総 説

第 20 回日本油化学協会賞・進歩賞

植物油脂のステロール及びトリテル
ペンアルコール成分に関する研究

秋 久 俊 博*

日本大学理工学部工業化学科 (東京都千代田区神田駿河台 1-8)

Studies on the Sterols and Triterpene Alcohols of
Vegetable Oils

Toshihiro AKIHISA*

Department of Industrial Chemistry, College of Science & Technology,
Nihon University (1-8, Kanda Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo)

Studies on the constituents of sterols, 4 α -methylsterols, and triterpene alcohols in a number of vegetable oils have led to the identification and characterization of one twenty-eight compounds in all (fifty-six of sterols, thirty-one of 4 α -methylsterols, and forty-one of triterpene alcohols) which included a number of compounds detected for the first time in higher plants, in addition to twenty-eight new or newly found natural products. The occurrence and distribution of these compounds in vegetable oils were extensively investigated. In addition to these, the characterization of sterols and triterpene alcohols has been studied with the aid of gas chromatography, especially on glass capillary columns, and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. The determination of the stereochemistry at C-24 of a large number of 24-alkylated sterols, 4 α -methylsterols, and tetracyclic triterpene alcohols was performed with high-resolution ^1H -NMR and ^{13}C -NMR spectroscopy.

はじめに

油脂の不けん化物は主成分としてステロールやトリテルペンアルコールを含み、これらの成分の分布や組成は油脂の種類に依存する。植物油脂には極めて多種類のステロールやトリテルペンアルコールが存在し、これらの組成は通常かなり複雑である。これらの成分に関し、すでに多数の植物油脂について研究されているが、分布や組成について充分な解明が成されているとは言いがたい。したがって、ここでは主要な植物油脂をはじめ、多くの種子油や茎、葉部等の抽出油 (以下これらを含め植物油脂と称する) についてステロール及びトリテルペンアルコール成分、及びこれまでほとんど研究の行われていない 4 α -メチルステロール成分に関し詳細な研究を行い、さらにこれらの化合物のキャラクタリゼーションについても検討を行った。なお、種子植物におけるステロール成分^{1),2)}, 4 α -メチルステロール成分^{3),4)}及びトリ

テルペンアルコール成分^{3),4)}の分布や組成については既出の総説等も参照されたい。

1 植物油脂のステロール及びトリテル
ペンアルコール成分

本研究では表-1~表-3 に示した化合物を検出し、同定あるいは構造決定を行った⁵⁾⁻⁵⁹⁾。表中*印を付した化合物はここで構造を明らかにした新化合物あるいは新天然化合物である。また表には高等植物 (種子植物などの維管束植物) に初めて発見された化合物も多数含まれる。なおそれぞれの化合物のガスクロマトグラフィー (GLC)^{60),61)} による相対保持時間 (RRT) も付記した。

1.1 植物油脂のステロール成分

表-1 には植物油脂に検出したステロールを示した。大部分の植物油脂は 24-メチルコレステロール (2g), 24-エチルコレステロール (2o) や 24-エチル-22-デヒドロコレステロール (2p) などの 24-アルキル- Δ^5 -ステロールを主ステロール成分とし、コレステロール (2a),

