Ueber die Aglykone des Sojasaponins. (I. Mitteil.)

von

Munemaro MIYASAKA

[Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Firma Takeda-chôbei, Osaka]

(Eingegangen am 5. April 1937)

Y. SUMIKI (J. Agricult. Chem. Soc. Japan, **5**, 737 [1929]) hat das Sojasapogenin $C_{32-35}H_{48-56}O_3$ vom Schmp. 228–241° durch Hydrolyse des Sojasaponins $C_{49-52}H_{70-84}O_{21}$ vom Schmp. 222–224° gewonnen. Dann hat E. WALZ (A. **489**, 118 [1931]) drei Sojasaponine (Saponin-C vom Schmp. 272°, Saponin-C₁ vom Schmp. 225° und Saponin-C₂ vom Schmp. 278–280°) isoliert und durch Hydrolyse des Saponins-C und Saponins-C₁ zwei Sojasapogenine vom Schmp. 235–236° und Schmp. 243–245° erhalten. Bald darauf haben K. OKANO und I. OHARA (J. Agricult. Chem. Soc. Japan, **9**, 1249 [1933]) zwei Sojasapogenine vom Schmp. 128–249° und Schmp. 120–313° durch Hydrolyse von Sojasaponine $C_{48-50}H_{77-81}O_{18}$ vom Schmp. 225–227° und $C_{49-51}H_{79-83}O_{19}$ vom Schmp. 216–218° gewonnen. K. HATTORI, OGIMURA und OKUMURA (J. Hygien. Chem. Soc. Japan, **5**, 313 [1933]) haben zwei Sojasaponine (Saponin-I vom Schmp. 265° und Saponin-II vom Schmp. 217–218°) gefunden und durch Hydrolyse jedes Saponins zwei Sojasapogenine, $C_{29}H_{52}O_4$ vom Schmp. 249° und $C_{26}H_{42}O_3$ vom Schmp. 241°, erhalten. R. C. BURELL und E. D. WALTER. (J. biol. Chem., **108**, 55 [1935]) haben ein saures Sojasapogenin vom Schmp. 198–200° aus dem Sojasaponin vom Schmp. 220–225° dargestellt.

Der Verfasser konnte nun zeigen, dass das Sojasaponin je nach der Art und Weise der Hydrolyse Sapogenine von verschiedenen Eigenschaften, die für sich als einheitlich erscheinen, liefert. Zum Beispiel bei 40 stündigem Erhitzen mit 5% iger alkoholischer Schwefelsäure erhielt er Genin-I vom Schmp. 250°, bei 30 stündigem Erhitzen mit demselben Mittel Genin-II vom Schmp. 249°, während bei 25 stündigem Erhitzen mit 5% iger alkoholischer Salzsäure Genin-III vom Schmp. 238°, das bei weiterem 20 stündigem Erhitzen mit 15% iger alkoholischer Schwefelsäure Genin-IV vom Schmp. 255° liefert.

Diese Genine sind Gemische von nah verwandten Verbindungen, deren Trennung bloss durch fraktionierte Krystallisation in keiner Weise gelingt. Erst durch Chromatographieren konnte der Verf. daraus drei scharf charakterisierte Sapogenole A, B und C isolieren. Lässt man nämlich die 0.1% ige Benzollösung der Roh-Genine durch eine lange Schicht vom aktiviertem Aluminiumoxyd durchstreichen und beobachtet das mit adsorbierten Substanzen beladene Aluminiumoxyd unter Ultraviolettstrahlen, so bemerkt man drei Hauptschichte: die oberste weisslich, die darauffolgende, ziemlich breite violett und die unterste, schmale hell violett erscheinend. Durch Extraktion mit Methanol erhält man aus der Obersten das Sojasapogenol-A, aus der mittleren das Sojasapogenol-B und aus der untersten das Sojasapogenol-C: (vergl. Tab. I).

Tabelle I.

Roh-Sojasaponin	5% alkoh. H_2SO_4 40 stdn.	Sojasapogenin-I Schmp. 250°	Al_2O_3	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Sojasapogenol-A Schmp. 320°} \\ \text{Sojasapogenol-B Schmp. 260°} \\ \text{Sojasapogenol-C Schmp. 239°} \end{array} \right.$
	5% alkoh. H_2SO_4 30 stdn. ↓	Sojasapogenin-II Schmp 249°	Al_2O_3	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Schmp. 235-295°} \xrightarrow{Al_2O_3} \text{Sojasapogenol-A} \\ \text{Schmp. 235-246°} \xrightarrow{Al_2O_3} \text{Sojasapogenol-B} \\ \text{Schmp. 235-246°} \xrightarrow{Al_2O} \text{Sojasapogenol-C} \end{array} \right.$
	5% alkoh. HCl 25 Stdn.	Sojasapogenin-III Schmp. 238°	Al_2O_3	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Sojasapogenol-A} \\ \text{„ -B} \\ \text{„ -C} \end{array} \right.$
	15% alkoh. H_2SO_4 20 Stdn.	Sojasapogenin-IV Schmp. 255°	Al_2O_3	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Sojasapogenol-A} \\ \text{„ -B} \\ \text{„ -C} \end{array} \right.$

Diese Sojasapogenole zeigen blutrote LIEBERMANNSCHE Reaktion, geben keine Diginitonid-Fällungen mit Diginitonin, reagieren neutral und besitzen keine Verseifungszahl. Sie sind löslich in Aether, Methanol, Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer in Benzol und Petroläther. Die optische Eigenschaften der Krystalle von den Sojasapogenolen und deren Acetylverbindungen wurden unter den Polarisationsmikroskop untersucht (vergl. Tab. II).

