

琉球大学学術リポジトリ

アワダン(Melicope triphylla Merr.)の成分研究

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学理学部 公開日: 2010-01-07 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Higa, Matsutake, Yogi, Seiichi, Hokama, Kozo, 比嘉, 松武, 与儀, 誠一, 外間, 宏三 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/14588

Studies on the constituents of *Melicope triphylla* Merr.

Matsutake HIGA, Seiichi YOGI and Kozo HOKAMA

Department of Chemistry, University of the Ryukyus,
Nishihara, Okinawa 903-01, JAPAN.
(Received 5 November 1986)

Abstract

The following substances were isolated from the leaves of *Melicope triphylla* Merr.: methyl *p*-geranyloxy-*trans*-cinnamate, fatty alcohols, β -sitosterol and skimmianine.

アワダン (*Melicope triphylla* Merr.) の成分研究

比嘉松武, 与儀誠一, 外間宏三

緒 言

Melicope 属 (ミカン科) に属する植物は東南アジア, ポリネシア, オーストラリア北部, ニュージーランドを主に約 50 種を産するが, 我国にはただ一種アワダン (*Melicope triphylla* Merr.) が与論島以南の南西諸島に分布しているのみである。

本植物はシロオビアゲハの幼虫に毒性を示すとの報告¹⁾があり, 著者らは昆虫の食草の摂食誘引・阻害物質の研究の一環として本植物の葉の成分検索を行った。

結果と考察

白色結晶 I, mp 64°, C₂₀H₂₆O₃, の IR スペクトル (Fig. 1) は 1720 cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$) と 1170 cm⁻¹ ($\nu_{C-C(=O)-O}$) にエステルの特性吸収を示す。NMR スペクトル (Fig. 2) は 3.79 ppm に methoxycarbonyl 基による singlet を示す。6.29 ppm および 7.68 ppm の 2 つの doublet ($J = 16.0$ Hz) は benzene 環に隣接した 2 個の olefinic proton に帰属され, その大きな結合定数から *trans* 型と推定される。6.80–7.55 ppm の 4 本の signal は 4 個の aromatic proton に帰属され, 6.29 ppm を照射すると A₂B₂ 型の quartet になることからベンゼン環の置換様式は *p*-置換と推定される。1.62 ppm, 1.70 ppm および 1.75 ppm のそれぞれ 3H に相当する singlet は 3 個の allylic methyl 基に, 2.10 ppm を中心にした 4H に相当する multiplet は 4 個の allylic methylene proton に, 4.56 ppm の 2H に相当する doublet ($J = 6.5$ Hz) はエーテル酸素に隣接

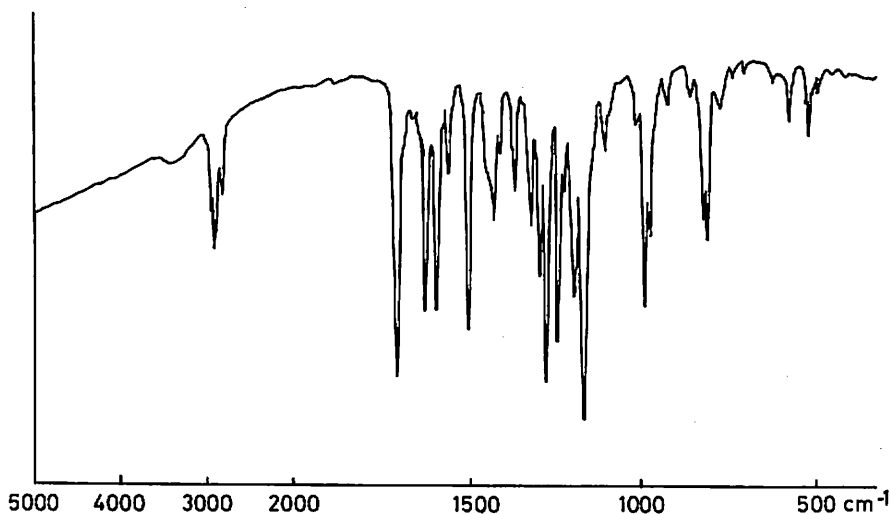


Fig. 1. IR spectrum of I.

