に溶解して SiO₂ のカラムを通す。Hexane から再結晶、無色針状晶 65 mg, mp 235—236° (文献⁴⁾ 値 mp 231—232°)。混融、IR において天然品のメチル化物と一致。Anal. Calcd. C₄₁H₅₈O₅: C, 78.05; H, 9.27. Found: C, 78.11; H, 9.19.

Ursolic Acid および Oleanolic Acid 画分 [C] の SiO₂ カラムクロマトグラフィーにおいて C₆H₆: AcOEt (10:1) 混液で溶出する部分 2.8 g を得た。一部をそのまま CH₂N₂ でメチル化して GLC を行ない、それぞれ methyl oleanolate, methyl ursolate の標品に一致するピークを得た。GLC¹²⁾ *t*_R min (面積強度からの概算 %, 含有化合物名): 48.4 (7.1, oleanolic acid), 58.4 (92.9, ursolic acid)。もとの物質を EtOH から再結晶、無色針状晶, mp 275—278° を得た。Ursolic acid の標品と混融、IR において一致。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3400 (OH), 1695 (C=O)。

謝辞 本研究における実験の一部は川嶋陽子嬢に協力していただいた。元素分析は本学総合機器分析施設 坂 民枝、伊藤節子氏に施行していただいた。NMR 測定の一部は東京理科大学薬学部 梅沢文輔博士、名古屋大学工学部 兼松 顕博士の、また MS 測定は千葉大学薬学部 石井 永博士のご厚意によった。以上の諸氏に対して厚く感謝いたします。

12) Column: 3% SE-52 on 60—80 mesh Chromosorb W, 250°.

〔薬 学 雑 誌〕
YAKUGAKU ZASSHI
93 (5) 691—692 (1973)

UDC 547.39.02:581.192

果実および種子油脂肪酸の研究 (第 4 報¹⁾) 中国産ゴシュユの脂肪酸組成の分析

黒野吾市, 油野截子, 山田訓子, 西川嘉廣

金沢大学薬学部²⁾

Studies on Fatty Acids from Fruit and Seed Oils. IV.¹⁾ Analysis of the Fatty Acid Composition in Fruits of *Evodia rutaecarpa* of Chinese Origin

GOICHI KURONO, SETSUKO ABURANO, NORIKO YAMADA, and YOSHIHIRO NISHIKAWA

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kanazawa University²⁾

(Received October 9, 1972)

The fatty acid composition in the fruits of *Evodia rutaecarpa* of Chinese origin was analysed by gas chromatography. The results indicated that the fatty acids contained were similar, both qualitatively and quantitatively, to those previously reported from the domestic sample of the same species.

われわれは先に邦産ゴシュユ (呉茱萸, *Evodia rutaecarpa* HOOKER fil. et THOMSON) の果実中の脂肪酸組成を分析し、総脂肪酸画分の約 25% を占める新脂肪酸の存在を見出し、これをゴシュユ酸 (goshuyuic acid) と命名するとともにその構造を *cis*-5, *cis*-8-tetradecadienoic acid (I) と決定した。³⁾

ひきつづき同じミカン科 (Rutaceae) の各種植物につき検索したが、ゴシュユ酸は検出されなかった。¹⁾ したがって現在のところ本脂肪酸はゴシュユに特有の成分と考えられるが、試料の採集場所や採集時期の違いによる脂肪酸組成の変動についてはいまだ十分な検討を加えていない。今回、中薬志記載⁴⁾ の所見に合致するゴシュユの中国市場品を入手することができたので、これを既報³⁾ の邦産ゴシュユの場合に準じて抽出分画し、粗脂肪酸

1) 第 3 報: 油野截子, 黒野吾市, 森本美智, 西川嘉廣, 薬誌, 92, 1298 (1972).

2) Location: 13-1 Takaramachi, Kanazawa.

3) G. Kurono, Y. Nishikawa, S. Miyano, S. Aburano, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 20, 559 (1972).

4) 中国医学科学院薬物研究所等編著, “中薬志 II,” 人民衛生出版社, 北京, 1961, p. 173.

TABLE I. The Fatty Acid Composition

Peak No.	Fatty acid	Relative retention time ^{a)}	ECL value ⁵⁾	Contents (% by wt.)
1	lauric acid	0.29	12.0	0.40
2	unidentified	0.33	12.5	0.87
3	myristic acid	0.53	14.0	1.43
4	unidentified	0.57	14.2	1.67
5	goshuyuic acid	0.67	14.7	24.01
6	unidentified	0.84	15.4	7.58
7	palmitic acid	1.00	16.0	15.52
8	palmitoleic acid	1.16	16.4	8.13
9	unidentified	1.30	16.8	5.35
10	unidentified	1.61	17.5	2.04
11	stearic acid	1.92	18.0	3.30
12	oleic acid	2.11	18.3	5.46
13	linoleic acid	2.50	18.9	15.17
14	linolenic acid	3.16	19.7	8.99

a) as methyl ester

画分を 1.3% の収率で得た (cf. 邦産ゴシュユ, 0.5%). 本画分をメチルエステル体に通じ、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製後、5% 1,4-BDS on Shimalite W を固定相としてガスクロマトグラフィーにより分析し、Table I に示す結果を得た。なお、5% DEGS on Shimalite W による分析も同様の結果を与えることを確認した。

本研究により、中国産ゴシュユにも著量のゴシュユ酸が含まれること、またその他の含有脂肪酸も定性的ならびに定量的に先に報告した邦産ゴシュユのそれとよく類似していることが判明した。

実 験 の 部

粗総脂肪酸画分の調製 三国商店 (大阪) より購入した中国産ゴシュユ 85.3 g を用い、既報³⁾ の邦産ゴシュユの場合と同様の抽出分離操作により、淡黄色油状の粗脂肪酸画分 1.1 g (収率 1.3%) を得た。

脂肪酸組成の分析 粗脂肪酸画分を常法にしたがい CH_2N_2 でメチル化。生成物は、シリカゲル-ベンゼンの薄層クロマトグラフィーで脂肪酸メチルエステルに基づく R_f 0.64 のスポットのほか R_f 0.15 に黄色のスポットを与えたので、シリカゲル-ベンゼンによるカラムクロマトグラフィーに付し本色素を除去。得られた脂肪酸メチルエステル画分を下の条件でガスクロマトグラフィーにより分析。ガスクロマトグラフ, Shimadzu GC-4BPF (水素炎イオン化検出器); 固定相, 5% 1,4 BDS on Shimalite W (60—80 メッシュ); ガラスカラム, 2m×4 mm I.D.; カラム温度, 180°; キャリヤーガス, N_2 (50 ml/min). ピークの同定は標品との相対保持時間の比較によって行ない、未知ピークについてはその ECL 値⁵⁾ を記した。またピーク面積の測定は半値幅法によった。分析結果は Table I に示した。なお 5% DEGS on Shimalite W, 180° の条件による分析も行ない同様の結果を得た。(この場合パルミチン酸メチルエステルに対するゴシュユ酸メチルエステルの相対保持時間は 0.78)。

5) T. K. Miwa, K.L. Mikolajczak, F.R. Earle, I.A. Wolff, *Anal. Chem.*, **32**, 1739 (1960).