・dione (3.5) は非常に強力である。

終りに臨み御懇篤なる御援助を賜った佐々木西二教授に厚く感謝の意を表する。本研究費の一部は文部省科学研究費によるものである。(本報告は昭和 25 年 6 月 24 日, 日本農芸化学会北海道支部例会に於て報告した)

- (1) KIRNER, W.R. : *J. Am. Soc.*, 50, 2446 (1928) : 51, 3409 (1929).
- (2) LAWSON, W.E., and REID, E.E. : *J. Am. Soc.*, 47, 2821 (1925).
- (3) KLING, A. : *Bull. Acad. Med.*, 116, 465 (1936) : 117, 735 (1937).
- (4) BACQ, Z.M. : *Compt. rend. soc. biol.*, 133, 696 (1940) ; *Experientia* 2, 349, 385 (1946).
DESREUX, V. : *Bull. soc. chin. biol.*, 23, 493 (1946).
- (5) HIRADE, J., and NINOMIYA, A. : *J. Biochem.*, 37, 19 (1950).
- (6) BARRON, E. S. G., and KALNITSKY, G. : *cit. Suppl. to J. Pharmacol. exp. Thér.*, 37, 119 (1946).
- (7) THOMPSON. : *J. Physiol.*, 105, 370 (1947).
- (8) GEIGER, W.B., and CONN, J.E. : *J. Am. Chem. Soc.* 67, 112 (1945).
- (9) COOPER, E.A. : *Biochem. J.*, 7, 186 (1913) : 22, 317 (1928).
- (10) GEIGER, W.B. : *Arch. Biochem.*, 11, 23 (1946).
- (11) 林 : 薬学, 4, 60 (1950).
- (12) BONRATH, W. : *D.R.P.* 534597 (1931).
- (13) 宇都野 : 応菌, 1, 2 (1946).

Summary

The antibiotic activities of 2,4,4,6,6-pentachlorocyclohexene (1) dione (3,5) (PeM) and seven of its related compounds were tested, and the antibiotically active radicals in the constitutions of these compounds were traced. PeM had a strong antibiotic activity against the following microorganisms : *Aspergillus glaucus* at dil. 1 : 300,000, *Penicillium roqueforti* at dil. 1 : 300,000, *Mycoderma* sp. at dil. 1 : 100,000, *Saccharomyces cerevisiae* at dil. 1 : 100,000, *Escherichia coli* at dil. 1 : 100,000, and *Bacillus subtilis* at dil. 1 : 100,000 *in vitro*.

From the results obtained, it may be said that not only chlorine atoms but also carbonyl groups of PeM were responsible for antibiotic activities.

サワフタギ油脂に就て*

小原哲二郎, 北村 光雄 (東京教育大学農学部農業化学科)

昭和 26 年 8 月 31 日 受理

Studies on Sawafutagi (*Symplocos cratagoides*) Oil

by Tetsujiro OBARA and Mitsuo KITAMURA (Dept. of Agricultural Chemistry,
Tokyo Education Univ.)

緒 言

サワフタギはひのき科 (*Symplocaceae*) に属し, 学名を *Symplocos cratagoides* といい, 我国の山地に自生する落葉灌木である。5 月枝上に新葉と共に花穂をなし, 多数の白色五裂細花をつけ果実は球形, 董色である。該種子は約 27% の油脂を含有し, 新潟県山間部の人々はこれより油を採り, 頭髮油として用いるところがあると云われる。搾油した油は苦味を有し食用として使用されなかつた。この油についての文献は不幸にしてなく, この油を精製すれば苦味もなく淡黄色を呈し, 食用に供し得ることを知った。著者等はその性状並に油脂を構成する脂肪酸の検索を行つたので茲にその結果を報告する次第である。

実 験 の 部

1. 供試材料 実験に使用したサワフタギ油は新潟県魚沼郡六日町農工公社に於て搾油したもので, 黒味を帯びた淡黄色の油にして苦味を有するものである。この油を 100° に加熱し攪拌しながら 5% の酸性白土を加え 30 分間処理したる後吸引濾過し, 更に酸性白土 5% を加えて同様に処理し精製した。淡黄色の透明な苦味のな

* 本研究は昭和 26 年 5 月 3 日日本農学大会日本農芸化学会講演会に報告したものである。

Table 1. Properties of the Oil of
Symplocos cratagoides.