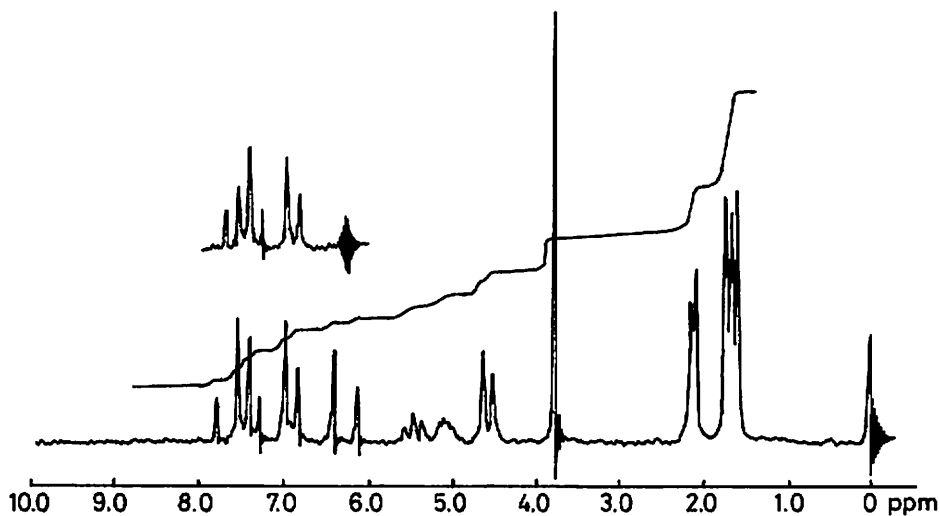


Fig. 2. NMR spectrum of I.

した2個の methylene proton に、5.09 ppm の 1 H に相当する multiplet と 5.48 ppm の 1 H に相当する triplet ($J = 6.5$ Hz) はそれぞれ 1 個の olefinic proton に帰属される。これらは geranyl 基の存在を示唆する²⁾。以上の結果から I は methyl *p*-geranyloxy-*trans*-cinnamate と推定される。MS スペクトル (Fig.3) における主な peak の開裂は Scheme 1 のように考えられ上記の結果を支持する。I の融点および NMR スペクトルを文献値³⁾と比較した結果一致したので I を methyl *p*-geranyloxy-*trans*-cinnamate と同定した。

白色結晶 II, mp 78–79°, の IR スペクトルは脂肪族飽和アルコールの吸収 (3400 cm^{-1}

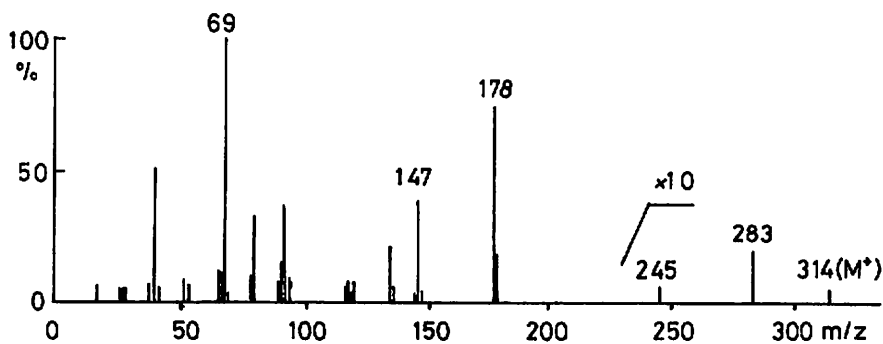
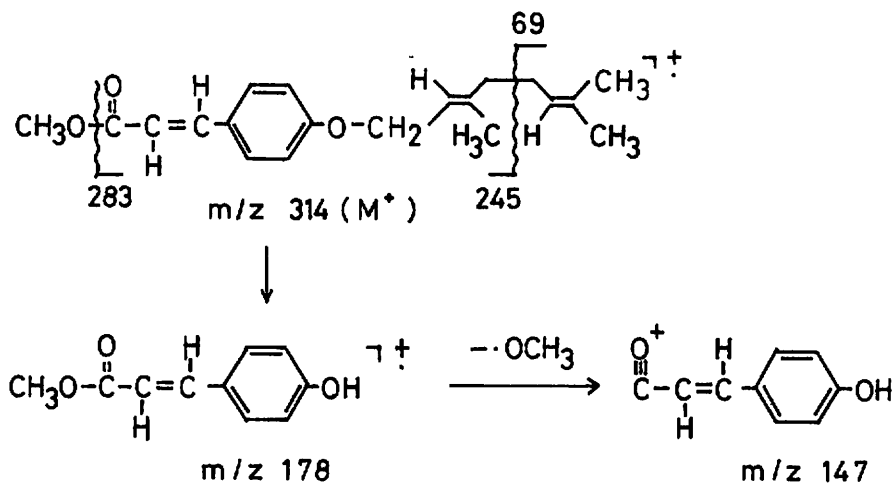


Fig. 3. MS spectrum of I.