Tabelle II.

	Krystallform	Brechungsindices. Na-Licht			Bemerkungen
		n α	n β	n γ	
Sojasapogenol-A	Tafeln	1.54 ₇	1.56 ₂		Doppelbrechung positiv. Gerade Auslöschung
Sojasapogenol-B	Tafeln (Spezielle Spaltbarkeit wird beobachtet.	1.540	1.54 ₇	1.57	Gerade Auslöschung
Sojasapogenol-C	Tafeln	1.53 ₇	1.54 ₇	1.57 ₅	Wie oben
Tetraacetyl-Sojasapogenol-A	Nadeln	1.50 ₇	1.51 ₅	1.55 ₀	wie oben
Triacetyl-Sojasapogenol-B	Tafeln	1.52 ₇	1.53 ₁	1.58	wie oben

Sojasapogenol-A.

Sechseckige Krystalle aus Methanol. Schmp. 321° (korr.). Drehungsvermögen in Alkohol: $[\alpha]_D^{22}$: + 105.7°.

$C_{29}H_{48}O_4$. Ber. C 75.57 H 10.51 M.G. 460.4.

Gef. C 75.59 H 10.58 M.G. 450.0.

Tetraacetat: Weisse Nadeln aus Methanol und Aceton. Schmp. 232° (korr.). Drehungsvermögen in Chloroform: $[\alpha]_D^{15}$: + 86.1°.

$C_{37}H_{56}O_8$ Ber. C 70.65 H 8.98 M.G. 628.5.

Gef. C 70.64 H 8.72 M.G. 635.1.

Tribenzoat: Schuppen aus Methanol und Aceton. Schmp. 255° (korr.).

$C_{29}H_{45}O(O\cdot COC_6H_5)_3$ Ber. C 77.67 H 7.83 M.G. 772.5.

Gef. C 77.36 H 7.92 M.G. 765.8.

Sojasapogenol-B.

Rechteckige Krystalle aus Methanol oder Aceton. Schmp. 260° (korr.).

$C_{27}H_{44}O_3$ Ber. C 77.88 H 10.65 M.G. 416.4.

Gef. C 78.19 H 10.65 M.G. 422.3.

Drehungsvermögen: $[\alpha]_D^{15}$: +91.23 in Chloroform.

Triacetat: Rechteckige Tafeln aus Methanol. Schmp. 180° (korr.).

$C_{27}H_{41}(O\cdot COCH_3)_3$ Ber. C 73.01 H. 9.29 M.G. 542.4.

Gef. C 73.29 H. 9.05 M.G. 545.7.

Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{16} : +82.96$ in Chloroform.

Tribenzoat: Nadelchen aus Methanol und Aceton. Schmp. 183° (korr.).

$C_{27}H_{41}(O \cdot COC_6H_5)_3$ Ber. C 79.08 H 7.75 M.G. 728.45.

Gef. C 79.34 H 7.74 M.G. 720.1.

Sojasapogenol-C.

Rechteckige Tafeln aus Methanol. Schmp. 239° (korr.).

$C_{23}H_{36}O_2$ Ber. C 80.16 H 10.54 M.G. 344.29.

Gef. C 79.88 H 10.73 M.G. 330.2.

(Autoref.)

大豆サポニンのアグリコンに就いて（第一報）

宮 坂 宗 麿

（株式会社武田長兵衛商店研究部）

（昭和 12 年 4 月 5 日受理）

M. Miyasaka: Über die Aglykone des Sojasaponins.

1929 年住木諭介氏¹⁾は Zp. 222-4° の酸性大豆サポニン $C_{49-52}H_{70-84}O_{21}$ を加水分解し、其の鹼化時間の長短に應じて、Zp. 240-241°, Zp. 234-6°, Zp. 228-230° なる四種のサポゲニンを得、各々の C, H, 並びに分子量測定の結果を綜合して、 $C_{32-35}H_{48-56}O_3$ なる分子式を與へた。1931 年に E. Walz²⁾は Zp. 272° (Saponin-C), Zp. 225° (Saponin-C₁), Zp. 278-280° (Saponin-C₂) なる三種の大豆サポニンを分離し、Saponin-C より Fp. 235-236°, -C₁ より Fp. 243-245° のサポゲニンを分離した。又 1933 年に岡野、小原兩氏³⁾は Zp. 225-227° ($C_{48-50}H_{77-81}O_{18}$) Zp. 216-218° ($C_{49-61}H_{79-83}O_{19}$) なる二種の大豆サポニンを鹼化し、其の鹼化時間の長短、並びに CCl_4 , Ligroin 等に對する溶解度の差を利用して、前者より Zp. 128°, 235°, 239°, 260°, 248-249°, なる五種のサポゲニンを得、其の各々の分析並びに分子量測定の結果を綜合して分子式を $C_{30-32}H_{48-52}O_3$ と定め、後者より同様に、Zp. 120°, 224-226°, 293-294°, 313° なる五種のサポゲニンを得、分子式を $C_{31-33}H_{50-54}O_4$ と定めた。1933 年服部、荻村、奥村氏⁴⁾は Fp. 265° (Saponin-I), Fp. 217-218° (Saponin-II) なる二種の大豆サポニンを分離し、Saponin-II を加水分解して Fp. 249° のサポゲニンを得、分子式 $C_{29-30}H_{50-54}O_4$ を與へた。其後荻村氏⁵⁾は Saponin-I を加水分解し、Fp. 241° のサポゲニンを得、分子式を $C_{26}H_{42}O_3$ とした。又 1935 年には R. C. Burell, E. D. Walter⁶⁾は Zp. 220-225° のサポニンより Zp. 198-200° を示す酸性サポゲニンを得たと報告して居る。

