T. Kaku und H. Ri: Ueber die Laktone des in Korea vorkommenden Dictamnus albus L.

[Aus dem pharmakologischen Laboratorium (Vorstand: Sugiwaru) der
medizinischen Fakultät der Kaiserl. Universität Keijo]

(Eingegangen am 10. Juli 1935)

Thoms und seine Mitarbeiter entdeckten 1923 in der Wurzelhülle des in Russland vorkommenden Dictamnus albus L. die Laktone Fraxinellon ($C_{14}H_{16}O_3$ vom Fp. 119° ; $[\alpha]_D^{15} = -38,4^\circ$) und Dictamnolakton (von der Zusammensetzung $C_{16}H_{18}O_5$; Fp. $279-280^\circ$; $[\alpha]_D = -102^\circ$ (Aceton)). (Ber. Deutsch. pharm. Ges. 33, 568 (1923); Arch. d. Pharm. 39, 1930). Fujita, Kaku und Kutani teilten mit, dass Evodin, Obakulakton und Dictamnolakton identisch sind. (Jour. Pharmaceut. Soc. Japan Vol. 55, 248 (1935)).

Verff. moechten im folgenden berichten, dass sie im Dictamnus albus L. ausser Fraxinellon ($C_{14}H_{16}O_3$, Fp. 120° ; $[\alpha]_D^{10} = -39,57^\circ$ (Aceton)), Obakulakton (Zp. $292-293^\circ$; $[\alpha]_D^{23} = -123,7^\circ$ (Aceton) $C_{26}H_{30}O_7$) noch Obakunon (als Obakunonsäure vom Zp. $208-209^\circ$ von der Zusammensetzung $C_{26}H_{32}O_8$ nachgewiesen) und ein neues von Verff. Dictamnolid genanntes Lakton $C_{28}H_{30}O_9$ (Ber: C% 65,85, H 5,93, M=510,2; Gef: C 65,89, H 6,28, M=498,7) oder $C_{28}H_{32}O_9$ (Ber: C 65,59, H 6,30, M=512,2) entdeckt haben und dann das Dictamnolakton beschreiben.

Zur Trennung dieser 4 Laktone wurde der Niederschlag, der durch Konzentrieren des alkoholischen Auszugs der Wurzelhüllen des Dictamnus albus L. erhalten worden ist, mit lauwarmem Aceton behandelt und derselbe in einen in Aceton schwerlöslichen und löslichen Teil zerlegt. Durch wiederholtes Umkristallisieren des in Aceton schwerlöslichen Anteils aus Essigester oder Aceton wurde Dictamnolid in dünnen Kristallnadeln vom Zp. 303° erhalten. Der in Aceton lösliche Teil ist ein Gemenge aus Dictamnolid und Obakulakton, aber durch Lösungsmittel allein war es nicht möglich, die beiden Bestandteile zu trennen. Wurde jedoch nach einmaligem Verseifen mit Actzalkali mit Aether

behandelt, so ging der in Aether schwerlösliche Teil in Kristalle vom Zp. 292–293° und $[\alpha]_D^{25} = -123,7^\circ$ (Aceton) über und bei der Mischprobe mit dem Obakulakton aus *Phellodendron amurense* Rupr. zeigte er keine Schmelzpunkts-erniedrigung, sodass hieraus klar hervorgeht, dass diese Substanz Obakulakton ist. Im aetherlöslichen Teile war Dictamnolsäure vom Zp. 259–260° (vergl. unten). Das vom Niederschlag des Alkoholauszugs getrennte Filtrat wurde zur Trockne eingedampft. Dasselbe wurde nach dem Verseifen mit Aetznatronlösung mit Salzsäure angesäuert, dann in Aether aufgenommen und mit Natriumkarbonatlösung behandelt. Beim Destillieren der aetherischen Lösungen schied sich aus dem in Aether schwerlöslichen Teil Obakulakton, aus dem in Aether löslichen Teile Fraxinellon ($C_{14}H_{16}O_3$ vom Fp. 120°; $[\alpha]_D^{19} = -39,57^\circ$ (Aceton) ab. Die oben erwähnte Natriumkarbonatlösung wurde zur Fällung der sauren Substanz mit Salzsäure angesäuert. Dieselbe wurde in Aether gelöst, mit etwas Natriumkarbonatlösung geschüttelt und die farbige Substanz dadurch entfernt. Beim Destillieren der aetherischen Lösung schieden sich zunächst Kristallnadeln vom Fp. 208–209° aus. Die Mischprobe derselben mit der Obakunonsäure (Zp. 208–209°) aus *Phellodendron amurense* Rupr. zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Aus der aetherischen Mutterlauge, aus der Obakunonsäure isoliert wurde, schied sich bei weiterem Einengen und Stehenlassen Dictamnolsäure (Zp. 259–260°) aus.

