

柴 根 の 成 分 に つ い て

森 本 市 郎

The Chemistry of shikon

Ichiro Morimoto

Summary

The roots of *Lithospermum erythiorhizon* Sief. and Zuce (violet root, Japanese name, Shikon) contain shikonin, its esters, acetyl shikonin, isobutyl shikonin, β -hydroxyisovaleryl shikonin, teracryl shikonin, and β -citosterin. etc.

Received Apr. 30, 1996

柴根の色素成分については、黒田チカ氏の研究を、はじめとし多くの研究がある。最近、寺田氏は、すぐれた綜説を発表している。

我々も、比較的早い段階に研究をはじめいくつかの色素の化学構造を明らかにしてきた。ここにその後の研究も含めて、その実験結果の一部を報告する。

実験および結果

乾燥した柴根 (Fig. 1) を常温でベンゼンによる抽出を行ったのち、減圧濃縮してえたエキスを実験材料とし、それを、クロロホルムを主とするシリカゲルのカラムクロマトグラフィーを行って、各色素成分を大別したのち、少量の場合は、再度シリカゲルの薄層クロマトグラフィーを繰返すなどして、個々の色素成分に分別し適当な溶媒により、再結晶を繰返し、精製、結晶化した。



Fig. 1

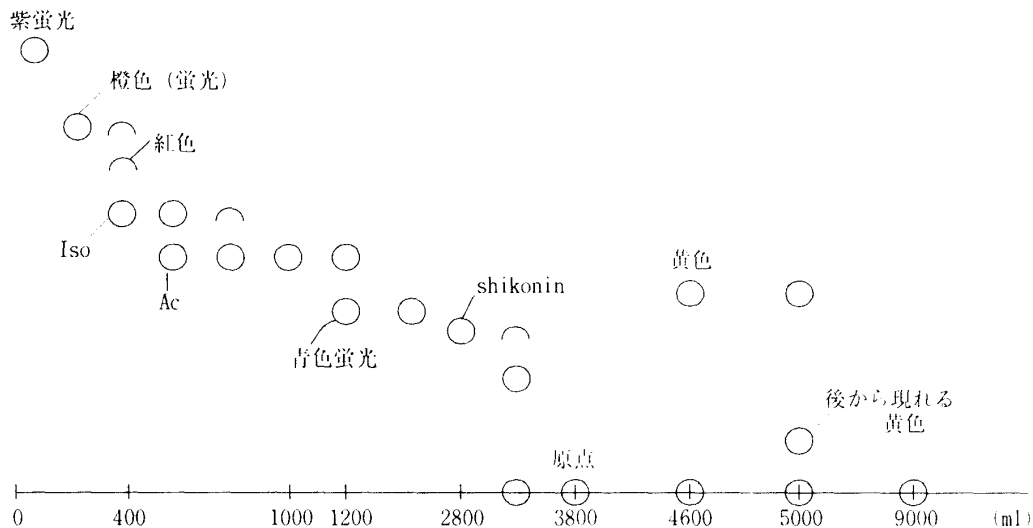


Fig. 2 溶出容量

表 1

色 素	溶 媒
shikonin	ベンゼン
Acetate	n-ヘキサン
Isobuthylate	n-ヘキサン
Teracrylate	n-ヘキサン
β -hydroxy isovalerylate	n-ヘキサン
橙色色素	n-ヘキサン
白色物質	メタノール
β -シトステリン	メタノール
黄色色素	ベンゼン



Fig. 3

ベンゼン抽出エキスをカラムクロマトグラフィー (管の ϕ 6 cm 100 mesh シリカゲル) にかけて溶出液を100mlずつ分取し、減圧濃縮薄層クロマトグラフィーにかけた結果は、Fig. 2のごとくである。

また各色素の再結晶に用いた溶媒は表1のごとくである。

1. Shikonin

Shikonin を含む混合エキス1.9gより shikonin を単離し、ベンゼンによる再結晶を繰かえした結果、紫色針状結晶 (Fig. 3) 126mgを得た。その融点は147°C~148°Cであった。各種

