飽和メタノール溶液 (4 ml) を加えた後、溶媒を留去した。残渣をデシケーター中で乾燥すると IIIc の塩酸塩の結晶 (3.9 g, 75%) を得、EtOH と *n*-hexane の混合溶媒より再結晶を行ない mp 171—172°C の無色針状結晶を得た。Anal. Calcd $C_{13}H_{22}N_2O \cdot HCl$: C, 60.33; H, 8.96; N, 10.83. Found: C, 60.26; H, 9.18; N, 10.86. $[\alpha]_D^{25} +38.0$ ($c=0.4$, H_2O). MS m/e : 222 (M^+). NMR ($CDCl_3$) δ : 1.12 (3H, d, $J=7.0$ Hz, CH-CH₃), 1.42 (3H, d, $J=6.3$ Hz, CH-CH₃), 1.44 (3H, d, $J=6.3$ Hz, CH-CH₃), 2.91 (3H, s, N-CH₃).

ii) IIb (20 mmol) のエーテル溶液 (50 ml) に CH_3MgI (1.0 M in Et_2O , 20 ml) を 25—30°C で 20 min かけて滴下し、窒素気流中 72 h 攪拌反応させた。反応後、水 (8 ml) を加え析出した無機物を濾去し、濾液は無水 Na_2SO_4 で乾燥し、塩化水素の飽和メタノール溶液 (4 ml) を加えた後、溶媒を留去した。残渣をデシケーター中で乾燥すると結晶 (2.3 g, 45%) を得。この化合物は EtOH と *n*-hexane の混合溶媒より再結晶し、IIIc の塩酸塩と IR スペクトルの比較および混融によって同定された。

N-Benzylaminoephedrine (IIIId) IIIId²⁾ (5.4 g, 20 mmol) のエーテル溶液 (50 ml) を、 $LiAlH_4$ (1.5 g) のエーテル (50 ml) 懸濁液に 20 min かけて滴下し、窒素気流中、ゆっくり還流しながら 3 h 攪拌反応させた。反応後、IIIa の合成と同様の操作により、IIIId の塩酸塩の結晶 (4.6 g, 75%) を得、EtOH より再結晶を行ない mp 154—155°C の淡黄色針状結晶を得た。Anal. Calcd $C_{17}H_{22}N_2O \cdot HCl$: C, 66.54; H, 7.56; N, 9.13. Found: C, 66.97; H, 7.57; N, 9.09. $[\alpha]_D^{25} +57.5$ ($c=0.4$, H_2O). MS m/e : 270 (M^+). NMR ($CDCl_3$) δ : 1.17 (3H, d, $J=7.1$ Hz, CH-CH₃), 3.01 (3H, s, N-CH₃), 4.3—4.5 (2H, CH₂), 7.2—7.4 (5H, aromatic H).

薬理実験材料および方法 体重 10—14 kg の雄性雑種成犬を用い、実験は pentobarbital sodium 20 mg/kg *i.v.* 麻酔下に行なった。気管支平滑筋の反応は、Konzett-Rössler 法変法により、ventilation overflow を指標として呼吸流量計 (日本光電, RP-5) により測定した。

引用文献および注

- 1) H. Takahashi, K. Tomita, H. Otomasu, *Chem. Commun.*, 668 (1979).
- 2) 高橋 浩, 野口博美, 富田考一, 乙益寛隆, 薬誌, 98, 618 (1978).
- 3) Y. Yamatake, S. Yanaura, *Jpn. J. Pharmacol.*, 28, 391 (1978).
- 4) H. Konzett, R. Rössler, *Arch. Exptl. Pathol. Pharmacol.*, 195, 71 (1940).
- 5) 三沢敬義, 日医師会誌, 23, 290 (1949); 加瀬佳年, 薬局, 30, 1607 (1979).
- 6) 融点は未補正, MS は日本電子 JMS-D 300, NMR は日本電子 JNM-FX 100 旋光度は日本分光 DIP-180 を使用した。

薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
101 (12) 1156—1158 (1981)

ジュズダマ根の成分について

重松伸治, 河野 功, 河野信助*

長崎大学薬学部

The Root Constituents of *Coix lachryma-jobi* L.

