

國立中央研究院
化學研究所
集刊

第八號

益母草子(茺蔚子)及其油之化學成分之研究

許植方

化學研究所印行

二十一年十月

中國科學公司承印
上海福州路六四九號

益母草子(茺蔚子)及其油之化學成分之研究

許 植 方

目 錄

總 論.....	1
益 母 草 及 其 種 子 之 形 態 效 用 與 性 質	3
益 母 草 子 之 分 析 及 其 大 概 成 分 之 試 驗.....	5
益 母 草 子 油 之 物 理 化 學 性 質 之 試 驗	9
益 母 草 子 油 化 學 成 分 之 研 究.....	14
結 論.....	30
參 考 書	31

益母草子(茺蔚子)及其油之化學成分之研究

總 論

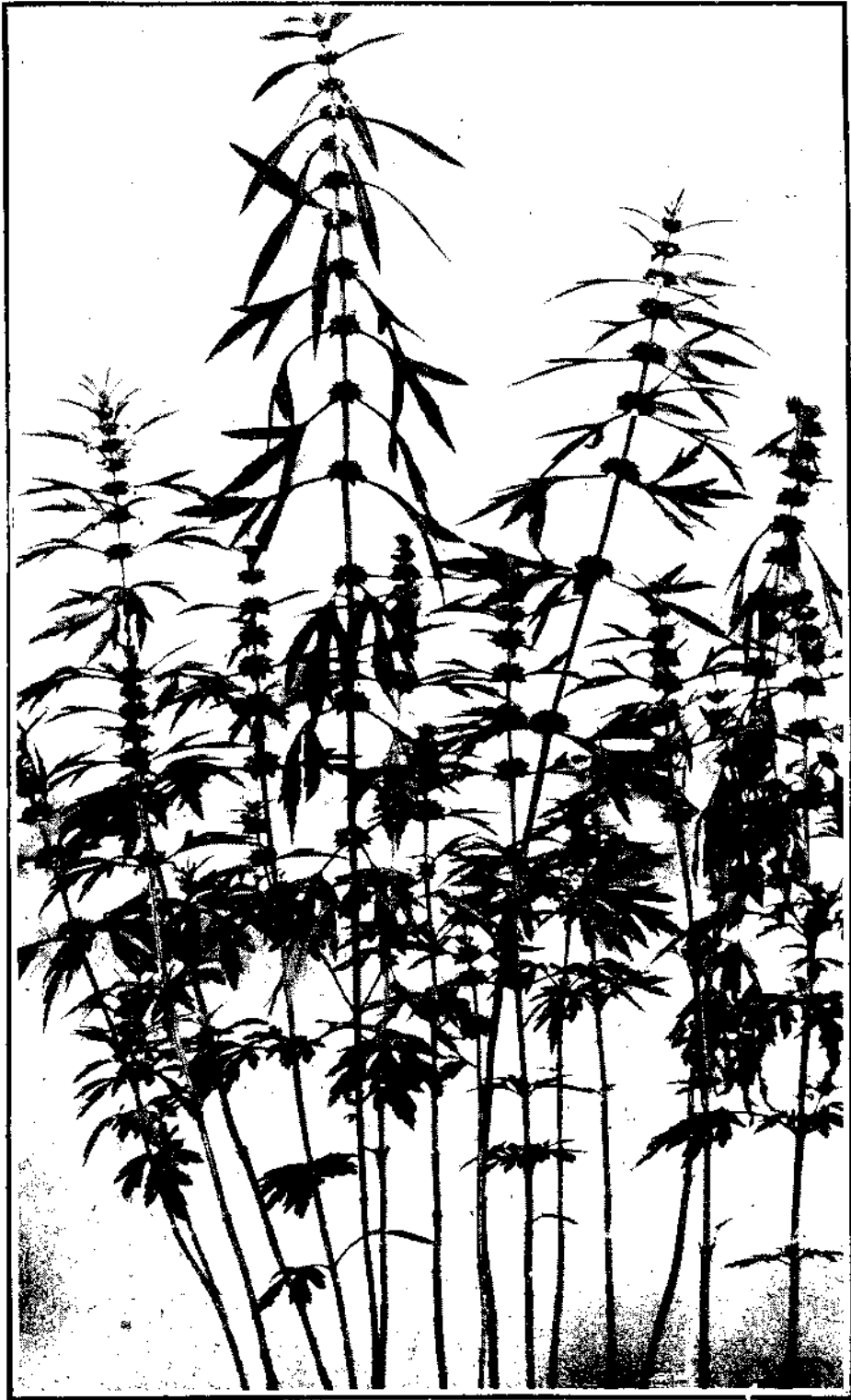
益母草之效用,考我國歷代各醫藥專書均有記載,稱爲婦科要藥。國藥舖中並製成各種丸散膏丹:如益母丸,益母膏,益母散,濟陰返魂丹等,以供服用。其依據科學方法研究者,近代頗不乏人。1904年 Peckolt 氏由此草之葉中發現結晶性 Leonurin,但其性狀不明(24)。1926年 H.T. Chu 氏研究其種子及莖,知其中含有贗鹼質 (Alkaloid)。此種有機物在動物體中能起血管收縮及輕度之血壓下降。同時又發現此草中含有鉀鹽(24)。1930年久保田晴光,中島清吉二氏,研究全草得 0.05% 結晶體,係贗鹼質,名 Leonurin,其分子式爲 $C_{11}H_{13}O_2N_4(CH_3O)_2$, 並含有油 0.5%, 惡臭腦分, (作者得黑褐色糖漿狀物有特殊臭氣)樹脂及單寧酸等。於是吾人對於該草之成分遂略知其梗概。久保田中島二氏,又研究此贗鹼質對於生理上的作用(21)而藥理又藉以明瞭焉。去歲作者着手益母草之研究將莖葉與種子分別研究所得莖中所含物質,除前人所發現者外,又發現糖類,配糖體(glucosides)及鈣鹽。但試驗未完畢,結果如何,容待續報。目前對於種子之分析,各種溶劑抽出種子之含有物之試驗,用醚抽出粗製油之物理化學性質之試驗,及其

油之化學成分之研究,先作一報告。其他關於種子之效用及性質,摘自我國舊醫藥書中,以供參考。該植物之形態及生理,乃經過栽培後觀察所得。

益母草及其種子之形態效用與性質

形態：益母草屬唇形科 (Labiatae), 學名 *Leonurus Sibiricus*, L.。無論何處均能生長,為一年生草本。莖方,高七八呎,至少亦有四,五呎。葉初開放時略呈圓形,葉尖卵形,葉分裂三大片,各片又深凹分裂至數小片,及長大,葉凹處愈深,成狹長形。每於莖之節間,生對生葉,葉柄長,葉肉生細毛,與艾葉相似。自夏徂秋,其對生之葉腋間輪生唇形繖形花序,花有白色及紫色兩種。秋間結果實,其果實係瘦果,外有芒,如禾本科植物,內藏種子一顆。種子係三角稜形,褐黑色,長約 2.5-3 mm. 闊約 2 mm., 每顆平均重約 0.001 gm.。去種皮內有白色之仁。下種四,五日後,發芽,冬間約一星期左右,七日生兩片小葉。斯草苟冬時下種,生長後,歷冬不枯,不過發育停滯,但待秋始即枯。其種子磨細,油分立見,并有香氣。

