

琉球大学学術リポジトリ

[総説] 沖縄の動植物成分

メタデータ	言語: 出版者: 南方資源利用技術研究会 公開日: 2014-10-26 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/20.500.12000/0002016547

総説

沖縄の動植物成分

森 巖*

(琉球大学教養部化学教室)

はじめに

生物の生命活動の代謝産物として生産される物質には生体に生理作用を示すものが多数知られている。しかし、生物体に生存する何らかの生理活性を示す物質の役割は必ずしも明確でないものが多いが、長年の生物の進化の過程で生産されつづけてきたものであるから、そのものの存在の意義があることは確かであろう。これらの物質は生体に対し微量で著しい生理作用を発現し、生命化学的な生物の自己制御および生物間の相互制御に関与する重要なものに違いないであろう。このような生理作用をもつ生物体から新しい化学構造をもった有機化合物が発見される可能性は高く、これまでに多くの新規有機化合物が発見され、すでに医薬、農薬、食品添加物、香料その他の用途をもって実用に供されてきた。

生物体から新規化合物を発見し、その化学構造、反応性を明らかにすること、さらに、その化合物の全合成にあたって新合成法を開発することによって有機化学分野の進歩に多少なりとも寄与することになるであろう。このような目的で琉球列島に研究題材を求め、動植物からの新化合物の探査を行ない、その化学構造を明らかにし、反応性を確かめ、全合成を行なうという総合的な検討を行ってきた。

現在までに行なってきた研究、および研究中のものをまとめると表1と表2のようになる。この中のいくつかの研究例を紹介しよう。

1. ギンギン根の成分¹⁾

ギンギン (*Rumex japonicus* Houtt.) はタデ科に属し、日本各地の湿地帯に自生する多年生宿根草である。この根を漢方では羊蹄と称す。Anthraquinone 誘導体のほか musizine, quercitrin を含有し、新鮮根の液汁を皮膚病に外用し、また大黃の代用として緩下剤とする。根の成分 chrysophanol, emodin が報告されている。

1.3kgの生鮮根を粉碎し methanol エキスを製し、これを希硫酸で分解し水に不溶部をとる。不溶部を減圧下50℃で乾燥後、ether 抽出する。ether を留去し 5% Na₂CO₃ 水溶液を沈殿が生じなくなるまで加え、滲別する。沈殿部を 10% KOH 水溶液に溶解し、これに CO₂ ガスを通じ飽和させて析出物を滲取する。析出部を水洗し乾燥後 acetone 抽出。可溶部を薄層クロマトグラフィ (以下 TLC と略記) 分離。

化合物 [I] 黄色鱗片状 (mp 205℃, 収率 0.03%)

化合物 [II] 黄色顆粒状 (mp 192~193℃, 収率 0.1%)

5% Na₂CO₃ 水溶液部を塩酸酸性にすると黄色沈殿を生じる。この沈殿を ether 抽出し橙色針状晶 [III] (mp 253~254℃, 収率 0.04%) を得た。

化合物 [I] [II] [III] はいずれも acetone 易溶, chloroform 難溶。

化合物 [I]

C₁₆H₁₂O₅

IR : OH, CH₃, CH₃O, >C=O, 芳香環

¹H-NMR : 7~7.8ppm 4H, 2.5ppm 2H,

* 〒903-01 沖縄県中頭郡西原町字千原1番地

表1 研究題材一覧

1. トウダイグサ科 (Euphorbiaceae)
ミドリサンゴ (*Euphorbia tirucalli*)
ミヤコジマニシキソウ (*Euphorbia vachelli* Hook & Arm.)
ハマダイゲキ (*Euphorbia chamissonis* Boiss.)
2. ニシキギ科 (Celastraceae)
マサキ (*Euonymus japonica* Thunb.)
コクテンギ (*Euonymus tanakae* Maxim.)
ハリツルマサキ (*Maytenus diversifolia* Ding Hou.)
3. ショウガ科 (Zingiberaceae)
ゲットウ (*Alpina speciosa* K. Schum.)
イリオモテクマタケラン (*Alpinia flabellata* Ridl.)
4. モチノキ科 (Aquifoliaceae)
クロガネモチ (*Ilex rotunda* Thunb.)
オオイシバモチ (*Ilex warburgii* Loesn.)
5. ミカン科 (Rutaceae)
サンカケミカン (*Toddalia asiatica* Lam)
6. ジンチョウゲ科 (Thymelaeaceae)
アオガンビ (*Wikstroemia retusa* A. Gray)
7. ツバキ科 (Theaceae)
イジュ (*Schima wallichii* ssp. *liukuensis* Bloemb.)
(*Schima liukuensis* Nakai)
8. サクラソウ科 (Primulaceae)
ルリハコベ (*Anagalis arvensis* L.)
9. コショウ科 (Piperaceae)
ヒハツモドキ (*Piper retrofractum* Vahl. semusu Masamune)
10. イワタバコ科 (Gesneriaceae)
イリオモテイワタバコ (*Conandron ramondioides* Sieb. et Zucc.)
11. ウリ科 (Cucurbitaceae)
クロミノオキナワズメウリ (*Melothria liukuensis* Nak.)
12. タデ科 (Polygonaceae)
ギシギシ (*Rumex japonicus* Houtt.)
13. キク科 (Compositae)
モクビャッコウ (*Crossostephium dhinese* Msk.)
14. センダン科 (Meliaceae)
タイワンセンダン (*Melia azedarach* L.)
15. キョウチクトウ科 (Apocynaceae)
オキナワキョウチクトウ (*Cerbera manghas* L.)
16. フトモモ科 (Myrtaceae)
バンジロウ (*Psidium guajava* L.)
17. アカネ科 (Rubiaceae)
ヤエヤマアオキ (*Morinda citrifolia* L.)
18. イイギリ科 (Flacourtiaceae)
イイギリ (*Idesia polycarpa* Maxim)
19. ヤシ科 (Palmae)
コミノクロツグ (*Arenga tremula* Becc.)
アレカヤシ (*Chrysalicocarpus lutescens* H. WENDLAND)
20. ツマベニチョウ (*Hebomoia glaucippe*) の翅の色素について
21. 腔腸動物イワスナギンチャク (*Palythoa tuberculose*) の色素
22. 沖縄産産糖蜜を原料とする蒸留酒の研究
23. 茶の成分について

