のち EtOH を減圧で留去して得る残渣に水を加えて CHCl_3 抽出する。 CHCl_3 層を水洗、乾燥して CHCl_3 を留去すると結晶 (0.03 g.) を得る。これを *n*-hexane-アセトンから再結晶して得る m.p. 205~207°, 針状晶は IR スペクトルで deformyldihydroanhydrotaxininol (XIV) に一致した。アルカリ性水溶液は氷冷下 conc. HCl で酸性とし CHCl_3 抽出する。 CHCl_3 層を水洗、乾燥して CHCl_3 を留去して得る結晶 (0.065 g.) をアセトン-isopropylether から再結晶すると lactone (XXVIII), m.p. 226~227°, プリズム晶を得る。 $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_3$ Anal. Calcd.: C, 74.96; H, 9.27. Found: C, 74.96; H, 9.34. $[\alpha]_D -12.3^\circ$ ($c=0.98$, CHCl_3). UV λ_{max} 206 m μ ($\epsilon=5900$). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1748 (δ -lactone), 1668 ($>\text{CO}$). NMR (p.p.m.): 0.72 (1H, multiplet, cyclopropane proton); 1.09 (3H, doublet, $J=\text{ca. } 7.0$ c.p.s.), 1.13 (3H, doublet $J=\text{ca. } 7.0$ c.p.s.) ($\text{CH}-\text{CH}_3$); 1.14 (3H), 1.19 (3H), 1.24 (3H) ($\text{C}-\text{CH}_3$); 4.35 (1H, multiplet, $\text{C}_5\text{-H}$).

京都大学薬学部, 東洋レーヨン基礎研究所

薬 学 雜 誌
YAKUGAKU ZASSHI
86 (12) 1184 ~ 1187 (1966)

UDC 581.19 : 582.67

194. 木村雄四郎, 滝戸道夫,*¹ 中野紘一,*² 滝下満之*³: *Alpinia* 属植物の成分研究
(第10報*⁴) ゲットウおよびクマタケラン根茎の成分*⁵

Yūshiro Kimura, Michio Takido, Kōichi Nakano, and Mitsuyuki Takishita :
Studies on the Constituents of *Alpinia*. X. On the Constituents
of the Rhizomata of *Alpinia speciosa* K. SCHUMANN and
A. kumatake MAKINO (*A. formosana* K. SCHUMANN).

(Pharmaceutical Institute, College of Science & Engineering, Nihon University*¹)

From the petroleum ether extracts of rhizomata of *Alpinia speciosa* K. SCHUMANN and *A. kumatake* MAKINO (*A. formosana* K. SCHUMANN), dihydro-5,6-dehydrokawain (I) and 5,6-dehydrokawain (II) were isolated. The latter was isolated for the first time from Zingiberaceae plants and the former, from a natural source.

(Received March 30, 1966)

ゲットウ *Alpinia speciosa* K. SCHUMANN は広く東南アジアに分布する常緑多年生草本で、九州南部、三宅島、八丈島などに植栽され、この種子は白手の伊豆縮砂として市販されるが、成分¹⁾として精油中 palmitic acid, cineol, pinene, α -caryophyllene および sesquiterpenealcohol を単離し証明した。またクマタケラン *Alpinia kumatake* MAKINO は種子島から屋久島、沖縄、台湾に分布する常緑多年生草本で、この種子の成分²⁾として精油およびフラボノイド誘導体4種を得て報告した。今回これら植物の根茎の成分について研究に着手し2種の結晶成分を単離し構造を決定したので報告する。

ゲットウおよびクマタケランの根茎の石油エーテル抽出エキスより m.p. 96~97° の無色針状晶 (A) および m.p. 139~140° の淡黄色針状晶 (B) の少量を得た。元素分析の結果、物質 (A) は $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$ に、物質 (B) は $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$ に一致し、 FeCl_3 反応および $\text{Mg}+\text{HCl}$ 反応はともに陰性、旋光性もない。 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ と FeCl_3 によるラクトンまたはエステルの反応は陽性でその存在が予想できる。また物質 (A) のアセトン溶液はカメレオン溶液を脱色しないが、物質 (B) は容易に脱色し、かつこれを氷酢酸に溶かしパラジウム石綿で接触還元すると1分

*¹ Surugadai, Kanda, Chiyoda-ku, Tokyo.

