431. 上田 陽：茶実中のサポニンの研究（第2報）

Thea-saponin の構成物質に就いて

Yo Ueda : Seed Saponin of *Thea sinensis* L. II.

Constituents of Thea-saponin.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Tokyo)

第1報に続いて thea-saponin の加水分解に依つて得られた酸性物質、糖体並びに thea-sapogenol に就いて報告する。前報で述べた thea-saponin, thea-prosapogenol-A の分子量及び元素分析値とこの報告によつて明らかにされる物質を綜合すれば, thea-saponin の構成は解明されたと考える事が出来る。勿論 thea-sapogenol の構造は複雑で簡単に窺知する事が出来ないのでその研究については後報にゆずる。

酸性物質 (アングリカ酸) thea-saponin, thea-prosapogenol-B のアルカリ性加水分解で得られる特異の臭気ある無色の結晶で, Fp $43\sim 45^\circ$ 既知チグリ酸と混融すれば常温に於て既に溶融する。N/20-NaOH で滴定すれば平均 100.7 の分子量を示し, 元素分析の結果は C 60.02, H 8.04 を示す。過マンガン酸カリ液を瞬時に脱色し, パラジウム-炭末を触媒として接触還元すれば円滑に 1 mol の水素を吸収して, メチルエチル酢酸になる。以上の事実からアングリカ酸 (分子量 100, C 59.99, H 8.06) と考えられる。

糖部 thea-saponin 及び thea-prosapogenol-A をメタノール性塩酸及び硫酸で加水分解して検索した。得られた糖液は何れも Fehling 液を著しく還元し, 且つ naphthoresorcinol 反応陽性である。塩酸は湿性酸化銀で, 硫酸は炭酸バリウムで除去して濃縮シロップと為し, 無水エタノールで酸性糖部と中性糖部に分離した。証明に

Thea-saponin $\times 320$ Thea-prosapogenol-A $\times 320$ Thea-sapogenol $\times 320$

はペーパークロマトグラフと誘導体の両法を使用した。

酸性糖部 原糖液は naphthoresorcinol 反応強く、且つペーパークロマトグラフで明白にグルクロンの存在を示すので、無水エタノール不溶のバリウム塩から脱塩して結晶化せしめんと努めたが不成功に終つた。止むなくバリウム塩のフェニルオサゾン、パラブロムフェニルオサゾンと為し標品と比較してグルクロン酸を証明した。猶グルクロン酸の thea-sapogenol への結合は中性糖に比し可成り強固で、硫酸に依る加水分解に相当抵抗する。青山氏の報告¹⁾にあるプロサポゲニンは従つてグルクロン酸の残留した物であろう。

中性糖部 ペーパークロマトグラフで明瞭にガラクトーゼ、アラビノース及びキシロースの存在を予想せしめるが、更にフェニルオサゾンとして各々を分離証明した。即ち此等のフェニルオサゾンはエタノールと水に対する溶解度を異にし、熱湯及び冷エタノール難溶部からガラクトーゼフェニルオサゾンを、熱湯及び冷エタノール易溶部からアラビノースフェニルオサゾンを、熱湯に不溶冷エタノール可溶部からキシロースフェニルオサゾンを分離し標本と比較証明した。なお青山氏の報告¹⁾にあるグルコースは証明出来なかつた。又此処に証明されたキシロースはグルクロン酸から脱炭酸して生じた物で無い事も証明した。糖体の定量は省略したが得られた糖体の収量, thea-saponin, thea-prosapogenol-A の分子量, C, H 値から考慮して各 1 mol と考えるのが妥当である。

Thea-sapogenol thea-sapogenol 相当部をアセトンに溶解、活性炭にてクロマトグラフを行つて得られる無色の柱状晶で 301.5~302.5° (corr) で溶融する。 $[\alpha]_D^{19} = +77.3^\circ$ (C=0.22 エタノール), 水, エーテル, ベンゾールに難溶で, メタノール, エタノール, デオキシサンに溶解する。此の物は最早や全く酸性を呈しない。Liebermann 反応は桃色-赤色-紫色-青色-緑色-黄色を呈し, トリクロ, 酢酸と加熱すれば 115° 附近から褐色味ある緑色となる。テトラトメタンでは僅かに黄色を呈するも, oleanolic-acid, ursolic-acid に比し遙かに弱い。Rast 法による分子量測定の結果 502.7 の分子量を示し, 元素分析値の平均は C 71.40, H 9.91 である。二重結合 1 個を有するトリテルペンと仮定すれば $C_{30}H_{50}O_6$ (分子量 506.7, C 71.11, H 9.95) に良く一致する。なお $C_{30}H_{50}O_5$ の分子量は 490.7 で C 73.43, H 10.27 $C_{30}H_{50}O_7$ の分子量は 522.7 で C 68.94, H 9.64 である。

