

いてふ果實ノ成分ニ就テ (第一回報告)

技 師 川 村 實 平

いてふハ中世代殊ニ「ジュラ」紀ニ於テ最盛ニ繁殖シ多數ノ種類ヲ有シ且ツ其ノ分布區域ハ殆ト全世界ニ亘リタルモ氷河時代ニ至ルヤ歐洲ニ在リテハ全ク絶滅シ現代ニ於テハ獨リ日本及支那ニ産シ地質時代ノ遺物トシテ植物學上著明ナルモノナリ而シテ現時歐洲ニ存スルモノハ一七五四年初メテ英國ニ移殖セラレテヨリ以來各地ニ栽植セラレタルモノト稱セラレ從テ後述ノ如ク割合古キ年代ヨリ埃佛等ニ於テ此ノ果實ノ化學的研究ヲ見タリ我國ニ於テハ近年公園ニ或ハ街路ニ該樹ノ栽植セララルモノ其ノ數少ナカラス然ルニ其ノ果肉ハ人モ知ル如ク皮膚ニ之ヲ附着スルトキハ激シキ炎症ヲ惹起スルモノナルヲ以テ此ノ有毒成分ニ關シ化學的及ヒ藥物學的ノ研究ハ種々ノ意味ニ於テ望マシキ事ナルヘシ從來行ハレタルいてふ果實ノ成分ニ關スル研究ヲ見ルニ既ニ一八五七年 SCHWARZENBACH 氏(1)ハ果肉ノ「エーテル」抽出物ヨリ $C_{24}H_{46}O_2$ ナル飽和脂肪酸ヲ發見シ之ヲ Gingsäure ト命名シ此ノ外酪酸、枸橼酸、ゴム質、ベクチン質及糖類ヲ含有スルコトヲ報告セリ次テ BÉCHAMP 氏(1864)(2)ハ同果汁中ノ揮發酸ノ研究ヲ行ヒ蟻酸、醋酸、プロピオン酸、酪酸、纈草酸、カブロン酸、カブリアル酸ヲ檢出シ果實ノ惡臭ハ酪酸ニ起因スルコトヲ述ヘタリ明治三十三年鈴木梅太郎博士(3)ハいてふ種子ノ蛋白質ヲ加水分解シテ「アルギニン」ヲ得ラレ次テ明治三十五年同博士ハ同種子ノ近似成分分析結果ヲ報告セラレタリ其ノ後一九〇七年 LANGLEY 氏(4)ハ支那産

いてふ種子ノ近似成分分析ヲ行ヒ鈴木博士ト略同様ノ結果ヲ得ラレ大正五年吉村清尙博士(5)ハ種子中ニ少量ノ「ヒスチデン」ヲ檢出シ尙種子ノ一般組成ニ就テ上記兩氏ト略同様ノ結果ヲ得ラレタリ偶予ハいてふ果肉ノ「エーテル」又ハ「アルコール」抽出物ハ「アルコール」溶液ニ於テ鹽化第二鐵ニヨリ美シキ紫色ヲ呈スルコトヲ認メタルヲ以テ曾テ SCHWARZENBACH 氏ノ得タル脂肪酸以外ニ尙「フェノール」性物質トモ思ハルヘキ他ノ物質ノ存在ヲ豫期シ延ヒテハ彼ノ皮膚炎ヲ惹起スル物質ト何等カノ關係ヲ有スルニハアラザルカ且ツ後述ノ如ク果肉ノ防腐性トノ間ニ關係ノ存スルニハアラサト思惟シ之カ分離ヲ試ミタルニ $C_{21}H_{32}O_3$ 融點四二—四四度ナル無色針狀ノ結晶ヲ得之カ「アルコール」溶液ニ於テ鹽化第二鐵ニヨリテ紫色ヲ呈スル事ヲ認メタリ此ノ物質ハ殆ト總テノ普通有機溶媒ニ甚溶ケ易ク唯石油「エーテル」ヨリハ食鹽ト氷ニテ強冷スル時針狀ノ結晶トシテ析出ス其ノ「アセチル」其ノ他ノ誘導體ハ結晶性ニ得ラレサルモ之ヲ白金黒ヲ用ヒ水素添加ヲ行フトキハ「モル」ノ水素ヲ吸收シテ $C_{21}H_{34}O_3$ 融點八六—八八度ナル甚結晶シ易キ物質トナリ其ノ誘導體モ易ク結晶ス即チ

「アセチル」誘導體 $C_{21}H_{32}O \cdot COCH_3 \cdot COOH$ 融點七三—七四・五度

p-Nitrobenzoyl「誘導體 $C_{20}H_{32}O(CO \cdot C_6H_4NO_2)COOH$ 融點八七—八九度

「メチルエステル」 $C_{20}H_{32}(OH)COO \cdot CH_3$ 融點四一—四二・五度

銀鹽鉛鹽ハ白色ノ粉末ニシテ水ニ不溶性アルカリ鹽ハ石鹼狀ヲナシ水溶性

此ノ物質並ニ「アセチル」誘導體ハ「アルコール」溶液ニ於テ「フェノール」フタレイン」ヲ指示藥トシテ滴定スルトキハ「鹽基酸」ニ相當スル「アルカリ」ノ消費量ヲ見ル故ニ本物質ハ「オキシカルボン」酸ナル

ヲ知ル故ニ還元前ノ物質 $C_{21}H_{30}(OH)COOH$ ヲ「ギンゴール酸 (Ginkgolsäure)」ト命名ス而シテ此ノ「カルボキシル」基ハ不安定ニシテ二百度前後(二四〇度位最適)ニ熱スルトキハ易ク炭酸瓦斯ヲ放出シテ $C_{21}H_{28}O$ 沸點二二一—二二三度(四耗)ナル微黃色ノ油狀物ヲ得ラレ長ク空氣中ニ放置スレハ漸次褐色ヲ帶フルニ至ル之ヲ白金黒ヲ觸媒トシテ水素添加ヲ行フトキハ「モル」ノ水素ヲ吸收シテ $C_{21}H_{30}O$ 融點五〇・五—五一度ノ細キ無色針狀ノ結晶ヲ生ス此ノ物質ハ「アルコール」溶液ニ於テ鹽化第二鐵ニヨル呈色反應ナキモ後述ノ如ク二三ノ「フェノール」反應ヲ示シ且ツ *p*-Nitrobenzoyl 誘導體ヲ與フコノ融點ハ六〇—六一・五度ニシテ無色鱗片狀ノ結晶ヲナス之等ノ點ヨリ酸素ハ水酸基ノ形ニテ存在スルヲ知ル故ニ還元前ノ物質 $C_{21}H_{31}OH$ ヲ「ギンゴール」(Ginkgol)ト命名ス尙コノ「メチルエーテル」 $C_{21}H_{31}O \cdot CH_3$ ハ無色油狀物ニシテ沸點ハ二〇〇—二〇三度(三耗)ナリ

「ギンゴール」酸並ニ「ギンゴール」ハ硝酸ニヨリ容易ク「ニトロ」化合物ヲ與フルモ結晶性ニ得ラレサリシヲ以テ水素添加物ニ就テ硝化作用ヲ試ミタリ即チ「ヒドロギンゴール」酸ヲ冰醋酸ニ溶カシ計算ヨリ稍過剩ノ濃硝酸ヲ加ヘ常溫ニテ一時間反應セシムルトキハ Mononitroderivat $C_{21}H_{29}O_5 \cdot NO_2$ (融點六六—六八度)生シ又冰醋酸溶液ニテ過剩ノ發煙硝酸トトモニ七〇度ニ一時間作用セシムレハ Dinitroderivat $C_{21}H_{27}O_5 \cdot (NO_2)_2$ (融點八九—九〇度)ヲ生ス尙水醋酸溶液ニテ發煙硝酸ト約一〇〇度ニ一時間作用セシムルトキハ多少ノ分解ヲ起シ $C_{15}H_{23}N_2O_5$ ニ相當スル物質ヲ生ス以上ノ如ク容易ク「ニトロ」化合物ヲ與フル事實ヨリ本物質ハ恐ラク芳香族化合物ナルヘシ而シテ「ギンゴール」酸ハ鹽化第二鐵ニヨリ紫色ヲ呈スル外「デアゾ」反應「リーベルマン」ノ「ニトロソ」反應等二三ノ「フェノール」反應ヲ呈スル事ヨリ恐ラク「フェノール」カルボン「酸」ナルヘシ又「ギンクゴール」ハ鹽化鐵反應ヲ缺クモ「デア

