aromatic aldehydes in the presence of anhydrous zinc chloride. The reactivity increases when (I) is derived to the methiodide and easily undergoes condensation with aromatic aldehydes or *p*-nitrosodimethylaniline in the presence of piperidine. Formation of cyanine dyes can also be detected.

(Received August 18, 1953)

305. 刈米達夫, 橋本庸平, 飛永精照: トリテルペンの研究 (第7報)

サポニン類似体の合成に就いて¹⁾

Tatsuo Kariyone, Yohei Hashimoto, and Seisho Tobinaga: Studies on Triterpenoids. VII. Synthesis of Saponin-like Substances.

(Institute of Pharmacy, Faculty of Medicine, Kyoto University* and Institute of Phytochemistry, Kobe Women College of Pharmacy**)

Sobel²⁾ はピリジンに氷冷下でクロルスルホン酸を滴下して得られる pyridine sulfur trioxide を無水酢酸等を含む溶媒中でコレステロール等のアルコール性ステロイドに作用させて pyridonium steryl sulfate 類を合成した。この種の化合物は水溶性であり、水溶液はサポニンの如くよく発泡する。

筆者等は Sobel が行っている pyridonium steryl sulfates の合成法と概ね同様な方法を用いてピリジン以外の塩基に於いても同型化合物を合成し得ることを確め、類似した alkaloid triterpenyl sulfate を合成することが出来た。これらは汚紙クロマトグラフィーに附することが出来るのでトリテルペノイドの検出に利用し得る。

よく乾燥したトリテルペノイドに次記の方法で製した alkaloid sulfur trioxide を作用させる。即ちピリジン、キノリン、ニコチン等の塩基をエーテル又はクロロホルムに溶解し、氷冷下で攪拌しつつクロルスルホン酸を滴下して生成する白色沈澱を取る。この沈澱をトリテルペノイドのベンゼン溶液に混じ、これに無水酢酸を加え 60° で 30~90 分攪拌して反応せしめ、反応液に石油エーテルを加えて生ずる沈澱をクロロホルムに溶解し石油エーテルを加えて再沈澱を行う。このような精製法を繰り返すと目的の alkaloid triterpenyl sulfate を得る。

上記の反応に於いてピリジンの代りにニコチンを使用した場合はニコチンはクロルスルホン酸の作用を受けメタニコチンに変じていることが、そのビクラートの融点 (124°) より知られた。

* Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

** Motoyama-cho, Higashinada-ku, Kobe.

1) 日本薬学会年会講演 (1951 年 7 月).

2) Sobel: J. Biol. Chem. 145, 381 (1936).

筆者等が合成した alkaloid triterpenyl sulfate を次表に示す³⁾。

Triterpenyl sulfate of pyridonium type bases	m.p. (°C)	$[\alpha]_D^{25}$ (CHCl ₃)	Rf ⁴⁾	Crystal form
Pyridonium β -amyryl sulfate $C_{30}H_{49}SO_4H \cdot C_9H_5N$	210~216	53.0	—	amorphous
Quinolonium β -amyryl sulfate $C_{30}H_{49}SO_4H \cdot C_9H_7N$	213	—	0.89	plates
Quinolonium cholesteryl sulfate $C_{27}H_{45}SO_4H \cdot C_9H_7N$	194	-14.6	0.85	plates
β -Amyryl sulfate of nicotine $C_{30}H_{49}SO_4H \cdot C_{10}H_{14}N_2$	203	-49.0	0.57	amorphous
Cholesteryl sulfate of nicotine $C_{27}H_{45}SO_4H \cdot C_{10}H_{14}N_2$	192	64.0	—	amorphous

ニコチンの他 2, 3 のアルカロイドを使用してみたがトリテルペノイドに結合させるに最も適当な塩基はキノリンであつた。

筆者等は少量のトリテルペノイドを含有する無水酢酸の溶液を試験管にとり、これに quinoline sulfur trioxide の小片を加え、2~3 分直火で加熱し quinoline sulfur trioxide を溶解せしめて後冷却し、これに石油エーテルを加え、生成する沈澱をとり、クロロフォルムの少量を加えクロロフォルム可溶部をとり、この溶液につき汚紙クロマトグラフィーに附した。例えば植物葉面に無水酢酸を点じ葉の下面より加熱してクチクラ中のトリテルペノイドを溶解せしめ、この無水酢酸溶液を毛細管に吸上げて上記の quinoline sulfur trioxide を作用し quinolonium triterpenyl sulfate を生成させ、これにつきペーパークロマトグラフィーを試みたがトリテルペノイドの標品を用いた場合と同様な結果が得られた。

最後に実験に協力された京大薬学科生薬学教室市井 武氏、及び分析を施行された岩田秀子氏に深謝の意を表する。

実 験 の 部

Pyridonium β -amyryl sulfate β -amyrin 1 g をベンゼン 12.5 cc、無水酢酸 10 cc の混液に溶解、pyridine sulfur trioxide 1 g を加え 56~60° に水浴上で加温しつつ 2 時間攪拌。反応液は最初透明であるが、終に稍々ゼリー状を呈するに至る。そこで混合物を室温迄冷却して 100 cc の石油エーテルを加えると白色の沈澱物を生成。冷蔵庫に放置し十分に沈澱を析出させ、白色沈澱物を濾過しベンゼン、石油エーテルの 1:5 混合液で洗滌。更に未反応の pyridine sulfur trioxide を除くために反応生成物を 20 cc のクロロフォルムに溶解し、約四倍量の石油エーテルを加えてよく振盪して後放置して沈澱させる。このような精製法を繰り返したのち真空除湿器中で乾燥。mp 228°, 収量約 1 g。かくして得た精製物は全く塩素の反応を示さない。C₃₆H₅₉O₄NS 計算値 C 72.73, H 8.82, N 2.36, 実験値 C 73.13, H 8.93, N 2.28. $[\alpha]_D^{25}$: +53.0 (CHCl₃)。

