得べし。一度之を濾過し濾液を15% Hydrosulfit 溶液1L中に攪拌注加する時は汚黄赤色の沈澱の生ずるを見るべし。室温にて一夜間放置する時は沈澱は橙黄色に変化せり。之を濾別し冷水にて洗滌し乾燥す。

此沈澱は鹽酸には溶解するもメチルアルコール性鹽酸には溶解せず。故に鹽酸溶液にメチルアルコールとエーテルとの混和液を注加し橙黄色の沈澱を促しエーテルにて洗滌し乾燥したるに乾燥中全く褐色に變じたるのみならず砒素の含量頗る過大(Dioxy-tetramino-arsenobenzol 鹽酸鹽としてAsは27.66%なるに對し40%以上を見出せり)にして到底分解變化したりと認むる外なし。

之を要するに余等の所要する Dioxy-tetramino-arsenobenzol なるものは非常に不安定なる物質にして普通一般の方法にては求め得べからざるが如し。

終に臨み本實驗の一部を擔當せられたる和田一稻君に對し其盡力を謝す。

艾蒿の成分に就て

M. Nakao u. C. Shibue: Über die Bestandteile der chinesischen Drogen „Ai Hao“.

藥學博士 中 尾 万 三
澁 江 忠 三

滿洲に於て俗にヨモギを艾蒿と稱す。此名稱は李時珍が本草綱目に於て釋名のもとに記す所と一致す。即ち諸本草に謂ふ所の艾にして *Artemisia vulgaris* L. var. *indica* Maxim. に外ならず。艾は至る所に自生し殆く人の知る所の草なるも支那最古の藥局方にも謂ふべき神農本草經には之を採録せず。陶弘景の名醫別錄に於て初めて中品の藥品として載録せり。然れども古代より藥用に供したるは明にして孟子に「七年の病三年の艾を求む」とあるに據りても知らる。其用方は乾燥せる葉を揉み毛

茸の部分を残留せしめ、所謂綿花状を爲す熟艾を造り之を灸點用に供するを主とす。博物誌には冰を削りてレンズを造り日光によりて艾を燃し醫療に供するを以て艾の異名として氷臺なる名ありと謂へり。彼の名醫別錄に於ても先づ百病を灸すとして其主用途を明記せり。内服薬としては通經薬とし或は下痢吐血等に用ひられ此等に就ては本草綱目に委しく記載す。

艾の用途は上述の如く主として灸點にあるを以て揉めば直に綿状を爲し而も香氣勝れるものを以て上等品となす。支那に於ては其産地により宋代北艾並に海艾の兩種を良品と爲せしが明代成化年間以後は蕪州に生づるものを以て上品と爲せりと言ふ。現今に於ては直隸祁州の薬市に於て賣買せらるる艾を祁艾と稱し良品とす。又山西省潞安に於ける百穀山に生ずる艾蒿は炎帝神農氏の遺趾なりと言ふに附會し、最良品として尊用せらるるも俗傳たるを免れず。本邦に於ては伊吹山に生ずる艾を上品とし伊吹モグサと稱せらる。然れども小野蘭山の本草綱目啓蒙には今の伊吹艾は一名ヤマヨモギ *Artemisia vulgaris* L. var. *vulgatissima* Bess. なりと記せり。岩崎常世の本草圖譜には駒場官園に於ける艾と稱するものの圖並に北艾の類とて伊吹ヨモギ及び海艾の類とて田野に生づるものの三圖を擧げたるが夫等は何れも *Artemisia vulgaris* L. var. *indica* Maxim. に外ならずと謂ふ。又邦俗春期の初に於て艾蒿の嫩葉を採集し所謂草餅を造る。此風習は元より往昔支那より傳へ初めは母子草を以てしたるも後には艾に變じたるものなるが是れ亦艾に愛すべき香氣有るを以ての故に外ならず。

斯くの如く艾蒿には主成分として直に揮發油を含有する事は直に豫知し得る所なるが其油に關する研究は甚だ多からずしてシムメル會社報告¹⁾を以て最も委しとす。予等は此原報を觀ざるも艾油の比重は 0.9101—0.9126。左旋 13—18°。主成分としてチネオール Cineol 及びツヨン Thujon を含むと稱せらる。又最近同會社報告²⁾によれば Defillon³⁾氏は艾より 0.02% の得量を以て油を得。其比重 0.907—0.939。旋光度は左旋 8—19°、酸數 1—2、エステル數 16—103。醋化後のエステル數 50—206 なりと記し、記事頗る簡單なり。

1) Ber. Schimmel & Co. 1904, I, 97. 2) Ber. Schimmel & Co. 1923, 8.

