UDC 547.913 : 582.912.4

竹本常松, 矢萩 和 : シャクナゲ科植物の成分研究 (第 3 報*)

ツクシシャクナゲ葉のトリテルペノイドに就いて

Tsunematsu Takemoto and Nodoka Yahagi : Studies on the Constituents of
Ericaceae. III. Triterpenoids from the Leaves of
Rhododendron Metternichii var. *typicum*.

(Pharmaceutical Faculty, University of Osaka**)

Ursolic acid, oleanolic acid, epifriedelinol, friedelin, β -amyrin, and α -amyrin (?)
were isolated from the leaves of *Rhododendron Metternichii* Sieb. et Zucc. var. *typicum*
NAKAI (Ericaceae).

(Received September 27, 1957)

竹本¹⁾等はさきにツクシシャクナゲ *Rhododendron Metternichii* Sieb. et Zucc. var. *typicum* NAKAI (Ericaceae) の葉から著しい生理作用を有する andromedotoxin (=grayanotoxin I) を分離報告したが, 今回はそのトリテルペノイドについて検索し, ursolic acid, oleanolic acid, epifriedelinol, friedelin, β -amyrin および α -amyrin (?) を分離した. 桑田等²⁾はツクシシャクナゲと極めて近縁関係にあるシャクナゲの葉から既に ursolic acid を分離しており, 嶋野等³⁾は PPC 法によりフイリシャクナゲ, シロバナシャクナゲ, キバナシャクナゲ, シャクナゲの葉中に ursolic acid の存在を, またキバナシャクナゲ, シャクナゲの葉中に oleanolic acid の存在を, またシャクナゲの葉中に不明のトリテルペノイドの存在を認めているが, epifriedelinol, friedelin, β -amyrin および α -amyrin (?) はこれまでシャクナゲおよび近縁植物からは分離されていない. 就中 friedelin 系トリテルペノイドはこれまでコルク⁴⁾, アペマキ⁵⁾, シイ, クサギ, ケヤキ, シバヤナギ⁶⁾ および *Siphonodon australe*⁷⁾ 等の樹皮より分離されているが, 葉の成分としては先にカナメモチ⁸⁾ から分離されている.

本研究に当り, 原料採集に協力された教室員西本喜重, 廻 治雄, 片山和子の諸氏ならびに元素分析を実施された福田 稔講師に併せて感謝する.

実 験 の 部***

Ursolic acid の分離 1955 年 7 月下旬, 京都市北郊山地で採集したツクシシャクナゲの葉を風乾後細切し, 約 10 倍量のメタノールで 2 回温浸, 浸液を合し約 $\frac{1}{10}$ 量まで濃縮放置後生ずる沈澱を集め, これに 5%メタノール性苛性カリ液を加え可溶部 (I) と不溶部 (II) に分ける. 可溶部 (I) に 10%水性苛性カリ液を加え, 生ずる沈澱を濾取, 水洗, 乾燥後ソックスレー装置を用いてエーテルで抽出し, 不溶部 (III) と可溶部 (IV) に分ける. 不溶部 (III) を冷時エタノールに溶かし, 10%塩酸を加え, 生ずる沈澱を濾取, 水洗, 乾燥後活性炭を用いて脱色しつつエタノールより再結晶. 無色針状晶, mp 278~283°, Liebermann-Burchard 反応 (以下 LB 反応と略記) 紅~藍紫色, $[\alpha]_D^{20} : +64.90^\circ$ (c=1.972, CHCl₃). 得量 0.4%. C₃₀H₄₈O₃ 計算値 C 78.89, H 10.59, 実験値 C 78.61, H 10.60. ursolic acid の標品と混融し融点降下を示さず. acetate : mp 278~283° の物質を常法に従い無水酢酸, 酢酸ソーダを用いてアセチル化, エタノールより再結晶, 無色針状結晶 mp 282~283°. C₃₂H₅₀O₄ 計算値 C 77.06, H 10.11, 実験値 C 76.87, H 9.97. acetyl ursolic acid の標品と混融し融点降下を示さず.

