

ハマクサギ(*Premna japonica* Miq.)の葉の成分 (その1) 石油エーテル可溶成分について

著者	中谷 宗弘, 長谷 綱男
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要. 数学・物理学・化学
巻	6
ページ	29-34
別言語のタイトル	CONSTITUENTS OF PREMNA JAPONICA MIQ. (Part 1) About Petroleum Ether Extract
URL	http://hdl.handle.net/10232/00001749

ハマクサギ (*Premna japonica* Miq.) の葉の成分 (その 1)

石油エーテル可溶成分について

中 谷 宗 弘・長 谷 綱 男

CONSTITUENTS OF *PREMNA JAPONICA* MIQ. (Part I)

About Petroleum Ether Extract

Munehiro NAKATANI and Tunao HASE

Department of Chemistry of Science, Kagoshima University,
Kamoike-cho, Kagoshima.

Abstract

The petroleum ether extract of *Premna japonica* Miq. was found to contain a series of homologs of saturated normal chain hydrocarbons, esters, alcohols and carboxylic acids, and β -sitosterol. The hydrocarbons contained a homologous series of *n*-heptacosane to *n*-pentatriacontane, the alcohols of *n*-docosanol to *n*-tetratriacontanol and the carboxylic acids, separated as methyl esters, of *n*-tetracosanoic acid to *n*-tetratriacontanoic acid. The esters were hydrolyzed to the carboxylic acids and the alcohols mentioned above.

1. 緒 言

くまつづら科のハマクサギの葉の成分についての報告はいくつかあり¹⁾, インド産ハマクサギ (*Premna tomentosa*) の葉の精油からは, *d*-, *dl*- limonene, β -caryophyllene および cadalene 等のテルペン類が単離, 同定されている^{1a)}。フィリッピン産のハマクサギ (*Premna odorata* Blanco) の葉については, palmitic acid, stearic acid, linolenic acid などの脂肪族カルボン酸および直鎖のアルコールである melissyl alcohol が報告されている^{1b)}。

我々は今回, 鹿児島に自生するハマクサギ (*Premna japonica* Miq.) の葉の成分について研究をおこなった。ここには石油エーテル可溶部について報告する。

2. 実験結果および考察

鹿児島県の桜島, 伊集院および鹿児島市内で採集したハマクサギの生葉 (23kg) を日陰で乾燥し, その乾燥葉 (4kg) を粉碎したのち石油エーテル 10l で 4 回, 合計 40l で冷時抽出する。抽出液を濃縮乾固すると 45g の粘着物質が得られた。このものは塩化鉄反応を示さず, Liebermann-Burchard 反応は陽性である。この石油エーテル可溶部 5g を活性炭処理したのち, シリカゲルのカラムクロマトグラフィーによって分離すると [I]~[V] の 5 つの区分に分けられる。

区 分	溶出溶媒	収量 (g)	単離成分
[I]	石油エーテル	1.2	炭化水素 (1)
[II]	10~20%ベンゼン —石油エーテル	0.68	エステル (2)
[III]	50%ベンゼン —石油エーテル	1.8	アルコール (3)
[IV]	ベンゼン	0.3	アルコール (4)
[V]	2~50%酢酸エチル —ベンゼン	0.53	カルボン酸 (5) (メチルエステルとして)

赤外吸収スペクトルの測定は島津自記赤外分光光度計 IR-27C 形を用い Nujol 法で測定した。核磁気共鳴スペクトルは日本電子 JNM-MH-60 III 形を用い、ガスクロマトグラフィーの測定は柳本ガスクロマトグラフ GCG-550-F を用い、充填剤は SE-30 で測定した。ガスクロマトグラフィーの分取には食品化学研究所の Varian 製を使用した。またマスペクトルの測定は食品化学研究所の納谷博士に依頼した。

2.1 炭化水素 [I] について

[I] はクロロホルムから結晶化をおこなうと 682 mg の融点 68°C の板状結晶 (1) を与える (乾燥葉からの収率; 0.15%)。化合物 (1) の IR スペクトルは, 725 および 720 cm^{-1} にジグザグメチレン鎖にもとづく吸収のみを示すことより (1) は飽和の鎖状炭化水素であることがわかる。また (1) のマスペクトルは m/e 492 に分子イオンピークを示した。(1) の薄層クロマトグラフィーは単一のスポットを与えるが, そのガスクロマトグラムは図 1 で 9 成分の混合物である。分取型ガスクロマトグラフを用い成分 3, 5 を単離し, マスペクトルを測定するとそれぞれ直鎖の飽和炭化水素のパターンを示し, 分子イオンピーク (M^+) m/e 408 と 436 を与える。以上の結果 3 は *n*-nonacosane, $\text{C}_{29}\text{H}_{60}$, 5 は *n*-hentriacontane, $\text{C}_{31}\text{H}_{64}$, となり標品と同定することにより確認された。そこで 1~7 は同族体であろうと推定されるが, 一方同族体ではマスペクトルの保持容量の対数と炭素数との間に直線関係があることが知られている。この関係を 1~7 についてグラフに書くときれいな直線関係が認められ (図 2), このことより (1) は *n*-heptacosane, $\text{C}_{27}\text{H}_{56}$, から *n*-pentatriacontane, $\text{C}_{35}\text{H}_{72}$, までの直鎖の飽和炭化水素の混合物ということになる。またこのことは (1) の混合

