

琉球大学学術リポジトリ

トキワギョリュウ(*Casurina equisetifolia* J.R.&G.Forst)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: 2010-02-15 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Higa, Matsutake, Iha, Yutaka, Aharen, Honmei, Yogi, Seiichi, Hokama, Kozo, 比嘉, 松武, 伊波, 豊, 阿波連, 本明, 与儀, 誠一, 外間, 宏三 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/15515

Studies on the constituents of *Casuarina equisetifolia* J. R. & G. Forst

Matsutake HIGA, Yutaka IHA, Honmei AHAREN, Seiichi YOGI
and Kozo HOKAMA

Department of Chemistry, College of Science,
University of the Ryukyus, Nishihara, Okinawa 903-01, Japan
(Received 7 Nov. 1987)

Abstract

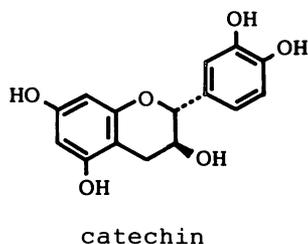
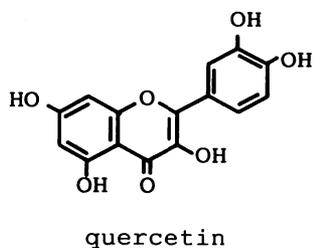
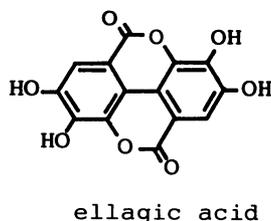
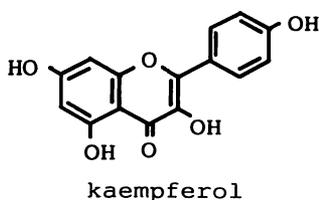
From the leaves and fruit of *Casuarina equisetifolia* J. R. & G. Forst, seven triterpenoids, β -amyirin acetate, taraxerol acetate, lupenone, β -amyirin, glutinol, lupeol, and taraxerol, two flavonoids, kaempferol-3- α -L-arabinoside and kaempferol-3- α -L-rhamnoside (afzelin), were isolated together with gallic acid, β -sitosterol, and aliphatic compounds. These compounds were identified by the comparison of their physical and spectral data with those of their respective authentic sample or with those described in the literature.

トキワギョリュウ (*Casuarina equisetifolia* J. R. & G. Forst) の成分研究

比嘉松武, 伊波 豊, 阿波連本明, 与儀誠一, 外間宏三

モクマオウ科(Casuarinaceae)は約45種で構成され, オーストラリア, 東南アジア, インド・マレーシア地域に広く分布している。トキワギョリュウ (*Casuarina equisetifolia* J. R. & G. Forst) は, モクマオウ科に属する常緑の高木で, 葉は針状の鱗片葉, 実は直径1—1.5cmの球状である。

Natarajan[1]らは本植物の葉について研究を行い, その酸性成分(Kaempferol, quercetin, catechin および ellagic acid) に基づいてトキワギョリュウの化学分類学的位置づけを検討している。我々はこれまで本植物の葉および実の成分研究を行い数種の化合物を単離・同定することができたので報告する。

