respectively isolated into about 28% of solid and about 72% of liquid acids. (A) fraction gave crystals of m.p. 28.5~29° which were found to be a mixture of petroselic and petroselidic acids from the results of elemental analyses, elaidination, and paper chromatography. Fraction (B) yielded crystals of m.p. 29~30°, whose elemental analyses, elaidination, and paper chromatography showed it to be petroselic acid with a minute amount of petroselidic acids. Oxidation of the liquid acid by the Hazula method gave 9,10,12,13-tetrahydroxystearic acid from which the fatty acids composing the fruit oil of *Bupleurum falcatum* were found to be petroselic, petroselidic, and linolic acids.

(Received September 10, 1953)

327. 黒野吾市, 石田知子: 繖形科植物果実油の脂肪酸の研究 (第 14 報)

ながじらみ, おおかさもち及びいぶきぼうふう果実油の脂肪酸の研究

Goichi Kurono and Tomoko Ishida: Studies on Fatty Acids from Fruit Oil of Umbelliferae Plants. XIV. Fatty Acids from the Fruit Oils of *Osmorhiza aristata*, *Pleurospermum kamtschaticum*, and *Seseli libanotis* var. *daucifolia*.

(Pharmaceutical Faculty, University of Kanazawa)

第 8 報に述べた様に著者は繖形科植物果実油を構成する脂肪酸として存在する Petroselinsäure, Petroselidinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure 及び Linolsäure を Hydroxamsäure として円形濾紙クロマトグラフィにより分離定性を行う事が出来る様になった。ここに述べるながじらみ, おおかさもち及びいぶきぼうふうはいずれも其の果実の多量入手が困難であつた為、特に脂肪酸の単離, 精製を行わずその Methylene ester を用いて Hydroxamsäure として上記円形濾紙によるクロマトグラフィによつて其の構成脂肪酸の分離定性を行つた。

ながじらみ果実油の脂肪酸　ながじらみは 1 名やぶにんじんとも云い、我が国の山林湿地に自生する多年草で草高約 50 cm, 全株に粗毛を布き、葉は膜質で 3 出、更に 2 回羽状全裂又は深裂し、終裂片は長楕円形で歯牙縁を有し、3~4 月頃複繖形花序に小花を開く。果実は長楕円状線形で剛毛を被わり、その 1 g は約 100 粒よりなる。ながじらみ果実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当生薬教室の附近に自生した植物より良く稔熟したものを採集した。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 10.6%) をメチル化して得た脂肪酸メチルエステルを蒸留し $K_p 183\sim 186^\circ$ の留分 3.5 g を得。之を常法により固形酸と液状酸とに分離しその各々を第 8 報と同様に Hydroxamsäure として円形濾紙クロマトグラフィにかけ構成脂肪酸の検出定性を行つた所、実験の部に示す様に Petroselinsäure, Petroselidinsäure, Ölsäure 及び Linolsäure の存在が明らかとなつた。

おおかさもち果実油の脂肪酸　おおかさもちは北海道及び本州北中部の山地に自生する多年草で草高約 1.5 m, 全株無毛で葉は膜質で 2 回羽状全裂、裂片は更に羽状中裂し、終裂片は卵状長楕円形、歯牙縁がある。複繖形花序に白色の小花を開き、果実は扇形で其の 1 g は約 115 粒よりなる。おおかさもち果実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とザラ峠間の陰湿地に自生した植物より良く稔熟したものを採集した。

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 20.6%) をメチル化して得たメチルエステルを蒸留し、 $K_p 174\sim 177^\circ$ で留出するメチルエステル 3.5 g を得た。之を常法により鹼化後、鉛塩として固形脂肪酸と液状酸とに分離しその各々を第 8 報と同様に

Hydroxamsäure として円形濾紙クロマトグラフィにかけ構成脂肪酸の検出定性を行つた所、実験の部の様に Petroselinssäure, Petroselinidinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure 及び Linolsäure の存在が明らかとなつた。

いぶきぼうふう果実油の脂肪酸 いぶきぼうふうは北海道及び本州北中部の山野に自生する多年草で草高約 50 cm となり、葉は 2 回羽状全裂、裂片は披針状線形で欠刻状羽状中裂する。夏日複繖形花序に白色の小花を開く。果実は卵状長橢円形で絨毛を密布し其の 1 g は約 1,270 粒からなる。いぶきぼうふう果実の成分に就いては今日迄何等の報告をも見出し得ない。著者の研究に用いた果実は富山県立山温泉とザラ峠間の陰湿地に自生した植物より得た良く稔熟したものであつた。