3) Parfum. moderne 15, 152.

予等の秋期に得たる油は比重(15°に於て) 0.8889, 旋光度は從來文獻に表はるる油とは異り右旋性にして4.28°, 酸數 3.695, エステル數 55.11, 醋化後のエステル數 104.86 なり。之を鹽氷を以て冷却するも結晶を析出せず。又其アルコール稀釋液は過クロール鐵液によりて變色せず。油の全量 110 g を減壓 15 mm のもこに蒸溜するに其大部分は 30—80° の間に溜出し約 69 g を計れり。次には 85—110° に至る部分にして約 23 g を得たり。其大量の部は樟腦様の香氣を有しチネオールに類するを以て更に之を再三金屬ナトリウム上にて蒸溜し減壓 13 mm にて 65° に恒溜する部分となしたるが之を元素分析に附するに $C_{10}H_{18}O$ に當り正にチネオールの夫れと一致す。依て猶ほ確證を得んと欲し之にブローム水素酸を働かしめたるに 57° に於て熔融するヒドロブロミドを得たり。又之にヨドールを働かしむるに 112° に於て熔融する白色針狀の結晶を得たり。即ち Cineoljodol にして此等は何れも原油中にチネオールを含む事を證するものす。

上記のチネオール分を分離する際ナトリウムと働く部分に水を加ふれば油を析出す。之を 12 mm にて蒸溜するに 170—200° に於て大部分蒸溜し之を醋化するに一部分醋化し得。依て此部分をフタル酸エステルと爲しセスキテルペンアルコールを分離精製せんと爲したるが原料元より少量の爲め該アルコールを精査するに足る量のエステルを得ず。艾蒿油中には或るセスキテルペンアルコールを含有するを知りたるのみにて止めたり。

次には 10 mm にて 85—110° に於て蒸溜する部分なるが若しツョーンを含むものせば此部分に含まるべきを以て再三之を蒸溜し 15 mm に於て 80—105° に至る部分に就きセミカルバツォーン並にオキシームの生成を試みたり。蓋し α -ツョーン存在する場合には 186—188° にて熔融するセミカルバツォーンを生ずべく、又若し β -ツョーン存在する場合は 54—55° に於て熔融するオキシームを生じ、 α -ツョーンのオキシームは液狀に留るべければなり。余等實驗の結果は α -ツョーンのセミカルバツォーンに相當する 187° に

於て熔融する結晶を得。β-ツヨーンの夫れに該當するオキシムを生成せず。即ち原油中にはα-ツヨーンを含有するもβ-ツヨーンは混在せざるが如し。

上記諸成分を驗したる殘餘の減壓のもこに高温度にて蒸溜する部分に就ては之を無水醋酸に溶解し硫酸の1滴を加ふるに美麗なる綠色を呈するを以てセスキテルペンの存在を想ひ、其ヒドロブロミドを試製せんこしたるも結晶を析出せずして結果は陰性に終れり。

又最初低温に於て溜出する部分に就きピネーン或はリモネンの存在を驗せんこ欲しニトロゾクロリドを作製せんこしたるも結果は陰性に終れり。

全蒸溜油の各部分に就き其エステル數を測るにチネオールに相當する溜分附近にはエステル數を與ふるもの無く、又高温度にて溜出する部分に於てはエステル數を減じα-ツヨーンを検出する附近に於てエステル數の最も高きを觀る。即ちエステルを構成せる成分がケトン成分と畧同温度溜出分に含有せらるるを知れり。

予等の試料は僅少にして艾蒿油成分の充分なる檢索を許さざりしもチネオール並にα-ツヨーンの存在を確證し尙ほ將來檢明を要すべきものとしてセスキテルペンアルコール、セスキテルペン、並にエステルを構成する成分を含有するを認めたり。本油中チネオールの量はカヤプテ油並にオイカリプツス油に比すべくして約50%以上を含有す。

實 驗 之 部

原油の恒數測定の結果次の如し。

- 1) 比重 0.8889 (15°).
- 2) (I) $[\alpha]_D^{17} = + 3.62$ (II) $[\alpha]_D^{17} = + 4.94$ 平均 $[\alpha]_D^{17} = + 4.28$
- 3) 酸數 (I) 3.75 (II) 3.64 平均 3.695
- 4) エステル數 55.11 (2 回の平均)

原油 (I) 2.0496 g	$\frac{1}{2}$ KOH 4. cc	エステル數 54.68
(II) 1.5443 g	4.35 cc	55.55

5) 醋化後のエステル數 104.86 (2 回の平均)

常法により醋 化したる油	(I) 1.7894 g	$\frac{1}{2}$ KOH	6.7 cc	醋化後エ ステル數	104.83
	(II) 2.3755 g		8.9 cc		104.90

全油の分溜

全油 110 g を 5 部分に分溜するに次の如し. 之を甲表す.