以上在來の文獻にある大豆サポニンのアグリコンと著者の得たるアグリコンとを一括表示すれば第一表の通りである。

(第 一 表)

	Sojasaponin (Fp. od Zp.)	Sojasapogenin (Fp.)
住木 ¹⁾	$C_{29-52}H_{70-84}O_{21}$ (Zp. 222-4°)	$C_{32-35}H_{48-56}O_3$ (Fp. 228-241°)
	C-Saponin. (Zp. 272°)	Fp. 235-236°
E. Walz ²⁾	C ₁ -Saponin. (Fp. 225°)	Fp. 243-245°
	C ₂ -Saponin. (Fp. 278-280°)	

	Sojasaponin (Fp. od Zp.)	Sojasapogenin (Fp.)
岡野, 小原 ³⁾	$C_{48-50}H_{77-81}O_{18}$ (Fp. 225-7°)	$C_{30-32}H_{48-52}O_3$ (Fp. 123-249°)
	$C_{47-51}H_{79-83}O_{19}$ (Fp. 216-218°)	$C_{31-33}H_{50-54}O_4$ (Fp. 120-313°)
服部, 荻村, 奥村 ⁴⁾	$C_{52}H_{88-90}O_{23}$ (Zp. 217°)	$C_{29}H_{52-54}O_4$ (Fp. 249°)
荻村 ⁵⁾	$C_{52-53}H_{86-92}O_{23}$ (Fp. 265°)	$C_{36}H_{42}O_3$ (Fp. 240-241°)
R. C. Burell, E. D. Walter. ⁶⁾	Fp. 220-225°	Fp. 198-200°
宮坂	Roh-Saponin.	$C_{29}H_{48}O_4$ (Fp. 321°. (korr.))
		$C_{27}H_{44}O_3$ (Fp. 260°. (korr.))
		$C_{23}H_{36}O_2$ (Fp. 239°. (korr.))

扱, 以上の実験例に依て見ても解るやうに, 大豆サポニンには數種あるものの如く, 従て加水分解に依て生ずるアグリコンに異つたものが幾つか存在するであらうことも考へ得られる。そこで著者は總サポゲニンを研究する目的で, 大豆のアルコールエキスを Benzol を用ひて極力脱脂し乾燥した粗製の總サポニンを Alkohol 中鹽酸を用ひて鹼化し, 其の鹼化時間の長短に應じて, Fp. 250° (Sojasapogenin-I), Fp. 249° (Sojasapogenin-II), Fp. 238° (Sojasapogenin-III), 等の Sojasapogenin を得た。此等の各々を精製 Benzol に溶解し, 約 0.1% の溶液となし, 之を Mark 製 Al_2O_3 塔中を通過させて, Chromatographische Adsorptionsanalyse を行つた。太陽燈下に吸着状態を検すると, 最上層は白色を呈し, 中層は微に紫色, 下層は紫色に稍々白色を帯びて居る。(第一圖参照)。各層を Methanol で溫浸し, その蒸溜残渣を更に Methanol

から反覆再結晶すれば, 上層吸着部から Fp. 321° (korr.), Fp. 307° (unkorr.), (Sojasapogenol-A), 中層から Fp. 260° (korr.), Fp. 251° (unkorr.), (Sojasapogenol-B), 下層から Fp. 239° (korr.), Fp. 231° (unkorr.), (Sojasapogenol-C) の Sojasapogenol (著者の得た Aglykon は中性であるから -Genol と

云ふ Suffix を用ひることとした) が得られる。尙 Sojasaponin-III を 15% の Alkohol 硫酸にて 20 時間煮沸して得た Fp. 255° の Sojasapogenin-IV を同様に Al_2O_3 塔を通過させ Sojasapogenol-A, -B, -C の三種に分離し得た。收得量は粗製の Sojasapogenin-I 3 g から Roh-Sojasapogenol-A 1.2 g, Roh-Sojasapogenol-B 1.5 g, Roh-Sojasapogenol-C 0.3 g の程度が

