メタファニンの (OCH_3) 及 $(\text{N} \cdot \text{CH}_3)$ 測定

(OCH_3) はツァイゼル氏法によりて行ふ

試量 0.2184 g AgJ 0.3197 g $(\text{OCH}_3) \%$ 19.41

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}$ $(\text{OCH}_3)_2$ としての理論数 ” 20.19

$(\text{N} \cdot \text{CH}_3)$ はヘルツィヒ及ハンス・マイエル氏法に據る

試量 0.1578 g AgJ 0.1573 g $(\text{CH}_3) \%$ 6.40

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (NCH_3) としての理論数 ” 4.89

メタファニンの $(\text{OCH}_3)_2$ 以外の酸素1個の性質

メタファニン鹽酸鹽の水溶液に鹽酸セミカルバチッド及醋酸ソーダを加へ 100° にて3日間加熱し或は長く常温にて放置するもカルバツォンを得ずして原品を回收し得たるのみ

次に同上水溶液に鹽酸ヒドロキシルアミン及醋酸ソーダ(炭酸ソーダをも試みたり)を加へ常温及 100° に於て反應せしめたるもオキシムを得ず

最後にメタファニン鹽酸鹽に無水醋酸を加へ弱く沸騰するまで加熱し反應成績體を多量の水にて處分し水に不溶性淡黄色の結晶性粉末を得たり。 150° にて熔融す。之を少量の酒精性カリにて試験管中に加熱しその蒸發殘滓に亞砒酸を混じて加熱するにカコデル臭氣を發生せり。従て此新物質は明かにアセチルメタファニンに外ならざるも試量僅少にしてアセチル數其他の精査を行ふこと能はず。詳細を後報に譲らんす。

大正十三年十月二十四日認む

前車子の成分

A. Ogata u. R. Nishiōji: Ueber die Samen von
Japanischen Wegerich.

藥學博士 緒 方 章
西 大 路 隆 憲

オホバコ *Plantago major* L. var. *asiatica* Decne (*Plantaginaceae*) は本邦に於

て最も普通の雑草にして隨所に野生す。其種子は漢藥車前子にして形扁平韌強にして極めて細末さなし難く其上皮組織或は其附近の細胞中には粘液質を含有す。 *Plantago* 屬に屬するものは其數 200 餘種に上り、温帶地方に汎く發生するを以て各地に於て古より飼料として又救荒植物として知られたり。斯く食料にまで供せらるゝを以て其含有成分に特に顯著なる毒性を有するものの存在せざることは推知するに難からざるも、種子、葉、全草を民間藥として用ゐらるること久しきは何等かの特殊成分を含有するを暗示するものに非ざるか (Bourdier: Arch. d. Pharm. **246**, I, 83 参照) 特に近來其百日咳に特效ありと稱せらるるを以て著者等は此點に興味を有し我國に於て最も多量に得らるるオホバコ成分探索に着手せり。

古き記載を見る *Plantago* 屬植物の醫治效用雜多にして一樣ならず下痢、出血、痲疾、眼疾、潰瘍、創傷、咯血、癌、熱病等に用ゐられたり (Bourdier).

漢藥としては種子を利水藥、目藥、烏目、小兒頭瘡、血尿に用ゐられしこと多きが如く (本草綱目和漢藥考) 又淨汚の效ありと云へり。朝鮮にても古より民間藥として葉を咳嗽に、種子を腸カタル及呼吸器病に用ふ (吉木: 本誌 428 號 956 頁)。

化學的記錄は其數少なく古くは飼料としての分析 2-3 あるのみなり。Bourdier に至り *Plantago* 屬諸種の植物より配糖體アウクビン Aucubin, 酵素インベルチン及エムルヂンを分離せり。最近に至り Emmanuel 及 Papavasilion (Arch. d. Pharm. **258**, 145) はギリシヤに産する *Plantago coronopus* L. の利尿作用に興味を有して其成分を検索し種子中に粘液質 44.2% 及 Plantaginsäure $C_9H_{12}O_2$ Coronopsäure $C_{54}H_{66}O_2$ を發見し其生理作用は粘液質に起因するものならむと云へり。又此屬植物の粘液質につきては *Plantago Psyllium* に就てや、精細なる報告あり (Kirchner u. Tollens: Ann. **175**, 218, Chem. Ztg. 1875, 334; Schmidt: Ann. **51**, 29; Chem. Zentralb. 1888, 1478; Bauer: Ann. **248**, 140; Hilger u. Rothenfusser: Ber **35**, 1841). 我國に於ては宿谷舜英氏 (富山藥專校友會誌

