

薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
84 (9) 887 ~ 889

UDC 582.798 : 581.19

141. 田辺良久, 小倉紀代, 酒井重礼, 高橋幸太郎: 薬用植物成分の研究
(第5報^{*1}) アオギリ樹皮成分について

Yoshihisa Tanabe, Kiyo Ogura, Shigenori Sakai, and Kōtarō Takahashi :
Studies on Constituents of Medical Plants. V. The Constituents
of the Bark of *Firmiana platanifolia* SCHOTT et ENDL.

(Faculty of Pharmacy, Kanazawa University^{*2})

Lupenone, octacosanol, and sucrose were isolated from the bark of *Firmiana platanifolia* SCHOTT et ENDL.

(Received June 15, 1964)

アオギリの成分については葉より rutin¹⁾ β -amyirin, β -amyrinacetate, β -sitosterol, hentriacontane および含酸素ろう状結晶²⁾ が得られているが, 樹皮についてはまだ報告されていない. 著者等は樹皮(昭和37年11月金沢大学医学部構内より採集)の成分について研究を行ない, 若干の知見を得たので報告する.

アオギリの乾燥樹皮をメタノールで抽出し, 熱時 γ 過後1夜放置すると多量のろう状晶が析出する(収量約0.85%). これをメタノールで数回再結晶し白色結晶 $C_{28}H_{58}O$ (I), m.p. 80~81° を得た. 本物質はメタノール, エタノール, エーテル, 石油エーテル, アセトンには比較的難溶, クロロホルム, ベンゼン, 氷酢にはやや可溶, monoacetate $C_{30}H_{60}O_2$, m.p. 65~68° および monobenzoate $C_{35}H_{62}O_2$, m.p. 61~65° を与える. また紫外部にはほとんど吸収を示さず, IR では CH, OH およびメチレン鎖の吸収のみ示すことより脂肪族高級アルコールと推定され, 乾留によって m.p. 54~57° の $C_{28}H_{56}$ ^{*3} が得られる. この乾留生成物の IR は 912 cm^{-1} に $-CH=CH_2$ の吸収を示すことより O は一級アルコールとして存在していると思われる. さらに, I の monoacetate のオゾン酸化を行なっても原料を回収することおよび分析値より I は二重結合を有しないものと考えられる. また I の過マンガン酸カリ酸化およびカリ石灰熔融により, いずれも m.p. 80~82° の $C_{27}H_{55}COOH$ の酸が得られた. 本酸の IR は 1710 cm^{-1} に $-COOH$ 基, 1346~1181 cm^{-1} に 10 数本のメチレン鎖による吸収を示しモンタン酸の IR^{*4} とまったく一致していることおよび融点, 分析値並びにメチルエステル (m.p. 66°) を与えることなどより本酸はモンタン酸であると思われ, したがって I は octacosanol であると考えられる. つぎに I を除いた母液を濃縮し放置すると粒状晶が器壁に析出する. これをメタノールより再結晶をくり返し, $C_{30}H_{62}O$ (II), m.p. 170~171°, $[\alpha]_D^{25} +57.2^\circ$ ($c=1.25$, pyridine) が得られた. この物は Liebermann-Burchard 反応+(淡紅), Tschugaeff 反応³⁾+(淡紅紫)であり, UV λ_{max}^{EtOH} m μ (ϵ): 290 (57). IR cm^{-1} : 1700, 1640, 890, 870 に吸収を示す. またアセタートおよびジアゾメタンによりメチル化体得られぬこと, oxime を与えることより, $-OH$ 基, $-COOH$ 基は存在せず1個の $>C=O$ 基の存在が考えられる. また白金-炭触媒で接触還元を行なうと2モルの水素を吸収して無色絹糸状結晶 $C_{30}H_{52}O$ (III), m.p. 206°, $[\alpha]_D^{18} -16^\circ$ ($c=1.0$, pyridine) が得られた. これは無色板状晶の monoacetate $C_{32}H_{54}O_2$, m.p. 245° を与える. III の IR においては II における $>C=O$ 基による 1700 cm^{-1} , 二重結合による 1640 cm^{-1} および末端メチレン基による 890, 870 cm^{-1} の吸収が消失しており, 還元により, 飽和の環状アルコールになったことを示しているものと思われる. 以上のごとく, II, III ならびにその誘導体の化学的, 物理的性質が lupenone, lupanol ならびにその誘導体に非常によく類似していることから,

