成量について総括的にグラフで示したものが Fig. 1 である。

III. 要 約

アセトン・ブタノール醗酵細菌の riboflavin 生成に対し、ペプトンの酸加水分解液も有効である事を認めたので、その因子はアミノ酸であろうと推定し、これを調べた結果アスパラギン単独、或いはアルギニン単独ではその効果は少いが両者を併用すれば riboflavin 生成量が著しく高まることを見出した。又この場合アルギニンの代りに尿素を用いても或る程度の効果を示す事を認めた。

終りに臨み御指導を頂いた京大教授片桐英郎先生に深甚なる謝意を表する。

(1) 今井 農化, 29, 445 (1955).

FRED, E. B. *J. Bact.*, 27, 207 (1934).

(2) TATUM, E. L., PETERSON, W. H., and

Summary

As it was found that the effective substance in rice bran for the riboflavin formation was phytic acid, in the next place researches for effective substance in peptone were carried out. Acid hydrolyzed peptone showed remarkable effect on the riboflavin formation. From this result it was presumed that the effective substance in peptone would be certain amino acid or acids, and it was found that when arginine or asparagine was used individually it showed only slight effect on riboflavin formation, but when the mixture of them was added to the rice bran medium the formation of riboflavin was greatly progressed. Urea could replace arginine, but the effect of it was less than that of arginine.

イチヂク *Ficus carica* L 葉の香気成分 (第 1 報)

小幡彌太郎 (北海道大学農学部), 福士俊一 (鳥取大学農学部)

昭和 30 年 3 月 11 日 受理

Studies on the Flavoring Matters of the Leaves of *Ficus carica* L. Part 1.

By Yataro OBATA (Dept. of Agr. Chem., Univ. of Hokkaido) and

Shun-ichi FUKUSHI (Fac. of Agr., Univ. of Tottori)

緒 言

桑科植物のイチヂク *Ficus carica* L. は古くから民間薬として知られ、凝果は緩下剤、茎もしくは葉柄からの乳液は痔に効くといわれ、葉は蛔虫駆除剤、便所の悪臭防止、蛆の発生阻止にも利用されている。しかし、これらの薬効成分についての研究報告は無く、イチヂク成分の研究としては凝果の色素成分 cyanidine^(1,2)、葉のアミノ酸類⁽³⁾、ステロール類⁽⁴⁾の外に岡原⁽⁵⁾の furocumarine の研究がある。氏はイチヂク葉のアセトン抽出物、及び熱水抽出物から $C_{11}H_{10}O_3$ m. p. 161~162° の針状晶を分離し Ficusin と命名、 H_2O_2 酸化で furane dicarboxylic acid を得、 $KMnO_4$ 酸化で hydroxycumarine を得、Ficusin は furocumarine と推定したが、ついで 1937 年⁽⁶⁾このものが既に 1933 年 H. S. JOIS⁽⁷⁾ が *Psoralea corylifolia* から分離した psoralene と同一物である事を確認した。我々はイチヂクの乾燥葉が cumarine を思わせる香気を有することに注目、この香気成分を追及し、同時に無臭の furocumarine とこれら香気成分との間の関係を明らかにしたいと考えた。我々は先ずイチヂク乾燥葉を多量のアルコールを用いて抽出し、アルコール抽出物は水蒸気蒸溜に附して揮発性成分を集め、精油と共に m. p. 168~169° の無色無臭の針状結晶を分離した。この結晶は紫外部の吸収から psoralene と同定した。ついで精油を減圧分溜に附し m. p. 140° の結晶 (I)、黄色結晶性物質 (II)、黄色油状物 (III)、無色油状物 (IV) の 4 個の化合物を分離し、これらの紫外部のスペクトル等を測定し、(IV) はテルペンアルコール、(I) は furocumarine 類似化合物、その他は未知の furocumarine 分解物である事が予想され、イチヂク乾燥葉の香気成分中には cumarine は存在しない事が判明した。なお不揮発性成分は石油エーテル、ベンゼン 1:1 の混液で抽出し、抽出液をカラムクロマトグラフィーに付しオレンジ色のバンドを分別し、この部分から m. p. 59° の無臭の結晶、及び黄色の微かに香を有する結晶性の化合物を分離した。

実 験 の 部

試料：イチヂク *Ficus carica* L 葉は風乾して後試料とした。各成分の分離は Fig. 1 の如く行つた。

Fig. 1. Isolation of the Flg Components.