1924) は車前子中にアウクビンの存在を證明せり. 高橋統闇氏(岡山醫學會雜誌385)は車前草よりプラントギン(商品名フスタギン)なる配糖體を得たりと云ふも是恐くはアウクビンなるべく該原報にはプラントギンに就ての何等の化學的記事をも記載せざるを以て其果して單一體なるや將又アウクビンと異れるものなるや疑なき能はず.

車前子は主として其水浸劑を醫用に供するを以て著者等も其水並酒精に可溶の成分を検索したり. 含有成分の大部分は粘液質にして粘液質以外の成分は其含量甚だ少なきを以て確定に至らざるもの2-3あり.

種子の粉末は沸騰アミルアルコール又はトルオールにて取扱ふも微量の浸出物を得るに過ぎず. 80-90%熱酒精にて浸出し酒精を溜去し水に溶解しエーテルにて抽出するときは一種の芳香ある綠色の粗脂肪様物質を得. 其得量種子の2.7%なり. 此エーテル可溶成分中には普通のアルカロイド試薬にて沈澱するものを含有せず. 脂肪様物質はヨードを吸収しエライデン試験を行ふも固化せず.

又種子を熱湯にて浸出し濃縮し酒精を加ふるに粘液質は膨大なる絮狀沈澱となりて析出す. 此粗粘液質の量は種子の約9%なり. 其濾液或は80-90%酒精にて浸出し水に溶解し脂肪様物質をエーテルにて分ちたる水溶液は鉛醋により沈澱す. 此沈澱よりは琥珀酸及其集成 $C_6H_8O_3$ なる一種の不飽和アルコール酸を検出せり. 此酸は濃厚舍利別狀にして容易に固化せず. 又其鹽類は何れも非結晶性にして未だ其結晶性誘導體の製出にも成功せず. 故に其純粹度を定むるに困難なるを以て未だ俄に其構造に就て斷定を下し能はずと雖も其鹽類を可及的精製し其分析及酸度測定による分子量の大きさ及諸種の性狀より推して不飽和アルコール酸なることを決定せり. $C_6H_8O_3$ なる式に一致する酸は不飽和アルコール酸、ケトン酸或はアルデヒド酸なるも此酸はセミカルバチド、ヒドロキシラミン或はフェニルヒドラチン等と作用せず故

にカルボニル基を缺除す。然してカメレオン液を盛に脱色して不飽和結合の存存を推知せしむ。水酸基の存在は未だ積極的に證明せざるも之に類似のオキシ酸にして既に文獻に見ゆるものは濃厚舍利別狀なるこそ及其鹽類は概して非結晶性のもの多く水に溶解し易きこそ鉛及銅鹽は酸か一鹽基性なるにかゝはらず其1分子と結合する鹽類を生ずるこそ(-CHO.....COOPb)及ヨード及アルカリによりてヨードフォルム反應を呈するこそによりてCH₃-CHOH...簇の存在を推知し得べし。

又此酸はフーリング液及アムモニア硝酸銀液を熱時に還元す。文獻を按ずるに $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ ($\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\underset{\text{CO}}{\text{CH}}=\text{CH}$) アング

リカラクトンはアムモニア硝酸銀を還元す。此等の性質及 Claus (Ann. 170, 126) が合成したる $\text{CH}_2\text{OH}-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{COOH}$ なる構造を有する酸

