

琉球大学学術リポジトリ

オキナワキョウチクトウ種子仁の成分

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学工学部 公開日: 2012-02-28 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 仲尾, 知子, 森, 巖, Nakao, Tomoko, Mori, Iwao メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/23509

オキナワキョウチクトウ種子仁の成分

仲尾知子・森 巖*

Studies on the Components from the Seeds of *Cerbera odollam*, Gaertner. (Okinawa Kyochikuto)

by

Tomoko NAKAO and Iwao MORI

Summary

A crystalline substance was obtained from the seeds of *Cerbera odollam*, Gaertner. This crystalline substance has already been recognized as cardenoride called cerberin.

It was crystallized from aqua alcohol, mp. 190~92°C (needle), and showed positive Legal, Baljet and Keller-Kiliani reactions giving a molecular formula of $C_{30}H_{46}O_8$.

A genin of cerberin was estimated as the digitoxigenin by infrared spectroscopy, nuclea magnetic resonance spectroscopy and mass spectroscopic methods, respectively.

オキナワキョウチクトウ (*Cerbera odollam*, Gaertner) の生鮮葉に含まれる強心配糖体については、著者の一人が報告した¹⁾。果実の子葉(仁)には、Cerberin という強心配糖体の一種が含まれ、その糖部分が Cerberose であるとして、その構造が松原によってすでに報告されている²⁾。しかし、非糖部分(Genin)については、いまだに報告がなされていない。

著者らは、子葉から Cerberin を単離し、それについて、赤外吸収スペクトル、核磁気共鳴吸収スペクトル、質量スペクトルを、それぞれ測定し、非糖部分が digitoxigenin であることを推定した。

子葉 570g をエーテルで油脂類を除いてから、メタノールで抽出する。メタノールを留去して得た茶褐色粘稠物を、さらにクロロホルムで抽出した。クロロホルムを追い出した残留物は、淡黄色粘稠である。これを含水メタノールで再結晶を繰返して無色針状結晶を得た。融点 190~192°C、収率：0.09%。Aglycon による呈色は、Legal 反応、Baljet 反応、Liebermann 反応とともに陽性。糖による Keller-Kiliani 呈色反応も陽性。これらの結果、Scilla-bufo 型でなく、digitalis-Strophantus 型であることを示し、ジギタリス配糖体に属する物質だと予想した。元素分析値は理論値とよく一致し、質量スペクトルの結果から、分子式は $C_{30}H_{46}O_8$ となる。

受付：1974年4月30日

*琉球大学教養部

1) 森 巖：琉球大学理工学部紀要，理学篇；13，43 (1970)

2) 松原多摩喜：日化誌；58，1109 (昭12)