Auf diese Weise wurden aus 15 kg *Dictamnus albus* L. etwa 5 g Dictamnolid, etwa 7 g Obakulakton, etwa 1,5 g Obakunon (als Obakunonsäure), 16 g Fraxinellon und 3,5 g Phytosterin (Fp. 142°) gewonnen.

Dictamnolid hat den Zp. 303°; es bildet feine Prismen und ist geschmacklos. $[\alpha]_D^{21} = -43,3^\circ$ (Aceton). Es löst sich etwas in Aceton, ferner in Essigester. Sonst ist es in den üblichen Lösungsmitteln schwerlöslich. Es hat keine $CH_2\begin{smallmatrix} O- \\ \diagdown \\ O- \end{smallmatrix}$, $-OCH_3$ -Gruppen, wohl aber $\begin{pmatrix} -CO \\ | \\ -O \end{pmatrix}_2$ -Gruppe. Darunter ist eine ein γ -Lakton. Durch Verseifen wird 1 Laktounring gespalten und Dictamnolid geht in Dictamnolsäure über.

Dictamnolsäure kristallisiert aus Essigester mit 4 Mol. Kristallwasser in Prismen und hat den Zp. 259–260°. Die Molekularformel ist entweder $C_{28}H_{32}O_{10}$ (Ber. C% 63,61, H% 6,11, M=528,3; Gef. C% 63,38, H% 6,22, M=532,4) oder $C_{28}H_{34}O_{10}$ (Ber. C% 63,36, H% 6,46). $(\alpha)_D^{19} = +28^\circ$ (Aceton). Es schmeckt bitter und ist in den üblichen Lösungsmitteln leichtlöslich.

Wie oben darauf hingewiesen worden ist, enthält Dictamnus albus L. mindestens 4 Arten Laktone, deren Trennung sehr schwierig ist; insbesondere bilden Dictamnolid und Obakulakton leicht Mischkristalle und manchmal kam es vor, dass ein dem Dictamnolakton von Thoms entsprechende Produkt erhalten wurde. Vergleicht man die Analysenzahlen des Dictamnolaktons ($C_{16}H_{18}O_5$: Ber. C% 66,31, H% 6,25; Gef. C% 65,74, H% 6,31) mit denen des Obakulaktons ($C_{26}H_{30}O_8$ Ber. C% 66,35, H% 6,43), so sieht man, dass Sie uebereinstimmen; daher wird Dictamnolakton unreines Obakulakton sein. Zwar gibt Thoms an, dass die durch Erhitzen des Dictamnolaktons mit Eisessig entstehende Substanz vom Zp. 290° die Verbindung $C_{16}H_{20}O_6$ ist (Ber. C% 62,34, H% 6,46), die 1 Molekül Wasser aufgenommen hat, aber es ist logischer, mit Rücksicht auf die Eigenschaften des Obakulaktons anzunehmen, dass sich $C_{26}H_{30}O_8 \cdot CH_3COOH$ (Ber. C% 63,40, H% 6,46) gebildet hat. Durch Behandlung des Obakulaktons nach dem Beispiel von Dictamnolaktonmethylketon von Thoms ($C_{18}H_{20}O_6$ Ber. C% 65,04, H% 6,07; Gef. C% 64,97, H% 6,14; Fp. 168°, es sintert bei 155° und bildet gelbe Kristalle, die mit gelber Färbung in konz. Schwefelsäure in Lösung gehen) wurde eine hellgelbe, kristallinische Substanz vom Fp. 164–166° (es sintert bei 155°) erhalten, die sich ebenfalls mit gelber Färbung in konz. Schwefelsäure löst.

