

# たらのきの皮の成分に関する研究

## — 脂肪族鎖状化合物の同定 —

川崎医科大学 薬理学教室

渡 辺 悟, 瀬 川 敦 子

村 山 好 道, 齊 藤 泰 一

(昭和52年10月5日受付)

## Studies on the Components of the Bark of *Aralia elata* Seemann

### — Identification of some Aliphatic Compounds —

Satoru Watanabe, Atsuko Segawa

Yoshimichi Murayama and Taiichi Saito

Department of Pharmacology, Kawasaki Medical School

(Accepted on Oct. 5, 1977)

たらのき (*Aralia elata* Seemann) 皮は、古くから糖尿病に対する民間薬として用いられている。その有効成分を研究する過程で、我々は7種類の脂肪族鎖状メチルエステル [methyl pentadecanoate (1.0%), methyl hexadecanoate (43.2%), methyl octadecanoate (27.5%), methyl eicosanoate (5.6%), methyl docosanoate (9.4%), methyl tetracosanoate (6.5%), methyl hexacosanoate (6.8%)], 一つの不飽和炭化水素 (1-hexacosene), および一つの脂肪族鎖状アルコール (hexacosanol) をアルコール浸剤の n-hexane 抽出部から、主に gas chromatography-mass spectrometry を用いて同定した。

In the course of research on the effective components of the bark of *Aralia elata* Seemann which has been used as a folk medicine for diabetes mellitus, we identified seven aliphatic methyl esters [methyl pentadecanoate (1.0%), methyl hexadecanoate (43.2%), methyl octadecanoate (27.5%), methyl eicosanoate (5.6%), methyl docosanoate (9.4%), methyl tetracosanoate (6.5%), and methyl hexacosanoate (6.8%)], one unsaturated hydrocarbon (1-hexacosene), and one aliphatic alcohol (hexacosanol) from the n-hexane extract of methanol infusion of the bark by means of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS).

### はじめに

たらのき — *Aralia elata* Seemann (*Aralia-*

*ceae*) — は山野に生える極めて陽性の落葉低木で、北は北海道から南は九州まで日本各地に自生している。たらのきの若い芽を「たら芽」と

いい、その独特の香気とコクのある味で、山菜として古くから食用に供しており、呈味成分に関する報告もある<sup>7)</sup>。このたらのき皮は古くから糖尿病治療の民間薬として用いられている。

桑田ら<sup>2-6)</sup>は、たらのき皮の糖尿病に対する有効成分の検索を目指して、木皮の水および alcohol 抽出物のいくつかの粗分画について、各種血糖状態の家兎でその影響を調べているが、その効果は期待した結果を得ていない。また、近年杉浦ら<sup>7)</sup>は春、秋採集物の皮部エキスをそれぞれ調製し、ラットについてその制糖作用を検討した結果、効力は春採集物の方が大きい事も認めている。そこで我々は有効成分を単離同定する目的で、春採集物を用いて、各種血糖状態動物および methanol 抽出物をさらに細分画して実験を進めていた所、非サポニン部分の成分を検索する途上、9種類の脂肪族鎖状化合物を gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS) で同定したので報告する。

