トリメチルアムモニウムヨデッド。

ノル- α - ψ -エフェドリンにアルカリの存在に於て過割のヨードメチルを作用して得たるものは酒精又は水より斜方系柱状晶を結び 216-216.5° に熔融す。麻黄より分離せる α - ψ -エフェドリンをヨードメチル及びアルカリにて處理し同じく融點 216-216.5° の α - ψ -エフェドリンジメチルアムモニウムヨデッドを得たり。此の兩物質を混融するも融點の降下を認めず。

比旋光度。物質 0.2746g を水溶液として總量 8.2703g.

$$[\alpha]_D^{20} = + 1.23^{\circ} \times 100 / 1 \times 3.3203 \times 1.0107 = + 36.65^{\circ}$$

(昭和 3 年 5 月 19 日)

		[訂	正]		
		頁	行目	誤	正
本誌 540 號(昭和 2 年)歐文欄		22	3	N% 8.41	N% 8.48
		23	3及7	N- <i>p</i> -Nitrobenzoat	<i>p</i> -Nitrobenzoat
邦 文 欄		105	10	+49.43°	+49.45°
		106	下より10	エフェドリ ンに轉移	ψ -エフェドリ ンに轉移
		110	9 行目の 次行に	4. <i>dL</i> - ψ -Ephedrin を加ふ、	
		111	1	5. <i>L</i> - ψ -Ephedrin に訂正	
		113	10	213°	221.5°
		„	下より10	132°	182°
		114	7	S% 7.83	S% 8.01
		„	10	190°	199°
		„	12	全複鹽	*金複鹽
		115	6	N ₂ 12.7cc	N ₂ 12.9cc
	115	8	H% 7.63	H% 7.54	
	„	最下行	113°	118°	
	116	2	以下五つの行全部を削除し、代ふるに次の如くす。 第一の溜分はメチル化第三級鹽基及びメチル化せられざる第一級鹽基の混合物なり。		
	118	22	1.377%	1.3677%	
	„	下より 3	N- <i>p</i> -Nitrobenzol	N- <i>p</i> -Nitrobenzoyl	
	120	1	凡て <i>dL</i> -Ephedrin	凡て <i>dL</i> - ψ -Ephedrin	

山茶(つばき) サポニンに就て

青 山 新 次 郎

S. Aoyama: Ueber das Saponin der *Chamellia japonica* L.

山茶(*Camellia japonica*, L.)サポニンに就ては已に勝山・北村氏等¹⁾の研究あり。

然るに最近松山氏³⁾は抽出方法其他に就きて改良し其結果を報告したり。氏の研究によれば山茶絞粕を80%アルコールにて抽出濃厚としこれにエーテル及稀醋酸を加へて析出する沈澱を石油エーテルアセトン等にて洗滌し、更に同一方法を反覆して精製し無色、柱狀のサポニン $C_{50}H_{80}O_{21}$ (融點208-209°) を得たり。これを酸にて加水分解して無晶形(球狀體)のサボゲニン $C_{30}H_{48}O_5$ (融點 191-194°) を得、糖成分としては諸液のオルチン及ビアル氏反應を呈し融點 158° のフェニールオサザンを得たることよりしてアラビノーゼなりとし、サポニンの分解式を次の如く推定したり。

又サボゲニンをアセチル化してトリアセチルサボゲニン $C_{30}H_{48}O_5(CH_3-CO)_3$ (融點 162-163° 球狀體) を得たり。

著者は山茶油を自製したる關係上絞粕を多量に得たるにより本研究を行ひ 少しく異なりたる結果を得たるによりここにこれを報告す。

原料たるつばきの實は東京府下大島より得たり。

先づサポニンの抽出方法として松山氏によりて行ひたるも粗製サポニンの濾過困難にして且これを精製するに常に多數の反覆精製を必要とせるが故に酸性白土を用ひて一旦これに吸着乾燥せしめ次に80%アルコールより抽出して後は松山氏の如く操作し容易に灰分なき純品となすことを得たり。微細の無色の柱狀晶にして分解點 207-208°、結晶水を含み $C_{57}H_{94}O_{33} + 6H_2O$ に相當し、比旋光度は2.2dmの管にて +37.1° なり。(松山氏は旋光性なしとせるも1dmの管にては測定し難く管長を長くして初めてよく測定し得たり)。

東京衛生試験所藥理室伊東醫學士の調査によるときは山茶サポニンを80%アルコール溶液となしたるものは山羊の31%血球液に對し 37° に於て24時間にて20萬倍、2時間にて2萬倍迄溶血作用を呈し、又アラビアゴムにて乳劑とし廿日鼠の皮下に注射するに體重 1g に付き 0.2mg 以上にて2時間以内に斃死したりと云ふ。

サポニンを滴定法によりて分子量を測定したるに常溫に於ては平均一鹽基性酸として1113を示し計算量1366と一致せず。然るに更にアルカリと煮沸するに少量のアルカリを消費し、其平均は二鹽基性酸として1366を示し計算數とよく一致す。今これを通常の二鹽基性酸とする時は常溫に於て凡て中和せられざるべからず。然るに常溫と溫時とのアルカリの消費量は常溫の方常に多く且毎回の定量結果一致せず。これによりて見るに正常の-COOHの1個存在することは疑なきも他の1個の酸性を示すものは他の何等かの原因によりて-COOHに非るものが常溫に於ては不充分なる酸性を呈し溫時に於て完全に酸性を呈するには非るか。この點は今後の研究に保留す。

