

熱し次で上記 Ester の場合と全く同一方法によりて處理す。エーテル蒸發殘渣を少量のアルコールに溶解し水を添加し次で析出せる油狀物質を一夜放置するに結晶性に固結す。石油エーテルより再結晶したるものは Fp 61° の無色の柱狀晶なり。エーテル、アセトン及びアルコール等に易溶性石油エーテルに熱時易溶性なり。そのアルコール溶液は過クロール鐵液によりて紅紫色を呈し、クロールカルクにより紅色を呈し水を添加するに血紅色を呈す。

試料 3.968 mg: CO₂ 9.917 mg, H₂O 3.063 mg.

C₁₆H₂₄O₄ 計算値 C 68.52, H 8.63. 實驗値 C 68.16, H 8.64.

醬油に對する防腐力試驗結果：方法は既報と同一方法を以て實施す。

＋は徴を以て全面覆はれ中止を表す

種 名	比 較	メチレンヂ オルチン	メチレンビスベ タオルチン	メチレンビスフ ロログルチン	メチレンヂ 沒食子酸	パラオキシ ヂフェニール メタン
経過日数	防腐劑 無添加	○ 三 五 〇 六 〇 % % % % %	○ 三 五 〇 六 〇 % % % % %	○ 三 六 〇 五 〇 % % % % %	○ 二 五 七 〇 % % % % %	○ 一 三 五 % % % % %
1 日半後	+	+	+	+	+	+
100 日 後	+	+	+	+	+	+

種 名	比 較	オルセリン酸ノ ルマルアミルエ ステル	オルチンヂカルボン酸 ヂエチルエステル	オルチンヂカルボン酸 モノエチルエステル
経過日数	防腐劑 無添加	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ 一 二 三 % % %	○ 一 三 五 七 一 二 二 六 % % % % % % % %	○ 一 一 二 二 三 三 % % % % % % % %
1 日半後	+	— — —	+	+
3 日半後	+	— — —	+	+
4 日 後	+	— — —	+	+
6 日 後	+	+	+	+
100 日 後	+	+	+	+

京都藥學專門學校（昭和 16 年 1 月 23 日受理）

26. 南満洲産イヌザンセウの成分に就て

後 藤 良 輔

「イヌザンセウ」 *Fagara manshurica* Honda (= *Nanthoxylum Schinifolium* Sieb. et Zucc.) は北川政夫博士の満洲國植物名彙 (300 頁) によれば満洲に於ては海岸に近き地帯に生ずる灌木なり。予は最近大連附近に産する同植物の化學成分を研究し下記の結果を得たり。即ち根皮中には「ミヤマシキミ」 *Skimmia Japonica* の「アルカロイド」と全く同一の「スキミアニン」¹⁾ と「ベルベリン」を證明しその他ベルミチン酸を得たり。

又葉及果皮中よりは一種の揮發油を得らる。其の成分はメチルカピコール（エストラゴール）なることを知れり。

¹⁾ 本誌 50, 1133 (昭 5)。

實 驗 之 部

成分の分離は先づ皮部の酒精エキスを作り之を原料とし下文に記載する方法にて行へり。今其の見通しをつける爲に各成分の含量の割合を表で示せば次の如し。

		エキス状態	エキス量	粗 製 スキミアニン	粗 製 ベルベリン	中 性 油	備 考
根 皮	No. 1	黄 褐 色 液 體	15.3%	1%(根皮ノ)	1.2%	4%	老 齡 皮
	No. 2	黄 褐 色 液 體	12.4%	0.89%	1.2%	4%	
	No. 3	黄 褐 色 液 體	10 %	0.9 %	0.9%	3%	新 根 皮
樹 幹 皮	No. 1	緑 褐 色 塊 狀	6 %	0.02%	ナシ	1%	老 齡 皮
	No. 2	緑 黒 色 塊 狀	4 %	0.02%	ナシ	ナシ	細 幹 皮
枝		緑 黒 色 粉 末	4 %	ナシ	ナシ	ナシ	若 枝 皮
新 芽		緑 黒 色 粉 末	3.8%	ナシ	ナシ	ナシ	花 序 トモ

