

ニセアカシヤ(*Robinia pseudoacacia*)の根の成分について

著者	長谷 綱男, 中谷 宗弘
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要. 数学・物理学・化学
巻	5
ページ	55-58
別言語のタイトル	THE COMPONENTS OF THE ROOTS OF ROBINIA PSEUDOACASIA
URL	http://hdl.handle.net/10232/00006995

ニセアカシヤ (*Robinia pseudoacacia*) の根の成分について

長谷 綱 男・中 谷 宗 弘

THE COMPONENTS OF THE ROOTS OF *ROBINIA PSEUDOACACIA*

By

Tsunao HASE and Munehiro NAKATANI

(Received September 30, 1972)

ニセアカシヤの成分については過去において多くの報告¹⁾があり、著者の1人は先に心材および葉の成分について発表した。²⁾³⁾⁴⁾しかし現在迄その根の成分についての研究は見当らない上に、根に苦味があることが分かったので一連の研究のまとめとして根の成分について検討した。苦味成分については別に報告する予定であるが、ここには苦味成分以外のエーテル可溶性成分として、 β -シトステリルアセテート (1)、ルペノン (2)、ルペノール (3)、 β -シトステロール (4) が単離、同定されたので報告する。

鹿児島大学構内で得られたニセアカシヤの根を根皮および根の心の部分に分けてメタノールで冷浸した。得られた抽出液について両者を比較した所共に同じ成分を有することが分かったので、収率のよい根皮の抽出物について検討を行なった。メタノール抽出液は苦味をもち、Liebermann-Burchard 反応は陽性で塩化鉄 (III) の反応は示さない。濃縮後水を加えてエーテル連続抽出し、エーテル可溶部を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つの部分に分けられる。

[I] は油状で、赤外吸収スペクトルによって脂肪酸エステルである事が推定され、且加水分解によっても明かにされたが、なお混合物であり、精査していない。

[II] の部分は [I] と同じく油状で且エステルであるが、赤外吸収スペクトルは指紋領域にやや複雑な吸収があり、水酸基の吸収はない。アルカリによる加水分解はアルコール部分として β -シトステロールを与え、酸にあたる部分はほとんど得られない。[II] は β -シトステロールと低分子のカルボン酸のエステルであると考えられ、試みに β -シトステリルアセテートの標品を接種して、[II] より β -シトステリルアセテート (1) が単離された。

[III], [IV], [V] は結晶性でいずれも石油エーテルから再結晶してそれぞれ化合物 (2), (3), (4) を与える。(III) の部分は苦味を有する部分であり、(2) を単離した母液に苦味成分がのこる。苦味成分については別に検討中である。化合物 (2) $C_{30}H_{48}O$ は強い Liebermann-Burchard 反応を示す。赤外吸収スペクトルは水酸基の吸収を示さず、 1710 cm^{-1} にカルボニル、 $1640, 880\text{ cm}^{-1}$ に末端メチレンの存在を示す吸収を持つ。(2) のハウ素化水素ナトリウムによる還元は (3) を与える。

(3) $C_{30}H_{50}O$ は水酸基をもち (2) と同じく末端メチレンを有するものと推定され、クロム酸酸化で好収量で (2) に酸化される。したがって (2) はモノケトリテルペン、(3) はトリテルペンモノオールと考えられ、(2), (3) の融点および (3) のアセチル化物の融点ならびに末端メチレンの存在から (2) は Lupenone (20(29)-Lupen-3-one)⁵⁾ であり、(3) は Lupenol (20(29)-Lupen-3-ol)⁶⁾ であろうと推定された。

I. R. D. C カード⁷⁾ にあげられた Lupenone の赤外吸収スペクトル図と (2) のスペクトルを比較

した所完全に一致した。

(2) はベンゼン中で濃硫酸と処理すると融点 192°C の化合物 (2') を与えるが、(2') にはもはや (2) に存在していた末端メチレンの吸収はなく、(2') が 2 重結合の移動した化合物であることを示している。この事実は T. R. Ames⁸⁾ らによる Lupenone の実験結果とよく一致している。

(4) は Liebermann-Burchard 反応陽性で分析値、赤外吸収スペクトル、融点などから β -シトステロールと推定され標品と混融、赤外吸収スペクトルの比較により同定された。

