Gährungsrohrs bei 30°C die Kultivierung bis zum Aufhören des Gährungsvorgangs fortgesetzt und die vermehrten Hefen im Alundumtiegel zur Wägung gebracht und so die Beziehung mit der entwickelten Kohlensäure festgestellt. Sie halten es für zweckmässig, die Gährungsbeschleunigung der Untersuchungssubstanz bei ihrer optimalen Konzentration zu bestimmen und haben dabei festgestellt, dass Fleischmann Hefen für den Untersuchungszweck am geeignetsten ist.

T. K.

T. Kaku: *Ueber das aetherische Oel von Ninniku* (*Allium scorodoprasma* L. var. *viviparum* Regel).

Beim Destilliren der zerkleinerten Zwiebeln (cultivirt in Korea) erhielt der Verfasser ein aetherisches Oel (0.195%), welches braun-gelb gefärbt ist, und intensiv unangenehm-knoblauchartig riecht und brennend schmeckt. Es ist optisch inaktiv, d_{15} 1.041–1.0884, $n_D^{12.3}$ 1.5795. Durch Fraktioniren wurden erhalten: —

1.	$C_6H_{10}S$	K.P. ₇₆₀	133–140°C,	$n_D^{11.4}$	1.4980–1.4985	Ausbeute ca. 1%
2.	$C_6H_{12}S_2$	K.P. ₁₆	66–69°C, d_{15}	1.0232, $n_D^{12.6}$	1.5490–1.5495	Ausbeute 4.3–37%
3.	$C_6H_{10}S_2$	K.P. ₁₆	78–80°C, d_{15}	1.0246, $n_D^{12.6}$	1.5490	Ausbeute 23–39%
4.	$C_6H_{10}S_3$	K.P. ₁₆	112–122°C, d_{15}	1.0969, n_D^{13}	1.5770	Ausbeute 13–19.5%
5.	Säure	Smp. 77°.	Nadeln oder lange Blättchen.			

Durch Entschwefelung des $C_6H_{12}S_2$ und $C_6H_{10}S_2$ mit metallischem Kalium erhält man entsprechende Monosulfide:

$C_6H_{12}S$	d_{15}	0.89914,	$D_4^{26.3}$	0.8876	K.P. ₇₆₀	133–136°C,	$n_D^{11.4}$	1.4975
$C_6H_{10}S$	d_{15}	0.8990,	K.P. ₇₆₀	110–115°C,	n_D^{12}	1.500		

Autorref.

T. Ukai, T. Hasegawa, und M. Hashimoto: *Ueber die Acylderivate des Arsanilsäure.*

- H. V. Euler, u. U. K. Myrbock: Ibid. **115**, 155-69 (1921).
 12. S. Fränkel u. E. Schwarz: Bioch. Z. **112**, 203-35 (1920).
 13. 鈴木文助氏: 日本化學會誌第 45 帙 299-333 頁
 14. C. Funk and H. E. Dubin: J. Biol. Chem. **44**, 484-98 (1920).
 15. L. Berman: J. Am. Med. Assoc. Jan. 29 (1921).
 16. W. H. Eddy and H. C. Stevenson: J. Biol. Chem. **43**, 295-309 (1920).
 17. F. K. Swoboda: J. Biol. Chem. **44**, 531-51 (1920).
 18. H. C. Sherman and H. Edgeworth: J. Am. Chem. Soc. **45**, 2712-18 (1923).
 19. 細谷省吾及黒屋政彦兩氏: 實驗醫學雜誌第 8 卷第 9 及 10 號 (大正 13 年)
 20. 安藤啓三郎氏: 實驗醫學雜誌第 8 卷第 1 號 (大正 13 年)
 21. M. B. Magdonald and E. V. Mccollum: J. Biol. Chem. **45**, 307 (1921).
 22. J. J. Willaman and A. G. Olsen: J. Biol. Chem. **55**, 815 (1923).
 23. C. Funk and L. Fredman: J. Biol. Chem. **56**, 851 (1923).
 24. P. Vansteenberge: Ann. Inst. Past., **31**, 601 (1917).