Analysis Found: C 70.24, H 3.88%. Calcd. for Furocumarine $C_{11}H_8O_3$: C 70.96, H 3.22%.

この結晶は塩化鉄反応陰性, $CHCl_3$ に溶解せしめて後硫酸を1滴滴下しても呈色反応を与えず, イソプロピルアルコールに溶解して紫外部の吸収を見ると Fig. 2 の如く, 248 $m\mu$, 290 $m\mu$, 326 $m\mu$ の3個の maximum を

Fig. 2. Ultraviolet Absorption of Crystal I (m. p. 168~9)

Table 1. Fractional Distillation of Volatile Fraction

Fract.	b. p.	color	properties	yields
1	-90/18 mm	colorless	$n_D^{15} 1.4520$	1 g
2	-95/18 mm	"	$n_D^{15} 1.4524$	1 g
3	90/ 3 mm	yellow		0.3 g
4	130/ 3 mm	"	$CHCl_3, H_2SO_4$ red	0.5 g
5	140/ 3 mm	colorless	, yellow	1.5 g

折率 $[n]_D^{15} 1.4854$, 比重 $d_4^{15} 0.9572$ である。精油は減圧分留に附し, Table 1 の如く5個の主溜分を得た。Fraction 2, 3, 4, 5の紫外部の吸収スペクトルは Fig. 3 に示した。

Fract. 5は分留に際し冷却管中で結晶化する。この結晶はエーテルから再結を繰返えすと融点 140° に恒定す

イチヂク風乾物 2 kg に約7倍量のアルコールを加え, 24時間還流加熱の後アルコールを入れかえて再び抽出を行い, アルコール液が色の無くなる迄還流抽出を行う。アルコール抽出液はアルコールを溜去, 水蒸気蒸溜に附す。溜出液は多量のエーテルを用い振盪抽出し, エーテル層は芒硝で乾燥後エーテルを駆出, 濃縮すると結晶性物質が析出して来る。結晶を分離し母液は更に少量のアルコールを加えて氷室に置き析出して来る結晶を分離し結晶はこれを合し, 先ず温水で2回洗滌の後ベンゼンから再結を繰返えすと融点 168~169° に恒定。

Fract. 2...1 Fract. 3...2 Fract. 4...3 Fract. 5...4
 Fig. 3. Ultraviolet Absorption Spectra of Volatile Constituents

有する。このスペクトルは H. S. JOIS 等の psoralene に類似し, 融点, 分析値より岡原が先に分離した psoralene と認められる。psoralene を分離した母液, 即ち精油は褐色でクマリン類似の芳香を有しており屈

る。CHCl₃, H₂SO₄ で黄色を呈し furocumarine とは別個の物と考えられる。イソプロピールアルコールに溶解して紫外部のスペクトルを測定すると 247 mμ, 290 mμ の 2 個の極大を有し psoralene に極めて類似するが 326 mμ の第 3 の極大を有していない事から furocumarine 類似構造の化合物と考えられる。

Analysis Found: C 69.00, 69.06, H 3.52, 3.51%.

