

음수室에靜置、析出した結晶을吸引濾過後數回水洗하고 1% 炭酸소—다液으로 씻고 다시水洗乾燥시킨後 Alkohol 로再結晶하면 Fp 224° 의無色針狀晶을 얻는다。Tribenzal-mannit 標本과混融하여도融點이降下되지 않는다。

文 獻

- 1) J. Arald Ard. VII, 934(1926).
- 2) 鄭、都、李、李 朝鮮植物鄉名集 134(1936)
- 3) 鄭 朝鮮森林植物圖說 608(1943).
- 4) F. Bernays: Lieb. Ann. 40, 319(1841).
- 5) W. Korner: B. 22, 106(1888).
- 6) Fr. B. Pouter: Pharm. Journ. 275(1901).

붉나무열매의成分研究

第一報 有機酸에對하여

서울藥學大學

韓龜東 金永壽

1948年11月30日受理

붉나무열매는 옷나무科 Anacardiaceae 에屬하는植物붉나무 (*Rhus javanica* L.) 의열매로서그키리가約 5mm 의圓形或은隨圓形으로되어있는帶綠黃色의小粒으로酸臭와強烈한酸鹹味가있으며秋季에成熟하는것으로全國에分布하여莫大한數量이產出된다。붉나무열매의 成分에關한報告는日本產것에對하여一二報告^{1) 2)} 가있을뿐이고 朝鮮產것에對한研究報告는아주보지못하였다。

日本붉나무열매의鹹味成分은 淵野의報告³⁾ 에依하면 Äpfelsäure 의 Ca-salz 라고하였으나 그後卯尾⁴⁾ 는이에對하여詳細히研究한結果 Äpfelsäure 의 Ca-salz 를否定하고 K-salz 라고發表하였다 이와같이日本產것에對하여는 Äpfelsäure 의 K-salz 가鹹味の 主成分인模樣이며따라서우리나라에서나는붉나무열매에들어있는有機酸 salt 도大部分이 Äpfelsäure 의 K-salz 라고推定하였으나實驗한結果朝鮮產붉나무열매에는 Äpfelsäure Ca-salz 가多量으로包含되어있다는것을闡明히하였다 그러나붉나무열매에는 Äpfelsäure 外에 Weinsäure, Citronensäure, Tannin, Gallussäure 等이들어있을것이豫測되며또한 Äpfelsäure Ca-salz 를뽑아낸母液中에는 Äpfelsäure K-salz 가들어있는지도모르겠으며그뿐이 아니라產地에따라서 Äpfelsäure K-salz 가多量으로包含되어있는것이있을지도모르나이러한點에對하여서는後日研究調査하여發表키로하고爲先 Äpfelsäure Ca-salz 에對한實驗成績만을茲에報告코자하는바이다。

清凉里林業試驗場에서 10 月下旬頃에採取한열매를冷水로 3—4 回浸出하여가지고骨炭으로處理하여조리면多量의白色板狀結晶이생긴다이結晶만을모아서熱湯으로 2—3 次再結晶시키면白色의柱狀四面體의大型結晶이된다。이結晶은 180° 附近에서熔融하며結晶水를包含하지아니하고強酸性을나타내며 9.41% 의 Ca 分을含有하고있다陰 ion 은全部 Äpfelsäure 이고 陽 ion 은全部 Ca 로되어있으며 分析한結果陽 ion 과陰 ion 과의%는다음과같다。

| 實驗數 | Ca(%) | COOH(%) |
|-------|-------|---------|
| 實 驗 數 | 9.41 | 40.05 |
| 理 論 數 | 9.09 | 40.91 |

이結晶은거의 純粹한 Ca-salz 이므로 그Ca의 量으로推測하면 Äp-

felsäure $C_2H_3(OH)(COOH)_2$ 에 있어서 Salz 를 形成하고있는 $COOH$ 1個에對하여遊離 $COOH$ 는 2個의比率로存在하고있지아니하면아니될것이다。이와같은條件을滿足시킬수있는集成은 $C_2H_3(OH) \left\{ \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix} \right\} Ca + 2C_2H_3(OH) \left\{ \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \right\}$ 와같은過酸性鹽에 있어서만可能한것으로實驗上으로도이와같은推論이틀림없다는것은遊離 $COOH$ 測定數와 Ca 測定數가그理論數하고一致하는點으로보아도明白한것이다따라서불나무열매에서 뽑아낸結晶은前記와같은構造를가진林檎酸의過酸性 Ca 鹽으로되어있다고생각한다。本研究는著者가國立化學研究所在職中施行하였으며本研究를爲하여試料을提供하여주신高木博士에게謝意을表하며또한實驗을助力하여주신咸福順氏에謝意을表하는바이다