大正 15 年 4 月

(内務省東京衛生試験所調査部にて)

朝鮮産ニンニクの揮發油成分に就て

T. Kaku: Ueber das aetherische Oel von Nin-niku aus Korea.

京城帝國大學醫學部藥物學教室

加 來 天 民

緒 言

朝鮮の古醫書東醫寶鑑(萬曆 41 年版(1613 年))には支那の本草書より蒜の類に關し大蒜、小蒜、野蒜の三品を引照解説し各品に諺文を以て下の當時の朝鮮名を目せらるゝものを擬せり。

大蒜 마늘 小蒜 쑥지 野蒜 남망이

目今朝鮮に於て大蒜と稱せられある植物は마늘 Manaru といはずして마늘 Manuru と呼ばれ、其の原植物を實驗せるにニンニク *Allium scorodoprasum* L. var. *viviparum* Regel なり。本植物は朝鮮に於ては咸鏡、平安道の氣候寒冷なる奥地を除く外到處に栽培せられ球莖を食用に供しつゝあり。繁殖は球莖を分植し晩秋又は早春床に蒔植し翌年 5、6 月の候花莖を生じ 7、8 月の節收穫す。

小蒜はテウセンヤマラツキヤウ *Allium sacculiferum* Maxim にして朝鮮に於ては中部北部の山丘原野に普く産し球根は長さ 3-3.5cm、徑 1cm 許、葉は線狀長さ

15-20cm, 花莖 30cm に達し夏秋の候紫花を開く。

野蒜はテウセンノビル *A. macrostemma* Bunge 或はノビル *A. nipponicum* Fr. et Sav. なり。

支那の本草書には神農本草に蒜に関する記事を見ず。名醫別錄に始めて之に関する記事あり。時珍の本草綱目には大蒜、小蒜、山蒜の三種ありて大蒜及小蒜を家蒜といふ。時珍によれば小蒜一名蒜は根莖小にして辨小、辣甚だしきものなり。大蒜一名葫は苗葱針の如く根莖大にして辨多く辛にして甘を帶び常に栽培せらるるといふ。

之等の植物に對する學名を引照するに Giles は小蒜に *Allium sativum* L. 西洋ニンニク、大蒜に *Allium scorodoprasum* L. ニンニク Henry は蒜に *Allium sativum* L.、矢部博士は大蒜に *Allium scorodoprasum* L., *A. scorodoprasum* var *viviparum* Regel ニンニクを擬し *A. sativum* L. には特に漢字を擬せず。

Forbes, Hemsley は *A. sativum* は支那各地に廣く栽培せらるる事を記載したるも *A. scorodoprasum* L. の所産を報せず。J. D. Hooker は英領印度に *A. sativum* の栽培を報ぜるもニンニクの所産を報せず。以上の文献より按ずれば支那及印度を通じて家蒜、大蒜及小蒜栽培せられ蒜の種類は植物學上西洋ニンニク及ニンニクの二品あり。然して西洋ニンニクはニンニクに比し全形少しく小、苞葉著しからずして内側雄蕊の花絲翼の裂片は鈍短、花被の色を異にするこゝにより鑑別するを得べし。(京城帝大講師石戸谷勉農學士調査)

以上の文献より推定すれば余の使用せるものは明に大蒜即ちニンニクなり。然れども他の1例に於て球根大蒜の $\frac{2}{3}$ - $\frac{1}{2}$ 位の品に遭遇せる事より考ふれば後者は寧ろ西洋ニンニクに非ざるかと思像せらるゝも朝鮮には未だ *A. sativum* に関する記録なきを以て直ちに小蒜とは斷定し難く他の研究を要すべし。

大蒜の成分に関する文献を見るに一般成分に關しては既に黑澤理學士により數回に涉りて研究報告せられ闡明せられたるもの多數あり(滿鐵中央試驗所報告第8-10輯)。然れども大蒜特有の臭氣たる揮發油成分に關しては從來文献上何等の記載なし。

西洋ニンニク油即ち Knoblauch Oel (*A. sativum* L.) に關しては Wertheim (A. 51, 289 (1844)), Semmler (Archiv d. Pharm. 230, 434 (1892)) 等によりて既に闡明せられたり。

