Injektion pro Kilo Körpergewicht 0,02 mg, bei subkutaner Injektion 0,05 mg und die Toxizität ist gegen Sasanquasaponin und Camelliasaponin 3–4 mal stärker.

Y. Murayama u. K. Shinozaki: *Über den scharfen Bestandteil von *Xanthoxylum piperitum* D. C. (Vorläufige Mitteilung).*

Der ätherische Extrakt der frischen Früchte von *Xanthoxylum piperitum* D. C., nämlich von sog. "Asakura Sansho" wurde zur Beseitigung des ätherischen Öls mit Wasserdampf behandelt und dann mit 30 % ig. Kalilauge geschüttelt und die darin loebaren Teile ganz entfernt. Wird dann die Flüssigkeit bei Wärme mit Petroäther man gelbbraun gefärbte schleimige, dem Reiskelee ähnliche Masse in einer Ausbeute von 1,83 %. Diese Substanz besitzt zwar den scharfen Geschmack von *Xanthoxylum piperitum* D. C., aber derselbe verliert sich allmählich in der Atmosphäre. Diese Substanz wurde Sanshool genannt.

Wird Sanshool im Einschlussrohr mit konz. HCl und Alkohol erhitzt, so kann man Ammoniak als Platinchloriddoppelsalz nachweisen, aber saure Substanzen konnten nicht bestimmt bestätigt werden. Durch katalytisch Hydrierung mit Platinschwarz erhält man aus Sanshool Hydrosanshool v. Kp. 192–194° (3 mm); Fp. 61° aus Äther.

	Gef:	C % 70,83	H % 12,79	N % 6,42
	"	" 71,16	" 12,66	" 5,92
Ber. für $C_{12}H_{25}ON$ (199)		C % 72,36	H % 12,56	N % 7,04
" " $C_{12}H_{27}ON$ (201)		" 71,64	" 13,43	" 6,97
M. G. (Kryoskopisch aus Phenol):		207,2		

Durch 4 stündiges Erhitzen des Hydrosanshool mit Alkohol und NaOH auf 120–130° wurde von Säuren die Laurinsäure v. Fp. 45° (Säureamid Fp. 98°) bestätigt.

Durch Erhitzen des Hydrosanshool im Einschlussrohr mit konz. HCl auf 160° wurden Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ und Ammoniak erhalten. Daher wird vermutet, dass Hydrosanshool Isomer von Laurinsäureamid $C_{12}H_{25}ON$ oder Dodecylhydroxylamin $C_{12}H_{25}NHOH$ darstellt.

Ferner wurden im ätherischen Öl von Sansho (*Xanthoxylum piperitum*) Geraniol als Ester gebunden entdeckt, was in der bisherigen Literatur unbekannt

war. Silber-ranlyphthalat Fp. 132–133°. Der durch Oxydation gebildete Aldehyd ist identisch mit α -Citryl- β -naphthocinchoninsäure v. Fp. 200°.

M. Asano u. T. Kanematsu: *Über Sanshool, einen Bestandteil von Xanthoxylum piperitum, D. C.*

Y. Murayama und K. Shinozaki haben aus den Früchten von *Xanthoxylum piperitum* D. C (Sansho) eine narkotische Substanz extrahiert, dieselbe Sanshool genannt und bei der Zersetzung des durch Hydrierung daraus erhaltenen Hydrosanshool ($C_{12}H_{23}ON$ oder $C_{12}H_{27}ON$) Laurinsäure und Ammoniak erhalten, worüber diese Autoren schon berichtet haben.

Wir haben fast nach derselben Methode wie die der oben genannten Autoren aus demselben Material Roh-Sanshool in einer Ausbeute von 1 % erhalten und diese Substanz durch Reduktion mit Wasserstoff in weisses wachsähnliches Hydrosanshool übergeführt.

Hydrosanshool: $Kp_{4\text{ mm}}$ 187–200°; Fp. 55°.

Bei der Zersetzung dieses Hydrosanshool mit Bromwasserstoffsäure wurden Laurinsäure ($C_{12}H_{24}O_2$ Fp. 51°; p-Toluidid Fp. 85°) und als Basen Isobutylamin (Benzoylisobutylamin $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ C_{11}H_{13} \end{smallmatrix} \rangle CH_2CH_2.NHCOC_6H_5$, Fp. 57°; N-Isobutyl-p-toluolsulfamid $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \rangle CHCH_2.NHISO_2C_6H_4CH_3$ Fp. 77°) und Ammoniak (Benzamid $C_6H_5CO.NH_2$ Fp. 126°) erhalten.

