UDC 547.91 : 582.736

陳 玉麟*, 許 鴻源**: 台湾産 *Tephrosia* 属植物の成分 (第1報)
 タイワンクサフジ *Tephrosia obovata* MERR. の有効成分について その1

Yuh-Lin Chen* and Hong-Yen Hsü**: Constituents of *Tephrosia* Species in
 Taiwan. I. On the Active Principles of *Tephrosia obovata* MERR. (1).

(Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, National Taiwan
 University* and Taiwan Provincial Hygienic Laboratory**)

Three kinds of crystalline component were isolated from the ethanolic extract of the whole herb of the fish-poison plant (*Tephrosia obovata* MERR.) of Leguminosae family obtained from the Pescadores, Taiwan. These crystals were found to be tephrosin, toxicarol, and rotenone.

(Received September 5, 1957)

タイワンクサフジ *Tephrosia obovata* MERR. はフィリッピン北部呂宋島から台湾の南部高雄附近¹⁾及び澎湖島に産する草木の荳科に属する魚毒植物である。本植物は澎湖島では搗碎して捕魚用として用いられている。本植物の成分に関する研究はまだ文献には記載がない。

Tephrosia 属植物中台湾産のものに次の如き 4 種が知られている²⁾。

Tephrosia ionophlebia HAYATA クロバナパンクサフジ

T. obovata MERR. タイワンクサフジ

T. purpurea PERS. ナンバンクサフジ

T. purpurea PERS. var. *glabra* HOSOKAWA タカオクサフジ

Jones の報告³⁾に依れば *Tephrosia* 属植物中既に 21 種にロテノン或いはロテノイドが発見されておりその他 6 種にもこれらの成分を含むらしいとしているがタイワンクサフジはこの報告の中には入っていない。さきに著者の一人陳及びその協力者は澎湖島より得られた本植物にロテノンが存在することをペーパークロマトグラフィー (以下 PPC と略記) に依つて確め、本植物は新たに発見されたロテノン含有植物であることを発表した⁴⁾。著者等は台湾に産するロテノン関係の植物について成分を研究すべく、今回タイワンクサフジより 3 種の結晶を分離し得た。

本研究に使用した材料は澎湖島で採取した半乾燥の新鮮試料で本植物のアセトン浸出物は Durham⁵⁾、並びに Rogers 及び Calamari⁶⁾ の呈色反応陽性を示しロテノン或いはロテノイドの存在が予想される。試料はエタノールで抽出しエタノールエキスをエーテルで処理して得られた可溶部を苛性カリ液で洗つた後エーテルを除去し石油エーテルを加えて析出した粗結晶を分離し、次いで分別結晶に依り 3 成分を分離した。粗結晶の収量は根が葉に優つている (1.0—1.2%) が精製は困難、且つ古い材料では樹脂状物質が多く処理困難で結晶成分の収量は低下するものの如くである。粗結晶を分離した母液から溶媒を留去して根のものよりは相当量の橙黄色蠟様物質を得たが精査していない。結晶 (I), (II), 及び (III) は元素分析値, メトキシ定量値, 一般化学的性質, 混融, PPC,

* Roosevelt Road, Taipei, Taiwan.

** Ching-tao East Road, Taipei, Taiwan.

1) 細川：熱帯農学会誌 4, 200(1932).

2) 正宗：“最新台湾植物総目録” 106(1936).

3) H. A. Jones：U.S.D.A., Bur. Entomol. Plant Quarantine, E-541, 14(1942).

4) 陳, 蔡：台湾薬学雑誌 7, 31(1955).

5) H. A. Jones, C. M. Smith：Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 5, 75(1933).

6) H. D. Rogers, J. A. Calamari：Ibid. 8, 135(1936).

