the presence of piperidine yields quarternary salts containing styryl or furylvinyl groups. The compounds were found to have strong antibacterial action against staphylococci.

(Received December 27, 1951)

135. 黒野吾市, 酒井 健: 繖形科植物果実油の脂肪酸の研究 (第1報)
しやく果実油の脂肪酸の研究

Goichi Kurono and Takeshi Sakai: Studies on Fatty Acids from Fruit
Oils of *Umbelliferae* Plants. I. Studies on Fatty Acids from
the Fruit Oil of *Anthriscus sylvestris* Hoffm.

(Pharmaceutical Faculty, University of Kanazawa*)

繖形科植物の果実油を構成する脂肪酸の研究は外国では Christian, Hildich 氏等がおらんだぜり *Petroselinum sativum* Hoffm.¹⁾, おらんだみつば *Apium graveolens* L.²⁾, にんじん *Daucus carota* L.³⁾, 等の果実油を研究し, いずれも Petroselinsäure (6,7-Octadecensäure), Ölsäure, Linolsäure 等の存在を明かにしている. 我国では刈米博士がやぶじらみ *Torilis Anthriscus* Gusl.⁴⁾ の果実油から Petroselinsäure, Ölsäure, Linolsäure 及び Myristinsäure を分離した報告がある. 我々は他の多くの繖形科植物の果実油が如何様な種類の酸から成立っているか, 又特殊な成分としての Petroselinsäure が如何様な範囲に分布しているか, この二点を明かにする目的でこの研究に着手した. しやく *Anthriscus sylvestris* Hoffm. は我国の山間濕地に自生する多年草で別名やまにんじんとも云う, 草高3尺, 葉は2回3出の羽状中裂で裂片は長楕円形鈍頭であり, 春日, 白色の繖形花を開き果実は長楕円形で6月頃黒熟する. 果実は長さ2分余, 100個の重量約2gである. しやくの根の成分に就いては野口博士の報告⁵⁾ があるが果実油の脂肪酸に就いての報告は見出し得ない. 本研究の材料としては旧金沢城内の空壕に自生するしやくより採集し乾燥した黒熟の果実を用いた. 先ず果実粗末をエーテルで浸出し其のエーテル溜去後の残渣より水蒸気を以て精油を駆除し粗脂肪を得, 之を鹼化して得た脂肪酸は実験の部に示す様にヨード数, 酸数の測定により其の大部分は Octadecensäure $C_{18}H_{34}O_2$ ($F=1$) である事が予想された. 次に常法により之を Methyl-ester とし 1.5 mm の減圧下で分溜し約 99% の得量で Kp 190~182° で溜出する Methyl-ester のみを得, 他に何等の溜出物も得られなかつた. 之を鹼化して得た脂肪酸を実験の部に示す方法で鉛塩となしアルコール不溶の鉛塩とアルコール可溶の鉛塩とに分離した. アルコール不溶の鉛塩は 70%アルコールより再三再結晶し, 更に之を稀塩酸により分解して遊離の脂肪酸とし 60%アルコールより再結晶した. この際最初に表面に浮上して固結した少量の結晶 (A) と次に沈澱として析出した結晶 (B) と更に (A) 及び (B) の結晶を濾取した母液を濃縮放置後析出して来た結晶 (C) とに分離した. (A) はアルコールより再結晶すると Fp 53° の鱗片状結晶となつた. 実験の部に示す様に其ヨード数, 酸数, 分子量及び元素分析は $C_{18}H_{34}O_2$ ($F=1$) に一致した. 又 (A) を白金黒を触媒として接触還元を行つたら水素 2 mol を吸収して Fp 71° の脂肪酸となり之は元素分析及び混融により Stearinsäure に一致した. 以上の結果より Fp 53° の脂肪酸は Octadecensäure である事は明かなつたが, 文献によると Octadecensäure の内 Fp 53° を示すものは, おらんだぜり等より得られた Petroselinsäure (I) のエライデン化した Petroselidinsäure (II) の外, γ -Jodstearinsäure から導かれる 4,5-Octadecensäure⁶⁾ 及び Oleinsäure から導かれる 8,9-Octadecensäure⁷⁾ 等が知られているが, 後2者は何

* Tsuchitoriba-naga-machi, Kanazawa. 1) Hildich: J. Soc. Chem. Ind. (London) **46**, 174 (1927).

2) Christian, Hildich: Chem. Zentr. **1931**, I, 381. 3) Christian, Hildich: Chem. Zentr. **1931**, I, 381.

4) 刈米, 馬島: 本誌 **55**, 887 (1935).

5) 野口, 河南: 本誌 **60**, 629 (1940).