Quinoline sulfur trioxide quinoline 5 g を無水クロロフォルム 20 cc に溶解し、氷冷下で徐々に攪拌しながらクロルスルホン酸 5 g を注意して滴下。上澄液を傾瀉し沈澱を 2, 3 回クロロフォルムで洗った後除湿器中に貯える。

Quinolonium β -amyryl sulfate β -amyrin 1 g をベンゼン 12 cc 及び無水酢酸 15 cc の混液に溶解し、これに quinoline sulfur trioxide 1 g を加え、56~60° の水浴上で約 1 時間 20 分攪拌すると粘性が少し増加する。更に 30 分間攪拌をつづけるとゼリー状を呈するに至る。この反応物に 100 cc の石油エーテルを加え生成する白色の沈澱を濾過、更にベンゼン、石油エーテルの混液で洗滌。しかるのち石油エーテルによる沈澱法を繰り返して精製すると quinolonium β -amyryl sulfate 1.3 g を得。mp 215~216°。C₃₀H₄₉SO₄H·C₉H₇N 計算値 C 73.78, H 8.89, N 2.21, 実験値 C 73.46, H 8.58, N 2.25。

Quinolonium cholesteryl sulfate コレステロール 2 g をベンゼン 25 cc 及び無水酢酸 15 cc の混液に溶解、これに quinoline sulfur trioxide 1 g を加え、上記の方法で 50~60° に於いて 2 時間攪拌、反応物に 100 cc の石油エーテルを加え生成する白色沈澱物を濾過、精製を繰り返すと quinolonium cholesteryl sulfate 1.3 g を得。mp 200~201°。C₂₇H₄₅SO₄H·C₉H₇N 計算値 C 72.73, H 8.82, N 2.36, 実験値 C 72.65, H

3) 武田薬品工業株式会社研究所、那波速男氏は Sobel の方法により、ステロイド及びトリテルペノイドの pyridonium sulfate 数種を合成した (同氏談)。

4) 酢酸タタノールを用いた汚紙クロマトグラフィーの Rf 値。

8.87, N 2.28. $[\alpha]_D^{26}$: -14.6 (CHCl₃).

Metanicotonium sulfur trioxide ニコチン 5 g を 30 cc のクロロフォルムに溶解し, これを 0° 以下に保ち, 当量のクロルスルホン酸 3.5 g を注意して徐々に滴下, 直ちに白色膠状の沈澱を生ず. これをクロロフォルムで 2~3 度洗い除湿器中に貯える. 一部をトリアルカリで分解してピクラートを生成させると mp 124°. 標品と混融しても融点降下を示さず. 従つてニコチンはメタニコチンに変じていることがわかる.

Metanicotonium cholesteryl sulfate コレステロール 1.5 g 及び metanicotine sulfur trioxide 3 g を無水酢酸中 50~60° に加温しつつ 2~3 時間攪拌すると沈澱を生ずるのでこれを濾過, 石油エーテルを加えて母液より沈澱させたものと合併, クロロフォルムに溶し石油エーテルを加えて再び沈澱させる. 操作を数回繰り返し精製. mp 192°. 収量 1.2 g. C₃₇H₅₉O₄N₂S 計算値 C 70.80, H 9.47, N 4.46, 実験値 C 70.55, H 9.72, N 4.47. $[\alpha]_D^{26}$: +64.0 (CHCl₃).

Metanicotonium β-amyryl sulfate β-amyrin 1 g を無水ベンゼン 20 cc 及び無水酢酸 20 cc の混液に溶解し, これに metanicotine sulfur trioxide 3 g を加え水浴上 50~60° で 1~1.5 時間攪拌しながら反応させ, 生成する沈澱を濾過しクロロフォルムに溶解し, 石油エーテルを加え沈澱させ精製を行う. 収量 0.7 g. mp 203°. C₄₀H₆₄O₄N₂S 計算値 C 71.81, H 9.64, N 4.19, 実験値 C 71.60, H 9.39, N 4.25. $[\alpha]_D^{26}$: +49.0 (CHCl₃).

京都大学医学部薬学科 神戸女子薬科大学

Summary

Sobel prepared pyridonium cholesteryl sulfate²⁾. The present authors found that the compounds of a similar type were formed generally by the reaction between pyridine-type alkaloids, R₃N, and a triterpene alcohol, R'-OH. To a chloroform solution of pyridine, quinoline, or nicotine, is added in drops chlorosulfonic acid, under ice-chilling, and the product thereby formed is reacted with β-amyrin in a solvent containing acetic anhydride, by which a triterpene sulfate of the alkaloid is formed by the following reaction formulae:

Such substances are easily soluble in water and the solution foams like saponin. Paper chromatography of these substances was also studied.

(Received August 19, 1953)