表2 植物の薬効その他

名 称	効 能
ミドリサング	皮膚刺戟薬、家畜の下剤、イボ・ホクロを除く、有毒
ミヤコジママニシキソウ	赤痢、煎服して解熱（マラリヤ）、タムシに効あり
ハマダイゲキ	タムシに効あり
マサキ	腰痛、関節痛（ズルシットの製造原料）
コクテンギ	駆虫、鎮痛、鎮咳（同上）
ハリサルマサキ	同族に抗癌作用ありとか
ゲットウ	芳香、健胃、0.27%の精油
イリオモテクマタケラン	芳香、健胃
クロガネモチ	リュウマチ、毒虫刺され（トリモチ、バンソウ膏、ペンキに添加）
オオイシウバモチ	肺炎、肋膜炎などの解熱、利尿（同上）
サルカケミカン	小児ゼンソク、白血病
アオガンビ	樹皮より製した紙（和紙）は害虫にかからぬ
イイギリ	材は細工用、ジャワ・スマトラ産（ <i>Pangium edule</i> に <i>gynocardin</i> 有毒）
イジュ	樹皮汁は清涼飲料に、魚毒（溶血作用、祛痰、利尿）
ルリハコベ	肝、腎の疾患、利尿、歯痛、魚毒
ヒハツモドキ	香辛料、健胃、食欲増進
イワタバコ	胃腸薬として煎服（成分不詳）
クロミノズメウリ	有毒という（悪魔の草と与那国では呼ぶ）
ギシギシ	根茎の煎汁はカイセン、白センに効あり、また育毛に効ありとか
モクビャッコウ	刀傷によく、解熱、解毒、治淋の効あり
センダン	根皮（駆虫）、葉（ノミ、シラミの殺虫、ウヅムシの殺虫に）
オキナワキョウチクトウ	強心配糖体、有毒
ヤエヤマアオキ	根皮（赤痢、強壯）、葉（刀傷）

1.3ppm 3H, 0.9ppm 3H.

このものは *phycion* である。

化合物 [II]

$C_{15}H_{10}O_4$

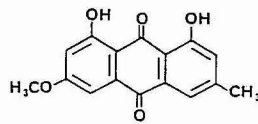
IR : OH, CH_3 , $>C=O$, 芳香環

このものは *chrysophanol* である。

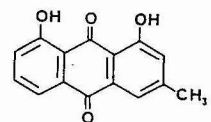
化合物 [III]

