梅 實 成 分 に 關 す る 研 究

瀧 島 康 夫

(農林省農事試験場)

昭和 22 年 3 月 20 日 受 理

On the Chemical Components of Plum Fruit.

by

YASUO TAKIJIMA

(Notional Agricultural Experiment Station)

梅 *Prunus Mume*, Sieb. et Zucc. は東洋の特産で、その果實の藥用効果については本草綱目にも數十種に及び、古來より梅干、梅酒等として賞味されている。併しながら梅實の化學成分に關しては今日に至るまで極めて研究例少なく、僅かに長井氏⁽¹⁾及び井上氏⁽²⁾が枸橼酸及林檎酸を分離したに過ぎない。歐米に於ける Plum (西洋李)は梅に近縁で、この果實よりは Acetaldehyde, 蔞酸, 琥珀酸, 林檎酸及び酒石酸が檢出され、又一般に *Prunus* 屬の果實については Ceryl alcohol, 炭化水素, Quinic acid, Ursolic acid 及び Amygdalin 等共通の成分が報ぜられているので、梅實の成分に關しても以上の如き諸物質の存在が豫想せられた。筆者はかつて東大在學中之が探索を試み未だ精査の域に達しないが、未確認の部分を併せその大要を報告することにした

實 験 の 部

成熟せる梅實 36.2 kg を木槌にて果肉と種核に分ち、更に種核を碎いて種子を採りコッホ蒸氣釜にて蒸氣殺菌後乾燥粉碎して、果肉粉末 831 g 及び種子粉末 464 g を得た。

A 果肉成分 果肉粉末をエーテルにて反覆抽出し抽出部と抽出殘渣とに分ける。

I. エーテル抽出部 濃綠色の抽出液よりエーテルを驅逐し鹼化後 HCl 酸性にすると直ちに暗綠色の固塊が浮上するから、之を濾別し濾液より溶媒を驅逐して黃白色固結物 19.3 g を得、80% 酒精及びアセトンにて加温分別し、易溶部をアセトンより數回にわたり自然蒸發にて晶出せしめて、星芒狀の無色針狀結晶, mp. 139° (0.02 g), 122° (0.12 g), 132° (0.14 g), 133° (0.14 g) を分離した。いずれも Liebermann-Burchard 氏反應は顯著な Sterin の呈色を示し, mp. 133° の結晶は小幡氏⁽³⁾がヤドリギより分離せる Sitosterin mp. 182° と混融して 131.5° を示した。之を常法によりアセチル化し mp. 122~3° の六角板狀結晶の Acetate を得、更に鹼化して mp. 136~7° の結晶を得た。又 Benzonate は mp. 143° の板狀結晶で Sitosterinbenzonate mp. 146.5° と混融して 143° であつた。

試料(mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O(mg)	C (%)	H(%)
2.674	7.995	2.725	81.54	11.40
2.629	7.865	2.740	81.59	11.66
Sitosterin-acetate C ₂₉ H ₅₀ O·CH ₃ CO として			81.34	11.67

次にアセトン難溶部をエーテルにて加温分別し可溶部をアセトンより自然蒸發にて mp. 134~5° (0.18 g), 115~20° (0.23 g) の針狀結晶を得、上と同様の反應を示し、Benzonate は再結して mp. 146.5° に達した。一方エーテル不溶部は Lieb.-Burch. 反應陰性の白色蠟狀固結物を主とし、之を Leys 氏法⁽⁴⁾にてアルコール類と炭化水素とに分ち、可溶部を無水酒精より再結して雲母光澤の針狀結晶, mp. 74~5° (0.03 g) を得、小幡氏⁽⁵⁾がヤドリギより分離せる Ceryl alcohol C₂₆H₅₄O mp. 75° と混融して融點降下せず、又この不溶部をアセトンより再結して得た絹絲光澤の偏菱形微結晶, mp. 65.5° (0.27 g) は無水醋酸より再結を繰返すも融點變化せず

