

材の抽出成分(第2報)*

センノキ材からサポニンの分離

高橋 利夫⁽¹⁾

宮崎 信⁽²⁾

センノキ *Kalopanax vicinifolius* Miq. は、別名ハリギリ、イヌダラ、ヤマギリともいわれ、ウコギ、ヤツデ、タラノキなどとともに、ウコギ科に属する落葉高木で、その材は、げた、船具、器具などの用材として、一般にひろく利用されている。その成分については、樹皮、根皮の研究があり、hederageninを

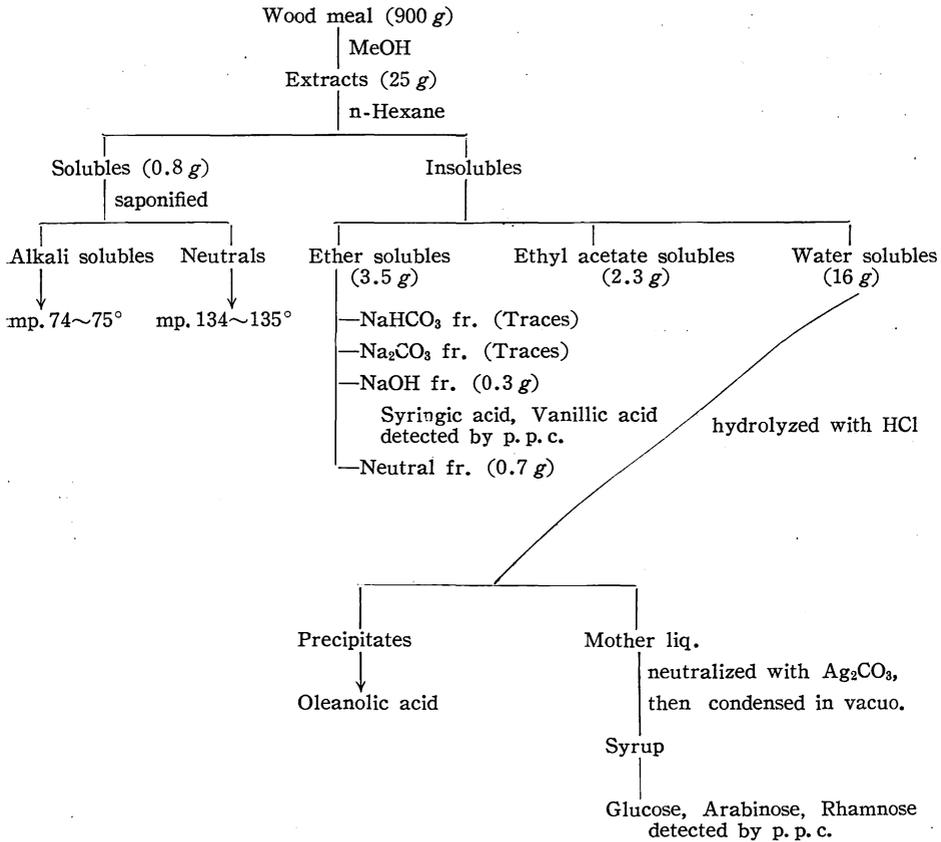


Fig. 1 材粉の分別抽出
Fractional extractions of the wood meal.

* イヌマキ材の成分について(第1報), 木材学会誌, 5, (1959) p. 185, を材の抽出成分(第1報)とする。

(1)(2) 林産化学部林産製造科特殊林産研究室員

sapogenin とするいわゆる Kalo-saponin が報告¹⁾されているが、材の成分についてはいまだ研究例に接しない。筆者らは、今回その材の成分を検索し、上述の Kalo-saponin とはことなる oleanolic acid を sapogenin とする saponin の存在を確認した。

Fig. 1 に示したように、試料の材粉を温メタノールで抽出し、そのエキスから、n-ヘキサン、エーテル、酢酸エチル可溶部を順次振り分け、残部の水層部を濃縮後、乾燥すると淡褐色の無晶形粉末がえられる。その量はエキスの過半量に達する。これを熱アルコールに溶解し、可溶部を活性炭処理して濃縮後、アセトンを加えると白色結晶性粉末 mp. 190~210° が析出した。これを塩酸で加水分解すると、sapogenin として、結晶、 $C_{30}H_{48}O_3$, mp. 303~308°, $[\alpha]_D^{25} + 73.6$ (CHCl₃) がえられた。その酢化物、 $C_{32}H_{50}O_4$, mp. 257~258°, メチルエステル、 $C_{31}H_{50}O_3$, mp. 198~200° などの性質は、既知 oleanolic acid $C_{30}H_{48}O_3$ のそれらとよく一致し、sapogenin が oleanolic acid であることを確認した。