並びに魚類に対する大体の毒性等の結果からそれぞれ tephrosin, toxicarol, 及びロテノンである事を確認した。

ロテノン等の魚毒検定の試験動物に永井⁷⁾はフナ, アカゴイ, ウナギ, 及びマス, 刈米等⁸⁾はフナを, 武居等⁹⁾はマスを, Gersdorff¹⁰⁾はキンギョ (*Carassius auratus*) を使用している. 著者等は入手容易なフナ (*Carassius auratus* LINNÉ) を用い, 毒力の弱いものにはハヤ (*Zacco platypus* T. & S.) を用いて本植物から分離したこれら結晶成分について大体の毒力を比較した。

Table I. Toxicity of Rotenone and Rotenoids to Fishes

Material	Concentration (p.p.m.)	Survival time (min.)		Temperature (°C)	
		<i>Carassius auratus</i>	<i>Zacco platypus</i>	Room	Water
(I) (Tephrosin)	7	300	50	15	12
	14	240	40	15	12
(II) (Toxicarol)	14	—*	270	15	12
	7	76	—	23	21
(III) (Impure Rotenone)	14	40	—	23	21

* No apparent effect in 24 hours.

終りに臨み本研究に際し御鞭撻を賜った国立衛生試験所長刈米達夫博士, 並びに元素分析その他について種々御配慮下さった鳥取大学医学部附属病院薬局長富永敏夫氏に深謝する。

実 験 の 部

粗結晶の分離 粉碎した材料をエタノールで温浸, 抽出物よりエタノールを留去し残渣をエーテルで抽出, エーテル抽出物は 5%苛性カリでよく振盪し可溶部を去り, エーテル溶液を濃縮しシロップ状とすれば一部結晶が析出. これに石油エーテルを注加し析出する粗結晶と母液とに分離. 粗結晶は熱エタノールに溶解, 濃縮放置すれば無色砂状品と黄色針状品を析出するので振盪して浮遊した針品と器底の無色砂状品を傾瀉して分ける. これを反復し前述の図表に従って分別結晶に依り 3 結晶成分を分離. 5%苛性カリ移行部よりは結晶性物質は得られず。

(I) **Tephrosin** エタノールより再結晶を反復すれば葉よりのものは mp 193° に達したが根よりのものは mp 187° を示すに過ぎず, Clark¹¹⁾ が得た精製品 (mp 198°) よりは融点が低いがこれ以上上昇しなかつた. これらの融点は Hanriot¹²⁾ が *Tephrosia vogelii* の葉より分離した tephrosin (mp 187°) と Clark が同じ植物より得たものとの中間にあたるが試料少量のため Clark の方法に従って精製を試みたが予期の成果を挙げ得なかつた. Clark のいう如く微量の deguelin の如きものが混ざるものと考えられるが本植物からは deguelin を分離することは出来なかつた. 結晶はリーベルマン反応陽性, 濃硫酸には黒褐→橙黄→帯紫紅色に溶ける. $C_{23}H_{22}O_7$ 計算値 C 67.31, H 5.40, OCH_3 15.12, 実験値 C 67.69, H 5.18, OCH_3 13.46.

(II) **Toxicarol** エタノールより再結晶を反復し鮮黄色微細の針状結晶として得. mp 222°. リーベルマン反応陽性, 濃硫酸には淡黄褐→橙赤色に溶ける. 性状は Clark¹³⁾ が *Tephrosia toxicaria* の根より分離した toxicarol (mp 219°) に一致. $C_{23}H_{22}O_7$ 計算値 C 67.31, H 5.40, OCH_3 15.12, 実験値 C 68.13, H 5.40, OCH_3 13.49.

(III) **Rotenone** 数回エタノールより再結, 少量夾雑する toxicarol を分離し再結を反復することによつて殆んど無色の結晶を得. 収量は (I), (II) に比し少い. このものは再結晶後 mp 142~143° を示すに過ぎなかつたが元素分析の結果はロテノンに近い. $C_{23}H_{22}O_6$ 計算値 C 70.04, H 5.62, OCH_3 15.74, 実験値 C 70.46, H 6.33, OCH_3 13.98. 魚に対する毒性試験も前二者より遙かに強く, ロテノンらしく思われるので上述結晶を CCl_4 に溶かして rotenone- CCl_4 の結晶となし, 再びエタノールより再結することによつて mp 163° の六角板状結晶を得. デリス根から得られた純ロテノン (mp 163°) と混融して融点降下を示さず, 更に母液について著者の方法⁴⁾で標準ロテノンと平行に PPC (展開剤 $MeOH \cdot C_6H_6 \cdot H_2O = 5:1:1$, 呈色試薬 1% $KMnO_4$) を行くと Rf 値 (0.86) が完全に一致。