普通であつた。（第二表参照）。

（第 二 表）

尙, Sojasapogenol-A, -B, -C, 及び其の Acetat の光學的性質を偏光顯微鏡下に比較すれば第三表の如くなる。（寫眞参照）。

Sojasapogenol-A は Methanol, Alkohol に熱時易溶, Aether に易溶, Chloroform, Benzol に稍々難溶, Liebermann の Phytosterin 反應は鮮紅色より紫赤色に至り, 16 時間後櫻實紅色に變り永く此の色に留る。Salkowski-Hager 反應は Chloroform 層無色, 硫酸層は黃色より約 20 分後に橙赤色を経て血赤色になる。濃硫酸上に散布すれば黃色より橙黃色を経て橙赤色に至る。Tetranitromethan の Chloroform 溶液に依り黃色を呈すし, Digitonin に依て Digitonid を生成しない。Methanol より數回再結晶を反覆し, 尙 Aceton より再結晶すれば無色長大六角板狀の結晶となり, 稍々吸濕性を帶び, Fp. 321° (korr.) を示す。Alkohol 溶液として旋光度を測定すれば $[\alpha]_D^{25} = +105.7^\circ$ 。紫外部にも特異な吸收スペクトルを現さない。Hanus 法に依り二重結合數を測定すれば $\overline{F}_2$ を得るが, 本品を Alkohol 溶液とし, 又は氷醋酸に溶解し, Adams の酸化白金を觸媒として, 水素氣流中長時間振盪したが水素の吸収は認められぬ。従つて活性二重結合の存在は考へられない。又, 中性溶液に於ては過マンガン酸加里の脱色も起らなかつた。本品の Alkohol 溶液に 5% の加里滴液を加へて, 一時間水浴上に煮沸しても Alkali の消費はない。故に Lacton 又は Ester の存在は考へられぬ。本品は Oxim 又は Semicarbazon を生成しない。20 mm の減壓下 140-150° にて 5 時間又は 110-120° にて 8 時間乾燥後分析を施行すれば, C%=75.59, H%=10.58 を示し, 又 Rast 法に依り分子量を測定すれば, M.G.=450 附近の値を得る。分子式を C₂₉H₄₈O₄ とすれば, C%=75.59, H%10.51, M.G.=460.4 となり極めて良く一致する。

無水醋酸と無水醋酸ソーダとにより常法の如くアセチル化體を作れば, Tetracetat を生じ,

（顯微鏡寫眞）

Sojasapogenol-A ($\times 40$)

Sojasapogenol-B ($\times 130$)

Sojasapogenol-C ($\times 250$)

Tetracetyl-sapogenol-A ($\times 140$)

Triacetyl-sapogenol-B ($\times 140$)

Methanol より反覆再結晶すれば, Fp. 232° (korr.), Fp. 225° (unkorr.) に固定する. この Acetat の Liebermann 反應は鮮紅色を呈し, 永く此の色調を保ち, Tetranitromethan の Chloroform 溶液を加へると鮮明な黄色を呈する. 一般有機溶媒に對する溶解度は Sojasapogenol-A 自身よりも増大し, 吸濕性は無くなる. Chloroform 溶液に於ける旋光度は $[\alpha]_D^{25} = +86.1^\circ$. 約 20 mm の減壓下にて 150°, 8 時間乾燥後分析を施行すれば, C%=70.64, H%=8.72 を得, Rast 法に依る分子量は M.G.=635.1. $C_{39}H_{44}(O-COCH_3)_4$ とすれば, C%=70.65, H%=8.98, M.G.=628.5 となる. 光學的性質は第三表参照.

(第 三 表)

	結 晶 形	屈 折 率 (Na-光)			
		n_D^{25}	n_D^{30}	n_D^{40}	
Sojasapogenol-A	六角形の板狀	1.54 ₇	1.56 ₂	—	直消光. 重屈折正
Sojasapogenol-B	長方板狀. 特異 なる辟開性あり.	1.54 ₀	1.54 ₇	1.57 ₅	直消光
Sojasapogenol-C	長方板狀	1.53 ₇	1.54 ₇	1.57 ₅	直消光
Tetracetyl-Sapogenol-A	針狀	1.50 ₇	1.51 ₅	1.55	直消光
Triacetyl-Sapogenol-B	板狀	1.52 ₇	1.53 ₁	1.58	直消光 重屈折正

Pyridin 中 Benzoylchlorid に依り Benzoylieren を行ひ, 反應生成物を Aceton と Methanol の同容混液より反覆再結晶すれば, Fp. 255° (korr.), Fp. 247° (unkorr.) に固定する. 此のもの Lieberman 反應は鮮紅色, Tetranitromethan の Chloroform 溶液により黄色を呈し, Aceton, Äther に易溶, Methanol, Alkohol に難溶である. C, H, 分析並びに分子量測定の結果は, C%=77.36, H%=7.92, M.G.=765.8 を得, Tribenzoat $C_{39}H_{45}O(O-COC_6H_5)_3$ として C%=77.67, H%=7.83, M.G.=772.5 によく一致する. 即ち 1 個の OH は第三級の OH と考へられる.

Sojasapogenol-B は Aether, Chloroform に易溶, Methanol, Alkohol, Aceton に稍々難溶, Benzol には難溶である. Al_2O_3 塔の中層から Methanol を用ひて浸出し, その蒸溜残渣を Methanol から反覆再結晶すれば, 247° で收縮し, 249° で熔融し始め, Fp. 260° (korr.), Fp. 251° (unkorr.) で完全に熔融し澄明になる. 本品は無色板狀の結晶で, 幾分吸濕性を有する. Liebermann 反應は鮮明な紅色を呈し, Tetranitromethan の Chloroform 溶液により黄色を呈する. 濃硫酸上に散布すれば, 黄色より橙黄色を経て橙赤色に至る. Alkohol 溶液に依り旋光度を測定すれば $[\alpha]_D^{25} = +91.23^\circ$ を示す. Hanus 法に依り二重結合数を測定すれば, 常に $\bar{F} = 3$ と 4 との間の値を得て一定しないが, 之は二重結合に BrJ が Addieren される他, 分子間のどこかで置換反應が起るらしく, Chloroform 層は常に黄褐色を呈する. 本品の Alkohol 溶液を Adams の酸化白金を觸媒として水素氣流中長時間振盪しても毫も水素の吸収は認められない. 又中性