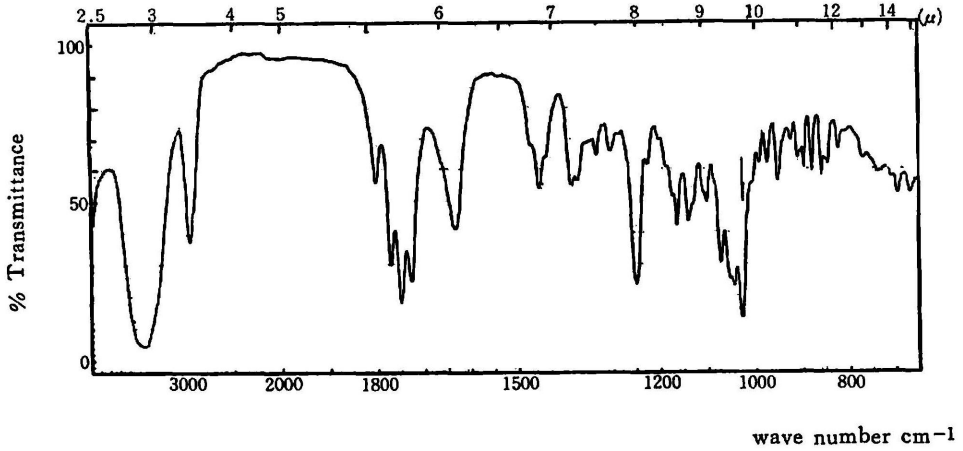
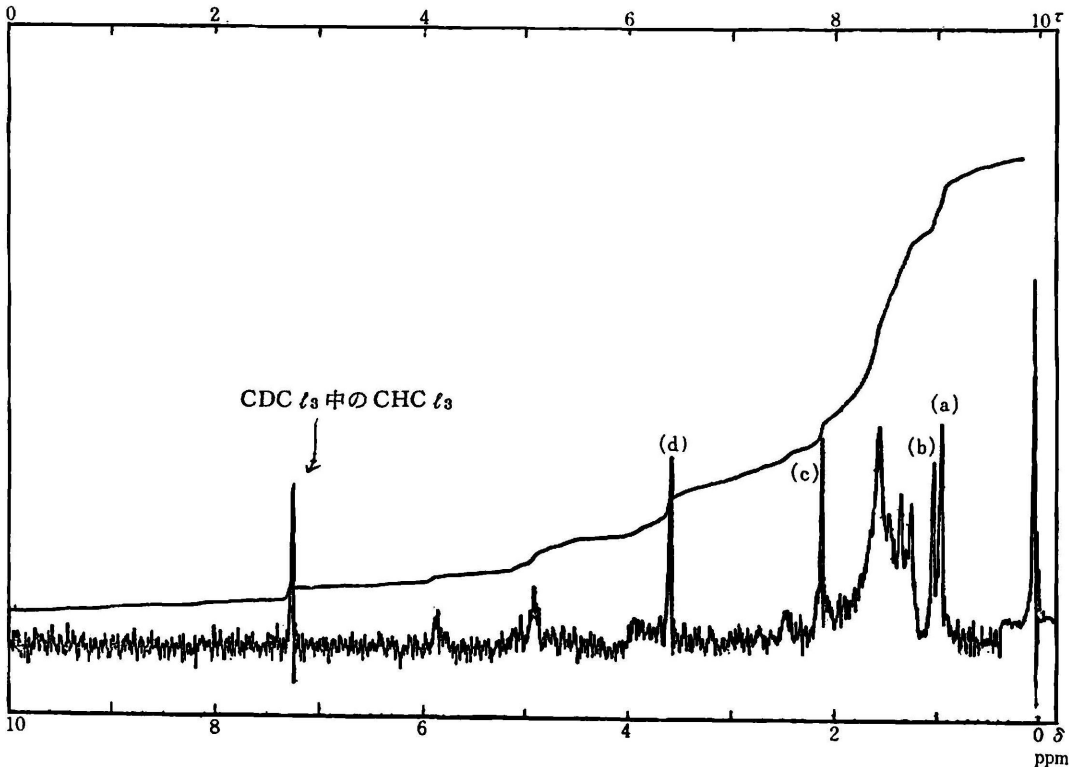


Fig. 1 Infrared Spectra of Cerberin. (KBr disk)

§ 1. 赤外吸収スペクトル

3450cm^{-1} に νOH , 1800cm^{-1} , 1770cm^{-1} , 1750cm^{-1} , 1730cm^{-1} は γ -ラク톤の吸収。 1750cm^{-1} と 1730cm^{-1} は, α, β -不飽和- γ -ラク톤の吸収である。 635cm^{-1} は $\text{C}=\text{C}$ の伸縮振動スペクトル。これらの結果もシギタリス配糖体であることを支持している。

Fig. 3 NMR spectra of Cerberin in CDCl_3 .

§ 2. 核磁気共鳴吸収スペクトル

δ 0.96 ppm, δ 1.03 ppm は9個のプロトンに相当する $-\text{CH}_3$ の3個。 δ 2.12 ppm は、3個の $-\text{OH}$, δ 3.60 ppm は3個の $-\text{OCH}_3$ 。ステロイド骨格のメチレンプロンのシグナルは δ 1.2~1.8 ppm にあって20個のプロトンに相当する。また、メチンプロンは δ 3.7~6.5 ppm のブロードなシグナルに相当し、11個のプロトンである。これらは、Scheme 1 に示した Cerberin のプロトンを満足する。

