算値 C 59.54, H 9.92, 実験値 C 59.19, H 10.22.

Decyl β -D-xylopyranoside (XVIII) 粗製物を $\text{Me}_2\text{CO} \cdot \text{EtOH}$ の混合溶媒より再結晶を繰返して得る。収率 73%。白色鱗片状品。mp 98.5~99.5°。 $[\alpha]_D^{15} : -47.9^\circ$ (ピリジン)。 $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_5$ 計算値 C 62.07, H 10.34, 実験値 C 62.06, H 10.25.

Dodecyl β -D-xylopyranoside (XIX) 粗製物を MeOH より再結晶して得る。収率 83%。白色柱状品。mp 101.5~102.0°。 $[\alpha]_D^{15} : -49.6^\circ$ (ピリジン)。 $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_5$ 計算値 C 64.15, H 10.69, 実験値 C 63.88, H 10.83.

Tetradecyl β -D-xylopyranoside (XX) 先に記載の方法で反応後、減圧下に濃縮を行うとき、結晶が析出する。これを濾取し Me_2CO , CHCl_3 及び EtOH より順次再結晶を繰返して目的物を得る。収率 90%。白色針状品。mp 103.0~104.0°。 $[\alpha]_D^{15} : -64.9^\circ$ (ピリジン)。 $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_5$ 計算値 C 65.90, H 10.98, 実験値 C 65.63, H 11.09.

Hexadecyl β -D-xylopyranoside (XXI) (XX) と同様にして得る。収率 73%。白色針状品。mp 105.5~107.0°。 $[\alpha]_D^{15} : -59.3^\circ$ (ピリジン)。 $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_5$ 計算値 C 67.38, H 11.23, 実験値 C 67.46, H 10.95.

Octadecyl β -D-xylopyranoside (XXII) (XX) と同様にして得る。収率 50%。白色針状品。mp 107.0~108.0°。 $[\alpha]_D^{15} : -36.8^\circ$ (ピリジン)。 $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{O}_5$ 計算値 C 68.66, H 11.42, 実験値 C 68.51, H 11.37.

cis-9-Octadecenyl β -D-xylopyranoside (XXIII) (XVII) と同様にして得る。収率 52%。無色アメ状。 $[\alpha]_D^{15} : -10.4^\circ$ (ピリジン)。 $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 計算値 C 65.99, H 11.08, 実験値 C 65.91, H 10.70.

UDC 547.913

112. 飛永精照：Jegosapogenol の構造研究 (第 1 報)

Jegosapogenol のゼレン脱水素その他について* (トリテルペノイドの研究 第 10 報**)

Seisyo Tobinaga : Studies on Triterpenoids. X. Studies on the Constitution of Jegosapogenol. I. Derivatives and Se Dehydrogenation Products.

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

Structure of the triterpenoid, jegosapogenol, forming the parent structure of jegosaponin, the saponin contained in the fruit rind of *Styrax japonica* Sieb. et Zucc., was examined. Jegosapogenol, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_5$, possesses a double bond, $-\text{CH}=\text{C}<$, and five primary or secondary hydroxyls, four of which are two pairs in adjacent positions, such as 1-2 or 1-3 positions, and the remainder is an inactive hydroxyl. Selenium dehydrogenation of jegosapogenol afforded 1,2,3,4-tetramethylbenzene, 2,7-dimethylnaphthalene, 1,2,7-trimethylnaphthalene, and a product assumed to be a picene derivative of high melting point. It was thereby assumed that jegosapogenol would be a pentacyclic triterpenoid of the α - or β -amyrin system.

(Received December 9, 1957)

慶松¹⁾ はエゴノキ *Styrax japonica* Sieb. et Zucc. の果皮からサポニンを分離し jegosaponin と命名し、朝比奈、桃谷²⁾ はその構成々分を研究して jegosaponin の一般的性質を明らかにした。曾根³⁾ はこのサポニンの骨格を形成するエンドサポゲニン jegosapogenol につき研究を行い、分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_5$ で表わされるトリテルペンアルコールに相当することを報告している。

著者は jegosapogenol の構造を研究し、 α - または β -amyrin 系に属する 5 環性トリテルペンである等を明らかにし得た。

従来の報告によれば jegosaponin は 5%硫酸で加水分解されて jegosapogenin $\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{O}_6$ とグルコース、グ

* 第 73 回日本薬学会年会で講演 (1953).

