ワカメの成分研究 (第 I 報) メタノール可溶性成分

竹本常松, 竹下保義

東北大学医学部薬学科¹⁾Studies on the Constituents of *Undaria pinnatifida*. I.
Methanol Soluble Constituents

TSUNEMATSU TAKEMOTO and YASUYOSHI TAKESHITA

Pharmaceutical Institute, Tohoku University School of Medicine¹⁾

(Received April 27, 1970)

Methyl linolenate, phytol, palmitic acid, fucosterol, saringosterol, friedelin, loliolide (digiprolactone), and mannitol were isolated from the methanolic extract of *Undaria pinnatifida* (HARVEY) SURINGER (Laminariaceae).

ワカメ *Undaria pinnatifida* (HARVEY) SURINGER はコンブ科 Laminariaceae に属する海藻で、本邦各地の近海に多く分布し、広く食用に供されるが、漢名で裙帶菜と呼ばれ、変質、強壯、利尿薬として使われることもある²⁾ という。

ワカメの成分に関しては若干の報告があるが、そのうち、斗ヶ沢³⁾ は生化学的な見地から成分を比較検討し、河野⁴⁾ および高木⁵⁾ はアミノ酸成分を、また松本⁶⁾ はステロイド成分を、安藤⁷⁾ はワカメを含めた褐藻類の精油成分を調べたものなどが主なものである。

著者の一人、竹本はワカメ等の海藻類に昆虫変態活性物質の存在を期待して調査したがいずれも陰性であった⁸⁾ しかし、上述のようなワカメの薬効を裏付ける資料を得る目的で、より詳細な成分研究を企図して本研究に着手した。まず、ワカメのメタノールエキスについて成分検索を行ない、以下に述べるような知見を得た。本研究にあたって、最初岩手県の太平洋沿岸で産出された天然ワカメと養殖ワカメを用いてメタノールエキスを製し、それぞれを薄層クロマトグラフィー (以下 TLC と略記) で比較検討した結果、差異のないことを確認したので、本研究では天然ワカメを研究材料に供した。

まず、乾燥したワカメの葉状部をメタノールで温浸し、80° を越えない温度で濃縮して、放置し、上層の有機物質浮遊層、中間の水層、下層の無機物質析出層の三層に分けた。上層を分離し、酢酸エチルで熱時連続抽出して酢酸エチル可溶部 (A) と不溶部 (B) とに分けた後、A および B をそれぞれアルミナ、シリカゲルなどを用いたカラムクロマトグラフィーに付して次の物質を分離した。

すなわち、A をシリカゲルカラムに通導し、石油ベンジンで溶出した最初の画分より 4 種の物質 (I, II, III, IV) を主成分とする混合物を得、カラムクロマト処理を再三行なって I および III を単離した。I および III はいずれも無色の油状物で、それぞれの赤外線吸収 (以下 IR と略記) と核磁気共鳴 (以下 NMR と略記) の各スペクトルを検討した結果、I を methyl linolenate, III を phytol と同定した。II および IV は 70—80% の純度をもった無色の油状物で、その物理化学的所見から直鎖の不飽和化合物と推定されたが、同定にはいたらなかった。

1) Location: Aobayama, Sendai.

2) 木村康一, 木島正夫, “薬用植物学各論,” 広川書店, 第 12 版, 1965, p. 4.

3) 斗ヶ沢宣久, 岩手大農報, 1, 168 (1953); *idem*, 日化, 20, 189 (1954).

4) 河野喜美彦, 藤井純子, 津上健一, 九州薬報, 11, 37 (1955).

5) 高木光造, 大石圭一, 奥村彩子, 日水誌, 33, 669 (1967).

6) 伊藤舜介, 田村武利, 松本太郎, 日大工研集, 13, 99 (1956).

7) 安藤芳明, 日水誌, 19, 713 (1953).

8) 竹本常松, 小川俊太郎, 西本喜重, 在原重信, 武衛和雄, 薬誌, 87, 1414 (1967).

石油ベンジン-ベンゼン (1:1) 混液で溶出した最終画分より mp 61.2—61.5°, 組成 $C_{16}H_{32}O_2$ の結晶 V を単離し, palmitic acid と同定した. なお, V の再結晶母液ならびに上記混液で溶出した palmitic acid の前後の画分をガスクロマトグラフィー (以下 GC と略記) に付し, myristic acid, palmitoleic acid, stearic acid, linoleic acid, oleic acid と考えられる物質の存在を認めたが, 単離同定にはいたらなかった.

