(3300 cc~4750 cc) の間に現われる。以上のうち単一の糖を含む部分を集めて濃縮し、各々常法により osazone を作りペントースの部分から mp 162° の黄色結晶を得て xylose であることを確認。ヘキソースの部分から glucosazone mp 209° を得て glucose であることを確認。

酸性糖部の検出 projapoescigenin より japoescigenin への加水分解の際得られる母液の H_2SO_4 を $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水で中和し、イオン交換樹脂 IRC-50 の層を通過させる。この際液性は pH 2.8~3.0 を示すが、これを減圧 40° 以下で濃縮し 99% EtOH に熱時溶かして放置すると白色針状結晶 mp 156~160° (decomp) を多量に得。これを H_2O に溶かしイオン交換樹脂 IRC-112 の層を通過させると液性は pH 1.0~1.6 となる。これを 40° 以下で減圧濃縮シロップとなし、2,4-dinitrophenylhydrazine を作用し mp 196° (decomp) の黄色針状結晶を得。これは標品の glucurone より作成した 2,4-dinitrophenylhydrazone と同一物である。以上の実験をベーパークロマトグラフィーで追跡した結果グルクロン酸の液性の変化、イオン交換樹脂の種類により状態が変化するがその Rf 値の変化を Table II に示す。

Table II.

		Rf	
硫酸酸性の原液		0.44 (紫)	○0.56 (黄)
IRC-50 通過液 (Ba塩)	○0.31	0.44	
IRC-112 通過液		○0.44	0.57
Glucurone			○0.57

展開溶媒: $\text{BuOH} \cdot \text{AcOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2:1:1); 発色剤: フタル酸アニリン塩の当量 0.1 N 含水

BuOH 溶液 ○印は主スポット

酸性部の検出 japoescigenin の鹼化の際 japoescigenol を除いた母液に多量の H_2O を加えて析出物を除き、HCl で中和し、 Et_2O で抽出、乾燥し Et_2O を除いて精留。bp₃₀ 108° で殆んど留出する部分は冷時直ちに無色柱状結晶となる。これを EtOH から再結晶、mp 61°。標品のチグリン酸と混融、融点降下を示さない。

京都大学医学部薬学科

UDC 547.918:582.931

115. 飛永精照: 枳実サポニンの研究 (第2報)

Japoescigenol の構成について その 1* (トリテルペノイドの研究 第13報**)

Seisho Tobinaga: Studies on Triterpenoids. XIII. Studies on Japoescigenin, a Saponin from *Aesculus turbinata* BLUME. II. The Constitution of Japoescigenol. (1).

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto)

Structure of the japoescigenol, forming the parent structure of japoescigenin, a saponin contained in the fruit of *Aesculus turbinata* BLUME, was examined, and it was assumed that japoescigenol would be a triterpene alcohol with five hydroxyls, $-\text{CH}=\text{C}<$, and an ether linkage. It was found that four of five hydroxyls are two pairs in adjacent positions, the one pair being at 1-2 positions and the other at 1-3 positions. Japoescigenol has one more hydroxyl than aescigenin whose structure has been proposed by L. Ruzicka and there is difference between their attitudes of ether-linkage.

(Received December 9, 1957)

枳実サポニン japoescigenin の骨格を形成する japoescigenol $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_5$ は西洋枳実サポニン aescigenin のサポゲニン aescigenin $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_5$ より酸素 1 原子多いトリテルペノイドである。著者は japoescigenol の構造を確かめるため以下の如き実験を行い、その一般的性質を明らかにすることが出来た。

