補正) の肉色の結晶を得る.

$C_6H_5N:NC_6H_4COOH$ 計算値 N 12.38, 実験値 N 12.28. 京都大学医学部薬学科(昭和24年11月8日受理)

Summary

Purification of triterpenes by recrystallization is often difficult, and that by chromatographic method is also impractical due to the colorless adsorption layer. As a preliminary trial, azobenzene-carboxylic chloride was attached to the OH group of ursolic acid in pyridine solution and the product put to chromatographic purification. A red-colored azo-compound was successfully separated, the hydrolysis of which gave the pure ursolic acid. Another method of detection was carried out by allowing crude ursolic acid to be absorbed in an alumina column, and after development, the adsorption layer examined for triterpene by the microsublimation method. (Liebermann's reaction in a capillary tube). It was also found that azobenzene-carboxylic acid can be obtained in a good yield by simply heating together *p*-toluidine, nitrobenzene and NaOH, and extracting the reaction product with hot water.

(Received November 8, 1949)

174. 刈米達夫, 橋本庸平, 木口太三郎 : トリテルペンの研究 (第5報)

植物クチクラの成分に就いて¹⁾

Tatsuo Koriyone, Yohei Hashimoto and Tasaburo Kiguchi :

Studies on Triterpenes. V. The Constituents of Plant Cuticle.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto)

植物体の表面を覆うクチクラは試薬に対し強い抵抗性を示し、水及び気体の通過し難い性質を有している。これはクチクラにクチンと称する脂肪性物質を含有する為であると称せられている。クチクラの成分に就いては従来若干の報告があるが未だ化学的に十分の説明を與えられていない。Lee 及び Priestley²⁾は大黃の葉柄、キク、バラ花瓣等のクチクラはオキシ脂肪酸を主成分としているから、恐らく植物体内部より表面に滲出された乾性油様の性質を有する不飽和脂肪酸が空気中の酸素を吸収して恰も油性塗料が乾燥する如く固化してクチクラを形成すると考えた。クチクラをクロロフォルムで抽出した残渣はズダン III で染色されるが、これを更に3%アルコール性カリで煮沸すると脂肪性物質は完全に鹼化除去される為にズダン III により最早染色されぬ様になると報告しているが、余等もタラヨウ、モッコク、ネヅミモチ、マテバシイ等の葉を染色したところ同様の結果を得ている。Legg 及び Wheeler³⁾は *Agave rigida* のクチクラの成分を研究し、脂肪酸類の他メリシルアルコール、モンタニールアルコールに相当する高級飽和アルコールを得ている。

余等は既に 617 種の植物に就きトリテルペンの微量化学的検出を行い、その中 249 種がトリテルペン反応陽性であることを報告した。⁴⁾ 従つてトリテルペンが植物成分として普遍的に存在することを証明することが出来た。又其の後植物新鮮葉に就いて加熱した硝子棒を当てて生ずる死環の直径を測定した結果クチクラの発達した

1) 日薬協会総会〔昭 24, 7 月〕講演要旨 p. 11, No. 86; 植研誌 24, 53〔昭 24〕.

2) B. Lee, J. Priestley : Anal. Bot. 38, 525〔1924〕; 39, 755〔1925〕.

3) Legg, Wheeler : J. Chem. Soc. 1929, 2444.

4) 刈米, 橋本, 木口 : 本誌 69, 313〔昭 24〕; 薬学研究 20, 138〔昭 23〕; 本誌 70, 716〔昭 25〕; 薬学研究 21, 33〔昭 24〕.

植物は死環の直径が概して大きく、且つトリテルペンが多量に含有されていることを知つた。⁵⁾ 即ち若しクチクラが丈夫であれば加热点より発生した熱水蒸気が葉外へ逸出せず、葉内で拭き取るので大きな死環を生ずるものと考えた。以上の事実よりクチクラ中には前記したオキシ脂肪酸様物質等以外にトリテルペンが存在することが予想せられるので更に余等は次の如き実験を行い実際にこれを証明することが出来た。

葉面に一滴の無水醋酸を点じ、これを小焰を以つて下方より加熱すれば無水醋酸は葉面に拭き取り、葉面のクチクラに存在する物質を溶解する。葉を傾けて無水醋酸を葉の一隅に集めて後、素早くこれを内径約1mmの細管中に吸上げ更にこれに極く少量の濃硫酸を加えると赤色の Liebermann 反應を呈し、その呈色状態はウルソール酸等のトリテルペンに一致する。果実の場合は無水醋酸の一滴を点じて後、これを加熱焰上で微に加熱し以後葉の場合と同様に操作し得る。毛細管中の呈色を拡大して観察する為には硝子棒に毛細管を附着せしめ、反対側から観察することは既報の如くである。⁶⁾ かかる反應を数百種の植物に就き行い、その結果約120種は反應が明かに陽性であつた。箇々の植物名は実験の部に記すが、それ等の属する主要なる科名はスイカヅラ科、キョウチクトウ科、モクセイ科、ジャクナグ科、ウコギ科、ミヅキ科、グミ科、ツバキ科、ニシキギ科、モチノキ科、バラ科、トベラ科、アケビ科、ブナ科等であり呈色反應を殆んど認めない科もすくなくない。余等の実験によればクチクラが厚く丈夫な葉、特に革質の葉は概してトリテルペンの反應も強陽性である。