* 旧姓伊藤, ne ITOH

表-1 植物油脂のステロール成分^{a)}

構 造	GLC RRT ^{b)}	立体配置	ス テ ロ ー ル 名 ^{c)}	分 布
1 a	1.02	—	Cholesterol	<i>Solanaceae</i> ⁵⁾ Rapeseed oil ⁶⁾
1 g	1.33	24 ξ	24-Methylcholesterol	<i>Solanaceae</i> ⁵⁾ Rapeseed oil ⁶⁾ , <i>Tamaricaceae</i> ⁷⁾
1 o	1.65	24 ξ	24-Ethylcholesterol	<i>Solanaceae</i> ⁵⁾ Rapeseed oil ⁶⁾ , <i>Tamaricaceae</i> ⁷⁾
1 p	1.45	24 ξ	24-Ethyl-22-dehydrocholesterol	Tomato ⁵⁾ , <i>Tamaricaceae</i> ⁷⁾ , <i>Cucurbitaceae</i> ⁸⁾
2 a	1.00	—	Cholesterol (cholest-5-enol)	<i>Solanaceae</i> ⁵⁾ , <i>Liliaceae</i> ⁹⁾ , Widespread ^{10)~12)}
2 b	0.93	—	22-Dehydrocholesterol	Rapeseed oil ¹³⁾
2 c	1.21	—	24-Dehydrocholesterol (desmosterol)	<i>Cucurbitaceae</i> ⁸⁾
2 g	1.31	24 α	Campesterol	Sunflower oil ¹⁴⁾ , Widespread (24 ξ) ^{10)~12)}
	1.31	24 β	22-Dihydrobrassicasterol	Sunflower oil ¹⁴⁾
2 h	1.14	24 α	22-Dehydrocampesterol	<i>Cruciferae</i> ^{15)~17)}
	1.14	24 β	Brassicasterol	<i>Cruciferae</i> ^{15)~17)} , Widespread (24 ξ) ^{10)~12)}
2 i	1.35	23 E	24-Methyl-23-dehydrocholesterol	Corn germ oil ¹⁸⁾
2 k	1.35	—	24-Methylencholesterol	<i>Solanaceae</i> ⁵⁾ , Rapeseed oil ⁶⁾ , <i>Cucurbitaceae</i> ⁸⁾
2 l	1.63	—	24-Methyl-24(25)-dehydrocholesterol	<i>Solanaceae</i> ⁵⁾
2 m	1.32	24 β	Codisterol	Banana peel ¹⁹⁾
2 o	1.63	24 α	Sitosterol	<i>Cucurbitaceae</i> ⁸⁾ , ²⁰⁾ Olive oil ²¹⁾ , Widespread (24 ξ) ^{10)~12)}
	1.63	24 β	Clionasterol	<i>Cucurbitaceae</i> ⁸⁾ , ²⁰⁾
2 p	1.43	24 α	Stigmasterol	<i>Cucurbitaceae</i> ⁸⁾ , Sunflower oil ¹⁴⁾ , Widespread (24 ξ) ^{10)~12)}
	1.44	24 β	Poriferasterol	Cucumber seed oil ⁹⁾
2 q	1.62	23 E	24-Ethyl-23-dehydrocholesterol*	Olive oil ²¹⁾
2 r	1.81	24 Z	Isofucosterol	<i>Solanaceae</i> ⁵⁾ , Ginseng seed oil ²²⁾ , Widespread ^{10)~12)}
2 s	1.72	24 E	Fucosterol	Olive oil ²¹⁾ , <i>Solanaceae</i> ⁵⁾ , Ricebran oil ²³⁾
2 t	1.95	—	24-Ethyl-24(25)-dehydrocholesterol	<i>Solanaceae</i> ⁵⁾ , Olive oil ²¹⁾
2 u	1.64	24 β	Clerosterol	<i>Cucurbitaceae</i> ⁸⁾ , Rapeseed oil (24 ξ) ¹³⁾
2 v	1.52	24 β	22-Dehydroclerosterol	<i>Cucurbitaceae</i> ⁸⁾
2 z	1.68	—	24-Methylene-25-methylcholesterol	<i>Cruciferae</i> ²⁴⁾ , Sunflower oil ²⁴⁾
3 a	1.18	—	Lathosterol (cholest-7-enol)	<i>Liliaceae</i> ⁹⁾
3 g	1.55	24 α	Epifungisterol	<i>Cucurbitaceae</i> ⁸⁾ , Sunflower ²⁵⁾ oil ¹⁴⁾ , <i>Theaceae</i> ²⁶⁾ (24 ξ) ²⁵⁾
	1.55	24 β	Fungisterol	<i>Cucurbitaceae</i> ⁸⁾
3 h	1.36	24 α	Stellasterol	<i>Cucurbitaceae</i> ⁸⁾ , ²⁶⁾
	1.36	24 β	Epistellasterol	<i>Cucurbitaceae</i> ⁸⁾
3 k	1.61	—	24-Methylenelathosterol (episterol)	<i>Cucurbitaceae</i> ⁸⁾ , Sunflower oil ¹⁴⁾
3 o	1.94	24 α	22-Dihydrospinasterol	<i>Cucurbitaceae</i> ⁸⁾ , ²⁷⁾ , Sunflower ²⁸⁾ oil ¹⁴⁾ , <i>Theaceae</i> ²⁶⁾ (24 ξ) ²⁵⁾ , Widespread (24 ξ) ^{10)~12)}
	1.93	24 β	22-Dihydrochondrillasterol	<i>Cucurbitaceae</i> ⁸⁾ , ²⁰⁾ , ²⁷⁾
3 p	1.70	24 α	Spinasterol	<i>Cucurbitaceae</i> ⁸⁾ , ²⁰⁾ , ²⁷⁾ ~ ²⁹⁾ Spinach ³⁰⁾ seed oil ²⁸⁾ , <i>Theaceae</i> ²⁶⁾ (24 ξ) ²⁵⁾
	1.71	24 β	Chondrillasterol	<i>Cucurbitaceae</i> ⁸⁾ , ²⁰⁾ , ²⁷⁾ ~ ²⁹⁾
3 r	2.15	24 Z	Avenasterol	Widespread ³¹⁾ , ¹⁰⁾ ~ ¹²⁾ , ¹⁵⁾
3 s	2.04	24 E	Isoavenasterol	<i>Cucurbitaceae</i> ⁸⁾ , ³⁰⁾
3 t	2.31	—	Peposterol	<i>Cucurbitaceae</i> ⁸⁾ , ²⁷⁾ , ³⁰⁾
3 u	1.95	24 β	24 β -Ethyl-25-dehydrolathosterol	<i>Cucurbitaceae</i> ⁸⁾ , ²⁸⁾
3 v	1.80	24 β	24 β -Ethyl-22,25-bisdehydrolathosterol	<i>Cucurbitaceae</i> ⁸⁾ , ²⁸⁾
3 w	2.02	—	24,24-Dimethylathosterol*	<i>Gynostemma pentaphyllum</i> ³¹⁾
3 x	1.66	—	24,24-Dimethyl-22-dehydrolathosterol*	<i>G. pentaphyllum</i> ³¹⁾
3 y	2.00	—	24,24-Dimethyl-25-dehydrolathosterol*	<i>G. pentaphyllum</i> ³¹⁾
3 z	1.98	—	24-Methylene-25-methylathosterol*	<i>Sicyos angulatus</i> ³²⁾
4 o	—	24 ξ	24-Ethylcholest-7-enone	Tea seed oil ³³⁾
4 p	—	24 ξ	24-Ethylcholesta-7,22-dienone	Tea seed oil ³³⁾
5 p	1.54	24 α	24 α -Ethylcholesta-8,22-dienol	<i>Cucurbitaceae</i> ⁸⁾
	1.54	24 β	24 β -Ethylcholesta-8,22-dienol	<i>Cucurbitaceae</i> ⁸⁾
5 u	1.74	24 β	24 β -Ethylcholesta-8,25-dienol*	<i>Cucurbitaceae</i> ⁸⁾
5 v	1.63	24 β	24 β -Ethylcholesta-8,22,25-trienol*	<i>Cucurbitaceae</i> ⁸⁾
6 p	1.49	24 α	24 α -Ethylcholesta-8(14), 22-dienol	Cucumber ³⁰⁾
7 a	1.20	—	Pollinastanol	<i>Cordyline indivisa</i> ³⁴⁾
7 k	1.62	—	24-Methylenepollinastanol	Banana peel ¹⁹⁾
7 m	1.57	24 β	24 β -Methyl-25-dehydropollinastanol*	Banana peel ¹⁹⁾
8 o	1.82	24 α	14 α -Methyl-24 α -ethylcholest-9(11)-enol*	Cucumber ³⁵⁾

a) 本研究で検出された化合物。*印を付した化合物は新化合物あるいは新天然化合物である。

b) OV-17 ガラスキャピラリーカラム (260°C), 3-オキソ化合物以外はアセチル化物の値である。コレステリルアセートを RRT=1.00 とした [参考文献 60), 61)]。

c) 41 と 42 を除くすべてのアルコールの C-3 位ヒドロキシル基は β -配位である。 Δ^8 -結合を有する化合物以外は 5 α -体である。 Δ^{22} -化合物の C-22 位はすべて *trans* (E) 配置である。

