stone (containing a small amount of MoO_3 , Cr_2O_3 and WO_3) at a temperature of 500°C , and pyridine was obtained in a good yield. (Received September 9, 1950)

157. 上田英之助, 佐々木豊作: 台湾産植物の化学的研究 (第1報) キンマ葉成分の研究

Einosuke Ueda* and Toyosaku Sasaki**: Chemical Studies of Formosan Plants. I. Chemical Constituents of the Leaves of *Piper Bette* L.

(Pharmacological Laboratory, Medical Faculty and Pharmacological Laboratory, Medical College, University of Taipei, Formosa)

キンマ (老葉) *Piper Bette* L. は本島中南部に栽培せられる纏繞植物で、其の葉は今なお、檳榔子を噛む際に用いられ、其の揮発油成分に関してはタイ、フィリッピン、ジャワ、印度産のものに就いて多数の研究がある¹⁾。台湾産のものに就いては嘗て加福均三、加藤亮氏の研究があり²⁾、カビベートル、アセチルカビベートル及びアリルピロカテキンを検出した。此等各種の研究を通覧するに収量、比重及び含有成分に就いて各地区々でカビベートル以外の成分特にカビコールに関してはエィキマン³⁾がジャワ産のものに発見せるのみで他に存在が明かでない。著者等は多量の乾燥老葉を得たのでこれが研究に着手した。

キンマの乾燥葉を水蒸気蒸溜に付し溜液が透明となり食塩を加うるに著しく白濁せざるに至る迄蒸溜を継続するに、油の収量は最高 2.4%、最低 1.72%、平均 2% に達す。此の油を 0.5 n-NaOH と振盪しフェノール分と非フェノール分とに分つにフェノール分の最高含量 84.7%、最低 80.2%、平均 82.8% を示し非フェノール分 16.6~19.8%、平均 17.2% に達する價を得。此の油が主としてフェノール分よりなるを知つた。フェノール分は減圧で数十回分溜しカビベートル及びカビコールの分離を行つたが、両者の沸点差は僅かに 18° に過ぎないため大部分のフェノールはメチル化しエストラゴール及びメチルオイゲノールとして分離し、一方フェノール油のメトキシ含量を測定しフェノール中約 10% のカビコールの存在を算出し分溜結果又之を証明した。分離せるメチル化油は何れもアルカリ性過マンガン酸カリ酸化を行いエストラゴールよりアニス酸をメチルオイゲノール分よりはベトララム酸を得確証した。著者等は加福氏が得たるアリルピロカテキンを油液中に証明し得ず却つて蒸溜残渣の水溶液より醋酸鉛に依つて生じた沈澱を硫化水素で脱鉛し、其濾液を濃縮しエーテル抽出を行いエーテル残渣より過クロール鉄液により青色を呈する物質として得。之を蒸溜し白色の 45° の融点を有する結晶を得。これがアリルピロカテキンなる事を其のベンゾイル化合物を製し証明した。

実 験 の 部

実験に用いた試料は台中州員林郡永靖府に栽培せるものを採集し日光乾燥せるもので 42 kg を水蒸気蒸溜に附し溜液が透明となり、これに食塩水を加うるに著しく白濁せざるに至り蒸溜を止め、油分はエーテルで振盪しエーテル液は無水芒硝で乾燥後エーテルを除き 720 g の粗油を得 (約 1.7%)。此の油は比重 1.0171 (26°)、酸價 11.23、エステル價 4.49、アセチル化後のエステル價 239.5, n_D^{20} 1.5228, $[\alpha]_D^{20} = +1.87$ 。此の油 650 g を 4% 苛性ソーダ液で数回振盪し不溶性部分と分ち、アルカリ可溶性の部分はエーテルで振盪した後重炭酸ソーダを加えてフェノール分を析出せしめた。フェノール分 523 g (80.5%)、非フェノール分 100 g (15.4%)、損失 27 g

* Hyogo Prefectural Agricultural College, Shinoyama, Hyogo-ken.

** Aomori Prefectural Hygienic Laboratory, Aomori.

- 1) Mann, Sahasrabudhe, Patwardhan: J. Soc. Chem. Ind. **32**, 922 (1913); Mann, Patwardhan: J. Soc. Chem. Ind. **35**, 1033 (1916); Eijkmann: Chem. Ztg. **12**, 1338 (1888); Ber. **22**, 2736 (1889); Bertram, Gildmeister: J. prakt. Chem. **39**, 349 (1889); Schimmel: Ber. **1887**, Oct. 34; **1888**, Apr. 8; **1889**, Apr. 6, Okt. 6; **1890**, Apr. 6; **1891**, Apr. 5, Okt. 5; **1907**, Okt. 13; J. Mc. Lang: Chem. Trade J. **78**, 560 (1926).
- 2) 加藤均三, 加藤亮: 日化 **56**, 1150 (1935).
- 3) Eijkmann: Chem. Ztg. **12**, 1338 (1888); Ber. **22**, 2736 (1889).

(4.1%). 分離したフェノールは比重 1.0583 (26°), $n_D^{27}=1.5338$, $[\alpha]_D=\pm 0$, メトキシル價を測定すると試料 0.0394 g, AgJ 0.0511 g, $-\text{OCH}_3$ 17.12%. これをカビベトールのみよりなるものとして計算せば $-\text{OCH}_3$ 18.91% となり, カビベトール含量を算定せば 90.53% となり, 残余 9.5% は他のフェノール分恐らくはカビコール分に相当すべきであるが, 此の両者の沸点の差は僅かに 18° で数十回分溜の後これが分離に成功した.

