藥 學 雜 誌

第五百二十五號 大正十四年十一月發行

〔 原 報 〕

胡蘿蔔の揮發油成分 (第一報)

Y. Asahina u. T. Tsukamoto: Ueber das
aetherische Oel von *Daucus carota* L. I.

藥學博士 朝 比 奈 泰 彦

藥 學 士 塚 本 赳 夫

胡蘿蔔 *Daucus carota* L. (食用ニンジン)の果實揮發油に關し最も精細なる研究報告は E. Richter¹⁾のそれにして、氏は此揮發油の一般性狀を検したる後其成分の分離を行ひ、酸性物質中にイソ酪酸(0.04%)及バルミチン酸(0.8%)を發見し、テルペン溜分中に於てピネン及リモネン(?)を得、最後の高温溜分に於てダウコール Daucol と命名したる一種のアルコール $C_{15}H_{26}O_2$ を捕へ、其酸素の一つはアルコール水酸基なることを知りしもダウコールがヂエステルを作らず又ヒドロオキシルアミン、フェニールヒドラチン等と結合せざるにより残りの一つの酸素はエーテル型をなすもの、如くなるに不拘 R 氏は各種のエステルを作らざるアルコールの場合を引用して寧ろ第三級アルコールの水酸基なるべきを想像せり。以上の成分の他セスキテルペンの存在するものゝ如きも結晶性の誘導體を得ざりしを以て何等確定するに至らず。

¹⁾ Arch. d. Pharm. **247**, 391 (1909).

著者等は自然界に於て各種の試薬に無反應の酸素(例へばケッシーアルコホル、チネオール等に於て)は其役目は常にエーテル型をなす事實に鑑み、此 Daucol の第二の酸素も恐らくはエーテル型にして従て其構造の闡明は著者の一人(朝比奈)が別に施行しつつあるケッシーアルコホルの構造研究に對し彼此互に補益する所あるを信じ本研究を開始したり。

豫 備 試 験

最初吾々は 1921 年粕壁町金子操一氏に依頼し三寸エンジンと稱する圓錐形の短根を生ずる種類につき、I. 果實、II. 果梗を交へたる果實、III. 莖 の 3 種の部分につき少量の揮發油を作り、之が性質を檢して次の數字を得たり。IV. と稱するは Richter の數を示す。

	d_{22}	α_D^{20}	S. Z.	V. Z.
I.	0.9088	-5.98	0.00	74.08
II.	0.9270	+1.04	2.86	69.69
III.	0.9584	+5.06	24.91	65.97
IV.	$d_{15}=0.9439$	$\alpha_D^{15}=-12.65$ (還算による)	-	-

此他 Schimmel & Co. の報告(1907)によればエンジン油の恒數及變數は甚しく動搖するものにして、其原因は成熟の狀態及培養變種の多様に基くものなるべし。

予等は更に翌 1922 年に於て三寸エンジンの果實及果梗の混合物を蒸溜したる油につき其恒數及變數を測定して次の數を得たり (V)。

	d_{22}	α_D^{20}	S. Z.	U. Z.	V. Z. u. Acet.
V.	0.9220	-	1.17	66.00	156.8

即この數の示す所によりて アルコホル 様化合物の相當含量あるを確認し、更に之を劃温蒸溜に付し各溜分の原素分析を行ひ次の數を得。之を Richter の數と比較すれば下の如し。

		C%	H%
朝比奈・塚本	1. 110°—119°(7 mm)	79.93	10.35
	2. 119°—124°(")	76.91	9.34
	3. 124°—130°(")	80.13	10.61
	4. 130°—140°(")	83.26	11.83
	5. 130°—142°(")	82.20	11.82
	6. 142°—148°(")	81.40	11.68
		C%	H%
リヒター	1. 150°—160°(760 mm)	87.1	11.6
	2. 160°—170°(")	87.3	11.2
	3. 100°—125°(18 mm)	80.9	10.8
	4. 125°—155°(")	78.0	10.5

