シャク *Anthriscus sylvestris* Hoffm. の成分研究 (第2報¹⁾)

花および葉の成分について²⁾

栗原藤三郎, 菊地正雄

東北薬科大学³⁾

Studies on the Constituents of *Anthriscus sylvestris* Hoffm. II.¹⁾

On the Components of the Flowers and Leaves²⁾

TOZABURO KURIHARA and MASAO KIKUCHI

Tohoku College of Pharmacy³⁾

(Received January 16, 1979)

The essential oils of the flowers and leaves of *Anthriscus sylvestris* Hoffm. were examined. Phenol, *o*-cresol, eugenol, β -myrcene, *d*-limonene, γ -terpinene, *p*-cymene, benzyl alcohol, phenethyl alcohol, *l*-linalool, β -farnesene and *d*-sabinyl acetate were identified from the flowers, and phenol, cresol (*o*-, *m*-, *p*-), guaiacol, eugenol, *p*-cymene, α -pinene, β -myrcene, *d*-limonene, γ -terpinene, terpinolene, β -farnesene, *cis*-3-hexen-1-ol, benzyl alcohol, phenethyl alcohol, *d*-sabinyl acetate, *l*- α -fenchyl acetate and chrysanthenyl acetate were identified from the leaves.

It was found that *d*-sabinol was converted into *p*-cymene and β -thujone when preserved in CHCl_3 , CCl_4 and others, and by treatment with methanolic potassium hydroxide chrysanthenyl acetate into 4,6,6-trimethyl-3-cyclohexenecarbaldehyde.

Luteolin, apigenin and caffeic acid were isolated from the flowers, and desoxypodophyllotoxin, stigmaterol, β -sitosterol, *n*-paraffins, *n*-alcohols, fatty acids and esters were isolated from the flowers and leaves.

Keywords—*Anthriscus sylvestris* Hoffm.; flowers; leaves; essential oil; chrysanthenyl acetate; flavonoids; phytosterols; lignan

著者らは先にシャク *Anthriscus sylvestris* Hoffm. (=コシャク *Anthriscus nemorosa* Spreng.) の根の精油成分および新フェニルプロパノイド類 (anthriscinol) などについて報告した。また秦らは anthriscucin の構造⁴⁾ などについて報告している。しかし本植物の花および葉の成分は報告されていない。そこで著者らは今回、シャクの花および葉の香気成分およびその他の成分について検討し、若干の知見を得たので報告する。

花の成分

シャクの花 1.0 kg のエーテルエキスを水蒸気蒸留し、精油 0.7 g を得た。これを Na_2CO_3 で酸類 (A), NaOH でフェノール類 (B), SiO_2 カラムクロマトで炭化水素類 (C), エステル類 (D), アルコール類 (E) に分画し、主な化合物をガスクロマトグラフィー (GC) で分取し、赤外線吸収 (IR) スペクトル, ^1H 核磁気共鳴 (PMR), マススペクトロメトリー (MS), GC などを用い標品と同定した。

A からはメチルエステルとして 11 種の酸を, B からは phenol, *o*-cresol, eugenol を, C からは β -myrcene, *d*-limonene, γ -terpinene, *p*-cymene を, E からは benzyl alcohol, *l*-linalool, phenethyl alcohol などを確認した。これら以外に C から $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (I), D から $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (II) を得た。

I は IR スペクトルで $\text{CH}_2=\text{CH}$ -, $\text{CH}_2=\text{C}$ -, 共役ジエンなどが認められ, PMR では β -myrcene とよく一致するシグナルが認められ, さらに二重結合に隣接するメチレンプロトン (2 個分), オレフィンプロトン, 二重結合上の

1) 第1報: 栗原藤三郎, 菊地正雄, 鈴木稠徳, 久道周次, 薬誌, 98, 1586(1978). 本報を“花の成分研究 (第11報)”とする。第10報: 栗原藤三郎, 菊地正雄, 東北薬科大学研究年報, 25, 33 (1978).

2) 日本薬学会東北支部大会で発表, 1978年, 10月。

3) Location: Komatsushima, 4-4-1, Sendai.