效用與性質：益母草種子之有效成分,究為何物,尚無人研究。就作者研究結果,知其中含有多量之油分,氫,及炭水化物。則所傳其對於人體之滋養效用之說,不為無因。其酒精及水之提出物對於普



益母草之莖葉花及果實

通賸鹼質試液(Alkaloidal Reagents)有作用。恐含有賸鹼質或配糖體,亦未可知。茲將我國各種古醫藥書傳所載摘錄之,以供參攷,爲將來繼續研究之借鏡焉。

1. 李時珍 “種子微妙香,亦或蒸熟,烈日曝燥,舂簸,去殼,取仁用之。其味甘,微辛,氣溫陰中陽。手足厥陰,經藥也。白花者入氣分。紫花者入血分。治婦女經脈不調,胎產一切血氣諸病,妙品也。又云,同香附諸藥治人,獲效甚多。蓋包絡生血,肝藏血,此藥能治血補陰,故能明目,益精調經,治女人諸病。東垣李氏言瞳子散大者禁用,茺蔚子,爲其辛溫主散,能助火也。據時珍謂目得血則能視,茺蔚子行血甚捷,瞳子散大,血不足也,故禁之,非助火也。血滯病目則宜之,故曰明目。又有治風,解熱,安魂,帶下。久服令人有子”(12)。

2. 朱震亨 “茺蔚子活血行氣,有補陰之功,故曰益母。凡胎前產後所恃者血氣也。胎前無滯,產後無虛,以其行中有補也”(12)。

3. 本經 “明目益精,除水氣,久服輕身”(12)。

4. 別錄 “療血逆,火熱,頭痛,心煩”(12)。

5. 大明 “產後血脹”(12)。

6. 吳瑞 “舂仁生食,補中益氣,通血脈,填精髓,止渴順肺”(12)。

7. “益母子主治調經,益精明目, (血滯病目者

宜之)活血順氣, (氣行則血行,血活則風散)行中有補。治心煩,頭痛(血虛血熱之候)胎產帶崩。令人有子。忌鐵”(13)。

8. 葉天士 “羌蔚子氣微溫。入足厥陰,肝經。味辛甘無毒。入手太陰,肺經。入足太陰,脾經。氣味具升陽地。肝爲藏血之藏。脾爲統血之藏。辛甘益血。目得血則能視,所以明目。脾者陰氣之原也。肺者津液之原也。甘辛能潤,所以益精。脾者爲胃行津液者也。肺者相傳之官,通經水道者也。辛甘益脾肺則津液行,而水道通,所以除水氣。久服益肝脾。肺主周身之氣。脾主周身之血。肝爲生生之藏以生氣。血氣生,生長旺,自然輕身”(14)。

9. “羌蔚子爲利水藥。治水腫,血滯,眼病。然瞳孔散大者禁忌”(22)。

10. “羌蔚子爲通經,收斂藥之用”(18)。

益母草子之分析及其大概成分之試驗

I. 益母草子之分析:

種子購自上海藥舖,係生藥,每斤價八角。於日光下曝乾,用鉄船磨破,貯於瓶中,加槌。按食物初步分析法分析之。其結果如下;

(I) 水份: 精秤研細益母草子粉末 2 gm., 薄舖於錶面上,於電氣乾燥箱中熱之 (100° 以內)。每隔數

小時秤一次,及其重量不變而止。其結果如下:

所需時間(小時)	失去重量 公分(gm.)	失去重量 %
2.5	0.0657	3.285
6.5	0.1032	5.160
9.5	0.1077	5.385
28.5	0.0987	4.935
31.5	0.0927	4.635
39.5	0.0857	4.285
63	0.1217	6.085
71	0.1277	6.385
80	0.1278	6.390

由上表觀之,自初熱至9.5小時,失去重量百分數,漸漸增加。自9.5後至39.5小時,漸漸減少。自39.5小時至80小時,漸漸又增加。80小時後,重量不變。因初熱至9.5小時。所失去之重係水份之重。9.5小時後,種子中所含之油吸收空中氯氣故重量增加,但一方面失去水份故失去重量百分數已覺減少。自39.5小時後,一部份揮發物失去,水份完全無存在,故失去重量又漸增。所以求種子內所含水份百分數,在9.5小時時所得結果為宜,即種子內所含水份為5.385%。

(2) 氮(用 Kjeldahl 法):

試樣重 = 2 公分。 氮之重 = 0.0331 公分。

全氮 = 1.61% 蛋白質(假定) = 10.06%

(3) 灰份: 精秤試樣,放於磁鉗鍋中,以文火先熱

之,使成焦炭後,漸漸加強熱,及至變成白色而止。其結果如下:

試驗次數	試樣重(公分)	灰份重(公分)	灰分%
1	2.2037	0.1650	7.48
2	2.0749	0.1568	7.55
平均			7.52

(4) 粗油: 用 Soxhlet's 定油器。以醚作溶劑。其結果如下:

試驗次數	試樣重(公分)	粗油重(公分)	粗油%
1	5	1.8335	37.37
2	5	1.8685	36.67
平均			37.02

(5) 粗纖維:

試樣重 = 2 公分。 粗纖維重 = 0.0206 公分

粗纖維 = 1.89%

(6) 炭水化物: 38.13%

II. 用各種溶劑抽出種子中之含有物試驗:

(1) 醚: 精秤種子粉末 10 gm. 左右,以純醚作溶劑,其方法如定油法,及油提淨而止。

(2) 酒精(95%): 用醚抽過之殘滓,加酒精,200 c.c. 於湯浴上連以環流冷却器,沸三小時,冷後,濾之。其濾液盛於已秤之 Soxhlet's 瓶中,蒸去酒精,秤之即得初次提出之酒精溶物,以後按同樣方法提取之,至所提

出物在1%左右而止,其結果如下:

提取次數	提出物之重量(公分)	提出物 %
(1)	0.8866	4.01
(2)	0.3190	3.23
(3)	0.1120	1.13
(4)	0.1005	1.02
四次共提出		14.39

將每次提出物乾後,溶於熱水中。有不溶物樹脂狀之軟膠析出,略帶暗綠色。其溶於水中者係黃色。去水,有黃色粉末。放顯微鏡下觀之,有油狀之圓點(因油末提淨)并有特殊之臭氣。其水溶液對於臞鱒質試液(Alkaloidal Reagents)有作用,生沈澱,無結晶析出。此種反應想有臞鱒質存在。其結果如何,待繼續研究之。

(3) 水: 將酒精抽過之殘滓,加水 200 c.c.沸之,提取三次,其法如前。所提出之溶液係棕色。蒸乾,係棕黑色。溶於水濾之。其溶液與臞鱒質試液有作用,成沈澱非結晶析出。去色後,其反應較弱(想有一部份質為炭粉所吸收)。與Fehling's 溶液有作用。同理推想水抽出物中含有臞鱒質及糖類存在。亦未可知。茲將水提出之結果錄下:

提取次數	提出物之重量(公分)	提出物 %
1	0.5295	5.38

2	0.1392	1.42
---	--------	------

3	0.0890	0.94
---	--------	------

三次共提出		7.74
-------	--	------

用醚,酒精及水三者所抽出之物,其總量爲 59.15% 由上化驗結果,各溶劑所抽出物,大概可以推知一二。如用醚抽出之物質以油爲主要成分。用酒精提出物想含有松脂甾鹼質或配糖體。水提出物中想含有甾鹼質及糖類,此其大概,其詳細情形,擬繼續研究。本報告就醚抽出物先行研究。