アゾ「反應」リ「ベルマン」反應等ノ「フェノール」反應陽性ニシテ且ツ苛性アルカリニ可溶性ナル點ヨ
 リ考フレハ之モ恐ラク「フェノール」同族體ナルヘシ尙又「ギンゴール」及「ギンゴールメチルエーテル」
 ノ屈折率ヲ測定シ其ノ分子屈折ヲ計算スルトキハ白金黒ヲ觸媒トスル接觸還元ニヨリテ還元シ
 得サルニ重結合三箇還元シ得ルモノ一箇存在スルトセハ計算値ト實測値トハ略一致スルヲ見ル
 故ニ此ノ事實ト分子式トヨリ考フレハ炭素環ハ一箇ニシテ夫レ以上存在スルヲ得ス此ノ點ヨリ
 見ルモ上記ノ物質ハ恐ラク芳香族化合物ト推定シ得ラルヘシ而ルニ過滿俺酸加里酸化ニヨリテ
 ハ尙未タ簡單ナル既知「ベンゼン」誘導體ニ導クヲ得サルヲ以テ芳香族化合物トシテノ確證ハ暫ク
 保留スヘシ過滿俺酸加里酸化生成物トシテハ未タ「ギンゴールメチルエーテル」ヨリ其ノ二重結合
 ノ部分ニ二箇ノ水酸基ノ導入セラレタリト見ルヘキ $C_{22}H_{30}O \cdot CH_3(OH)_2$ 融點九八—九八・五度ナル結
 晶ヲ得タルニ止マル此ノ酸化ニ就テハ尙續行中ナリ
 而シテ上記ノ還元生成物タル「ヒドロギンゴール」酸並ニ「ヒドロギンゴール」ノ分子式及ヒ融點ニ近
 似スル物質ヲ文献上ニ索ムルニ一九〇四年 KUNZ-KRAUSE 及ヒ SCHELLE 兩氏(6)ハ五倍子ヨリ單寧
 ヲ製造セル殘渣中ニ $C_{21}H_{34}(OH)COOH$ 融點八九度ナル「オキシカルボン」酸ヲ得之ヲ Cyklogallipharäure
 ト命名セリ予ハ試ニ本邦産五倍子ヨリ之ヲ試製シ融點八八—八九度ノ物質ヲ得タリ之ヲ「ヒドロ
 ギンゴール」酸ト混融シタルモ殆ト融點ノ降下ヲ見ス故ニ兩者ノ同一物ナルヲ知ル次ニ KUNZ-KR-
 ause 氏ハ Cyklogallipharäure ヲ二五〇度ニ熱シ炭酸瓦斯ヲ放出セシメテ $C_{21}H_{34}OH$ 融點四六度ノ物
 質ヲ得テ之ヲ Cyklogallipharol ト命名セリ予モ同様ニシテ之ヲ試製シ融點五〇—五〇・五度ノ物質
 ヲ得之ヲ「ヒドロギンゴール」ト混融シタルニ又融點ノ降下ヲ見ス故ニ此ノ兩者モ亦同一物ナルヲ

知ル而ルニ此ノ二對ノ化合物ハ KUNZ-KRAUSE 氏ノ式ト著者ノ式トヲ比較スルニ後者ハ水素二原子宛少キヲ見ル之ハ單ニ原素分析ノ結果ノミニテハ其ノ何レヲ採ルヘキカヲ確定シ難キモ本物質ハ芳香族化合物ト考フヘキ二三ノ論據ヲ有スルヲ以テ茲ニハ後者ヲ用フルコトトセリ
「ギンゴール」酸ハ「エーテル」抽出物ノ主成分ヲナスモ此ノ外尙同抽出物中ヨリ次ノ化合物ヲ分離スルヲ得タリ

(一)「ギンノール」Ginnol $C_{27}H_{58}OH$ 融點八二・五度 本物質ハ飽和化合物ニシテ「アセチル」誘導體(融點四三—四三・五度)ヲ與ヘ又氷醋酸ニ溶カシ沸騰セシメツ重クロム酸加里ノ粉末ヲ加ヘテ酸化スル時ハ $C_{27}H_{54}O$ 融點七四—七五度ナル「ケトン」ヲ生シコノ「オキシム」ハ融點四九—五〇度「セミカルバゾン」ハ融點四五—四六度ナリ故ニ本物質ハ第二級「アルコール」ニ屬スルモノト考ヘラル分子式及融點ハ「セリール」アルコールニ近似スルモ此ノ物ハ上記ノ條件ニテ酸化スル時ハ「セロチン」酸ヲ生スルニ(7)反シ著者ノ化合物ハ「ケトン」ヲ生スルヲ以テ兩者ノ異ルヲ知ルヘク次ニ又分子式、融點及其ノ「アセチル」誘導體「ケトン」體及其ノ「オキシム」ノ融點等ハ Dinyristylcarbinol 及其ノ誘導體ト夫レ夫レ甚相近似スルヲ以テ KIPPING (8)ノ方法ニ從ヒ Dinyristylcarbinol 及 Myriston ヲ合成シテ夫レ夫レ混合融點ヲ測リタルニ約七度宛ノ融點降下ヲ示シタリ故ニ兩者ノ異レルヲ知り此ノ「アルコール」性物質ヲ「ギンノール」(Ginnol)ト命名シ其ノ酸化生成物タル「ケトン」ヲ「ギンノン」(Ginnon)トス
(二)「ビロボール」(Bilobol) $C_{27}H_{56}OH_2$ 融點三六—三七度 本物質ハ白金黒ヲ用ヒ水素添加ヲ行フ時ハ「モル」ノ水素ヲ吸收シテ $C_{27}H_{58}OH_2$ 融點八九—九〇度ナル Dihydro 化合物ヲ生ス後者ヲ「アセチル」化スル時ハ Diacetylderivat 融點五六度ノ絹絲狀結晶ヲ生ス故ニ還元前ノ物質ヲ「ビロボール」(Bilobol)

ト命名セリ還元生成物ヲ水醋酸ニ溶シ少量ノ發煙硝酸ヲ加ヘテ加温スル時ハ Dinitro 化合物ヲ生スルニヨリ恐ラク芳香族化合物ナルヘシ而シテ本物質ハ「アルコール」溶液ニテ鹽化第二鹽鐵ニヨル呈色反應ナキモ「アルカリ」ニ溶ケ「ヂアゾ」反應(橙黃色)著明ニシテ又 Guareschi-Instgarten ノ「フェール」反應「リーベルマン」ノ「ニトロソ」反應等何レモ陽性ナルヲ以テ恐ラク「フェノール」性物質ナルヘシ Dihydro 誘導體ハ融點及分子式ハ「イソヒドロウルシオール」ニ近似スルモ後者ハ「アルコール」溶液ニ於テ鹽化第二鐵ニヨリテ綠色ヲ呈スルモ前者ハ此ノ呈色無キニヨリ兩者ハ全ク相異レル化合物ナルヲ知ル

(三) $C_{21}H_{26}O_2$ 融點六三度 第二表ノ(II)區分即チ主トシテ「ピロポール」及「ギンゴール」酸ヲ含メル暗褐色舍利別狀物ヲ水素氣流中ニテ二—三耗ニテ蒸溜シタルニ其ノ初溜分(二〇五度以下)中ヨリ漸次析出シ來レル(長ク放置シタル後)モノニシテ之ヲ素燒板ニ塗布シ「アルコール」ヨリ再結晶シタルニ美シキ光澤アル板狀結晶トシテ得ラレタルモ收量甚少量ナリシヲ以テ未タ詳細ニ其ノ性質ヲ檢スルヲ得ス唯元素分析ト分子量ヲ測定セルニ止メ詳細ハ次報ニ讓ルコトトセリ