Fract 3, Fract 4 は各 230 mμ に最大の極大を有し、前者は 274 mμ, 後者は 286 mμ に小さな極大を有している。Fig. 4 は benzofuran 及び coumarine の紫外部のスペクトルをしめしたもので benzofuran は 3 個の極大を有し coumarine は 274 mμ に最大の極大を有し、312 mμ に第 2 の極大を有している。Fract 3, Fract 4 の吸収は coumarine 核, benzofuran 核の存在をしめさず、各 230 mμ に最大の吸収を有する事等から furan 核の存在が予想されるが微量のため精査し得なかつた。Fract 2 は 270 mμ に極大を有し、吸光係数も小であり、沸点、屈折率も併せて考えてテルペンアルコールであると思われる。水蒸気蒸留の残渣は 15 倍量の石油エーテル・ベンゼン混液 1:1 で振盪抽出し芒硝で乾燥の後炭酸カルシウム、活性アルミナを吸着剤としてクロマトグラフィに附す。Column は直径 2 cm, 長さ 24 cm のガラス管に下から活性アルミナ 8 cm, 炭酸カルシウム 8 cm をつめたものを使用し、12 時間に 20 cc の割合で極めて緩慢に落下せしめると、活性アルミナ層は上から黒緑色、橙色、黄色の 3 個のバンドを与える。この中橙色及び黄色のバンドを分離し各アルコールで溶出する。アルコール溶出物は濃縮放冷すると白色の結晶が析出する。

結晶はアルコールから再結すると融点 59° に恒定し、塩化鉄反応陰性、無色無臭である。この結晶を分離した母液を更に濃縮すると黄色の半固体の結晶性化合物が得られる。これは塩化鉄で僅かに緑色を呈し、醋酸ソーダ、醋酸カリ、モリブデン酸アンモンにより呈色せず、三塩化アンチモン・クロロホルムで青色を示さない。イチヂクの特臭を若干有しているが紫外部の吸収は一般吸収に近く、236, 248 mμ に極めて小さな極大を有し、吸光係数も極めて小で恐らく不純物によるものと思われる。

以上イチヂク乾燥葉のアルコール抽出物から psoralene を分離し、香気成分としてテルペンアルコール、furocumarine 類似化合物、furocumarine 分解物と覚しき 2 種の化合物等を分離し、香気成分として coumarine の存在しない事を明らかにした。

試料イチヂク乾燥葉を提供されたお茶の水女子大学福場博保、吸収スペクトル測定に便宜を与えられた北海道水産物検査所小泉進の両氏に感謝の意を表す。元素分析は東大農化科分析室に依頼した。厚く感謝する。

(1) R. WILLSTÄTTER : <i>Ann.</i> , 408, 13 (1915).	(5) K. OKAHARA : <i>Bull. Chem. Soc. Japan</i> ,
(2) G. M. ROBINSON : <i>Biochem. J.</i> , 26, 1685 (1932).	11, 389 (1936).
(3) DELEAM : <i>Bull. Acad. Roumaine</i> , 4, 345 (1916).	(6) E. SPÄTH : <i>Ber.</i> , 70, 73 (1937).
(4) SCHNID : <i>Monatsh. Chem.</i> , 4, 98 (1928).	(7) H. S. JOIS : <i>J. Indian. Chem. Soc.</i> , 10, 41 (1933).
	(8) H. S. JOIS : <i>Ber.</i> , 70, 434 (1937).

Summary

In this paper the flavoring matters of the dry leaves of *Ficus carica* L. have been investigated.

Fig. 4. Ultraviolet Spectra of Coumarine and Benzofuran

The results can be summarized as follows.

- (1) Psoralene was identified by means of the ultraviolet absorption and chemical analysis.
- (2) On fractional distillation several substances have been isolated. Some of them were characterized as decomposed compounds of psoralene from the results of the ultraviolet absorption.

水産動物磷脂質に関する研究 (第1報)

アブラツノザメの卵レシチンについて

五十嵐久尙, 座間 宏一, 片田 宗男 (北海道大学水産学部水産化学教室)

昭和 30 年 2 月 28 日 受理

Studies on the Phosphatide of Aquatic Animals. Part 1. On the
Egg Lecithines of Shark (*Squalus sucklii* (GIRARD)).

