- (11) H. H. Apotheker: *Chem. Ztg.*, 18, 268 (1903).
 (12) W. D. Kooper: *Z. Unters. Nahrungs Genussm.*, 19, 509 (1910).
 (13) 平尾子之吉: 日本植物成分総覧, 第 3 巻, p. 392 (1956).
 (14) 木原芳次郎: 本誌, 11, 551 (1935); 13, 365 (1937).
 (15) 橋谷義孝: 北大農紀要, 14, 57 (1925).
 (16) 水野 卓等: 本誌, 29, 665 (1955).
 (17) 水野 卓等: 本誌, 31, 200 (1957).
 (18) 水野 卓等: 本誌, 31, 572 (1957).
 (19) A. I. Virtanen: *Biochem. J.*, 28, 1729 (1934).
 (20) 水野 卓等: 本誌, 28, 349 (1954); 29, 439 (1955); 静大農報, 5, 226, 232, 238 (1955); 6, 102 (1956).

イチジク成分に関する研究 (第 2 報)*

根のフロクマリン類について

福 士 俊 一 (鳥取大学農学部)

昭和 34 年 5 月 28 日 受 理

緒 言

著者は前報⁽¹⁾に於てイチジク根のアルコール抽出物について検索し、ベルガブテン、プソラレン等を分離確認した。文献に依ると之等化合物は各々特有の生理作用 2, 3 を有するからイチジク根中の皮膚を侵す成分はベルガブテン、発芽抑制の物質はプソラレンと考えられる。

然し乍らイチジク根成分の発芽抑制力は相当に強く 4, 5, プソラレン単独の作用とは考え難い点もある。

著者はイチジク根の揮発性物質からプソラレン、ベルガブテンを分別した残部につき、主として吸着剤 Al_2O_3 溶剤ベンゼンを用いたクロマトグラフィーに依り検索を進め、 $C_{12}H_8O_3$ (I), $C_{13}H_{10}O_4$ (II), $C_{13}H_{11}O_3$ (III), の 3 種の結晶を単離した。これ等化合物はいずれも昇華性で独特の芳香を有し、呈色反応、紫外部の吸収等からフロクマリン類と推定した。

実 験 之 部

試料: 鳥取大学農場の栽培イチジク *Ficus carica* L. の根皮並びに細根を 5 月～7 月に涉り随時採集し、水洗、細断の後、日陰で風乾し試料とした。

抽出、分別: 抽出分別の要領は前報に述べたが、試料は 95% アルコールで還流加熱抽出し、抽出物を水蒸気蒸溜に附し揮発性物質を得た。揮発性物質は濾過して精油を分別、ついで石油エーテル等で処理して (A), (B), (C), 等の部分に分けこれ等各部分のクロマトグラフィーを行ってプソラレン、ベルガブテン、オクタコサを分離し、これ等の残部に対しクロマトグラフィーを試みた。

結晶 (I) の分離 結晶 (I) はプソラレン、ベルガブテンに比し極めて吸着され易い性質を有する。従って、吸着剤 Al_2O_3 、溶剤ベンゼンのクロマトグラフィーの際に最後にアルコールで溶出せしめた部分に集る。前報の赤色物質 (C) のクロマトグラフィーの (6') の部分から得た結晶 mp. $141^\circ\sim 143^\circ$ (0.15 g), mp. $147^\circ\sim 149^\circ$ (0.25 g) を合しベンゼン 100 cc に溶解せしめ、前報の要領で Al_2O_3 の 2.7×12 cm のクロマトチューブを流下させると第 1 図の様な 2 個の帯を与える。ついで多量のベンゼン、醋酸エチルを用いて溶出せしめ、流下液は

区 分	溶剤区分量 (l)	結晶 mp ($^\circ C$)	収 量 (g)
I	4～6	142～144	0.12
II	6～7	180～182	0.05
III	7～8	160～161	0.03
IV	8～10	142～144	0.01
V	醋エチ 1	150～153	0.15

区 分	溶剤区分量 (l)	結晶 mp ($^\circ C$)	収 量 (mg)
I'	5～6.5	140～143	60
II'	6.5～8	149～153	30
III'	醋酸エチル	160～161	50

0.5 l 宛分取し次の 5 区分を得た。

区分 V は再び 100 cc のベンゼンに溶解し Al_2O_3 2.7×10 cm のクロマトチューブを流下せしめ、ついで多量のベンゼン、醋酸エチル 2 l で順次溶出せしめ、次の 3 区分に分けた。

mp. $160^\circ\sim 161^\circ$ 結晶は醋酸エチル、ベンゼン、メタノール (1:1:1) 混液に溶解、 Al_2O_3 1×10 cm のクロマトチューブを流下、溶出せしめアルコールから再

* Studies on the Components of *Ficus carica* L. Part II. Furocoumarins from the Root.
 By Shun-ichi FUKUSHI (Department of Agriculture, University of Tottori)

結すると mp. 160°~161° に恒定する。この結晶は中性、重曹水不溶、温苛性アルカリに黄色に溶解し冷時析出、硫酸で赤紫色に呈色する。

元 素 分 析

実験値： C 71.82%； H 3.72%。 計算値： $C_{12}H_8O_3$ ， C 72.00%； H 4.00%。

アルコール溶液の紫外外部吸収スペクトルは第 2 図にしめしたが、プソラレン 6,7 のそれに極めて類似しているが、第 2、第 3 の max が僅に長波長の方に移動している。