Die Analysenzahlen entsprechen $C_{30}H_{34}O_{10}$, nämlich dem Obakulakton, dessen 2 Wasserstoffatome durch 2 Methoxylgruppen substituiert worden sind. (Ber. C% 64,95; H% 6,18; Gef. C% 64,91; H% 6,45). Sie stimmen mit den Resultaten von Thoms gut überein. Da Obakulakton und Dictamnolakton fast in allen Eigenschaften übereinstimmen, so besteht kein Zweifel, dass Dictamnolakton Obakulakton ist.

朝鮮産白鮮 (*Dictamnus albus* L.) の ラクトンに就て (第一報)

加 來 天 民

李 丙 奎

(京城帝國大學醫學部藥理學教室〔杉原教授〕)

(昭和 10 年 7 月 10日受理)

Teumin Kaku, Heikei Ri: Über die Laktone des
in Korea vorkommenden *Dictamnus albus* L.

白鮮 (*Dictamnus albus* L.) は又白羶(宏景), 白羊鮮(宏景), 地羊鮮(圖經), 金雀兒椒と稱す。ソビエート, シベリヤ, 滿洲, 朝鮮(平安北道迄)に到る歐亞一帯に跨り山野に自生する芸香科の植物なり。昔時は歐洲に於ても亦東洋に於ても俱に驅蟲藥として使用せし事あり(本草綱目第 13 卷草部 40 頁)。

1923 年 Thoms 及其の協力者はロシア産 *Dictamnus albus* L. 根皮の成分を検し Saponin, Rohrzucker, Invertzucker, Pentosen, 揮發油, Wachs, Phenolcarbonsäure, Trigonellin, Cholin, Dictamnin, Fraxinellon ($C_{14}H_{16}O_3$, Fp. 119° $[\alpha]_D^{15} = -38.4$) 及 Dictamnolakton ($C_{16}H_{18}O_5$, Fp. $279-280^{\circ}$, $[\alpha]_D = -102$ (アセトン)) 等を發見せり (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **33**, 578 (1923), Arch. d. Pharm. **39**, 1930)。

1930 年朝比奈博士及其の協力者は朝鮮産白鮮根皮のアルカロイド Dictamnin の構造を闡明せり。(本誌 Vol. **50**, 1124). 1935 年著者の一人(加來)は本誌に藤田及九谷と共に Evodin, Obakulakton 及 Dictamnolakton を比較對照し且つ混融の結果三者全く同一物質なる事を報告し且つ Thoms の Dictamnolakton は Obakulakton の不純物に外ならざる事を附記せり (本誌 Vol. **55**, 248). 其の後著者等は更に研究の結果白鮮のラクトンは單一ラクトンに非ずして數種のラクトンの混合物なる事を闡明し得たり。即ち Obakulakton, Fraxinellon の外尙 Obakunon (Obakunonsäure として證明す) 及一新ラクトン (Dictamnolid と命名す) を發見せるを以て是等を報告し同時に Thoms の Dictamnolakton の本態を明にす可し。

即ち白鮮根皮をアルコールにて浸出し、浸出液を濃縮して得たる固形物をアセトンにて処理し難溶の部と可溶の部に分別するに難溶の部は主として Dictamnolid にして可溶の部は Obakulakton 及 Dictamnolid の混合物より成る。この混合物の分離は甚だ困難にしてアセトン、醋酸エステル等にて反覆再結晶するも少量の Obakulakton を分別し得たるに止り兩者の或混合比に於ては全く混晶 (Mischkrystallisation) を形成し溶媒による分離は殆んど不可能なり、然れどもこの混晶を一度苛性アルカリにて処理すれば Obakulakton は γ -dilakton なるを以て變化せざるも Dictamnolid はラクトン環 1 個を開裂して容易にラクトン酸 Dictamnolsäure (後述) に變ずるを以て是等をエーテルにて処理すれば前者はエーテルに難溶なるも後者はエーテルに易溶なるを以て容易に兩者を分別する事を得。

