サルスベリ属植物の成分研究 (第 2 報¹⁾) オオバナサルスベリ *Lagerstroemia speciosa* (L.) PERS., シマサルスベリ *L. subcostata* KOEHNE., サルスベリ *L. indica* LINN. ならびにヤクシマサルスベリ *L. fauriei* KOEHNE. の葉成分

大沢啓助, 上田條二, 高橋三雄
東北薬科大学²⁾

The Components of the Plants of *Lagerstroemia* Genus. II.¹⁾ Studies on the Components of the Leaves of *Lagerstroemia speciosa* (L.)

PERS., *L. subcostata* KOEHNE., *L. indica* LINN.,
and *L. fauriei* KOEHNE.

KEISUKE OSAWA, JOJI UEDA, and MITSUO TAKAHASHI
Tohoku College of Pharmacy²⁾

(Received June, 6, 1973)

Besides lageracetal, *n*-amyl alcohol was isolated from the leaves of *Lagerstroemia speciosa*. The distribution of lageracetal, *n*-amyl alcohol, and ellagic acid in the leaves of *Lagerstroemia indica*, *L. subcostata*, and *L. fauriei* was investigated. Ellagic acid was found in all these plants, while lageracetal was found in them except in *L. fauriei*, and *n*-amyl alcohol was found in these plants except *L. subcostata*.

前報において, オオバナサルスベリ *Lagerstroemia speciosa* (L.) PERS. の葉から lageracetal を単離し, その構造が 1,1-dibutoxybutane であることを合成をも実施して確定した.

今回, オオバナサルスベリ同属植物であるシマサルスベリ *L. subcostata* KOEHNE., サルスベリ *L. indica* LINN. ならびにヤクシマサルスベリ *L. fauriei* KOEHNE. について lageracetal 等の成分³⁾ について検討した.

すなわち, 今回, まず新しく入手したオオバナサルスベリ乾燥葉について Chart 1 に示す方法で分離操作をおこない, 中性液状部に *n*-amyl alcohol および ellagic acid の存在を確認した.

Chart 1

1) 第 1 報: 高橋三雄, 大沢啓助, 佐藤継雄, 上田條二, 藤田育志, 顔 焜熒, 李 族祺, 楊 玲玲, 薬誌, 93, 861 (1973).

2) Location: Komatsujima, Sendai.

3) cf. Ref. 石井 稔, 農化, 18, 503, (1942). シマサルスベリ葉からはすでに ellagic acid が単離されている.

これ等の成分のシマサルスベリ, ヤクシマサルスベリおよびサルスベリ等の葉中の分布を検討した結果, ellagic acid は三植物葉からすべて結晶として単離確認, *n*-amyl alcohol はシマサルスベリには認められなかったが, ヤクシマサルスベリおよびサルスベリ葉の水蒸気蒸留物の中性部をガスクロマトグラフィー (GLC) によって確認した。なお, オオバナサルスベリ葉から *n*-amyl alcohol を収率 0.8% で分離, かつ使用溶媒からの混入でないことも確かめた。

なお, lageracetal の存在はシマサルスベリおよびサルスベリの乾燥葉を水蒸気蒸留して, その中性部を GLC にかけて lageracetal の標品と比較して一致することを確かめた。

以上の諸成分を表示すれば Table I のごとくなり, ellagic acid は 4 種のサルスベリ属植物葉中に存在するが, lageracetal はヤクシマサルスベリ葉中には認められず, また, *n*-amyl alcohol はシマサルスベリ葉中には認められない。しかし, 採集時期も考慮すべきであると考えられるので, これ等の成分の消長についてはさらに検討する予定である。

TABLE I. The Distribution of Lageracetal and Others in the Leaves of *Lagerstroemia* Genus

Plant	Component		
	Lageracetal	<i>n</i> -Amyl alcohol	Ellagic acid
<i>L. speciosa</i>	+	+	+
<i>L. subcostata</i>	+ ^{a)}	—	+
<i>L. indica</i>	+ ^{a)}	+ ^{a)}	+
<i>L. fauriei</i>	—	+ ^{a)}	+

a) These components were detected by gas chromatography.