5.	155°—160°(")	81.4	11.4
6.	160°—180°(")	79.8	11.1
7.	180°—200°(")	—	—

尙之を明瞭ならしむる爲に次の圖解を附す。

以上の表又は圖解により直に氣の附く事は Richter の 1, 2 溜分即テルペン溜分は吾人の油に缺如し。吾人の 1, 2 溜分なるものは常壓にては沸點 200—230° 邊のものにして恐くは $C_{10}H_{18}O$ の如きテルペンアルコールなるものと如く、又彼にありて 4, 5, 6 の 3 溜分が結晶として Daucol $C_{15}H_{26}O_2$ を析出するに對し吾人の 4, 5, 6 の溜分は酸素の含量はむしろ $C_{15}H_{26}O$ に近く普通のセスキテルペンアルコールを主成分とするものゝ如し。實際吾々は吾々の油に於て何れの溜分にも Daucol を覺しきものを見出すことを得ず。又 Richter が Daucol の母液より更に其結晶を分離するに便利なりと唱ふるキサントゲン酸法乃至フタル酸エステルによるアルコールの分離法等種々手を盡したるも何等單一の物質を分離することを得ず。吾人の最初の目的に對し一時失望の域に彷徨せり。

會々高温溜分を過マンガン酸加里を以て酸化したるに融點 142° の結晶の生成を認め、之を精査して $C_{15}H_{26}O_3$ なる分子組成なることを知り、吾々の油中には二環性の $C_{15}H_{26}O$ なるセスキテルペンアルコールを含み $KMnO_4$ による酸化によりて其有する 1 箇の二重結合が OH を 2 箇取り一種のグリセリンに變ぜることを知れり。抑、セスキテルペンアルコールを $KMnO_4$ にて酸化しグリセリン誘導體

さなし鑑識するの法は Semmler, Mayer ¹⁾ の兩氏始めて之をグワヨール Guaiol に試みたるものなるが、次で高木誠司氏 ²⁾ 之をマヒロール及アトラクチロールに施して好結果を得、更に吾人は今茲に其 1 例を追加するここを得たり。之を手掛りとして其原體たるセスキテルペンアルコールの搜索に移り、終に之を水銀化合物として分離し、更に之に H_2S を作用せしめて原アルコールに復歸せしむるここに成效せり。

此考案は Barbiano ³⁾ の實驗により Propenyl 基を有するものは醋酸水銀液に振盪するも常温に於ては變化せず、之に反し Allyl 基を有する者は之と化合してエーテルに不溶の化合物 $R-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{Hg-O-CO-CH}_3}{\text{C}}}$ となり、之をアルカリと Zn とにて處理すれば容易に元の Allyl 化合物に復する事實に基くものにして、吾々の場合にありては醋酸第二水銀化合物 Mercuriacetato 化合物がエーテルに可溶にして其溶液をアルカリにて振盪する事により醋酸基を水酸基と交換しエーテルに難溶となり析出す。之を H_2S にて取扱へば全く水銀を失ひ沸點 109° (1.5mm) のセスキテルペンアルコール $C_{15}H_{26}O$ を生ず。之をカロトール Carotol と命名すべし。上記カロトールの鹽基性水銀化合物は之を HCl にて處理すれば甚だ安定の鹽化物を生じ、硝酸及硫酸にて中和すれば稍、不安定の硝酸鹽及硫酸鹽を生ず。茲に注意すべきは吾々のカロトールが水銀化合物を作るの故を以て Allyl 基を有するものとは未だ斷言するここを得ず。蓋し必しも Allyl 基を有せずとも水銀化合物を生ずるものあるやも知れざればなり。尙吾々は此興味ある水銀化合物の本體に關しては其研究を保留せんを欲す。