余の研究によるに朝鮮産大蒜油は西洋ニンニク油と同様な硫化物を含有し大なる相違なし。即ち $C_6H_{12}S_2$, $C_6H_{10}S_2$, $C_6H_{10}S_3$ を主成分とす。然るに Semmler の見出せる $C_6H_{10}S_4$ は見出し得ず。尙 $C_6H_{10}S$ の少量一種の光澤ある針狀一長板狀の有機酸(融點 $76.5-77^\circ C$, 分子量 352.5) の少量を得たり。

實 驗 之 部

大蒜葱球より葱葉を分ち截肉器にて切截し、之を水蒸氣蒸溜し蒸溜液をエーテルにて振盪し、揮發油を溶解せしめエーテルを蒸溜分取すれば帶褐黃色透明なる揮發油を残留す。得量は葱球の大小及時期(乾燥の程度)によりて異なること下の如し。

1. 10月10日購入(葱球小) 葱球 30貫(葱葉 86.5kg) 揮發油 140g 0.125%
(葱球) 或は 0.162% (葱葉) $d_{15} = 1.0410$
2. 10月10日購入(葱球大) 葱球 33貫(葱葉 104.49kg) 揮發油 230g 0.186%
(葱球) 或は 0.22% (葱葉) $d_{15} = 1.0884$
3. 1月4日購入(葱球大) 葱球 34貫(葱葉 94.025kg) 揮發油 348g 0.273%
(葱球) 或は 0.37% (葱葉) $d_{15} = 1.0851$

平均得量 0.195% (葱球), 或は 0.251% (葱葉)

揮發油の性状 帶褐黃色透明なる液にして $d_{15} 1.041-1.0884$, $n_D^{12.2} 1.5795$. 燒くが如き味と大蒜特有の臭氣を有し其蒸氣は激しく目及鼻の粘膜を刺戟す。水に難溶なるも容易にエムルジョンをつくり得。アルコール, エーテル, クロロフォルム等一般有機溶媒に易溶なり。

C, H, S, を含有し N を含有せず。光學的非活性なり。(-4)°—(-10)° に 1 夜放置せるも僅微の浮游物を生ぜるのみにて結晶を析出せず。

數回割温蒸溜を行ひ下の如く分別せり。

1. ($d_{15} = 1.041$)	50-66°C (16mm)	5%
	66-69° (16mm)	37%
	79-81° (16mm)	23%
	112-122° (16mm)	13%
	120-150° (3-5mm)	4%
	殘 渣	20%
2. ($d_{15} = 1.0851$)	40-65°C (16mm)	2.5%
	65-72° (16mm)	4.3%
	80-83° (16mm)	3.9%
	110-120° (16mm)	19.5%
	110-150° (5-7mm)	12.3%
	殘 渣	21.7%

1 及 2 の同温度の溜液を合して更に蒸溜し最後に下の如き溜液を得たり。

1. 133-140°C $n_D^{11.4} 1.498-1.4985$
2. 66 - 69° (16mm) $d_{15} = 1.0232$ $n_D^{13.6} = 1.5490-1.5495$
3. 78 - 80° (16mm) $d_{15} = 1.0246$ $n_D^{12.6} = 1.5490$

4. 112-122° (16mm) $d_{15} = 1.0969$	$n_D^{13} = 1.5770$
5. 110-150° (5-7mm) $d_{15} = 1.109$	$n_D^{12.6} = 1.5835$
6. 120-150° (3-5mm) $d_{22} = 1.1869$	$n_D^{12.4} = 1.5970$

