

55.

612.39 : 612.392

銀杏種子ノ油脂及ピ「ステリン體」ニ就テ

(第 8 報)

岡山醫科大學生化學教室 (主任清水教授)

西 岡 十 一

[昭和 11 年 10 月 13 日受稿]

*Aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Medizinischen Fakultät Okayama
(Vorstand: Prof. Dr. T. Shimizu).*

Über das Fettöl von Ginkgosamen und seine unverseifbaren Teile.

(8. Mitteilung)

Von

Soiti Nishioka.

Eingegangen am 13. Oktober 1936.

Verfasser hat den Gehalt der Ginkgosamen an Wasser-, Aschen- und ätherlöslichen Substanzen untersucht und folgende Ergebnisse erhalten:

		Asche (%)	
Wasser	11,193%	Na	0,0125 H ₃ PO ₄ 0,3858
Asche	2,650%	K	0,4323 H ₂ SO ₄ 0,2814
Ätherlös. Subst.	2,008%	Ca	0,0206 NaCl —
		Mg	0,0877

Aus 49 kg Ginkgosamen wurden 1,5 kg rohes Samen Fett gewonnen, welches halbfest und braun gefärbt ist, und folgende Eigenschaften zeigt:

Jodzahl	63,09
Verseifungszahl	182,50
Reichert-Meissl's Zahl	16,11

Dieses rohe Fett wurde verseift und Ca 10 g unverseifbare Substanz erhalten, woraus sich 0,08 g Sitosterin kristallinisch abschieden. Es schmilzt bei 138°C, sein Azetat bei 128°C. Es lässt sich vermuten, dass es sich um β -Sitosterin von Anderson handelt. (Autoreferat)

緒 論

「ステリン體」ハ動植物介ニ廣ク存在シ種々ナル植物ニ今日迄發見セラレタル「ステリン」ハ枚舉ニ遑アラズ。殊ニ Tanret¹⁾氏ガ麥角中ニ發見シタル「エルゴステリン」ハ Windaus²⁾及ビ Reindel^{3) 4)}氏ニヨリ酵母中ニ發見セラレ、次デ其ノ異性體タル「チモステリン」ガ Smedley-Maclean⁵⁾及ビ Wieland⁶⁾氏ニヨリ同酵母中ニ發見セラル。次デ Wieland⁷⁾及ビ淺野、Gough⁸⁾、Stanley⁹⁾氏等ハ此外種々ナル「ステリン」ヲ酵母中ニ發見シタリ。

更ニ Callow¹⁰⁾氏ハ酵母ニ Heyl¹¹⁾氏ハ麥角ニ「エルゴステリン」ノ外ニ「デヒドロエルゴステリン」ヲ發見シ、Honeywell¹²⁾氏ハ「ツェルビステリン」 $C_{28}H_{47}O_3$ ヲ酵母ヨリ見出セリ。其ノ他 Pruess¹³⁾氏ハ「アスベルギールス」Fischeri 中ニ Ki¹⁴⁾及ビ野口氏ト田中¹⁵⁾氏ハ米胚芽中ニ鷲見¹⁶⁾、東¹⁷⁾氏ハ椎茸ニ東氏及ビ佐々木¹⁸⁾氏ハ大豆(オカラ)、松茸中ニ各々「エルゴステリン」ヲ證明シ、Heyl¹⁹⁾氏ハ其ノ異性體「スピナステリン」 $C_{28}H_{46}O$ ヲ葎葎草中ヨリ分離セリ。

「ヂトステリン」 $C_{29}H_{50}O$ 及ビ「ステグマステリン」 $C_{29}H_{48}O$ ハ植物介ニ廣ク存在シ Windaus²⁰⁾氏ガ大豆中ニ發見分離シテ以來高橋²¹⁾、平井²²⁾、Weinhagen²³⁾、田中敬三²⁴⁾氏、Anderson²⁵⁾及ビ Bonstedt²⁶⁾氏ハ米胚芽、小麥及ビ玉蜀黍中「デヒドロヂトステリン」ト共ニ東氏ハ大豆(オカラ)中ニ Täufel²⁷⁾氏ハ大麥中ニ「ヂトステリン」及ビ「デヒドロヂトステリン」ヲ Zechmeister²⁸⁾氏ハ葎葎草中ニ「ヂトステリン」ヲ Heilbron²⁹⁾氏ハ胡桃ノ種子ニ $C_{30}H_{50}O(C_{29}H_{48}O)$ ノ「ステリン」ヲ

Heilbron³⁰⁾氏ハ更ニ海草中ニ「ステグマステリン」ヲ發見シ、鷲見³¹⁾氏ハ銀杏ノ果肉中ニ含有セララル「ステリン」ハ主トシテ「ヂトステリン」ニシテ「吸収スペクトル」觀察ニヨリ「エルゴステリン」ノ存在スル事ヲモ證明シタリ。