溶液に於て過マンガン酸加里の脱色も起らぬ。本品を Alkohol 溶液中 5% の Natronlauge を加へて 1 時間煮沸しても Alkali は消費されない。即ち Ester 又は Lacton は存在しない。Oxim 又は Semicarbazon は生成されない。約 20 mm の減壓で 150–160°, 8 時間乾燥後分析を施行すれば, C%=78.19, H%=10.65 を得, Rast 法に依り分子量を測定すれば, M.G.=422.3 を得る。C₂₇H₄₄O₃ とすれば, C%=77.88, H%=10.65, M.G.=416.4 となり良く一致する。

無水醋酸と無水醋酸ソーダに依り常法の如くアセチル化體を作れば, Triacetat を生じ, Methanol より再結晶を反覆すれば, 無色長大針狀結晶となり, 熔融點は 180° (korr.), 175° (unkorr.) に固定する。Lieberman 反應は鮮紅色を呈し, Tetranitromethan の Chloroform 溶液により鮮明な黄色を呈する。Chloroform 溶液にて旋光度を測定すれば $[\alpha]_D^{20} = +82.96^\circ$ を得る。一般有機溶媒に易溶で, 吸濕性はない。本品の偏光顯微鏡下に見た光學的性質は第三表に示した通りである。減壓約 20 mm, 140–150° にて 5 時間乾燥後分析を施行すれば, C%=73.26, H%=9.05, Rast 法に依り分子量を測定すれば, M.G.=545.7 を示す。C₂₇H₄₁(O·COCH₃)₃ とすれば C%=73.01, H%=9.29, M.G.=542.4 となり良く一致する。

本品を Pyridin 中 Benzoylchlorid により常法の如く Benzoyl 化し, Benzoat を Aceton と Methanol の同容混液から反覆再結晶すれば, 無色短針狀の結晶となり, Fp. 183° (korr.), Fp. 179° (unkorr.) に固定する。此のものの Liebermann 反應は鮮紅色, Tetranitromethan の Chloroform 溶液により黄色を呈し, Aceton, Aether, に易溶, Methanol, Alkohol に難溶である。C, H 分析並びに分子量測定の結果は, C%=79.34, H%=7.74, M.G.=720.1 を得, C₂₇H₄₁(O·COC₆H₅)₃ とすれば, C%=79.08, H%=7.75, M.G.=728.45. となり良く一致する。

Al₂O₃ 塔中の下層を Methanol を用ひて溫浸し, その蒸溜殘渣を Methanol から反覆再結晶すれば, Fp. 239° (korr.), Fp. 231° (unkorr.) の Sojasapogenol-C が得られる。無色板狀の結晶で幾分吸濕性を帯びて居る。Liebermann 反應は鮮紅色を呈し, Tetranitromethan の Chloroform 溶液により黄色を呈する。有機溶媒に對する諸性質は Sojasapogenol-A, -B と同様である。減壓 20 mm 140–150°, 6 時間乾燥後分析を施行すれば, C%=79.88, H%=10.73 を示し, Rast 法による分子量は M.G.=330.2. C₂₃H₃₆O₂ とすれば, C%=80.16, H%=10.54, M.G.=344.3 となる。Sojasapogenol-C は未だ種々の誘導體を作つて證明するに至らないが, Chromatographische Adsorptionsanalyse に於ける OH 基の数の小さいもの程下層に吸着されると言ふ一般法則と, Oxim の生成されない點, 又 Alkohol 溶液中 Alkalilauge と煮沸するも Alkali の消費されない點等から見て, 2 個の酸素は OH 基の酸素と推定される。かくの如く Al₂O₃ 塔の上層から分離した Sojasapogenol-A は OH 4 基個を有し, 中層から分離した Sojasapogenol-B は OH 基 3 個を, 下層から取り出した Sojasapogenol-C は OH 基 2 個を有する事は著者の興味を唆る事至大なものがある。今, Sojasapogenol-A 並びに Sojasapogenol-B と稍々其の

組成を同じくすると思はれる。服部、荻村、奥村氏^{4),5)}等の得たる中性 Sojasapogenin とを比較すれば第四表、第五表の如くなる。此の表に依て見れば著者の得たる Sojasapogenol-A, -B は服部、荻村、奥村氏等の得たる Sojasapogenin と略々同一物質と推定される。

(第 四 表)

	分子式	結晶形	Fp.	Acetat (Fp.)	Oxim
服部、荻村、 奥村 Sojasapogenin	$C_{29}H_{52-54}O_4$	顆粒状	249°	Triacetat (213°)	Monoxim
宮坂 Sojasapogenol-A	$C_{29}H_{48}O_4$	六角板状	321°	Tetracetat (232°)	生成せず

(第 五 表)

	分子式	結晶形	Fp.	Acetat (Fp.)	Benzoat (Fp.)	旋光度
荻村 Sojasapogenin	$C_{26}H_{42}O_3$	柱状	241°	Diacetat (173°)	Dibenzoat (140°)	$[\alpha]_D^{24} = +87.7^\circ$ (Chloroform)
宮坂 Sojasapogenol-B	$C_{27}H_{44}O_3$	長板状	260°	Triacetat (180°)	Tribenzoat (183°)	$[\alpha]_D^{15} = +91.23^\circ$ (Alkohol)

扱て、Saponin 並びに Sapogenin 類に於ては其の精製の極めて困難なものが多く、従て其の構造研究には先づ Saponin 又は Genin を純粋に取り出す事が先決問題である。

