Journal of the Pharmaceutical Society of Japan

Editor: A. OGATA

YAKUGAKUZASSHI

Subeditor: S. TAKAGI

T. Kaku, C. Cho u. T. Orita: Über die Bestandteile der koreanischen 'Obaku'-rinde (*Phellodendron spp.*) I.

Es ist bekannt, dass koreanische 'Obaku' aus drei verschiedenen *Phellodendron*-arten, d. h. *P. molle* Nakai, *P. insulare* Nakai, *P. amurense* Rupr., stammt. (Ishidoya: Zeitsch. d. korean. pharm. Gesell., Juli, 1925).

Die Bestandteile dieser Rinden sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst:

I. Tabelle

Nr.	fettes Oel.	Obaklakton.	Obakunon	Berberin (als Chlorhydrat)	Palmatin (Jodhydrat)
1. <i>P. molle</i> Nakai	5.4	0.60	0.12	1.0	0.14
2. <i>P. insulare</i> Nakai	3.8	0.17	wenig	3.3	0.08
3. <i>P. amurense</i> Rupr.	5.3	0.08	0.08	0.84	0.11

II. Tabelle

Nr.	d_{15}^4	S.Z.	V.Z.	Jodzahl.	Linolsre.	Linolensre.	Phytosterin
1. <i>P. molle</i> Nakai	0.9512	11.3	195.1	124.8	+	+	+
2. <i>P. insulare</i> Nakai	0.9556	75.0	165.3	120.7	+	+	+
2. <i>P. amurense</i> Rupr.	0.9193	75.0	165.3	120.7	+	+	+

Das Obaklakton von Fujita u. Wada (Diese Zeitsch. 51, 52 (1931)) ist identisch mit dem der Verfasser, sie (Kaku u. a.) fanden aber die Formel als $C_{16}H_{18}O_6$ (C 62.94, H 6.18, Mol.-gew. 319.4) statt $C_{15}H_{16}O_6$. Die Eigenschaften des Obakunons und seiner Derivate stimmen auch mit denen von Murayama und Shinozaki (Diese Zeitschr. 530, 229) gut überein. (Obakunon Fp. 229–230°, Oxim Zp. 275°, Semicarbazon Fp. 224–225°). Aber die Analysen-angabe ergab die Zusammensetzung $C_{25}H_{28}O_7$ (C 68.03, H 6.52, Mol.-gew. 451.7) statt $C_{27}H_{30}O_7$. Die Konstitutionsforschung der beiden Substanzen ist eben im Gang.

Berberin wurde durch die Bildung von Tetrahydroberberin (Fp. 172°), Tetrahydroberberin-pikrat (Fp. 192–193°) und Berberinjodid (Fp. 260°); Paimatin durch die Bildung von Tetrahydropalmin (Fp. 146–147°), Tetrahydropalminjodmethyleat (Zp. 256–257°), Palminjodid (Zp. 240°), Acetonpalmin (Fp. 138–139°) und Chloroformpalmin (Zp. 184–185°) bestätigt.

H. Yanagisawa, Z. Horii u. S. Nishiura: *Über die Ursache des Formaldhyds, das beim Destillieren des eingemachten Krabbenfleisches entsteht.*

Es ist bekannt, dass das eingemachte, auch nicht absichtlich Formaldehyd zugesetzten Krabbenfleisch die positive Formaldehydreaktion zeigt, wenn es bei Gegenwart von Phosphorsäure mit Wasserdampf destilliert wird (Ishida; D. B. Dill; P. B. Clark; Kinugasa). Um die Ursache aufzuklären, haben wir das eingemachte Krabbenfleisch mit Salzsäure hydrolysiert und konnten im Zersetzungsprodukte desselben, die die Paulysche Reaktion gibt, durch die Paulowsche Kanälchenreaktion beim Hunde das Vorhandensein des Histidins bestätigen. Es unterliegt keinem Zweifel mehr, dass letztere als die Ursubstanz des Formaldehyds zu betrachten, dass das Histidin beim Destillieren mit Phosphorsäure ein Destillat liefert, die deutliche Formaldehydreaktion gibt.

