be a mixture of petroselic and petroselidic acids. As a liquid acid, 9,10,12,13-tetrahydroxystearic acid was obtained as the oxidation product of the Hazula method from both the (A) and (B) fractions from which the presence of linolic acid in the fruit oil was clarified. The fatty acids constituting this fruit oil were confirmed to be petroselic, petroselidic, palmitic, and linolic acids.

(Received March 30, 1953)

174. 黒野吾市, 酒井 健: 繖形科植物果実油の脂肪酸の研究 (第10報)
はなうど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. X. Fatty Acids from the Fruit Oil of
Heracleum nipponicum Kitagawa.

(Pharmaceutical Faculty, University of Kanazawa)

はなうどは我が国各地の山地に自生する多年草で草高約 1 m に達する。全株に軟毛があり葉は膜質で 3~5 出で小葉は有柄、卵形又は円形で 3~5 深裂或は欠刻状に浅裂する。夏秋の頃複繖形花序に白色の小花を開く。果実は前後より扁平された倒卵形でその 1 g は約 256 粒よりなる。この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材料は富山県立山温泉よりザラ峠に至る間の陰湿地に自生する植物より得た良く稔熟した果実である。

Table I

Fraction No.	b. p ₃₋₀	Yield (g.)
A	70~80°	0.8
B	130~155°	3.0
C	164~166°	14.0

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 12%)をメチル化して得た脂肪酸メチルエステルを 3 mm の減圧下で蒸溜して、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は得られなかつた。(B), (C) 両留分よりは

は別々に実験の部に示す様に鉛塩として固形脂肪酸(約 37%)と液状脂肪酸(約 63%)とに分離した。(B) 留分よりは固形酸として Fp 60~61° の結晶を得、之は酸数、分子量の測定及び混融の結果により Palmitinsäure に一致した。次に (C) 留分よりは固形酸として Fp 25~28° の結晶を得。之はヨード数、酸数、分子量の測定及び元素分析の結果 C₁₈H₃₄O₂ (F=1) に一致し更にエライデン化すると Fp 53° の結晶となり、之はその酸数、分子量、ヨード数の測定、元素分析及び混融の結果より Petroselidinsäure に一致した事と第 8 報に述べたと同様の円形汚紙クロマトグラフィにかけた結果から Fp 25~28° の結晶は Petroselinsäure 中に少量の Petroselidinsäure が混在しているものである事が明かとなつた。次に (B) 留分より得られた液状酸よりは Hazula 法により Fp 126~127° の 9,10-Dioxystearinsäure 及び Fp 159~161° の 9,10,12,13-Tetraoxystearinsäure とが得られ、又 (C) 留分よりの液状酸よりは Hazula 法により同様の 2 つの Oxysäure が得られた。

以上の結果はなうど果実油を構成する脂肪酸は Petroselinsäure, Palmitinsäure, 少量の Petroselidinsäure, Ölsäure 及び Linolsäure である事が明かとなつた。

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、又原料採集に協力を頂いた金沢大学木村久吉講師、元素分析を御願ひ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

はなうど果実より粗脂肪酸の製造 はなうど果実の粗末 200 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し残渣 (36 g) に直接水蒸気を導入し精油 (1.8 g) を留去。其の際残留した粗脂肪に

10%エタノール性 KOH 液 4 倍量を加えて鹼化し 24 g の粗脂肪酸を得. この際不鹼化物として 4 g の淡黄色針状晶を析出. Fp 85~95°, 未研.

脂肪酸メチルエステル 粗脂肪酸 24 g を同量の無水メタノールに溶解し之に 3 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 (26 g) とし, 減圧蒸留すると Kp₃ 70~80° の留分 (A) 0.8 g, Kp₃ 130~155° の留分 (B) 3 g 及び Kp₃ 164~166° の留分 (C) 14 g とを得, 又 Kp₃ 160° 前後で淡黄色針状晶を昇華 (0.5 g), Fp 162~171°.