Scheme 1

$\nu_{\text{O-H}}$, 1060cm^{-1} $\nu_{\text{C=O}}$) を示す。また II をアセチル化して得た IIa の IR スペクトルは酢酸エステル特有の吸収 (1740cm^{-1} $\nu_{\text{C=O}}$, 1240cm^{-1} $\nu_{\text{C-O-C}}$) を示し II がアルコールであることを支持する。MS スペクトルには m/z 336, 364, 392, 420 および 448 にアルコールの脱水イオンに相当する peak が観察されることから, II は tetracosanol, ceryl alcohol, octacosanol, melissyl alcohol および dotriacontanol の混合物と推定される。

白色結晶 III, mp 137-139°, は Liebermann-Burchard 反応に陽性で、その色調変化 (青色 → 汚緑色) から steroid と推定される。また MS スペクトルは m/z 414 に分子イオンピークを示す。以上の結果から III を β -sitosterol と推定し、融点および各種スペクトルについて標品との比較を行った結果一致したので III を β -sitosterol と同定した。

塩基成分の橙色結晶 IV, mp 176-177°, の MS スペクトル (Fig. 4) は m/z 259 に分子イオンピークを示し、窒素原子を奇数個含むことを示す。元素分析の結果は $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ の分子式を与える。NMR スペクトル (Fig. 5) は 3.99 ppm, 4.10 ppm および 4.31 ppm に 3 個の methoxyl 基による singlet を示す。また 6.93 ppm と 7.51 ppm に 2 個の aromatic proton によ

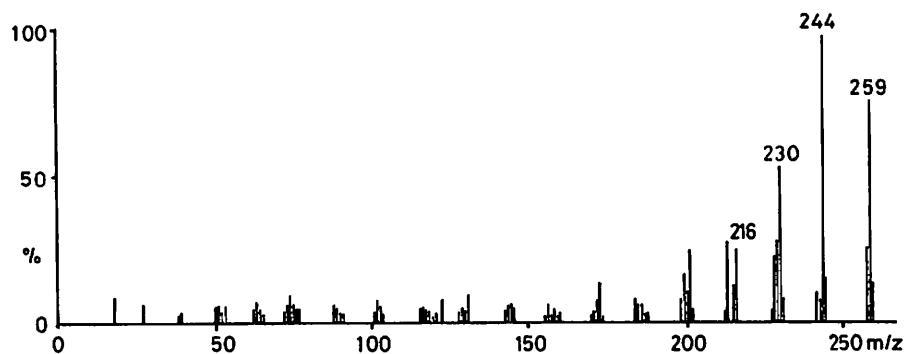


Fig. 4. MS spectrum of IV.

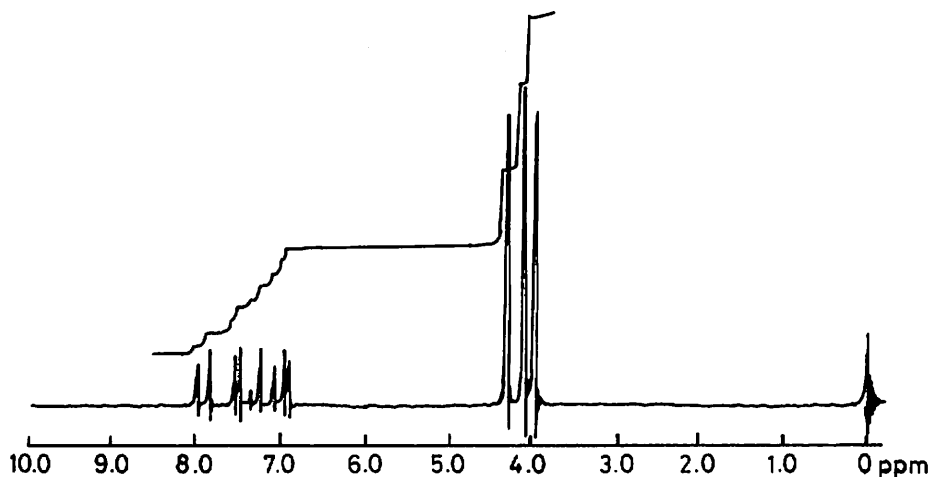


Fig. 5. NMR spectrum of IV.

