

薏苡仁の脂質成分研究

田 瑞 華^a, 丁 怡^a, 野 原 稔 弘^{*a}, 高 井 一 也^b
滝 口 靖 憲^b, 大 塚 英 明^c, 山 崎 和 男^c

^a 熊本大学薬学部, ^b 再春館製薬所, ^c 広島大学医学部総合薬学科

Study on Fatty Constituents in Coicis Semen

RUI-HUA TIAN,^a YI DING,^a TOSHIHIRO NOHARA,^{*a} KAZUYA TAKAI,^b
YASUNORI TAKIGUCHI,^b HIDEAKI OHTUKA^c and KAZUO YAMASAKI^c

^a Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kumamoto University,
Oe-honmachi 5-1, Kumamoto 862, Japan

^b Saisyunkan Pharmaceutical Co., Ltd., Nishihara-mura, Aso-gun, Kumamoto 861-24, Japan

^c Institute of Pharmaceutical Sciences, Hiroshima University School of
Medicine, Kasumi 1-2-3, Minami-ku, Hiroshima 734, Japan

(Received June 10, 1996)

From Coicis Semen, seeds of *Coix lachryma-jobi* var. *ma-yuen*, usual seven triglycerides, three fatty acids and a phospholipid were isolated but no coixenolide. We confirmed that any substance corresponding to coixenolide was not present in an extract of Coicis Semen by using synthesized coixenolide as reference.

Keywords—Coicis Semen; *Coix lachryma-jobi* var. *ma-yuen*; coixenolide; triglyceride

薏苡仁(Coicis Semen)は、神農本草経の上品に収載され、イネ科のハトムギ *Coix lachryma-jobi* L. var. *ma-yuen* STAPF の種皮を除いた成熟種子の乾燥品である¹⁾。漢方では、利尿、消炎、鎮痛、排膿の目的で浮腫、リウマチ、神経痛などの身体の疼痛、化膿症などに適用され、薏苡仁湯や麻黄薏苡甘草湯などが知られる。民間薬としては、滋養、強壮、疣取りや肌荒れにも用いられる重要な生薬の1つである。

成分としては、澱粉52%、タンパク質18%、脂肪酸7% (構成脂肪酸: palmitic acid, stearic acid, *cis*-8-octadecenoic acid)²⁻⁶⁾、多糖 (coixan A~C)⁶⁾、ステロール⁷⁾ の他に、特殊成分として、coixenolide⁸⁾ (Formulae 1) を0.25%含むことが知られている。

Coixenolide は、1961年浮田らにより、化学分解反応よりその構造が決定され、同時にラットの Ehrlich 腹水癌に有効であることが明らかにされた⁹⁾。以来、生薬関連の書物等には coixenolide の存在がその構造式と共に記載されている。しかし、この coixenolide の存在は、これまでも疑問視されたこともある。

そこで、私達は抗腫瘍や美肌効果の本体とみられる coixenolide の存在確認とその構造確証を行うべく、本生薬の成分検索を企図した。

そして、従来 coixenolide として知られる成分は存在せず、それに相当する triglyceride の構造を提出するに至っ

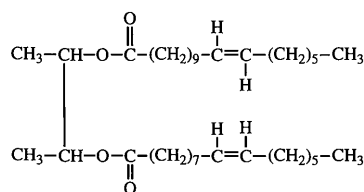
た。また、従来 coixenolide として知られる化合物を合成し、coixenolide の存在を否定する結果を得たので報告する。

1. 抽出、分離

本邦生薬問屋 (ウチダ和漢薬、高砂薬業、栃本天海堂、中井広進堂、ならびに、三国) から購入した各薏苡仁を同一条件で抽出、得られたエキスを TLC にて比較すると、五者はほとんど同一パターンを与えた。そこで、原料にはウチダ和漢薬から購入した薏苡仁 2 kg を用い、95% EtOH で抽出、*n*-hexane と MeOH で分配し、*n*-hexane 可溶部を silica gel カラムクロマトグラフィーに付し、*n*-hexane-ethyl acetate (50:1) で流して、主成分 CS-1 (36.85 g, 1.80%) を得、その後 *n*-hexane-ethyl acetate=20:1 で流出し、CS-2 (3.95 g, 0.19%) を得、次に MeOH で溶出し CS-3 (437 mg, 0.02%) を得た。

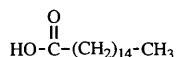
2. CS-1 の化学構造

CS-1 は無色油状物質で、silica gel TLC 上 one spot を示した。その ¹H-NMR スペクトルでは、典型的な脂肪酸の methyl 基、および methylene 長鎖と共に、 β -carbonyl methylene, allylic methylene, α -carbonyl methylene 基、2 個の二重結合に挟まれた methylene 基の各プロトンシグナルがみられた。さらに、6 個の olefinic proton, oxygenated methylene 基ならびに oxygenated methine

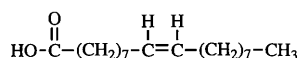


Coixenolide

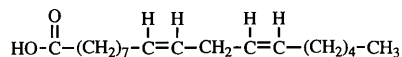
Formulae 1.



Palmitic acid



Oleic acid



Linoleic acid

Formulae 2.

proton のシグナルを示した。一方、 ^{13}C -NMR スペクトルでは、 δ 62.0 に oxygenated methylene, ならびに 68.8 に oxygenated methine carbon のシグナルを示した。

CS-1 は二重結合ならびにエステル結合を有することより、*n*-hexane 中、酸化白金を用いて接触還元を行った。生成物として TLC 上単一化合物 CS-1-H を与えた。その ^1H -NMR スペクトルでは、olefinic proton や allylic proton のシグナルが消失した。 ^{13}C -NMR スペクトルでも二重結合の炭素シグナルはみられなかった。従って、CS-1-H は飽和脂肪酸誘導体と推定された。続いて CS-1-H をアルカリにてケン化した。それをメチル化し、EI-MS で m/z 298, 270 にピークを示し、これらは、それぞれ、 C_{18} 飽和脂肪酸の stearic acid methyl ester, 並びに、 C_{16} -飽和脂肪酸の palmitic acid methyl ester と推定された。一方、CS-1 をアルカリケン化し、続いてメチル化して GLC を行い、palmitic acid, oleic acid, linoleic acid の三種の脂肪酸が存在することが分かった。以上のことより、CS-1 は三種の脂肪酸がエステル結合する化合物であることが推定された (Formulae 2)。

CS-1 は脂肪酸のエステル体ということが判明したので、次にエステル基の構造について検討した。ケン化体はまず中和して、次に *n*-hexane と MeOH で溶媒間分配後、MeOH 層をとり、silica gel カラムクロマトグラフィーに付し、エステルの基とみられるアルコール誘導体を得た。本化合物のアセチル化体の ^1H -NMR スペクトル、ま