サボニンの加水分解は5時間に於て行ひ、アセトンと水とにより分割沈澱せしめてよき結果を得たり。サボニンは無色結晶性の粉末にして $194-197^{\circ}$ にて分解し $C_{29}H_{44}O_5$ に相當し、水に不溶、アセトン、アルコール等に易溶にして常溫に於てはアルカリを消費せず、溫時に於て初めてアルカリを消費しラクトン1個を含むものとして計算するときは略計算と一致す。然るにサボニン中には遊離の $-COOH$ を有するによりて考ふるにサボゲニン中にてラクトンを形成する水酸基はサボニン中にては糖と結合して存在し遊離の状態にて酸基を有するには非るか。

サボゲニンをアセチル化するときはトリアセチルサボゲニン $C_{29}H_{41}O_5$ (CH_3-CO)₃ (融點 $165-174^{\circ}$) を生じ、ピリジン溶液にてベンツォイル化するに結晶體として得られず、これを直にアセチル化してデベンツォイルモノアセチルサボゲニン $C_{29}H_{41}O_5(CH_3-CO)(C_6H_5-CO)_2$ (融點 $150-165^{\circ}$) を得たり。この關係は朝比奈博士³⁾ がサクラネチンに於て説明せられたるが如くなるべく、3個のOの中2個は常に $-OH$ の形を取り他の1個は無水醋酸に對しては水酸基、ピリジン溶液中ベンツォイルクロリドに對してはケトンの形をなすものなるべし。村山博士⁴⁾ もかくの如き例をバナックスサボゲニンに於て經驗せられたり。

又山茶サボゲニンは容易にオキシム(分解點 $175-197^{\circ}$) を與ふるに反し、セミカルバツォン(分解點 $214-218^{\circ}$) は常壓にては生成不充分にして加壓下にて初めて完全に反應したり。即幾分ケトンとしての性質に弱き所あり。本サボゲニン中の1個のOがケトエノールタウトメリーをなすことは上述の如く確實なるも天然にはケトンとして存在し且つ他の何等かの構造上の原因(エノールとタウトメリーをなすことも一因ならんか)によりて弱きケトンの性質を有するものならん。

かくする時はサボゲニン中のO5個の中2個は水酸基、1個はケトンなるにより他の2個のOはラクトンとして存在するとして最もよく説明し得べし。

次にフェニールヒドラチンと取扱ひたるにセミカルバツォンの時の如く常壓にては充分に反應せず、しかも大體に於てフェニールヒドラツォンと認むべきものを得てオサゾーンは得られざりき。従つてケトンと水酸基とは隣接せずして存在すべし。

サボゲニンは酸によりて壘積する性質あり。サボニンを長く加水分解して得たるサボゲニンは2分子壘積したるものにして無晶形なり。

次にサボゲニンを熱時アルカリ性にて $KMnO_4$ にて酸化したるに極めて微量の揮發酸を得てこのものの銀鹽中の銀含量及石灰鹽中の水分定量等によりて主としてイソ及正酪酸よりなるならんとし、又不揮發性の部分よりクロロフォルムにて抽出して得たるものをクロロフォルム、石油エーテル、ベンツォール等にて精製し $C_{18}H_{36}O_2(COOH)_2$ に相當する酸を得たり。分解點 140° にして $C_n H_{2n-2} O_4$ の一般式に相當し恐らくはヂオキシヂカルボン酸ならん。

サポニンを長時間(40 時間)加水分解したるに糖液はビアル反應なくアラビノーゼの存在せざることを示す。又メチルペントーゼの反應なきによりて此ものの比旋光度を測定したるに $[\alpha]_D^{25} + 53.54^\circ$ にして殆葡萄糖のそれと一致し、且フェニールオサズーンは N 定量及標本(メルク製葡萄糖より自製)との混融試験によりて葡萄糖なることを確定したり。

故に山茶サポニン中に葡萄糖の存在は確實なり。然るに松山氏は糖の部分よりアラビノーゼのみを證明したるを見れば葡萄糖の外にアラビノーゼの存在を想像するに難からず或はアラビノーゼの酸に對する分解度の速きため長時間の加水分解にて全部分解せられたるに非ずやと考へ5時間にて行ひたり。この時に得たる糖液は明かにビアル反應を呈しアラビノーゼの存在を示す。然るに此際にも多量に證明せられたるは葡萄糖にして辛ふじて少量のアラビノーゼフェニールオサズーンと認むべきものを抽出し得、これを標本(アラビノーゼより自製)と混融してアラビノーゼなることを確めたるも其融點は低く $135-147^\circ$ にしてこれを純粹に取出すこと能はざりき。これは葡萄糖と共存するために非ずやと考へたるにより次にはビール酵母を用ひて葡萄糖を醗酵し去り、アラビノーゼのみを純粹に取り出さんとしたるも目的を達せず、即5時間の如き短時間の加水分解によりて得たる糖液中にさへ存在するアラビノーゼの量は極めて少量なることを示し或はサポニン中夾雜分として存在するに非るかの感あり。

