コムギ胚芽油から新メチルステリン “グラミ ステリン” の単離

田村利武*・三浦昭彦*・松本太郎*

Isolation of a New Methylsterol, “Gramisterol” from Wheat-germ Oil

Toshitake TAMURA, Akihiko MIURA and Taro MATSUMOTO

Abstract

In the previous paper, the isolation of 24-methylene-cycloarthanol from wheat-germ oil had been reported.

In this paper, a new methylsterol named “gramisterol” having mp 169°C, $[\alpha]_{590} + 0.5^\circ$ and mp 152°C, $[\alpha]_{590} + 28.1^\circ$ of its acetate and formula $C_{29}H_{48}O$ was isolated by repeating chromatographic separation of the more soluble fraction of the sterols.

Gramisterol was precipitated with digitonin, reacted with the Liebermann-Burchard reagent very rapidly and developed blue color more deeply than Δ^7 -stenol (Fig. 1), and the spectrum of its color was characteristic (Fig. 2).

The difference between the molecular rotation of gramisteryl-acetate and that of free gramisterol was $+126^\circ$, and was obviously greater than the molecular rotation difference of any sterol series (in a narrow sense) excluding $\Delta^{5,7}$ -sterols.

Gramisterol showed no absorption maximum of UV spectrum (above 220 m μ), and the IR spectrum (Fig. 3) showed the presences of trisubstituted olefine (6.00 μ , 11.87 μ , 12.05 μ , 12.22 μ , 12.45 μ), vinylidene (3.253 μ , 6.09 μ , 11.29 μ) and *gem*-dimethyl (7.33 μ) groups.

NMR spectrum of this sterol (Fig. 4) had two signals at τ 9.46 and τ 9.17, which were corresponded to two methyl groups connected with C-13 and C-10 respectively, and any other methyl group connected with tertiary carbon atom was not present. The doublet signals at τ 8.97 and τ 9.08 ($J=6.6$ cps) (at 40 Mc, τ 8.95 and τ 9.12, $J=6.8$ cps) seemed to indicate one methyl group connected with C-4. The orientation of the methyl group was presumed as α - or equatorial configuration, because the signal of the methyl group connected with C-10 (no 1,3 diaxial) was appeared at normal position of τ 9.17. The doublet signals at τ 8.93 and τ 9.04 ($J=6.6$ cps) (at 40 Mc, τ 8.91 and τ 9.08, $J=6.8$ cps) would be derived from *gem*-dimethyl group connected with C-25, owing to vinylidene bond connected to the carbon atom.

From the above results, the structure of gramisterol was presumed as 4 α -methyl- $\Delta^{7,24(28)}$ -ergostadien-3 β -ol.

1 緒 言

コムギ胚芽油のステリン成分としては β -シトステリン¹⁾, γ -シトステリン¹⁾, ジヒドロ- β -シトステリン^{1),2)} のほかに, 比較的易溶性のものとして α_1 -シトステリン³⁾, α_2 -シトステリン³⁾, α_3 -シトステリン⁴⁾, α -トリチステリン⁵⁾ および β -トリチステリン⁵⁾ が知られている。

後者のうち α_3 -シトステリンは Δ^7 -スチグマステノールとされ⁶⁾, α_1 -シトステリンは $\Delta^{5,8(14)}$ -スチグマスタジエノールの側鎖異性体⁷⁾とされたが, これについてはその旋光性から否定され⁸⁾, その後シトロスタジエノール (4 α -メチル $\Delta^{7,24(28)}$ -スチグマスタジエノール) の異性体⁹⁾とされている。 α_2 -シトステリンはその性状のみしか明らかにされていない。

著者らは先にコムギ胚芽油からステリン成分としてジヒドロ- γ -シトステリンをフェルラ酸エステルとして単

* 日本大学理工学部 (東京都千代田区神田駿河台)
Faculty of Science and Engineering, Nihon University
(Surugadai, Tokyo)

離し、これを加水分解して、その存在を明らかにした¹⁰⁾。また 24-メチレンシクロアルタノールを単離し、 α -トリチステリンおよび β -トリチステリンがこのものの粗製物であろうと推定した¹¹⁾。