実験の部

Lageracetal の確認 8 月に採集したシマサルスベリ *Lagerstroemia subcostata* KOEHN., 6 月に採集したサルスベリ *L. indica* LINN. の各乾燥葉 500 g を粉砕して水蒸気蒸留を行ない, 留出液をエーテル抽出, エーテル層を 5% NaOH 溶液で中性部と酸性部とに分け, 中性部を GLC にかけて標品のオオバナサルスベリ葉から得た lageracetal ならびに合成品とも比較して完全に一致した。8 月上旬採集したヤクシマサルスベリの乾燥葉についても上記同様の処理をしたが lageracetal は確認されなかった。GLC, column: stainless steel (3φ×3 m), 20% carbowax^{20M}/Diasolid L (80 mesh). Temp. column: 110°, inject: 110°. Detector: 220°. Carrier gas. 1.0 kg/cm² (N₂). Detector FID (H₂ 1.3 kg/cm², air 1.0 kg/cm²) *t*_R 5 min.

***n*-Amyl Alcohol の確認** (A) オオバナサルスベリ葉から *n*-Amyl Alcohol の確認——オオバナサルスベリの乾燥葉 8 kg を EtOH 40 liter で温浸, 約 1 liter まで濃縮し, 沈殿物 (A) を除去, EtOH 溶液に水を加えて benzene 抽出, benzene 層を 5% NaOH で中性部と酸性部とに分け, 中性部から bp 53° (20 mmHg) の無色液体 64 g を得。収率 0.8%。赤外吸収スペクトル (IR), 核磁気共鳴スペクトル (NMR),⁴⁾ GLC の比較により標品の *n*-amyl alcohol と一致。 *n*-Amyl-phenylurethane mp 45°. Anal. Calcd. C₁₂H₁₇O₂N: C, 69.54; H, 8.27; N, 6.76. Found: C, 69.53; H, 8.23; N, 6.81. 標品の *n*-amylphenylurethane と混融して融点降下を示さず, IR も一致。

(B) サルスベリ, シマサルスベリならびにヤクシマサルスベリから *n*-Amyl Alcohol の確認——Lageracetal の確認に用いたサルスベリ, シマサルスベリならびにヤクシマサルスベリについて中性部エキスを GLC にかけて標品の *n*-amyl alcohol と比較一致した。サルスベリの中性部エキスは微量であるため宮本理研マイクロ蒸留昇華装置で留出させた試料を GLC にかけて同定した。GLC, column: stainless steel (3φ×2 m), 10% carbowax^{20M}/Diasolid L (80 mesh). Temp. column: 120°, inject: 210°, Detector: 200°. Carrier gas 1.4 kg/cm² (N₂). Detector FID (H₂, 1.1 kg/cm², air 1.0 kg/cm²). *t*_R 3.8 min.

Ellagic Acid の確認 オオバナサルスベリの沈殿物 (A) を benzene, EtOH で洗浄, pyridine-EtOH (1:1), 次いで pyridine で再結, mp 360° 以上。次の ellagic acid の呈色反応陽性 ① 結晶の KOH 水溶液に空気を吹き込むと黄色沈殿が赤橙色となり, 後黒沈を生ずる。② EtOH 溶液に Na₂O₂ 粉末少量を加えると黒沈を生じ, 水を加えると黄色に変化する。③ EtOH 溶液にバリット水を加えると黄色になり, 後緑色に変化する。収率 0.1%。Anal. Calcd. C₁₄H₁₆O₈: C, 55.64; H, 2.00. Found: C, 55.55; H, 2.01. Ellagic acid tetraacetate mp 340°. Anal. Calcd. C₂₂H₁₄O₁₂: C, 56.18; H, 3.00. Found: C, 56.23; H, 3.04.