次ニ SCHWARZENBACH 氏ノ Ginkgosäure $C_{21}H_{26}O_2$ (融點三五度)ナル脂肪酸ハ予ハ未タ之ヲ檢出スルヲ得ス之或ハ恐ラク上記諸成分ノ混合物ヲ指スニアラスヤト考ヘラルルモ之ニ關スル批判ハ他日ニ讓ルヘシ

上記諸物質ノ生理作用ニ關スル研究ハ第二師團三等軍醫正齋藤順作氏ニ依頼シ既ニ其ノ一部分ノ實驗ヲ完了シ其ノ詳細ハ近ク同氏ヨリ發表セラルヘキモ茲ニ其ノ概要ヲ摘記スレハ「ギンゴール」酸「ギンゴール」「ギンゴール」メチルエーテル及「ピロポール」ハ強キ皮膚炎ヲ起シ「ピロポール」ハ最甚

シキ作用ヲ有シ之等ノ水素添加物ハ同作用ヲ有セス尙「ギンゴール」酸ノ「カリウム」鹽ハ甚強キ溶血作用ヲ有スルト云フ「ギンゴール」酸ノ「アルカリ」鹽カ泡起スルコト並ニ強キ溶血作用ヲ有スルコトヨリ最初一種ノ「サボゲニン」ニアラスヤト疑ヒ果シテ然ラハ其ノ母體タル「サボニン」ノ存否ヲ確メント成熟及未熟ノ果實ヲ新鮮ナル間ニ速カニ低溫ニテ真空乾燥ヲ行ヒ加水分解ノ起ラサル様注意シテ處理シタルニ「ギンゴール」酸ハ未熟ノ果實中ニ既ニ遊離シ存在シ糖原質ノ形ニテハ未タ檢出スルヲ得サリキ

次ニ果汁中ノ磷分ハ主トシテ「磷酸」鹽トシテ存在シ窒素ハ主トシテ「アスバラギン」トシテ存在スルコトヲ確メタリ尙茲ニ一言豫報的ニ附記シ置キ度キハ該果肉中ニ防腐性成分ヲ含有スル事トナリ即チ同果肉ニシテ之ヲ採取ノ際壓搾シテ果汁ヲ去リ風乾シテ保存セルモノハ約二年ヲ經タル今日ニ至ルモ殆ト黴ノ發生ヲ見ス然ルニ若シ之ヲ「エーテル」ニテ抽出スルトキハ夏季ノ如キニアリテハ旬日ヲ出テスシテ全ク黴ヲ以テ覆ハルルニ至レリ故ニ果肉中ノ防腐性成分ハ「エーテル」中ニ溶出セルモノト見ルヘシ其ノ防腐性成分ノ何タルヤハ茲ニ速斷ヲ許ササルモ「エーテル」抽出物ノ主成分ニシテ而モ「フェノール」性ヲ有スル「ギンゴール」酸及「ピロポール」ト多少ノ關係ヲ有スルニアラスヤト豫想シ得ラルヘシ而シテ尙果肉ノ防腐性物質ハ種子ノ保存ト密接ナル關係ヲ有スルモノニシテいてふ種子ヲ採取水洗シテ保存セルモノハ其ノ内部ニ黴ヲ發生シ易ク從テ其ノ發芽力ヲ失フモ果肉ヲ附シタルママ外部ノ風乾セル程度ニ乾カシテ之ヲ保存セルモノハ一二年ニ亘リテモ猶種子ノ内部ニ殆ト黴ノ發生ヲ見ス且其ノ種子内容物ハ割合長ク濕潤ノ狀態ニ保タルヲ見タリ之レ種子ノ保存上自然ノ妙諦ヲ語ルニアラサルカ

實 驗

第一 果肉ノ「エーテル」抽出物

〔I〕「ギンゴール」酸 (Ginkgol'säure) ノ抽出

生熟セルいてふ果實ヲ採取シ直チニ種子ヲ去リ果肉、果皮ノ部分ヲ布袋ニ入レ壓搾シテ果汁ヲ除キタル残渣ヲ風乾シ朝比奈式還流浸出器ヲ用ヒ「エーテル」ニテ抽出ス「エーテル」溶液ヲ五—一〇%ノ炭酸曹達溶液ニテ數回振盪シ次ニ「エーテル」層ニ稀薄苛性曹達溶液ヲ加フルトキハ大部分水層ニ移行ス之ヲ數回「エーテル」ニテ抽出シ中性物「ギンノール」及油脂類ヲ除キ次ニ水層ヲ鹽酸酸性ニシテ再「エーテル」ヲ加ヘテ之ニ移行セシメ水洗後硫酸曹達ニテ乾燥シ「エーテル」ヲ溜去スル時ハ黃褐色ナル舍利別狀物ヲ殘シ暫時放置スル時ハ結晶塊トナル之レ粗製ノ「ギンゴール」酸ニシテ收量約一二%尙之ヲ精製スルニハ「アルコール」ニ溶解シ略同量ノ醋酸鉛ヲ加ヘ少シク加温スレハ澄明ニ溶解ス次ニ遊離セル醋酸ヲ苛性アルカリニテ中和シ生シタル沈澱ヲ吸引濾過シ之ヲ三角フラスコニ移シテ「エーテル」ヲ以テ數回傾瀉洗滌シ此ノ洗液ハ「ピロポール」ト一部分「ギンゴール」酸トヲ含ム最後ニ吸引濾別スルトキハ殆ト白色ノ鉛鹽トナル之ヲ「エーテル」ニ浮遊セシメ鹽酸ヲ加ヘテ振盪シ鉛ヲ去リ「エーテル」層ハ水洗乾燥後「エーテル」ヲ溜去シ石油「エーテル」沸點四五度以下ニ溶カシ強冷シテ(イ)割合溶ケ易キ部分ト(ロ)割合溶ケニクキ部分トニ分ツ

(イ)「ギンゴール」酸ニテ獸炭ニテ脱色シ石油「エーテル」ヨリ再結晶鹽ト水ニテ強冷シ(スルトキハ融點四二—四三度ノ無色針狀結晶トナル水ニ不溶ナルモ普通ノ有機溶媒ニハ何レモ甚溶解シ易ク

稀薄「アルコール」稀薄「アセトン」等ヨリハ油狀トナリテ結晶シ難シ

原素分析

物質	炭酸瓦斯	水
實驗	〇・一六〇七%	〇・四四七二%
計	炭素	水素
算	七五・九二%	九・九四%
	〃	〃
	七五・八四%	九・七一%

分子量 〇・二〇〇五瓦ノ物質ヲ「アルコール」溶液ニテ「フェノール」フタレインヲ指示薬トシテ滴

定シタルニ五七四 ccノ $\frac{N}{10}$ ノ苛性加里溶液ヲ消費セリ

分子量 實驗 三四九 計 算 三三二

尙分子量ニ就テハ「メチルエステル」ノ部分ヲ參照スベシ

(ロ)「石油」「エーテル」ヨリ再結晶ヲ繰返ストキハ漸次融點昇リ常溫ニ於テモ「石油」「エーテル」ニ割合溶解ケニクキ物質トナルモ減耗量多ク純粹ナルモノヲ得ルニ至ラサリシモ其ノ融點ハ漸次「ヒドロキソ」ン「ゴール」酸ニ近ツキ其ノ分析結果モ略之ニ相當スルヲ以テ「ギンゴール」酸ノ還元生成物モ恐ラク天然ニ存在スルモノト考フルヲ得ヘシ試ミニ上記再結晶ヲ繰返シテ融點七〇—七五度マテ昇リタルモノヲ分析シタルニ次ノ如シ