T. Kondo u. S. Tanaka: *Über o-Oxyphenyläthylamin und seine Derivate.*

Früher stellte R. Pschorr u. H. Einbeck (B. **38**, 2067–77(1905)) o-Methoxyphenyläthylamin aus Melilotsäure unter Anwendung von Curtius'scher Reaktion dar, und neulich führte J. B. Shoemith u. R. J. Connor (Soc. **130**, 2231–32 (1927)) o-Methoxyphenylpropionsäure beim Ersetzen des Carboxyls durch Aminogruppe nach Hofmann'sche Methode in o-Methoxyphenyläthylamin über.

Früher (Diese Zeitschr. **48**, 169, (1928)) hatte einer von den Verfassern (T. Kondo) berichtet, dass durch die elektrolytische Reduktion der o-Nitrostyrol-derivate Phenyläthylamin-derivate entstehen. Diesmal haben der Verfasser nach derselben Methode o-Oxyphenyläthylamin und sein Methyläther glatt synthetisiert. Das Formiat des letzteren wurde auf 200° erhitzt, dann das Kaliumsalz des so

藥 學 雜 誌

第五十二卷 第七號 (累號六百五) 昭和七年七月發行

— 報 文 —

朝鮮産黃柏の樹皮成分に就て (第1報)

加來天民 張智世 折田武雄

(京城帝大杉原藥學理學教室)

(昭和7年6月9日)

T. Kaku, C. Cho u. T. Orita: Über die Bestandteile
der koreanischen „Obakurinde“

(*Phellodendron spp.*)

日本産黃柏は從來原植物名を *Phellodendron amurense* Rupr. に當て其の樹皮成分として現今迄報告せられたるものにアルカロイドとして Berberin (松本: 日本化學會誌 **2**, 119), Palmatin (村山・篠崎: 本誌 **530**, 299), 脂肪物質として Palmitinsäure 及 Linolsäure の Phytosterinester (同上), 中性物質として Obakunon (同上) 及 Obaklakton (藤田・和田: 本誌 **592**, 506) 等あり。

以上各成分中著者等の興味を引けるものは Obakunon 及 Obaklakton なり。

Obakunon は村山博士及其協力者に依れば一種のケトン體にして Obaklakton は藤田博士及其協力者に依ればデラクトン體なり。共に末だ構造の闡明せられざる新物質なり。著者等は之等新物質 Obakunon 及 Obaklakton の藥理作用闡明の目的を以て之が製造を朝鮮産黃柏に就て試みたり。而して著者等の製出せる Obaklakton を以て教室員平野氏は制糖作用に就て玉氏は一般藥理作用に就て研究し其の成績を既に The Keijo Journal of Medicine Vol. 3, No. 1 (1932)に報告せり。

翻つて朝鮮産黃柏の樹皮成分に就て文獻を涉獵するに未だ其の記載を見ず。従つて之等中性物質以外に脂肪油、アルカロイドの分析も同時に行ひたるを以つて之等を記して第1報とせり。

石戸谷氏(朝鮮藥學會雜誌大正14年7月169頁)に依れば朝鮮産黃柏には下の3種あり。

1. *Phellodendron molle* Nakai ビラウドキハダ (咸南地方)
2. *P. insulare* Nakai シマキハダ (鬱陵島)
3. *P. amurense* Rupr. (京城地方)