ステロール, 4 α -メチルステロール及び四環性トリテルペンアルコールの骨格構造

側鎖構造 (R)

五環性トリテルペンアルコールの構造

- 23 R=Me
24 R=CH₂OH

- 25 R₁=β-OH, α-H; R₂=H₂; R₃=Me
26 R₁=R₂=β-OH, α-H; R₃=Me
27 R₁=O; R₂=β-OH, α-H; R₃=Me
28 R₁=β-OH, α-H; R₂=H₂; R₃=CH₂OH

- 29 Δ⁷
30 Δ⁸

- 31 R=Me
32 R=CH₂OH

- 33 Δ²⁰⁽³⁰⁾
34 Δ²⁰

35

36

37

38

39

40

- 41 R=OH
42 R=OBz

24-メチル-22-デヒドロコlesteroール (2h) やイソフコsteroール (2r), さらに Δ^7 -steroールである24-エチルラトsteroール (3o) やアベナsteroール (3r) なども微量あるいは少量含んでいる^{10)~12)}。24-アルキルsteroールの C-24 位立体配置はすべてについて検討されてはいないが、大部分の植物油脂の 2g は C-24 位エピマー混合物であり、一方 2o と 2p は 24 α -エピマーのみとみなされる^{1), 14), 21)}。数種のなす科植物油⁶⁾やとうだいぐさ科のあかめがしわ油¹¹⁾などは 2r, 24-メチレンコlesteroール (2k) や 24-メチル-24 (25)-デヒドロコlesteroール (2t) など C-24 位二重結合を持つ Δ^5 -化合物を主steroール成分としており特徴的である。一方、 Δ^7 -steroールを主steroール成分とする植物油脂もありつばき科植物油, シア脂, ほうれんそう種子油など^{1), 25)}は 3o や 24-エチル-22-デヒドロラトsteroール (3p) を主成分とする。またうり科植物油^{8), 20), 26)~30)}は 3o や 3p とともに 24 β -エチル-25-デヒドロラトsteroール (24 β -3u) や 24 β -エチル-22, 25-ビスデヒドロラトsteroール (24 β -3v) などを主成分としている。

うり科植物油のsteroールについての詳細な研究を行い、これまで高等植物に存在の知られていない Δ^8 -steroールを検出した⁸⁾。steroール C-24 位の立体化学的研究^{8), 20), 26)~30)}では、24-エチル- Δ^{25} (2u, 3u, 5u) 及び 24-エチル- $\Delta^{22, 25}$ (2v, 3v, 5v) 側鎖を持つsteroールはすべて 24 β -エピマーであることが明らかになった。一方、 Δ^{25} 結合を持たないsteroール、すなわち 24-メチル (2g, 3g), 24-メチル- Δ^{22} (3h), 24-エチル (2o, 3o) 及び 24-エチル- Δ^{22} (2p, 3p, 5p) 側鎖を持つsteroールは 24 α -エピマーとともに 24 β -エピマーが存在することを明らかにした。 Δ^{25} -結合を持たない 24 β -エチルsteroールの存在が高等植物に確認されたのは、これらうり科植物油が最初の例である。きゅうり抽出油からはさらに $\Delta^{8(14)}$ -steroール 24 α -6p³⁰⁾や 14 α -メチル基を有する新steroール 24 α -8o³⁵⁾を検出した。またあまちゃずるからは 24, 24-ジメチル基を持つ3種の新steroール 3w, 3x, 3y を単離し³¹⁾、あれちうりからは 24-メチレン-25-メチル側鎖を持つ Δ^7 -steroール 3z を単離した³²⁾。これらは側鎖に四置換炭素を持ち、このようなsteroールを高等植物に検出したのは本研究が最初の例である。

あぶらな科 *Brassica* 属より得られるなたね油のsteroールは相当量の“ブラシカsteroール” (2h) を含む特徴的である^{1), 10)}。このsteroールの立体化学的検討を行い、これがこれまで考えられていたような 24 β 体のみではなく、24 α 体とのエピマー混合物であることを示した^{15), 16)}。多数の *Brassica* 及び *Raphanus* 属種子油の“ブラシカsteroール”についてさらに検討し、こ

れがいずれも C-24 位エピマー混合物 (24 α 体: 10~40%) であることを明らかにした¹⁷⁾。なたね油には 3z の Δ^6 -異性体である 2z も存在する²⁴⁾。

とうもろこしはい芽油やオリブ油には 24-アルキル- Δ^{28} -steroールが存在する。前者には 24-メチル-23-デヒドロコlesteroール (2i)¹⁸⁾ を、後者にはその 24-エチル同族体 (2q)²¹⁾ を検出した。2i 及び 2q をはじめ、これまで植物油脂に検出された 24-アルキル- Δ^{28} 化合物はすべて 23 *E* 配置⁴⁸⁾を持つことが確かめられた。一方、これまで高等植物に知られている 24-エチリデンsteroールは 24 *Z* 体 (2r, 3r など) のみであったが、24 *E* 異性体 (2s, 3s など) も存在することをあきらかにした^{8), 21), 28), 30)}。また 14 α -メチル-9 β , 19-シクロsteroールであるポリナスタノール (7a) をせんねんぼらん (ゆり科) に検出し³⁴⁾、さらに最近 7h や新steroール 24 β -7m などバナナ果皮より単離した¹⁹⁾。なお、steroール成分による種子植物の分類については既出の総説¹⁾ を参照されたい。steroール成分に関しては以上のほかにいくつかの植物油脂^{62)~64)}、酵母⁶⁵⁾、吸虫類⁶⁶⁾及び海綿動物^{67)~69)}についても研究を行った。