4) M. Kozawa, N. Morita, K. Hata, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 26, 1337 (1978); 小澤 貢, 森田伸子, 秦 清之, 薬誌, 98, 1486 (1978).

メチルプロトンのシグナルが観察されたので、I は β -farnesene⁵⁾ であることを確認した。また C₆ 位の二重結合は β -myrcene の PMR と比較考察すると *trans* であると推定される。

II は IR スペクトルでアセチル基、末端メチレンが認められ、加水分解でアルコール(III) と酢酸が得られる。II, III の PMR では *sec* メチルプロトン (2 個分)、シクロプロパンのプロトンに基づくシグナルが認められるので sabinene 型モノテルペンと考えられる。

II のアセトキシ基 (III の水酸基) の位置は PMR において、アセトキシ基 (水酸基) の付け根のプロトンが比較的低磁場シフトして観察されることから二重結合に隣接した C₃ 位と考えられる。これらのことから II は sabinyl acetate, III は sabinol であることを確認した。なお II は右旋性を示した。また、III は CHCl₃, CCl₄ などの溶媒中に保存すると、短時間に β -thujone (IV)⁶⁾ と *p*-cymene (V) に変換することをみいだした。メカニズムや詳細な諸条件については検討中であるが、III から IV が、得られた事は III の水酸基の位置が C₃ 位で II, III のシクロプロパン環の立体構造も IV と同一と推定することが出来る。また II のアセチル基、III の水酸基の配位は、PMR において、それらの付け根のプロトンのシグナルが doublet like に現われているから α であると考えられる。

次に、精油以外の成分として、水蒸気蒸留残渣の固形物を SiO₂ カラムクロマトに付し、多量の luteolin, 少量の apigenin, caffeic acid, desoxypodophyllotoxin, stigmasterol, β -sitosterol, *n*-paraffins (C₁₉H₄₀—C₃₃H₆₈), *n*-alcohols (C₂₂H₄₅-OH—C₃₀H₆₁-

Fig. 1. Gas Chromatogram of Neutral Volatile Oil

Column: 3% SE-52 on Chromosorb W(AW) (60—80 mesh), 3 mm $\times$ 2 m. Column temp.: 60—250° (5°/min). Carrier gas: He, 1.0 kg/cm².

1. <i>cis</i> -3-hexen-1-ol,	7. γ -terpinene,	14. <i>d</i> -sabinyl acetate,
2. phenol,	8. guaiacol,	15. eugenol,
3. α -pinene,	9. terpinolene,	16. β -caryophyllene (?),
4. <i>o</i> -cresol,	10. <i>l</i> -linalool,	17. β -farnesene,
5. β -myrcene, benzyl alcohol,	11. phenethyl alcohol,	18, 19. sesquiterpenes,
<i>m</i> -cresol, <i>p</i> -cresol,	12. <i>l</i> - α -fenchyl acetate,	20—24. <i>n</i> -C ₁₇ H ₃₆ — <i>n</i> -C ₂₁ H ₄₄ .
6. <i>d</i> -limonene, <i>p</i> -cymene,	13. chrysanthenyl acetate,	

5) Y.R. Naves, *Helv. Chim. Acta*, **49**, 1029 (1966).

6) K. Tori, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **12**, 1439 (1964).

OH), fatty acids, esters を単離した。

葉の成分

ジャクの葉 7.8 kg のエーテルエキスを水蒸気蒸留し、精油 2.7 g を得た。これを花の精油と同様に単離し、11 種の酸, phenol, cresol (*o*-, *m*-, *p*-), guaiacol, eugenol, *p*-cymene, α -pinene, β -myrcene, *d*-limonene, γ -terpinene, terpinolene, β -farnesene, *cis*-3-hexen-1-ol, benzyl alcohol, phenethyl alcohol, *d*-sabinyl acetate, *l*- α -fenchyl acetate を確認した。これら以外に、根に多量に含まれ、葉からも少量得られる成分 $C_{12}H_{18}O_2$ (VI) を単離した。