然るにサポニン其物のビアル反應は極めて顯著にして到底夾雜物とは考へ得られざるにより、これを大島・近藤氏法⁵⁾によりてサポニン中のアラビノーゼをフルフロールフロログルチッドとして定量したるに明かに2分子のアラビノーゼを分子化合體の形に於て含有することを確めたり。

又グリクロン酸を α -ブROOM フェニールオサズーンの Ba 鹽として證明せんとしたるも陰性に終れり。従つてグリクロン酸は存在せざるものの如し。

以上の結果によりて考ふるにサポニン中のアラビノーゼはサポゲニンとエーテルとなりて結合せず分子化合物として存在し其ために酸によりて直に分解せられてフルフロールとなり糖液濃縮中に揮散したためにアラビノーゼを多量に證明し能はざりしものなるべく、サポニンの組成を $C_{47}H_{74}O_{20} \cdot 2C_5H_{10}O_5$ とする時はアラビノーゼの定量結果(實驗 23.39% 計算 23.84%)とよく一致するを認め且又サポニンの元素分析(實驗 C 54.12% H 7.66% 計算 C 54.34% H 7.53%)ともよく一致するを認めたり。

従つて山茶サポニンの加水分解式は次の如くなるべし。

本研究に際し厚教を得たる 西崎博士、村山博士、終始熱心なる助力を得たる 森田一貫君及御厚意を得たる 衣笠學士、伊東學士に對して厚き感謝の意を表す。

實 験 の 部

サポニンの製造

山茶油製造後の絞粕 1Kg に炭酸石灰 5セを加へ 80% アルコホル 5L にて温浸すること 1 時間更に残渣は 80% アルコホルより 3 回温浸し、全浸液を減壓にて濃縮しアルコホル分の溜出せざるに至り多量の水を加へ更に酸性白土 2Kg を加へて混攪静置したる後濾過水洗し乾燥す。この乾燥白土 1Kg を 80% アルコホル 4L にて温浸すること 3-4 回の後全浸液を減壓にて濃縮し多量のエーテルを加へ放置する時はサポニンは類白色の粉末となり、エーテルと水との中間に浮遊するを以て下層の水液を流下せしめサポニンを濾集し初めエーテル次にアセトンにて洗滌す。得量 13g, 分解點 215-220° なり。この粗製サポニンは 80% アルコホルに溶解し精製骨炭にて脱色したる後濾液を前回の如く處理して精製すること數回にして分解點 204-206° の無色の柱狀晶となる。無水物の分解點は 207-208° にして絶対に灰分を有せず、粉末は鼻孔を刺戟しエーテル、ベンツォール、石油エーテル、アセトン、クロロフォルムに不溶、純アルコホルに難溶、80% アルコホルに比較的よく溶解す。アルカリに容易に溶解し振盪するときは強く泡沫を出す。濃硫酸に溶解して黄色、橙黄色、赤色となり、無水醋酸と硫酸とにて薔薇紅色、紫堇色、暗色となり、鹽酸とフロログルチンとにて常溫にては反應なきも熱する時は血紅色、褐赤色となる。ビアル氏試薬と加熱するに著明の青綠色を呈し明かにアラビノーゼの存在を示す。

比旋光度は次の如し。

物質 0.4298g 80% アルコホル溶液の全重量 43.0966g 比重 0.8534
管長 2.2dm $\alpha_D^{25} + 0.694^\circ$ 即 $[\alpha]_D^{25} + 37.1^\circ$

諸分析の結果は次の如し。

結晶水、次の 2 種のものを得たり。100° に減壓乾燥せり。

硫酸上に乾燥したるもの。	物質 0.1330g	減失量 0.0088g	H ₂ O 6.62%
計算 C ₅₇ H ₉₄ O ₃₀ ·5H ₂ O			6.68%
空氣中に乾燥したるもの。	物質 0.1308g	減失量 0.0102g	H ₂ O 7.80%
	0.2352g	0.0177g	7.53%
	平均		7.67%
計算 C ₅₄ H ₉₄ O ₃₀ ·6H ₂ O			7.91%

含水物の元素分析

物質 0.0632g	CO ₂ 0.1164g	H ₂ O 0.0451g	C 50.23%	H 7.99%
計算 C ₅₇ H ₉₄ O ₃₀ ·6H ₂ O			50.04%	7.82%

分子量測定 (滴定法)

1. 物質 0.1000g 1/10-KOH 0.960 cc M.G.(一鹽基性酸として) 1042

2.	„	0.0305g	„	0.750 „	„	1073
3.	„	0.1264g	„	1.100 „	„	1149
4.	„	0.1584g	„	1.330 „	„	1190
平均						1113

更に同一試料につき過剰の酒精製 $\frac{1}{10}$ -KOH を加へ 30 分間水浴上に加熱し冷後 $\frac{1}{10}$ -HCl にて滴定したるに 全消費量 (即常温時の消費量も加算す) 及二鹽基性酸としての分子量は次の如し。

1. 物質	0.1000g	$\frac{1}{10}$ -KOH	1.714 cc	M.G.	1167
2. „	0.0805g	„	1.450 „	„	1110
3. „	0.1264g	„	1.560 „	„	1620
4. „	0.1584g	„	2.020 „	„	1568
平均					1366
計算 $C_{57}H_{91}O_{30} \cdot 6H_2O$					1366.9

