

189. 竹本常松, 草野源次郎, ヒキノヒロシ: ヤクシソウの成分 (第1報^{*1})

Tsunematsu Takemoto, Genjiro Kusano, and Hiroshi Hikino:

Constituents of *Youngia denticulata*. I.(Pharmaceutical Institute, Tohoku University, School of Medicine^{*2})

From the herbs of *Youngia denticulata* (Japanese name "Yakushi-so") (Compositae), germanicyl acetate (I), taraxasteryl acetate (II), germanicol (III), taraxasterol (IV), β -sitosterol (V), and 1-hexacosanol (VI) were isolated.

(Received February 21, 1966)

ヤクシソウ *Youngia denticulata* (HOUTTYNE) KITAMURA (Compositae) は1~2年生の草本で、本邦の山地に広く分布している。¹⁾ 茎や葉を傷つけると苦味を有する白色の乳液を出す。著者等は仙台市近郊で採集したヤクシソウの全草について主として Liebermann-Burchard 反応陽性物質を目標に追求した結果、germanicyl acetate, taraxasteryl acetate, germanicol, taraxasterol, β -sitosterol ならびに 1-hexacosanol を単離、同定したのでその詳細を報告する。

風乾したヤクシソウの全草をメタノール抽出し、そのエキスを石油ベンジンに転溶して放置すると析出物を得た (後述)。この汙液をアルミナカラムによるクロマトグラフィーに付した。

石油ベンジンで最初に溶出してくるパラフィン様物質に続いて Liebermann-Burchard 反応で紅色を呈する m.p. 271~273° で組成が $C_{32}H_{52}O_2$ の物質 (I) が得られた。その赤外部吸収 (以下 IR と略す) スペクトルからアセテートと考えられたのでけん化すると m.p. 175~176° で組成が $C_{30}H_{50}O$ の対応するアルコール体 (III) を得た。このアルコール体 (III) はアセチル化すると元のアセテート (I) にもどり、ベンゾイル化すると m.p. 267~268° のベンゾエートを生ずる。これらの物質の物理定数、スペクトルから I が germanicyl acetate と推定されたので、標品と比較して同定した。

さらに石油ベンジンで溶出を続けると、Liebermann-Burchard 反応で紅色を呈する m.p. 245° で組成が $C_{32}H_{52}O_2$ の物質 (II) を得た。このものも IR スペクトルからアセテートと考えられたのでけん化すると m.p. 217~218° で組成が $C_{30}H_{50}O$ の対応するアルコール体 (IV) が得られた。これは m.p. 241~242° のベンゾエートを与える。これらの IR スペクトルがビニリデン基の存在を示すことおよび物理定数から II は taraxasteryl acetate ではないかと考えられたので、標品との比較によって同定した。

つぎに石油ベンジン-エーテル (1:1) 混液で溶出すると m.p. 136~137°, 組成 $C_{29}H_{50}O$ の Liebermann-Burchard 反応で綠色を呈するアルコール体²⁾が得られた。このものは m.p. 126° のアセテートおよび m.p. 145~146° のベンゾエートを与える。以上からこれは β -sitosterol (V) と推定されたので標品との比較によって同定した。

最後にエーテルで溶出すると m.p. 180~182°, 組成 $C_{30}H_{50}O$ と m.p. 214~215°, 組成 $C_{30}H_{50}O$ の2種の物質が得られ、これらはさきに得られた germanicol (III) および taraxasterol (IV) とそれぞれ比較の結果同定された。

さきにメタノールエキスの石油ベンジン溶液から析出した物質は Liebermann-Burchard 反応陰性で、m.p. 79.5~80°, 組成 $C_{26}H_{54}O$ をもつアルコール体で m.p. 60.5~61° のアセテートを与える。アセテートの核磁気共鳴スペクトルはメチレン基に隣るメチル基1個とメチレン基に隣るアセトキシメチレン基1個を示すので、元のアルコール体は 1-hexacosanol (VI) であることが決定された。

*1 第1回日本薬学会東北支部大会 (1961, 10, 7) 発表。

*2 Kita-4-bancho, Sendai.