益母草子油之物理化學性質之試驗

I. 試樣之預備:

購多量(大約十斤)種子,研成粉末,分數次提取。以醚作溶劑。藏於四立突燒瓶中。用 H. L. Maxwell (23) 製之繼續抽油器繼續提取。二星期後,取下。油中含有綠色素。以水先洗數次,去醚後,還有少量之醚及水份。以氫氣或二養化炭氣通入。于湯浴上熱之。一面用唧氣法 (Suction), 使氫氣通過利便,約二小時後,醚去盡。濾之除去不潔物。貯於瓶中。

II. 物理性質之試驗:

(1) 比重: 用 50 c.c. 之比重瓶。水之溫度爲 15.5°C。室溫爲 20°C, 油之溫度爲 20°C, 比重爲 0.91708, 在 15.5°C 計算其比重爲 0.91996。

(2) 折光度 (Refractive index): 用安培氏折光鏡 (Abbe's Refractometer) 定之。室溫為 15.5°C , 所得折光度為 1.4739。

(3) 凝度 (Viscosity): 用賽保氏凝度器 (Saybolt "Universal" 60 c.c. 之 Viscosity) 求之, 油流時溫度為 49°C (104°F), 所需時間為 113 秒。同溫度水流時所需時間為 30 秒。故油之凝度為 37.66。

(4) 溶解度 (Solubility):

I. S. 代表不溶解

V. S. 代表易溶解

S. 代表能溶解

P. S. 代表一部溶解

溶劑	冷時	熱時	現象
酒精	I. S.	P. S.	成乳白色不久油分析出
伍烷醇 (Amyl Alcohol)	I. S.		成乳白色混懸體
三氯代壹烷 (Chloroform)	V. S.		
酮 (Aceton)	S.		
二硫化炭	S.		成乳白色
輕石油 (35° 以下)	V. S.		
六炭輪質 (Benzene)	V. S.		
四氯化炭 (Carbontetrachloride)	V. S.		
揮發油 (Gasoline)	V. S.		
1% 氫氟化鈉溶液	I. S.		成乳白色
冰醋酸	S.		

由溶解度所得結果, 在溫度 22°C 時冰醋酸能使油完全溶解, 故此種油屬油類之第一或第二族。

(5) 其他物理性質: 由醚提出之油, 係棕綠色。對

光現棕紅色,背光現暗綠色。在常溫度,完全液體,冷至 7°C 以下,有白色粒狀物析出。用稀氫氯化鈉溶液或 Fuller's Earth 能移去棕色,而呈暗綠色。油略有香氣。久置空氣中,變稠,放出不良氣味。

III. 化學性質之試驗：

(一) 關於定性方面之試驗：

(1) Elaidin 反應 (2) Pr. 471: 此種反應,係試驗油中所含 Olein, 因 Olein 與亞硝酸作用,變成異性 Elaidin。作者用 Poulet's, 氏法,以油 10 公分,硝酸 5 公分, (比重 1.38), 水銀 1 公分。放於試管中。不數分鐘起作用。二氯化氮放出,油漸變黃色。其混合物置半小時後,作用停止。上部現黃色,如牛酪狀。下部係純淨液體。根據此反應結果可知此種油含有 Olein。按 Allen 油之分類,此油可以放在第一族如芥子油 (Mustard oil) 或第二族如棉花子油, 薈台子油 (Rape oil) 等。

(2) 吸收氯氣之試驗 (20): 用 160 Mesh 銅絲網 1.5 cm. 平方,捲成筒形,與錶面全秤之。銅絲浸油後,又秤之。放于暗濕盒中,溫度 15°C - 22°C 。以後每隔五日或五日以上秤一次。其結果如下:

經過日期	錶面+銅網重(公分)	油+錶面+銅網重(公分)	油重(公分)	油增加或減少重量(公分)	油增加或減少重量(%)
第1日	5.8818	6.0884	0.2066		
第2日		6.0874	0.2056	-0.0010	-0.4843
第3日		6.0871	0.2053	-0.0013	-0.6292

第4日	6.0874	0.2056	-0.0010	-0.4843
第5日	6.0875	0.2057	-0.0090	-0.4356
第20日	6.0935	0.2117	+0.0051	+2.4685
第25日	6.0948	0.2130	+0.0064	+3.0977
第30日	6.0952	6.2134	+0.0068	+3.2912
第35日	6.0965	0.2147	+0.0081	+3.9260
第40日	6.0975	0.2157	+0.0091	+4.22
第45日	6.0993	0.2175	+0.0109	+5.27
第65日	6.1000	0.2182	+0.0116	+5.51

由上表自第一日至第五日失去重量。表明油中含有揮發物。五日以後，其重量漸增，表明油在空中吸收氮氣。故略知此種係一種半乾性油或乾性油。

(3) 熱量試驗 (Thermal Test "Maumene' Test") (2) (20) :

水之溫度為 13°C ，硫酸之溫度為 16.5°C ，水與硫酸混合後之溫度為 107°C ，硫酸與油混合後之溫度為 56°C ，故 Maumene' No. 為 162.5。

(二) 關於定量方面之試驗：

(1) 鹼化價 (2) (20)

試驗次數	I	II
鹼價	200	201
平均鹼價	200.5	

$$\text{真平均鹼價} = \text{鹼價} - \text{酸度} = 200.5 - 3.82 = 196.68$$

(2) 碘價 (用 Wj^{is} 法)(2)

試驗次數	I	II
碘價	112.76	112.18
平均碘價	112.47	

按碘價觀察此種油係半乾性油。

(3) Reichert Meissel 價: (2) (20)

試驗次數	I	II
Reichert Meissel 價	2.05	2.75
平均 Reichert Meissel 價	2.40	

故知此種油中,含有低分子量之溶解揮發脂肪酸。

(4) Polenske 價: (2) (20)

Polenske 價	0.166
------------	-------

故知此種油中含有不溶解之揮發脂肪酸。

(5) 醋酸化價:用濾法 (Filtration Process) (2)

醋酸化價	39.49
------	-------

故知此種油中,含有氫氮基脂肪酸或高級酒精。

(6) 酸價: (2) (20)

試驗次數	I	II
酸數	3.88	3.77
平均酸數	3.82	

故推想此種油中,含有遊離脂肪酸。

(7) 不鹼化物: (1)

試驗次數	I	II
------	---	----

不鹼化物 %	2.28	2.67
平均不鹼化物	2.18	

根據上述油之物理化學性質試驗結果作表於下:

第一表 益母草子油之物理化學性質

比重	15°/15°c	0.91996
折光度	15.5°c	1.4739
凝度	40°c	37.66
鹼價		196.68
碘價	(Wji's 法)	112.47
Reichert Meissel 數		2.40
Polenske 數		0.166
酸價		3.82
醋酸價		39.49
熱試驗 (Maumene 價)		162.5
不鹼化價 %		2.18