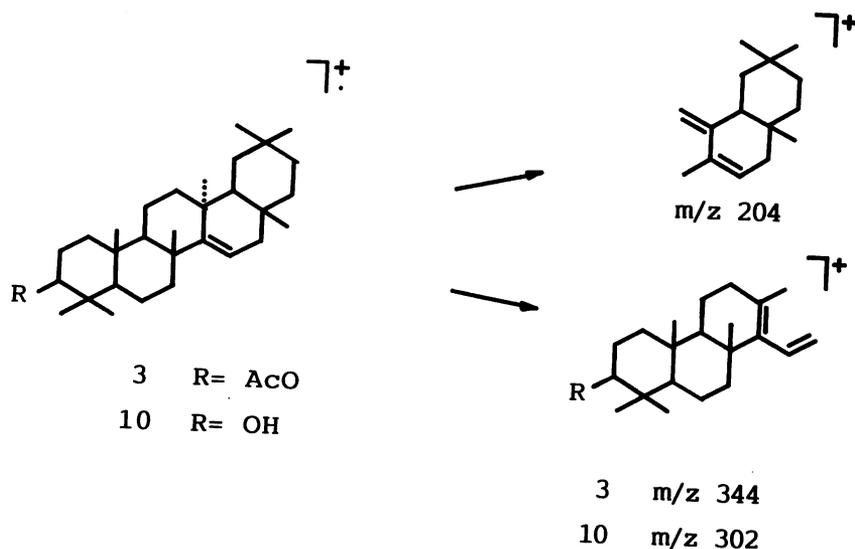


実験の部に記載するようにトキワギョリュウの葉および実のエタノール抽出液から化合物**1**—**15**を得た。

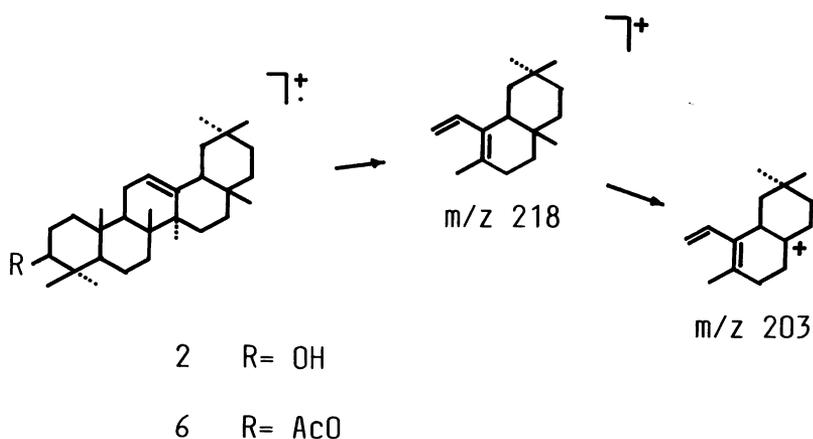
3, 無色針状晶, mp 303—305°C, は Liebermann-Burchard 反応陽性 (赤紫色) で, 赤外線吸収 (IR) スペクトルは, 1725 および 1250 cm^{-1} に酢酸エステル特有の吸収を示し, アセトキシル基の存在を示す。また 3050, 1640 および 815 cm^{-1} に三置換オレフィンの存在を示す吸収が観察される。水素核磁気共鳴 ($^1\text{H-NMR}$) スペクトルは, 2.04 ppm (3 H, s) にアセトキシル基による吸収, 4.48 ppm (1 H, dd, $J=7.0, 8.5$ Hz) にアセトキシル基の付け根のプロトンに帰属される吸収, 5.54 ppm (1 H, dd, $J=4.0, 7.0$ Hz) に olefinic proton 1 個に相当する吸収を示す。質量 (MS) スペクトルは m/z 468 に分子イオンピーク, m/z 344 と 204 に強いフラグメントイオンピークを示す。以上の結果から **3** を taraxerol acetate と推定し, 融点および IR 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。

10, 無色針状晶, mp 282—285°C, は Liebermann-Burchard 反応陽性 (赤紫色) で, IR スペクトルは 3480 cm^{-1} に水酸基, 3050, 1635 および 815 cm^{-1} に三置換オレフィンによる吸収を示す。MS スペクトルは, m/z 426 に分子イオンピーク, m/z 302 と 204 に特徴的な強いフラグメントイオンピークを示す。以上の結果から, **10** を taraxerol と推定し, 融点および IR 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。

2, 無色針状晶, mp 236—237°C, は Liebermann-Burchard 反応陽性 (赤紫色) で, IR スペクトルは, 1730 および 1250 cm^{-1} に, アセトキシル基による吸収を示す。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは, 2.03 ppm (3 H, s) にアセトキシル基による吸収を示す。MS スペクトルは, m/z 468 に分子イオンピーク, m/z 408 に分子イオンから酢酸分子が脱離したフラグメントイオンピークを示す。また m/z 218 に観察される強いピークは, Δ^{12} の二重結合を持つ 5 環性トリテルペノイド特有の retro-Diels-Alder (RDA) 開裂によるものと考えられ, **2** は α -amyrin acetate あるいは β -amyrin acetate のうちのいずれかであると推定される。**2** の融点および IR スペクトルを, taraxerol acetate の異性化 [2] で得られた β -amyrin acetate と比較した結果一致したので, **2** を β -amyrin acetate と同定した。



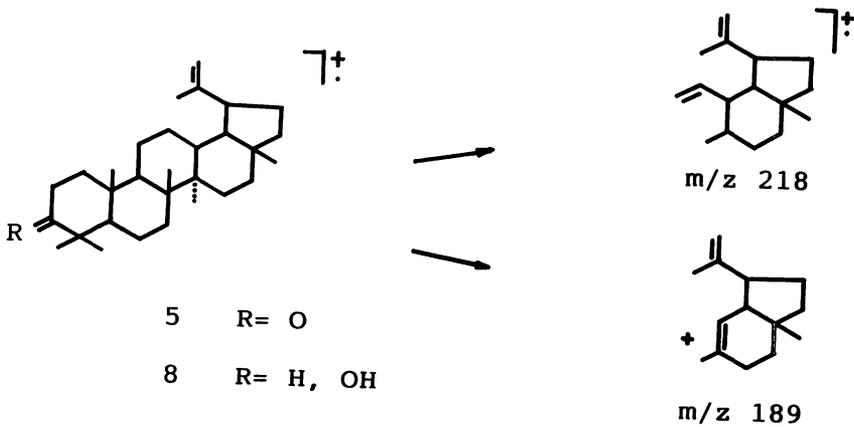
6, 無色針状晶, mp 175—178°C, は Liebermann-Burchard 反応陽性 (赤紫色) で, IR スペクトルは, 3350cm^{-1} に水酸基による吸収を示す。MS スペクトルは m/z 426 に分子イオンピーク, m/z 218 と 203 に C 環の RDA 開裂によると考えられる強いフラグメントイオンピークを示す。以上のことから **6** は Δ^{12} の二重結合を持つ 5 環性トリテルペンアルコールと考えられ, α -amyrin あるいは β -amyrin のうちいずれかであると推定される。**6** のアセテートの融点および IR スペクトルを taraxerol acetate の異性化 [2] で得られた β -amyrin acetate と比較した結果一致したので, **6** を β -amyrin と同定した。