1) 大井: "日本植物誌", 1418 (1965), 至文堂。

実験の部^{*3}

ヤクシソウ成分の抽出分離 10月中旬仙台市郊外の山地で採集したヤクシソウを風乾し、その16 kg.をMeOHで3 hr. 沸騰抽出。これを3回くりかえす。抽出液は温時活性炭で処理後溶媒を留去、残留物は石油ベンジンで抽出し、Na₂SO₄で乾燥後1夜放置し析出物を汙別(後述)、石油ベンジン溶液からエキス130 g.を得、アルミナ(700 g.)を用いてクロマトグラフィーを行なう。

Germanicyl acetate 石油ベンジンで展開すると最初に溶出されるものは無色蠟様物質で高級炭化水素と考えられる。続いて溶出する結晶を石油ベンジンから再結晶して無色鱗片状晶(I)を得た。m.p. 271~273°, $[\alpha]_D^{20} + 19.6^\circ$ (c=10.2), C₃₂H₅₂O₂ Anal. Calcd.: C, 81.99; H, 11.18. Found: C, 82.35; H, 11.11. IR (Nujol) cm⁻¹: 3104, 1642, 858, 843 (trisubstituted ethylene), 1720, 1243 (acetoxyl), Liebermann-Burchard 反応: 紅色。germanicyl acetateの標品と混融して融点降下せず, IR スペクトルも一致した。

Iを5% KOH-EtOH中1 hr. 還流後 EtOHを留去, 残留物を EtOHから再結晶して無色針状晶(III)を得た。m.p. 175~176°, $[\alpha]_D^{20} + 6.2^\circ$ (c=10.3), C₃₀H₅₀O Anal. Calcd.: C, 84.44; H, 11.81. Found: C, 84.12; H, 11.59. IR (Nujol) cm⁻¹: 3340 (hydroxyl), 1647, 860, 849 (trisubstituted ethylene)。

IIIを常法により BzCl-ピリジンでベンゾイル化後 EtOHから再結晶して無色針状晶を得た。m.p. 267~268°, $[\alpha]_D^{20} + 33.2^\circ$ (c=11.5), C₃₇H₅₄O₂ Anal. Calcd.: C, 83.72; H, 10.25. Found: C, 83.66; H, 10.12. IR (Nujol) cm⁻¹: 1642, 868, 849 (trisubstituted ethylene), 1718, 1608, 1590, 1318, 1271, 705 (benzoxyl)。

Taraxasteryl acetate 石油ベンジンで溶出を続けると germanicyl acetate (I)の量がへり、第2の結晶が流出し始め、後には後者のみとなる。これを石油ベンジンから再結晶して無色針状晶(II), m.p. 245°, $[\alpha]_D^{20} 99.4^\circ$ (c=10.2), C₃₂H₅₂O₂ Anal. Calcd.: C, 81.99; H, 11.18. Found: C, 82.35; H, 11.25. IR (KBr) cm⁻¹: 3058, 1643, 883 (vinylidene), 1727, 1241 (acetoxyl), Liebermann-Burchard 反応: 紅色, taraxasteryl acetateの標品と混融して融点の降下を認めず, IR スペクトルも一致した。

IIを5% NaOH-EtOH中1 hr. 還流, 溶媒を留去後残留物をエーテル抽出し EtOHから再結晶, 無色針状晶(IV)を得た。m.p. 217~218°, $[\alpha]_D^{20} + 73.2^\circ$ (c=9.8), C₃₀H₅₀O Anal. Calcd.: C, 84.44; H, 11.81. Found: C, 83.43; H, 11.65. IR (KBr) cm⁻¹: 3436 (hydroxyl), 1655, 880 (vinylidene)。

