薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
94 (1) 150-152 (1974)

UDC 547.29.02.05 : 581.192 : 615.322.011.5

Boehmeria sp. の成分研究 (第 2 報¹⁾) 台湾産山芋麻根 (*Boehmeria frutescens* THUNB. var. *frutescens*) の成分について

松浦 信, 李 連滋
岐阜薬科大学²⁾

Studies on the Components of *Boehmeria* sp. II.¹⁾ Studies on the Components of the Roots of *Boehmeria frutescens* THUNB. var. *frutescens*

SHIN MATSURA and LAIN TZE LEE
Gifu College of Pharmacy²⁾

(Received June 25, 1973)

Behenic acid, palmitic acid, stearic acid, ursolic acid, 19 α -hydroxyursolic acid, β -sitosterol, β -sitosteryl- β -D-glucoside, a hydroxyaliphatic acid ester, and two unsaturated aliphatic alcohols were isolated from the roots of *Boehmeria frutescens* THUNB. var. *frutescens*. The methanol extracts of the roots of *B. tricuspis*, *B. siebordiana*, *B. longispica*, and *B. nivea* were also investigated by comparison with those of *B. frutescens* var. *frutescens* and *B. platanifolia* by thin-layer chromatography. It is apparent that all *Boehmeria* species have almost the same components.

著者らは前報¹⁾において *Boehmeria platanifolia* (メヤブマオ) 地下部の成分について報告した。今回は *Boehmeria frutescens* THUNB. var. *frutescens* (山芋麻³⁾) 根について研究を行なった。

1972 年台北市陽明山で採集した山芋麻根をエタノールで抽出し、抽出液を濃縮すると KNO₃ [I] が 0.23% の収量で得られた。この汙液はメヤブマオ¹⁾ のときと同様にベンゼン-水に分配し、このベンゼン層を Chart 1 に示すようにシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行ない、II—X の結晶を単離した。

Chart 1

1) 第 1 報: 松浦 信, 李 連滋, 飯沼宗和, 薬誌, 93, 1683 (1973).

2) Location: *Mitahora, Gifu.*

3) 甘 偉松, “薬用植物学,” 國立中國医薬研究所, 台北, 1969.

Fig. 1. The TLC of MeOH Ext.

t = <i>B. tricuspidis</i>	A = stearic acid
n = <i>B. nivea</i>	B = palmitic acid
p = <i>B. platanifolia</i>	C = arachidic acid
f = <i>B. frutescens</i>	D = behenic acid
s = <i>B. sieboldiana</i>	E = physcion
l = <i>B. longispica</i>	F = β -sitosterol
	G = hydroxy aliphatic acid ester
	H = ursolic acid
	I = emodin
	J = 19- α -OH-ursolic acid
	K = unsatu. aliphatic acid
	L = unsatu. aliphatic acid
	M = β -sitosteryl- β -D-glucoside

最後にヤブマオ (*B. longispica*), ナガバヤブマオ (*B. sieboldiana*), アカソ (*B. tricuspidis*) (以上何れも岐阜市近郊産) および *B. nivea* (台湾省嘉義市産) の各地下部メタノール抽出液をメヤブマオおよび *B. frutescens* var. *frutescens* 各地下部ベンゼン可溶部と薄層クロマトグラフィー (TLC) で比較したところ, 今回の *B. frutescens* var. *frutescens* と全く同一の spot を示した。したがって *Boehmeria* sp. 地下部には高級脂肪酸, β -sitosterol, β -sitosteryl- β -D-glucoside, ursolic acid および 19- α -hydroxyursolic acid が共通して含まれることが明らかとなった。

実験の部⁴⁾

山芋麻根の抽出 1971 年 10 月台北市陽明山で採集した山芋麻乾燥根 7.4 kg をエタノールで 3 回温浸し, 浸液を 400 ml まで濃縮する。

4) J. Bermejo, J.L. Breton, G. de la Fuente, A.G. González, *Tetrahedron Letters*, 1967, 4649.