元素分析. 100° に減壓乾燥したり。

物質	0.0337g	CO ₂	0.0761g	H ₂ O	0.0266g	C	53.63%	H	7.69%
„	0.0532 „	„	0.1067 „	„	0.0366 „	„	54.69 „	„	7.70 „
„	0.0236 „	„	0.0464 „	„	0.0165 „	„	53.50 „	„	7.82 „
„	0.0727 „	„	0.1430 „	„	0.0472 „	„	53.64 „	„	7.26 „
„	0.0632 „	„	0.1164 „	„	0.0423 „	„	54.36 „	„	7.48 „
„	0.0743 „	„	0.1485 „	„	0.0513 „	„	54.50 „	„	7.70 „
„	0.0606 „	„	0.1211 „	„	0.0430 „	„	54.50 „	„	7.94 „
平均							54.12 „	„	7.66 „
計算 $C_{57}H_{91}O_{30}$							54.34 „	„	7.53 „

サポニンの加水分解

サポニンの製造. サポニン 10g を 4% 鹽酸含有の 40% アルコホルにとかし水浴上に 5 時間強く熱して分解せしめ冷後析出せる粗製サポゲニンを取る. 得量 5.5g.

この粗製サポゲニン 9.7g をアセトンにとかし骨炭を加へて脱色し濾液は大部分のアセトンを去り残渣に水を加へて次の如く分割沈澱せり。

1. 2.7g 水を加へて析出する油狀物質を素焼版上に搓捏するに顯微鏡下にて結晶性粉末となる. 145° にて軟化し $180-194^\circ$ にて分解す。

2. 2.1g 1 の母液に水を加へ同様にして結晶性粉末となる. 110° にて放水し後 $160-170^\circ$ にて分解す (乾燥したるものは $160-170-177^\circ$)。

3. 1.1g 2 の母液に多量の水を加へて長時間放置せり. 結晶性粉末と球狀體との混合物. 100° にて放水し $180-193^\circ$ にて分解す (乾燥物は $176-193^\circ$)。

4. 3 の母液を水浴上に低温にて乾涸せり. 主として球狀體よりなる. 分解點 $100-196^\circ$

1 の部分を更にアセトンと骨炭にて精製しこれを水によりて再び4部分に分割せり。

1) 結晶性粉末 0.3g 168° にて軟化し 170-207° にて分解す。

2) „ 0.5g 160° にて軟化し 170-196° にて分解す。

3) „ 1.3g 110° にて放水し 185-196° にて分解す。

4) 3 の母液を乾涸す 0.1g, 主として結晶性粉末なるも球狀體をも含む。100° にて放水し 180-194° にて分解す。

2) の部分を更に同様にしたるに殆ど分解點は一定せり。

a) 結晶性粉末 0.3g 160° にて軟化し 170-197° にて分解す。

b) „ 0.1g 分解點 100-170-194°

c) b の母液

a) を更にアセトンと水にて精製し純粹なるサボゲニンを得たり。100° に減壓乾燥したるものは 160° にて軟化し 194-197° にて分解する結晶性粉末なり。

元素分析 (乾燥物)

物質	0.0269g	CO ₂	0.0721g	H ₂ O	0.0236g	C	73.10%	H	9.82%
„	0.0378 „	„	0.1018 „	„	0.0293 „	„	73.44 „	„	8.69 „
平均						„	73.27 „	„	9.25 „
計算	C ₂₉ H ₄₄ O ₅					„	73.67 „	„	9.39 „

分子量(ラスト法)

物質	0.0123g	樟腦	0.0976g	融點降下	10.7°	M.G.	471.1
計算	C ₂₉ H ₄₄ O ₅					„	472.4

サボゲニンの性質。分解點 194-197°, 無色の結晶性粉末にして水に溶解せず, エーテルには稍溶解し, 石油エーテル, ベンツォールには不溶, クロロフォルム, アセトン, アルコホルに非常に可溶にしてこれより再結晶することは困難なるも水を加ふる時は油狀となりて析出し, これを素焼板上に搓捏して結晶性粉末とすることを得。苛性カリ及炭酸曹達溶液に溶解せず, アルコホル溶液に炭酸曹達溶液を加へ熱するときは溶解するも冷後又は水を加ふる時は直に沈澱を析出し來る。又多量の強苛性カリ液には溶解するも水を加ふる時は直に析出し來る。又アルコホル溶液は過クロール鐵液によりて反應なく, ビアル反應を呈せず, 濃硫酸とワニリンによりて赤色, 靑堇色となり, 濃硫酸に溶解して橙黃色より深赤色となり, 無水醋酸と硫酸によりて薔薇紅色, 紫堇色, 靑色となり, 又アルコホル溶液は水銀の存在に於てマグネシウムと鹽酸にて呈色せず。

サボゲニンは常溫に於てはアルカリを消費せず 80% アルコホル溶液中にて苛性カリ液と煮沸するにカリ液を消費すること次の如し。(檢體は 1) を用ひたり。

物質	0.0978g	$\frac{1}{10}$ -KOH	1.76c.c	V-Z.	100.9
----	---------	---------------------	---------	------	-------

之をラクトン1個あるものとして考ふるときは $C_{23}H_{44}O_3 \leftarrow \begin{smallmatrix} CO \\ O \end{smallmatrix}$ V-Z 118.8 となり稍近似したる數を與ふ。