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 31%) をメチル化して得たメチルエステルを蒸留して Kp_3 174~176° の留分 1.5 g を得た。甚だ少量で固形酸と液状酸とに分離し難いので、このまま第 8 報と同様に Hydroxamsäure として円形濾紙クロマトグラフィにかけ構成脂肪酸の検出定性を行つた所、実験の様に Petroselinssäure と Linolsäure との存在を明らかにする事が出来た。尚お溶媒前線 ($R_f=1$) 及び原点 ($R_f=0$) の所にも発色圈が現れたが、最初に固形酸と液状酸とに分離してないのでこの場合は Petroselinidinsäure, Ölsäure の確認は出来なかつた。

終りに終始懇篤な御指導を賜つた恩師刈米博士に深謝し、又原料採集に協力頂いた当生薬学教室各員に感謝する。

実 験 の 部

ながじらみ果実油の脂肪酸 **ながじらみ果実より粗脂肪酸の製造** **ながじらみ果実粗末 75 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 10 g に直接水蒸気を導入し精油 (0.3 g) を留去。その際残留した粗脂肪酸 8 g に 10% エタノール性 KOH 4 倍量を加え鹼化し粗脂肪酸 6 g を得。**

脂肪酸メチルエステル 粗脂肪酸 6 g を同量の無水メタノールに溶解し、之に 1 g の濃 H_2SO_4 を加え水浴上に約 4 時間加温しメチルエステル (6 g) として蒸留し Kp_7 183~186° の留分 3.5 g を得。

留分より固形脂肪酸と液状脂肪酸との分離 留分 3.5 g に 10% エタノール性 KOH 4 倍量を加え酸化して得た脂肪酸を約 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鉛塩を濾取し 70% エタノールより再結晶し鉛塩 1.5 g を得。之を直ちに希塩酸で分解して固形脂肪酸 0.8 g を得。更に濾液よりは常法により液状脂肪酸 2 g を得た。

各脂肪酸の Hydroxamsäure の円形濾紙クロマトグラフィ 上記の固形脂肪酸と液状脂肪酸とを別々に常法により Hydroxamsäure とし第 8 報と同様にして円形濾紙クロマトグラフィにかけた結果は次の様である。a) 固形脂肪酸の Hydroxamsäure を 60% エタノールで展開した場合は $R_f=0$ 及び $R_f=0.61$ の所に同心円を検出した。(Petroselinidinsäure と Petroselinssäure)。b) 液状脂肪酸の Hydroxamsäure を 60% エタノールで展開した場合は $R_f=0$, $R_f=0.54$ の所に着色した円が出来た (Linolsäure と Ölsäure)。c) 液状酸の Hydroxamsäure を水飽和ブタノールで展開した場合は $R_f=0.43$, $R_f=1$ の場所に着色した同心円を検した (Linolsäure と Ölsäure)。

おおかさもち果実油の脂肪酸 **おおかさもち果実より粗脂肪酸の製造** **おおかさもち果実の粗末 34 g をソクシレット抽出器でエーテルで浸出し浸出液よりエーテルを留去、残渣 14 g に水蒸気を通じ精油を留去して得た粗脂肪 8 g に 10% エタノール性 KOH 4 倍量を加え鹼化し粗脂肪酸 7 g を得。**

脂肪酸メチルエステル 粗脂肪酸 7 g を同量の無水メタノールに溶解し、之に 1.5 g の濃 H_2SO_4 を加え水浴上に約 4 時間加温してメチルエステルとして蒸留し Kp_3 174~177° の留分 3.5 g を得。

留分より固形脂肪酸と液状脂肪酸との分離 留分 3.5 g に 10% エタノール性 KOH 4 倍量を加え酸化して得た脂肪酸を約 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鉛塩を濾取し 70% エタノールより再結晶して鉛塩 2.5 g を得。之を直ちに希塩酸で分解して固形脂肪酸 1 g を得。更に濾液よりは常法により液状脂肪酸 2 g を得。

