

—ノ—ト—

イカリソウの成分について

松浦 信, 山崎 太, 広瀬勝信, 前田恵美子, 水野瑞夫

岐阜薬科大学¹⁾**Studies on the components of *Epimedium macranthum* MORR.
et DECNE. var. *violaceum* FRANCH**SHIN MATSUURA, FUTOSHI YAMAZAKI, KATSUNOBU HIROSE,
EMIKO MAEDA and MIZUO MIZUNO

Gifu College of Pharmacy

(Received July 28, 1971)

Ginnol, KCl, glucose and fructose were isolated from *Epimedium macranthum* MORR.
et DECNE. var. *violaceum* FRANCH.

イカリソウの成分に関しては icariin (地上部)²⁾, des-*O*-methylicariin (地下部)³⁾, magnoflorine (地下部)⁴⁾, glucose, ceryl alcohol, hentriacontane, phytosterol, palmitic acid, stearic acid, oleic acid および linolic acid (葉)⁵⁾, des-*O*-methyl- β -anhydroicaritin と β -anhydroicaritin の配糖体および nor-icarii (地上部)⁶⁾, anhydroicaritin-3-rhamno-7-glucoside⁷⁾ が知られている。著者らは今回さらにベンゼン易溶部と水易溶部について実験を行なった結果を報告する。

イカリソウのメタノールエキスについて, Chart 1 に示したように分画した。すなわちイカリソウ (*Epimedium macranthum* MORR. et DECNE var. *violaceum* FRANCH.) 地上部のメタノールエキスに水とベンゼンを加え, ベンゼン易溶部と水易溶部とに分ける。

ベンゼン易溶部の蒸発残渣は冷酢酸エチルで処理すると不溶性物質が残る。この不溶性物質はベンゼンを用いシリカゲルカラムクロマトによって精製後 *n*-ヘキサンより再結晶すると mp 82.5° の無色針状結晶が得られた。このものは薄層クロマトグラフィー (TLC) 上濃硫酸で呈色する中性物質で赤外線吸収スペクトル (IR) より高級脂肪族アルコールが推定されるので, 常法によってアセチル化して mp 45° の monoacetate を得た。mp 83° の結晶およびその acetate は ginnol (nonacosan-10-ol) およびその acetate と全く同一の融点を示すので標品⁸⁾と混融したが融点の降下は認められず, IR スペクトルおよび TLC は完全に一致した。

水易溶部は濃縮後 *n*-ブタノールで抽出し, 水層に同容量のメタノールを加えて放置すると無色砂状晶が析出する (0.4%)。本結晶の炎色反応は赤紫色で, 水溶液に硝酸銀液を加えると白色沈殿を生じ, この沈殿がアンモニア水に溶けることより Cl⁻ を推定し, KCl として Cl⁻ の定量を行なった結果 99.87% の Cl⁻ を検出し, KCl と決定した。また KCl を除いた滲液は水溶液とし, 活性炭-セライト (1:1) を吸着剤とし, 水で展開して得られた流下液は強い甘味を有する。このものはペーパークロマトグラフィー (PPC) において, *R*_f 0.40, 0.56 (展開溶媒: 80% フ

1) Location: *Sakanoshita, Mitahora, Gifu.*

2) 赤井左一郎, 薬誌, 55, 537 (1935); 赤井左一郎, 松川泰三, 薬誌 55, 705 (1935); 赤井左一郎, 中沢浩一, 薬誌, 55, 719, 788 (1935).

3) 赤井左一郎, 今井田元正, 松川泰三, 薬誌, 55, 1139 (1935).

4) 宮田真雄, 石井永, 薬誌, 77, 114, 212 (1957).

5) Yuoh-Tongchi, Yee Shen Kao, J. Chinese Chem. Soc., 4, 312 (1936).

6) 藤田路一, 糸川秀治, 小山美規子, 日本生薬学会武庫川大会 (1970) 発表。

7) 竹本常松, 徳岡康雄, 醍醐皓二, 日本薬学会東北支部 12 月例会 (1970) 発表。

8) 金子秀彦, 成戸俊介, 薬誌, 91, 101 (1971).

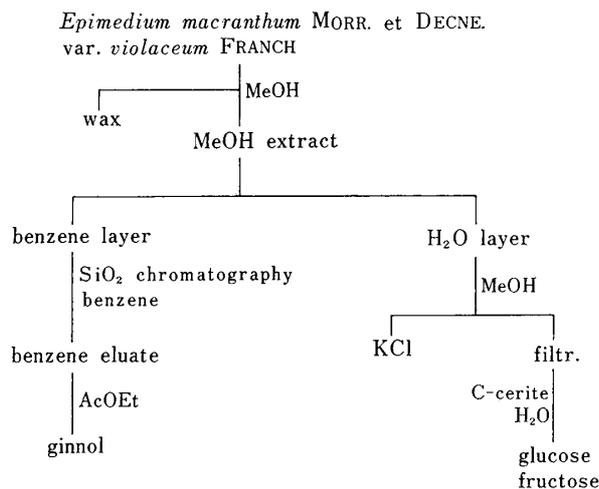


Chart 1.

