325. 黒野吾市, 酒井 健: 繖形科植物果実油の脂肪酸の研究 (第 12 報*)

えぞにう果実油の脂肪酸の研究

Goichi Kurono and Takeshi Sakai: Studies on Fatty Acids from Fruit Oil of Umbelliferae Plants. Ⅲ. Fatty Acids from the Fruit Oil of *Angelica ursina*.

(Pharmaceutical Faculty, University of Kanazawa**)

えぞにうは樺太, 北海道, 本州北中部の山地に自生する多年草で草高 1 m 余となり全株無毛で葉は 3 出, 小葉は広卵形或は菱状円形で 3~5 裂し, 裂片は菱状卵形で不斉鋸齒縁である。夏秋の頃複繖形花序に白色の小花を開く。果実は長橢円形で狭翼を有し其の 1 g は約 170 粒である。本植物の成分に就いては今日迄何等の報告も見出し得ない。著者の研究に用いた果実は富山県立山温泉よりザラ峠に至る山間の湿地に自生する植物より得た良く稔熟したものである。先ず果実粗末をエーテルで抽出し, エーテル留去後の残渣より精油を留去し残留した粗脂肪を鹼化して得た粗脂肪酸 (約 15%) をメチル化して得た脂肪酸メチルエステルを 3 mm の減圧下で分留して Table I の様に (A), (B), (C) の 3 留分を得た。(A) 留分よりは酸性物質を検出し得ず。(B), (C) の 2 留分よりは別々に実験の部に示す様に鉛塩として固形脂肪酸 (約 42%) と液状脂肪酸 (約 58%) とを分離した。(B) 留分よりは Fp 60~61° の脂肪酸結晶を得, これは酸数, 分子量及び混融の結果 Palmitinsäure に一致した。(C) 留分よりは Fp 27~28° の結晶が得られ其の酸数, 分子量, ヨード数の測定及び元素分析の結果 $C_{18}H_{34}O_2$ ($F=1$) に一致し, 更にこれをエライゼン化すると Fp 52~53° の結晶となりその酸数, 分子量, ヨード数の測定及び元素分析の結果 $C_{18}H_{34}O_2$ ($F=1$) に一致し, Petroselininsäure と混融するも融点降下しない事, 更に第 8 報¹⁾に述べたと同様の円形浮紙クロマトグラフィにかけた結果から Fp 27~28° の結晶は Petroselininsäure と Petroselininsäure との混合物である事が明らかとなった。次に (B) 留分より得られた液状酸よりは実験の部に示すように Hazula 法による酸化の結果 Fp 120~122° の 6,7-Dioxystearinsäure と Fp 160~161° の 9,10,12,13-Tetraoxystearinsäure とが得られた。又 (C) 留分より得られた液状酸からも同様な 2 つの Oxystearinsäure が得られた。

Table I

Fraction No.	b.p.	Yield (g.)
A	100 ~ 130°	2.0
B	137 ~ 160°	2.0
C	177 ~ 180°	71.0

以上の結果えぞにうの果実油を構成する脂肪酸としては Petroselininsäure, 微量の Petroselininsäure, Palmitinsäure 及び Linolsäure が存在することが明かとなった。

終りに終始懇篤な御指導を賜った恩師刈米博士に深謝し, 又原料採集に協力頂いた金沢大学木村久吉講師, 元素分析をお願いした京都大学岩田秀子氏, 金沢大学板谷芳京氏に感謝する。

実 験 の 部

えぞにう果実より粗脂肪酸の製造 えぞにう果実の粗末 780 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 (155 g) に直接水蒸気を導入し精油 (3 g) を留去。其の際残留した粗脂肪 (131 g) に 10%エタノール性 KOH 液 4 倍量を加えて鹼化し粗脂肪酸 120 g を得。尚水蒸気蒸留の際留出する 3 g の精油中 2 g は淡黄色針状品として析出し, Fp 121~138° を示し, 又酸化の際にも不鹼化物として Fp 190~200° の淡黄色針状品 2 g を析出。

脂肪酸メチルエステル 粗脂肪酸 120 g を同量の無水メタノールに溶解し, 之に 10 g の濃硫酸を加えて水浴上に約 5 時間加温してメチルエステル (121 g) とし, 減圧蒸留すると K_p 100~130° の留分 (A) 2 g, K_p

* 第 6 回日本薬学会に於いて発表; 第 11 報: 本誌 73, 612 (1953).

** Tsuchitoriba-nagamachi, Kanazawa.

1) 黒野, 酒井, 石田: 本誌 73, 605 (1953).