$C_{15}H_{10}O_5$

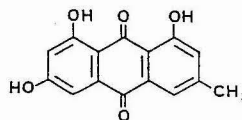
このものは *emodin* である。



phycion



chrysophanol

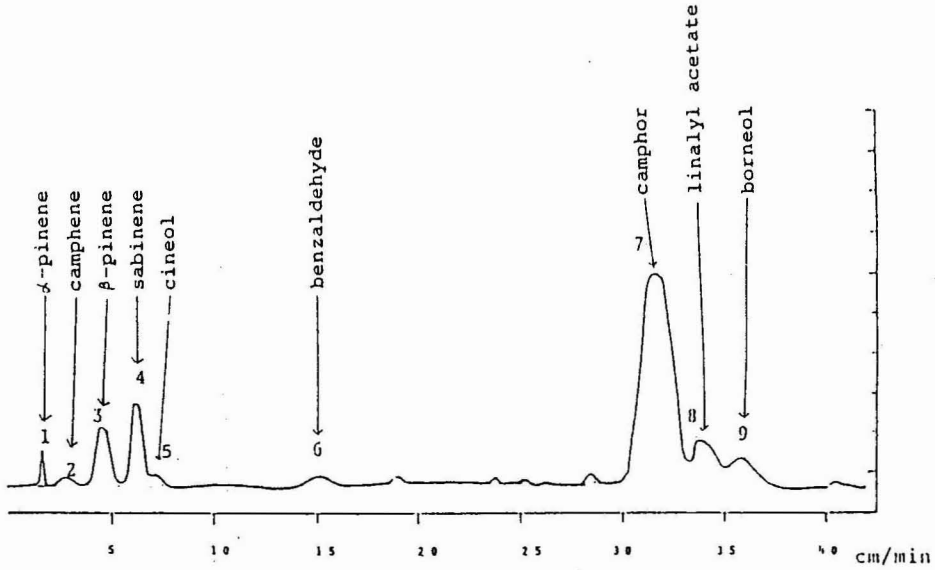


emodin

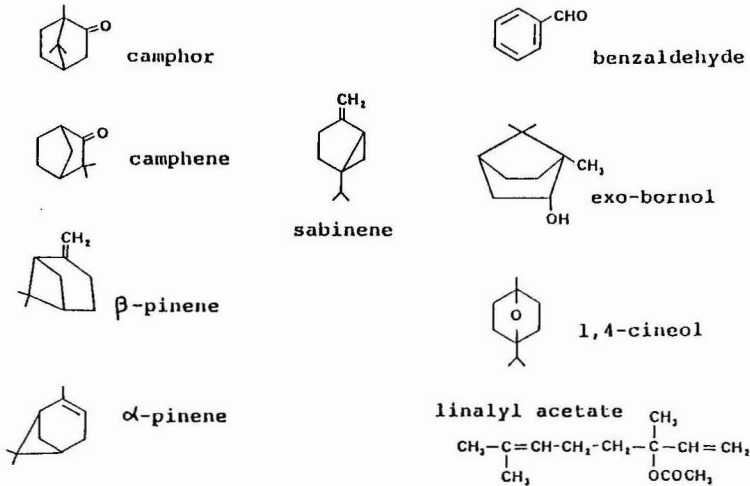
2. モクハッコウの精油²⁾

モクハッコウ (*Crossostephium chinese Makino*) は、キク科の1属1種の植物で別名コイツギクと呼ぶ。沖縄ではイシギクといい盆栽にし、鑑賞する。琉球列島に分布、海岸の隆起珊瑚礁に自生。刀傷、解熱、治淋の効ありという。

全草4kgを水蒸気蒸留し、精油(淡黄色油状0.05%収率、比重 d_{20}^{20} =0.869、酸化価=5.025屈折率 n_D^{20} =1.484、旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ =10.74)を得た。ガスクロマトグラフを図に示す。充填剤Carbowax-6000、Gas-Massで次の成分を確認した。Camphorが主成分である。



Gas chromatograph. Essential oil of *Crossostephium chinense Makino*.



3. イリオモテクマタケラン根茎の成分³⁾

イリオモテクマタケラン (*Alpinia flabellata* Ridl.) は、高さ1~2mのショウガ科の多年草。ショウガ科の植物は香辛料として利用。アオノクマタケラン、ハナミヨウガの種子は健胃芳香剤として、またウコンの根の色素は食品の着色料となり、強肝効果があるとして利用されている。ゲットウやくマタケランの種子から Kawain 等の報告がある。

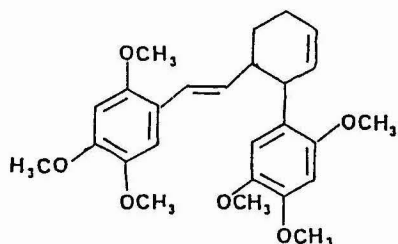
イリオモテクマタケランの新鮮な根茎13.7kgを細切し、methanolに1日浸漬後濾別した根茎を風乾し、Petroleum ether抽出。抽出液を減圧下濃縮し粗結晶を得た。methanolで再結晶、淡黄色針晶 (mp130~131°C, 0.22g) を得た。

元素分析, MS などから $C_{26}H_{32}O_6$ (MW=440) である。このものを Alflabene (1) と命名した。

Alpinia flabellata Ridl. (Zingiberaceae)

Roots of fresh plants
 1) washed with methanol
 2) extracted with petroleum ether
 Crude extracts
 recrystallized from methanol
 Alflabene (1) ($C_{26}H_{32}O_6$): m.p. 130-131°C

Scheme of extraction



Alflabene (1)

UV (EtOH) 261 (ϵ 17600), 300 (ϵ 9230), 305 (ϵ 8390), 310 nm (ϵ 8630)

Mass (m/z) 440 (M^+), 220

IR (CHCl₃) 3000, 2920, 2830, 1605, 1505, 1180, 1040, 975, 870 cm⁻¹

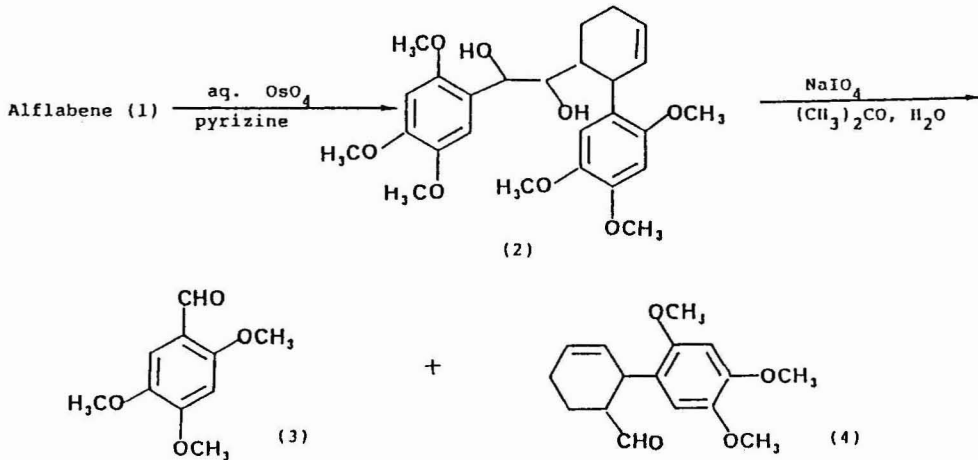
¹H-NMR: δ = 1.78 (2H, m, H-5 α , H-5 β), 2.22 (2H, m, H-6 α , H-6 β), 2.82 (1H, m, H-4), 3.69 (3H, s, OCH₃), 3.72 (3H, s, OCH₃), 3.80 (6H, s, OCH₃ X2), 3.85 (6H, s, OCH₃ X2), 5.80 (1H, dd, J=8, 16Hz, ArCH=CH), 5.6-6.1 (2H, m, H-1, H-2), 6.44 (1H, s, ArH), 6.47 (1H, d, J=16Hz, ArCH=CH), 6.48 (1H, s, ArH), 6.74 (1H, s, ArH), 6.79 ppm (1H, s, ArH)

¹³C-NMR CDCl₃) δ = 24.05, 25.42, 37.22, 41.55, 56.13, 56.35, 56.56, 56.76, 56.83, 97.23 (d), 98.25 (d), 109.88 (d), 115.05 (d), 119.60 (s), 122.51 (s), 122.61 (d), 128.07 (d), 129.64 (d), 131.89 (d), 142.43 (s), 143.36 (s), 147.89 (s), 148.68 (s), 150.78 (s), 151.72 (s).