Specific gravity (d_{4}^{25})	0.9172
Specific viscosity*	61.70.
Refractive Index (n_D^{20})	1.4673
Acid Value	5.35
Saponification Value	195.01
Iodine Value	104.07
Hehner Value	92.58
Reichert-Meißl Value	0.46
Polenske Value	0.25
Unsaponifiable matter (%)	1.40

3. 固体酸及び液体酸の分離 混合脂肪酸 178 g をとり TWITCHELL 氏鉛塩酒精法により $15 \pm 1^\circ$ に於て固体酸及び液体酸に分離した。その収量並に性状は次の如くである。

Table 3. Yield and Properties of the Solid and Liquid Fatty Acids.

Fatty acids	Yield (%)	mp. (°C)	Iod. Val	Neut. Val	Mean molec. Wt.
Solid acids	12.8	55~57	0.61	215.31	260.59
Liquid acids	84.6	—	119.40	198.68	282.40

4. 固体脂肪酸の検索 TWITCHELL 法により分離した固体脂肪酸は mp. $55 \sim 57^\circ$ で、平均分子量 260.59 の白色の結晶にして、その性質から見ればパルミチン酸とステアリン酸との混合物より或るものゝ如くである。依つて更にこれを検索するため、その固体酸を約 2% の濃硫酸を含む無水メタノール 5 倍量と共に煮沸しメチルエステルとした。このメチルエステル 16.5 g をとり 3 mm Hg の減圧で分溜し次の 5 区分に分けた。

Table 4. Properties of the Distillate Fractions of Methyl esters. (Pressure 3 mm Hg)

Fractions	bp. (°C)	Oil bath T. (°C)	Yield (%)	mp. (°C)	Sapon. Value
1	~150	~173	16.9	27~28	211.43
2	150~155	173~176	10.9	27~28	208.16
3	155~156.5	176~179	20.6	26.5~27.5	204.34
4	156.5~157	179~180	32.7	26~27	204.12
5 (Residue)	—	—	15.2	23~24	204.61

各溜分にやや過剰の酒精加量を加えて 2 時間温浴上で加熱して鹼化し、これに約 2 倍の水を加えて稀釈しエーテルを用いて未鹼化脂肪酸を除く。石鹼液は硫酸を加えて酸性となし、こゝに生ずる脂肪酸をエーテルにて浸出したる後水洗し、脱水し、溶媒を除き脂肪酸を得た。斯くして得た各溜分の脂肪酸について検索を行つた。

溜分 1 この溜分より得た脂肪酸は mp. $60 \sim 61^\circ$ 、中和価 218.65、平均分子量 256.61 である。この脂肪酸 1.5 g をとり 90%, 80%, 70% 酒精より分別結晶した結果は次の通りである

第 1 結晶、第 2 結晶は殆んど純粋に近いパルミチン酸にして、これを 90% 酒精より 3 回再結し mp. $61.5 \sim 62.5^\circ$ 、中和価 218.40、分子量 256.91 の結晶を得た。純パルミチン酸 (mp. $61 \sim 62^\circ$ 、分子量 256.5) と混融するも融点降下せず、パルミチン酸なること明かである。

第 3、第 4 結晶は何れもパルミチン酸なること明かにして、母液より濃縮して得た脂肪酸は mp. $56 \sim 57^\circ$ にしてパルミチン酸以下の脂肪酸は存在しない。

溜分 2 該溜分の脂肪酸は mp. $59 \sim 61^\circ$ 、中和価 217.09、平均分子量 258.45 にして、溜分 (1) と同様酒精より分別結晶を行い右の 4 区分に分けた。

