結局 (A) に於ける Amyrin は $\alpha=11.6g, \beta=0.5g$ の割であつた. 他方冷アセトン可溶部 (B) は Acetylge-misch で酯化後, アセタートを冷時石油エーテルで処理し, 得たる難溶性白色結晶を 5% 酒精性カリで鹼化して中性部 14g を複製し, 之をベンゾール 16cc に溶解し, Pyridin, Benzoylchlorid (6.0: 11.6g) で処理した. ベンゾアートは 19g 之を少量のエーテルで反復処理後難溶部をリグロインから精製して四角無色小板晶の β -Amyrinbenzoat Fp 229~230°, 0.25g を得た. 又エーテル可溶部をアセトンから再結晶した處無色長板晶の α -Amyrinbenzoat に微量の四角形小板晶の β -Amyrinbenzoat を混ずるものを得た. この (B) 区分からは結局 α -Amyrin 4.9g, β -Amyrin 0.5g を得た. このほか上記總アセタートの濾液から Resen と見做すべきもの 21g を得た.

酸性部 アルコホル溶液とし放置すると無色中性蠟様物質, Fp 約 80°, 2.8g が析出した. 濾液に水を加へてアルコホル濃度を 80% とし長く冷却した處光輝ある無色板晶 Fp 111~123°, 1.1g (L.B. 反應: 赤→青→緑なる故ステリン系物質と思はれる) が析出した. この濾液に 10% 鉛糖酒精溶液を加へ, 生ずる白色沈澱から硫化水素で脱鉛して得た白色物質 4.9g を稀アルコホルから精製して光輝ある無色板晶 Fp 68° を得た.

試料 0.1718g, n_D^{20} -KOH (Fak.1.015) 5.8cc, フェノールフタレイン.

$C_{71}H_{95}COOH$

計算値 197.33

實驗値 192.27

p-Bromphenacyl ester: 上記酸の *p*-Bromphenacyl ester は無色針晶, Fp 90°. 此を既知ステアリン酸から合成した *p*-Bromphenacyl ester (Fp 90°) と混融して融點の降下を示さなかつた. (昭和 20 年 3 月)

臺北帝國大學熱帯醫學研究所化學科(昭和 23 年 8 月 24 日受理)

Summary

Barks of mulberry used for drugs is believed to be derived from *Morus acidosa* Griff. Alcoholic extract of the bark was concentrated and the precipitate that separated out on cooling was saponified with alcoholic potash and α - and β -amyrin and stearic acid were obtained. Isolation of β -amyrin from mulberry bark is worthy of notice.

(Received August 24, 1948)

108. 塚本尠夫, 大瀧武雄: 桑白皮の成分 (第二報)

Takeo Tsukamoto and Takeo Ohtaki: Components of a Mulberry Bark. II.

(Chemical Laboratory, Research Institute of Tropical Medicine,

University of Taipei, Formosa)

前報の桑白皮のアルコホル浸出液を濃縮して得た析出物に就ての檢索に續行して本報では其の濾液を追求した

第 1 表

結果を報告する. 即ち析出物を濾去して得た濾液は第 1 表の如く分割して實驗した. [I] 揮發油, 13.1g (原料の約 0.07%) をまづ長期間冷却して得た結晶をアルコホル, エーテルから精製して白色顆粒狀晶, Fp 74° の物質を得た. 次で結晶を除いたあとからは蒸溜により約 20% の黄褐色 (K_{p20} 95~176°, d_{20}^{20} 0.9067, n_D^{20} 1.4558, $[\alpha]_D^{20}$ +0.66°) を得たが, このもの自體も亦單一でなく少くともアルカリ可溶性の無色針晶 Fp 55~59° 並に褐色粘稠油, 及び芳香を有する淡黄色中性且易動性油の三者に分れる事を知つた. [II] 炭酸ソーダ溶液可溶部は黄褐色粉末で熔融點を有せず均くとそのまゝ灰化した. [III] 2% カリ濾液可溶部からは褐色粉末を得たが, 之は其のアルコホル溶液に於て濃酒精性カリで沈澱する部 (A) と沈澱しない部 (B) にわかれた. 兩者の性質を第 2 表に示した.

