

# 琉球大学学術リポジトリ

## コバフンギ *Trema cannabina* LOUR 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: 比嘉, 松武, 宮城, 良一, 与儀, 誠一, 外間, 宏三, Higa, Matsutake, Miyagi, Yoshikazu, Yogi, Seiichi, Hokama, Kozo メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12000/14647">http://hdl.handle.net/20.500.12000/14647</a>

コバフンギ *Trema cannabina* LOUR の成分研究

比 嘉 松 武\* 宮 城 良 一\*  
与 儀 誠 一\* 外 間 宏 三\*

Studies on the Constituents of *Trema cannabina* LOUR

Matsutake HIGA, Yoshikazu MIYAGI  
Seiichi YOGI, Kozo HOKAMA

## Abstract

The leaves of *Trema cannabina* LOUR contain tremasperin (a mixture of the monoacetate and the diacetate of 7-O- $\beta$ -D-glucosyl-4'-O-methylvitexin). The branches contain the ethyl esters of fatty acid, aliphatic alcohols, oleanolic acid acetate and  $\beta$ -sitosterol.

## 1. 緒 言

コバフンギ *Trema cannabina* LOUR (ニレ科) は、北は薩摩から南は東南アジアまで広く分布している常緑の小灌木である。この植物の葉には古くから毒性があることが知られているが、家畜は好んでこの葉を食するのでたびたび被害が起きている。

Oelrichs<sup>1)</sup> は *Trema aspera* (ニレ科) から trematoxin を単離し、これがニレ科植物から見い出された初めての毒性物質であり肝臓毒であることを報告している。しかし trematoxin については分子量が1000を超えること以外は何ら明らかにされていない。

我々はコバフンギの葉に含まれる毒成分を単離しその構造を明らかにすることを目的に研究を始めたが未だ毒成分を単離するに至っていない。

今回は葉および枝に含まれる非毒成分について報告する。

## 2. 実 験

## 2-1 葉のエタノール抽出

葉750gを乾燥したのちエタノールに10日間浸漬した。抽出液を50℃で減圧濃縮したのち石油ベンジンとベンゼンの混合溶媒(9:1)を100ml加えた。2日間放置したのち沈殿を濾過し、エタノールから再結晶して淡黄色針状結晶L-I, mp 231-239℃, 3.45gを得た。元素分析値, C: 50.26%, H: 5.33%。C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>16</sub>·4H<sub>2</sub>Oに対する計算値, C: 49.86%, H: 5.86%。C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>O<sub>17</sub>·4H<sub>2</sub>Oに対する計算値, C: 50.25%, H: 5.80%。

## 2-2 L-Iの加水分解

L-I 0.1gを2N塩酸25mlと100℃で1時間加熱した。冷却したのち沈殿を濾過し、エタ

\* 琉球大学理学部化学科

ノールから再結晶して黄色針状結晶，mP 227 - 229 °C，を得た。母液には高速液体クロマトグラフィーによりグルコースを確認した。

### 2-3 枝のエタノール抽出

枝 3.3 kg をエタノールに約 1 年間浸漬した。抽出液を減圧濃縮したのちベンゼンおよび水で抽出し，ベンゼン可溶部，水可溶部およびベンゼン・水不溶のリグニンに分けた。

ベンゼン可溶部を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）で分離し，溶出順に白色結晶 **B-I**，mP 52 - 53 °C，120 mg，白色結晶 **B-II**，mP 82 - 83 °C，30 mg，白色結晶 **B-III**，mP 74 - 75 °C，40 mg，白色結晶 **B-IV**，mP 265 - 270 °C，100 mg，および白色結晶 **B-V**，mP 137.5 - 138 °C，300 mg を得た。

### 2-4 **B-I** の加水分解

**B-I** 少量をエタノール約 2 ml に溶かしたのち水酸化カリウム水溶液を数滴加えて 80 °C で 1 時間加熱した。2 N 塩酸約 1 ml を加え冷却したのち母過して白色結晶を得た。

### 2-5 **B-II** のアセチル化

**B-II** 少量を無水酢酸約 1 ml に溶かし，濃硫酸を数滴加えて 90 °C で 1 時間加熱した。冷却したのち沈澱を母過し，水およびエタノールで洗浄して白色結晶を得た。

## 3. 結果と考察

### 3-1 葉の抽出成分

葉から得られた結晶 **L-I** のエタノール溶液にマグネシウム片と塩酸を加えると赤橙色になる。また，**L-I** の酢酸溶液に塩酸を加えると黄変する。さらに，**L-I** をアルカリに溶かすとあざやかな黄色溶液になり，硫酸に溶かしても強い黄色を呈する。これらのことは **L-I** がフラボン骨格を持つことを示唆している。