アルコール濃縮溶液より固形物を除去せる濾液は蒸發乾固し次に苛性アルカリ溶液に溶解し次に鹽酸々性とすれば著色せる沈澱を生ずるを以て是をエーテルに溶解し暗色のエーテル溶液を炭酸ソーダ溶液と振盪すれば著色物質はソーダ溶液に移行す。斯くして得たる微黄色のエーテル溶液は蒸溜濃縮後放置すれば Obakulakton を析出す。母液は更に濃縮放置すれば多量の Fraxinellon の結晶を析出す。

暗色のソーダ溶液は更に酸性となし沈澱せしめ、沈澱をエーテルに溶解し少量のソーダ溶液と更に振盪し暗色物質を除き微黄色のエーテル溶液を蒸溜濃縮すれば Zp. 208–209° の針狀結晶を析出す、是を黃柏より製せる Obakunonsäure (Zp. 208–209°) と混融するも融點降下せず。

Obakunonsäure を分離除去せるエーテル溶液は更に濃縮放置すれば Zp. 259–260° の Dictamnolsäure を析出す。斯くして白鮮 15kg より 1. Dictamnolid 約 5g, 2. Obakulakton 約 7g, 3. Obakunon (Obakunonsäure として) 約 1.5g, 4. Fraxinellon 16g 及 Phytosterin Fp. 142°) 3.5g を得たり。

Dictamnolid は Zp. 303° の細柱狀結晶にして無味なり。アルコール、エーテル、クロロホルム、二硫化炭素、ベンゾール等一般有機溶媒に難溶にして只だアセトン又は醋酸エステルに少しく溶解す。分子式 $C_{28}H_{30}O_9$ 又は $C_{28}H_{32}O_9$ を有し $[\alpha]_D^{25} = -43.3$ (アセトン) なり。 $CH_2-\overset{\overset{O^-}{\parallel}}{C}-$, $-OCH_3$ の證明は陰性なるも $\left(\overset{\overset{-CO}{\parallel}}{O}\right)_2$ を有し該ラクトン環 2 個中 1 個は γ ラクトンなり。アルカリにて鹼化すればラクトン環 1 個を開裂してラクトン酸 Dictamnolsäure に變ず。

Dictamnolsäure は醋酸エステルより再結晶せしむれば 4 分子の結晶水を有する。

柱狀結晶に結晶し含水物の Zp. は $259-260^{\circ}$ なるも乾燥後脱水せる無水物の Zp. は反つて降下し $251-253^{\circ}$ にて不鋭敏に分解熔融す. アルコールより再結晶せしめたる Dictamnolsäure は結晶水を有せず.

Dictamnolsäure は分子式 $C_{28}H_{32}O_{10}$ 或は $C_{28}H_{34}O_{10}$ を有し $[\alpha]_D^{19} = +28$ (アセトン) なり. 苦味を有し一般有機溶媒に容易に溶解す.