[IV] 2% カリ濾液不溶部では, 其のエーテル難溶部からは Sitosterin-*d*-glucosid を檢出した. 而してエーテル可溶部は酒精性カリで鹼化し, 其の中性部から Amyrin, Sitosterin 及び淡黄色非結晶性粉末 (550° で濕潤, 60° で液化, 80° で透明 Liebermann-Burchard 反應: 紅色, Trchirch の所謂 Resen か) を分離し得た. 而して酸性部からは一方に於てはパルミチン酸, ステアリン酸及び C_{18} 酸列不飽和酸と思はれる物質と, 他方僅少な

第 2 表

	外 観	熔融點	フェーリ ング液	HClと煮沸後 フェーリ ング液	酒精性カリ*	醋酸鉛*	鹽化第2鐵液
A	黒褐色粉末	なし	還元	還元	赤褐色沈澱	赤褐色 絮狀	緑褐色
B	橙色粉末	193~239°	還元せず	還元せず	赤色澄明	變化なし	緑色

(* はアルコール溶液として検す)

から赤褐色シユミール様酸性物質の存在するのを認めた。このシユミール様物質は其の性状に於て前報記載の物質と極めて酷似していた。因に結晶性樹脂酸は存在しなかつた。

終りに前化学科長野副鐵男教授, 化学科長小林謙司教授の御援助と, 分析の便を與へられた東京大學故淺野三千三教授及び浮田忠之進博士に厚く謝意を表する。又本實驗の一部は金澤醫科大學岡本肇教授の御厚意で金澤醫科大學結核研究所で行つた。併せて深く謝意を表する。

實 験 の 部

前報の試験で析出物を除去して得た濾液を濃縮し水を加へて析出した油様物質を醋酸ブチルで振り, こゝに得た醋酸ブチル可溶部〔赤褐色, 液狀, 403 g〕を 240 時間水蒸氣蒸溜に附し, 溜液をエーテルと振つて揮發油 13.1 g を捕集した。

[I] 揮發油 まづ氷室に長期間放置し析出した白色物質 1.0 g をアルコール, エーテルから精製して白色顆粒狀晶 Fp 74° を得た。次で殘餘の揮發油 12.0 g を蒸溜して 20 mm, 95~176° に 2.6 g を得た。このものゝエーテル溶液を稀カリ濾液と振つた處黃色を呈して轉溶する部と中性部にわかれた。前者は無色針晶と褐色粘稠油からなり, 後者は淡黃色易動性油である事が判つたが, これ以上は追究しなかつた。

[II] 5% 炭酸ソーダ溶液可溶部 [I] の揮發油を除いたあとは之をエーテル溶液とし 5% 炭酸ソーダ溶液と振つた。赤褐色のソーダ溶液を稀鹽酸々性とした處黃褐色無晶型物質が析出した。このものは灼くと熔融せずそのまゝ灰化した。

[III] 2% カリ濾液可溶部 炭酸ソーダ可溶性物質を除いたあとのエーテル濾液を 2% 濾液と振つた。こゝに得た赤褐色アルカリ溶液を稀鹽酸々性とし沈澱して來た褐色物質を濾取乾燥 (76 g) 後, 50 g を濃アルコール溶液とし, 之に 20% 酒精性カリを加へ析出する沈澱 (A) と濾液 (B) にわけた。兩者から復原した酸性物質の量は大約前者 3 分對後者 1 分の割合であつた。

[IV] 2% カリ濾液不溶部 [III] の實驗でエーテル層とアルカリ層の間に浮游していた分から Sitosterin-*d*-glucosid を得た。即ち之の分を吸引濾取, エーテル, アルコール, 水で洗滌したものは白色結晶性粉末で熔融點は 230° 以上, L.B. 反應は赤→青→緑であつた。常法で得たアセタートをアルコールから精製して光澤ある長板晶, Fp 169° を得たが, 之のものゝ分析は Sitosteryl-*d*-glucosid-tetraacetat (Fp 166~167°) に一致した。

試 料 4.700, 4.710 mg: CO₂ 11.950, 11.960 mg, H₂O 3.710, 3.870 mg

C₄₁H₆₄O₁₀ 計算値 C 68.67, H 8.97
實驗値 C 69.22, 69.30. H 8.83 9.19.

上記アセタート 0.5 g を 10% 酒精性カリ 5% で鹼化後アミルアルコールから精製して Fp 283~285°, L.B. 反應: 赤→青→緑の球狀に集つた白色小針晶を得た。分析の結果は Sitosteryl-*d*-glucosid に一致した。

試 料 4.640 mg: CO₂ 12.360 mg, H₂O 4.300 mg

C₃₅H₅₀O₆ 計算値 C 72.30, H 10.20.
實驗値 C 72.69, H 10.37.

上記 Sitosterin-*d*-glucosid 0.25 g, アミルアルコール 13 cc, 15% 鹽酸 5 cc, アルコール 8 cc を 3 時間加熱水解後アルコールから精製して光澤ある無色長板晶 Fp 135~136°, L.B. 反應: 赤→青→緑を得た。分析の結果は Sitosterin に一致した。

試 料 4.520 mg: CO₂ 13.900 mg, H₂O 5.000 mg

C₂₉H₅₀O 計算値 C 83.99, H 12.15.
實驗値 C 83.92, H 12.37.