CS-1 (1.0075g)						
AgNO ₃ -Silica gel <i>n</i> -hexane-ethyl acetate=100:1						
CS-1-1 (1)	CS-1-2 (2)	CS-1-3 (3)	CS-1-4 (4)	CS-1-5 (5)	CS-1-6 (6)	CS-1-7 (7)
(20.8mg)	(94.2mg)	(12.2mg)	(15.6mg)	(19.3mg)	(10.2mg)	(44.2mg)
$\text{C}_{53}\text{H}_{100}\text{O}_6$	$\text{C}_{55}\text{H}_{102}\text{O}_6$	$\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6$	$\text{C}_{55}\text{H}_{100}\text{O}_6$	$\text{C}_{57}\text{H}_{102}\text{O}_6$	$\text{C}_{55}\text{H}_{98}\text{O}_6$	$\text{C}_{57}\text{H}_{100}\text{O}_6$
M=832	M=858	M=884	M=856	M=882	M=854	M=880

Chart 1. Separation of CS-1

た、ベンゾイル化体の ^1H -NMR スペクトルおよび EI-MS から、本アルコール誘導体はグリセリンであることが判明した。

さて、CS-1 にかえり、その ^1H -NMR スペクトルを再検討すると、積分曲線が proton 個数と符合せず、またケン化体の GLC では、面積の比率も合わないの、混合物の可能性が考えられた。果たして、CS-1 について AgNO₃ impregnated TLC を行ってみると 7 個の spot が認められた。各 spot を AgNO₃ impregnated silica gel カラムクロマトグラフィーに付し、7 種の化合物に分離した (Chart 1)。それぞれ、CS-1-1~7 (1~7) と仮称する。

CS-1-1 (1) は AgNO₃ impregnated TLC 上 one spot を示す無色油状物質で、その FD-MS では m/z 832 に $[\text{M}]^+$ を示し、 ^1H -NMR スペクトルでは、 δ 0.89 (9H, t, $J=6.8$ Hz) に脂肪酸の methyl 基 3 個、1.30 (68H, m) に methylene 基長鎖、および、2.29 (4H, t, $J=7.5$ Hz), 2.32 (2H, t, $J=7.5$ Hz) に α -carbonyl methylene 基 3 個、1.66 (6H, m) に β -carbonyl methylene 基 3 個、2.00 (4H, m) に allylic methylene 基 2 個、5.34 (2H, m) に olefinic proton 2 個の各プロトンシグナルがみられた。さらに、 δ 4.14 (2 H, dd, $J=6.0, 11.9$ Hz), 4.29 (2H, dd, $J=4.4, 11.9$ Hz), および、5.26 (1H, m) にエステル酸素原子のつけ根の methylene 基 2 個と methine 基 1 個のシグナルを示した。一方、アルカリケン化し、続いてメチル化して GLC を行い、palmitic acid, oleic acid の 2 種の脂肪酸が 2 : 1 の割合で存在することが判明した。

以上の知見を総合して、1 の構造は palmitic acid 2 モルと oleic acid 1 モルから成るトリグリセライドと決定した。

CS-1-2 (2) の FD-MS では、 m/z 858 に $[\text{M}]^+$ を示し、1 よりさらに二置換二重結合を 1 個多く持つことが示唆された。 ^1H -NMR スペクトルは、1 と類似しているが、 δ 2.01 (8H, m) に allylic methylene 基 4 個および 5.35 (4H, m) に olefinic proton 4 個のシグナルがみられることより、二重結合が 2 個存在することが裏付けられた。また、ケン化して続いてメチル化すると、GLC で palmitic acid および oleic acid が 1 : 2 の割合で検知された。従って、2 は palmitic acid 1 個、oleic acid 2 個から成るトリグリセライドと決定された。

CS-1-3 (3) は無色油状物質で、FD-MS にて m/z 884 に molecular ion に由来する peak を示し、2 より二置換二重結合が1個多いことが分かった。3 を 3% KOH/MeOH で加水分解すると、GLC で oleic acid の生成が認められ、その $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいては、 δ 0.88 および 1.30 に methyl proton と methylene proton に由来するシグナル、1.61 (6H, m) に 3 個の β -carbonyl methylene 基、2.31 (6 H, t) に 3 個の α -carbonyl methylene 基のシグナルを示し、それらは 2 とよく一致した。さらに、 δ 2.01 (12H, m) に allylic methylene 基 6 個、5.34 (6H, m) に olefinic proton 6 個のシグナルを示し、以上のことより、本化合物は oleic acid 3 個がグリセリンに結合したエステルと決定された。

CS-1-4 (4) は無色油状物質として得られ、その FD-MS において、 m/z 856 に $[\text{M}]^+$ の peak を示し、本化合物は 2 より水素が 2 個少ないことが分かった。4 の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいては、 δ 0.89 (9H, t) に 3 個の methyl 基、1.30 (58H, m) に methylene 基、2.31 (4H, t, $J=7.7$ Hz) および 2.32 (2H, t, $J=7.3$ Hz) に α -carbonyl methylene 基 3 個、1.57 (6H, m) に β -carbonyl methylene 基 3 個、2.04 (8H, m) に allylic methylene 基 4 個のシグナルを示すと共に、4.15 (2H, dd, $J=5.9, 11.7$ Hz), 4.29 (2H, dd, $J=4.4, 11.7$ Hz) および 5.26 (1H, m) にエステル酸素原子のつけ根の methylene 基 2 個と methine 基 1 個のプロトンシグナルを示す。これらの値は 2 のそれらと類似するが、 δ 2.77 (2H, t, $J=6.2$ Hz) に二重結合に挟まれた methylene 基 1 個および 5.34 (6H, m) に olefinic proton 6 個の存在がみられることから、4 は 2 と同じ炭素数で、二重結合が 1 個多いことが分かった。そこで、脂肪酸を明らかにするために、3% KOH-MeOH を用いケン化して、GLC で検査すると、4 は palmitic acid, oleic acid, linoleic acid (1:1:1) を含有することが分かった。

CS-1-5 (5), 無色油状物質、はその FD-MS において、 m/z 882 に $[\text{M}]^+$ に由来する peak を示し、3 より水素が 2 個少ないことが分かった。本化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは、3 と類似しており、さらに、 δ 2.76 (2H, t, $J=6.2$ Hz) に二重結合に挟まれた methylene 基 1 個および 5.35 (8H, m) に olefinic proton 8 個のシグナルが帰属された。GLC の結果、oleic acid 2 分子、linoleic acid 1 分子の存在が示唆された。従って、5 は oleic acid 2 個および linoleic acid 1 個がグリセリンに結合しているものと決定した。

CS-1-6 (6) は無色油状物質で、その FD-MS においては、 m/z 854 に $[\text{M}]^+$ に由来する peak を示し、4 より proton が 2 個少ない molecular ion peak を示し、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを検討すると、methyl, methylene, α -carbonyl methylene, β -carbonyl methylene, allylic methylene 基と共に、エステル酸素原子のつけ根の methylene および

methine 基のシグナルは 4 のそれらと類似している。しかし、 δ 2.77 (4H, t, $J=6.2$ Hz) に二重結合に挟まれた methylene 基 2 個および 5.36 (8H, m) に olefinic proton 8 個を有することから、6 と 4 は炭素数が同じで、二重結合の数が 1 個違うことが分かった。また、脂肪酸の種類は、アルカリケン化して、GLC で検索、6 は 1 分子の palmitic acid, および 2 分子の linoleic acid とエステル結合する glyceride 化合物と決定した。