I. スキミアニンの精製

根皮のアルコール性エキスを鹽酸々性となし少しく加温して攪拌しアルカロイドを鹽類として水に可溶ならしめたる後冷却してエーテルにて振盪し酸並びに中性分を除去し鹽酸々性の水溶液は苛性ソーダ液を加へて強アルカリ性となし再びエーテルにて振盪す。本アルカロイドはエーテルに少量溶けるのみなれば數回エーテルにて抽出せり。このエーテルエキスは少量のベルベリンを含むが故に黄褐色なり。水洗後之をクロロホルムにて再結晶すれば淡黄色の粗製アルカロイドを得。

粗製アルカロイドは酒精に溶かし炭を以て脱色精製し再結晶すれば無色針狀の結晶として得られ、尙此の結晶は溶劑と結晶發生時の狀況に應じて多形の結晶形を得らる。其の有機溶劑に對する溶液は 200 萬倍にても強き紫色の螢石彩を發す。特に暗室中に於て紫外線を放射する場合顯著なり。其の溶液は殆んど總てのアルカロイド試薬によりて沈澱を生ず、融點は 176° なり。

試料 2.732, 3.347 mg: CO₂ 6.517, 8.035 mg, H₂O 1.388, 1.863 mg.—試料 3.234, 3.162 mg: N₂ 0.175, 0.173 cc (28°, 757 mm, 27°, 759 mm).—試料 0.1875 g: AgJ 0.5016 g.—試料 0.257 mg, 樟腦 3.410 mg: Δ=12°.

C₁₁H₄ON(CH₃O)₃ 計算値 C 64.86, H 5.01, N 5.40.

CH₃O 35.91, 分子量 259.29.

實驗値 C 65.06, 65.4, H 5.7, 6.2, N 5.99, 6.09

CH₃O 35.34, 分子量 251.22.

尙證明の爲に余は此のアルカロイドを酒精に溶かし此れと同量のピクリン酸を酒精溶液として加へ之を酒精より再結晶して金黃色針狀の結晶 (Fp 196°) を得其の分析も亦 C₁₄H₁₃O₄N·C₆H₂(NO₂)₃OH に一致せり。

試料 2.969 mg: CO₂ 5.322 mg, H₂O 9.646 mg.

C₁₄H₁₃O₄NC₆H₂(NO₂)₃OH 計算値 C 49.18, H 3.28. 實驗値 C 48.89, H 3.61.

尙爲念に 10000 分一定規酒精溶液の紫外線吸收スペクトルを測定し其の曲線が朝比奈教授及伏氏のそれに一致し且つ予の標本を朝比奈教授に送りスキミアニンとの混融を依頼したる所融點降下なきとの事により兩者は全く同一物なりと認む。

II. 黄色アルカロイド

前記のアルカリ液のスキミアニンをエーテルにて振盪除去したる殘渣は黒褐黄色特異のアミン臭を有す。此の液に鹽酸を加へて酸性となし蒸發して濃縮し氷室に放置すれば翌日多量の黄褐色針狀の結晶を析出す。此の結晶を吸引濾過して取り稀アルコールにて再結晶すれば此のアルカロイドは鹽酸鹽として黄色針狀となりて得らる。此の量根皮に對し 1.2% なり。遊離の鹽基もよく水に溶け液を黄染す。尙此のアルカロイドは細切根皮を稀鹽酸々性にて浸出し其の濾液にヨードカリを滴下すればアルカロイドは難溶性のヨード水素鹽酸となり黄色に沈澱し、本アルカロイドは簡單に得らるゝ事を知れり。

このアルカロイドの鹽類の水溶液はアルカロイド沈澱試薬の何れにも顯著に反應せり。

このアルカロイドの鹽酸水溶液に稀硫酸を一滴落せば針狀の結晶を析出し、尙濃硫酸を滴下すれば赤一赤橙色を呈す。又濃硝酸によりて血赤色を呈す。過クロール鐵には變化なし。植物界中此の様なアルカロイドは多數なくベルベリン類なり。之を確定す可く其の複鹽を作りたり。

1. この黄色アルカロイドの硫酸鹽を水に溶解しこれに對應するアルカリを加へ同時にアセトン少量を加へ加温して放置すればアセトンベルベリンの黄褐色結晶を生ず。尙此れをアセトンにて再結晶すればアセトンベルベリンの巨大結晶を得。

