

琉球大学学術リポジトリ

沖縄産魚毒植物成分の研究（4）ーイジュ（Schima Liukuensis NAKAI）サポニンについてー

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学文理学部 公開日: 2012-02-09 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 森, 巖, Mori, Iwao メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/23088

沖縄産魚毒植物成分の研究 (IV)

——イジュ (*Schima Liukuensis* NAKAI) サポニンに就いて——

森 巖

Studies on the Components of the Plants on Okinawa which give Poisonous Effect on Fish (IV)

——A saponin from the best of Idu (*Schima Liukuensis* NAKAI)——

Iwao MORI

Abstract

The saponin has been isolated from the bast of Iju (*Schima liukuensis* NAKAI) with methanol extraction.

Hydrolysis of this saponin with sulfuric acid followed by saponification with potassium hydroxide furnished *angelic acid* and sapogenin. Acetylation of this sapogenin gave *Pentaacetyl-A₁-barrigenol*.

緒 言

イジュ (*Schima liukuensis* NAKAI) は、奄美大島から与那国に至る琉球列島に生育するツバキ科ヒメツバキ属の常緑喬木で、その材は白蟻に対する抵抗力が強いため建築用材として使用されている。樹皮は古くからルリハコベ (*Anagallis arvensis* L.) とともに捕魚の目的で広く民間に利用されているが、多和田¹⁾によれば、清涼飲料にもつかえるという。

イジュ樹皮成分については、島本等²⁾の報告があり、saponin を分離し、加水分解して得た sapogenin は m. p. 267~269°, C₂₈H₄₂O₉ または C₂₉H₄₄O₉ なる分子式で示される Iju-sapogenin であるとしている。

著者は、さきに、イジュ樹皮の魚毒作用ならび溶血作用の効果について報告³⁾し、さらに、樹皮含有 sapogenin の追試中、イジュ材の成分について、高橋等⁴⁾の研究が報告された。材 sapogenin のアセチル化物として、m. p. 272~273°, C₃₀H₄₆O₅(CH₃CO)₅ と m. p. 186~187°, C₃₀H₄₄O₆(CH₃CO)₆ との二種を得たことからそれらはそれぞれ A₁-barrigenol, R₁-barrigenol であること。これらは、いずれも *tiglic acid* とエステル状に結合していることを推定している。また、野副等⁵⁾は、イジュと同じ属のマルバヒメツバキ (*Schima kankaoensis* HAY.) の樹皮から K-Schimagenol の *angelic acid* とのエステル状化合物を分離し、K-Schimagenol が A₁-barrigenol と同一物であることを報告している。

著者は、イジュ樹皮 saponin について追試した結果、A₁-barrigenol と *angelic acid* の存在を明らかにしたが、イジュ材に含有される R₁-barrigenol および *tiglic acid* の存在を確かめることはできなかった。

Fig. 1. に示すように乾燥樹皮粉末を朝比奈式抽出器に入れ、温メタノールで抽出し、抽出液にメタノール性酢酸鉛飽和溶液を沈でんが生じなくなるまで加え、生じた沈でんを遠心分離して除去する。得た母液に硫化水素を通して脱鉛し、濃縮後5倍容のアセトンを注加すると淡黄色、吸湿性の沈でん物を得た。この沈でんをエタノールに溶解し少量の希硫酸を加えて残存する鉛を除く。母液を濃縮し、再び多量のアセトンを注加すると粗製 saponin を得る。これを80%エタノールに溶解し、硫酸を加えて温浴上で加水分解する。分解後、多量の水中に投入すれば m.p. 200~252° の白色粉末を得たが、このものは精製しても純物質にすることはできない。再びエタノールに溶解し水酸化カリウムを加えて鹼化後、多量の水中に投入し析出する物質を再結晶して針状結晶 m.p. 283~284° の sapogenin と結晶母液 (アルカリ性水溶液) を酸性となし、水蒸気蒸留して特異な臭気をもつ留分を得、これから揮発性酸 m.p. 42.5~43° の柱状結晶を得た。前者は分析値 $C_{30}H_{50}O_5$ を示し、アセチル化によって $C_{30}H_{45}O_5(CH_3CO)_5$, m.p. 271~272° となり、高橋等の *pentaacetyl-A₁-barrigenol* の赤外線吸収スペクトルとよく一致した。また、後者は *tiglic acid* 様の臭気をもち、その融点、当量、赤外線吸収スペクトルから *tiglic acid (trans- α -methylcrotonic acid)* の異性体である *cis*-型の *angelic acid* であることが推定された。

