and the other $C_{15}H_{21}-23ON$. By separate oxidation of these compounds by alkaline $KMnO_4$ gave the same white crystalline powder, decompn. 254° ; its methyl ester, white needles, m.p. $161\sim 2^\circ$. Both these compounds showed no depression in the melting point when fused respectively with pyridine-2,5-dicarboxylic acid and its dimethyl ester.

81. 中沖太七郎：金銀花の成分に就いて（第2報）

Tashichiro Nakaoki : Components of the Flowers of *Lonicera japonica*, Thunb. II.
(Toyama College of Pharmacy)

金銀花は山野に多い「スヒカヅラ」(ニンドウ) *Lonicera japonica*, Thunb. の花で古來利尿薬として利用されてゐる。之れが成分に關しては數年前、蠟様物質を分離して之れを金銀花蠟 (*Lonicera wax*) と假稱しその一般性狀並に鹼化後の各種成分の分離を行ひその結果を報告した。その後酒精浸出後の Mg, HCl により赤色を呈する物質を追求し黄色針狀結晶を得た。Fp 325° 。苛性アルカリ、炭酸アルカリに溶解し又硫酸に黄色を呈して溶解し緑青色の螢光を放つ。酒精溶液は過クロール鐵液で帶緑褐色を呈し Mg, HCl で赤色を呈する。而してその組成は $C_{15}H_{10}O_6 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ に一致する。無水醋酸及硫酸により白色針狀結晶 Fp $214\sim 215^\circ$ 、又デアツオメタンで黄色針狀結晶 Fp $161\sim 163^\circ$ の物質を得た。それぞれ Luteolin, Tetraacetyl-luteolin, Trimethyl-luteolin と混融し融點の降下はない。即ち黄色針狀結晶は Luteolin である。金銀花の利尿作用は主としてこの Luteolin に歸せしめることが出来る。爾餘の成分としてブリズム晶 Fp 220° の物質を得た。甘味を有するもフェーリング液を還元しない。組成 $C_6H_{12}O_6 \cdot 2H_2O$ に一致し Inosit と混融するも融點の降下はない。スヒカヅラの甘味を有する成分の一は Inosit である。

本研究に當り元素分析の一部を擔當された今井見久氏に對し感謝の意を表す。又研究費の一部は文部省科學研究費を當てた。併せて謝意を表す。

實 驗 の 部

Luteolin の分離 金銀花をエーテルで處理し蠟分を除去した後酒精で溫浸すること 3 回、酒精分を溜去し濃厚殘液に多量の水を加へて析出する物質を除去し之れに鉛糖溶液を加へ生ずる沈澱を集め水に浮遊せしめて硫化水素で脱鉛し減壓下に濃縮して濃厚エキス狀となす。之れを稀アルコールに熱溶し放冷すれば黄色針狀結晶を析出す。稀酒精より 3 回再結晶す。黄色針狀の結晶で Fp 325° 。アルカリ類には鮮黄色を呈して溶解す。硫酸には黄色を呈して溶解し著しく青緑色の螢石彩を放つ。酒精液は過クロール鐵液にて緑褐色を呈し, Mg, HCl により橙赤色を呈する。 $C_{15}H_{10}O_6 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ 計算値 H_2O 8.62. 實驗値 H_2O 8.50, 7.89.

$C_{15}H_{10}O_6$ 計算値 C 62.93, H 3.50. 實驗値 C 62.83, 62.61, H 3.83, 3.94.

Tetraacetyl-luteolin Luteolin 0.5g を無水醋酸 10cc に浮遊せしめ之れに濃硫酸 1 滴を加ふれば溶解し澄明液となる。約 2 時間の後多量の氷水中に投じ析出する物質を熱アルコールより再結晶す。白色針狀結晶 Fp $214\sim 215^\circ$ 。過クロール鐵液に變化なし。 $C_{15}H_6O_6(CH_3CO)_4$ 計算値 C 60.79, H 3.96. 實驗値 C 60.84, H 4.31.

Trimethyl-luteolin Luteolin 0.5g をアセトンに溶解し之れにニトロソメチールウレタン 10cc, エーテル 50cc 並に 50% 木精製カリ液より生ずるデアツオメタンエーテル溶液を導入し一夜放置後溶媒を去り殘留物を木精より再結晶す。黄色針狀結晶 Fp $161\sim 163^\circ$ 。過クロール鐵液により褐色を呈す。

$C_{15}H_7O_8(CH_3O)_3$ 計算値 CH_3O 28.35. 實驗値 CH_3O 28.05.