VI は IR スペクトルでアセチル基が認められ、PMR では geminal ジメチルプロトン、二重結合上のメチルプロトン、オレフィンプロトンのシグナルが認められ、 α -pinene のそれらのプロトンのシグナルによく類似する。また、オレフィンプロトンのシグナルが multiplet に現われていること、アセトキシ基の付け根のプロトンが singlet (環の歪みの為) に現われていることから、アセトキシ基は C_7 位に結合しており、 C_1 , C_5 位のプロトンと C_7 位のプロトンは同一側の配位と考えられる。VI は 5% KOH-EtOH で処理すると、対応するアルコールは得られず、カルボニル体 (VII) が得られた。VII は IR スペクトルからアルデヒド基が認められ、PMR では geminal ジメチル、二重結合上のメチル、アルデヒド基のプロトンのシグナルが認められ、VI の KOH 処理によって四員環の C_1 - C_7 結合が開裂したものと考えられる。なお、VI は新物質で、キクの花の成分 chrysanthenone⁷⁾ の還元体のアセテート、すなわち chrysanthenyl acetate と考えられるが、立体構造については検討中である。

次に精油以外の成分として、水蒸気蒸留残渣の固形物を SiO_2 カラムクロマトに付し、desoxypodophyllotoxin, stigmasterol, β -sitosterol, *n*-paraffins ($C_{19}H_{30}$ - $C_{33}H_{68}$), *n*-alcohols ($C_{22}H_{45}$ -OH- $C_{30}H_{61}$ -OH), fatty acids, esters を単離した。なお、花から単離されたフラボノイド類は含有していない。

以上が花および葉から単離された成分であるが、根から単離された anthriscinol, (*Z*)-2-angeloyloxymethyl-2-butenic acid, anthriscucin は花および葉からは単離されなかった。

実験の部

融点は未補正。PMR は 100 MHz で測定し、内部標準に tetramethylsilane を使用した。略語: s; singlet, b. s; broad singlet, d; doublet, d.d; double doublet, b.d; broad doublet, m; multiplet, d.q; double quartet。

精油成分の分取は日本電子製ガスクロマトグラフ JGC-650 型を使用し、condition A: column; 10% Silicone OV-17 on Chromosorb W(AW) (60—80 mesh), 3 mm $\times$ 2 m. carrier gas; He, 1.0 kg/cm². detector; TCD で行なった。GC による同定は島津製 GC-6A 型を使用し、column の条件は condition A および condition B: 10% Silicone SE-30 on Chromosorb W (AW) (60—80 mesh), 3 mm $\times$ 2 m. carrier gas; N_2 , 1.0 kg/cm². detector; FID で行ない、精油以外の成分は condition C: 3% SE-52 on Chromosorb W (AW) (60—80 mesh), 3 mm $\times$ 2 m. carrier gas; N_2 , 1.0 kg/cm². detector FID で行なった。

GC-MS は日立製 RMU-6MG を用い、column; 3% OV-17 on Chromosorb W(AW) (60—80 mesh), 3 mm $\times$ 2 m. carrier gas; He, 1.0 kg/cm². ionizing voltage; 20 eV. accelerating voltage; 3.2 kV で測定し、direct 法は ionizing voltage; 70 eV で測定した。

精油の分離 1978 年 5 月、仙台市近郊で採集したジャクの花 1.0 kg をエーテルで冷浸し、エーテル溶液を濃縮後、水蒸気蒸留に付し、留出液を食塩で飽和しエーテルで振盪。エーテル溶液を無水 Na_2SO_4 で乾燥後溶媒を留去し、精油 0.7 g を得。これを飽和 Na_2CO_3 溶液可溶部 (A), 5% NaOH 溶液可溶部 (B), A, B を除いた中性部を SiO_2 カラムクロマトに付し、*n*-hexane 溶出部 (C), benzene 溶出部 (D), ether 溶出部 (E) に分離。A; 30 mg, B; 35 mg, C; 425 mg, D; 150 mg, E; 60 mg。

ジャクの葉 7.8 kg のエーテルエキスを同様に処理し、精油 2.7 g を得、同様に分離。A; 0.1 g, B; 0.1 g, C; 1.8 g, D; 0.5 g, E; 0.2 g。