CS-1-7 (7), 無色油状物質、の FD-MS においては、 m/z 880 に $[\text{M}]^+$ の peak を示すことより、本化合物は 5 より proton が 2 個少ないことが分かった。7 の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを 5 と詳細に比較すると、両者の値はよく一致する。しかし、二重結合に挟まれた methylene 基および olefinic proton の数を異にしている。7 は 5 より、二重結合が 1 個多いと考えられた。また、脂肪酸の種類は 3% KOH-MeOH でケン化を行い、GLC より決定した。従って、7 は oleic acid と linoleic acid が 1:2 でグリセリンに結合していることが明らかとなった。

以上のことより、CS-1 は CS-1-1~7 (1~7) の化合物から成ることが判明した。

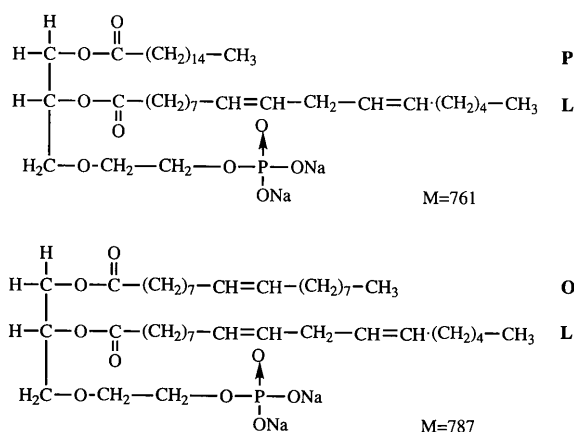
3. CS-2 の構成成分

CS-2 は TLC 上 one spot を示す無色油状物質である。FAB-MS において、 m/z 257, 280, 283 に 3 本の peak を示し、また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは、 δ 0.88 (t, $J=6.8$ Hz) に脂肪酸の末端 methyl 基、1.26 (m) に methylene 基および 2.33 (t, $J=7.5$ Hz) に α -carbonyl methylene, 1.63 (m) に β -carbonyl methylene, 2.01 (m) に allylic methylene 基、2.76 (m) に二重結合に挟まれた methylene 基、5.34 (m) に olefinic proton のシグナルが観察され、さらに、その $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルにおいても、不飽和脂肪酸の各シグナルがみられた。

CS-2 を、2 N HCl-MeOH で処理して、*n*-hexane で分配し CS-2-M を得た。その EI-MS では、 m/z 270, 294, 296 にそれぞれソルボリシスする前の peak より、質量数 14 が増加した。次に、CS-2-M を GLC にて検定すると 3 本のピークを与え、これらは脂肪酸の palmitic acid, oleic acid, linoleic acid 各メチルエステル体と同定した。また、 AgNO_3 impregnated TLC 上においても、3 個の spot がみられた。以上のことより、CS-2 は 3 種の脂肪酸の混合物と推定された。

4. CS-3 の化学構造

CS-3 は、silica gel TLC (CHCl_3 -MeOH- $\text{H}_2\text{O}=7:3:0.5$) 上で one spot を示す。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは、典型的な脂肪酸の末端 methyl 基、および methylene 長鎖と共に、 α -carbonyl methylene, β -carbonyl methylene 基、ならびに二重結合に挟まれた methylene 基の各シグナルがみられた。この $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは、先に構造を決め



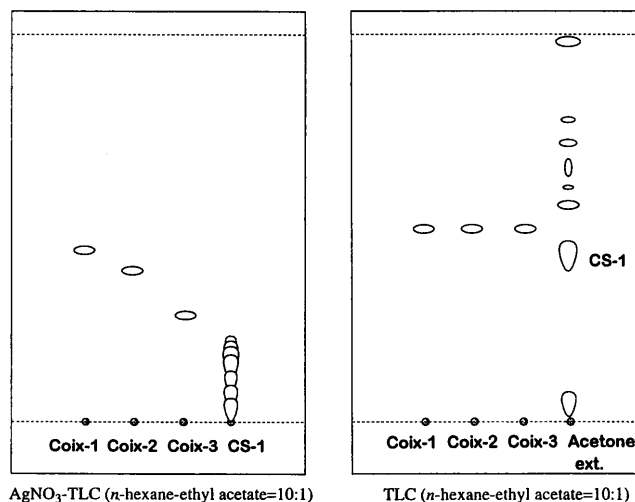
CS-3

Formulae 3.

た CS-1 の脂肪酸部のシグナルと全く同様のパターンを示し、CS-3 は CS-1 の脂肪酸と同一の部分構造を有していることが分かった。CS-1 と異なる部分は、 δ 3.80 (2H), 3.92 (2H), 4.12 (1H), 4.30 (2H), 4.39 (1H) の各シグナルで、これらは、酸素官能基、または電子吸引基に隣接するものと推定された。これらのシグナルの ^1H - ^1H COSY により、部分構造 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{X}$ を有するものと考えられた。TLC 上、CS-3 は極性が強いので、X 部分はハロゲン元素、 SO_2R 、または PO_2R 等の官能基の存在を示し、一方、 ^{13}C -NMR スペクトルでは、CS-1 の脂肪酸部分にみられるシグナルのほか、上述プロトンシグナルに対応する二重結合 1 個と methylene carbon 4 個が δ 60~70 の間に観察された。次に、Beilstein 銅反応が陰性であることから、ハロゲン元素を含まないことが分かった。また、CS-3 を無水酢酸と pyridine でアセチル化すると、TLC 上 R_f 値は変化しないことから、CS-3 の X 部は水酸基でないことが判明した。しかし、CS-3 は極性が強いので、ジアシルグリセロリン脂質類の可能性が強いと推定され、また CS-3 の FAB-MS においては、 m/z 787 および 761 に $[\text{M}+\text{H}]^+$ を示す。次に、Dittmer 試薬に対して青色を呈するので、リン酸の存在が示唆された。CS-3 をアルカリにてケン化して得た脂肪酸のメチルエステルのスペクトルでは、GLC にて、palmitic acid methyl ester, oleic acid methyl ester, ならびに linoleic acid methyl ester の peak が観察された。また、FAB-MS でみられる molecular ion peak 2 本がみられることより、CS-3 は 3 種類の脂肪酸のうち O+L, P+L から成る Formulae 3 に示すようなエステル混合物と推定された。

5. Coixenolide の合成

今回薏苡仁のアセトンエキス、ならびに、主成分として得られた CS-1 には Ehrlich 腹水癌に対する作用ではないが、KB-cell に対して細胞毒性活性は見出せなかった。薏

AgNO₃-TLC (n-hexane-ethyl acetate=10:1)

TLC (n-hexane-ethyl acetate=10:1)