著者等は上記3種の黃柏を夫々原地に採集し其の樹皮成分の概量を定量せり。其の成績下表の如し。

第1表 各成分%

Nr.	植物名	Oel.	Obaklakton.	Obakunon.	Berberin. (鹽酸鹽として)	Palmatin (ヨード水素酸鹽として)
1.	<i>P. molle</i> Nakai	5.4	0.60	0.12	1.0	0.14
2.	<i>P. insulare</i> Nakai	2.8	0.17	少量	3.3	0.08
3.	<i>P. amurense</i> Rupr.	5.3	0.50	0.08	0.84	0.11
4.	<i>P. amurense</i> Rupr.	5.0	少量(藤田)	0.30	1.6	少量

(内地産・村山・篠崎兩氏に依る)

上表を一覽するに朝鮮産黃柏中 *Phellodendron molle* N. 及 *P. amurense* Rupr. は各成分量略一致せり。之れ恐く植物の近縁を示すものなる可し。然るに *P. insulare* N. は寧ろ内地産 *P. amurense* Rupr. に近きが如し。鬱陵島の植物には朝鮮本土より寧ろ内地に共通の因子の多き事は或る植物學者の主張する處なり。以上の成績は此の概説に符合するものと云ふべし。一般に鮮産黃柏は内地産黃柏に比し中性物質中 Obaklakton の含量多く之に反し Obakunon の含量少く、アルカロイド中 Palmatin の含量多きが如し。尙脂肪油を比較するに第2表に依りて明なる如く鮮産黃柏より得たる脂肪油はヨード數大にして比重低し之れ Linolsäure の外 Linolensäure を含有するを以てなり。

第2表 (脂肪油恆數及變數)

Nr.	植物名	d ₁₇	S.Z.	V.Z.	Jodgahl.	Linolsäure.	Linolensäure.	Palmitinsäure
1.	<i>P. molle</i> N.	0.9512	11.3	195.1	124.8	+	+	-
2.	<i>P. insulare</i> N.	0.9556	75.0	165.3	120.7	+	+	-
3.	<i>P. amurense</i> R.	0.9493	71.7	163.0	121.4	+	+	-
4.	<i>P. amur.</i> R.	0.9824	59.0	182.0	48.0	+	-	+

(内地産・村山・篠崎氏に依る)

次に著者等の得たる Obaklakton 及 Obakunon に就て一言するに Obaklakton は藤田博士の Obaklakton と混融するに融點の降下無く又物理的恆數(第3表)に於ても近似するを以て同一物なる事は疑無し。然れども分析結果は多少異る。即ち著者等の分子或は $C_{15}H_{16}O_6$ よりも $C_{16}H_{18}O_6$ に一致せり。其の決定は構造の闡明と俱に爾後の研究に譲る可し。

第3表 Obaklakton

	Zp.	[α]D	V.E.	分子式
藤田, 和田	291°	-119.17	160	$C_{15}H_{16}O_6$
著者等	291°	-122.5	164	$C_{16}H_{18}O_6$

尙 Obakunon が村山博士等の Obakunon と同一なる事は其の融點及誘導體

Oxim, Semicarbazon 等の一致によりて明なるも(第4表)分子式は村山博士の提出せる $C_{27}H_{33}O_7$ od. $C_{25}H_{35}O_7$ とは多少異り $C_{25}H_{28}O_7$ に相當する式を得たり.

Obakunon は目下構造闡明中なるを以て其の決定は後報に譲る.

第4表 Obakunon

	Fp.	Oxim (Zp.)	Semicarbazon(Fp.)	$[\alpha]_D$	V.E.
村山, 篠崎	229-230°	275°	224-225°	—	—
著者等	229-230°	275°	224-225°	-50.9	233

Berberin の確證は還元せる Tetrahydroberberin (Fp. 172°) と Merck 製 Berberin-hydrochlorid より製したる Tetrahydroberberin (Fp. 172°) との混融に依り融點降下せざる事其の他 Tetrahydroberberin-pikrat (Fp. 192-193), Berberinjodid (Zp. 260°) 等に依れり.