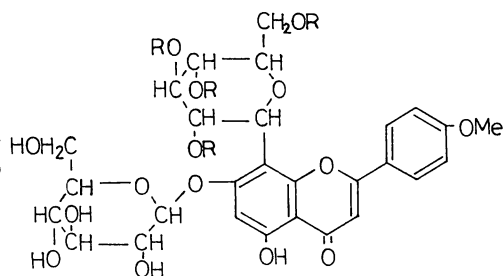
フラボン骨格を持つ天然物は配糖体として存在する例が多いので，**L-I** も配糖体であることが期待できる。**L-I** を塩酸で加水分解したのち反応液を高速液体クロマトグラフィーにより分析した結果グルコースが確認された。このことは **L-I** がグルコシドであることを示している。

以上の結果は，**L-I** が，Oelrichs ら<sup>2)</sup> が *Trema aspera* から得た tremasperin (7-O-β-D-glucosyl-4'-O-methylvitexin のモノアセタートとジアセタートの混合物) と同一物であることを強く示唆する。

**L-I** の IR スペクトル (Fig. 1) には，1665 cm<sup>-1</sup> に 5-hydroxyflavone の特性吸収がみられ，1740 cm<sup>-1</sup> にはエステルによる吸収がみられる。**L-I** の NMR スペクトル (Fig. 2) は tremasperin の構造と矛盾しない。

**L-I** を塩酸で加水分解して得られた黄色結晶の融点 227 - 229 °C は，Oelrichs ら<sup>2)</sup> が tremasperin を加水分解して得た trematin (8-C-β-D-glucopyranosyl-4'-O-methylapigenin) の融点 230 - 232 °C とよく一致する。

以上の結果から **L-I** は tremasperin と同一物であることが確認される。



tremasperin

monoacetate : three R = H, one R = Ac

diacetate : two R = H, two R = Ac

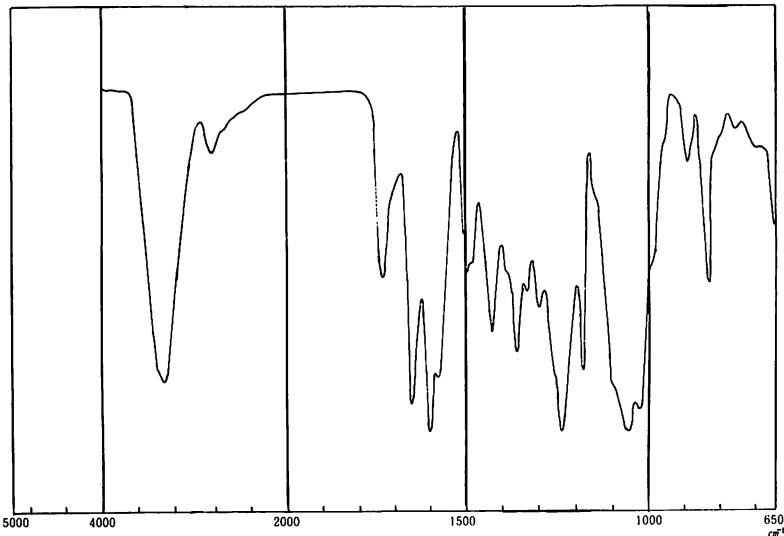


Fig.1 IR spectrum of L-I.