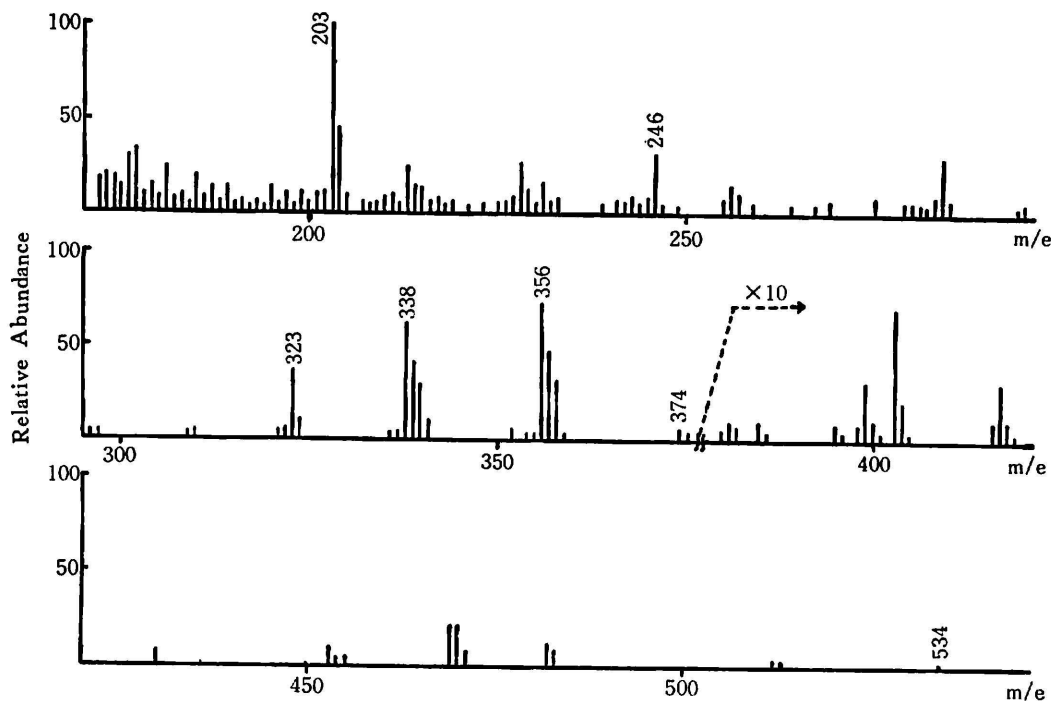


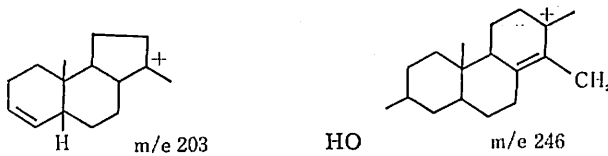
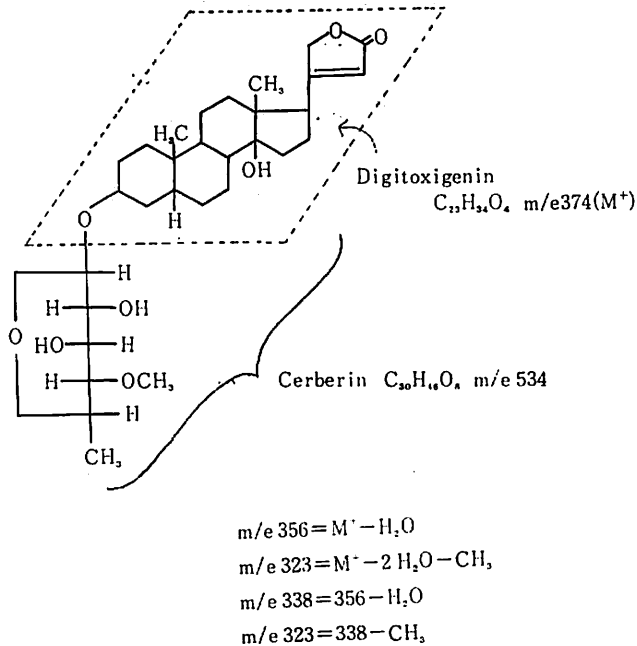
Fig. 3 Mass spectrum of Cerberin.