次に Thoms の Dictamnolakton に就き再言す可し Dictamnolid 及 Obakulakton を分別せる殘餘の多量の結晶は分別結晶法を反覆するに 270° より 292° に及ぶ數種の Fraktion に分る 是等 Fraktion 中に Zp. $279-280^{\circ}$ の物質有り) 殊に Zp. $270-271^{\circ}$, $[\alpha]_D^{25} = -84.7$ (アセトン) 及 Zp. $291-292^{\circ}$, $[\alpha]_D^{25} = -67.5$ (アセトン) の兩 Fraktion の如きは數回分別結晶法を反覆するも分解點及旋光度に變化なくして一見單一成分の如し. 然れども試に是等を分析するに前者は $C_{26}H_{30}O_8$ に後者は $C_{28}H_{30}O_9$ に近く Obakulakton 及 Dictamnolid を想像するに難からず. 殊に是等 Fraktion を一度苛性アルカリ溶液にて加水分解し, 次に溶媒にて分別すれば何れも Obakulakton 及 Dictamnolsäure に分別せらるるを以て是等 Fraktion は Obakulakton 及 Dictamnolid の混晶なる事明かなり. 更に注意す可きは Fraktion Zp. $291-292^{\circ}$ を苛性アルカリにて處理せる物質は Zp. $279-289^{\circ}$, $[\alpha]_D^{19.5} = -107.7$ (アセトン) にして Thoms の Dictamnolakton (Fp. $279-280^{\circ}$, $[\alpha]_D = -102$) に甚だ近似す. (Dictamnolakton も苛性アルカリにて處理せる物質なり) 然るに本物質を氷醋より再結晶すれば Zp. 287° に上昇し黃柏より製せる Obakulakton (Zp. $292-293^{\circ}$) と混融するも熔融點降下せず (Zp. $289-291^{\circ}$). 尙最も注意す可き事は Dictamnolakton の分子式 $C_{16}H_{18}O_5$ (Ber. C% 66.31, H% 6.25; Gef. C% 65.74, H% 6.31) の C. H 百分率は殆ど Obakulakton ($C_{26}H_{30}O_8$ Ber. C% 66.35, H% 6.43) の夫に一致する事なり.

又 Dictamnolakton を氷醋と長時間加熱し得たる Zp. 290° の針狀結晶を Thoms は 1 分子の水を攝取して $C_{16}H_{20}O_6$ (Ber. C% 62.34, H% 6.55. Gef. 不明) に變じたる結果と認めたるも之は恐らく Obakulakton の性質上 1 分子の結晶醋酸を附加せる Obakulakton ($C_{26}H_{30}O_8$, CH_3COOH Ber. C% 63.40, H% 6.46) なりと推定せらる. 最後に Thoms は Dictamnolakton の唯一の誘導體として是を鹽化水素含有の無水醋酸と封管中に加熱し (鹽化水素の溫度不明なり). Fp. 168° (155° sintern) の黃色結晶 Dictamnolakton-methylketon $C_{18}H_{20}O_6$ (Ber. C%, 6

5.04, H%6.07; Gef. C% 64.97, H 6.14) を得たるを以て是と比較す可く Obakulakton を鹽化水素含有の無水醋酸 (HCl を無水醋酸に飽和し是を等量の無水醋酸にて稀釋す) と封管中に加熱せるに Fp. 164-166° (155° 附近 sintern) の微黄色結晶性物質を得たり. 分析數は Obakulakton の 2H を $2\text{CH}_3\text{CO}$ にて置換せる $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$ (Ber. C% 64.95, H% 6.18 Gef. C% 64.91, H% 6.45) に相當し Thoms の成績に殆ど一致す.

斯くの如く Dictamnolakton の諸性質は殆ど Obakulakton の性質に一致するを以て Dictamnolakton が Obakulakton と同一なる事は疑問の餘地無き事と信ず. 然して其の由來する處 Thoms の記載の如く材料の不足より充分なる研究を行ひ得ざりし結果と思惟す.

Fraxinellon は Fp. 120°, $[\alpha]_D^{19} = -39.57$ (アセトン) 分子式 $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$ にして Thoms の記載によく一致す. 尙白鮮中には少量の脂肪油存し之を鹼化し未鹼化物質として Phytosterin (Fp. 142°) を得たり. 黄柏の Phytosterin (Fp. 142°) と混融するも融點降下せず.

恩師慶松教授の御校閲を謹謝し, 尙ポラリメーターの使用を許されたる當學醫學教室中村教授に感謝の意を表す.

實 驗 之 部

粉末にせる白鮮根皮 15kg をアルコールにて溫浸し濾液を減壓濃縮し放置すれば沈澱を生ず. 吸引濾過後沈澱 (約 70g) を稀鹽酸にて洗滌しアルカロイド及糖類等を除去し, 乾燥後少量のエーテルにて洗滌し脂肪及他のエーテル可溶物質を除去す. 次に残渣にアセトンを混じり少しく溫め (全溶せしむ可らず) アセトン可溶の部と難溶の部とに分別す.