根據第一表察其碘價,可知益母草子油係半乾性油,想其中含有液體不飽和脂肪酸,及固體飽和脂肪酸。以其醋酸價,可以推知油中含有氫氯基脂肪酸,或高級酒精之存在,此外如由其 Reichert Meissel 數及 Polenske 數,可以推知其含有揮發脂肪酸。

益母草子油化學成分之研究

I. 鹼化物與不鹼化物之分離:

精秤粗製油 200 公分,以 $\frac{N}{2}$ 酒精溶氫氯化鉀溶

液,使其完全鹼化,分離鹼化物與不鹼化物用 A. O. A. C 之改良法 (Modified A. O. A. C. Method) (1)。所得粗製不鹼化物 5.45%,略帶黃色,有光澤,鱗片狀之結晶體;并有香氣,鹼化物係透明膠狀半固體,內含有不飽和脂肪酸,故改準後其價為 2.18%。

II. 固體飽和脂肪酸與不飽和液體脂肪酸之分離:

固體飽和脂肪酸與液體不飽和脂肪酸之分離,現普通常用 Tortellid Ruggen 之鉛鹽醚法 (Lead Salt Ether Method) (2) pp. 554-561。

本實驗亦用之得液體脂肪酸 150.85 公分,佔油 75.42%。改準之,其確數為 82.28%。固體脂肪酸為 29.2083 公分,佔油 14.64%。改準之,其確數為 7.78%。

甲 鹼化物

(一) 液體不飽和脂肪酸

由鉛酸醚法所得液體不飽和脂肪酸,係黃褐色澄清之液體,其碘價為 117.10,鹼價為 201.30。

液體不飽和脂肪酸之分離:

分離各液體不飽和脂肪酸,普通常用 Eibner 及 Muggenthaler 溴化法 (2) PP. 583-590 及 (4)。本實驗對於常用之法,略有出入。其法精秤液體不飽和脂肪酸 94.545 公分,溶於 700 公勺之醚中,盛於一公升之廣口短頸燒瓶,浸瓶於冰槽中冷卻 -5° 至 -10°C 之間。盛 30 公勺溴於分漏斗,逐點滴入醚之溶液中,并攪

拌之。當溴初加入時現深紅色，歷一小時溴加畢，仍繼續攪拌一小時，混合液漸變黃色，並有多量結晶體析出，濾之，其濾液為(B)，用冷至 -5°C 以下之無水醚洗之。其結晶體即完全溶解。此溶解液另盛于一瓶中。苟其結晶係六溴化次亞麻油酸 (Linolenic hexabromide)則不溶於醚，但其能全溶於醚，恐非此溴化物。乃將此溴化物溶於醚後，以10%抱硫硫酸鈉溶液振數次，醚溶液以水洗淨，脫水，蒸去醚，成白色固體，溶於式烷酸式烷 (Ethyl acetate) 熱之。冷卻，結晶析出。放置過夜，濾之，其結晶為 C_1 ，其母液濃縮至二分之一容積。冷後，其析出之結晶 C_2 ，如是依同法進行，至無結晶析出而止。保存少許之母液(B)。其各結晶以式烷酸式烷重行結晶。得白色有光澤之針狀結晶體。秤之，測其融度，其結果如下：

結晶次數	重量(公分)	融度($^{\circ}\text{C}$)
C_1	3.8200	114
C_2	3.1155	113.5
C_3	1.2444	103

苟其結晶體係六溴化次亞麻油酸，其融度當為 180°C ，故非此種溴化物。又將此種結晶體求溴之含量，得53.28%。苟此結晶體係此種溴化物，當含溴63.71%，故證明此溴化物非六溴化次亞麻油酸，意係四溴化亞麻油酸 (Linolic tetrabromide)。故此結晶宜

與(B)液中所得結晶體同法處理之(見下)。

溶液(B)亦用20%抱硫硫酸鈉溶液振數次如(A)。所得醚溶液以水洗淨,去醚,其殘滓加輕石油(Petroleum ether 其沸點在75°C以下者)熱之。待溶後于冰槽中冷卻,固體析出,放置過夜,濾之,以輕石油洗淨,其結晶為(C₁)。將濾液蒸至二分之一,冷卻,無結晶析出。又於減壓下蒸去四分之一,亦無結晶析出,其黑棕之稠粘液為(C)。C₁以95%酒精熱之,待溶冷卻,有白色結晶析出,放置過夜,濾之,以酒精洗淨,將濾液和洗液濃縮,冷卻有結晶,又濾。如是反覆處理,及至無結晶析出。其稠粘狀棕黑色母液為(D)。所得結晶體與(A)液所得結晶體同。以揮發油(Gasoline)熱之。冷卻,針狀白色結晶體析出,濾之,以揮發油洗淨。母液濃縮至二分之一容積,冷卻,再結晶,約四次,乃無結晶析出。其母液為(E)。由此法所得結晶,想係甲位四溴化亞麻油酸(α -Linolic tetra-bromide)。秤其重,測其融度,其結果如下:

結晶次數	收成重量(公分)	融度 ⁰ c
1	18.5399	114.5
2	6.5800	115
3	4.0370	114.5
4	0.9200	114
總	30.0769	

酒精結晶後之母液(D),濃縮至四分之一容積,於冰槽冷卻,得絹絲狀結晶體,濾之,其母液又以酒精洗淨,又濾,如是反覆處理,及無結晶析出而止。其黑棕色油狀物又與(E)相混。以95%酒精振之。又得絹絲狀結晶體,其處理如前。所得母液為(F)。數次所得結晶體以酒精重結晶。測其融度其結果如下:

結晶次數	收成重量(公分)	融度 ^{°c}
1	2.4360	59
2	0.7625	58-59
3	0.5060	57-58
總	3.7045	

由此法所得結晶體,想係乙位四溴化亞麻油酸 (β -linolic tetrabromide)。

將母液(B₁), (C) 及(F)混合。蒸去少量輕石油。冷後,成固體。加酒精熱之,溶解。濾後,無結晶。加溴化鈣溶液,成鈣鹽。分二層:

下層係深棕色油狀液體,上層係淡褐色液體,分開之下層用水洗淨少許溴化鈣。加六炭輪質熱之,冷卻,無結晶析出。蒸去六炭輪質溶於輕石油。去輕石油,即得第一次所得液體溴化物 (Liquid bromides) 按此法所得想係二溴化油酸 (Oleic dibromides),得93,2000公分。上層蒸去酒精,溴化鈣析出。溶於水,水溶液以輕石油振之。分開輕石油,以水洗淨,去其溶劑,即得

第二次溴化液體脂肪酸。

收成次第	收成重量(公分)
1	93.2000
2	30.7830

由上分離液體不飽和脂肪酸溴化物,可得四種溴化合物即(一)融度 114° - 115.5° c, (二)融度 57° - 59° c (三)二種液體溴化物。

溴化液體不飽和脂肪酸分析結果:

(一)求溴化液體不飽和脂肪酸內溴之含量(用Car-ius 法) (8)。

(1) 結晶一 融度 114° - 115° c

物質重(公分)	溴化銀重(公分)	溴 %
0.1236	0.1480	53.28

甲位四溴化亞麻油酸 (α -linolic-tetrabromide), $C_{18}H_{32}Br_4O_2$ 之理論數 53.33

(2) 結晶二 融度 58° - 59° c

物質重(公分)	溴化銀重(公分)	溴 %
0.1506	0.1864	53.40

乙位四溴化亞麻油酸 (β -linolic-tetrabromide), $C_{18}H_{32}Br_4O_2$ 之理論數 53.33

(3) 液體溴化脂肪酸。

物質重(公分)	溴化銀重(公分)	溴 %
第一號 0.4751	0.3990	35.75

二溴化油酸 (Oleic dibromide),

$C_{18}H_{34}Br_2O_2$ 之理論數 36.18

第二號 0.2800 0.2901 44.11

第二號含有兩種液體溴化脂肪酸即二溴化油酸及四溴化亞麻油酸

(二)求溴化液體脂肪酸內炭及氫之含量:

(1)結晶一	實驗所得數		甲位四溴化亞麻油酸之理論數
融度 ⁰ c	114-115		114
物質重(公分)	0.1440		
水重(公分)	0.0943		
二氯化炭重(公分)	0.1873		
氫 %	5.15		5.30
炭 %	36.21		36.00
(2)結晶二	實驗所得數		乙位四溴化亞麻油酸之理論數
融度 ⁰ c	58-59		59
物質重(公分)	0.1748	0.1350	
水重(公分)	0.0872	0.0668	
二氯化炭重(公分)	0.2426	0.1873	
氫 %	5.54	5.49	5.30
炭 %	37.85	37.84	36.00

故斷定液體不飽和脂肪酸,含有二種不飽和脂肪酸;即油酸 (Oleic acid) 及亞麻油酸 (Linolic acid) 是也。

液體不飽和脂肪酸含量計算：

(一)根據液體脂肪酸之碘價計算得油酸 70.42%
亞麻油酸 29.58%。

(二)根據實驗所得各溴化脂肪酸之重量計算

(1) 甲位四溴化亞麻油酸 = 30.0769 公分

則亞麻油酸 = 14.0369 公分

故亞麻油酸在液體脂肪酸內含量為 14.84%

(2) 乙位四溴化亞麻油酸 = 3.7045 公分

則亞麻油酸 = 1.7500 公分

故亞麻油酸在液體脂肪酸內含量為 1.85%

(3) 第一次所得液體溴化脂肪酸(即二溴化油酸) = 93.2000 公分

則油酸 = 59.4616 公分

故油酸在第一次所得液體溴化脂肪酸內
含量為 62.98%

(4) 第二次所得液體溴化脂肪酸(即二溴化油酸及四溴化油酸) = 30.7830 公分

則內含二溴化油酸 = 16.4842 公分

液體四溴化亞麻油酸 = 14.3603 公分

故油酸在第二次液體溴化脂肪酸中所含
之量 = 10.5169 公分

內應含油酸之量為 11.12%

亞麻油酸在第二次及液體溴化脂肪酸中

所含之量 = 6.7019 公分

內應含亞麻油酸之量為 7.45%

根據上述油酸及亞麻油酸,在液體脂肪酸中所含%計,油酸共 74.10% 亞麻油酸共 24.14%。變成該酸等在原油中所含%,及該酸等之甘油化物(Glycerides)在原油中所含%,作表於下:

第二表 各液體脂肪酸及其甘油化物在原油中之成分

	根據碘價所得%	實驗所得%	以 100% 為基本所含%	在原油%	甘油化物在原油中%
油酸	70.42	74.10	75.42	60.97	63.72
亞麻油酸	29.58	24.14	24.58	20.22	21.13
總	100.00	98.24	100.00	81.19	84.85

(二) 固體飽和脂肪酸

由鉛鹽醚法所得固體飽和脂肪酸,係白色結晶體其碘價為 55.27 鹼化價為 212.3。

固體飽和脂肪酸之分離:

分離固體脂肪酸普通用 Haller's 法:-(2) PP. 679 及 (4) PP. 1200

將脂肪酸與壹烷醇 (Methyl alcohol) 作用,使成飽和脂肪酸之壹烷鹽 (Methyl ester of saturated fatty acid)。於減壓下分蒸溜之。秤各分蒸溜出物重量。并計算每次蒸出物%。其結果如下:

第三表 飽和脂肪酸之壹烷鹽在真空中分蒸

溜結果(25 公分之鹽)

分溜蒸次第	狀 態	溫度 ⁰ c	壓 力 (公厘 mm.)	賤量(公分)	每次蒸出物%
0	無色液體	140 ⁰ c以下	3.5	不久揮發故未秤	
1	淡黃色液體當 23 ⁰ c有固體析出	140 ⁰ c時上升甚速 171-177 ⁰ c	3.5	7.7010	30.88
2	淡棕色液體當23 ⁰ c 時有固體析出	177-184 ⁰	3.5	4.6640	18.65
3	在23 ⁰ c時有樹 枝形結晶析出	184-192 ⁰	3.5	3.1135	12.35
4	膠狀液體內 有針狀結晶	192-200 ⁰	3.5	2.8860	11.54
殘餘物	棕黑色油狀物	200 ⁰ c以上分解	3.5	5.2330	20.93
	95%酒精溶解物				13.11
	95%酒精不溶解物				7.82

固體脂肪酸壹烷鹽於真空中分蒸溜出物之分析
及其結果:

上所得之各蒸出物,定其碘價及鹼價,而計算其平均分子量 (Mean Molecular Weight) (5) PP. 152-157; 固體脂肪酸壹烷鹽之平均分子量 (Mean Molecular Weight of Methylene Ester of Saturated Acids); 不飽和脂肪酸% (% Of Unsaturated Fatty Acids); 不飽和脂肪酸之壹烷鹽% (% Of Methyl Ester of Unsaturated acids), 及飽和脂肪酸之壹烷鹽% (% Methyl Ester of Saturated Acids)。其結果如第四表:

第四表 固體脂肪酸之壹烷鹽在真空中分蒸溜出物之分析結果

分蒸溜 次第	碘價	鹼價	固體脂肪酸 之壹烷鹽之 平均分子量	飽和脂肪酸 之壹烷鹽之 平均分子量	不飽和脂 肪酸%	不飽和脂 肪酸%	飽和脂肪酸 之壹烷鹽%
F(1)	14.59	203.36	275.9	273.1	14.22	14.94	85.06
F(2)	25.52	200.40	279.9	275.8	24.59	26.14	73.86
F(3)	57.44	198.40	282.6	273.0	55.84	58.83	41.17
F(4)	43.82	178.70	313.9	330.0	42.73	44.88	55.12
R(a)	32.48	165.70	339.1	496.0	72.07	34.30	65.70
(b)	51.76	77.70	722.4	?	50.48	53.02	46.98

各分蒸溜出物飽和脂肪酸壹烷鹽之還原及提淨:

各分蒸溜出物加酒精溶氫氯化鉀溶液,使完全鹼化。蒸去酒精,溶於水,加稀鹽酸(1:4),使脂肪酸完全析出。溶於醚,分開酸性水溶液。醚溶液以水洗淨,蒸去醚,以95%酒精重結晶數次,及融度不變而止。F(1)及F(3)大部分白色有光澤,鱗片狀結晶。放於顯微鏡下觀之,係針狀結晶。F(2)與F(1)及F(2)相似,不過放於顯微鏡下觀之,鱗片狀結晶。F(4)係雲母狀白色結晶,放於顯微鏡下觀之,係鱗片狀不規則結晶體。