物質	炭酸瓦斯	水
實驗	三・八三四題	一〇・六一四題
計	炭素	水素
算	七五・五〇%	一〇・六八%
	〃	〃
	七五・三九%	一〇・二五%

(二)「ギンゴール」酸ノ定性反應

(イ)「酒精溶液」ニ於テ鹽化第二鐵ニヨリテ美紫色ヲ呈ス

(ロ) アルカリ溶液ニ於テ Diazobenzol-sulfosäure ヲ加フルトキハ直チニ橙黄色トナル

(ハ) リーベルマン¹⁾ノニトロロン²⁾反應陽性(黄褐色)

(ニ) ミロン³⁾反應「ネスレル」反應共ニ陰性

(ホ) 濃硫酸ニ溶解シテ黄色ヲ呈シ綠色ノ螢光ヲ放ツ少シク加温スルトキハ紫赤色トナリ尙綠色ノ螢光ヲ有ス

(ヘ) 氷醋酸溶液ニ數滴ノ濃硝酸ヲ加フルトキハ直チニ黄色ヲ呈ス

III) 「ギンゴール」(Ginkgol)

「ギンゴール」酸ハ二〇〇度前後ニテ炭酸瓦斯ヲ放出シテ油狀物質トナル但シ普通ノ如ク減壓蒸溜ヲ行フトキハ溜出液ハ着色シ收量モ悪キ故先ツ水素氣流中ニテ二〇耗ノ減壓下ニ油浴ノ溫度ヲ二四〇度位ニ暫時保ツトキハ盛ニ炭酸瓦斯ヲ放出シテ壓力計ノ著シク下降スルヲ見ル炭酸瓦斯ノ放出終リタル後減壓蒸溜ニ附ス

試料二〇瓦ヲ用ヒ五耗ニテ蒸溜シタルニ

[I] 二三〇度以下 二・八瓦 [II] 二三〇—二四〇度 一・二四瓦

残渣及損失 四・八瓦

次ニ [II] 溜分ヲ四耗ニテ再溜シタルニ

[I] 二二一度以下 一・七瓦 [II] 二二一—二二三度 六・七瓦

[III] 二二三—二二八度 二・七瓦 残渣及損失 一・四瓦

[II] 溜分(二二一—二二三度、四mm)ノ原素分析

物質	炭酸瓦斯	0.1449%	水	0.1461%
實驗	炭素	83.20%	水素	11.28%
計算	C ₂₀ H ₂₂ O ₄ シテ	83.25%		11.19%

分子量ハ水素添加物ニ就テ測定ス

$$d_4^{20} = 0.9148 \quad n_D^{20} = 1.50217$$

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 93.02$$

$$C_{20}H_{22}O_4 \sqrt{\frac{1}{4}} = 92.02 \quad \Delta E = +1.00$$

(備考) 本物質ハ白金黒ヲ觸媒トシテ還元スル時ハ「モル」ノ水素ヲ添加シ又芳香族ト考ヘラルル點アルヲ以テ二重結合ノ數ヲ四個トシテ計算セルニ略實驗値ト一致スルヲ見ル

(四)「ギンゴール」ノ定性反應

(イ)「アルカリ」溶液ニ於テ Diazobenzolsulfosäure ニヨリテ直チニ橙黃色ヲ呈ス

(ロ)「アルコール」溶液ニテ鹽化第二鐵ニヨリ呈色セス

(ハ)「リールマン」ノ「ニトロロン」反應陽性

(ニ)濃硫酸ニ易ク溶解シ橙黃色ヲ呈ス之ニ數滴ノ濃硝酸ヲ加フルトキハ激シク發熱反應シテ灰黑色樹脂狀物トナル

(ホ)水醋酸ニ溶カシ濃硝酸ヲ加フルトキハ濃溶液ノ場合ハ暗赤褐色ノ油狀物トナリ稀溶液ノトキハ橙赤色ヲ呈ス

(ヘ)一容ノ試料ヲ二容ノ濃硫酸ニ溶カシタルモノニ一容ノ「フォルマリン」ヲ加フルトキハ直チニ暗褐色ノ樹脂狀沈澱ヲ生ス

(ト) 試料ニ「アルカリ」溶液ヲ加ヘタルノミニテハ可溶性ナル事ヲ明カニ見難キモ之ヲ「アルコール」ニ溶カシ水ヲ加ヘテ白濁ヲ生セシメ置キ之ニ一滴ノ「アルカリ」ヲ加フルトキハ直チニ澄明ニ溶解スルヲ見ル

(五) 「ギンゴール」酸ノ接解還元

試料一瓦ヲ無水「アルコール」ニ溶カシ白金黒〇・一瓦ヲ加ヘ常温ニテ水素添加ヲ行フトキハ一時間ニ約一「モル」ニ相當スル水素七三ccヲ吸收ス(但シ一〇分以内ニテ其ノ大部分ヲ吸收ス)石油「エーテル」ヨリ數回結晶セハ融點八六—八八度ナル無色針狀ノ結晶ヲ得本物質ハ水ニ不溶ナルモ「アルコール」「アセトン」「エーテル」「ベンゼン」「クロロフォルム」等ニ易溶性ニシテ石油「エーテル」ニハ常温ニテ割合ニ溶ケ難シ

原素分析

物質	〇・一六五二瓦	炭酸瓦斯	〇・四五七〇瓦	水	〇・一五三一瓦
實驗		炭素	七五・四七%	水素	一〇・三七%
計算	$C_{21}H_{24}O_3$	〃	七五・三九%	〃	一〇・二五%
	$C_{21}H_{26}O_3$ (Kunz-Krause)	〃	七四・九三%	〃	一〇・七九%

本邦産五倍子ヨリ得タル *Cyklogallipharäure* ト混融シタルニ殆ト融點ノ降下ヲ見ス

(六) 「ギンゴール」ノ接觸還元

試料一瓦白金黒〇・一瓦無水「アルコール」約二〇ccヲ用ヒ前同様還元スルトキハ七九ccノ水素ヲ吸收シ一「モル」ニ相當ス石油「エーテル」ヨリ數回再結晶スルトキハ融點五〇・五—五一度ノ無色針狀ノ

結晶ヲ得

原素分析

物質	炭酸瓦斯	水	〇・一五二五	〇・四六一九五	〇・一六二〇五
實驗	炭素	水素	八二・七九%	一一・九一%	一一・八〇%
計算	$C_{20}H_{34}O$	〃	八二・六八%	一一・八〇%	一一・四三%
	$C_{20}H_{36}O$ (Kunz-Krause)	〃	八二・一一%	一一・四三%	

分子量測定(氷點降下法)

物質	ベンゼン	氷點降下	〇・二九四五	二〇・三瓦	〇・二三七度
----	------	------	--------	-------	--------

分子量	實驗	三〇六
	計算	二九〇

五倍子ノ Cyklogalliphar Säure ヨリ得タル Cyklogallipharol ト混融シタルニ殆ト融點ノ降下ヲ見ス

(七)ギンゴール酸水素添加物ノ硝化

(イ)常溫ニテ濃硝酸ヲ用フル場合 試料〇・三瓦ヲ三 c.c.ノ氷醋酸ニ溶カシ常溫ニテ數滴ノ濃硝酸ヲ加フルトキハ直チニ黃色トナル尙一時間常溫ニ放置シタル後「エーテル」ニテ抽出シヨク水洗シ乾燥後「エーテル」ヲ去リ石油「エーテル」ヨリ再結晶スルトキハ細カキ黃色結晶〇・二五瓦ヲ得、融點六六一六八度

原素分析

物質	炭酸瓦斯	水	三・四九六瓦	八・五四六瓦	二・八七八瓦
實驗	窒素	水素	一〇・五七〇瓦	〇・二八五cc (七六度)	九・二一%
計算	$C_{21}H_{33}O_2NO_2$ 「シラ」	〃	六六・六九%	六六・四四%	八・七七%
	炭素	窒素	六六・六九%	六六・四四%	三・二七%
	〃	〃	六六・四四%	〃	三・六九%

(ロ)七〇度ニテ發煙硝酸ヲ作用セル場合 試料〇.五瓦ヲ五ccノ氷醋酸ニ溶解シ之ニ二瓦ノ發煙硝酸ヲ加ヘ七〇度ニ一時間作用セシメ上ノ如ク處理シ石油エーテルヨリ再結晶スルトキハ細カキ微黃色ノ結晶〇.三瓦ヲ得融點八九—九〇度