純アルコール溶液の比旋光度は次の如し。

物質 0.5027g をアルコールにとかし 25cc とす。管長 2.2dm $\alpha_D^{25} + 0.398^\circ$ 即 $[\alpha]_D^{25} + 9^\circ$

3 の部分に析出したるものは分析の結果サポニンとの混合物なり。

物質 0.0673g CO_2 0.1603g H_2O 0.0513g C 64.95% H 8.53%

次に 40 時間の如く長く加水分解したるに サボゲニンは球狀體のみより成り且 2 分子疊積し分解點も $225-230^\circ$ (乾燥物)となる。

分子量(ラスト法)

物質 0.0341g 樟腦 0.2409g 融點降下 6.0° g M.G. 943.7
計算 $(C_{29}H_{44}O_5)_2$ 944.7

アセチールサボゲニン。サボゲニン 2g を無水醋酸 10g 無水醋酸曹達 2g と軽く煮沸し 3 時間後水を加へて放置し析出せる沈澱を濾別す。粗アセチールサボゲニン 2.5g。これをアセトンに溶解し骨炭にて精製したる後サボゲニンの如く水を加へて 3 部分に分割し更に第一の部分(1.5g)を同様に分割し無水物は 130° にて軟化し $165-174^\circ$ にて少しく分解しつつ熔融する無色の結晶性粉末 1g を得たり。このものは次の分析によりてトリアセチールサボゲニンなり。

元素分析

無水物	物質 0.0684g	CO_2 0.1742g	H_2O 0.0529g	C 69.47%	H 8.66%
	„ 0.0794 „	„ 0.2031 „	„ 0.0592 „	„ 69.76 „	„ 8.34 „
平均				„ 69.62 „	„ 8.50 „
計算	$C_{29}H_{41}O_5(CH_3-CO)_3$			„ 70.18 „	„ 8.42 „
含水物	物質 0.0728g	CO_2 0.1826g	H_2O 0.0578g	C 68.41%	H 8.89%
	計算 $C_{35}H_{50}O_8 \cdot 1/2 H_2O$			„ 68.13 „	„ 8.34 „

結晶水 100° に減壓乾燥せり。

物質 0.0799g 減失量 0.0015g H_2O 1.87%
計算 $C_{35}H_{50}O_8 \cdot 1/2 H_2O$ „ 1.46 „

分子量(ラスト法)

物質 0.0110g 樟腦 0.1000g 融點降下 7.83° M.G. 561.9
計算 $C_{35}H_{50}O_8$ „ 598.4

アセチールベンツォイルサボゲニン。サボゲニン 1g をビリジン 1.6g、クロロフォルム 4cc に溶解し氷冷しつつこれにベンツォイルクロリド 2.9g を 1cc のクロロフォルムにとかしたるものを加へ後室溫に 1 夜間放置し、氷水を加へて分解しエーテルに取りエーテルは炭酸カリを加へてよく振盪し次に稀硫酸にて充分に振盪洗滌し更に水洗したる後少量の不溶分を濾別しエーテル溶液はエーテルを溜去する

に得たるものは Syrup にして固結せず。よりてこのものを直に無水醋酸 10g と無水醋酸曹達 2g と軽く 3 時間煮沸し後水を加へて放置し析出せる樹脂様の物質をアセトンに溶解し骨炭にて精製しアセトンを去り水を加へ析出せる油状の物質を素焼板上に搓捏し結晶性粉末 0.6g を得たり。更に 1 回同様に精製し 100° にて減壓乾燥したるものは 130° にて軟化し 150-165° にて熔融し分析数はデベンツォイルモノアセチールサボゲニンに略一致せり。

物質	0.0560g	CO ₂	0.1931g	H ₂ O	0.0392g	C	74.32%	H	7.83%
„	0.0421 „	„	0.1142 „	„	0.0274 „	„	73.98 „	„	7.28 „
平均						„	74.15 „	„	7.55 „
計算						„	74.75 „	„	7.53 „

サボゲニンのセミカルバツォン。サボゲニン 1g に鹽酸セミカルバチッド 1g, 醋酸曹達 1g, アルコホル 15cc を加へ 1 時間水浴上に煮沸し更に常溫に密栓して 1 日間放置したる後アルコホルを去り水を加へて析出したる物質をアセトンにとかし骨炭にて精製後アセトンを去り水を加へ析出せる油状の物質を素焼板上にて粉末とし更に數回同様にして精製したるものにつきて N を定量したるに計算量の約半量に相當しカルボニル基の存在を想像せしむ。

N の定量(乾燥品)

物質	0.1173g	N	4.1c.c	24°	761mm.	N	3.91%
計算	C ₂₉ H ₄₄ O ₄ =N.NH-CO-NH ₂					„	7.94 „

故に更にこれを加壓下に反應せしめたり。即ゲニン 1g をアルコホル 10cc にとかしこれに鹽酸セミカルバチッド 2g, 醋酸曹達 2g を加へ熔閉管中 120° に 2 時間加熱したる後アルコホルを去り水を加へて析出したる沈澱に先づアルコホルを加へ此際傍生せるヒドラツォヂカルボンアミド Hydrazodicarbonamid を不溶性物質として濾別し、アルコホル溶液を骨炭にて精製しアルコホルを去り水を加へて析出せしめ、更に少量のアルコホルに溶解して濾過し(此際不溶物質は殆なし)て同様に行ふこと數回の後 0.5g の結晶性粉末を得たり。100° に減壓乾燥したるものは 195° より軟化し 214-218° にて分解す。其分析数はモノセミカルバツォンに一致す。