1.2 植物油脂の 4 α -メチルsteroール成分

植物油脂に検出した 4 α -メチルsteroールを表-2 に示した。これらのうち、グラミsteroール (9k)³⁸⁾、シトロスタジエノール (9r)³⁹⁾、シクロオイカレノール (12k)⁴⁰⁾ 及び オブツシホリオール (14k) など $\Delta^{24(28)}$ 結合を持つ化合物が大部分の植物油脂に主 4 α -メチルsteroール成分として含まれる^{12), 25), 40), 41)}。一方うり科植物油には 24 β -エチル-25-デヒドロロフェノール (24 β -9u) や新化合物 24 β -エチル-31-ノルラノスタ-8, 25-ジエノール (24 β -14u) が主成分として存在する⁴⁸⁾。また、24 β -メチル- Δ^{25} 側鎖を持つ 31-ノルシクロラウデノール (24 β -12m) や 31-ノルシクロラウデノン (24 β -13m) がバナナ果皮に存在する¹⁹⁾。ゆり科⁹⁾やなす科³⁰⁾植物油の 4 α -メチルsteroール成分はロフェノール (9a) など C₆ 側鎖を有する化合物が主成分で特徴的である。なす科植物油はさらに $\Delta^9(11)$ 化合物 (15a, 15g), 24 *E*-エチリデン側鎖を持つ 9s, 24-アルキル- $\Delta^{24(25)}$ 側鎖を持つ 9i, 9t, 14i や³⁹⁾ 4 α -メチルコレスト-8 (14)-エノール (11a)⁴⁴⁾などの存在のまれな 4 α -メチルsteroールを含む。とうもろこしはい芽油¹⁸⁾やオリブ油²¹⁾には 9i, 9q, 12i などの 24-アルキル-*E*- Δ^{28} 化合物が存在する。

1.3 植物油脂のトリテルペンアルコール成分

植物油脂に検出したトリテルペンアルコールを表-3 に示した。大部分の植物油脂はトリテルペンアルコール成分としてシクロアルタノール (16c) や 24-メチレンシクロアルタノール (16k) などのシクロアルタン系化合物と、 α -アミリン (23), β -アミリン (25) やルベオ

表-2 種子植物の 4 α -メチルステロール成分^{a)}

構 造	GLC RRT ^{b)}	立体配置	4 α -メチルステロール名 ^{c)}	分 布
9 a	1.33	—	Lophenol	<i>Liliaceae</i> ⁹⁾ , <i>Avocado</i> ^{36), 37)} , <i>Solanaceae</i> ³⁸⁾
9 g	1.73	24 ξ	24-Methyllophenol	<i>Cruciferae</i> ⁹⁾ , <i>Avocado</i> ³⁶⁾ , <i>Solanaceae</i> ³⁸⁾
9 i	1.79	23 <i>E</i>	24-Methyl-23-dehydrolophenol*	Corn germ oil ¹⁸⁾ , Olive oil ²¹⁾
9 k	1.79	—	Gramisterol	Wheat germ oil ³⁹⁾ , Widespread ^{12), 25), 40), 41)}
9 l	2.17	—	24-Methyl-24(25)-dehydrolophenol*	<i>Solanaceae</i> ³⁸⁾
9 o	2.16	24 α	24 α -Ethyllophenol	<i>Solanaceae</i> ^{38), 42)} , <i>Avocado</i> (24 ξ) ³⁷⁾
9 q	2.16	23 <i>E</i>	24-Ethyl-23-dehydrolophenol*	Olive oil ²¹⁾
9 r	2.41	24 <i>Z</i>	Citrostadienol	Wheat germ oil ³⁹⁾ , Widespread ^{12), 25), 40), 41)}
9 s	2.29	24 <i>E</i>	Isocitrostadienol*	Olive oil ²¹⁾ , Ricebran oil ²³⁾ , <i>Solanaceae</i> ³⁸⁾
9 t	2.60	—	24-Ethyl-24(25)-dehydrolophenol*	Olive oil ²¹⁾ , <i>Solanaceae</i> ³⁸⁾
9 u	2.20	24 β	24 β -Ethyl-23-dehydrolophenol	<i>Cucurbitaceae</i> ⁴³⁾
10 a	1.18	—	4 α -Methylcholest-8-enol	<i>Solanaceae</i> ³⁸⁾
11 a	1.14	—	4 α -Methylcholest-8(14)-enol	<i>Solanaceae</i> ⁴⁴⁾
12 a	1.31	—	31-Norcycoloartenol	<i>Solanaceae</i> ³⁸⁾
12 c	1.58	—	31-Norcycoloartenol	Rapeseed oil ⁹⁾ , <i>Liliaceae</i> ⁹⁾ , <i>Solanaceae</i> ³⁸⁾
12 g	1.71	24 ξ	24(28)-Dihydrocycloeucalenol	Rapeseed oil ⁹⁾
12 i	1.77	23 <i>E</i>	24-Methyl-23-dehydro-31-norcycoloartenol*	Olive oil ²¹⁾
12 k	1.77	—	Cycloeucalenol	Ricebran oil ⁴⁵⁾ , Widespread ^{12), 25), 40), 41)}
12 l	2.14	—	24-Methyl-31-norcycoloartenol*	Rapeseed oil ^{9), 46)}
12 m	1.72	24 β	31-Norcyclolaudenol	Banana peel ¹⁹⁾
13 k	1.51	—	Cycloeucalenone	Banana peel ¹⁹⁾
13 m	1.47	24 β	31-Norcyclolaudenone	Banana peel ¹⁹⁾
14 a	1.10	—	24-Dihydro-31-norlanosterol	<i>Liliaceae</i> ⁹⁾ , <i>Solanaceae</i> ³⁸⁾
14 c	1.33	—	31-Norlanosterol	Rapeseed oil ⁹⁾ , <i>Solanaceae</i> ³⁸⁾ , Widespread ⁴¹⁾
14 g	1.44	24 ξ	24(28)-Dihydroobtusifoliol	Rapeseed oil ⁹⁾ , <i>Avocado</i> ³⁷⁾
14 k	1.49	—	Obtusifoliol	Widespread ^{12), 25), 40), 41)}
14 l	1.79	—	24-Methyl-31-norlanosterol*	Rapeseed oil ^{9), 46)} , <i>Solanaceae</i> ³⁸⁾
14 u	1.80	24 β	24 β -Ethyl-31-norlanosta-8,25-dienol*	<i>Cucurbitaceae</i> ⁴³⁾
15 a	1.26	—	31-Norlanost-9(11)-enol*	<i>Solanaceae</i> ³⁸⁾
15 g	1.64	24 ξ	24-Methyl-31-norlanost-9(11)-enol*	Olive oil ²¹⁾ , <i>Solanaceae</i> ³⁸⁾
15 k	1.69	—	24-Methylene-31-norlanost-9(11)-enol*	Banana peel ¹⁹⁾ , Olive oil ²¹⁾