分 析

2. 物質 0.2485g $\text{CO}_2 = 0.4368\text{g}$ $\text{H}_2\text{O} = 0.1856\text{g}$	C% 47.94% H% 8.36%
„ 0.1306g „ 0.2317 g „ 0.093 g „	„ 48.38% „ 7.97%
„ 0.0964g BaSO_4 0.304 g	S% 43.3 %
„ 0.1032g „ 0.3264g	„ 43.4 %
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_2$	C% 48.58% H% 8.16%
	S% 43.26%
3. 物質 0.125 g $\text{CO}_2 = 0.2234\text{g}$ $\text{H}_2\text{O} = 0.077$ g	C% 48.74% H% 6.89%
„ 0.1655g „ 0.2959g „ 0.104 g „	„ 48.76% „ 7.03%
„ 0.1010g BaSO_4 0.3251g	S% 43.91%
„ 0.0856g „ 0.2739g	„ 43.95%
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2$	C% 49.25% H% 6.89%
	S% 43.86%
4. 物質 0.1011g $\text{CO}_2 = 0.1503\text{g}$ $\text{H}_2\text{O} = 0.0567\text{g}$	C% 40.54% H% 6.27%
„ 0.1183g BaSO_4 0.4615g	S% 53.58%
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_3$	C% 40.39% H% 5.71%
	S% 53.9 %
5. 物質 0.212 g $\text{CO}_2 = 0.3169\text{g}$ $\text{H}_2\text{O} = 0.1041\text{g}$	C% 40.76% H% 5.46%
6. „ 0.2059g „ 0.3155g „ 0.1070g „	„ 41.79% „ 5.78%
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_4$	C% 34.29% H% 4.80%

第1溜液は無色にして臭氣他硫化物より最も大蒜の惡臭に酷似せるものにして敢て元素分析を行はざりしも沸點及屈折率等は畧 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}$ のそれに一致するを以て $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}$ なる可しと推定する事を得べし (Beilstein: Handbuch d. org. Chem. 1, 441).

大蒜油中 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}$ の存在を最初唱へしは Wertheim (A. 51, 289) にして後 1892 年 Semmler は同氏の説を否定して Monosulfid の痕跡も含有せずとせり. 然るに余の成績によれば $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}$ は微量 (1% 内外) 乍ら尙存在を證し得べく寧ろ大蒜を截切する時發生する大蒜特有の臭氣は $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}$ なる Monosulfid に負ふこと大なるべしと信ず. 只だ量的微量なるに沸點低き爲證明を逸する虞あり. 第2, 第3及第4溜液は實驗式それぞれ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_2$, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2$, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_3$ に該當し Semmler が *Allium sativum* L. 中に見出せる硫化物と同一物なり. 即ち $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_2$ は Propylallyldisulfid ($\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$), $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2$ は Diallyldisulfid ($\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$), $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_3$ は Diallyl trisulfid ($\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$)₂ S_3 な

る可し。

第5及第6溜液は比重及屈折率著しく第4溜液(Trisulfid)より高きを以て或は $C_6H_{10}S_4$ の如きもの存在せざるやと思推し分析したるに分析の結果は豫想に反せり。即ち外觀褐色一暗褐色、比重及屈折率の高きは全く一部の炭化分解に起因するものなる可し。Semmler によれば $C_6H_{10}S_4$ は沸點 $120^\circ C$ (16mm) 以上にして蒸溜によりて分解すもあるもその他の性狀に關しては何等記載する處なし。之を以て見るに第5及第6溜液は正に $C_6H_{10}S_3$ の一部分分解せるものなる可く $C_6H_{10}S_4$ の見出には蒸溜以外の何等か他の分法によらざる可らず。尙相當研究の餘地ある可しと信ず。

尙参考の爲 Semmler の成績と余の成績とを比較し西洋ニンニクと朝鮮産大蒜とを比較對照するこゝ下の如し。

原 油(蒜油)	得 量		色	d_{15}	α_D	
Semmler	0.005-0.009%(全植物)		黄 色	1.049-1.057	inaktiv	
著 者	0.195% (葱 球)		帶褐黄色	1.041-1.0884	„	
$C_6H_{12}S_2$			$C_6H_{10}S_2$			
	得量(原油の%)	K_{P16}	d_{15}	得量(原油の%)	K_{P16}	d_{15}
Semmler	6%	66-69	1.0231	60%	79-81	1.0237
著 者	37%	66-69	1.0232	23%	79-81	1.0246
	4.3%	65-72		39%	80-83	
$C_6H_{10}S_3$						
	得量(原油の%)	K_{P16}	d_{15}			
Semmler	20%	110-122	1.0845			
著 者	13%	112-122	1.0969			
	19.5%	110-120				

