

iso-Valeric acid의 함유량은 大端히 火燻이며 白朮 2kg를 處理하여 得은 iso-Valeric acid 臭氣 臭는 部分을 火燻 部分에 分離 試 未 可 也

알카리 不 移 行 分을 5% 알칼리 카리로 昇 酸 化 하여 다시 水 蒸 氣 蒸 溜 精 製 結 果 그 精 分 에 什 約 1g의 iso-Valeric acid를 分 離 하 여 P-Bromophenacyl ester로 昇 明 하였다. 卽 蒼朮 과 白朮 의 iso-Valeric acid 의 含 含 狀 態 는 上 記 成 績 에 依 하 면 差 異 가 있 다 卽 蒼朮 에 서 는 ester 型 으로 結 合 되 고 있 는 iso-Valeric acid 成 分 이 外 에 蒼朮 iso-Valeric acid를 證 明 할 수 없 으 나 白朮 은 主 로 ester 型 으로 結 合 되 고 있 는 iso-Valeric acid를 含 有 하 고 있 다

文 獻

1. 刈米、木村; 邦産藥用植物, 7頁 第七版 (1932)
2. 高木, 日藥; 41 565 (1921) 44 100 (1923)
14 539 (1924)
3. 全尚恭; 鮮醫, 93 1008 (1921)

威靈仙의 成分 研究 (第二報)

Clematis brachyura Maxim의 Flavan에 對 於 於

許 鈴 朴 秀 善

保 健 部 中 央 化 學 研 究 所 生 藥 科

(檀 紀 4282 年 10 月 記)

許、鄭及朴은 먼저 漢藥威靈仙의 Sapogenin에 對 於 於 報 告 한 後 處 方 外¹⁾ 今 報 *Clematis brachyura* Maxim 의 風 乾 葉 精 製 一 新 Flavan 이 라 고 思 慮 된 는 靑 色 Flavan 一 種 과 靑 色 Flavan 一 種 을 分 離 하 였 기 에 이 에 報 告 하 는 바 이 다

普通等은 京城道加平郡에 生 株 葉 枝 Clematis brachyura, Maxim 의 葉 枝 兩 城 生 藥 研 究 所 禹 麟 根 氏 의 好 意 로 入 手 한 本 植 物 의 葉 枝 風 乾 計 2 이 風 乾 葉 枝 에 關 於 試 驗 部 記 載 의 方 法 則 依 하 여 Mg-HCl (Hg) 反 應 陽 性 인 靑 色 結 晶 質 黃 色 結 晶 (結 晶 質) 을 介 紹 하 였 다

靑 色 結 晶 (Clematisin).

本 品 은 若干 日 晒 가 있 은 無 色 針 狀 結 晶 又 는 羽 毛 狀 結 晶 으 로 是 200°C 에 서 黃 金 色 으 로 變 色 하 且 225°C 에 서 赤 褐 色 으 로 變 色 하 且 溶 融 分 解 한 다. Alcohol, Methanol, Ether, lyceline, Acetone, 醋 酸 에 難 溶 및 熱 湯 에 容 易 히 溶 解 하 且 Chloroform, Benzene, Toluene 및 冷 水 에 難 溶 이 다. 苛 性 알 칼 리 液 에 서 微 黃 色 → 赤 褐 色 으 로, 炭 炭 酸 가 리 液 에 서 黃 色 으 로 變 色 하 且 濃 炭 酸 에 서 黃 色 으 로 變 色 하 且 濃 炭 酸 에 서 赤 紫 色 → 淡 赤 色 → 赤 紅 色 으 로 變 色 하 且 溶 解 한 다

本 品 은 $[\alpha]_D^{25} = +111.08$ (Pyridine) 이 且 Mg-HCl (Hg) 反 應 에 對 하 여 桃 紅 色 으 로 變 色 하 且 過 錳 鐵 液 에 對 하 여 紫 色 으 로 變 色 한 다. 本 品 의 水 蒸 液 은 醋 酸 鈣 液 에 依 하 여 微 黃 色 의 沉 澱 을 析 出 하 且 熱 兩 Fehling 氏 液 을 還 元 한 다. 本 品 을 10% H₂SO₄ 와 10 時 間 加 熱 하 여 도 元 物 質 을 回 收 量 僅 이 且 그 母 液 에 서 何 等 Osazon 을 얻 지 못 하 였 다. 分 析 及 分 子 量 의 測 定 結 果 는, C₁₈H₁₈O₇ 에 一 致 하 且 80°C 에 서 乾 燥 한 本 品 은 1 분 子 의 結 晶 水 를 含 有 하 且 有 了. 文 獻 記 載 을 調 査 한 바 本 品 과 同 一 物 質 을 發 見 치 못 하 였 으 므로 暫 時 向 本 品 을 Clematisin 이 라 且 부 르 고 져 한 다