4) NMR は JNM-PS-100 型を用い, 内部基準としてテトラメチルシラン (TMS) を用い, 化学シフトは TMS からの ppm で表わした。

シマサルスベリ, サルスベリおよびヤクシマサルスベリについては水蒸気蒸留の留出液を除いた残渣を減圧濃縮し, 析出する沈殿を pyridine から再結晶. 淡黄色の微細針状晶を得. ellagic acid の各種定性反応も一致. オオバナサルスベリから得た標品の ellagic acid と IR も一致した.

謝辞 オオバナサルスベリならびにシマサルスベリは台湾省嘉義試験所分所および墾丁植物園植栽の葉を使用, ヤクシマサルスベリは鹿児島県屋久島において 8 月上旬採集した葉を使用した. 原料採集に便宜を与えられた台北医学院 顔 焜熒教授, 上屋久営林署 黒田義治署長, 鈴木正男経営課長, 島本賢造林係長の皆様ならびに京都府植物園 麓 次郎園長, 元大阪市立大学教授 玉利幸次郎博士, 仙台植木 原沢金成氏に謝意を表します. また, NMR の測定をしていただいた日本電子株式会社, 元素分析を実施された本学榊原房夫氏, 採集に協力された本学佐藤継雄講師, 抽出に協力された藤田育志修士に深謝します.

薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
94 (2) 273-276 (1974)

UDC 546.21.08 : 543.54

キャリヤーガス法による酸素の定量 (第 5 報¹⁾) 無機 および有機水銀化合物中の酸素定量²⁾

今枝一男,^{3a)} 栗木武男^{3b)}

星薬科大学,^{3a)} ヘキストジャパン株式会社医薬品研究所^{3b)}

Studies on Oxygen Determination by Carrier Gas Methods. V.¹⁾ Determination of Oxygen in Inorganic and Organic Mercury Compounds²⁾

KAZUO IMAEDA^{3a)} and TAKEO KURIKI^{3b)}

Hoshi College of Pharmacy^{3a)} and Pharmaceutical Laboratory, Hoechst Japan Limited^{3b)}

(Received June 12, 1973)

The oxygen content of various inorganic and organic mercury compounds was determined by the Unterzaucher method. The tube filling was modified by packing porous silver at the tail of the tube where mercury vapor was trapped forming silver-mercury amalgam under a relatively low temperature. Organic mercury compounds containing nitrogen, sulfur, and chlorine were determined precisely. Inorganic mercury compounds which were volatile at the temperature of the sample heater were also determined quantitatively, and mercurous chromate oxygen, except when it was left as chromium oxide, was determined. Total oxygen, however, could not be determined even if carbon powder was added on the sample. Even after the determination of oxygen was repeated about 100 times by the method using platinum carbon, no deterioration of platinum carbon was found.

緒 言

無機および有機水銀化合物は, 医薬品および農薬として重要なものが多数あり, 殺菌剤として酢酸フェニル水銀および塩化第二水銀, 保存剤としてチメロサル, 利尿剤としてマーサリルなどが使用されている. また生化学の研究にも *p*-chloromercuric benzoic acid が使用されている.

しかしながら無機および有機化合物中の酸素の定量は, 著者らの発表⁴⁾ を含めて数報であり, Lebedeva ら⁵⁾

1) 第 4 報: 今枝一男, 栗木武男, 薬誌, 93, 1627 (1973).

2) 日本薬学会東海支部例会で発表, 名古屋, 1964 年 12 月.

3) Location: a) 2-4-41, Ebura, Shinagawa-ku, Tokyo; b) 1-3-2, Minamidai, Kawagoe-shi, Saitama.

4) 今枝一男, 三輪昭次, 柴田喜久恵, 市川悦子, 木下弥兵衛, 日本化学会第 18 年会, 大阪, 1965 年 4 月. 三輪昭次, 柴田喜久恵, 市川悦子, 木下弥兵衛, 今枝一男, 日本分析化学会第 29 回元素分析シンポジウム, 富山, 1965 年 5 月.

5) A.I. Lebedeva, N.A. Nikolaeva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1965, 1867.