つぎに, ベンゼンで溶出した画分をさらにアルミナ, シリカゲルなどを用いたカラムクロマトグラフィーに付し, 最終的に 5 種の結晶成分 (含量順に VI, VII, VIII, IX, X) を単離した.

VI は mp 123—123.5°, $[\alpha]_D -38.9^\circ$, $C_{31}H_{50}O_2$ の無色鱗片状晶, IR $\nu_{\max}^{KBr}$ cm^{-1} : 3450 で, アセチル化して mp 121—122°, $[\alpha]_D -44.1^\circ$, $C_{33}H_{52}O_2$, 無色鱗片状晶の monoacetate が得られた. その他の物理化学的諸性質も松本ら⁹⁾ によってワカメから単離報告されている fucosterol のそれらと一致することから, 標品⁹⁾ との比較を行なって同定確認した. Fucosterol が褐藻ステロールの主ステロールであることは周知のこと¹⁰⁾ で, ワカメにおいてもその含有量は 0.3—0.4% であった. なお, fucosterol の再結晶母液を用いて GC 分析を行なった結果, fucosterol ($t_R=16.1$) の他に 24-methylene cholesterol ($t_R=12.4$) の存在が推定されたが, 単離同定にはいたらなかった.

VII は mp 166—167°, $[\alpha]_D -31.8^\circ$, $C_{29}H_{48}O_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ でその NMR スペクトルで 5.17—5.84 ppm 間にビニル基に基づく ABC 型のシグナル (H_A 5.17, H_B 5.24, H_C 5.84 ppm, $J_{AC}=18.0$, $J_{BC}=19.6$, $J_{AB}=1.6$ cps) が著明に観測され, すでに池川ら¹¹⁾ によってホンダワラ科 Sargassaceae に属する褐藻オオバモク *Sargassum ringoldianum* HARVEY から単離され, 構造の解明されている saringosterol と比較同定した.

VIII は mp 153—154°, $[\alpha]_D -5.50^\circ$ の無色針状晶で, 元素分析の結果 $C_{27}H_{46}O_3$ が支持され, IR スペクトルで 3380 (水酸基), 3045, 1641, 837 cm^{-1} (三置換二重結合) の吸収が認められ, NMR スペクトルで 3.53 ppm にカルビニル水素 1 個, 5.1—5.6 ppm 間にオレフィン水素 3 個に基づくシグナルが観測された. また, 質量 (以下 MS と略記) 分析の結果 m/e 418 に M^+ ピークが認められたが, 単一物である決め手が得られず, 量的にも少量であったので同定にはいたらなかった.

IX は mp 264—266°, $[\alpha]_D -27.2^\circ$, $C_{30}H_{50}O$ の無色針状晶で, IR スペクトルで $\nu_{C=O}$ 1716 cm^{-1} が観測され, 標品と比較して friedelin と同定した. Friedelin が藻類に含まれていることはすでに津田ら¹²⁾ によって報告されている.

X は mp 153.5—154.5°, $[\alpha]_D -102.8^\circ$, $C_{11}H_{16}O_3$, MS: m/e 196 (M^+ ピーク) の無色針状晶で, UV $\lambda_{\max}^{EtOH}$ $m\mu$: 214.5 ($\log \epsilon$ 4.14), IR $\nu_{\max}^{KBr}$ cm^{-1} : 3440, 3042, 1716, 1623, 866 の吸収が認められ, NMR スペクトルで 1.26, 1.47, 1.78 ppm に各 3 級メチル基, 1.51 ppm (dd, $J=14.5$, 3.8 cps), 1.74 ppm (dd, $J=13.9$, 3.8 cps), 2.04 ppm (s), 2.02 ppm (ddd, $J=14.5$, 3.8, 2.5 cps), 2.49 ppm (ddd, $J=13.9$, 3.8, 2.5 cps), 4.32 ppm にカルビニル水素に基づく 5 重線 ($J=3.8$ cps), 5.68 ppm (s) といずれも水素 1 個に基づくシグナルが観測された. これらの所見は, すでに佐藤ら¹³⁾ が *Digitalis purpurea* L. (Scrophulariaceae) から, White,¹⁴⁾ Hodges ら¹⁵⁾ が *Lolium perenne* (Gramineae) から, Pailer ら¹⁶⁾ が *Plantago major* (Plantaginaceae) からそれぞれ単離し, 構造を解明している loliolide¹⁵⁾ (digiprolactone¹⁷⁾) に一致したので, 標品との比較を行なって同定確認した.

