Isolierung des Monotropitosids aus *Gaultheria Cumingiana* Vidal.

von

Masaiti YASUE und Toyosaku SASAKI

[Aus d. Pharmakol. Institut d. Universität Taihoku, Formosa.]

(Eingegangen am 29. September 1938.)

Zur Darstellung des Glykosids wird die frische Pflanze (Blätter und Zweige) mit siedendem 50% igem Methanol extrahiert und der Auszug verdampft. Das vom Methanol befreite Extrakt wird mit Bleiessig versetzt und vom Blei-Niederschlag abfiltriert. Wird das Filtrat durch H_2S entbleit und zum dünnen Syrup eingeeengt, so erstarrt der Rückstand beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Ausbeute an Roh-Glukosid: 12,5 g aus 500 g alten Blätter, 2,4 g aus 500 g alten Zweige, 6,5 g aus 130 g jungen Blätter, 0,95 g aus jungen Zweige.

Monotropitosid.

Aus zwei Fachen Mengen Wasser umgelöst, bildet das Glykosid farblose Nadeln vom Schmp. 181° . Es schmeckt bitter und ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther und Benzol unlöslich. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht.

0.1309 g gelöst im Wasser zu 10 cem, $\alpha = -0.77^\circ$ (1 dm, 30°).

$[\alpha]_D^{30} = -58.80^\circ$.

3.825 mg Sbst.: 7.150 mg CO_2 , 2.020 mg H_2O .

$C_{19}H_{26}O_6$. Ber. C 51.05, H 5.87. Gef. C 50.98, H 5.91.

Beim Erwärmen mit 3% iger Schwefelsäure bei 100° wird es in Salicylsäure-methylester ($C_8H_8O_3$: Ber. C 63.13, H 5.26. Gef. C 63.24, H 5.59.), Glucose (Phenylosazon vom Schmp. 208°) und Xylose (Phenylosazon vom Schmp. 164° , Bildung des xylonsaures Cadmium, Cadmiumbromids nach Bertrand) gespalten.

(Autoref.)

タイワンシラタマ *Gaultheria Cumingiana* の成分

安 江 政 一

佐 々 木 豊 作

(臺北帝國大學醫學部藥理學教室)

(昭和 13 年 9 月 30 日受理)

タイワンシラタマは臺北新竹臺中臺南諸州の高地に自生する石南科植物である。此の植物體を傷ける時は漸時にサリチル酸メチルの香氣を發するを以て其 Glucosid の存在を豫想して本實驗を行ひ Salicylsäuremethylesterglucosid の存在を確證した故茲に報告する次第である。

Salicylsäuremethylesterglucosid に就ては古く Gaultherin なる名稱の下に植物より抽出されサリチル酸メチルに一分子の Glucose の結合したものであり Emulsin により分解されずとの報告がある。P. Karrer¹⁾ はサリチル酸メチルに一分子の Glucose を結合せしめた所 Gaultherin とは全く異なる物質を得た。而して之が Emulsin により容易に分解される事より Gaultherin は天然の α -Glucosid であるとの見解をとつてゐた。然るに M. Bridel²⁾ はシヤクジョウサウ *Monotropa Hypopitys* より一配糖體を得 Monotropitosid 又は Monotropitin と命名し之が共存する酵素によりサリチル酸メチルと Primverose に、酸によつてサリチル酸メチルと Glucose, Xylose とに分解し且天然の Gaultherin と同一なる事を明にした。續いて *Betula lenta*³⁾, *Spiraea ulmaria*, *S. filipendula*, *S. gigantea*, *N. rosea*⁴⁾ より最後に *Gaultheria procumbens* より抽出され植物界に可成り廣く分布する事が明になつた。

抽出法としては先づ CaCO_3 を加へた沸湯に原料を加へ酵素を分解し次に破碎して更に熱湯にて抽出し減壓蒸發して殘渣を 95% Alkohol を 5% 含む Essigester で抽出して結晶を得てゐる。著者等は太屯山竹子湖附近にて採集せる材料を沸騰せる 50% Methanol に加へて酵素を分解し三回 50% Methanol にて抽出し浸液を合して水浴上に Methanol を去り葉綠素を濾別して次醋酸鉛を加へて Tannin を除去し濾液に H_2S を通して鉛を除き濾液を減壓蒸發して放置して粗製結晶を得た。之を數回水より再結晶せるものは Fp 181° で結晶水を含まない。此の結晶は $[\alpha]_D^{20} - 58.80^\circ$, 元素分析の結果は Salicylsäuremethylester に一分子の Primverose の結合せるものに一致し、硫酸により分解して Salicylsäure, Glucose, Xylose を得て Monotropitosid (Gaultherin) なる事を確證した。