酸類の確認 A をエーテル中 CH_2N_2 と反応後、 SiO_2 カラムクロマト精製。主な化合物を GC 分取し、IR, MS, GC で標品と同定、含有量の少ない分取品は GC-MS の保持時間 (t_R), fragment ion peak で同定し、花および葉から以下の物質を確認。Valeric acid, caproic acid, caprylic acid, benzoic acid, capric acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, linoleic acid, linolenic acid。

フェノール類の確認 B からの GC 分取品を IR, MS, GC で標品と同定し、花および葉から以下の物質を確認。

Phenol—MS m/e : 94 (M^+ , base peak), 66, 65。

7) M. Kotake, H. Nonaka, *Ann.*, **607**, 153 (1957)。

o-Cresol—MS m/e : 108 (M^+ , base peak), 107, 90, 79, 77.

Eugenol—IR $\nu_{\max}^{\text{CCL}_4}$ cm^{-1} : 3550, 3450—3200, 1205 (OH); 1630, 995, 915 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$); 2830, 1455, 1430, 1365, 1230, 1040 ($\text{CH}_3\text{O}-$). MS m/e : 164 (M^+ , base peak), 149, 137, 131, 121, 103, 91, 77, 55.

葉からはさらに次の物質を確認.

p-Cresol および *m*-Cresol—MS m/e : 108 (M^+ , base peak), 107, 90, 79, 77. GC (column; Dinonyl Phthalate 6% + H_3PO_4 1% on Chromosorb W (60—80 mesh), 3 mm $\times$ 3 m. column temp.: 145°) で *p*-体, *m*-体を同定.

Guaiacol—MS m/e : 124 (M^+), 109 (base peak), 81. IR $\nu_{\max}^{\text{CCL}_4}$ cm^{-1} : 3550, 3500—3150, 1210 (OH); 3100—3000, 2000—1660, 1595, 1495 (phenyl); 1365, 1260, 1230, 1180, 1115, 1045, 1030 (ether).

炭化水素類の確認 C から GC 分取. 花および葉からの β -myrcene, *d*-limonene, γ -terpinene, *p*-cymene および葉からの α -pinene, terpinolene は根から得た標品と同定.

β -Farnesene (I)—芳香性無色油. Anal. Calcd. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$: C, 88.16; H, 11.84. Found: C, 88.06; H, 11.94. MS m/e : 204 (M^+), 161, 133, 93 (base peak), 69 (strong). IR $\nu_{\max}^{\text{CCL}_4}$ cm^{-1} : 3080, 990 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$); 895 ($\text{CH}_2=\text{C}<$); 1590 (conjugated double bond). PMR (in CCl_4) δ : 1.60 (3H $\times$ 2, s, $\text{CH}_3-<$ (2 個分)), 1.66 (3H, s, $\text{CH}_3-<$), 1.98 (2H $\times$ 2, b.s., $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (2 個分)), 2.18 (2H $\times$ 2, m, $\text{>CH}_2-\text{CH}_2-$ (2 個分)), 4.94 (2H, b. s., $\text{CH}_2=\text{C}<$), 4.90—5.30 (4H, m, $\text{CH}_2=\text{CH}-$ and $\text{>C}=\text{C}<\overset{\text{H}}{\text{CH}_2}$ (2 個分)), 6.28 (1H, d. d, $J=11.0$; 17.0 Hz, $\text{CH}_2=\text{CH}-<$).

