UDC 547.91 : 582.932

石黒武雄, 古賀直文, 奈良賢一: キンモクセイ花の成分研究 (第4報*)

トリテルペノイド及びステロイド成分について

Takeo Ishiguro, Naofumi Koga, and Ken-ichi Nara: Constituents of the Flowers of *Osmanthus fragrans*. IV. Triterpenoids and Steroids.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto**)

Oleanolic and ursolic acids were isolated from the ether extract of the flowers of *Osmanthus fragrans* LOUR. var. *aurantiacus* MAKINO. Non-saponifiable matter afforded β -sitosterol and uvaol.

(Received September 19, 1957)

前報までに著者等はキンモクセイ花より osmane, *p*-hydroxyphenethyl alcohol, all-*trans*- β -carotene, triacontane, パルミチン酸, ステアリン酸等を分離証明した。今回更に oleanolic acid, ursolic acid, uvaol 及び β -sitosterol を分離確認した。

Oleanolic acid (II) キンモクセイ花を実験の部記載の如く処理して得た淡黄色粉末状物質 (I) を無水酢酸で処理してモノアセチル体 (III) となし, これを鹼化して mp 308~309°(decomp), $[\alpha]_D^{25}$: +77.1°, $C_{30}H_{48}O_3$ なる針状晶 (II) を得た。また (I) を多量のエーテルに溶解し苛性ソーダで振るときに2液層間に析出する Na 塩からも (II) が得られた。(II) は Liebermann-Burchard 並びに Salkowski 反応陽性, その他の性質から oleanolic acid と推定した。そこでこの物質のメチルエステル及びアセチルメチルエステルを製して文献値¹⁻³⁾ と比較し, また桑田博士から恵与された oleanolic acid 標品より製したメチルエステルとの混融試験, 及び両物質の赤外部吸収スペクトルの一致等の結果より (II) は oleanolic acid であることが確認された。

Ursolic acid (V) 前記 (III) を分離した母液から mp 289~290° の物質 (IV) を得, 更にこれを鹼化して mp 285~286°, $[\alpha]_D^{15}$: +65.74°, $C_{30}H_{48}O_3$ の針状晶 (V) を得た。(V) は Liebermann-Burchard 並びに Salkowski 反応共に陽性であり, 更に (V) のメチルエステル及びアセチルメチルエステルを製しこれらの諸性質より (V) を ursolic acid と推定した。そして刈米博士から恵与された ursolic acid 標品 (mp 285°, ユーカリ葉から分離) と混融試験を行い同一物質なることを確認した。

Uvaol (VI) キンモクセイ花のエーテル抽出液から (I) を汙別し, 汙液から溶媒を留去すると赤褐色の泥状物質が残る。これを熱エタノールで処理してカロチノイド色素を除き, 得られる暗赤色物質を鹼化して不鹼化物をベンゼン不溶性部分と可溶性部分とに分けた。前者をアセチル化しても結晶性物質は得られず, そのまま鹼化して mp 227.5~228.5°, $C_{30}H_{50}O_2$ の針状晶 (VI) を得た。(VI) は島田博士から恵与された標品との混融試験によつて uvaol であることを確認した。

今日までに同一植物中より oleanolic acid または uvaol と共存して ursolic acid の発見された例は多い⁴⁻⁷⁾。刈米, 橋本等⁸⁾ はキンモクセイの葉より ursolic acid を分離確認し得たので, その変種であるキンモクセイの葉に含まれるトリテルペノイドも恐らく ursolic acid であろうと想像した。

β -Sitosterol (VII) 上記ベンゼン可溶性部分をアルミナ充填のクロマト・カラムにて精製し, 得た結晶を

* 第3報: 本誌 77, 681(1957)

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

1) E. Wedekind, W. Schicke: Z. physiol. Chem. (Hoppe-Seyler's) 195, 132(1931).

2) A. Winterstein, G. Stein: Ibid. 199, 71(1931).

3) 桑田, 松川: 本誌 53, 680(1933).

