



北海道産ウスネア属地衣類の成分に関する研究(第2報) : エーテル抽出物について

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 佐藤, 久次 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3030

北海道産ウスネア属地衣類の成分 に関する研究 (第2報)

エーテル抽出物について

佐藤久次

Studies on Components of Usneaceae in Hokkaido II On Components Soluble in Ether

Hisatsugu Sato

Abstract

Lichens belonging to usneaceae in Hokkaido were extracted by ether, and d-usnic acid and some depsides were separated from the extract, d-usnic acid, a yellow compound, was commonly obtained from all lichens. But depsides, on the contrary, were found in some species but not in others. The author separated and identified diffractaic acid in *Usnea diffracta* *Wain*, and barbatic acid or an unknown lichen acid in some species of *Usnea longissima* *Ach.* Some species of *Usnea longissima* did not contain any depside. The newly separated lichen acid was decomposed to rhizonic acid and β -orcin by strong alkali, and a tentative structural formula for the substance was proposed as the result. The author indicated that the Usneaceae might be classified correlated with depsides contained in the lichens.

ウスネア属地衣類のエーテル抽出物中には、概ねウスニン酸とデプシドが含まれている。著者は第1報に於て取扱つた。次の北海道産ウスネア属地衣について、エーテル抽出物の研究を行つたので茲に報告する。

No.1 *Usnea diffracta* *Wain*.

No.2 *Usnea longissima* *Ach.*

No.3 *Usnea longissima* *Ach.* var. *yesoensis* *Y. Asahina*.

No.1及No.2に近縁なる種属と思われる地衣のデプシドに就ては、古くHesse¹の東アフリカ産 *U. longissima*に関するものがあり、朝比奈及協力者²も本州産の *U. longissima* *Ach* よりウスニン酸とバルバチン酸を、樺太産³のウスネア属からウスニン酸とエヴェルン酸を分離証

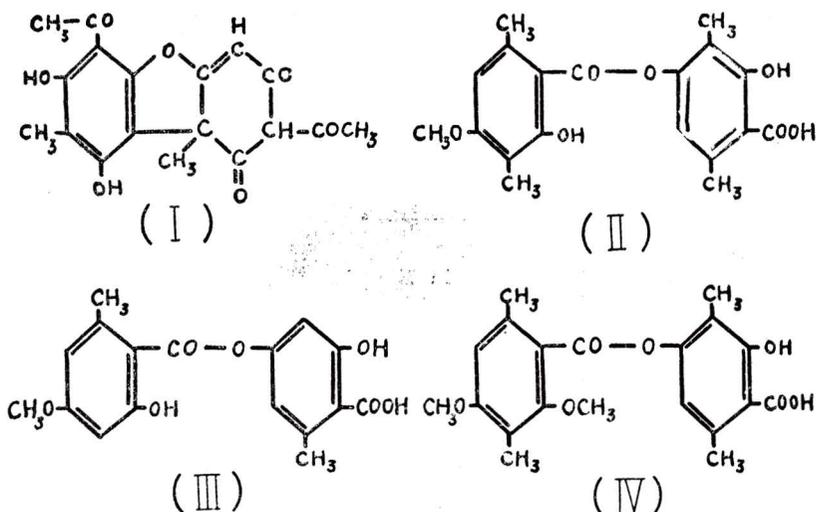
※ 第1報：本研究報告 1, 613 (1954)

1 Hesse: J. prakt. Chem, (2) 73, 120 (1906)

2 朝比奈, 塚本; 薬学雑誌, 53, 1326 (1931)

明した。又北海道産の *U. diffracta* Wain. (ミヤマサルオガセ) からは、ウスニン酸とジフラクタ酸を分離し、後者の構造式を⁴決定した。

ウスニン酸は $C_{18}H_{16}O_7$ の分子式を有し、広く地衣成分中に分布し⁵、且又比較的含有量の多い成分である、鮮黄色で強い旋光性を有し、その構造式は現在(I)の如く考えられている⁶。バルバチン酸(II)、エベルン酸(III)及びジフラクタ酸(IV)は何れも構造式は次の如く確定されている。



さて著者の使用した地衣について、そのエーテル抽出物を検するに、No.1即ち *Usnea diffracta* Wain. からは、産地にかゝわらず例外なく、ウスニン酸並にデプシドとしてジフラクタ酸が得られる。No.2に於てもウスニン酸は必ず存在するが、デプシドはジフラクタ酸ではない。その採集場所の異なるに従い、あるものにおいてはバルバチン酸が存在し、他の場合には融点 192°C の未知の物質が得られた。No.3に於ては、ウスニン酸は例外なく存在するが、何れからもデプシドは全然得られず、その代りエーテルに不溶、アセトンに可溶のサラチン酸が比較的多量に含有されていた。No.3に属する地衣はNo.1, No.2と異り朝比奈氏法に従い、炭酸カリ-苛性カリ試薬で地衣体を湿すと血赤色を呈するものである。各地衣のエーテル含有率を示せば次表の如くである。