今回著者らはさらにコムギ胚芽油の不ケン化物成分について比較的易溶性のステリン成分を調べた。すなわちさきにクロマトグラフィーで 24-メチレンシクロアルタノールを単離した際の、その後に続いて流出するフラクションについて検討し、このフラクションを精製すると再結晶などで融点の変わらない純結晶が得られる。このものの性状は既往文献には見られず、ビニリデン基を持つメチル- Δ^7 -ステリンの新物質と考えられるので、著者らはこのものをかりに“グラミステリン gramisterol”と呼ぶこととする。グラミステリンは mp 169°C, $[\alpha]_{590} + 0.5^\circ$ (アセタートは mp 152°C, $[\alpha]_{590} + 28.1^\circ$) で、

図-1 グラミステリンの Liebermann-Burchard 呈色反応経時変化

図 2 Liebermann-Burchard 呈色反応物の可視部吸収スペクトル (25 min 後)

分析では $C_{29}H_{48}O$ (あるいは $C_{30}H_{50}O$) に一致し、ジギトニンとエタノール難溶性沈殿を生ずる。Liebermann-Burchard 反応は赤→紫→深青と呈色し、その経時変化¹²⁾は図-1に示すとおりで、 Δ^7 -ステリン系の変化に類似しているが、その極大呈色 (Color L/m mol) は 620 mμ で 3150 と異常に高い。なお呈色のスペクトルは 670 mμ に吸収極大を有し、460 mμ の吸収極大 (24-メチレンシクロアルタノールやラノステリンなどが示す) は見られない (図-2)。また紫外線吸収スペクトル (220 mμ 以上) は吸収極大を示さないが、赤外線吸収スペクトルは 3.253 μ (ν_{C-H} , LiF プリズム), 6.09 μ (ν_{C-C}) および 11.29 μ (δ_{C-H}) にビニリデン基の吸収, 6.00 μ (ν_{C-C}), 11.87, 12.05, 12.22 および 12.45 μ (以上 δ_{C-H}) に三置換オレフィンの吸収, 7.33 μ に gem-ジメチルの吸収を示している (図-3)。

これらのことからグラミステリンは側鎖にビニリデン基を持つ Δ^7 -スタジエ-3β-オールの基本構造が、さらに側鎖としては $\Delta^{24(28)}$, Δ^{25} あるいは Δ^{20} が考えられる。

骨格構造としては、グラミステリンの赤外線吸収スペクトルの 12.20 μ 付近の強い吸収が通常の Δ^7 -ステリン⁶⁾には認められないこと、および上述の Liebermann-Burchard 反応の極大呈色の強さから、狭義の Δ^7 -ステ

図-3 グラミステリンの赤外線吸収スペクトル (KBr)

リン骨格とは異なっているように考えられる。さらにアセタートの分子旋光ともの遊離のものの分子旋光の差, $d_{\text{acet}}[M]_D$ は $+126^\circ$ の値で+に非常に強く, 通常のステリンにはその類が見られない (d^{E} -ステリンで $-35 \pm 16^\circ$, d^{I} -ステリンで $-15 \pm 15^\circ$, $d^{\text{E}, \text{I}}$ -ステリンで $+120 \pm 43^\circ$, $d^{\text{E}, \text{I}}$ は紫外線吸収を示す^{9), 13)}). しかしメチルステリンではこのような大きな分子旋光の差や, 類似の Liebermann-Burchard 反応の呈色のスペクトルを示すものにシトロスタジエノール⁹⁾ ($d_{\text{acet}}[M]_D + 100$) やブチロスペルモール¹⁴⁾ (同 $+103$) があり, これらのものと性状を異にしているがグラミステリンもメチルステリンの構造が想像される。

図-4 グラミステリンの NMR スペクトル (60 Mc)

また, このものの NMR のスペクトルは 図-4 に示すとおりで, τ 9.46 (ppm) のシグナルは d^{I} -ステリン系の C-13 結合メチルの文献値¹⁵⁾に, τ 9.17 のシグナルは同様 C-10 結合メチルの文献値¹⁵⁾にそれぞれ一致しており, d^{I} -結合と C-10 結合メチル, C-13 結合メチルの存在が推定される。またこのメチル領域に現われる τ 8.93 と τ 9.04 (J: 6.6 cps) および τ 8.97 と τ 9.08 (J: 6.6 cps) のシグナルは, 40 Mc での NMR スペクトルでそれぞれ τ 8.91 と τ 9.08 (J: 6.8 cps) および τ 8.95 と τ 9.12 (J: 6.8 cps) に移動するが, 60 Mc の場合と等しい J 値を示すので, いずれも doublet をなしている。したがってこれらはメチル基の結合する炭素にプロトンを持つものによっている。以上のことからプロトンを持たない炭素に結合するメチル基は 2 個だけで, C-10 結合メチルと C-13 結合メチルがこれに当たり, C-4 結合ジメチル構造はあり得ないことになる。このことから赤外線吸収スペクトルが示す *gem*-ジメチル¹⁶⁾は C-25 結合のもののみが考えられ, それに相当する NMR シグナル (doublet) は飽和ステリン側鎖の *gem*-