エステル類の確認 D から GC 分取, 葉からの 1- α -fenchyl acetate は根から得た標品と同定.

d-Sabinyol Acetate (II)—芳香性無色油. $[\alpha]_D^{20} + 67.9^\circ$ ($c=1.0$, CHCl_3). Anal. Calcd. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$: C, 74.19; H, 9.34. Found: C, 74.17; H, 9.37. MS m/e : 151, 150, 134, 119, 108, 92, 91 (base peak), 43 (CH_3CO^+). IR $\nu_{\max}^{\text{CCL}_4}$ cm^{-1} : 3080, 900 ($\text{CH}_2=\text{C}<$); 1730, 1240, 1190 ($\text{CH}_3\text{COO}-$). PMR (in CCl_4) δ : 0.65 (1H, 8 重線, cyclopropane-H), 0.81 (3H, d, $J=6.5$ Hz, $\text{CH}_3-\text{CH}<$), 0.87 (3 H, d, $J=6.5$ Hz, $\text{CH}_3-\text{CH}<$), 1.92 (3 H, s, $\text{CH}_3\text{COO}-$), 2.10 (1H, 8 重線, cyclopropane-H), 4.97 (2H, b.s., $\text{CH}_2=\text{C}<$), 5.34 (1H, b.d., $\text{AcO}-\text{CH}<\text{CH}_2-$).

d-Sabinol (III)—II を 5% KOH-MeOH で加水分解後 GC 分取. MS m/e : 152 (M^+), 150, 134, 119, 109, 92 (base peak), 91, 81. IR $\nu_{\max}^{\text{CCL}_4}$ cm^{-1} : 3600, 3500—3200, 1070, 1000 (OH); 3070, 885 ($\text{CH}_2=\text{C}<$). PMR (in CCl_4) δ : 0.77 (1H, 8 重線, $J=2.0, 4.0, 9.0$ Hz, cyclopropane-H), 0.91 (3 H, d, $J=6.5$ Hz, $\text{CH}_3-\text{CH}<$), 0.96 (3H, d, $J=6.5$ Hz, $\text{CH}_3-\text{CH}<$), 2.02 (1H, 8 重線, $J=2.0, 8.0, 14.0$ Hz, cyclopropane-H), 2.47 (1H, b.s., OH), 4.35 (1H, d, $J=7.0$ Hz, $\text{HO}-\text{CH}<\text{CH}_2-$), 4.89 (2H, d, $J=4.0$ Hz, $\text{CH}_2=\text{C}<$).

III の有機溶媒中における変化—III の CHCl_3 溶液, CCl_4 溶液をアンブル中放置. 二日後位から 2 種の物質 (IV, V) へ変化. 1 カ月後完全に变化 (GC で確認). Ether 溶液, acetone 溶液, 空気中ではわずかながら変化が認められ, MeOH 溶液, EtOH 溶液では変化を受け難い. IV, V を GC 分取.

IV (β -Thujone)—MS m/e : 152 (M^+), 110 (base peak), 109, 95, 81, 69, 67. IR $\nu_{\max}^{\text{CCL}_4}$ cm^{-1} : 1745 (five-membered ring ketone); 1385, 1365 (isopropyl). PMR⁹ (in CCl_4) δ : 0.07 (1H, d.d, $J=6.0, 4.0$ Hz, $\text{C}_6-\beta\cdot\text{H}$), 0.54 (1H, m, $\text{C}_5-\alpha\cdot\text{H}$), 0.92 (3H, d, $J=7.0$ Hz, $\text{CH}_3-\text{CH}<$), 0.96 (3H, d, $J=7.0$ Hz, $\text{CH}_3-\text{CH}<$), 0.99 (3H, d, $J=7.0$ Hz, $\text{CH}_3-\text{CH}<$), 2.03 (1H, d, $J=18.5$ Hz, $\text{C}_2-\beta\cdot\text{H}$), 2.45 (1H, d.q, $J=18.5, 2.0$ Hz, $\text{C}_2-\alpha\cdot\text{H}$).

V (*p*-Cymene)—MS m/e : 134 (M^+), 119 (base peak), 91. IR $\nu_{\max}^{\text{CCL}_4}$ cm^{-1} : 3150—3000, 1500 (phenyl); 1380, 1370 (isopropyl). 標品と IR, MS, GC で同定.