著者は最初 Methanol, Aceton 等を用ひて、Sojasapogenin-I, -II, -III, -IV 等より Sojasapogenol-A, -B, -C を分離し様と再三試みたが遂に成功するに至らなかつた。之は Sojasapogenol-A, -B, -C の三者が極めて近似した構造と諸性質とを有し、従て有機溶媒を用ひて三者を分割する事は殆んど不可能と言つても敢て過言ではない。又一般ステリン類並びにサポゲン類に見られる様に、混融試験に於ても融點降下を示さず、従て精製に一層の困難を生ずる。試みに Fp. 307° (unkorr.) を示す Sojasapogenol-A と、Fp. 251° (unkorr.) を示す Sojasapogenol-B とを 1:2 の割合に混合して融點を測定すれば、260° 附近にて收縮し、275° 附近にて熔融する。又 Sojasapogenol-B と Fp. 231° (unkorr.) の Sojasapogenol-C とを 2:1 の割合に混合して Fp. を測定すれば、240° 附近にて收縮し、250° 附近にて熔融する。

又 Sojasapogenol-A, -B, -C を 2:3:1 の割合に混合して熔融點を測定すれば、250° 附近にて熔融する。然しその Acetat 例へば Tetracetyl-sojasapogenol-A (Fp. 225° (unkorr.)) と Triacetylsojasapogenol-B Fp. 175° (unkorr.)) との混融試験に於ては約 20° の融點降下を示す。

服部、荻村、奥村氏^{4),5)}等は Sojasaponin を Alkohol 硫酸で加水分解し、後水を加へて析出する沈澱を遠心分離によつて捕集し、之を Alkohol から再結晶して、Fp. 249°, 又は Fp. 241° の Sapogenin を得て居る。著者は先づ Roh-Sojasaponin を Alkohol 硫酸によつて加水分解し、減壓下に Alkohol を濃縮し、之に水を加へて析出する沈澱を一度多量の Aether に取り、Aether 層を 10% の Alkalilauge を用ひて充分洗滌し、酸性物質を完全に除去して、水洗乾燥後 Aether を溜去し、残渣を Methanol に溶解し、脱色炭を加へて精製し、次に之を Benzol

溶液となし、 Al_2O_3 塔を通過させ、其の上層から Methanol を用ひて Fp. 290-295° 附近を示す物質を取り出し、更に之を Benzol 溶液となし Al_2O_3 塔中を通過させ、その上層を分離するか、又は Methanol, Aceton を用ひて反覆再結晶を繰返し、300° 附近で収縮し、305° で熔融し始め、307° (unkorr.) で完全に澄明に熔融する部分を集めて Sojasapogenol-A とし、又其の中層からは同様な方法により 247-8° で収縮し、249° で熔融し始め、251° (unkorr.) で完全に澄明に熔融する部分を集めて Sojasapogenol-B としたのである。著者の精製法を服部、荻村、奥村氏等のそれに比較して、其の Genin の諸性質を見れば、著者の得たる Sapogenol は服部、荻村、奥村氏等の得たる中性 Sapogenin よりも稍々純粹かと考へられる。

本研究に於て終始懇切な御指導を賜つた 恩師朝比奈先生並びに桑田智博士に厚く感謝し、尙材料を御送附願つた満鐵中央試験所の石田義豊博士、結晶學的検査を施行せられた渡邊厚學士、分析を施行せられた笠原、今井兩氏に厚く感謝する。

實 験 之 部

1. Sojasapogenin-I, -II, -III, -IV 等の分離

滿洲産大豆のアルコールエキスを Benzol で極力脱脂し、乾燥した褐色粉末状の粗製 Saponin 300 g を 5% の 80% Alcohol 性硫酸又は鹽酸 6 立と共に水浴上 40, 30, 25 時間等種々の時間にて煮沸し、Alcohol を濃縮し、水を加へて Aether に振取す。之を 10% の Natronlauge で數回洗滌し、酸性物質を完全に除去した後、Aether 層を水洗乾燥し、Aether を溜去すれば、既に微黄色結晶性物質が析出する。之を Methanol に溶解し脱色炭を用ひて精製すれば無色針状結晶となり、Fp. 250°, Fp. 249°, Fp. 238° を示す Sojasapogenin-I, -II, -III, が得られる、尙 Sojasapogenin-III を 15% の Alcohol 硫酸中 20 時間煮沸し、同様にして Fp. 255° を示す Sojasapogenin-IV を得た。得量は Roh-Sojasaponin に對して約 10% である。Methanol, Alcohol, Chloroform 等に稍々難溶。Aether に易溶である。Sojasapogenin-I, -II, -III, -IV 等は其自身既に單一結晶形を有して居る様に見える。

2. Sojasapogenin-I, -II, -III, -IV 等より Sojasapogenol-A, -B, -C の分離

Sojasapogenin-I, -II, -III, -IV 等を精製 Benzol の約 0.1% 溶液となし、Merk 製の Al_2O_3 を充填した硝子圓筒中を通過させ、其の上層、中層、下層を各々 Methanol を用ひて浸出し、尙 Methanol を用ひて再結晶を反覆すれば、上層よりは Fp. 321° (korr.), Fp. 307° (unkorr.) の Sojasapogenol-A, 中層からは Fp. 260° (korr.), 251° (unkorr.) の Sojasapogenol-B, 下層からは Fp. 239° (korr.), Fp. 231° (unkorr.) の Sojasapogenol-C が分離される。諸性質は緒論の部に述べた通り。

3. Sojasapogenol-A.

元素分析 (減壓 20 mm. 110-120° 又は 140-150°, 8 時間乾燥後)

1) Sub. mg	3.425	CO_2 mg	9.470	H_2O mg	3.230	C%	75.41	H%	10.55
2)	3.845		10.670		3.593		75.68		10.46
3)	4.445		12.310		4.215		75.53		10.61
4)	3.225		8.955		3.095		75.73		10.69
5)	4.335		12.015		4.060		75.59		10.48
				平 均			75.59		10.53

分子量測定 (Rast 法), Sub. 0.0131 g, Kampher 0.1667 g, $\Delta T = 7^\circ$, 分子量 450.