物質	0.0531g	CO ₂	0.1320g	H ₂ O	0.0460g	C	67.80%	H	9.69%
計算	C ₂₅ H ₄₄ O ₄ =N.NH-CO-NH ₂					„	68.00 „	„	8.95 „
物質	0.1086g	N	7.8cc	22°	757.2mm	N	8.07 „		
計算						„	7.94 „		

サボゲニンのオキシム。オキシムは常壓にて容易に生成したり。即サボゲニン 1g をアルコホル 15cc にとかし鹽酸ヒドロオキシルアミン 1g 醋酸曹達 1g と 1 時間煮沸し尙 1 日間室溫に放置したる後アルコホルを去り水を加へ得たるものを數

同アセトンと水とより精製したり。無水物の分解點は 175-197°.

物質	0.1221 g	N	3.2cc 764mm 20°	N	3.00%
„	0.1028 „	„	2.1cc 767mm 14°	„	2.41 „
平均				„	2.71 „
計算	$C_{29}H_{44}O_4=N \cdot OH$			„	2.87 „

サボゲニンのフェニールヒドラゾン。サボゲニン 1g 水 15cc の混液にアルコールを加へ熱して溶解せしめこれに鹽酸フェニールヒドラチン 2g 醋酸曹達 3g を加へ水浴上に 3 時間加熱し直に濃縮し初めに析出する樹脂様物質を去り母液に水を加へて析出する沈澱(1g)をアセトンにとかし少量の不溶分を去り骨炭にて精製しアセトンを去り水を加へて析出せしめ更に數回同様に處理して約 0.2g の類黄色の結晶性粉末を得たり。乾燥したるものは 126° にて軟化し 170° にて分解す。このものの分析數は少しくフェニールヒドラゾンに不足すれどもセミカルバツォンの時の如く常壓にて反應充分ならざるものなるべし。

物質	0.0782g	N	2.7cc 28° 761.4mm	N	3.86%
計算	$C_{29}H_{44}O_4=N \cdot NH \cdot C_6H_5$			„	4.98%

糖 の 檢 索

葡萄糖の證明。サボニン 7g を 4% H_2SO_4 含有の 40% アルコホルに 40 時間加熱して分解し多量の水を加へて放置し析出したるサボゲニンを濾別し濾液は $BaCO_3$ にて中和し減壓にて乾涸しアルコールを加へて溫浸し不溶分を去り可溶分には更にバリット水を加へて完全に中和して乾涸し再びアルコールにて溫浸しアルコールを去り更に 1 回アルコールにて溫浸して Syrup 2.8g を得たり。此ものは殆どビアル反應なく又アセトンと發烟鹽酸によりて生成したる紅色は直に消失しメチルベントローゼの存在せざる事を示す。

比旋光度 12.72% の水溶液 (比重 1.041) は 1dm 管にて $\alpha_D^{25} + 7.09^\circ$ 即

$[\alpha]_D^{25} + 53.54^\circ$ なり。この數は葡萄糖のそれに殆一致す。

フェニールオサゾン。Syrup 7g を水にとかし鹽酸フェニールヒドラチン 10g 醋酸曹達 10g を加へ水浴上に 2 時間加熱し冷後得たる沈澱を初めアセトンにて速かに洗ひ次に多量のアルコールにて洗ひ更に熱アルコールより再結晶したるに 199-201° にて分解する黄色の結晶を得たり。このものを葡萄糖(メルク製)のフェニールオサゾン(分解點 190-198°)と混融するに 190-200° にて分解し葡萄糖のオサゾンなり。試みに N を定量したるによく一致せり。

物質	0.1047g	N	13.9cc 769mm 16°	N	15.37%
計算	$C_{18}H_{25}O_4N_4$			„	15.64 „

初めに $BaCO_3$ にて中和したる後乾涸しアルコールにて溫浸したる不溶分は朝比奈博士の方法⁹⁾によりてグリクロン酸バリウム- α -ブROOM フェニールオサゾ

ンの製造を試みたるに陰性に終れり。恐らくはグリクロン酸は存在せざるならん。

アラビノーゼの證明。次に粗フェニールオサゾーンをアセトンにて洗ひたる際に得たるアセトン可溶分をアルコールにとかし骨炭にて精製し更に水を加へて3部分に分割したるに1,2に析出する部分は葡萄糖のオサゾーンなるも最後に析出せるものは50%アルコールより再結晶するに100-150°,次には110-138°となり葡萄糖の外に他の種類特にアラビノーゼの存在を思はしむるも證確すること能はず。

故に次には軽く分解したり。即時間を5時間とし得たるアルコール可溶性のSyrupよりフェニールオサゾーンを製し冷後得たる全オサゾーンを水と水浴上に熱したるに不溶性の部分はアルコールより精製の結果分解點188-191°を示し標本と混融の結果葡萄糖なる事を知る。溫湯に溶解したる部分は乾涸しアルコールと骨炭にて精製し更に50%アルコール、エーテル等にて精製したるに135-147°にて熔融する物質を得たり。試みにこのものを純粹なるアラビノーゼのフェニールオサゾーン(融點150-158°)と混融するに140-156°にて分解し先づ不純なるアラビノーゼオサゾーンなる事を知る。然るに得量は極めて少なくサポゲンin 10gより僅かに1回の混融量のみなり。