(著者等の得たる酸の同基列體と思惟せらるゝもの)は硫酸上に乾燥するも舍利別狀に止まるこそ。鉛鹽の外の鹽類は結晶せず。

其バリウム鹽も非結晶性にして舍利別狀なり。又著者等の得たる酸を稀硫酸と長く煮沸するときに其分子より1分子の水を失ふことによりてβオキシ酸を想側せしむ。此等の事實を綜合するに此酸は $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{COOH}$ なる構造を有すべく、然りせば未

だ文獻に記載せられざる酸なるを以て茲に一先づプランテノール酸 *Plantenolsäure* なる名を與へ置かむこそ。

其他 Rosenbaum (Am. J. Pharm. 1886, 417) は *Plantago major* L. の葉中に枸橼酸の存在を報告せるを以て種子水浸液中にも其存在せざるやを疑ひ鉛堊の各部分につきて精査せるも枸橼酸の存在を認めざりき。故に少くとも遊離枸橼酸の存在は否定せらる。

鉛醋に由つて生ずる沈澱を濾別せる濾液にヨード蒼鉛ヨードカリウムを加へて生じたる沈澱よりアデニン、ショリン及 1-2 未確定の鹽基の小量を分離し得たり。

Plantago 屬にアウクビンの含有せらるゝことは既述の如し。依

て其精細なる研究を略し L. Rosenthaler: Der Nachweis org. Verb. 2. Aufl. 817. による定性試験を試み其存在の疑なきことを知れり. 則ち浸出液を鑛酸と熱すれば特異なる臭氣と暗色の沈澱を生ずるとき純アウクビンの比較試験に全く一致す.

アウクビンの毒性に就ては宿谷氏は單に鰐及魚類に就てのみ行ひ其毒性強からざることを見たり. 著者等は尙高等なる動物に就ての試験を試み其毒性弱きことを知り得たり.

純アウクビンの 5% 溶液 1 cc (0.05 g) を體重 15-30 g のトノサマカヘル(雄性)の數正に腹部淋巴腔内に注射するに總て注射後約 10 分間は盛に跳躍して稍々發揚狀態を呈するも其後沈靜し活動不敏となり一般衰弱狀態を呈する如きも特殊の認むべき中毒現象を顯さずして 2-3 時間を経過して漸次恢復す.

體重 1.5-2.5 kg の家兎數頭にアウクビン 5% 溶液 50 cc を經口的に胃内に注入して觀察するに外觀上何等の異狀を認めず盛に食餌を求め翌日に至るも變化なし. 故に再び 100 cc を胃内に注入するに更に變化なく何等の症狀をも認めずして數十日を経過す. 胃内注入後 3-4 時間にして排泄する尿を採り稀硫酸を加へて加温するに帶綠褐色に變色しアウクビンを鑛酸と熱したるときと類似の香氣を放ちアウクビンが少くとも一部はそのまま尿に排泄せらるゝことを推知せしむ.

車前子 100 g を熱湯にて數回浸出し其充分成分を浸出し得たりと信ずる浸出液を 400 g まで濃縮し體重 2 kg 前後の家兎に就き毎日 30 g づゝ 10 數日胃内注入を行ひたるも何等の症狀をも認めず體重食餌攝取量等にも變化なし.

實 驗 之 部

琥珀酸及プランテノール酸

車前子 45 kg を 10 倍量の水と煮沸するこゝに 1 日にして放冷し濾過し殘滓は再び同様に行ひ前後の濾液を合併して蒸發濃縮し 90-95% アルコホルを加ふるときは夥しく粘液質を沈澱す. 之を濾別しアルコホルを溜去し暗褐色の水溶液に少量の鉛醋を加へて

不純物を沈澱せしめ濾過し鉛醋が過剰ならざる様注意して加へ悉く沈澱せしむ。沈澱を濾別水洗し過剰の稀硫酸を冷時によく捏合して酸を遊離せしめ炭酸バリウムにて中和し再び鉛醋にて沈降せしむるに殆ど白色の沈澱を得。茲に於て 10% 稀硫酸を研和捏合してトロペオリン試験紙に明に紫色を呈するに至らしめ濾過し濾液を醋酸エーテルにて振盪し之に移行したるものを更にエーテルにて抽出するに赤褐色舍利別狀物を得。放置するに結晶粥となれり。結晶を吸引濾過し水に溶解し骨炭にて脱色し徐々に結晶せしむるに無色稜角晶を得。熔融點 $182-183^{\circ}$ なり。