以上の如き実験を行う際に毛細管中に吸上げられた無水醋酸溶液が冷却すると一般に白色絮状物質が析出するが、この析出物を素焼板上に出し、無水醋酸の一滴を以つて洗滌して後 Liebermann 反應を検すると陰性である。例えばタラヨウの葉に存在するかかる物質を集めると融点 82° 白色蠟様物質が得られ、これを精製すると融点 87° の物質を得る。これは分析値 $C_{30}H_{61}OH$ に相当し、メリシールアルコールと混融しても融点の降下を認めない。余等は又ギンモクセイ、モチツツジ、カクレミノ、ミバキ、ナワシログミ等の葉より同様にして融点約 80° の蠟様物質を得た。Legg³⁾ 等も *Agave rigida* のクチクラより同様の物質を得たことは明記した通りであるが、かかる高級アルコール様物質がクチクラの常成分として一般に存在することは概ね確実である。ツバキ、カクレミノ等の葉を短時間熱四塩化炭素に浸け引上げて後、四塩化炭素を溜去すると Liebermann 反應陰性の白色蠟様の物質が得られる。而してかかる処理を行い光沢を全く失つた葉に就き前記の葉面の Liebermann 反應を行つと陽性である。これ等の実験よりトリテルペンはクチクラの表面を恰も蠟波の如く被覆しているものでなくて寧ろクチクラ及びクチクラ層の実質をなしオキシ脂肪酸重合物等と混合して含有されているものと考えられる。Wisselingh⁷⁾ はクチクラは熔融性の物質と非熔融性の物質の二種より形成されていると報告しているが前者はトリテルペンと高級アルコールオキシ脂肪酸重合物より成る蠟様物質との混合物であり、後者はセルローズ等の炭水化物及びリグニン等を指すものと考えられる。

植物の組織中でクチクラに最も類似した性質を有するものはコルク層でありクチクラと同様に空氣及び水が透過し難く、脂肪性物質に富みズダン III を以つて染色し得る。Drake⁸⁾ 及び Zetsche⁹⁾ はコルクガシのコルクより Friedelin $C_{30}H_{50}O_2$ 及び Cerin $C_{30}H_{50}O_3$ 等のトリテルペンを分離したが、コルク層とよく似た性質を有するクチクラがトリテルペンを含有するのは興味のある事実である。

本研究に協力された京都大学生薬学教室木村康一博士、クチクラの厚さを測定された前田昭吾氏並びに分析を施行された岩田秀子嬢に深謝の意を表する。

実 験 の 部

葉のクチクラ物質が Liebermann 反応陽性を示す主要植物名

スイカヅラ科 ニワトコ、ソクズ、サンゴジュ、オオカメノキ、ゴマノハグサ科 ミヤマママコナ、ヒキヨモ

- 5) 刈米、橋本：植物成分の微量化学的検出法（第4報）本誌 70, 718 [1950], (要旨) 薬学研究 20, (11), 270 [昭 23].
- 6) 刈米、橋本：本誌 70, 716 [1950].
- 7) Van Wisselingh：Arch. Néerl. des Sci. Exp. et Nat., 25, 304 [1892].
- 8) Drake：J. Am. Chem. Soc. 57, 1570, 1853 [1935]; 61, 3074 [1939].
- 9) Zetsche, Lüscher：J. prakt. Chem. 150, 68 [1937].