Palmatin の確證は Tetrahydropalmatin (Fp. 146-147°), Tetrahydropalmatinjod-methylat (Zp. 256-257°), Palmatinjodid (Zp. 240°), Acetonpalmatin (Fp. 138-139°) 及 Chloroformpalmatin (Zp. 184-185°) 等に依れり. 其の他尙第3級アルカロイド及フェノール性第4級アルカロイド少量を得たるも材料乏しく未だ確證するに至らず.

終に臨み恩師慶松教授の御校閲を感謝し同時に Obakunon の爾後の研究に快諾を與へられたる村山博士, Obaklakton の混融に Präparat を提供せられたる藤田博士, 河内産黃柏を提供せられたる木村雄四郎氏に感謝す.

實 驗 之 部

I. 脂 肪 油

Phellodendron molle Nakai の樹皮を陰乾し細末にせる物 700g を數回エーテルにて冷浸しエーテル溶液を蒸溜濃縮して析出せる Obakunon 及 Obaklakton を分別せる濾液よりエーテルを可及的除去すれば脂肪油を得. 油の得量 38g, 即ち原料の 5.44% に當る. 斯くして得たる脂肪油は帶綠黃褐色粘調の液にして其の一般恆數は下の如し.

d_{15}^4 0.9512, S.Z. 11.3, Jodzahl 124.8 V.Z. 195.1

A. アルコールの分離

脂肪油 50g を KOH 7g, 水 1.5 L. 及少量のアルコール添加の下に常法に依り水浴上にて鹼化す. 鹼化後蒸發してアルコールを可及的に除去し多量の氷に溶解しエーテルにて數回振盪す. エーテル溶液は水洗後燒芒硝にて脱水しエーテルを蒸溜除去すれば粗製の Phytosterin を得. 之を數回アルコールより再結晶すれば遂に無色鱗片狀結晶となる Fp. 142, $[\alpha]_D^{20} = -28.5$. リーベルマンの反應顯著なり.

分 析

結 晶 水 の 定 量

物質(g)	H ₂ O(g)	H ₂ O%
0.2686	0.0122	4.54
C ₂₆ H ₄₄ O + H ₂ O として理論數		4.62

無 水 物 の 分 析

物質(g)	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)	C%	H%
0.0672	0.2056	0.0722	38.40	12.04
C ₂₆ H ₄₄ O として理論數			38.37	11.83

アセチルフィトステリン

常法に依り Phytosterin 1g, 無水醋酸曹達 1.5g, 無水醋酸 10cc を混じ金網上にて約1時間微に沸騰せしめ, 後冷水にて過剰の無水醋酸を分解し, 沈澱をアルコールより再結晶して製す. 得量 0.6g, Fp. 136-137°.

B. 脂肪酸の分離

鹼化せる上記の水溶液を硫酸にて酸性にし遊離せる總脂肪酸をエーテルに轉溶しエーテルを蒸溜除去して得たる脂肪酸をアムモニアにて中和し醋酸鉛溶液にて脂肪酸を鉛鹽として沈澱せしめ鉛鹽を乾燥後エーテルにて處理せるに殆んど全溶するを以つて飽和酸は殆んど無し. 鉛鹽のエーテル溶液は蒸溜してエーテルを除去し鉛鹽を稀硫酸にて分解し遊離脂肪酸をエーテルに轉溶せしむ. エーテルを蒸溜せる脂肪酸を氷醋に溶解し寒劑にて外部を冷却しつつブローム氷醋溶液を加へ最早ブロームを吸収せざるに至らしむ. 固結せるブローム化物を吸引し粘土板に乾し次に之をエーテルにて處理すれば Bromid の大部分は溶解す. 少量の不溶 Bromid を Benzol より再結晶すれば無色の無晶形物質を得. Fp. 180-181°. 分析の結果 Hexabromstearinsäure に一致す.

エーテル溶液を蒸溜してエーテルを除去し残渣を石油エーテルより再結晶すれば無色針狀結晶多量を得. Fp. 114-115°. 分析の結果 Tetrabromstearinsäure に一致す.