實 驗 部

1. 有機酸의 浸出

가을에탄열매 60 kg 를冷水約 20 L 에一晝夜담겨두었다가거른다음에其殘渣를다시冷水로울려내거를 3~4 回反覆하면열매의酸味가거의없어진다。이浸出液은微黃色을 띠우고있으며酸鹹味가있다。前後浸出液을合하여이것을大型蒸發집시에담여가지고重盪위에서「엑스」稠도가될때까지그려조린다음에다시冷水에녹히여不溶性 Harz, Eiweiss 等を除去한後다시適當한濃도로조린後骨炭末을가지고直火우에서約 2 時間 그려서脫色시킨다。이處理를 3~4 回反覆하여거르면暗赤色の比較的透明한液이되므로이液을一定한限度까지조려急速히冷却시키면白色柱狀四面體의大型結晶이된다。이結晶을熱湯으로 2~3 回再結晶시킨다。 Ausbente: 約 450g (0.75%)

2. 結晶의 檢索

本結晶은冷水熱湯에갈녹으며靑色「리트마스」紙를赤變하고強烈한酸味가있으며 180°C 附近에서熔融한다。灰化하면白色物質이殘留하고不完全하게灰化한것은 HCl 에氣泡를發生하면서溶解한다。灰分은定性反應에依하여 Ca 인것을알수있다。

(가) Ca 의 定量

| | | Ca 의 量 | 對試料 |
|-----|---|-------------|-------|
| 試料 | 5.001g |0.471g | 9.41% |
| 理論數 | $C_2H_3(OH) \left\{ \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix} \right\} Ca + 2C_2H_3(OH) \left\{ \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \right\}$ |0.455g | 9.09% |

(나) $COOH$ 의 定量

| | | $\frac{N}{10}$ NaOH 消費 cc 數 | $COOH$ 含量 |
|-----|---|-----------------------------|-----------|
| 試料 | 0.03g | 2.67cc | 40.05% |
| 理論數 | $C_2H_3(OH) \left\{ \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix} \right\} Ca + 2C_2H_3(OH) \left\{ \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \right\}$ | 2.73cc | 40.91% |

(다) Äpfelsäure 의 分離와 證明

結晶을冷水에녹혀가지고 $\frac{N}{4}$ H_2SO_4 을計算量注入하여 $CaSO_4$ 의沈澱으로 Ca 를分離除去한다음重盪위에서蒸發시킨殘渣를 95% Alkohol 에녹히여不溶性物質(主로 Ca) 을걸러버리고다시조려서 Alkohol 分을除去한殘渣를除濕器中에放置하면潮解性이있는針狀結晶이생긴다。이結晶을數次 Alkohol 로서再結晶하여精製한다。 Ausbente: Ca -Salt 結晶 100g 에서約 78g(理論數에對하여約 85%)이

結晶은 Alkohol 물 에可溶、Aether 에不溶性인 潮解性이 있는針狀結晶 으로
Fp 98°~100 °C 이다。

(1) 林檎酸의反應²⁾

中性溶液 또는 弱한 Alkali 性溶液에서 Paradium chloride 에依하여 黑色이되며
AgNO₃ 溶液에依하여 Ag-salz 을析出하고 「레소르센」濃 H₂SO₄ 溶液을加하고
重盪위에서加溫後 注意하여물로稀釋한다음 Ammonia Alkali 性으로하면 靑色의
螢石彩를 發生한다。

(2) p-Bromphenacyl-ester 의生成

結晶 1g 을少量의 Alkohol 에녹혀가지고 N-NaOH 로中和시킨後 p-bromphenacyl-bromid 의 Alkohol 溶液을加하고還流冷却器를裝置하여重盪위에서約 1 時
間加熱한後 Phenolphthalein 에對하여酸性이되면加熱中止한다。析出한結晶을모
아서 95% Alkohol 로一同再結晶한것은 Fp 가 179° 로서 Äpfelsäure의 p-brom-
phenacyl-ester 의 Fp. 179°C 와一致하며 混融하여도 融點降下가없다。

文 獻

- (1) 澤野: 日本鹿兒島高等農林學校報告 8. 103 (1918)
- (2) 卯田: 日本農藝化學會誌 17. 202. (1918)
- (3) 化學實驗學(天然物取扱法II)

國產「미치광이」의生藥學的研究

서울藥學大學

都 逢 涉
沈 鶴 鎮

(1948年2月26日受理)

緒 論

現行藥局方 收載生藥인 「스코폴리아 (Rhizoma Scopoliae)」의原植物로서 從來
가자科 Solanaceae 에屬하는 Scopolia japonica Maximowicz 「왜미치광이」를 規定하
고있으나 우리國土에는이植物은없고 오죽同屬의 植物로 Scopolia parviflora Nakai
「미치광이」가 野生되어 있을뿐이다。

이 國產 Scopolia sp. 植物에關하여서는 山脇態人氏가 京畿道楊州郡에서 植物中毒
死事件이發生하자 그檢体を檢査한結果 Hyoscyamin 이檢出되었다는報告(朝鮮藥學
雜誌Vol.9 No.1 1929) 가있을뿐으로 詳細한研究있음을 듣지못하였다。

著者들의 研究目的은 國產 Scopolia parviflora Nakai 「미치광이」를生藥學的으
로研究하여 우리藥局方制定에있어 「스코폴리아, Rhizoma Scopoliae」의 原植物 로