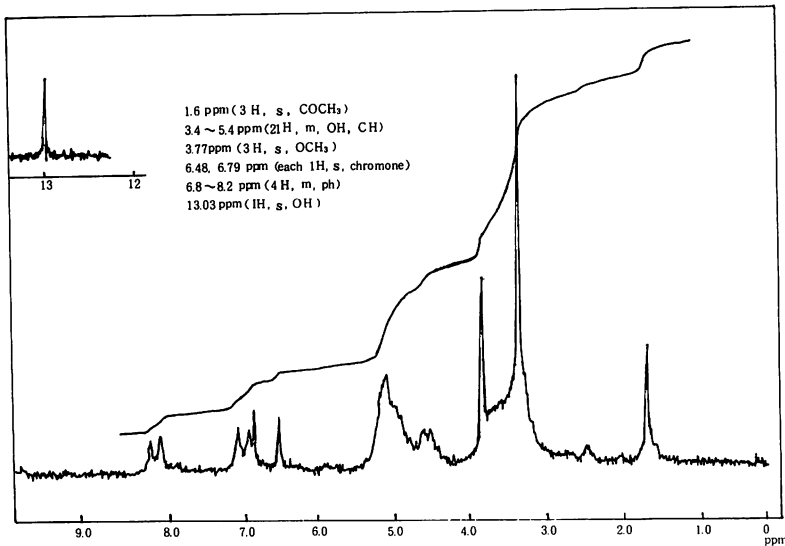
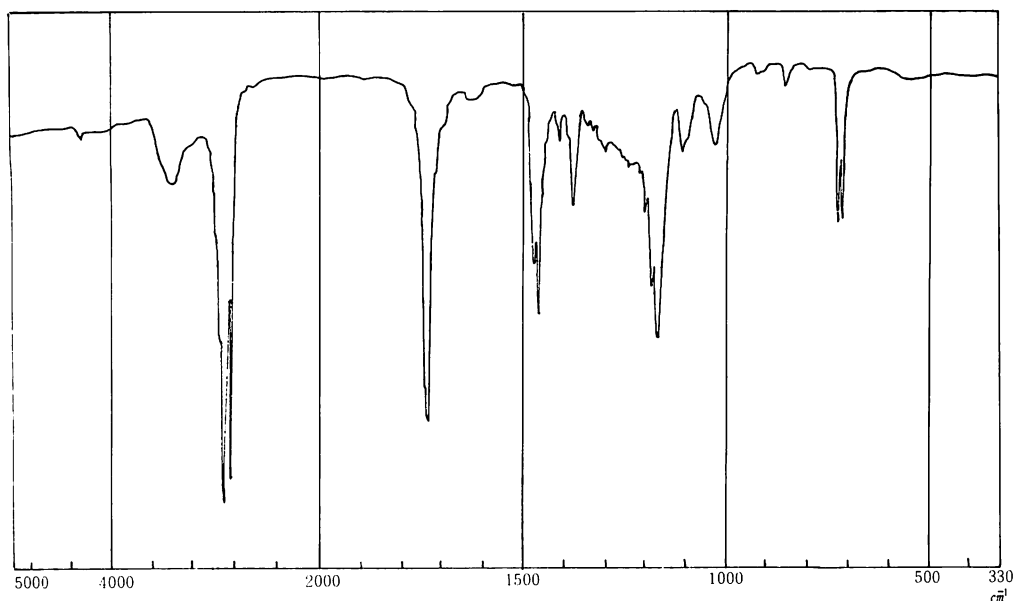
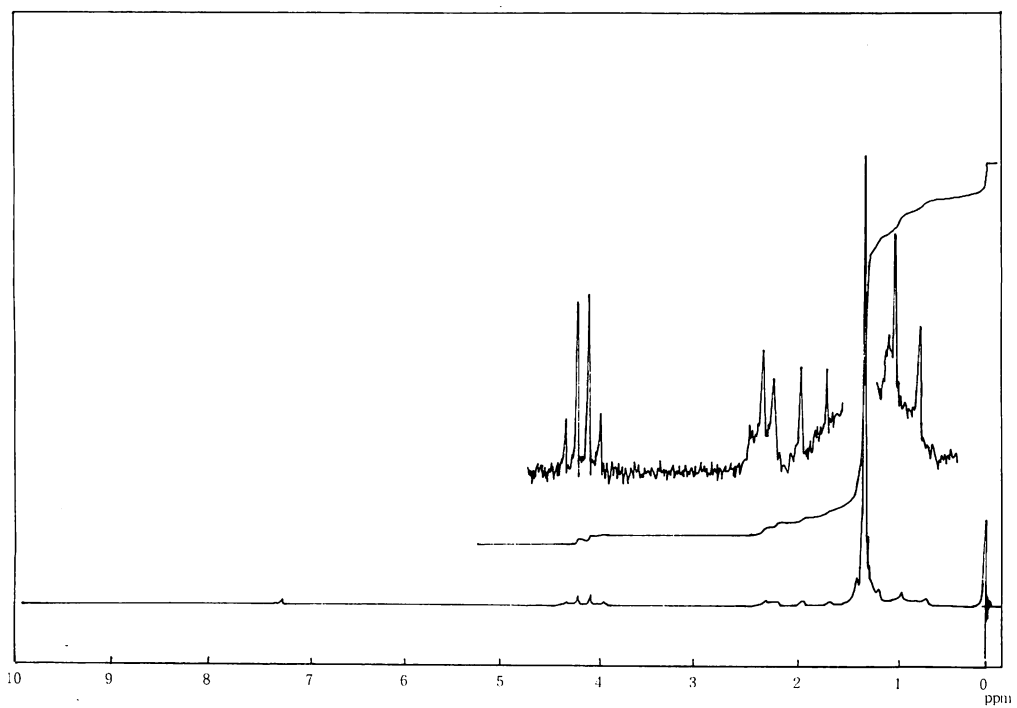


