146. 武田健一, 岡西爲人, 島岡有昌: 邦産植物ステリン成分の研究 (第8報*)

キチジョウソウの成分 その1

Ken'ichi Takeda, Tameto Okanishi, and Ariyoshi Shimaoka: Studies on the Steroidal Components of Domestic Plants. VIII. Constituents of *Reineckia carnea* Kunth. (1).

(Research Laboratory, Shionogi Co. & Ltd.**)

キチジョウソウ *Reineckia carnea* Kunth は中国及び本邦に原産のユリ科に属する多年生草本で、1 属 1 種、好んで陰地に自生する。牧野¹⁾によればキチジョウソウは漢名「吉祥草」の音だであるが、吉祥草の名は古く本草拾遺²⁾に「吉祥草、味甘温無毒、主明目強記、補心力、生西国、胡人来也」と見え、李時珍³⁾はこの説を引用したのち、更に「今人種一種、葉如漳蘭、四時青翠、夏開紫花成穗、易繁、亦名吉祥草、非此吉祥草也」と記し、明代の吉祥草は唐代の吉祥草とは同名異物と見なしている。時珍の記載はキチジョウソウによくあてはまるが、拾遺には西国に生ずるとあるだけで形状の記載が無いから、両者が同一種であるとは断じ難く、従つて小野蘭山⁴⁾の「時珍ノ説=非此吉祥草ト云ハ誤ナリ」という批評は穏当でない。又時珍は別に蕝含の南方草木状を引いて「吉利草」の1条を立て⁵⁾、これについて「疑即今吳下吉祥草是也」とのべている⁶⁾が、蕝含の所述をキチジョウソウと見ることにも困難である。何れにしても時珍はこれを有名未用に退置し、且つ薬効については全然述べておらないから、明代の吉祥草は薬用には供されなかつたと見られるが、草花としては広く知られていたものらしく、蘭山⁴⁾はその異名として福州府志の吉祥蘭と天台山方外志の観音草をあげ、岩崎濯園⁷⁾は御峯の百花詩から「乱草凄々爰止百、独推此草不尋常、一朝紫色花能試、可卜其家百吉祥」の1詩を引いている。吉祥草の名は蓋しこのような俗間の説話に胚胎するものであろう。

かように明代以降の吉祥草は本植物を指したものであるが、中国でも本邦でもこれを薬用に供された形跡は無く、従つてその成分に関する報文も見られない。われわれは奈良県下で採集した野生品の根茎、或いは全草、並びに埼玉県春日部市の厚生省薬用植物園で栽植されていたものの根茎を用いて数回に亘つて抽出を試みた結果、何れの場合でもステリン反応陽性物質として saponin fraction からは mp 各 215°, 232°, 245°, 252°, 256° の結晶性粉末を得、又生薬のメタノールエキスを塩酸で加水分解した部分からは mp 各 153~156° (I), 208~210° (II), 232~264° (III), 298° (IV) の結晶を分離した。

saponin fraction の内 mp 256° の物質はこれを加水分解して mp 298° の結晶が得られたので、これが (IV) を aglycone とする配糖体であることが判つたが、その他の saponin については未だ精検を経していない。(I) は phytosterol と思われるが少量のためこれも精検を経していない。(II) は主成分で Liebermann-Burchard 反応、Hirschsohn 反応共に陽性で digitonin に依つて沈澱を生じ、混融並に分析に依つて diosgenin と同定された。(III) は (II) 及び (IV) を主体とする混合物と思われる。

(IV) は Liebermann-Burchard 反応陽性、トリクロル酢酸に依つては 80° までは着色せず 100° 以上に至つて初めて紫紅色を呈する。tetranitromethane 反応陰性で 2 重結合なく、digitonin に依つて沈澱を生じない。エタノール、メタノール、エーテル、クロロフォルム、酢酸エチルなど多くの有機溶媒に難溶で、ただメタノール:クロロフォルム (1:1) 混液だけに可溶である。分析の結果 genin は $C_{27}H_{44}O_6$, acetate (mp 226°) はその triacetate 即ち $C_{33}H_{50}O_9$ の組成式に一致する値が得られ、更に acetate の赤外吸収スペクトルの測定に依つて 22-isosteroidal sapogenin であることと、その分子中に CO 基は存在せず、acetyl 化されない 1 箇の OH 基が存在することが確認された。 $C_{27}H_{44}O_6$ の組成式をもち、且つ triacetate を形成する物質としては cacogenin

* 第7報: 本誌 74, 1371 (1954).

1) 牧野: 日本植物図鑑 713 (1940).

3) 本草綱目: 卷 21, 草部有名未用 (本草拾遺).

5) 本草綱目: 卷 13, 山草類下.