留分 (B) より固形酸と液状酸との分離 (B) 留分 3 g に 10%エタノール性 KOH 4 倍量を加え鹼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脂肪酸鉛塩を濾取し, 之を 70%エタノールより再結晶し Fp 110~111° の鉛塩結晶 0.8 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酸 2 g を得. 尚 (A) 留分 0.8 g を (B) 留分と同様に処理したが酸性物質は得られず.

Palmitinsäure Fp 110~111° の鉛塩 0.8 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 Fp 60~61° の鱗片状結晶 0.5 g を得. Palmitinsäure と混融し融点降下せず. $C_{16}H_{32}O_2$ 計算値 酸数 219, 分子量 256.3, 実験値 酸数 221.30, 分子量 253.55.

留分 (C) より固形酸と液状酸との分離 (C) 留分 14 g を (B) 留分の場合と同様に処理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 Fp 63~83° の鉛塩 7 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 6.5 g を得.

Petroselinsäure と Petroselidinsäure との混合物 Fp 63~83° の鉛塩結晶 7 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 Fp 25~28° の鱗片状結晶 4.5 g を得. $C_{18}H_{34}O_2$ (F=1) 計算値 酸数 200.4, 分子量 282.3, ヨード数 89.9, C 76.52, H 12.14, 実験値 酸数 203.38, 分子量 275.88, ヨード数 91.2, C 76.81, H 12.42. 尚この Fp 25~28° の結晶を常法により Hydroxamsäure とし東洋濾紙 No. 131 の直径 18 cm の円形濾紙を用い 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 Rf=0 (原点), Rf=0.61 の 2ヶ所に発色圈を現す. (Petroselidinsäure, Petroselinsäure) (室温 20°, 展開時間 1.5 時間).

Fp 25~28° の脂肪酸のエライゲン化 Fp 25~28° 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し Fp 52~53° の鱗片状結晶. おらんだゼリより得た Petroselinsäure をエライゲン化して得た Petroselidinsäure と混融し融点降下せず. $C_{18}H_{34}O_2$ (F=1) 計算値 酸数 200.4, 分子量 282.3, ヨード数 89.9, C 76.52, H 12.14, 実験値 酸数 195.25, 分子量 288.73, ヨード数 90.3, C 76.25, H 11.93.

9,10-Dioxystearinsäure 留分 (B) より分離した液状酸 2 g を 30% KOH 液 3.3 cc で鹼化し, 水 85 cc に溶解した後 1.5% $KMnO_4$ 液 100 cc で冷時酸化し反応後褐色を濾取し酸性にして得た析出物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エーテル液を留去し, その残渣を希エタノールより再三再結晶し Fp 126~127° の結晶 0.4 g を得. Ölsäure より 9,10-Dioxystearinsäure と混融し融点降下せず. $C_{18}H_{36}O_4$ 計算値 酸数 177.3, 分子量 316.47, 実験値 酸数 181.91, 分子量 308.45. 又 (C) 留分より分離した液状酸 6.5 g も上記と同様に $KMnO_4$ で酸化してエーテル温浸して得た浸出液から Fp 126~127° の酸 0.9 g を得. これも Ölsäure からの 9,10-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, 分子量 316.47, 実験値 酸数 175.69, 分子量 319.37.

9,10,12,13-Tetraoxystearinsäure 上記留分 (B) より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 Fp 160~162° の結晶 1 g を得. Linolsäure より 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 157.78, 分子量 355.62. 尚又留分 (C) より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 160~162° の結晶 4.2 g を得. 9,10,12,13-Tetraoxystearinsäure と混融し融点降下せず. $C_{18}H_{36}O_6$ 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, in an approximate yield of 12%, were obtained from the fruit of *Heracleum nipponicum* Kitagawa. Derivation of the acids to methyl ester and its fractional distillation under 3-mm. pressure gave three fractions, (A), (B), and (C). No acid substance was obtained from (A) fraction. (B) and (C) fractions were respectively separated into solid and liquid acids. As a solid acid, palmitic acid, m.p. 60~61°, was obtained from (B) fraction, and crystals of m.p. 25~28° from (C) fraction. Estimation by the circular paper chromatography and elaidination showed these crystals to be a