アセトン難溶の部	a	Zp.	290-298°	(9g)
アセトン易溶の部	b	Zp.	284-288°	(11g)
	c	Zp.	271-274°	(11g)

Fraktion a は數回アセトン又は醋酸エステルより再結晶すれば Zp. 300-301° の細柱狀結晶となる (約 3g) 更に之を反覆醋酸エステルより再結晶すれば Zp. 303° に昇り一定す.

本物質は未だ文獻に記載無き新物質なるを以て Dictamnolid と命名す. Dictamnolid は無味の細柱狀結晶にしてアセトン, 醋酸エステルに少溶にしてエーテ

ル, アルコホル, クロロホルム, ベンゾール等一般有機溶媒に難溶なり.

$[\alpha]_D^{21} = \frac{-(100 \times 0.52)}{2 \times 0.6} = -43.3$ (アセトン) にして分析数は $C_{28}H_{30}O_9$ 又は $C_{28}H_{32}O_9$ に相當す. OCH_3 , CH_2-O- を有せず. 2 價のラクトンにして苛性アルカリは熱時に溶解す. このアルカリ溶液を酸性にすればラクトン酸 Dictamnolsäure を沈澱す.

Dictamnolsäure は Dictamnolid の 1 個のラクトン環の開裂せるラクトン酸にして醋酸エステルより美麗なる柱狀結晶となる. 4 分子の結晶水を有す. 結晶水含有の物質は Zp. 259-260° にして無水物質は Zp. 251-253° に不鮮明に熔融す. アルコホルより結晶せしむれば結晶水を有せず. 苦味を有しアルコホル, 醋酸エステル, エーテル, クロロホルム, 氷醋に易溶なり. $[\alpha]_D^{10} = \frac{+(0.56) \times 100}{1 \times 2} = +28$ (アセトン)

Dictamnolid の分析.

物質	0.0602g	CO ₂	0.1460g	H ₂ O	0.0344g	C%	66.14	H%	6.39
物質	0.0528g	„	0.1274g	„	0.0304g	„	65.80	„	6.44
物質	0.0704g	„	0.1702g	„	0.0384g	„	65.93	„	6.10
物質	0.0606g	„	0.1460g	„	0.0334g	„	65.70	„	6.17
$C_{28}H_{30}O_9$ として理論數						„	65.85	„	5.93
$C_{28}H_{32}O_9$ として理論數						„	65.59	„	6.30

Dictamnolid の分子量の測定

物質	0.0094g	Campher	0.1843g	ΔT	4.0	分子量	510.0
物質	0.2876g	N/5KOH(アルコール性)	40cc	N/5H ₂ SO ₄	34.1cc	鹼化當量	243.7
						分子量	487.4
$C_{28}H_{30}O_9$ として理論數							510.2
$C_{28}H_{32}O_9$ として理論數							512.2

Dictamnolsäure の分析

物質	0.4472g		H ₂ O	0.0565g		H ₂ O%	12.63		
C ₂₈ H ₃₂ O ₁₀ 4H ₂ O として理論數							12.0		
C ₂₈ H ₃₄ O ₁₀ 4H ₂ O として理論數							11.96		
物質	0.0662g	CO ₂	0.1540g	H ₂ O	0.0378g	C%	63.44	H%	6.39
物質	0.0671g	„	0.1558g	„	0.0362g	„	63.31	„	6.04
C ₂₈ H ₃₂ O ₁₀ として理論數							63.61	„	6.11
C ₂₈ H ₃₄ O ₁₀ として理論數							63.36	„	6.46

Dictamnolsäure の中和當量及鹼化當量の測定

物質	0.3112g	中和に要したる $N/5KOH$	3.0cc	中和當量	518.7
物質	0.3112	$N/5KOH$ (アルコール性)	20cc $N/5H_2SO_4$	17.15cc	鹼化當量 546.0
(中和當量測定物質)					
$C_{28}H_{32}O_{10}$	として理論數			„	528.3
$C_{28}H_{34}O_{10}$	„			„	530.3

Dictamnolid を分離せるアセトン溶液は Fraktion b 及 C と混じ反覆結晶せるに下の如き Fraktion を得たり.