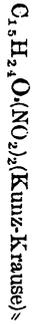
原素分析

物質	三・〇五八厘	炭酸瓦斯	六・七〇一厘	水	二・一七七厘
物質	六・三五六厘	窒素	〇・三四五g(七五七程)		
實驗	炭素	五九・七八%	水素	七・九七%	窒素
計	算 $C_{21}H_{23}O_8(NO_2)_2$ 「シラ」	五九・三九%	〃	七・六〇%	〃
					六・三六%
					六・六〇%

(ハ)約一〇〇度ニテ發煙硝酸ヲ作用セル場合 試料〇.三瓦ヲ六ccノ氷醋酸ニ溶カシ數滴ノ發煙硝酸ヲ加ヘ沸騰湯煎上ニ一時間作用セシメ前ノ如ク處理シ「アルコール」ヨリ再結晶スルトキハ淡黃色ノ結晶ヲ得融點五五—五六度茲ニ得タル物質ハ KUNZ-KRAUSE 氏(6)カ Cyklogalliphar Säure ヲ多量ノ濃硝酸氷醋酸ヲ用ヒスト加熱シテ得タル物質ト略同様ノ組成ヲ有スルモ少シク融點ヲ異ニス即チ KUNZ-KRAUSE 氏ノ α 型ノ融點六三.五度 β 型ノ融點五九.五度ナリ

原素分析

物質	三・六三〇厘	炭酸瓦斯	七・七五一厘	水	二・五〇五厘
物質	八・六一〇厘	窒素	〇・六九七g(七八九程)		
實驗	炭素	五八・二五%	水素	七・七二%	窒素
計	算 $C_{16}H_{23}O_4(NO_2)_2$	五八・〇三%	〃	七・一五%	〃
		五七・六六%	〃	七・七五%	〃
					八・九七%



(八)「ギンゴール」酸ノ水酸基ノ定量

「SCHUGAFFE」/「EREWITINOFF」兩氏ノ方法ニヨリ水酸基ヲ定量ス

物質	〇・一五四〇瓦	「メタン」	二四・三 cc (十五度)
實驗		水酸基	九・七〇%
計算數	(Alcohol-hydroxyl) (Carboxyl-hydroxyl)ノ和		一〇・一八%
	$C_{20}H_{30}(OH)_2COOH$		

(九)「ギンゴール」酸ノ水素添加物ノ「アセチル」誘導體

「ヒドロギンゴール」酸〇・五瓦醋酸曹達(脱水)〇・五瓦、無水醋酸五瓦ヲ封管ニ入レ一四〇—一五〇度ニ三時間加熱シ冷却後開管シ多量ノ冷水ニ注キ一夜放置シ吸引濾別シ水洗乾燥後石油「エーテル」ヨリ再結品スルトキハ無色針狀ノ結晶ヲ得、融點七三—七四五度、最早鹽化第二鐵ニヨル呈色反應ヲ有セス

原素分析

物質	〇・〇七六六瓦	炭酸瓦斯	〇・二〇七五瓦	水	〇・〇六七七瓦
實驗		炭素	七三・九〇%	水素	九・八九%
計算	$C_{21}H_{33}O_2COOCH_3$ トシテ	炭素	七三・三五%	水素	九・六四%
酸數及「アセチル」數ノ測定					
物質	〇・二一六四瓦	鹼化前N	苛性加里消費	三・四 cc	酸數實測
物質	〇・二一八二瓦	鹼化後N	10 苛性加里總消費量	六・二 cc	「アセチル」數實測
					計算數
					一三〇瓦 (換算)
					一四九瓦

(10)「ギンゴール」酸水素添加物ノ p-Nitrobenzoyl 誘導體

試料〇・五瓦ヲ三瓦ノ「ピリヂン」ニ溶カシ之ニ *p*-Nitrobenzoylchlorid 〇・三瓦ヲ加ヘ常温ニ一夜間放置シ之ヲ氷冷セル稀硫酸中ニ注キ「エーテル」ニテ抽出シ水洗乾燥後「エーテル」ヲ溜去シ「リグロイン」ヨリ數回再結晶ヲ行フ但シ此ノ時温「リグロイン」ニ不溶物ハ除去スヘシ無色針狀ノ結晶融點八七—八九度

原素分析

物質	三・二一五厘	炭酸瓦斯	八・一五五厘	水	二・三三七厘
物質	一一・九二〇厘	窒素	〇・三三三〇 <small>(二度)</small> <small>(六四度)</small>	窒素	三・一〇%
計	算 $C_{21}H_{23}O_2CO_2C_6H_4NO_2$ ナンテ	炭素	六九・二〇%	水	八・二〇%
			六九・五二%		七・七二%
			〃		〃
			〃		三・〇〇%

(二)「ギンゴール」酸水素添加物ノ「メチルエステル」

試料ヲ無水「エーテル」ニ溶カシ氷冷シツツ「ヂアゾメタン」ノ無水「エーテル」溶液ヲ滴加スルトキハ激シク泡起シテ作用ス泡起セサルニ至リテ尙僅カニ過剰ノ試薬ヲ加ヘ一夜間水室ニ放置シ「エーテル」ヲ去リ稀「アルコール」ヨリ再結晶スルトキハ無色板狀ノ結晶ヲ得融點四一—四二・五度「エーテル」石油「エーテル」等ニ甚溶ケ易シ本物質ハ酒精加里ト共ニ湯煎上ニ加熱スルトキハ易ク鹼化サレテ元ノ物質ニ歸ル故ニ「メチル」基ハ「カルボキシ」基ノ方ニ導入セラレタルモノト考ヘラル

原素分析

物質	三・五五〇厘	炭酸瓦斯	九・八九五厘	水	三・三六〇厘
物質	〃	炭素	七六・〇四%	水	一〇・五九%
計	算 $C_{21}H_{23}O_2CH_3$ ナンテ	〃	七五・八〇%	〃	一〇・四二%

加へ振盪シ水洗乾燥後「エーテル」ヲ去リ三耗ニテ蒸溜シタルニ二〇〇—二〇七度ニテ溜出シタルモノ九・二瓦ヲ得、更ニ之ヲ三耗ニテ再溜シ二〇〇—二〇三度ノ溜分ヲ分析ス(殆ト無色ノ油狀物)

原素分析

物質	炭酸瓦斯	水
實驗	炭素	水素
計	八三・三五%	一一・四六%
算	八三・三六%	一一・三四%

$$d_{20}^{20} = 0.8996 \quad n_{D,20}^{20} = 1.49454$$

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 97.883$$

計 算 $C_{21}H_{34}O, \left[\frac{M}{4} = 96.75 \quad \Delta E = +1.08 \right]$

〔四〕ギンゴールメチルエーテルノ過滿俺酸加里ニヨル酸化

試料三瓦ヲ二〇〇 c.c.ノ「アセトン」ニ溶カシ沸騰攪拌シツツ之ニ九瓦ノ過滿俺酸加里ヲ五〇〇 c.c.ノ「アセトン」ト六〇 c.c.ノ水トノ混合液ニ溶カシタルモノヲ徐々ニ滴下シ、滴下終了後尙暫ク攪拌ヲ持續シ最後ニ少量ノ「アルコール」ニテ脱色シ二酸化滿俺ヲ濾別シ「アセトン」ニテ數回洗ヒ濾液、洗液ヲ合セテ「アセトン」ヲ溜去シ水ト「エーテル」トヲ加ヘテ振盪シ水層ト「エーテル」層トヲ別ツ

(イ) エーテル層 水洗乾燥後「エーテル」ヲ去リ石油「エーテル」ヨリ再結晶スル時ハ融點九八—九八・五度ノ無色針狀ノ結晶ヲ得、收量〇・三瓦此ノ物質ハ中性ニシテ原素分析ノ結果二重結合ノ處ニ二箇ノ水酸基ノ入りタルモノニ相當ス

