250 頁の上段

250 頁二段目の左

250 頁二段目左

黄柏成分オーバクラクトンに就て(第一報)

藤 田 稔
和 田 桂 二

(熊本薬専有機分析教室)

A. Fujita u. K. Wada: Über Obakulakton, eine
Bestandteils des *Phellodendron amurense*, Rupr. (I)

芸香料喬木きはだ(從來之を *Phellodendron amurense* Rupr. に當つ)の樹皮黄柏の成分として現今迄に挙げられたるものは、主成分 Berberin (松本收: 日本化学會誌 **2**, 119; 猿子吉人: 東京醫學會雜誌 **2**, 616; 717)の外 Palmatin(村山義温・篠崎好三: 藥學雜誌 **530**, 299)フィステリン脂肪酸エステル(村山義温・高田仁一藥學雜誌 550, 1035)オバクノン(同上)等なり。著者は嘗て藥學會總會(昭和四年度)に於て豫報したる如く在來の既知成分と異なる一新成分を得たるを以て其の研究第一報を提出す。

原料黄柏は熊本縣産の巨大なる分厚の皮にして之を常法の如く酒精にて處分して得たる酒精エキスを稀硫酸にて硫酸ベルベリンとなして沈澱せしむ此の粗製硫

酸ベルベリンに新成分は伴ひ来るを以て、爾後沸湯にて處理して可溶の硫酸ベルベリン内至副アルカロイド鹽と不溶性の黑色樹脂狀物とに分つ。後者を初めアセトン次に氷醋酸より二三回再結晶を繰返して融點 291° (unkorr.) の無色柱狀晶となす。

此の新成分は水、石油エーテル、ベンゾール、エーテル等に不溶にして酒精に僅に溶解しアセトン、クロロフォルム、熱水醋に易溶なり。中性にして窒素を含まず。又フェーリング溶液を還元せず、其の稀鹽酸にて煮沸したるものも同じく還元性なきを以てアルカロイド或はグリコシドにも非ず。且つリーベルマンのコレステリン反應を呈せざるを以てフィステリン内至オバクノンの如きものにも非ず。其の味微に苦くして一種の苦味質なり。百度にて乾燥したるもの(結晶水なし)の組成並びに分子量次の如し。

I. 物質	0.0533	炭酸	0.1205	水	0.0262	C%	61.68	H%	5.50
II.	0.0619		0.1403		0.0310	„	61.81	„	5.56
III.	0.1621		0.3650		0.0835	„	61.41	„	5.76
IV.	0.1521		0.3437		0.0796	„	61.63	„	5.85
實驗數	平均					„	61.63	„	5.67
$C_{15}H_{16}O_6$ として理論數						„	61.64	„	5.48

分子量測定

A. Rast 法	物質	0.0031	樟腦	0.0581	降下	6.5°	$M=355$
B. Eykmann 法		0.1087	石炭酸	7.3900		0.295°	„ 354
		0.0962		7.5862		0.350°	„ 264
C. Laubsberger 法(aceton)							
		0.1343	アセトン	40.5		0.020°	308
		0.2781		50.0		0.043°	240
實驗數	總平均						307
理論數	$C_{15}H_{16}O_6$ として						292

即ち $C_{15}H_{16}O_6$ なる組成を有す。又旋光性を有しクロロフォルム溶液に於ける比旋光度を見るに左旋性にして

$$[\alpha]_D^{17} = -119.17$$

未だ其の構造を窺知すべき材料乏しきも現今迄に得たる所は先づメトキシ基を有せざる事、飽和化合物なる事、即ちアセトン溶液はカメレオン液に對し安定にして氷醋酸溶液は反之脱色す。但し之を氷醋中白金黒と水素とにて接觸還元に附したるも毫も水素を吸収せず。又水酸基及カルボニル基を證明せんとしたるも未だ成功せず。因つて此の苦味質はアルデヒド、酸、フェノール、ケトン、アルコール、エーテル等の試験皆陰性なるも唯だ一つラクトン或は酸無水物として陽性反應を呈す。

即ち稀苛性アルカリと煮沸する時は容易に溶解し次に之に CO_2 を通じても析

出せず、更に鑛酸を加ふるに其の酸が冷時未だ過剰ならざる間は透明液の儘なるも放置或は煮沸するか若しくは酸大過剰なる時は次第に白濁して析出し、其の熔融點は元の 291° を示せり。即ちラクトンか又は酸の無水物が孰れかなり。

今充分精製したる物質を細末となしフェノールフタレインを標示薬として定規アルカリを滴加するに冷時には少しもアルカリを消費せず一定量のアルカリを注加して充分煮沸溶解せしめ次に良く冷却し定規酸にて逆測したるに

鹼化當量測定(V.E.)(盲驗加算)