醱酵法によるアラビノーゼの證明。故に更に之を確證せんとしビール酵母を用ひて葡萄糖を醱酵せしめたる後純粹にアラビノーゼを取り出さんことを試みたり。

即サポゲンin 10gを硫酸にて加水分解したる糖液の蒸發殘渣を90%アルコールにて溫浸し再び同様に處理し可溶部を水50ccにとかし1時間煮沸滅菌し冷後新鮮なるビール酵母(濾過洗滌し洗液がビアル反應を呈せざるに到りて壓搾して水分を去りたるもの)1gを加へ35°に於て10時間放置し又不溶性の部分(少量なり)を水にとかし同様にし對照として葡萄糖(メルク)1gを水50ccにとかし滅菌したるもの及水50ccのみを滅菌したるものにつき同様に處理して比較したり。

葡萄糖液。初め盛に炭酸を發生し10時間放置後の液はフェーリング氏液を還元せず、僅微のビアル反應を呈す。

アルコール可溶部。同様に炭酸を發生し10時間後の液はフェーリング氏液を還元し、ビアル反應は著明なり。

アルコール不溶部。極めて少しく炭酸を發生せり。

水。炭酸を發生せずフェーリング氏液を還元せず、ビアル反應なし。

アルコール可溶部の醱酵液は濾過して2分しフェニールオサゾーン及p-ブロームフェニールオサゾーンを製したり。即水溶液に鹽酸フェニールヒドラチン3g醋酸普達4gを加へ水浴上に加熱し得たるオサゾーンをアルコールにて溫浸抽出し

骨炭にて精製後エーテル、アセトン、50% アルコホル等にて精製し橙黄色の物質少量を得たり。130-145° にて熔融す。得量僅少にして更に精製することを得ざるにより標本(アラビノーゼオサゾーン融點 150-158°)と混融したるに 150-152° にて熔融しアラビノーゼなることは疑なきも純品を得る能はざりき。

他の半量の水溶液は 4g の *p*-ブROOMフェニールヒドラチンを加へ煮沸して濾過し濾液を醋酸酸性とし 30 分間煮沸し生成したるオサゾーンを冷後濾取しこれをアルコホルにて温浸して不溶分を去り、可溶分は更に水洗し再三アルコホルより再結晶し融點 160-165° の橙黄色の物質を得たり。得量僅少にしてこれ以上精製し得ざりしも恐らくはアラビノーゼの *p*-ブROOMフェニールオサゾーンならん。

アルコホル不溶分よりフェニールオサゾーンを製しアルコホルより再結晶したるも樹脂状にして精製品を得ず。

以上の如く醗酵法によりても充分に精製し得るだけの得量なし。即分解糖液中に存在するアラビノーゼの量は極めて少量なりと考へらる。然るにサポニン中のビアル反應は極めて著明にしてかくの如く少量なりとは考へられざるにより大島、近藤氏法によりて直接サポニン中のアラビノーゼを定量したり。

サポニン中アラビノーゼの定量。先づ純アラビノーゼを試料とし大島、近藤氏法により數回盲驗を行ひ大體に於て近似數を與ふる事を認めたる後サポニンにつきて定量せり。即サポニンを 250cc の枝付コルベンに取り比重 1.06 の鹽酸 100cc を加へ 180° に熱して分解しつつ蒸溜し 30cc を溜出する毎に鹽酸 30cc を加へ 10 分間 30cc の速度にて 60cc を蒸溜し、其 100cc を同様にして再溜し溜出液 400cc にフロログルチンの鹽酸溶液を加へ靜置し得たる沈澱(この沈澱は綠黑色を呈し明かにフルフロールフロログルチッドのみより成りアラビノーゼのみを含むすることを證明せらる)を濾過しよく水洗し 4 時間 92-98° に乾燥せり。この量を a とし次式によりてサポニン中のアラビノーゼ量を算出せり。

$$(a + 6.298) \times 1.569 \times 6 = \text{Arabinose (mg)}$$

定量

青山法によりて得たるサポニン(結晶水 7.67% 含有品)

物質	0.5251g	$a=10.1\text{mg}$	Arabinose	0.1138g	Arabinose	21.6 %
即無水物中にて					„	23.39 „
酸性白土を用ひずして得たるサポニン(水分 0.66%)						
物質	0.5043g	$a=9.9\text{mg}$	„	0.1124g	„	22.2 „
即無水物中にて					„	22.34 „
計算	$\text{C}_{47}\text{H}_{74}\text{O}_{20} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$				„	23.84 „