実 験 の 部

I Iju-Saponin の抽出

試供品は、沖縄本島北部、屋部村の山中に生育したもので、幹径20cmの樹から樹皮をはぎとり風乾したものを碎粉して用いた。

樹皮粉 1.2Kg を朝比奈式抽出器に入れ、5000ml の温メタノールで40時間加熱抽出した。

抽出液にメタノール性酢酸鉛飽和溶液を、沈でんが生じなくなるまで注ぎ、沈でんは遠心分離により除去。上澄液に硫化水素を通して脱鉛。鉛部を濾別し、メタノールを留去して約200mlとなし、5倍容のアセトンを注加して得た沈でん (得量: 20g) をエタノールに溶解し不溶物を除去した後、希硫酸を加えると鉛塩が沈でんするから除去する。濃縮後再び多量のアセトンを注加して粗 saponin を得た。(得量: 9g, 収率: 0.75%)

粗 saponin をエタノールに溶解し、エーテルを注加して沈でんさせる操作を3回繰返し、さらに酸性白土、脱色炭で吸着。透析による灰分の除去などを試みたが結晶状の saponin を得ることができなかった。

II Iju-saponin の加水分解

粗 saponin (I) 9g をエタノール 100ml に溶解し、硫酸を5%になるように加え、温浴上で30時間加熱分解後、エタノールを留去し、2000ml の水の中に投入すると、白色沈でんの粗 sapogenin 約6g を遠心分離して得た。このものは80%エタノール、ピリジン、ベンゼンなどで再結晶しても純物質とすることはできない。再び100mlのエタノールに溶解し水酸化カリウム5gを加えて温浴上で10時間加熱鹼化後、多量の水の中に投入して生じた白色の粗 sapogenin を遠心分離して得た。(得量: 5g) これを再びエタノールに溶解し、脱色炭で脱色後、10日間室温で放置すれば針状結晶を得る。これを80%エタノールから5回再結晶して結晶(II)を得た。(得量: 3.2g) m.p. 283~284°

比旋光度:

3.83mg の乾燥試料を 1ml のピリジンに溶解して測定。

α_D^{25} : + 0.02 $[\alpha]_D^{25}$: + 10.4°

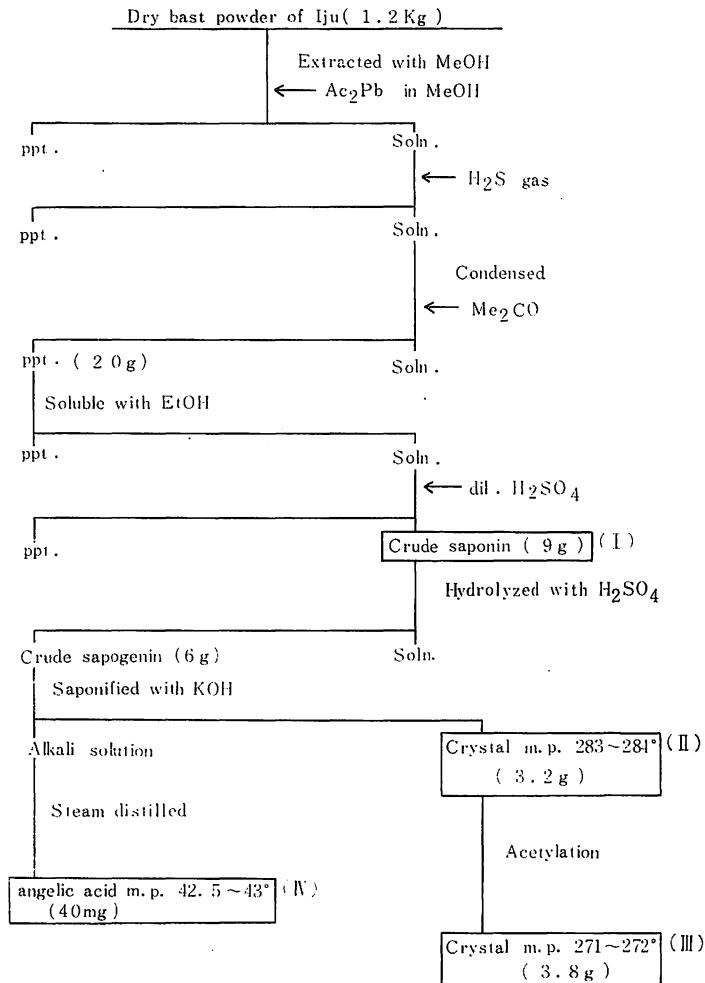


Fig 1. Isolation scheme of extractives.

