薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
99 (1) 90-91 (1979)

UDC 547.913.02:581.192

リヨウリギク *Chrysanthemum morifolium* RAMAT. var. *sinense* MAKINO forma
esculentum MAKINO の成分 (第 2 報¹⁾) モッテノホカの成分 その 1

高橋三雄, 佐藤継雄

東北薬科大学²⁾

Studies on the Components of *Chrysanthemum morifolium* RAMAT. var.
sinense MAKINO forma *esculentum* MAKINO. II.¹⁾ Components
of One of Brands "Mottenohoka." (1)

MITSUO TAKAHASHI and TSUGUO SATO

Tōhoku College of Pharmacy²⁾

(Received June 10, 1978)

Four kinds of normal saturated hydrocarbons, C_nH_{2n+2} ($n=19-22$), campesterol, stigmasterol, β -sitosterol, α -amyrin, palmitic acid, linoleic acid, stearic acid, behenic acid, and lignoceric acid were detected by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) from the petals of *Chrysanthemum morifolium* RAMAT. var. *sinense* MAKINO forma *esculentum* MAKINO, one of brands "Mottenohoka." Eleven kinds of free amino acids were identified by an amino acid analyzer.

Keywords—normal saturated hydrocarbons; campesterol; stigmasterol; β -sitosterol; α -amyrin; linoleic acid; stearic acid; behenic acid; lignoceric acid; free amino acids

リヨウリギク *Chrysanthemum morifolium* RAMAT. var. *sinense* MAKINO forma *esculentum* MAKINO の黄色花弁から直鎖飽和炭化水素類, α -, β -amyrin, apigenin 並びに遊離アミノ酸類の存在を報告した.¹⁾

リヨウリギクで市場品名 "モッテノホカ" と呼ばれている淡紫色の花弁の成分はいまだ研究されていない。今回直鎖飽和炭化水素類, ステロール類, 脂肪酸類, 遊離アミノ酸類の存在を同定確認した。

山形県米沢市近郊で栽培されているリヨウリギクのエタノール冷浸エキスのエーテル可溶部を酸性部と中性部とに分け, 中性部をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離精製を試み, 石油エーテル流出部から無色油状成分を得。ガスクロマトグラフィー (GC) およびガスクロマトグラムマススペクトル (GC-MS) にて検討したところ, 直鎖飽和炭化水素 nonadecane, eicosane, heneicosane, docosane の混合物であることを確認し, 同じシリカゲルカラムクロマト溶出処理中, 石油エーテル: エーテル (5:1) 流出部から mp 130—135°, Liebermann-Burchard 反応陽性の結晶を得, 核磁気共鳴スペクトル (NMR) からは混合物と考えられるので, GC の測定を行なった結果 5 個のピークが認められ, GC-MS の分解パターンから campesterol, stigmasterol, β -sitosterol 並びに α -amyrin¹⁾ と考えられ, 標品の GC における保持時間 (t_R) 並びに MS と比較した結果, t_R と MS の分解パターンが一致することから同定確認した。以上の既知物質以外に最大質量値 426 で, 質量値 190, 208 に強いフラグメントイオンピークを示す成分があるので目下検討中である。酸性部についてはジアゾメタンでメチル化後, GC および GC-MS で検討し palmitic acid,³⁾ linoleic acid, stearic acid, behenic acid, lignoceric acid の存在をメチルエステル体として確認した。またエタノール冷浸エキスをエーテルと水を加えた際に得られた淡黄色中間層の水不溶部と水可溶部とに分ち, 水可溶部についてはろ紙分配クロマトグラフィー (PPC) およびアミ

1) 第 1 報: 高橋三雄, 佐藤継雄, 三好敏之, 薬誌, 95, 618 (1975).

2) Location: Komatsujima, Sendai.

3) F.W. McLafferty, "Mass Spectrometry of Organic Ions," Academic Press, New York and London, 1963, p. 424.

ノ酸分析計に付し、その結果 11 種の遊離アミノ酸 arginine, aspartic acid, threonine, serine, glucine, proline, glycine, alanine, leucine, valine, isoleucine を同定確認した。淡黄色中間層の水不溶部については再結晶をくりかえし、薄層クロマトグラフィー (TLC) にてかき取り分取精製を試みたが、微量のため精査できず再検討中である。

実験の部⁴⁾

抽出 1976 年 12 月山形県米沢市近郊で栽培されたりょうりぎク (モッテノホカ) の花部 1.76 kg をエタノール 7 l で冷浸、エタノールを留去、濃縮エキスをエーテル 2 l を加え、水 2 l と共に振盪、エーテル可溶部とエーテル層と水層の中間層および水可溶部とに分け、エーテル可溶部 1.8 l を 10% NaOH 水溶液で振盪、中性部 1.3 l を濃縮しエキス 5.5 g を得。また NaOH 水転部は常法通り処理し、酸性部エキス 2 g を得。水可溶部 1.8 l については減圧濃縮し褐色エキス 50 ml を得。