Fig. 1. TLC Comparison of Coicis Semen Ext. and Synthetic Coixenolide

苡仁の中に coixenolide を含有するか否かを確認するために、次に coixenolide を合成した (Chart 2). Palmitoleic acid, *trans*-vacceinic acid ならびに 2,3-butanediol を原料として反応し、三種の生成物が認められた。AgNO₃ impregnated silica gel カラムクロマトグラフィーで分離し、Coix-1 (8), Coix-2 (9) および Coix-3 (10) を得た。化合物 8, 9 および 10 の ^1H -NMR スペクトル、 ^{13}C -NMR スペクトルおよび EI-MS スペクトルを詳細な検討により、それぞれの構造は 8, 9 および 10 式で表され (Formulae 4), 9 は従来提出されている coixenolide に符合することになる。合成した coixenolide に相当する化合物は TLC においても、一致するスポットは見出せず (Fig. 1), CS-1 が coixenolide に相当するものと考えられる。

6. 結 論

1961年に提出された coixenolide はアセトンで抽出したエキスの主脂質であること、一方、今回の著者のエタノールエキスの分離で得られた主脂質は CS-1 であること、さらに、CS-2 および CS-3 は coixenolide ではあり得ないことなどから、coixenolide は、上記の化合物のうち CS-1~7 (1~7) に相当するものと考えられる。

また、従来の coixenolide の構造に相当する化合物を化学的に合成したが、その合成した化合物は薏苡仁のエキスには見出せなかった。

従って、coixenolide の構造は、今回私達が得た CS-1~7 (1~7) の混合物に相当するものであると推定するに至った。

実 験 の 部

旋光度は、日本分光 DIP-360 ($l=0.5$), IR スペクトルは、日立赤外線分光計 270-30 型を用いて測定した。EI-MS (イオン化電圧: 70~75 eV, イオン化電流: 200~300 mA, イオ

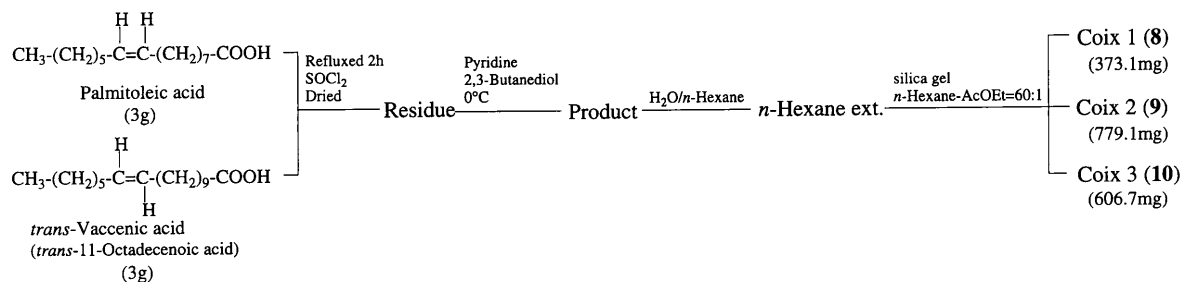
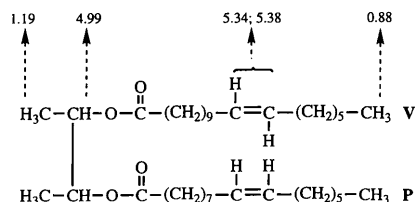
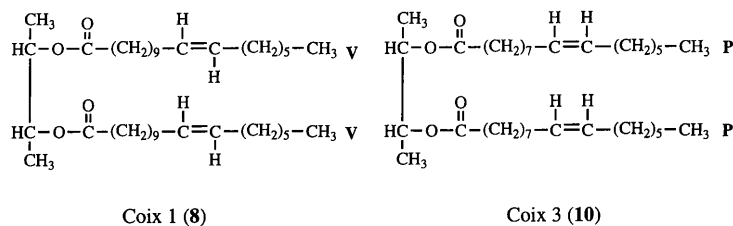


Chart 2. Synthesis of Coixenolide



Coix 2 (9) (= coixenolide)

trans-Vaccenic acid: V
 Palmitoleic acid: P

Structures of 8, 9 and 10

Formulae 4.

ン源温度：135～350℃）は、JEOL JMS-DX 303 HF で測定、さらに FAB-MS（イオン源：Xe atom beam, 加速電圧：2～3 kV, マトリックス：NBA または glycerol）は、JEOL JMS-DX 303 HF で測定した。 ^1H -および ^{13}C -NMR スペクトルは、JEOL GX-400 (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz), GX-270 (^{13}C : 67.05 MHz) を使用し、両者とも内部標準は TMS で、ケミカルシフトは δ 値 (ppm) で表記した。TLC は、検出用として Kieselgel 60 F₂₅₄ (0.2 mm, Merck), また分取用として Kieselgel 60 F₂₅₄ (0.5 mm, Merck) を用い、検出は、UV ランプ (Ultra-Violet, UVGL-58, 254/366 nm), および、10%硫酸試薬噴霧後加熱によった。カラムクロマトグラフィーは、Kieselgel 60 (70～230 mesh, 230～400 mesh, Merck), ならびに silica gel (200～300 mesh, 300 mesh up, 関東化学) を用いた。GLC は、全て Hewlett-Packard HP-5890 を用い、検出は、水素炎イオン化検出器 (FID) にて行った [カラム：silicone OV-1

(0.32 mm i.d. × 30 m, Ohio Valley Speciality Chem.), カラムオープン温度：190℃, 注入口温度：230℃, キャリヤーガス：He₂ 30 ml/min].

抽出 ウチダ和漢薬, 三国, 高砂薬業, 中井広進堂と栃本天海堂のそれぞれから購入した 5 種の薏苡仁を 95% EtOH にて煮沸還流し抽出, エキスを TLC (n -hexane-ethyl acetate=10:1) 上比較すると, 5 者はほとんど同一パターンを与えた。

分離 薏苡仁 2 kg を EtOH で還流抽出した, silica gel カラムクロマトグラフィー (n -hexane-ethyl acetate=50:1, 20:1, MeOH) に付し, CS-1 (36.85 g, 1.8%), CS-2 (3.95 g, 0.19%), CS-3 (437 mg, 0.02%) を得た。

CS-1 無色油状物, $[\alpha]_D^{20}$ 0° ($c=0.5$, CHCl_3), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm^{-1} : 1747 (ester). R_f 0.44 (n -hexane-ethyl acetate=10:1).

^1H -NMR (CDCl_3) δ : 0.88 (t, $J=6.8$ Hz, CH_3 -), 1.26

(m, $-(\text{CH}_2)_n$), 1.61 (m, $-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}$), 2.03 (m, $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$), 2.31 (t, $J=7.5$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{COO}$), 2.77 (t, $J=6.2$ Hz, $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$), 4.14, 4.29 (4H, each dd, $J=5.9$, 12.1 Hz and $J=4.2$, 11.9 Hz, $2\times-\text{OCH}_a\text{H}b$), 5.32 (m, $-\text{CO}-\text{CHO}-\text{CO}-$), 5.34 (m, $-\text{HC}=\text{CH}-$).