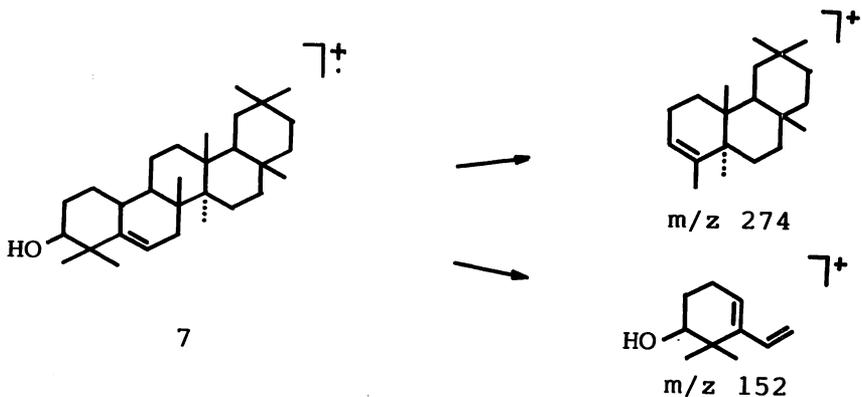
5, 無色針状晶, mp 171—172°C, は Liebermann-Burchard 反応陽性 (赤紫色) で, IR スペクトルは, 3070 , 1640 および 890cm^{-1} に末端メチレン基, 1705cm^{-1} にカルボニル基による吸収を示す。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは 1.69 ppm に olefinic methyl 基による吸収を示す。MS スペク

トルは, m/z 424に分子イオンピーク, m/z 205に強いピーク, また m/z 218と189に lupane 系トリテルペノイドに特有のフラグメントイオンピークを示す。以上の結果から**5**は lupenone と推定され, 融点, IR スペクトルデータおよび MS スペクトルが文献値 [3, 4] と一致した。

8, 無色針状晶, mp 181—185°C, は Liebermann-Burchard 反応陽性 (赤紫色) で, IR スペクトルは, 3380cm^{-1} に水酸基による吸収, $3060, 1640$ および 880cm^{-1} に末端メチレン基による吸収を示す。MS スペクトルは, m/z 426に分子イオンピーク, m/z 218と189に lupane 系トリテルペノイドに特徴的なフラグメントイオンピークを示す。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは1.70 ppm に olefinic methyl 基, 4.62 ppm に末端メチレン基の2個のプロトンに帰属される吸収を示し, **8**が isopropenyl 基をもつ lupane 系トリテルペンアルコールであることを示唆する。以上の結果から**8**を lupeol と推定し, 融点, IR および $^1\text{H-NMR}$ スペクトルデータを文献値 [5] と比較した結果一致した。



7, 無色針状晶, mp 206—207°C, は Liebermann-Burchard 反応陽性 (赤紫色) で, IR スペクトルは 3450cm^{-1} に水酸基による吸収を示す。MS スペクトルは m/z 426に分子イオンピーク, m/z 274, 259および152に特徴的なフラグメントイオンピークを示す。以上の結果から**7**を glutinol と推定し, 融点および IR 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。



12, 無色板状晶, mp 137—138°C, はLiebermann-Burchard 反応における色調変化(青→緑色), IR および MS スペクトルの検討から β -sitosterol と推定し, 融点および IR 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。

13, 無色針状晶, mp 249—251°C, の IR スペクトルは3250および1690 cm^{-1} にカルボキシル基による吸収を示す。MS スペクトルは, m/z 153に分子イオン (m/z 170) からの水酸基の脱離によるフラグメントイオンピークを示し, 分子イオンからの脱水ピークは観察されない。このことは**13**が ortho 位に水素を含む置換基を持たない芳香族カルボン酸であることを示唆する [6]。以上の結果から**13**を gallic acid と推定し, IR スペクトルを文献 [7] 記載の gallic acid のスペクトルと比較した結果一致した。

14, 黄色針状晶, mp 222—223°C, はMg-HCl 反応陽性 (橙赤色) で, IR スペクトルは3350 cm^{-1} に水酸基, 1655 cm^{-1} にカルボニル基による吸収を示す。カルボニル基の吸収位置は 5-hydroxyflavone 誘導体に期待される吸収範囲(1664—1641 cm^{-1} [8, 9])にある。**14**のtrimethylsilyl (TMS) ether の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (CCl_4) は, 7.83 ppm (2H, d, $J=8.5$ Hz) と 6.78 ppm (2H, d, $J=8.5$ Hz) にB環の2', 3', 5' および6'位のプロトンによる $A_2'B_2'$ 型吸収, 5.98 ppm (1H, d, $J=2.5$ Hz) と6.31 ppm (1H, d, $J=2.5$ Hz) にA環の6および8位のプロトンによるAB型吸収を示し, 高磁場側には糖のプロトンによる吸収を示す。以上の結果は**14**が kaempferol (3, 4', 5, 7-tetrahydroxyflavone) の配糖体であることを示唆している。**14**を加水分解し aglycone と糖部を得た。aglycone の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを文献 [10] 記載の kaempferol のスペクトルと比較した結果一致した。糖部はペーパークロマトグラフィー(PPC)により L-arabinose であることを確認した。また,**14**の TMS ether の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて, 5.11 ppm の anomeric proton による doublet の結合定数が2.0 Hz であることは L-arabinose が α 型であることを示している [10]。糖の結合位置は次の様に紫外線吸収 (UV) スペクトルにおけるシフト試薬添加時の挙動から証明した (Fig. 1)。**14**のUV スペクトル (メタノール) における 351 nm の吸収 (Band I) は NaOMe を添加すると 401 nm に深色移動 ($\Delta\lambda_{\text{max}}=50$ nm) する。これは**14**の4'位に水酸基が存在することを示している [10]。また267 nm の吸収 (Band II) は NaOAc の添加により 275 nm に深色移動 ($\Delta\lambda_{\text{max}}=8$ nm) し, これは7位に水酸基が存在することを示している [10]。さらに, $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$ を添加した場合は4つの顕著なピークに分裂するとともに, Band I はメタノール溶液に比べて大きく深色移動 ($\Delta\lambda_{\text{max}}=49$ nm) している。このことは**14**の5位に水酸基が存在し, 3位には水酸基が存在しないことを示唆している [10]。以上の結果から糖は kaempferol の3位に結合していることが証明され, **14**は kaempferol-3- α -L-arabinoside と結論される。これは文献記載のフラボノイドである。

