K. Miyake und M. Watanabe: Über 6-Oxocampher.

[Proc. Imp. Acad. Tokyo, Vol. XI, 322 (1935)]

Eiji Ochiai, Kyosuke Tsuda und Susumu Ikuma: Synthese von C-substituierten Pyridyl-pyrrol-Derivaten.

[B. 68, 1551-1555 (1935)]

Eiji Ochiai, Kyosuke Tsuda und Susumu Ikuma: Synthese von C-substituierten Pyripyl-pyrrol-Derivaten. (II. Mitteil.)

[B. 68, 1710-1716 (1935)]

T. Munesada: Über die pharmakognostischen Untersuchung der Kräutern aus einiger Cyclophorus-arten.

[Aus der pharmazeutischen Fachschule zu Kumamoto]

(Eingegangen am 4. Okt. 1935)

Die Droge "Seki-i" (石葦 chinesisch "Shih-Wei") soll aus Cyclophorus-arten stammen. In Japan hat man seit langer die einheimische *Cyclophorus Lingua* Desv. angewandt.

Die Droge besteht aus Blättern mit kriechender Wurzelstöcke. Die Blätter sind länglich lanzettenförmig, fast ganzrandig und beiderseits behaart. Behaarung besteht aus zahlreichen Sternhaaren, mitunter auch aus Kopfhaaren. Spaltöffnungen finden sich reichlich nur auf der Unterseite. Unter der Oberepidermis

200-250° にて行はれ直ちに結晶性に固る。醋酸エステルから再結晶して、プリズム狀に結晶する。Fp. 198° 得量 0.4 g.

物質: 3.827 mg CO₂: 10.099 mg H₂O: 1.945 mg

物質: 3.326 mg N: 0.394 ccm (19° 767 mm)

C₁₂H₁₂ON₂ Ber. C: 72.0 H: 6.0 N: 14.0

Gef. „: 71.98 „: 5.7 „: 13.98

パークロラート: 醋酸エステルよりプリズム様針狀結晶。Fp. 171°.

終りに臨み恩師近藤教授の御懇篤なる御指導並びに日本薬學術振興會の御援助に深甚の謝意を表す。

C 置換ピリデルピロール誘導體の合成 (第二報)

落 合 英 二

津 田 恭 介

生 熊 晉

(東京帝國大學藥學科藥化學教室)

(昭和 10 年 10 月 8 日受理)

Eiji Ochiai, Kyosuke Tsuda und Susumu Ikuma.

Synthese von C-substituierten Pyridyl-pyrrol-Derivaten

余等は第一報(本誌 55 卷, 1206)に於て, α-ピリデル基を以てピロールの α 又は β 位置を置換せる數種のアルキルピロール誘導體を Knorr の方法によつて合成せり。

周知の如く Knorr のピロール核合成法の要領は活性メチレン基を有するケトンと α-イソニトロゾケトンとの當量混合物を醋酸溶液中亜鉛末を以て還元するにあり。此際イソニトロゾケトンの還元によつて生成する α-アミノケトンは直ちにケトンと縮合してピロール核を形成す。

此反應の實施に當り屢々次の困難に遭遇す。即ち第一に上式 R_1, R_2, R_3, R_4 何れかに還元せられ易き原子團存在する時、或は兩者の縮合速度小なる時は還元はイソニトロゾ基のみに止らず、此の原子團又は $>C=O$ 基をも還元すべし。(第一報本誌一二〇六頁参照)。第二に R_1, R_2, R_3, R_4 の何れかが鹽基性を有する場合、生成する鹽基性ピロールを醋酸溶液より分離するに際し、同時に生成する醋酸亞鉛を除去する爲、特別面倒なる操作(硫化水素にて亞鉛イオンを除去する等)を必要とし、手數と得量の損失とを來す事少なからず。此の困難は、ケトンと α -アミノケトンとを醋酸溶液にて縮合すれば除去し得るも第三の困難を來す。即ち α -アミノケトンは普通鹽酸鹽としての遊離し得るものにして弱酸性溶液又はアルカリ性溶液にて直ちにピラチンに縮合する傾向強く、且鹽酸鹽も亦概ね吸濕性にして、精製秤量共に困難なり。