*² 現在、日本大学理工学部工業化学科。

*³ 現在、株式会社 ウテナ。

*⁴ 前報: クマタケラン種子の成分 (1964, 1965 年生薬学会講演)。

*⁵ 日本薬学会第 85 年年会発表 (1965 年 10 月)。

1) 木村 (雄): 本誌, 60, 155 (1940)。

2) 木村 (雄), 滝戸, 高橋: 1964, 1965 年生薬学会発表。

子の水素を吸収して物質 (A) が得られる。また UV スペクトルは物質 (A) には 284 $m\mu$ にのみ極大吸収があるが、物質 (B) には 233, 257 および 345 $m\mu$ に極大吸収が認められ、これらの事実により、物質 (B) の接触還元できる 2 重結合は共軛していることが予想される。また IR スペクトルではいずれもベンゼン環、 α -ピロン環およびベンゼン環上の隣接 5H の吸収が認められ、また NMR スペクトルではともにベンゼンの 5H、 $-\text{OCH}_3$ 基の 3H および α -pyrone の 3,5 位の 2H が、物質 (A) にはメチレンの 4H が、物質 (B) にはアルケンの 2H が認められる。

以上の事実から物質 (A), (B) はともに置換基 1 ケをもったベンゼン環、 α -ピロン環および MeO 基 1 ケを有し、物質 (B) には 1 分子の水素を吸収して (A) 物質になり得る 2 重結合を有することが明らかである。そこで α -ピロン環を分解すべく物質 (B) をアルコール性カリで冷時加水分解すると m.p. 231° の黄色板状晶を析出し、これを塩酸で処理して m.p. 93° の黄色板状晶を得。さらに 100° に加熱するに気泡を発生して m.p. 82~84° の黄色針状晶 6-phenyl-5-hexene-2,4-dione (V) を得た。これはケイヒ酸にアセトン作用して得た 6-phenyl-5-hexene-2,4-dione (m.p. 84°) と混融して融点降下のないことで判明した。したがって m.p. 93° の物質は IV 式、m.p. 231° の物質は III 式、また物質 (B) は II 式であると推定される。

II 式の物質はすでに Gottlieb, Mors 両氏³⁾により *Aniba firmura* Mez (*Lauraceae*) の材から発見され、また近年カワカワ *Piper methysticum* FORST (*Piperaceae*) から kawain (VI), yangonin (VII) など、同族化合物とともに検出⁴⁾されており、そのものおよびそのアルカリ加水分解物の融点および溶解度などの諸性質がよく似ている。またこの物質の UV および IR スペクトルについては、Gottlieb, Chmielewska 等⁵⁾により、NMR スペクトルは Beak 等⁶⁾によってそれぞれ報告されており、ともに物質 (B) のそれによく一致している。そこで Mors より II 式の物質 5,6-dehydrokawain を得て (B) 物質と混融するに融点降下を示さず、また両者は IR スペクトル

3) O. R. Gottlieb, W. B. Mors: J. Org. Chem., **24**, 17 (1959).

4) R. Hänsel: Dent. Apoth. Ztg., **104**, 404 (1964).

5) I. Chmielewska, et al.: Tetrahedron, **4**, 36 (1958).

6) P. Beak, H. Abelson: J. Org. Chem., **27**, 3715 (1962).

Fig. 1. Ultraviolet Spectra of Dihydro-5,6-dehydrokawain (A) —, and 5,6-dehydrokawain (B) ----

ルも全く一致した。

つぎに物質 (B) を接触還元すると 1 分子の水素を吸収して物質 (A) となることから物質 (A) は I 式の構造をもつものと考えられるが、I 式の物質はすでに Chmielewska 等⁵⁾によって合成されており、その融点、UV および IR スペクトルはいずれもよく一致している。

以上の結果、物質 (A) は dihydro-5,6-dehydrokawain(4-methoxy-6-phenethyl-2H-pyran-2-one)、物質 (B) は 5,6-dehydrokawain(4-methoxy-6-styryl-2H-pyran-2-one) であることが確認された。

これを要するに、著者等は今回ゲットウおよびクマタケランの根茎から抽出、単離した 2 物質の構造はいずれも styryl- α -pyrone 誘導体であり、近年これらの物質の薬理作用⁷⁾も研究されているが、茸類の 1 種⁸⁾から取出された他、高等植物では前述のコショウ科 Piperaceae およびクスノキ科 Lauraceae の 2 種の植物から発見されたにすぎず、今回さらにショウガ科 Zingiberaceae から第 3 番目の植物の成分として発見されたことは興味深く、とりわけ物質 (A) dihydro-5,6-dehydrokawain は天然から最初に発見された物質である。

実 験 の 部

Dihydro-5,6-dehydrokawain および 5,6-dehydrokawain の抽出 ゲットウ *Alpinia speciosa* K. SCHÜMANN またはクマタケラン *Alpinia kumatake* MAKINO の粗末を約 1.5 倍量の石油エーテルで 3 hr. づつ 3 回温浸する。抽出液を合し、石油エーテルがほとんど無くなるまで濃縮し、放冷すると淡黄色の結晶状物質を得。この物質を石油エーテルで洗浄後、エーテルで数回再結晶し、m.p. 96~97° の無色針状晶(dihydro-5,6-dehydrokawain (I))を得。yield, 0.19%(ゲットウ); 0.04%(クマタケラン)。このエーテル再結晶の母液を濃縮し得られる淡黄色針状晶を昇華し精製。EtOH より再結晶して m.p. 139~140° の微黄色針状晶(5,6-dehydrokawain (II))を少量得。