さらに, 酢酸エチル, メタノール等で展開を続け, 各溶出画分について, 特に昆虫変態活性の有無を精査したが既報と同様活性が認められなかった. また, 紅藻類に含有されるコレステロールの存否についても GC による検索を行なったが, 定説通り褐藻であるワカメからコレステロールは見い出されなかった.

9) R. Hayatsu, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **5**, 452 (1957).

10) たとえば津田恭介, 有機合成化学, **16**, 497 (1958).

11) N. Ikekawa, K. Tsuda, N. Morisaki, *Chem. and Ind.*, **1966**, 1179.

12) K. Tsuda, K. Saskai, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **8**, 554 (1960).

13) D. Satoh, H. Ishii, Y. Oyama, T. Wada, T. Okumura, *Pharm. Bull.* (Japan) **4**, 282 (1956).

14) E.P. White, *New Zealand J. Agric. Res.*, **1**, 859 (1958).

15) R. Hodges, A.L. Porte, *Tetrahedron*, **20**, 1463 (1964).

16) M. Pailer, F. Haschke-Hofmeister, *Planta Medica*, **17**, 139 (1969).

17) T. Wada, D. Satoh, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **12**, 752 (1964); T. Wada, *ibid.*, **12**, 1117 (1964); **13**, 43 (1965).

一方, B を水-メタノール (1:4) で抽出して得た画分より mp 167.5—168.5°, $C_6H_{12}O_6$ の無色針状晶を得, mannitol と比較同定した.

以上, ワカメのタメノールエキスのうち主として酢酸エチル可溶部について成分検索を行なった結果, methyl linolenate, phytol, loliolide (digiprolactone), fucosterol, saringosterol, friedelin, mannitol を単離同定し, 他に油状物 2 種, 結晶 1 種を分離したが同定にはいたらなかった. これらの他に, 大量のワカメを用いれば単離可能と思われる数種の化合物の存在をも認めた.

著者の今回の成分検索で, これまで 2, 3 の高等植物から単離されてはいたが, 海藻の成分としては最初の例と思われる loliolide (digiprolactone) の単離や, 生合成の立場で重要視される phytol が少量ながらワカメから見出されたことは興味ある事実である. 従来, ワカメの特殊な成分に由来すると考えられる生理作用のうち, 注目に値する抗菌作用¹⁸⁾ や殺菌的発育阻止作用¹⁹⁾ についての研究報告があるが, いずれも作用物質の解明はされておらず, この点に関しては今後さらに検討の余地が残されている.

実 験 の 部

融点はすべて柳本マイクロ融点測定器で測定し, 未補正で記載. UV スペクトルは 95% EtOH 溶液で測定. NMR スペクトルは特に記載のない限り 60 MHz で TMS を内部基準として測定し, 化学シフトは TMS からの ppm 値で, 結合定数は cps で表わした. 略号: s = 一重線, d = 二重線, t = 三重線, m = 多重線. また GC 条件は, 装置として島津 GC-4APF を用い, カラムは 1.5% OV-1, 1.5% OV-17 (いずれもシマライト W(80—100) 使用), 4 mm×1 m, 温度 250°, N_2 1.9 kg/cm² で行なった.

抽出 ワカメ (岩手県漁業協同組合連合会提供. のカット品 15.2 kg に MeOH 100 liter を加えて 5 hr 加熱還流して抽出. 抽出残渣に新たな MeOH 100 liter を加えて同操作を 2 回繰返して抽出を行ない, 計 3 回分の抽出液を合し, 80° を越えない温度で濃縮し, 泡の発生が激しくなり, 多量の結晶が析出したところで濃縮を打ち切った. 濃縮液量は 4.68 kg (乾燥原料の 30.8% に相当). 濃縮液を室温で放置し, 上層 (濃緑色粘稠性油) 中層 (褐色の水層), 下層 (無機化合物の結晶) の三層を得た. まず, 上層を分離 (535 g) し, AcOEt で連続抽出 (ca. 15 hr) して得た AcOEt 溶液を 400 ml まで濃縮し, クロマト用活性炭 45 g を加えて加熱し, 濾過した後, AcOEt を留去して粘稠性濃褐色油状物 260 g (A) を得た. また, AcOEt に溶けなかった物質 210 g (B) を H_2O -MeOH (1:4) で抽出して 18 g の物質を得た.