此等の困難を除去する爲、余等は接觸還元により、目的を達せんとし對照として先づアセト醋酸エステルとイソニトロゾアセト醋酸エステルとの當量混合物を酸性、中性及びアルカリ性媒質内に於てパラジウム炭による接觸還元を試みたり。何れの場合に於ても、急速に2モルの水素吸収後還元極めて緩徐となるを以て、還元を中止し、室温に一日放置後生成せる2,4-ジメチルピロール-3,5-ジカルボン酸エステルを捕集せるに次の結果を得たり。

反應性弱きジアセチルモノオキシム
とアセト醋酸エステルとを氷醋酸溶液中

溶 媒	ピロール得量
氷 醋	83%
醋酸エステル	47%
5% 苛性カリ	67%

に接觸還元せば41%の收量を以て2,3,5-トリメチルピロール-5-カルボン酸エステルを生成す。

此の方法によれば收量良好なるのみならず操作簡單にして製品の純度高く、水素吸収量を目測して還元進行度を調節する事を得。

本接觸還元法によるピロール合成反應は其常温に於て進行する點に於て、又酸性、中性、アルカリ性何れの媒質内に於ても進行する點に於て、生体内ピロール核形成反應の機構を暗示する者として興味深きを禁する能はず、若しエステルに代ふるに遊離酸を以てすれば、反應は當然水溶液中にても進行すべく、之等不安定なる β -ケトン酸と發生機の α -アミノケトン又は α -アミノ- β -ケトンカルボン酸との生理的條件に於る縮合を吟味するを得ば此の間の消息を明かにするを得べし。

此の新法の考案により最も効果を期待し得るは生成するピロールが鹽基性を有する場合にして、之を余等のピリデルピロール誘導體の合成に應用して確かむる事を得たり。

第一報(本誌 55 卷, 1206)に於て余等は α -ピリデルピロール誘導體の合成法を報告したるが本報に於ては β -ピリデルピロール誘導體を合成せり。ニコトイル醋酸エステルをピコロイル醋酸エステルと全く同様に醋酸溶液中亞硝酸曹達を作用すれば、白色針狀晶, Fp. 152° のイソニトロゾニコトイル醋酸エステルを生成す。

イソニトロゾニコトイル醋酸エステルとアセト醋酸エステルとの當量混合物を氷醋酸溶液中パラジウム炭を以て接觸還元せば急速に 2 モルの水素を吸収す。一夜放置後反應液を處理すれば對應するピロール誘導體 2-メチル-4-[β -ピリデル]-ピロール-3,5-ヂカルボン酸エステルを理論量の 80% の得量を以て生成す。對照として舊法即ち氷醋酸溶液を亞鉛末を以て還元するにピロールの得量極めて悪く 2g のイソニトロゾニコトイル醋酸エステルを原料として僅かに 2 滴のピリデルピロール誘導體を得たるに過ぎず。主として他の鹽基性還元成績體(未精査)を得たり。アセト醋酸エステルに代るにアセチルアセトン(未精査)を以てし、同様接觸還元すれば急速に 2 モルの水素を吸収し、約 80% の得量を以て 2-メチル-3-アセチル-4-[β -ピリデル]-ピロール-5-カルボン酸エステルを生成す。

兩 β -ピリデル-ピロール-カルボン酸エステルを鹼化し脱カルボキシル化すれば夫々對應する β -ピリデルピロールを生成す。2-メチル-4-[β -ピリデル]-ピロール-3,5-ヂカルボン酸エステルを酒精製加里を以て緩和に鹼化すれば一個のカルボエトキシル基のみ鹼化せられ之れを脱カルボキシル化すれば對應するモノカルボン酸エステルとなる。此のモノカルボン酸エステルを更に濃硫酸を以て鹼化すればヂカルボン酸エステルを濃硫酸を以て鹼化して直ちに得らるる 2-メチル-4-

[β -ピリデル]-ピロールを生成す。文献を擦するに 2,4-デメチルピロール-3,5-デカルボン酸エステルを酒精性加里を以て鹼化すれば, 5 位置のカルボエトキシル基のみ鹼化せられ, 脱カルボキシル化により 2,4-デメチルピロール-3-カルボン酸エステルを生成し, 又同じピロールデカルボン酸エステルを濃硫酸と 40° に加熱すれば, 逆に 3 位置のカルボエトキシル基のみ鹼化, 脱カルボキシル化せられて, 2,4-デメチルピロール-5-カルボン酸エステルを生じ, 又 90° に加熱すれば兩カルボエトキシル基脱離して, 2,4-デメチルピロールを生成す。(W. Küster H. 121, 135 ff; H. Fischer u. B. Walach, B. 58, 2820 ff). 故に 2-メチル-4[β -ピリデル]-ピロール-3,5-デカルボン酸エステルに酒精性加里を作用する場合, 先づ鹼化せらるるは恐らく 5 位置のカルボエトキシル基にして, 次の反應行はれたる事を推定する事を得。