15, 黄色針状晶, mp 172—173°C, は Mg-HCl 反応陽性 (橙赤色) で, IR スペクトルは3250 cm^{-1} に水酸基, 1655 cm^{-1} に 5-hydroxyflavone 誘導体のカルボニル基 [8, 9] に帰属できる吸収を示す。**15**の TMS ether の $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) スペクトルは, 7.65 ppm (2H, d, $J=8.5$ Hz) と6.82 ppm (2H, d, $J=8.5$ Hz) にB環の2', 3', 5' および6'位のプロトンによる $A_2'B_2'$ 型吸収, 6.10 ppm (1H, d, $J=2.0$ Hz) と6.31 ppm (1H, d, $J=2.0$ Hz) にA環の6および8位のプロトンによるAB型吸収, 0.77 ppm (3H, d, $J=4.0$ Hz) に rhamnose のメチル基に帰属される吸収を示す。以上の結果は**15**が kaempferol の rhamnose 配糖体であることを示唆する。**15**を加水分解し aglycone と糖部を得た。aglycone は IR スペクトルが**14**のaglycone

のスペクトルと一致することから kaempferol と判明した。糖部は PPC により L-rhamnose であることを確認した。また、**15**の TMS ether の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (CCl_4) において、5.20 ppm の anomeric proton による doublet の結合定数が 2.0 Hz であることは L-rhamnose が α 型であることを示している [10]。糖の結合位置は **14** の場合と同様に UV スペクトルにおけるシフト試薬添加時の挙動から証明した (Fig. 2)。すなわち **15** の UV スペクトル (メタノール) において NaOMe, NaOAc および $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$ の添加時それぞれ 4', 7 および 5 位の水酸基の存在による挙動が観察されることから、糖の結合位置を 3 位と証明した。また 5 位の水酸基の存在は、**15** の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (dimethylsulfoxide- d_6) において 12.54 ppm に水素結合した水酸基が観察されることから支持される。以上の結果から **15** は kaempferol-3- α -L-rhamnoside (afzelin) と結論される。これは文献記載のフラボノイドであり、融点および $^1\text{H-NMR}$ スペクトルデータを文献値 [11] と比較した結果一致した。

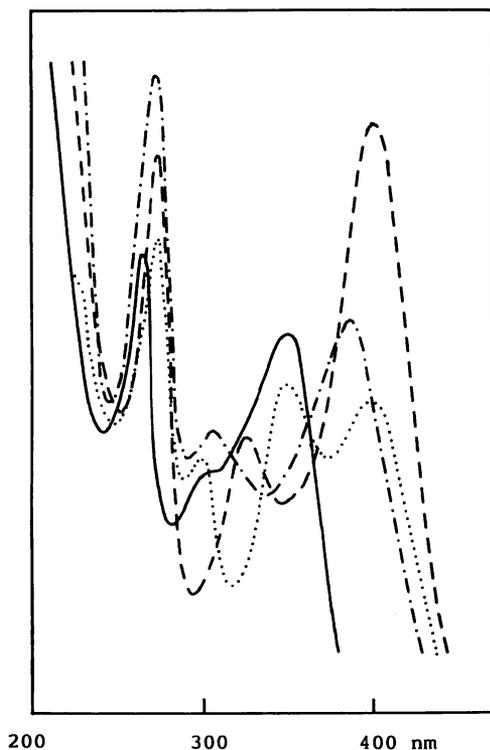


Fig. 1. The UV spectra of **14** in MeOH.

