存在を明らかにし, その他飽和脂肪酸としてはミリスチン酸, アラキジン酸, 不飽和脂肪酸としては抹香酸, リノレン酸の存在することを推定し, 且つこれらの定量的考察を試みた.

試料採取に当り御援助下さった北海道余市町 阿部寅四郎氏に厚く謝意を表す.

又本研究は文部省科学助成補助金を受けたものである.

(1) 萩野 日水誌, 15, 293 (1949).	(5) C. LEVINE and E. CHARGAFF: <i>J. Biol. Chem.</i> , 192, 465 (1951).
(2) 五十嵐, 座間, 片田 農化, 29, 454(1955).	(6) E. KLENK, H. DEBUCH and H. DANN: <i>Z. Physiol. Chem.</i> , 92, 241 (1953).
(3) 五十嵐, 座間 農化, 29, (1955).	
(4) M. C. PANGBRN: <i>J. Biol. Chem.</i> , 188, 471 (1951).	

Summary

Crude lecithins were extracted with 95% alcohol from the pollak brain.

The cadmium chloride procedure was adopted for purification of the lecithins.

The characteristics of these lecithins found were as follows:

P 3.69%, N 1.63%, N:P=1:1.002, Choline 13.43%, N:Choline=1:0.96,
Iodine value 92.6

From the hydrolysate of lecithins, glycerophosphoric acid and fatty acids were obtained. These fatty acids were fractionated into solid and liquid fractions according to TWITCHELL's method, the latter fraction being further separated into both low and high unsaturated fractions by the Li-salts-acetone method. Each fraction was analysed by fractional distillation of its methyl esters (Tables 2, 3, 4).

These lecithins contained the following acids:

Myristic 4.3%, palmitic 19.5%, stearic 9.9%, arachidic trace, $C_{14}H_{28}O_2$ 1.6%,

Zoomaric 10.0%, oleic 32.9%, linolenic 0.4%, $C_{20}H_{32}O_2$ 6.9% and $C_{22}H_{34}O_2$ 14.0%.

From these results, it can safely be stated that there are differences between the fatty acid composition of pollack brain lecithins and that of other animals.

アメリカスズカケノキのトリテルペン酸について

柳 下 一 愛, 伊 勢 田 駿 (熊本女子大学化学教室)

昭和 30 年 8 月 24 日 受 理

On the Triterpenic Acid of *Platanus occidentalis* LINN.

By Kazuyoshi YAGISHITA and Syun ISFDA

(Department of Chemistry, Kumamoto Women's University)

1948 年 BRUCKNER 等⁽¹⁾は, *Platanus acerifolia** の樹皮からトリテルペノイド ベツリン酸を分離し, 従来 *Platanus* の成分として報告されていた platanolic acid⁽²⁾, platanin⁽³⁾, platanol⁽⁴⁾ はいずれも不純なベツリン酸であろうとした. 次で PACHÉCO, MENTZER 等⁽⁵⁾は, *P. vulgaris** の材中に同じくベツリン酸の存在を認めている.

先に, 著者等⁽⁶⁾は柿蒂のトリテルペン酸成分が, オレアノール酸, ウルソール酸, 及びベツリン酸からなる事を報告したが, これはベツリン酸が他のトリテルペン酸と共存している最初の例である** この研究で, 比較の為, ベツリン酸を他の材料から得たいと考え, 上記例から推定して, 最近我国で街路樹に用いられている同属別種のアメリカスズカケノキ *Platanus occidentalis* LINN. について検討した所, 予想通り樹皮, 材共にベツリン酸を含むことを認めたので報告する.

* *P. acerifolia* は *P. occidentalis* の変種, *P. vulgaris* は *P. orientalis* の「シノーム」と考えられている. (九大理学部細川隆英教授の御教示を感謝する)

** その後 C. DJERASSI, et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1200 (1955). が, サボテン科の *Lemaireocereus stellatus* 含有のトリテルペンが oleanolic acid と betulinic acid の混合物である事を認め, betulinic acid が分離され難いため見逃されている場合があると予想している事を知った.

