Journal of the Pharmaceutical Society of Japan

[YAKUGAKUZASSHI]

Editor: Y. Asahina

Y. Asahina und S. Ihara: *Über die Konstitution der Tham-
nolsäure (I.) (Untersuchungen über Flechtenstoffe, (V. Mitteilung)¹⁾*

Y. Asahina und E. Ishibashi: *Über Oxy- β -orcin (1,4-Dimethyl-
2,3,5-tr. oxy-benzol)²⁾*

T. Kariyone, J. Takata und Y. Yoshida: *Ueber ein Glucosid
von Pfirsichblüten.*

Die Verfasser erhielten Kämpferol durch Hydrolyse des Rohglucosids von weissen Pfirsichblüten. Gelbe Nadeln aus 95%-igem Metanol, Fp. 278°. Analyse: Gef. C% 62. 57, H% 3. 61, Ber. für $C_{15}H_{10}O_6$, C% 62. 92, H% 3. 52. Acetylverb., weisse Nadeln, Fp. 181°. Analyse: Gef. C% 60. 77, H% 4. 22, Ber. für $C_{15}H_6O_6(CH_3CO)_4$, C% 60. 79, H% 3. 96. VZ: Gef. 516, Ber. für Tetraacetyl-kämpferol 494. Acetylbestimmung nach Wenzel: Gef. 37. 86%, Ber. 37. 88%. Molekulargewichtsbestimmung nach Rast: Gef. 454. Durch Methylieren mittelst Dimethylsulfat, entstehen Mono-und Tri (?) -methyläther, Fp. 228° bzw. 142-143°, während mittelst Diazomethan entstehen Di-, Tri (?) - und Tetramethyläther, Fp. 142-143°, 147-148°, bzw. 155-156°. Tetramethyläther stellt weisse Nadeln dar. Analyse: Gef. C% 66. 26, H% 5. 37, Ber. für $C_{15}H_6O_2(OCH_3)_4$, C% 66. 61, H% 5. 39. Methoxylbestimmung nach Zeisel: Gef. 36. 08%, Ber. für Tetramethyläther, 36. 26%. Durch die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Tetramethyläther, Kämpferol ist regeneriert, was beweist dass keine Methylgruppe, beim Methylieren, zum Kern eingetreten ist. Unser Tetramethyläther hat gleichen Schmelzpunkt wie Waliaschko's Pentamethyl-kämpferol (Arch. der Pharm. **247**, 451. 1909) doch gibt ungleiche Analysenzahl.

Aus der Hydrolyseprodukt des Rohglucosids, nach der Entfernung von Kämpferol, erhielten sie Phenylglucosazon.

1) B. **62**, 1196—1207 (1929).

2) B. **62**, 1207—1208 (1929).

白桃花の配糖體成分

藥學博士 刈 米 達 夫
高 田 仁 一
吉 田 芳 信

T. Kariyone, J. Takada und Y. Yashida: Ueber ein Glykosid von
Prunus Persica, Sieb. et Zucc. var. *vulgaris*, Maxim.

白桃花は白色の桃花を採集し、乾燥せるものにして古來漢方に於て瀉下利尿劑として賞用せられ、現今賣藥或は新藥中に屢々配伍せらる、奈良縣下に於ては特に之を採集する目的を以て白花種の桃を栽培する地方あり。紅色花は白色花に比し瀉下作用著しく弱しと云ふ。佛國に於ては桃花及び桃花舎利別を下劑とし藥局方に收載す。

本生藥の成分としては嘗て醫學博士阿部・高比良兩氏¹⁾は無晶形有效物質を分離し、アルバミリセチン *Albamyricetin* と命名せるも其の化學的性質に就て詳細なる記載を缺く。

余等は本生藥の有效成分がフラボノール配糖體なるべきを豫想し、常法により配糖體の分離を試み粗製配糖體を得たるも未だ純粋度に於て確信なきを以て、配糖體自體の問題は後日に譲り先づ其の加水分解生成物を研究せんとす。