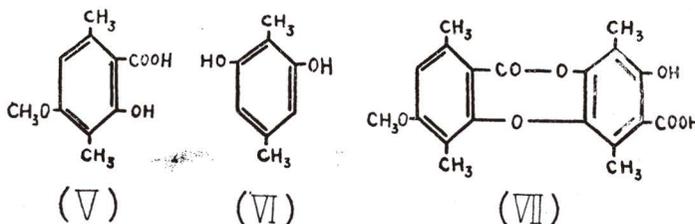
- 3 朝比奈, 塚本: 薬学雑誌, 53, 1326 (1933)
 4 朝比奈, 藤川: 薬学雑誌, 52, 206 (1937)
 5 Asahina, J. Jap. Botany, 11, 692 (1935)
 6 Curd, Robertson: J. Chem. Soc., 1937, 879
 Schöpf, Ross: Ann. d. Chem., 546, 1 (1941)
 朝比奈, 今: Proc. Imp. Acad. Tokyo, 20, 371 (1944)
 柳田: 薬学, 3, 274 (1949)

地衣成分含有率表 (エーテル抽出物)
(乾燥原料に対する%)

試料記号	産地	ウスニン酸	ジフラクタ酸	バルマチン酸
No. 1-1	空沼嶽	2.3	6.0	—
No. 1-2	無意根山	2.7	5.6	—
No. 1-3	砥石山	5.6	2.4	—
No. 1-4	旭川附近	3.5	4.8	—
No. 2-1	無意根山 (中腹)	4.6	—	2.8
No. 2-2	〃 (頂上)	4.9	—	1.0
No. 2-3	空沼嶽 (中腹)	3.3	—	1.5(mpl192°)
No. 3-1	〃 (頂上)	3.6	—	—
No. 3-2	手稲山 (頂上)	6.4	—	—
No. 3-3	釧路国標茶附近	2.8	—	—

ジフラクタ酸及びバルマチン酸については、諸種の呈色反応、分解生成物並に元素分析の結果に基づき、文献所載と一致することによつてこれを確認した。

融点 192°C の未知の物質は、結晶形、呈色反応等既知物質と一致せず、元素分析の結果は $C_{16}H_{18}O_7$ となり、メトオキシ基1個を有する。苛性カリで強く分解すれば、リゾニン酸 γ (β -オルチンカルボン酸モノメチルエーテル)(V)と β -オルチン(VI)を得た。これはバルマチン酸の分解の場合と同様であるが、融点、諸反応及び元素分析結果に鑑み一応(VII)式を与えることが適当であると考えた。即ちバルマチン酸のデヒドロ化合物であるから、デヒドロバルマチン酸と命名した。



著者の得たウスネア属地衣の試料は、必ずしも全北海道に亘るものではないが、No.1 即ち *Usnea diffracta* Wain. においては、エーテル抽出物中に常にジフラクタ酸のみが得られることから、その品質は産地にかゝらず、畧一様であると考えてよいと思う。

しかし *U. longissima* においては、No.2 の如くデプシドを含有するものと、No.3 の如くデプシドを全然含有しないものがあり、又 No.2 におけるデプシドの組成も一様でないのであるから、この地衣の品種には変種が多いと思われる。

7 Pfau : *Helv. Chim. Acta*, 11, 864 (1928)

実 験 の 部

1、地衣のエーテルによる抽出

水で洗滌し風乾し細截した地衣を大型朝比奈式抽出器（抽出部 5立，溶剤部 2立）を用いてエーテルで充分浸出する。得られた抽出液よりエーテルを溜去すれば，帯黄色の残溜物が得られる。

2、エーテル抽出物の分離

(A) ウ ス ニ ン 酸

前記の残溜物をクロロフォルムで充分抽出する。抽出液から溶剤を溜去すれば，鮮黄色の結晶が残溜する。これが粗ウスニン酸である。これを秤量してウスニン酸の得量とした。

粗ウスニン酸をクロロフォルムに溶解し，エチルアルコールを加えると，黄色結晶が析出する。この結晶を更にベンゾールから再結晶すれば，融点 202—203°C の黄色針状結晶が得られる。すべての地衣から得られるものは同一であつて， $[\alpha]_D^{20}$ は +480° から 495° の間にあつた。文献所載の d-ウスニン酸に疑いない。

元 素 分 析

物質 3.572mg;	CO ₂ : 8.178mg	H ₂ O : 1.460mg
分析値	C : 62.44%	H : 4.57%
計算値 (C ₁₈ H ₁₆ O ₇)	C : 62.80%	H : 4.60%