* 日本薬学会近畿例会講演 (1955 年 12 月)。

** 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。

japoescigenol は aescigenin と異なり特有な紫外外部吸収を有しない中性物質で、赤外部吸収スペクトルは Fig. 1 の如く $\lambda_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 3.1, 9.35, 9.73 μ の吸収から一級または二級水酸基の存在が、 $\lambda_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 6.1, 11.7 μ の吸収から β -amyrin 型の二重結合 $-\text{CH}=\text{C}<$ の存在が推測される。また $\lambda_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 9.05 μ の吸収はエーテル結合の存在に基づくものと考えられる。japoescigenol はアセチル化により pentaacetate $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{O}_{11}$ を与えるところから japoescigenol は水酸基 5 個、二重結合 $-\text{CH}=\text{C}<$ 及びエーテル結合 1 個を有するトリテルペンアルコールであるといえる。

pentaacetyljapoescigenol は鹼化により japoescigenol と融点、旋光度を異にする allojapoescigenol を生ずる。この物の分子式は $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_6$ と変化なく、赤外部吸収スペクトルも (Fig. 1) 特に変化はないが次にかかげる aescigenin, japoescigenol との恒数の比較で判る如く明らかに異物質と考えられる。この変化は allojapoescigenol をアセチル化するに pentaacetyljapoescigenol となるところから、アセチル化の際何等かの立体的変化をともなつた結果に基づくと考えられる。

	m.p. ($^{\circ}\text{C}$)	$[\alpha]_{\text{D}}$	
Japoescigenol	293~294	-11 $^{\circ}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_6$
Allojapoescigenol	317~318	+26 $^{\circ}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_6$
Aescigenin	317~318	+46 $^{\circ}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_5$

Fig. 1. Infrared Absorption Spectra of Japoescigenol (A) and Allojapoescigenol (B) in Nujol

次に japoescigenol の 5 個の水酸基の相互関係を明らかにするために isopropylidene 誘導体, benzylidene 誘導体及び Criegee 酸化を行った。即ち japoescigenol を硫酸の存在の下にアセトン及び benzaldehyde を作用させると各々 diisopropylidene-, dibenzylidene-japoescigenol を生ずることを確かめた。一方四酢酸鉛を用いて Criegee 酸化を行った結果還元性を有する物質(酸化条件からアルデヒドが生成したものと考えられる)を得た。以上の事実は japoescigenol 中 2 組の近接した水酸基が存在し 1 組は 1, 2 位にあり他の 1 組は 1, 3 位にあると考えられる。

赤外部吸収スペクトルでエーテル結合の存在が予知されたので Ruzicka が soysapogenol-A¹⁾ のエーテル結合切断に用いた方法を利用して化学的にエーテル結合の存在を証明した。即ち pentaacetyl-japoescigenol を無水酢酸にとかし、加熱下に乾燥塩酸ガスを飽和して切断を行い、アルミナで精製して分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_5$ なる物質を得た。この物は赤外部吸収スペクトル (Fig. 2) では $\lambda_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 9.05 μ の吸収は消えて新たにカルボニルに基づくと思われる $\lambda_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 5.8, 7.6 μ の吸収が加わっている。この結果からエーテル結合切断による構造的変化を推測出来ないが、赤外部吸収スペクトルでエーテル結合の吸収が消滅している事実から化学的にその証明をする事が出来た。また Ruzicka が aescigenin²⁾ のエーテル結合の証明に用いた $\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{ZnCl}_2$ で切断する方法も行つた

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

2) L. Ruzicka, O. Prelog: Helv. Chim. Acta **32**, 2069(1949).

Fig. 2. Infrared Absorption Spectra, a Ether Fission Product of Japoaescigenol (in Nujol)

が顕著な成績は得られなかった。

以上 japoaescigenol の性質を表わせば次の如くなるが, aescigenin の推定式と比較して近似した性質を示しながら japoaescigenol は aescigenin に比し酸素 1 原子多く, エーテル結合も異なつた性質を有することを知り得た。

最後に本研究に当り終始御懇切な御指導を賜つた京大薬学科刈米教授に謹謝の意を表する。又赤外部吸収スペクトル測定の方をとりられた大日本製薬株式会社大迫重雄氏, 元素分析を担当された京大分析センターの各位に謝意を表する。