原素分析

物質	三・八一三厘	炭酸瓦斯	一〇・五二七厘	水	三・六九七厘
實驗		炭素	七五・三四%	水素	一〇・八五%
計算	$C_{20}H_{31}(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$ にテ	〃	七四・九三%	〃	一〇・七九%

分子量測定

物質	〇・〇一七三瓦	樟腦	〇・一七七〇瓦	融點降下	一一・〇度
實驗	三五五	計算	三三六		

(ロ) 水層 上記水層並ニ二酸化滿俺ノ沈澱ヲ熱水ニテ洗ヒタル洗液ヲ合セテ濃縮シタル後硫酸々性ニシテ「エーテル」ニテ抽出シ「エーテル」ヲ溜去スルトキハ酪酸ノ如キ臭氣ヲ有シ之ニ「アルコール」ト濃硫酸トヲ加ヘテ熱スルトキハ鳳梨様ノ香氣ヲ放ツ故ニ恐ラク酪酸ナルヘシ(過滿俺酸加里酸化ニ就テハ尙一、二ノ成績體ヲ得タルモ次報ニ讓ル)

(三) ギンノール (Ginnol)

氣乾ノ果皮、果肉一八〇〇瓦ヲ第二表ノ如ク處理シ得タル(1)區分即チ「ギンゴール」酸及「ピロポール」ヨリ分チタル「エーテル」抽出液ハ大部分ノ「エーテル」ヲ溜去シ強冷スルトキハ細カキ結晶ヲ析出ス之ヲ吸引濾別シ微黃色ノ結晶ヲ得之ヲ溫「アルコール」ニ溶解シ獸炭ニテ脱色シ同溶液ヨリ再結晶スルトキハ無色ノ細微ナル結晶ヲ得ラル收量五瓦約〇・三%「アルコール」又ハ「アセトン」ヨリ再結晶シタルモノハ尙多少「ステリン」ノ反應ヲ呈スルモ數回「エーテル」ヨリ再結晶スルトキハ全ク此ノ反應ヲ失ヒ融點八二・五度トナル本物質ハ常溫ニテハ「メチルアルコール」ニ「エチルアルコール」ニ「アセトン」等ニハ割合溶解シ難ク「エーテル」石油「エーテル」クロロフォルム「ベンゼン」等ニハ常溫ニ於テ溶ケ易ク冷却スレハ析出スリトマスニ對シ中性ニシテ「アルカリ」ニ溶解セス水酸基ノ反應ヲ有ス「クロロ

フォルム」溶液ニ於テ臭素ヲ吸收セス白金黒ヲ用ヒ還元スルモ水素ヲ吸收セス

原素分析

物質	五・八八七%	炭酸瓦斯	一七・六四五%	水	七・三八四%
實驗		炭素	八一・七七%	水素	一四・〇四%
計算	$C_{27}H_{56}O_{12}$	〃	八一・七二%	〃	一四・二四%

分子量測定(沸點上昇法)

物質	〇・四八二九%	「ベンゼン」	一六・五〇%	沸點上昇	〇・一八〇度
----	---------	--------	--------	------	--------

分子量	實驗	四三九
	計算	$C_{27}H_{56}O_{12}$ 三九六

分子量測定ノ誤差稍大ナルモ後述ノ諸誘導體ノ分析結果ヨリ考へ上式ヲ採用ス

本物質ハ分子式及融點ヨリ「セリルアルコール」ニ近似スルモ後者ハ GASCAR 氏 (7) ニヨレバ氷醋酸溶液ニ於テ沸騰セシメツツ重クロム「酸加里ノ粉末ヲ加ヘテ酸化スルトキハ「セロチン」酸ヲ生ス而ルニ本物質ハ同様ノ條件ニテ酸化スレハ「ゲトシ」性物質ヲ生ス即チ「セリルアルコール」ハ第一級「アルコール」ナルニ反シ本物質ハ第二級「アルコール」ナリ而シテ第二級「アルコール」ニシテ $C_{27}H_{56}O_{12}$ ナル分子式ヲ有スル化合物ヲ文献ニ索ムルニ Dinyristylcarbinol アリ其ノ融點八〇—八一・五度ニシテ其ノ諸誘導體ノ融點モ甚接近セルコト次表ノ如シ

第一表

	Cerylalkohol		「ギンノール」
分子式及融點	$C_{26}H_{54}O$, F = 79°	$C_{27}H_{56}O$, F = 80-81.5°	$C_{27}H_{56}O$, F = 82.5°
「アセチル」誘導體	$C_{26}H_{53}O \cdot CO \cdot CH_3$, F = 64° (65°)	$C_{27}H_{55}O \cdot CO \cdot CH_3$, F = 45-45.5°	$C_{27}H_{55}O \cdot CO \cdot CH_3$, F = 43-43.5°
酸化生成物	Cerolinsäure $C_{26}H_{52}O_2$, F = 31.5-32°	Myriston $C_{27}H_{54}O$, F = 76-77	ギンノール $C_{27}H_{54}O$, F = 74-75°
同上ノ Oxim	—	$C_{27}H_{54} : NOH$, F = 47-48 (51°)	$C_{27}H_{54} : NOH$, F = 49-50°
〃 Semicarbazon	—	—	$C_{27}H_{54} : NNHCOONH_2$, F = 45-46°

茲ニ於テ KIPPING 氏 (8)ノ方法ニ從ヒ「ミリスチン」酸ト五酸化燐トヨリ Myriston 及 Dinylristylcarbinol ヲ合成シ著者ノ得タル「アルコール」及其ノ酸化生成物タル「ケトン」體ト夫レ夫レ混融ヲ行ヒタルニ何レモ約七度ノ融點降下ヲ見タルヲ以テ明カニ別種ノ化合物ナルヲ知リ「アルコール」性化合物ヲ「ギンノール」(Ginnol)ト「ケトン」性化合物ヲ「ギンノン」(Ginnon)ト命名ス

〔六〕「ギンノール」ノ「アセチル」誘導體

試料○五瓦無水醋酸曹達○三瓦無水醋酸四ccヲ約一五〇度ニ二時間加熱シ冷却後多量ノ水ニ注キ一夜放置シ吸引濾別シ能ク水洗シ「アセトン」ヨリ數回再結晶シ無色板狀ノ結晶○四瓦ヲ得タリ、融點四三—四三.五度

原素分析

物質	三・六五四	炭酸瓦斯	一〇・七一三	水	四・二九五
實驗		炭素	七九・九八%	水素	一三・一五%
計算	$C_2H_5O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N$		七九・三八%		一三・三三%

(七)「ギンノシ」(Ginnon)

「ギンノール」〇・五瓦ヲ五.c.c.ノ氷醋酸ニ溶カシ靜カニ煮沸シツツ重クロム酸加里ノ粉末一瓦ヲ少量宛約二十分間ニ加ヘ放冷後「エーテル」ニテ抽出シ之ヲ數回水洗シ稀苛性曹達溶液ニテアルカリ性トナシ振盪スルトキハ大部分「エーテル」層ニ移行シアルカリ層ヨリ甚微量ナル酸性物質ヲ得タリ
 (イ)中性分「エーテル」層ハ水洗乾燥後「エーテル」ヲ溜去シ九五%アルコールヨリ再結晶スルトキハ無色ノ細微ナル結晶ヲ得融點七四—七五度、收量〇・四瓦

原素分析

物質	二・五七四	炭酸瓦斯	七・七四二	水	三・二七六
實驗		炭素	八二・〇五%	水素	一四・二四%
計算	$C_2H_4O \cdot N$		八二・一五%		一三・八〇%

(一)「セミカルバズン」ノ生成 Semicarbazidhydrochlorid 〇・一瓦及結晶醋酸曹達 〇・一五瓦ヲ少量ノ水ニ溶カシ別ニ 〇・二瓦ノ「ギンノシ」ヲ五.c.c.ノ温アルコールニ溶カシタルモノノ内ニ加ヘ尙水若クハアルコールヲ適量ニ加ヘ五〇—六〇度ニ於テ澄明ナラシメ此ノ温度ニテ三時間加温シ「エーテル」ヲ以テ抽出シ「エーテル」ヲ溜去シタル後稀アルコールヨリ再結晶スルトキハ白色ノ粉末ヲ得融點四五—四六度但シ常温ニテ九五%アルコールニ不溶物ハ除去スヘシ