## 実験方法

試薬：本研究に使用したすべての試薬は市販の特級品を更に精製することなくそのまま使

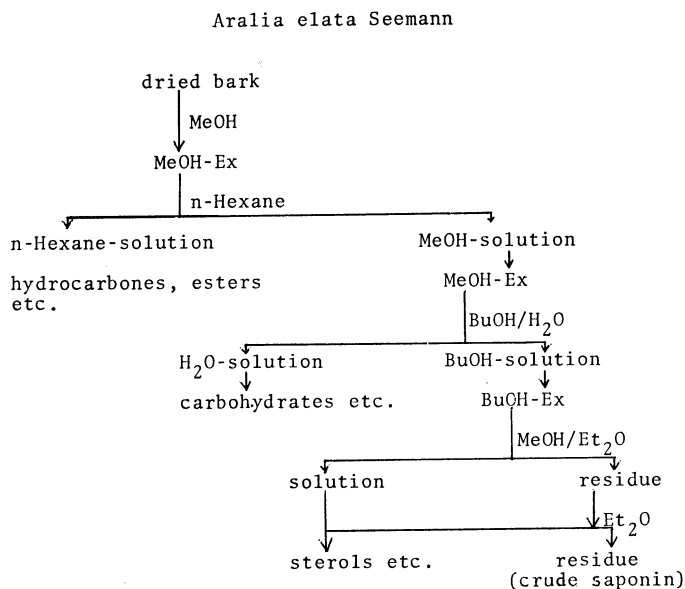


Fig. 1. Extraction procedure of the bark of *Aralia elata* Seemann.

用した. methanol, n-hexane, ethyl acetate, n-butanol, ethanol, ethyl ether, (以上和光純薬) Kiesel gel 60, Kiesel gel GF 254 nach Stahl (Merck), 内部標準物質 n-tetracosane (n-C 24) (西尾工業).

ガスクロマトグラフ-マススペクトロメーター (GC-MS) は日立 RMU-6MG を使用した。測定条件は下記の通りである。GC: ガラスカラム 2m × 3mm, 充填剤 0.75% SE-52, キャリヤーガス He 0.6 Kg/cm<sup>2</sup>, カラム温度 50-250°C, 昇温速度 5°C/min. MS: イオン化電圧 20ev, イオン化室温度 210°C, イオン加速電圧 1150V.

抽出：岡山県の間山部で5月初旬に採集した *Aralia elata* の十分に乾燥した樹皮 2kg を 4.5l の methanol に約1カ月室温で浸漬し、Fig. 1. に示すような順序で各分画に分離<sup>8)</sup>して、炭化水素 ester 部 8.11g, sterol 部 15.35g, 粗 saponine 部 19.3g を得た。今回分析に使用した n-hexane 抽出部は以下のようにして調製した。すなわち、methanol 抽出液を東洋ロ紙 No.2 でろ過後、ロータリーエボレーターを用いて溶媒を抽出液の約 1/10 になるまで減圧留去した。この濃縮液を 3l の n-hexane を用いて抽出し、溶媒の n-hexane を減圧留去後、8.1g の黒緑色抽出物を得た。抽出物はガラス製 (長さ 1.5 m, 直径 3 cm) シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて分画した。溶出溶媒は ethyl acetate-n-hexane (1:9) の混合溶媒を使用した。最初油状の溶出物 2.23g と、その他2種類の結晶性白色物質を得た。以下これらの溶出物について GC-MS による同定方法ならびに解析結果について述べる。

## 結果

Fig. 2. は最初の油状流出物の GC を示している。この油

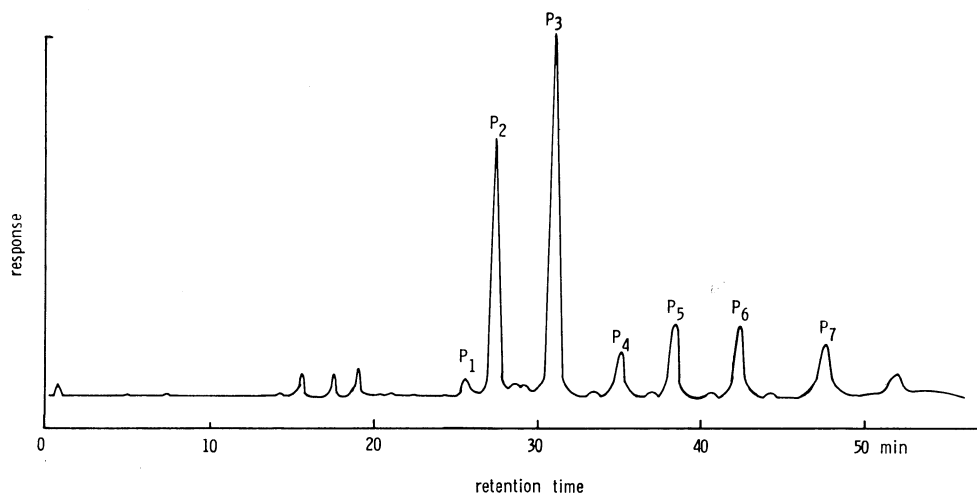


Fig. 2. Gas chromatogram of n-hexane extract.