(I)	15 mm にて	35—60° に溜出するもの	2 g.
(II)	15—8 mm にて	85—85° に溜出するもの	69.5 g.
(III)	8—10mm にて	85—110° に溜出するもの	23.5 g.
(VI)	10 mm にて	100—160° に溜出するもの	11. g.
(V)	残 渣	殆どなし	

甲表(I)はテルペン様香氣を有し、ピネーン或はリモネンの存在を豫想せしむる部分なるを以て金屬ナトリウムを加へ暫く放置して後更にナトリウム上にて蒸溜し、其溜液に就き之にアミールニトリット氷醋酸を加へ冷却しつつ鹽酸及び氷醋の混和液を徐々に滴下し振盪するに一時液は青色を呈するも暫時にして黄色より褐色の液と變じ結晶を析出せず. 此部分は少量なる爲め此陰性の結果以上に進みて實驗する能はずして止めり.

甲表(II)の部分は最も多量に溜出する部分なるを以て更に之を分溜する事とし金屬ナトリウムの上にて蒸溜せり. 但し此部分にチネオールを含有するとも此アルコールはナトリウムに働く事なくして蒸溜し他のアルコールを含む場合にはナトリウムと結合して檢出し得る事あればなり. 此分溜分を 5 部に分ち乙表す.

(I)	10 mm にて	52—60° に溜出する部分	18 g.
(II)	„	60—70° „	21 g.
(III)	10—15mm にて	70—100° „	8 g.
(IV)	15 mm にて	100—140° „	3 g.
(V)	ナトリウムと結合せる残渣		

乙表(I), (II), (III) は其香氣極めて相類似し、チネオール様を呈するを以て相合して更に蒸溜し次の 2 部分に分てり. 之を(A)表す.

(I)	10—13mm にて	52—65° にて溜出する部分	34 g.
(II)	13 mm にて	65—77° にて溜出する部分	8 g.

(A)表(I)の部分は本油の主成分を爲す部分なるを以て其物理的性質を検せるに下の如し。

比重	0.9068 (15°)	0.8990 (25°)
$[\alpha]_D^{25}$	= - 0.89	$n_D = 1.465$ (19°)
酸 數	なし	エステル數 なし
酯化後のエステル數	26.81	

之等をチネオールの比重が 0.928—0.93; $n_D = 1.456$ —1.459 或は旋光力の無きに比し尙ほ不純なるを免れざるを以て更に蒸溜して減壓 10—13 mm に於て 55—65° に溜出する部分を集め、之に就きブロームヒドレート並にヨドール結合體の生成を試みたり。

(ブロームヒドレートの試製) 溜液 3 g に同量のエーテルを加へ鹽氷を以て冷却し之にブローム水素酸を通ずるに初め白濁を生じ次で美麗なる結晶を析出せり。之を冷却しつつ急に濾過し石油エーテルにて洗滌し乾燥す。此熔融點は 58—59° にして普通チネオールヒドロブロミドの 56—57° と記さるるものより少しく高きも正に夫れと一致すべきものとす。

(ヨドール結合體の試製) 溜液の少量を硝子盃にこり微温を加へつつヨドールの少許を加ふるに大部分溶解す。尙ほ攪拌して全溶せしめ之を冷所に置けば軟塊となる。此塊狀物を無水酒精より再三結晶すれば無色針狀結晶を得。此熔融點は 110° にしてチネオールヨドールより 2° 低し。

精製せる油を元素分析に附するに下の如く $C_{10}H_{18}O$ に當りチネオールの夫れと一致す。

物 質	(1) 0.1902 g	CO ₂ 0.5456 g	H ₂ O 0.2022 g	C% 77.50	H% 11.70
	(2) 0.1840 „	„ 0.5236 „	„ 0.1936 „	„ 77.61	„ 11.69
理論數	$C_{10}H_{18}O$ として			„ 77.92	„ 11.69