7) 本草図譜: 卷 36, 雜草類.

** Imafuku, Amagasaki, Hyogo-ken.

2) 政和本草: 卷 6, 草上品之上, 陳藏器餘.

4) 本草綱目啓蒙: 卷 17, 草 11, 有名未用.

6) 食物本草註: (本草綱目啓蒙: 卷 9, 本条による).

(mp 278°, triacetate mp 248°)⁸⁾ が知られているだけであるが, 同物質は融点が一致せず, 且つ C¹² 位に CO 基を有する点で相異なる. 又このような高い融点をもつた物質は既知の steroidal sapogenin 中にはなく, ただ最近那波⁹⁾ がオモト葉から分離した rhodea-sapogenin (mp 293~295°) がややこれに近い高融点をもち, 且つ種々の類似した点もあるが, 同物質は C²² 位の結合が normal 体で, diacetate を生成すると云われ, genin の組成に於いても酸素原子が 2 箇所少く [α]_D も一致せず, 明らかに別物と思われる. 従つて本物質は新しい sapogenin と考えられるので, これを kitigenin と命名した. 詳細は更に検討の予定である.

なお高融点物質に関連して強心配糖体の存在も疑われたので, 配糖体の部分について Baljet 反応, Keller-Kiliani 反応などを試みたが何れも陰性, 紫外部に於いても不飽和ラクトンに特有の吸収帯は見られず, 又根茎や葉の水浸液を蛙心臓に与えても認むべき影響なく, 強心配糖体は含まれていないと思われる.

本研究に当り多量の材料を頂いた柏壁薬用植物園の川谷豊彦博士に深謝し, 併せて赤外部スペクトル測定を担当された松井芳樹氏, 分析を担当された家城忠義, 宮原啓吉, 森田ノブ三氏に感謝する.

実 験 の 部

全草よりサポゲニンの分離 (1) 1953 年 3 月奈良県磯城郡大福村で採集した全草を粗切, 生のまま 1.6 kg に 5 L のメタノールを加えて熱浸 (7 hr) 2 回, 抽出液よりメタノールを留去して全量を 500 cc とし, これをエーテルで 2 回抽出してエーテル可溶分を除き, エキスを塩酸を加えて pH 4.2 とし, 塩化カリを加えて塩析後, エキスの約半量のブタノールで抽出 (2 回), ブタノール溶液を水洗, 約半量の水を加えて常圧下でブタノールを留去, エキスに 3%塩酸+30%エタノールを加え水浴上 5 hr 加熱, 加水分解を行い, エタノールを減圧留去し水を加えるとタール状沈澱を生ずる. これを濾取し少量のメタノールに溶解, 苛性カリで鹼化したのちエーテルで抽出, エーテル溶液を水洗 (2 回), 乾燥後エーテルを留去濃縮すると結晶 (I') が析出. mp 270° 内外, 得量 1.2 g. これをメタノール:クロロフォルム (1:1) で反覆再結晶すると白色鱗片品を得. mp 298~300°, C 68.19, H 9.34.

(2) (I') を濾別した母液を更に濃縮, アセトンを加えて放置すると少量の結晶が析出, mp 238°. これをアセトン:クロロフォルム (1:1) で再結晶すると mp 253° の結晶 (II') を得.

(3) (II') を濾別したエキスをクロロフォルム:ベンゼン (2:98) に溶かしアルミナ塔に注ぐと, 最初に mp 156° の結晶 (III') 微量. 次いで mp 205° の結晶が溶出. 後者はメタノール:クロロフォルム (1:1) で再結晶すると mp 208~210° の針晶 (IV') を得る. 得量 0.03 g. (IV') は diosgenin と混融して融点の降下を見ない. C₂₇H₄₂O₃ 計算値 C 78.26, H 10.14, 実験値 C 78.16, H 10.34. 次ぎにクロロフォルム:ベンゼン (1:4) 並びにメタノール:ベンゼン (1:4) を順次浇注し, 双方から mp 253° の結晶 (V') を得. 得量 0.03 g. C 71.01, H 9.22.

根茎よりサポニン及びサポゲニンの分離 (1) 同年 8 月同一場所で採集した根茎の乾燥品 250 g をメタノールで温浸, 減圧濃縮後エーテル可溶分を除き, エキスを塩化ナトリウムで飽和. 塩酸を加えて pH 4.5 とし, ブタノールで抽出 (3 回), ブタノールを留去濃縮して得られる飴状物にクロロフォルムを加えて不溶分 (A) を除き, クロロフォルム溶液をアルミナ塔に注いで次ぎのような eluate を得.