柴根の成分について

のスペクトルデータは、下記のごとくである。

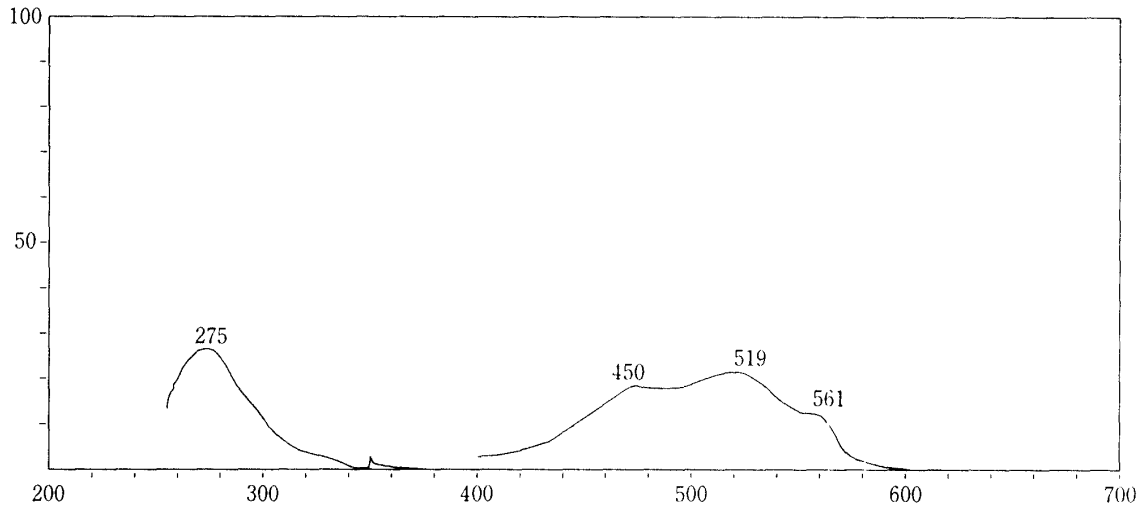
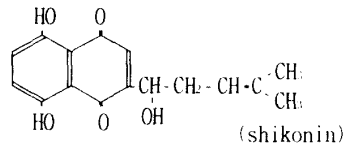


Fig. 4 紫外一可視吸収スペクトル (EtOH)

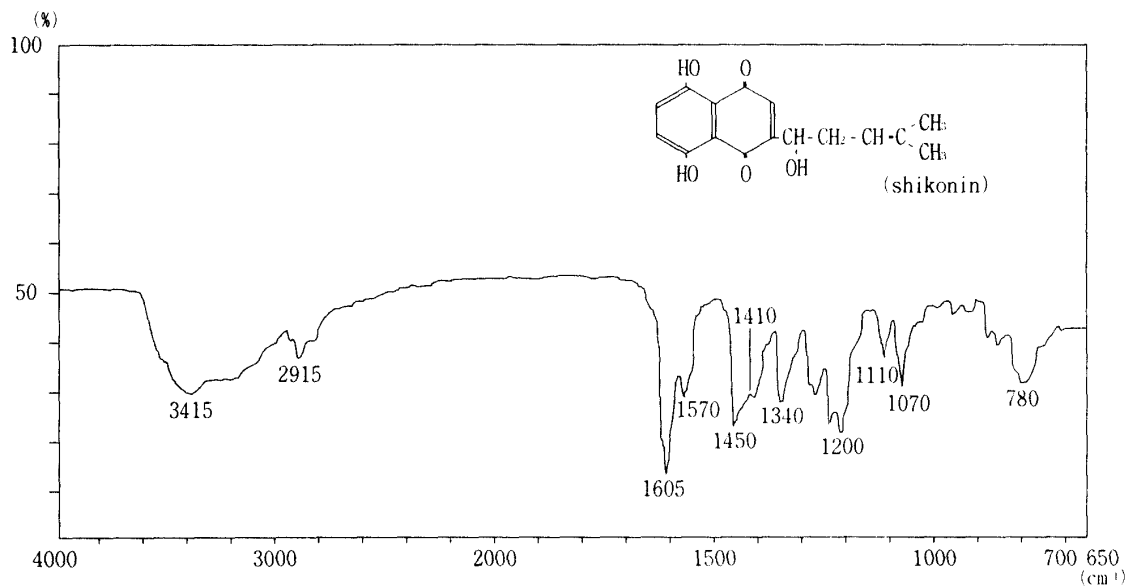


Fig. 5 赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤)