甲表(II)の蒸溜殘渣即ち乙表(V)に當るものはナトリウムの上にて蒸溜したる殘渣にして若しアルコールの存在する場合には之と結合する事あるを以て水にて分解し油分を石油エーテルにて去り、更に油分を析出せしめ之を減壓 12 mm にて蒸溜し 170—200° 並に 200—240° に至る 2 部分に分ちたるが後者は其量少く前者は約

8gを計れり。之が醋化數を測るに平均68.65なるを示せり。依て之をフタル酸エステルとなし精製せむと計れり。

〔フタル酸エステルの試製〕 170—200°にて蒸溜する油に倍量のフタル酸を混じ更に酸の倍量のベンツォールを加へ水浴上にて5時間温め減壓のもゝにベンツォールを除去し、エーテルを加へて濾過し濾液を炭酸ソーダ液にて振盪し轉溶する部分を分解するに僅に油分を認めたるまでにて酸性エステルを構成せず。尙ほ念の爲めエステル化せざる油分を更に同一方法を以て處理したるも同様結果は陰性なるを示せり。

予等は原油に就てケトン類の存在を想ひ、鹽酸セミカルバチット並に醋酸ソーダを原油に加へ水及アルコールを以て糊狀となし約數日間放置したる後水中に注加するに結晶狀物の析出せるを認めたるを以て甲表(III)の溜液に就ては其比重旋光度屈折率を測定せるに下の如し。

比 重 0.94706 (15°) 0.9424 (20°)
 $[\alpha]_D^{21} = + 7.53$ $n_D = 1.4805$ (15°)

上記により原油が右旋性を示す物質は主として此部分に存在し夫はツヨーンなるべきを想はしめたり。依て甲表(III), (IV)の部分を合し更に蒸溜し4部分に分てり。之を丙表とす。

(I)	15—16mm	にて	85—100°	に溜出す	6.5 g
(II)	16	mm	100—120°	„	8.5 g
(III)	同	上	120—142°	„	5.8 g
(IV)	16—17mm		142—175°	„	2.7 g

丙表(I), (II)は更に合して3部分に分溜する事次の如し。

(イ)	10—15mm	にて	78—90°
(ロ)	15	mm	„ 90—105°
(ハ)	15	mm	„ 105—125°

(イ)の部分はツヨーンの夫れに當るを以てセミカルバツォンの試製をなせり。

ツヨーンセミカルバツォン試製

溜液(イ)3gに同量の鹽酸セミカルバチットと醋酸ソーダ4.5gを加

へ酒精 12 g を注加し時々振盪して一週間放置し残存せる醋酸ソーダを溶解する爲め少量の水を加へ均等の液となして更に 5 日間放置し後に多量の水中に注加するに多量の結晶を析出せり。之を先づ吸引濾過し石油エーテルにて洗滌し更に無水酒精より再結晶するに其熔融點は 187° にして α -Thujon のセミカルバツォーンに一致す。

(ロ)(ハ)の溜液は合して之が酸數並にエステル數を測定するに酸數 2.78, エステル數 68.13 にしてエステルを構成する成分を此部分に含有するを想見せしむ。而して前のチネオールを検出せる如き部分にはエステル數なく、又此部分より高温度にて溜出する丙表(III)の部分の夫れを測れば酸數 14.54, エステル數 38.90 にして又更にエステル數を減少す。即ち(ロ)(ハ)の部分に於て其最も多く含まるるを見る。然れども予等の檢體は僅少なるを以て之を分別せずして終れり。

丙表(IV)の部分は溜出の温度高くセスキテルペンの存在を想はしむるものなるが此部分は冷却するも結晶を析出せず。其氷醋酸溶液は濃硫酸の 1 滴によりて最初黃色を呈するも暫時にして褐色に變ず。又其無水醋酸溶液は濃硫酸の 1 滴によりて美麗なる綠色を呈す。此部分は少量なりしもヒドロブロミド化合物を得むを欲して其試製をなせるが結果は陰性に終れり。

大正十三年四月 滿鐵中央試験所にて

4'-オキシヂフェニルメタン-2-カルボン酸 の新合成法

R. Kondo u. Y. Miyashita: Eine neue Darstellungsmethode der
4'-Oxydiphenylmethan-2-carbonsäure

藥學士 近 藤 龍
宮 下 好 雄

緒方・近藤は下劑フェノールフタレインの構造と其生理作用との