Fig.2 NMR spectrum of L-I. solvent: DMSO-d<sub>6</sub>

### 3-2 枝の抽出成分

**B-I** の IR スペクトル (Fig. 3) は  $1740\text{ cm}^{-1}$  と  $1185\text{ cm}^{-1}$  にそれぞれエステルの  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  および  $\nu_{\text{C}-\text{C}(\text{=O})-\text{O}}$  による吸収を示し, その他の吸収は脂肪族飽和炭化水素のスペクトルに類似している。また, **B-I** を加水分解して得られた化合物の IR スペクトルは脂肪酸の特性吸収を示す。さらに, **B-I** の NMR スペクトル (Fig. 4) は  $4.15\text{ ppm}$  にエチル基のメチレンプロトンによる quartet の吸収を示す。以上の結果は **B-I** が脂肪酸エチルエステルであることを示している。GC-MS 分析を行った結果 (Fig. 5), **B-I** は ethyl behenate  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ , ethyl lignocerate  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ , ethyl cerotate  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOCH}_2\text{CH}_3$  および ethyl montanate  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COOCH}_2\text{CH}_3$  の混合物であることが確認された。

Fig. 3 IR spectrum of **B-I**.Fig. 4 NMR spectrum of **B-I**.

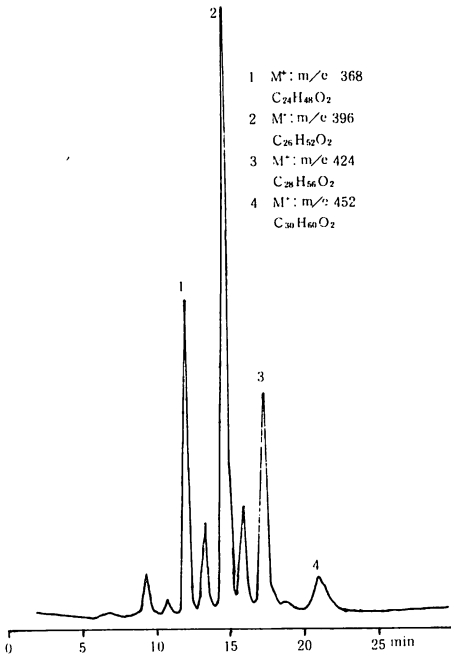


Fig. 5. GC-MS analysis of **B-I**.  
 column: SE-30,  
 carrier gas: He (16 ml/min)  
 column temp: 180 ~ 280 °C  
 (5 °C/min)

