

琉球大学学術リポジトリ

オキナワキョウチクトウ生鮮葉の成分について

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学工学部 公開日: 2012-02-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 森, 巖 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/23411

オキナワキョウチクトウ生鮮葉の成分について†

森 巖*

Studies on the Components from the Fresh Leaves of
Cerbera odollam, Gaertner. (Okinawa Kyochikuto)

by

IWAO MORI

Abstract

A crystalline substance obtained from the fresh leaves of *Cerbera odollam*, Gaertner, by a method to be described, yielded a heteroside called neriifolin. It crystallized from aqua alcohol, mp. 208~209°C; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -49.8^{\circ}$ (C₂, MeOH), it gave positive Legal and Baljet reactions, and had a molecular formula of C₃₀H₄₆O₈.

On acetylation in the presence of pyridine, was formed a diacetyl-neriifolin, mp. 133~135°C; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -80.9^{\circ}$ (C₂, MeOH).

Neriifolin in the presence of a slight excess of alcoholic KOH solution isomerized to isoneriifolin. This gave a negative Legal reaction, was only slightly soluble in alcohol, mp. 250~252°C; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -72.5^{\circ}$ - (C_{1.932}, CHCl₃), and formed diacetyl isoneriifolin, mp. 220~223°C; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -88.8^{\circ}$ (C_{1.958}, CHCl₃), on acetylation in the presence of pyridine.

On hydrolysis, neriifolin yielded on long needle crystal genin, had a molecular formula of C₂₃H₃₄O₃. mp. 181~183°C.

† 受付 1969年10月31日

* 琉球大学理工学部化学教室

緒 言

オキナワキョウチクトウ (*Cerbera odollam*, Gaertner) は、キョウチクトウ科 (Apocynaceae) に属し、琉球列島に広く分布している海岸林である。沖縄本島で、「ミフクラギ」、「ミーフックワギー」と呼んでいるのは、この植物のあらゆる部分から損傷によって分泌する乳様液が眼瞼に触れると、激しい痛みを伴ない、充血し、腫れるため「目が腫れる木」の意味の俗名である。また、牛馬などの家畜にこの植物の混入飼料を与えると苦悶して死亡するため猛毒植物として恐れられている。

この植物の果実子葉からは、松原¹⁾によって Cerberin と命名された強心配糖体の一種 ($C_{29}H_{44}O_8$ なる分子式が与えられた。) が報告されている。また、Rangaswamiら^{2)~4)}ほか多くの研究者によって、同じく子葉から Cerberin のほかに、neriifolin, thevetin が単離されたことが報告されている。さらに、キョウチクトウ科のキバナキョウチクトウ (*Cerbera thevetia* L.) の果実子葉からは、thevetin, neriifolin, thevefolin, di-o-acethyl neriifolin, di-o-acethyl thevefolin, theveneriin などが単離されたとの報告が Reichstein ら^{5)~7)}によってなされた。

著者は *C. odollam* の生鮮葉の有効成分について研究し、いささかの知見を得たので報告する。

オキナワキョウチクトウの生鮮葉をドライアイスで冷却した石油エーテル中に浸漬して凍結し、ただちに粉碎する。石油エーテルに溶解する部分を完全に除いて、その残渣に水、ついで、水・エタノール混合液を加えて室温で浸出する。この浸出液を合併し、減圧下に濃縮して得た母液に新たに調整した水酸化鉛を加えて生じた沈でんを除去する。このようにして得た母液にエーテルを加え可溶部を振り取る。この母液はさらに、減圧下に濃縮すると黒褐緑ペースト状物となる。このペーストにクロロホルムを加え可溶部を取り、さらに、クロロホルム：エタノール (2 : 1) 混合液を加えて可溶部を取る。