(B) デ プ シ ド

エーテル抽出物を更にクロロフォルムで抽出した後に残溜する白色物質はデプシドである。これを秤量して含有率を求めた。

(1) ジ フ ラ ク タ 酸

札幌附近の空沼嶽で採集した地衣(No. 1—1)1400gを常法に従いエーテルで抽出。クロロフォルム処理後の残溜物は 32gであつた。これをベンゾールから数回再結晶すれば，純白色の針状結晶が得られる。融点 190° (分解)。エーテル，エチルアルコール，アセトンに易溶，ベンゾールには熱時溶解する。石油エーテル及水には不溶である。塩化鉄の 1%アルコール溶液では青色を呈し，漂白粉液では呈色しない。

元 素 分 析 :

物 質 (No. 1—1)	3.367mg	CO ₂ : 7.887mg	H ₂ O : 1.756mg
分 析 値		C : 63.89%	H : 5.84%
物 質 (No. 1—2)	3.310mg	CO ₂ : 7.750mg	H ₂ O : 1.835mg
分 析 値		C : 63.83%	H : 6.20%
物 質 (No. 1—3)	3.433mg	CO ₂ : 8.073mg	H ₂ O : 1.888mg

分析値	C : 63.55%	H : 6.15%
計算値 (C ₂₀ H ₂₂ O ₇)	C : 64.14%	H : 5.93%

デフラクタ酸の分解

リゾニン酸モノメチルエーテル (β -オルチンカルボン酸ジメチルエーテル) : 一ジフラクタ酸 2g を内容約 100cc の三頸フラスコにとり, これに 10% 苛性カリ溶液 20cc を加え, 還流冷却器, 温度計及びガス導入管を附し水素ガスを導入しつつ, 150°C 油溶上に加熱する。液は次第に着色し赤味を帯びる。2 時間後冷却し, 内容を塩酸で酸性にすると白濁を生ずる。この沈澱をエーテルで数回振つて転溶せしめる。エーテル液を濃縮後, 最初 10% 重炭酸カリ溶液と振つて酸性物質を溶出させ, 次に 5% 苛性カリ溶液と振つてフェノール性物質をこれに溶出させる。重炭酸カリ溶液を 2 回エーテルで洗い, 次いで酸性にすれば白濁を生ずる。これをエーテルに転溶させ無水芒硝で脱水後エーテルを溜去すれば, 約 0.5g の白色結晶が残溜する。これをリグロインから再結晶すれば, 無色の柱状結晶を得る。融点 105°C。そのアルコール溶液に塩化鉄反応を試みても呈色しない。

元素分析

物質	3.162mg	CO ₂ : 7.298mg	H ₂ O : 1.892mg
分析値		C : 62.94%	H : 6.64%
計算値 (C ₁₁ H ₁₄ O ₄)		C : 62.86%	H : 6.66%

β -オルチン : 一苛性カリ溶液 (フェノール性物質) を塩酸酸性として, 析出する油状物をエーテルに転溶させ, エーテル溶液を脱水後溶剤を溜去すれば, 黄褐色の物質を残溜する。これを水に溶解し, 活性炭で脱色再結晶して無色方形の結晶を得た。融点 162°C。塩化鉄反応は暗青色, 漂白粉液では紅色, アンモニア水で赤色を呈した。 β -オルチンの試料と混融しても融点の降下を見なかつた。

(2) バルバチン酸

定山溪附近の無意根嶽中腹より採集した地衣 820g を前記の方法で抽出し, エーテル抽出物 60.5g を得た。更にもその中でクロロフォルム可溶分 37.5g を, 前述の方法に従つて精製し, d-ウスニン酸であることを確めた。クロロフォルムに不溶の粗デブシドは 23g で, これをベンゾール, エチルアルコールの同容混合液から再結晶して, 純白の針状結晶を得た。融点 187°C (分解)。アルコール, エーテル, アセトン等には常温では易溶であるが, ベンゾールには, 熱時可溶である。塩化鉄反応は赤紫色, 漂白粉液では黄色を呈する。

元素分析

物質	3.033mg	CO ₂ : 7.076mg	H ₂ O : 1.562mg
分析値		C : 63.63%	H : 5.72%

計算値 (C₁₃H₂₀O₇) C : 63.33% H : 5.56%

無意根山頂上附近から採取した地衣 (No. 2-2) 225gからは, ウスニン酸 11g, バルバチン酸 2.2gを得た。

バルバチン酸の分解

リゾニン酸—バルバチン酸1gに2%バリタ水100ccを加え, 水素ガスを通じつつ約2時間煮沸し, 冷却後塩酸酸性となし, 生ずる白濁をエーテルに転溶, 次で重碳酸カリ液(5%)で分離, 再び塩酸酸性としてエーテルに転溶しエーテル溜去後50%アルコールから再結晶し無色粒状結晶を得た。常法で融点を測定すれば210°C附近であるが, 硫酸浴を予め235°C位に熱して測定すれば232°Cとなつた。エーテル, アセトン及熱アルコールに可溶, 水に難溶である。塩化鉄液で暗紫色を呈する。