なお念のために、供試材の樹皮(内皮) saponin についても検索したが、小竹らと同じく、sapogenin として、hederagenin のみをえたにとどまった。

また、この saponin 単離の過程でおこなった各種溶媒抽出物 (Fig. 1 参照) 中、n-ヘキサン可溶部から 2 種の結晶性物質を分離し、またエーテル可溶部中のカセイソーダ水溶液易溶部に syringic acid, vanillic acid の存在をペーパークロマト法で推定したが、これらについては、さらに精査を必要とし、研究実施中である。

実 験 の 部

サポニンの製取

供試材は、東京大学北海道演習林内自生の直径 40 cm のもので、剥皮後、辺材部、心材部の区別が不明りようであるため、両者を区別せずにそのまま木粉にし、風乾して抽出試料とした (Fig. 1)。

試料 900 g を、5 l 容量の朝比奈式抽出器をもちい、約 80 時間温メタノールで抽出。抽出液は 300 cc まで濃縮、n-ヘキサン (300 cc × 2) と振盪、その可溶性物質を除去、残部はさらに 100 cc まで濃縮して、水 200 cc を加え、エーテル (300 cc × 2)、酢酸エチル (300 cc × 2) で順次抽出後、水層部を温浴上に濃縮し、デシケーター内で減圧乾燥、淡褐色の無晶形粉末約 16 g。これは全メタノール抽出物の過半量をしめる。これを熱アルコール (100 cc × 3) と処理し、その可溶部を活性炭で脱色処理して濃縮、放冷すると白色結晶性粉末を沈積する。濾取して少量のメタノールに溶かし、アセトンを加えると、白色結晶性粉

Table 1. Saponin (1) 中の含水炭素の R_F 値
R_F values of carbohydrates in saponin (1).

Substance	Solvent n-BuOH : AcOH : H ₂ O (4 : 1 : 5)			BuOAc : Pyridine : EtOH : H ₂ O (8 : 2 : 2 : 1)		
	Sample	0.27	0.36	0.58	0.13	0.22
D-glucose	0.27			0.12		
L-arabinose		0.36			0.22	
L-rhamnose			0.58			0.44

Paper : Toyo Filt. Pap. No. 51A. Temp. : 23 ± 2°. Multiplicity : 3.
Reagent : alcoholic benzidine-AcOH sol.