- : MeOH
- : MeOH + NaOMe
- · - · - · : MeOH + NaOAc
- : MeOH + AlCl_3 + HCl

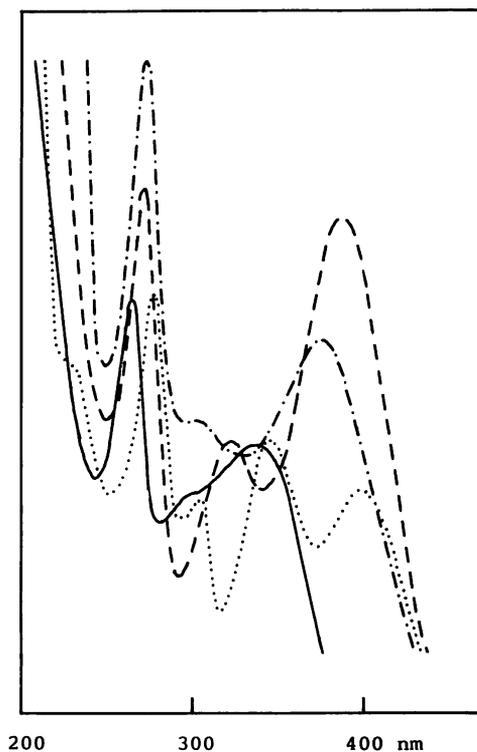
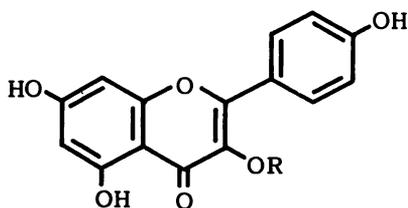


Fig. 2. The UV spectra of **15** in MeOH.

- : MeOH
 - - - - - : MeOH + NaOMe
 - · - · - · : MeOH + NaOAc
 ········· : MeOH + AlCl₃ + HCl



14 R= arabinosyl

15 R= rhamnosyl

kaempferol R= H

1, **4**, **9**および**11**は IR および MS スペクトルの検討からそれぞれ脂肪酸炭化水素, 脂肪酸エチルエステル, 脂肪酸アルコールおよび脂肪酸の混合物であることを確認した。

本植物の葉の酸性区分にはなお微量成分として kaempferol および quercetin の配糖体が含まれており現在単離と構造決定を進めている。

Natarajan ら [1] が本植物の葉の成分として報告している kaempferol, quercetin,

(+)-catechin および ellagic acid は今回の検索では得られなかった。kaempferol と quercetin については加水分解生成物と考えられ、植物中では配糖体として含まれていると推察される。また (+)-catechin および ellagic acid についても再検討の必要があると考えられる。

実験の部

融点は柳本微量融点測定装置 MP-S3 型で測定し、未補正である。IR スペクトルは日本分光 A-302 型、UV スペクトルは日立 124 型、MS スペクトルは日立 RMU-6L 型、¹H-NMR スペクトルは日立 R-24 型 (60MHz) および日本電子 JNM-FX-100 型 (100MHz) を使い、化学シフトは TMS を内部基準として δ (ppm) で表示した (s : singlet, d : doublet, t : triplet, q : quartet, m : multiplet, br : broad)。カラムクロマトグラフィーは WACOGEL C-300、薄層クロマトグラフィー (TLC) は Merck Kieselgel 60 F₂₅₄、PPC は東洋ろ紙 No.50 を用いた。

抽出および分離

1985年8月に西原町千原で採集したトキワギョリュウの苗条 (茎と葉の区別が不明瞭なためこれら二つの総称) 12.8kg (未乾燥) をエタノールで温抽出 (60–70°C) した。抽出液を減圧下で濃縮し、残渣を常法に従い塩基性部、中性部、強酸性部および弱酸性部に分画した。中性部はカラムクロマトグラフィー (シリカゲル, benzene-CHCl₃ 混合溶媒のグラジエント) を行い、**1**, **2** (200mg), **3** (70mg), **4**, **5** (3.5g), **6** (470mg), **7** (200mg), **8** (2.7g), **9**, **11**, **12** (370mg) を得た。強酸性部についてもカラムクロマトグラフィー (シリカゲル, AcOEt-EtOH 混合溶媒のグラジエント) を行い **13** (75mg), **14** (400mg), **15** (1.2g) を得た。弱酸性部は強酸性部と同様に処理して **15** を得た。

実 8kg (未乾燥) について葉の場合と同様の操作を行い、中性部から **3**, **6**, **9**, **10** (170mg), **12** を、弱酸性部から **13** を得た。

1 (脂肪族炭化水素)

無色粉末, mp 60–65°C。IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 2940, 2860, 1480, 1465, 735, 720。MS m/z : 464 (M⁺), 436 (M⁺), 408 (M⁺), 380 (M⁺)。

2 (β -amyrin acetate)

無色針状晶 (isopropyl alcohol), mp 236–237°C。Liebermann-Burchard 反応 (赤紫色)。IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 1730, 1250 (OCOMe)。MS m/z (%): 468 (M⁺, 9), 453 (M⁺-Me, 2), 408 (M⁺-AcOH, 2), 218 (C₁₆H₂₆, base peak), 203 (C₁₆H₂₆-Me, 35), ¹H-NMR (CDCl₃): 0.83 (3H, s, 1×Me), 0.87 (12H, s, 4×Me), 0.98 (6H, s, 2×Me), 1.13 (3H, s, 1×Me), 2.04 (3H, s, OCOMe), 4.50 (1H, m, H-3), 5.18 (1H, m, H-12)。本品の融点および IR スペクトルは taraxerol acetate の異性化で得られた β -amyrin acetate と一致した。

3 (taraxerol acetate)