状流出物の GC は 7 種の主なピークを示した。保持時間の短い順序にそれぞれのピークを P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, ... P<sub>7</sub> と名づけた。同時に測定したそれぞれのピークに対応する MS を Fig. 3. に示した。

この一連(P<sub>1</sub>~P<sub>7</sub>)の MS は図から明らかな如く、よく類似し、特に m/e 74, 87, 143, 199 および M-43 のフラグメントはすべてのスペクトルに共通しており、このフラグメントイオンの解析によりこれらのスペクトルを示す物質が何であるかを同定できると考えられる。したがって、これらのフラグメントイオンの生成様式を考察すること

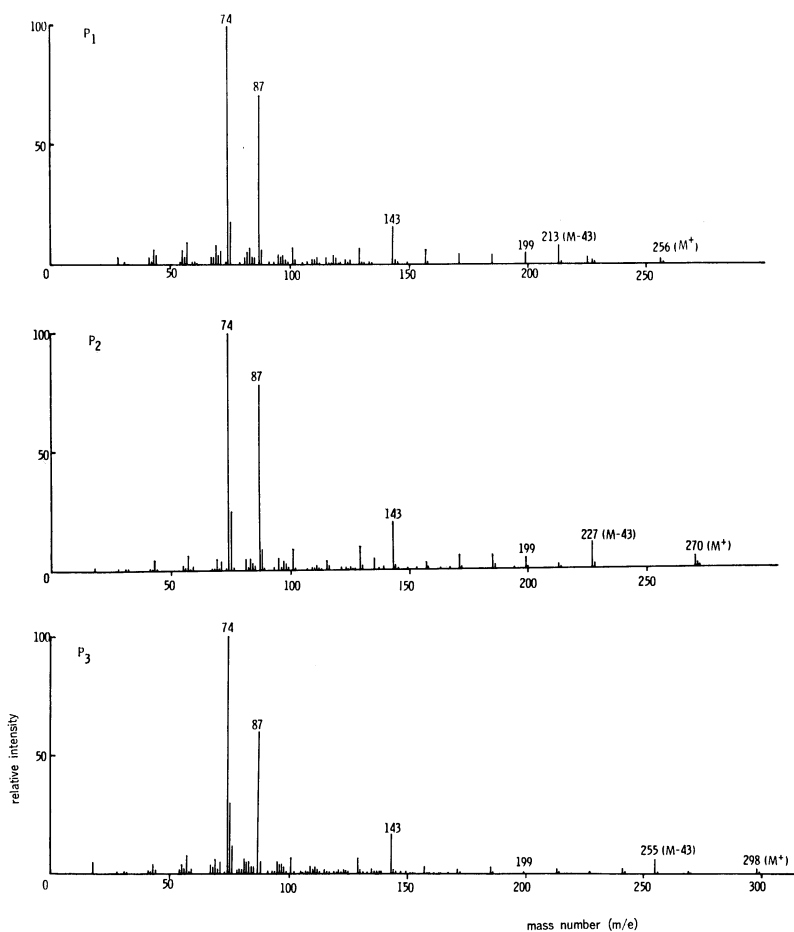


Fig. 3. Mass spectra of P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>, P<sub>4</sub>, P<sub>5</sub>, P<sub>6</sub>, and P<sub>7</sub>.  
 P<sub>1</sub>: methyl pentadecanoate, P<sub>2</sub>: methyl hexadecanoate,  
 P<sub>3</sub>: methyl octadecanoate, (✓)

