

lösung enthält, gefüllt, eingeschlossen und eine Stunde auf 100° C erhitzt. Nach dieser Zeit darf die rote Farbe der Lösung nicht vollständig verschwunden sein“.

Die meisten Ampullengläser im Handel entsprechen dieser Anforderung. Hierbei haben jedoch die kleineren Gläser die Neigung, die rote Farbe zu verlieren. Die Ursache ist vielleicht darin zu suchen, dass in kleineren Gläsern das Verhältnis von Inhalt (V) zur Innenfläche (O) immer kleiner wird und die Ampulleninhalte immer alkalischer werden. Um diesen Umstand aufzuklären, haben Verfasser einerseits das Verhältnis V : O berechnet, andererseits verschieden grosse Gläser derselben Qualität sowohl mit destilliertem Wasser als auch mit der salzsauren Methylrotlösung gefüllt und nach einstündigem Erhitzen auf 100° die pH-Werte der Ampulleninhalte bestimmt.

Narkotinhydrochlorid ist so empfindlich gegen Alkalien, dass bereits seine Lösung von pH=5,40 nach 48 Stunden Nadelchen der Narkotinbase abscheidet. Daher scheint Narkotinhydrochlorid sich für die Untersuchung der Ampullengläser sehr zu eignen.

(Autoref.)

Ueber die Bestandteile von *Persicaria Hydropiper*.

von

R. KAWAGUCHI und K. W. KIM

[Aus d. hygien. Laborat. d. Generalgouvernements von Korea]

(Eingegangen am 19. Juni 1937)

Verfasser haben aus *Persicaria Hydropiper* Opiz. (= *Polygonum Hydropiper* L. var. *vulgare* Meisn) neben Iso-rhamnetin gelbe Kristalle vom Zp. 280° erhalten. Letztere sind leicht löslich in heissem Wasser, schwer in Methanol und Aethanol und zersetzen sich leicht beim Erwärmen mit 1% ig. Salzsäure unter Bildung von je 1 Molekül Iso-rhamnetin und Kaliumbisulfat. Im Filtrate ist weder Zucker noch Glukuronsäure vorhanden. Die wässrige Lösung der Substanz reagiert nicht sofort mit BaCl₂-Lösung, trübt sich aber nach einigen Tagen unter Bildung von Bariumsulfat. Die

Substanz ist also als ein Iso-rhamnetinester des Kaliumbisulfats zu betrachten. Kristallwasser- und Kaliumgehalt stimmt mit der Formel $C_{16}H_{11}O_7 \cdot SO_3K + H_2O$ überein. Diese Substanz stellt ein ganz neues Beispiel der in der Natur vorkommenden Flavonol-Verbindungen dar. Verfasser setzen diese Untersuchung fort, um den Ort, wo Kaliumbisulfat gebunden ist, festzustellen.

Beschreibung der Versuche.

Kaliumbisulfat-Verbindung des Iso-rhamnetins.

Die getrockneten Blätter von *Persicaria Hydropiper* Opiz. (= *Polygonum Hydropiper* L. var. *vulgare* Meisn) wurden zuerst mit Aether, dann mit kochendem Alkohol unter Zusatz geringer Menge $CaCO_3$ extrahiert. Der Niederschlag wurde filtriert und mit Alkohol behandelt. Die im Alkohol unlösliche Substanz wurde mit warmem Wasser extrahiert und die wässrige Lösung in den Alkohol gegossen. Hierbei schieden sich Kristalle aus, die abfiltriert und aus 50% ig. Alkohol umkristallisiert wurden. Gelbe Kristalle vom Fp. 280° (unter Zersetzung). Leichtlöslich in Wasser, schwer in Methanol und Aethanol, unlöslich in Aether, Aceton und Benzol.

