

桔梗根の化學的研究 (第五報)

桔梗 Saponin (Platycodin) の分離精製並に其性質に就て

教 授 辻 本 孫 三 郎

概 説

植物體より Saponin を純粹に分離する事は甚だ困難なり。之れ Saponin の多くが非結晶なる事・並に之と共存する他の物質が種々の有機溶媒に對し甚だ近き溶解度を示し、常に之等不純物を伴ひて沈澱するが故なり。扱て從來適用し來れる分離法の重なるものを擧ぐれば (1) 溫酒精浸出液を冷却して析出せしむる Schrader 氏法 (1808). (2) 酒精浸出液にエーテルを加へて沈澱せしむる Bachholz 氏の方法 (1811). (3) Rochleder and V. Payr 氏等のバリツト法 (1862). 即ち Saponin 水溶液に $Ba(OH)_2$ を飽和せしめて生ずる沈澱を CO_2 又は H_2SO_4 にて分解し、濁液より遊離 Saponin を沈澱せしむる方法. (4) Körber 氏の鉛法⁽¹⁾. 即ち Saponin 液に中性醋酸鉛を加へて生ずる沈澱と其の濁液に鹽基性醋酸鉛を加へて生ずる沈澱とを別々に集め、之等を H_2S にて分解し、前者よりは酸性 Saponin 後者よりは中性 Saponin を得る方法. (5) Greene 氏のマグネシア法⁽²⁾. 即ち Saponin の濃厚溶液に MgO を混和し、後之を乾燥粉碎し、熱酒精を以て Saponin を抽出する方法等なりとす。前記大鹿氏並に梅辻氏の得たる Saponin も亦それぞれ (2) 及び (5) の方法によるものなり。

著者も亦之等の諸法を試みたれど全く得る所無きか、若くは得らるゝも常に不純物を含み且つ吸濕性に富み良好なる結果を得ざりき。依て松南、磯氏等の方法に準じ、更に之を改良したる方法によれり。即ち脱脂せる桔梗粉を 85% 酒精を以て 3 回温浸し、減壓にて濃縮し、エーテルを以て再び脱脂し、醋酸鉛を加へて蛋白其他の不純物を去り H_2S を通じて鉛を除去し、3.0% の HCl 酸性にて 75~80°C に約 15 分間保つ時は金屬塩として溶解し居たる Saponin は遊離状に變じ白色絮状の沈澱となりて析出するが故に之を遠心分離器にかけて沈澱を分ち、後數回水を加へて遠心分離を行ひ大部分の HCl 及び糖分を除き、次で數日間透析を行ひ蒸發濃縮し粘土板上に塗布して乾燥する時は帶黃褐色の粗製 Saponin を得べし。之を精製せんが爲に無水酒精に溶解し、骨炭にて脱色し、濃縮して後 5 倍容のエーテルを加ふる時は Saponin 沈澱するが故に之を集め粘土板に塗布し乾燥粉碎する時は著しく純度を増したる製品を得べし。依て更に同一操作を數回反覆し遂に純白なる Saponin を得たり、著者は該 Saponin を桔梗の學名に因みて Platycodin と命名せんとす。

本品は (1) 白色無定形の粉末にして吸濕性に非ず。之を吸入すれば噴嚏を催す。 (2) メタノ

ール、エタノール、アセトン、ピリヂン、冰醋酸及び無水醋酸には溶解すれども水、エーテル、クロフォルム、ベンゼン、石油エーテル、醋酸エチルには殆んど溶解せず。(3) 酸の性質を有しアルカリには溶解すれども酸を加ふれば再び沈澱す。(4) 僅かに溶けたる水溶液を振れば永續性の泡沫を生ず。(5) 稀薄酒精に溶解して後酒精を蒸發し去る時は膠狀液を生じ之を冷却すれば Gel 化す。(後報に詳述す)(6) 無水醋酸に溶解し濃硫酸を加ふれば美麗なる櫻紅色を呈す。(リーベルマン氏のステリン反応)(7) 濃硫酸の上に撒布し放置するか又は少しく温むる時は初め黃色を呈し後血赤色に變ず。(8) 其儘にてはフェーリング液を還元せざれども酸と共に熱すれば還元性を現はすに到る。(9) 溶血作用及び魚毒作用あり。(10) 窒素を含有せず、C, H, O よりなる化合物にして其溶融點を測定すれば $230 \sim 231^\circ$ を示す。(11) 酒精溶液にて比旋光度を測定すれば $[a]_D^{29.5} = +22.50^\circ$ を示す。