エーテル可溶部、クロロホルム可溶部、クロロホルム：エタノール可溶部をそれぞれ濃縮して結晶 A, B, C を得た。これらは精製した結果、いずれも長柱状結晶で、クロマトグラフィー、比旋光度、赤外吸収スペクトルの結果同一物質である。このものの融点は 208~209 °C; 比旋光度 $[\alpha]_D^{20} -49.8^\circ$ (C_2 , MeOH) で、 $C_{30}H_{46}O_8$ の分子式が与えられる。このものは、Legal, Baljet 反応ともに陽性でジギタリス配糖体の一種である neriifolin であることが判明した。(収率 0.083%)

neriifolin をピリジン、無水酢酸でアセチル化して長針状、光沢のある結晶を得た。融点 133~135 °C, 比旋光度 $[\alpha]_D^{20} -80.9^\circ$ (C_2 , MeOH), $C_{34}H_{50}O_{10}$ の分子式で示される diacetylneriifolin に相当する。neriifolin をさらに、過剰のメタノール性カセイカリ溶液で異性化すると、きれいな針状結晶を得た。融点 250~252 °C, 比旋光度 $[\alpha]_D^{20} -72^\circ$ ($C_{1.932}$, $CHCl_3$) このものは、isoneriifolin である。isoneriifolin をピリジン：無水酢酸でアセチル化すると diacetylisoneriifolin, 融点 220~223 °C; 比旋光度 $[\alpha]_D^{20} -88.8^\circ$ ($C_{1.958}$, $CHCl_3$) が得られた。また、neriifolin を希硫酸酸性で加水分解すると非糖部の genin が得られる。このものは $C_{23}H_{34}O_3$ の分子式が与えられ、digitoxigenin の異性体と

考えられる。融点 181~183 °C の針状結晶である。糖部については、未検索であるが、おそらく Thevetose であろう。

実験の部

§ 1 抽出

国頭郡屋部村の旭川沿いで、12月に採取したオキナワキョウチクトウの生鮮葉 1.5kg をドライアイスで冷却した石油エーテル中に入れて凍結破碎し、石油エーテルに可溶のものを完全に除いたあと、水を加えて16時間室温に浸漬する。浸出液を濾取し、さらに、水：エタノール等量混合液を加えて2時間浸出する。この浸出液を合併し、55 °C 以下で減圧下に濃縮する。この濃縮液に同量のエタノールを加え、これに、アンモニア水と酢酸鉛とで新しく製造した水酸化鉛を加えて生ずる沈殿を除く。母液は、ふたたび、減圧下に濃縮し、エーテルを加えて、エーテルに転溶するものを振り取る。エーテル溶液を濃縮するにつれて、結晶Aが析出する。（収量：600mg）

エーテル転溶物を除いた母液をふたたび減圧下に濃縮すれば緑黒褐色ペースト状物となる。このものにクロロホルムを加えて可溶部を振り取る。クロロホルム可溶部を濃縮し、結晶Bを得た。収量 400mg。つづいて、ペースト状物に、クロロホルム：エタノール（2：1）混合液を加え可溶部を振り取る。この混合液を濃縮すると結晶Cが得られる。収量 250mg。

それぞれの結晶に対して次項の試験を行なった。

§ 1-1 薄層クロマトグラフィ（TLC）

薄層：Wakogel B-5 を使用

展開剤：ブタノール；酢酸；水 = 4：1：5 の割合で混合したものの上層液を用いて展開した。

発色剤：濃硫酸

展開時間：4~5時間

展開後110 °Cで乾燥し、濃硫酸を噴霧する。スポットは紫褐色を呈する。展開の結果、三結晶とも単一のスポットを与え、いずれもRf値は0.4である。また、三結晶の等量混合物について、前記同様のT.L.C.の結果、単一スポットを与え、同一物質であることが判った。このことは、比旋光度、赤外吸収スペクトルによっても同一物質であることが確認された。

§ 1-2 呈色反応

§ 1-2-1 Legal 反応

試料 2mg をピリジン 0.2ml に溶解し、これに 0.3% ニトロプルシッドナトリウム溶液 2 滴と 10% カセイソーダ水溶液 1 滴を加える。結果：橙赤色を呈する。