[1] Alflabene (1)の酸化

Alflabene 20.0mgとO₃O₄12.2mgをませ、氷浴中で pyridine 1mlを加え、0℃に保ち2時間攪はんする。これにpyridine 1mlと10mlの水に NaHSO₃の0.8gを溶解した溶液の

2.5mlを加えさらに攪はんする。15分後、2mlのchloroformで2回抽出。抽出液をNa₂SO₄で乾燥。減圧下で溶媒を追い出し、34.2mgの粗結晶を得た。



Mass (m/z) 196 (M⁺), 181, 153, 150, 125
 IR (cm⁻¹, CHCl₃) 3000, 2830, 1660, 1605, 1515, 1035
 PMR (ppm, CDCl₃) 3.87(3H,s), 3.91(3H,s), 3.96(3H,s), 6.50(1H,s), 7.33(1H,s), 10.33(1H,s).
 Found: m/z 196.0726
 Calcd. for C₁₀H₁₂O₄; M 196.0735

Mass (m/z) 276 (M⁺), 220, 189.
 IR (cm⁻¹, CHCl₃) 3000, 2830, 1710, 1605, 1505, 1040.
 PMR (ppm, CDCl₃) 1.8(1H,m), 2.2(1H,m), 2.8(1H,m), 3.80(6H,s), 3.88(3H,s), 4.3(1H,br s), 5.7(1H,m), 6.0(1H,m), 6.50(1H,s), 6.79(1H,s), 9.50(1H,d, J=2 Hz)

これをMeOH:CHCl₃=1:50の展開溶媒でTLC分離し、CHCl₃で再結晶し、無色針晶 (mp125~126℃) diol(2)を得た。

MS(m/z):474.2262(M⁺)
 C₂₈H₃₄O₈として MS(m/z):474.2254(M⁺)

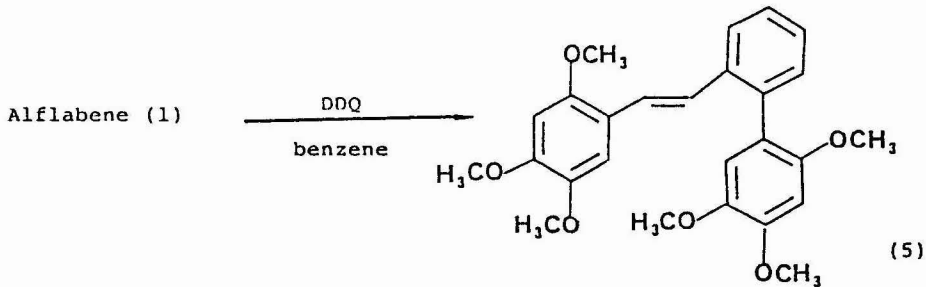
[2] 化合物(2)の酸化

化合物 (2)の diol 13.0mgを acetone 1.0mlの混液に溶解し、水0.5mlに NaIO₄の20.0mgを溶解した溶液を加え、室温で3時間攪はん後、2-mlの CHCl₃で2回抽出。抽出液を合併しNa₂SO₄で乾燥後減圧下濃縮してoilを得た。CHCl₃:EtOAc=8:1の展開溶媒でTLC分離し2種の化合物を得た。2,4,5-trimethoxybenzalde-

hyde (3) 3.2mgと aldehyde (4) 6.8mgである。
 (3)はCHCl₃で再結晶 (mp 112~113℃)。標品 (mp 112~114℃) との混融試験の結果、融点降下を示さなかった。

[3] 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquin (DDQと略) による Alflabene (1)の酸化

Alflabene (1) 4.7mgとDDQ 5.0mgの混合物を benzene 15mlに加え1次加熱還流後、減圧下でbenzeneを除去した反応混合物をCHCl₃:EtOAc=8:1の展開溶媒でTLC分離、化合物(5) 4.3mgを得た。



Mass (m/z) 436 (M^+)

IR (cm^{-1} , CHCl_3) 3000, 2836, 1605, 1505, 1040.