Da das oben angegebene Hydrosanshool $Kp_{4\text{ mm}}$ 187–200° noch unrein ist, wurde es aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und dadurch den Schmelzpunkt auf 54–57° erhöht.

Gef: C % 75,11 H % 13,17.

Ber. f. $C_{16}H_{33}ON$ „ „ 75,3 „ 12,9.

Bei der Mischprobe mit Laurinsäureisobutylamid v. Fp. 51° (vergl. Asano, Journ. Pharm. Soc. Jap. 480) sieht man eine Depression um 2–3°, was noch an der Unreinheit der Substanz liegt. Aber Hydrosanshool ist seiner Konstitution nach Laurinsäureisobutylamid und man kann sich die obige Zersetzung in folgender Weise denken:

山椒の辛味成分に就て(豫報)

村 山 義 温
篠 崎 好 三

Murayama u. Shinozaki: Über den scharfen Bestandteil des
Xanthoxylum piperitum D. C. (Vorläufige Mitteilung.)

山椒は芸香科に屬するサンセウ *Zanthoxylum piperitum* D.C. の果實にして本邦各地に産す。古來解毒殺蟲藥として用ゐられ又食物の毒解しとして用ゐらる。其中に含まるゝ辛味は人々の注意をひけりと雖其化學的本性は今日まで明かならざりき。

余等は此辛味を明かにせんと欲し實驗を開始せり。其辛味質の製法の梗概と其本性に關する化學の要旨は次の如し

市販朝倉山椒のエーテルエキスより水蒸氣によるか又は石油エーテルを用ゐて揮發油を除きたるものは山椒固有の刺戟性の味を有す之れを苛性加里溶液と振盪して之れに溶解する物質を除き残れるエキスをエーテルに溶解しエーテルを溜取せるエーテルエキスより石油エーテルを用ゐて之れに可溶性物質を除き濃縮せる辛味成分を得たり。此物は其微量を舌頭に置くも亦烈しき辛味を感じるが故に山椒の辛味質として取扱ふことを得べし。此辛味質を大氣中に放置するときは漸次固結し辛味を失へども炭酸瓦斯中に貯ふときは永く辛味を失はず。假令へ炭酸氣流中にても辛味質を固狀として得ること能はず僅かに結晶せんとするの傾向あるに過ぎざりき。

辛味質を白金黒を觸媒とする接觸還元を行ふときは白色の結晶となる。此物は $Fp. 61^{\circ}$, $Kp_{mm}^3 192-194^{\circ}$ にして分析の結果は $C_{12}H_{25}NO$ 又は $O_{12}H_{27}NO$ に近似の數を示す此物は山椒の辛味質に水素の附加せるものにしてヒドロサンシヨール Hydrosanshool と命名す之れに従て原の辛味物質は未だ純ならざれどもサンシヨール Sanshool とすべきものなり。

ヒドロサンシヨールを鹽酸又は苛性アルカリにて分解するときは $Fp. 45^{\circ}$ にして分析の結果ラウリン酸 Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ に一致する物質とアムモニアとを得たり。

此等の事實によりてヒドロサンシヨールはラウリン酸アミド $C_{12}H_{25}NO$ 又はラウリルヒドロキシルアミン $C_{12}H_{25}NHOH$ 等の異性體に相當すべきものならんとす。著者等の一人は轉任の爲め本研究を繼續することを得ざるが故に未完成の成績を豫報として報告することゝなせり。

山椒の揮發油は余等の試験に於ては從來成書に記載されたるよりも大なる鹼化

數を示し其構成せるアルコールは主としてゲラニオールなることをゲラニールフタルエステル酸の銀鹽(融點(132-133°)及酸化にて得たるチトラールの α -トリール- β -ナフトチンシヨニ酸 (Fp. 200°) により證明したり

山椒の藥理學的方面は嘗て溝口龍三氏研究せり氏は之れよりキサントキシン Xantoxin なる痙攣毒素とキサントキシン酸 Xantoxinsäure なる麻痺性毒素を得て其藥理學的試験を行ひしも其物質は前記サンシオールとは全く異なれり(衛生試験所彙報第 19 號 167)