Chrysanthenyl Acetate (VI)—芳香性無色油. $[\alpha]_D^{20} 0.0^\circ$ ($c=1.0$, CHCl_3). Anal. Calcd. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$: C, 74.19; H, 9.34. Found: C, 74.21; H, 9.36. MS m/e : 194 (M^+), 179, 152, 151, 137, 134, 119 (strong), 43 (base peak, CH_3CO^+). IR $\nu_{\max}^{\text{CCL}_4}$ cm^{-1} : 1735, 1240, 1060, 1035 ($\text{CH}_3\text{COO}-$). PMR (in CCl_4) δ : 0.90 (3 H, s, $\text{CH}_3-<$), 1.40 (3H, s, $\text{CH}_3-<$), 1.68 (3H, d.d, $J=2.0, 4.0$ Hz, $\text{CH}_3-<$), 2.00 (3H, s, $\text{CH}_3\text{COO}-$), 4.36 (1H, s, $\text{AcO}-\text{CH}<$), 5.20 (1H, m, $\text{>C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$).

VI の接触還元—VI を MeOH 中, palladium carbon (5%) を触媒に用い, 接触還元し, 油状物質を得. PMR (in CCl_4) δ : 1.05 (3H, s, $\text{CH}_3-<$), 1.05 (3H, d, $J=7.0$ Hz, $\text{CH}_3-\text{CH}<$), 1.30 (3H, s, $\text{CH}_3-<$), 1.99 (3H, s, $\text{CH}_3\text{COO}-$), 4.08 (1H, s, $\text{AcO}-\text{CH}<$).

VI の加水分解—VI を 5% KOH-EtOH で加水分解し, 中性部から GC 分取し, 油状物質 VII を得. MS m/e : 152 (M^+), 137, 121, 108, 107 (base peak), 81. IR $\nu_{\max}^{\text{CCL}_4}$ cm^{-1} : 1720 (CHO); 1380, 1370 (CH_3). PMR (in CCl_4) δ : 0.95 (3H, s, $\text{CH}_3-<$), 1.07 (3H, s, $\text{CH}_3-<$), 1.60 (1H, s, $\text{CH}_3-<$), 5.28 (1H, m, $\text{>C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 9.63 (1H, d $J=2.5$ Hz, $\text{>CH}-\text{CHO}$).

アルコール類の確認 E から GC 分取.

l-Linalool—芳香性無色油. $[\alpha]_D^{20} - 19.2^\circ$ ($c=1.0$, CHCl_3). IR $\nu_{\max}^{\text{CCL}_4}$ cm^{-1} : 3610, 3550—3200, 1010 (OH); 3080, 1000, 925 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$). MS m/e : 136 ($M^+-\text{H}_2\text{O}$), 93, 71 (base peak).

Benzyl Alcohol—芳香性無色油. IR $\nu_{\max}^{\text{CCL}_4}$ cm^{-1} : 3620, 3500—3250, 1020 (OH); 3090, 3070, 3040, 2000—1660, 1500, 700 (mono-substituted benzene). MS m/e : 108 (M^+), 107, 91, 79 (base peak), 77.

Phenethyl Alcohol——芳香性無色油。IR $\nu_{\max}^{\text{C}^{14}}$ cm^{-1} : 3620, 3500—3200, 1010 (OH); 3100—3000, 2000—1660, 1600, 1490, 700 (mono-substituted benzene). MS m/e : 122 (M^+), 92, 91 (base peak).

cis-3-Hexen-1-ol——青葉臭無色液。IR $\nu_{\max}^{\text{C}^{14}}$ cm^{-1} : 3640, 3400—3200, 1055 (OH); 1645 (C=C); 1375 (CH_3). MS m/e : 100 (M^+), 82 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 69, 67, 56, 55, 41 (base peak).

フラボノイドの分離 花の水蒸気蒸留残渣から再結晶および SiO_2 カラムクロマト (*n*-hexane-acetone (3:2)) で以下の物質を単離し、標品と IR, 薄層クロマトグラフィー (TLC), ペーパークロマトグラフィー (PC) で同定。

Luteolin——含水アルコールから再結晶し淡黄色結晶 1.5 g を得。mp 300° 以上。FeCl₃ 反応: 陽性。Mg-HCl 反応: 陽性。Anal. Calcd. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$: C, 62.94; H, 3.52. Found: C, 62.85; H, 3.55. MS m/e : 286 (M^+), 153, 152, 134.