**B-II** の IR スペクトル (Fig. 6) は  $3400\text{ cm}^{-1}$  に  $\nu_{\text{O-H}}$ ,  $1060\text{ cm}^{-1}$  に  $\nu_{\text{C-O}}$  による吸収を示し, その他の吸収は脂肪族飽和炭化水素のスペクトルに類似している。また, **B-II** をアセチル化して得られた化合物の IR スペクトルは  $1740\text{ cm}^{-1}$  と  $1240\text{ cm}^{-1}$  に酢酸エステル特有の吸収を示す。以上の結果は **B-II** が脂肪族飽和アルコールであることを示している。MS スペクトル (Fig. 7) には, m/e 476 に tetratriacontanol の  $\text{M}^+ - 18$  に相当するフラグメントイオンが観察されるが, 単一のアルコールのスペクトルとしては説明できないフラグメントイオンがある。**B-II** は ceryl alcohol  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{25}\text{OH}$ , octacosanol  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{27}\text{OH}$ , melissyl alcohol  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{29}\text{OH}$ , dotriacontanol  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{31}\text{OH}$  および tetratriacontanol  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{33}\text{OH}$  の混合物であると考えられる。

**B-III** の IR スペクトルは **B-II** のそれに類似し, 脂肪族飽和アルコールであることを示している。MS スペクトルから **B-III** は docosanol  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{OH}$ , tetracosanol  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$  および ceryl alcohol の混合物と考えられる。

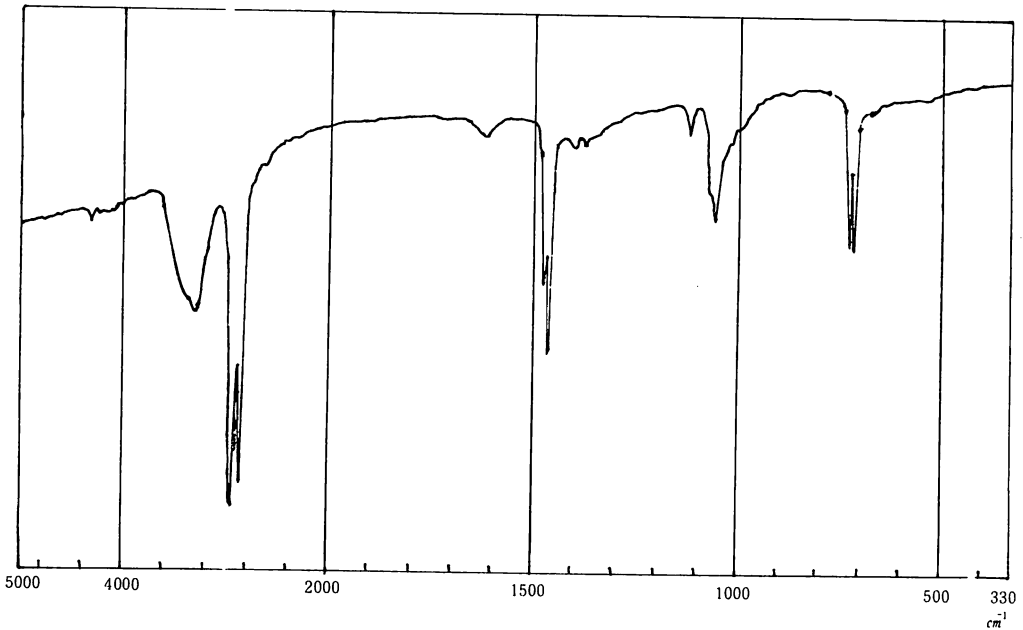


Fig. 6 IR spectrum of **B-II**.

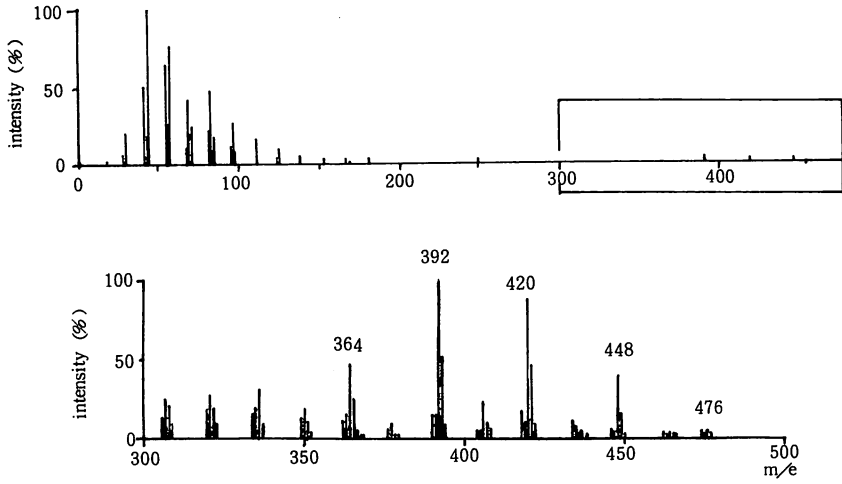


Fig. 7 MS spectrum of B-II.