By Hisanao IGARASHI, Kôichi ZAMA and Muneo KATADA (Faculty
of Fisheries, Hokkaido University, Hakodate)

鰐卵黄レシチンに関しては古くから多くの研究者によつて報告されているが, 他動物の卵のレシチンに関するものは少ない. なかんずく魚類の卵レシチンについては僅かに, 横山, 鈴木⁽¹⁾の数の子レシチン及び阿武⁽²⁾の鮭卵レシチンに関する研究があるのみである. 著者等は水産動物植物磷脂質の系統的な検索を行うに当り, 先ず軟骨魚類であるアブラツノザメ (*Squalus sucklii* (GIRARD)) の卵黄レシチンを, 概ね M. C. PANGBORN⁽³⁾により報告された簡便法に従つて分離し, その性状を検索した結果をここに報告する.

実 験 の 部

(1) レシチンの調製

試料として 1954 年 1 月 10 日, 北海道恵山沖にて漁獲されたアブラツノザメの卵を用いた. 新鮮な卵黄約 60 箇を圧搾, 卵膜を除去し, 内容物 1630 g を得た. これにアセトン 4 l を加え, 2 日間放置後吸引濾別し, 残渣に更にアセトン 2 l を加えて時々振盪しつつ 1 昼夜浸出, この操作を計 5 回繰返す. 得た残渣を真空デシケーター中で乾燥し, 卵黄粉末約 850 g を得た. この卵黄粉末を 95% エタノール 2 l で 30 分間振盪抽出, 抽出を更に数回繰返して得た抽出液を合し, この抽出液に沈澱のものはや生じなくなるまで, 50% 塩化カドミウム水溶液を加え, レシチンと塩化カドミウムの複塩を生成せしめ, 氷室中に 1 夜放置し吸引濾別, 複塩 135 g を得た. このものを 300 cc のクロロホルムに溶解し, 30 cc の 50% 塩化カドミウム水溶液を含むエタノール 2 l 中に注ぎ込み, 室温に 10 分間放置後吸引濾別して沈澱を得た. この操作を更に 2 回繰返してレシチン塩化カドミウム複塩の精製を行つた. かくして精製した複塩を 500 cc の石油エーテルに懸濁し, 2.5 倍容の 80% エタノール (0.1% の塩化カドミウムを含み, 予め石油エーテルで飽和したもの) と共に数回振盪して, 同複塩を 80% エタノール層に転溶せしめた. エタノール溶液は 40° 以下にて 2/3 容まで濃縮, 寒剤中に 1 夜放置後吸引濾別し, 純白なレシチン塩化カドミウム複塩 86 g (湿量) を得た.

次に塩化カドミウムを除去するために, この複塩を 400 cc のクロロホルムに溶解し, 等容の 30% エタノールと 5 分間激しく振盪, この操作を数回繰返して塩化カドミウムを完全に除去し, クロロホルム溶液は減圧濃縮乾固, かくして得られた残渣を 200 cc のアセトンと激しく振盪してアセトン可溶物を除き, 更に残渣に含まれたアセトンを完全に除いた後 500 cc の乾燥エーテルに溶解, 100 cc の無水アセトンを加えて氷室中に 1 夜保ち, 析出物を遠沈除去した後, 溶媒を減圧溜去し, 残留するレシチンを数倍容の無水エタノールに溶解, 不溶物を遠沈除去後, エタノールを減圧溜去し精製レシチンを得た. 収量 43.6 g.

分析結果 N 1.79% (Micro-KJELDAHL 法) P 3.89% (BERENBLUM-CHAIN 法⁽⁴⁾)

N : P = 1.01 : 1

沃素価 (WIJS) 99.6

(2) レシチン加水分解物の検索

(i) グリセロ磷酸バリウム: レシチン 1.7 g を 1.5% 水酸化バリウム水溶液 120 cc 中に懸濁し, 沸騰水浴上で 4 時間加水分解して, 放冷後析出する脂肪酸バリウム塩を濾去し, 濾液に炭酸ガスを通じ過剰のバリウムを除き, 脱色炭処理後減圧下で濃縮, 2 倍量の無水アルコールを加え, グリセロ磷酸バリウムを沈澱せしめた.