カロトールの性質に於て奇なる一現象は其 d_4^{25} 0.9646, N_D^{25} 1.4912 より分子屈折 M.R. 66.79 を得、之は $C_{15}H_{26}O$ の計算數 66.39 に甚だよく一致し、二重結合 1 箇を有するものとしての計算數 $C_{15}H_{26}O$ 68.13 に比すれば 1.74 の不足を生ず。又白金黒、パラヂウム等と水素とにて接觸的還元を行ふに決して水素を吸収せず飽和化合物の如し。然るに過マンガン酸加里によりて容易に OH 2 箇を取り融點 142° のグリセリン化合物に變じ、又 Br 2 原子を吸収して結晶性のジブロミドを生ず。此二つの事實よりカロトールは確に 1 箇の二重結合を有する二環性のセスキテルペンアルコールに屬するものと斷定す。最後に吾々が一つの興味ある事實を發見せるは、此カロトールジブロミドを安息酸銀と共に加熱し生ぜる物質を酒精製加里液にて煮沸し水を加ふるときは直に結晶を生ず。本品を精製したるものは融點 118.5° にして、其分析數 $C_{15}H_{26}O_2$ に適し Richter の Daucol $C_{15}H_{26}O_2$ (融

1) Ber. 45, 1391.

2) 本誌, 第 473 號(大正 10 年 7 月).

3) Ber. 42, 1502.

點 116°) に近く、又之を醋化するに融點 81.3° のアセチル誘導體を生じ Daucol-acetit (融點 79°) と殆ど一致す。又吾々のデオキシカロトールを無水安息酸と共に加熱するに又融點 118° の物質を生ず。故に恐くは Daucol なるものは吾々のデオキシカロトールより一分子の水を失ひて生ぜる アンヒドリドなるが如く、其際エーテル型となる水酸基の一つはカロトールの水酸基なるが如し。

實 驗 之 部

原油よりカロトール水銀化合物の分離

6g のカロトール油分 (130° 5 mm 前後) を醋酸第二水銀の水溶液 (9g: 40cc) と混じ、之に氷醋 3—4 滴、エーテル 20—30cc を加へ、振盪するに約 1 週間にして水層中に生じたる白色結晶性の析出物が灰色に變じ初むるを度とし濾過し、エーテル層は之を少量の水を以て 2—3 回洗滌したる後 5% のアルカリ溶液と共に振盪するに澱粉様の外觀を呈する結晶性物質を析出す。之を吸濾し、エーテルにて洗滌す、其量 6.4g あり。本品は鹽基性的水銀化合物にして、恐くは R-Hg-OH の如き構造を有するものなるべし。上記第一の操作に於て油分と醋酸水銀液との振盪は温度並に材料の純度により多少の影響を受け冬期の如きは更に長く振盪を續行するに要し、又還元性の物質に富む場合には速に灰色の沈澱を生じ更に新に醋酸水銀を追加するの必要あり。

此鹽基性水銀化合物 R-Hg-OH は多少不純にして既に 170° 附近に於て融解するも、後文記載のクロール化合物より作れる純品は融點 203° を示す。本品は硫化アムモンと共に熱すれば黑色に變じ硫化水銀を生じ、水には不溶、エーテル、石油エーテル、ベンツォールには少しく溶解し、酒精には易溶なり。本品をエーテル中に散布し、之を極めて稀薄なる鹽酸を以て振盪するに異りたる白色の結晶を生ず。

此品は甚だ安定なる化合物にして、其酒精より再結晶したるものは融點 194° を示し、更に高温に熱すれば 200° 附近に至り褐變して脂化す。之を稀薄酒精製加里液 (5% 以下) 中に溶解し、微に温めたる後水を加へて析出するものは即 R-Hg-OH にして融點 203—205° を示し 220° に至り分解す。R-Hg-OH のエーテル混和液を極めて稀薄なる硫酸又は硝酸を以て振盪すれば夫々硫酸鹽 (R-Hg)₂SO₄ 及硝酸鹽 R-Hg-NO₃ を生ず。前者は 135—140° にて收縮し 153—155° に於て黑變して分解し、後者は 103—105° に於て融け同時に黄變す。是等の水銀化合物は未だ分析を経ざるを以て其集成並に構造を確言するを得ず其研究を保留す。

R-Hg-OH よりカロトールの製造

R-Hg-OH 3g をアルコールに熱時に溶解せしめ、温きまま硫化水素を通じて飽和せしめ、濾液を蒸溜してアルコールを除去したる後水蒸氣蒸溜に附するに甚だ動き易き油 0.7g を得。