137~160° の留分 (B) 2 g 及び Kp_3 177~180° の留分 (C) 71 g とを得。此等の留分はいずれもやや緑色を呈している。又 Kp 160° 前後に於て白色針状品の昇華物少量を得。之は Fp 221~228° を示す。

留分 (B) より固形酸と液状酸との分離 (B) 留分 2 g に 10% エタノール性 KOH 液 4 倍量を加え、鹼化して得た脂肪酸 (2 g) を約 2 倍量のエタノールに溶解し、之に酢酸鉛のエタノール飽和溶液 15 倍量を加え、1 夜放置し析出したエタノール不溶の脂肪酸鉛塩を濾取し、之を 70% エタノールより再結晶して Fp 110~111° の鉛塩結晶 0.5 g を得。又この濾液よりエタノールを留去し残渣を希塩酸で分解し液状脂肪酸 1.5 g を得。尚留分 (A) よりは酸性物質は検出されず。

Palmitinsäure Fp 110~111° の鉛塩 0.5 g を希塩酸で分解し、エーテルで処理して得た白色固形の脂肪酸を 60% エタノールより再三再結晶して Fp 60~61° の鱗片状結晶 0.3 g を得。之を Palmitinsäure と混融しても融点降下せず。 $C_{16}H_{32}O_2$ 計算値 酸数 219, 分子量 256.3, 実験値 酸数 223.09, 分子量 251.51.

留分 (C) より固形酸と液状酸との分離 (C) 留分 71 g を (B) 留分の場合と同様にしてエタノール不溶の脂肪酸鉛塩を濾取し、之を 70% エタノールより再結晶して Fp 62~70° の鉛塩結晶 45 g を得。又この濾液よりエタノールを留去し残渣を希塩酸で分解し液状脂肪酸 36 g を得。

Petroselinsäure と Petroselidinsäure との混合物 Fp 62~70° の脂肪酸鉛塩 45 g を希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を 60% エタノールより再結晶を繰り返し Fp 27~28° の結晶 27 g を得。 $C_{18}H_{34}O_2$ ($F=1$) 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 198.52, 分子量 282.64, ヨード数 90.6, C 76.12, H 11.91. 尚この Fp 27~28° の結晶を常法により Hydroxamsäure とし東洋沓紙 No. 131 の直径 18 cm の円形沓紙を用い、60% エタノールで展開し 3% $FeCl_3$ エタノール溶液で発色せしむれば $R_f=0$ (原点), $R_f=0.61$ の二ヶ所に発色圈を現わす (Petroselidinsäure, Petroselinsäure) (室温 20°, 展開時間 1.5 時間).

Fp 27~28° の脂肪酸のエライゼン化 Fp 27~28° の結晶 1 g をとり 30% HNO_3 20 cc に浮遊させ、之に $NaNO_2$ 結晶少量を添加し水浴上で加温すれば直ちに固化し、之を濾取して希エタノールより再三再結晶すれば Fp 52~53° の鱗片状結晶となる。之を Petroselinsäure をエライゼン化して得た Petroselidinsäure と混融するも融点降下せず。 $C_{18}H_{34}O_2$ ($F=1$) 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 203.92, 分子量 275.16, ヨード数 91.01, C 76.55, H 11.96.

6,7-Dioxystearinsäure 留分 (B) より分離した液状脂肪酸 1.5 g を 30% KOH 液 2.5 cc で鹼化し、水 65 cc に溶解した後 1.5% $KMnO_4$ 液 75 cc で冷時酸化し、反応後褐石を濾取し濾液を酸性にして析出した白沈を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てエーテル液を留去し、 Fp 120~122° の結晶 0.3 g を得。之を Petroselinsäure よりの 6,7-Dioxystearinsäure と混融しても融点降下せず。 $C_{18}H_{36}O_4$ 計算値 酸数 177.3, 実験値 酸数 174.6. 尚又留分 (C) より分離した液状酸 36 g も上記と同様に $KMnO_4$ で酸化してエーテルで温浸して得た浸出液より Fp 120~122° の酸 5 g を得。これも 6,7-Dioxystearinsäure と混融しても融点降下せず。 $C_{18}H_{36}O_4$ 計算値 酸数 177.3, 実験値 酸数 180.2.

9,10,12,13-Tetraoxystearinsäure 上記 (B) 留分よりの液状酸の酸化成績体中、温エーテル不溶のものは熱湯で充分洗滌し更に希エタノールより再結晶して Fp 160~161° の結晶 0.9 g を得。これを Linolsäure よりの 9,10,12,13-Tetraoxystearinsäure と混融しても融点降下せず。 $C_{18}H_{36}O_6$ 計算値 酸数 161.16, 分子量 348.47, 実験値 酸数 158.23, 分子量 354.61. 又留分 (C) よりの液状酸の酸化成績体中、温エーテル不溶のものを上記と同様処理して Fp 160~161° の結晶 19 g を得。これも 9,10,12,13-Tetraoxystearinsäure と混融しても融点降下せず。 $C_{18}H_{36}O_6$ 計算値 酸数 161.16, 分子量 348.47, 実験値 酸数 163.70, 分子量 342.76.