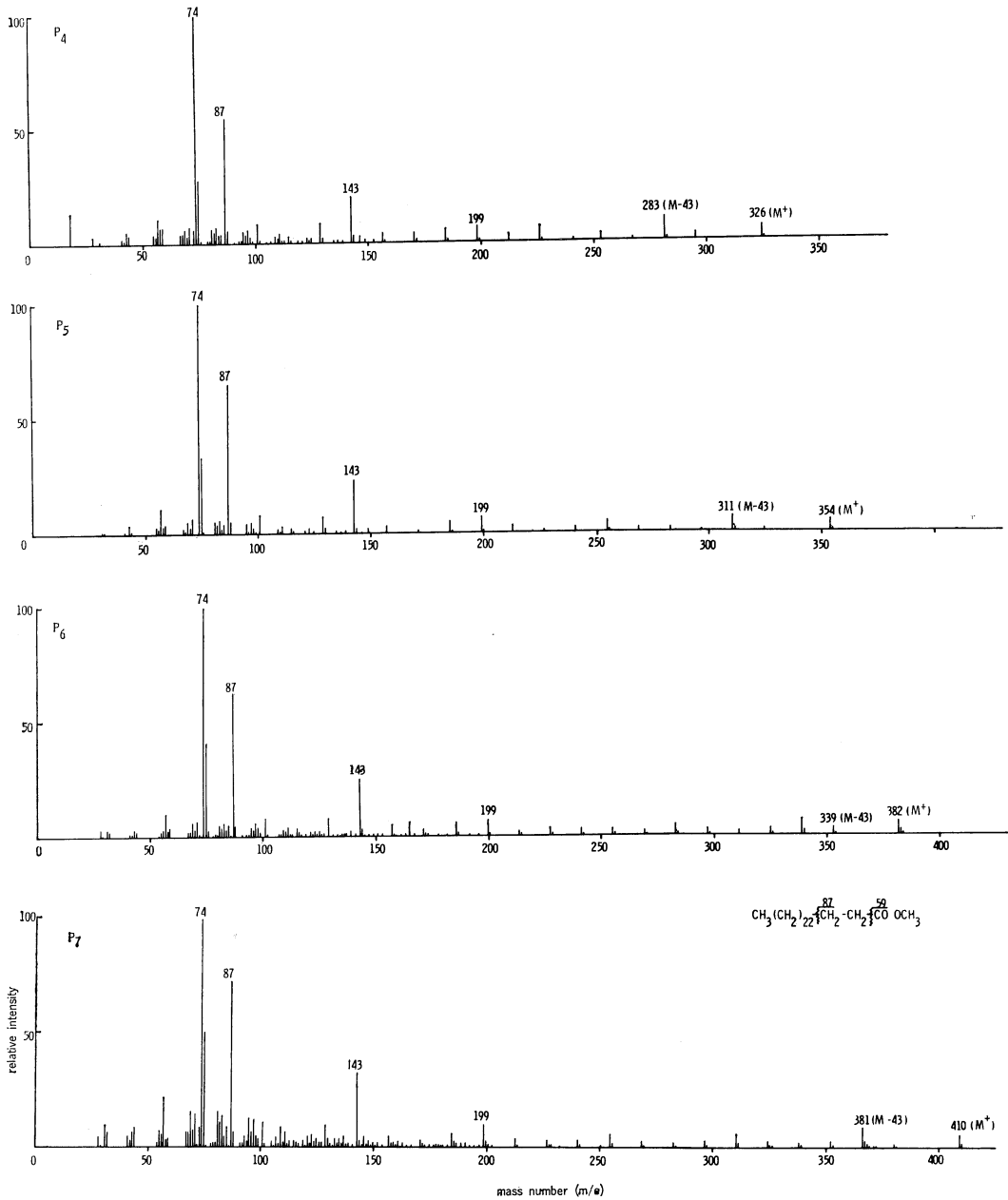
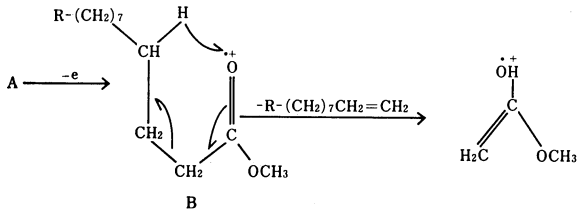