カロトール Carotol の性質

R-Hg-Cl (融點 194°) より製せる殆ど純白色の R-Hg-OH を取りて前述せる方法によりて製せる Carotol は次の如き性質を有す。

沸點	109°(約1.5mm)
d_4^{15}	0.9648
n_D^{15}	1.4912
MR	66.79
$\left\{ \begin{array}{l} C_{15}H_{25}O \text{ としての分子屈折 } 66.39 \\ C_{15}H_{26}O \text{ としての } \text{ " } \text{ " } 68.13 \end{array} \right.$	

$[\alpha]_D^{25}$ 27.90°, 28.03°, 1.491g を酒精に溶して 10cc させるものを $\frac{1}{2}$ dm の管にて $\alpha = +2.08^{\circ}$, 2.09° , 但し α_D の測定に用ひたる Carotol は直接 R-Hg-OH として捕集したる稍、灰色を帯びたるものより製せるものなり。

氷醋酸に溶し白金黒又はパラジウムを觸媒としてウイステッター氏法により還元を行ふに水素を吸収せず。

簡易原素分析の結果は次の如し。

1. 物質	0.0473g	CO ₂	0.1397g	H ₂ O	0.0509g	C%	80.58	H%	11.77
2. " "	0.0492g	"	0.1463g	"	0.0507g	"	81.12	"	11.53
C ₁₅ H ₂₆ O としての計算数						"	81.1	"	11.7

斯くして得たる Carotol 0.2g をアセトンに溶解し過マンガン酸加里にて酸化してデオキシカロトール 0.2g を得たり。後文に記述する油を直接に酸化して得たるものと混融して融點の降下を認めず。又此油に再び醋酸水銀を作用せしむるに前と同様に R-Hg-OH, R-Hg-Cl を生ず。

此二つの實驗により R-Hg-OH より得たるカロトールは植物中に存在するものと全く同一物なる事を知る。

デオキシカロトール Dioxycarotol の製造

原油又は其溜分の一定量を取り、倍量若くはそれ以上のアセトンを加へ、過マンガン酸加里を以て飽和せるアセトンを加へ行き暫時消失せざる紫色を呈するに至りて止め、生成せる褐石を濾別し、褐石を 2-3 回アセトンにて洗ひ、其洗液を合せてアセトンを溜取すれば結晶を得。これを稀酒精より再結晶すれば白色板狀の結晶を析出す(急激に結晶せしむる時は多く針狀を呈す)。

本物質は精製せるものの融點 142° にして、無機酸、アルカリ等に溶解せずして石油エーテル、エーテル、水に甚だわづかに溶解し、クロロフォルム、アセトン、酒精に甚しく溶解す。

諸反應は次の如し。

濃厚なる蟻酸と共に温むれば溶解し、尙強く熱して沸騰せしむれば紫赤色を呈し混濁す。デニージェ Denigé 氏試薬を熱するときは直にかなり安定なる肉色の沈澱を生ず。又冷時にワニリンを濃鹽酸と共に振盪すれば 2-3 分にて桃赤色を呈す。長時間放置すれば赤色より赤紫色に變ず。無水醋酸と濃硫酸によるリーベルマン Liebermann の反應は始め色を出さざれど、物質を多量に加ふれば熱を發して溶解し綠色を呈す。

クロロフォルム・硫酸にて桃色、濃硫酸にて橙色を呈す。ブローム、過マンガン酸加里を脱色せず。

$[\alpha]_D = -2.41^\circ$ (2.23g を 25cc のアルコールに溶解し 2dm の管にて $\alpha = -0.43^\circ$)

元素分析

物質	0.0806g	CO ₂	0.1552g	H ₂ O	0.0581g	C%	69.84	H%	10.71
"	0.0513g	"	0.1315g	"	0.0487g	"	69.92	"	10.60
C ₁₅ H ₂₃ O ₃ (256) としての計算數						"	70.3	"	10.9

分子量

ラスト Rast 氏の法により融點 176° の樟腦 0.1018g に物質 0.0123g を加へたるものは融點 157° となる。故に分子量 254.4 を得。