元素分析

試料 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C%	H%
4.428	11.892	4.005	73.29	10.12
4.041	10.881	3.833	73.41	10.54
4.400	11.853	4.111	73.46	10.38
平均			73.39	10.35

分子量測定 (マイクロラスト法)

樟脳 (mg)	試料 (mg)	融点降下	分子量
6.30	0.340	4.0	535.67

計算値

分子式	分子量	C%	H%
C ₃₀ H ₅₀ O ₅	490.47	73.36	10.18
C ₃₀ H ₅₀ O ₆	506.7	71.11	9.95

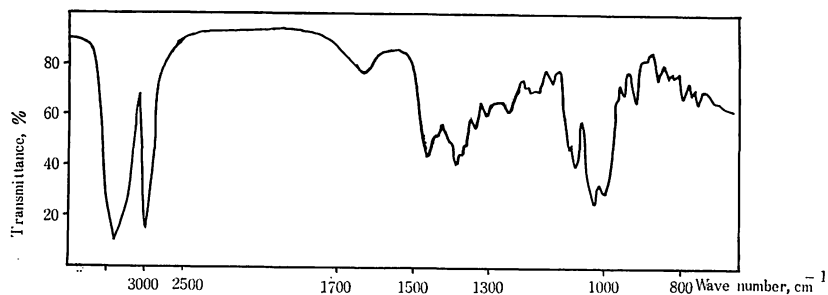


Fig. 2. IR-Spectra of crystal (II) (KBr)

■ angelic acid の証明

結晶 (II) を濾取したアルカリ性母液に 2 N-硫酸を加えて酸性となし、水蒸気蒸留すれば特異の臭気 (tiglic acid 様臭気) をもった揮発性酸を留出する。留出液を 1 N-水酸化カリウムで中和後、温浴上で濃縮する。これを再び希硫酸々性にし、エーテルに振り取る。エーテルを留去するとわずかに黄褐色に着色した油状物を得る。これを熱水に溶解し、熱時濾過、冷蔵庫中で冷却すると柱状結晶を得る。これを手早く濾取し、再び熱水に溶解後濾過、冷蔵庫中で冷却する操作を 3 回繰返し無色柱状結晶 (IV) を得た。(得量: 40mg)

結晶の一部を清浄な吸収板上で手早くすりつぶして得た粉末の融点は 42.5~43° である。

当量測定:

試料 (mg)	KOH (0.009905N) ml	当量
5.28	5.39	101.23
5.52	5.62	100.88
平均		101.05
C ₅ H ₈ O ₂ として		100.11

赤外線吸収スペクトル (Fig. 3a, 3b)

標準 tiglic acid (東京化成工業株式会社製, 特級) の 1665cm⁻¹, 965cm⁻¹ に対し本結晶は 1650 cm⁻¹, の吸収をもち tiglic acid のトランス型 (特に 965cm⁻¹) に対し, シス型 (965cm⁻¹ の吸収なし) の angelic acid であると推定される。

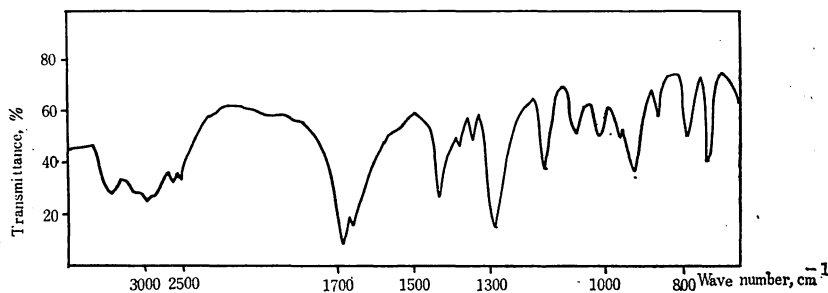


Fig. 3a. IR-Spectra of tiglic acid (trans-α-methylcrotonic acid) (KBr)

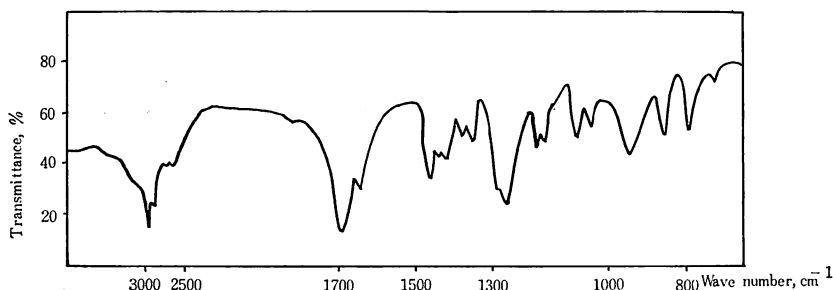


Fig. 3b. IR-Spectra of crystal (IV) (KBr)