る一組の AB quartet ($J=3.0$ Hz) を示し, 7.15 ppm と 7.91 ppm に 2 個の aromatic proton による別の一組の AB quartet ($J=9.0$ Hz) を示す. IR スペクトル (Fig. 6) は $3160-3000\text{cm}^{-1}$ に $\nu_{\text{C-H}}$ による吸収を示し, IV が芳香族化合物であることを支持する. また $\nu_{\text{O-H}}$ および $\nu_{\text{C=O}}$ による吸収が観察されないことは残りの 1 個の酸素原子が環エーテルとして存在することを示唆し, $\nu_{\text{N-H}}$ が観察されないことは窒素原子が第三級アミンとして存在することを示唆する. 以上の結果から IV は skimmianine と推定される. MS スペクトルにおける主な peak の開裂は Scheme 2 のように考えられ上記の結果を支持する. IV の融点および NMR スペクトルを文献値⁴⁾と比較した結果一致したので, IV を skimmianine と同定した.

シロオビアゲハの幼虫に対して毒性を示す成分は, 今回単離された成分の中では skimmianine が有力である. しかし skimmianine の エタノール 溶液をサルカケミカン (*Toddalia asiatica* Lamk.) の葉に塗布した後シロオビアゲハの幼虫に約 1 週間与えたが幼虫に変化はみられなかった. 今回の予備的な実験では幼虫の摂食量等についてのデータ不足など不

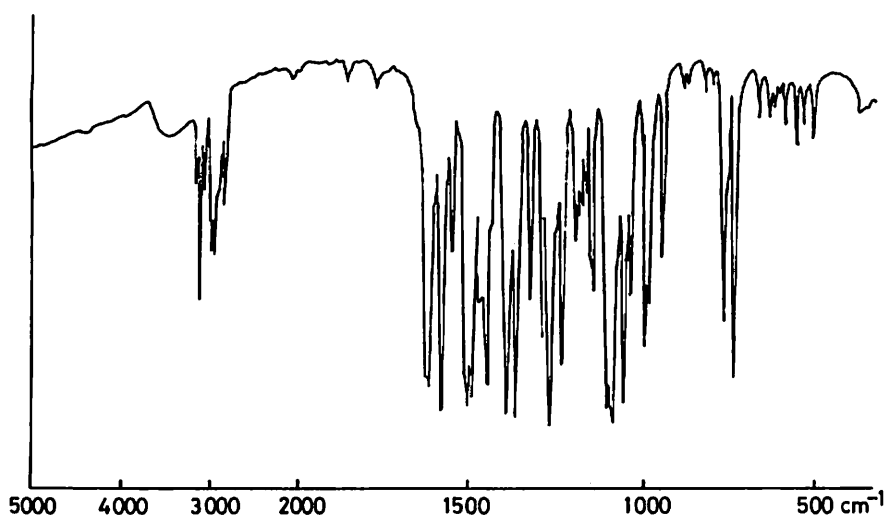
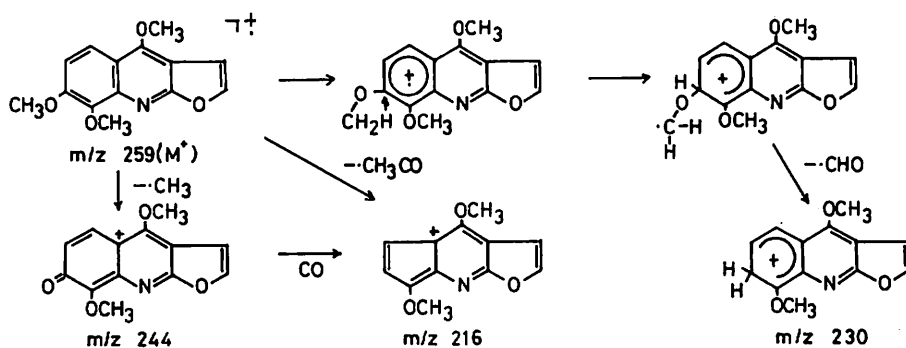


Fig. 6. IR spectrum of IV.



Scheme 2

備な点もあるが、シロオビアゲハの幼虫に対して毒性を示す成分は skimmianine ではないと考えられる。今回の報告では触れてないが、著者らは薬から高度にメチル化された数種の flavone を得ている。flavone が高度にメチル化されると毒性を示すようになることも考えられ、現在これらの成分の毒性試験について検討しているところである。

実 験

融点は柳本 MP-S3 型で測定、未補正である。IR スペクトルは日本分光 A-302 型、MS スペクトルは日立 RMU-6L 型、NMR スペクトルは日立 R-24 型を用いて CDCl_3 中で測定、chemical shift は TMS を内部基準として δ (ppm) で表示してある (s: singlet, d: doublet, t: triplet, m: multiplet, br: broad).