デオキシカロトール Dioxycarotol のベンツォイル化

Dioxycarotol 1g をピリジン Pyridin 約 5g に溶解し、ベンツォイルクロリド Benzoylchlorid 1.6g を短時間に加へ終る。加へ終る頃溶液は桃赤色となりかなり熱を發する故暫時放冷して約 1% の鹽酸の少々多量の中に注入し、全部をエーテルにて振り、其エーテルを尙 2-3 回 1% 鹽酸にて洗ひ、後尙 Na₂CO₃ (3% 溶液) にて度々洗ひたる後芒硝にて乾燥し、大部分のエーテルを溜取したる後常溫減壓にてエーテルを全部除き、一晝夜氷室に置けば結晶となる。

方形、板狀の結晶にして、石油エーテルにて洗ひたるものは融點 81-82.5° にして石油エーテル(沸點 50°—60°)にて 2 回再結晶せるものは 83-83.5° なり。

本物質は次の如くデオキシカロトールのモノベンツォート Monobenzoat なり。常法によりて鹼化數 V. Z. を計るに物質 0.4952g が $\frac{1}{2}$ N-KOH を消費する事 2.7cc なり。依て V. Z. = 158.4. (C₁₅H₂₇O₃)-O-CO-C₆H₅ として計算數 = 155.8.

尙本ベンツォートの旋光度は次の如し。

$[\alpha]_D = +27.36^\circ, +25.61^\circ$ (物質 0.453g を 10cc のアルコールに溶解し $\frac{1}{2}$ dm の管にて $\alpha = +0.62^\circ, \alpha = +0.58^\circ$)

本物質は前に記載せるデオキシカロトールの反應は殆んど全部陰性にして、只 H₂SO₄ によりて黄色を呈し、鹽酸・ワニリンと共に熱すれば赤色を呈し、長時間放置すれば綠色となる。

デブロームカロトール Dibromcarotol の製造及ブロームの定量

カロトールを適量のエーテルに溶解し、氷水にて冷却しつつ氷醋酸に溶解したるブロームを滴下し、ブロームの色の残るに及んで炭酸曹達溶液にてブロームの過剰を醋酸を除き、減壓にてエーテルを蒸發せしむれば結晶を得。融點 $56-57^{\circ}$ の大なる稜柱狀の結晶にして、酒精又は稀酒精より再結晶して融點 58.5° 、エーテル、石油エーテルに甚しく溶解し、酒精製硝酸銀溶液を煮沸すれば AgBr を沈澱し、酸化銅と共に焼けば銅の炎を出す。甚だ安定にして保存に耐え、容易にはブロームを放たず。ワニリン、鹽酸にて色を出さず。

尙製造と同時にブロームを定量したる結果は次の如し。

カロトール 3.0g, かすかに Br の色の残るまでに用ひられたるブロームの水醋酸溶液の量 12.0cc. 本ブローム溶液 1cc を沃度加里の稀薄なる溶液中に滴下して遊離せられたるヨードを消すに用ひられたる $\text{N}/10 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の量 2.1cc. これより計算せるブロームの消費量は 2.01g $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O} \text{Br}_2$ としての計算量 2.16g.

Dibromcarotol よりダウコール Daucol の製造

Dibromcarotol 2g を安息香酸銀 2.5g を試験管中にてよくまぜ合せ、攪拌しつつやはらかき直火にて熔融せしめ、少しく沸騰する程度に熱する事約 5 分間、冷後エーテルに溶解し、濾過し、炭酸曹達にて酸を除きて蒸發すれば粘稠なる油 2.1g を得。

此油はワニリン・鹽酸によりて桃赤色を呈し（長時間を経れば綠色となる）、デニージェ Denige 氏示薬によりて沈澱を起さざれど變化して樹脂狀となる。

此油 2.1g を酒精製加里にて鹼化し、水を加ふれば直ちに白色結晶を出す。種々の溶劑より再結晶し得れど水蒸氣蒸溜する方好結果を得。一度水蒸氣蒸溜し稀酒精より再結晶せるものは融點 118.5° (Richter: Daucol 融點 $115-116^{\circ}$)。