分析 (カリウス法)

物質(g)	AgBr(g)	Br%
Fp. 114-115° 0.1008	0.1249	53.11
C ₁₈ H ₃₂ O ₂ Br ₄ として理論數		53.29
Fp. 180-181° 0.1164	0.1722	62.96
C ₁₈ H ₃₀ O ₂ Br ₆ として理論數		63.29

其の他 *Phellodendron insulare* Nakai 及 *P. amurense* Rupr. に就ても *P. molle* N. と同様に操作せるも煩雜を避けんが爲其の成績を一括して表とす可し.

Nr.	植物各	油得量(%)	d ₁₅	S.Z.	V.Z.	Jodzahl.	Linolsäure.	Linolensäure
1.	<i>P. insulare</i> Nakai	3.8	0.9556	75.0	165.3	120.7	+	+
2.	<i>P. amurense</i> Rupr.	5.3	0.9493	71.7	163.0	121.4	+	+

II. 中性物質

A. Obaklakton.

藤田・和田兩氏は Obaklakton を製するにアルコールエキスを硫酸にて處理して Berberin を硫酸鹽となし次で温水にて硫酸ベルベリン及他の副アルカロイドを除去し残留せる黑色樹脂狀物質をアセトン次に氷醋より再結晶して本物質を得たり。然るに著者等の製法は之と異り下の如く操作せり。即ち *Phellodendron molle* Nakai の樹皮細末 29 kg をエーテルにて數回冷浸し次にクロロフォルムにて數回溫浸す。エーテル及クロロフォルム溶液より溶媒の大部分を蒸溜すればラクトンは析出するを以て之を濾別し沈澱をエーテルにて洗滌し附着せる脂肪油を除去し次に少量のアルコールと加熱してアルコールに可溶の物質を除去す Obaklakton はアルコールに難溶にして Obakunon はアルコールに移行す。斯くして Obakunon を分離せる Obaklakton を 2-3 回氷醋より再結晶し最後にアルコールクロロフォルム混液より再結晶すれば無色光澤ある柱狀結晶となる。得量 175g. 即ち原料の 0.6% に當る。

Obaklakton の性質

Obaklakton は無色の光澤ある柱狀結晶にして $Zp. 291^{\circ}$ なり。藤田博士の Obaklakton と混融するも分解點の降下無し。苦味を有し水に不溶、アルコール、エーテル、ベンツオールに難溶にしてアセトン、クロロフォルム及熱水醋に易溶なり。アルカリ溶液と熱すれば溶解し酸性にすれば再び母物質を沈澱す。 $[\alpha]_D^{25} = -122.5$ (クロロフォルム)。その他 2 價のラクトン體なる事 $OH-$, $-O \cdot CH \cdot O-$, $-CO-$, CH_3O- の證明は陰性なる事等は全く藤田博士の記載に一致せり。然るに分析の結果は $C_{15}H_{16}O_6$ 式よりも $C_{16}H_{18}O_6$ に一致せり。

分 析

Nr.	物質(g)	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)	C %	H %
1.	0.0692	0.1596	0.0384	62.90	6.21
2.	0.0776	0.1784	0.0420	62.70	6.06
3.	0.0708	0.1634	0.0392	62.94	6.19
4.	0.0756	0.1752	0.0424	63.20	6.27
平 均				62.94	6.18
$C_{16}H_{18}O_6$ として理論數				62.70	5.92
$C_{15}H_{16}O_6$ " "				61.64	5.48

分 子 量 測 定

沸點上昇法

Nr.	物質(g)	Aceton (g)	Δt	M.
1.	0.1458	19.6	0.04°	316.6
2.	0.3424	39.4	0.05°	295.7

Rast 法

物質(g)	Campher (g)	Δt	M
0.0112	0.1282	10.1°	346.0
平 均			319.4
$C_{16}H_{18}O_6$ として理論數			306.0
$C_{15}H_{16}O_6$ " "			292.0