A をシリカゲル (2.2 kg) カラムに通導し, 順次展開溶媒を変えて溶出して得た各画分よりつぎの諸物質を得た.

Methyl Linolenate の単離 石油ベンジンで溶出した最初の画分 6.8 g を再度シリカゲル (50 g) カラムに通導し, 石油ベンジン溶出の中画分より無色油状物 2.2 g を得た. n_D^{25} 1.4592. UV λ_{max} m μ : 216.2. IR $\nu_{max}^{CCl_4}$ cm⁻¹: 1734 (C=O), 3040, 1655 (C=CH). NMR (15% solution in CCl_4): 0.97 (3H, t, $J=5.4$, CH_3), 2.80 (4H, br-t, $J=6$, C=C- CH_2 -C=C), 3.67 (3H, s, $COOCH_3$), ca. 5.38 (6H, m, C=CH). 本物質の NMR スペクトルは methyl linolenate のそれ²⁰⁾ に一致した.

Phytol の単離 Methyl linolenate が溶出しきったところで石油ベンジン-ベンゼン (1:1) 混液で展開し, その最終画分より無色油状物 52 mg を得た. n_D^{25} 1.4595. IR $\nu_{max}^{CCl_4}$ cm⁻¹: 3350 (OH), 3045, 1662 (C=CH). NMR 10% solution in CCl_4): 0.87 (9H, d, $J=5.9$, CH_3), 1.68 (3H, s, C=C- CH_3), 2.98 (1H, s, OH), 4.13 (2H, d, $J=7.0$, CH_2OH), 5.42 (1H, m, C=CH). 本物質の NMR スペクトルは phytol のそれ²¹⁾ に一致した.

Palmitic Acid の単離 石油ベンジン-ベンゼン (1:1) 混液で溶出した中画分より粗結晶 720 mg を得, 石油ベンジンより再結晶, mp 61.2—61.5°, 無色鱗片状晶. Anal. Calcd. $C_{16}H_{32}O_2$: C, 74.94; H, 12.58. Found: C, 74.64; H, 12.36. IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3435 (OH); 1697 (C=O), 1307, 1290, 1268, 1247, 1225, 1207, 1186 (CH_2 wagging). 本物質の IR スペクトル, GC の t_R 値が palmitic acid のそれらに一致し, 混融して融点降下を認めなかった.

Fucosterol の単離 ベンゼンで溶出した画分の一部から粗結晶 2.8 g を得, 石油ベンジンより再結晶を繰返して精製. mp 123—123.5°, 無色鱗片状晶, $[\alpha]_D -38.9^\circ$ ($c=5.42$, $CHCl_3$). Anal. Calcd. $C_{29}H_{48}O_2$: C, 84.40; H, 11.72. Found: C, 84.32; H, 11.70. IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3450 (OH), 1640 (C=C). NMR (15% solution in CCl_4): 1.55 (3H, d, $J=6.6$, C=CH- CH_3), 3.39 (1H, m, CHOH), 5.14 (1H, d, $J=6.6$, C=CH- CH_3), 5.27 (1H, m, C=CH). 本物質の IR, NMR スペクトルは fucosterol 標品⁹⁾ のそれに一致し, 混融して融点降下を認めず, さらに GC, TLC (展開溶媒: ベンゼン-AcOEt (10:3), $R_f=0.48$) での比較を行なって確認した. Fucosterol acetate: pyridine, Ac_2O を用いて fucosterol をアセチル化し, AcOEt より再結晶して monoacetate を得た. mp 121—

18) 斎藤 要, 鮫島宗雄, 農化誌, 29, 427 (1955).

19) 神本和彦, 日細菌, 10, 897 (1955).

20) N.S. Bhacca, L.F. Johnson, J.N. Shoolery, "NMR Spectra Catalog, Varian Associates", 1962, p. 337.

21) N.S. Bhacca, L.F. Johnson, J.N. Shoolery, "NMR Spectra Catalog, Varian Associates", 1962, p. 346.