** 本研究は刈米達夫：トリテルペノイドの研究 (Tatsuo Kariyone : Studies on Triterpenoids) の一部である。第 9 報 : Pharm. Bull. (Tokyo) 5, 369 (1957).

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

1) 慶松 : 東京化学会誌 20, 1052(1899).

2) 朝比奈, 桃谷 : 本誌 34, 105(1914) ; 本誌 35, 1(1915).

3) 曾根 : Acta Phytochimica 8, 23(1934) ; ibid. 9, 83(1935).

ルクロン酸に分解する。このサポゲニンは更に 10%水酸化カリウムで鹼化すれば jegosapogenol $C_{30}H_{50}O_5$ とチグリン酸 $C_8H_8O_2$ に分解する。即ち jegosaponin は jegosapogenol とこれに結合するグルコース、グルクロン酸及びチグリン酸より構成されている。この組成と分解過程を示すと次の如くである。

著者はエゴノキ果皮をメタノールで温浸、濃縮し、エーテル可溶部を反復除去して約 10%の収量で粗サポニンを得た。このサポニンを加水分解並びに鹼化して jegosapogenol を得て試料とした。乾燥果皮より 1~2%の収量である。

曾根は jegosapogenol の性質について、4 個の一級または二級水酸基と不活性の酸素及び二重結合が存在すると報告している。

著者はこれ等一般的性質を再検討した。先ず赤外部吸収スペクトル (Fig. 1) では、 $\lambda_{\max}^{\text{Nujol}}$ 2.9, 9.0, 9.6 μ の吸収を示し一級及び二級水酸基が予知され、三級水酸基は存在しないものと考えられる。

更に $\lambda_{\max}$ 5.9, 11.6 μ の吸収で二重結合 (trisubstituted double bond $-\text{CH}=\text{C}<$) が予知出来る。

Fig. 1. Infrared Absorption Spectra of Jegosapogenol (A) and Pentaacetate (B) in Nujol

jegosapogenol を無水酢酸と加熱すれば tetraacetate が生成する。次にこの tetraacetate の無酢溶液に加熱下に乾燥塩酸ガスを飽和すれば pentaacetate が生成する。pentaacetate は鹼化により原料にもどることから jegosapogenol は 5 個の水酸基を有し、その内 1 個は不活性な水酸基で soysapogenol-D⁴⁾ に見られるようなエーテル結合でないことがわかる。

また二重結合は α -または β -amyrin の二重結合のように不活性で、臭素誘導体でのみ検出出来る。Liebermann-Burchard 反応は持続する紫紅色を呈することから α -または β -amyrin 様のものと考えられる。

次にこれ等 5 個の水酸基の相互関係を明らかにするため isopropylidene 誘導体を作成した。即ち jegosapogenol を硫酸の存在の下にアセトンと縮合させると、2 分子のアセトンと縮合した diisopropylidene 誘導体が得られた。この事実は 5 個の水酸基中 4 個はそれぞれ 1~2 または 1~3 の近接した位置に存在していることを示すものである。

また jegosapogenol を 2 倍量の金属ゼレンと加熱し脱水素を行つた結果 1,2,3,4-tetramethylbenzene (I), 2,7-dimethylnaphthalene (II), 1,2,7-trimethylnaphthalene (III) 及び 1,8-dimethylpicene (IV) と思われる物質を分離した。

4) L. Ruzicka, O. Jeger: Helv. Chim. Acta. 33, 672(1950).