白桃花より粗製配糖體を製造し之を 5% 稀硫酸と共に水溶上に 1 時間加熱するに多量の析出物あり、之をエーテルに轉溶せしめてエーテルを蒸溜すれば汚黃色物質を得、95% メチルアルコールより再三再結晶すれば $Fp\ 278^{\circ}$ の黃色針狀結晶を得。又白桃花の酒精浸出液より大部分の酒精を回收し、次にクロロフォルムにて残渣を振盪し葉綠素等を除去せる後稀硫酸にて加水分解するも得らる。本物質は鹽化カルシウム除濕器中に乾燥するも尙半分子の結晶水を含有し 160° に於て初めて全結晶水を放出す。元素分析の結果は $C_{15}H_{10}O_6$ に適合す。光學的無力にして Zeisel 法によりメトオキシ基は陰性なり。其の酒精溶液は過クロール鐵により暗綠色を呈し少量を濃硫酸中に投ずるに黃綠色にして強き螢石彩を發す。又其の酒精溶液は金屬アグネシウム及び鹽酸にて桃實紅色を呈す。本物質は無水醋酸に溶解し濃硫酸 1 滴を加へて醋化するに $Fp\ 180^{\circ}$ (120° 附近にて一旦融解發泡す) の無色針狀結晶を生じ分子量並びに元素分析の結晶は $C_{23}H_{14}O_{10}$ に適合す。而して鹼化數並びにアセチル基測定の結果はテトラアセチル化合物 $C_{15}H_6O_2(C_2H_3CO_2)_4$ なるを示す。

以上の事實より本物質がケンフェロール *Kämpferol* なること明かにして文獻に記載せらるるケンフェロールの $Fp\ 276-7^{\circ}$ 並びにテトラアセチルケンフェロー

ルの Fp 180° (120° 附近にて一旦融解し發泡す) によく一致し, 呈色反應も亦同様なり.

本物質にデアツォメタンを作用せしむる時は Fp $142-143^{\circ}$, $146-147^{\circ}$ (以上黄色結晶), $155-156^{\circ}$ (白色結晶) なる 3 種の物質を得.

Fp $142-143^{\circ}$ の物質は少量のため分析を行はざりしも, 融點及び性状は N. Waliaschko²⁾ の記載する ケンフェロールデメチルエーテルによく一致す. Fp $146-147^{\circ}$ の物質は元素分析並びにメトキシ基測定の結果はトリメチルエーテルに近きも文献所載のトリメチルエーテルに性状一致せず. 融點は W 氏³⁾ の記載する Heptamethyl-dikämpferol (Dimethyl-Kämpferol と Pentamethylkämpferol の結合體なりと云ふ) に一致す. 本物質はしばらく疑問として保留す.

Fp $155-156^{\circ}$ の白色結晶は元素分析並びにメトキシ基測定の結果テトラメチルエーテルによく適合す. 又之をヨード水素酸と共に煮沸すればケンフェロールを復生す. W 氏は之に性状類似する物質をペンタメチル化合物として記載し元素分析を行へるもメトキシ基測定を行はず. 余等の得たる物質が W 氏の物質と同一物なりや否やは知らざるも, 少くも余等の得たる物質はテトラメチルエーテルなること確實なり. ケンフェロールの水酸基は 4 個なるを以て, ペンタメチル化合物に於ては少なくも 1 個のメチル基はフロログルチン核に導入されたるものと認めざるべからず. 然る場合には之をヨード水素酸と共に煮沸するもケンフェロールを復生せざるべきなり.

デメチル硫酸を以てメチル化する時は上記トリメチルエーテルの他 Fp 228° のモノメチルエーテル即ちケンフェリッド Kämpferid を得.

粗製配糖體を加水分解しケンフェロールを分離せる母液を中和し常法により鹽酸フェニルヒドラチンを作用せしめフェニルグルコオザオンを得たり. 故に原配糖體はケンフェロールに葡萄糖の結合せる配糖體なるべし. 他の糖類の存否は今後の研究に待つ.

從來邦產植物中にケンフェロール配糖體を確認せられたる例を見るに, 醫學博士椎名泰三氏⁴⁾ は鼠李子(くろうめもどき果實)中に, 又藥學博士近藤平三郎氏並びに其の協力者⁵⁾ は營實(のいばら果實)に之を證明せり. 而して鼠李子及び營實は白桃花と共に漢藥中に於ける重要なる下劑たるは興味ある事實なり. 而して椎名氏は鼠李子中のケンフェロール及び其の配糖體が瀉下及び利尿の效あるを證明し, 醫學博士福田得志・河野三千代兩氏⁶⁾ は多數のフラボーン, フラボノール及び其の配糖體が利尿の效あることを證明せり. 故に白桃花の藥効も亦當然ケンフェロール配糖體に歸すべきものとす.