*1 本報の一部は第16回日本薬学会北陸支部例会発表 (1963). 第4報: 本誌, 83, 1101 (1963).

*2 Takara-machi, Kanazawa.

*3 融点から 1-octacosene と考えられる. R. R. Dreisbach: Advances in Chem. Ser., 22, 393 (1959).

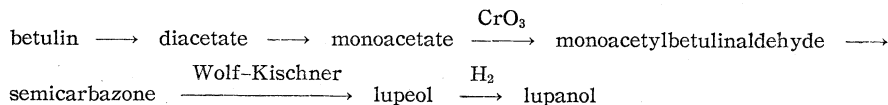
*4 モンタン酸の IR の写しを提供していただいた東北大学医学部薬学科 竹本教授に感謝します.

1) 中沖, 森田, 西野: 本誌, 77, 110 (1957).

2) 小島, 新木: 日化, 82, 134 (1961).

3) 刈米, 橋本: 本誌, 70, 724 (1950).

III を betulin よりつぎの方法⁴⁾で合成した lupanol と比較したところ、混融、IR によりまったく一致したので、II は lupenone であることを確認した。



またアオギリ樹皮をエタノールで抽出するとメタノール抽出の場合と同様、まず I が析出し、ついで母液を濃縮放置するとサイコロ状結晶 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (IV), m.p. 185° が得られた (収量約 0.1%). この物は甘味を有し、水に可溶、Fehling 液を還元せず、酸と加熱後中和した液は Fehling 液を還元し、osazone, m.p. 208° を与える。この諸性質は sucrose に一致し、IR および混融により sucrose であることを確認した。従来、lupeol は種々の植物から発見されているが、天然にその酸化成績体である lupenone が発見された例はほとんどなく、アオギリ樹皮中に lupenone が存在していることは興味あることである。

実 験 の 部^{*5}

Octacosanol (I) の抽出 アオギリの乾燥樹皮の粗片 1.6 kg. を 10 L. の MeOH で $60\sim 70^\circ$ で約 5 hr. 加熱。熱時亙過後 1 夜放置し析出する結晶を濾取。同様に再度抽出を行ない析出する少量の結晶を濾取。結晶を合して乾燥。約 13.5 g., 粗収量約 0.85%. 粗結晶をベンゼンに溶かし、脱色炭を用いて脱色。ベンゼンを留去後大量の MeOH より数回再結晶。白色結晶, m.p. $80\sim 81^\circ$. $\text{C}_{28}\text{H}_{58}\text{O}$ Anal. Calcd.: C, 81.87; H, 14.23; mol. wt., 410.7. Found: C, 82.15; H, 14.29; mol. wt. (Rast), 386.6. IR cm^{-1} (KBr): $\nu_{\text{O-H}}$ 3400, $\delta_{\text{C-H}}$ 1475, 1465, 1380, $\nu_{\text{C-O}}$ 1055, $-(\text{CH}_2)_n-$ 1346 $\sim$ 1181, 733, 722.

I のアセチル化 I 0.23 g., Ac_2O 4 ml., 無水 AcONa 1 g. を油浴上約 1 hr. 加熱。常法により処理。粗結晶 0.19 g. を得、MeOH より再結晶。m.p. $65\sim 68^\circ$. $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$ Anal. Calcd.: C, 79.57; H, 13.36. Found: C, 79.61; H, 13.21. IR cm^{-1} (nujol): $\nu_{\text{C=O}}$ 1730, $\nu_{\text{C-O}}$ 1238, $-(\text{CH}_2)_n-$ 730, 720.