各脂肪酸の Hydroxamsäure の円形濾紙クロマトグラフィ 上記の固形脂肪酸と液状脂肪酸とを別々に常法により Hydroxamsäure とし第 8 報と同様にして円形濾紙クロマトグラフィにかけた結果は次の様である。a) 固形脂肪酸の Hydroxamsäure を 60% エタノールで展開した場合は $R_f=0$, $R_f=0.61$, $R_f=0.90$ の場所に着色した円を検した (Petroselinidinsäure, Petroselinssäure, Palmitinsäure)。b) 液状酸の Hydroxamsäure を 60% エタノールで展開した場合は $R_f=0$, $R_f=0.54$ の場所に着色した円を生じた (Linolsäure, Ölsäure)。c) 液状酸の Hydroxamsäure を水飽和ブタノールで展開した場合は $R_f=0.43$, $R_f=1$ の場所に着色した円を生じた (Linolsäure, Ölsäure)。

いぶきぼうふう果実油の脂肪酸 **いぶきぼうふう果実より粗脂肪酸の製造** 果実粗末 8 g をソクシレット

抽出器でエーテルで浸出して得た粗脂肪 3 g に 10% エタノール性 KOH 4 倍量を加え鹼化し粗脂肪酸 2.5 g を得.

脂肪酸メチルエステル 粗脂肪酸 2.5 g を同量の無水メタノールに溶解し之に 0.3 g の濃 H_2SO_4 を加え 4 時間加温してメチルエステルとして蒸留し Kp_3 174~176° の留分 1.5 g を得.

脂肪酸の Hydroxamsäure の円形濾紙クロマトグラフィ 上記脂肪酸メチルエステルをそのまま Hydroxamsäure とし第 8 報と同様にして円形濾紙クロマトグラフィにかけた結果は次の様である. a) 60% エタノールで展開した場合は $R_f=0$, $R_f=0.61$ の場所に着色した円を生じた (Petroselininsäure, Linolsäure, Petroselininsäure). b) 水飽和ブタノールで展開した場合は $R_f=0.43$, $R_f=1$ の場所に着色した円を生じた (Linolsäure, Petroselininsäure, Petroselininsäure, Palmitinsäure). 故にこの場合は Petroselininsäure と Linolsäure のみが存在を確認し得る.

金沢大学薬学部

Summary

Since the raw materials could not be obtained in a large amount, the fatty acids of the fruit oil of *Osmorhiza aristata* Makino et Yabe, *Pleurospermum kamtschaticum* Hoffm., and *Seseli libanotis* Koch var. *daucifolia* Franch et Sav., were led to the hydroxamic acids, and were submitted to qualitative estimation of each fatty acid using the circular paper chromatography similar to that described in Part VIII of this series¹⁾. The fatty acids from the fruit oil of the first two plants were separated preliminarily into solid and liquid acids, and each was chromatographed as its hydroxamic acid. From each were obtained petroselic, petroselidic, palmitic, oleic, and linolic acids. Since the amount of *Seseli* fruit oil was so small it could not be separated into liquid and solid acids and was therefore derived to the hydroxamic acid, *per se*, and chromatographed. Only the presence of petroselic and linolic acid was confirmed.

(Received September 10, 1953)

328. 黒野吾市：繖形科植物果実油の脂肪酸の研究 (第 15 報)

果実油脂肪酸中ペトロセリデン酸の存在に就いて

Goichi Kurono : Studies on Fatty Acids from Fruit Oil of Umbelliferae Plants.

XV. Presence of Petroselidic Acid in Fatty Acids from Fruit Oils.

(Pharmaceutical Faculty, University of Kanazawa)

前報迄に述べた様に各種繖形科植物の果実油より Petroselininsäure と Petroselininsäure との混合物が検出され、特にしやく果実油¹⁾では微量ながら F_p 53° の Petroselininsäure の結晶が得られた. 又 Petroselininsäure と Petroselininsäure とは立体異性体であり, Ölsäure と Elaidinsäure とが Becker²⁾, Müller³⁾ 氏等の X 線廻折による研究の結果 *cis* 型と *trans* 型との立体異性体であるとされ又 Hilditch⁴⁾ 氏によつて之が採用された様に Petroselininsäure と Petroselininsäure との関係も *cis* 型と *trans* 型であると考えられる. 然るに天然物中に *trans* 型の油酸族脂肪酸が発見された例がないので恐らく著者が検出した Petroselininsäure も天然に存する *cis* 型の Petroselininsäure が果実の太陽光線による乾燥又は分離の化学操作によつてエライデン化したものと考えら

1) 黒野, 酒井 : 本誌 72, 471 (1952).

2) Becker : Zeitsch. für phy. Chem. 97, 273.

3) Müller : J. Chem. Soc. 123, 2046 ; 123, 3157.

4) Hilditch : "Industrial. Chemicals. Fats and Waxes" (1927).