鹼化當量の測定(旨驗加算)

Nr.	物質(g)	n. KOH (cc)	n. H_2SO_4	V.E.
1.	0.5864	10	6.30	161.0
2.	0.4264	20	17.20	167.2
3.	0.3932	20	17.35	163.8
平 均				164.0
二價ラクトンとしての理論數				153.0

B. Obakunon

粗 Obaklakton のアルコール洗滌液を濃縮して放置すれば多量の結晶を析出。之を數回アルコールクロロフォルム混液より再結晶すれば遂には無色柱狀の結晶となる。原料 29kg より結晶約 35g を得。即ち得量 0.12% なり。Fp. 223-230°。試に河内産黃柏より製したる Obakunon と混融するに融點の降下無し。

Obakunon の 性 質

Obakunon は無色柱狀結晶にして無味なり。水に不溶、クロロフルム、アセトン、氷醋等に易溶にしてエーテルに難溶、アルコールに少溶、旋光性を有し $[\alpha]_D^{20} = -50.9$ (クロロフォルム溶液)。炭酸曹達溶液には冷時溶解せざれども苛性曹達溶液には冷時に徐々に熱時に容易に溶解す。アルカリ溶液を酸性にするも最早母物質を沈澱せずして新物質 (Zp, 208-209°) を沈澱す。無水アルコールより再結晶せる Obakunon は結晶水を有せず。クロロフォルムアルコール混液よりは 6.5 分子の結晶水或は 1 分子の結晶クロロフォルムを附加して結晶す。結晶水含有の結晶を 110° に數時間加熱して脱水せる物質は 220° 附近より不鮮明に熔融す。即ち脱水に際して變性するが如し。リーベルマンの反應は極めて弱し。

分 析

結晶水又は結晶クロロフォルムの測定 (110°, 3 時間乾燥)

Nr.	物質(g)	減量(g)	減量%
1.	0.9238	0.190	20.57
2.	0.7302	0.1512	20.70
$C_{23}H_{28}O_7 + 6.5H_2O$ として			21.0
$C_{25}H_{28}O_7 + CHCl_3$			21.30

無水物の分析

Nr.	物質(g)	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)	C %	H %
1.	0.0759	0.1892	0.0441	68.02	6.51
2.	0.0655	0.1638	0.0409	68.23	6.84
3.	0.0654	0.1632	0.0374	68.05	6.40
4.	0.0772	0.1920	0.0436	67.83	6.32
平均				68.03	6.52
C ₂₅ H ₂₈ O ₇ として理論數				68.20	6.40
C ₂₇ H ₃₃ O ₇ „ „				69.08	7.03

分子量測定

沸點上昇法

Nr.	物質(g)	Aceton (g)	Δ t	M.
1.	0.3264	15.7	0.08°	446.4
2.	0.3266	15.8	0.075°	474.4
3.	0.4434	15.8	0.105°	461.0

Rast 法

物質(g)	Campher (g)	Δ t	M.
0.0092	0.1420	6.1°	424.9
平均			451.7
C ₂₅ H ₂₈ O ₇ として理論數			440.0
C ₂₇ H ₃₃ O ₇ „ „			469.0

鹼化當量の測定(盲驗加算)

Nr.	物質(g)	N-KOH(cc)	N-H ₂ SO ₄	V.E.
1.	0.4430	20.0	18.0	237
2.	0.3770	20.0	18.2	230

Obakunonoxim

Obakunon 1g, 無水醋酸曹達 1.5g, 鹽酸ヒドロキシールアミン 1g, アルコール 60cc を水浴上にて 2 時間溫め微に沸騰せしむ. 次で水を加へて析出せる沈澱を粘土板にて乾燥後アルコールより再結晶す. 得量 0.67g. Zp. 275°.