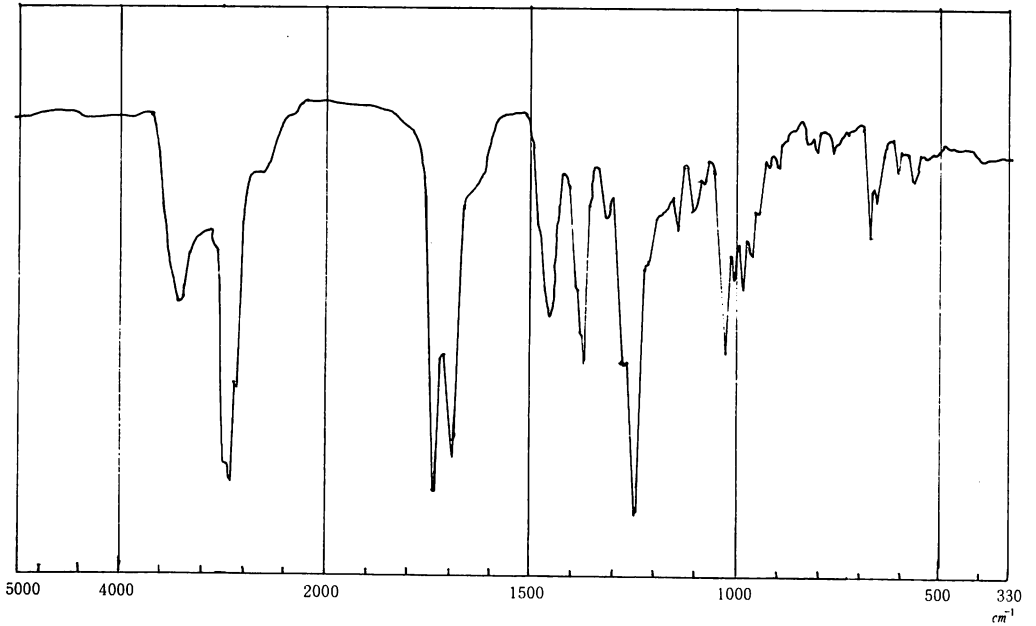


Fig. 8 IR spectrum of B-IV.

B-IV はリーベルマン-ブッフホルツ反応に陽性であり、その色調変化からトリテルペンであることが推定される。IRスペクトル(Fig. 8)は  $1735\text{ cm}^{-1}$  と  $1240\text{ cm}^{-1}$  にそれぞれ酢酸エステルの  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  と  $\nu_{\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}}$  による吸収を示す。また  $3500\text{ cm}^{-1}$  から  $2500\text{ cm}^{-1}$  にかけての  $\nu_{\text{O}-\text{H}}$  による幅広い吸収と  $1690\text{ cm}^{-1}$  の  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  による吸収はカルボキシル基の存在を示している。NMR スペクトル(Fig. 9)には、 $2.1\text{ ppm}$  にアセチル基のメチルプロトンによると考えられる singlet の吸収が観察される。以上の結果から B-IV はカルボキシル基とアセチル基を持つトリテル

ペンであることが明らかになる。MS スペクトル (Fig. 10) における  $m/e$  248 の強いフラグメントイオンが  $\Delta^{12}$  の二重結合をもつ五環性トリテルペンに特有の逆ディールススアルダー開裂によるものと考え、**B-IV** は oleanolic acid acetate (mp 268 - 271°C) あるいは ursolic acid acetate (mp 295 - 296°C) であると推定できる。**B-IV** の融点は 265 - 270°C であるので、この点から **B-IV** は oleanolic acid acetate であることが確認される。