各分蒸溜出物固體飽和脂肪酸之元素分析:

	F(1)實驗所得數		軟脂酸 (Palmitic acid) 之理論數
融度 ^{0c}	62		62.5
分析次數	I	II	
物質重(公分)	0.1081	0.1635	
水重(公分)	0.1218	0.2215	

二氯化炭重(公分)	0.2977	0.4493	
氫 %	12.52	12.37	12.51
炭 %	75.17	75.00	65.00
	F(2)實驗所得數		硬脂酸 (Stearic acid) 之理論數
融度 ^{°c}	68		69.5
物質重(公分)	0.1024		
水重(公分)	0.1195		
二氯化炭重(公分)	0.2826		
氫 %	12.96		12.76
炭 %	75.26		75.98
	F(3)實驗所得數		軟脂酸之理論數
融度 ^{°c}	62		62.5
物質重(公分)	0.1011		
水重(公分)	0.1111		
二氯化炭重(公分)	0.2803		
氫 %	12.29		12.51
炭 %	75.60		75.00
	F(4)實驗所得數		硬脂酸之理論數
融度 ^{°c}	67-68		69.5
物質重(公分)	0.0641		
水重(公分)	0.0728		
二氯化炭重(公分)	0.1781		
氫 %	12.62		12.76

炭 % 75.76 75.98

按元素分析結果,固體飽和脂肪酸含有軟脂酸及硬脂酸。但 F (4) 之平均分子量為 330, 比壹烷硬脂酸 (Methyl Stearate, 316) 及壹烷落花生酸 (Methyl Arachidate, 326.4) 高。而 F (4) 中僅含有多量硬脂酸及少量液體脂肪酸。並無 (Arachidic acid)。而其平均分子量較高者。因其含有分解後之物質。所以鹼價減低,分子量增高 ((4) PP. 1202), 或係液體脂肪酸起疊化作用 (Polymerization), 使鹼價減少,分子量增高所致。至於殘餘物,並無硬脂酸存在,分子量反增高,亦即分解及疊化作用所致。

固體飽和脂肪酸含量之計算:

由上分析結果,固體脂肪酸除在 140°c 以下蒸出物已揮發者外,含有兩種,即軟脂酸及硬脂酸。今將此兩種脂肪酸在固體脂肪酸內含量%,在原油中含量%,及其甘油化物 (Glycerides) 在原油中含量%計算之。但 F (4) 乃由提出油脂酸重量計算之 ((2) PP. 568)。其結果如下列二表:

第四表 飽和脂肪酸分析結果

	軟脂酸		硬脂酸	
	%	公分	%	公分
F (1)	84.31	5.4227	10.55	0.6911
F (2)	77.00	1.8829	19.74	0.4827

F (3)	84.67	1.0938	10.19	0.1318
F (4)	1.00	0.0014	66.00	0.9513
總計		9.4008		2.2569

第五表 固體脂肪酸之成分

	公分	%	在原油中%	甘油化物在原油中%
軟脂酸	9.4008	80.64	7.31	7.67
硬脂酸	2.2569	19.36	1.76	1.85
總計	11.6577	100.00	9.07	9.52

飽和固體脂肪酸除軟脂酸及硬脂酸外，但按 Reichert Meissel 數及 Polenske 數計算，其含量為 2.566% 之揮發脂肪酸，即 2.70% 之甘油化物。此揮發脂肪酸究屬何種脂肪酸，所宜再加研究者。

乙 不鹼化物

不鹼化物之分離：

將前所得不鹼化物加無水酒精。其中含鱗片狀有光澤之結晶。不易溶解，熱之即溶。冷後，又析出。濾之，其母液於冰槽中冷卻，所得結晶體，又濾，母液濃縮至三分之一，冷卻，再濾，及無結晶析出而止。該結晶體于顯微鏡下觀之，係成六角錐形之星狀排列 (2)。PP. 600。其殘餘之母液係黃色，有香氣，乃一種精油 (Essential oil)。并含少許液體油酸。今將每次所得結晶體秤之定其融度。其結果如下：

收成次第	融度 ^{°c}	重量(公分)
------	------------------	--------

1	118-120	0.3565
2	118.5-120.5	0.2930
3	122-122.5	0.1350
4	123	0.0205
5		<u>0.0906</u>
總計		0.8986

計五次收成之結晶體佔粗製不鹼化物中 11.23%。所以當求得不鹼化物在油中含量 5.45%。改準後,僅 2.18%。此 2.18% 中又含有不揮發之脂肪酸。但揮發脂肪酸熱時已失去。故不鹼化物之分量減少。

不鹼化物之試驗:

1. Burchardt Liebermann 氏試驗: 少許不鹼化物溶於二公勺之 三氯化代壹烷 (Chloroform) 中,加濃硫酸二十滴,先呈紫色,立變藍色,後變綠色,放置過夜變污棕色 (6)。

2. Schiff 氏試驗: 不鹼化物少許與濃硝酸同熱之,變暗黃色,加氫氯化銨,變桔紅色 (6)。

3. Moleschott 氏試驗: 置少許不鹼化物於玻璃片上,加硫酸五分,水一分,之混合液一滴,變磚紅色 (6)。

4. Salkowski 氏試驗: 溶解少許不鹼化物於二公勺之三氯化代壹烷中,加濃硫酸二公勺,立變紅色,滴一點於白磁碟中,加水,現藍色 (6)。

5. Phytostgry Acetate 試驗, (2) PP. 600): 不鹼化物少許加二三公勺無水醋酸於表面上熱之, 以 99% 酒精提之, 待溶, 冷後結晶, 濾之, 求其融度。

第一次收成結晶之融度為 91°C

第二次收成結晶之融度為 111°-112°C

由上試驗結果不鹼化物中至少含有二種之 Phytosterols。

不鹼化物之元素分析:

實驗結果	理論數推想之化合物			
	118-120		125	120
融度°C			Sitosterol	Stigmasterol
分析次第	I	II		
物質重(公分)	0.1156	0.0780		
水重(公分)	0.1235	1.0819		
二氯化炭重(公分)	0.3448	0.2329		
氫 %	11.86	11.65	11.80	11.71
炭 %	81.42	81.27	80.02	81.08
分子式之推察	C ₄₀ H ₇₀ O		C ₂₇ H ₄₆ (OH) ₂ 或 C ₃₀ H ₅₀ (OH) ₂ 或 C ₂₇ H ₄₆ O + H ₂ O C ₃₀ H ₅₀ O + H ₂ O	

根據元素分析及定性分析結果, 不鹼化物含有 Phytosterol。其分子式為 C₄₀H₇₀O, 與 Sitosterol 及 Stigmasterol 似相近, 但其分子量未測定, 故不能決定。

由上化驗結果益母草子油之成分可以明瞭, 茲錄其大要於下:

甘油化物 (Glycerides)	油酸 (Oleic acid).....	63.72%
	亞麻油酸 (Linolic acid)....	21.13%
	軟脂酸 (Palmitic acid).....	7.67%
	硬脂酸 (Stearic acid).....	1.85%
	揮發酸 (Volatile acid).....	2.57%