(1) 長井：藥學, 106, 789 (明 23)

(2) 井上：工化, 3, 540 (明 33)

(3) 小幡：農化, 17, 229 (1941)

(4) A. LEYS: J. Pharm. Chem., 8, 1 (1925)

分析値と併し $C_{30}H_{62}$ を主とする炭化水素と推察される。

試料(mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O(mg)	C (%)	H (%)
2.639	8.255	3.540	85.31	15.01
2.646	8.290	3.545	85.45	14.99
Triacotane $C_{30}H_{62}$ として			85.20	15.26

次に最初に分離せる暗緑色の固塊は之を水蒸気蒸溜すると mp. 58° を示す白色蠟状物質を溜出し、このアセチル化物は mp. 51~2° であつたが未だ成分は判明しない。残渣を酒精より自然蒸發せしめて無色長針状結晶 1.5 g を得た。之を含水酒精より反覆再結して mp. 295~6° に達し、Lieb.-Burc. 反應は鮮紅色で小幡氏⁽⁵⁾がヤドリギより分離せる Oleanolic acid, mp 295° と混融して融點は降下しないが、分析値は未だ一致していない。

再結	試料(mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O(mg)	C (%)	H (%)
第 3 回	1.394	3.689	1.285	72.17	10.31
第 4 回	0.954	2.645	1.026	75.62	12.03
Oleanolic acid C ₃₀ H ₄₈ O ₃ ・H ₂ O として				75.91	10.61

II. エーテル抽出残渣 梅實はその酸性の強い點を特徴とする。筆者が小石川植物園の梅につき果汁の酸度を測定した結果は表示の如く成熟につれ上昇し、果物中でレモンに次いでいる。

梅 實 の 成 育 期 に よ る 變 化

測 定 日	12. V	22. V	2. VI	12. VI
内 果 皮 の 硬 化 度	軟	硬	硬	硬
果 實 1 個 平 均 重 (g)	4.0	9.5	14.6	16.7
果 汁 全 酸 度 H mg/100 cc	48.2	48.0	62.7	69.6
同 pH	3.2	3.3	2.7	2.7
種 子 中 の 青 酸	(-)	(+)	(++)	(+++)

(小石川植物園 1943)

従つて従來の研究よりも種々の有機酸の存在が豫想せられたが、筆者の實驗では極めて不十分な結果となつた。

先づ残渣を HCl 酸性の水にて抽出せる液より酢酸鉛による沈澱を集め、脱鉛後濃縮液を酸性にてエーテル抽出した。抽出部を水蒸気蒸溜に附すと蠟状の黄白色物質を溜出する。之をエーテルに分取すると橙色油状物で、*p*-Bromphenacylbromide と反應して mp. 86° の化合物を得たが成分は不明である。

次に蒸溜残渣を再びエーテル抽出して白色微結晶, mp. 182~4° (0.12 g) を分離、これは中性溶液で $FeCl_3$ 液より赤褐色沈澱を生じ、琥珀酸 $C_4H_6O_4$ と混融確認した。又エーテル抽出残渣より鉛鹽及びカルシウム鹽として分別し、更にエーテル浸出により、Vanilin 反應及び Stahre 氏反應顯著な無色稜柱状結晶 (0.26 g) を得、温水より再結して 153° で融け 170° より揮散する結晶を分離した。枸橼酸 $C_6H_7O_7$ と混融確認した。以上の外 Resorcin- H_2SO_4 反應による林檎酸及び酒石酸の檢出は陽性であつたが、その結晶を得るに至らなかつた。

B. 種子成分 梅種子は古くより有毒として忌避されて來た事實及び種子の水蒸気溜出液が杏仁水と略々同量の青酸を含むこと⁽⁶⁾から Amygdalin の存在は疑う餘地がない。L. Guignard 氏法によりエムルシン分解による青酸を檢出すると上表の如く種核の硬化する頃から漸次生成され成熟時まで上昇している。所謂青梅期には既に相當量の青酸が含有されているわけである。