Kristallwasserbestimmung (bei 110° über P_2O_5 im Vakuum)					
Einwaage	0.1214 g	Gewichtsabnahme	0.0044 g	Wasser	3.62%
	0.0964 g	„	0.0040 g	„	4.12%
Ber. für	$C_{16}H_{11}O_{10}SK + H_2O$				3.98%
Bestimmung des Kaliumgehaltes.					
Einwaage	0.0890 g	K_2SO_4	0.0166 g	K	8.37%
	0.0582 g	„	0.0108 g		8.32%
Ber. für	$C_{16}H_{11}O_{10}SK + H_2O$				8.64%

Zur Analyse wurde die abgewogene Substanz mit 1% ig. Salzsäure eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die nach dem Abkühlen ausgeschiedenen Iso-rhamnetinkristalle wurden durch die Schottsche Filtrieröhre abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen, bei $100-110^\circ$ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Im Filtrate wurden K und SO_4 bestimmt. Das aus Alkohol umkristallisierte Iso-rhamnetin zersetzte sich bei 306° . Nach Mischschmelzpunkten dieses Produktes mit reinem, kristallinischem Iso-rhamnetin sowie seines Acetylkoerpers mit reinem Acetate sind sie identisch.

Substanz	Iso-rhamnetin	BaSO ₄	K ₂ PtCl ₆	Iso-rhamnetin %	SO ₄ %	K%
0.1163 g	0.0810 g	0.0610 g	—	69.64	21.58	—
0.0978 g	0.0682 g	0.0518 g	—	69.73	21.79	—
0.1214 g	0.0844 g	0.0632 g	0.0640 g	69.52	21.01	8.48
0.0878 g	0.0612 g	0.0453 g	0.0460 g	69.70	21.18	8.42
Ber. für C ₁₆ H ₁₁ O ₁₀ SK + H ₂ O				69.90	21.23	8.64

Ueber die Bestandteile von *Coriaria japonica*. (V. Mitteil.)

VON

T. KARIYONE, K. KASHIWAGI und S. MIZUTANI

[Aus dem Hygienischen Laborat. des Innenministeriums zu Tokyo]

(Eigegangen am 19. Juni 1937)

Ueber die giftigen Bestandteile von *Coriaria japonica*, A. Gray haben wir bereits wiederholt berichtet¹⁾. Seitdem haben wir aus ihren Blättern Gallussäure, Ellagsäure und Kämpferol isoliert. Die Gallussäure ist schon in den Blättern von *Coriaria myrtifolia*, *C. thymifolia* und *C. ruscifolia* nachgewiesen worden. Vor 8 Jahren hat Kinoshita²⁾ angegeben, dass in den Blättern von *Coriaria japonica* eine neue Säure der Zusammensetzung C₁₀H₈O₇ enthalten ist, die er Coriariasäure nannte. Beachtenswert ist die Tatsache, dass die Coriariasäure von Kinoshita alle Eigenschaften der Gallussäure aufweist, sich jedoch durch ein um etwa 7/5 grösseres Molekül davon unterscheidet. Die Säure, die wir nach der methode von Kinoshita aus japanischer *Coriaria* darstellten, stimmt in allen Eigenschaften mit der beschriebenen Coriariasäure überein und erweist sich durch die Mischschmelzpunkte mit der käuflichen chemisch reinen Gallussäure tatsächlich als Gallussäure. Auch Acetat und Methyläther der beiden Säuren sind nach der Mischprobe identisch.

¹⁾ T. Kariyone und T. Sato: J. of the Pharm. Soc. of Japan **50**, 106; 659 (1930); **51**, 988; **54**, 203.

²⁾ K. Kinoshita: Journ. Chem. Soc. Japan **50**, 570 (1929)

ヤナギタデの成分に就いて (第二報)

川 口 利 一
金 基 禹

(朝鮮總督府衛生試験室)

(昭和 12 年 6 月 19 日受理)

著者等は曩⁽¹⁾にヤナギタデ (*Persicaria Hydropiper* Opiz. 舊名 *Polygonum Hydropiper* L. var. *vulgare* Meisn.) より 2 種の結晶 A 及 B を分離し結晶 B は Iso-rhamnetin なることを確證し結晶 A の研究は之を保留せり。

結晶 A は淡黄色の結晶 (Zp. 280°) にして熱湯に易溶, メタノール, エタノール等には難溶にして甚だ分解し易くメタノール又はエタノールと加温するも既に一部分解し 1% 鹽酸と加温すれば更に容易に分解して結晶 B (Iso-rhamnetin) となることは既に其際言及せり。