IVを常法により BzCl-ピリジンでベンゾイル化し, EtOHから再結晶して無色針状晶, m.p. 241~242°, C₃₇H₅₄O₂ Anal. Calcd.: C, 83.72; H, 10.25. Found: C, 83.72; H, 10.18。

β -Sitosterol 石油ベンジン-エーテル(1:1)混液中で溶出する結晶を EtOHから再結晶して無色鱗片状晶(V), m.p. 136~137°, $[\alpha]_D^{20} - 38.4^\circ$ (c=3.4), C₂₉H₅₀O Anal. Calcd.: C, 83.99; H, 12.15. Found: C, 83.53; H, 12.00. Liebermann-Burchard 反応: 緑色, IR (KBr) cm⁻¹: 3344 (hydroxyl), 1639, 839, 800 (trisubstituted ethylene), β -sitosterolの標品と混融して融点降下せず, IR スペクトルも一致した。

VをAc₂O-AcONaで常法によりアセチル化し, 石油ベンジンから再結晶して無色針状晶 m.p. 126°, C₃₁H₅₂O₂ Anal. Calcd.: C, 81.52; H, 11.48. Found: C, 81.35; H, 11.43。

VをBzCl-ピリジンで常法によりベンゾイル化し, EtOHから再結晶して無色針状晶, m.p. 145~146°, C₃₆H₅₄O₂ Anal. Calcd.: C, 83.34; H, 10.49. Found: C, 83.12; H, 10.28。

Germanicol および taraxasterol エーテルで展開すると2種のアルコール体の混合物2.3 g.が得られたので、一度これをアセチル化してアセテートに換え、アルミナクロマトグラフィーに付し、単離されたアセテートをそれぞれけん化して元のアルコール体にもどした。

一方は EtOHから再結晶して無色針状晶, m.p. 180~182°, $[\alpha]_D^{20} + 5.6^\circ$ (c=10.2), C₃₀H₅₀O Anal. Calcd.: C, 84.44; H, 11.81. Found: C, 84.27; H, 11.61, 混融および IR スペクトルの比較によって germanicol (III)と同定。

他方は EtOHから再結晶して無色針状晶, m.p. 214~215°, $[\alpha]_D^{20} + 64.8^\circ$ (c=3.9), C₃₀H₅₀O Anal. Calcd.: C, 84.44; H, 11.81. Found: C, 84.23; H, 11.82, 混融および IR スペクトルの比較の結果 taraxasterol (IV)と同定。

1-Hexacosanol さきに得られた MeOH エキスの石油ベンジン溶液からの析出物はアセトンから再結晶して無色粉末状晶, m.p. 79.5~80°, C₂₆H₅₄O Anal. Calcd.: C, 81.60; H, 14.22. Found: C, 81.53; H, 14.01, Liebermann-Burchard 反応: 陰性, IR (KBr) cm⁻¹: 3333 (hydroxyl), 730, 720 (n-paraffine)。

これを常法により Ac₂O-AcONaでアセチル化し, 石油ベンジンから再結晶して無色粉末状晶, m.p. 60.5~61.0°, IR (KBr) cm⁻¹: 1727, 1238 (acetoxyl), 729, 719 (n-paraffine), NMR (CCl₄ 溶液, 内部標準: TMS): triplet (3H, 9.10 τ , J=6 c.p.s., CH₃-CH₂-), triplet (2H, 6.04 τ , J=6 c.p.s., AcO-CH₂-CH₂-)。

終わりに germanicyl acetate の標品を恵与された Imperial College の D.H.R. Barton 教授, taraxasteryl acetate の標品を恵与された Eidg. Technische Hochschule の O. Jeger 教授に深謝する。また元素分析および IR スペクトル, NMR スペクトルの測定をして戴いた本学科中央分析室の方々に御礼申し上げる。

東北大学医学部薬学科

*3 融点は未補正。比旋光度は CHCl₃ 溶液として測定した。