1	Zp.	294-296°	$[\alpha]_D^{25} = -64.17$	(アセトン)
2	„	286-287°	$[\alpha]_D^{25} = -71.9$	(„)
3	„	275-276°	$[\alpha]_D^{25} = -86.25$	(„)
4	„	270-271°	$[\alpha]_D^{25} = -84.4$	(„)

是等 1-4 Fraktion は更に醋酸エステルより反覆再結晶せるに更に少量の Dictamnolid と Obakulakton (Zp. 292-293° 約 1g) を得たり. 残留物質はアルコールより更に分別せるに Zp. 291-292°, $[\alpha]_D = -67.5$; 及 Zp. 270-271° $[\alpha]_D = -84.7$ となり是等兩 Fraktion はアセトン, 醋酸エステル等種々の溶媒を用ひて反覆分別せるも殆ど一定の Zp. を示し, 容易に分離せず. 分析數は Dictamnolid 及 Obakulakton に近し. 然れども是等を苛性ソーダ溶液と溫め溶解し次に鹽酸にて沈澱せしめ沈澱をアルコール, 醋酸エステル等にて再結晶すれば Obakulakton (1.5g) 及 Dictamnolsäure (約 1.5g) に分別する事を得.

Zp. 291-292° なる物質の分析

物質	0.0609g	CO_2	0.1458g	H_2O	0.0335g	C%	65.27	H%	6.16
$C_{28}H_{30}O_9$	として理論數					„	65.85	„	5.93
物質	0.180g	$N/5KOH$	20cc	$N/5H_2SO_4$	16.5cc	鹼化當量	257.1	分子量	514.2

Zp. 270-271° なる物質の分析

物質	0.0608g	CO_2	0.1466g	H_2O	0.0356g	C%	65.97	H%	6.57
$C_{26}H_{30}O_8$	として理論數					C%	66.35	H%	6.43
物質	0.2432g	$N/5KOH$	20cc	$N/5H_2SO_4$	15.3cc	鹼化當量	258.7	分子量	517.4
$C_{26}H_{30}O_8$	として理論數								470.0

アルコール浸出液を濃縮して沈澱せる固形物を分離せる母液は蒸發してエキスとなし, 苛性ソーダ溶液にて處理し濾液を鹽酸酸性とすれば多量の物質を沈澱す. 次に之をエーテルに溶解し著色せるエーテル溶液を炭酸ソーダ溶液と振盪して酸性物質及著色物質を除去しエーテル溶液を蒸溜すれば更に Obakulakton 4.5g を得, Obakulakton を分別せる母液は濃縮し放置すれば Fp. 117-119° の結晶 16g

を得. アルコールより再結晶すれば Fp. 120° に昇り一定す.

$[\alpha]_D^{25} = \frac{-(2.6) \times 100}{3.286 \times 2} = -39.57$ (アセトン), 分子式 $C_{14}H_{16}O_3$ にして Thoms の Fraxinellon の記載によく一致す.

Fraxinellon の分析

物質	0.0602g	CO ₂	0.1600g	H ₂ O	0.0391g	C%	72.48	H%	7.27
物質	0.0641g	CO ₂	0.1700g	H ₂ O	0.0401g	C%	72.32	H%	7.0
$C_{14}H_{16}O_3$ として理論数						„	72.37	„	6.95
物質	0.0112g	Campher	0.168g	ΔT	12.0	分子量		232.2	
$C_{14}H_{16}O_3$ として理論数						„		232.1	

炭酸ソーダ溶液は鹽酸にて酸性となし析出せる沈澱を更にエーテルに溶解しエーテル溶液を少量の炭酸ソーダ溶液と振盪すれば著色物質はソーダ溶液に移行す. エーテル溶液を蒸溜すれば結晶析出す (1.5g) Zp. 205° にしてアルコールより再結晶すれば Zp. 203-209° に上昇し一定す. 黄柏より得たる Obakunonsäure (Zp. 208-209°) と混融するに融點の降下無し. Obakunonsäure を除去せる母液は濃縮して放置すれば Zp. 252-255° の物質を析出す. 醋酸エステルより再結晶すれば Zp. 259-260° に上昇す. Dictamnolsäure なり.