2. Shikon の Acetate

Acetate を含む混合エキス2.4gから Acetate を単離し、n-ヘキサンを溶媒として再結晶

を繰り返し赤色針状晶 (Fig. 6) 91.9mg
 をえた。m.p. 108~109°C。

スペクトルデータは以下のごとく
 である。

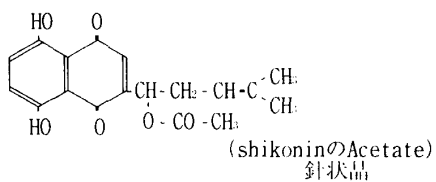


Fig. 6

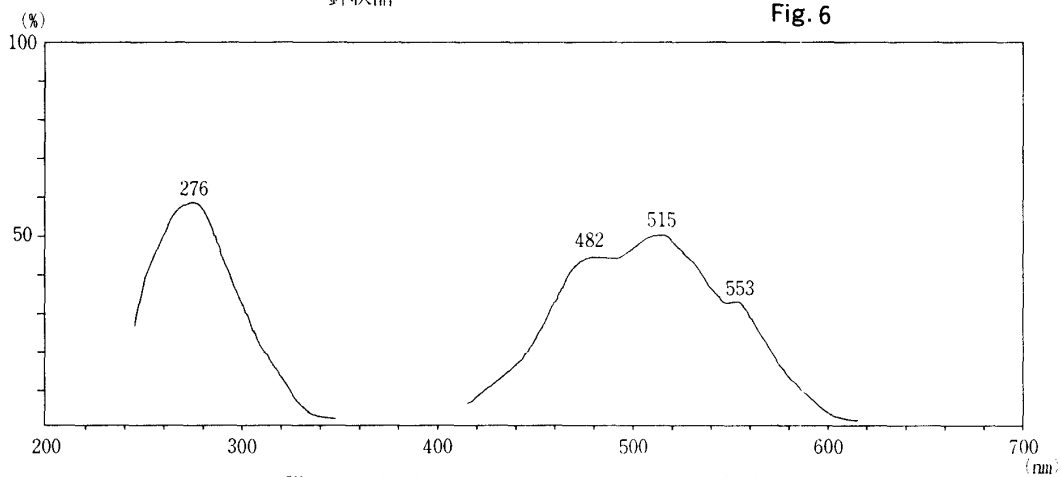


Fig. 7 紫外-可視吸収スペクトル (EtOH)

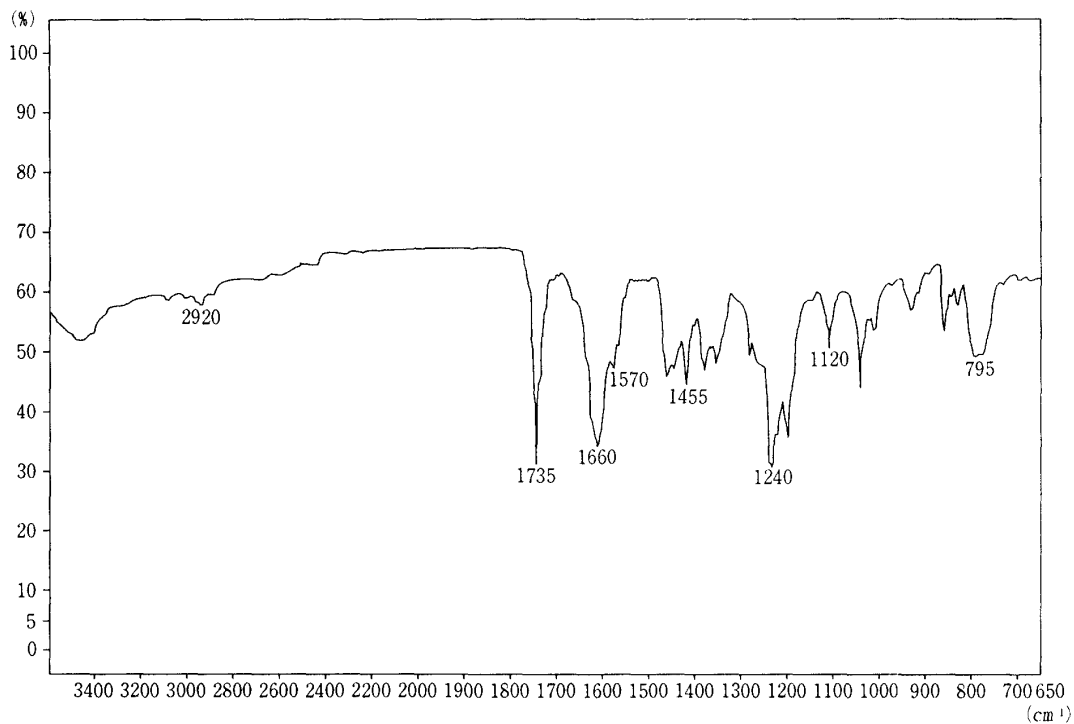


Fig. 8 shikonin の Acetate (KBr 錠剤)

柴根の成分について

3. Shikonin の Isobutylate

Isobutylate を含むエキス2.4g から単離したのち、n-ヘキサンを溶媒として、再結晶をくりかえして、濃紫色結晶 (Fig. 9) 107mg, m.p. 85-87°C を得た。