之等の諸反應によつて新たに合成されたる β -ピリデルピロール誘導體及び其の鹽類の構造及び性質を次表に總括す,

	遊離鹽基	ビクラート	パー ク ラート	セミカル バツオン
β -C ₅ H ₄ N- H ₅ C ₂ OOC- NH	Fp. 131°	Fp. 204-205°	Fp. 135-136°	Zp. 245°
β -C ₅ H ₄ N- HOOC- NH	Zp. 239°			
β -C ₅ H ₄ N- H- NH	Fp. 142-144°	Zp. 229-230°		

	遊離鹽基	ピクラート	バークラート	セミカルン
$\begin{array}{c} \beta\text{-C}_5\text{H}_4\text{N} \\ \text{H}_5\text{C}_2\text{OOH} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{---COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{---CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{H} \end{array}$	Fp. 139°	Fp. 211°		
$\begin{array}{c} \beta\text{-C}_5\text{H}_4\text{N} \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{---COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{---CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{H} \end{array}$	Fp. 126-127°	Fp. 192-193°		
$\begin{array}{c} \beta\text{-C}_5\text{H}_4\text{N} \\ \text{H} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{---H} \\ \text{---CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{H} \end{array}$	Fp. 166-167°	Zp. 194°	Zp. 202°	

実験の部

(1) ニコトイル醋酸エチルエステル.

ニコチン酸エチルエステル 16.2 g と醋酸エステル 18 g との混合物を氷にて冷却し, 之に酒精を含まざるナトリウムアルコールを少量づつ加へる. 其の際に混合物は僅に發熱し, 黄褐色に着色す. 反應休止して後此の混合物を 5 時間油浴中で煮沸し, 次いで水を以て分解す. 反應成績體は稀鹽酸を以て次いで酸性磷酸加里を以て酸性となしエーテルと共に振盪す. エーテル溶液は芒硝で乾燥後溶媒を蒸發し減壓割溫蒸溜す.

Kp. 4.	I 70-85°	4.7 g.
	II 86-93°	2.7 g.
	III 144-146°	6.6 g.

第 III 溜分は鹽化第一鐵によりて着色し, 針狀フェニールピラツォロンを生じ融點 188-189° にして R. Clemo 並びに T. Holms の記載 (Soc. 1934. 1739) に一致す.

1-フェニル-3-[β-ピリデル]-ピラツォロン Fp. 188-189°

物質: 4.511 mg. N: 0.720 ccm (25.5° 752 mm).

C₁₄H₁₁N₃O Ber. N: 17.72

Gef. „: 18.07

(2) イソニトロゾニコトイル醋酸エステル.

ニコトイル醋酸エステル 5 g を氷醋 10 ccm に溶解し, 之れを氷及食鹽にて冷却し, 振盪しつつ亞硝酸ソーダ 2.5 g の濃厚溶液を注加す. 最初油が析出し乳濁

するも 2-3 分間すると結晶性に固化す。氷室に一夜放置後約 10 ccm の水を以て稀釋し溶解せざる結晶を吸引濾過す。アルコールから再結晶して融點 152° の針狀晶を得。得量殆ど定量的なり。

物質: 2.344 mg. N: 0.249 ccm (23° 760 mm)
 $C_{10}H_{10}N_2O_4$ Ber. N: 12.6 Gef. N: 12.8

(3) 接觸還元法による 2,4-ジメチルピロール 3,5-ジカルボン酸ジエチルエステルの合成研究。

(A) イソニトロゾアセト醋酸エステル 2.8 g 並びにアセト醋酸エステル 2.5 g とを 30 ccm の氷醋に溶解し、パラジウム炭 (40%) を 0.1 g 加へ、水素氣流中で振盪する。此の際の水素吸収量約 1000 ccm なり。還元成績體は一夜放置後、觸媒を吸引濾過し、多量の水で稀釋せば、白色針狀晶を析出す。結晶は吸引濾過し、一回エーテルから再結晶せば Fp. 136° となり 2,4-ジメチル-3,5-ジカルボン酸ジエチルエステルと混融するも融點の降下を認めず。得量 3.5 g。

