〔薬学雑誌〕
YAKUGAKU ZASSHI
87 (3) 319 ~ 320 (1967)

UDC 547.944.8 : 582.751.9

森田直賢，福田昌子：薬用資源の研究(第27報^{*1}) *Fagara* 属植物の成分について

Naokata Morita and Masako Fukuta : Studies on Medicinal Resources.

XXVII.*¹ Components of *Fagara* Plants (Rutaceae).

(Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of Toyama^{*2})

The leaves of *Fagara ailanthoides* ENGL. afforded pale yellow needles of m.p. 143~144° in 0.001% yield, which was identified with xanthotoxin.

Diosmin, pale yellow crystals, m.p. 276°, was obtained from the pericarp of *F. ailanthoides* ENGL. and *F. shinifolia* ENGL. in 9.2% and 7.5% yields. Scopoletin, pale yellow needles of m.p. 195°, was obtained from the root bark of *F. shinifolia* ENGL. in 0.01% yield.

(Received June 17, 1966)

本邦に分布する *Fagara* 属植物には、カラスノサンショウ *Fagara ailanthoides* ENGL., コカラスザンショウ *F. fauriei* NAKAI, イヌザンショウ *F. shinifolia* ENGL. などが数えられる。カラスノサンショウの果実は食薬と称し中暑、霍乱に用いられ、イヌザンショウの果実は荳蔻と称し鎮咳薬に用いられる。なお、沖縄にはシマイヌザンショウ *F. okinawensis* NAKAI, テリハザンショウ *F. nitida* ROXB., ツルザンショウ *F. cuspidata* ENGL. などの自生がある。

これらの成分については、中沖、森田¹⁾がカラスノサンショウ果皮より isopimpinellin を、イヌザンショウ果皮より bergapten と benzoic acid を得ている。また、富田、石井²⁾はカラスノサンショウ樹皮より skimmianine, magnoflorine, laurifoline と aesculetin dimethyl ether³⁾ を得ている。

著者等は、前報⁴⁾でカラスノサンショウ根皮より xanthyletin を得、報告したが、さらに *Fagara* 属植物成分の異同につき検索を進めた結果、カラスノサンショウ葉より xanthotoxin を、果皮より diosmin を、イヌザンショウ果皮からは diosmin を、根皮からは scopoletin を得た。

カラスノサンショウはその生葉をメタノールで抽出、そのエキスをエーテルで抽出する。エーテルのフェノール性部より淡黄色針状晶 m.p. 143~144° (MeOH) を収率 0.001% で得る。混融試験、元素分析値、紫外吸収 (UV), 赤外吸収 (IR) など xanthotoxin の標品とまったく一致した。

イヌザンショウ果皮、カラスノサンショウ果皮は N,N-dimethylformamide で温時抽出、濃縮後、冷水で希釈すれば淡褐色の析出物を得る。これをエーテル処理後、ピリジンより再結晶すれば m.p. 276° の淡黄色結晶を得、収量 9.2, 7.5%。加水分解により aglycone 黄色針状晶 m.p. 244~245° (MeOH) と 1 mole glucose, 1 mole rhamnose を生ずる。aglycone acetate は無色針状晶 m.p. 185° である。本 aglycone のアルカリ分解、および H₂O₂ 酸化により phloroglucinol, isovanillic acid を得た。したがって aglycone は 5,7,3'-trihydroxy-4'-monomethoxy-flavone (diosmetin) であり、配糖体は diosmetin rhamnoglucoside と考えられ、diosmin (diosmetin 7-rhamnoglucoside) と比較して一致した。

イヌザンショウ根皮はエーテル処理後、メタノールで抽出、メタノールエキスは熱湯に溶解し、酢酸エチルで抽出、そのエキスから淡黄色針状晶 m.p. 195° (benzene, MeOH) を得る。収率 0.01%, 標品 scopoletin m.p. 201° と一致した。

われわれはさらに同属のシマイヌザンショウ、テリハザンショウ、ツルザンショウなどの成分研究を行ない、*Fagara* 属の成分の異同を明らかにせんとする。

*¹ 第 26 報：本誌，87，732 (1966)。

*² Gofuku, Toyama.

1) 中沖，森田：本誌，73，770 (1953)。

2) 富田，石井：本誌，78，1441 (1958)。

3) 富田，石井：本誌，81，1633 (1961)。

4) 森田，清水：本誌，86，732 (1966)。

実 験 の 部

カラスノサンショウ葉より xanthotoxin の単離 初夏に採集せる生葉を MeOH 抽出, MeOH ext. を ether で抽出, ether 抽出液は飽和重曹水で処理して, phenol 部より黄色粗結晶を得る. これを MeOH より再結晶して淡黄色針状晶 m.p. 143~144°. $\text{FeCl}_3 \rightarrow (-)$, conc. $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ 黄色 $\xrightarrow{\text{heat}}$ 褐色, UVL $\rightarrow$ 黄色螢光. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$ Anal. Calcd.: C, 66.67; H, 3.70. Found: C, 66.33; H, 3.66. PPC Rf 0.54 (10% $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, xanthotoxin 0.54), Rf 0.64 (15% CH_3COOH , xanthotoxin 0.64), UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 249 (4.09), 301 (3.87). 本品と xanthotoxin m.p. 142° と混融降下なし.