なお区分Ⅲの結晶 mp. 160°~161° は含水アルコールから再結すると板状の淡黄色結晶を与える。

分析値： C 71.44%； H 3.48%。

これの紫外外部吸収は全く結晶 (I) のそれと一致し、結晶 (I) の不純なものと思われる。

第 1 図

第 2 図 結晶 (I) の紫外外部吸収スペクトル

	λ_{max} (1)	(2)	(3)
--- 結晶 (I)	247 mμ	291	328
— プソラレン	247	290	326

第 3 図

結晶 (II) の分離 前報の (B) のクロマトグラフィーに依り分別した結晶 mp 156~8° (0.8 g) は 200 cc のベンゼンに溶解せしめ、 Al_2O_3 2.7×17 cm のクロマトチューブを流下させると第 3 図の如き帯を与える。

これを多量のベンゼン、ついで醋酸エチル 2 l で順次溶出せしめ 500 cc 宛分取し、次の 7 個の区分を得た。

区 分	溶剤区分量 (l)	結晶 mp. (°C)	収 量 (g)
1	~ 2.5	162~163	0.1
2	2.5 ~ 3.5	143~148	0.1
3	3.5 ~ 5.0	140~143	0.2
4	5.0 ~ 6.5	141~143	0.03
5	6.5 ~ 8.5	150~155	0.05
6	8.5 ~ 12.0	160~161	0.05
7	醋酸エチル	142~146	0.1

区 分	溶剤区分量 (l)	結晶 mp. (°C)	収 量 (mg)
1'	~ 1.5	160~161	30
2'	2 ~ 4.0	171~173	100
3'	4 ~ 8.0	159~160	—
4'	8 ~ 12.0	143~145	50

区分 3 の結晶 (mp. 140°~143°) 0.2 g を 100 cc のベンゼンに溶解し Al_2O_3 2.7×10 cm のクロマトチューブを流下させついで多量のベンゼンを用いて溶出し前述の要領で次の 4 区分に分割した。

区分 2' の結晶を先ずメタノールで再結ついで醋酸エチル、ベンゼン、メタノール混液 (1:1:1) で再結を繰回すと mp. 182~3° に恒定する。得量 70 mg。この結晶は濃硫酸で紫色に呈色し、アルカリに黄色に溶解する。加熱に際し昇華しプソラレン様の芳香を放つ。アルコール溶液の紫外外部の吸収スペクトルは第 4 図にしめした如くで、ベルガプテン⁽⁶⁾のそれと極めて

類似するが 306 mμ 附近の max が長波長の方に移行している。

元 素 分 析

実験値： C% 67.57； H% 4.35。 計算値： $C_{13}H_{10}O_4$ C% 67.83； H% 4.35。

結晶 (III) の分離 前述の区分 7 の結晶 mp. 142°~146° (0.1 g) を 100 cc のベンゼンに溶解し Al_2O_3 2.7×10 cm のクロマトチューブを流下せしめた後、10 l のベンジン、1 l の石油ベンジン、ベンゼンメタノール

混液 (1 : 1 : 1), 2 l の 95% アルコールで順次溶出させて次の 3 個の区分に分けた。

第 4 図 結晶 (II) の紫外外部吸収スペクトル

	$\lambda_{\max}$	(1)	(2)	(3)	(4)
--- 結 晶 (II)		250 mμ	260	268	310
— ベルガブテン		250	260	268	306

第 5 図 結晶 (III) の紫外外部吸収スペクトル

$\lambda_{\max}$	(1)	(2)	(3)
結 晶 (III)	247 mμ	268	296 mμ

区 分	溶 剤	結晶 mp. (°C)	収量 (mg)
I''	ベンゼン	160~161	30
II''	混合溶剤	146~148	10
III''	アルコール	138~140	50

区分 III'' の結晶はクロロホルムに溶解せしめ、脱色炭で処理して処色の後クロロホルムを駆出、ついで含水アルコールで再結晶を行うと mp. 140°~142° に恒

定する。この結晶は濃硫酸で赤色に呈色し稀アルカリに黄色に着色し、加熱に際し昇華シクマリン様の芳香を放つ。アルコール溶液の紫外部の吸収スペクトルは第 5 図に示した如くで著者等が先に緑葉から分離した mp. 137° の結晶のそれ⁽⁹⁾と全く一致し同一物と推定される。

元 素 分 析

実験値 : C% 72.21 ; H% 5.25. 計算値 : $C_{13}H_{11}O_3$, C% 72.56 ; H% 5.12.

要 約

イチジク根のフロクマリン類として新に $C_{12}H_8O_3$ (I), $C_{13}H_{10}O_4$ (II), $C_{13}H_{11}O_3$ (III) の 3 種の針状結晶を分離した。紫外部の吸収から推定すると結晶 (I), mp. 160°~161° はプソラレンの近縁化合物であり、結晶 (II) mp 82~3° はベルガブテンの近縁化合物である。

1

本研究に対し種々御指導いただいた北大小幡教授、御援助いただいた鳥取大初田教授に深謝いたします。元素分析は京大分析室に依頼し、試料の採集には鳥取大農村生活科学専攻生の助力を得た。関係の方々に感謝いたします。

(1) 富士俊一 : 本誌, 33, 564 (1959).

(2) G. Rodighiero : C. A., 49, 1141 (1955).

(3) L. Musajo, et al. : C. A., 48, 4111 (1954).

(4) 初田勇一, 村尾沢夫 : 未発表.

(5) 富士俊一, 大喜多秀夫 : 未発表.

(6) L. Stanley, et al. : J. Am. C. S., 79, 3489

(1957).

(7) 富士俊一, 田中 浩 : 本誌, 33, 377 (1959).

(8) 吉田利男 : 香料 (日本香料協会), 50, 1 (1958).

(9) 富士俊一, 田中 浩 : 本誌, 33, 378 (1959).