Inosit の分離 醋酸鉛液を加へて生じた沈澱を除去した溶液に次醋酸鉛液の過剰を加へ生ずる沈澱を集め水に浮遊せしめ硫化水素で鉛を除いた溶液を減壓下に濃縮してシロップ狀となし之れを 60% 酒精に熱溶し放冷すれば無色板針狀の結晶を析出する。更に之れにエーテルを加ふれば白濁し一夜放置すれば著しくその量を増すを以つて更にエーテルを加え完全に析出せしむ。斯くして之れを分離し稀アルコールに溶解し再びエーテル

を加へて析出せしむ。無色プリズム結晶で Fp 225°。甘味あり。フェーリング液を還元しないがアムモニア銀液を還元す。C₆H₁₂O₆·2H₂O 計算値 H₂O 16.11。實驗値 H₂O 16.37。

C₆H₁₂O₆ 計算値 C 40.00, H 6.66。實驗値 C 39.71, H 6.70。

富山藥學専門學校

Summary

The dried flowers of *Lonicera japonica* Thumb. are used as a diuretic. The author previously reported isolation of waxy substance as one of its components and named it *Lonicera wax*. As other componets, the author recently obtained yellow needles, m.p. 325°, and colorless prisms, m.p. 225°. The former corresponds to C₁₅H₁₀O₆·1½H₂O, gives acetylated compound of white needles, m.p. 214—5°, and methylated compound of yellow needles, m. p. 161—3°, by diazomethane. These compounds showed no depression in m.p.s when fused respectively with luteolin, tetraacetyl-luteolin and trimethyl-luteolin. Colorless prisms corresponds to C₆H₁₂O₆·2H₂O and is identical with i-inositol.

82. 中沖太七郎：夾竹桃葉の一成分に就いて

Tashichiro Nakaoki : One Component of Leaves of *Nerium odorum*, Soland.

(Toyama College of Pharmacy)

夾竹桃の成分に關しては幾多の報告がある。Bose¹⁾は樹皮から強心作用を呈する成分として Neriodoreinを、又無効の物質として Neriodorin 及び Karabin を、又酒井・石川兩氏²⁾は葉から Neriocorin, Neriocorein なる物質を分離し、Neriocorin はその作用デキタリス藥製劑に類似し Neriocorein も Neriocorin に類しその作用これより微弱なることを發表した。しかし以上の各物質は何れも無晶形でその組成は明かでない。最近石館博士及協力者³⁾はウルソール酸 (Ursolic acid) 及オレアノール酸 (Oleanolic acid) を分離しこれが強心作用を呈する本態なりと報告された。余又二種の配糖體を分離しその作用デキタリス葉とその製劑に類するを確めることが出来たが何れも無晶形のため分析を行はなかつた。然しながら結晶成分として黄綠色針狀 Fp 177° の物質を分離した。その組成は C₂₇H₃₀O₁₆·2H₂O に一致し加水分解により鮮黃色針狀結晶 Fp 310° と葡萄糖及ラムノーゼを得た。310° の物質はアルカリ類に鮮黃色に溶解し又硫酸には黄色に青色螢光を放つて溶解する。酒精液は過クロール鐵液により緑褐色を呈し、Mg, HCl により鮮紅色を呈する。その組成は C₁₅H₁₀O₇·2H₂O でこれを無水醋酸と硫酸で醋化すると白色針狀結晶 Fp 190~191° が得られる。これを Quercetin, Pentaacetyl-quercetin と混融するも融點の降下はない。従つて Fp 177° の配糖體は Quercetin-rhamnoglucosid で文献記載の Rutin に一致する。夾竹桃葉の利尿作用の一は本品に依るものと推定される。

本研究に當り材料を提供された山之内製藥株式會社に對し、又元素分析を擔當された今井晃久氏に對し感謝の意を表す。尙研究費の一部は文部省科學研究費を當てた。併せて謝意を表す。

實驗の部

Rutin の分離 乾燥夾竹桃葉を細削し適量の炭酸石灰を撒布しメタノールにて 3 回溫浸す。各浸出液は合併、濃縮して之れに多量の溫湯を加へ一夜放置後析出せる多量の蠟樣物質を除去し、濾液に醋酸鉛液を加へ生ずる沈澱を除去し濾液に次醋酸鉛液の過剰を加へて生ずる沈澱を集め水洗後、水に浮遊せしめ硫化水素を通じて脱鉛し濾液を減壓下に濃縮してシロップ狀となす。之れを 50% 酒精に熱溶し放置すれば黄色束針狀の結晶を析出す。之れを酒精より 3 回再結晶す。帶綠黄色の針狀結晶で Fp 177°。熱湯、熱アルコール、メタノールに易溶、冷水、エーテル、クロロホルム、ベンツオールに不溶、酒精液は過クロール鐵液により深綠色を呈し水銀の存在下に Mg.HCl により鮮紅色を呈す。フェーリング液は冷、熱共に還元しないがアムモニア銀液は冷時之れを還元

1) Bose : J. Chem. Soc. 17, 42 [1901]. 2) 酒井卓造, 石川久三郎: 千葉醫學會雜誌 123, 139; 125, 177; 149, 262. 3) 石館守三: 本誌 67, 206 [昭 22]