イヌザンショウ, カラスノサンショウ果皮より diosmin の単離 乾燥果皮を N,N-dimethylformamide で温時数回抽出, 減圧濃縮後約 10 倍容の水で希釈, 淡褐色粗結晶析出, ether 処理後, ピリジン水より再結晶, 淡黄色結晶 m.p. 276° (diosmin) を得る. $\text{FeCl}_3 \rightarrow$ 褐色, flavon 反応 $\rightarrow (+)$, dil. KOH $\rightarrow$ 黄色, conc. HCl 分解液は Fehling 液を還元, $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{15} \cdot \text{H}_2\text{O}$ Anal. Calcd.: C, 55.26; H, 5.26; H_2O , 2.87. Found: C, 55.00; H, 5.74; H_2O , 2.66. PPC Rf 0.52 ($\text{BuOH}-\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}=4:1:2$, diosmin 0.52), 0.73 (60% CH_3COOH , diosmin 0.73), 0.24 (10% $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ diosmin 0.24) UVL 暗色. 本品と diosmin m.p. 278~280° と混融降下なし.

Diosmin の加水分解 diosmin を conc. HCl にて直火 30 min. 間加熱, 生ずる aglycone を MeOH より再結晶, 黄色針晶 m.p. 244~245°, $\text{FeCl}_3 \rightarrow$ 暗褐色, OCH_3 10.43%. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$ Anal. Calcd.: C, 64.00; H, 4.00. Found: C, 63.66; H, 4.21. 本品を常法により acetyl 化, 無色針状晶 m.p. 185°, 本 aglycone, その acetate は, diosmetin m.p. 255°, diosmetin triacetate m.p. 191~192° と混融, それぞれ降下なし. 糖部は常法により PPC Rf 0.42, 0.32 ($\text{BuOH}-\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}=4:1:2$, rhamnose 0.42, glucose 0.32), 0.63, 0.41 ($\text{PhOH}-\text{H}_2\text{O}=3:1$, rhamnose 0.63, glucose 0.41) で glucose, rhamnose に一致.

Aglycone の H_2O_2 酸化 aglycone を 10% KOH に溶解し過剰の 3% H_2O_2 を加えて 1 夜放置後, 過剰の H_2O_2 を分解, 塩酸酸性とし, ether 抽出, 酸部より黄色針状晶 m.p. 250° を得. 本品は $\text{FeCl}_3 \rightarrow (-)$, isovanillic acid m.p. 250° と混融して融点降下なし.

Aglycone のアルカリ分解 aglycone を 10% KOH に溶解, 直火上 2 hr. 加熱後, 塩酸酸性とし, ether で抽出. 酸部は PPC Rf 0.85 ($\text{BuOH}-\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}=4:1:2$, isovanillic acid 0.85) で isovanillic acid に一致, フェノール部は松材反応 $\rightarrow (+)$, PPC Rf 0.77 ($\text{BuOH}-\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}=4:1:2$, phloroglucinol 0.77) で phloroglucinol と一致.

イヌザンショウ根皮より scopoletin の単離 根皮細末を ether 抽出し, その残渣を MeOH で抽出, そのエキスを 2% HCl に溶解, CHCl_3 で抽出, CHCl_3 ext. は熱湯に溶解, 酢酸エチルで抽出する. 酢酸エチル ext. を benzene-MeOH=10:3 より再結晶して淡黄色針状晶 m.p. 195° を得. UVL $\rightarrow$ 青紫色螢光, $\text{FeCl}_3 \rightarrow$ 緑色, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 231 (4.23), 245 (4.11). $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$ Anal. Calcd.: C, 62.50; H, 4.20. Found: C, 62.31; H, 4.42. PPC Rf 0.56 (15% CH_3COOH , scopoletin 0.56). 本品を scopoletin m.p. 201° と混融して融点降下なし.

本研究に当たり原料採集に御協力を賜った武田薬品研究所 後藤実博士, 本学薬草園 橋本, 内山両氏, 貴重な標品を御恵与いただいた, 東京大学薬学部 田中治博士, 北里大学薬学部 古谷力博士に, また元素分析担当の本学分析室 森腰正弘氏, 研究に協力を得た本学学生 家田重義, 金岡久美子, 土田紀子の諸君に併せて謝意を表する.

富山大学薬学部