(B) イソニトロゾアセト醋酸エステル 2 g 並びにアセト醋酸エステル 1.5 g を 30 ccm の醋酸エステルに溶解し、パラジウム炭 (40%) 0.1 g を加へて接觸還元する。水素吸収量約 450 ccm なり。

還元成績體は吸引濾過によりて觸媒と分離し、減壓にて蒸發し、析出せる結晶は吸引濾過し、エーテルより一回再結晶せば Fp. 136° になる。得量 1.4 g。

(C) イソニトロゾアセト醋酸エステル 1 g 並びにアセト醋酸エステル 1 g を 5% ナトロン滴液 10 ccm と共にパラジウム炭 (40%) 0.1 g を加へて、接觸還元する。還元終了に至ると結晶の析出せる量は可成多量になる。水素吸収量約 430 ccm 還元成績體は觸媒と共に多量の結晶を含有するも吸引濾過によつて分離し、水で洗滌しエーテルにて煮沸浸出す。エーテル溶液は芒硝にて乾燥後蒸發せば Fp. $135-136^{\circ}$ の針狀晶を析出す。得量 1 g。

(4) デアセチルモノオキシム並びにアセト醋酸エステルの接觸還元。

デアセチルモノオキシム 2 g, とアセト醋酸エステル 4.6 g とを 20 ccm の氷醋に溶解し、パラジウム炭 (40%) 0.1 g と共に接觸還元す。水素吸収量 850 ccm 一日放置してより觸媒を濾取せる溶液は多量の水で稀釋し、其の際に析出せる結晶を吸引濾過しエーテルより再結晶す。 105° にて熔融し、混融によりて、2,3,5-トリメチルピロール-4-カルボン酸エステルと同一なるを知る。得量 2.2 g。

(5) 2-メチル-4- $[\beta$ -ピリヂル]-ピロール-3,5-ジカルボン酸ジエチルエステル.

(A) イソニトロゾニコトイル醋酸エステル 2 g とアセト醋酸エステル 2 g とを 20 ccm の氷醋に溶解し, 冷却し攪拌しつつ亜鉛末 4 g を小量づつ加へる. 次いで攪拌を續けて, 尙 4 時間湯浴上に加熱する. 反應成績體は水と煮沸浸出し, 溶解せざる亜鉛末は濾過によりて分離し, 強アンモニア水でアルカリ性となし, エーテルと振盪す. エーテル溶液は芒硝で乾燥後, 高度真空の割溜蒸溜により 2 つの部分となす. 即ち壓 0.003 mm に於て浴の溫度 120-140° に溜出するを第 I 溜分となし, 浴の溫度 210-250° にて溜出する部分を第 II 溜分となす.

溜出物の大部分は第 I 溜分にして, 鹽化第二鐵によつて深紅色を呈し, 醋酸溶液にせるフェニールヒドラチンと共に融點 120-121° の針狀結晶を生ずるも未だ詳細なる研究に及ばず. 第二の溜分は約 2 滴なるも硝子棒で摩擦すると結晶性に固る. エーテル, 石油エーテルから再結晶して, Fp. 139-140° の柱狀晶を得る.

物質: 3.623 mg.	CO ₂ : 8.484 mg.	H ₂ O: 2.099 mg.
物質: 2.440 mg	N: 0.211 ccm	(23° 763 mm).
C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₄	Ber. C: 63.6	H: 5.9 N: 9.3.
	Gef. „: 63.77	„: 6.47 „: 9.9

ピクレート: 醋酸エステルより叢つた針狀晶を得る. Fp. 211°

物質: 2.320 mg.	N: 0.270 ccm	(23° 760 mm)
C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₄ ·C ₆ H ₃ N ₃ O ₇	Ber.	N: 13.2
	Gef.	„: 13.44.