(I)

(II)

(III)

(IV)

以上の結果 jegosapogenol は 5 個の水酸基 (内 1 個は不活性な水酸基) を有する α -または β -amyrin ようの 5 環性トリテルペンアルコールであることを推定することが出来た。またその一般的性質は $C_{28}H_{44}(OH)_5$ ($-\text{CH}=\text{C}<$) で表わすことが出来る。

最後に本研究に当り終始御懇切な御指導を賜わった京大薬学科 刈米教授に謹謝の意を表す。又元素分析は岩田秀子氏に担当していただいた。併せて謝意を表す。

実 験 の 部

Jegosaponin の抽出 エゴノキ *Styrax japonica* SIEB. et Zucc. の乾燥果皮 3.5 kg を MeOH 15 L で温時 3 回抽出。抽出液を濃縮し乾燥 Et_2O で数回洗うと固化して褐色の粗サポニン 362 g を得。収量 10%。

Jegosapogenol 粗サポニン 160 g を 50% EtOH 500 cc に溶解, conc. HCl 45 cc を加え水浴上に 4 時間加熱分解, jegosapogenin が析出。放冷後別して得られる粗サボゲニンは 53 g, 更に母液を半量に濃縮して 13 g の粗サボゲニンを得。収量は計約 40%。

粗サボゲニン 60 g を 500 cc の 80% EtOH に溶かし, KOH 30 g を少量の水に溶かして加え 1 時間鹼化。放冷後析出する鱗片状結晶を少量の EtOH で洗浄, EtOH から再結晶して無色針状結晶の jegosapogenol 31 g を得。mp 305~306°。 $[\alpha]_D^{20} = +28^\circ$ (C=1.00, EtOH)。 $C_{30}H_{50}O_5$ 計算値 C 73.43, H 10.27, 実験値 C 73.07, H 10.34。jegosapogenol は EtOH, MeOH, テトラヒドロフランに易溶, ベンゼン, Et_2O , CHCl_3 に難溶である。

Tetraacetyljugosapogenol jegosapogenol を過剰の Ac_2O と水浴上に 1 時間加熱してアセチル化。含水 EtOH から再結晶。mp 205°。 $[\alpha]_D^{20} = +36.0^\circ$ (C=1.66, CHCl_3)。 $C_{38}H_{58}O_9$ 計算値 C 69.27, H 8.87, 実験値 C 69.42, H 8.48。

Pentaacetyljugosapogenol tetraacetyljugosapogenol を Ac_2O に溶かし, 水浴上で加温しながら乾燥 HCl ガスを飽和して 1 夜放置し, のち注意して氷水を加えて処理し含水 EtOH から再結晶。無色鱗片状結晶。この mp 132~3°。 $[\alpha]_D^{20} = +4.7^\circ$ (C=1.71, CHCl_3)。 $C_{40}H_{60}O_{10}$ 計算値 C 68.54, H 8.63, 実験値 C 68.21, H 8.82。pentaacetate を EtOH 性 KOH で鹼化すれば jegosapogenol mp 305~306° にもどる。

Isopropylidenejugosapogenol jegosapogenol 1 g を無水 Me_2CO 250 cc に浮遊させ conc. H_2SO_4 4 cc を加え 20 分振盪すれば完全に溶解す。2 日間放置後少量の Na_2CO_3 を含んだ氷水中に注入し, 析出物を充分水洗後 EtOH から再結晶。無色鱗片晶 mp 203~205° (decomp)。isopropylidene 誘導体に導いた。 $C_{33}H_{54}O_5$ (monoisopropylidene 誘導体) 計算値 C 74.67, H 10.26, $C_{36}H_{58}O_5$ (diisopropylidene 誘導体) 計算値 C 75.74, H 10.24, 実験値 C 75.34, H 10.64。

ゼレン脱水素 jegosapogenol 15 g と金属 Se 30 g を混合し, 初め 3 時間を費して温度を 300° 迄上げ熔融してのち 300~330° で 27 時間加熱。反応後 Et_2O 可溶部を取り, 残った Se は粉細し Et_2O で反復抽出。抽出物を合して濃縮しベンゼンにとかし 50 g の Al_2O_3 層を通過させて可及的 Se を除き濃縮して Table I の如く分留。

Table I.

Fraction No.	b. p.(°C/mmHg)	Appearance	Yield (g.)
1	100/20	yellow light liquid	0.5
2	100~110/20	yellow light liquid	0.4
3	108~120/11	yellow light liquid	0.7
4	140~180/3.5	yellow oil	0.5
5	190~220/3.5	yellow syrup	1.2
6	200~230/1	yellow syrup	1.0
7	residue	blackish blown solid	2.1

(1) 1,2,3,4-Tetramethylbenzene fraction 1 及び 2 を更に分留し bp₂₀ 70~100° の部分を少量の EtOH

† 融点はすべて未補正である。

にとかし Br_2 を滴下するに発熱して反応し結晶を析出. EtOH から再結晶, mp 200~202° で β -amyrin より得た脱水素物の 1,2,3,4-tetramethylbenzene と一致.