PMR (ppm, CCl_4) 3.59(3H, s), 3.66(3H, s), 3.71(3H, s),
3.73(3H, s), 3.76(3H, s), 3.82(3H, s),
6.33(1H, s), 6.49(1H, s), 6.67(1H, s),
6.73(1H, s), 6.70(1H, d, $J=16$ Hz)
7.13(1H, d, $J=16$ Hz), 7.13(3H, m),
7.65(1H, br d, $J=8$ Hz)

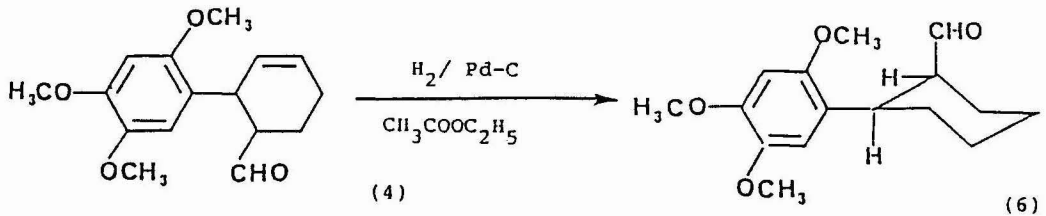
[4] 化合物(4)の還元

化合物(4) 10.6mgをethylacetate 7.0mlに加え、さらに5%量のpd-C 4.0mgを加え、室温で4時間反応させた後触媒を濾別し、減圧下で溶媒を除くと無色のoil 11.6mgを得た。

MeOH:benzene=1:49の展開溶媒でTLC分離して油状化合物(6)を得た。

MS(m/z):278.1540(M^+)

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$ としてMW:278.1549



Mass (m/z) 278 (M^+)

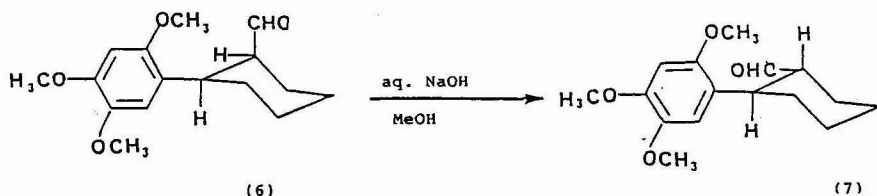
IR (cm^{-1} , CHCl_3) 2830, 1705, 1600, 1510, 1040.

PMR (ppm, CDCl_3) 1.43(4H, m), 1.67(4H, m),
2.25(1H, m), 2.94(1H, m),
3.34(3H, s), 3.52(3H, s),
3.56(3H, s), 6.33(1H, s),
6.86(1H, s), 9.64(1H, s).

[5] 化合物(6)のepimer(7)への転換

化合物(6) 10.0mgをMeOH 4.0mlに溶解した後、攪はんしながら0.2N-NaOH 水溶液数滴を滴下し、温室で2時間攪はんした後、4 mlの

水を加えCHCl₃ 2 mlで2回抽出し、Na₂SO₄で乾燥し、減圧下で溶媒を除きoil(7) 10.8mgを得た。MeOH:benzene=1:49の展開溶媒でTLC分離し、無色油状物(7)を得た。



Mass (m/z) 278 (M⁺)

IR (cm⁻¹, CHCl₃) 2830, 1720, 1610, 1515, 1040.

PMR (ppm, CDCl₃) 1.45(4H, m), 1.87(4H, m),

2.5 (1H, m), 3.2(1H, m),

3.78(3H, s), 3.82(3H, s),

3.86(3H, s), 6.48(1H, s),

6.73(1H, s), 9.33(1H, d, J=4)

Found: m/z 278.1540

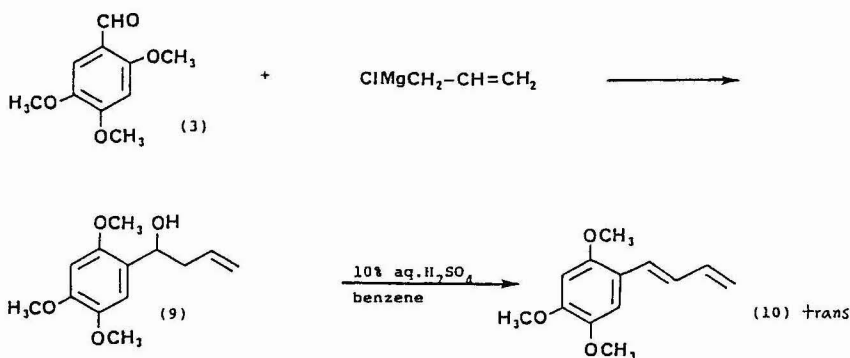
Calcd. for C₁₆H₂₂O₄: M 278.1549

[6] 化合物(9)の合成

三口丸底フラスコにマグネットバーを入れ還流冷却器、窒素ガス導入弁、滴下ロートをセットする。還流冷却器と滴下ロートの上部にそれぞれ塩化カルシウム管をつける。

フラスコに無水エーテル26mlとMg 2.76 gを入れる。N₂ガスを通じながら allylchloride

7.65 gのether 溶液 20mlを滴下ロートに入れ、反応丸底フラスコを冷却しながら allylchloride 溶液を滴下する。次に、2,4,5-trimethoxybenzaldehyde 1.0 gのコロイド状ether 溶液を反応フラスコに注意しながら加える。この混合液を1夜攪はん反応させる。



Mass (m/z) 220 (M⁺), 205, 189.

IR (cm⁻¹, CHCl₃) 1625, 1605, 1505, 1020.

PMR (ppm, benzene-D₆)

3.37(3H, s), 3.45(3H, s), 3.50(3H, s),

5.03(1H, dd, J=2, 1 Hz), 5.23(1H, dd, J=2, 16 Hz)

6.25(1H, s), 7.17(1H, d, J=16 Hz), 6.3-7.0(2H, m).