従来我国で、ベツリン酸を含む植物として報告されているのは、上記柿蒂を除き、酸棗仁⁽⁷⁾、カユプテ⁽⁸⁾、マキバブラシノキ⁽⁹⁾等であるが、これらは現在入手困難か又は分離困難であるが、アメリカスズカケノキの樹皮並に材のトリテルペン酸（樹皮：1.72%，材：0.44%）は全部、ベツリン酸で、精製も割合容易な点でベツリン酸の材料として極めて意義あるものと考えらる。

（本研究の要旨は、昭和 30 年 5 月 21 日、日本農芸化学会西日本支部総会に於て口演した）

実 験 の 部

抽出、分離（以下 m. p. は補正值）：2 年生のアメリカスズカケノキ 7 本（昭和 29 年 11 月採取）から 2.8 kg の生樹皮を採り、風乾、細粉して 1.83 kg の材料が得られた。これを熱エタノールで 80 時間連続抽出して Fig. 1 の如く処理した。即ち、エタノール・エキスは「シソ」に似た臭があり、これは水蒸気蒸溜で溜出して来たが微量で未だ研究に至らなかった。不揮発性で、水に不溶の部分は 10% NaOH で可溶性部分を除き（可溶性部は、塩酸酸性でエーテルに転溶し、NaHCO₃、Na₂CO₃、NaOH の各 5% 水溶液で順に抽出、抽出液は直ちに酸性にしてエーテルで抽出して、収量はそれぞれ 0.01%、0.02%、0.02%。エーテル溶液として残る中性部分は 0.08%。研究中）、5% エタノール性塩酸と 2 時間煮沸、溶媒を溜去後、熱水で洗い、乾燥細粉し、エーテルで連続抽出（SOXHLET 抽出器使用）を行い、暗褐色の不溶部 7.0 g（0.38%）を除く。エーテル溶液は 10% KOH 水溶液で新しい中間層を生じなくなるまで振り、中間層のカリ塩 34.0 g（1.83%）を集める。エーテル溶液として残る中性部分は 13.0 g（0.76%）。カリ塩は塩酸酸性で多量のエーテルと振つてエーテルに転溶させ、これを再びカリ塩となし、同様の操作を 3 回繰返して、最後に、トリテルペン酸を含むエーテル溶液を水洗、脱水して溶媒を溜去して得られる残渣は 31.5 g（1.72%）（A）。これは全部がベツリン酸であつた。又、エーテル溶液として残る中性部は、その儘では結晶し難いので、5% エタノール性 KOH で、3 時間処理し溶媒を溜去後、水を注ぎエーテルで抽出し、エーテル溶液は水洗、乾燥後、溶媒を溜去して黄褐色鉛状体 8.8 g（0.48%）（B）を得た。これをアセトンに溶解して氷室に放置して塊状結晶粒を得る。水層は直ちに酸性にしてエーテルで抽出、抽出液から溶媒を溜去して脂肪酸と思われるもの 3.2 g（0.17%）（C）。

Betulinic acid. :
上記のようにして得た triterpenic acid 31.5 g (A) の中、10 g を 150 倍量の純エタノールに溶解し、徐々に冷却すれば美麗な「フサ」状の結晶析出。これを同じ溶媒の同比率から 3 回再結（charcoal 使用）すれば無色針状結晶 3.5 g, m. p. 305~307°(decomp.). 第 2、第 3 結晶も総て同一物であり、1 mol の結晶溶媒を含む分析値を与える。

Analysis Found:
C 76.83, H 10.43.

Fig. 1. Fractionation of the Platanus-Bark Components (*Platanus occidentalis* LINN.)

Calcd. for $C_{30}H_{48}O_3 \cdot C_2H_5OH$: C 76.43, H 10.83. これを 110° , 8 時間 P_2O_5 上真空乾燥すれば m. p. $310 \sim 311^\circ$ 著者等⁽⁶⁾の先に柿蒂から得た betulinic acid と混融して融点の降下を認めない. LIEBERMANN-BURCHARD 反応 (以下 L. B. と略す) 藍紫色, TSCHUGAEV 反応 110° で淡紫紅色, $150 \sim 160^\circ$ で暗褐色, 水に不溶, エーテル, エタノール, メタメル, クロロホルム等に可溶, $[\alpha]_D^{25} : +7.8$ ($c=0.875$, pyridine).

Analysis Found: C 78.65, H 10.59. Calcd. for $C_{30}H_{48}O_3$: C 78.89, H 10.59.

なお, 再結晶の際, 溶媒エタノールを約 1/3 量に濃縮して急冷すれば, 鱗片状晶を析出する. 針状も鱗片状晶も融点は同一で, 混融して変化はない. 即ち, polymorphism の現象を認めた. 同一現象は acetylbetulinic acid に於ても認めた. これら結晶型は, 再結方法で交互に変換出来る.

Acetyl-betulinic acid: 上記 m. p. $310 \sim 311^\circ$ の酸 2.0 g を無水ベンゼン 50 cc に溶解し, 1 cc の無水醋酸と微量の硫酸を加えて 1 時間煮沸, 溶媒を溜去後, 多量の冷水中に注入, 析出物を濾取, 水洗, 乾燥して純エタノールから再結 (charcoal 使用) し, 無色鱗片状晶を得た. m. p. $290 \sim 292^\circ$ 水以外の有機溶媒に易溶で, 酸そのものよりも溶解度大. L. B. 反応, 顕著, 5% エタノール性 KOH で 1.5 時間鹼化した脱アセチル化すれば, 元の酸にもどる. $[\alpha]_D^{10} : +22.1$ ($c=0.971$, $CHCl_3$).