§ 1-2-2 Baljet 反応

試料 1 mg にピクリン酸試薬^{*} 1 ml を加える。

結果： 徐々にオレンジ色を呈する。

§ 1-2-3 Liebermann 反応

試料 1 mg を氷酢酸 2 滴に溶解し、これに 2% 硫酸・無水酢酸溶液 1 ml を加える。

結果： 暗褐色～汚緑色を呈する。

§ 1-2-4 濃硫酸法

試料の微量に濃硫酸 1 滴を加える。

結果： オレンジ色～紫赤色

以上の呈色反応の結果、ジギタリス配糖体に属する物質であることが予想される。

§ 2 neriifolin の証明

結晶 A, B, C を混合した。メタノールに溶解後、水を加えて析出する沈でんを遠心分離し、メタノール・水混合液で 6 回再結晶を繰返して 800 mg の柱状結晶を得た。mp. 208~209 °C,

$[\alpha]_D^{20} -49.8^\circ$ (C₂, MeOH),

元素分析

試料	CO ₂	H ₂ O	C %	H %
3.672 mg	9.053 mg	2.854 mg	67.29	8.69
C ₃₀ H ₄₆ O ₈ として			67.38	8.67

分子量測定

日立パーキンエルマー 115型 分子量測定装置を使用した。

測定条件 (蒸気圧降下法)

Solvent : CHCl₃ ; Main : 25.3°C ; Sub. : 20°C ;

室温 : 18°C

測定値 : 541.3 ; 533; 539 平均 537.7

C₃₀H₄₆O₈ として 534.67

* 1%ピクリン酸エタノール溶液と10%カセイソーダ溶液との等量混合液で使用時に調製する。

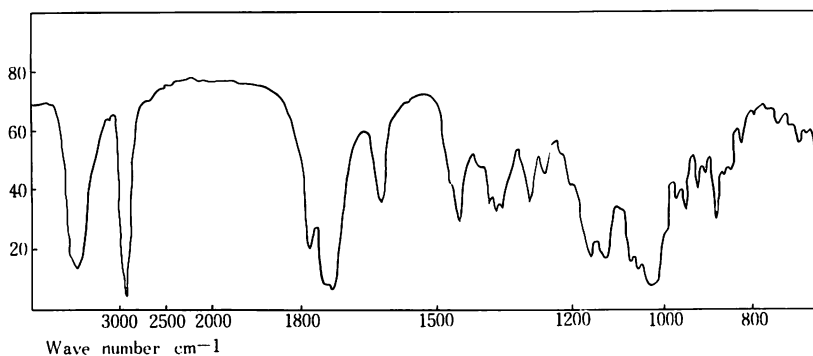


Fig. 1. Infra-red spectra of neriifolin.

以上の結果および、赤外吸収スペクトルは、neriifolinの文献値と一致する。

§ 3 neriifolin のアセチル化

neriifolin 200mgを10gのピリジンに溶解し、無水酢酸 5g を加えて湯浴上で2時間還流加熱してのち水中に投じ、析出した結晶性粉末を捕集し、エタノールで再結晶すると長針状光沢のある結晶が得られた。mp. 133~135 °C ; $[\alpha]_D^{20} -80.9^\circ$ (C₂, MeOH) .

元素分析

試料	CO ₂	H ₂ O	C %	H %
3.542mg	8.335mg	2.590mg	64.20	8.18
C ₃₄ H ₅₀ O ₁₀ · H ₂ O として			64.12	8.23
分子量測定値			623; 638	平均 630

C₃₄H₅₀O₁₀ としての分子量 618.4

このものは、diacetyl neriifolinである。Rangaswami らは、mp. 142~144 °C; $[\alpha]_D^{28} -77.0 \pm 3^\circ$ (C_{1.04}, CHCl₃) , Helfenberger らによれば mp. 136~138 °C; $[\alpha]_D^{16} -78.8 \pm 2$ (CHCl₃) , Marcel らは、mp. 134 °C; $[\alpha]_D^{20} -80^\circ$ (CH₃OH) なる結果が、diacetyl neriifolinに与えられている。