第 2 結晶を再三再結し mp. $61 \sim 62^\circ$ 、中和価 218.33、分子量 256.95 の結晶を得た。純パルミチン酸 (mp. $61 \sim 62^\circ$ 、分子量 256.5) と混融したるも融点降下せずパルミチン酸である。従つてこの溜分は殆んどパルミチン

い油を得た。その性状は第 1 表の通りである。

2. 油脂の鹼化 油脂 200 g をとり KOH 80 g と 96% アルコール 1,200 cc を加え、3 時間加熱し鹼化して、混合脂肪酸 180 g (80%) 及び不鹼化物 2.8 g (1.4%) を得た。混合脂肪酸の性状は第 2 表の通りである。

Table 2. Properties of the Mixed Fatty Acids.

mp. (°C)	25~29
Iodine Value	104.24
Neutralisation Value	201.80
Mean Molecular Weight.	278.03

Table 5. Results of Fractional Crystallization of Fatty Acids by Ethyl Alcohol.

Crystals	Yield(g)	mp. (°C)	Neut. Val.	Mean mol. wt.
1st	0.55	61~62	218.91	256.30
2nd	0.42	61~62	218.34	256.93
3rd	0.23	59~60	218.80	256.43
4th	0.16	59~60	219.02	256.18
from mother liquid	0.04	56~57	—	—
$C_{18}H_{32}O_2$		62.5	218.92	256.25

Table 6. Results of Fractional Crystallization of Fatty Acids by Ethyl Alcohol.

Crystals	Yield(g)	mp. (°C)	Neut. Val.	Mean mol. wt.
1 st	0.41	59.5~60.5	218.52	256.85
2 nd	0.26	59~60	218.39	256.92
3 rd	0.23	59~60	218.91	256.30
4 th	0.12	59~60	218.51	256.87

酸である。

溜分 3. この溜分より得た脂肪酸は mp. 58~60°, 中和価 217.01, 平均分子量 258.55 である。この脂肪酸

Table 7. Results of Fractional Crystallization of Fatty Acids by Ethyl Alcohol.

Crystals	Yield (g)	mp. (°C)	Neut. Val.	Mean mol. wt.
1 st	0.42	60~61	217.71	257.85
2 nd	0.85	60~61	219.01	256.19
3 rd	0.65	59~60	218.62	256.64
4 th	0.54	58~59	219.02	256.15
5 th	0.16	57~58	219.10	256.07

Table 8. Results of the Fractional Crystallization of Fatty Acids by Ethyl Alcohol.

Crystals	Yield (g)	mp. (°C)	Neut. Val.	Mean mol. wt.
1 st	0.65	59.5~60.5	217.40	258.08
2 nd	1.20	58.5~59.5	217.70	257.87
3 rd	1.10	58.5~69.5	218.35	256.90
4 th	0.58	58~59	218.81	256.41
5 th	0.25	57~58	219.00	256.20

Table 9. Results of Fractional Crystallization of Fatty Acids by Ethyl Alcohol.

Crystals	Yield (g)	mp. (°C)	Neut. Val.	Mean mol. wt.
1 st	0.32	52~53	200.50	279.84
2 nd	0.30	53~54	208.58	268.99
3 rd	0.65	54~55	214.43	261.66
4 th	0.36	54~55	215.13	260.81

第 1 結晶を数回再結し mp. 60~61° の結晶を得た。この結晶の中和価 199.11, 平均分子量 281.79 にして、これ以上は試料少量にして精査出来なかつたが、パルミチン酸とステアリン酸との混合物と思われる。この残留区分はパルミチン酸とステアリン酸の混合物よりなるとと思われる。

以上各溜分について固体脂肪酸を検索し、大部分がパルミチン酸にして少量のステアリン酸と思われる脂肪酸よりなり、ミリスチン酸は存在しない。

5. 液体脂肪酸の検索 TWITCHELL 法により分離した液体脂肪酸は沃素価 119.40, 平均分子量 282.40 にして、リノール酸、オレイン酸の混合物と想像されるが、酸化法と臭化法により更にその組成を検索した。