§ 3. 質量スペクトル

最強の m/e 203 を基準ピークとして、相対強度で表わした。

第1回の測定では、Genin だけのピークが観測され M^+ は m/e 374 であった。第2回の測定では、Cerberin そのものが観測され M^+ は m/e 534 を確認した。配糖体の質量スペクトルで、糖部分をふくめて全体のピークが観測されることは、きわめて希なことで、一般に蒸気圧が低く、熱に不安定なために糖部分の観測は困難だとされている。糖部分の質量スペクトルはスケールを10倍にした。なお、糖部分の質量スペクトルの解析はせず、非糖部分について Scheme 1 に見るごとく解析した。その結果は、Reichstein³⁾ らによる Digitoxigenin と一致した。

3) Reichstein, T. et al: Helv. Chim. Acta., 47, 1032 (1964)



Scheme 1 Mass spectroscopic analysis of genin.

実 験

オキナワキョウチクトウの生鮮種子は、昭和48年2月、沖縄県名護市宇旭川の河川に沿って採取し、果肉と子葉(仁)に分けた。子葉の570gを用いた。

§ 1. 抽出

570gの子葉を粉砕し、室温で、エーテル浸漬し可溶物を除いたものを試料とした。試料を室温で10日間、メタノール浸出し、メタノール浸液を55°C以下で、減圧濃縮すると茶褐色粘稠物が得られた。この粘稠物を石油エーテルで振り、可溶部を除いたのち、クロロホルムで抽出する。クロロホルムを減圧下に濃縮すると淡黄色粘稠物を得る。この粘稠物を水-メタノール混液(1:9);(4:6)などで練返し再結晶すると無色針状結晶523mgを得た。収率0.09%。このものの融点は190~192°C。元素分析の結果は次の通りである。

測定値				
1 回	C%	65.28	H%	8.43
2 回		65.09		8.40
平均		65.18		8.42
C ₃₀ H ₄₆ O ₈ · H ₂ O として				
	C%	65.19	H%	8.75

質量スペクトルの測定結果、分子量は、534 となり C₃₀H₄₆O₈ なる分子式を満足する。

§ 2. 呈色反応

§ 2-1 Aglycone による呈色反応

i) Legal 反応

試料 2 mg をピリジン 0.2 ml 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% 水酸化ナトリウム水溶液 1 滴を加える。黄色からオレンジ色に変化する。

ii) Baljet 反応

試料 1 mg にピクリン酸試薬* 2 ml を加える。徐々にオレンジ色を呈する。

iii) Liebermann 反応

試料約 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 を加えるとオレンジ色を経て暗褐色を呈する。

iv) 濃硫酸法

微量の試料に濃硫酸 1 滴を加えると黄色から紫赤色に変化する。

いずれの呈色反応とも陽性で digitalis-strophanthus 型の化合物であると予想される。

§ 2-2 糖に起因する呈色

i) Keller-Kiliani 反応

試料 1 mg を塩化第二鉄を含有した水酢 0.5 ml に溶解し、これに濃硫酸 0.5 ml を容器壁に沿って静かに加えると二層となり、接触界面に赤褐色の輪帯を生じ、水酢酸層は濃青緑色を呈する。

§ 3. 薄層クロマトグラフィ

薄 層 ; ヤマト-Replate-26K

展 開 剤 ; ブタノール : 酢酸 : 水 = 4 : 1 : 5 の混液の飽和下層液

発 色 剤 ; 濃硫酸

展開時間 ; 25~30 min.

展開後 110°C で乾燥、濃硫酸を噴霧すると単一の赤紫色スポットを与える。Rf 値 0.7

* 1%ピクリン酸エタノール溶液と10%水酸化ナトリウム溶液との等量混合液で使用時に調製する。

§ 4. 機器測定

分析に使用した測定器は次の通り。

i) 赤外吸収スペクトル

日立-赤外分光光度計 EPI-S 2 型 KBr-錠剤法で測定した。

ii) 核磁気共鳴吸収スペクトル

日立-NMR-R-24型

溶媒: CDCl_3 ; 内部標準: TMS, 60MHz で測定。

iii) 質量スペクトル

日立-MS-RMU-6 L型

Chamber volt: 70V; Total Emiss.: $80\mu\text{A}$; Temp. 160°C

本研究にあたって、原料の採取に協力いただいた中部商業高等学校教諭 比嘉麗子氏, NMR, MS の測定をしていただいた, MS 分析室の 比嘉松武氏, 元素分析をしていただいた, 九州大学理学部中央元素分析センター紫藤道生氏に深く感謝申し上げます。