182. 小山鷹二, 大和正利: じゅずだま属植物成分の研究 (第 1 報)

じゅずだま *Coix Lachryma-Jobi* L. 根の成分に就いてTakaji Koyama and Masatoshi Yamato: Studies on the Constituents of *Coix* Species. I. On the Constituents of the Root of *Coix Lachryma-Jobi* L.

(Pharmaceutical Faculty, University of Kumamoto*)

邦産じゅずだま属植物の代表的なものはじゅずだま *Coix Lachryma-Jobi* L. 及びはとむぎ *Coix Lachryma-Jobi* L. var. *frumentacea* Makino の 2 種で前者は川穀¹⁾, 後者は薏苡²⁾として救荒及び医薬として古くから用いられた.

薏苡仁の成分に就いては種々の研究³⁾があるが, 有効成分が純粋に抽出せられた報告はない. 川穀の有効成分は殆んど研究されていない³⁾と言つてよい. 著者等は熊本附近で川穀根が民間駆虫薬として使用せられている事を知り本研究を開始したものであるが, その後山梨県技師辻医博よりの連絡により川穀根が神経痛, 関節ロイマチス, 肩凝症等に勝れた薬効を示す事を知り更に興味をもつて本研究を続行している.

川穀根をメタノールで連続抽出して得たエキスを水蒸気蒸留すれば特異の臭気を有する油状物が少量得られるが, これに就いては改めて報告する積りである. 残渣はエーテル可溶部 (以下 (I) と称す) と不溶部 (以下 (II) と称す) に分ける. (II) からは KCl の結晶を得, 葡萄糖の存在を確認した. (I) は 5% KOH 水溶液で処理して可溶部と不溶部 (以下 (III) と称す) に分け, 可溶部よりは石油エーテルに可溶な酸として palmitic acid と

Table I

* Oe-machi, Kuhonji, Kumamoto.

1) 牧野: “日本植物図鑑” (北隆館) 820~821 には, 「じゅずだまを川穀, はとむぎを薏苡としたのは従来の本草家の誤用によるもので, 川穀ははとむぎ, 薏苡はじゅずだまである」と示してあるが, ここでは暫く今迄の慣用に従つた.

2) 吉村, 相良: 日化. 40, 483 (1919); Hattori, Komatsu: J. Biochem. 1, 365 (1922).
桑田, 吉城: 本誌 59, 560 (1939).

3) Rossen: C. A. 23, 3988 (1929); Berger: Ibid. 33, 1528 (1939); 安達: 特許 186,289 等.

stearic acid とを得た。石油エーテルに不溶部 (以下 (IV) と称す) からは一新化合物を得たので coixol と命名したが、その構造に就いては第 2 報に詳述する。

(III) は石油エーテル次にエタノールより再結晶すれば無色板状晶となるが、sterol に対する呈色反応陽性で phytosterol の一種と思われるのでアセチル化後クロマト分離せんとしたが不完全のため、エタノールより分別再結晶を行い (A), (B), (C), (D) に 4 分した。(A) はエタノールに対する溶解度最小の部分でこれより bromide を経て stigmasterol 及び γ -sitosterol を単離した。(B) よりは β -sitosterol を単離した。(C) (D) は α -sitosterol complex fraction と思われるが少量のために精査しなかつた。

以上の抽出分離の経過を Table I, II に表示する。

Table II

sterol fraction	→ acetate (2.5 g)	Al_2O_3	(1) EtOH より 分別再結 (2.0 g)	Br_2	tetrabromostigmasteryl acetate	脱 Br, 鹼化	stigmasterol (0.2 g)		
					(A) — (1.0 g)	dibromo- γ -sitosteryl acetate	脱 Br, 鹼化	γ -sitosterol (0.05 g)	
				鹼化	(B) — (0.8 g)	β -sitosterol (0.3 g)			
				(2) (0.13 g)	鹼化	(C) (0.05 g)	α -sitosterol complex?		
				(3) (0.02 g)		(D) (0.02 g)			