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 14.0 (q), 22.5 (t), 22.6 (t), 24.8 (t), 25.5 (t), 27.1 (t), 29.0 (t), 29.1 (t), 29.2 (t), 29.5 (t), 29.6 (t), 29.6 (t), 29.7 (t), 31.5 (t), 31.9 (t), 34.0 (t), 34.1 (t), 62.0 (t), 68.8 (d), 127.8 (d), 128.0 (d), 129.6 (d), 129.9 (d), 130.1 (d), 172.7 (s), 173.1 (s).

CS-1 (1) の接触還元 CS-1 (43.2 mg) を *n*-hexane (少量) に溶かし, これに PtO_2 (62 mg) を加え, H_2 ガス ($2\text{ kg}/\text{cm}^2$) 気流中, 室温にて160時間振盪した. 反応終了後, MeOH を加え濾過し濾液を濃縮し, silica gel カラムクロマトグラフィー (*n*-hexane-ethyl acetate=30:1) にて精製し, CS-1-H (29.5 mg) を得た.

CS-1-H 白色無晶形粉末, mp. 68~74°C.

^1H -NMR (CDCl_3) δ : 0.88 (t, $J=6.8$ Hz, CH_3 -), 1.26 (m, $-(\text{CH}_2)_n$), 1.57 (m, $-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}$), 2.31 (t, $J=7.5$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{COO}$), 4.15, 4.29 (2H, dd, $J=5.9$, 11.7 Hz and 2H, dd, $J=4.4$, 11.7 Hz, $2\times-\text{OCH}_a\text{H}b$), 5.32 (m, $-\text{CO}-\text{CHO}-\text{CO}-$).

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 14.1 (q), 22.7 (t), 24.9 (t), 29.1 (t), 29.2 (t), 29.4 (t), 29.5 (t), 29.7 (t), 31.9 (t), 34.1 (t), 34.2 (t), 62.1 (t), 68.9 (d), 127.8 (d), 172.7 (s), 173.1 (s).

CS-1 のケン化 CS-1 (496 mg) を 3% KOH-MeOH 5 ml に溶かし, 1時間煮沸還流した. 反応液を濃縮し, 1 N HCl にて弱酸性とした後, CHCl_3 - H_2O 間で分配後, CHCl_3 層を濃縮して, CS-1 のケン化物の酸性画分を得た.

CS-1 のケン化物酸性画分のメチル化 CS-1 のケン化物 (50 mg) を CHCl_3 (0.5 ml) に溶かし, これに 2 N HCl-MeOH (0.5 ml) を滴下した. これを振盪後濃縮し, *n*-hexane (1 ml) を加え, *n*-hexane 層をとり乾燥し, メチル化体を得た.

CS-1 分解物の GLC 定性 CS-1 (10 mg) を 3% KOH-MeOH 0.5 ml に溶かし, 60°C にて30分間加熱後, 2 N HCl-MeOH 1 ml を滴下した. これを振盪後, *n*-hexane (1 ml) を加え, *n*-hexane-MeOH にて溶媒間分配し, その *n*-hexane 層を GLC 検液とした. また, 標準 palmitic acid, oleic acid, linoleic acid を別々に 2 N HCl-MeOH 0.5 ml に溶かし, これに *n*-hexane (1 ml) を加え, その *n*-hexane 層をメチル化したものを標品とした.

GLC 条件: カラム: OV-1 (0.32 mm $\times$ 30 m); oven temp: 190°C; inj. temp: 230°C; det. temp: 230°C; He: 2.2 kg/ cm^2 ; H_2 : 1.5 kg/ cm^2 ; air: 2.2 kg/ cm^2 .

t_R : palmitic acid methyl ester 11.235'; oleic acid methyl ester 20.319'; linoleic acid methyl ester 19.720'.

ウチダ和漢薬の薏苡仁: CS-1 の分解物の GLC, t_R : 11.824'; 20.364'; 20.989'.

中井広進堂の薏苡仁: CS-1 の分解物の GLC, t_R : 11.368'; 19.570'; 20.180'.

高砂薬業の薏苡仁: CS-1 の分解物の GLC, t_R : 11.350'; 19.545'; 20.142'.

析本天海堂の薏苡仁: CS-1 の分解物の GLC, t_R : 11.359'; 19.552'; 20.155'.

三国の薏苡仁: CS-1 の分解物の GLC, t_R : 11.631'; 20.015'; 20.628'.

脂肪酸エステル基部のグリセリンの同定 CS-1 のケン化体の水層は, まず 1 N HCl にて中和して, 次に *n*-hexane-MeOH 間で分配し, MeOH 層を取り, silica gel カラムクロマトグラフィーに付し, エステルの基部と考えられるアルコール誘導体を得た. このもの (76.9 mg) を pyridine (5 ml) に溶かし, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ (4 ml) を加え, 水浴で45分加熱 (60°C) 後, 反応混液を氷水に注ぎ込み, ethyl acetate で抽出し, ethyl acetate 層に無水 Na_2SO_4 (5 g) を加え, 室温にて1夜放置し, これを濾過した後, 濾液を濃縮し油状物を得た. 油状物を silica gel カラム (*n*-hexane-ethyl acetate=5:1) および Al_2O_3 カラム (*n*-hexane-acetate=6:1) クロマトグラフィーにて精製し, アルコール誘導体のベンゾイル化体 (68.2 mg) を得, グリセリンのトリベンゾイル誘導体と同定した.

^1H -NMR (CDCl_3) δ : 4.69, 4.76 (2H, dd, $J=6.2$, 12.1 Hz and 2H, dd, $J=7.7$, 12.1 Hz, $2\times-\text{OCH}_a\text{H}b$), 5.25 (1H, m, $-\text{CO}-\text{CHO}-\text{CO}-$), 7.40 (2H, d, $J=1.56$ Hz), 7.42 (2H, d, $J=2.57$ Hz), 7.54 (4H, m), 7.57 (2H, m), 7.65 (1H, m), 8.04 (2H, m), 8.14 (1H, d, $J=1.47$ Hz), 8.16 (1H, d, $J=0.74$ Hz).

一方, アルコール誘導体 (20 mg) を pyridine (1 ml) に溶かし, Ac_2O (1 ml) を加え, 室温にて1夜放置し, 減圧下溶媒除去後, アルコール誘導体のアセチル化体を得, グリセリンのトリアセチル誘導体と同定した.

^1H -NMR (CDCl_3) δ : 2.08 (6H, s, $2\times\text{CH}_3-\text{CO}$), 2.09 (3H, s, CH_3-CO), 4.16, 4.30 (2H, dd, $J=6.2$, 12.1 Hz and 2H, dd, $J=7.7$, 12.1 Hz, $2\times-\text{OCH}_a\text{H}b$), 5.84 (1H, m, $-\text{CO}-\text{CHO}-\text{CO}-$).

AgNO_3 TLC の調整 分取用として Kieselgel 60 F₂₅₄ TLC プレートに AgNO_3 の 10% MeOH- H_2O 溶液 (先に AgNO_3 を少量 H_2O で溶かし) に浸し, 水平に置いてシリカゲルの表面が半乾きになるまで風乾後, 80°C, 2時間乾燥させる. 調製したプレートは暗室にて保管する.