Analysis Found: C 77.15, H 9.91. Calcd. for $C_{32}H_{50}O_4$: C 77.06, H 10.11.

Methyl betulinate: 2.2 g の betulinic acid (m. p. $310 \sim 311^\circ$) を 200 cc の無水エーテルに懸垂し, 氷冷しつつ 5.0 g のニトロソメチル尿素から KOH によつて発生せしめたジアゾメタンのエーテル溶液 250 cc を加え, 懸垂せる結晶を溶消せしめて 1 夜放置, 後氷醋で過剰のジアゾメタンを分解, 溶媒エーテルを溜去後, 残渣を純エタノールから再結して無色針状晶 m. p. $223 \sim 225^\circ$ を得た. 収量 1.8 g.

Analysis Found: C 79.48, H 10.59. Calcd. for $C_{31}H_{50}O_3$: C 79.10, H 10.71.

Methyl acetylbetulinate: a) 上記 methyl betulinate 0.9 g を無水ベンゼン中, 1 cc の無水醋酸でアセチル化して得た acetate を純エタノールから 3 回再結すれば, 無色針状晶 m. p. $201 \sim 202^\circ$ を得た. b) Acetyl-betulinic acid の 0.5 g を 100 cc の無水エーテルに懸垂して, 過剰のジアゾメタンのエーテル溶液を加えて 1 夜放置後, 過剰のジアゾメタンを氷醋酸で分解, 溶媒を溜去して残渣を純エタノールより同様にして無色針状晶 m. p. $202 \sim 203^\circ$ を得た. a) の方法で得たものと混融して, 融点降下を認めない. 共に 5% エタノール性 KOH で 1.5 時間鹼化すれば methyl betulinate m. p. $223 \sim 225^\circ$ にもどる.

Analysis Found: C 76.81, H 10.22. Calcd. for $C_{32}H_{52}O_4$: C 77.29, H 10.22.

Sitosterol の確認:

a) Sitosterol acetate: エーテル溶液として残る中性部を鹼化して得た (B) は, アセトンより 5 回再結して薄片状晶を得たが, 融点は固定しない. よつて全体を無水ベンゼンに溶解して無水醋酸でアセチル化し, 溶媒を溜去後, 氷醋酸を加えて数日放置すれば, 大部分が結晶化した. この acetate を水洗, 乾燥後, クロロホルム・メタノールから 3 回再結して m. p. $124 \sim 125^\circ$ に固定する無色薄片状晶を得た. 先に, 著者等⁽¹⁰⁾が得た青モチよりのそれと混融して, 融点の変化を認めない.

Analysis Found: C 81.55, H 11.65. Calcd. for $C_{31}H_{52}O_2$: C 81.50, H 11.48.

b) Sitosterol: 上記 acetate 1.0 g を常法により鹼化して, クロロホルム・メタノールから m. p. $136 \sim 137^\circ$ の樹枝状の針晶を得た. L. B. 反応顕著, TSCHUGAEV 反応 60° で淡紫紅色, 80° で濃紫紅色.

Analysis Found: C 83.75, H 12.31. Calcd. for $C_{29}H_{50}O$: C 83.98, H 12.16.

Stearic acid.: 脂肪酸 (C) 3.5 g は, 少量のエタノールに溶解し, 氷室に数日間放置すれば塊粒状の結晶析出. これを濾取してアセトンで再結すれば m. p. $70 \sim 71^\circ$ に固定, 収量 1.2 g. 内 0.8 g を常法によつて得た acid amide を, 稀エタノールから再結して, 薄鱗片状晶 m. p. 108° を得た. 市販 (武田製) の stearic acid を同じ溶媒で再結せるもの, 並に, 同様にして得た acid amide と混融して融点の降下を認めない.