II Sapogenin (結晶II) のアセチル化

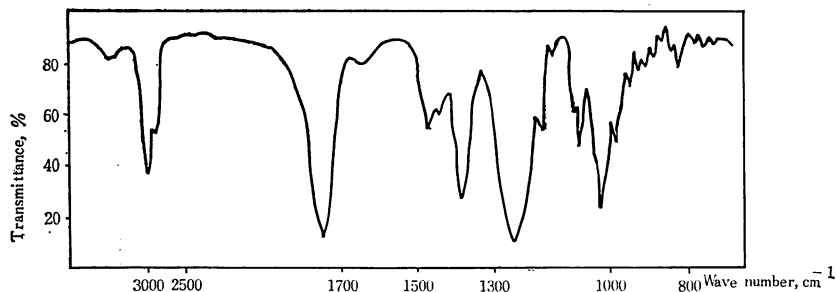
Sapogenin の結晶(針状) 3g を無水酢酸30mlに浮遊させ、これに濃硫酸2滴を加えると赤紫色となり、やや発熱して結晶は消失する。還流冷却器をつけて温浴上で5時間加熱し、多量の氷水中に投入し、硝子棒で激しく攪拌するときは淡黄色の無晶形物質が沈でんする、これを碎き、酢酸臭の消失するまで水洗する。これを再び水中に懸濁させ、エーテルに振り取り、濾過後、エーテルを留去。メタノールで5回再結晶して m.p. 271~272 の針状結晶(III)を得た。(得量: 3.8g)

この結晶は、高橋等の文献記載の *penta-acetyl-A₁-barrigenol* の赤外線吸収スペクトルとよく一致する。(Fig. 4a, 4b)

なお、*hexaacetyl-R₁-barrigenol* に相当する m.p. 186~187° の方形板状結晶の存在は認められず、樹皮 sapogenin は *A₁-barrigenol* ただ一種が存在するものと推定される。

元素分析

試料 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C%	H%
4.454	10.718	3.355	68.29	8.77
3.722	9.293	2.879	68.14	8.66
平均			68.22	8.72
C ₃₀ H ₄₅ O ₅ (CH ₃ CO) ₅ として			68.50	8.56

Fig. 4a. IR-Spectra of *Pentaacetyl-A₁-barrigenol* dy TAKAHASHI et al. (KBr)

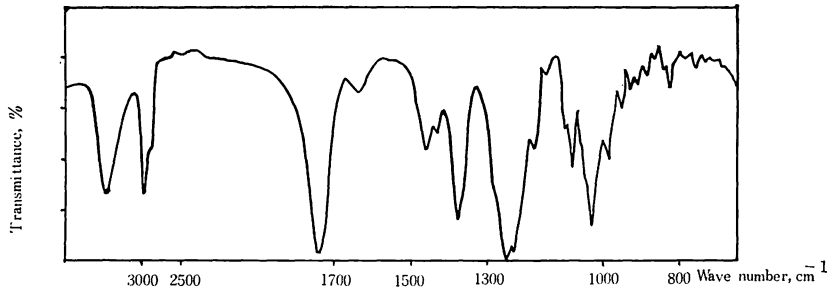


Fig. 4b. IR-Spectra of crystal (III) (KBr)

結 論

- 1) イジュ樹皮粉末 1.2kg から saponin 9g を抽出した。これを硫酸酸性で加水分解後、水酸化カリウムで、さらに、鹼化して sapogenin 3.2g を得た。
- 2) sapogenin を分離したアルカリ性溶液を水蒸気蒸留して、特異の臭気をもつ揮発性酸 40mg を得た。これは、融点、当量、赤外線吸収スペクトルなどから *angelic acid* であるとした。
- 3) sapogenin をアセチル化し、元素分析値、赤外線吸収スペクトルなどから *Pentaacetyl-A₁-barrigenol* によく一致する。イジュ樹皮 sapogenin は *A₁-barrigenol* である。
- 4) sapogenin のアセチル化物には、*hexaacetyl-R₁-barrigenol* は存在しない。したがって *R₁-barrigenol* は存在しない。

以上の結果から、イジュ樹皮 sapogenin は同材 sapogenin である *A₁-barrigenol*, *R₁-barrigenol* がそれぞれ *tiglic acid* とエステル結合したものと異なり、イジュと同じヒメツバキ属に属するマルバヒメツバキの樹皮 sapogenin と同様、*A₁-barrigenol* と *Angelic acid* とのエステル状化合物と推定される。

本研究にあたって、試料を採取したり、終始、実験に協力していただいた岸本直君。赤外線吸収スペクトル測定、元素分析の便宜をはかり、また有益なる助言をたまわった九州大学理学部吉野持教授、山口勝助教授、旋光度測定を下さった稲津孝彦氏に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) 多和田 真 淳：沖繩薬用植物薬効全 P. 65, 球陽堂書房 (1951)
- 2) 島 本・小野寺：農化, 15, 496 (1939)
- 3) 森 : 琉球大学文理学部紀要理学篇 4, 50 (1960); 6, 35 (1963)
- 4) 高橋・宮崎 他：木材学会誌, 9, 59 (1963)
- 5) 野 副・衣 笠：日化, 56, 883 (1935)