即分子結合物としての計算量に最もよく一致し且製法の異なる 2 種のものが殆同様なよりして考ふる時は結合物として存在することを肯定し得らる。

サポゲニンの酸化

サポゲニン細末 10g を苛性加里 30g の飽和溶液とよく研磨し攪拌しつつ水浴上に強く熱し、4% KMnO_4 溶液 500g を滴下し又苛性カリ 30g を加へ更に KMnO_4 溶液 500g を加へて酸化すること數回遂にカメルオンを吸収せざるに到る。通常 KMnO_4 溶液は 1500cc にて足れり。冷後二酸化マンガンを濾別し濾液を磷酸々性とし水蒸氣蒸溜し溜出後を苛性カリにて弱アルカリ性として濃縮し硫酸々性とし數回エーテルにて抽出したるに強き酪酸臭ある液狀酸少量を得たり。これをアルカリにて精密に中和し硝酸銀溶液を加へ析出したる銀鹽を少量なれども試みに分析したるに酪酸に略一致せり。

物質	0.0015g	Ag	0.0008g	Ag	53.33%
計算	Ag ($\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$)			„	55.34 „

又酸を石灰乳にて精密に中和し少量の不溶分を濾別し水浴上に濃縮して結晶せしめ更に水より再結晶し得たる石灰鹽の結晶水は正及イソ酪酸の中間にあり。故に揮發性の酸は主として正及イソ酪酸よりなるらん。

物質	0.0077g	乾燥減失量	0.0016g	H_2O	20.78%
計算	正酪酸石灰	$\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$		„	7.76 „
	イソ „ „	$\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$		„	29.60 „

不揮發酸 水蒸氣蒸溜の殘溜母液はアルカリにて中和して濃縮し硫酸々性としクロロフォルムにて充分に抽出し、クロロフォルムを去り石油エーテルを加へて放置し樹脂様の析出物を數回ベンツォールにて温浸したるに漸次粉末となる。更にこれをクロロフォルムに溶解し少量の不溶分を濾別し濾液を濃縮し石油エーテルを加へて沈澱せしめ、この操作を數回反覆し類黄色の素焼板上に粉末となし得る酸を得たり。このものはベンツォール、石油エーテルに不溶、水に難溶、クロロフォルム、エーテル、アセトン、アルコールに可溶にして、水溶液は弱酸性を呈し、アルカリ溶液には容易に溶解し振盪するときは少しく泡沫を出す液となり、 110° にて軟化し 140° にて分解す。物質少量なれども次の如く分析したり。

元素分析

物質	0.0147g	CO_2	0.0346g	H_2O	0.0138g	C	64.19%	H	10.51%
計算	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_6$					„	64.12 „	„	10.32 „

分子量

滴定法	物質	0.0097g	$\frac{1}{10}$ -KOH	0.442cc	二鹽基性酸として	M.G.	438.9	
ラスト法	物質	0.0044 „	樟腦	0.0497g	融點降下	10.8°	M.G.	327.9
計算	$\text{C}_{13}\text{H}_{36}\text{O}_2$	$(\text{COOH})_2$					374.3	

分子量は少しく計算數と一致せざれども滴定法とラスト法との平均は 383.4 にして大略計算數と一致するを見れば檢體の未だ不純なるがためにかくの如き數を

與へたるものと見るを得べく従つて得たる不揮發酸は二鹽基性酸なりと認むることを得べし。

(昭和 3 年 8 月東京衛生試験所製薬部にて)

引用文献

- 1) 勝山, Arch. d. Pharm. **213**, 334 [1878]; 北村・本誌, 明治 43 年 702; Mac. Callum. Pharm. Journ. **14**, 21 [1883]
- 2) 松山・福地・日本農化, **29**, 297 [1927]
- 3) 朝比奈・篠田・犬伏・本誌 **550**, 1010.
- 4) 村山・田中・本誌 **541**, 528.
- 5) 大島・近藤・北海道帝國大學農學部紀要 16 卷 1 號.
- 6) 朝比奈・桃谷・本誌, 大正 3 年 105.

日本産香附子の精油成分 (第一報)

木村 雄 四 郎

大 谷 正 彦

Y. Kimura u. M. Ohtani: Ueber das ätherische Oel von *Cyperus rotundus* L.

漢藥香附子は莎草科 *Cyperaceae* に屬するハマスゲ *Cyperus rotundus*, L. の根莖にして古來通經藥として漢方醫流に賞用せらる。本植物は多く本邦暖地の海邊に自生し又廣く暖帶及び熱帶亞細亞に分布する多年生草本なり。

香附子の成分に就ては最近に至り B. S. Rao, P.B. Panicker 及び J. J. Sudbough 3 氏の研究あり。氏等は印度産香附子より 0.53-0.86% の精油を得て一般性狀を檢し其成分としてアルデヒド及びフェノール分を缺き低温溜分中少くとも 2 種のセスキテルペンを含有し高温溜分中第三級アルコール及び少量の炭化水素を含有することを報告せり。

余等は當時香附子が漢藥として賞用せらるる點竝に特異の香氣を有する莎草科植物なる點に興味を感じ多量の油を製油し居たるを以て日本産香附子油に就て印度産油との比較研究を行ひ一先づ茲に報告せんとす。

余等の使用せる香附子は大阪・濠澤商店より購入したる風乾品にして内地産と稱するものなり。之を水蒸氣蒸溜するに大約 1% の精油を得たり。蓋し莎草科植物中斯く多量の精油を含有するは從來稀有の例に屬す。本油は橙黃色乃至暗橙黃色を呈する澄明の液體にして香附子固有の香氣を有し其諸恆數を印度産香附子油と比較するに次の如し。(邦産油の A.B は購入期を異にする原料なり)。