mixture of petroselic and petroselidic acids. As a liquid acid, 9,10-dihydroxy- and 9,10,12,13-tetrahydroxystearic acids were obtained as the oxidation product by the Hazula method from (B) and (C) fractions from which the presence of oleic and linolic acids was clarified. Foregoing results have confirmed that the fatty acids constituting the fruit oil of this plant were petroselic, petroselidic, palmitic, oleic, and linolic acids.

(Received March 10, 1953)

175. 黒野吾市, 酒井 健: 繖形科植物果実油の脂肪酸の研究 (第 11 報)
とうき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. XI. Fatty Acids from the Fruit Oil of
Ligusticum acutilobum Sieb. et Zucc.

(Pharmaceutical Faculty, University of Kanazawa)

とうきは我が国の山地に自生し、又屢々栽培される多年草で草高 40~60 cm に達する。葉は 1~2 回 3 出羽状複葉で小葉は披針形で鋸齒を有する。夏日複繖形花序に白色の小花を開く。果実は長橢円形でその 1 g は約 590 粒からなる。根は古来漢方で当歸と称し鎮静、鎮痛薬として婦人病に用いられる。根の成分に就いては野口¹⁾、果実の精油成分に就いては刈米²⁾の報告がある。著者の研究に用いた果実は奈良県下で栽培した植物より得た総熟したものである。

先ず果実粗末をエーテルで抽出し、エーテル溜去後の残渣より精油を溜去し残留した粗脂肪を鹼化して得た粗脂肪酸 (約 15.6%) をメチル化して得た脂肪酸メチルエステルを 3 mm の減圧下で蒸留して表の様に (A), (B),

Table I

Fraction No.	b. p. _{3.0}	Yield (g.)
A	100~142°	0.5
B	143~160°	2.0
C	161~170°	2.0
D	171~176°	36.0

(C), (D) の 4 留分を得た。(A) 留分よりは酸性物質は検出し得ず。(B), (C), (D) の 3 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 33.4%) と液状脂肪酸 (約 66.6%) とを分離した。(B) 留分よりは Fp 60~61° の脂肪酸結晶を得、之は酸数、分子量の測定及び混融の結果 Palmitinsäure に一致した。(C) 留分よりは固形酸は得られず。(D) 留分

よりは Fp 24~25° の結晶が得られ之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 C₁₈H₃₄O₂ (F=1) に一致し Petroselidinsäure と混融しても融点降下しない。又この Fp 24~25° の結晶を Hazula 法によつて酸化して Fp 120~122° の 6,7-Dioxystearinsäure が得られ更に又第 8 報³⁾に於ける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 24~25° の結晶は Petroselinsäure と Petroselidinsäure との混合物である事が明かとなつた。次に (B) 留分より得られた液状酸よりは Hazula 法により Fp 133~134° の 9,10-Dioxystearinsäure と Fp 161° の 9,10,12,13-Tetraoxystearinsäure とが得られ、又 (C) 留分より得られた液状酸からは同様の 2 つの Oxsäure の外に Fp 169~170° の結晶を得、之は酸数、分子量の測定及び元素分析の結果 9,10,12,13-Tetraoxystearinsäure の異性体⁴⁾ である事が解つた。

以上の結果とうき果実油を構成する脂肪酸としては、Petroselinsäure, Petroselidinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure 及び Linolsäure が存在する事が明かとなつた。

1) 野口: 本誌 57, 769, 783 (1937).

2) 刈米: Ibid. 56, 662, 668 (1936); 57, 779 (1937).

3) 黒野, 酒井, 石田: Ibid. 73, 605 (1953)

4) G. Klein: "Handbuch der Pflanzenanalyse" II, 398 (1932).