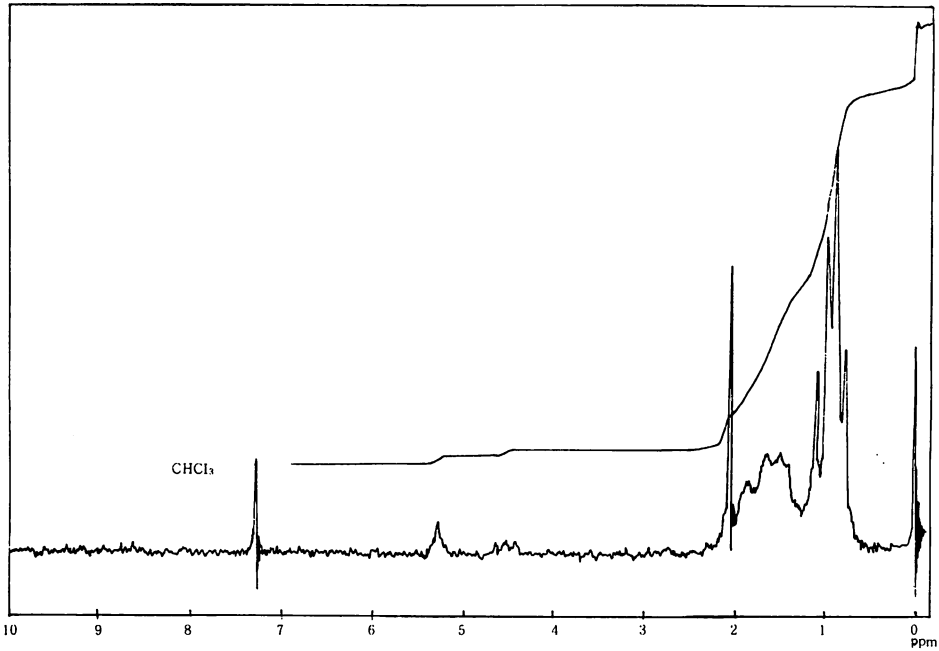


Fig. 9 NMR spectrum of **B-IV**.

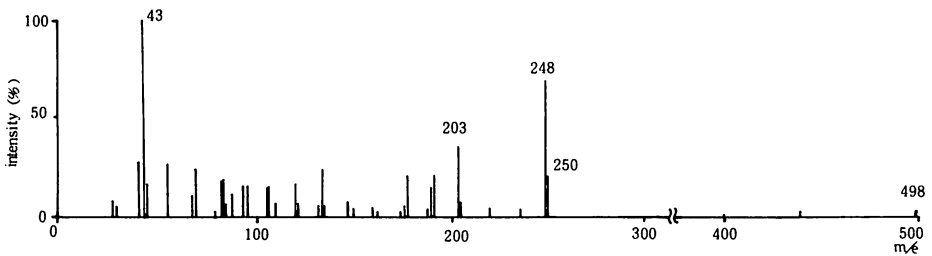
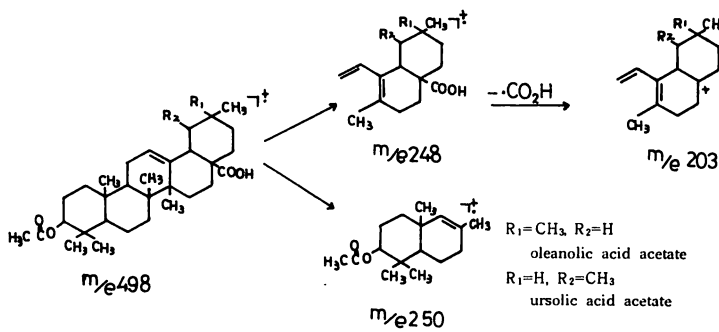


Fig. 10 MS spectrum of **B-IV**.



**B-V**はリーベルマン-ブルヒアルト反応に陽性であり、その色調変化からステロイドであることが推定される。またMSスペクトルはm/e 414に分子イオンピークを示すので、**B-V**は広く植物界に存在する $\beta$ -sitosterolであることが推定できる。**B-V**の融点とIRスペクトルを $\beta$ -sitosterolと比較した結果一致した。

#### 文 献

- 1) P. B. Oelrichs, *Phytochemistry*, **7**, 1691 (1968)
- 2) P. Oelrichs, J. T. B. Marshall and D. H. Williams, *J. Chem. Soc. (C)*, **1968**, 941