無色針状晶 (ベンゼン), mp 303–305°C。Liebermann-Burchard 反応 (赤紫色)。IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3050, 1640, 815 (>C=C<_H), 1725, 1250 (OCOMe)。MS m/z (%): 468 (M⁺, 25), 453 (M⁺-Me, 10), 408 (M⁺-AcOH, 4), 344 (M⁺-C₉H₁₆, 40), 329 (M⁺-C₉H₁₆-Me, 16), 284 (M⁺-C₉H₁₆-AcOH, 13), 204 (C₁₅H₂₄, base peak), 189 (C₁₅H₂₄-Me, 21)。¹H-NMR (100MHz, CDCl₃): 0.82 (3H, s, 1×Me), 0.86 (3H, s, 1×Me), 0.87 (3H, s, 1×Me), 0.89 (6H, s, 2×Me), 0.94 (6H, s, 2×Me), 1.09 (3H, s, 1×Me), 2.04 (3H, s, OCOMe),

4.48 (1H, dd, $J = 7$ Hz, 8.5 Hz, H-3), 5.54 (1H, dd, $J = 4$, 7Hz, H-15)。本品の融点および IR スペクトルは標品の taraxerol acetate と一致した。

4 (脂肪酸エチルエステル)

無色粉末, mp 75—80°C。IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 1740, 1170。MS m/z (M^+): 536, 508, 480, 452。

5 (lupenone)

無色針状晶 (n-hexane), mp 171—172°C。Liebermann-Burchard 反応 (赤紫色)。IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3070, 2940, 2850, 1705, 1640, 1450, 1380, 890, 870。MS m/z (%): 424 (M^+ , 72), 409 (16), 218 (33), 205 (base peak), 189 (34)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.79 (3H, s, Me), 0.94 (3H, s, Me), 1.00 (3H, s, Me), 1.04 (9H, s, 3×Me), 1.68 (3H, s, =C—Me), 4.60, 4.70 (1H each, m each)。本品の融点, IR スペクトルデータおよび MS スペクトルは lupenone の文献値 [3, 4] と一致した。

6 (β -amyrin)

無色針状晶 (EtOH-CHCl_3), mp 175—178°C。Liebermann-Burchard 反応 (赤紫色)。IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3280, 2940, 2860, 1460, 1380, 1355, 1030, 990。MS m/z (%): 426 (M^+ , 10), 411 (M^+ —Me, 3), 408 (M^+ — H_2O , 1), 218 (base peak), 203 (30), 189 (11)。

acetate: 無水酢酸—ピリジンでアセチル化した。無色針状晶 (EtOH-CHCl_3), mp 232—234°C。本品の融点および IR スペクトルは taraxerol acetate の異性化で得られた β -amyrin acetate と一致した。

7 (glutinol)

無色針状晶 (n-hexane), mp 206—207°C。Liebermann-Burchard 反応 (赤紫色)。IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3450(OH), 2950, 2880, 1455, 1385, 1365, 1295, 1180, 1090, 1035, 970。MS m/z (%): 426 (M^+ , 11), 275 (25), 274 (100), 259 (54), 205 (20), 152 (20), 150 (12), 137 (22), 136 (14), 135 (15), 134 (32)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.82 (3H, s, 1×Me), 0.93 (3H, s, 1×Me), 0.97 (6H, s, 2×Me), 1.01 (3H, s, 1×Me), 1.07 (3H, s, 1×Me), 1.11 (3H, s, 1×Me), 1.14 (3H, s, 1×Me), 3.45 (1H, m, $W_{1/2} = 7.5$ Hz, H-3), 5.60 (1H, m, H-6)。本品の融点および IR スペクトルは標品の glutinol と一致した。

acetate: 無水酢酸—ピリジンでアセチル化した。無色針状晶 (acetone), mp 178—180°C。

8 (lupeol)

無色針状晶 (n-hexane), mp 181—185°C。Liebermann-Burchard 反応 (赤紫色)。IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3380(OH), 3060, 1640, 880(=CH₂)。MS m/z (%): 426 (M^+ , base peak), 411 (M^+ —Me, 22), 408 (M^+ — H_2O , 6), 393 (M^+ —Me— H_2O , 8), 218 ($\text{C}_{16}\text{H}_{26}$, 91), 207 ($\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}$, 76), 203 (50), 189 ($\text{C}_{14}\text{H}_{21}$, 66)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.78 (3H, s), 0.80 (3H, s), 0.85 (3H, s), 0.98 (3H, s), 1.06 (3H, s), 1.28 (3H, s), 1.70 (3H, s), 3.20 (1H, dd, $J = 6$, 9Hz), 4.62 (2H, br d)。本品の融点, IR および $^1\text{H-NMR}$ スペクトルデータは lupeol の文献値 [5] と一致した。

acetate: 無水酢酸—ピリジンでアセチル化した。無色針状晶 (MeOH), mp 206—210°C。IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 1735, 1245(C(=O)—O), 3070, 1640, 880(=CH₂)。MS m/z (%): 468 (M^+ , 78), 453 (M^+ —Me, 12), 408 (M^+ —AcOH, 10), 249 ($\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{OAc}$, 20), 218 ($\text{C}_{16}\text{H}_{26}$, 49), 189 ($\text{C}_{14}\text{H}_{21}$, 76)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.78 (3H, s), 0.82 (6H, s), 0.91 (3H, s), 1.01 (3H,

s), 1.25 (3H, s), 1.68 (3H, s), 2.02 (3H, s), 4.48 (1H, dd, $J=6, 9\text{Hz}$), 4.62 (2H, br d)。