I のベンゾイル化 I 1.1 g. をピリジン 30 ml. に溶かし、ベンゾイルクロリド 1.1 g. を加え、3 日間室温に放置後、約 30 min. 水浴上で加温。冷後 dil. HCl 中に注ぎ、亙過乾燥後少量の Et_2O で洗浄。MeOH より数回再結晶。m.p. $61\sim 65^\circ$. $\text{C}_{35}\text{H}_{62}\text{O}_2$ Anal. Calcd.: C, 81.65; H, 12.14. Found: C, 81.61; H, 12.63. IR cm^{-1} (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1715, $\nu_{\text{C=C}}$ 1603, $\delta_{\text{C-H}}$ 1480, 1470, $\nu_{\text{C-O}}$ 1280, 1115, $\delta_{\text{C-H}}$ 740, $-(\text{CH}_2)_n-$ 730, 720.

I の乾留 I 1.7 g. (3 回に分けて行なう) をサーベルコルベンに入れ、金属浴上 300° で常圧蒸留を行なう。最初脱水により泡立つため徐々に加熱、泡が出なくなって後留去し、ろう状に固化、約 0.85 g. この固形物を少量の MeOH で処理。黄白色結晶となる。さらにこれを $180\sim 210^\circ$ で減圧 (3 mm. Hg) 蒸留を 2 度くり返す。MeOH で再結晶。m.p. $54\sim 57^\circ$. $\text{C}_{28}\text{H}_{56}$ Anal. Calcd.: C, 85.63; H, 14.37. Found: C, 85.85; H, 14.40. IR cm^{-1} (KBr): $\nu_{\text{C=C}}$ 1635, $\delta'_{\text{C-H}}$ 1470, 1380, $\delta'_{\text{C-H}}$ ($\text{CH}=\text{CH}_2$) 912, $-(\text{CH}_2)_n-$ 725.

I の酸化 I 1 g. を Me_2CO に溶かし 50° に加温し KMnO_4 の微粉末を攪拌下徐々に加え、 KMnO_4 の色が消え完全に褐色となるまで加温攪拌を続け、後 Me_2CO を留去。残渣を水に浮遊させ、 SO_2 を通じ析出する沈殿を濾取乾燥。石油エーテルより数回再結晶。m.p. $80\sim 82^\circ$. $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_2$ Anal. Calcd.: C, 79.18; H, 13.29. Found: C, 79.21; H, 13.11. IR はモンタン酸とまったく一致した。

I のカリ石灰による熔融 I 1 g., カリ石灰^{*6} 2 g. を乳鉢で混合し、ボンベロールに入れ上端開口のまま油浴上 260° で 2 hr. 加熱。冷後反応生成物を水中に投入、HCl を加え酸性とし水浴上加温、カリ石灰を溶かし亙過後乾燥。AcOH より数回再結晶。m.p. $80\sim 81^\circ$. $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_2$ Anal. Calcd.: C, 79.18; H, 13.29. Found: C, 79.27; H, 13.38. IR cm^{-1} (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ (COOH) 1710, $\delta_{\text{C-H}}$ 1464, 1413, 1380, $-(\text{CH}_2)_n-$ 735, 725. IR はモンタン酸と一致し上記酸と混融しても融点降下を示さない。

Lupenone (II) の抽出 I を亙過した母液を脱色炭を用いて亙過、亙液を約 $\frac{1}{3}$ 容量に濃縮。1 夜氷室に放置後菊花状に集まった針状晶析出。約 7.2 g., 粗収量 0.45%. MeOH より数回再結晶。約 3.6 g. を得た。無色針状晶, m.p. $170\sim 171^\circ$. $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}$ Anal. Calcd.: C, 84.84; H, 11.39; mol wt., 424.68. Found: C, 84.71; H, 11.34; mol. wt. (Rast), 446. $[\alpha]_D^{25} +57.2^\circ$ ($c=1.25$, pyridine). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ mp (ϵ): 290 (57). IR cm^{-1} (KBr): $\nu_{\text{C-H}}$ ($\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CH}_2$) 3030, $\nu_{\text{C-H}}$ 2925, 2849, $\nu_{\text{C=O}}$ 1700, $\nu_{\text{C=C}}$ 1640, $\delta_{\text{C-H}}$ 1480, 1460, 1380, 1370, $\delta'_{\text{C-H}}$ ($\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CH}_2$) 890, 870.