AgNO_3 カラムの調整 Kieselgel 60 (230~400 mesh, Merck) に AgNO_3 , MeOH- H_2O (8:2) 溶液を加えよく

振り混ぜて、120°C、1時間で乾燥させる。調製したシリカゲル中 AgNO₃ を 3% 含有するように調整する。

CS-1 の分離 CS-1 を AgNO₃ impregnated silica gel カラムクロマトグラフィー (*n*-hexane-ethyl acetate=100:1) に付し、CS-1-1~7 (1~7) 7種の化合物に分離した (Chart 1)。

CS-1-1 (1) *R_f* 0.71 (*n*-hexane-ethyl acetate=5:1) on AgNO₃-silica gel TLC.

無色油状物, $[\alpha]_D^{30} + 1.8^\circ$ ($c=0.25$, CHCl₃), IR $\nu_{\max}^{f11m}$ cm⁻¹: 1747 (ester). Anal. Calcd for C₅₃H₁₀₀O₆: C, 76.39; H, 12.10. Found: C, 76.36; H, 12.22. FD-MS (*m/z*): 832 [M]⁺ (17.7%) (C₅₃H₁₀₀O₆).

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.89 (9H, t, $J=6.8$ Hz, 3×CH₃-), 1.30 (68H, m, 34×CH₂-), 1.66 (6H, m, 3×CH₂-C-COO), 2.00 (4H, m, 2×CH₂-C=C), 2.29 (4H, t, $J=7.5$ Hz, 2×CH₂-COO), 2.32 (2H, t, $J=7.5$ Hz, CH₂-COO), 4.14, 4.29 (2Ha, dd, $J=6.0$, 11.9 Hz and 2Hb, dd, $J=4.4$, 11.9 Hz, 2×-OCHaHb-), 5.26 (1H, m, -CO-CHO-CO-), 5.34 (2H, m, -HC=CH-).

1 のケン化体のメチルエステルの GLC (*t_R*): 11.084' (palmitic acid methyl ester), 19.606' (oleic acid methyl ester).

CS-1-2 (2) *R_f* 0.66 (*n*-hexane-ethyl acetate=5:1) on AgNO₃-silica gel TLC.

無色油状物, $[\alpha]_D^{30} + 1.1^\circ$ ($c=0.38$, CHCl₃), IR $\nu_{\max}^{f11m}$ cm⁻¹: 1747 (ester). FD-MS (*m/z*): 858 [M]⁺ (33.9%) (C₅₅H₁₀₂O₆).

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.87 (9H, t, $J=6.8$ Hz, 3×CH₃-), 1.30 (64H, m, 32×CH₂-), 1.61 (6H, m, 3×CH₂-C-COO), 2.01 (8H, m, 4×CH₂-C=C), 2.30 (6H, t, $J=7.3$ Hz, 3×CH₂-COO), 4.14, 4.29 (2Ha, dd, $J=5.9$, 11.9 Hz and 2Hb, dd, $J=4.4$, 11.9 Hz, 2×-OCHaHb-), 5.27 (1H, m, -CO-CHO-CO-), 5.35 (4H, m, 2×-HC=CH-).

2 のケン化体のメチルエステルの GLC (*t_R*): 11.070' (palmitic acid methyl ester), 19.602' (oleic acid methyl ester).

CS-1-3 (3) *R_f* 0.59 (*n*-hexane-ethyl acetate=5:1) on AgNO₃-silica gel TLC.

無色油状物, $[\alpha]_D^{30} + 1.3^\circ$ ($c=0.35$, CHCl₃), IR $\nu_{\max}^{f11m}$ cm⁻¹: 1747 (ester). Anal. Calcd for C₅₇H₁₀₄O₆: C, 77.32; H, 11.84. Found: C, 77.68; H, 12.10. FD-MS (*m/z*): 884 [M]⁺ (14.4%) (C₅₇H₁₀₄O₆).

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.88 (9H, t, $J=7.0$ Hz, 3×CH₃-), 1.30 (54H, m, 27×CH₂-), 1.61 (6H, m, 3×CH₂-C-COO), 2.01 (12H, m, 6×CH₂-C=C), 2.31 (6H, t, $J=7.2$ Hz, 3×CH₂-COO), 4.15, 4.29 (2Ha, dd, $J=5.9$, 11.9 Hz and 2Hb, dd, $J=4.0$, 11.9 Hz, 2×-OCHaHb-), 5.26 (1H, m,

-CO-CHO-CO-), 5.34 (6H, m, 3×-HC=CH-).

3 のケン化体のメチルエステルの GLC (*t_R*): 19.499' (oleic acid methyl ester).

CS-1-4 (4) *R_f* 0.49 (*n*-hexane-ethyl acetate=5:1) on AgNO₃-silica gel TLC.

無色油状物, $[\alpha]_D^{30} + 1.0^\circ$ ($c=0.52$, CHCl₃), IR $\nu_{\max}^{f11m}$ cm⁻¹: 1747 (ester). Anal. Calcd for C₅₅H₁₀₀O₆: C, 77.05; H, 11.76. Found: C, 77.09; H, 11.91. FD-MS (*m/z*): 856 [M]⁺ (20.6%) (C₅₅H₁₀₀O₆).

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.89 (9H, t, $J=7.0$ Hz, 3×CH₃-), 1.30 (58H, m, 29×CH₂-), 1.57 (6H, m, 3×CH₂-C-COO), 2.04 (8H, m, 4×CH₂-C=C), 2.31 (4H, t, $J=7.7$ Hz, 2×CH₂-COO), 2.32 (2H, t, $J=7.3$ Hz, CH₂-COO), 2.77 (2H, t, $J=6.2$ Hz, C=C-CH₂-C=C), 4.15, 4.29 (2Ha, dd, $J=5.9$, 11.7 Hz and 2Hb, dd, $J=4.4$, 11.7 Hz, 2×-OCHaHb-), 5.26 (1H, m, -CO-CHO-CO-), 5.34 (6H, m, 3×-HC=CH-).

4 のケン化体のメチルエステルの GLC (*t_R*): 11.008' (palmitic acid methyl ester), 18.919' (linoleic acid methyl ester), 19.492' (oleic acid methyl ester).

CS-1-5 (5) *R_f* 0.44 (*n*-hexane-ethyl acetate=5:1) on AgNO₃-silica gel TLC.

無色油状物, $[\alpha]_D^{30} + 1.6^\circ$ ($c=0.29$, CHCl₃), IR $\nu_{\max}^{f11m}$ cm⁻¹: 1747 (ester). FD-MS (*m/z*): 882 [M]⁺ (9.1%) (C₅₇H₁₀₂O₆).

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.88 (9H, t, $J=7.0$ Hz, 3×CH₃-), 1.30 (54H, m, 27×CH₂-), 1.61 (6H, m, 3×CH₂-C-COO), 2.03 (12H, m, 6×CH₂-C=C), 2.31 (4H, t, $J=7.7$ Hz, 2×CH₂-COO), 2.32 (2H, t, $J=7.3$ Hz, CH₂-COO), 2.76 (2H, t, $J=6.2$ Hz, C=C-CH₂-C=C), 4.14, 4.29 (2Ha, dd, $J=5.9$, 11.9 Hz and 2Hb, dd, $J=4.0$, 11.9 Hz, 2×-OCHaHb-), 5.26 (1H, m, -CO-CHO-CO-), 5.35 (8H, m, 4×-HC=CH-).