9 (脂肪族アルコール)

無色粉末, mp 70—75°C。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400, 1060。MS m/z : 476($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 448($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 420 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 392 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 364 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$)。

10 (taraxerol)

無色針状晶 (ベンゼン), mp 282—285°C。Liebermann-Burchard 反応 (赤紫色)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3480(OH), 3050, 1635, 815($> \text{C} = \text{C} < \text{H}$)。MS m/z (%) : 426(M^+ , 21), 411($\text{M}^+ - \text{Me}$, 14), 393($\text{M}^+ - \text{Me} - \text{H}_2\text{O}$, 4), 302($\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{16}$, 49), 287($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{16} - \text{Me}$, 32), 284($\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{16} - \text{H}_2\text{O}$, 7), 218(25), 204($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, base peak), 189($\text{C}_{15}\text{H}_{24} - \text{Me}$, 21)。 $^1\text{H-NMR}$ (100MHz, CDCl_3) : 0.79 (3H, s, 1×Me), 0.82 (3H, s, 1×Me), 0.90 (3H, s, 1×Me), 0.92 (6H, s, 2×Me), 0.94 (3H, s, 1×Me), 0.96 (3H, s, 1×Me), 1.10 (3H, s, 1×Me), 3.20 (1H, m, H-3), 5.54 (1H, dd, $J=4, 7\text{ Hz}$, H-15)。本品の融点および IR スペクトルは標品の taraxerol と一致した。

acetate : 無水酢酸—ピリジンでアセチル化した。無色板状晶 (EtOH), mp 310°C。

taraxerol acetate の異性化 [2]

taraxerol acetate を水酢酸中濃塩酸と加熱し, β -amyrin acetate を得た。無色針状晶 (CHCl_3 -MeOH), mp 238°C (241—242°C [2])。

11 (脂肪酸)

無色粉末, mp 75—80°C。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3500—2500, 1700。MS m/z : 508(M^+), 480(M^+), 452 (M^+), 424 (M^+), 396 (M^+)。

12 (β -sitosterol)

無色板状晶 (EtOH), mp 137—138°C。Liebermann-Burchard 反応 (青→汚緑色)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400 (OH), 1640, 800。MS m/z : 414 (M^+), 399 ($\text{M}^+ - \text{Me}$), 396 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$)。本品の融点および IR スペクトルは標品の β -sitosterol と一致した。

13 (gallic acid)

無色針状晶 (H_2O), mp 249—251°C。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3350, 1690, 1610, 1320, 1260, 1190, 1020。MS m/z (%) : 170 (M^+ , base peak), 153 ($\text{M}^+ - 17, 65$), 135 (8), 125 (153—28, 12), 107 (6)。本品の IR スペクトルは文献 [7] 記載の gallic acid の IR スペクトルと一致した。

14 (kaempferol-3- α -L-arabinoside)

黄色針状晶 (50% EtOH), 222—223°C。Mg-HCl 反応 (橙赤色)。TLC Rf : 0.27 (CHCl_3 : MeOH = 3 : 1)。PPC Rf : 0.81 (BuOH : AcOH : H_2O = 4 : 1 : 5) ; 0.71 (60% AcOH)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3350 (OH), 1655 ($\text{C} = \text{O}$), 1600, 1555, 1490, 1355, 1170, 1075。MS m/z (%) : 287 (20), 286 (base peak), 285 (15), 258 (7), 257 (8), 229 (5), 213 (3), 191 (3), 153 (5), 143 (7), 121 (15)。 $^1\text{H-NMR}$ (TMS ether in CCl_4) : 7.90 (2H, d, $J=8.5\text{ Hz}$, H-2', 6'), 6.83 (2H, d, $J=8.5\text{ Hz}$, H-3', 5'), 6.42 (1H, d, $J=2.5\text{ Hz}$, H-8), 6.08 (1H, d, $J=2.5\text{ Hz}$, H-6), 5.12 (1H, d, $J=2.0\text{ Hz}$, H-1''), 4.6—2.7 (6H, m, arabinosyl)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm ($\log \epsilon$) : 351 (4.22), 267 (4.30) ; $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH} + \text{NaOMe}}$ nm ($\log \epsilon$) : 401 (4.39), 326 (4.09), 277 (4.36) ; $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH} + \text{AlCl}_3 + \text{HCl}}$ nm ($\log \epsilon$) : 400 (4.14), 349 (4.16), 305 (4.07), 277 (4.31) ;

$\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}}$ nm (log ϵ) : 389 (4.24), 307 (4.12), 275 (4.43)。