アメリカスズカケノキの材の betulinic acid. 上記樹皮を採取後の材の薄片となし風乾せるもの 1.2 kg を, 熱エタノールで 90 時間連続抽出し, 淡褐色エタノール・エキス 56.0 g (4.5%) を得た. これを少量のエタノール (約 50 cc) で充分こね, 可溶部 46.0 g (3.8%) を除き (フラボン類, 研究中), 不溶部をエーテルに溶解して, 5% KOH と振り, 中間層にカリ塩を集め樹皮の場合同様に処理して m. p. $310 \sim 311^\circ$ の triterpenic acid 5.3 g (0.44%), エーテル溶液として残る中性体 2.0 g (0.16%) を得た. ここに得た triterpenic acid

は全部 betulinic acid で、酸及びその誘導体の融点は、樹皮からのそれと完全に一致し、混融して融点の降下を認めない。

本研究の材料植物を供給下された熊本営林局監物台植物園島田彌市氏に感謝する。尚又、元素分析のお世話を載いた熊本大学医学部薬理学 瀬辺忠鎧教授に感謝する。

(1) V. BRUCKNER, J. KOVACS, I. KOCZKA :
J. Chem. Soc., 948 (1948).	(6) 伊勢田, 柳下 : 薬誌, 75, 230 (1955).
(2) J. ZELLNER : Monatssh., 46, 325 (1925).	(7) 川口, 金 : 薬誌, 60, 343 (1940).
(3) R. JARETZKY : Arch. Pharm., 282, 75
(1944).	(8) 石井, 大島 農化, 15, 841 (1939).
(4) LAJOS, DÁVID C. A., 40, 7306 (1946).	(9) 竹本, 矢荻 : 薬誌, 75, 473, 765 (1955).
(5) H. PACHÉCO, C. MENTZER Compt.	(10) 伊勢田, 柳下, 東矢 薬誌, 74, 422 (1954).

Summary

The ethanolic extract of the dried bark of *Platanus occidentalis* LINN. contains a portion insoluble in water and a 10% NaOH solution. From the ether-soluble part (insoluble part 0.38%) of this portion, hydroxytriterpenic acid was obtained via its potassium salts (1.85%). The free acid (1.72%) was recrystallized from ethanol, giving colorless needles, m.p. 310~311°, which were proved to be identical with betulinic acid isolated from the calyx of Japanese persimmon. The ether-soluble neutral substance (0.75%), after hydrolysis, yielded sitosterol and stearic acid. From the 10% NaOH-soluble portion, three acidic parts were separated extracting the freed acidic ethereal solution with Na₂HCO₃, Na₂CO₃ and NaOH-solutions. Yields were 0.01%, 0.02% and 0.02% respectively. Besides these, 0.08% of the neutral part was also obtained. From the heartwood of the same plant colorless needles were obtained, m.p. 310~311°, which were proved to be identical with betulinic acid by admixing them with the authentic specimen.

水田土壌の微生物代謝に関する研究 (第 1 報)

高井康雄*, 小山忠四郎**, 加村崇雄* (名古屋大学 *農学部, 及び **理学部)

昭和 30 年 8 月 29 日 受理

Microbial Metabolism of Paddy Soils. Part 1.

By Yasuo TAKAI*, Tadashirō KOYAMA** and Takao KAMURA*

(*Fac. of Agriculture and **Fac. of Science, Nagoya Univ.)

かつて塩入博士はその著「水田の土壌化学」⁽¹⁾の巻頭において「水田は物質の変化最も旺盛なるべき夏季高温の時期に灌漑せられて湛水状態を呈している。従つて水田土壌に行われる物質変化の動態は畑土壌に行われるとは全く相反する湛水状態下の特異なる環境条件に支配せられる所が大きい」と述べ、微生物活動の酸素消費に伴つて田面水により大気と遮断されている作土層に還元状態が発達することが水田土壌の特質であると指摘している。これは誰しも異論のない所である。かかる還元状態の発達が稲作に与える影響に関して、古くから有機窒素の無機化⁽¹⁾、難溶性磷酸の有効化⁽²⁾等が研究されて来た。特に近年水稻の「根腐れ」は水田土壌中における遊離硫化水素発生或は異常還元に伴う根の呼吸障害に基因することが明らかにされた⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾。なお従来水稻の根は根圏培地中に酸素を必要とせず、地上部から供給される酸素に依存して呼吸するのが本性であると言われて来たが⁽⁶⁾、これに対し高橋等⁽⁷⁾は以上の現象は適応であつて稲の根はその培地中に酸素を必要とするのが本性であり、従つて水田の還元そのものが稲の生育に好ましくないと主張している。かくの如く水田土壌の酸化還元の稲作に与える影響については未だ論議の多い所である。しかしながら水田土壌における還元状態の発達の内容(質と量)を対象とした研究はきわめて少く、特に還元の担い手である水田の微生物に関しては不明の点が頗る多く、今後の研究に俟つ所が大きい。

よつて著者等は水田土壌の還元状態の発達過程を微生物代謝の観点から検討し、その過程の段階と内容を明らかにせんとして本研究を企図した。第 1 報ではまず愛知県下の 3 種土壌を湛水保温した後、その還元層土壌中の