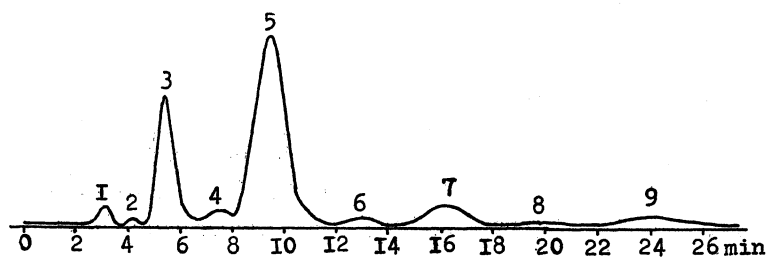


図 1 炭化水素 (1) のガスクロマトグラム
キャリアーガス; N_2 9 kg/cm^2 , 温度; 230°C

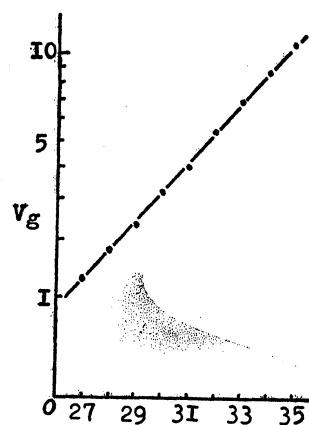


図 2 炭化水素 (1) の相対保持容量と炭素数との関係

物のマスペクトルにおいて m/e 492 ($C_{35}H_{72}$) に最も高いピークが存在することからも支持される。

2.2 エステル [II] について

[II] は不純物を含むので再びカラムクロマトグラフィーにより精製をおこなう。石油エーテル溶出部 (479 mg) を酢酸エチルで再結晶すると板状結晶 (2) が 352 mg 得られた (乾燥葉からの収率; 0.079%)。融点は 73°C 。(2) の IR スペクトルでは 1745 cm^{-1} にカルボニル基にもとづく吸収があり, 2,4-DNP との反応が陰性であることよりエステルだと考えられ, 他に 718 と 728 cm^{-1} に吸収があり鎖状のエステル化合物であることがわかる。エステル (2) をメタノール中で 10% 水酸化ナトリウム水溶液で加水分解すると, ほぼ等量のアルコール (2-a), 融点 $76.5\sim 77^{\circ}\text{C}$, とカルボン酸 (2-b), 融点 74°C を与える。また (2) の水素化リチウムアルミニウム還元物はアルコール (2-a) のみを与え, 同じくカルボン酸 (2-b) の還元生成物もアルコール (2-a) と同一である。これら化合物は混合物であり, 下に述べるアルコール (3) とカルボン酸 (5) とはほとんど同じ化合物を含むことがそのガスクロマトグラムより明らかとなった。

2.3 アルコール [III] について

[III] は再びカラムクロマトグラフィーをおこなうことにより精製すると, 酢酸エチルから粉末として 1.1 g のアルコール (3), 融点; 79.5°C , を与えた (乾燥葉からの収率; 0.25%)。IR スペクトルは 3250 , 718 および 708 cm^{-1} に吸収を有する。(3) のガスクロマトグラム (図 3) および保