魚に対する毒力試験 結晶試料 100 mg をエタノール 10 cc に溶解し試料原液とする. このもの 1 cc は 70 滴に相当する故本品 1 滴中に 0.14 mg の試料を含むことになる. 試料原液 10 滴, 20 滴を各々 200 cc の水を入れたビーカーに滴下攪拌して検液としこれに魚類を投入して試験した. 更に対照として同じ滴数のエタノ

7) 永井: 東化 23, 744(1902).

8) 刈米, 木村, 近藤: 本誌 44, 1049(1924).

9) 武居, 他: 理研報 9, 1(1930); 12, 239(1933); 農化 10, 81(1934).

10) W. A. Gersdorff: J. Am. Chem. Soc. 52, 3440, 5051(1930); 53, 1897(1931); 55, 1147(1933); 56, 979(1934).

† 記載した融点はすべて未補正值を示す。

11) E. P. Clark: Ibid. 53, 729(1931).

12) M. Hanriot: Compt. rend. 144, 150(1907) (C. A. 1, 1013(1907)).

13) E. P. Clark: J. Am. Chem. Soc. 52, 2461(1930).

ールを滴下したものの中に同重量の魚類を投入して比較した。フナは体重約 4 g, ハヤは約 2 g のものである。何れも麻痺毒として作用するため運動不活発に始まり, 次いで呼吸作用微弱となり遂に停止し死亡する (Table I).

国立台湾大学農学院農化系, 台湾省立衛生試験所

UDC 547.659.6.07

西川正元, 萩原彦一, 森田 桂: 6 α -Hydroxy-11-ethoxycarbonyleusanton-4-enic Acid Lactone¹⁾ の合成

Masamoto Nishikawa, Hikoichi Hagiwara, and Katsura Morita: Syntheses of 6 α -Hydroxy-11-ethoxycarbonyleusanton-4-enic Acid Lactone.

(Research Laboratory, Takeda Pharmaceutical Industries, Ltd.)

Oxidation of ethyl 3-halo-11-ethoxycarbonyleusantona-3,5-dienate (IIa or IIb) with performic or peracetic acid and silver nitrate afforded 3-oxo-6 α -hydroxy-11-ethoxycarbonyleusanton-4-enic acid lactone (V).

(Received September 9, 1957)

ethyl 3-oxo-11-ethoxycarbonyleusanton-4-enate (I) または ethyl 3-acetoxy-11-ethoxycarbonyleusantona-3,5-dienate (III) をアセチルクロライドに溶解して室温に一夜放置後過剰の溶媒を減圧下に留去するとはほぼ定量的に ethyl 3-chloro-11-ethoxycarbonyleusantona-3,5-dienate (IIa) mp 73° が得られる。本品は濃硫酸に塩酸ガスを発生しながら溶解し, これを水中に注ぐととの ethyl 3-oxo-11-ethoxycarbonyleusanton-4-enate (I) に戻る。これは恐らく濃硫酸中では交換分解をうけて 3-enol sulfonate (IV) となり, これが加水分解して (I) になるものと解される。アセチルクロライドのかわりにアセチルブロマイドを用いると同様に 3-enol bromide (IIb) mp 60° が得られる。

このようにして得られた 3-enol chloride (IIa) を義酸と過酸化水素で酸化すると反応生績体から若干のラクトン体が単離できたが, これはさきに阿部等¹⁾ によつて合成されたトランスラクトン 3-oxo-6 α -hydroxy-11-ethoxycarbonyleusanton-4-enic acid lactone (V) によく一致した。しかし 3-enol bromide (IIb) からは同様

1) Y. Abe, T. Harukawa, H. Ishikawa, T. Miki, M. Sumi, T. Toga: Proc. Japan Acad. **30**, 119 (1954).