エーテル連続抽出後の水溶液はその一部分を加水分解し、生成物をエーテル抽出することを試みたが、エーテル可溶部は痕跡程度の量であった。水溶液は長時間冷所に放置するとかなりの量のアスパラギンを析出する。

実験の部

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 形を用いた。特に記載のない限り固体は nujol 中で測定した。

1 根皮の抽出

鹿児島大学鴨池構内で採取したニセアカシヤの根皮 3.8 kg を 20 l 宛 2 回、合計 40 l のメタノールで冷時抽出する。メタノール抽出液は塩化鉄 (III) の反応を示さず、Liebermann-Burchard 反応は陽性であってやや苦い。抽出液は濃縮乾固してから少量の水を加え、エーテルで連続抽出する。エーテル抽出液は乾燥後エーテルを溜去する。残留物は 26.3 g である。

17.2 g をとり、600 g のシリカゲルを用いて n-ヘキサン-クロロホルム (1:1) を溶出溶媒としてクロマトグラフィーを行ない、おのおの 300 ml 宛を分取する。

各成分の分離は次の如くである。

区分	分取番号	収量 (g)	単離成分
[I]	F2~F3	0.42	
[II]	F4~F6	1.68	(1)
[III]	F8~F10	0.30	(2)
[IV]	F16~F18	0.48	(3)
[V]	F21~F25	0.77	(4)

n-ヘキサン-クロロホルム (1:1) で溶出後はクロロホルムで溶出しても結晶性の残留物を与えない。

上記の [III] に苦味成分が含まれている。

2 エーテル可溶部の各成分

2.1 [I] について

[I] は油状で、赤外吸収スペクトルは 3400 cm^{-1} に水酸基にもとづく吸収と 1740 cm^{-1} にエステルと思われる吸収があるが、吸収は幅広くエステルなどの混合物と思われるが精査していない。

2.2 [II] について

[II] は油状であり、赤外吸収スペクトルは水酸基の吸収をもたず、 1740 cm^{-1} にエステルと思われる吸収と、 $1000\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ にかけてやや複雑な吸収がある。Liebermann-Burchard 反応は示さ

ない。

2.2.1 [II] の加水分解

[II] を 1.16 g とり, 2^N の水酸化ナトリウム水溶液 50 ml と少量のメタノールを加えて 10 時間還流し, 冷後溶液をエーテルで抽出する。エーテル抽出液より 0.95 g のアルコール部分が得られる。水溶液は 2^N の塩酸で弱酸性としエーテル抽出する。酸性部として 0.18 g が得られる。

アルコール部分は Liebermann-Burchard 反応陽性で, 結晶性でありカラムクロマトグラフィー (シリカゲル-石油エーテル) によって不純物を除き, 石油エーテルから再結晶すると, 融点 139~140°C の結晶 0.40 g が得られる。このものの赤外吸収スペクトルは β -シトステロールと一致し, 又混融によっても同一物であることが示された。

ピリジン-無水酢酸によるアセチル化でモノアセチル化物が得られ, β -シトステリルアセテートと一致した。

2.2.2 [II] より β -シトステリルアセテート (1) の単離

2.2.1 の実験より [II] の主成分が β -シトステロールと低分子のカルボン酸のエステルであることが予想され, 更に [II] の赤外吸収スペクトルが β -シトステリルアセテートによく似た吸収 (CHCl_3 中) を示すことから, 試みに [II] の少量 (約 0.2 g) に β -シトステリルアセテートを接種し, 数週間放置すると, 0.03 g の β -シトステリルアセテートが得られた。

2.3 [III] について

[III] は苦味を有する部分であり, これを石油エーテルより再結晶すると針状晶 (2) 融点 168°C が 0.24 g 得られる。苦味は再結晶母液にのこる。この針状晶 (2) は Liebermann-Burchard 反応陽性で赤外吸収スペクトルは水酸基の吸収を示さず, 1710 cm^{-1} にカルボニルの吸収, 1640, 880 cm^{-1} に末端メチレンの吸収がある。