そのUV. IR スペクトルの結果は以下のごとくである。



Fig. 9

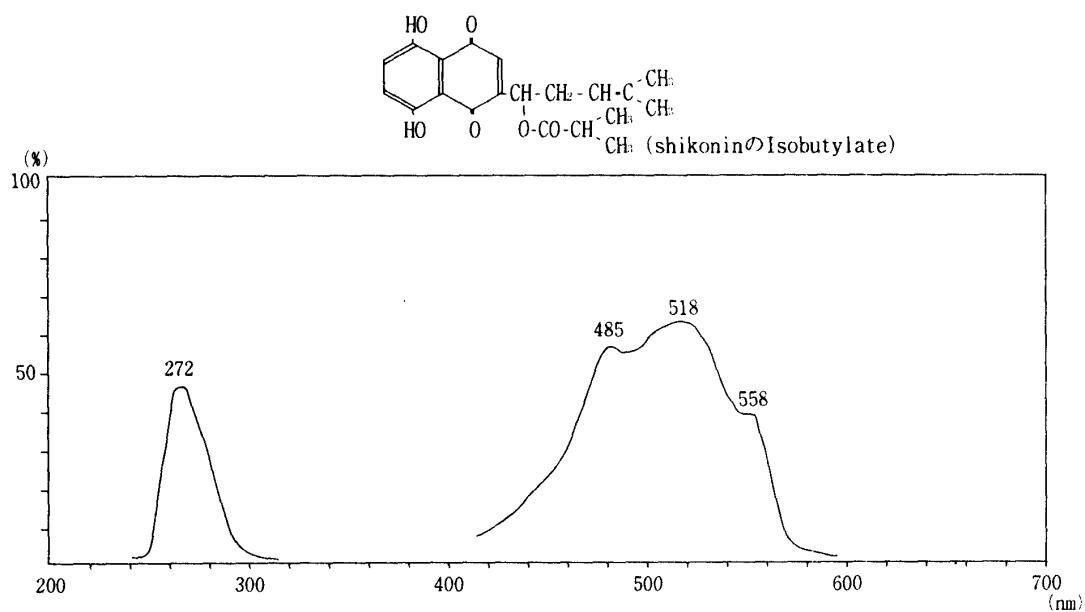


Fig.10 紫外-可視吸収スペクトル (EtOH)

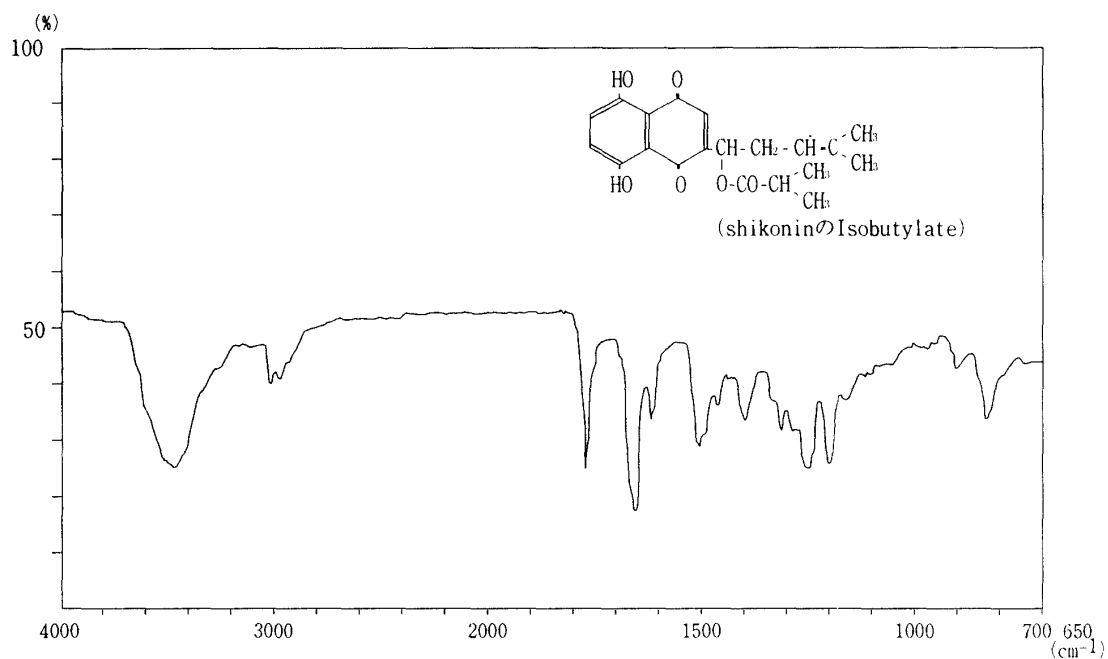


Fig.11 赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤)

4. Shikonin の β -Hydroxyisovaleryl- ylate

混合エキス1.9gから β -Hydroxyisovaleryl-ylateを単離し、n-ヘキサンを溶媒として再結晶を繰り返し赤色針状晶 (Fig.12) 56.7mg (m.p. 87~88°C) をえた。