物質 0.1984 g CO_2 0.2944 g H_2O 0.0910 g C% 40.48 H% 5.10

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ としての理論數 „ 40.66 „ 5.08

分子量測定 物質 0.1378 g $\text{N}/10$ NaOH 22.44 cc 分子量 123.4 (二鹽基性として

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ としての理論數 118.0

茲に得たる酸を純琥珀酸と混融せしむるも熔融點を降下せずアムモニア水と蒸發し亞鉛粉と熱すれば顯著なる松木片反應を呈す。其他琥珀酸の定性反應を呈す。

琥珀酸を濾過せる母液は濃厚舍利別狀にて寒冷に遇ふも結晶せず、少許の水を加ふれば白濁し更に水を加ふれば溶解し多量の水を加ふれば微蛋白濁の液となる。バリット水にて中和し無水アルコールを加へて沈澱せしめかゝる操作を反覆して比較的酒精に溶解するバリウム鹽を集む。微に黄色を帶ぶる粉末にして潮解性あり。此バリウム鹽を硫酸上に乾燥し恒量を得るに至りてバリウム含量を定量するに $1\frac{1}{2}$ 分子の水を保有する式(I, II, III.)に一致し 100° 減壓下に乾燥するも尙 $\frac{1}{2}$ 分子の水を残存す(IV)。 100° 以上の乾燥は物質の分解を招く虞ありて行はざりき。

I. 物質 0.2578 g BaSO_4 0.1516 g Ba% 34.63

II. „ 0.1572 „ 0.0922 „ 34.54 } Ba% 34.83 ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3$)₂ Ba + $1\frac{1}{2}$ H_2O として

III. „ 0.4137 „ 0.2444 „ 34.79

IV. „ 0.3005 „ 0.1845 „ 36.17 „ 36.49 ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3$) Ba + $1\frac{1}{2}$ H_2O として

1 回バリウムの定量に使用せし酸を再びバリウム鹽として回

收し硫酸上に恒量させしものを 100° 減壓下に乾燥せしむるに減失量極めて僅にして前回と大差あり。恐くは定量の際稀硫酸と長く加熱したるために脱水反應起りアルコール水酸基の脱去によりて1分子の水を失ひたるものに非ざるか記して後日の判断に俟たんす。

物質	0.3158 g	BaSO ₄	0.2122 g	Ba%	39.57
(C ₅ H ₆ O ₂) ₂ OBa 或は (C ₅ H ₅ O ₂) ₂ Ba + H ₂ O として				„	39.31
(C ₅ H ₅ O ₂) ₂ Ba とすれば				„	41.44

銅鹽 前記バリウム鹽を硫酸にて分解して酸を遊離せしめ尙微量に此バリウム鹽の残れる液に新製水酸化銅を加へ長く振盪し中和したる後濾液に無水酒精を加へて銅鹽を沈降せしめ 100° 減壓下に乾燥す暗褐綠色の粉末なり。

物質	0.3064 g	CO ₂	0.3455 g	H ₂ O	0.1191 g	C%	30.75	H%	4.32
	0.1774	„	0.1971	„	0.0752	„	30.31	„	4.71
C ₅ H ₇ O ₃ CuOH 或は C ₅ H ₆ O ₃ Cu + H ₂ O として						„	30.67	„	4.12

又此銅鹽を減壓下に加温せずして硫酸上に恒量を得るまで乾燥したるものを電氣分析に附するに。

物質	0.1097 g	Cu	0.0337 g	Cu%	30.70
C ₅ H ₇ O ₃ Cu.OH + $\frac{1}{2}$ H ₂ O 或は C ₅ H ₆ O ₃ Cu + $\frac{1}{2}$ H ₂ O				„	31.06