物質	n-NaOH(F=1.0734)	n-SO ₄ H ₂ (F=1.0304)	V.E.
0.1578	10.0cc	9.40cc	150
0.1566	10.0cc	9.50	165
0.9018	(F=1.1038)20cc	(F=1.0590)15.55cc	165
實驗數 平均			160
二價ラクトン 又は酸無水物として 理論數			146
一價ラクトンとして			292

即ちラクトン環二個又は酸無水物として近き數値となる。次に此の逆測中和液に定規酸の一定過剰量を注加し煮沸してラクトン化析出せしめ然る後冷却してアルカリにて滴定したるに

ラクトン化當量(假稱)(盲驗前同)

物質	0.2083	N/10 H ₂ SO ₄ (F0.9259)20.0cc	N/10 NaOH(F0.9306)12.65cc	L.E. = 308
	0.1578	N-H ₂ SO ₄ (F1.0304)10.0cc	N-NaOH(F1.0734)9.10cc	293
	0.1566	„ 10.0cc	„ 9.05	300
實驗數 平均				300
カルボキシ基一個ラクトン化したるものとして理論數				292
同 二個				146
酸無水物化したるものとして				146

以上の數値は原物質が飽和二價ラクトンにして、且つ其のラクトン環の一つは他の一つよりもラクトン化容易なるか、又は一つがラクトン化して直ちに析出し、他のラクトン化し得べきカルボキシル基は反應圈外に出でたるものと判すべきか。

鹼化によりて生成すべき二價及び一價の酸の内二價のものは明に水溶性にして常溫にて容易にラクトン化する事と抽出困難の爲め未だ取出す事能はず。一價の酸の方も乾燥する間に必ず幾分の原物即ち二價ラクトンに復歸し純品を得る能はず。共に途中にて脱水せられて熔融點のみは原物質の融點 291° を示す。

要するに新物質は安定なる二價ラクトンにして其の分子組織より見る時は後の Picrotoxin の構成半部 (Picrotoxin, は二物の Molecular Verbindung) Picrotoxinin C₁₅H₁₆O₆ に近似のものならん而して蜆蛭に於ては毒力 Santonin に優り蝸蟲に就

いては反つて Santonin よりも劣れり 尙ほ之等の事項に就いては 研究を續行せん
とす。(五月十日 熊本藥學專門學校有機分析教室)

Sinomenium 及 Cocculus 屬アルカロイド に關する研究 (第三十三報)

藥學博士 近 藤 平 三 郎

XXXIII. Mitteilung über die Alkaloide von
Sinomenium und Cocculus-arten. H. Kondo

ハスノハカツラのアルカロイドに就て (第五)

真 田 徳 太 郎

Über die Alkaloide von *Stephania japonica*, Miers(V) T. Sanada

近藤教授と共に余は前回の報告 Epistephanin の研究¹⁾ に於て Desoxy-dehydro-epistephanin-Jodmethylat $C_{19}H_{21}NO_2CH_3J$. Zp. $165^{\circ}C$ が Dimethylapomorphin-Jodmethylat $C_{10}H_{21}NO_2CH_3J$. Fp. (u.Z.,) $190-5^{\circ}$ と相互に Antipoden なることを發見し従つ Epistephanin の有する (OCH₃) は Phenanthren 核上 C₃ 及 C₄ に存することを決定したるを以て更に残る C=O の位置を決定せんとし Epistephanin を濃鹽酸と共に處理して Isoepistephanin を製しメチル化し次で之を Hofmann 分解 に附してその Des-N-Substanz を得、之を Dimethylmorphothebainmethosulfat の同様の分解によりて生ずる所の 3,4,6-Trimethoxy-8-vinylphenanthren と比較するに兩者の Pikrat に於て色相上に甚しき差を認むるのみならず Mischprobe に於て全く相異せるを認めたり。故に Epistephanin の C=O の位置は Phenanthren 核上 C₆ にあらずむしろ C₅ 又は C₇ に存するものならざるべからず。

今回 Epistephanin と全く Isomer なる ψ-Epistephanin が稍々集積したるを以て前回豫報したるが如くこの方面より間接に Epistephanin の構造研究に資せんと欲し先づ ψ-Epistephanin をデメチル硫酸によりてメチル化し之に沃度加里を作用せしめて Methyl-ψ-epistephanin-Jodmethylat $C_{21}H_{26}NO_3J$ Fp. 221° Nadeln となし旋光度を測定するに $[\alpha]_D^{25} = +118.48^{\circ}$ にして恰かも Dimethylmorphothebain-Jodmethylat²⁾ $C_{21}H_{26}NO_3J$. Fp. 187° Nadeln $[\alpha]_D^{25} = -110.81$ と相互にその Antipoden なりと認めらるるが故に兩者を同量秤取しメチルアルコールに溶解し濃縮するにプリズム

1) 藥學雜誌 549(1927) 及同 562(1928) 2) 藥學雜誌 562 號(1928)