以上述べタル「ステリン」中植物種子中ノ「ヂトステリン」ハ Burian, Anderson, 田中氏等ニヨリ詳細ニ研究セラレ α , β , γ 3種アル事ガ明カトナレリ。カカル「ステリン」ガ銀杏種子油ニ存スルト云フ鷲見氏ノ實驗ヲ追試セントシ余ハ此東洋特産ノ銀杏ノ種子ノ一般分析及ビ其ノ油脂ノ一般性質ニ就キ研究シ聊カ其ノ一部分ヲ報告セントス。

公孫樹ノ果實ニ就イテハ果肉ヨリ古川³²⁾氏ガ Ginkgol $C_{21}H_{34}O$ 及ビ Bilobol $C_{23}H_{42}O_2$ ヲ分離シ其ノ化學的構造ヲ研究シタルヲ始メトシ川村³³⁾氏ハ銀杏果肉ノ「エーテル」越幾斯中ヨリ種々ナル酸(C_{21})及ビ「アルコール」(C_{21} 及 C_{27})ヲ分離セリ。古クハ鈴木梅太郎³⁴⁾氏ガ果肉中ノ蛋白加水分解物中ニ「アミノ酸」殊ニ「アルギニン」ガ主トシテ存在スル事ヲ證明シタルモ吉村³⁵⁾氏ハ其ノ越幾斯中ニ「ヒステジン」ノ多キヲ認メタリ。次デ同氏³⁶⁾ハ果肉ノ有機的組成及ビ其ノ灰分ノ組成ヲ Ralph W. Langley³⁷⁾氏ト共ニ更ニ吉村清尙³⁸⁾及ビ高瀬豐吉³⁹⁾氏モ亦果肉ノ諸成分ヲ研究發表シタルモ簡單ナル報告ニ止マレリ。

實 驗

銀杏果實ノ殼剝離シタルモノヲ粉末狀ニシテ實驗材料トシ、先ヅ其ノ水分、灰分及ビ「エーテル可溶性」物質ノ含有量ヲ定メ就中其ノ

灰分ニ就テハ「カチタン」トシテ Na, K, Ca, Mg 量ヲ測定シ其ノ結果ハ次表ニ示ス如シ。

表 I

水分	11.1930%	K	0.4323%
灰分	2.6500%	H ₃ PO ₄	0.3858%
Na.	0.0125%	NaCl	—
Ca.	0.0206%	硫酸	0.2814%
Mg.	0.0877%	「エーテル可溶性」物質	2.008 %

「エーテル・アルコール可溶性」ノモノヲ油脂トシ其ノ一般性狀ヲ檢セリ。即チ乾燥粉末狀ニシタル 49.0 kg ノ銀杏種子ヲ「エーテル・アルコール混合液」ヲ以テ浸出釜ニテ十分浸出し約 1.5 kg ノ粗油脂ヲ得タリ。此油脂ハ褐色ヲ呈シ刺戟臭ヲ有シ半固形状ヲ呈ス其ノ沃度數 63.09, 鹼化數 182.5 酸度數 114, 「ライヘルトマイセル數」16.11 ノ値ヲ有ス。カカル油脂 850 g ヲ常法ニヨリ 20% 苛性加里酒精溶液ニテ 3 時間加熱鹼化シ脂肪酸ヲ石灰石鹼トシテ除去シタルモノヲ先ヅ酒精ニテ數回反覆振盪シテ不鹼化物ヲ「エーテル」ニトル, コノ「エーテル溶液」ヲ蒸發シ約 10 g 残渣ヲ得タリ。之ヲ「メタノール」ヨリ再結晶スル事數十回ニシテ約 0.08 g ノ白色眞珠様光澤ヲ有スル板狀ノ結晶ヲ得タリ, コハ 138°C ノ熔融點ヲ有シ其ノ「醋酸エステル」ハ 128°C ニテ熔融シ其ノ呈色反應ヲ檢スルニ Salkowski 氏反應ハ「クロロフォルム」層紫色「カルミン」色邊ニ黃色ヲ呈シ硫酸層ハ赤紫色ヲ呈ス。

Lieberman-Burchard 反應ハ「クロロフォルム層」紫色, 青色, 綠色ヲ呈シ硫酸層ハ紫色ニシテ綠色ノ磷光ヲ發ス。其ノ少量ヲ失水醋酸ニトカシテ濃硫酸ヲ滴下スレバ直ニ赤紫色ヲ呈シ「インヂゴー青」ヲ呈ス, 併シ「エルゴステリン」ニ特有ナル Tortelli-Jaffe 氏反應ハ呈セズ。臭素ヲ添加シ不飽和化合物ナリ, 此物質ハ酒精「エーテル」及ビ「醋酸エステル」ニヨク溶ケ水, 石油「エーテル」ニ不溶性ニシテ米胚芽ヨリ得タル熔融點 138.5°C ノ「ヂトステリン」ト混合融點降下ナク又其ノ 129°C 「醋酸エステル」モ米胚芽ヨリ得タル「エステル」ト混合融點降下ナク, 得タル「ステリン」ヲ田中敬三氏及ビ Anderson 氏ガ米胚芽, 玉蜀黍ヨリ得タル「βヂトステリン」タルヲ思ハシム。更ニ「醋酸エステル」ヲ分析シタル所次ノ結果ヲ得タリ。