抽出および分離

1982年6月北谷町砂辺で採集したアワダンの生葉3.3 kgを温エタノール(約50°)で抽出した。抽出液を減圧下で濃縮し、黒褐色の syrup を得た。これに3%酢酸を加えて振り、可溶部と不溶部に分けた。3%酢酸不溶部をベンゼンに溶かし、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル;ベンゼン-クロロホルム)を行い、ベンゼン溶出部から methyl *p*-geranyloxy-*trans*-cinnamate (I), fatty alcohol (II), β -sitosterol (III) を、クロロホルム溶出部から skimmianine (IV) を得た。3%酢酸可溶部をクロロホルムで抽出し、抽出液は2%水酸化ナトリウム水溶液と振った後、2%塩酸で逆抽出した。これを弱アルカリ性にしてクロロホルムで抽出した後、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル;クロロホルム)を行い skimmianine (IV) を得た。

methyl *p*-geranyloxy-*trans*-cinnamate (I)

100 mg, 白色針状晶, mp 64°, Anal. Calcd. C₂₀H₂₆O₃: C, 76.40; H, 8.34. Found: C, 76.13; H, 8.48. IR cm⁻¹: 1720 ($\nu_{C=O}$), 1170 ($\nu_{C-C(O)-O}$). MS *m/z*: 314 [M]⁺, 283, 245, 178, 147, 69. NMR δ : 1.62, 1.70, 1.75 (9 H, each s, 3 × allylic methyl), 2.10 (4 H, m, 2 × allylic methylene), 3.79 (3 H, s, methoxycarbonyl), 4.56 (2 H, d, *J* = 6.5 Hz, methylene adjacent to the ethereal oxygen), 5.09 (1 H, m, olefinic), 5.48 (1 H, br t, *J* = 6.5 Hz, olefinic), 6.29 (1 H, d, *J* = 16.0 Hz, *trans* olefinic), 6.81, 6.95, 7.39, 7.53 (4 H, A₂B₂, *J* = 8.5 Hz, aromatic), 7.68 (1 H, d, *J* = 16.0 Hz, *trans* olefinic).

fatty alcohols (II)

40 mg, 白色結晶, mp 78–79°, IR cm⁻¹: 3400 (ν_{O-H}), 2960 and 2920 (ν_{C-H}), 1470 and 720 (δ_{C-H}), 1060 (ν_{C-O}). MS *m/z* [M-H₂O]⁺: 476, 448, 420, 392, 364, 336.

fatty alcohol acetate (II a)

白色結晶, IR cm⁻¹: 1740 ($\nu_{C=O}$), 1240 ($\nu_{C-C(O)-O}$). MS *m/z* [M-60]⁺: 476, 448, 420, 392, 364, 336.

 β -sitosterol (III)

60 mg, 白色板状晶, mp 137–139°, Liebermann-Burchard 反応陽性(青→汚緑). MS *m/z*: 414 [M]⁺.

skimmianine (IV)

1.0 g, 橙色プリズム状晶, mp 176–177°, Anal. Calcd. C₁₄H₁₃ON: C, 64.86; H, 5.06; N, 5.41. Found: C, 65.06; H, 5.15; N, 5.40. IR cm⁻¹: 3160–3000 (ν_{C-H}), 1620, 1580, 1500 (δ_{C-N}). MS *m/z*: 259 [M]⁺, 244, 230, 216. NMR δ : 3.99, 4.10, 4.31 (9 H, s, 3 × OCH₃), 6.93 (1 H, d, *J* = 3 Hz, furan ring), 7.15 (1 H, d, *J* = 9 Hz, benzene ring), 7.51 (1 H, d, *J* = 3 Hz, furan ring), 7.91 (1 H, d, *J* = 9 Hz, benzene ring).

文 献

- 1) 長嶺邦雄, 琉球の昆虫, No. 5, 30 (1981).
- 2) Ritchie, E., Taylor, W.C. and Vautin, S.T.K., *Aust. J. Chem.*, **18**, 2021 (1965).
- 3) Prager, R.H. and Thredgold, H.M., *Aust. J. Chem.*, **19**, 451 (1966).
- 4) 楊藏雄, 盧盛徳, 王三吉, 王俊文, 林正浩, 陳益昇, 薬学雑誌, **91**, 782 (1971).