常 法 에 依 하 여 Clematisin 에 H Oxim 을 製 造 한 다. mp 215~216°C 의 靑 色 針 狀 結 晶 의 Oxim 을 얻 었 다. 또 Diazomethane 에 依 하 여 本 品 의 Methylate 를 製 造 한 바 靑 色 針 狀 結 晶 mp. 191~192°C 를 얻 었 다. 本 methylate 는 無 水 醋 酸 과 濃 炭 酸 에 依 하 여 冷 時 反 化 하 且 215°C 附 近 에 서 不 明 確 히 溶 融 하 且 過 錳 鐵 液 에 對 하 여 陰 性 인 靑 色 粉 末 을 얻 었 다. Clematisin 을 無 水 醋 酸 과 濃 炭 酸 에 依 하 여 冷 時 反 化 하 且 融 點 이 常 溫 以 下 (冷 藏 庫 內 에 서 顆 粒 狀 結 晶) 이 思 慮 引 是 物 質 을 얻 었 으 나 沸 湯 에 서 靑 (靑) 色 은 物 質 로 變 化 는 事 實 에 對 하 檢 査 치 못 하 였 다

Clematisin을 氣水兩度及 氣水兩度雪量와 함께 放浴上에 3時
間加熱하여 溫時酸化한時 鮮紅色 mp 181°C의 顆粒狀 結晶을 얻
었다 本鮮紅色의 質은 Clematisin에서 誘導되는 Chalkoid 結晶과
나름 思慮된다

結晶 B

本品은 若干甘味가 있는 淡黃色 微細針狀結晶이며 285-
286°C에서 赤褐色으로 着色하며 分解熔融된다 本品은
Mg-HCl(H₂)反應에 對하여 紅色으로 着色한다 本品을 常法에
依하여 氣水兩度及 兩度에 依하여 冷時 反化하여 無色針狀結
晶 mp 168°C를 얻었다 試料가 不足하여 本品에 對하여 H₂이
以上의 追究을 못하였다

끝으로 本研究에 對하여 많은 忠告를 하여 주신 川口和一, 全
基萬兩氏와 材料採集에 많은 補助를 하여 주신 沈鶴鎮 禹麟根
兩氏에게 深謝한다

實 驗 部

Clematisin 과 結晶 B의 分離 Clematis brachyura,
Maxim의 風乾葉 3kg을 朝比奈式抽出器에 依하여 메탈로 抽出
하고, 그 메탈로 抽出 熱湯에 溶解시켜 不溶物으로 葉雜質等
을 除去한다 다음에 水溶液을 濃縮放冷하여 析出하는 結晶을 取
서 熱湯에 溶解시켜 比較的 잘 溶解하는 無色結晶 類 Cle-
matisin 과 比較的 잘 溶解하지는 結晶 B를 分離한後, Cle-
matisin 은 물에서 脫色再結晶하여 精製하고 結晶 B는 精
製할 때 脫色精製한다 Clematisin 의 得量은 5g이며 原料
風乾葉에 對하여 0.16%이고 結晶 B의 得量은 1g 原料風乾葉에
對하여 0.03%이다 Clematisin 은 無色針狀結晶 或은 粉狀
結晶。 分解點 225°C 이고 結晶 B는 淡黃色微細針狀結晶 分
解點 285-286°C이다