フェノール)の2スポットが認められ、 R_f 0.40の物質は glucose と同定した。しかし R_f 0.56のスポットを示す糖には fructose と arabinose の2種がある。そこで R_f 0.40の glucose と R_f 0.56の糖を 40×40 cmの沓紙を用いて分離し、 R_f 0.56の糖を集めた。Ketose と Aldose を区別する呈色試薬には種々あるが、最近小山ら⁹⁾は TLC 上アンスロン-酢酸-リン酸試液を噴霧し、加熱温度を限定する方法によって ketose を検出する方法を発表した。著者らは小山らの方法に準じ、PPC 上 R_f 0.56を示す糖は fructose であることを確認した。

以上著者らは今回の実験においてイカリソウ成分として ginnol, fructose および KCl の3種を追加することができた。

実験の部

本実験において TLC はシリカゲル G, 呈色試薬は 10% H_2SO_4 を用いた。また融点は未補正である。

イカリソウの抽出 長野県北安曇郡で採集したイカリソウ地上部乾燥品 1.8 kg を熱メタノールで抽出し、冷時析出する蠟状物質を除いて約 200 ml に濃縮し、これに水 700 ml とベンゼン 300 ml を加えて振り混ぜ、ベンゼン層と水層とに分離する。

Ginnol (Nonacosan-10-ol) ベンゼン層はベンゼンを用い、シリカゲルカラムクロマトにかけてクロロフィルムなどを除き、流下液を集めて蒸発し、残渣を酢酸エチル 20 ml と処理して不溶部 (0.3 g) を集める。この不溶物質はさらにベンゼンを用い、シリカゲルカラムクロマトにかけて精製し、*n*-ヘキサンより再結晶すると無色針状晶, mp 82° を得る。0.21 g (0.012%), TLC: R_f 0.37 (C_6H_6), 0.65 ($CHCl_3$). IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3350(OH), 2950, 2870, 1473 (CH_3 , CH_2). 本結晶 100 mg を無水酢酸 3 ml および酢酸ナトリウム 0.3 g と3時間煮沸後常法によって monoacetate を得た。無色板状晶, mp $45-46^\circ$ (MeOH). TLC: R_f 0.71 (*n*- C_6H_{14} : $CHCl_3=2:1$). IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 1735 ($C=O$). mp 82.5° の物質およびその acetate は共に ginnol およびその acetate の標品⁹⁾と混融して融点降下を認めず、TLC および IR は完全に一致した。

KCl 水層は 150 ml に濃縮し、*n*-ブタノールで繰返し抽出した水層にこれと同容のメタノールを加えて放置すると無色砂状晶が析出する。8.6 g (0.48%)。炎色反応は赤紫色、結晶の水溶液に硝酸銀試液を滴加すると白色沈殿を析出し、この沈殿はアンモニア水に溶ける (Cl^-)。この結晶を Mohr 法によって定量し KCl として 99.87% の Cl を検出した。

Glucose および Fructose KCl を除いた希メタノール母液は水を用い、活性炭-セライト (1:1) 1 l を吸着剤としてカラムクロマトを行ない。流下液 2 l を集める。この流下液はさらにもう一度同じカラムクロマトにかけて精製後濃縮し、PPC を行なう。 R_f 0.40, 0.56 (東洋沓紙 No. 51, 展開溶媒 80% フェノール, 検出: anilin hydrogen phthalate 試薬噴霧後 105° で5分間加熱), glucose R_f 0.40, fructose R_f 0.56, arabinose R_f 0.56。濃縮液は東洋沓紙 No. 51, 40×40 cm 5 枚を用い、80% フェノールで展開して R_f 0.56の部分を集め、水で溶出してから濃

9) 小山隆, 木村由美子, 高橋幸子, 沢村良二, 薬誌, 88, 1090 (1968).

縮し、薄層板上に点滴し、アンスロン-酢酸-リン酸試液を噴霧してから 60° で 10 分間加熱する⁹⁾。黄緑色 (fructose 黄緑色, glucose 淡黄褐色, arabinose 淡黄褐色)。

謝 辞 終りに貴重な試料を分与された大日本製薬株式会社総合研究所金子秀彦氏ならびに元素分析を担当された本学川村富美子嬢に感謝します。