122°, 無色鱗片状晶, $[\alpha]_D -44.1^\circ$ ($c=3.89$, CHCl_3). Anal. Calcd. $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_2$: C, 81.88; H, 11.08. Found: C, 81.76; H, 10.93. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1730, 1240 (OCOCH_3), 1645 ($\text{C}=\text{C}$). NMR (10% solution in CDCl_3): 1.56 (3H, d, $J=6.6$, $\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 1.95 (3H, s, OCOCH_3), 4.64 (1H, m, CHOCOCH_3), 5.14 (1H, d, $J=6.6$, $\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 5.35 (1H, m, $\text{C}=\text{CH}$). 本品は fucosteryl acetate の標品と混融して融点降下を示さず, IR スペクトルも標品のそれに一致した.

Saringosterol の単離 Fucosterol の溶出に続いて溶出してきた結晶性画分 1.8 g をアルミナ (30 g) カラムに通導し, 石油ベンジン-ベンゼン (2:1) 混液で展開して fucosterol が溶出 (粗結晶 1.1 g 取得) し終えた後, 石油ベンジン-ベンゼン (1:2) 混液で展開して粗結晶 210 mg を得, 石油ベンジンで再結晶を繰返して精製, 収量 140 mg. mp 166—167°, 無色微細柱状晶, $[\alpha]_D -31.8^\circ$ ($c=7.22$, CHCl_3). Anal. Calcd. $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: C, 79.58; H, 11.28. Found: C, 79.62; H, 11.26. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3345 (OH), 1640, 910 ($\text{C}=\text{CH}_2$). NMR (15% solution in CDCl_3): 3.51 (1H, m, $\text{CH}-\text{OH}$), 5.17—5.84 (3H, ABC system, $-\text{C}=\text{CH}_2$; H_A 5.17, H_B 5.24, H_C 5.84, $J_{AC}=18.0$, $J_{BC}=9.6$, $J_{AB}=1.6$), 5.36 (1H, m, $\text{C}=\text{CH}$). 本物質の IR, NMR スペクトル, GC, TLC (展開溶媒: ベンゼン-AcOEt (10:3), $R_f=0.42$) 所見が saringosterol の標品のそれに一致. 混融して融点降下を認めず. Monoacetate: pyridine, Ac_2O を用いてアセチル化を行ない, 得られた粗結晶を AcOEt より再結晶して monoacetate を得た. mp 162.5—164°, 無色針状晶, $[\alpha]_D -36.4^\circ$ ($c=4.75$, CHCl_3). Anal. Calcd. $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_3$: C, 79.10; H, 10.71. Found: C, 79.14; H, 11.02. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3500 (OH), 1718, 1260 (OCOCH_3), 1642 ($\text{C}=\text{C}$). NMR (15% solution in CDCl_3): 1.94 (3H, s, OCOCH_3), 4.52 (1H, m, $\text{CH}-\text{OCOCH}_3$), 5.18—5.83 (3H, ABC system, $-\text{CH}=\text{CH}_2$; H_A 5.18, H_B 5.23, H_C 5.83, $J_{AC}=18.1$, $J_{BC}=9.8$, $J_{AB}=1.7$), 5.34 (1H, m, $\text{C}=\text{CH}$).

VIII の単離 Saringosterol と前後して溶出する結晶画分 (ベンゼン-AcOEt (10:3) 混液での TLC では $R_f=0.41$ を示し, ca. 20% の saringosterol ($R_f=0.42$) との混合物) 170 mg をシリカゲル (20 g) カラムに通導し, 石油ベンジン-ベンゼン (3:1) 混液で展開して少量の fucosterol (TLC: $R_f=0.48$) と, 続いて saringosterol が溶出し終えるまで展開を続け, ついで石油ベンジン-ベンゼン (1:1) 混液で展開して粗結晶 80 mg を得, 石油ベンジンより再結晶, mp 153—154°, 無色針状晶, 収量 58 mg, $[\alpha]_D -5.50^\circ$ ($c=5.09$, CHCl_3). Anal. Calcd. $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_3$: C, 77.46; H, 11.08. Found: C, 77.84; H, 10.90. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3380 (OH), 3045, 1641, 837 ($\text{C}=\text{CH}$). NMR (15% solution in CDCl_3): 3.53 (1H, m, CHOH), 5.1—5.6 (3H, m, $\text{C}=\text{CH}$). 本物質はその Mass スペクトルでは m/e 418 に M^+ ピーク (base peak m/e 304 に対して 15% の強度) が認められ, $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_3$ が支持されたが, m/e 418 より高質量位置にも若干のピーク (強度はいずれも 3—4% 程度) が認められ, 単一物とは認め難い.