4) 島田: 本誌 59, 619(1939).

5) 石館, 田村, 岡田: 本誌 67, 206(1947).

6) T. Bersin, A. Miller: Helv. Chim. Acta 34, 1868(1951).

7) 伊勢田, 柳下: 本誌 75, 230(1955).

8) 刈米, 橋本, 木口: 本誌 69, 314(1949).

次にアセチル化し mp 131.5~132° のアセチル体を得、これを更にブロム化したが結晶性ブロマイドを生成せず(若し stigmasterol が共存すれば結晶性ブロマイドを生成する筈である)、従つてそのまま脱ブロム化してアセチル体となし、更に鹼化して mp 138.5~139°, $[\alpha]_D^{20}$: -36.6°, $C_{29}H_{50}O$ の柱状晶 (VII) を得た。(VII) 及びその誘導体の性質は文献記載の β -sitosterol によく一致し、また赤星博士から恵与をうけた Lilly 社の標品と混融しても融点降下せず、また両物質の赤外部吸収スペクトルも全く一致した。以上の結果より (VII) は β -sitosterol であることを確認した。

終りに臨み、キンモクセイ花の採集に際し種々御便宜を与えられた西京大学農場長高嶋四郎教授及び京都植物園 笠 次郎園長に厚く感謝する。また貴重なる標品を恵与された武田薬工研究所長桑田 智博士、国立衛試所長刈米達夫博士、京都薬大教授島田玄彌博士、東大助教授赤星三彌博士、有益な御助言をいただいた阪大助教授竹本常松博士にそれぞれ厚く感謝する。又赤外部吸収スペクトル測定をお願いした大日本製薬研究部長加藤貞武博士並びに元素分析を依頼した京大元素分析センターの諸氏に深謝する。又本研究費の一部は昭和 31 年度服部報公会学術研究費によつたので併せてここに感謝の意を表する。

実 験 の 部

Oleanolic acid (II) の単離 キンモクセイ花を石油エーテルで抽出したのち、次にこれをエーテルで抽出、抽出液を濃縮すると淡黄色粉末状物質 (I) を析出。(I) はキンモクセイ花を石油エーテルで抽出後、無水エタノールで抽出しその抽出液を濃縮するときにも析出する物質であり、比較的多量に含有されている成分である。第 V 試料(昭和 30 年秋採集) 40.95 kg から粗粉末として 82 g 得られた。(I) 5 g をエタノール 150 cc に溶解し 35% 塩酸 12 cc を加え水浴上に 3 時間還流、エタノールを留去し水を加えて析出する物質をエーテルで抽出、黄色のエーテル溶液を *N* NaOH で振ればエーテル層と水層の中間に白色の Na 塩が析出。3.5 g の Na 塩を熱エタノールに溶解し酢酸で酸性となし放置すれば mp 280~290° の粉末状物質 2.8 g を析出する。エタノールから再結晶し mp 308~309°(corr.) の無色針状晶 (II) を得。 $[\alpha]_D^{25}$: +77.1° ($c=0.454$, $CHCl_3$)。 $C_{30}H_{48}O_3$ (oleanolic acid) 計算値 C 78.9, H 10.6, 実験値 C 78.7, H 10.7。

Acetyloleanolic acid (III) (I) を無酢と酢酸ソーダでアセチル化して得。無色針状晶(エタノール) mp 267~268° (corr.), $[\alpha]_D^{25}$: +72.9° ($c=0.583$, $CHCl_3$)。 $C_{32}H_{50}O_4$ 計算値 C 77.1, H 10.1, 実験値 C 77.0, H 9.9。

Methyl oleanolate 針状又は小柱状晶(メタノール) mp 201~202°(corr.), $[\alpha]_D^{25}$: +73.9° ($c=0.881$, $CHCl_3$)。 $C_{31}H_{50}O_3$ 計算値 C 79.1, H 10.7, 実験値 C 79.3, H 11.0。