實 験 の 部

辛味成分の製造

新鮮にして香味に富める市販の朝倉山椒 3Kg を細末となし數倍量のエーテルにて浸出すること 4-5 回の後全液を合併しエーテルを蒸溜するときは帶綠黑褐色の流動性エキス約 350g を得此エキス中には多量の揮發油を含有するを以てこれを除かんが爲水蒸氣蒸溜に附して揮發油を除くか或はエキスに數倍量の石油エーテルを注加して揮發油を之れに溶解せしむ. ここに残れる樹脂狀物質は約 120g なり. 此物は山椒固有の刺激性の味を有すれども尙葉綠素其他の不純物を含有する故にこれ等を除かんが爲エキスの約 3 倍量に當る苛性加里溶液(80%)を加へ振盪器を用て 2-3 時間強く振盪し分液漏斗中に靜置して下層の加里溶液を除く斯くする事兩三回の後苛性加里溶液に溶解せざる樹脂様の物質をエーテルに溶解せしめ少量の不溶解性物質を濾去し此エーテル溶液を水を以て數回洗滌し脱水炭硝にて乾燥したる後エーテルを蒸溜し去り殘留物に石油エーテルを加へて水浴上にて 2-3 時間溫浸して水に可溶性物質を除き殘留せる樹脂狀物質よりこれに附着せる石油エーテル分を揮散せしむるときは微に黃褐色を呈する粘稠なる水飴狀の物質を得此得量平均 55g ありて原生藥の 1.83% に當る之れを辛味物質 A として後文記載の如く實驗に供用す. 此辛味質は未だ純粹なる物質と稱することを得ざれども窒素を含有し山椒固有の辛味を有し之れを薄層となして乾燥器中に放置するときは固結すれども柔軟にして粉末となすことを得ず放置によりて漸次固有の味を失ひエーテルに不溶性となる然れども之れを炭酸瓦斯氣流中に貯ふるときは漸次固結すれども比較的永く辛味を保有すれども未だ結晶性又は粉末狀の物質となすこと能はず

辛味成分サンシオールの濃鹽酸による分解

辛味成分(A) 5g に酒精 3g 濃鹽酸 15cc を融閉管に容れ 140-150° に 3 時間加熱し冷後管の内容物を檢するに二液層をなし上層に樹脂狀物質を析出す全液を蒸發皿に移し水浴上に酒精分を蒸發除去し水溶液より樹脂狀物質(B)を濾別し苛性曹達を加へて強アルカリ性となし水蒸氣蒸溜するときは溜液はアムモニア臭

を有す此溜液を鹽酸にて中和し蒸發濃縮するときは白色結晶性物質を得此物は 350° 以上に熱するときは昇華し水に易溶其水溶液に鹽化白金溶液を加ふる時は黄色結晶を析出す

分 折

物質	0.0608	Pt	0.0262	Pt%	43.09
理論	$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$			„	43.92

前記樹脂狀物質 (B) はエーテル,クロロフォルム及炭酸アルカリ,苛性アルカリ溶液等に溶解せず. 酸性物質を證明すること能はざりき.

辛味成分の接觸還元

辛味成分 A 5g を純エーテル(又は氷醋酸) 50cc に溶解し白金黒を觸媒として接觸還元を行ふときは二日間に約 1400cc の水素を吸収す此に於て白金黒と濾別しエーテルを蒸溜し去り(氷醋酸を用ふるときは減壓にて蒸溜)冷所に放置するときは白色結晶性物質となる收得量約 3g ありこれを純エーテルより再結晶せしむるときは無色光輝ある鱗片狀結晶となる此物質は窒素を含有し無味無臭にして Fp. 61° なり. 192-194° (3mm) にて分解せずして蒸餾す

分析 (N)

1.	0.1291	767.mm	7°	N	6.4cc	N%	6.04
2.	0.1338	768 „	9°	„	7.1cc	„	6.42
3.	0.1095	762 „	16°	„	5.3 „	„	5.63
4.	0.1497	762 „	15°	„	7.5 „	„	5.85
5.	0.1377	760 „	15°	„	7.0 „	„	5.92
6.	0.1102	758 „	11.5°	„	6.2 „	„	6.62
7.	0.1194	769 „	11°	„	6.1 „	„	6.13

理論	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO}$						7.04
	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{NO}$						6.97

1.	0.1141	CO_2 0.2967	H_2O 0.1396	C %	70.92	H %	13.69
2.	0.1100	„ 0.2850	„ 0.1229	„	70.83	„	12.79
3.	0.1281	„ 0.3333	„ 0.1433	„	70.96	„	12.52
4.	0.1189	„ 0.3102	„ 0.1355	„	71.16	„	12.66
5.	0.1237	„ 0.3220	„ 0.1401	„	70.99	„	12.67
6.	0.1130	„ 0.2950	„ 0.1263	„	71.20	„	12.51
	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO}$			„	72.36	„	12.56
	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{NO}$			„	71.64	„	13.43