[A] 酸化試験：液体混合脂肪酸 15.89 g をとり HAZURA 氏法により酸化を行つた。即ち比重 1.27 の KOH 溶液にて中和し蒸溜水 900 cc に溶解し 0° に冷却し、攪拌しながら約 2 時間に亘り 1.5% KMnO₄ 溶液 900 cc を滴下した後、20 時間 0° に保ち SO₂ ガスを通じ黒褐色の滴俺泥を溶解すれば、多量の白色の沈澱を生ず 依つて沈澱を吸引濾過し、水にて洗滌し、白色沈澱部と水溶部とに分けた。

(1) 水に可溶部：10% KOH 溶液にて中和し、1/10 容量にまで減圧にて濃縮析出する硫酸加里及びその他の物質を濾別し、更に 1/14 容量まで濃縮して硫酸酸性としたるに多量の白色の沈澱を得た。この沈澱を Soxhlet 浸出器に入れ、エーテルで抽出したるに悉く溶解した。依つてリヌシン酸の存在は認められない。

(2) 水に不溶部：白色の沈澱にして乾燥した後 Soxhlet 浸出器を用い石油エーテルにて 4 日間抽出し、未酸化酸を除去した後エーテルにて 78 時間抽出を行い、エーテル可溶部と不溶部とに分けた。

エーテル可溶部は mp. 101~102° の淡黄白色の結晶にして収量は 2.7 g である。この結晶を 80% 酒精より

Analysis

Subst. (g)	N/10-KOH(cc)	Neut. Val.	Mean mol. wt.
0.1624	5.13	177.21	316.55
0.1262	3.99	177.39	315.68
C ₁₈ H ₃₄ O ₂ (OH) ₂		177.3	316.3

2.7 g をとり 90%, 80%, 70%, 60%, 40% 酒精にて順次再結し 5 区分に分けた (Table 7)。

第 3 結晶を再三再結し mp. 65.1~62.5° の結晶を得た。この結晶の中和価 218.80, 平均分子量 256.43 にして純パルミチン酸 (mp. 61~62°, 分子量 256.5) と混融するも融点降下せず、パルミチン酸である。この溜分も大部分がパルミチン酸よりなる。

溜分 4 この脂肪酸は mp. 58~60°, 中和価 216.76, 平均分子量 258.85 にして、脂肪酸 4.3 g をとり溜分 (3) と同様酒精より再結し左の 5 区分に分けた (Table 8)。

第 4 結晶を再三再結し mp. 61~62°, 中和価 218.6, 分子量 256.88 の結晶を得た。純パルミチン酸と混融するも融点降下せず、依つてパルミチン酸である。この溜分も又大部分がパルミチン酸である。

残留分 この脂肪酸は mp. 52~53°, 中和価 208.58, 平均分子量 269.00 にして淡黄色に着色し、骨炭で処理したるも完全に脱色できなかつた。この脂肪酸 1.8 g をとり、前と同様酒精より順次再結し左の 4 区分に分けた (Table 9)。

再結を繰返し、mp. 131~132° の白色の光沢を有する針状結晶を得た。純二酸化ステアリン酸 (mp. 131~132° 分子量 316.41) と混融するも融点降下せず、その中和価、平均分子量は左の通りである。即ちデオキシステアリン酸に一致する。

エーテル不溶部は mp. 132~134° にして収量は 8.3 g である。これを 30% 酒精より再結し mp. 133~135° の光沢ある結晶を得た。融点より見て未だ多量の二酸化ステアリン酸の混在することが考えられたので、更に Soxhlet 浸出器を用い、8 日間エーテル抽出し、二酸化ステアリン酸を除き、mp. 156~163° のエーテル不溶部を得た。この結晶 1.8 g とり 800 cc. の熱湯にて熱時吸引濾過し、熱水に不溶なる結晶を更に 500 cc の熱湯に前と同様処理して、熱湯易溶部と熱湯難溶部とに分けた。熱湯難溶部は 98% 酒精より数回再結し mp. 173° に一定した。その中和価及び分子量は次の通りである。尚純サチビン酸 (mp. 173°, 分子量 348.42) と混融する