(B) イソニトロゾニコトイル醋酸エステル 4 g. アセト醋酸エステル 4 g とを 30 ccm の氷醋に溶解し 0.2 g のパラヂウム炭(40%) 0.2 g を加へ接觸還元す. 水素吸収量約 900 ccm 還元成績體は一日放置後吸収濾過して觸媒を除く. 次いで減壓で 10 ccm まで蒸發し, 強アンモニアアルカリ性となす. 其の際に油狀に析出せる粘調な塊は直ちに結晶性に固る. 結晶塊は吸引濾過し素焼板上に乾燥す. アセトンから再結晶して, 融點 139° の柱狀結晶を得. 2-メチル-4- $[\beta$ -ピリヂル]-ピロール-3,5-ジカルボン酸ジエチルエステルと混融して全く同一物質なるを知る. 得量約 4.2 g.

(6) 2-メチル-3-アセチル-4- $[\beta$ -ピリヂル]-5-カルボン酸エチルエステル.

イソニトロゾニコトイル 醋酸エステル 4 g とアセチルアセトン 3.2 g とを

30 ccm の氷醋酸に溶解し 0.2 g のパラジウム炭(40%)を加えて接觸還元す。水素吸収量約 910 ccm 2 日放置後, 反應成績體は吸引濾過によりて, 觸媒と分離し, 減壓にて蒸發す。次いで強アンモニアでアルカリ性になると析出する非常に粘調な塊は直ちに結晶性に固る。アセトン, エーテルから再結晶して柱狀結晶を得。Fp. 131° 得量 4.4 g.

物質: 3.538 mg.	N: 0.334 ccm	(25° 754 mm).
物質: 3.680 mg.	CO ₂ : 8.987 mg.	H ₂ O: 1.963 mg.
C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₃	Ber. C: 66.2	H: 5.9. N: 10.3
	Gef. „: 66.60.	„: 5.97. „: 10.79.

ピクラー ト: 醋酸エステルより柱狀晶を得。Fp. 204-206°

物質: 3.775 mg.	N: 0.469 ccm	(25° 758 mm).
C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₃ ·C ₆ H ₃ N ₃ O ₇	Ber. N: 13.97.	
	Gef. „: 14.20.	

セミカルバツオン: アルコホルより短い柱狀晶を得。Zp. 245°

物質: 3.014 mg.	N: 0.549 ccm	(26.5° 758 mm).
C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₃ ·N·NH·CO·NH ₂	Ber. N: 21.26.	
	Gef. „: 20.7	

パークロラート: 醋酸エステルより柱狀晶を得 Fp. 135-136°

物質: 5.303 mg.	N: 0.388 ccm.	(26.5° 758 mm).
C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₃ HClO ₄	Ber. N: 7.52.	Gef. N: 8.29.

(7) 2-メチル-3-アセチル-4-[β-ビリデル]ピロール-5-カルボン酸.

エステル 0.4 g を 5% アルコホル性カリ 40 ccm に溶解し, 湯浴上に加温す。3 時間後溶液を蒸發乾固し, 少量の水に溶解す。濾過によりて不溶解のものと分離し, 酸性磷酸カリで酸性となす。其の際に析出する結晶をメタノールから再結晶す。無色柱狀晶 Zp. 239° 本物質はアルコホル並びに礦酸に容易に溶ける。

物質: 3.402 mg.	CO ₂ : 8.064 mg.	H ₂ O: 1.447 mg.
物質: 3.075 mg.	N: 0.314 mg.	(27.5° 758 mm).
C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₃	Ber. C: 63.9	H: 4.9 N: 11.6
	Gef. „: 64.64	„: 4.76 „: 11.42.

(8) 2-メチル-3-アセチル-4-[β-ビリデル]ピロール.

(7) に於て得た酸をクライゼンのコルベンに取り窒素を導入し, 金屬浴上に先づ約 250° に加熱す。發泡休止せば高度眞空で蒸溜す。大部分は 0.003 mm. 浴の

温度 220-240° にて溜出す。油状溜液は直に固まりアセトンから再結晶して Fp. 142-144° の柱状晶を得。本物質は Ehrlich の赤色の呈色反応あり。

物質: 3.728 mg.	N: 0.470 ccm	(26° 757 mm).
物質: 3.849 mg.	CO ₂ 10.161 mg.	H ₂ O: 1.938 mg.
C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O	Ber. C: 72.00	H: 5.77 N: 14.0
	Gef. „: 72.00	„: 6.00 „: 14.35

パークロラート: 細かい針状晶 Fp. 198°

ピクラート: 醋酸エステルより柱状晶を得 Zp. 229-230°

(9) 2-メチル-4-[β-ピリヂル]ピロール-3-カルボン酸エチルエステル。

デカルボン酸ジエチルエステル 4 g を 5% アルコホル性カリ 100 ccm に溶解し、湯浴上に 3 時間加熱す。次いで空気を吹き込みアルコールを除去す。残渣は少量の水に溶解し、酸性磷酸カリで酸性となし、其の際に析出せる結晶は吸引濾過して素焼板上に乾燥す。得量約 2.5 g.