分子量測定

物質	0.3914	フェノール	14.3195	融點降下	0.95°	M=	207.2
		$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO} = 199 \quad \text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{NO} = 201$					

ヒドロサンショオールの苛性曹達による分解

本品 1g を純アルコール 5cc に溶解しこれに苛性曹達末 3g を加へ空氣還流冷却管を装して油浴中に 120-130° に 24 時間加熱し冷後多量の水を加へ蒸發皿に移し水浴上にて溫め酒精分を除きエーテルにて 數回洗滌しこれに可溶性物質を除きアルカリ性溶液を鹽酸々性となす之れをエーテルに振取りエーテル溶液を水を以てよく洗滌し無水芒硝を以て乾燥しエーテルの大部分を蒸溜し去り放冷するときは鱗片狀光澤ある白色の物質 0.7g を得此物は $F_p\ 45^\circ$ なり之れをラウリン酸 ($F_p\ 45^\circ$) と混融するに融點の降下を認めず。

分 析

0.1117	CO_2 0.2945	H_2O 0.1235	C % 71.92	H % 12.37
理論	$C_{12}H_{24}O_2$		„ 72.00	„ 12.00

分子量測定 (ラスト氏法)

物質	0.0152	樟腦	0.1222	融點降下	24.5°	M = 200.3
		$C_{10}H_{24}O_2$ として				M = 200.0

滴定法による分子量測定

フェノールフタレインを標示薬として $N/10$ 定規加里液にて滴定す

物質	0.116	$N/10$ 定規液	5.82cc	M = 199.03
理論	$C_{12}H_{24}O_2$			M = 200.0

酸アミドの製造

上記のヒドロサンショオールより分解により得たる酸 1.0g に 3.0g のチオニールクロリドを加へ水浴上にて數分間加溫し減壓にて過剰のチオニールクロリドを蒸發し去り殘留せる油狀の酸クロリドを氷冷し過剰の炭酸アモニウムの粉末を加へ攪拌し次で水を加へ析出する不溶分を濾別しよく洗滌し稀酒精より再結晶す此物の $F_p\ 98^\circ$ にしてラウリン酸より同法によりて製せるラウリン酸アミド ($F_p\ 98^\circ$) と混融するに融點の降下を認めず。

分 析

0.0545	CO_2 0.1442	H_2O 0.0311	C % 72.10	H % 12.53
理論	$C_{12}H_{25}NO$		„ 72.36	„ 12.55

ヒドロサンショオールの鹽酸による分解

ヒドロサンショオール 2g 酒精 3cc 濃鹽酸 10cc を閉管中に 5 時間 160° に加熱し冷後内容物を檢するに二液層を呈し上層には樹脂狀物質を析出す。全内容物を蒸發皿に移し水浴上にて酒精分を除きエーテルにて振盪するときは樹脂狀物質はエーテルに溶解す。ここに於てエーテル層を酸性水溶液より分離し水洗の後炭酸曹達溶液にて振盪し此アルカリ性溶液を鹽酸々性となしエーテルに溶解せしめよく水洗しエーテル溶液を脱水芒硝を以て乾燥大部分のエーテルを蒸溜し放冷するときは白色結晶性の物質を得此 $F_p\ 45^\circ$ にしてヒドロサンショオールのアルカリ分解によりて得たるラウリン酸と同一物質なり。此鹽酸分解液を苛性アルカリ

を加へて強アルカリ性となし水蒸氣蒸溜するに溜液にはアムモニアを得たり

山椒揮發油

山椒のエーテルエキスを水蒸氣蒸溜に附するときは3Kgより約140gの揮發油を得其一般性狀は次の如し

比重 0.8642, 鹼化數 74.26, 酯化油の鹼化數 125.46

酸數 2.8, アルデヒド含量 11.3%, $[\alpha]_D^{20} + 24.75$

揮發油の分溜

酸性亞硫酸曹達溶液と振盪してアルデヒドを除ける揮發油 80g を 10mm の減壓にて蒸溜し 100° 以下及 100°-125° に於て溜出する部分に分つ, 100° 以下 (10mm) の部分は再溜するに殆んど全部 60°-75° に溜出し約 32g あり 100° 以上 (10mm) の部分は主として 115°-120° に沸騰し約 26g あり. 之れを再溜 (10mm) して 115°-120° に沸騰する部分約 15g を得, 其鹼化數を測定するに 251.9 を示しエステルなることを證す