Fig. 3. P<sub>4</sub>: methyl eicosanoate, P<sub>5</sub>: methyl docosanoate,  
P<sub>6</sub>: methyl tetracosanoate, P<sub>7</sub>: methyl hexacosanoate.

により各ピークの成分の構造を検討した。7種類の全てのスペクトルにおいて、最も特徴的な事は、 $m/e$ の74がベースピークになっていることである。炭素数6~26の直鎖状 methyl ester のベースピークは  $m/e$  74 がベースピー

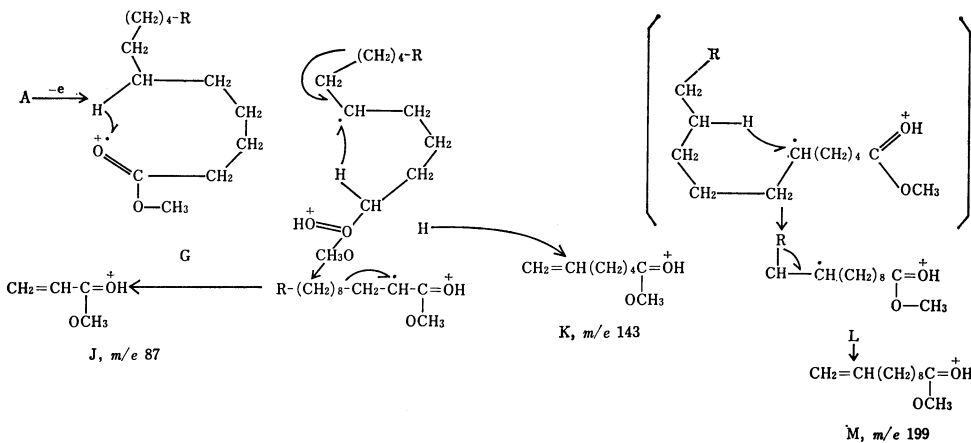
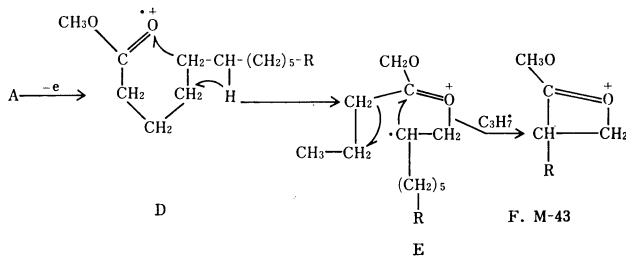
クで分子量 256~410の化合物は一応直鎖状 methyl ester と考え、 $m/e$  74 は methyl ester の下記に示したような McLafferty 転移により生成したものと予想した。

すなわち、化合物 A が電子一つを失って、



B イオンになり、このイオンの  $\gamma$  水素の酸素への転移と同時に  $\beta$  開裂を生じ、中性分子、 $R-(CH_2)_7 CH=CH_2$  の離脱が起こり、C イオン  $m/e 74$  が生じる。

M-43 のフラグメントイオンも  $P_1 \sim P_7$  のすべてのスペクトルに観察された。このピークの強度は弱い、長鎖脂肪族 methyl ester に特徴的に存在するといわれており、その生成様式は以下のように説明されている。D イオンにおいて、6位の炭素に結合している水素の一つが4位の炭素に転移すると同時に5位の炭素は酸素と結合する。このようにして生成した E は