直鎖飽和炭化水素の確認 エーテル中性部エキス 5.5 g をシリカゲルカラムクロマトグラフィー 200 g に付し、石油エーテル流出部から無色油状部 50 mg を得。GC-MS 測定から m/e : 268 (M^+) $C_{19}H_{40}$, 282 (M^+) $C_{20}H_{42}$, 296 (M^+) $C_{21}H_{44}$, 310 (M^+) $C_{22}H_{46}$, GC-MS 測定条件 (日立製 RMU-6 MG 型使用, glass column 1 m, column 1.5% OV-17, ch-W, AW DMCS 80/100, column temp. 70—290° 昇温 5°/min, rec. sens 1 v, 20 eV.)

Campesterol, Stigmasterol, β -Sitosterol および α -Amyrin の確認 前記述の同じエーテルエキス中性部のシリカゲルカラムクロマトグラフィー処理中、石油エーテル: エーテル (5:1) で流出した成分を石油ベンジンで再結晶、無色針状晶 (mp 130—135°) 50 mg を得。Liebermann-Burchard 反応陽性、これを GC-MS にて測定。次の主な質量値 (m/e) を示す。 m/e : 400 (M^+), 384 (M^+-15), 382 (M^+-18), 255. m/e : 412 (M^+), 397 (M^+-15), 394 (M^+-18), 255. m/e : 414 (M^+), 399 (M^+-15), 396 (M^+-18), 255. m/e : 426 (M^+), 411 (M^+-15), 218. GC-MS 測定条件 (日立製 M-52 GC-MS 型使用, column 2% OV-1, glass column 3 ϕ -1 m, Oven temp. 100—280°, program rate 7.5°/min, injector temp. 280°, separator temp. 300°, carrier gas He, 1.4 kg/cm², ionizing voltage 20 eV, accelerating voltage 3 kV (m/e . max. 500), ion source temp. (180°). GC で t_R は 58 min, 59 min, 60 min, 60.5 min に現われ標品の campesterol, stigmasterol, β -sitosterol, α -amyrin の t_R とそれぞれ一致、さらにこれら標品の MS の分解パターンとも一致。GC 測定条件 (日本電子製 JEOL-JGC-1100 型 GC, column silicone 10% SE-30, chromosorb W (AW) 60—80 mesh, 3 ϕ -2 m: column temp. 70—300°, program rate 4°/min, detector temp. 280°, injector temp. 280°, H_2O . 8 kg/cm², N_2 1.0 kg/cm², attenuator 1×10^2 , chart speed 5 mm/min).

脂肪酸類の確認 酸性部エキス 2 g をジアゾメタンにて常法通りメチル化後、このものを GC-MS 測定、次のような主な質量値 (m/e) を示す。 Methyl palmitate m/e : 270 (M^+), 239 (M^+-31), 87, 74. Methyl linoleate m/e : 294 (M^+), 263 (M^+-31). Methyl stearate m/e : 298 (M^+), 267 (M^+-31), 143, 87. Methyl behenate m/e : 354 (M^+), 323 (M^+-31), 87, 84. Methyl lignocerate m/e : 382 (M^+), 351 (M^+-31), 87, 74. GC-MS 測定条件 (日立製 RMU-6 MG 型使用, Column 2% OV-1, glass column 3 ϕ -1m, oven temp. 70—290°, program rate 5°/min, injector temp. 270°, separator temp. 300°, carrier gas He 2.0 kg/cm², ionizing voltage 20 eV, accelerating voltage 3.2 kV (m/e . max. 1500), ion source temp. 180°).

遊離アミノ酸の確認 水可溶部を濃縮して得られた褐色エキス 10 ml を標品アミノ酸と PPC (東洋濾紙 NO. 50 使用, 展開溶媒 n -ブタノール: 酢酸: 水 = 4:1:5) を行ない、ニンヒドリンで呈色同定、更にアミノ酸分析計にて測定遊離アミノ酸類を定性確認した。

謝辞 本研究実施に際し GC-MS を測定していただいた日立那珂応用開発質量分析室秋森伯美氏、アミノ酸分析を実施された本学遠藤信義講師、原料を提供された米沢市渡辺行雄、安部又左衛門の両氏に深謝致します。

4) 融点は島津製作所微量融点測定装置 MH-2 を使用, NMR は日本電子製 JNM-4 H-100 型使用, TMS を内部基準とし溶媒 $CDCl_3$ で測定。アミノ酸分析計は、日立 KLA-3 B 型を用い標準測定法で測定。GC-MS は日立製 RMU-6 MG 型および M-52 型を, GC は日本電子製 JEOL-JGC-1100 型を使用。