なお終始協力せられた当部薬化学教室の学生及び分析を施行せられた吉本 栄氏、難波昭子、木下美紗子両嬢に謝意を表す。

実 験 の 部

じゅずだま根の抽出 10 月下旬熊本市近郊で採取したじゅずだまの根部を水洗風乾、その 4 kg をメタノールで約 80 時間連続抽出後、メタノールを留去、流動エキス状の帯緑黒褐色の残渣 320 g を得。これに水蒸気を通じて蒸留、留液をエーテルに取り芒硝で乾燥後エーテルを留去、特有の臭気を有する油状物 5.2 g を得。

水蒸気蒸留残渣はエーテルで繰返し抽出し芒硝で乾燥後エーテルを留去すれば (I) 40 g を得。

(I) の処理 (I) を再びエーテル 350 cc に溶解し 5% KOH 溶液と振盪後水洗、芒硝で乾燥して溶媒を留去、帯緑褐色の残渣 (III) 10 g を得。これは室温に放置すれば殆んど全部結晶。アルカリ層は 5% H_2SO_4 を加えて酸性としエーテルに取り水洗し芒硝で乾燥後エーテルを留去して暗褐色樹脂状残渣 30 g を得。これを石油エーテルで温浸し不溶部 (IV) 20 g を得。石油エーテル溶液は放置すれば少量の粒状品を析出、汙別。この結晶は再び石油エーテルに溶解せず且つ大抵の有機溶媒に極めて難溶で少量のため精査しなかつた。

石油エーテルを留去して得た残渣をエタノールより再結晶し更にエタノールに溶解し常法の如く酢酸マグネシウムを加えて最初に沈澱する Mg 塩を汙取し希 H_2SO_4 を加えエーテルに取り水洗乾燥後エーテルを留去エタノールより再結晶を繰返し、無色鱗片状晶 mp 71~71.5° の stearic acid 0.2 g を得。C₁₈H₃₆O₂ (stearic acid) 計算値 C 75.96, H 12.76, 分子量 284.47, 実験値 C 76.02, H 12.85, 分子量 (滴定) 281.5。

Mg 塩を汙取した母液はエタノール留去後硫酸酸性と同様に処理、無色鱗片状晶 mp 62.5~63.5° の palmitic acid 2.0 g を得。C₁₆H₃₂O₂ (palmitic acid) 計算値 C 74.94, H 12.85, 分子量 256.42, 実験値 C 75.12, H 12.63, 分子量 (滴定) 252.4。

Coixol の単離 (IV) をベンゼンで繰返し温浸しベンゼン溶液を濃縮放冷、淡褐色の針状品を得。活性炭で脱色しつつ熱湯より繰返し再結晶、無色針状品 mp 151~152° 3.5 g を得。文献上未知物質であるので coixol と命名。苛性アルカリに易溶、重炭酸アルカリに難溶、メタノール、エタノール、ベンゼン、エーテル等大抵の有機溶媒に可溶であるが石油エーテルには殆んど不溶、熱湯には可溶であるが冷水には難溶。FeCl₃ により呈色しない。C₈H₇O₃N 計算値 C 58.18, H 4.27, N 8.48, 実験値 C 58.38, H 4.40, N 8.86。

Sterol の分離 (III) を石油エーテルより再結晶、無色鱗片状晶 7 g を得。融点は鋭くない、更にエタノールより再結晶、無色板状晶 2.5 g を得。これは Liebermann-Burchard 反応、Salkowski 反応共に陽性。これを無水酢酸—酢酸ナトリウムで常法通りアセチル化、mp 121~125° の acetate 2.5 g を得。これを Al_2O_3 50 g を用い石油エーテル・ベンゼン (1:3) 混合溶液で溶離してクロマト分離し三部に分ける。最初に溶離するものから順次記せば (1) 2.0 g mp 124~127°, (2) 0.13 g mp 123~126°, (3) 0.02 g mp 124~126°。融点の接近している点から考えると分離は不完全であるが、夾雑物を除き得るためか融点は遙かに鋭くなる。