14の加水分解

14 (30 mg) に濃塩酸 (5 ml) を加えて直火で6分間加熱した。これをろ取, 水洗したのち乾燥して aglycone を得た。黄色針状晶 (MeOH), 10 mg, mp 281—283°C (271—273°C [12])。TLC Rf : 0.73 (CHCl₃ : MeOH=3 : 1)。IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹ : 3350 (OH), 1660 (C=O), 1610, 1510, 1380, 1180。¹H-NMR (TMS ether in CCl₄) : 7.72 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.56 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.20 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 5.87 (1H, d, $J=2.0$ Hz, 6-H)。¹H-NMR (DMSO-d₆) : 7.91 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2',6'), 6.83 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.32 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.08 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 12.39 (1H, s, OH-5)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ) : 367 (4.29), 268 (4.22) ; $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{NaOMe}}$ nm (log ϵ) : 413 (4.36), 320 (4.01), 280 (4.28) ; $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3+\text{HCl}}$ nm (log ϵ) : 425 (4.31), 350 (3.96), 271 (4.26) ; $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}}$ nm (log ϵ) : 389 (4.24), 310 (4.06), 275 (4.33)。本品の¹H-NMR スペクトルは文献 [10] 記載の kaempferol のスペクトルと一致した。

ろ液は減圧濃縮したのち PPC を行い L-arabinose を確認した。PPC Rf : 0.25 (BuOH : AcOH : H₂O=4 : 1 : 5, 発色試薬 : aniline-phthalate)。

15 (afzelin (kaempferol-3- α -L-rhamnosid))

黄色針状晶 (50% EtOH), mp 172—173°C (172—175°C [11])。Mg-HCl 反応 (橙赤色)。TLC Rf : 0.46 (CHCl₃ : MeOH=3 : 1)。PPC Rf : 0.89 (BuOH : AcOH : H₂O=4 : 1 : 5) ; 0.71 (60% AcOH)。MS m/z : **14** と同じ。IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹ : 3250 (OH), 1655 (C=O), 1610, 1590, 1500, 1450, 1360, 1170, 1060, 830。¹H-NMR (DMSO-d₆) : 7.64 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.82 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.30 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.10 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.20 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-1''), 0.75 (3H, d, $J=4.0$ Hz, rhamnosyl Me), 12.54 (1H, s, OH-5)。¹H-NMR (TMS ether in CCl₄) : 7.68 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.80 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.34 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.05 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.07 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-1''), 4.23 (1H, br t, H-2''), 2.8—3.8 (3H, m, H-3'', 4'', 5''), 0.78 (3H, d, $J=6.0$ Hz, rhamnosyl Me)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ) : 340 (4.15), 265 (4.32) ; $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{NaOMe}}$ nm (log ϵ) : 389 (4.39), 324 (4.16), 274 (4.42) ; $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3+\text{HCl}}$ nm (log ϵ) : 399 (4.19), 345 (4.16), 304 (4.07), 277 (4.33) ; $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}}$ nm (log ϵ) : 376 (4.28), 304 (4.19), 275 (4.50)。本品の融点および¹H-NMR スペクトルデータは afzelin の文献値 [11] と一致した。

15の加水分解

15 (85 mg) に5%硫酸 (10 ml) を加えて湯浴上 (85°C) で2時間加熱した。これをろ取, 水洗したのち乾燥して aglycone を得た。黄色針状晶 (MeOH), 40 mg, mp 281—283°C (271—273°C [12])。本品の¹H-NMR スペクトルは文献 [10] 記載の kaempferol のスペクトルと一致した。

ろ液は炭酸バリウムで中和したのちろ過し, 減圧濃縮後 PPC を行い L-rhamnose を確認した。PPC Rf : 0.38 (BuOH : AcOH : H₂O=4 : 1 : 5, 発色試薬 ; aniline-phthalate)。

謝辞 本研究に当り, ¹H-NMR スペクトル (100MHz) を測定して頂いた愛媛大学工学部工業化学科 井上賢三助手に感謝いたします。

引用文献および注

- 1) S. Natarajan, V. V. S. Murti, T. R. Seshadri, *Phytochemistry*, **10**, 1083 (1971).
- 2) J. M. Beaton, F. S. Spring, R. Stevenson, J. L. Stewart, *J. Chem. Soc.*, 2131, **1955**.
- 3) 田辺良久, 小倉紀代, 酒井重礼, 高橋幸太郎, 薬学雑誌, **84**, 887 (1964)。
- 4) 竹本常松, 石黒敏弘, 薬学雑誌, **86**, 530 (1966)。
- 5) K. Yoshihira, M. Tezuka, S. Natori, *Chem. Pharm. Bull.*, **19**, 2308 (1971).
- 6) R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill 著, 荒木峻, 益子洋一郎訳, 有機化合物のスペクトルによる同定法, 第3版, P. 26, 東京化学同人。
- 7) C. J. Pouchert, "The Aldrich Library of Infrared Spectra," 2nd ed., Aldrich Chemical Company Inc., 1975.
- 8) P. Oelrichs, J. T. B. Marshall, D. H. Williams, *J. Chem. Soc. (C)*, 941 (1968).
- 9) L. H. Briggs, L. D. Colebrook, *Spectrochimica Acta.*, **18**, 939 (1962).
- 10) T. J. Mabry, K. R. Markham, M. B. Thomas, "The Systematic Identification of Flavonoids," Springer-Verlag, New York, 1970.
- 11) 高木修造, 山木政枝, 増田京子, 井上けい子, 加瀬佳年, 薬学雑誌, **99**, 439 (1979)。
- 12) 嶋剋人, 久田末雄, 稲垣勲, 薬学雑誌, **92**, 507 (1972)。