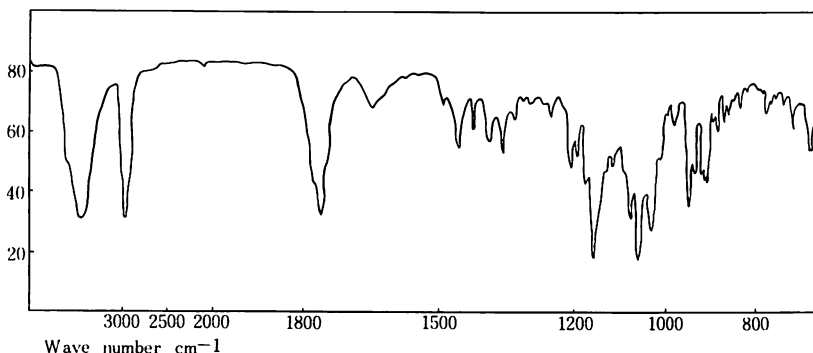


Fig. 2. Infra-red spectra of isoneriifolin.

§ 4 neriifolinの異性化ならびにアセチル化

§ 4-1 neriifolinの異性化

neriifolin 200mgをN/10メタノール性カセイカリウム50ccに溶解し、約1時間水浴上で加熱する。放冷後、塩酸々性になると白色粉末を析出する。このものを200mlの氷冷水中に攪拌しながら徐々に加えると、白色粉末は一時溶解するが、この溶液を少時加熱し、一夜放置すると無色長針状結晶が析出する。これをエタノールから再結晶する。きれいな針状結晶でLegal反応は陰性。mp. 250~252 °C ; $[\alpha]_D^{20} -72.5^\circ$ (C_{1.932}, CHCl₃) .

元素分析

試料	CO ₂	H ₂ O	C %	H %
3.428mg	8.435mg	2.704mg	67.15	8.82
C ₃₀ H ₄₆ O ₈ として			67.38	8.67

このものは isoneriifolinである。

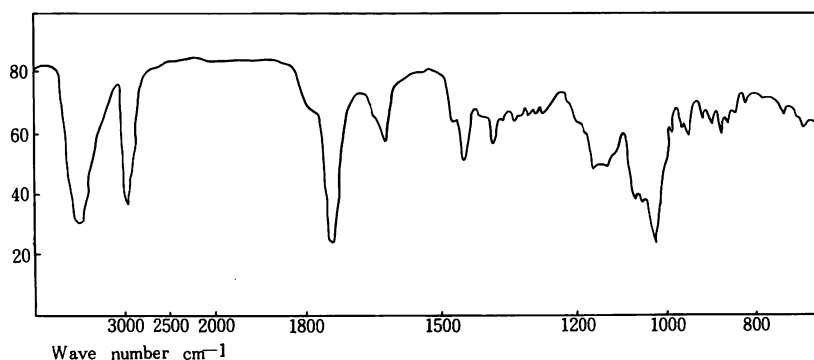


Fig. 3. Infra-red spectra of diacetylneriifolin.

§ 4-2 isoneriifolin のアセチル化

isoneriifolin 100mgをピリジン 8gに溶解し、無水酢酸 3gを加えて水浴上で2時間アセチル化し、反応後、水中に滴下し、析出した白色粉末を捕集、エタノールから再結晶する。針状結晶, mp. 220~223 °C ; $[\alpha]_D^{20} -88.8^\circ$ (C_{1.958}, CHCl₃)

元素分析

試料	CO ₂	H ₂ O	C %	H %
3.625mg	8.639mg	2.652mg	65.02	8.18
C ₃₄ H ₅₀ O ₁₀ · ½H ₂ O として			65.04	8.18