以上の事実から thea-saponin の構成を次式の如く推定することが出来る。

本研究は石館守三教授の指導の下に行われたもので茲に謹謝の意を表す。尙ペーパークロマトグラフ施行に協力された山田厚氏, 元素分析を担当された大畑, 山本, 木村の諸氏に深謝する。

実 験 の 部

アングリカ酸 : thea-saponin 及び thea-prosapogenol-B を加水分解²⁾した後夫々 thea-prosapogenol-A 粗 thea-sapogenol を吸引濾過した濾液をエーテルにて振盪, エーテル溶液を $CaCl_2$ で乾燥, エーテルを留去すれば無色或は淡黄色の特有の臭気ある油を得。少量ならば氷室中に放置すれば大きな薄板状結晶析出。油状部を傾瀉, 水から数回再結晶。mp 43~45.5°。多量の際は減圧蒸留し bp₁₃ 85~88°, 88~91°, 91~93° の三部に分つ。第一留分は殆んどアングリカ酸で直ちに結晶する。第二留分は氷室中では結晶するも室温では液体でアングリカ酸とチグリン酸の混合物である。第三留分は氷室中で結晶し室温としても約半量の結晶を残し, それを水から再結晶すれば無色の柱状晶。mp 63~64°。既知チグリン酸と混融しても融点降下せず。かくの如く常に少量のチグリン酸が同時に得られるが, アングリカ酸がアルカリの作用で容易に安定な異性体チグリン酸に変わる事を考慮すれば, チグリン酸を得る事に不思議はない。室温 3 mmHg $CaCl_2$ 上で乾燥。 $C_5H_8O_2$ 計算値 C 59.99, H 8.06, 実験値 C 60.02, H 8.04。

アングリカ酸の分子量測定 エタノール 5 cc に溶解 N/20-NaOH で phenolphthalein を指示薬として滴定 (盲値差引き済み)。

	物質 (g)	cc	分子量	平均
第 1 回	0.0299	6.01	99.5	100.7
第 2 回	0.0369	7.25	101.8	
理論 値				
				100.1

1) 本誌 51, 367 (1931)。

2) 本誌 72, 1523 (1952)。

アンゲリカ酸の接触還元： アンゲリカ酸 1 g 1%-塩化パラジウム液 3 cc, エタノール 20 cc, 活性炭 0.2 g を加え振盪すれば 225 cc の水素を吸収, 触媒を除去, エタノールを留去し SOCl_2 でクロリドとなし蒸留すれば 100~115° で大部分留出. 2 分しアンモニヤ水, アニリン (エーテル溶液) を作用せしめて得られたアミド, アニリドは夫々再結晶後 mp 112°; 110~111° を示しメチルエチル酢酸の生成した事を示した.

糖体のペーパークロマトグラフ： 展開溶媒 butanol:pyridin:water (5:3:1), 展開温度 8~16°, 17 時間, 時間, 呈色試薬 3% *p*-anisidine-HCl の butanol 溶液, スプレー後 100° に 5 分間加熱した. (Table I 参照)

糖体の分離 thea-saponin 20 g, メタノール 300 cc, 水 60 cc, 濃硫酸 5.5 cc を水浴上 15 時間加熱後水 250 cc を加えて大部分のメタノールを留去, 冷却後析出する thea-prosapogenol-B を吸引濾過, 濾液と炭酸バリウムを加えて硫酸を除去したる無色澄明の濾液を 40° にて減圧濃縮しシロップとす. 熱時無水エタノールを加え冷却後可溶部を分離し, 不溶部は再び水に溶解同様処理を行う. 可溶部を合し濃縮すれば若干の不溶部を得. 不溶部 4 g. 可溶部 8 g.

Table I

東洋紙番号 呈色スポット		Rf (1)		Rf (2)		Rf (3)				Rf (4)			Rf (5)	
		131	131	3*	3*	131	131	131	131	3*	131	3*	3*	3*
グルクロン酸	紅色	0.037	0.037	0.037	0.036	0.037	0.038	0.037	0.037	—	—	0.037	0.036	0.037
ガラクトーゼ	微褐黄色	0.152	0.156	0.161	0.016	0.160	0.157	0.164	0.156	0.160	0.160	—	—	—
アラビノーゼ	黄褐色	0.241	0.241	0.251	0.251	0.255	0.243	0.252	0.243	0.250	0.250	—	—	—
キシローゼ	赤褐色	0.318	0.320	0.327	0.327	0.330	0.329	0.339	0.330	0.325	0.330	—	—	—
グルクロン	紅色	0.515	0.535	—	—	—	0.535	0.552	0.528	—	—	0.50	0.51	0.525

* 印の Rf 値は展開時間を一定としガラクトーゼを標準物質としてその存在位置から計算した場合である.