分子式	$C_{28}H_{48}O_4$	C%	74.96	H%	10.75	M.G.	448.38
	$C_{28}H_{50}O_4$		74.60		11.19		450.40
	$C_{29}H_{48}O_4$		75.59		10.51		460.38
	$C_{30}H_{50}O_4$		75.89		10.63		474.40
	$C_{29}H_{50}O_4$		75.26		10.90		462.40

旋光度測定. 0.0438 g を Alcohol 10 cc に溶解し $l = 2$ dm で観測. $[\alpha]_D^{25} = +105.7^\circ$

二重結合数測定 (Hanus 法) 物質 0.0678 g を Chloroform 20 cc に溶解し, Bromjod 溶液 10 cc を加へ冷暗所に 48 時間放置後, 10 cc の KJ 溶液 (10%) を加へ, 水 50 cc にて稀釋し, $N_{/10}$ $Na_2S_2O_3$ ($F = 0.997$) にて滴定する. Blindversuch には $N_{/10}$ $Na_2S_2O_3$ 溶液 31.7 cc を消費し, 檢體を用いた時は 24.7 cc を要す. 依て Jodzal = 130.5 となる. 今 $C_{29}H_{48}O_4$ とし F_1 とすれば Jodzal = 55.14 故に $F = 2.3$ となる.

4. Tetracetyl-Sojasapogenol-A.

Sojasapogenol-A 0.4 g に無水醋酸 10 cc, 無水醋酸曹達 0.4 g を加へてパラフィン浴中 160° 附近に 3 時間加熱後, 水を加へて無水醋酸を分解し, Aether に振取し, Alkali, 水にて逐次洗滌後乾燥し, Aether を溜去すれば結晶性残渣を生ずる. 之を Methanol より反覆再結晶すれば Fp. 225° (unkorr.), Fp. 232° (korr.) を示す針狀無色の結晶を得る.

元素分析 (減壓 20 mm, 150° , 8 時間乾燥後)

1) Sub. mg	3.505	CO ₂ mg	9.080	H ₂ O mg	2.740	C%	70.65	H%	8.75
2)	3.275		8.480		2.545		70.62		8.69
平 均							70.64		8.72
$C_{29}H_{44}(O \cdot COCH_3)_4$ として							70.65		8.98

分子量測定 (Rast 法). Sub. 0.0100 g, Kampher 0.1145 g, $\Delta T = 5.5^\circ$. 分子量 635.1.

$C_{29}H_{44}(O \cdot COCH_3)_4$ として分子量 628.5.

アセチル数測定 Sub. 0.0613 g を Alcohol 20 cc に溶解し, $N_{/10}$ KOH (Alcohol 性) 7.5 cc を加へ水浴上 2 時間煮沸後 $N_{/10}$ HCl ($F = 1.001$) にて還測するに, 3.98 cc を要す. 別に盲檢により $N_{/10}$ HCl 7.75 cc を要す. 依て $CH_3CO\% = 26.45$ となる. Tetracetat $C_{29}H_{44}(O \cdot COCH_3)_4$ として $CH_3CO\% = 27.37$.

滴定後之に水を加へて Aether に振取し, Aether を溜去すれば Sojasapogenol-A を回収する.

旋光度測定 Sub. 0.1068 g を Chloroform 10 cc に溶解, $l = 1$ dm にて観測. $[\alpha]_D^{15} = +86.1^\circ$

5. Tribenzoyl-Sojasapogenol-A.

Sojasapogenol-A 0.2 g を Pyridin 10 cc に溶解し, 氷冷下に Benzoylchlorid 2 g を加へ一晝夜放置後, 稀硫酸中に傾瀉し, 析出する沈澱を Aether に取り, Alkali, 水にて逐次洗滌し, Aether を乾燥後溜去し, 結晶性残渣を Aceton, Methanol の同容混液より再結晶を反覆すれば, Fp. 255° (korr.), Fp. 247° (unkorr.) に固定する無色鱗片狀の結晶を得る.

元素分析 (20 mm 減壓, $120-130^\circ$, 5 時間乾燥後)

物質量 mg	3.605	CO ₂ mg	10.240	H ₂ O mg	2.410	C%	77.47	H%	7.48
	3.650		10.360		2.480		77.41		7.60
	3.625		10.260		2.510		77.19		7.75
平 均							77.36		7.92

分子量測定 (ミクロ Rast)	Sub. 0.204 mg,	Kampher 1.776 mg,	$\Delta T = 6^\circ$,	M.G. = 765.8.
$C_{29}H_{45}O(O\cdot C_6H_5CO)_3$ として	C% 77.67,	H% 7.83,		M.G. = 772.5.
$C_{29}H_{44}(O\cdot C_6H_5CO)_4$ として	„ 78.04,	„ 7.36,		„ 876.5.

6. Sojasapogenol-B.

元素分析 (減壓 20mm, 140° , 8 時間乾燥)

物質 mg	3.425	CO ₂ mg	9.820	H ₂ O mg	3.350	C%	78.19	H%	10.94
	3.675		10.535		3.620		78.18		11.02
				平均			78.19		10.65

分子量測定 (Rast 法) Sub. 0.0113 g, Kampher 0.1115 g, $\Delta T = 9.6^\circ$, M.G. = 422.3.