以上の性質に鑑み本物質は一種の酸性-Saponin にして、其分子中にステリン骨格の存在を思はしむ。

實驗の部

I. Platycodin の分離並に其精製法

實驗に供したる試料は朝鮮產野生桔梗根にして地方民が夏期より秋期にかけて採集し、水洗、乾燥して市場に鬻きたるものを藥房より購入したるものなり。之を粉碎機にかけて 1.0mm 以下の粉末となし、エーテルを以て 3 回冷浸す。其目的は色素及び脂肪の外或種の Saponin と化合して不溶解物を與ふるフィトステリンを除去せんが爲なり。斯くして得たる脱脂桔梗粉 1 kg を 3 L 入圓底フラスコに入れ、之を没する迄 85% 酒精を加へ、逆流冷却器を附して約 2 時間煮沸し、吸引濾過し、残滓に酒精を新らしく加へて更に 3 回温浸す。10 kg の試料より得たる浸出液を合し、減壓にて蒸溜し、酒精の大部分を追ひ出したる溶液中には尚脂肪を含有するが故に之を分別漏斗に移しエーテルと共に振る事 3 回にして下層の Saponin 含有溶液を集めエーテルを完全に追ひ出し、20% 酒精性溶液 10 L となし、それに酒精性醋酸鉛（80% 酒精中に 10% の醋酸鉛を含む）約 0.8 L を注加し、一夜放置し、沈澱したる蛋白質其他の不純物を濾去し、濾液に H_2S を通じて Pb を除去し濾液を 1 気圧にて蒸發し（減壓にては甚だしく發泡し蒸發不可能なり） H_2S を完全に追ひ出す時は赤褐色を帶びたる粘稠なる溶液約 2 L を得たり。本液は甘味と苦味とを有し Saponin の外イヌリン・糖類及び苦味質の著量を含有す。該溶液より Saponin を純粹に分離する事は種々の障害を伴ひ至難なりとす。されば著者は豫備試験として別に之と同一溶液をつくり、大鹿氏の方法に従ひ先づ透析法により糖分の大部分を除き、残れる膠狀液を蒸發乾涸し、酒精に溶解しエーテルを加へて、Saponin を沈澱せしめ、之を集めて後更に 5~6 回酒精及びエーテルにて溶解沈澱法を反復したれ

ども得らるゝ Saponin は甚だ潮解性にして稍々着色し、且つ灰分を殘留するが故に純粹なりとは思はず。加之精製する度毎に著しく其收量を減退するが故に此の方法を斷念したり。次で梅辻氏の方法に従ひ Saponin 含有粘稠液に MgO を混和して後之を乾燥せんとして空氣浴中に熱する時は軟化し、又 CaCl₂-デシケーター内に長時日放置するも粉碎し得る状態とならず。且之をデシケーターより取り出す時は直に潮解し其目的を達する事を得ず。依て此方法をも亦断念したり。更に松南氏等の方法中 HCl-酸性にて長時間振盪し Saponin を沈澱せしむる方法を試みたれども得らるる Saponin は甚だしく着色し、之を精製すること困難なるを思はしめ且つ多量の試料を處理するには不便なるが故に之を止め、同氏等の別法即ち HCl-酸性にて短時間加温する方法に準據し若干之を改良したる次の方法に據る事とせり。

前記 Saponin 含有シラツプ 1 L (試料 5 kg に相當) を 3 L 入圓底壺に移し水を加へて 2 L となし之に稀鹽酸を加へて HCl の濃度 3% ならしめ溫浴中に没し、攪拌し乍ら 75~80° に 15 分間保つ時はそれまで金屬塩として溶解し居たる Saponin は遊離-Saponin となり白色絮状に析出す。依て之を急冷し大形遠心分離器にて振り上層液を傾瀉し、沈澱には更に水を加へて攪拌し遠心分離を行ふこと 5~6 回に及ぶ時は HCl、糖類、苦味質の大部分を除去することを得べし。此時 Saponin は恰も山芋汁の如き膠状液を形成し稍々褐色を帯び。之に適當の水を加へ膀胱膜に入れ約一週間透析を行ひ、滲出液が着色せざるに至りて内容物を取り出し蒸發濃縮し、酒精に溶解し骨炭にて處理し、溶媒を驅逐して後粘土板に塗布し、デシケーター内に放置して乾燥し、剝脱して粉碎する時は稍々褐色を帶びたる粗製-Saponin を得。收量は實驗の都度多少の高低はあるが脱脂桔梗粉に對し約 1.0% に相當す。Sapogenin を得る目的には該粗製品にて可なれども Saponin 研究の目的には之を更に精製せざるべきからず。即ち 30 g の粗製品を無水酒精に溶解し、骨炭にて脱色し、酒精の大部分を逃がし、5 倍量のエーテルを加ふる時は殆んど脱色せられたる Saponin が豆腐状に凝固す。依て之を集め粘土板上に乾かし、更に數回酒精・エーテル處理を施す時は外觀純白色を呈する製品を得れども未だ灰分を留むるが故にパウリ氏電氣透析器（佐々木林治郎氏改良裝置）に約 2 曇夜間かけて後取出し蒸發・乾涸・粉碎し全く純粹なる Saponin を得たり。