5 のケン化体のメチルエステルの GLC (*t_R*): 18.919' (linoleic acid methyl ester), 19.501' (oleic acid methyl ester).

CS-1-6 (6) *R_f* 0.27 (*n*-hexane-ethyl acetate=5:1) on AgNO₃-silica gel TLC.

無色油状物, $[\alpha]_D^{30} + 2.0^\circ$ ($c=0.24$, CHCl₃), IR $\nu_{\max}^{f11m}$ cm⁻¹: 1747 (ester). Anal. Calcd for C₅₅H₉₈O₆: C, 77.23; H, 11.55. Found: C, 77.73; H, 11.90. FD-MS (*m/z*): 854 [M]⁺ (12.5%) (C₅₅H₉₈O₆).

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.89 (9H, t, $J=6.6$ Hz, 3×CH₃-), 1.25 (48H, m, 24×CH₂-), 1.56 (6H, m, 3×CH₂-C-COO), 2.05 (12H, m, 6×CH₂-C=C), 2.24 (4H, t, $J=7.5$ Hz, 2×CH₂-COO), 2.25 (2H, t, $J=7.5$ Hz, CH₂-COO), 2.77 (4H, t, $J=6.2$ Hz, 2×C=C-CH₂-C=C), 4.14, 4.22 (2Ha,

dd, $J=6.2, 11.9$ Hz and 2H *b*, dd, $J=4.4, 11.9$ Hz, $2\times$ -OCH α H*b*-), 5.26 (1H, m, -CO-CHO-CO-), 5.36 (8H, m, $4\times$ -HC=CH-).

6 のケン化体のメチルエステルの GLC (t_R): 11.037' (palmitic acid methyl ester), 18.966' (linoleic acid methyl ester).

CS-1-7 (7) R_f 0.20 (*n*-hexane-ethyl acetate=5:1) on AgNO₃-silica gel TLC.

無色油状物, $[\alpha]_D^{30} +1.4^\circ$ ($c=0.23$, CHCl₃), IR $\nu_{\max}^{\text{film}}$ cm⁻¹: 1745 (ester). FD-MS (m/z): 880 [M]⁺ (10.6%) (C₅₇H₁₀₀O₆).

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.89 (9H, t, $J=7.0$ Hz, $3\times$ CH₃-), 1.30 (48H, m, $24\times$ CH₂-), 1.61 (6H, m, $3\times$ CH₂-C-COO), 2.04 (12H, m, $6\times$ CH₂-C=C), 2.31 (4H, t, $J=7.5$ Hz, $2\times$ CH₂-COO), 2.32 (2H, t, $J=7.5$ Hz, CH₂-COO), 2.77 (4H, t, $J=6.5$ Hz, $2\times$ C=C-CH₂-C=C), 4.14, 4.29 (2H *a*, dd, $J=6.0, 11.8$ Hz and 2H *b*, dd, $J=4.4, 11.8$ Hz, $2\times$ -OCH α H*b*-), 5.27 (1H, m, -CO-CHO-CO-), 5.36 (10H, m, $5\times$ -HC=CH-).

7 のケン化体のメチルエステルの GLC (t_R): 19.205' (linoleic acid methyl ester), 19.781' (oleic acid methyl ester).

CS-2 R_f 0.68 (*n*-hexane-ethyl acetate=1:1).

無色油状物, Positive FAB-MS (m/z): 283 [M+H]⁺ (6.2%), 280 [M]⁺ (8.9%), 257 [M+H]⁺ (6.9%).

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.88 (t, $J=6.8$ Hz, CH₃-), 1.26 (m, -(CH₂)_{*n*}-), 1.63 (t, $J=7.0$ Hz, -CH₂-C-COO), 2.01 (m, -CH₂-C=C), 2.33 (t, $J=7.5$ Hz, -CH₂-COO), 2.76 (t, $J=6.2$ Hz, C=C-CH₂-C=C), 5.34 (m, -HC=CH-).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 14.0 (q), 24.6 (t), 27.1 (t), 27.2 (t), 29.0 (t), 29.1 (t), 29.2 (t), 29.3 (t), 29.4 (t), 29.5 (t), 29.6 (t), 29.7 (t), 29.8 (t), 31.9 (t), 34.1 (t), 129.6 (d), 129.9 (d), 180.5 (s).

CS-2 のメチル化体 CS-2 (少量) を CHCl₃ 0.5 ml に溶かし, これに 2 N HCl-MeOH (0.5 ml) を滴下した. これを振盪後, 濃縮し, *n*-hexane (1 ml) を加え, *n*-hexane 層をとり乾燥し, メチル化体を得た.

EI-MS (m/z): 296 [M]⁺ (16.5%), 294 [M]⁺ (12.2%), 270 [M]⁺ (69.7%).

GLC (t_R): 11.323' (palmitic acid methyl ester), 19.463' (linoleic acid methyl ester), 20.077' (oleic acid methyl ester).

CS-3 R_f 0.41 (CHCl₃-MeOH-H₂O=8:2:0.2).

淡黄色粘稠物, Dittmer 試薬: 青色, Positive FAB-MS (m/z): 787 [M+H]⁺ (17.4%) (C₄₁H₇₃O₉Na₂P), 761 [M+H]⁺ (17.4%) (C₃₉H₇₁O₉Na₂P).

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.88 (t, $J=7.0$ Hz, CH₃-), 1.27

(m, -(CH₂)_{*n*}-), 1.57 (br s, -CH₂-C-COO), 2.02 (m, -CH₂-C=C), 2.28 (dd, $J=8.1, 15.4$ Hz, -CH₂-COO), 2.77 (t, $J=6.2$ Hz, C=C-CH₂-C=C), 3.80, 4.30 (each 2H, br s, -OCH₂-CH₂-O-), 3.92 (2H, d, $J=8.8$ Hz, -OC-OC-CH₂-O-), 4.12 (1H, dd, $J=7.3, 11.7$ Hz, -OCH α -OC-CO-), 4.39 (1H, m, -OCH β -OC-CO-), 5.20 (1H, br s, -CO-CHO-C-O-), 5.34 (m, -HC=CH-).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 14.1 (q), 22.6 (t), 22.7 (t), 24.9 (t), 25.0 (t), 25.7 (t), 27.2 (t), 29.1 (t), 29.2 (t), 29.3 (t), 29.5 (t), 29.7 (t), 29.8 (t), 31.5 (t), 31.9 (t), 34.1 (t), 34.3 (t), 54.3 (d), 59.4 (t), 63.0 (t), 63.4 (t), 66.3 (t), 70.5 (d), 70.6 (d), 127.9 (d), 128.1 (d), 129.6 (d), 129.9 (d), 130.0 (d), 130.2 (d), 173.1 (s), 173.5 (s).

GLC of methyl ester (t_R): 11.351' (palmitic acid methyl ester), 19.523' (linoleic acid methyl ester), 20.122' (oleic acid methyl ester).