(2) **2,7-Dimethylnaphthalene** fraction 3 及び 4 を更に分留. bp. 100~130° の部分を -10° に冷却すると白色針状晶が析出. EtOH から再結晶, mp 97~98° で β -amyrin の脱水素物の 2,7-dimethylnaphthalene に一致.

(3) **1,2,7-Trimethylnaphthalene** fraction 3 及び 4 の 2,7-dimethylnaphthalene を除いた母液を少量の EtOH に溶かしピクラートをつくり EtOH から再結晶, mp 128~129° で β -amyrin より得た脱水素物の 1,2,7-trimethylnaphthalene (sapotalene) ピクラートと一致.

(4) **1,8-Dimethylpicene** 蒸留残留物を少量のベンゼンにとかし 70 g の Al_2O_3 を用いて分離精製. 初め 200 cc の石油ベンジン (bp 55~70°) で展開し次に石油ベンジン・ベンゼン (1:1) 250 cc で溶出. 石油ベンジンの部分からは結晶性物質は得られぬが, 石油ベンジン・ベンゼン (1:1) の部分から顆粒状結晶を得. これを初め少量の Et_2O , 次に AcOEt で洗浄, AcOEt から再結晶, mp 291~293° の白色柱状晶を得. 少量で分析出来なかつたが 1,8-dimethylpicene または 1,2,8-trimethylnaphthalene に類するものと思われる.

京都大学医学部薬学科

UDC 547.913

113. 飛永精照: Jegosapogenol の構造研究 (第2報)

Jegosapogenol の酸化物について* (トリテルペノイドの研究 第11報**)

Seisyo Tobinaga: Studies on Triterpenoids. XI. Studies on the Constitution of Jegosapogenol. II. Oxidation Products of Jegosapogenol.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, Kyoto University)

The structure of jegosapogenol was approximately assumed as (I) from the result of its oxidation with three kinds of oxidation agent. Oxidation of tetraacetyl-jegosapogenol with selenium dioxide afforded tetraacetylanhydrojegosapogenol (saponified product, $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$) whose ultraviolet absorption spectrum suggested the presence of β -amyrin ring with axial hydroxyl at 19-position. Properties of the hydroxyls were examined by chromium trioxide and Criegee oxidation and the presence of 1, 2 and 1, 3-diols was confirmed.

(Received December 9, 1957)

前報¹⁾で jegosapogenol $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_5$ は水酸基 5 個 (内 1 個は不活性水酸基) 及び二重結合を有する pentacyclic triterpene alcohol であることを報告した.

今回著者は jegosapogenol を種々の酸化剤を用いて酸化し, その結果その大略の構造を推定することが出来た.

前報で述べたように, jegosapogenol の 5 個の水酸基中 4 個はそれぞれ 1, 2 または 1, 3 の位置に近接して 2 組存在することにより, 四酢酸鉛を用いて Criegee 酸化を行い, 還元性を有する物質を得た. 5 環性トリテルペノイドにあつては, このような酸化を受ける位置が何れも二級アルコールのグリコール型 diol に限定されること並びにこの酸化物は dioxime を生ずることから, この酸化物は dialdehyde と考えられる. またこの dialdo-jegosapogenol を硫酸の存在でアセトンと縮合させると, 1 分子のアセトンと併合して相当する isopropylidene 誘導体²⁾が得られた. この結果, 2 組の近接した水酸基の 1 つは 1, 2 グリコール型の diol で, criegee 酸化を水浴上温時行つても同様の結果を得る事から, 他の 1 組は hederagenin 等に見られるような 1,3-diol であると考えられる.

不活性の水酸基の性質を確かめるために tetraacetate をクロム酸³⁾化して tetraacetyloxo-jegosapogenol

* 第 75 回日本薬学会総会講演 (1955).

** 本研究は刈米達夫: トリテルペノイドの研究 (Tatuo Kariyone: Studies on Triterpenoids) の一部である.

1) 飛永: 本誌 78, 418(1958).