Methyl acetyloleanolate 鱗片状晶(クロロホルム・メタノール) mp 219~220° (corr.), $[\alpha]_D^{25}$: +68.7° ($c=0.438$, $CHCl_3$)。 $C_{33}H_{52}O_4$ 計算値 C 77.3, H 10.2, 実験値 C 77.15, H 9.9。

Ursolic acid (V) の単離 (I) を無酢でアセチル化し acetyloleanolic acid (III) をとつた母液を濃縮するとき mp 268~270° の物質が得られたので更にこれを無水エタノールより再結晶を繰り返し mp 289~290° の針状結晶 (IV) を得。(IV) は (I) より計算して約 2% の収量。 $[\alpha]_D^{15}$: +68.23° ($c=0.986$, $CHCl_3$)。 $C_{32}H_{50}O_4$ (acetylursolic acid) 計算値 C 77.1, H 10.1, 実験値 C 76.9, H 10.1。(IV) を 5% 苛性カリ・エタノールで鹼化し針状又は葉状晶(エタノール) mp 285~286°, $[\alpha]_D^{15}$: +65.74° ($c=1.285$, $CHCl_3 \cdot MeOH=1:1$)。 $C_{30}H_{48}O_3$ (ursolic acid) 計算値 C 78.89, H 10.59, 実験値 C 78.6, H 10.6。

Methyl ursolate (V) をジアゾメタンでエステル化す。無色針状晶(メタノール) mp 169~170°。 $C_{31}H_{50}O_3$ 計算値 79.10, H 10.71, 実験値 C 79.15, H 10.7。

Methyl acetylursolate (IV) をジアゾメタンでエステル化す。柱状晶(エタノール) mp 246~247°。 $C_{33}H_{52}O_4$ 計算値 77.29, H 10.22, 実験値 C 77.5, H 10.4。

Uvaol (VI) の単離 エーテル抽出液を濃縮して (I) を戸別した母液から溶媒を留去すると赤褐色泥状物質を残す。これを熱時無水エタノールに溶解し、冷後析出する赤色粉末状のカロチノイド色素を留去する。溶媒を留去し暗赤色泥状物質約 30 g を得。これを 5% 苛性カリ・エタノールで鹼化(室温 15 時間)、不鹼化物質 10.3 g を得。これを冷ベンゼンで処理した際、ベンゼン不溶性物質 150 mg を得。これを無酢と 1 時間還流して生成する acetate は結晶化せず、そのまま鹼化し無色針状晶(希エタノール) 40 mg を得。Liebermann-Burchard 反応, Salkowski 反応及びテトラニトロメタン反応はいずれも陽性。mp 227.5~228.5°(corr.)。 $C_{30}H_{50}O_2$ (uvaol) 計算値 C 81.4, H 11.4, 実験値 C 81.0, H 11.5。

β -Sitosterol (VII) の単離 (VI) を分離した不鹼化物のベンゼン溶液に少量のメタノールを加えて放置し無色結晶性粉末 3.2 g を得。これを石油エーテル・ベンゼン (5:1) に溶解し活性アルミナを用いて流出クロマトを行いアセトン溶液から得られる結晶 (2.1 g) を無酢でアセチル化す。無色鱗片状晶(アセトン) mp 131.5~132°, $[\alpha]_D^{15}$: -39.5° ($c=1.73$, $CHCl_3$)。 $C_{31}H_{52}O_2$ (β -sitosteryl acetate) 計算値 C 81.3, H 11.3, 実験値 C 81.5, H 11.5。acetate を 5% 苛性カリ・エタノールで鹼化して得られる β -sitosterol (VII) は柱状晶(メタノール・アセトン) mp 138.5~139°, $[\alpha]_D^{20}$: -36.6° ($c=1.0$, $CHCl_3$)。 Liebermann-Burchard 及び Salkowski 反応共に陽性、テトラニトロメタンに呈色する。 $C_{29}H_{50}O$ 計算値 C 84.1, H 11.9, 実験値 C 84.0, H 12.15。(VII) とベンズイルクロライド(ピリジン溶媒)より β -sitosteryl benzoate を製す。針状晶(ベンゼン・メタノール) mp 149~150°。

$[\alpha]_D^{20}$: -13.4° ($C=0.869$, CHCl_3).

