

ロム酸を 1.5cc の水に溶解したものを加える。氷冷すると安息香酸の結晶が析出して来る。過剰のクロム酸を亜硫酸で還元して、エーテルで抽出すればエーテル溶液から安息香酸が得られる。

水溶液に過飽和バリット水を加えてクロム酸及び硫酸を除き更に炭酸ガスを通じてバリウムを除去しこの母液を減圧濃縮するとスコボリン酸の結晶が得られる。水より再結晶 mp 225~226°。

嶋野 武, 小瀬洋喜：黄蜀葵子の成分研究（第1報）*

Takeshi Shimano and Yōki Ose: Components of Seeds of *Hibiscus Manihot* L. I.

黄蜀葵 *Hibiscus Manihot* L. の主根は日本薬局方第四・第五版に黄蜀葵根 Radix Hibiscus として、第六版にトロロアオイ Hibiscus として収載されており、その成分についての発表もあるが、種子に関する研究には未だ接しない。筆者等は偶々トロロアオイ栽培用に供する種子を岐阜県農業協同組合から入手したのでその成分研究を行い、現在までに 2, 3 の特殊成分の存在を知ると共にこれが油脂資源として優れたものであることを認め、茲に油脂成分を中心として特殊成分に関する現在の知見を第1報として報告する。

黄蜀葵子 Manihot Seed は直径 3~4 mm, 100 粒について求めた1粒の平均重量は 13.6 mg の円腎形の小粒子で、その有面は黒褐色乃至黒色を呈している。一般成分は Table 1 の如くであり風乾物中 16.59% に上る

Table 1. Analytical Data of Manihot Seeds.

	Water	Solids	Crude Protein	Crude Fat	Crude Fibre	Water Soluble Non-N-Subst	Total Nitrogen	Suger As Glucose	Inorganic Substance
Air Dry	10.28	89.75	18.25	16.59	28.19	21.35	2.92	17.24	5.34
Perfect Dry	—	100.00	20.34	18.49	31.42	23.80	3.37	19.22	5.95

脂肪分を含んでいる。この粗脂肪は汚緑褐色を呈する比重 0.919 の透明な液体でエライヂン試験に依つて半固体状となる半乾性油である。その各恒数は Table 2 に示す如くである。これを常法に従つて加水分解後 Varren-tropp 法によつて処理すると固体脂肪酸 29.92%, 液体脂肪酸 70.07% を得る。固体脂肪酸はメチルエステルを経て分割した結果パルミチン酸 84.78%, ステアリン酸 7.33%, ミリスチン酸 5.08% から成ることを認めた。

Table 2. Constants of Manihot Seeds Oil.

Out-side view	Specific Weight	Eleidgin Test	Iodo Value	Acid Value	Saponification Value	Ester Value
Greenish Brown	0.919	Semi Solid	109	1.3	195.2	193.9

* 昭和 25 年 7 月 第 3 回薬学大会で要旨講演。

脂肪中にはその 5.2%, 種子の 0.84% に當る フォスファチッドを含みその大部分はケファリンでレシチンは少なかった。脂肪中に 1.3% 含まれる不鹼化物の中からは一種のフィトステリンと思われる mp 121~3° の物質を得た。

脱脂種子に CaCO₃ 末を加えてアルコール処理を行つて得た物質はエーテル可溶部 (I) とエーテル不溶部 (II) とに分け得るが共に Liebermann 反応陽性で、(I) は配糖体様物質であり (II) はその分解生産物ではないかと考えられる。不溶部からはグルコースオサゾンを作る糖を証明した。

粉碎種子に CaCO₃ 末を加えてアルコール抽出を行い、この抽出液にエーテルを加えて生じた粘塊を除いた液中にグルコースオサゾンを作る糖を証明した。この粘塊をアセチル化しベンゼンに依つて熱時可溶部 (III) と熱時不溶部 (IV) とに分けそれぞれアルコールから再結晶して mp 94.5~7° (III), mp 60~2° (IV) の二物質を得た。

之等 4 物質 (I)(II)(III)(IV) を精査するために現在研究続行中である。

本研究に当り種々の御便宜を与えられた学長宮道悦男博士に深く感謝の意を表する。

実験の部

種子油 岐阜県農業協同組合でトコロアオイ栽培者に分譲している岐阜県産の種子を原料とした。この粉碎種子 1 kg を大型ソックスレー抽出器を用いて 30 時間ベンゼン抽出を行い、ベンゼンを減圧下に溜去して粗脂肪 153.9 g (15.39%) を得た。本種子油の諸性質は Table 2 に示した。