NOBUHARU SHIGEMATSU, ISAO KOUNO, and NOBUSUKE KAWANO*

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Nagasaki University, 1-14
Bunkyo-machi, Nagasaki 852, Japan

(Received July 3, 1981)

From the root of *Coix lachryma-jobi* L. (Gramineae), three compounds, 6-methoxy-benzoxazolinone (1), 2-hydroxy-7-methoxy-1,4(2H)-benzoxazin-3-one (2), and 2-O-glucosyl-7-methoxy-1,4(2H)-benzoxazin-3-one (3) were isolated.

Keywords—*Coix lachryma-jobi*; Gramineae; coixol; 2-hydroxy-7-methoxy-1,4(2H)-benzoxazin-3-one; 2-O-glucosyl-7-methoxy-1,4(2H)-benzoxazin-3-one

ジュズダマ *Coix lachryma-jobi* L. はハトムギに似たイネ科の植物で、川穀と呼ばれ、その根は民間薬として神経痛、関節ロイマチスなどに用いられる。¹⁾ 根の成分として既に coixol²⁾ (1) が報告されているが、このたびこれ以外に二種の成分、2-hydroxy-7-methoxy-1,4(2H)-benzoxazin-3-on (2) およびその配糖体 (3) を得た。

Chart 1

ジュズダマ根のメタノールエキスをアンバーライト XAD-2 を用いて分画し (Chart 1), メタノール溶出部を更にシリカゲルカラムクロマトで精製して **1** を得、水-メタノール混液による溶出部のうちエーテル可溶部を同様にシリカゲルカラムクロマトにより **2** を、また水層に溶存する部分をダイヤイオン HP-20 で分画して **3** を得た。

2 および **3** は既にトウモロコシ、コムギなどから単離されており、^{3,4)} 既報の mp, スペクトルデータとの比較により決定した。Wohlroos ら³⁾ によれば、トウモロコシ中には配糖体 (**5**) が含有されており、corn borer (アワノメイガ) による食害に出会うと加水分解されて、強力な昆虫摂食阻害作用を有する⁵⁾ アグリコン (**4**) となって抵抗し、**4** は更に (**1**) になるとしている。ジュズダマ根から **4** および **5** を分離することはできなかったが、**2** および **3** が存在することは **1** とともに昆虫摂食阻害作用に関係あるものと思われる。

実験の部⁶⁾

ジュズダマ根の抽出 11 月中旬、長崎市内で採集したジュズダマ根 (6 kg) を細切し、メタノール (7 l) と共に時々振りまぜながら 1 週間冷浸、浸液を減圧下に濃縮してメタノールエキス (136 g) を得た。これを水に溶解し、Amberlite XAD-2 カラム (1000 ml) をおこない、順次水、50% メタノール、メタノールにより溶出した。

6-Methoxybenzoxazolin-2-one (Coixol) (1) メタノール溶出部を濃縮放冷し、析出する粗結晶を更に

クロロホルム-メタノール (10:1) 混液を用いてシリカゲルカラムクロマトで精製し、水-メタノール混液から再結晶すると、mp 155—156°C (lit^{2a)} 151—152°C, lit^{2c)} 154—155°C) の無色針状晶 (340 mg) を得た。Anal. Calcd C₈H₇NO₃ (1): C, 58.18; H 4.27; N 8.48. Found: C, 57.80; H, 4.32; N, 8.48. MS *m/e*: 165 (M⁺). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (ϵ): 233 (11800), 292 (6880) [lit^{2a)} 232 (9660), 291 (5916). lit^{2c)} 230 (10200), 287 (6750)]. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3100, 1780, 1630, 1500, 1310. ¹H-NMR (CD₃OD) δ : 3.72 (3H, s, OMe), 6.67 (1H, d d, $J_1=8$ Hz, $J_2=2$ Hz, H-5), 6.83 (1H, d, $J=2$ Hz, H-7), 6.92 (1H, d, $J=8$ Hz, H-4).