Analysis

Subst. (g)	N/10-KOH	Neut. Val.	Mean mol. wt.
0.1065	3.06	161.21	348.66
0.1566	4.49	160.87	348.77
$C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$		161.28	348.30

も融点降下せず

即ちサチビン酸と一致しテトラオキシステアリン酸なることを確認した。

熱湯易溶部は冷却後濾過して mp. 155~156° の結晶 1.0 g を得た。これを前と同様 800 cc の熱湯

に処理し、易溶部 mp. 156~157° の結晶 0.7 g を得た。この結晶の中和価は 160.82, 平均分子量 348.88 にして四酸化ステアリン酸である。

[B] 臭化試験：液体脂肪酸 10.24 g を 10 倍量の無水エーテルに溶解し、-10~-7° に冷却し攪拌しながら 2 時間に亘り臭素を滴下して真紅色に至らしめ、更に -4° に 12 時間放置したるに少量の白色の沈澱を生ず。これを吸引濾過し -5° のエーテルで洗滌し mp. 175~176° の沈澱 0.04 g を得た。この沈澱をアセトンより再三再結し mp. 183~184°, 0.012 g を得た。純六臭化ステアリン酸 (mp. 183~184°, 臭素含量 63.26) と混融するも融点降下せず。試料少量にして臭素を定量しなかつたが融点及び混融の結果から六臭化ステアリン酸であることは確かである。

次にエーテル溶液はチオ硫酸曹達溶液で過剰の臭素を除去し、水洗、脱水し減圧にてエーテルを溜去し乾燥して臭化物を得た。これに約 5 倍量の石油エーテル (bp. > 60°) を加えて溶解し、1 夜放置したるに多量の結晶を生じた。これを濾別し結晶と母液に分つた。

結晶部。mp. 107~109° にして収量は 4.20 g である。これを石油エーテルで再結し更に 95% 酒精より数回再結を繰返し、mp. 113~114° の結晶を得た。純四臭化ステアリン酸 (mp. 114°, 臭素含量 53.41) と混融したるも融点降下せず、臭素含量は四臭化ステアリン酸に一致する。

母液部。橙黄色の液体にして溶媒約 1/2 容まで減圧濃縮し 0° に 2 週間放置したるに 0.60 g の白色の結晶を得た。更に 1 週間放置したるに 0.5 g の結晶を得た。mp. 109~110°, 108~109° にして石油エーテル可溶部に混在した四臭化ステアリン酸と考えられる。この結晶を濾別した母液は粘稠な黄褐色の液体にして収量は 10.62 g で、その臭素含量は次の如くである。

Analysis

Subst (g)	AgBr(g)	Br (%)
0.1366	0.1178	36.73
0.1505	0.1285	36.37
$C_{18}H_{32}O_2Br_2$		36.18

Analysis

Subst. (g)	AgBr(g)	Br (%)
0.0615	0.0778	53.89
0.0538	0.0679	53.76
$C_{18}H_{32}O_2Br_4$		53.33

即ち該物質は臭素含量より見て純粋に近い臭化ステアリン酸と認める。臭素含量 0.55% 高いがこれは未だ分離されない四臭化ステアリン酸によるものと考えられる。

総 括

- (1) サワフタギ油について実験を行つた。
 - (2) サワフタギ種子は約 27% の脂肪を含有し、鹼化価 195, 沃素価に 104 して不乾性油に近い半乾性油に属し、1.4% の不鹼化物を含有する。
 - (3) 混合脂肪酸は固体酸 12.8%, 液体酸 84.0% よりなる。
 - (4) 固体脂肪酸の大部分がパルミチン酸 (85%) にして少量のステアリン酸と思われる脂肪酸とよりなる。
 - (5) 液体脂肪酸はオレイン酸約 65%, リノール酸約 22%, 少量のリノレニン酸よりなる。
- 要するにサワフタギ油はオレイン酸を主体とし、リノール酸, パルミチン酸, ステアリン酸及び少量のリノレニン酸よりなるグリセリドである。