CHCl ₃	mp 256° (decomp) (VI')	MeOH:CHCl ₃ (2:8)	mp 232° (decomp) (VII')
MeOH:CHCl ₃ (2:98)	trace	MeOH:CHCl ₃ (8:2)	mp 230~232° (decomp) (VIII')

(VI') をエタノール性塩酸で加水分解を行い mp 298° の白色鱗片品を得. (VIII') をメタノールで再結晶して mp 215° (decomp) の針晶を得た. 0.25 g (0.1%). 本物質は冷水及びエタノールに易溶, Liebermann-Burchard 反応 (+), Baljet 反応 (-), 硫酸によつて赤色, 紫外部に於いて不飽和ラクトンに特有の吸収帯を示さない.

(2) A をメタノールに溶解放置すると 230° より軟化する mp 252° (decomp) の結晶 (IX') を析出. これを更に再結晶しても微に着色, mp 245° (decomp).

(3) (IX') を分離後の母液を濃縮, 塩酸で加水分解を行つた後エーテルで抽出 (3 回), 不溶分 (B) を分離. エーテル溶液を 5%苛性ソーダ水, 次いで水で洗滌, エーテルを留去, エキスをクロロフォルム:ベンゼン (2:98) に溶解しクロマト分離を行い, 次ぎの eluate を得.

CHCl ₃ :C ₆ H ₆ (2:98)	mp 153 (X')	mp 202° (XI')
CHCl ₃ :C ₆ H ₆ (2:8)	trace	
MeOH:C ₆ H ₆ (2:8)	mp 232 (XII')	

この際得量は (X') が最も多い. (XI') は diosgenin と混融融点降下を見ない.

(4) B をメタノールに溶解, これにエーテルを加え苛性ソーダ水及び水で洗滌後エーテルを除けば結晶 (XIII') が析出. mp >280°.

8) R. E. Marker: J. Amer. Chem. Soc., **69**, 2399 (1947). 9) 那波: 本誌 **73**, 1192 (1953).

高融点物質の分離精製 (1) 1954 年 3 月 27 日粕壁薬用植物園で採集された乾燥品 (乾燥歩留 24.1%) 3 kg をメタノールで抽出, メタノールを留去したエキスを石油エーテル可溶分を除き, 5%塩酸+30%エタノールを加えて加水分解を行い, 水解後の沈澱物 150 g を得. これをメタノールで温浸, 浸液に苛性カリ水を加えて 1 hr 鹼化後エタノールを除いて水を加えエーテルで抽出, エーテル溶液を苛性ソーダ水, 次いで水で洗滌, これにアセトンを注加すると結晶が析出. 粗結晶を汇集, mp 290°, 得量約 1.0 g. これをクロロフォルム:ベンゼン (2:8) に溶解してアルミナ塔に注ぎ, mp 290° の結晶 5 mg, 次いでメタノール:ベンゼン (2:8) から mp 298° の結晶 5 mg, 更にメタノール:クロロフォルムから同じく mp 298° の結晶 10 mg を得. $C_{27}H_{44}O_6$ 計算値 C 69.83, H 9.48, 実験値 C 69.65, H 9.57. $[\alpha]_D^{20}$: -35° (pyridine).

(2) 上の結晶を常法によつて処理して acetate を作成, mp 226°. $C_{33}H_{50}O_9$ 計算値 C 67.12, H 8.47, 実験値 C 66.94, H 8.51. 本 acetate は赤外吸収スペクトルに於いて 22-*iso*-steroidal sapogenin に特有の吸収帯を示し, 且つ CO 基無く, acetyl 化されない OH 基 1 箇の存在が確認された.

(3) 上記の結晶を留去したアセトン母液を濃縮してクロロフォルム:ベンゼン (2:98) に溶解し, これをクロマト分離に附し, mp 193~198° の結晶 0.7 g を得. 本結晶は diosgenin と混融して融点降下を見ない. 次いでクロロフォルム:ベンゼン (2:8) からは同上融点の結晶微量を得たが, メタノール:ベンゼン (2:8) からは結晶を析出しない.

塩野義製薬株式会社研究所

Summary

Two kinds of steroidal sapogenins were isolated from the total plant or the rhizome of *Reineckia carnea* Kunth, a Liliaceous plant originating in Japan and China. One came as needle crystals of m.p. 208~210° and was characterized as diosgenin by admixture and elemental analyses. The other melted at 298° and its analytical values agreed with $C_{27}H_{44}O_6$, and the analytical values of its acetate, m.p. 226°, agreed with triacetate, $C_{33}H_{50}O_9$. The infrared absorption spectrum of this acetate showed the characteristic absorption band of 22-*isosteroidal* sapogenins and the absence of carbonyl and presence of one hydroxyl not undergoing acetylation were assumed in this molecule. It seemed to be a new steroidal sapogenin and the name of kitigenin was given for it.

(Received January 24, 1955)