結晶 A (50% アルコールを以つて 8 回再結晶せるもの以下同じ) に 1% 鹽酸を加へ水浴上に加温分解して生じたる Iso-rhamnetin を濾別し其濾液に就き糖及グルクロン酸等を檢出せんと試みたるも全く陰性を示せり。然るに茲に興味あるは一種の無機物質を得たることにして該物質は分析の結果 K⁺ 及 SO₄²⁻ よりなることを確認せり。依つて更に結晶 A を採り蒸留水に溶解して之を二分し其の一分に鹽化バリウム溶液及尙之に數滴の稀鹽酸を加ふるも共に變化なく數日間を経て漸次分解して黄色の Iso-rhamnetin の結晶と共に硫酸バリウムの白堊を生ずることを認めたり次に他の一分に稀鹽酸を加へ水浴上に加温分解して生ずる Iso-rhamnetin を濾別し該濾液に鹽化バリウム溶液を加ふるに多量の硫酸バリウムの白堊を生じたるを以つて更に實驗の部に記載せる如く K 及 SO₄ 並に Iso-rhamnetin を定量して結晶 A は Iso-rhamnetin 及 KHSO₄ 各 1 Mol. 宛化合して H₂O 1 Mol. を放出せるものなることを確證せり。斯の如き型の化合物はフラボン體に於いては之を以つて嚙矢とするも脂肪體の化合物には Sinigrin, Glucotropäolin 等其例に乏しからず。之等の化合物は KHSO₄ の傍ら 1 Mol. の葡萄糖をも結合し居るを以つて本品も植物體內に於いては葡萄糖を結合し居るには非ざるやを懸念し之を證明せんが爲新鮮なる原料を用ひ Bourquelot 氏の酵素法に従ひ檢索したるも毫も Zuckerrest の存在せざることを確めたり。而して曩に遊離の結晶 B (Iso-rhamnetin) を抽出したるは分析工程中結晶 A が分解して生じたるものなる可く本品が極めて分解性の物質なることを考慮すれば容易に納得するを得べし。以上の成績より考察すれば細胞内に於いては極めて難溶性なる Iso-rhamnetin は KHSO₄ と結合して易溶性の結晶 A として溶存するものと思ふるを至當と

すべし。尙本品中の KHSO_4 の化合する位置に對しては研究を續行し後日報告すべし。

本稿御校閲を賜はりたる刈米博士に深謝す。

文 獻

- (1) 朝鮮藥學會雜誌 17, 11. (1937).

實 驗 之 部

I. 結晶 A の抽出並びに精製

エーテル冷浸を経たる乾燥葉に少量の炭酸石灰を加へアルコールを以つて二回温浸す。冷後浸液を濾過し減壓の下にアルコールを溜出せしめ該殘渣をエーテルにて處理して可溶物を除去せり。不溶部に泥狀沈澱物あるを以つて之を吸引濾過し冷アルコールにて處理し可溶物を除去し熱湯にて五回温浸し之を約同量のアルコール中に注加するときは結晶 A の粗結晶を析出するを以つて之を濾別し注意しつつ八回再結晶 (50% アルコールより) を繰返し純品を得たり。此際炭末を用ひ脱色すれば效果的なるも分解する傾向あるを以つて之を廢し單に再結晶を繰返すこととせり。尙此際必要以上に加熱するときは同様に分解を起すを以つて特に注意を要す。

II. 結晶 A の性状

淡黄色強苦味ある結晶性の粉末にして 170° 附近にて橙赤色となり 280° 附近にて一部分分解して熔融す。少量の水に溶解し之にアルコールを加へ $\text{Hg} + \text{Mg} + \text{HCl}$ にて還元すれば櫻實紅色を呈す。水には容易に溶解しメタノール, エタノールには難溶にしてエーテル, アセトン, ベンゾール等には不溶なり。

III. 結晶水の定量

眞空 P_2O_5 上トルオールの沸點に於いて 6 時間乾燥し秤量す。

Sbst. 0.1214 g, 0.0964 g. 減量 0.0044 g, 0.0040 g. 結晶水 gef. 3.62%, 4.14%, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_{10}\text{SK}\cdot\text{H}_2\text{O}$ として Ber. 3.98%

IV. Iso-rhamnetin の定量

1% 鹽酸と共に水浴上に 30 分間加熱分解し冷後析出せる Iso-rhamnetin をシヨット管に濾集し良く水洗したる後 $100\text{--}110^\circ$ に 1 時間乾燥し秤量す。本乾燥物質をアルコールより再結晶せるものは Zp. 306° にして結晶 B (Iso-rhamnetin) と混融するも融點の降下なく尙之をアセチル化し結晶 B のアセタートと混融せるに等しく融點の降下を認めず。