粗製不鹼化物.....	2.18%
總計	99.12%

結 論

1. 益母草任何地均能生長,無須人工栽培,每株產多量之種子,其種子含油 37.02%,其在農工業上佔一地位。
2. 益母草子含生氫 1.62%,此氫究爲蛋白質氫;或植物鹼鹽基中之氫,或其少數配糖體,松脂,膠,或無機鹽類所含之氫,尙難決定,然按酒精及水提出物中試驗之結果,恐含有植物膠質蛋白質,或配糖體亦未可知,故有繼續研究之必要。
3. 益母草子油在平常溫度於空中能吸收氫氣成薄膜,有 Elaidin 反應,碘價 112,熱試驗 162,故可知其油係屬半乾性油。又考其成分,油酸佔 63.72%,亞麻油酸佔 21.13%,故斷定一良好之半乾性油。苟與乾性油相混,可作塗料。其油與芝麻油之成分相似,故又可以供食料。
4. 不鹼化物之分子式及其性狀,大概雖已定出,但未完全明瞭,故擬再研究之。
5. 揮發脂肪酸含量在 2.566%,究爲何種脂肪酸待續研究之。

參 考 書

- (1) George S. Jamieson, "*Determination of unsaponifiable matter in Grease and oils*". From the Cotton oil press, Washington, D. C., Jan, 1924, Vol. VII, No. 9.
- (2) Lewkowitsch and Wasbuston, "*Chemical Technology and Analysis of oils, Fats and 'Waxes'*" 6th, Ed, Vol. 1.
- (3) Walter F. Baughman, Dirk Brauns, and George S. Jamieson, "*Cantaloup Seed oil*" Jour. of the Am. Chem. Soc. 42, 2398 (1920).
- (4) George S. Jamieson and Walter F. Baughman "*The Composition of Cotton seed oil*" J. of the Am. Chem. Soc. 42, 1198 (1920).
- (5) Walter F. Baughman and George S, Jamieson, "*The Composition of Hubbard Squash Seed oil*". J. of the Am. Chem. Soc. 42, 152-157, (1920).
- (6) Allen's "*Commercial Organic Analysis*" 5th Ed. Vol. 11 pp. 767-774.
- (7) G. F. Thorpe and M. A. Whiteley—"A *Students manual Organic Chemical Analysis*."
- (8) F. Prege "*Quantitative Organic Microanalysis*."
- (9) Armin Seidenberg "*The Quantitative Separation of the lead salts of the Saturated from the less unsaturated fatty acids*". J. of the Am. Chem. Soc. 43 1323 (1921).

-
- (10) George S. Jamieson and Walter F. Baughman "The Chemical Composition of Sesame oil" J. of the Am. Chem. Soc. 46 775-778 (1924).
- (11) West, Sugustus P., and Montes, Zoila, "The Composition, Solubility, and oxidation of lumbag oil," The Phillippine Journal of Science. (1921) pp. 619-633.
- (12) 李時珍: 本草綱目十五卷六頁
- (13) 胡宗文: 本草備要二卷十九頁
- (14) 葉天士,張隱庵,陳修園: 本草三家合註二卷第四頁
- (15) 許俊撰: 東醫寶鑑雜病下第十卷十九頁
- (16) 李立三: 本草原始
- (17) 日野五七郎,一色直太郎: 合編和漢藥學 355 頁
- (18) 小泉榮次郎: 增訂和漢藥考後編 4 頁
- (19) 植物學大字典(商務) 807 頁
- (20) Fryer & Weston *Oils, Fats, & Waxes* Vol. 1.
- (21) 久保田晴光中島清吉: 益母草之研究
日本藥物學雜誌第十一卷第二期昭和三年(1930)
- (22) 刈米達夫木, 村雄四郎: 邦產藥用植物 61-6 頁
- (23) H. L. Maxwell, "A Continuous Extraction apparatus."

Ind. & Eng. Chem Vol. 21, No. 8, 1929.

- (24) 今井 日本「藥」草及有毒植物(藥物學研究
綜說) PP. 54-55

**A CHEMICAL STUDY OF THE SEED OF LEONURUS
SIBIRICUS, L. (I-Mao-Tsao) AND THE COM-
POSITION OF ITS OIL.**

The seed of I-Mao-Tsao (益母草) is a Chinese drug which has been used for several thousand years in China as a drug for woman's diseases. The seeds are dark brown in color, about 2.5 mm. in length and 2mm. in width, with an average weight of about 0.001gm.

Although this plant drug has been investigated from the chemical and pharmacological points of view by several chemists especially in Japan, little has been done on the study of its seed oil, which amounts to 37% of the total weight of the seed. The objects of the present investigation are, therefore, to determine the physical and chemical properties of the seed oil.

(I) The general Composition of the Seed.

The seed was first analyzed according to the general method of food analysis, and following results were obtained:—

Table I. Analysis of Seed.

Substance found	%
Moisture	5.38
Nitrogen	1.61 (calculated as protein 10.06)
Ash	7.52
Crude fiber	1.89
Crude oil	37.02
Carbohydrates	38.13

Successive treatments of the powderized seed with different selected solvents yielded the following fractions of extracts:—

Table II. Extracts of solvents.

Solvents successively used	% of extract
1. Ether	37.02
2. Alcohol (95%)	14.39
3. Water	7.74

Total Extracts 59.15

Both the alcohol and water extracts gave positive tests for alkaloids, indicating possibly the presence of some small amounts of vegetable alkaloids.

(II) Physical and Chemical Examination of Seed Oil.

The oil, or the ether extract, was then carefully purified and its physical constants, solubility in different organic solvents, and chemical properties were determined. The results are summarized as follows:

1. Physical constants:

Specific gravity	15.5°C	0.91996
	15.5°C	
Refractive index at	15.5°C	1.4739
Viscosity	40°C	37.66

2. Solubility in different solvents (I.S.=insoluble; V.S.=very soluble; S.=soluble; P. S.=partially soluble)

Solvents	Cold	Hot	Appearance
Alcohol 95%	I.S.	P.S.	Emulsion
Amyl Alcohol	I.S.		Emulsion
Chloroform	V.S.		
Acetone	S.		
Carbon disulfide	S.		Emulsion
Petroleum ether	V.S.		
Benzene	V.S.		
Carbontetrachloride	V.S.		
Gasoline	V.S.		
1% sodium hydroxide	I.S.		Emulsion
Glacial acetic acid	S.		

3. Chemical Properties:

Qualitative tests, including the Elaidin reaction, the oxygen absorption tests and the thermal test (Maumene test), all indicated the presence of a large amount of unsaturated fatty acids, especially the oleic acid. The results of quantitative tests are given in the following table:

Table III. The Results of the Quantitative Tests of the Seed Oil.

Saponification Number	196.68
Iodine Value (Wji's)	112.47

Reichert Meissel number	2.40
Polenske number	0.166
Acetyl value (Filtration process)	39.49
Acid Value	3.82
Unsaponifiable matter, % (Modified A. O. A. C.)	2.18

The iodine number indicated that it might be a semi-drying oil. The increase in weight of oil after exposure to the air also pointed to the same fact. The acetyl value indicated the presence of hydroxy acids or alcohols, while the Reichert Meissel and low Polenske numbers showed that glycerides of volatile fatty acids were present in small amount.

(III) The Chemical Composition of the Seed Oil.

The separation of the unsaturated fatty acids from the saturated fatty acids was effected by the commonly used Tortilled Ruggens' lead salt ether method. The unsaturated fatty acids so obtained amounted to 75.42%, or after correction, 82.28% and the saturated fatty acids were 14.64%, or after correction, 7.78%.