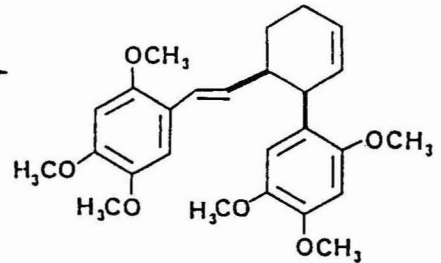
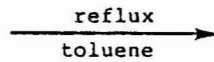
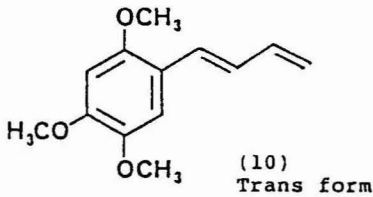
Kharasch, M.S., Fucks, C.F., J. Org. Chem., 9, 359 (1944)

"Organic Syntheses", Vol. 30, 75 (1950).

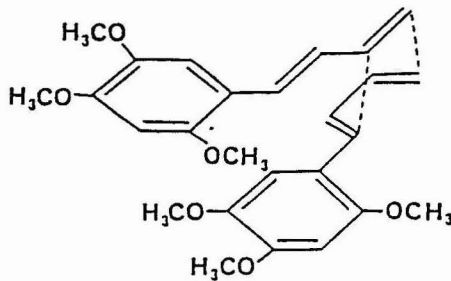
反応混合液をNH₄Cl 26 gの水溶液 120mlで処理しether 50mlで2回抽出。抽出液を合併し、Na₂SO₄で乾燥後、減圧下で溶媒を除去してオイル状化合物(9)を得た。

[7] 化合物(9)をbutadiene 誘導体(10)へ

粗オイル(9) 200mgをbenzene 6mlに溶解し、10% H₂SO₄ 4 mlを加え N₂気流中室温で1夜攪はん反応させる。反応混合物を10mlの水で希釈し、Benzene層を乾燥後、溶媒を除去して無色油状物を得た。これをMeOH:CHCl₃ = 1:99の展開溶媒でTLC分離し無色油状化合物(10)を得た。



Alflabene (1)



4. ミドリサンゴの成分⁴⁾

ミドリサンゴ (*Euphorbia tirucalli* L.) はアオサンゴとも呼ばれる高さ2~5 mになるトウダイグサ科の低木である。一般にトウダイグサ科の植物は乳液を出し、その成分は糖質、ゴム質、脂肪や毒性の苦味質、アルカロイド、四環性トリテレペン、五環性トリテレペンを含有し

[8] Alflabene (1) の合成

化合物(10) 75mgをtoluene 35mlに溶解して、N₂気流中1夜還流 (reflux) させる。これをMeOH:CHCl₃ = 1:99の展開溶媒でTLC分離して、結晶 12.8mgを得た。MeOHで再結晶したもの (mp129~130.5℃) は、天然Alflabene (mp130~131℃) との混融試験では融点降下を示さず、H-NMR, 1R, MSは天然Alflabeneと一致した。

ている。薬用、工業用、鑑賞用として栽培される。

ミドリサンゴの乳液は有毒とされ捕魚に用いたり、すり傷、はれものにつけて痛みを治したり、梅毒に効果があるとされた。カルビン・サイクルで有名なノーベル化学賞を受賞したMelvin Calvin (カリフォルニア大学バークレイ校教授)

の提唱により、ミドリサングから石油代替物を製造しようという運動がおこり、日本の一企業が通商産業省から補助金を得て、この事業に着手し沖縄でミドリサングの試験栽培をした。このためCalvin教授は2回も来沖した。たまたま筆者の研究室でこの植物成分の研究中であったため、この事業に参画したが、結局成功を見ることなく企業が手を引き、立ち消えとなったイワクツきの植物である。

ミドリサングの地上部32kgを細切して、EtOHと共にミキサーにかけ粉碎し2日間浸漬。浸出

液を減圧下濃縮し、ether可溶部を脱色後減圧下濃縮し、カラムクロマトにかけた。

Fraction 48~57をEtOHで再結晶し、無色針状晶 (mp137~137.5°C) を得た。β-sitosterolである。

Fraction 154~159をbenzeneで再結晶し、無色針状晶 (mp68~69°C) を得た。stealic acidである。

ether不溶部は各種溶媒で抽出し、黄色針晶 (mp300°C以上) のanthraquinone誘導体を得ただけで成果らしい結果を得ていない。

表3 カラム・クロマトグラフィー

Fraction	Solvent	(cc)	Eluate
1 - 11	n-Hexane	250	-----
12 - 26	n-Hexane: Benzene (7:3)	350	yellowish oil
27 - 47	n-Hexane: benzene (3:7)	500	"
48 - 57	Benzene	250	crystal (compound I)
58 - 59	Benzene	50	crystal slight amount
60 - 62	"	75	"
63 - 68	"	150	"
69 - 93	"	625	Yellowish oil
94 - 123	Benzene: Ether (9:1)	750	"
124 - 153	" (4:1)	750	"
154 - 159	"	150	crystal (compound II)
160 - 179	Methanol	500	yellowish oil

5. アオガンピの樹皮成分⁵⁾

アオガンピ (*Wikstroemia retusa* A.Gray) はジンチョウゲ科の植物で、海岸の砂地や隆起珊瑚礁地域に自生する低木。有毒とされ、樹液でカブレることもあるという。漢方では水腫、湿性気管支炎、鎮咳に用いるという。ただし妊婦には禁忌とされているようである。

樹皮は和紙の原料とする。西表島の小学校で手漉き和紙をつくり卒業証書の用紙にしたと新聞で報道されたこともある。この和紙は虫害がないとのことで掛軸などに珍重されるという。

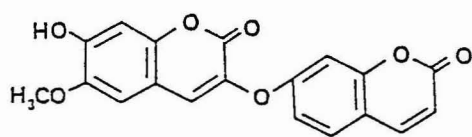
アオガンピ樹皮6kgを細切しEtOHに一週間浸漬、浸出液を減圧濃縮し、ether抽出。さら