II の Oxime II 0.2 g. を少量の EtOH に溶かし塩酸ヒドロキシルアミン 0.1 g., ピリジン 0.1 ml. を加え、1 hr. 水浴上で加熱。暫時後結晶析出。冷後亙過乾燥。MeOH より数回再結晶。無色小針晶, m.p. 263° . $\text{C}_{30}\text{H}_{49}$

*5 IR は日本分光 IRS 型, UV は日立分光光度計 EPS-2 U 型を使用。

*6 KOH-CaO- H_2O (1:4:1).

4) L. Ruzicka, A. H. Lamberton, E. W. Christie: Helv. Chim. Acta, 21, 1708 (1938); L. Ruzicka, Brenner: Ibid., 22, 1525 (1939).

ON *Anal.* Calcd: C, 81.94; H, 11.23; N, 3.19. Found: C, 82.25; H, 11.05; N, 2.96.

II の還元 II 0.7 g. を 50 ml. の AcOH に溶かし Pt-C 触媒で接触還元を行なう. 最初 1 モルの H_2 を比較的速やかに吸収, 次第に遅く約 6 hr. で 2 モルが吸収される. 常法のごとく処理. MeOH より再結晶. m.p. 192~194° の結晶が得られた. これをベンゼンを展開溶媒としてアルミナを通過させ, 後 MeOH より再結晶. 針状晶, m.p. 206°. $C_{30}H_{52}O$ *Anal.* Calcd.: C, 84.04; H, 12.23. Found: C, 83.66; H, 12.30. $[\alpha]_D^{18} -16^\circ$ ($c=1.0$, pyridine). IR cm^{-1} (KBr): ν_{C-H} 2925, 2849, δ_{C-H} 1480, 1460, 1395, 1380, 1370, 1185, 1110, 1085, ν_{C-O} 1045; 1014, 990, 975, 948, 920, 857, 840. betulin より合成した lupanol, m.p. 206° と混融および IR により一致した.

II の還元体のアセチル化 前述の還元体をピリジン, Ac_2O により常法にしたがいアセチル化を行なう. MeOH より数回再結晶. 板状晶, m.p. 245°. $C_{32}H_{54}O_2$ *Anal.* Calcd.: C, 81.64; H, 11.56. Found: C, 81.42; H, 11.19. IR cm^{-1} (KBr): $\nu_{C=O}$ 1730, δ_{C-H} 1490, 1480, 1460, 1390, 1375, ν_{C-O} 1260, 1026, 982.

Sucrose (IV) の抽出 アオギリの樹皮 1.6 kg. を 10 L. の EtOH で 70~75° で約 5 hr. 加熱抽出後濾過し 1 夜放置. 析出した I を濾取. 母液を炭末を用いて濾過後液量 500 ml. まで濃縮. 氷室中に数日間放置. 無色サイコロ状晶, m.p. 180~182° が約 1.5 g. 析出. 大量の EtOH より再結晶. m.p. 185°. $C_{12}H_{22}O_{11}$ *Anal.* Calcd.: C, 42.10; H, 6.48. Found: C, 42.15; H, 6.28. 水溶性で甘味あり. Fehling 液を還元せず dil. H_2SO_4 で加熱後 NaOH で中和した液は Fehling 液を還元する. osazone は m.p. 208°. 混融, IR より sucrose に一致した.

最後に本研究に当たり元素分析を担当せられた本学部 板谷芳京氏に感謝致します.

金沢大学薬学部