原素分析

物質	四・三二四題	炭酸瓦斯	一一・八五三題	水	四・九九八題
物質	五・六二五題	窒素	〇・四五三 <small>cc</small> <small>(七・一五五粒)</small>		
實驗		炭素	七四・七八%	水素	一一・九三%
計算	$C_{27}H_{54} \cdot NNH \cdot CO \cdot NH_2$ トシテ		七四・四二%		九・六二%
					一二・七三%
					九・三〇%

(二) オキシムノ生成 〇・二瓦ノ「ギン」ヲ五 cc ノ温アルコールニ溶解シ之ニ〇・一瓦ノ「ヒドロオキ
ルアミン」鹽酸鹽及一・五 cc ノ五%ナル苛性加里アルコール溶液ヲ加ヘ六五—七〇度ニ二時間加温
シ「エーテル」ニテ抽出シ「アルコール」ヨリ再結晶スルトキハ融點四九—五〇度ノ無色針狀結晶〇・二
瓦ヲ得

原素分析

物質	二・三三七題	炭酸瓦斯	六・九〇〇題	水	二・九九九題
物質	九・七四三題	窒素	〇・二九二 <small>cc</small> <small>(七・六四粒)</small>		
實驗		炭素	七九・一九%	水素	一三・九三%
計算	$C_{27}H_{54} \cdot NOH$ トシテ		七九・一四%		一三・五四%
					三・六五%
					三・四二%

(ロ) 酸性分 此ノ部分ハ甚少量ニシテ精査スルヲ得サリシモ豫備的ニ原素分析ヲ試ミタルニ元ノ
「アルコール」ニ比シテ炭素數少キ酸ナルコトヲ示ス如キ値ヲ得タリ

「ビロポール」(Bilobol)

「ギンゴール」酸ノ精製ノ際ニ於ケル鉛鹽ノ「エーテル」洗液(第二表 [II] 區分)ハ「ビロポール」及一部分ノ「ギ
ンゴール」酸ヲ含有ス之ニ稀鹽酸ヲ加ヘ振盪脱鉛シ獸炭ニテ脱色シ鹽化鐵反應ヲ失フマテ石油「エ
ーテル」ヨリ再結晶ス(氷ト鹽ニテ強冷シ)無色針狀ノ結晶ニシテ融點三六—三七度、粗收率ハ風乾果

肉ニ對シ約〇七%ナリ本物質ハ「アルコール」溶液ニ於テ「リトマス」ニ中性ナルモ「アルカリ」ニ溶解シ又後述ノ如ク容易ク「ニトロ」化合物ヲ與ヘ且ツ「フェノール」反應ヲ有スル事ヨリ恐ラク「フェノール」性物質ト推定シ得ラルヘシ而シテ「Diacefy」誘導體ヲ生スルコトヨリ二箇ノ酸素ハ共ニ水、酸基トシテ存在スルヲ知ル故ニ之ヲ「ビロボル」(Bilobol)ト命名セリ

原素分析

物質	四・五一五%	炭酸瓦斯	一三・一五五%	水	四・五〇四%
實驗		炭素	七九・四九%	水素	一一・一六%
計算 $C_{21}H_{34}O_2$ ナル		〃	七九・一七%	〃	一〇・七七%

分子量ハ「ヒドロビロボル」ニ就テ測定ス

(九)「ビロボル」ノ定性反應

(イ)「アルカリ」溶液ニテ Diazobenzolsulfosäure ヲ加ヘル時ハ直チニ橙黄色トナル

(ロ)「クロロフォルム」溶液ニ「アルカリ」ヲ加ヘテ温ムル時ハ「アルカリ」層ハ赤色トナル (Guarschi-Lustgarten 反應)

(ハ)「リールマン」ノ「ニトロソ」反應陽性(黄色)

(ニ)濃硫酸ニ容易ク溶解シテ微黄色ヲ呈ス

(ホ)「アルカリ」溶液ハ漸次褐色ヲ帯ヒ加温スル時ハ一層速カニ暗褐色トナル

(ヘ)氷醋酸ニ溶解シ濃硝酸ヲ加フルトキハ直チニ黄色トナル

(ロ)「ヒドロビロボル」(Hydrobilobol)

「ピロポール」一瓦ヲ約二〇ccノ無水「アルコール」ニ溶解シ〇一瓦ノ白金黒ヲ加ヘテ前例ノ如ク接觸還元スル時ハ八〇ccノ水素ヲ吸收ス約一「モル」ニ相當「石油」ベンゼン」ヨリ再結晶ヲナシ融點八九—九〇度ノ無色針狀結晶ヲ得タリ本物質ノ融點及分子式ハ「イソヒドロウルシオール」ニ近似スルモ後者ハ鹽化第二鐵ニヨリテ綠色ヲ呈スルモ前者ハ此ノ呈色ナシ故ニ相異レル化合物ナルヲ知ル

原素分析

物質	炭酸瓦斯	水
實驗	〇・一〇六八	〇・一〇八〇
計 算	〇・三〇七三	〇・一〇八〇
物質	炭 素	水 素
實驗	七八・五〇%	一一・三二%
計 算	七八・六八%	一一・三三%

分子量測定

物質	樟 腦	融點降下
實驗	〇・一四三瓦	〇・一五三八瓦
計 算	三〇九	一一・五度
物質	實 驗	
分子量	三二〇	

(三)「アセチルヒドロピロポール」

「ヒドロピロポール」〇一瓦ヲ三ccノ無水醋酸ニ溶カシ之ニ〇二瓦ノ無水醋酸曹達ヲ加ヘ約一五〇度ニ二時間加熱シ放冷後多量ノ水中ニ注キ一夜放置シ吸引濾別シ稀「アルコール」ヨリ再結晶スルトキハ長キ無色針狀ノ結晶トナル融點五六度

原素分析

物質	炭酸瓦斯	水
實驗	三・三五五瓦	九・一七七瓦
計 算	三・三五五瓦	九・一七七瓦
物質	炭 素	水 素
實驗	七四・六二%	九・八四%
計 算	七四・二〇%	九・九七%

(三)「ヒドロピロポール」ノ硝化

○三瓦ノ「ヒドロピロポール」ヲ一〇ccノ氷醋酸ニ溶解シ之ニ○五瓦ノ發煙硝酸ヲ加ヘ一時間五〇度ニ加温シ冷却後「エーテル」ニテ抽出シ「アルコール」ヨリ再結晶スルトキハ黄色ノ結晶ヲ得融點六八—七一度ニシテ未タ充分ニ精製スルヲ得サリシモ試料僅少ノ爲メ豫備的ニ分析ス

原素分析

物質	三・六五七 _延	炭酸瓦斯	七・七九六 _延	水	二・六三〇 _延
物質	九・九六四 _延	窒素	〇・五六六 _{cc(六度)} <small>(七六四延)</small>	窒素	六・九九%
實驗		炭素	五八・一六%	水	八・〇五%
計算	$C_{21}H_{3.4}O_2(NO_2)_2 \cdot H_2O$ ニシテ		五八・八四%		八・四八%
					六・五四%

結晶水ノ測定 (「プレーグル」式「ミクロ乾燥器」ニテ八〇度ニ二時間乾燥)