前の6位の炭素にラジカルを持ち、6位の炭素と1位の炭素の結合を作ると同時に、前の2, 3, 4位の炭素をプロピルラジカル (M. W. 43) として遊離し、M-43 フラグメントを生成する。

次に  $m/e 87, 143$  および  $199$  のフラグメントイオンについて考察する。methyl ester 分子から一電子を失った陽イオン

$m/e 74$   
C

Gは6位の水素の一つが酸素に転移しHを生成する。生成したHは更に2位の水素が6位の炭素に転移しIを生じる。Iイオンは3と4の炭素の開裂により  $m/e 87$  のJを生成する。一方、Hイオンはそのままの状態では炭素-炭素結合7と8の間が開裂すると陽イオン K,  $m/e 143$  が生成する。さらに  $m/e 199$  のMイオンについては、次の様に考えられる。Hイオンは6位から10位の炭素で6員環を作り、10位の水素が6位に転移してLイオンを生成する。Lイオンは11と12の炭素結合の開裂により、 $m/e 199$  のMイオンを生成したと説明される。

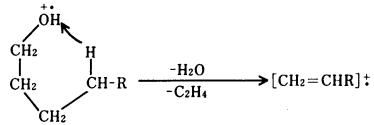
以上すべてのスペクトル ( $P_1 \sim P_7$ ) のフラグメントパターンに共通な  $m/e 74, 87, 143, 199$  および M-43 の生成様式は無理なく説明できた。さらに、これらのフラグメントとは別に強度は弱い  $M-29, M-31$  および  $m/e 59$  がすべてのスペクトル

ルに共通なフラグメントとして存在していた。これらのフラグメントイオンは methyl ester の  $\alpha$  開裂により生成したものであり、M-29, M-31,  $m/e$  59 はそれぞれ  $M\text{-HC=O}^+$ ,  $M\text{-O}^+\text{CH}_3$ ,  $\text{O}^+\equiv\text{C-OCH}_3$  として説明できる。以上のフラグメントの解析により  $P_1\sim P_7$  は前に仮定した直鎖状 methyl ester と決定した。

分子イオン ( $M^+$ ) は  $P_1$  265,  $P_2$  270,  $P_3$  298,  $P_4$  326,  $P_5$  354,  $P_6$  382, および  $P_7$  410 であるからそれぞれ R は  $-\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ ,  $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ ,  $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ,  $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$  および  $-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$  となる。したがって  $P_1$ ; methyl pentadecanoate, (1.0%),  $P_2$ ; methyl hexadecanoate, (43.2%),  $P_3$ ; methyl octadecanoate, (27.5%),  $P_4$ ; methyl eicosanoate, (5.6%),  $P_5$ ; methyl docosanoate, (9.4%),  $P_6$ ; methyl tetracosanoate (6.5%), および  $P_7$ ; methyl hexacosanoate (6.8%), と同定した。なお、百分率の計算はガスクロマトグラムのピーク面積より算出した。

以上の methyl ester のほかに、n-hexane 抽出部より 2 種類 (化合物 I と II) の白色結晶を得た。化合物 I の直接導入 (70 eV) による MS は  $m/e$  382 に分子イオンを示した。

$m/e$  364 にかなり強い M-18 ( $M\text{-H}_2\text{O}$ ) イオンを観察すると同時に下記のように更に  $\text{C}_2\text{H}_4$  の離脱した  $m/e$  336 にも強い M-46 ( $M\text{-H}_2\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$ ) のフラグメントイオンを認めた。



このように  $\text{C}_2\text{H}_4$  イオンの離脱が観察されていることは、 $\alpha$ ,  $\beta$  炭素に置換基が存在しないことを示している。このほか、この化合物 I の MS の特徴として飽和鎖状炭化水素に特徴的な質量数 14 ( $\text{CH}_2$ ) だけ異なる一連のパターンを示した上に、その相対強度は低質量数から高質量数に向うにつれて次第に弱くなった。主なフラグメントを次に示した。  $m/e$  56 (78), 70 (35), 84 (19), 98 (12), 112 (10), 126 (8), 140 (5), 154 (5), 168 (5), 182 (4), 196 (4), 210 (4), 224 (4), 238 (4), 252 (4), 266 (4), 280 (4), 294 (3), 308 (8), 322 (3), 336 (26), 364 (21), 382 (2)。ここで括弧内は相対強度を示している。