分析

物質(g)	N ₂ (cc)	N %
0.1606	4.15 (15°, 761.7mm)	3.04
C ₂₅ H ₂₈ O ₆ · NOH として理論數		3.08

Obakunonsemicarbazon

Obakunon 1g, 無水醋酸曹達 1.5g, 鹽酸セミカルバチード 1g, アルコール 60cc を混じ弱く溫め後 2 週間室溫に放置す(高温により Semicarbazon は分解す) 次で

水を加へて Semicarbazon を沈澱せしめ 沈澱を粘土板にて乾燥後アルコールより再結晶す, 得量 0.8g. Zp. 224-225°.

分 析		
物質(g)	N ₂ (cc)	N %
0.1154	8.3 (19°, 761.3mm)	8.32
	C ₂₅ H ₂₃ O ₆ : N NHCONH ₂	8.46

その他 *Phellodendron insulare* Nakai 及 *P. amurense* Rupr. に就ても同様に研究せるに何れも Obakunon 及 Obaklakton を證明するを得たり(前記分析品と混融して融點降下無し) 其の含量は下表の如し.

植 物 名	Obaklakton (%)	Obakunon (%)
<i>P. insulare</i> Nakai	0.17	少量
<i>P. amurense</i> Rupr.	0.50	0.08

III. アルカロイド

脂肪, Obaklakton 及 Obakunon を分離せる黃柏殘渣 (*P. molle* N.) はアルコールを以て數回溫浸しアルコール溶液より アルコールを減壓蒸溜してアルコールエキスを製す. 原料 29kg よりエキス 3.47kg を得. 即ち原料の 12% に當る.

エキス 1kg に約 5L. の水を加へよく攪拌して一晝夜放置し Harz を充分沈澱せしめ濾過す. 不溶分は尙 1 回 2% 醋酸にて浸出し前後の濾液を合併し水浴上にて濃縮し鹽酸々性にて 1 夜放置すれば結晶粥となる之を吸引し少量の水にて洗滌す. 沈澱は精査の結果鹽酸ベルベリンにして其の量 51g あり. 濾液は多量の水にて稀釋し Harz を分離し濾液に 10% KJ lös. を沈澱の生ぜざるに至る迄加ふ. 斯くして得たる沈澱は精査の結果 Berberinjodid (Zp. 260°) にして其の量 40g あり即ち前後の量を合し Berbelin (鹽酸鹽として) の含量原料の 1.0% に當る.

Berberinjodid を分離せる濾液には ヨード加里溶液を最早沈澱の生ぜざるに至る迄加へ沈澱を吸引し乾燥後アセトンに加溫すアセトンに不溶の部は 10% チオ硫酸曹達溶液にて處理し次で 4% 苛性加里溶液にて處理し Phenolbase を分離す. 苛性加里溶液に不溶の部は稀鹽酸にて附着せる アルカリを中和し熱湯より再結晶すれば黃金色針狀晶となる其の量 11.5g あり 即ち原料の 0.14% に當る. 熱湯又はアセトンより 數回精製せる物は Zp. 240° の黃金色針狀結晶にして分析の結果 Palmatinjodid に一致す. 結晶水を有せず.

アルカリ可溶の部は鹽酸にて中和後ヨード加里溶液を加へ 放置するに少量の帶褐黃色沈澱を生ず. 恐く Columbamin 又は Jatrorrhizinjodid の如き物ならんも分量少く未だ精査するに至らず.

Berberinjodid の 分 析

物質(g)	N ₂ (cc)	N %
0.1716	5.3 (23°, 766.2mm)	3.53
C ₂₉ H ₁₈ O ₄ NJ として理論數		3.03

Tetrahydroberberin

鹽酸ベルベリン 3g, 水 600cc 氷醋酸 60cc 及濃硫酸 15cc の混和液に亞鉛末過剰を加へ水浴上にて8時間餘加熱す. 次に全く脱色したる溶液を濾別して亞鉛末を除去し濾液をアムモニアアルカリ性としエーテルと振盪して遊離鹽基を之に移行せしめエーテル溶液は水洗後燒芒硝にて脱水しエーテルを蒸溜除去すれば微黄色の結晶を得. 之をアルコールより數回再結晶すれば微に黄色を帯びたる結晶を得. Fp. 172°. 之を Merck 製 Berberinhydrochlorid より製したる Tetrahydroberberin (Fp. 172°) と混融するに融點の降下無し.