エステル分の鹼化

上記 115°-120° (10mm) の溜分 15g に苛性加里 10g 水 20cc アルコホル 100cc を加へ還流冷却管を裝して水浴上に 40 分間沸騰し冷後多量の水を加へ放置するときは上層に油を析出すこれを水溶液より分離し數回水にて洗滌し 10mm にて蒸溜するときは 110°-115° にて殆んど全部蒸溜す其遊離アルコホルを用ゐて次の試験を行へり

アルコホルの檢定

前記遊離アルコホル 5g に無水フタル酸 5g を加へ水浴上にて 40 分間時々振盪しつつ加温するときはフタル酸は殆んど油中に溶解すこれに溫蒸溜水 20cc を加へ能く振盪し分液漏斗に移し水溶液と分ち油分を 5-6 回微溫湯にて洗滌して水にアムモニア水 4cc 水 10cc を加へ強く振盪して中和し次にエーテルを加へて再び振盪しエーテルに可溶性物質を除き更に再三エーテルにて洗滌し水溶液を分取し殘存せるエーテルを除きたる後アルコホル 20cc にて稀釋し之れに硝酸銀溶液 15cc を加ふるときは著しく白色の沈澱を生ず此沈澱を吸引濾過し始めアルコホル次にエーテルにて洗滌し乾燥後ベンツォールとメチールアルコホルとの混液に溶解し放置するときは白色結晶性の粉末を析出す此融點 133° を示しグラニオールより得らるるグラニールフタル酸の銀鹽の融點 132-133° に一致す.

アルコホルの酸化

水 300cc, クローム酸 7.5g, 硫酸 8g の混液に前記糖化して得たる遊離アルコホル 15g を少量づつ注加するときは溶液は次第に黒綠色に變じ少しく發熱す全部注入後水浴上にて數分間加温するときは上層に黃色油狀の物質を析出す之れを水蒸氣にて蒸溜し溜分を酸性亞硫酸曹達溶液と共に振盪するときは結晶性附加物を生

す之れを常法に従て遊離せしむ。

此遊離せしめたる 油分 8g 焦性葡萄糖 4g を純アルコール 40 cc に溶解しこれにベタナフチールアミン 7g を加へ還元冷却管を装して水浴上にて3時間加温し放冷するときは黄色針狀の結晶を析出す これを母液より濾別し始め無水アルコール次にエーテルにて洗滌し融點を検するに 200° なり之れを純 α -トリール- β -ナフトチンション酸 (融點 200°) と混融するに其降下を認めず。

(東京衛生試験所製薬部)

山椒の成分サンショオールに就て

浅 野 三 千 三

兼 松 鐵 雄

M. Asano u. T. Kanematsu: Über Sanshool, die Bestandteile
von *Xanthoxylum piperitum* D. C.

芳香料に屬するサンセウ *Xanthoxylum piperitum* D. C. の果實山椒の麻醉成分は村山義温・篠崎好三兩氏に依りて初めて研究せられサンショオール Sanshool と命名せられたり。¹⁾ 予等はかねてより山椒を味ふ時は清涼の中に鈍麻の感を舌頭に與ふることオランダセンニチの成分スピラントール²⁾に酷似するに注意し之が研究を企てんとして果さざりしが會、村山氏等の研究によりサンショオールとスピラントールとが化學上同族體に屬せらるべきを知り益々サンショオールに對する興味を喚起せり。

村山氏等は山椒の エーテルエキスより分離したる味苛烈なる黄色水飴様の物質を粗サンショオール Roh-sanshool となし之れを接觸的還元に附したるものより 3mm の壓下に 192-194° に沸騰する餾分を分析し $C_{12}H_{25}ON$ 又は $C_{12}H_{27}ON$ に該當する實驗値を得之をヒドロサンショオール Hydrosanshool と命名せり。融點 61° にて全く無味なり。更に之をアルカリ又は鹽酸にて分解してラウリン酸 $C_{12}H_{21}O_2$ と共にアムونياを得たることよりヒドロサンショオールはラウリン酸アミド又はドデチルヒドロキシルアミンの異性體なるべきを豫報せり。

予等は今回村山氏等とほぼ同様の方法にて粗サンショオールを得之を接觸的還元に附したる後減壓劇温蒸溜を施し 3 mm にて 150° 以下 (1), 150-180° (2),

1) 昭和 3 年 4 月日本藥學會總會講演, 本誌本號 379

2) 朝比奈・浅野: 本誌 460, 480; 浅野・兼松: 本誌 544