ジメチルのシグナル¹⁷⁾に比べてやや低磁場に移動しているように見受けられる。これは近辺構造の差によるもので, 赤外線吸収スペクトルが示すビニリデン基が近くにあると考えるのが妥当で, $d^{24(28)}$ -結合が C-25 結合ジメチルのシグナルを τ 8.93 および τ 9.04 に移動させるのに適当な立体的位置である。このことはこのような側鎖構造を持つ 24-メチレンシクロアルタノールの C-25 結合ジメチルによると推測されるシグナルが τ 8.93 および τ 9.04 にあること¹¹⁾からも妥当である。つぎに τ 8.97 と τ 9.08 の doublet のシグナルは C-4 結合モノメチルによると推測される。

なお C-10 結合メチルのシグナルが上記のとおり通常の d^{I} -ステリンの C-10 結合メチルの文献値に一致することから, C-4 におけるメチル基は α -配位結合と推測される。これは C-6 結合置換基についての研究¹⁸⁾から考察すると, C-4 結合メチルの C-10 結合メチルに対する関係は C-6 結合メチルのそれに対する関係と同一で, C-4 結合メチルがもし β -配位であるならば C-10 結合メチルとは 1,3-diaxial の関係となり, C-10 結合メチルに影響を与えて, そのシグナルはより低磁場に移動していなければならないことになるが, α -配位ならば equatorial-axial の関係で, C-10 結合メチルのシグナルには影響を与えないと考えられる。

以上の考察からグラミステリンは 4 α -メチル $d^{7, 24(28)}$ -エルゴスタジエノールの構造として種々の性状を満足に解明できると考えられるが, さらに既知物質への誘導によって確認するよう準備中である。

2 実 験

本実験の融点は補正值で示し, 旋光度測定はクロロホルム溶液で室温に行ない, 核磁気共鳴吸収スペクトルは Varian NMR Spectrometer 60 Mc および 40 Mc を用い, クロロホルム溶液で測定し, 化学シフトは内部基準 T.M.S. side band 法で τ 値で示した。

2.1 グラミステリンの分離 コムギ胚芽油 (ケン化価 186.5 ヨウ素価 128.1) 16 kg から得られる不ケン化物 640 g の分別結晶を行ない, 結晶性物質 (主として狭義のステリン) をできるだけ除去して, 橙色粘性物質 $[\alpha]_{590} + 2.4^\circ$, 126 g を得る。これをアルミナを用いた液体クロマトグラフィーを行なうと炭化水素, カルボニル化合物, β -アミリン, 24-メチレンシクロアルタノ

ール, ステリン (主として 4^5 -ステリン) の順に溶出する。この 24-メチレンシクロアルタノールにつぐ流出フラクション (文献¹¹⁾の表-4: コムギ胚芽油不ケン化物易溶部の第3次クロマトグラフィの区分 C-2~C-6) を加水分解して遊離にもどす, このもの約 5g を 90% エチルアルコール 500 ml に溶解し, ジギトニン 6g を含む 90% エチルアルコール溶液 300 ml を加え, 一度加熱した後 1 夜室温に放置し, 析出する結晶を分取する。このジギトニドを熱メタノール 100 ml に溶解し, これに大量のエーテルを加えて, 析出するジギトニンをろ別する。ロ液のエーテル層は水洗, 乾燥, 蒸留し, ステリンを回収する。収量 1.7g, 淡黄色樹脂状。

つぎにこのものをベンゼン-イソプロピルエーテル (1:1) に溶解し, アルミナ (和光純薬工業 KK 製 200~300 メッシュ) 50g を充てんした吸着柱に吸着させ, 同一溶媒で展開する。さらに同一溶媒を加えて流出する溶液を一定量ずつ分取し, それぞれ溶媒を留去して試料を回収する。その結果は 表-1 に示すとおりである。

表-1 コムギ胚芽油易溶性ステリン部のクロマトグラフィ

区分	溶媒 (ml)	収量 (mg)	状 態	mp(°C)	L.B. color L/m mol (max. at 620 m μ)
CA-1	150	180	無色, 軟固状	—	—
-2	50	430	"	—	130
-3	50	260	無色, 結晶	117~121	1080
-4	50	180	"	148~152	2110
-5	50	90	"	149~151	2060
-6	50	40	"	135~137	1720
-7	50	40	"	134~136	—
-8	200	40	淡黄, 樹脂状	—	—