- (1) thea-saponin の硫酸加水分解 (誘導体の部参照)
- (2) thea-saponin の塩酸加水分解
- (3) thea-prosapogenol-A の硫酸加水分解
- (4) 標本混合物
- (5) グルクロンを硫酸で処理した物 ((1) と同一条件)

グルクロン酸バリウムフェニルオサゾン： 上の不溶部 100 mg にフェニルヒドラゼン 200 mg 水, 10 cc 酢酸 3 滴を加え水浴上 2 時間加熱後析出した黄褐色沈澱を吸引濾過水洗し, エタノールにて洗滌更にエタノールにて加温濾過し, エタノール, エーテルで洗滌すれば黄色結晶. mp 218~219° (decomp) 既知グルクロン酸バリウムから同様処理して得られる黄色結晶 mp 218~219° (decomp) と混融して変化を認めず.

グルクロン酸バリウムパラブロムフェニルオサゾン： 前記不溶部 50 mg に塩酸パラブロムフェニルヒドラゼン 150 mg, 酢酸バリウム 250 mg, 水 5 cc 及び酢酸 2 滴を加え水浴上 1.5 時間加熱後析出した黄褐色沈澱を吸引濾過水洗し, フェニルオサゾン同様処理すれば黄色結晶. mp 205~207° (decomp) 既知グルクロン酸バリウムから同様にして得られる黄色結晶. mp 206~208° (decomp) と混融して変化を認めず.

中性糖部 前記可溶部 3 g を水 30 cc に溶解フェニルヒドラゼン 3 g 酢酸 3 滴を加え水浴上 2 時間加熱後析出した黄褐色沈澱を吸引濾過水洗後, アセトンにて処理した所アセトン不溶部は得られず. 次に Fig. 1 の如く処理して 3 種の物に分離.

ガラクトーゼ・フェニルオサゾン： 熱湯, 冷エタノール不溶部を 80%エタノールから 3 回再結晶, 黄褐色結晶, mp 195~196° (decomp) 既知ガラクトーゼ・フェニルオサゾン (mp 195~196° (decomp)) と混融しても変化なし.

キシローゼ・フェニルオサゾン： 熱湯不溶, 冷エタノール可溶部を 2 回熱湯処理して可溶部を除き, 80%エタノールから 2 回再結晶, 黄褐色結晶, mp 161~162° (decomp) 既知キシローゼ・フェニルオサゾン mp 162~163° (decomp) と混融して変化なし.

アラビノーゼ・フェニルオサゾン： 熱湯可溶部を更に 3 回熱湯にて再結晶後少量の冷エタノールにて比較的難溶の部分を除き, 稀エタノールから再結晶, 黄緑色物質, mp 164~166° (decomp) 既知アラビノーゼ・フェニルオサゾン mp 164~165° (decomp) を混融して変化なし.

Thea-sapogenol thea-prosapogenol-C を除去した濾液³⁾ からメタノールの大部分を留去多量の水の中にあける. 吸引濾過水洗後メタノールに溶解, 塩酸酸性をなし再び多量の水の中にあけ吸引濾過水洗乾燥, 黄褐色粉末

Fig. 1

2.5 g 之を含水メタノールに溶解冷時僅かに濁する程度と為し放置すれば結晶として thea-sapogenol は得られるも収量が思わしくなかつた。

活性炭によるクロマトグラフ：粗 thea-sapogenol 2.5 g をアセトン 100 cc に溶解活性炭 10 g の層を通過せしめて液状クロマトグラフを行う。各 70 cc の展開液につきアセトンを留去すれば、

Eluate	1. 痕跡の油状物	mp (エタノールから再結, 非補正)
2.	無色の結晶 約 10 mg	282°
3.	淡黄色の油状物—メタノール少量を加え放置すれば結晶析出	35 mg 290°
4.	固型物—	50 // 288°
5.	//	65 // 288°
6.	//	30 // 288°
7.	//	40 // 284°
8.	//	5 //
9.	//	痕跡

10. 以上殆んど痕跡の油状物

70%エタノールより5回再結晶・無色の柱状晶. 140°, 5/1000mmHg にて P_2O_5 上10時間乾燥. mp 301.5~302.5° (corr) $[\alpha]_D^{19} = +77.3^\circ$ (C=0.22 エタノール) $C_{30}H_{50}O_6$ として計算値 C 71.11, H 9.95, 実験値 C 71.49, 71.31, H 9.95, 9.84, 9.93, 平均 C 71.40, H 9.91.

thea-sapogenol の分子量 (Rast 法による): 物質 0.0078 g, 樟腦 (mp 176.1) 0.1724 g 融点降下度 3.6° 従つて分子量は 502.7 $C_{30}H_{50}O_6$ としての計算値 506.7.

東京大学医学部薬学科

Summary

Thea-saponin was finally hydrolyzed to a monoacidic sapogenin, thea-sapogenol, m.p. 301~302.5°, $[\alpha]_D^{19} = +77.3^\circ$ (EtOH), four sugar components, and one mole of angelic acid. The four sugars were identified, both by paper chromatography and as osazone derivatives. These results can be summarized as follows:

(Received July 30, 1952)