ギ, キョウチクトウ科 テイカカヅラ, キョウチクトウ (ウルソール酸, オレアノール酸)¹⁰⁾, ツルニチニチソウ, リンドウ科 ミヤマリンドウ, センブリ (オレアノール酸)¹¹⁾, アケボノソウ, リンドウ, フデリンドウ, モクセイ科 ギンモクセイ (ウルソール酸)¹²⁾, キンモクセイ¹³⁾, オリーブ (オレアノール酸)¹³⁾, ネヅミモチ (葉¹⁴⁾, ウルソール酸, 実), トウネヅミモチ, ヒイラギ, レンギョウ, チョウセンレンギョウ, コバノトネリコ, イチヤクソウ科 イチヤクソウ, マルバイイチヤクソウ, シヤクナゲ科 モチツツジ (ウルソール酸)¹²⁾, ドウダンツツジ, アクシバ, ネジキ, アセビ, リュウキュウツツジ, シラタマノキ, アセビ, リュウキュウツツジ, シャシャンボ, アカモノ, ナツハゼ, コバノミツバツツジ, コケモモ (ウルソール酸)¹⁴⁾, ウワウルシ (ウルソール酸)¹⁵⁾, キバナウラクツツジ, ウコギ科 カクレミノ, ヤツデ, イモノキ, タラノキ, コシアブラ, ミヅキ科 ミヅキ, アオキ, コバノガマズミ, ミヤマシグレ, ハナイカダ, クマノミヅキ, オトコヨウゾメ, サンゴジュ (ウルソール酸)¹⁶⁾, フトモモ科 ユーカリ, マキバブラシノキ, グミ科 ナワシログミ, トウグミ, ツルグミ, ナツグミ, ジンチョウゲ科 ジンチョウゲ, ブドウ科 ブドウ, ツバキ科 ヒサカキ, サザンクラ, ハマヒサカキ, ツバキ, モッコク (ウルソール酸)¹⁶⁾, サカキ, チャ (β-アミリン)¹⁶⁾, ニシキギ科 マユミ, マサキ, モチノキ科 ソヨゴ (ウルソール酸)¹⁶⁾, タラヨウ (ウルソール酸)¹²⁾, オオバウメモドキ, クロソヨゴ, マルバウメモドキ, ナナミノキ, ツルツゲ, イヌツゲ (ウルソール酸)¹⁷⁾, ナガバノイヌツゲ, クロガネモチ¹⁸⁾, ガンコウラン科 ガンコウラン, バラ科 ビワ, ノイバラ, オオフジイバラ, ナニワイバラ, カナメモチ (ウルソール酸)¹⁹⁾, ナワシロイチゴ, フユイチゴ, ウワミズザクラ, ヒイラギガシ, クサボケ, ナシ, ダイコンソウ, ナンキンナナカマド, サンショウバラ, オオカナメモチ, シドザクラ, バクチノキ (葉, 実), マルバフユイチゴ, スモモ (葉, 実), ワレモコウ, タチバナモドキ (ウルソール酸, 実, 葉)¹⁷⁾, クマイチゴ, リンゴ (果皮, ウルソール酸)¹⁸⁾, ユキノシタ科, トベラ科 トベラ, アケビ科 アケビ, トキワアケビ, ヤマグルマ科 ヤマグルマ, アカザ科 ホウレンソウ, タデ科 ツルドクダミ, ブナ科 シイ, シラガシ, ホソバシラガシ, アラガシ, ウバメガシ, マテバシイ, アペマキ, ヤマモモ科 ヤマモモ, アヤメ科 ネジアヤメ.

京都大学薬学科 (昭和24年11月8日受理)

Summary

A drop of acetic anhydride is placed on a leaf, heated from below by a small flame, and this liquid, in which the substance contained in the cuticle of a leaf has dissolved, is sucked into a capillary tube of ca. 1 mm. diameter. Over this is placed a very small quantity of conc. H_2SO_4 , by which a red coloration of Liebermann's reaction occurs if triterpenes exist in the leaf. By such a microchemical method, the authors found the existence of a large amount of triterpenes in the cuticle of leaves in 120 species of plants. By these tests, following families were found to contain triterpenes in the leaf cuticle: Caprifoliaceae, Scrophulariaceae, Apocynaceae, Gentianaceae, Oleaceae, Pirolaceae, Ericaceae, Araliaceae, Cornaceae, Myrtaceae, Elaeagnaceae, Thymelaeaceae, Theaceae, Ulmae, Aquifoliaceae, Rosaceae, Trochodendraceae, Betulaceae.

(Received November 8, 1949)

10) 石館, 田村, 岡田: 本誌 67, 206 [昭22].

11) 刈米, 松島: 本誌 47, 133 [昭2]; 桑田, 松川: 本誌 53, 680 [昭8].

12) 刈米, 橋本, 木口: 本誌 69, 313 [昭24].

13) Power, Tutin: J. Chem. Soc. 1908, 891, 904.

14) van der Haar: Ber. 55, 1054 [1922]; 藤井, 大隅: 本誌 59, 711 [昭14].

15) Gintl: Monatsch. Chem. 14, 255 [1893].

16) 酒戸: 農化 18, 524 [昭17].

17) 島田: J. Pharm. Soc. Japan 59, 621 [1939].

18) Sando: J. Biol. Chem. 90, 477 [1941].

19) 竹本, 高橋: 薬学研究 22, 301 [昭25].