Coixenolide の合成 (Chart 2) Palmitoleic acid (3.0 g) と *trans*-vaccenic acid (3.0 g) の混合物に SOCl₂ (10 ml) を滴下した. これを 2 時間煮沸還流した. 溶媒を留去し乾燥後, 暗赤色油状物 (7.4 g) を得た. これを pyridine (12 ml) に溶かし, 2,3-butanediol (2.3 g) を加え, 氷溶にて 12 時間放置した. 反応混液を氷水に注ぎ込み *n*-hexane で抽出し, *n*-hexane 層を濃縮し, 乾燥し, 生成物 (7.38 g) を得た. 生成物を AgNO₃-silica gel (*n*-hexane-ethyl acetate=60:1) カラムクロマトグラフィーに付し, Coix-1 (373.1 mg), Coix-2 (779.1 mg), Coix-3 (606.7 mg) を得た.

Coix-1 (8) R_f 0.44 (*n*-hexane-ethyl acetate=10:1).

無色油状物, $[\alpha]_D^{27} 0^\circ$ ($c=1.18$, CHCl₃), EI-MS (m/z): 618 [M]⁺ (25.9%) (C₄₀H₇₄O₄).

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.88 (6H, t, $J=7.0$ Hz, CH₃-), 1.20 (6H, d, $J=5.9$ Hz, CH₃-C-O-CO), 1.26 (40H, m, -(CH₂)_{*n*}-), 1.59 (4H, t, $J=7.0$ Hz, $2\times$ CH₂-C-COO), 1.97 (8H, m, $2\times$ CH₂-C=C-CH₂-), 2.28 (4H, t, $J=7.3$ Hz, $2\times$ -CH₂-COO), 4.99 (2H, m, -CO-O-CH-CH-O-CO-), 5.38 (4H, m, $2\times$ -HC=CH-).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 14.0 (q), 15.0 $\times$ 2 (q), 16.0 (q), 22.5 $\times$ 2 (t), 24.9 $\times$ 2 (t), 28.8 $\times$ 2 (t), 29.0 $\times$ 2 (t), 29.1 $\times$ 2 (t), 29.2 $\times$ 2 (t), 29.3 $\times$ 2 (t), 29.4 $\times$ 2 (t), 29.5 $\times$ 2 (t), 29.6 $\times$ 2 (t), 31.3 $\times$ 2 (t), 31.7 $\times$ 2 (t), 32.5 $\times$ 2 (t), 34.4 $\times$ 2 (t), 70.9 (d), 71.1 (d), 130.2 $\times$ 2 (d), 130.3 $\times$ 2 (d), 172.8 (s), 172.9 (s).

Coix-2 (9) R_f 0.39 (*n*-hexane-ethyl acetate=10:1).

無色油状物, $[\alpha]_D^{27} 0^\circ$ ($c=1.27$, CHCl₃), EI-MS (m/z):

590 $[M]^+$ (4.59%) ($C_{38}H_{70}O_4$).

1H -NMR ($CDCl_3$) δ : 0.88 (6H, t, $J=6.6$ Hz, CH_3 -), 1.19 (6H, d, $J=5.9$ Hz, CH_3 -C-O-CO), 1.30 (36H, m, $-(CH_2)_n$ -), 1.60 (4H, t, $J=6.6$ Hz, $2 \times CH_2$ -C-COO), 1.97 (8H, m, $2 \times CH_2$ -C=C- CH_2 -), 2.28 (2H, t, $J=7.3$ Hz, $-CH_2$ -COO), 2.29 (2H, t, $J=7.3$ Hz, $-CH_2$ -COO), 4.99 (2H, m, $-CO$ -O-CH-CH-O-CO-), 5.33 (2H, m, $-HC=CH$ -), 5.38 (2H, m, $-HC=CH$ -).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ : 14.1 (q), 15.1 $\times 2$ (q), 16.1 (q), 22.6 $\times 2$ (t), 25.0 $\times 2$ (t), 27.1 $\times 2$ (t), 27.2 $\times 2$ (t), 28.8 $\times 2$ (t), 29.0 $\times 2$ (t), 29.1 $\times 2$ (t), 29.5 $\times 2$ (t), 29.7 $\times 2$ (t), 31.4 $\times 2$ (t), 31.8 $\times 2$ (t), 32.6 $\times 2$ (t), 34.5 $\times 2$ (t), 71.0 (d), 71.1 (d), 129.7 (d), 129.9 (d), 130.3 (d), 130.4 (d), 173.0 (s), 173.1 (s).

Coix-3 (10) R_f 0.29 (n -hexane-ethyl acetate=10 : 1).

無色油状物, $[\alpha]_D^{27}$ 0° ($c=1.09$, $CHCl_3$), EI-MS (m/z): 562 $[M]^+$ (5.51%) ($C_{36}H_{66}O_4$).

1H -NMR ($CDCl_3$) δ : 0.88 (6H, t, $J=6.6$ Hz, CH_3 -), 1.19 (6H, d, $J=6.2$ Hz, CH_3 -C-O-CO), 1.30 (32H, m, $-(CH_2)_n$ -), 1.60 (4H, t, $J=7.3$ Hz, $2 \times CH_2$ -C-COO), 2.00

(8H, m, $2 \times CH_2$ -C=C- CH_2 -), 2.28 (2H, t, $J=7.5$ Hz, $-CH_2$ -COO), 4.99 (2H, m, $-CO$ -O-CH-CH-O-CO-), 5.34 (4H, m, $2 \times -HC=CH$ -).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ : 14.0 (q), 15.0 $\times 2$ (q), 16.0 (q), 22.6 $\times 2$ (t), 24.9 $\times 2$ (t), 27.1 $\times 2$ (t), 27.2 $\times 2$ (t), 28.9 $\times 2$ (t), 29.0 $\times 2$ (t), 29.1 $\times 2$ (t), 29.2 $\times 4$ (t), 29.6 $\times 2$ (t), 31.7 $\times 2$ (t), 34.4 $\times 2$ (t), 70.9 (d), 71.0 (d), 129.6 (d), 129.9 (d), 172.9 (s), 173.0 (s).

引用文献および注

- 1) 難波恒雄, “原色和漢薬図鑑(上)”, 保育社, 大阪, 1980, p. 313.
- 2) F. Berger, *Sci. Pharm.*, **11**, 122 (1938).
- 3) R. H. Willey, P. H. Wilken, *J. Org. Chem.*, **16**, 1536 (1951).
- 4) 羽野 寿, 大津喜一, 薬誌, **79**, 1412 (1952).
- 5) Y. Matsushima, *Folian Pharmacol. Jpn.*, **48**, 109 (1952).
- 6) 宮崎利夫, 多糖の構造と生理活性, p. 157 (1990).
- 7) 桑田 智, 吉城鎮雄, 薬誌, **59**, 560 (1939).
- 8) A. Tanimura, *Chem. Pharm. Bull.*, **9**, 47 (1961).
- 9) T. Ukita, A. Tanimura, *Chem. Pharm. Bull.*, **9**, 43 (1961).