鉛鹽 鉛鹽は再結晶法によりて精製し難き故鉛醋による沈澱の過剰の試薬に溶解する性質を利用して精製したり。則ち琥珀酸鉛の方比較的鉛醋に溶解し難きを以て過剰の試薬を加へて大體琥珀酸と分離し硫酸にて酸を遊離せしめたる後炭酸バリウムにて中和し硫酸鉛及硫酸バリウムを去り再び鉛醋を加へ鉛鹽を沈澱せしめ又同じ操作を反復して精製したり。鉛鹽は殆んど白色の粉末にしてラクムス紙には兩性反應を呈す。硫酸上に乾燥したるものゝ鉛含量次の如し。

物質	0.1239 g	PbSO ₄	0.1180 g	Pb%	65.06
C ₅ H ₆ O ₃ Pb として理論數				„	64.50

此鉛鹽を硫酸にて分解し純エーテルにて數回抽出し濃縮して氷室中に放置するも結晶せず。硫酸上に強く減壓して乾燥し約

20 日にして恒量を得たり。此物質を純品と見做し其分子量を測定するに

物質	0.2206 g	N/5 Ba(OH) ₂	9.29 cc	分子量	118.73
C ₈ H ₈ O ₃ として理論數				„	116.10

カメレオン溶液による定性試験 少量のバリウム鹽水溶液に室温にて約 0.1% のカメレオン溶液を滴下するに直ちに脱色す。故に持續する紅色を呈するに至り褐石を濾別し水浴上に蒸發するも結晶を得ず。硫酸を加へて温むれば低級脂肪酸臭を放ち又ニトロプロシドナトリウム液及ナトロン滷液によりて赤色を呈す。試みにフェニルヒドラチンを加へて CO 簇の反應を試みたるも結果を得ず。試料僅小のため未だ尙以上の反應を試むるを得ず従て成績體の確定に至らず。

アデニン

鉛醋によりて注意して前記の酸を沈澱せしめたる後其濾液を硫酸にて脱鉛しヨード蒼鉛ヨードカリウムを加ふるときは夥しく鮮赤色の沈澱を生ず。之を濾別し炭酸銀にて分解し又は硫化水素次に鉛糖にて蒼鉛及ヨードを除き硫酸々性にて燐ウオルフラム酸にて沈澱せしむ。車前子を熱湯にて浸出せる際にはドラージェンドルフ試薬にて沈澱し燐ウオルフラム酸にて沈澱せざる物質は特に存せず燐ウオルフラム酸による沈澱を 2-3 日放置して濾過し苛性バリットを研磨し再び 2-3 日放置し濾過しよく水洗し濾液より炭酸にてバリットを除き濃縮するに液は幾分黃赤色を呈し低級アミン臭を放てり硫酸々性となし硝酸銀を加ふるにやゝ褐色を帶べる無晶形沈澱を生ず。此沈澱を硫化水素にて分解し炭酸にて硫化水素の過剰を驅逐し水浴上に濃縮すれば冷後結晶を析出す。沸湯に溶解し骨炭にて脱色し沸湯より再結晶するに純白色ピラミッド型の結晶を得。細管中に熱するに 300° に至るも熔融せず。アルカリ性にてデアツォベンツォールスルフォン酸による反應、Weidel 反應、キサンチン反應皆陰性にして Kossel のアデニン反應は顯著なり。

鹽酸鹽 少量の稀鹽酸を熱して溶解し水浴上に蒸發すれば光澤ある稜柱狀結晶となる。水にやや難溶熱湯に易溶冷酒精にも熱すれば溶解す。熔融點 $181-184^{\circ}$ (瓦斯を發して分解す)。

物質 0.1351 g AgCl 0.1061 g Cl% 19.40

$C_5H_5N_5HCl + \frac{1}{2}H_2O$ として理論數 „ 19.62

クロール金複鹽 鹽酸々性水溶液より結晶したるものゝ熔融點 $260-262^{\circ}$ 減壓下に 100° に乾燥したる金鹽の金含量次の如し。

物質 0.2424 g Au 0.1005 g Au% 41.49

$C_5H_5N_5HCl, AuCl_3$ として理論數 „ 41.50

ピクリン酸鹽 水より再結晶す。長針狀結晶。熔融點 $280-281^{\circ}$ 酒精燐酸ナトリウム溶液に溶解す。

ピクロ、ン酸鹽 鹽基を水に溶解しピクロ、ン酸の酒精熱飽和溶液を加ふれば黃色絮狀沈澱を生ず。熱湯より再結晶せしむるに容積大なる黃色沈澱となりて結晶せず。熔融點 $262-263^{\circ}$ 。