終りに本研究は食糧庁油脂課の援助により行いたるものにして深く謝意を表す。

Summary

We have studied on the fatty oil of sawafutagi (*Symplocos crataegoides*) and obtained the following results ;

1. The sawafutagi seeds contain about 27% oil, which is a semi-drying oil approaching to the non-drying oil group (iodine value 104) with 1.4% unsaponifiable matter.
2. The mixed fatty acids consist of about 12.8% solid acids and about 84.0% liquid acids.
3. The solid fatty acids consist of about 85% palmitic and a small quantity of an acid which is supposed to be stearic.
4. Liquid fatty acids consist of about 65% oleic, about 22% linoleic and a small quantity of an acid which is supposed to be linolenic.

In short, the sawafutagi oil consists of glycerides containing chiefly oleic acid, and some linoleic, palmitic, and stearic acids with a small quantity of linolenic acid.

マロングラッセに発生する *Aspergillus* 属に就て

飯 塚 広 (東京大学農学部農芸化学科)

昭和 26 年 9 月 8 日 受理

On the *Aspergilli* of the Marron Glacés

By Hiroshi IZUKA (Dept. Agr. Chem., Univ. of Tokyo)

罐詰マロングラッセにかびが発生して製品を著しく損うことがある⁽¹⁾ので此の原因となる微生物の検索及びその菌学的特性を検討し、併せてその発生防止法を試みた*。

I. 菌 株 の 分 離

マロングラッセは糖濃度の高い食品であるから分離用培地としては麵汁寒天、CZAPEK 寒天の他に、之等の蔗糖濃度を 30% とした寒天培地を使用し、25°、30° 及び 37° で分離培養した。その結果通常の麵汁寒天及び CZAPEK 寒天からは *Penicillium* sp. (A), *Aspergillus oryzae* (B), *Endomyces* sp. (C) 各 1 株づつを得、蔗糖 30% 培地では培養 4~5 日後になつて *Asp. glaucus* 群の菌株 (H-D) が多数急速に生育をはじめた。次に之等の純粋分離菌株がマロングラッセを変質せしめたものであるか、或は単に孢子其の他の形式で表面に附着していたものであるかを確かめる為、マロングラッセに接種し 30° 及び室温 (20° 前後) に 1 カ月保つたが、上記 H-D 菌株以外は全く生育せず、従つて今回のマロングラッセに発生した微生物の主体はこの H-D 菌株と考えられる。以下本菌について実験を進めた。

II. 分離菌の形態及び検索

1. 培養所見 寒天斜面培養 Bllg. 10° 麵汁の 3% 寒天培地で 25° 及び 30° で培養すれば 25° の方が生育は早いがいずれも良好ではない。25° では培養 4 日後に集落は斜面の上部のみを占め、perithecia を密生し、Apricott Yellow IV を呈する (以下色調の記載はすべて R. RIDGWAY : Color Standards and Color Nomenclature (1912) による)。8 日後にも斜面の下半分には生育がみられず、上半部は Orange III で上端部に気菌糸を生じ、この上に Light Cendre Green VI の conidial heads を少数点在する。30 日後には全斜面に生育する。培養 30° では 8 日後までは斜面の上端に気菌糸と conidial heads を生ずるのみで、30 日後には 25° と同様の外見となる。

液体培養 本菌は高い滲透圧を有する培地にも充分な生育を示し、又培養温度も 30° 以下が適当と考えられるので麵汁を加えた PFEFFER 培地の蔗糖濃度を 10, 30, 50%, 培養温度を 20°, 25° として各条件における形態を観察した。培養所見は省略し、結果はいずれも 25° の方が 20° よりはるかに生育良好で、糖濃度は 50% が最もよく、10% では培養 14 日後でも菌蓋は液面の 1/3~1/5 を被うに止まる。

巨大集落 菌株の検索上、次の 3 種の寒天培地で 25° 培養の所見を記す。

* 本研究は 1949 年に行つたものである。