分子式	$C_{27}H_{44}O_3$	C%	77.88	H%	10.65	M.G.	416.4
	$C_{27}H_{42}O_3$		78.19		10.22		414.34
	$C_{26}H_{44}O_3$		77.16		10.97		404.35
	$C_{26}H_{42}O_3$		77.36		10.45		402.33

旋光度測定 Sub. 0.1293 g を Alcohol 10 cc に溶解し, $l = 1$ dm にて観測, $[\alpha]_D^{15} = +91.23^\circ$

二重結合数測定 (Hanus 法) Sub. 0.0648 g を Chloroform 10 cc に溶解し, Bromjod 溶液 10 cc を加へ, 48 時間放置後, 10% KJ 溶液 10 cc を加へ, 水 50 cc で稀釋し, $N/_{10}$ $Na_2S_2O_3$ ($F = 0.9901$) で還測するに 21.48 cc を要す. 別に盲検價 31.74 cc を得る. 依て Jodzal = 198.9. F_1 とし, $C_{27}H_{44}O_3$ とすれば Jodzal = 60.95. 依て $F = 3.26$ を得る. Chloroform 層は常に褐色を呈し, $F = 4.5$, $F = 3.8$ 等の値を得た事もある.

7. Triacetyl-Sojasapogenol-B.

Sojasapogenol-B 0.5 g に無水醋酸 10 cc, 無水醋酸曹達 0.5 g を加へ, アスベスト上 2 時間煮沸後, 水を加へて無水醋酸を分解し, Aether に振取し, Alkalilauge, 水にて逐次洗滌後 Aether を溜去すれば, 結晶析出する. 之を Methanol から反覆再結晶すると, 無色針狀の結晶となり, Fp. 180° (korr.), Fp. 175° (unkorr.) に固定する.

元素分析 (減壓 20 mm, 140° , 8 時間乾燥後)

Sub.	3.265 mg	CO ₂	8.770 mg	H ₂ O	2.640 mg	C%	73.26	H%	9.05
		$C_{27}H_{41}(O\cdot COCH_3)_3$ として,				„	73.01	„	9.29
		$C_{27}H_{42}O(O\cdot COCH_3)_2$ として,				„	74.34	„	9.67

アセチル数測定 Sub. 0.0512 g を Alcohol 10 cc に溶解し, $N/_{10}$ KOH (Alcohol 性) 10 cc を加へ, 水浴上に 2 時間煮沸した後, $N/_{10}$ HCl ($F = 1.001$) にて還測するに, 7.40 cc を要す. 別に盲検價 10.05 cc を得る. 依て $CH_3CO\% = 22.26$. 今 Triacetat $C_{27}H_{41}(O\cdot COCH_3)_3$ として $CH_3CO\% = 23.78$ となる. 滴定後之に水を加へて Aether に振取し, Aether を溜去すれば Sojasapogenol-B 251° (unkorr.) を回收する.

分子量測定 (ミクロ Rast) Sub. 0.160 mg, Kampher 1.777 mg, $\Delta T = 6.5^\circ$ M.G. = 554.1
 $C_{27}H_{41}(O\cdot COCH_3)_3$ として M.G. = 542.4

旋光度測定 Sub. 0.1567 g を Chloroform 10 cc に溶解し, $l = 1$ dm にて観測. $[\alpha]_D^{16} = +82.96^\circ$

8. Tribenzoyl-Sojasapogenol-B.

Sub. 0.2 g を Pyridin 10 cc に溶解し, Benzoylchlorid に依り常法の如く Benzoat を作り, Aecton, Methanol の同容混液より反覆再結晶すれば, Fp. 183° (korr.), Fp. 179° (unkorr.) に固定する無色短針狀の結晶を得る.

元素分析 (20 mm 減壓, 120-130°, 6 時間乾燥)						
Sub. mg	3.545	CO ₂ mg	10.330	H ₂ O mg	2.480	C% 79.47 H% 7.83
	3.515		10.210		2.400	79.22 7.64
C ₂₇ H ₄₁ (O·COC ₆ H ₅) ₃ とすれば					79.08	7.75
分子量測定 (ミクロ Rast)	Sub. 0.202 mg,	Kampher 2.45 mg	ΔT=4.6°,	M.G.=720.1.		
C ₂₇ H ₄₁ (O·COC ₆ H ₅) ₃ とすれば					M.G.=728.45.	

9. Sojasapogenol-C.

元素分析 減壓 20 mm, 140° にて 7 時間乾燥後

Sub. 4.370 mg CO₂ 12.800 mg H₂O 4.190 mg C% 79.88 H% 10.73

分子量測定 (ミクロ Rast) Sub. 0.210 mg, Kampher 2.302 mg, ΔT=11°, M.G.=330.2.

分子式	C ₂₅ H ₃₆ O ₂	C%	80.16	H%	10.54	M.G.	344.29
	C ₂₃ H ₃₄ O ₂		80.64		10.01		342.27
	C ₂₂ H ₃₆ O ₂		79.45		10.92		332.29
	C ₂₀ H ₃₄ O ₂		79.93		10.37		330.27

参考文献

- 1) 農化 5. 737 (1929).
- 2) A. 489. 118 (1931).
- 3) 農化 9. 1249 (1933).
- 4) 衛化 5. 313 (1933).
- 5) 衛化 8. 19 (1936).
- 6) J. Biolog. Chem. 108. 55 (1935).