フォスファチッドの分離 粗脂肪 125 g をエーテルに濃厚にとかしこれにアセトン 500 cc を注加しアセトン不溶の赤色半固体を得た。これを再びエーテルに溶かし、アセトンで洗でんさせることを 4 回繰返して物質 6.5 g を得た。(粗脂肪の 5.2%, 種子の 0.84%)。本物質は Casanova 氏反応陽性である。従つて常法によりアルコール 15 cc を加えてよく攪拌しアルコール可溶部と不溶部とに分け、不溶部はアルコールを傾瀉し反復アルコールを加えて攪拌し充分に可溶部を除き去りケファリン 3.1 g を得た。可溶部は洗液も合して約 35° で 1/4 量まで濃縮し、これにアルコール性 CdCl₂ 液を洗でんの生じなくなるまで加え、生じた洗でんを傾瀉によつて反復アルコール洗滌し粗レシチン塩化カドミウムの白沈 3.2 g (湿時) を得た。夾雑するエーテル可溶のケファリン塩化カドミウムを除くためエーテル 10 cc を加えて 3 回振盪攪拌し、レシチン塩化カドミウムの白色固体 0.9 g を得た。

不鹼化物 フォスファチッドを除いた粗脂肪からベンゼンを減圧下に溜去し、15% メタノール性カリ 350 cc で常法に従つて鹼化後不鹼化物をエーテル 300 cc で抽出し塩酸酸性とすると水層は緑色、エーテル層は赤褐色を呈した、両層を分液後水層を 3 回エーテル抽出し、抽出液を合して脱水後エーテルを溜去し生じた結晶をアルコールから再結晶すると mp 120~123° の白色板状晶となる。Liebermann-Burchard 反応, Salkowsky 反応共に陽性である。

脂肪酸の分離 鹼化物 82 g に酢酸鉛液を加熱振盪しながら注加して脂肪酸の鉛塩を析出させる。液分を傾瀉し去り洗でんを熱水で数回洗滌し陶土板上で乾燥した後、1 l 丸底コルベンに入れエーテル 300 cc を加えて還流冷却下に水溶上で 6 時間加熱抽出する。これを吸引濾別してエーテルで数回洗滌。洗液と抽出液を合し稀塩酸 50 cc で 3 回洗い、更に水でよく洗滌してから脱水、減圧下にエーテルを溜去して液体脂肪酸 48 g (70.08%) を得た。洗でんは稀塩酸で分解しエーテル抽出を行い。減圧下にエーテルを溜去して固体脂肪酸 20.5 g を得た。この固体脂肪酸 20.5 g にメタノール 10 g, 濃硫酸 1 cc を加えて還流冷却下に 5 時間加熱後反復蒸溜を行つた。各溜分は加水分解して遊離酸となし局方アルコールから再結晶を行つた。各溜分の沸点, 遊離酸となしての收量, その融点は夫々次の如くである。I bp_{3.5} 142° (0.5 g mp 44~53°), II bp_{3.5} 142~5° (0.5 g mp 56~7°), III bp_{3.5} 145~8° (0.4 g mp 56~8°), IV bp_{3.5} 159~162° (0.7 g mp 60~1°), V bp_{3.5} 162~4° (0.6 g mp 60~1°), VI bp_{3.5} 170~9° (10.5 g mp 62~5°), VII bp_{3.5} 180~5° (4.5 g mp 63~66°)。II, III の酸はミスチン酸, IV V の酸はバルミチン酸, VI VII の酸はステアリン酸とそれぞれ混融して融点降下を認めなかつた。

配糖体様物質 (I) 及びその分解生産物 (II) ベンゼン脱脂種子を充分乾燥してベンゼンを除いてから CaCO₃ 末 5 g を加えてアルコール 1.5 l で 5 時間加熱抽出を行い熱時濾過する。残渣はアルコール 1.5 l により再び同様に処理する、両抽出液を合して一晝夜放置するに約 2 g の白沈を生じた。本洗でんはビユーレット反応, キサ