各物 質은 各々 本論記載의 諸性 質을 갖 이고 있다

Clematisin: 試料 (120°C에서 5時間 眞空乾燥) 21.15mg: CO₂ 48.4mg
H₂O 10.1mg

C₁₈H₁₈O₇ 理論值 C% 62.42, H% 5.24
 分析值 C% 62.41, H% 5.34

Clematisin: 試料 (120°C에서 5時間 眞空乾燥) 1.18mg: 炭酸一

10.75mg $\Delta = 12.8^{\circ}\text{C}$

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7$ M 理論値 346, 実験値 342

Clematisin: 試料 (80°C에서 風乾) 0.1011g; H_2O 0.0053g

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}\%$ 理論値 4.95 実験値 5.24

Clematisin의 Acetyl化 (冷時) Clematisin 0.2g 에 無水醋
酸 1.0cc 를加하고 一端溶解시킨다음 濃醋酸二滴을加하고 4~
5時間放置하여 冷時變化後 水水에注加하고 析出한醋化物
을 淨水洗하여 酒精에서精製한다 冷感庫内에서 顆粒狀晶
을 析出한다 室溫에서는 軟(糖) 같은 粘性沈澱으로 되하여
再結晶을 爲의 底部에凝着點으로 精製하지 못하였다

Clematisin의 Acetyl化 (溫時) Clematisin 1g 을 無水醋
酸 1.0cc 와 無水醋酸 소다 1g 와 같이 玻璃瓶에 넣고 3
時間 水浴上에서加熱한다 多量의水中에投入하고 沈澱을
淨水洗한後 酒精에서 再結晶한다 鮮紅色 顆粒狀
結晶 mp 81°C (110°C에서若干變化한다) 本鮮紅色物質은
Clematisin 에서誘導되는 Chalkon 体로 推測된다

Clematisin-Oxim Clematisin 0.5g 醋酸소다 0.5g
양호리드로호살아민 0.5g 을 脫水酒精 5cc 와함께 水浴上에서
2時間加熱한後 50cc 의冷水에投入하고 酒精을 大部가 湯去
하고 氷室中에放置한다 一晝夜後析出하는結晶을 淨取하여
酒精에서 再結晶精製한다 無色針狀結晶 mp 215~216°C

試料 (110°C) 에서 5時間 眞空乾燥) 13.54mg; Ncc 0.35
($P=753, t=26^{\circ}\text{C}$)

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}$ $\text{N}\%$ 理論値 3.87, 実験値 2.94

Clematisin methyle Clematisin 0.5g 을 無水에알에
沈沈시킨다 常法에依하여 5cc 의 Nitrosomethylurethane
에서 製造한 Diazoniethane 의 에알溶液을注加하면 一端
에서는 gas 를 發生하면서 Clematisin의 溶解한다 蒸氣에 다
시析出한 反應成體에서 에알을 湯去하고 酒精에서 脫色
精製한다 無色針狀結晶 mp 191~192°C $\text{Mg}-\text{HCl}$ (Hg) 反應
에 紅色 過구용鐵液에 帶黃紫色으로 呈色한다

試料 (110°C 에서 5時間 眞空乾燥) 22.17mg; CO_2 51.5mg
 H_2O 11.5mg

$C_{18}H_{17}O_6(OCH_3)$ 理論值 C% 63.32 H% 5.59
 實驗值 C% 63.42 H% 5.80

Clematisin Acethylmethylate Clematisin methylate
 0.2g 을 冷時常 法에 依하여 無水醋酸 5cc 와 濃硝酸 1 滴으로
 什變化하여 알콜에 什精製한다 無色粉末이며 75°C 에 什
 平同化하지 145°C 에 什 熔融하는 것 같다 다시 同化하여
 215°C 附近에 什 完全히 熔融한다 適구름 鐵液에 對하여 陰性
 이다

結晶 B 의 Acetyl 化 結晶 B 0.1g 을 常法에 依하여 無水醋
 酸 5cc 와 濃硝酸 1 滴으로 什變化하여 알콜에 什 再結晶精製하
 다 無色針狀結晶 mp 168°C

※ 許、鄭、朴: 威靈仙의 Sapogenine 에 對하여(第一報)(日藥,
 64, 乙號 171 (1944)를 威靈仙의 成分研
 究(第一報)로 한다. 本報記載의 融點은 北補正
 融點이다

文 獻

(1) 許、鄭、朴: 日藥 64, 171 (乙號) (1944)

威靈仙의 成分研究 (第三報)

Clematis brachyura, Maxim과 *Clematis mandshurica*, Rupr의

成分差異에 對하여 (予報)

許 鈴

保健部中央化學研究所生藥科

(昭和24年10月記)

漢藥威靈仙은 (¹⁾ *Clematis brachyura* Maxim 或은 *Clematis*
mandshurica Rupr 의 根莖를 乾燥한 것으로 本報第一報에 許