カビベトール 沸点 252~255°, $d_4^{25}=1.0628$, $n_D^{25}=1.54075$, **カビコール** 沸点 132°/26 mm, 236~238°, $d_4^{25}=1.030$, $n_D^{25}=1.5435$. カビコールはメトキシル價 0. 其の 0.5 g をシヨツテンバウマン法でベンゾイル化しベンゾイル化合物を製した. 白色針晶 (稀酒精より再結晶) 融点 72°.

大部分の油分はデメチル硫酸でメチル化した後分溜に附した. メチル化油のメトキシル價次の如し. 試料 0.0436 g, AgJ 0.1094 g, $-\text{OCH}_3$ 33.12%. これをカビベトール 90.53%, カビコール 9.47% 含有せるもののメチル化油とせば 33.5% となり一致す.

エストラゴール (メチルカビコール) 沸点 108~110° (27 mm), $d_4^{17}=0.9791$, $n_D^{20}=1.5210$. メトキシル價 試料 0.0280 g, AgJ 0.0436 g, $-\text{OCH}_3$ 20.56%, $\text{C}_9\text{H}_9-\text{OCH}_3$ として理論数 20.94%. **オイゲノールメチルエーテル** 沸点 140~142° (27 mm), $d_4^{25}=1.0386$, $n_D^{20}=1.5336$. メトキシル價 試料 0.0212 g, AgJ 0.0562 g, $-\text{OCH}_3$ 34.99%, $\text{C}_9\text{H}_8(\text{OCH}_3)_2$ として理論数 34.84%.

酸化生成物の検索 オイゲノールメチルエーテルの酸化: オイゲノールメチルエーテル 1 g を KMnO_4 3 g と水浴上 1 時間加熱し濾過し濾液を蒸発酸性となすに 0.4 g の結晶を得. これを稀酒精より再結晶し融点 180°, ベラトルム酸なるを示す. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ 計算値 C 59.32, H 5.54, 実験値 C 59.45, H 5.23.

エストラゴールの酸化: エストラゴール 1 g, KMnO_4 5 g, 水 509 cc と 1 時間加熱し前の如く処理し 0.3 g の結晶を得. 稀酒精より再結晶し, 融点 182°, アニス酸に一致す. $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ 計算値 C 63.43, H 5.30, 実験値 C 63.26, H 5.24.

非フェノール性油は d_{26}^{20} 0.9137, $n_D^{27}=1.4967$, EV 5.48 を示し之を数回減圧で分溜す. 常圧 155~160° 溜出部分はピネンに相当し比重 0.8698 (25°), これに就いてピネンニトロソクロライドの生成を試みたが成功せず. 又 126~130° (12 mm), 常圧 266~275° 溜分はアセチルカビベトールに相当するので, 其の少量を n/2 アルコール性カリと加熱分解の後アルカリ可溶性の部分を取りカビベトールの反応を試みたるも陰性に終つた. 其他の溜分は検索を行わず.

葉の水蒸気蒸溜残渣は濾過し其の一部に醋酸鉛を加うるに淡黄色の沈澱を生ず. これを濾別水洗後鉛塩を水に浮遊せしめ硫化水素で分解し濾液を濃縮しエーテルで抽出しエーテル蒸溜残渣より過クロール鉄液で青色を呈する物質を得たので次に乾燥葉 30 kg に相当する蒸溜残渣を濃縮し 6 l とし, 其の 1,200 cc を液体浸出器を用いエーテル浸出を行い浸液は炭酸ソーダ液で洗滌の後エーテルを蒸溜し残渣を減圧で蒸溜するに 140~144 (9 mm) に溜出する白色結晶 8 g を得 (乾燥葉中 0.13%). 融点 45°. 過クロール鉄液で青色を呈し, アリルピロカテキンなる事をベンゾイル化合物を製し証明した. 即ち其の 0.5 g を苛性ソーダの少量に溶し塩化ベンゾイル 1 g を加え加熱ベンゾイル化し稀酒精より再結晶し融点 70°, デベンゾイルアリルピロカテキンに相当す. 醋酸鉛の濾液は次醋酸鉛を加え濾過し濾液は脱鉛の後減圧濃縮しこれにフェニールヒドラチン及醋酸を加え加熱し生じたる黄色結晶を取り稀酒精より再結晶し分解点 205°, グルコースより得たるフェニールオザツオンと混融するも融点降下せず.

他方風乾葉の 620 g を 2 回水で温浸圧搾した液を濃縮して 500 cc とし, 其 10 cc を稀釋して 100 cc とし其 20 cc でペルトラン法により糖定量を行うに銅 0.1475 g 即ち葡萄糖として 81 mg の價を得. 風乾葉中の糖含量 3.2% に相当する. 猶キンマの茎 4.8 kg を水蒸気蒸溜に附し 11 g 即 0.23% の收量で揮発油を得. 此の油は $d_4^{24}=1.0153$ にして葉の揮発油に比しフェノール分の含量極めて乏しく主として中性の物質よりなるを検したが実験を行わず.

台北大学医学部薬理学教室 台北大学附属医学専門部薬理学教室

Summary

Numerous studies have been made on the constituents of *Piper Bette* L., from Thailand, Philippines, Java, India and Formosa. However, the substances contained, specific gravity and yields differ greatly in each area. Components other than chavibetol, especially the content of chavicol, were only reported by Eijkmann from a Javanese plant, and chavicol has been found in no other plants. The authors obtained a large amount of the leaves of *Piper Bette* growing in Formosa, and detected chavicol, chavibetol and allylpyrocatechol as their components. (Received September 11, 1950)