スペクトルデータは以下のごとくである。



Fig.12

柴根の成分について

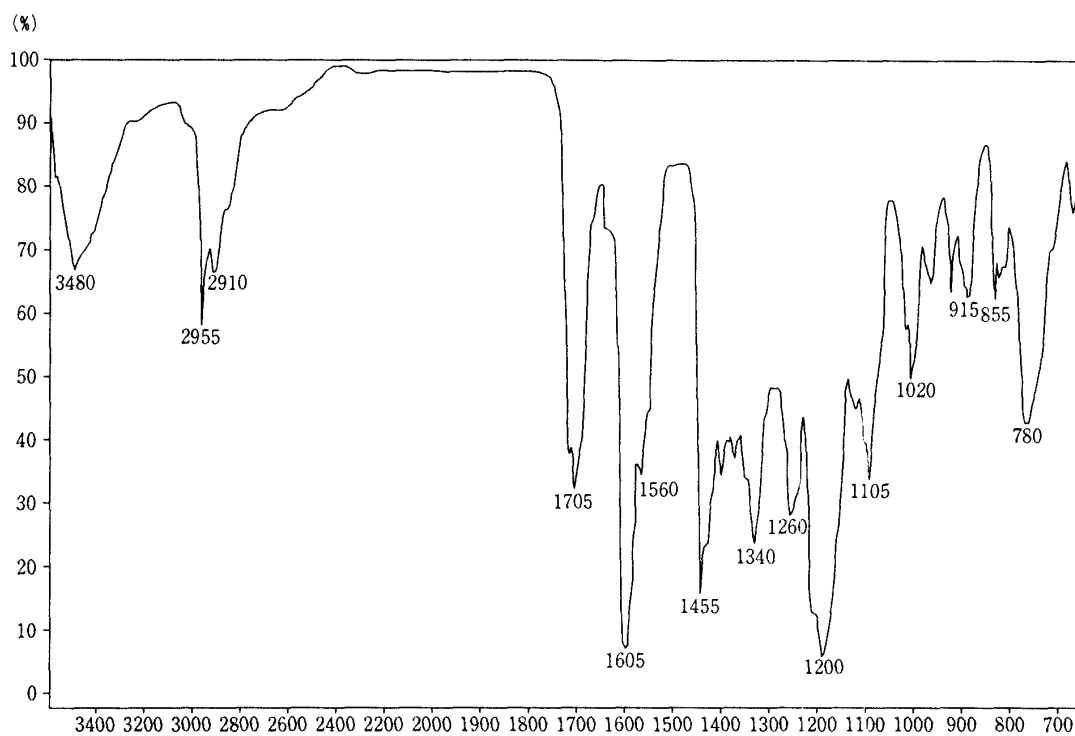


Fig.13 赤外吸収スペクトル shikoninの β -hydroxyisovalerylate KBr錠剤

5. Shikonin の Teracrylate

混合エキス1.9gから微量の shikonin を含む Teracrylate をえ、n-ヘキサンで結晶化を試みたが、結晶をうることはできなかつた油状物質 (Fig. 14) 122mgを得た。

IR スペクトルの結果は以下のごとくである。



Fig.14

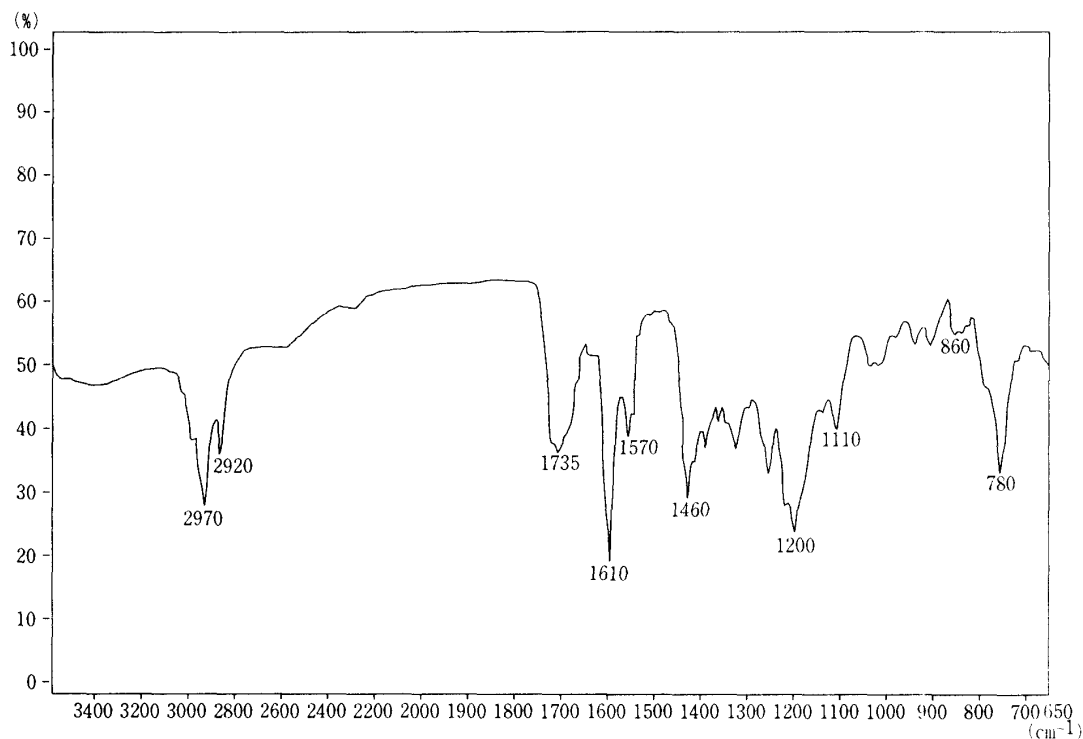
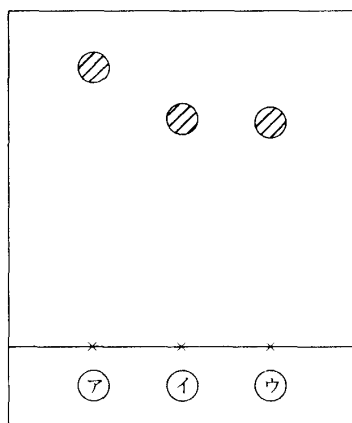