2-Hydroxy-7-methoxy-1,4(2H)-benzoxazin-3-one (2) 50% メタノール溶出部を減圧下に濃縮し、水溶性部分とエーテル可溶部とに分けた。エーテル可溶部からエーテルを留去して得られる粗結晶をクロロホルム-メタノール (10:1) 混液を用いてシリカゲルカラムクロマトで精製後、クロロホルム-メタノール混液から再結晶すると、mp 196—199°C (lit^{4a)} 198.5—200°C) の無色針状晶 (130 mg) を得た。C₉H₉NO₄ (2). MS *m/e*: 195 (M⁺). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (ϵ): 259 (10780) [lit^{4a)} 260 (10500)]. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3160, 1680, 1510, 1013 (lit^{4a)} 3200, 1660, 1500, 1020). ¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ : 3.68 (3H, s, OMe), 5.30 (1H, d, $J=7$ Hz, H-2), 6.52—6.88 (3H, m, aromatic protons), 7.94 (1H, d, $J=7$ Hz, OH), 10.75 (1H, s, NH).

2-O-Glucosyl-7-methoxy-1,4(2H)-benzoxazin-3-one (3) 水溶性部分の Dia-ion HP-20 カラム (200 ml) をおこない、順次水、10%, 20%, 30%, 100% メタノールにより溶出した、20% メタノール溶出部を減圧下に濃縮放冷し、得られる結晶をエタノールより再結晶すると、mp 245°C (lit^{4a)} 250—251°C, lit^{4b)} 228—232°C) の無色プリズム晶 (870 mg) を得た。C₁₅H₁₉NO₉ (3). MS *m/e*: 357 (M⁺). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (ϵ): 264 (10240) [lit^{4a)} $\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}}$ nm (ϵ) 262 (7800)]. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3420, 1660, 1510, 1070, 1020, (lit^{4a)} 3439, 1665, 1515, 1070, 1020). ¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ : 3.65 (3H, s, OMe), 5.59 (1H, s, H-2), 6.52 (1H, d d, $J_1=9$ Hz, $J_2=3$ Hz, H-6), 6.70 (1H, d, $J=3$ Hz, H-8), 6.79 (1H, d, $J=9$ Hz, H-5), 11.0 (1H, s, NH), 2.8—5.1 (Sugar protons).

引用文献および注

- 1) 刈米達夫, 木村雄四郎, “和漢薬用植物,” 広川書店, 東京, 1959, p. 408.
- 2) a) 小山鷹二, 薬誌, **75**, 702 (1955); b) P.K. Hietala, O. Wahlroos, *Acta Chem. Scand.*, **10**, 1196 (1956); c) E.E. Smissman, J.B. LaPidus, S.D. Beck, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4697 (1957).
- 3) O. Wahlroos, A.I. Virtanen, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 1906 (1959).
- 4) a) C.L. Tipton, J.A. Klun, R.R. Husted, M.D. Pierson, *Biochemistry*, **6**, 2866 (1967); b) H.E. Gahagan, R.O. Mumma, *Chem. Ind.*, 1967 (1966).
- 5) J.A. Klun, C.L. Tipton, T.A. Brindley, *J. Econ. Entomol.*, **60**, 1529 (1967).
- 6) 融点 (未補正) は柳本微量融点測定装置, UV は日立 323 型, IR は日本分光 IRA-2 型で測定した。MS および NMR はそれぞれ日本電子製 OISG および PS-100 型スペクトロメーターを用いて測定した。カラムクロマトグラフィーには Kieselgel 60, 70-230 mesh (Merck) を用い, ダイヤイオン HP-20 は三菱化成製工業用規格のものを精製して使用した。