a), b), c), 表-1 の対応する脚注に同じ。

ール (36) などの五環性化合物を主成分として含み、シクロアルタノール (16 a) やシクロプラノール (16 l) などとも少量成分として広く分布する^{12), 40), 41)}。

つばき科植物油やシア脂などは種々の五環性化合物とともにオイファン-チルカラン系化合物 (19 d, 19 e) を主トリテルペンアルコール成分として含み際立っている^{25), 53)}。これらの油脂から単離した 24-メチレン-24 (25)-ジヒドロパルケオール (18 k)^{53), 54)}, チルカラ-7, 24-ジエノール (19 e)^{53), 55)} 及び 24-メチレンジンマレノール (21 n)^{53), 56)} は新化合物である。うり科植物油にはクルビタン系のクルビタ-5, 24-ジエノール (22 c) が存在し, これはクルビタシン生合成の重要な中間体とみなされる⁵⁷⁾。うり科植物油はまた五環性のイソムルチフローレノール (30) やムルチフローレノール (31) を含み特異的である⁵²⁾。最近, 黄からすうり種子油から新トリテルペンジオール及びそのモノベンゾアート誘導体を単離し, X-線結晶回折法などによりそれぞれムルチフローラ-7,9(11)-ジエン-3 α , 29-ジオール (カロウニジオール, 41) 及びその 3 α -モノベンゾアート (3-O-ベンゾイルカロウニジオール, 42) の構造を持つことを明らかにした (未発表)。とうもろこしはい芽油¹⁸⁾やオ

リーブ油²¹⁾には 24-メチル- Δ^8 側鎖をもつシクロサドル (16 i) を検出した。これが 23 *E* 配置を持つことは合成した 16 i とイソシクロサドル (16 i, 23 *Z*)⁴⁵⁾ との比較により確認された。

これまで非光合成生物に特有とみなされている Δ^8 -ラノステン系トリテルペンアルコール⁴⁾ を本研究では植物油脂にも存在を明らかにした。24-ジヒドロラノステロール (17 a), ラノステロール (17 c) や 24-メチレン-24 (25)-ジヒドロラノステロール (17 k) をなたね油^{6), 50)}, なす科植物油^{47), 49)} やうり科植物油⁵²⁾ などに検出し, とくになす科植物油のトリテルペンアルコール成分には相当量 (〜24%) の 17 a が含まれていることを示した⁴⁷⁾。さらに, くすのき科のしろだも材抽出油からは 17 k のほかに 24 *Z* (17 r) 及び 24 *E*-エチリデン-24 (25)-ジヒドロラノステロール (17 s) の単離を行った⁵¹⁾。一方, Δ^9 (11)-ラノステン系の 18 k やパルケオール (18 c) も種々の植物油脂に存在することを本研究で明らかにした^{21), 25), 53), 54)}。