2. 上記同様にしてアセトンの代りにクロロホルムを使用してクロロホルムベルベリンの結晶を得たり。

3. 尙此の黄色アルカロイド液に沃度沃度加里を加へ沈澱する黒褐色の塊を取りこれをアセトンにて再結晶すれば綠黑色金屬様の光澤ある Fp 149° のベルベリンに特有なる複鹽を得たり。

4. 鹽酸鹽を亜鉛と硫酸にて還元して白色のテトラヒドロベルベリン Fp 171° を得たり。

5. 水溶液に沃度加里液を加ふれば黄色沈澱を生ず。此れを水にて再結晶すれば黄色絹絲様の針狀結晶 Fp 260° が得られたり。此のアルカロイドは遊離鹽基が結晶せざる事旋光度なき事及び複鹽の性質によりベルベリンなりと決定せり。

III. 揮發油

本植物の莖葉を 7, 8 月頃に採集し之を水蒸氣蒸溜すれば強烈なる芳香性の揮發油を得らる。余は結實を待つて蒸溜したるに意外にも山椒臭なき極めて緩和なる茴香水の如き揮發油を得たり。今回は此れに就て報告す。余等は九月初旬より未熟の果殻を一釜分づゝ採集し來り直ちに水蒸氣蒸溜に附せり。野生の果殻なれば其の採集の場所の狀態と時期により收得量に著るしき差ありたり。其の代表的の例右表の如し。

			揮發油含量	採集月日
No. 1	未	熟 果	1.2%	9 月 4 日
No. 2	"		1.4%	9 月 10 日
No. 3	"		0.9%	9 月 12 日
No. 4	乾	燥 後	2 %	9 月 12 日
No. 5	未	熟 果	1.4%	9 月 20 日
No. 6	熟	果	1.2%	9 月 21 日
No. 7	"		1.1%	9 月 25 日
No. 8	熟果乾燥後		1.6%	9 月 26 日
No. 9	"		0.7%	10 月 2 日
No. 10	落	果	0.2%	10 月 9 日

數回の水蒸氣蒸溜をなし粗揮發油 1420 g を得たり。粗製揮發油は淡黄色なり。此れを再蒸溜すれば下の如し。

	沸騰點(常壓)	溜出量	比重	屈折率(26°)	酸 數	鹼化數
No. 1	200°—206°	11 g	—	—	—	—
No. 2	206°—209°	83 g	0.9495	1.5144	0.56	6.94
No. 3	209°—213°	83 g	0.9498	1.5147	0.561	4.63
No. 4	213°—214°	83 g	0.9499	1.5149	—	—
No. 5	214°—215°	21 g	0.9501	1.5150	—	—

上記揮發油は尙アルカリにて洗滌し金屬ナトリウムを加へて放置したる後之を減壓にて蒸溜するに 4 mm, 80° 前後にして無色なり。此のものは沸點 115°—116°, 18° に於ける比重 0.9694, n_D^{18} 1.5184 なり。芳香緩和にして強からず酒精によく溶け濃硫酸に對して血赤色を呈す。

試料 3.3375, 3.355 mg: CO₂ 6.982, 10.069 mg, H₂O 1.794, 2.4689 mg.—試料 3.255, 3.02 mg. 樟腦 26.458, 38.365 mg: $\Delta=33^\circ$, 21.5°—試料 0.1725, 0.0674 g: AgJ 0.2756, 0.1044 g.

C₉H₉OCH₃ 計算値 C 81.03, H 8.17, 分子量 148, CH₃O 20.95

實驗値 C 81.46, 81.84, H 8.52, 8.18, 分子量 149.1, 146.45, CH₃O 21.11, 20.46.