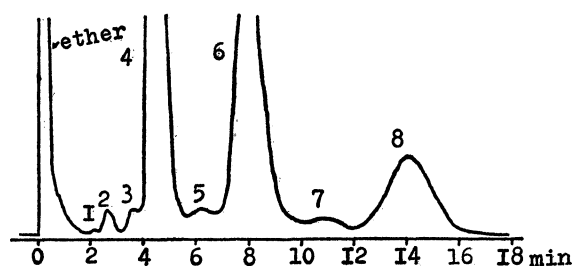


図 3 アルコール (3) のガスクロマトグラム
キャリアーガス; N_2 5.5 kg/cm^2 , 温度; 230°C

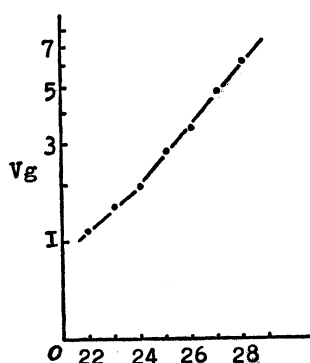


図 4 アルコール (3) の相対保持容量と炭素数との関係

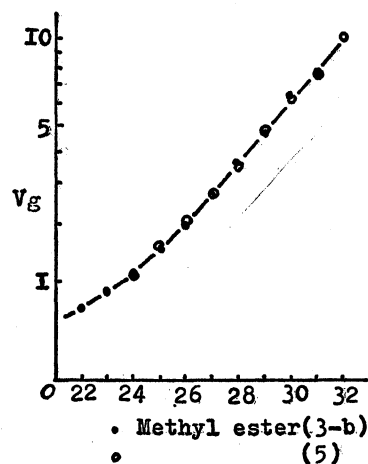


図 5 エステル (3-b) とエステル (5) との比較

持容量と炭素数との関係(図4)より8種の同族体の混合物だと推定された。そこで(3), 100 mg, を60% 硝酸で60°Cで酸化し, 得られたカルボン酸(3-a), 40 mg, をジアゾメタンでメチル化して45 mgのメチルエステル(3-b)を得た。エステル(3-b)のガスクロマトグラフィーを測定し, その保持容量と炭素数の関係を求め, 後述のカルボン酸メチルエステル(5)のそれとを比較すると(図5), アルコール(3)は*n*-docosanol, $C_{22}H_{45}OH$, から*n*-tetratriacontanol, $C_{34}H_{69}OH$, までの一連の同族体を含むことは明らかである。なおこれらアルコールは, マススペクトルにおいて分子イオンピーク(M^+)もその脱水ピーク($M-18^+$)も与えなかった。

2.4 [IV] から β -シトステロールの単離

ベンゼン溶出部[IV]を再びシリカゲルのカラムクロマトグラフィーをおこない, クロロホルムで溶出される部分をアセトンから再結晶して, 融点139.6°Cの針状結晶(4)を95 mg得た(乾燥葉からの収率; 0.021%); $[\alpha]_D^{20} -30^\circ$ ($C=0.5$, $CHCl_3$)。IRスペクトルは3450~3300 cm^{-1} に吸収があり, Liebermann-Burchard 反応陽性である。アルコール(4)のIRスペクトルおよびNMRスペクトルは β -sitosterolのそれとよく一致し, ピリジン-無水酢酸によるアセチル化物の融点(127°C), IRスペクトルおよびNMRスペクトルは β -sitosteryl acetateと一致した。

2.5 カルボン酸 [V] について

[V]は粘着性物質でLiebermann-Burchard 反応陰性で, IRスペクトルは3000 cm^{-1} 付近と1720 cm^{-1} にカルボキシル基にもとづく吸収がありカルボン酸を含むと思われるので, ジアゾメタンでメチル化をおこない, 反応物のカラムクロマトグラフィーより293 mgのメチルエステル(5)を得た(乾燥葉からの収率; 約0.065%)。メチルエステル(5)のIRスペクトルは1755 cm^{-1} にエステルカルボニルの吸収と730, 720 cm^{-1} に吸収をもつ。(5)はメタノールから微細針状晶を与えた。このもののガスクロマトグラムは図6(14成分を含むが12以上は省略した)で, 保持容量と炭素数の関係(図7)より, これらエステルも同族体であることがわかる。成分3, 4, 5, 6, 7, 8を分取しマススペクトルを測定した所, すべて飽和の直鎖カルボン酸のメチルエステルであることを示した(例として3のマススペクトル図8を挙げる)。

成分3, 4, 5, 6, 7, 8, 9のマススペクトル

- 3, Methyl *n*-tetracosanoate, $C_{23}H_{47}CO_2CH_3$; m/e 382 (M), 353 ($M-29$), 351 ($M-31$), 339 ($M-43$), 283, 227, 199, 143, 87, 74
- 4, Methyl *n*-pentacosanoate, $C_{24}H_{49}CO_2CH_3$; m/e 396 (M), 367 ($M-29$), 365 ($M-31$), 353 ($M-43$), 297, 241, 199, 143, 87, 74
- 5, Methyl *n*-hexacosanoate, $C_{25}H_{51}CO_2CH_3$; m/e 410 (M), 381 ($M-29$), 379 ($M-31$), 367 ($M-43$), 311, 255, 199, 143, 87, 74