Dihydro-5,6-dehydrokawain (I) 無色針状晶(エーテル) m.p. 96~97°。水、2N NaOH、2N HCl に不溶。冷時石油エーテル、エーテル MeOH および EtOH に溶けにくく熱時とける。ベンゼン、CHCl₃ および AcOH には易溶。MeOH 性 FeCl₃、ニトロプルンソッドソーダで呈色せず、Mg+HCl 反応陰性。旋光性なく、アセトン溶液はカメレオン溶液を脱色しない。また CHCl₃ 溶液は Br を脱色して Br 化物(m.p. 164~165°)を生ず。UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 284 (3.85); $\lambda_{\min}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 242 (3.14)。IR $\lambda_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 1726, 1701 (>C=O, α -pyrone); 1652 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$, α -pyrone); 1573 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$, α -pyrone); 1605, 1496 (benzene); 746 (benzene の隣接 5H)。NMR (CCl₄): 2.90 τ (5H, aromatic H); 4.40, 4.66 τ (doublet, J=2.0 c.p.s., 2H); 6.24 τ (OCH₃, 3H); 6.82~7.50 τ (multiplets, 4H)。C₁₄H₁₄O₃ Anal. Calcd.: C, 73.02; H, 6.13. Found: C, 73.16; H, 6.03。

5,6-Dehydrokawain (II) 淡黄色針状晶(EtOH)。m.p. 139~140°。水に不溶。MeOH, EtOH, エーテルに冷時とけにくく温時とける。ベンゼン、CHCl₃ および AcOH に易溶。MeOH 性 FeCl₃、Mg+HCl で呈色せず。CHCl₃ 溶液は Br を脱色して Br 化物(m.p. 202~203°)を生成し、アセトン溶液はカメレオン溶液を脱色する。本品 10 mg. を氷酢酸 5 ml. にとかし、パラジウム石綿を触媒として常法により接触還元すると m.p. 96~97° の無色針状晶を得。(yield 9.0 mg.)。このものは dihydro-5,6-dehydrokawain と混融しても融点降下なく、IR スペクトルも全く一致する。UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 345 (4.35), 257 (4.08), 233 (4.10); $\lambda_{\min}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 273 (3.80), 248 (3.92)。IR $\lambda_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 1730 (>C=O, α -pyrone); 1655, 1640 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$, α -pyrone); 3050, 1615 (benzene); 750 (benzene の隣接 5H)。NMR (CDCl₃): 2.57 (5H, arom. H); 2.68, 3.52 τ (doublet, J=16.3 c.p.s., 2H); 6.16 τ (OCH₃, 3H); 4.50, 4.04 τ (doublet, J=2.0 c.p.s., 2H)。

5,6-Dehydrokawain のアルカリ分解 5,6-dehydrokawain 100 mg. を 1N EtOH 性 KOH 溶液 3.5 ml. にとかし、18 hr. 室温で放置、黄色板状晶を析出する。濾取。EtOH で洗浄。(yield 55 mg.)。m.p. 231° (分解)。このもの 30 mg. を水 0.6 ml. にとかし、HCl 1 滴を加えると黄色沈殿を生ずる。(yield 10 mg.)。70% EtOH より再結晶、黄色板状晶 m.p. 93° を得る。(炭酸アルカリに可溶)。これを約 100° に加熱すると気泡を発生し、m.p. 82~84° の淡黄色の針状晶となる。このものは合成した純 6-phenyl-5-hexene-2,4-dione (m.p. 84°) と混融して融点降下なく、TLC の R_f 値も一致する。(Silica gel G, solvent: benzene-AcOH (5:1), R_f=0.75)。

6-Phenyl-5-hexene-2,4-dione の合成 ケイヒ酸エチル 2.1 g., アセトン 3 ml., エーテル 5 ml. の混合物に Na の小片を加え、1 hr. 放置。析出する沈殿を水 20 ml. にとかし、エーテルで洗浄後、CO₂ を通ずると黄色の粗結晶を得る。(yield 200 mg.)。この粗結晶を展開溶媒にベンゼンを用い、第二磷酸 Ca のカラムクロマトグラフィを行ない精製し、EtOH より再結晶。m.p. 84°。

本研究に当り貴重な試料を分与されたブラジル農業化学協会の Dr. W. B. Mors 氏に深謝する。また資料を提供された小川香料株式会社 中谷正二氏、元素分析、UV, IR, NMR スペクトルを実施された本学薬学分析教室、三共株式会社中央研究所および日本大学理工学部薬学科分析学教室の諸氏に感謝する。

日本大学理工学部薬学科

7) R. Hänsel: Dent. Apoth. Ztg., **104**, 500 (1964).

8) R. L. Edwards, D. G. Lewis, D. V. Wilson: J. Chem. Soc., 4995 (1961).