分 析

物質(g)	N ₂ (cc)	N %
0.1032	3.8 (10°, 766.3mm)	4.51
0.1336	5.0 (13°, 765.1mm)	4.51
C ₂₉ H ₂₁ O ₄ N として理論數		4.13

Tetrahydroberberinipikrat

Tetrahydroberberin 1g をアルコールに溶解し之に Pikrinsäure のアルコール溶液を加へ放置すれば美麗なる黄色結晶を生ず. アルコールより再結晶せる物は Fp. 192-193°.

分 析

物質(g)	N ₂ (cc)	N %
0.1222	10.3 (21°, 766mm)	9.59
C ₃₆ H ₂₄ N ₄ O ₁₁		9.86

Palmatiniodid の 分 析

風乾物質(g)	減量 (105°, 3 時間乾燥(g))	結晶水
0.3709	0.0002	無
物質(g)	N ₂ (cc)	N %
0.1606	4.2 (22°, 761.3mm)	2.99
C ₂₁ H ₂₂ NO ₄ J として理論數		2.92
物質(g)	AgJ (g)	CH ₃ O-(%)
0.2558	0.4988	25.75
C ₁₇ H ₁₀ NJ(OCH ₃) ₄ として理論數		25.94

Tetrahydropalmatin

Tetrahydroberberin と全く同様にして製せり. 全く無色の結晶なり. FP. 146-147°.

分 析

物質(g)	N ₂ (cc)	N %
0.0774	3.0 (22°, 764.3mm)	4.44
C ₂₁ H ₂₅ NO ₄ として理論數		3.94

Tetrahydropalminjodmethylat.

Tetrahydropalmin 0.5g を少量のアセトンに溶解し Godmethyl 2.5g を加へ水浴上にて弱く沸騰する程度に 1 時間温め冷後析出せる Jodmethylat を分別し、稀アルコールより再結晶すれば微黄色の結晶を得。Zp. 256-257°.

分析 (カリウス法)

物質(g)	AgJ(g)	J %
0.0540	0.0254	25.43
C ₂₁ H ₂₅ C ₄ N ₂ (CH ₃)J		25.54

Palmin のクロロフォルム附加體

Palminjodid 2g を少量の水と混じ之に苛性アルカリ溶液を加へて強アルカリ性としクロロフォルムを加へて振盪しクロロフォルム層を水洗し脱水後蒸溜して大部のクロロフォルムを除去し之に無水アルコール少量を加へて放置すれば黄色柱狀結晶を析出す。Zp. 184-185°.

分 析

物質(g)	N ₂ (cc)	N %
0.1168	3.2 (23°, 765.7mm)	3.13
C ₂₁ H ₂₁ NO ₄ ·CHCl ₃		2.98

Palmin のアセトン附加體

Palminjodid 2g, アセトン 30cc, 水 40cc の混液に苛性アルカリ溶液を加へて強アルカリ性とし析出せる油狀物質を分集し固結後稀アセトン溶液少量より再結晶すれば Fp. 138-139° の黄色結晶を得.

分 析

物質(g)	N ₂ (cc)	N %
0.0956	3.3 (23°, 765.3mm)	3.95
C ₂₁ H ₂₁ NO ₄ ·CH ₃ COCH ₃ として理論數		3.42

其の他 *Phellodendron insulare* Nakai 及 *P. amurense* Rupr. に就ても同様に行へり Berberin 及 Palmin の含量は總論第 1 表の如し.