に EtOH 抽出。EtOH 不溶部をdioxane抽出し化合物C₁₉H₁₂O₅ (mp243~247°C, 淡黄色針晶, 収率 0.02%) を得た。ether可溶部とEtOH 可溶部を合併し減圧濃縮後 CHCl₃を加え不溶部を濾別し、さらにethylacetate可溶部をTLC分離し、化合物C₁₉H₁₂O₅ (mp253~256°C, 淡黄色針晶, 収率0.018%) を得た。

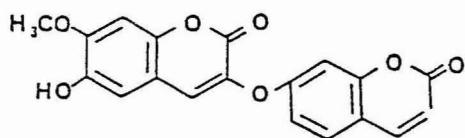
dioxane抽出物はdaphnotetinで、後者は異性体の6-hydroxy-7-methoxy-3,7'-dicoumaryl-etherである。

6. コミノクロツグ果実の成分⁶⁾

コミノクロツグ (*Arenga tremula* Becc. var.



Daphnoretin mp. 243-247°C

6-hydroxy-7-methoxy-3,7'-dicumaryl ether
mp. 253-256°C

engleri Hatsusima) はヤシ科の低木、葉鞘が腐食してできた黒色の粗い繊維はタワシなどのブラシや縄の原料とする。果実の切片を皮膚に貼ると刺戟性の痛みをとめない赤発する。

果実 1 kg を破細し熱湯抽出する。抽出液を減圧濃縮すると粗結晶が析出する。熱湯で再結晶し針状晶を得た。このものは灰分が多く無機物と思われたが、1 R 測定で 2980, 1700, 1420 cm^{-1} に吸収があることから無機物との塩と判断。5 N- H_2SO_4 で加水分解後、ether に振り取り、濃縮析出物を EtOH で再結晶して、無色針晶 (mp 262°C, 収率 2%) を得た。元素分析などから $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6$ である。

MS(m/z): 184(M^+), 126

1R: 3600~3500, 3070, 1720, 1640, 1220, 1110 cm^{-1}

H-NMR: 3.8(1H), 7.1(1H)

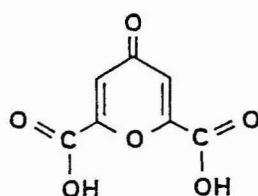
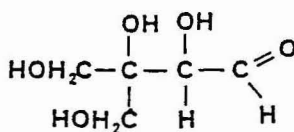
^{13}C -NMR: 53.584(t), 120.173(d), 152.68(s), 159.78(s), 178.678(s)

このものは Chelidonic acid で、天然には Ca-塩として存在する。

Chelidonic acid を沪別した母液から TLC 分離して油状物を得た。

$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_6$

MS(m/z): 150(M^+)

chelidonic acid
mp. 262°C

tetrahydroxy isovaler aldehyde

1R: 3500~3200, 2850, 2770, 1725 cm^{-1}

NMR: 8.06(1H,d,CHO), 5.20(2H,brod), 4.38(3H,m), 3.81(4H,m)

このものは tetrahydroxy isovaler aldehyde である。

果実の切片の赤発の原因となる物質は、有機溶媒では抽出されない。

7. オオシイバモチの果実の成分⁷⁾

オオシイバモチ (*Ilex warburgii* Loesn.) は樹高 20 m にもなる常緑高木で亜熱帯に分布するモチノキ科の植物。材は堅く、ち密で狂いがなく、光沢が美しいので櫛、印材、洋傘の柄、算盤の珠などに使われる。秋から冬にかけ赤い小粒の実(センリョウの実に外形が似る)をつける。

12月、西表島で採取した果実 2.5 kg を dioxane と共に破碎し、抽出。沪液を減圧下濃縮。濃縮液の CHCl_3 可溶部を除き、水層を濃縮後、EtOH 可溶部を TLC 分離して化合物 (1) と (3) を得た。

化合物 (1) を H_2O -MeOH で再結晶。

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_6$

mp: 221~223°C

[α]D²⁵: -247°C (c.: 0.611, CH₃OH)

MS(m/z): 330(M⁺+1), 329, 311, 178

1R: 2200cm⁻¹

¹³C-NMR: δ 117.1ppm

以上は, α , β -不飽和 nitrilの存在を示す.

¹³C-NMR: δ 61.3, 68.3, 69.1, 70.2, 73.0, 75.8, 76.9, 100.6

1R: 3600~3100, 1100~980cm⁻¹

以上はglycosideの存在を示す.

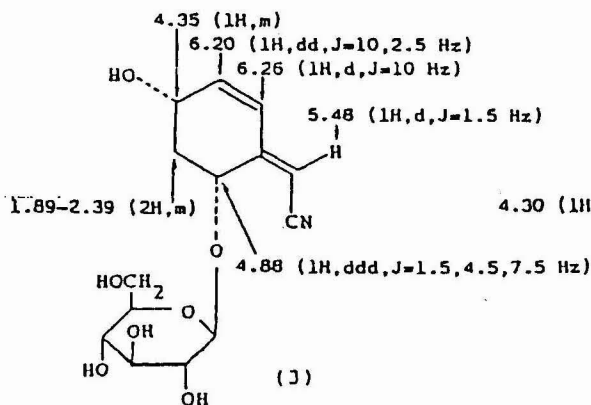
化合物(1)を塩酸で加水分解, D-glucoseをpape rhromatographyで同定した. 加水分解混合物を濃縮しAc₂O/pyridineでアセチル化. 油状物はD-glucoseのpentacetateで, aglyconは triacetateとなる.