ントプテリン反応，硫化鉛反応何れも陽性であり，硫酸銅，酢酸鉛，昇汞で沈でんする。従つて蛋白質である。この蛋白質を傾瀉して除いた黄赤色の上澄液に2倍量のエーテルを加えると混濁を生じ一晝夜放置するとアメ状の物質が沈着した。上澄液を傾瀉しアメ状物質をエーテルでよく洗滌し粘塊 1.1 g を得た。本物質はそのままで殆んどフェーリング液を還元しないが塩酸分解した後には著しく還元する。Liebermann 反応，硫酸反応共に陽性である。エーテル可溶部は溶媒と溜去し，残留したエキスに稀硫酸を加えると沈でんを生ずる。これを自然濾過し沈でん 2.9 g (湿時) を得た，この濾液はフェーリング液を著しく還元する。この 10 cc にフェニルヒドラジン 0.3 g，酢酸ソーダ 0.45 g，0.05% 苛性ソーダ 2 滴を加えて水浴上に1時間煮沸し黄色針状晶を得た。アルコールから再結晶し mp 190°，グルコースから作ったグルコオサゾンと混融し融点降下を認めなかつた。沈でんは塩酸分解後もフェーリング液を還元しないが Liebermann 反応，Salkowsky 反応，硫酸反応何れも陽性である。

アセチル化物 (III)(IV) 粉碎種子 300 g に CaCO₃ 末 1 g を加え 1 l のアルコールで 20 時間水浴上抽出を行い熱時濾過する。濾液にエーテル 500 cc を加えて 4 日間放置すると粘塊 29 g を生じた。上澄液を傾瀉し無水酢酸 8 cc 無水酢酸ソーダ 1 g を加えて直火で 4.5 時間加熱し放置するに結晶を生じた。之を濾取しベンゼンを加えて加熱し，熱時可溶部 (III) と不溶部 (IV) とに分けた。可溶部 (III) は放冷すると一面に寒天様物質を生じた。之を陶土板上に乾燥しアルコールから再結晶し mp 94.5~97° の白色粉末 0.2 g を得た。この質物は過クロール鉄により赤褐色となり無水酢酸ソーダを加えると更に濃色となる。硫酸反応は黄色→赤色→紫赤色と変じ陽性，塩基性酢酸鉛によつては沈でんしない。水，酢酸には冷時にも易溶，アルコールには冷時不溶熱時易溶。ベンゼン，アセトンには冷時不溶熱時可溶，エーテルには熱時も不溶である。ベンゼン不溶部 (IV) もアルコールから再結晶し mp 60~62° の針状晶 0.3 g を得た。この物質は過クロール鉄溶液で赤色を呈し無水酢酸ソーダを加えれば更に濃色となる。塩基性酢酸鉛によつて沈でんを生じない。水，酢酸には冷時にも易溶，アルコールには冷時不溶熱時可溶，ベンゼンには冷時不溶熱時難溶である。粘塊から分離した上澄液はフェニルヒドラジンで mp 190° の黄色針状晶を生じ，このオサゾンはグルコースオサゾンと混融して融点降下を認めなかつた。

赤木満洲雄，青木 勇：パーマメント用薬品の試験法

Masuo Akagi and Isamu Aoki: The Test of Preparations for Permanent Wave.

現在わが国で行われているパーマントウェーブのやり方には，主として次の2種の方法がある。

- (1) マシンウェーブ (2) コールドウェーブ

前者は電熱で加熱して行う方法で，いわゆる電髪であり，後者は室温で行い格別加熱を要しない方法である。このほかウォームパーマが一部で行われているが，これはコールドウェーブ用の薬品を稀釈して用い，短時間加熱して行うやり方である。また電熱を用いないで，薬品の水和熱や化合熱を利用して，これを熱源とし，マシンウェーブ用の薬品を使用して行うマシンレスウェーブも一部で行われていたが，これはほとんど行われなくなつてしまつている。これらウォームパーマやマシンレスウェーブはいずれも，(1)，(2) の中間型であり，使用薬品も (1)，(2) のいづれかと同様であるのでパーマメント用薬品の面からいえば，結局上記 (1)，(2) の2種を主としていることになる。

パーマメントウェーブのかかり具合は，パーマメント用薬品の質と，その作用時間，作用温度と，毛髪の質との4者の総合された結果によるものであるが，薬品の質が最も大きな影響をもつものであることはいうまでもない。