白桃花中に於ける ケンフェロールが如何なる配糖體として含有せらるるやは今後の研究を俟つて解決すべし.

本研究に於て佐藤輝夫君の熱心なる助力を得たるを謝す。

(内務省東京衛生試験所薬用植物部に於て)

- 1) 阿部勝馬, 高比良英雄: 醫界中央雜誌 **19**, 914 (大正 10 年) 2) A. G. Perkin and S. Phipps: Journ. Chem. Soc. **85**, 55 (1904) 3) N. Waliaschko: Archiv der Pharm. **247**, 451 (1909) 4) 椎名泰三: 千葉醫學會雜誌 **2**, 68 (大正 13 年); **3**, 123 (大正 15 年); **5**, 48; 7: (昭和 2 年) 5) 近藤平三郎, 岩本薫, 口羽興三郎: 本誌 **49**, 232 (昭和 4 年) 6) 福田得志, 河野三千代: 千葉醫學會雜誌 **6**, 1142 (昭和 3 年)

實 驗 之 部

粗製配糖體の製造

市販の白桃花を 85% 酒精にて 3 時間宛 3 回温浸し其の浸出液を減壓にて大部分の酒精を蒸溜し、残渣に約 2 倍の冷水を加へ析出物を濾別し濾液をクロロフォルムを以てクロロフォルム層の殆んど無色なる迄にし、水溶液を再び適宜濃縮し醋酸エステルにて數回温浸す。次に醋酸エステル浸出液を芒硝にて乾燥後醋酸エステルの大部分を蒸溜し去り之れに石油エーテルを攪拌しつつ注加するときは黄褐色の無晶形物質を沈澱するも吸濕して直ちに舍利別狀となる。種々の方法を試みしも未だ結晶形として取り出すを得ず。得量大約 1.5%。

本物質は水、酒精に易溶石油エーテル・クロロフォルム・ベンツォール等に不溶。強き苦味を有し過クロール鐵にて暗綠色を呈し稀硫酸と共に煮沸すれば汚黄色のアグリコンを析出しアグリコンをエーテルにて溶去せしめたる殘液は著しくフェーリング液を還元す。

ケンフェロールの製造

前述の配糖體を 5% 稀硫酸に溶解し水溶上に約 1 時間加熱し冷後析出物をエーテルに轉溶せしめ芒硝にて乾燥後エーテルを溜去すれば汚黄色の粉末を得。又生藥を酒精にて數回温浸し大部分の酒精分を溜去せる後残渣に水を加へ析出物を濾過し濾液をクロロフォルムにて洗滌し水溶液を直ちに 5% の割合に硫酸を加へ水溶上に加熱し析出する物質をエーテルに轉溶せしめエーテル層を重曹水にて洗滌後エーテルを溜去すれば同様に精製ケンフェロールを得らる。之れを 95% メチールアルコールより再三結晶せしむれば F_p 278° の黄色針狀結晶を得。得量原生藥に對し 0.6-0.85%。

本物質はマグネシウム鹽酸により桃實紅色を呈し酒精溶液は過クロール鐵により暗綠色を呈す。酒精に易溶、エーテルに僅溶、水に難溶なり。

水分測定

物質	0.1481g	減量	0.047g	N_2O	3.16%
	$C_{15}H_{10}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ としての理論數			„	3.05 „

元素分析 (160° にて恒量を得る迄乾燥す)

物質	0.0688	CO ₂	0.1578	H ₂ O	0.0222	C%	62.57	H%	3.61
C ₁₅ H ₁₀ O ₆ としての理論數						„	62.92	„	3.52