6) 上野: “油脂化学” (丸善) 第4版 141 頁

7) 上野: “油脂化学” (丸善) 第4版 142 頁

れも合成品であるので、この Fp 53° の酸は Petroselininsäure であろうと予想し、別におらんだぜりの果実から Petroselininsäure を製し更に之をエライデン化して得た Fp 53° のものと混融したが全く融点の降下を来さなかつた。Fp 53° の酸は以上の結果 Petroselininsäure である事が明かとなつた。

次に (B) の結晶をアルコールより再結晶すると Fp 32~33° の鱗片状結晶となりヨード数、酸数、分子量及び元素分析は $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (F=1) に一致しおらんだぜり果実より得た Petroselininsäure と混融したが融点の降下は認め得なかつた。以上の結果 Fp 32~33° の酸は Petroselininsäure である事を確認し得た。次に (C) の結晶はアルコールより再三再結晶しても Fp 28~28.5° を示しこれ以上融点は昇らなかつた。之は鱗片状結晶でヨード数、酸数、分子量及び元素分析は $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (F=1) に一致し更にこの酸をエライジン化すると Fp 53° の酸を得。之は Petroselininsäure と全く同一物である事が判つた。従つて Fp 28~28.5° の酸は多量の Petroselininsäure と少量の Petroselininsäure との混合物であると考えられる。次にアルコール可溶の脂肪酸鉛塩より得た液状脂肪酸を Hazura 法により酸化して少量の Fp 122° 及び Fp 162° の 2 つの酸を得た。前者は其酸数及び元素分析の結果 $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_4$ に一致し Petroselininsäure を同様に酸化して得た Fp 122° の Dioxystearinsäure と混融しても融点の降下を来たさず、従つて 6,7-Dioxystearinsäure である事が明かであり、又 Fp 162° の酸は其の酸数及び元素分析の結果 $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_6$ に一致し Linolsäure よりの 9,10,12,13-Tetraoxystearinsäure (α -Sativinsäure)⁸⁾ である事が明かとなつた。

以上の結果しやく果実油を構成する脂肪酸は其の大部分が Petroselininsäure であり其他に少量の Petroselininsäure, Linolsäure があることが明かとなつた。然し Petroselininsäure は *trans* 型であり之が植物中に見出された報告は未だないので果して最初からしやく果実油中に存在したものが操作の途中又は其他の条件で Petroselininsäure がエライデン化して生じたものか未だ不明であるが、この事に就いては更に Petroselininsäure のエライデン化に就いて研究を行い改めて報告したいと思う。終りにこの研究に就いて終始懇篤な御指導を賜つた恩師刈米博士に深謝し又元素分析を御願ひした京都大学の岩田秀子氏、金沢大学の板谷芳享氏及び原料採集に協力願つた金沢大学生薬学教室の各位に感謝する。

実 験 の 部

しやく果実より粗脂肪酸の製造 しやく果実の粗末 1150 g をソクシレット抽出器でエーテルで抽出し浸出液よりエーテルを留去、残渣に直接水蒸気を導入し精油を留去した。其の際残つた粗脂肪酸に約 4 倍量の 10% アルコール性水酸化カリウム液を加え、鹼化して 100 g の粗脂肪酸を得。 $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (F=1) 計算値 酸数 200.4, ヨード数 89.9, 実験値 酸数 185.0, ヨード数 105.3。

脂肪酸メチルエステル 粗脂肪酸 100 g を 4 倍量の無水メタノールに溶解し乾燥塩酸ガスを飽和してメチルエステルとし減圧蒸留し Kp_{1.5} 180~182° の無色透明の脂肪酸メチルエステルを得。得量 99.5 g。

固形脂肪酸と液体脂肪酸の分離 Kp_{1.5} 180~182° の脂肪酸メチルエステル 99.5 g に 10% アルコール性水酸化カリウム酸 4 倍量を加え、鹼化して得た脂肪酸を約 2 倍量のアルコールに溶解し、之に酢酸鉛のアルコール飽和溶液 15 倍量を加え 1 夜放置、析出したアルコール不溶の鉛塩を濾取し 70% アルコールより再結晶して 120 g の固形脂肪酸鉛塩を得。又この濾液よりアルコールを留去し、残渣を稀塩酸で分解し液状脂肪酸 18 g を得。