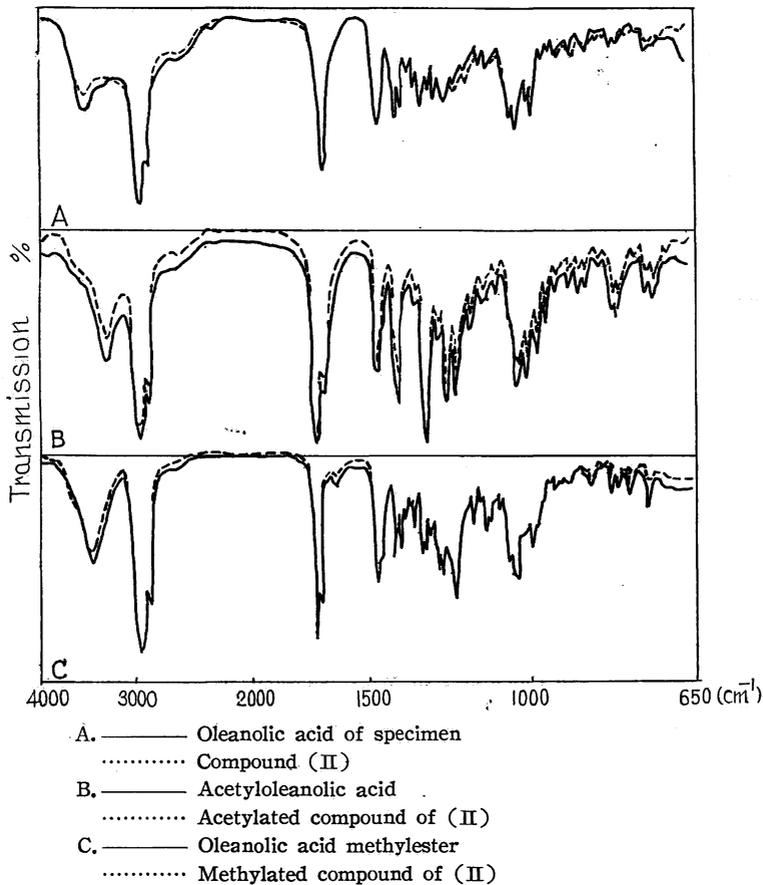


Fig. 2 赤外線吸収スペクトル測定 (KBr)
 Infrared absorption spectra (KBr)

末を析出。濾取してこの操作を数回反復し、白色結晶性粉末 (I), mp. 190~210°, 3 g がえられる。

(I) の加水分解 (oleanolic acid の生成)

(I) 0.5 g にアルコール 5 cc, 水 5 cc, 濃塩酸 1.5 cc を加え、温浴上 10 時間加温する。初めゼラチンよりの物質を生ずるが、しだいに結晶化する。濾取 0.17 g。乾燥後、アルコールから再結晶。白色針状晶 (II), mp. 303~308° (封管中), $[\alpha]_D^{25} + 76.3^\circ$ (C=0.616, CHCl_3), 分析— $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$, 理論値: C, 78.89; H, 10.59. 分析値: C, 78.70; H, 10.48.

ヤドリギからえた既知 oleanolic acid mp. 300~303° の IR (Fig. 2 A) に一致。

(1) の構成糖のペーパークロマトグラフィー

上記加水分解反応液の水溶部を一部とり、炭酸銀で処理後、濾液を減圧濃縮し、多重クロマトグラフィーをおこなった結果は、Table 1 に示したとおりで、生成糖として、ラムノース、アラビノース、グルコースが推定された。

(II) のアセチル化

(II) 0.14 g に氷酢 3.5 cc を加えて、温浴上 9 時間加温し、冷後水を加えて一夜放置し、濾取、水洗、乾燥後、アルコールから再結。無色針状晶, mp. 257~258°, $[\alpha]_D^{25} + 71.1^\circ$ (C=0.520, CHCl_3) 0.13

g, 分析— $C_{30}H_{47}O_2(OCOCH_3)$, 理論値 : C, 77.06 ; H, 10.11, 実験値 : C, 76.94 ; H, 9.93。

既知 oleanolic acid の acetate (mp. 258~259°) と混融して, 融点降下を認めず, IR (Fig. 2 B) も一致。

(II) のメチル化

(II) の 0.1 g をジアゾメタンのエーテル溶液に, 少量ずつ落とし, 冷却下に一夜放置。エーテルを留去後, メタノールから再結, 無色針状晶, mp. 198~200°, $[\alpha]_D^{19.5} + 71.1^\circ$ (C=0.674, $CHCl_3$) 60 mg。

分析— $C_{31}H_{50}O_3$ 理論値 : C, 79.10 ; H, 10.71, 実験値 : C, 79.36 ; H, 10.46

既知の oleanolic acid methylester mp. 199~200° と混融して, 融点降下を認めず, IR (Fig. 2 C) も一致。

本研究にあたり, 供試材のあつせんをされた東京大学中塚友一郎教授, ヤドリギから oleanolic acid の標品を調製された安江保民技官, 元素分析を担当された桜井孝一技官, 田中亘江技官, 赤外線スペクトル測定を担当された加藤昭四郎技官に深謝する。

文 献

- 1) 小竹・田口 : 理研, 11, (1932) p. 457.

The Chemistry of Wood Extractives—II.

Isolation of saponin from the wood of *Kalopanax ricinifolius* MIQ.

Toshio TAKAHASHI⁽¹⁾ and Makoto MIYAZAKI⁽²⁾

(Résumé)

From methanol extractives of the wood of *Kalopanax ricinifolius* MIQ., a saponin was isolated in a good yield. On its hydrolysis with hydrochloric acid, oleanolic acid was determined as a saponin, and glucose, arabinose and rhamnose were detected on the paper chromatogram as saccharide portions.

(1)(2) Minor Forest Products Laboratory, Forest Products Chemistry Division.