Fig.15 shikonin の Teracrylate (ぬりつけ)

6. 橙色色素

この色素は蛍光を持っている。Isobuthylate 及び Acetate を含む、混合エキス2.4gより、橙色色素(ウ)1.8mgを得た。またベンゼン抽出後、更に酢酸エチル抽出によって得たエキス0.5gより、2種類の橙色色素(ア, イ)を得た。Rf 値の大きいもの5.2mg, Rf 値の小さいもの3.6mgをえた。この三種の色素の TLC における位置関係は Fig.16のようになる。㊦と㊧は同一物質と考えられるが、その化学構造は、いずれも不明である。



- ㊦ 酢酸エチル抽出エキスより分離, 先に現れる橙色色素。
- ㊧ 酢酸エチル抽出エキスより分離, 後から現れる橙色色素。
- ㊧ Isobuthylate を含むエキスより分離した橙色色素。

Fig.16

柴根の成分について

7. 白色物質

白色物質を含む、混合エキス2.4gをクロロホルム：ヘキサン（9：1）で処理したとき、少量の不溶物が存在した。これをろ取し、メタノールより再結晶した結果、白色粉末結晶37mgを得た（m.p. 76.3～77.2℃）。

IR 及び、質量スペクトルの結果は以下のごとくである。

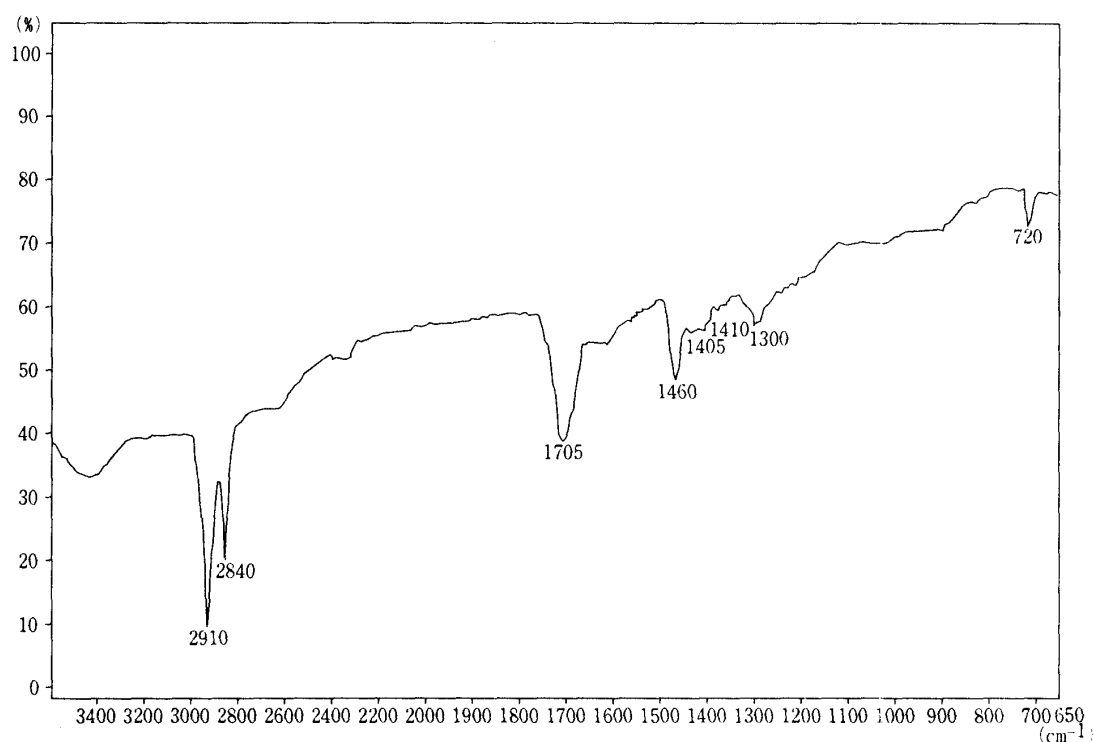


Fig.17 白色物質 (KBr 錠剤)

表 2 質量スペクトル

Mass.	M ⁺	424					
		414	396	382	368	354	340
		325	311	297	283	269	255
		241	227	213	199	185	171
		157	143	129	115	101	87