2 ステロール及びトリテルペンアルコールのキャラクタリゼーション

表-3 種子植物のトリテルペンアルコール成分^{a)}

構 造	GLC RRT ^{b)}	トリテルペンアルコール名 ^{c)}	分 布
16 a	1.54	Cycloartanol	<i>Liliaceae</i> ⁴⁹⁾ , <i>Solanaceae</i> ⁴⁷⁾ , Widespread ¹²⁾ , 40), 41)
16 c	1.86	Cycloartenal	Widespread ¹²⁾ , 40), 41)
16 i	2.08	Cyclosadol (23 <i>E</i>)	Corn germ oil ¹⁵⁾ , Olive oil ²¹⁾
16 j	2.04	Isocyclosadol (23 <i>Z</i>)	(synthesized) ⁴⁶⁾
16 k	2.07	24-Methylenecycloartanol	Widespread ¹²⁾ , 40), 41)
16 l	2.50	Cyclobranol	Olive oil ²¹⁾ , Widespread ¹²⁾ , 40), 41)
16 m	2.03	Cyclolaudenol (24 <i>β</i>)	Banana peel ¹⁹⁾ , Poppy seed oil (24 <i>ε</i>) ⁴¹⁾
17 a	1.30	24-Dihydrolanosterol	<i>Solanaceae</i> ⁴⁷⁾ , 49), Rapeseed oil ⁶⁾
17 c	1.57	Lanosterol	<i>Solanaceae</i> ⁴⁷⁾ , Rapeseed oil ⁶⁾
17 k	1.76	24-Methylene-24(25)-dihydrolanosterol	Rapeseed oil ⁶⁾ , 50), <i>Solanaceae</i> ⁴⁷⁾ , <i>Neolitsea sericea</i> ⁵¹⁾ , <i>Cucurbitaceae</i> ⁵²⁾
17 r	2.35	24 <i>Z</i> -Ethylidene-24(25)-dihydrolanosterol*	<i>N. sericea</i> ⁵¹⁾
17 s	2.25	24 <i>E</i> -Ethylidene-24(25)-dihydrolanosterol	<i>N. sericea</i> ⁵¹⁾
18 c	1.79	Parkeol	Shea butter ⁵³⁾ , 55), <i>Phytolacca americana</i> ⁵⁸⁾ , Olive oil ²¹⁾
18 k	2.00	24-Methylene-24(25)-dihydroparkeol*	Shea butter ⁵³⁾ , 54), <i>P. americana</i> ⁵⁸⁾ , Olive oil ²¹⁾
19 d	1.70	Butyrospermol	<i>Theaceae</i> ⁵³⁾ , 55), Shea butter ⁵³⁾ , 55)
19 e	1.92	Tirucalla-7,24-dienol*	<i>Theaceae</i> ⁵³⁾ , 55), <i>P. americana</i> ⁵⁸⁾ , Olive oil ²¹⁾
20 d	1.30	Euphol	<i>Cucurbitaceae</i> ⁵²⁾ , <i>Theaceae</i> ⁵³⁾ , Shea butter ⁵³⁾ , <i>P. americana</i> ⁵⁸⁾
20 e	1.47	Tirucallol	<i>Theaceae</i> ⁵³⁾ , Olive oil ²¹⁾ , <i>Cucurbitaceae</i> ⁵²⁾
21 f	1.64	Dammaradienol	Shea butter ⁵³⁾ , 55), <i>Theaceae</i> ⁵³⁾ , Olive oil ²¹⁾
21 n	1.78	24-Methylenedammarenol*	Shea butter ⁵³⁾ , 55), <i>Theaceae</i> ⁵³⁾ , <i>P. americana</i> ⁵⁸⁾
22 c	1.44	Cucurbita-5,24-dienol*	<i>Cucurbitaceae</i> ⁵⁷⁾
23	1.84	α -Amyrin	Widespread ¹²⁾ , 25), 41), 55)
24	5.10	Uvaol	Olive oil ²¹⁾
25	1.65	β -Amyrin	Widespread ¹²⁾ , 25), 41), 55)
26	—	Daturadiol	<i>Datura stramonium</i> ⁴⁷⁾
27	—	Daturaolone	<i>D. stramonium</i> ⁴⁷⁾
28	4.46	Erythrodiol	Olive oil ²¹⁾
29	2.13	Multiflorenol	<i>Cucurbitaceae</i> ⁵²⁾
30	1.73	Isomultiflorenol	<i>Cucurbitaceae</i> ⁵²⁾
31	1.57	Taraxerol	<i>Theaceae</i> ⁵³⁾ , Shea butter ⁵³⁾ , Olive oil ²¹⁾
32	—	Myricadiol	<i>P. americana</i> ⁵⁸⁾
33	2.50	Taraxasterol	<i>Theaceae</i> ⁵³⁾ , <i>Sonchus asper</i> ⁵⁸⁾ , <i>Calotropis gigantea</i> ⁵⁹⁾
34	2.40	ψ -Taraxasterol	<i>Theaceae</i> ⁵³⁾ , <i>S. asper</i> ⁵⁸⁾ , <i>C. gigantea</i> ⁵⁹⁾
35	1.65	Germanicol	Olive oil ²¹⁾ , <i>Theaceae</i> ⁵³⁾
36	1.93	Lupeol	Widespread ¹²⁾ , 40), 41), 55)
37	2.26	Moretenol	Ginseng seed oil ²²⁾
38	2.26	Bauerenol	Watermelon ⁴⁾
39	2.40	Simiarenol	Chayote ⁴⁾
40	1.91	Glutinol	Chayote ⁴⁾
41	4.48	Karounidiol*	<i>Trichosanthes kirilowii</i> seed oil ⁴⁾
42	—	3- <i>O</i> -Benzoylkarounidiol*	<i>T. kirilowii</i> seed oil ⁴⁾

a), b), c) 表-1 の対応する脚注に同じ。

d) 未発表。

油脂中に存在するステロールやトリテルペンアルコール成分の組成分析, 同定あるいは構造決定において GLC や核磁気共鳴 (NMR) スペクトル法は質量分析法などと並び必要不可欠な方法である。ここでは GLC や NMR 法によるステロール及びトリテルペンアルコールのキャラクタリゼーションに関する研究を行った。

2.1 GLC

ステロールやトリテルペンアルコールの GLC において, これまで種々の特性値が報告されているが, C-4 位メチル基数に関する特性値はまだ見いだされていない。これに関する研究で, アセタート及びオキシ誘導体と対応する遊離アルコールの GLC における保持時間の比がステロール, 4 α -メチルステロール及びトリテルペンア

ルコールでそれぞれ特有の値を示すことを見だし, これを ΔR_{Ac} 及び ΔR_{Oxo} 値と命名した^{70)~72)}。これらの特性値により, ステロール類の C-4 位メチル基数が判別でき, さらに A 環及び B 環の構造も推定し得ることを確認した。

C-24 位不斉炭素を持つ 24-アルキルステロール及び四環性トリテルペンアルコールの C-24 位立体配置の解明はステロールの生化学的観点からも重要である。これに関し OV-1 及び OV-17 ガラスキャピラリーカラム GLC を行い, 24-メチル, 24-エチル, 24-エチル- Δ^{22} 及び 24-エチル- $\Delta^{22,25}$ 側鎖を持つ 24-アルキルステロールの C-24 位エピマーが識別し得ることを明らかにした⁶⁰⁾。さらに 168 種にのぼるステロールやトリテルペンアルコ