triacetateの性状

MS(m/z): 293(M⁺), 233, 191, 149

1R: 2950, 2220, 1760, 1390, 1220cm⁻¹

H-NMR(CDCl₃): δ 2.03(3H,s), 2.05(3H,s), 2.25(3H, S), 5.3(1H,m), 5.4~6.0(4H,m), 6.3(1H,br.d, j=10Hz)



おわりに

多くの研究材料は農学部附属熱帯農業研究施設で採取したもので, 米盛重友講師には大変お世話になった. 今回寄稿させていただいたものは, 当研究室の仕事の一部であり, 学会誌に発表したもの, 未発表のものなどで, 天然物有機

UV_{max} (EtOH): 255nm

hexaacetateの性状

MS (m/Z): 581 (M⁺), 521 (M⁺AcOH), 132

UV_{max} (EtOH): 253nm

1R: 2950, 2210, 1750, 1040cm⁻¹

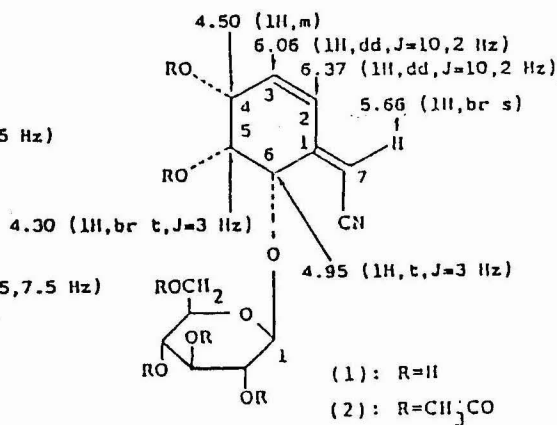
¹H-NMR(CDCl₃): δ 2.00~2.10(18H,6×AcO⁻), 4.10(1H,dd, j=13.4Hz, 4.33(1H,dd, j=13.4 Hz), 4.8(2H,m), 5.2(3H,m), 5.37(1H,br.s), 5.63(1H,br.t, j=3.5Hz), 5.99(1H,dd, j=10.5, 3.5Hz), 6.34(1H,br.d, j=10.5Hz) aglycon部に2個の-OHがある.

¹³C-NMR: δ 96.3, 126.2, 138.1, 154.9

¹H-NMR: δ 5.66(1H,br.s), 6.06(1H,dd, j=10.2Hz), 6.37(1H,dd, j=10.2Hz) 4個のsp²-Carbon, cis二重結合に置換した2個のCarbonがある.

化合物(1)のUV 257nmおよび以上の結果から, aglycon部は単環で α , β , γ , δ 不飽和nitrilと2個のOHをもつ化合物である.

この化合物をWarburgiosideと命名した.



化学の分野が紹介できておれば幸いである. 寄稿を推めていただいた本研究会の編集委員会の皆様方に感謝致します.

参考文献

- 1) 與儀 勉, 森 巖, ギンギン根 (羊蹄) の

- 成分, 琉球大学工学部化学科卒業研究報告 昭和50年3月(1975).
- 2) 翁長 功, 森 巖, モクビャッコウの精油成分, 琉球大学工学部紀要, 理学篇 No.24, 35 (1977).
- 3) a) 仲地由美子, 森 巖, イリオモテクマタケラン根茎の成分, 琉球大学工学部化学科卒業研究報告 昭和50年3月(1975).
- b) 座波育子, 森 巖, イリオモテクマタケラン果実の成分, 琉球大学工学部化学科卒業研究報告 昭和54年3月.
- c) I. Mori, Y. Nakachi, D. Uemura, K. Ueda, and Y. Hirata, Isolation and Structure of *Alpinia flabellata* Ridl. *Tetrahedron Letters* No.26, 2297 (1978).
- d) 森 巖, (1978) イリオモテクマタケラン根茎から得た Alflabene について, 昭和52年度文部省科学研究総合(A)研究成果報告.
- e) K. Ueda, I. Mori, D. Uemura, and Y. Hirata, Structure and Synthesis of Alflabene from *Alpinia flabellata* Ridl. ; *Bulletin of the College of Science, Univ. of the Ryukyus* No.43, 61 (1987).
- 4) 渡具知美智代, 森 巖, ミドリサンゴの成分, 琉球大学工学部化学科卒業研究報告昭和51年3月(1976).
- 5) a) 宮城久枝, 森 巖, アオガンピ樹皮の成分, 琉球大学工学部化学科卒業研究報告 昭和51年3月(1978).
- b) 森 巖, 天然生物活性物質と海産, 陸産天然有機化合物の比較検討, 昭和58年度文部省科学研究総合(A)研究成果報告(1984).
- 6) a) 真玉橋 修, 森 巖, コミノクログの成分, 琉球大学工学部化学科卒業研究報告 昭和57年3月(1982).
- b) 森 巖, 天然生物有機化学の新展開を目標とした総合研究, 昭和63年度文部省科学研究総合(A)研究成果報告(1989).
- 7) a) 安富和子, 森 巖, オオシイバモチ果実の成分, 琉球大学工学部化学科卒業研究報告 昭和54年3月(1979).
- b) 森 巖, 生物活性を指標とした天然有機化合物の研究, 昭和56年度文部省科学研究総合(A)研究成果報告 1982年3月(1982).
- c) K. Ueda, K. Yasutomi, and I. Mori, Structure of a new cyanoglucoside from *Ilex warburgii* Loesn. *Chemistry Letters*, 149~150 (1983).