この化合物 I をヌジールで測定した赤外線吸収スペクトル (IR) は  $720\sim 740\text{ cm}^{-1}$  に  $\text{CH}_2$

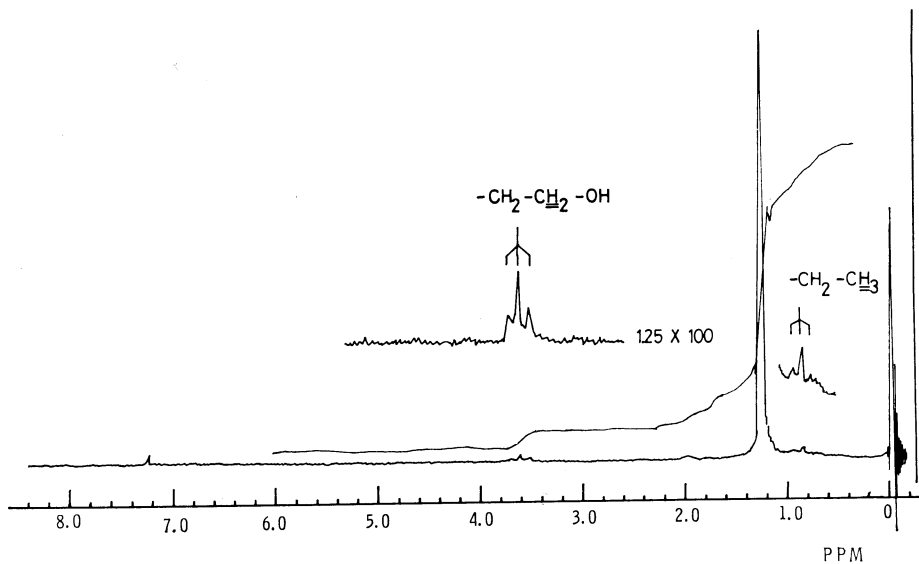


Fig. 4. Nuclear magnetic resonance spectrum of compound I in  $\text{CDCl}_3$ . Tetramethyl silane is internal standard.

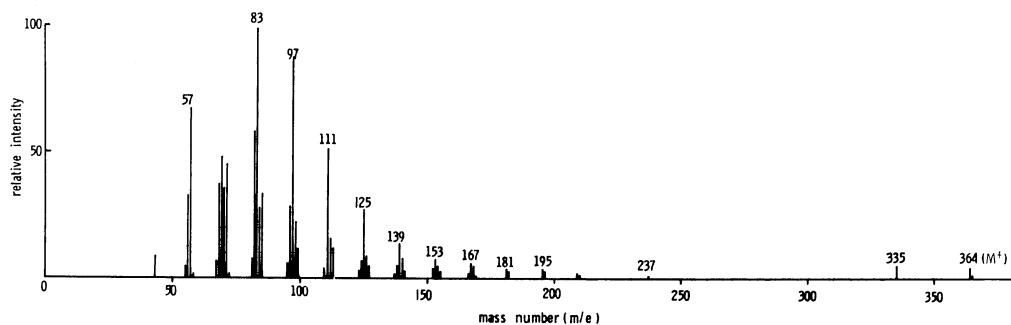


Fig. 5. Mass spectrum of compound II.