Oleanolic acid の分離 ursolic acid の結晶母液を濃縮放置し析出する物質をエタノールより再結晶, 無色針状結晶, mp 298~300°, LB 反応, 紅~赤色, $[\alpha]_D^{20} : +73.54^\circ$ (c=2.026, CHCl₃). 得量 0.002%. C₃₀H₄₈O₃ 計

* 本研究の要旨は日本薬学会近畿支部 12 月例会 (1956) に於いて発表. 第 2 報; 本誌 78, 112(1958).

** Hotarugaike, Toyonaka, Osaka-fu.

1) 竹本, 西本, 廻, 片山: 本誌 78, 110(1958). 2) 桑田, 松川: 本誌 53, 1065(1933).

3) 嶋野, 滝, 河西: 第 9 回日本薬学大会 (1955) 発表.

4) N. L. Drake, et al.: J. Am. Chem. Soc. 57, 1570, 1854(1935); 58, 1681, 1684(1936).

5) 右田, 神田, 橋本: 林学 33, 102(1951).

6) 野々村: 本誌 75, 80(1955).

7) J. L. Courtney, et al.: J. Chem. Soc. 1956, 2115.

8) 竹本, 矢萩, 山名: 本誌 75, 1164(1955).

*** 融点は全て未補正

算値 C 78.89, H 10.59, 実験値 C 78.70, H 10.60. oleanolic acid の標品と混融し融点降下を示さず.

acetate: mp 289~300° の物質を常法に従い無水酢酸, 酢酸ソーダを用いてアセチル化, エタノールより再結晶, 無色針状結晶, mp 262~264°. $C_{32}H_{50}O_4$ 計算値 C 77.06, H 10.11, 実験値 C 77.39, H 9.93. acetyl oleanolic acid の標品と混融し融点降下を示さず.

Epifriedelinol の分離 前記メタノール性苛性カリ液不溶部 (II) をソックスレー装置を用いてベンゼンで連続抽出すると殆んど総てこれに溶ける. 活性炭で脱色後, 濃縮放置, 析出する沈澱 (V) と母液 (VI) に分ける. 沈澱 (V) をベンゼン・エタノール (1:1) 混液より再結晶, 無色鱗片状結晶, mp 276~277°, LB 反応微紅色****. 得量 0.03%. $C_{30}H_{52}O$ 計算値 C 84.04, H 12.23, 実験値 C 84.11, H 11.99. epifriedelinol の標品と混融し融点降下を示さず. benzoate: mp 276~277° の物質を常法に従い無水酢酸, 酢酸ソーダを用いて, アセチル化, ベンゼン・エタノール (1:1) 混液より再結晶, 無色鱗片状結晶, mp 286~288°. $[\alpha]_D^{20}$: +20.62° ($c=0.485$, $CHCl_3$). $C_{32}H_{54}O_2$ 計算値 C 81.64, H 11.56, 実験値 C 81.93, H 11.40. epifriedelinol acetate の標品と混融し融点降下を示さず. benzoate: mp 276~277° の物質をピリジンに溶かし, ベンゾイルクロリドを用いてベンゾイル化, ベンゼン・エタノール (1:1) 混液より再結晶, 無色鱗片状結晶, mp 251~253°. $C_{37}H_{56}O_2$ 計算値 C 83.40, H 10.59, 実験値 C 83.54, H 10.50.

Epifriedelinol のクロム酸酸化, friedelin の生成 mp 276~277° の物質を氷酢酸に溶かしクロム酸酸化, 成績体をベンゼン・エタノール (1:1) 混液より再結晶, 無色針状結晶, mp 250~255°. $C_{30}H_{50}O$ 計算値 C 84.44, H 11.81, 実験値 C 84.08, H 11.85. friedelin の標品と混融し融点降下を示さず.