5) 昭和薬科大学。

6) 融点はすべて未補正。IR は IRA-1 型 (Jasco) により測定した。TLC は Kieselgel G, 呈色試薬は 10% H_2SO_4 を用いた。Column chromatography の SiO_2 は WAKOGEL C-200 を用いた。NMR スペクトルは日立製 R-20B によって測定した。

結晶 [II] は赤外線吸収スペクトル (IR) から高級脂肪酸が推定され, 標品との比較によって behenic acid と同定した。結晶 [III] は IR から飽和高级脂肪酸が推定され, 標品との比較によって palmitic acid と stearic acid との混合物と同定した。結晶 [IV] は Liebermann-Burchard (L.-B.) 反応陽性で β -sitosterol と同定した。結晶 [V] も L.-B. 反応陽性で, IR から酸性トリテルペンが推定され, Me ester acetate に誘導し, ursolic acid と同定した。結晶 [VI] は L.-B. 反応陽性, IR から酸性トリテルペンが推定されたので, Me ester acetate, mp 235.5—239°, に誘導した。この Me ester acetate の IR はなお OH に基づく吸収が認められたのでアセチル化に抵抗する第三級 OH 基の存在が予想される。また Me ester acetate の核磁気共鳴 (NMR) スペクトルでは 5.4 ppm に C_{12} -H, 4.52 ppm に C_3 -H, 3.63 ppm に ester 型 CH_3 , 2.62 ppm に C_{18} - β 型 H, 2.07 ppm に $COCH_3$ に基づく CH_3 の各 signal を示し, ursolic acid Me ester acetate の NMR スペクトルに酷似する。また 1.15 ppm の peak は D_2O 添加によって消失するので第三級 OH 基を有する ursolic acid が予想され, Bermejo ら⁴⁾ の得た 19- α -hydroxyursolic acid Me ester acetate, mp 235—238°, と融点および NMR spectrum がよく一致している。そこで上田⁵⁾ より送られた 19- α -hydroxyursolic acid Me ester monoacetate の IR および NMR spectra と比較, 同定することによって結晶 [VI] は 19- α -hydroxyursolic acid と同定した。なお本物質は前報¹⁾ メヤブマオ根から得られた結晶 [F] の Me ester acetate, mp 233—239° と同一物質であることが判明した。結晶 [X] は L.-B. 反応陽性, Molish-Udransky 反応陽性で sterol 配糖体が推定されたので, acetate に誘導して精製し, β -sitosteryl- β -D-glucoside と同定した。結晶 [VII] はオキシ酸エステルが, また結晶 [VIII] および [IX] は不飽和高级アルコールが推定されるが, 同定していない。

KNO₃. 濃縮液は放冷すると結晶が析出する。これをろ取、水から再結晶。15 g (0.23%) 炎色反応: 淡紫色-黒輪反応陽性。KNO₃ と同定した。

浸液の分離 KNO₃ のろ液は 300 ml まで濃縮し、ベンゼン-水 (3:5) 1500 ml を加え、50°, 30 分間攪拌し、冷後ベンゼン層を集める。ベンゼン層は Chart 1 に示すように Fr. A—D およびメタノール Fr. に分けた。

Behenic Acid, Palmitic Acid, Stearic Acid Fr. A は石油エーテルに溶かして 0° に保ち、無色結晶 (II), mp 71—72°, 10 mg. を得た。II は behenic acid (mp 79—80°) との混融試験, TLC および IR の比較によって behenic acid¹⁾ と同定した。

石油エーテルろ液はさらに精製して無色結晶 (III), mp 50.5—51°, 18 mg を得た。III は undecane 処理した TLC によって palmitic acid と stearic acid の混合物と同定した。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 2920, 2850 (CH₃, CH₂), 2640 (OH of COOH), 1705 (C=O). TLC (undecane 処理⁷⁾) R_f: 0.37 (palmitic acid 0.37), 0.32 (stearic acid 0.32) (AcOH: CH₃CN=1:1)。

β -Sitosterol (IV) Fr. B はクロマト精製して無色鱗片状晶 (IV), mp 135° (AcOEt), 0.8 g が得られた。Liebermann-Burchard (L.-B.) 反応陽性。標品 β -sitosterol,¹⁾ mp 139°, と混融しても融点低下せず、また IR および TLC も一致した。

Ursolic Acid (V) と 19 α -Hydroxyursolic Acid (VI) Fr. C はクロマト精製して L.-B. 反応陽性 Fr. と脂肪族オキシ酸エステル含有 Fr. とに分ける。L.-B. 反応陽性物質含有 Fr. はさらにクロマト精製を繰返し、結晶 (V), mp 277—281°, 100 mg, および結晶 (VI), mp 282—284°, 100 mg, に分離した。