のジグザグ,  $1060\text{ cm}^{-1}$  に  $-\text{OH}$ ,  $3250\text{ cm}^{-1}$  に  $\text{O-H}$  の各吸収を示したのみで, その他の吸収は認められなかった。

また, この化合物 I の核磁気共鳴吸収スペクトル (NMR) (溶媒  $\text{CDCl}_3$ ) は Fig. 4. に示した如く,  $3.61\text{ ppm}$  ( $J=6\text{ Hz}$ , triplet) に  $-\text{CH}_2-\text{OH}$  の 2 コの水素の吸収,  $0.82\text{ ppm}$  ( $J=6\text{ Hz}$ , triplet) に  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$  の  $-\text{CH}_3$  の吸収,  $2.0\text{ ppm}$  に  $\text{OH}$  の吸収,  $1.20\text{ ppm}$  に  $-\text{CH}_2-$  の吸収を認めた以外に吸収は観察されなかった。以上, MS, IR および NMR の解析により化合物 I は直鎖状飽和炭化水素アルコールで, 分子量が MS より 382 であることから, *n*-hexacosanol  $\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{O}$  と同定した。

次に化合物 II について考察した。化合物 II の I と同条件で測定した MS は, 化合物 I のスペクトルとよく類似したフラグメントパターンを示したが, Fig. 5. に示した如く  $m/e\ 364$

のフラグメントが分子イオンであり, 質量数が 14 ずつ異なる主なフラグメントは奇数の質量を示したことから,  $m/e\ 335$  の強度がやや強い事により末端に二重結合を有する直鎖状不飽和炭化水素 1-hexacosene  $\text{C}_{26}\text{H}_{52}$  と同定した。

## む す び

たらきの皮中の糖尿病に対する有効成分の研究の過程で *n*-hexane 抽出部より 7 種類の methyl ester, 一つの炭化水素および一つの alcohol を同定した。これらの化合物の薬理作用については目下検討中である。たらきの皮より一連の methyl ester を同定したのはこれが最初であり, これらの methyl ester のたらき中の役割には興味があると共に, たら芽を食用としたときの風味の一翼をになっているものと思われる。

## 文 献

- 1) 中村秀子, 渡部賢二, 水谷純也, 小幡弥太郎: 食品の呈味成分に関する研究 (第 1 報) タラ (*Aralia elata* S.) およびアスパラガス (*Asparagus officinalis* L.) の若芽中の遊離アミノ酸とその呈味性, 日本農芸化学会誌, 45: 222-227, 1971.
- 2) 桑田 智: 民間糖尿病に用いられる生薬の研究 (其の二), たらきの皮の成分に就て (第一報), 薬学雑誌, 49: 660-668, 1929.
- 3) 桑田 智, 播磨光春: 民間糖尿病に用いられる生薬の研究 (其の三), たらきの皮の成分 (第二報), プロトカテキユール酸の作用, 薬学雑誌, 49: 668-678, 1929.
- 4) 桑田 智, 加藤徳蔵: 民間糖尿病に用いられる生薬の研究 (其の三) たらきの皮の成分 (第二報), プロトカテキユール酸の作用 (追加), 薬学雑誌, 50: 380-382, 1930.
- 5) 桑田 智, 加藤徳蔵: 民間糖尿病に用いられる生薬の研究 (其の五), たらきの皮の成分 (第四報), タラリン- $\beta$  の作用, 薬学雑誌, 51: 80-103, 1931.

- 6) 桑田 智：民間糖尿病に用いらるる生薬の研究（其の六），たらのき皮の成分（第五報）サボゲニンの性状，薬学雑誌，51：462—495，1931.
- 7) 杉浦 衛，築瀬卓也，山口雄一郎，千田重男：タラノ木の薬効成分に関する研究（第一報）皮部水性エキスの制糖作用について，岐阜薬科大学紀要，13：37—41，1963.
- 8) 武田健一：サイコ化学成分，代謝・和漢薬（特集），中山書店，1973，東京，p. 214.
- 9) Budzikiewicz, H., Djerassi, C. and Williams, D. H.: Mass Spectrometry of Organic Compounds, Holden-Day, Inc., San Francisco, 1967.