此の結晶をクライゼンのコルベンに取つて窒素氣流中にて 210° に加熱し、泡の止るままつて高度眞空にて蒸溜す。大部分の溜出は壓 0.015 mm 浴の温度 210-220° にて行はれ、黄色の油を得。此の油はアセトンに溶解し、再結晶して、融點 126-127° の柱状晶を得。Ehrlich の試験は陽性。

物質: 3.540 mg.	N: 0.309 ccm.	(28° 758 mm).
C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₂	Ber. N: 12.2.	Gef. N: 12.21

ピクラート: 細かな針状晶 Fp. 192-193°

パークロラート: 針状晶 Fp. 167°

物質: 2.132 mg.	N.: 0.160 ccm.	(28° 758 mm).
C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₂ ·HClO ₄	Ber. N: 8.48	Gef.: 8.20

(10) 2-メチル-4-[β-ピリヂル]-ピロール。

2-メチル-4-[β-ピリヂル]ピロール-3-カルボン酸エステル 0.5 g を 5% アルコホル性カリ 6 ccm に溶解し、3 時間湯浴上に加熱する。次いで蒸發乾固す。残渣は少量の水に溶解し、酸性磷酸カリを以て酸性となし此の際に析出せる結晶を吸引濾過す。結晶全部を 2 ccm の濃硫酸に加へる。此の時には烈しく泡を立てて溶解す。暫時湯浴上に加温し、10% ナトロソ濾液を以てアルカリ性になし、エーテルに振盪移行せしむ。エーテル溶液は炭酸カリで乾燥し、溶媒を除去し減壓蒸溜する。大部分の溜出は壓 0.1 mm 浴の温度 230-250° にて行はれる。溜出物は

直ちに結晶性に固まる。アセトン、エーテルから再結晶すると柱狀、針狀になる。Fp. 166-167° Ehrlich の呈色反應は陽性、空氣中にて徐々に赤に着色す。

物質： 3.530 mg.	CO ₂ ： 9.817 mg.	H ₂ O： 1.932 mg.
物質： 3.799 mg.	N： 0.426 ccm.	(21° 752 mm).
C ₁₀ H ₁₀ N ₂	Ber. C： 76.1	H： 6.3 N： 17.7.
	Gef. „： 75.86	„： 6.13 „： 17.69.

ピクラー特： 醋酸エステルより橙色柱狀晶を得 Zp. 194°

パークロラート： アセトン、エーテルから針狀晶を得 Zp. 202°

終りに臨み終始指導激勵を賜りたる恩師近藤平三郎教授、日本學術振興會の御援助並びに原料の一部を供せられたる鹽野義商店に深謝す。

石韋の生藥學的研究

宗 定 哲 二

(熊本藥學專門學校生藥學教室)

(昭和 10 年 10 月 4 日受理)

T, Munesada: Über die pharmakognostischen Untersuchung der
Kräutern aus einiger Cyclophorus-Arten.

石韋は石韮、石皮、石蘭等の異名を有し本邦の本草學者は古來瓦韋科 Polypodiaceae の植物ヒトツバ *Cyclophorus lingua* Desv. を以て之に充當せり。牧野富太郎博士¹⁾に従へば植物名實圖考卷 16 の石韋はオホヒトツバ *Cyclophorus grandisimus* Hayata に酷似するも一般に石韋をヒトツバなりとするは妥當ならんと。また中尾、木村兩氏²⁾に依れば石韋は *Cyclophorus* 屬より得たるものの總稱にして狹義にはヒトツバを以てしオホヒトツバを大石韋、コヒトツバ(ヒメヒトツバ) *Cyclophorus pehiolosus* C. Christ を小石韋と稱して區別することあるが如く水石韋と稱するはクリハラン *Polypodium ensatum* Thunb. なりと云ふ。

石戸谷氏³⁾は朝鮮藥舖に於て 3 種を認められ最も多きはヒメヒトツバ(コヒトツバ)にしてヒトツバ(濟州島産)、オホヒトツバ(上海より渡來)をも見る、なほ