金沢大学薬学部

Summary

Crude fatty acids were obtained in approximately 15% yield from the fruits of *Angelica ursina* Benth. et Hook. The distillation of the methyl esters of the acids at 3 mm. pressure gave Fractions (A), (B), and (C) (cf. Table I). (A) Fraction failed to yield any acid substance. About 42% of solid and about 58% of liquid fatty acids were respectively isolated from (B) and (C) Fractions by the lead salt method. Palmitic acid, m.p. 60~61°, was obtained from Fraction (B), and crystals of m.p. 27~28° from Fraction (C). From the results of elemental analyses, elaidination, and paper chromatography, the crystals were found to be a mixture of petroselic and petroselidic acids. Permanganate oxidation of the liquid acid yielded 6,7-dihydroxy- and 9,10,12,13-tetrahydroxystearic acids. These experimental results showed that the fatty acids compos-

ing the fruit oil of *Angelica ursina* are petroselic, petroselidic, palmitic, and linolic acids.

(Received September 10, 1953)

326. 黒野吾市, 酒井 健, 石田知子: 繖形科植物果実油の脂肪酸の研究 (第 13 報*)
みしまさいこ果実油の脂肪酸の研究

Goichi Kurono, Takeshi Sakai, and Tomoko Ishida: Studies on Fatty Acids
from Fruit Oil of Umbelliferae Plants. XIII. Fatty Acids from the
Fruit Oil of *Bupleurum falcatum* L.

(Pharmaceutical Faculty, University of Kanazawa)

みしまさいこは我が国の山野に自生し又屢々栽培される多年草で草高約 1 m に達する。葉は線状披針形で全緑、少々粉白である。夏日複繖形花序に黄色の小花を開く。果実は橢円形で左右より少々扁圧された形で、その 1 g は 380 粒位である。みしまさいこの根は古来漢方で柴胡と称し寒熱を治する最要の薬とし殊にマツリヤに賞用されている。従つてその根の成分に就いては恵沢¹⁾, Yuoh²⁾ 等の報告があり、又果実油に就いては荒木³⁾ は其の構成脂肪酸として僅かに Linolsäure を挙げている。又莖葉の成分に就いては Rabate⁴⁾ は Rutin の存在を報告している。

著者が本研究に用いた果実は京都市一乗寺の武田薬工業植園で栽培された植物より得た良く稔熟したものである。先ず果実粗末をエーテルで抽出し、エーテル留去後の残渣より精油を留去し残留した粗脂肪を鹼化して得た粗脂肪酸 (約 9.3%) をメチル化して得た脂肪酸メチルエステルを蒸留し Table I のように (A), (B) の 2 留分を得た。(A), (B) の 2 留分よりは別々に実験の部の様に鉛塩として固形脂肪酸 (約 28%) と液状脂肪酸 (約 72%) とを分離した。(A) 留分よりは Fp 28.5~29° の鱗片状結晶を得、之は酸数, 分子量, ヨード数及び元素分析の結果 $C_{18}H_{34}O_2$ ($F=1$) に一致し、又これをエライデン化すると Fp 52~53° の結晶となり、其の酸数, 分子量, ヨード数の測定及び元素分析の結果 $C_{18}H_{34}O_2$ ($F=1$) に一致し Petroselidinsäure と混融しても融点降下せず。更に第 8 報⁵⁾ に述べたと同様の円形浮紙クロマトグラフィにかけた結果から Fp 28.5~29° の結晶は Petroselinsäure と Petroselidinsäure との混合物である事が明かとなつた。又留分 (B) よりも Fp 29~30° の結晶を得たがこれも上記 Fp 28.5~29° の結晶と同様に酸数, 分子量, ヨード数及び元素分析の結果 $C_{18}H_{34}O_2$ ($F=1$) に一致し、且つエライデン化すると Fp 52~53° の Petroselidinsäure になること及び第 8 報に述べたと同様の円形浮紙クロマトグラフィの結果から Petroselinsäure と Petroselidinsäure との混合物である事が明かとなつた。次に (A) 留分より得られた液状酸よりは Hazula 法により Fp 160~161° の 9,10,12,13-Tetraoxystearinsäure のみが得られ、又 (B) 留分より得られた液状酸よりも同様に Fp 160~161° の 9,10,12,13-Tetraoxystearinsäure のみが得られた。この際 6,7-Dioxystearinsäure が得られなかつた事はエタノール不溶の脂肪酸鉛塩を数回に亘つて沈澱させ充分にこれを除去したためであると考えられる。以上の結果みしまさいこ果実油の構成脂肪酸としては Petroselinsäure, Linolsäure 及び微量の Petroselidinsäure が存在する事が明かとなつた。

Table I

Fraction No.	b.p. _{4.0}	Yield (g.)
A	183 ~ 187°	2.5
B	188 ~ 190°	17.0

* 第 6 回日本薬学会大会に於いて発表。

1) 恵沢: 台研 5, 176 (1916).

2) Yuoh Fung Chi: J. Chinese Chem. Soc. 3, 78 (1935).

3) 荒木: 台医 296, 1 (1926).

4) J. Rabate: Bull. soc. chim. biol. 12, 974 (1930).

5) 黒野, 酒井, 石田: 本誌 73, 605 (1953).