上表によりて明なるが如く $C_6H_{12}S_2$ 及 $C_6H_{10}S_2$ にありては兩者よく一致するも $C_6H_{10}S_3$ にありては比重稍々高し。此事實は數回の蒸溜に於ても常に認めらる可く尙 $110-115^\circ$ の溜液に於て d_{15} 1.0896 を認めたり。尙原油の得量は朝鮮産著しく大なり。尙各硫化物の割合は葱球大なるものは畧歐洲産のもの一致するも葱球小なるものに於ては稍々異なるを見る。

各硫化物の性狀

各硫化物は黄色透明の液にして水に難溶なるも容易に乳化せしむることを得。アルコール、エーテル等一般有機溶媒には易溶なり。アルコール溶液はそれぞれ昇汞によりて白色、水に不溶の水銀鹽を沈澱す。同様に鹽化白金、鹽化金によりて黄色の沈澱を生ず。金屬ナトリウム又は亞鉛塵により脱硫せば無色の硫化物を作るこゝ Semmler の記載の如し。

Monosulfid の記載は文献上乏しきか或は記載なきため脱硫せるものにつき 2,3

の性質を附記すべし。

$C_6H_{10}S_2$ 10g に適量の金属ナトリウムを加へ油浴中にて $100^\circ C$ 内外にて数時間加熱し、蒸溜せば 5.5g (70.5%) の無色の揮発油を得。 $d_{15}^{20} 0.89914$, $D_4^{20} 0.8876$, $K_{p700} 133-136^\circ C$ (山口氏法本誌大正7年 252) $n_D^{15} 1.4975$ 。之を $C_6H_{10}S$ (Beilstein: Handbuch d. org. Chemie 1. 441) と比較するに比重及屈折率はよく一致し沸点 (Beilstein $138.6^\circ C$) 少々低きも $C_6H_{10}S_2 \rightarrow C_6H_{10}S$ なること想像に難からず。同様に $C_6H_{12}S_2$ を脱硫して無色透明の悪臭ある動搖性の揮発油を得たり。 $K_{p700} 110-115^\circ C$, $d_{15}^{20} 0.8990$, $n_D^{15} 1.50$ 。本化合物は未だ文献に現れざるを以て比較對照し能はざるも $C_6H_{12}S$ なるべしと信ず。

褐色—暗褐色の第 5.6 溜液は室温に放置せるに長板狀—針狀結晶の少量を析出せり。アルカリに可溶にして酸に不溶なるを以てアルカリと共に褐色液を振盪しアルカリ液を分別し酸にて沈澱しこの操作を反復すれば遂に融點 $76.5-77^\circ C$ の無色の光輝ある針狀—長板狀結晶を得たり。滴定により酸度を測定し分子量を計算せるに 352.5 となれり。

$$\text{物質 } 0.0423g \quad N_{/10} \text{ NaOH } 1.20 \text{ cc} \quad M = 352.5 \quad \left(\begin{array}{l} M = \frac{20000 \cdot y}{Z} \quad y = \text{物質質量} \\ Z = N_{/20} \text{ アルカリ cc} \end{array} \right)$$

材料少量なりし爲元素分析を行ふこと能はざりし事を遺憾す。

本研究は古城梅溪氏の奨學資金による。又研究の一部は東大農學部鈴木梅太郎先生の室にて行へるものにして兩氏に敬意を表し又片山崑氏、黒澤理學士には有益なる助言を賜りしことを謝す。

アルザニール酸のアチール 誘導體に就て (第二報)

T. Ukai, T. Hasegawa u. M. Hashimoto: Ueber die
Acylderivate der Arsanilsäure II.

藥學士 鵜飼 貞二
長谷川 辰藏
橋本 勝

著者等はアトキシールに熱時にアスピリンを作用せしめてアセチールサリチールアルザニール酸 Acetylsalicylarsanilsäure (I) を得むとしたりアスピリンの分解によりその目的を達せざりし事を第一報に於て報告せり。¹⁾ その後アスピリンを五鹽化磷にて處理して得たるアセチールサリチール酸クロリッドを重碳酸曹達の