アセチルケンフェロール

ケンフェロールに 5 倍量の無水醋酸及び濃硫酸 1 滴を加へ 2-3 時間後水中に投ずれば灰白色の沈澱を生ず。之れを重曹水次に水にて洗滌後木精にて再三再結晶を行ふときは白色絹狀結晶を得らる。融點を検するに 120° 附近に發泡し 180° に初めて全溶す。A. G. Perkin 氏に依れば Robinin (にせあかしや配糖體) より製せるアセチルケンフェロールは 120° にて一旦分解し 181° に於て全溶す。

本物質は酒精・ベンツォル・アセトン・氷醋酸等に可溶、エーテルに僅溶、水に不溶なり。マグネシウム鹽酸にて紅色を呈し酒精溶液は過クロール鐵にて反應なく、アルカリには黄色を呈して溶解す。稀硫酸と熱すればケンフェロールを析出す。

元素分析

物質	0.0628	CO ₂	0.1399	N ₂ O	0.0237	C%	60.77	H%	4.22
C ₁₅ H ₆ O ₆ (CH ₃ CO) ₄ としての理論數						„	60.79	„	3.96

鹼化數測定

物質	0.10g	N/10 KOH 消費量	9.2cc	鹼化數	516
C ₂₃ H ₁₈ O ₁₀ としての理論數				„	494

アセチル基の測定 (Wenzel 氏法)

物質	0.1732g	N/10 KOH 消費量	15.2cc	(CH ₃ CO)%	37.73
	0.1518g	„	13.39cc	„	37.86
C ₁₅ H ₆ O ₆ (CH ₃ CO) ₄ としての理論數				„	37.88

分子量測定 (K. Rast 氏法)

物質	0.011g	樟腦	0.048g	降下 F 9°	分子量	466
C ₂₃ H ₁₈ O ₁₀ としての理論數					„	454

ケンフェロールのジアツオメタンによるメチル化

ケンフェロール 2g を無水エーテル 50cc 及びメチルアルコール 5cc の混液に溶解し、之に 18g のトロゾメチルウレタンより生ずるジアツオメタンのエーテル溶液を加ふれば盛んに反應して液は赤酒色を呈す。之を 2 日放置後エーテルを溜去すれば黄色結晶性の物質を析出す。メチルアルコールより分別結晶を行へば二種の黄色針狀結晶を得、一は Fp. 142-143°, 他は 146-147° なり。

何れも冷メチルアルコールに僅溶、水に不溶、ベンツォルに易溶なり。酒精溶液は過クロール鐵にて暗綠色を呈し、アルカリに溫時溶解す。マグネシウム鹽酸にて紅色を呈す。Fp. 142-143° の物質は少量のため分析を行はず。Fp. 146-147° の物質は次の如し。

元素分析

物質	0.0535g	CO ₂	0.1281g	H ₂ O	0.0238g	C%	65.30	H%	4.97
C ₁₅ H ₇ O (OCH ₃) ₃ としての理論數						„	65.81	„	4.91
C ₁₅ H ₈ O ₄ (OCH ₃) ₂ „						„	64.97	„	4.46

メトオキシ基測定(Zeisel 氏法)

物質	0.0870g	AgI	0.1427g	CH ₃ O%	28.12
C ₁₅ H ₇ O ₃ (OCH ₃) ₃ としての理論數				„	28.35

上記と同様の方法により但しジアツオメタンを大過剰に用ひ、放置時間を更に約 2 日延長せるに生成物は殆ど全部 Fp 155-156° の白色結晶なりき。本物質は酒精・木精・醋酸エステル・ベンツォールに易溶、エーテルに難溶、水に不溶、マグネシウム・鹽酸にて紅色を呈し其の酒精溶液は過クロール鐵に反應なし、濃硫酸にて黄綠色を呈す。濃アルカリに温時にても不溶なり。メトオキシ測定後の分解成績體を濾別し水にて洗滌後メチールアルコールにて再結晶すれば、Fp 278° のケンフェロールを得。又これを前記の方法にてアセチル化すれば白色針狀結晶、Fp 179° のものを得らる。テトラアセチルケンフェロールと混融するに融點降下を來さず。

元素分析

物質	0.0749g	CO ₂	0.1819g	H ₂ O	0.0360g	C%	66.26	H%	5.37
C ₁₅ H ₆ O ₂ (OCH ₃) ₄ としての理論數						„	66.61	„	5.39