エーテル溶液は總て纏めて一緒にし之を鹼化しエーテルと振盪するに未鹼化物質として Phytosterin (Fp. 142°) 3.5g を得. 黄柏の Phytosterin (Fp. 142°) と混融するに融點の降下無し.

Obakulakton に對する HCl 含有無水醋酸の作用

Obakulakton 2g に HCl 含有の無水醋酸 20cc (無水醋酸に HCl を飽和し後等量の無水醋酸にて稀釋せる液) を加へ封管中にて 100° に約 25 時間熱す. 内溶液は稍褐色を呈す. 開管後水中に注ぎ沈澱を充分水洗後粘土板上にて乾しアルコールより再結晶するに難溶物質は未變の Obakulakton (Zp. 285-289°) にして易溶物質は反應物質なり, 易溶物質はアルコールより結晶せしめんとするも成功せず. エーテルよりは微黄色の結晶性物質となる. Fp. 164-166° (155° 附近 sintern) なり. 一般有機溶媒に易溶にして濃硫酸には微黄色を呈し溶解す.

分析数は Obakulakton の 2 原子の H を $2CH_3CO$ にて置換せる物質に相當す.

分析	物質	0.0552g	CO ₂	0.1315g	H ₂ O	0.0309g	C%	64.96	H%	6.26
	物質	0.0555g	„	0.1320g	„	0.0329g	„	64.86	„	6.63
$C_{30}H_{34}O_{10}$ として理論数は						„		64.95	„	6.18

物質 0.0046	Campher 0.085g	ΔT 4.0	分子量 541.2
$C_{30}H_{34}O_{10}$ として理論數			554.3

黃柏成分 Obakunon, Obakulakton

及一新成分に就て (第二報)

加 來 天 民

李 丙 奎

(京城帝國大學醫學部藥理學教室(杉原教授))

(昭和 10 年 7 月 10 日受理)

Tenmin Kaku und Heikei Ri: Über Obakunon, Obakulakton und einen neuen Bestandteil im Phellodendron amurense Rupr. (II. Mitteil.)

Obakunon に就て

1927 年村山博士及篠崎兩氏は内地產黃柏 (Phellodendron amurense Rupr.) 樹皮中に一新成分を發見し本化合物のケトンなる事より是を Obakunon と命名せり.

Obakunon は村山, 篠崎兩氏によればアルコール, クロロホルム混液より菱柱狀に結晶し Fp. 229-230° (Oxim Zp 275°, Semicarbazon Fp. 224-225°), 分子式 $C_{27}H_{33}O_7 + 6H_2O$ 又は $C_{28}H_{35}O_7 + 6H_2O$ を有す(本誌: Vol. 47, 1037).

1932 年著者等の一人(加來)は朝鮮產黃柏 (Phellodendron molle Nakai; Phellodendron insulare Nakai; Phellodendron amurense Rupr.) の樹皮成分に就て研索し同じく Fp 229-230° (Oxim Zp 275°, Semicarbazon Fp 224-225°) の菱柱狀結晶を得且つ本結晶を内地產黃柏樹皮より製せる Obakunon (Fp 229-230°) と比較混融 (Fp 229-230°) の結果融點の降下無かりしを以て余等の物質も全く村山, 篠崎兩氏等の Obakunon に外ならざる事を報告せり(本誌 Vol. 52, 593). 然れども當時著者等が得たる分析數は村山博士等の分析數 (Gef. C% 69.11, H% 6.89, M=476.5; Ber. $C_{27}H_{33}O_7$ C% 69.08, H% 7.03, M=469.3) と多少相違せるを以て著者等は Obakunon に對して $C_{25}H_{29}O_7 \cdot 6.5 H_2O$ (Ber. C% 68.20, H%