Petroselininsäure 固形脂肪酸鉛塩 120 g を稀塩酸で分解し、エーテルで処理して得た白色固形の脂肪酸 70 g を 60% アルコールより再結晶するに、直ちに液の表面に少量の白色結晶状の浮遊物 (A) が析出、又液の底部には白色の鱗片状結晶 (B) が析出する。之より直ちに (A) を分散し 60% アルコールより再結晶して Fp 53° の鱗片状結晶 0.8 g を得。おらんだぜりの果実より同様に抽出して得た Petroselininsäure をエライデン化して得た Fp 53° の Petroselininsäure と混融し融点降下せず。 $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (F=1) 計算値 酸数 200.4, 分子量 282, ヨード数 89.9, C 76.52, H 12.14, 実験値 酸数 191.2, 分子量 293.4, ヨード数 91.41, C 76.66, H 11.92。

Stearinsäure Petroselininsäure 0.2 g を氷酢酸に溶解し白金黒を触媒として接触還元すると水素を 2 mol の割で吸収し氷酢酸を減圧下で留去した残渣をアルコールより再結晶し Fp 71° の鱗片状結晶 0.16 g を得。 Stearinsäure と混融するも融点降下せず。 $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ 計算値 C 76.06, H 12.67, 実験値 C 76.44, H 12.73。

8) Wagner: Biochem. Z. 134, 418.

Petroselinsäure (B) の結晶を濾取し 60% アルコールより再結晶して Fp 32~33° の鱗片状結晶 30 g を得。之をおらんだぜり果実より得た Petroselinsäure と混融するも融点降下せず。C₁₈H₃₄O₂ (F=1) 計算値 酸数 200.4, ヨード数 89.9, C 76.52, H 12.14, 実験値 酸数 192, ヨード数 90.8, C 76.80, H 12.36.

Petroselinsäure と Petroselidinsäure の混合物 (B) を濾取した母液を減圧で濃縮して得た析出物を 60% アルコールより再三再結晶して Fp 28~28.5° の鱗片状結晶 17 g を得。C₁₈H₃₄O₂ (F=1) 計算値 酸数 200.4, ヨード数 89.9, C 76.52, H 12.14, 実験値 酸数 198.2, ヨード数 90.8, C 76.29, H 12.13. 又この混合物 1 g に 30% 硝酸 50 cc に浮遊させ亜硝酸ソーダの結晶少量を加え 30~35° に加温すると直ちに固化する, 60% アルコールより再結晶し Fp 53° の鱗片状結晶 0.8 g を得。Petroselidinsäure と混融するも融点降下せず。C₁₈H₃₄O₂ (F=1) 計算値 C 76.52, H 12.14, 実験値 C 76.46, H 11.78.

6,7-Dioxystearinsäure 液状脂肪酸 18 g を 30% 水酸化カリウム液 14 cc で鹼化し之に水 650 cc を加え, 之を 1.5% KMnO₄ 液 500 cc で酸化し (冷時) 反応後褐色を濾取し濾液を酸性とすれば白色の沈澱を析出, 之を吸引濾取し冷エーテルで洗滌して未反応の酸を除き次にエーテルで温浸しエーテル液を留去, その残渣を稀アルコールより再結晶し Fp 122° の結晶 0.8 g を得, Petroselinsäure と同様に処理して得た 6,7-Dioxystearinsäure (Fp 122~123°) と混融しても融点降下せず. 又 Ölsäure を同様に処理して得た Fp 127° の 9,10-Dioxystearinsäure と混融すると Fp 112~114° を示した.

9,10,12,13-Tetraoxystearinsäure (α-Sativinsäure) 上記酸化による成績体中, 温エーテルに不溶のものは熱湯で充分洗滌し更に稀アルコールより再結晶して Fp 162° の結晶 2 g を得. C₁₈H₃₆O₆ 計算値 酸数 161.16, 分子量 348.47, C 61.71, H 10.85, 実験値 酸数 157.8, 分子量 355.58, C 62.04, H 10.51.

金沢大学薬学部生薬学教室

Summary

A mixture of fatty acids (100 g.) was obtained from the fruits (1150 g.) of *Anthriscus sylvestris* Hoffm., this mixture being separated into 70 g. of solid acids and 18 g. of liquid acids. The majority of the solid fatty acids was found to be petroselic acid (I), m.p. 32~33°, the remainder being a small amount of petroselidic acid (II), m.p. 53°. The liquid fatty acids, on oxidation by Hazura's method, yielded a small amount of 6,7-dihydroxystearic acid, m.p. 122°, and a comparatively large amount of 9,10,12,13-tetrahydroxystearic acid (α-sativic acid), m.p. 162°, which showed that the majority of the liquid acid is linoleic acid. It is doubtful, however, if petroselidic acid had been contained, *per se*, in the fruit or whether a portion of petroselic acid had undergone elaidination. This must be confirmed by actual experimentation.

(Received December 27, 1951)