Sitosteryl-*d*-glucosid を除いたエーテル溶液の蒸發殘渣 194 g (赤褐色シユミール様物質) を 10 倍量の 5% 酒精性カリで鹼化 (2 回復) し, 次で酸性部と中性部にわけた。(i) 中性部 113 g を一應 Acetylgenisch で鹼化後, 冷アルコールで處理しこゝに得た無色結晶は之を酒精性カリで鹼化して白色針晶 Fp 175°, L.B. 反應: 鮮紅色 41 g を得た (之は Amyrin 混合物と推定されたが不幸戰災で焼失した)。上記アセタートの濾液の濃縮, 鹼化によつて得た赤褐色シユミール様物質 72 g) を長期間冷却した處固化した。よつて之を可及的少量のアルコールで處理しまづ難溶性物質を吸濾取, 之をアルコールから精製して白色針晶 Fp 180°, 5.0 g を得た。L.B. 反應:

鮮紅色 α -Amyrin Fp 183~185° との混融で融點降下を示さなかつた. 次で濃液を少量の水で稀釋後氷冷し析出した無色光澤ある板晶をアルコールから精製して Fp 135°, 1.0g を得た. このものから常法で得たアセタート (白色結晶, Fp 127°) 1.0g をエーテルに溶解し, 5% ブロム氷醋酸で臭素化し, アルコールから精製して白色顆粒状晶 Fp 120~122° を得た. Beilstein 反應: 陽性, L.B. 反應: 赤→青→綠. 分析の結果は Acetylsitosterin-dibromid に一致した. 則ちこれ等の諸性質は Sitosterin に合致した.

試料 4.670 mg: CO_2 10.400 mg, H_2O 3.480 mg.

$\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{Br}_2$ 計算値 C 60.39, H 8.50.

實驗値 C 60.73, H 8.34.

Sitosterin 除去後の濃液からは溶媒溜去後蒸溜 (0.8mm, 160°: 0.5mm, 124°) を試みたが溜出物はなく而も冷却につれコルベン内容は固化したが之のものは主として Resen と見做し得るものであつた (43g, 55° で收縮, 60° で液化, 80° で透明. L.B. 反應: 赤色). (ii) 酸性部 83 g をアルコールに溶解し, 鉛糖酒精溶液を加へ, 生ずる沈澱部を脱鉛處理して白色結晶 10.0g を得た. 之を 5% 鹽酸メタノールと煮沸して得たメチルエステル 9.5g を分溜鹼化して第 3 表の結果を得た. 則ちパルミチン酸とステアリン酸の混合物であつた.

第 3 表

溜分番號	メチルエステル		遊離酸		
	沸點 (壓力)	收量	Fp	中和價	平均分子量
1	172~173° (5mm)	5.9g	61°	218.2	257.1
2	193~195° (15mm)	1.1g	56°	203.2	276.2
3	181~210° (8mm)	1.1g	69°	196.3	285.9

鉛鹽非沈澱部は脱鉛後エーテル溶液とし之から炭酸ソーダで振取した可溶部を鹽酸メタノールでエステルとしたもの 8.0g を分溜鹼化して第 4 表の如き結果を得た. 尚エーテルに溶存していたものは中性赤褐色シユミール様物質 (恐く Resen) 10.7g であつた.

第 4 表

溜分番號	メチルエステル		遊離酸		
	沸點 (壓力)	收量	Fp	中和價	平均分子量
1	77~200° (22mm)	0.7g	常溫で液狀	220.38	254.60
2	200~210° (22mm)	2.7g	同上	196.69	285.26
3	殘渣	—	同上	—	—

第 4 表の蒸溜殘渣を酒精性カリで鹼化して得た赤褐色シユミール様物質は炭酸ソーダ, 苛性ソーダに赤色を呈して溶解し, 次で之等を稀鹽酸々性になると白濁後黃色油滴となつて析出した. 又, L.B. 反應: 赤褐色. 鹽化第 2 鐵液で變化せず, 鉛糖溶液で淡黃色沈澱を生じた. (昭和 23 年 3 月)

臺北帝國大學熱帶醫學研究所化學科

Summary

The alcoholic extract of mulberry bark, from which the precipitate has been removed, was concentrated under vacuum and put to water distillation and obtained volatile oil (ca 0.07% of the material).

The non-volatile portion was dissolved in ether and shaken with 5% Na_2CO_3 and then with 2% KOH solutions. KOH solution contained a substance believed to be resinotannol. From the portion existing between ether and alkaline layers, sitosterol-*d*-glucoside was obtained. Ether soluble portion was saponified with alcoholic potash and α -amyrin, sitosterol and pale yellow powder (probably resen of Tschirch's) were obtained from the neutral portion. Acid portion yielded palmitic and stearic acids.

(Received August 24, 1948)