原素分析の結果、 $[\alpha]_D$ は次の如し。

物質 0.0573g CO_2 0.1589g H_2O 0.0572g $\text{C}\%$ 75.63 $\text{H}\%$ 11.17

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$ としての計算数 " 75.6 " 10.9

0.500g を酒精に溶解して 10cc となし、 $\frac{1}{2}\text{dm}$ の管にて $\alpha_D = -0.38^{\circ}$, 故に $[\alpha]_D = -15.10^{\circ}$ 。

アセチルダウコール Acetyl daucol

E. Richter と同一の方法によりて醋化を行ふ。即 Daucol 0.5g, 無水醋酸 3g, 無水醋酸曹達 0.5g を砂浴にて煮沸する事 1 時間半の後水を加へ、エーテルに取り、水及炭酸曹達溶液にて數回洗ひ、エーテルを溜取すれば結晶を得。稀酒精より再結晶して融點 81.3° なる白色結晶を得。Richter の記載によれば本アセチル化合物は融點 79° とあり。

デオキシカロトールよりダウコールの生成

デオキシカロトール 0.5g を無水安息香酸 1.5g を小焔にて熱して熔融せしめ

しばらく熱する事デブロームカロールの時と同様にす。後酒精製加里を以て鹼化し、水蒸氣蒸溜に附す。溜出せる油を1夜氷室に入れ置けば油中に結晶を得。素焼板に塗りて融點 114° を得。稀酒精より再結晶して 118° 、 118.5° のダウコールと同量に混じて融點 118° を示す。

但この時は結晶よりも油の方多し。この油は Br を脱色するものなれば脱水を受けたるものなるべし。

ポリオキシアントラヒノン配糖體の合成

R. Takahashi: Ueber die Synthese der Polyoxyanthrachinonglucoside.

藥學士 高 橋 隆 造

彼の瀉下藥として著明なる大黃、センナ、カスカラサグラダ、フランクラ、蘆薈等の有効成分又は染料として舊時重要な地位を占めし茜草根の成分ルビエトリン酸又其共生成分ブルブリン配糖體等は何れもポリオキシアントラヒノン配糖體なるも、其或物は葡萄糖と結合し或物はラムノーゼと配し天然物よりの分離精製は植物化學上の難問と稱せられ、其性質を闡明するには尙研究を要するところ頗る多きにも不拘此點に最も便宜を有する合成品につきては今日迄未だ文獻に現れたるものを見ず。予は此缺を補はんとしてアリザリン、ブルブリン、クリゾファン酸、クリザチン及エモヂンをアグリコンとする配糖體を合成し、其間若干の新事實を認めたるを以て茲に之を報告せん。

今天然並に人工の配糖體を通覽するに其アグリコンが2箇以上の水酸基を有するにも不拘殆ど凡ての場合に於て糖は1箇のみ結合するところを認むべし。例へば

1. Hydrochinon	→	Arbutin ¹⁾
2. Resorcin	→	β -Resorcin- α -glykosid ²⁾
3. Phloroglucin	→	β -Phloroglucin- α -glykosid ³⁾
4. Gallussäure	→	Glykogallin ⁴⁾

Ruberythrinsäure ⁵⁾ 及 Amygdalin ⁶⁾ の各1分子より生ずる2分子の Glucose-reste は Biose として1箇の -OH に結合せるものとする。即ち Polyoxyanthrachinon-glykosid は此事實により Monoglykosid ならざる可からず。然りと雖も今 Glykosid を Aether 様化合物なりと見做す時は恰も Polyoxyanthrachinon の種々の Poly-aether ⁷⁾ に於けるが如く Poly-glycosid 生成の可能性を有するが如し。

¹⁾ Kawalier: Ann. **82**, 241.

²⁾ Fischer 及 Jennings: Ber. **27**, 1355.

³⁾ Fischer 及 Strauss: Ber. **45**, 2470.

⁴⁾ Gilson.

⁵⁾ Liebermann: Ber. **20**, 2246.

⁶⁾ Richard Kuhn: Ber. **56**, 858.

⁷⁾ Liebermann: Ber. **21**, 1164; C. Graebe: Ann. **349**, 201.