Sbst. 0.1163 g, 0.0978 g, 0.1214 g, 0.0878 g. Iso-rhamnetin 0.0810 g, 0.0682 g, 0.0844 g, 0.0612 g. gef. 69.64% 69.73% 69.52% 69.70%; 平均 69.65%, Ber. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_7\cdot\text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ として 69.90%

Sbst. (無水物) 0.0916 g. Iso-rhamnetin 0.0664 g. 72.48%; Ber. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_7\cdot\text{SO}_3\text{K}$ として 72.80%

V. SO_4 の定量

IV の各濾液及洗液を採集し蒸發して濃厚となしたる後鹽化バリウム溶液を加へ常法により定量す。

Sbst. 0.1163 g, 0.0978 g, 0.1214 g, 0.0878 g. BaSO_4 0.0610 g, 0.0518 g, 0.0632 g, 0.0452 g. $\text{SO}_4\%$ 21.58, 21.79, 21.01, 21.18; 平均 21.36; Ber. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_{10}\text{SK}\cdot\text{H}_2\text{O}$ として 21.23

VI. K の定量

(イ) 結晶 A より直接定量せる場合

結晶 A に硫酸數滴を加へ注意しつつ蒸發乾潤し輔ランプを用ひて熾灼し更に硫酸及硝酸を各 2 滴宛加へ蒸發, 乾潤, 熾灼し (必要に應じ反復す) 秤量す。

Sbst. 0.0890 g, 0.0582 g. K_2SO_4 0.0166 g, 0.0108 g. K% 8.37, 8.32; 平均 8.34 Ber. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_{10}\text{SK}\cdot\text{H}_2\text{O}$ として 8.64

(ロ) 分解液より定量せる場合

V の濾液及洗液を合併し蒸發濃厚にしてアンモニア水を以つて中和し炭酸アンモン溶液を加へて Ba を沈澱せしめて濾過洗滌す。尙沈澱は乾燥後鹽酸に溶解し再び炭酸アンモン溶液を加へ Ba を沈澱せしめ濾過洗滌す、斯くして前後二回に渡たる濾液及洗液を合し蒸發乾涸して熾灼しアンモニウム鹽を除去したる後殘渣を水に溶解し鹽化白金を加へ K_2PtCl_6 として秤量す。

Sbst. 0.1214 g. 0.0878 g. K_2PtCl_6 0.0640 g. 0.0460 g. K% 8.48, 8.42; 平均 8.45, Ber. $C_{10}H_{11}O_{10}SK \cdot H_2O$ として 8.63

VII. $KHSO_4$ の定量

結晶 A を 1% 鹽酸にて分解し濾液を蒸發乾涸し 100-110° にて乾燥秤量す。

Sbst. (無水物) 0.0916 g. $KHSO_4$ 0.029 g. gef. 31.65%, Ber. $C_{10}H_{11}O_{10}SK$ として 31.34%

VIII. K_2SO_4 の定量

前記 $KHSO_4$ を熾灼し秤量す

Sbst. (無水物) 0.0916 g. K_2SO_4 0.0188 g, 20.47%; Ber. $C_{10}H_{11}O_{10}SK$ として 20.06%

備考 試料は無水物と記したるものの外は凡て結晶水 1 Mol. を含有するものを使用す。

當歸の成分研究 (其の一)

繖形科植物の有效成分に関する研究 (第二報)

野 口 敬 身

藤 田 晋

河 南 實

(富山藥學專門學校)

(昭和 12 年 6 月 20 日受理)

Takami Noguchi, Susumu Fujita und Minoru Kawanami: Über die

Bestandteile der Wurzel von *Ligusticum Actilobum*. I.

II. Mitteil. Zur Kenntnis der chemischen

Bestandteil der Umberiferae.

繖形科に屬するタウキ (*Ligusticum actilobum*, Sieb. et Zucc) の根當歸は漢藥中最も重要なものにして補血藥として或は鎮靜竝に通經藥として廣く用ひらるる事は周知の事實なり。

嘗て酒井和太郎氏 (東京醫學會誌大正 5 年, 1493 號) は本生藥の有效成分は精油にありとし水蒸氣蒸溜によりて得たる精油の生理試験の結果を報告せられたるも夫等の成分に関する詳細な