元素分析

物質	3.646mg	CO ₂ :	8.232mg	H ₂ O :	1.978mg
分析値		C :	61.58%	H :	6.03%
計算値 (C ₁₀ H ₁₃ O ₄)		C :	61.22%	H :	6.17%

リゾニン酸エチルエステル7—バルバチン酸0.5gを95%エチルアルコール 20cc, 中で約20時間位煮沸した後, アルコールを溜去し, 次で水蒸気蒸溜し, 溜出物をエーテルに転溶し, 脱水後エーテルを去つて約0.1gの白色物質を得た。これを20%アルコールから再結晶すれば微細な結晶となる。融点 82°C。塩化鉄反応は紫色である。リゾニン酸を直接融点から決定することは困難なので, エチルエステルとして証明した。

β-オルチン:—バルバチン酸の加水分解物中からリゾニン酸を分離後エーテル液を芒硝で脱水し, エーテルを去つて析出する結晶を水から再結晶し融点 162°Cの無色の結晶を得た。

β-オルチンと混融しても融点は降下しなかつた。

バルバチン酸の精製に用いたベンゾール液から, バルバチン酸析出分離後, 溶剤を蒸発除去し, 無定形の, 特臭を有する帯黄白色の蠟様物質が少量得られたが, 精査しなかつた。

(3) デヒドロバルバチン酸

空沼嶽中腹より採取した地衣 (No. 2-3) 270g を常法に従い浸出すれば エーテル可溶成分 13gを得る。これをクロロフォルムで処理してd-ウスニン酸 9gを得た。クロロフォルムに不溶の粗デプシドを始めベンゾール, 次にアルコールから再結晶すると融点 192°Cの白色綾状の結晶が得られる。塩化鉄反応は暗紫色, 漂白粉液では反応がない。

元素分析

物質	3.438mg	CO ₂ :	7.974mg	H ₂ O :	1.479mg
分析値		C :	63.26%	H :	4.81%
計算値 (C ₁₇ H ₁₈ O ₇)		C :	63.68%	H :	5.03%

メトオキシ基の定量 (ツアイゼル法)

物質 0.0297g AgI. 0.0194g CH_3O : 8.58%
 $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_6$ (OCH_3) としての計算値 8.35%

苛性カリによる分解

本品2gを20%苛性カリ溶液を用い、ジフラクタ酸の場合と同様にして、3時間加水分解した。常法に従い重炭酸カリ溶液を以て酸性物質を分離し、更に苛性カリ溶液を以てフェノール性物質を抽出した。

リゾニン酸：一重炭酸カリ溶液をエーテルで2回洗滌し、塩酸で酸性にすれば白濁する。これをエーテルに転容し、無水芒硝で脱水後エーテルを溜去すれば白色結晶が残溜する。得量0.4g。稀薄アルコール溶液から再結晶すれば白色方形の結晶を得る。融点233°C。塩化鉄反応は暗紫色である。

元素分析

物質	3.812mg	CO_2 : 8.487mg	H_2O : 2.106mg
分析値		C: 60.72%	H: 6.14%
計算値	($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$)	C: 61.22%	H: 6.17%

β -オルチン：一苛性カリ溶液に転溶したフェノール性物質は塩酸酸性となし、エーテルで振取し、エーテルを溜去すれば、黄褐色物質を残す。水から脱色再結して白色針状結晶を得た。融点162°C、塩化鉄反応は暗青色、漂白粉溶液では血色の呈色反応があつた。 β -オルチンの試料と混融しても融点降下を見なかつた。

総 括

北海道産ウスネア属地衣類の数種についてエーテル可溶性成分を調べ、全部に亘つて黄色物質d-ウスニン酸を得た。しかしエーテルに可溶でクロロフォルムに不溶な成分、即ちデブシドは、品質によつて異なる物質が得られ、又は全然デブシドを含まぬ品種もあることを知つた。デブシドとしては、ジフラクタ酸、バルバチン酸を証明し、その他未知の物質として、融点192°Cのものを分離してこれに対し一の構造式を考えた。

本研究に当り北大教授杉野目晴貞博士の御援助をうけたこと多大である。茲に記して深甚の謝意を表するものである。

尙本研究は著者が北海道大学在職中にその一部を行つたものである。

(昭和29年6月15日受付)