Friedelin の単離 石油ベンジン-ベンゼン (1:1) 混液で溶出した最終画分 1.2 g をさらにシリカゲル (30 g) カラムに通導し, 石油ベンジン-ベンゼン (5:1) 混液で溶出した画分より粗結晶 24 mg を得た. 石油ベンジンより再結晶. mp 264—266°, 無色針状晶, $[\alpha]_D -27.2^\circ$ ($c=2.60$, CHCl_3). Anal. Calcd. $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$: C, 84.44; H, 11.81. Found: C, 84.61; H, 11.83. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1712 ($\text{C}=\text{O}$), 1428 ($-\text{CH}_2\text{CO}$). 本品の IR, NMR スペクトルは friedelin の標品のそれらに一致し, 混融して融点降下が認められなかった.

Loliolide (Digiprolactone) の単離 ベンゼン溶出の最初の画分および saringosterol を得た際のベンゼン溶出画分のうち, ベンゼン-AcOEt (2:1) での TLC で $R_f=0.58$ の物質を含む画分を合し (106 mg), アルミナ (7 g) カラムに通導し, ベンゼンで溶出した画分より粗結晶 60 mg を得た. AcOEt より再結晶, mp 153.5—154.5°, 無色針状晶, $[\alpha]_D -102.8^\circ$ ($c=5.93$, CHCl_3). Anal. Calcd. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$: C, 67.32; H, 8.22. Found: C, 67.36; H, 8.44. Mass Spectrum m/e : 196 (M^+), 178 (M^+-18), 111 (M^+-85). UV λ_{max} μm : 214.5 ($\log \epsilon$ 4.14). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3440 (OH), 1716 ($\text{C}=\text{O}$), 3042, 1623, 866 ($\text{C}=\text{CH}$), 1422 ($-\text{CH}_2\text{CO}$). NMR (15% solution in CDCl_3 , 100 MHz): 1.26 (3H, s, CH_3), 1.47 (3H, s, CH_3), 1.78 (3H, s, CH_3), 1.51 (1H, dd, $J=14.5$, 3.8), 1.74 (1H, dd, $J=13.9$, 3.8), 2.04 (1H, s, OH), 2.02 (1H, ddd, $J=14.5$, 3.8, 2.5), 2.49 (1H, ddd, $J=13.9$, 3.8, 2.5), 4.32 (1H, quintet, $J=3.8$), 5.61 (1H, s, $\text{C}=\text{CH}$). 本物質は digiprolactone¹⁷⁾ と IR, NMR スペクトル, TLC, 混融による比較で同定確認した.

Mannitol の単離 B 210 g を $\text{H}_2\text{O}-\text{MeOH}$ (1:4) 混液 30 ml で 2 回抽出. 溶媒を減圧留去して褐色結晶状物質 18 g を得, ついで水 15 ml を加えて抽出し分液して得た水層を放置. 析出した結晶を汙取, 1.6 g. $\text{H}_2\text{O}-\text{MeOH}$ (1:3) に溶かし, 徐々に濃縮して放置. 析出した結晶を汉取, 減圧乾燥. 収量 3.8 g, mp 167.5—168.5°. 無色針状晶. Anal. Calcd. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$: C, 39.56; H, 7.74. Found: C, 39.69; H, 7.47. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3300—3250 (OH). NMR (15% solution in D_2O , DSS を内部基準): 3.77 (s) 本品は甘味を有し, mannitol の標品と混融して融点降下を示さず, IR スペクトルも標品のそれに一致した.

謝辞 本研究にあたり, 原料のワカメを提供された岩手県漁業協同組合連合会, loliolide の標品を恵くださった塩野義製薬研究所 佐藤大助博士, ステロール類の同定に協力して頂いた三共株式会社中央研究所 早津了一博士, 理化学研究所 池川信夫博士に対し心からお礼申しあげます. また, NMR, Mass spectrum の各スペクトルの測定および元素分析を実施して下さった本学薬学科中央分析室の方々にも感謝いたします.