ールの保持時間をガラスキャピラリーカラム GLC で測定し、これより種々の特性値を求めた⁶¹⁾。これらの値はステロールやトリテルペンアルコールの同定や構造推定に極めて有用である。

2・2 NMR スペクトル法

植物油脂に存在するトリテルペンアルコールの骨核構造は極めて多種類にわたっている。これらの化合物は多数のメチル基を有するために ¹H-NMR においてメチル領域のスペクトルが複雑であり、これまでの研究ではシグナルの帰属は充分には行われていない。これらを明らかにするためにランタノイドシフト試薬の一種である Eu (dpm)₃ を用いた ¹H-NMR スペクトル法を行った^{73), 74)}。これにより 6 系列の四環性及び 11 系列の五環性化合物に属するトリテルペンアルコールについてすべてのシグナルの帰属を行った。また、メチルシグナルのランタノイド誘起シフトはそれぞれのトリテルペン系列において特有の値を示し、これによりトリテルペンアルコールの基本骨核を推定し得ることを明らかにした。

以上のほかに、24-アルキルステロールについて C-24 位立体配置の決定や C-24 位エピマー混合物の各エピマー存在比の推定に高分解能 ¹H-NMR 法^{8), 16), 19), 20), 29), 85)} 及び ¹³C-NMR 法^{8), 16), 27), 29), 42), 43)} を応用している。

著者は主題の研究以外にステロール類の酸触媒^{75), 76)}並びに光化学異性化反応⁷⁵⁾、さらに白金触媒酸化反応^{77), 78)}などに関する研究も行っている。

本研究を遂行するにあたり、御指導御鞭撻を賜りました日本大学教授、松本太郎先生並びに田村利武先生に、また本研究に深い関心を寄せられました名古屋大学名誉教授・故・外山修之先生に心から謝意を表します。

(昭和 61 年 6 月 18 日受理)

文 献

- 伊藤俊博, 松本太郎, 油化学, **27**, 745 (1978)
- 田村利武, 米山 智, 伊藤俊博, 加藤秋男, 無類井建夫, 渡辺昭一郎, 油化学, **30**, 307, 390, 456, 522, 599, 791, 891 (1981)
- 伊藤俊博, 松本太郎, 油化学, **28**, 4 (1979)
- 伊藤俊博, 松本太郎, 油化学, **28**, 231 (1979)
- T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *Steroids*, **30**, 425 (1977)
- T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, **80**, 382 (1978)
- C.K. Andhiwal, K. Kishore, T. Itoh, T. Matsumoto, *J. Natl. Products*, **45**, 222 (1982)
- T. Akihisa, S. Thakur, F.U. Rosenstein, T. Matsumoto, *Lipids*, **21**, 39 (1986)
- T. Itoh, T. Tamura, T. Mitsuhashi, T. Matsumoto, *Phytochemistry*, **16**, 140 (1977)
- T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **50**, 122 (1973)
- T.-M. Jeong, T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *Lipids*, **10**, 634 (1975)
- T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *Oleaginoux*, **29**, 253 (1974)
- T. Itoh, H. Komagata, T. Tamura, T. Matsumoto, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, **83**, 123 (1981)
- T. Matsumoto, M. Nakagawa, T. Itoh, *Phytochemistry*, **23**, 921 (1984)
- T. Matsumoto, N. Shimizu, T. Itoh, T. Iida, A. Nishioka, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **59**, 521 (1982)
- T. Matsumoto, N. Shimizu, T. Shigemoto, T. Itoh, T. Iida, A. Nishioka, *Phytochemistry*, **22**, 789 (1983)
- T. Matsumoto, N. Shimizu, S. Asano, T. Itoh, *Phytochemistry*, **22**, 1830 (1983)
- T. Itoh, N. Shimizu, T. Tamura, T. Matsumoto, *Phytochemistry*, **20**, 1353 (1981)
- T. Akihisa, N. Shimizu, T. Tamura, T. Matsumoto, *Lipids*, **21**, 494 (1986)
- T. Matsumoto, T. Shigemoto, T. Itoh, *Phytochemistry*, **22**, 2622 (1983)
- T. Itoh, K. Yoshida, T. Yatsu, T. Tamura, T. Matsumoto, G.F. Spencer, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 545 (1981)
- T. Matsumoto, T. Akihisa, S. Soma, M. Takido, S. Takahashi, S. Yamanouchi, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 544 (1986)
- T. Itoh, S. Sakurai, T. Tamura, T. Matsumoto, *Lipids*, **15**, 22 (1980)
- T. Matsumoto, S. Asano, T. Itoh, *Phytochemistry*, **22**, 2619 (1983)
- T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *Lipids*, **9**, 173 (1974)
- T. Matsumoto, T. Shigemoto, T. Itoh, *Phytochemistry*, **22**, 1300 (1983)
- T. Itoh, K. Yoshida, T. Tamura, T. Matsumoto, *Phytochemistry*, **21**, 727 (1982)
- T. Itoh, Y. Kikuchi, T. Tamura, T. Matsumoto, *Phytochemistry*, **20**, 761 (1981)
- 松本太郎, 長谷川潤, 清水尚登, 秋久俊博, 油化学, **34**, 476 (1985)
- T. Akihisa, P. Ghosh, S. Thakur, F.U. Rosenstein, T. Matsumoto, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 653 (1986)
- T. Akihisa, N. Shimizu, T. Tamura, T. Matsumoto, *Lipids*, **21**, 515 (1986)
- T. Akihisa, T. Tamura, T. Matsumoto, *Phytochemistry*, "24-Methylene-25-methylthosterol : A New Sterol from *Sicyos angulatus*"
- T. Itoh, Y. Kikuchi, T. Tamura, T. Matsumoto, *Phytochemistry*, **20**, 175 (1981)
- T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *Phytochemistry*, **16**, 1081 (1977)
- T. Akihisa, N. Shimizu, T. Tamura, T. Matsumoto, *Lipids*, **21**, 491 (1986)
- T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, P. Dupaigne, *Fruits (Paris)*, **30**, 687 (1975)
- T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, P. Dupaigne, *Fruits (Paris)*, **31**, 473 (1976)
- T. Itoh, T. Ishii, T. Tamura, T. Matsumoto, *Phytochemistry*, **17**, 971 (1978)
- 田村利武, 伊藤俊博, 松本太郎, 油化学, **22**, 157 (1973)
- T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **50**, 300 (1973)
- T.-M. Jeong, T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *Lipids*, **10**, 634 (1975)