注) カラム: ϕ 1.5 cm $\times$ h 29 cm, 溶媒: ベンゼン-イソプロピルアルコール (1:1)

区分 CA-1 および -2 は Liebermann-Burchard 反応が橙赤色で, 赤外線吸収スペクトルなどから 24-メチレンシクロアルタノールが主成分であると認められる。

区分 CA-7 および -8 は Liebermann-Burchard 反応の経時変化から 4^7 -ステリン系と 4^5 -ステリン系の混合物を濃縮していると考えられる。

区分 CA-3~-6 は 4^7 -ステリン系の Liebermann-Burchard 反応の経時変化を示すので, これらの区分を合して, 再び同様にクロマトグラフィを行なうと, 主溶出区分として mp 157~160°C, Liebermann-Burchard 反応の経時呈色 color L/m mol max 2760 (620 m μ) の無色結晶 260 mg が得られる。このものをアセトン-メタノールから再結晶すると mp 168~169°C, $[\alpha]_{590} + 0.5^\circ$ を示す長片状晶が得られる。これはさらに溶媒を変えて再結晶しても融点などに変化はない。このものの Liebermann-Burchard 反応は赤→紫→深青と変色し, その経時変化は 図-1 に示すとおりであり, また Lieb-

ermann-Burchard 反応 25 min 後の可視部吸収スペクトルは 図-2 に示すとおり 吸収極大を 670 m μ に示す。さらに赤外線吸収スペクトルは 図-3 に, 核磁気共鳴スペクトルは 図-4 に示すとおりである。

分析値 C 84.06%, H 11.74%

$C_{29}H_{48}O$ としての計算値 C 84.40%, H 11.72%

$C_{30}H_{50}O$ としての計算値 C 84.44%, H 11.81%

このものを常法により無水酢酸でアセチル化し, エチルアルコールから再結晶すると mp 151~152°C, $[\alpha]_{590} + 28.1^\circ$ を示す板状晶が得られる。

分析値 C 81.74%, H 11.05%

$C_{31}H_{50}O_2$ としての計算値 C 81.88%, H 11.09%

$C_{32}H_{52}O_2$ としての計算値 C 81.99%, H 11.18%

3 総 括

1) コムギ胚芽油のステリン易溶部から新メチルステリンを単離し, グラミステリン gramisterol と名付けた。

2) グラミステリンは $C_{29}H_{48}O$, mp 169°C, $[\alpha]_{590} + 0.5^\circ$ アセタート mp 152°C, $[\alpha]_{590} + 28.1^\circ$ を示す。

3) グラミステリンはジギトニンと沈殿反応をなし, Liebermann-Burchard 反応は狭義の 4^7 -ステリンのそれに類似するが, その経時変化の色調はさらに強い。またアセタートの分子旋光と遊離グラミステリンの分子旋光の差は $+126^\circ$ と高い。

4) グラミステリンの紫外線吸収スペクトル (220 m μ 以上) に吸収極大がなく, 赤外線吸収スペクトルでは三置換二重結合およびビニリデン結合が認められる。

5) NMR スペクトル (60 Mc) で τ 9.46 に C-13 結合メチル, τ 9.17 に C-10 結合メチル, τ 8.97 および τ 9.08 (doublet: 40 Mc, で τ 8.95 および τ 9.12) に C-4 結合モノメチル, τ 8.93 および τ 9.04 (doublet: 40 Mc で τ 8.91 および τ 9.08) に $4^{24(28)}$ -ビニリデンの影響を受ける C-25 結合 gem-ジメチルのおおの存在が認められる。C-4 結合メチルは C-10 結合メチルのシグナルに影響を与えないので equatorial 配位と考えられる。

6) グラミステリンは以上のことから 4 α -メチル $4^{24(28)}$ -エルゴスタジエノールと推測される。

試料を恵与された日清製粉 KK, NMR 測定をしていただいた東京工業試験所に感謝する。この研究の費用の一部は文部省科学研究費により, 研究の一部は日本化学会年会 (昭和 37 年 4 月) で発表した。(昭和 37 年 6 月 6 日受理)

文 献

- 1) R.J. Anderson, R.L. Shriner, G.O. Burr, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 2987 (1926); 市場, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research* (Tokyo), **28**, 112 (1935)
- 2) R.J. Anderson, F.P. Nabenhauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 1717 (1924)
- 3) E.S. Wallis, E. Fernholz, *ibid.*, **58**, 2446 (1936)