(1) Unsaturated acids

The unsaturated acids were separated by Eibner and Muggenthaler's bromination method. The bromine addition derivatives of the unsaturated acids were thus prepared. No hexabromide was obtained, indicating the absence of linolic acid. The large quantity of solid bromide (M. P. 114°-115.5°C) obtained was shown to be α -linolic tetrabromide, while the small quantity of silky solid bromide (M. P. 58°-59°C) obtained was shown to be β -linolic tetrabromide. The residue was a liquid bromide, indicating the presence of a mixed tetra and di-bromides. The iodine value, saponification number of the acids and the results of analysis of bromides are given in the following table:—

Table IV. The iodine value and saponification number of the acid and the results of analysis of bromides.

Iodine value	117.10
Saponification number	201.30

Analysis of bromides:—

 α -tetrabromide of linolic acid:

	Theoretical	Obtained
Melting point °C	114	114-115
Bromine %	53.33	53.28
Hydrogen %	5.30	5.15
Carbon %	36.00	36.21

 β -tetrabromide of linolic acid:

	Theoretical	Obtained
Melting point °C	59	58-59
Bromine %	53.33	53.40
Hydrogen %	5.30	5.51
Carbon %	36.00	37.84

Oleic dibromide:

Bromine %	36.18	35.75
-----------	-------	-------

Mixed liquide bromides:

Bromine %	44.11
-----------	-------

The data obtained upon examining the unsaturated acids are given below:

Table V. The Results of Examination of Unsaturated Acids.

Sample of unsaturated acids (gm)	94.5450
α —Linolic tetrabromide insoluble in Petroleum ether, M. P. 114°-115.5° C (gm)	30.0769
Linolic acid equivalent to tetrabromide (gm.)	14.0369
(%)	14.84
β —Linolic tetrabromide soluble in petroleum ether, M. P. 58°-59° C (G)	3.7045
Linolic acid equivalent to tetrabromide (gm.)	1.7500
(%)	1.85
Oleic dibromide (gm.)	93.2000
Oleic acid equivalent to dibromide (gm.)	59.4616
(%)	62.98
Mixed liquid bromides (gm.)	30.7830
Linolic acid in mixed liquid bromides equivalent to tetrabromide (gm.)	6.7019
(%)	7.45

Oleic acid in mixed liquid bromides equivalent to	
dibromide (gm.)	10.5169
(%)	11.12

The percentage composition of the unsaturated acids, in terms of Oleic and Linolic acids and their glycerides in the original oil are given below:

Table VI. Composition of Unsaturated Acids.

Acids	Found %	Calculated to basis of 100%	Original oil %	Glycerides in the original oil %
Oleic acid	74.10	75.42	60.97	63.72
Linolic acid	24.14	24.58	20.22	21.13
Total	98.24	100.00	81.19	84.85

(2) Saturated Acids

The saturated acids obtained by the lead salt ether method were esterified with methyl alcohol. The mixture of methyl esters was subjected to the fractional distillation under diminished pressure (Haller's method). Weight and the calculated percentage of each fraction are given in the following Table:—

TABLE VII. Fractional Distillation in Vacuum of Methyl Ester of Saturated Acids (25 gm. of Esters Subjected to Distillation).

Fractions	Temperature °C	Pressure mm.	Weight of Fraction (gm)	% of Fraction (Volatilized)
0.	Below 140	3.5	(Volatilized)	(Volatilized)
1.	140° rise quickly to 140-177	3.5	7.7010	30.88
2.	177-184	3.5	4.6640	18.65
3.	184-192	3.5	3.1135	12.35
4.	192-200	3.5	2.8860	11.54
Residue			5.2330	20.93

The solid fatty acids obtained in various fractions were subjected to elementary analysis. They were found to be palmitic and stearic acids. The following table shows the comparison between theoretical value and obtained results.

<i>Palmitic acid</i>	Theoretical	Obtained		
Melting point °C	62.5		62	
Hydrogen %	12.51	12.52	12.37	12.29
Carbon %	75.00	75.17	75.00	75.60
<i>Stearic acid</i>				
Melting point °C	69.5		67-68	
Hydrogen %	12.76	12.96	12.62	
Carbon %	75.98	75.26	75.76	

The determined Iodine value, saponification numbers of various fractions, calculated mean molecular weights, mean molecular weight of ester of saturated acids, percentages of unsaturated acids, percentage of esters of unsaturated acids, percentages of ester of saturated acids, and the percentages and weights of palmitic and stearic acid of various fractions were calculated. They are all given in the following table:

Table VIII. Results of analysis of various fractions obtained by distilling the methyl esters of saturated acids.

Fraction	I. val.	Sap. val.	Mean M.W.	Mean M. W. ester of sat. acids.	Unsat. acids %	
1	14.59	203.3	275.9	273.1	14.22	
2	25.52	200.4	279.9	275.8	24.59	
3	57.44	198.4	282.6	273.0	55.84	
4	43.82	178.7	313.9	330.0	42.73	
Residue A	32.48	165.7	339.1	496.0	72.07	
„ B	51.76	76.7	722.4		50.48	
	ester of unsat. acids. %	ester of sat. acids. %	Palmitic Acid %	Stearic Acid gm.	Stearic Acid %	Stearic Acid gm.
1	14.94	85.06	84.31	5.4227	10.55	0.6911
2	26.14	73.86	77.00	1.8829	19.74	0.4827
3	58.83	41.17	84.67	1.0938	10.19	0.1318
4	44.88	55.12	1.00	0.0014	66.00	0.9513
Residue A	34.30	65.70				
B	53.02	46.98				
			Total	9.4008		2.2569

The percentage Composition of the saturated acids, in terms of palmitic and stearic acids and their glycerides in the original oil are given below :

Table IX. Composition of saturated acids.

	Acid		% of original oil	% of glycerides in original oil
	gm.	%		
Palmitic	9.4008	80.64	7.31	7.67
Stearic	2.2569	19.36	1.76	1.85
Total	11.6577	100.00	9.07	9.52

(3) Unsaponifiable matter

The crude unsaponifiable matter was purified and recrystallized with 99% alcohol. The melting points were found to be 118°-120°C and 120°-122°C. It was found to contain 81.27-81.42% of carbon and 11.65-11.86% of hydrogen. Its empirical formula was being calculated to be C₄₀H₇₀O. It gave coloration reactions with Burchardt-Leibermann's test, Schiff's test, Molschott's test and Salkowaki's tests. It is possibly a kind of Phytosterol.

The Chemical Composition of the seed oil is now summarized as follows:—

Glycerides	{	Oleic Acid	63.72%
		Linolic Acid	21.13
		Palmitic Acid	7.67
		Stearic Acid	1.85
		Volatile Acid	2.57
Unsaponifiable matter	2.18	
		Total	99.12

廿五年十月卅日
直接贈送

Academia Sinica

Memoir of the National Research Institute of Chemistry

Number VIII

A Chemical Study of the Seed of *Leonurus Sibiricus*, L.
(I-Mao-Tsao) and the composition of its oil

by
C. F. Hsü

PUBLISHED BY
THE NATIONAL RESEARCH INSTITUTE OF CHEMISTRY
October 1932