II. Platycodin. の一般性質。

- 1) 純白色無定形の粉末にして Saponin 特有の性質を示す。即ち其粉末を吸入すれば噴嚏を催し、其水溶液は永續性の泡沫を生じ、溶血作用及び魚毒作用を有す。
- 2) 空氣中にて多少の濕氣を吸收すれども特に吸濕性なりとは思はず。

乾燥試料 0.1225 g 風乾狀態 0.1273 g 吸 濕 量 3.918 %

- 3) 100°、減壓にて乾燥し其一定量を完全に燃焼せしに殆ど灰分を含有せず。

供試品 71.389 mg 灰 分 0.070 mg 灰分含量 0.098%

4) 各種溶媒に對する溶解度は次記の如くメタノール、エタノール、アセトン、ピリヂン、温水醋酸、温無水醋酸には溶解すれども水、エーテル、クロロフォルム、ベンゼン、石油エーテル、醋酸エチルには殆ど溶解せず。

溶 媒	溶解度 (%)	溶 媒	溶解度 (%)	摘要
メタノール	30.73	水	0.14	溶解度とは飽和溶液 100 cc 中に含まるゝ溶質の g 数なりとす。
エタノール	34.20	エーテル	0.02	
アセトン	43.60	クロロフォルム	0.02	
ピリヂン	多量に溶け遂に膠状液となる	ベンゼン	0.06	
水 醋 酸	25.70	石油エーテル	0.01	
無 水 醋 酸	26.76	醋酸エチル	0.05	温度 15°

- 5) フエノルフタレンにより微赤色を呈する微アルカリ性の酒精に本品を溶解せしむれば無色となり。又 NaOH 水溶液に溶解し酸を加ふれば再び沈澱す。されば本品は酸性物質なるを知る。
- 6) 本品を稀薄酒精に溶解し攪拌し乍ら熱して酒精を蒸發するか或は水と共に攪拌しつゝ永く熱する時は無色透明なる膠状液を得。之を放冷すれば Gel-化す。
- 7) 温無水醋酸に溶解し、冷却して後濃硫酸を加ふれば兩液の境に紫紅色の環を生じ。振れば全部櫻紅色となる。(リーベルマン氏のステリン反応)
- 8) 濃硫酸に溶かし長時間放置するか又は暫時温むる時は初め黄色を呈し、後血赤色に變ず。
- 9) 本品の酒精性溶液を其儘フェーリング液に加へ煮沸するも赤色沈澱を生ぜざれども、塩酸酸性にて暫時煮沸して後同様に處理すれば、Cu₂O の赤色沈澱を生ず。
- 10) 常法により N. S., P 及びハロゲン元素の検索結果は陰性にして C. H. に對して陽性なり。
- 11) 毛細管中に熱すれば 230~231° にて熔融す。
- 12) 松南氏等は桔梗-Saponin が光學的不活性なりと報告したれども著者が酒精溶液にて常法により比旋光度を測定したる結果は明かに光學的活性なるを認めたり。

No.	溫 度	光 源	管 の 長 さ	濃 度	[a] _D ^{25.5}
1	25.5°	D 線	20cm	2.2304%	+22.50°
2	"	"	"	2.2376	+22.57°
平均		.			+22.54°

文 献

- (1) Kober: Arch. f. experim. Patholog. u. Pharmakol. 1887, 23, 233.
 (2) Greene: Americ. Journ. of Pharm. Vol. 50. 1878, P. 250, 465.