.62 g	1.24 %
„	140 „		1.96 „	1.39 „

* Ber. **15**, 1684

アルコールエキ스는特異なる焦臭を有し酒精溶液は酸性反應を呈したり。收斂性の味を有し吸濕性なり。窒素の反應著明なるを以てキールダール氏法にて窒素を定量すれば下の如し。

物質	2.8085 g	$N/2 H_2SO_4$ 消費量	8.7 cc	N%	2.17
	2.6205 „	„	6.5 cc	„	1.74

蓆酸の檢出 エーテルにて浸出せる殘渣は10%の酒精製鹽酸にて加温浸出して濾過して得たる濾液を蒸發し水を加へて醋酸酸性とし醋酸カルチウムを加ふれば著しく白沈を生じたり。該沈澱物は蓆酸の反應を呈したるを以て上記浸出法にて一定量の細末を浸出し蓆酸石灰として之を精製し稀硫酸性にて $N/10$ 過マンガン酸カリ液にて滴定し下の結果を得たり。

物質	50 g	$N/10 KMnO_4$ の消費量	30.5 cc	生藥に對する蓆酸の%	0.38
„	„	„	23.7 „	„	0.30

又同様に得たる蓆酸石灰を熱灼して酸化石灰として計算すれば

物質	100 g	CaO	0.1900 g	$C_2H_2O_4$ の%量	0.31
----	-------	-----	----------	-----------------	------

3 kg の粉末を酒精にて浸出し約 35 g のエキスを得たり。該エキスの10 gに酒精を加へ混合し之に10倍量の水を加へ(混合液は微に酸性にして顯微鏡下にて黃褐色の樹脂狀物を認む)之をエーテルに振盪分取すればエーテルに可溶性物質を認めエーテルを溜去して殘渣に苛性ナトロン液を加へ振盪し之を再び稀鹽酸にて中和してアルカロイド一般試藥にて下の反應を呈せり。

マイエル氏試藥にて類黃色に溷濁す。燐モリブデン酸にて黃色沈澱を生じ暫時後綠變すべし。燐ウオルフラム酸にて類白色絮狀沈澱を生ず。ヨードカドミウムヨードカリ液にて黃色に溷濁す。ドラージェンドルフ氏試藥にて赤褐色の沈澱を生ず。ピクリン酸溶液にて著しく溷濁すべし。鹽化金溶液にて黃色に溷濁し暫時後沈澱を認む。

水製越幾斯

アルコール浸出殘渣は70°の温湯5倍量を加へ2回浸出して得たる濾液を蒸發してエキス量を秤取し下の量を得べし。

物質 100 g	エキス 3.86 g	(販賣品)
”	3.67 „	”
”	3.70 „	(採集品)
”	4.10 „	”

此水製エキスは帶黄色の破碎し易き物質にして窒素の反應著明なり。キールダール氏法にて定量し下の結果を得たり。

物質 2.0850 g	N/2 H ₂ SO ₄ 10.8 cc	N% 3.64
2.1580 „	„ 11.5 „	„ 3.74

上記の方法にて浸出せる水溶液は減壓にて蒸發し濃厚水溶液とし無水アルコールを加へ生ずる白色沈澱物を濾過し乾燥器中に乾燥し白色粉末を得たり。此粉末は殆ど無味無臭にして微温湯に可溶性にして該水溶液は下の反應を呈す。

次醋酸鉛溶液にて絮狀の沈澱の多量を生ず。スルフォサリチール酸溶液にて白色沈澱を生じ又ミロン試薬にて沈澱を生ず。醋酸鉛溶液は白濁し暫時後白色沈澱を生ず。ヨード溶液には汚藍色を呈し加熱すれば消褪す(カールバウム製可溶性澱粉と比較するに鉛糖鉛醋等に反應せず)。

水溶液に少許の鹽酸を加へ煮沸したる溶液はフェーリング氏溶液を還元し鹽酸フェニールヒドラチンにて黄色結晶性のオザツォンを生ず。

次に白色粉末 5 g を水 200 cc に加温溶解し鉛醋溶液及醋酸鉛溶液にて沈澱する物質を濾去し濾液に硫化水素を通じて鉛を沈澱せしめ濾過して蒸發濃厚とせる水溶液に無水アルコールを加ふれば白色の沈澱を生じ之を乾燥し白色粉末として 2 g を得たり。此物質は窒素の反應消極的なり。水溶液はヨード溶液及フェーリング氏溶液等にて變化せず。之に鹽酸を加へ煮沸せる水溶液はフェーリング氏液を還元し又オザツォンを生ず。

水分及灰分

半夏細末を 100° に於て水蒸氣乾燥器中に乾燥し秤量して下の水分を得たり。