以上により本揮發油は C₁₀H₁₂O なりと決定しその内 Estragol なりや Anethol なりやを決定す可きなり。

此の直接の證明法として Hell 及 Gaab 氏は其のプロミドを製すれば Monobromestragoldibromid は 62.4° にて、此れに對應する Monobromanetholdibromid は 108° にて熔融するを以て區別する事を記載せり。²⁾ 余も亦此れに

微ひ臭素化を行ひたり。先づ文献の示す通りに 50 g の揮發油を無水エーテルの 2 倍量に溶解し氷と食鹽なる寒劑を使用して強く冷却し此れに 32.5 cc の乾燥ブロームを攪拌しつつ滴下す。約 3 時間にて反應終り靜置すれば下部に黄褐色のブロミドを分層せり。そこで上層のエーテルを傾斜して除去し、ブローム水素酸の白煙の昇る油狀のブロミドは水洗し酸性をなくすれば反應物は黄色となり流動性を失ふ。之を脱氷水冷却すれば固結す。尙種々なる油狀のブロミドを混ざるが故に少量の冷アルコールにて洗滌し石油エーテルに溶かし氷室に數日放置すれば器壁に結晶物を析出す。此の結晶を吸引濾過し、始め石油エーテル次に酒精にて再結晶すれば淡黄色の結晶を得られたり。收量 6 g. 融點は 61° なり。余は此の反應を繰返したるも満足なる結果を得られず、文献記載に 1° の差あり、其の色も淡黄色にして長期の保存に堪えず、此の證明法はブロム化複雑にして種々なる油狀のブロミドを生じ且つ大量の試料を必要とするを以て Estragol の直接證明法として適當ならずと認めたるを以て余は其の分解を試みたり。

Estragol の酸化 Estragol はアルカリと共に加熱する事のみにより既に分子内の二重結合の位置は移動して一部分は Anethol を生ず。故に余は低温酸化として本揮發油 10 g を氷冷し過マンガン酸加里 2% を攪拌しつつ滴下したり。過マンガン酸加里は約 30 g にて液の上澄液がバラ紅色を呈したるを以て反應を止め濾過して褐石を除去し濾液は蒸發して濃縮し此れに鹽酸を加ふれば酸は遊離して白色沈澱を生ぜり。此の沈澱は水洗後アルコールにて再結晶すれば白色長針狀の結晶を得らる。融點 184° 收量 1.5 g なり。分析の結果アニス酸なり。

試料 2.383, 2.881 mg: CO_2 5.902, 7.114 mg, H_2O 1.283, 1.574 mg.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ 計算値 C 67.57, H 5.68. 實驗値 C 67.57, 67.34, H 5.98, 6.07.

アニス酸を濾過したる鹽酸酸性の水溶液は食鹽を飽和してエーテルと共に數回振盪しこのエーテルは合して一となし鹽化カルシウムを加へて脱水したる後エーテルを蒸溜して除去すれば淡黄色の油狀物を殘留す。此れは放置すれば間もなく結晶性に固結す。此れを脱色炭を以て精製し水にて再結晶すれば白色絹絲光澤を有する鱗片狀の結晶約 4 g を得。其の融點 86° なり。分析の結果ホモアニス酸に一致す。

試料 3.58, 3.010 mg: CO_2 8.525, 7.180 mg, H_2O 2.009, 1.691 mg.

$\text{CH}_3\text{O C}_6\text{H}_4 \text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ 計算値 C 65.06, H 6.02.

實驗値 C 64.94, 65.05, H 6.24, 6.24.

此れにて Anethol と Estragol とは Isomer なるも比重、屈折率、沸點を著しく異にす。余の揮發油は其の恒數 Estragol に近し。尙その分解物に *p*-Methoxyphenylessigsäure を得たるにより南滿洲産イヌザンセウの果實の揮發油の主成分は Estragol なりと認む。

此の稿を終るに當り恩師朝比奈教授の御教示に對し滿腔の謝意を表すと共に材料採集に多大の御助力を與へられたる伊東芳也君に深謝す。

大連中央試験所 (昭和 16 年 2 月 8 日受理)

27. 過酸化水素に據る Thiopyrin 脱硫 ($\rightarrow$ Antipyrin) の機作 (III) Tetrabromthiopyrindioxyd の合成並に脱硫機作の總括 (過酸化水素と有機硫黄化合物との反應第二十二報)

北 村 良 一

前報¹⁾に於て著者は大野と協力して過酸化水素による Thiopyrin 脱硫の基點たる Thiopyrindioxyd の分離を試みその分解產物たる 1-Phenyl-3-methylpyrazol と亞硫酸とを得た。又著者は Thiopyrin とブローム水の反應成績と

²⁾ Ber. 29, 345 [1896].

¹⁾ 第二十一報(過酸化水素に據る Thiopyrin 脱硫の機作 (II) 本誌 61, 30 [昭 16].