物質	四・四一七 _延	減量	〇・一九六 _延	結晶水	四・四四%
				實驗	四・四四%
				計算	四・二〇%

第二 果汁中二三ノ成分

果汁ノ成分ニ關シテハ未タ充分ナル結果ヲ得ラレサルヲ以テ唯二三ノ成分ニ就キテ述フヘシ
ツ果汁ノ近似成分分析ノ結果ヲ示セハ凡ソ次ノ如シ

水分	七三・〇八%	全固形分	二六・九二%
還元糖(直接)	二二・六〇%	灰分	一・七七%
内「アミノ」糖窒素	〇・一〇%	其ノ他ノ窒素	〇・〇七%
遊離酸ハ試料一〇〇cc(一一・一六八瓦)ニ對シ	$N/5$	背性曹達溶液一七八ccヲ要シタリ	灰分ノ主成分ハ加里ニシテ外ニ少量ノ鐵及ヒ石灰ヲ含有ス而シテ後述ノ如ク磷ハ主トシテ磷酸(或ハ鹽)トシテ存在シ窒

素ハ主トシテ「アスバラギン」トシテ存在スルヲ知ル

(一) 燐酸ノ分離

果汁ニ立ニ中性醋酸鉛ヲ加ヘ生シタル沈澱ハ一〇%ノ醋酸ニテ數回抽出シ不溶性ノ沈澱ヲ水ニ浮遊セシメ硫化水素ニテ脱鉛濾別シ濾液ハ減壓下ニ少シク濃縮シタル後「エーテル」ヲ加ヘテ振盪シ之ニ可溶性物ヲ除キ水層ヲ再減壓ノ下ニ舍利別狀ニ濃縮シ之ニ新ニ蒸溜シタル「アニリン」ト「アルコール」ヲ加フルトキハ美シキ光澤アル無色燐片狀ノ結晶ヲ得收量一五瓦融點一七九—一八〇度(但シ一六九)同結晶ノ窒素及燐ヲ定量ス但シ窒素ハ「ケールダール」法、燐ハ「ケールダール」法ニテ分解シタル液ノ一部分ヲ用ヒ「モリブデン」酸「アンモン」法ニヨリ定量セリ

(備考) 燐酸「アニリン」ヲ作ル方法ハ黑澤博造氏(滿鐵)中央試驗所報告第九輯二六一頁)ニヨル

物質	〇・一二五三瓦	所要硫酸 $\frac{N}{5}$	四・三八cc	窒素	一二・二六%
物質	〇・〇六一六瓦	$Mg_2P_2O_7$	〇・〇二二三瓦	燐	一〇・三七%
實驗	窒素	〃	〃	〃	九・七九%
計算	$(C_6H_5NH_2)_2H_2PO_4$ トシテ	〃	〃	〃	九・八六%
					一〇・九二%

(二) 「アスバラギン」ノ分離

上記中性醋酸鉛ノ沈澱ヲ去リタル母液ニ鹽基性醋酸鉛ヲ加ヘ生スル沈澱ヲ濾別シ濾液ニ碳酸曹達ヲ加ヘテ中和シ碳酸鉛ノ沈澱ヲ除キ濾液ハ更ニ碳酸曹達ニテ中和シツツ之ニ昇汞又ハ硝酸水銀ヲ加ヘテ生スル沈澱ヲ濾別水洗シ之ヲ水ニ浮遊セシメツツ硫化水素ニテ脱鉛シ濾液ヲ減壓低溫ニテ濃縮シ數日冷處ニ放置スルトキハ褐色ノ結晶ヲ析出ス收量一瓦獸炭ニテ脱色水ヨリ再結晶スルトキハ無色菱柱狀結晶ヲ得封管中ニテ融點ヲ測ルニ二二六度ニテ分解シツツ溶融ス

結晶水ノ測定「ブレイグル」式「ミクロ乾燥器」にて100度ニ二時間乾燥ス

物質	四・〇四 _厘	減量	〇・四九〇 _厘	結晶水	驗 一・二一二%
計 算	$C_4H_8N_2O_3 \cdot H_2O$ トシテ				一一・〇〇%

原素分析

物質(無水)	三・〇六七 _厘	炭酸瓦斯	四・〇九一 _厘	水	一・七三二 _厘
物質(無水)	四・九一三 _厘	窒素	〇・八九〇 _厘 (七六五 _度)		
實 驗		炭 素	三六・三九%	水 素	六・二八%
計 算	$C_4H_8N_2O_3$ トシテ	〃	三六・三六%	〃	六・〇六%
					六・〇六%
					二・二二%

摘 要

- (一) 5てふノ果肉及果皮ノ「エーテル」抽出物ヨリ次ノ化合物ヲ分離シタリ
- (イ) 「ギンゴール」酸(新) (Ginkgolisäure) $C_{24}H_{36}(OH)_2COOH$ 融點四二—四三度 「エーテル」抽出物ノ主成分ニシテ風乾果肉皮ニ對スル粗收率一二%之ヲ二〇〇度以上二四〇度最適ニ熱スルトキハ炭酸瓦斯ヲ放出シテ $C_{24}H_{34}OH$ ナル油狀物ヲ生ス之ヲ「ギンゴール」 (Ginkgol) ト命名ス兩者共不飽和化合物ニシテ白金黒ヲ觸媒トシテ還元スルトキハ Dihydro- 化合物ヲ生ス此ノ還元生成物ハ KUNZ-KAUSE 氏ノ Cyklogallipharisäure 及 Cyklogallipharol ト夫レ夫レ相一致スル事ヲ確メタリ
- (ロ) 「ピロポール」(新) (Bilobol) $C_{21}H_{32}(OH)_2$ 融點三六—三七度 風乾果肉皮ニ對スル粗收率約〇・七% 不飽和化合物ニシテ白金黒ヲ觸媒トシテ水素添加ヲ行フトキハ Dihydro 化合物ヲ生ス
- (ハ) 第二師團軍醫部齋藤順作氏ノ動物實驗ニヨリ「ギンゴール」酸「ギンゴール」「ギンゴール」メチルエー

テル[〔]及[〕]「ピロポール」ハ著シキ皮膚炎ヲ惹起スルコト並[〔]ギンゴドル[〕]酸ノ加里鹽ハ甚シキ溶血作用ヲ有スルコトヲ知ルヲ得タリ(近ク同氏ヨリ詳細發表ノ豫定)

(ニ)「ギンノール」(新)(Ginnol) $C_{27}H_{35}OH$ 融點八二・五度風乾果肉皮ニ對スル粗收率約〇・三%本物質ハ第二級アルコール[〔]ニシテ酸化ニヨリ $C_{27}H_{34}O$ ナル[〕]「ケトン」ヲ生ス之ヲ「ギンノン」(Ginnon)ト命名ス

(二)果汁中ヨリ「アスバラギン」及「隣酸」ヲ分離シタリ

終リニ臨ミ本研究ニ當リ東北帝國大學教授野村博士ヨリ種々ノ教示並便宜ヲ賜ハリタルコト及理化學研究所員小竹理學士ヨリ有益ナル助言ト種々ノ便宜ヲ與ヘラレタルコトニ對シ謹テ謝意ヲ表ス尙本實驗ハ本場助手藤田信夫氏ノ勞ニ待ツモノ甚多シ茲ニ深謝ス

附記 本研究ノ歐文報告ハ學術研究會議編纂ノ日本化學輯報第三卷第二號(昭和三年三月)ニ掲載セラレタリ

引 用 文 獻

- (1) SCHWARZENBACH, Jahresberichte über die Fortschritte der Chem. 1857. S. 529.
- (2) BÉCHAMP, Ann. Chim, et Phys. **4**, **1**, 288 (1860). Compt. rend. **58**, 135 (1864); Ann. Chem. **130**, 364.
- (3) 鈴木梅太郎 Bull. Coll. Agricult. Tokio, **4**, **1**, 1-23; 25-67 (1900); **4**, **5**, 357-358 (1902).
- (4) RALPH. W. LANGLEY, Americ. Chem. Soc. **29**, 1513-15 (1907).
- (5) 吉村清尚 東京化學會誌三七帙八六四頁(大正五年)
- (6) H. KUNZ-KRAUSE und PAUL SCHELLE, Arch. der Pharm. **242**, 257-288 (1904).
- (7) A. GASCAR, Compt. rend. **170**, 1326-28 (1920).
- (8) F. S. KIPPING, Chem. Soc. (London) **63**, 458-9 (1893).

第 二 表

エーテル抽出物ノ操作一覽表