本實驗の一部は東京帝國大學醫學部藥學科に於て施行した。實驗の便宜を與へられ且つ御懇篤なる御指導を賜りたる恩師朝比奈教授に謹んで感謝の意を表す。又分析を施行せられたる上松寛氏に對し厚く感謝す。

実験の部

新らしく採集せる材料を老枝と若枝に分ちなるべく傷けないやうに葉を摘み夫々別に BaCO_3 を加へた沸騰せる 50% Methanol に投じ二時間煮沸して濾過し更に二回 50% Methanol で抽出し浸液を合せて水浴上に Methanol を蒸發, 冷後析出する葉綠素を濾別して暗赤色の液を得. 之に次醋酸鉛液を加へて Tannin を除去すれば殆んど無色の液となる. H_2S にて過剰の鉛を除き減壓蒸發してシロップ状として放置すれば漸時に白色の結晶塊を生ずる. 得量は老葉 500 g より 12.5 g (2.5%) 老枝 500 g より 2.4 g (0.48%) 若葉 130 g より 6.5 g (5%) 若枝 130 g より 0.95 g (0.64%) である.

Monotropitosid (Gaultherin)

粗製結晶を二倍重量の水より再結晶すれば Fp. 181° の無色針狀晶となり微に苦味あり. 水, Alkohol に可溶, エーテル, ベンゾールに不溶 Alkohol 溶液は FeCl_3 にて呈色せず. 本品 0.1309 g を水 10 cc に溶解し 1 dm の管にて測定するに $\alpha = -0.77^\circ$, $[\alpha]_D^{30} = -58.80^\circ$

Subst.: 3.825 mg CO_2 7.150 mg, H_2O 2.020 mg.

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_6$ Ber. C 51.05, H 5.87. Gef. C 50.98, H 5.91.

Monotropitosid の酸による分解

2 g の物質を 3% H_2SO_4 と共に水浴上に加熱すれば漸時にしてサリチル酸メチールの香氣を發す. 分解終了後 Aether と振盪す.

Salicylsäure: Aether 溶液を NaHCO_3 と振盪し NaHCO_3 溶液を鹽酸々性となれば無色の結晶を析出する. 水より再結晶すれば Fp. 157° となり Alkohol 溶液は FeCl_3 にて紫色を呈す. Salicylsäure と混融するに Fp. 降下なし.

Salicylsäuremethylester NaHCO_3 溶液と振盪せる Aether 溶液を水洗脱水後蒸發して少量の油を得. Salomethyl の香氣を有し Alkohol 溶液は FeCl_3 にて紫色を呈す. 蒸溜精製せるものを分析す.

Subst.: 3.875 mg CO_2 8.985 mg, H_2O 1.935 mg

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ Ber. C 63.13, H 5.26 Gef. C 63.24, H 5.59

Aether と振盪せる 3% H_2SO_4 液を BaCO_3 で中和し濾過して殆んど無色の水溶液を得. フェーリング液を強く還元し Orcin HCl により Pentose の反應を呈す. 之を濃縮して得た液の一部をとり Phenylhydrazin 2 g 氷醋酸 1 g を加へ水にて約 20 cc とし水浴上に加熱すれば黄色結晶を析出する. 約一時間後放冷して結晶を濾別し Aceton にて處理す.

Glucose: Aceton 難溶部を Alkohol より再結晶すれば Fp. 208° の黄色針晶となり Phenylglucosazon と混融するに Fp. 降下せず.

Xylose: Aceton 易溶部分は Aceton を蒸發して取り含水 Alkohol より反復再結晶すれば Fp. 164° の黄色針狀晶となり Phenylxylosazon と混融するに Fp. 降下なし.

又糖液の一部に CdCO_3 2 g Br_2 30 滴を加へ約 10 分間振盪後 12 時間放置. 水を加へて水浴上に熱し濾過濃縮して得る濃溶液に純 Alkohol を加へて放置すればボート狀の結晶を析出す. (Xylonsaures $\text{Cd}-\text{CdBr}_2$ -Bertrand の反應).

文 獻

- 1) P. Karrer Helv. 3, 252 (1920)
- 2) M. Bridel Compt. rend. 177, 642 (1923)
- 3) 178, 1310 (1924)
- 4) Bull. Soc. Chim. biol. 6, 679 (1924)
- 5) M. Bridel Compt. rend. 187, 609 (1928)