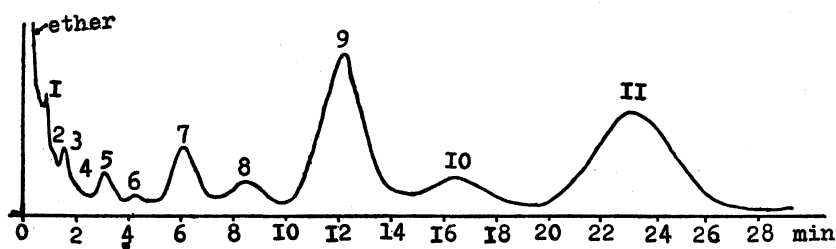


図6 エステル(5)のガスクロマトグラム
キャリアーガス; N_2 9kg/cm², 温度; 200°C

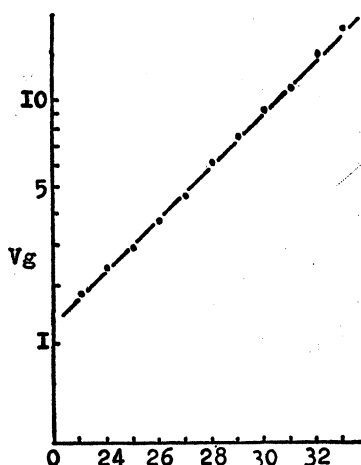


図 7 エステル (5) の相対保持容量と炭素数との関係

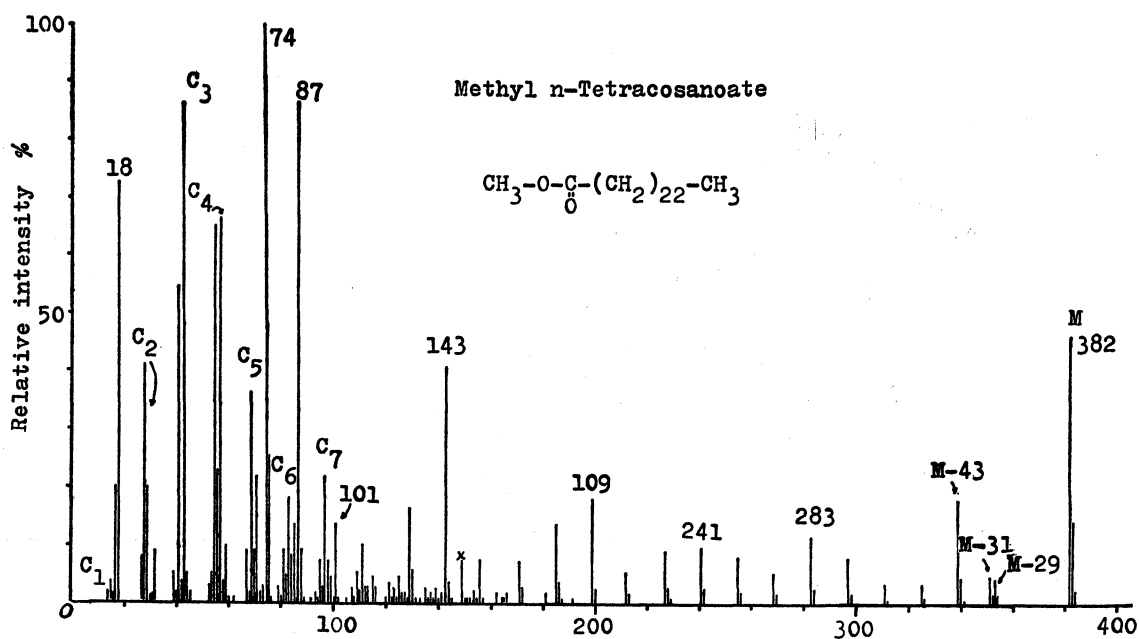


図 8 エステル 3 のマススペクトル

- 6, Methyl *n*-heptacosanoate, $C_{26}H_{53}CO_2CH_3$; m/e 424 (M), 395 (M-29), 393 (M-31), 381 (M-43), 325, 269, 199, 143, 87, 74
- 7, Methyl *n*-octacosanoate, $C_{27}H_{55}CO_2CH_3$; m/e 438 (M), 409 (M-29), 407 (M-31), 395 (M-43), 339, 283, 199, 143, 87, 74
- 8, Methyl *n*-nonacosanoate, $C_{28}H_{57}CO_2CH_3$; m/e 452 (M), 423 (M-29), 421 (M-31), 409 (M-43), 354, 297, 199, 143, 87, 74
- 9, Methyl *n*-triacontanoate, $C_{29}H_{59}CO_2CH_3$; m/e 466 (M), 437 (M-29), 423 (M-43), 367, 199, 143, 87, 74.

上述の化合物はすべて McLafferty 転位生成イオン m/e 74 がベースピークとなっている。

確認のためエステル (5) と標品の *n*-tetracosanoic acid のメチル化物とのガスクロマトグラムを比較した所, 3 は methyl *n*-tetracosanoate, $C_{23}H_{47}CO_2CH_3$, と完全に一致した。以上の結果, メチ