ショリン

アデニンを酸性にて硝酸銀にて沈澱せしめたる母液より他の鹽基を苛性バリット及硝酸銀にて沈澱せしめ硫化水素及硫酸にて銀及バリウムを除き再び燐ウルフラム酸にて沈澱せしむ。之よりバリットにて鹽基を遊離せしめ炭酸にて過剰のバリットを去り鹽酸にて中和し蒸發して硫酸上に乾涸す。此鹽酸鹽は悉く無水酒精に溶解し少量に残留するものは無機物のみなり。酒精を溜去して昇汞飽和溶液によりて沈澱せしめ濾液は濃縮して再び昇汞溶液を加へかくしてショリンを水銀復鹽として悉く沈澱せしむ。稀酒精より再結晶したるものゝ熔融點 $249-250^{\circ}$ なり。

鹽酸鹽 水銀復鹽を硫化水素にて分解して鹽酸鹽を得。白色結晶にして潮解性强し。熔融點約 310° 。 110° にて乾燥せるものにつき Cl 含量を定量するに次の如し。

物質 0.1468 g AgCl 0.1495 g C% 25.28

$C_5H_{14}NOCl$ „ 25.42

クロール金複鹽 鹽酸鹽よりクロール金によりて最初に沈澱するものは黃色粉末狀なれども再結晶すれば八面晶となる。熔融

點 264-265°.

物質	0.3188 g	Au	0.1418 g	Au%	44.49
$C_5H_{14}NOCl$	$AuCl_3$ として			„	44.49

ピクリン酸鹽 黃色結晶、水及酒精に易溶 熔融點 230-235°.

デリス根成分の研究 (第二報)

T. Kariyone, Y. Kimura u. K. Kondo: Untersuchung
über die Wurzel von *Derris elliptica* Benth. II.

藥學博士 刈 米 達 夫
木 村 雄 四 郎
近 藤 清 嗣

デリス根は熱帶地方に産する荳科植物 *Derris elliptica*, Benth. の根にして近時園藝及農作植物用殺蟲藥として本邦に於ても多量を消費するに至れり。其有效成分に就ては古くより多くの研究あり。其概要は既に第一報に於て抄録せるを以て此處には本報に關係ある事項のみを摘載す。

(1) Th. van Sillevoldt: Arch. Pharm. **237**, 525 (1899) 有効成分は無晶形のデリッド Derrid $C_{33}H_{20}O_{10}$ にして3個のメトキシル基を含有し、其酒精溶液に鹽酸瓦斯を通導すれば水1分子を放て結晶性のアンヒドロデリッド Anhydroderid $C_{33}H_{28}O_9$ (融點214°) を生ず。

(2) 醫學博士石川武雄氏: 東京醫學會誌 31, 187. 大正6年. 有効成分を始めて結晶性に捕捉しツボトキシシン Tubotoxin $C_{18}H_{18}O_5$ (融點 163.5°) と命名せり。ツボトキシシンを單に加熱し若くは其酒精溶液に鹽酸瓦斯を通導すればアンヒドロデリッドを生ず。

(3) 刈米達夫・渥美嶮次郎(第一報): 本誌 491, 10. 大正12年. ツボトキシシンはカルボニル基1個及びメトキシル基1.5を有す。無水醋酸及び脱水醋酸曹達を作用せしむる時はアセチル化の傾向あるも水酸基の存在は確實ならず。

(4) 農學士 武居三吉氏: 化學會誌 44, 841. 大正12年. ツボトキシシンの分子式を $C_{19}H_{18}O_5$ と訂正し之に濃硫酸若くは空氣を遮斷しつゝ酒精