試料: 3.646mg, CO₂: 10.815mg, H₂O: 3.680mg
 C₃₁H₅₂O₂ 理論數 C 81.50 H 11.48
 發見值 % 80.90 % 11.29

如上ノ成續ヨリ銀杏種子ノ油脂中ニハ「βヂトステリン」ヲ含有スルト云ヒウベシ。

撰筆スルニ當リ御懇篤ナル御指導ト御校閲ヲ賜ハリタル恩師清水教授ニ滿腔ノ謝意ヲ表シ奉ル。同時ニ實驗ニ當リ多大ノ御援助ヲ辱フセシ前助教授上代博士ニ深謝ス。

文 獻

- 1) C. Tanret, C. r., 147, 75, 1908.
- 2) A. Windaus u. W. Grosskopf, Z. Physiol. Chem., 124, 8, 1923.
- 3) F. Reindel, E. Walter u. H. Rauch, Liebigs Ann., 452, 34, 1927.
- 4) F. Reindel u. E. Walter, Liebigs Ann., 460, 212, 1928.
- 5) I. Smedley Maclean, Bioch. Jl., 22, 22, 1928.

- 6) *H. Wieland* u. *G. A. C. Gough*, *Liebigs Ann.*, 482, 36, 1930. 7) *H. Wieland* u. *M. Asano*, *Liebigs Ann.*, 473, 300, 1929. 8) *G. A. C. Gough* u. *H. Wieland*, *Liebigs Ann.*, 482, 36, 1930.
- 9) *H. Wieland* u. *W. M. Stanley*, *Liebigs Ann.*, 489, 31, 1931. 10) *R. K. Callow*, *Bioch. Jl.*, 25, 87, 1931. 11) *F. W. Heyl*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1070 u. 1074, 1932. 12) *E. M. Honeywell* u. *C. E. Bills*, *J. of Biol. Chem.*, 80, 15, 1928; 99, 71, 1932. 13) *L. M. Pruess*, *W. H. Petsson* u. *E. B. Fred*, *J. of Biol. Chem.*, 97, 483, 1932. 14) *R. K. Kim* u. *T. Noguchi*, *Bull. Inst. Phys. a. Chem. Res. Tokyo*, 12, 271, 1933. 15) *Keizo Tanaka*, *Jl. of Bioch.*, 17, 483, 1933. 16) *M. Sumi*, *Scient. pap. Phys. a. Chem. Res. Tokyo*, 20, 254, 1933; *J. Agric. Chem. Soc. Japan*, 10, 1104, 1934. 17) *S. Higashi*, *Arb. Med. Fakult. Okayama*, 3, 22, 1932.
- 18) *T. Sasaki*, 未發表. 19) *M. C. Hart* u. *F. W. Heyl*, *J. of Biol. Chem.*, 95, 311, 1932. 20) *A. Windaus* u. *A. Hauth*, *Ber. Chem. Ges.*, 39, 4378, 1906; 40, 3681, 1907. 21) *K. Takahashi*, *J. Chem. Soc. Japan*, 40, 191, 1919. 22) *S. Hirai*, *Acta. Med. Univ. Kyoto*, 7, 515, 1924. 23) *A. B. Weinhagen*, *Z. Physiol. Chem.*, 100, 159, 1917. 24) *Keizo Tanaka*, *Jl. of Bioch.*, 17, 483, 1933. 25) *R. J. Anderson* u. *F. P. Nabenhauer*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1944, 1924; 46, 1717 u. 1957, 1925; *R. J. Anderson* u. *R. L. Shriner*, *Ebenda*, 48, 2976 u. 2981, 1926. 26) *K. Bonstedt*, *Z. Physiol. Chem.*, 176, 269, 1928. 27) *K. Jäufel* u. *G. Gamperi*, *Bioch. Zschr.*, 235, 253, 1931. 28) *L. Zechmeister* u. *P. Tusson*, *Z. Physiol. Chem.*, 183, 74, 1929. 29) *I. M. Heilbron*, *G. L. Moffet* u. *F. S. Spring*, *J. Chem. Soc. London*, 1934, S. 1583. 30) *I. M. Heilbron*, *R. F. Phipers* u. *H. R. Wright*, *J. Chem. Soc. London*, 1934, S. 1572. 31) 鷲見瑞穂 *理化學研究所彙報*, 8, 228, 1929. 32) 古川周, *Sc. P. I. P. C. R.*, 24, 304, 314 u. 320, 1934; 26, 178, 1935. 33) 川村實平, *林業誌*, 28, 127, 1928. 34) 鈴木梅太郎, *農科大學學術報告*, 4, 17 u. 25, 1900—1902. 35) 吉村清尙, *東京化學會誌*, 37, 861 u. 870, 1916. 36) 鈴木梅太郎, *農科大學學術報告*, 4, 357, 1900—1902. 37) *Ralph W. Langley*, *Jl. Amer. Chem. Soc.*, 29, 1513, 1907. 38) 吉村清尙, *藥學雜誌*, 1916, S, 998. 39) 高瀬豊吉, *植物成分ノ研究*, S. 245.