Friedelin の分離 epifriedelinol を除いた母液 (VI) を濃縮放置, 析出する結晶成分をベンゼン・エタノール (1:1) 混液より再結晶, 無色針状結晶, mp 255~260°, LB 反応陰性, $[\alpha]_D^{20}$: -34.39° ($c=0.785$, $CHCl_3$). 得量 0.004%. $C_{30}H_{50}O$ 計算値 C 84.44, H 11.81, 実験値 C 84.67, H 11.62. friedelin の標品と混融し融点降下を示さず. oxime: mp 255~260° の物質に塩酸ヒドロキシルアミンを作用させて製造, ベンゼン・エタノール (1:1) 混液より再結晶, 無色微細柱状結晶, mp 291~293°(decomp). $C_{30}H_{51}ON$ 計算値 C 81.57, H 11.64, N 3.17, 実験値 C 80.86, H 11.58, N 3.35.

β -Amyrin の分離 前記エーテル可溶部 (IV) 及び friedelin 分離母液を濃縮放置すると絹糸状結晶が析出する. 本品は再結晶法, クロマト法等により精製を試みても融点一定とはならない. そこで常法に従い一旦アセチル化, エタノールで分画再結晶を行い, 難溶部 (VII) とやや易溶部 (VIII) に分ける. 難溶部 (VII) を5%エタノール性苛性カリ液で鹼化, エタノールより再結晶, 無色針状結晶, mp 195~197°, LB 反応紅色, $[\alpha]_D^{20}$: +78.75° ($c=0.914$, $CHCl_3$), 得量 0.01%. $C_{30}H_{50}O$ 計算値 C 84.44, H 11.81, 実験値 C 84.53, H 11.86. β -amyrin の標品と混融し融点降下を示さず. acetate: mp 195~197° の物質を常法に従い無水酢酸, 酢酸ソーダを用いてアセチル化, エタノールより再結晶, 無色柱状結晶, mp 234~236°. $[\alpha]_D^{20}$: +78.16° ($c=1.177$, $CHCl_3$). $C_{32}H_{52}O_2$ 計算値 C 81.99, H 11.18, 実験値 C 82.05, H 11.07. β -amyrin acetate の標品と混融し融点降下を示さず. benzoate: mp 195~197° の物質をピリジンに溶かしベンゾイルクロリドを用いてベンゾイル化, エタノールより再結晶, 無色鱗片状結晶, mp 230~231°. $[\alpha]_D^{20}$: 96.92° ($c=1.114$, $CHCl_3$). $C_{37}H_{54}O_2$ 計算値 C 83.72, H 10.25, 実験値 C 83.81, H 10.18.

α -Amyrin (?) の分離 前記エタノールにやや易溶部 (VIII) より得られる葉状結晶を5%エタノール性苛性カリ液を用いて鹼化, 成績体をエタノールより再結晶, 無色針状結晶, mp 183~185°, LB 反応紅色. $[\alpha]_D^{20}$: 82.13° ($c=1.071$, $CHCl_3$). 得量 0.002%. $C_{30}H_{50}O$ 計算値 84.44, H 11.81, 実験値 C 84.35, H 11.51. acetate: mp 183~185° の物質を常法に従い無水酢酸, 酢酸ソーダを用いてアセチル化, エタノールより再結晶, 無色葉状結晶, mp 218~220°. $[\alpha]_D^{20}$: +73.96° ($c=1.514$, $CHCl_3$). $C_{32}H_{52}O_2$ 計算値 C 81.99, H 11.18, 実験値 C 82.00, H 11.07.

大阪大学薬学部

**** 極微量の不純物の混在が考えられる. これを除去するために acetate となして精製した後, 鹼化すれば純 epifriedelinol が得られる. 無色鱗片状結晶, mp 278~280°. LB 反応陰性. $[\alpha]_D^{20}$: +13.02° ($c=0.845$, $CHCl_3$). 薬誌 75, 1164(1955) 参照.