Apigenin——含水アルコールから再結晶し淡黄色結晶 20 mg を得。mp 300° 以上。FeCl₃ 反応: 陽性。Mg-HCl 反応: 陽性。Anal. Calcd. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$: C, 66.67; H, 3.73. Found: C, 66.64; H, 3.76. MS m/e : 270 (M^+), 153, 152, 118.

フェノール性カルボン酸の分離 花の水蒸気蒸留残渣の水液を濃縮後、エーテルを加え振盪。エーテル抽出部を SiO_2 カラムクロマト (*n*-hexane-acetone (3:2)) に付し単離。標品と TLC, PC, IR, MS, 混融で同定。

Caffeic Acid——含水アルコールから再結晶し、淡黄色結晶 13 mg を得。mp 195—197°. FeCl₃ 反応: 陽性。Anal. Calcd. $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$: C, 60.00; H, 4.44. Found: C, 59.94; H, 4.65.

リゲナンの分離 水蒸気蒸留残渣の固形物を SiO_2 カラムクロマト (benzene-AcOEt (7:3)) に付し単離。根から得た標品と同定。

Desoxypodophyllotoxin——EtOH から再結晶し、無色針状晶を得。花から 20 mg. 葉から 26 mg. mp 168°. MS m/e : 398 (M^+ , base peak), 383, 292, 230, 186, 185, 181, 173, 168, 115. IR $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm^{-1} : 1760 (γ -lactone), 1580 (phenyl). GLC (condition C, column temp.: 280°): t_R = 17.0 min.

ステロールの分離 水蒸気蒸留残渣の固形物を SiO_2 カラムクロマト (benzene-AcOEt (7:3)) に付し単離。MeOH から再結晶し無色針状晶を得。花から 10 mg. 葉から 30 mg.

Stigmasterol——GC (condition C, column temp.: 280°): t_R = 12.8 min. MS m/e : 412 (M^+). 60% を占める。

β -Sitosterol——GC: t_R = 15.8 min. MS m/e : 414 (M^+). 40% を占める。

パラフィンの分離 水蒸気蒸留残渣の固形物を SiO_2 カラムクロマト (*n*-hexane) に付し単離。GC-MS で以下の *n*-paraffins を確認。C₁₉H₄₀, C₂₀H₄₂, C₂₁H₄₄, C₂₂H₄₆, C₂₃H₄₈, C₂₄H₅₀, C₂₅H₅₂, C₂₆H₅₄, C₂₇H₅₆, C₂₈H₅₈, C₂₉H₆₀, C₃₀H₆₂, C₃₁H₆₄, C₃₂H₆₆, C₃₃H₆₈.

高級アルコールの分離 *n*-Paraffins 溶出後のカラムから *n*-hexane-ether (4:1) で溶出分離し、無色結晶を得。mp 62—66°. GC-MS で以下の *n*-alcohols を確認。C₂₂H₄₅-OH, C₂₃H₄₇-OH, C₂₄H₄₉-OH, C₂₅H₅₁-OH, C₂₆H₅₃-OH, C₂₇H₅₅-OH, C₂₈H₅₇-OH, C₂₉H₅₉-OH, C₃₀H₆₁-OH.

高級脂肪酸の分離 *n*-Alcohols 溶出後のカラムから、次いで溶出されるロウ状物質を得、CH₂N₂ でメチル化し、 SiO_2 カラムクロマトで精製。GC-MS で以下の物質を確認。Methyl palmitate, methyl stearate, methyl linoleate, methyl linolenate.

エステル類の分離 *n*-Paraffins 溶出後の SiO_2 カラムクロマトから *n*-hexane-ether (9:1) で溶出分離し、無色ロウ状物質を得。5% KOH-EtOH で加水分解し、アルコール部と酸部に分離。それぞれ GC-MS で確認し、遊離の高級アルコール、高級脂肪酸とはほぼ同一物質から成ることを確認。

謝辞 本研究にあたり、御協力を賜った本学 久道周次教授、ならびに PMR を測定して頂いた東北大学薬学部中央分析室の諸氏に深謝いたします。