質量スペクトルおよび IR の結果より考えて、分子式 $C_{28}H_{56}O_2$ と考えられ、カルボン酸のエステルまたはろうのエステルとも思われるが、その構造は不明である。

8. β-シトステリン

前述の白色物質の再結晶の際にその口液に白色板状晶が析出した。これを取り出しメタノールより再結晶したのち、白色板状晶7.1mgを得た（m.p. 136～140℃）。

IR スペクトルの結果および質量 Mass M⁺ 414 スペクトルから、β-シトステリンと決定した。

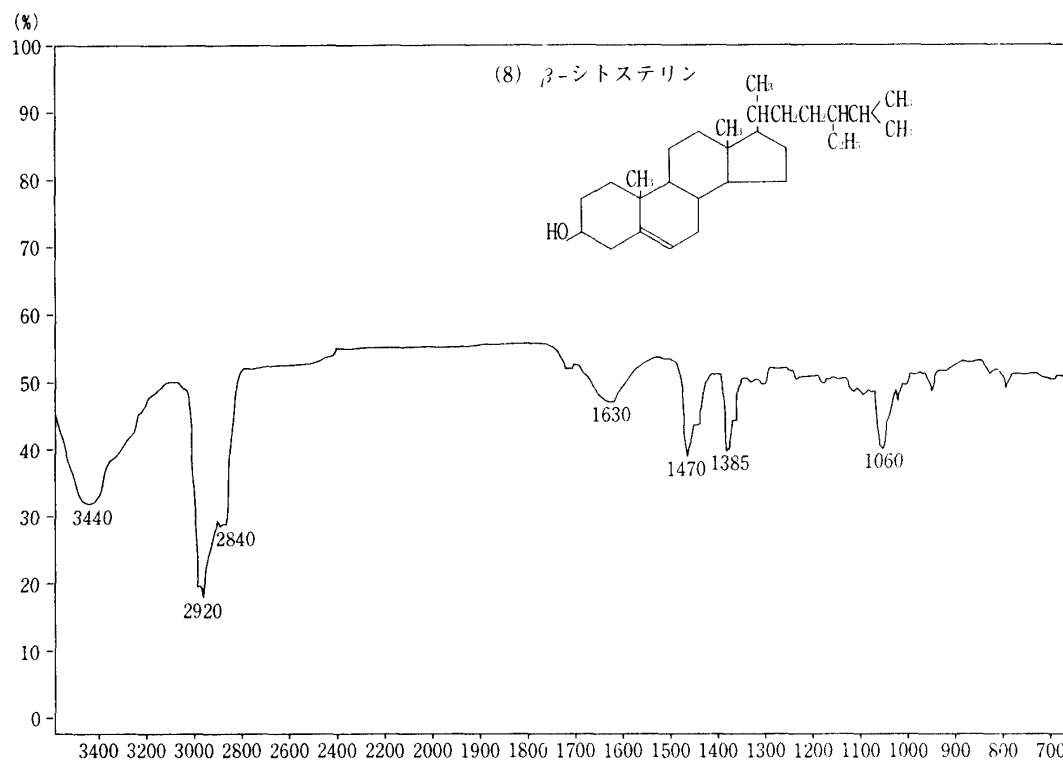


Fig.18 赤外線吸収スペクトル β-シトステリン KBr 錠剤

9. 黄色色素

黄色色素を含む、混合エキス1.9gより黄色色素を単離し2.2mgを得た。その構造の詳細は現時点では不明である。UV. IR スペクトルの結果は以下のごとくである。