先づ種子粉末 450 g をベンゾールにて反覆抽出して橙色油 116.5 g (酸價 54.2, 鹼化價 134.6) を得。残渣を小幡氏⁽⁷⁾が枇杷種子を處理した法と全く同様にして絹絲光澤の板状結晶 mp. 204~12° (7.95 g) を得た。この物質は濃 H_2SO_4 により桃色から濃紅色に變り、ネessler 試薬に放置するときは橙色沈澱を生ずる。アセチル化して微針状結晶 Heptacetyl 誘導體 mp. 169° を得、それぞれ混融及び分析により Amygdalin なることを確認した。

(5) 小幡：農化，17，225 (1941)

(6) 赤井：藥學，226，1201 (明 33)

(7) 小幡：農化，10，1224 (1934)

試料(mg)	N ₂ (cc)	P (mm)	t° (C)	N (%)
4.776	0.125	765	16	3.11
4.885	0.136	765	16	3.31
Amygdalin C ₂₀ H ₂₇ O ₁₁ N として				3.06
試料(mg)	N ₂ (cc)	P (mm)	t° (C)	N (%)
7.275	0.134	768	15	2.21
7.254	0.135	769	14	2.24
6.928	0.131	766	14	2.32
Heptacetyl-amygdalin C ₂₀ H ₂₀ O ₁₁ N·7 CH ₃ ·CO として				1.86

Rast 法

要 約

試料(g)	N/10 NaOH(cc)	CH ₃ COOH (%)	梅實成分を検索し、結晶として分離し得た成分を列挙すれば次の如くである。
0.2013	17.92	53.45	果肉=琥珀酸, 枸橼酸, 炭化水素, Sitosterin, Ceryl alcohol 様物質及 Oleanolic acid 様物質。 種子 = Amygdalin
0.2012	17.46	52.14	
Heptacetyl-amygdalin として		55.92	

終りに臨み御懇篤なる御指導を賜つた東大薮田貞治郎先生, 住木諭介先生, 田村悌一氏, 玉利勤治郎氏, 混融及び微量分析に御便宜を與えられた理研櫻井芳人氏, 北大小幡彌太郎氏, 東大志村憲助氏に厚く感謝の意を表する。

Summary

Succinic acid, citric acid, siosterin, hydrocarbon, and substances like cerylalcohol and oleanolic acid were isolated from the flesh japanese plum fruit (*Prunus Mume*, SIEB. et ZUCC.), and amygdalin from the seed.

特殊作物の生化学的研究

(第1報) 薄荷草と酸化還元電壓

中 村 幸 彦, 下 村 得 治

(北海道大學農学部農藝化学教室)

昭和23年9月8日受理

Biochemical Study of Special Crops.

Part I. Mint plant and redoxpotential.

by

Y. NAKAMURA and T. SHIMOMURA

(Department of Agricultural Chemistry, Fac. of Agric., Hokkaido University)

植物體中の精油特にメントール, メントンの生成に關しては各種の説⁽¹⁾が提出されているが未だに定説を見ない。而して薄荷精油は周知の如くメントール, メントンを主成分とするものであるが, この両者は相互に酸化還元關係にあり, 若し之等生成の間に何等かの關係がありとすればそれは酸化還元的に行はれる事が豫想せられ, 而もその間には各種酵素特にエステラーゼ, 脱水素酵素等の關與することが豫想される。著者等は薄荷草赤圓種に對して種々の試験測定を行つたが, その油分收率は次の如くである。

採取月日	6月18日	29日	7月8日	18日	23日	8月8日	18日	28日	9月8日
油分 (%)	0.05	—	0.11	0.17	0.19	0.21	0.26	0.28	—

この油分含量に飛躍的關係のある事は三宅氏等⁽²⁾の研究と相似て居り, この所謂階段狀的增加と後述の電壓