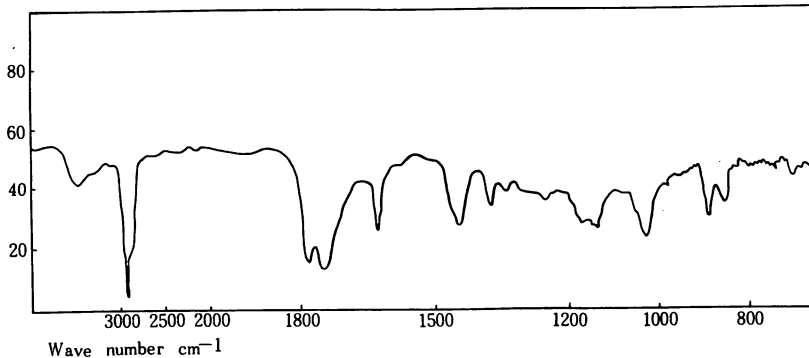


Fig. 4. Infra-red spectra of neriifoligenin.

§ 5 neriifolinの加水分解

neriifolin 400mgに5%エタノール性硫酸200mlを加え、8時間、水浴上で還流加熱して加水分解する。分解液は、しだいに橙黄色を呈し、ついで赤褐色となる。橙黄色を呈するようになったら加水分解を中止する。つづいてエタノールを減圧下に留去する。エタノールを留去した母液に水を加え、クロロホルムに転溶させる。橙黄色物質のほとんどは、クロロホルム層に転溶する。このクロロホルム層を分取し、充分水洗して酸分を除いたあと無水硫酸ソーダで乾燥する。クロロホルムを減圧下で留去すると褐色粘稠物を得た。この褐色粘稠物をできるだけ少量のエーテルに溶解し、数日放置すれば、褐色油性粒状物とともに、器壁に白色針状結晶が付着する。この結晶を選りとり、エタノールで再結晶して約30mgの無色長針状結晶を得た。このものの収量は理論量よりもはるかに少ない。mp.180~183°C, $C_{23}H_{34}O_3$ なる分子式が与えられ digitoxigenin の異性体と予想される。

元素分析

試料	CO ₂	H ₂ O	C %	H %
4.185mg	11.845mg	3.448mg	77.25	9.21
$C_{23}H_{34}O_3$ として			77.05	9.55

糖部については未検索であるが、おそらく thevetose であろう。

結 論

- (1) オキナワキョウチクトウ 生鮮葉 1.5kg から粗結晶（ジギタリス強心配糖）1.25g を得た。収率 0.083%。このものは Legal, Baljet 反応ともに陽性。mp. 208~209 °C; $[\alpha]_D^{20} -49.8^\circ$ (C_2 , MeOH). $C_{30}H_{46}O_8$ なる分子式で示される neriifolin である。
- (2) neriifolin の異性体およびアセチル化物を導き neriifolin であることを決定した。

(3) オキナワキョウチクトウ生鮮葉から neriifolin 以外の強心配糖体は得られなかった。

本研究にあたって協力していただいた宮里将征, 吉川英治, 国吉敏江の三学生, 分子量測定をしていただいた鹿児島大学工学部植村寿子嬢, 元素分析をしていただいた九州大学中央元素分析センターの皆様に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 松原多摩喜：日化誌 **58**, 1109 (昭12)
- 2) S. Rangaswami, E. Venkata Rao : J. Sci. Ind. Reseach (India) **16B**, 209~212 (1957)
- 3) N. G. Bisst et al : Helv. Chim. Acta : **45**, 938~943 (1962)
- 4) M. Frérejacque et al : Compt. rend : **221**, 645~646 (1945) ; *ibid*, **225**, 695~696 (1947); *ibid*. **226**, 835~837 (1948)
- 5) Helfenberger, Reichstein : Helv. chim. Acta : **31**, 1470 (1948)
- 6) Ya A. Aleshkina et al : Farmakol. i Toksikol : **25** 720~725 (1962)
- 7) L. Fauconnet, P. L. Pouly : Pharm. Acta Helv : **37**, 301~308 (1962)