- 4) S. Bernstein, E.S. Wallis, *ibid.*, **61**, 1903 (1939)
- 5) P. Karrer, H. Salomon, H. Fritzsche, *Helv. Chim. Acta*, **20**, 1422 (1937)
- 6) D.R. Idler, A.A. Kandutsch, C.A. Baumann, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4325 (1953)
- 7) S. Bernstein, E.S. Wallis, *ibid.*, **61**, 2308 (1939)
- 8) D.H.R. Barton, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 813; S. Bernstein, E.J. Wilson, E.S. Wallis, *J. Org. Chem.*, **7**, 103 (1942)
- 9) Y. Mazur, A. Weizmann, F. Sondheimer, *Bull. Res. Council. Israel*, **7 A**, 82 (1958); Y. Mazur, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6296 (1958)
- 10) 田村, 日比野, 横山, 松本, 日化, **80**, 215 (1959)
- 11) 田村, 竹島, 松本, 本誌, **11**, 212 (1962)
- 12) D.R. Idler, C.A. Baumann, *J. Biol. Chem.*, **203**, 389 (1953)
- 13) D.H.R. Barton, *J. Chem. Soc.*, **1946**, 512; L.F. Fieser, M. Fieser "Natural Products related to Phenanthrene" p. 208 (1949), Reinhold Pub. Co.
- 14) I. Heilbron, E.R.H. Jones, R.A. Robins, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 444
- 15) R.F. Zürcher, *Helv. Chim. Acta*, **44**, 1380 (1961); J.N. Shoolery, M.T. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5121 (1958)
- 16) R.N. Jones, A.R.H. Cole, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5648 (1952); D.H.R. Barton, J.E. Page, E.W. Warnehoff, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2715
- 17) G. Slomp, F.A. MacKellar, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 204 (1962)
- 18) G. Slomp, B.R. McGarvey, *ibid.*, **81**, 2200 (1959)

シ ョ 糖モノステアリン酸エステル-陽イオン 界面活性剤 2 成分系の性能

矢 野 弥*・伊 沢 康 司*・安 藤 公 二*・木村和二郎*

Surface Activity of Sucrose Monostearate-Anionics Binary Systems

Wataru YANO, Yasuji IZAWA, Koji ANDO and Wasaburō KIMURA

Abstract

The surface tension, interfacial tension, wetting power, and foaming properties of the mixtures of sucrose monostearate and anionics (sodium oleyl-N-methyltaurate, sodium dodecylbenzenesulfonate and sodium dioctylsulfosuccinate) have been investigated.

The CMC values of mixtures were between those of the component surfactants. The surface tension and interfacial tension of the mixtures of sucrose monostearate and oleyl-N-methyltaurate were a little higher than those of the component surfactants at the concentrations above the CMC respectively. The surface tension and interfacial tension of the mixtures of sucrose monostearate and dodecylbenzenesulfonate or dioctylsulfosuccinate were nearly between those of the component surfactants respectively.

The wetting power of sucrose monostearate has been increased by the addition of these anionics.

The foaming power and foam stability of sucrose monostearate have been remarkably increased by the addition of oleyl-N-methyltaurate, but decreased by the addition of dodecylbenzenesulfonate or dioctylsulfosuccinate.

1 緒 言

シ ョ 糖脂肪酸エステルは無毒, 無味, 無臭, 無刺激性により食品, 化粧品⁽¹⁾として将来性のある非イオン界面活性剤^{(2)~(4)}, ビタミン A, D の水溶化剤⁽⁵⁾, 果実, 野菜, 食器, 容器などの洗浄剤^{(6),(7)}などにも応用されている。また廃水処理プラントで容易に分解

される性質も注目されている。

シ ョ 糖脂肪酸エステルの特質は乳化性がすぐれていることで, 浸透性, 起ほう性は低い^{(8)~(10)}。Osipow⁽¹⁰⁾によればシ ョ 糖モノラウリン酸エステルにラウリル硫酸ナトリウム, PEG 400 モノラウリン酸エステル, ラウリン酸ジエタノールアミドを少量配合した場合, 前 2 者の配合により CMC は低下するが, ラウリン酸ジエタノールアミドの配合により高くなる。

著者らはシ ョ 糖モノステアリン酸エステルにドデシル

* 名古屋大学工学部応用化学教室 (名古屋市千種区不老町)
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University