(1) をエタノールより注意して分別再結晶を行い四部に分けた。エタノールに対する溶解度の小なるものから順次記せば、(A) 1.0 g mp 129.5~130.5°, (B) 0.8 g mp 125~127°, (C) 0.05 g mp 118~119°, (D) 0.02 g

mp 108~115°. (A) をエーテルに溶かし 5% Br₂ 氷酢酸溶液を徐々に加え一夜放置後析出した結晶を濾取し CHCl₃・C₂H₅OH より再結晶, 無色板状晶 mp 210° の tetrabromostigmasteryl acetate 0.4 g を得. これを Zn 末と酢酸と煮沸, 脱 Br 化, エタノールより再結晶, 無色板状晶 mp 140° の acetate を得. これを更に 5% エタノール性 KOH で鹼化後エタノールより再結晶 stigmasterol 0.2 g を得. mp 169.5~170°, $[\alpha]_D^{20}$: -45.02° (CHCl₃). 標品と混融, 融点降下せず. C₂₉H₄₈O (stigmasterol) 計算値 C 84.40, H 11.72, 実験値 C 84.10, H 12.02.

上記の bromide を濾取した母液よりは mp 124~125° の dibromo- γ -sitosteryl acetate が得られるが同様にして脱 Br 化後鹼化して γ -sitosterol 0.05 g を得. mp 142~143°, $[\alpha]_D^{20}$: -42.02° (CHCl₃). 標品と混融, 融点降下せず. C₂₉H₅₀O (γ -sitosterol) 計算値 C 83.99, H 12.15, 実験値 C 84.03, H 12.58. (B) は 5% エタノール性 KOH で鹼化しエタノールより繰返し再結晶すれば, β -sitosterol 0.3 g を得. mp 135.5~136°, $[\alpha]_D^{20}$: -37.01° (CHCl₃). 標品と混融して融点降下しない. C₂₉H₅₀O (β -sitosterol) 計算値 C 83.99, H 12.15, 実験値 C 83.68, H 12.42. (C) (D) は合して上記と同様鹼化後エタノールより再結晶, mp 128~130° の無色板状晶 0.04 g を得, α -sitosterol complex と思われるがこれ以上精査しなかつた.

塩化カリウム及び葡萄糖の分離 (II) は減圧下水浴上で出来るだけ水分を留去し更に水浴上で蒸発乾燥すれば黒褐色残渣 52 g を得. これを純エタノールで加温抽出して可溶部不溶部に分ける. 不溶部は活性炭で脱色しつつ繰返し水より再結晶, 無色の結晶 7.0 g を得. AgNO₃ による Cl⁻ の検出, Na₃Co(NO₂)₆ による K⁺ の検出共に顕著に陽性で AgNO₃ 液による Cl⁻ 滴定の結果は KCl として 99.86%を示し純粹の KCl と認められる.

純エタノール可溶部は活性炭で脱色後エタノールを留去, 淡赤褐色澄明粘稠物 35 g を得. その 0.1 g を取り常法により osazone を製しエタノールより再結晶, 黄色針状晶 mp 210~211° の glucosazone 0.2 g を得. 標品と混融しても融点降下せず. C₁₈H₂₂O₄N₄ (glucosazone) 計算値 N 8.48, 実験値 N 8.62.

更に糖を確認するために酢酸・ブタノール・水 (1:4:2) を展開剤としてペーパー・クロマトグラフィーを行い Rf 0.16 を得. これは同一条件下に於ける葡萄糖の Rf 値と同一であつた. 従つてこの部分は主として葡萄糖である事を確認した.

熊本大学薬学部

Summary

1) The root of *Coix Lachryma-Jobi* L. was extracted and palmitic and stearic acids were isolated from the acid portion.

2) A new compound, coixol, m.p. 151~152°, C₈H₇O₃N, was isolated from a portion soluble in alkali hydroxide but insoluble in petroleum ether.

3) The sterol fraction obtained from the neutral portion yielded stigmasterol and β - and γ -sitosterols. α -Sitosterol fraction was not examined in detail due to the small amount available.

4) From the water-soluble portion, after removal of the above, crystals of potassium chloride was isolated and the presence of glucose was detected.

(Received March 10, 1955)