結晶 (V) は CH₃N₂ によるメチル化, ついでアセチル化を行なって mp 241—242° の Me ester acetate, 無色針状晶, に誘導した。この Me ester acetate は標品 ursolic acid Me ester acetate, mp 246°,¹⁾ と混融しても融点低下せず、また IR および TLC も一致した。したがって結晶 (V) は ursolic acid と同定した。結晶 (VI) も常法通りメチル化, ついでアセチル化を行なって Me ester acetate, 無色針状晶, mp 235.5—239° (lit.⁴⁾ mp 235—238°), を得た。19 α -Hydroxyursolic acid Me ester monoacetate: IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3600 (OH), 2950 (CH₃, CH₂), 1730 (C=O), 1150 (C—O—C). NMR (CDCl₃) δ : 5.4 (C₁₂-H, t), 4.52 (C₃-H, t), 3.63 (COOCH₃, s), 2.62 (C₁₈-H, d), 2.07 (COCH₃, s), 1.14 (C₁₉-OH, s)。本 Me ester acetate の IR ならびに NMR スペクトルは上田⁵⁾ より送られた 19 α -hydroxyursolic acid Me ester monoacetate の IR ならびに NMR スペクトルと一致した。したがって結晶 (VI) は 19 α -hydroxyursolic acid と同定した。

結晶 (VII) Fr. C のうち、脂肪族オキシ酸エステル Fr. はクロマト精製後 mp 71—72° (MeOH) の結晶 (30 mg) が得られた。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3300 (OH), 2920, 2840 (CH₃, CH₂), 1730 (C=O). TLC R_f: 0.2 (*n*-C₆H₁₄: acetone=4:1), 0.4 (CHCl₃: MeOH=10:1)。精査せず。

結晶 (VIII) および (IX) Fr. D はクロマト精製後 mp 139.5—140.5° (MeOH), 25 mg (VIII) と mp 148—150° (MeOH) 20 mg (IX) とを何れも無色の結晶として得た。VIII IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3320, 3200 (OH), 2920, 2850 (CH₃, CH₂), 1620 (F). TLC R_f: 0.8 (*n*-C₆H₁₄: acetone=1:1), 0.6 (C₆H₆: acetone=1:1)。IX IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3300 (OH), 2920, 2850 (CH₃, CH₂), 1640 (F). TLC R_f: 0.54 (*n*-C₆H₁₄: acetone=1:1), 0.51 (C₆H₆: acetone=1:1)。何れも精査せず。

β -Sitosteryl- β -D-glucoside (X) MeOH Fr. はクロマト精製後無色結晶 (X), mp 277—281° (CHCl₃-MeOH), 300 mg を得た。L.-B. 反応陽性, Molish-Udransky 反応陽性。X はビリジン中無水酢酸でアセチル化して無色板状晶, mp 162—163° (MeOH), を得た。この acetate は β -sitosteryl- β -D-glucoside tetraacetate の標品¹⁾ との混融試験, IR および TLC の比較で一致した。したがって X は β -sitosteryl- β -D-glucoside と同定した。

ヤブマオ, ナガバヤブマオ, アカソおよび B. nivea (苧麻) 各地下部成分の TLC による検討——ヤブマオ (*B. longispica*), ナガバヤブマオ (*B. sieboldiana*), アカソ (*B. tricuspis*) (以上何れも岐阜市近郊にて採集) および苧麻 (*B. nivea*, 台湾省嘉義市にて採集) の各地下部各 50 g をメタノールで 3 回抽出し、各種抽出液と *B. frutescens* var. *frutescens* および *B. platanifolia* (メヤブマオ) 各地下部抽出液のベンゼン可溶部とを TLC 上で比較した (展開溶媒; *n*-C₆H₁₄: acetone=4:1) とし、Fig. 1 に示すごとく、メヤブマオのアントラキノン類を除き、全く同一の spots を与えた。

謝辞 材料の採集に協力された台北医学院 徐 型堅教授, 那 琦教授, 顔 焜熒教授, 林 子副教授, 楊 玲玲助教, 陳 麗珍助教, 中國医学院 甘 偉松教授, 台湾省林業試験場 甘 偉航技正, 中国医薬研究所 林 哲輝の諸氏に、有益なご討論をいただきました昭和薬科大学教授 上田博之博士, NMR 測定のをとられました本学片岡 貞氏に深謝します。

7) H.P. Kaufmann, Z. Makes, *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, **62**, 1014 (1960).