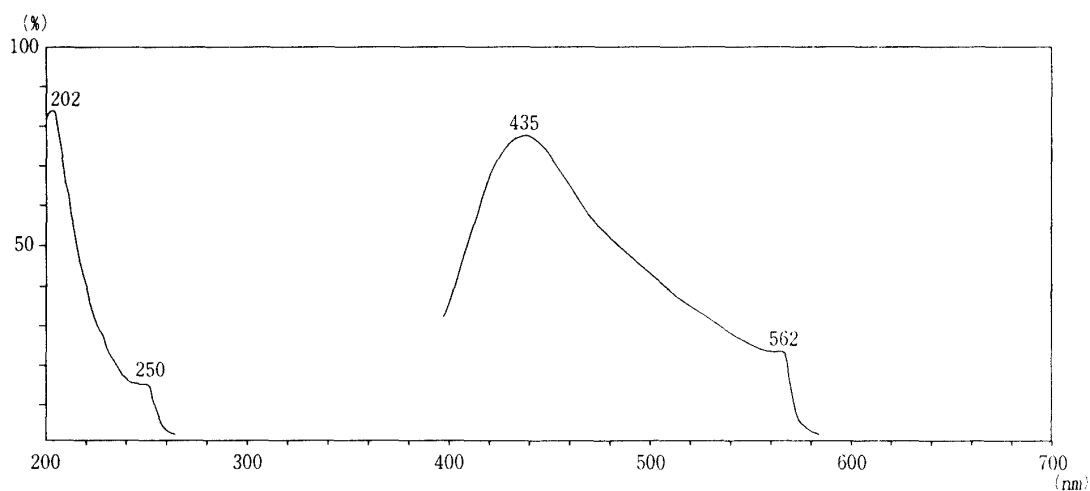


Fig.19 紫外-可視吸収スペクトル (EtOH) 黄色色素

柴根の成分について

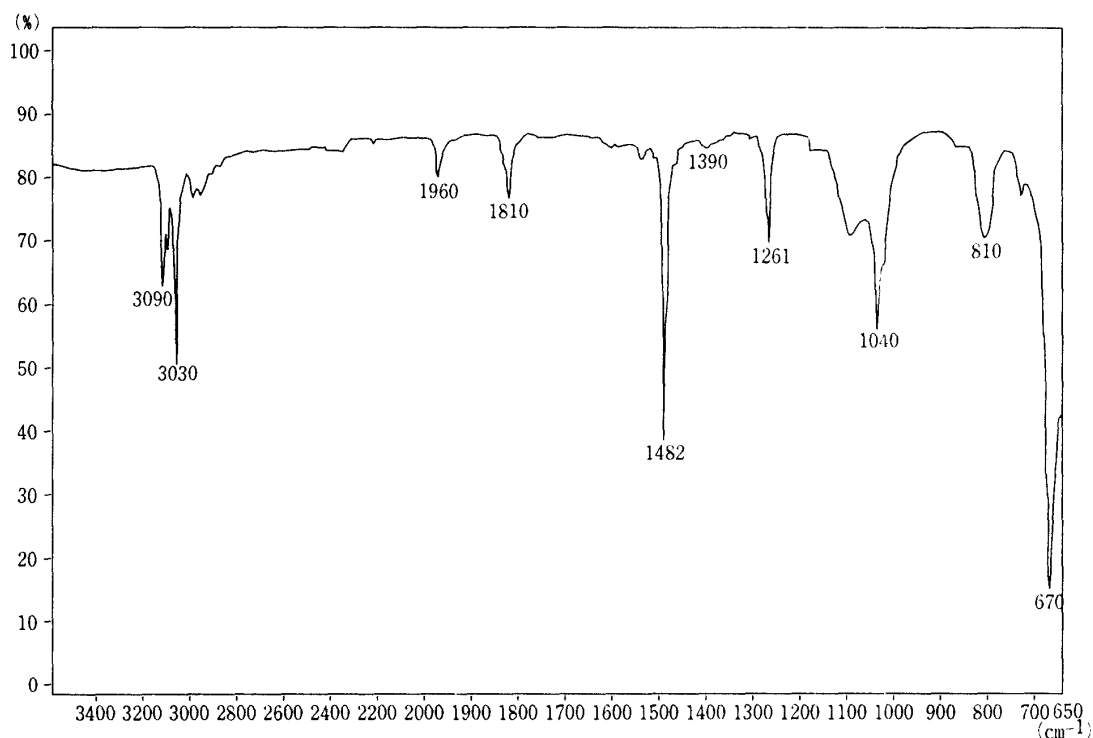


Fig.20 黄色色素 (ぬりつけ)

要 約

柴根のベンゼンエキスより、Sikonin. Shikonin の Acetate, shikonin の Isobutylate. shikonin の β -hydroxyisovalerylate, 白色物質, β -シトステリンを結晶としてえ、白色物質以外のものの構造を決定した。

また、油状物質として、Shikonin の Teracrylate, その他に橙色色素, 黄色色素などを得たが、その構造は未定である。

Shikonin の合成も試みたがナフトキノン骨格の合成は比較的容易であったが、完成には到らなかった。

また藤田らは、バイオ技術を利用して、タンク内で植物細胞を増殖させて、気候風土に関係なく、植物色素を生産する方法を確立された。誠に驚べきことである。

尚、Shikonin の Teracrate とアルカニンの関係についても、明らかにすべき点が多く残っているがここではふれない。

この研究にあたり、終始、御助言をいただいた名古屋大学名誉教授平田義正氏、また柴根の試料を提供された天藤製薬株式会社、n. m. r. など御援助いただいた武田薬品株式会社の後藤実氏に深謝致します。この実験に全面的な協力いただいた吉本典子氏以下多くの諸君に感謝する。

文 献

1. 眞島利行, 黒田チカ Actaphytochim. 1, 43 (1918).
2. 森本研のしおり 岐阜大学教育学部化学同窓会発行, 1987年1月.
3. 田中康男, 小谷功 薬学雑誌, 92(5), 525 (1972).
4. 京極和旭 生薬学雑誌, 27(1), 24 (1973).
5. 寺田晃, 他 有機合成化学, 48(10), 866 (1990).
6. 藤田泰宏 化学と工業, 43(7), 50 (1990).
7. 平田義正 わたしたちの漢方薬58, 25 (1992).