京都大学医学部薬学科

UDC 547.91:582.757.2

竹本常松, 稲垣瑞穂: イワダイゲキの成分*

Tsunematsu Takemoto and Mizuho Inagaki: Constituents of *Euphorbia jolkini*.

(Pharmaceutical Faculty, University of Osaka**)

Octacosanol (?), taraxerol, taraxerol acetate, taraxerone, and lupeol acetate were isolated from the whole herb of *Euphorbia jolkini* Boiss. (Euphorbiaceae).

(Received September 21, 1957)

イワダイゲキ *Euphorbia jolkini* Boiss. (Euphorbiaceae) はわが国中部以南の暖地の海岸に生ずる多年生草本である。本植物の成分に関する報告は未だない。著者等は鹿児島県下で該植物のややまとまつた量を採集し得たので, euphane 系成分の存在を予想し, Chart 1 に示す分離行程に従つて成分検索を行つたところ, 予期に反し euphane 系成分を検出し得なかつたが, 長鎖状アルコールである octacosanol (?) と, 五環性トリテルペノイドに属する taraxerol, taraxerol acetate, taraxerone 及び lupeol acetate を分離証明し得た。

これは材料として専ら地上部のみを用い, 地下部を除外したためかとも考えられるので, 別の機会に地下部について検討したい。

Euphorbia 属植物から五環性トリテルペノイドの分離された例としては, Dupont¹⁾ による *Euphorbia resinifera* よりの taraxerol, germanicol, β -amyrin の分離と, Gonzalez²⁾ による *E. balsamifera* よりの germanicol の分離があるが, 著者等は更に一例を追加し得たことになる。

本研究に当り, イワダイゲキ採集に協力された鹿児島県根占漁業組合, 赤外部吸収スペクトルを測定された大阪市立大学理工学部赤外分析室, 元素分析を実施された本学部福田 稔講師に併せて感謝する。

実 験 の 部

1956 年 4 月, 鹿児島県根占海岸で採集したイワダイゲキの地上部を乾燥細断し, その 2.5 kg をメタノールで温浸, 抽出液を放置すれば沈澱 (I) 約 40 g を析出する。母液を 2/3 容まで濃縮, 活性炭で脱色後放置すれば沈澱 (II) 約 2 g を析出する。母液を更に 2/3 容まで濃縮放置すれば沈澱 (III) 約 1.3 g が得られる。母液を更に濃縮しても固形物を析出せず, 油状物を析出する。よつて水を注加し, エーテルで抽出, 沈澱 (I) は Liebermann-Burchard 反応陰性の蠟様物質につき精査を断念した。沈澱 (II) 及び (III) は Liebermann-Burchard 反応陽性で, 同一物質と思われたので, 合せて石油ベンジン (bp. 70~80°) に溶かし, アルミナを用いてクロマト処理した。その結果は Table I に示す通りである。

Table I.

Fraction	Solvent (cc.)	Eluate
1	Petr. benzine 400	white crystalloid (trace)
2	Benzene 400	white crystalloid, m.p. 245°
3	MeOH·CHCl ₃ (1:1) 300	yellowish crystalloide

fraction 1 の結晶性物質は Liebermann-Burchard 反応陰性で, 蠟様物質であるが, 僅少のため精査出来なかつた。

* 本研究の要旨は邦産植物の薬用資源の研究第 29 報として日本薬学会近畿支部 11 月例会 (1956) に於いて発表。

** Hotarugaike, Toyonaka, Osaka-fu.

1) G. Dupont: Bull. soc. chim. France, 1953, 852.

2) A. G. González, et al.: Anales real soc. espán. fis. y quim., 48B, 483(1951) (C. A. 48, 7039 (1954)).