- 42) T. Itoh, T. Tamura, M. Sagawa, T. Tamura, T. Matsumoto, *Phytochemistry*, **19**, 2491 (1980)
- 43) T. Itoh, Y. Kikuchi, N. Shimizu, T. Tamura, T. Matsumoto, *Phytochemistry*, **20**, 1929 (1981)
- 44) T. Matsumoto, Y. Osawa, T. Matsumoto, *Phytochemistry*, **22**, 2621 (1983)
- 45) 鄭 泰明, 田村利武, 伊藤俊博, 松本太郎, 油化学, **22**, 153 (1973)
- 46) T. Itoh, K. Uchikawa, T. Tamura, T. Matsumoto, *Phytochemistry*, **16**, 1448 (1977)
- 47) T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *Phytochemistry*, **16**, 1723 (1977)
- 48) N. Shimizu, T. Itoh, Y. Ichinohe, T. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1425 (1984)
- 49) T. Itoh, T.-M. Jeong, Y. Hirano, T. Tamura, T. Matsumoto, *Steroids*, **29**, 569 (1977)
- 50) T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *Phytochemistry*, **15**, 1781 (1976)
- 51) T. Akihisa, E. Moto, N. Shimizu, T. Tamura, T. Matsumoto, *Yukagaku*, "24-Methylenelanost-8-enol and (24*E*)-and (24*Z*)-24-Ethylidenelanost-8-enol from *Neolitsea sericea*"
- 52) T. Itoh, T. Shigemoto, N. Shimizu, T. Tamura, T. Matsumoto, *Phytochemistry*, **21**, 2414 (1982)
- 53) T. Itoh, T. Uetsuki, T. Tamura, T. Matsumoto, *Lipids*, **15**, 407 (1980)
- 54) T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *Lipids*, **10**, 454 (1975)
- 55) T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *Lipids*, **11**, 434 (1976)
- 56) T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *Lipids*, **10**, 808 (1975)
- 57) T. Itoh, T. Tamura, T.-M. Jeong, T. Tamura, T. Matsumoto, *Lipids*, **15**, 122 (1980)
- 58) M. Behari, R. Gupta, T. Itoh, T. Matsumoto, *Yukagaku*, **29**, 82 (1980)
- 59) S. Thakur, P. Das, T. Itoh, K. Imai, T. Matsumoto, *Phytochemistry*, **23**, 2085 (1984)
- 60) T. Itoh, K. Fukushima, T. Tamura, T. Matsumoto, *Yukagaku*, **30**, 586 (1981)
- 61) T. Itoh, H. Tani, K. Fukushima, T. Tamura, T. Matsumoto, *J. Chromatogr.*, **234**, 65 (1982)
- 62) M. Behari, C. Gupta, T. Itoh, T. Matsumoto, *Indian J. Chem.*, **21 B**, 170 (1982)
- 63) P. Ghosh, S. Thakur, T. Itoh, T. Matsumoto, *Indian J. Chem.*, **21 B**, 796 (1982)
- 64) M. Asif, A.S. Ahmad, A. Mannan, T. Itoh, T. Matsumoto, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **80**, 581 (1983)
- 65) T.-M. Jeong, T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *Steroids*, **25**, 741 (1975)
- 66) J. Siddiqui, A.H. Siddiqui, T. Itoh, T. Matsumoto, *Mol. Biochem. Parasitol.*, **15**, 143 (1985)
- 67) L.N. Li, H.-T. Li, R.W. Lang, T. Itoh, D. Sica, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6726 (1982)
- 68) T. Itoh, D. Sica, C. Djerassi, *J. Org. Chem.*, **48**, 890 (1983)
- 69) T. Itoh, D. Sica, C. Djerassi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1983**, 147
- 70) T. Itoh, T. Tamura, T. Iida, T. Matsumoto, *Steroids*, **23**, 687 (1974)
- 71) T. Itoh, T. Tamura, T. Iida, T. Matsumoto, *Steroids*, **26**, 93 (1975)
- 72) T. Itoh, T. Tamura, S. Ogawa, T. Matsumoto, *Steroids*, **25**, 729 (1975)
- 73) T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *Steroids*, **27**, 275 (1976)
- 74) T. Akihisa, N. Shimizu, R. Kawaguchi, T. Tamura, T. Matsumoto, *Yukagaku*, "H NMR Spectra of Some Tetracyclic and Pentacyclic 3 β -Monohydroxy Triterpenes under the Influence of Eu (dpm)₃" (投稿中)
- 75) T. Itoh, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4407 (1983)
- 76) N. Shimizu, T. Itoh, M. Saito, T. Matsumoto, *J. Org. Chem.*, **49**, 709 (1984)
- 77) T. Akihisa, T. Matsumoto, H. Sakamaki, M. Take, Y. Ichinohe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 680 (1986)
- 78) T. Akihisa, H. Sakamaki, Y. Ichinohe, T. Tamura, T. Matsumoto, *Yukagaku*, **35**, 382 (1986)

訂 正

油化学 Vol. 35 No. 8 (1986) 百瀬氏総説に誤りがありましたので訂正いたします。著者ならびに読者に深くおわびいたします。

ページ	行
596	下から 15 行目と 16 行目が入れ違っていました。