この化合物はあとでのべる (3) のクロム酸酸化生成物と一致した。(2) の赤外吸収スペクトルは I. R. D. C カード (南江堂) No. 4291, 20 (29)-Lupen-3-one の吸収スペクトルと完全に一致し, 且つ融点も文献所載⁵⁾ のものとよく一致している。

分析値	C 84.43 %	H 11.26 %
$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}$ としての計算値	84.84 %	11.39 %

2.3.1 (2) の水素化ホウ素ナトリウムによる還元

(2) を 50 mg とり, 4 ml のエタノール中で 50 mg の水素化ホウ素ナトリウムで還元後常法通り処理し, 生成物を石油エーテルより再結晶すれば, 42 mg の還元生成物融点 215°C が得られる。これはあとにのべる (3) と同一物である。

2.3.2 (2) の酸による異性化⁸⁾

(2) の 52 mg を 1 ml のベンゼンにとかし, 8.5 ml の酢酸と 1.5 ml の濃硫酸の混合物を加えて, 1 時間 50°C に加熱後 20°C で 15 日放置する。10% の炭酸ナトリウム水溶液で中和しエーテルで抽出する。32 mg の粗生成物を分離し, メタノールで再結晶して 17 mg の生成物 (2') 融点 191°C (文献値 192°C) が得られた。赤外吸収スペクトルは 1720 cm^{-1} のカルボニル吸収の他には末端メチレンの存在を示す吸収はない。

2.4 [IV] について

[IV] を石油エーテルで再結晶すると針状晶 (3) 融点 215°C が 0.20 g 得られる。Liebermann-

Burchard 反応陽性, 赤外吸収スペクトルは 3400 cm^{-1} に水酸基による吸収, $1640, 880\text{ cm}^{-1}$ に末端メチレンの吸収がみとめられる。

分析値	C 84.14 %	H 11.79 %
$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ としての計算値	84.44 %	11.81 %

(3) は 2・3・1 において得られた (2) の水素化ホウ素ナトリウム還元生成物と一致し, 又融点は文献値⁶⁾ (215°C) とよく一致している。

(3) は常法によりアセチル化され, アセチル化物融点 218°C を与える。

分析値	C 81.65 %	H 11.21 %
$\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$ としての計算値	81.99 %	11.18 %

2・4・1 (3) のクロム酸酸化

(3) の 50 mg を 1 ml のピリジンに溶かし, それに無水クロム酸-ピリジン混合物を加えて室温に一夜放置し, 水にそそぎエーテル抽出する。生成物はカラムクロマトグラフィーによって精製し, 石油エーテルより再結晶すると 15 mg の針状晶融点 164°C が得られ, これは (2) と一致した。

2・5 [V] について

[V] を石油エーテルから再結晶すると微針状晶 (4) 融点 $136\sim 138^{\circ}\text{C}$ が 0.42 g 得られた。(4) の赤外吸収スペクトルは β -シトステロールの標品のものと完全に一致した。又 (4) のアセチル化物も β -シトステリルアセテートの標品と一致した。

3 水溶部よりアスパラギンの単離

1 の実験でエーテル連続抽出後の水溶液は冷所に放置すると徐々に柱状の結晶が析出する。水から再結晶すると $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$ の組成をもつ結晶分解点 228°C が 5.0 g 得られる。

アスパラギンの標品と一致した。アスパラギンを分離した後の水溶液の少量をとり 2^N の塩酸と煮沸し, 冷後エーテル抽出してもエーテル可溶性のものは得られなかった。

文 献

- 多数の中の 2.3 のものをあげれば
 - S. Hattori; Acta phyto chim **2**, 99 (1925)
 - K. Freudenberg, L. Hartman Ann, **537**, 207 (1954)
- 久保田尚志・長谷綱男 日化誌 **87**, 1201 (1966)
- 同上 日化誌 **87**, 1206 (1966)
- 長谷綱男 日本化学会第 24 回年会 (1971) 講演
- I. M. Heilbron, T. Kennedy and F. S. Spring J. Chem. Soc., **1938**, 329
- J. Moffet and F. S. Spring J. Chem. Soc., **1934**, 1583
- 南江堂 I. R. D. C カード No. 4291
- T. R. Ames, T. G. Halsall and E. R. H. Jones J. Chem. Soc., **1951**, 450