メトオキシ基測定

物質	0.2134g	AgJ	0.5834g	CH ₃ O%	36.08
C ₁₅ H ₆ O ₂ (OCH ₃) ₄ としての理論數				„	36.26

ケンフェロールのデメチール硫酸によるメチル化

ケンフェロール 2g を 30cc のメチールアルコールに温溶し 5g のデメチル硫酸を加へ微に水浴上に加温しつゝ之れに新製せるナトリウムメチラート 20cc (20cc. メチールアルコール中 1g のナトリウムを含む)を徐々に加へ約 1 時間放置したる後減壓濃縮し水中に投ずれば結晶性物質を生ず。之をメチールアルコールより數回再結晶すれば Fp 147-8° の黄色針狀結晶を得。ジアツオメタンにてメチル化して得られたるトリメチールケンフェロールと混融するに融點降下を來さず。故に同一物なり。Fp 147-8° の結晶を分けたる水溶液は鹽酸酸性とし、エーテルにて振盪し、エーテル溶液よりエーテルを溜去すれば樹脂狀物質を残す。之をメチールアルコールより再三結晶すれば Fp 228° の黄色扁平狀結晶を得。融點及び元素分析はモノメチールケンフェロール即ちケンフェリッド Kämpferid に一致す。

元素分析

物質	0.0260g	CO ₂	0.0611g	H ₂ O	0.0107g	C%	64.09	H%	4.60
C ₁₅ H ₉ O ₅ (OCH ₃) としての理論數						„	63.99	„	4.03

糖 の 證 明

粗製配糖體を稀硫酸にて加水分解し、エーテルにて充分ケンフェロールを除去せる後炭酸バリウムを加へて中和し濾別後濾液を蒸發濃縮し、無水アルコールにて溫浸し、浸出液を蒸發し殘渣を冷水にて浸出し常法の如く鹽酸フェニールヒドラチン及醋酸曹達を加へ水溶上に 1 時間加熱し冷却するときは汚黄色の結晶を析出す、之れをアセトンにて洗滌し、次で數回アルコールにて再結晶を行ふときは終に Fp 205° の黄色針狀結晶を得らる。自製グルコオザツオン (Fp 206°) と混融するに融點降下せず、又窒素を測定せるにグルコオザツオンと一致す。

物質	0.6836g	N ₂	11.1cc	766mm(補正)	20° にて N%	15.33
	C ₁₈ H ₂₂ O ₄ N ₄ としての理論數					,, 15.64

清涼飲料水の細菌學的研究

醫學士 庄 司 重 之

第一章 緒 論 研究目的

近時清涼飲料水の需要は日に盛にして、其嗜好は四季を通じて利用せられ、都鄙一般に販賣せられ居るに際し、其等清涼飲料水を衛生學的方面より即細菌學的研究をなし、其適否を決定せんとするは、又意義ある事なりと信す。

現今は次第に製造技術の進歩に依り、優良清涼飲料水の販賣せらるると俱に、又不完全なる設備の下に製造さるる不正品種もなき能はず。

清涼飲料水中には或は多數の菌芽を含有するものありと報告せられ、[Morgenroth, 1899, Schuetz, 1909, Tenie, 1911.]

大正 4 年横濱衛生試験所西崎、小毛利、伊藤氏等の實驗に依れば 1cc 中多きは實に數萬乃至數十萬に及ぶ場合尠ならずと報告せられたり。

或は又含有の酸及エステルの爲に菌芽の増殖なしと唱ふる者もあり。

清涼飲料水に屬するものは、ラムネ・リモナーデ・ソーダ水、其他の炭酸含有の飲料水並に果實汁・果實蜜類を稀釋し飲料に供するもの等なり。リモナーデは水酸及果實汁よりなる。酒石酸・枸橼酸・醋酸等の無害酸類を少量水に溶解し、天然果汁の作用として有機酸類エステルよりなる果實糖即人工芳香質を附加し、更に砂糖及色素を混じて製造せるものあり。サイダーは林檎果汁即蘋果酸アミールエステルの酒精溶液を添加して製せるものあり。ソーダ水は遊離炭酸を含有せる天然炭酸水、又は少量の鹽類を溶解せる飲料水に、炭酸瓦斯を飽充せるものなり。又平野水は天然