実 験 の 部

Pentaacetyljapoaescigenol japoaescigenol 1 g を 30 cc の Ac_2O と共に水浴上 2 時間加熱アセチル化後, 氷水中に注入処理して $\text{Me}_2\text{CO} \cdot \text{CCl}_4$ の混合溶媒で再結晶, mp 143° の針状品を得。 $\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{O}_{10}$ (tetraacetate) 計算値 C 67.63, H 8.66, $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{O}_{11}$ (pentaacetate) 計算値 C 67.02, H 8.43, 実験値 C 67.11, H 7.81。

Allojapoaescigenol pentaacetyljapoaescigenol を 10% EtOH 性 KOH で 1 時間水浴上で鹼化し, 含水 EtOH から再結晶, japoaescigenol と異なる mp $317 \sim 318^\circ$ の無色針状結晶を得。 $[\alpha]_D^{20} = +26^\circ (c=1.04, \text{EtOH})$ 。 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 計算値 C 69.87, H 9.96, 実験値 C 70.25, H 9.94。 allojapoaescigenol は Ac_2O でアセチル化すれば mp 143° の pentaacetyljapoaescigenol となる。

Isopropylidenejapoaescigenol japoaescigenol 0.3 g を Me_2CO 100 cc に浮遊させ conc H_2SO_4 3 cc を加えて 2 日間放置するに大部分はとけるが一部不溶分が残るのでこれを浮別し, 少量の Na_2CO_3 を含んだ水中に注入し析出する物質を充分水洗し含水 EtOH から再結晶。 mp $185 \sim 187^\circ$ の鱗片状結晶。 $\text{C}_{33}\text{H}_{54}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ H 9.97。

(mono 誘導体) 計算値 C 70.17, H 9.99, $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (di 誘導体) 計算値 C 71.48, H 10.0, 実験値 C 71.62,

Benzylidenejapoaescigenol japoaescigenol 0.2 g を 5 cc の benzaldehyde に浮遊させ, 注意して conc H_2SO_4 1 cc を加えて 5 時間放置。 のち過剰の Na_2CO_3 を含んだ水中に注入, Et_2O 抽出, 乾燥して Et_2O を除去し更に減圧で過剰の benzaldehyde を除く。 次に残渣を Al_2O_3 を用いて冼過し流出物を石油エーテル・ベンゼンの混合液で再結晶, mp 208° の顆粒状結晶を得。 $\text{C}_{37}\text{H}_{54}\text{O}_6$ (mono 誘導体) 計算値 C 74.71, H 9.15, $\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{O}_6$ (di 誘導体) 計算値 C 77.35, H 8.56, 実験値 C 76.98, H 9.19。

Japoaescigenol の $(\text{AcO})_4\text{Pb}$ 酸化 japoaescigenol 0.5 g を少量の Ac_2O を含んだ氷酢酸 100 cc に加温して溶かし, 冷時新製の $(\text{AcO})_4\text{Pb}$ (純度 70%) を加えて放置。 1 夜放置後溶媒を減圧にて除去し, EtOH に溶かして少量の KOH を加えて 1 時間水浴上に加温し, 含水 EtOH から再結晶。 mp $224 \sim 227^\circ$ の鱗片品。還元性:

† 融点はすべて補正值である。

Tollens 試薬陽性, CuSO_4 試薬陰性. $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 計算値 C 70.41, H 9.26, 実験値 C 70.02, H 10.02.

Japoaescigenol に $\text{Ac}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ の作用 japoaescigenol 1 g を 30 cc の Ac_2O に溶かし H_2SO_4 1 滴を加え水浴上で 1 時間加熱. 次に加熱しながらフラスコ中に乾燥 HCl ガスを通じて飽和し, 1 夜放置. 後注意して水を加えて析出する物質を水洗, 含水 EtOH から再結晶, 寒天状の沈殿を多量に析出するのでこれを分別し Al_2O_3 を用いて精製. 即ち Al_2O_3 50 g に物質をベンゼンに溶かして加え, 初めベンゼン・石油エーテル (1:2) 300 cc 次にベンゼン・石油エーテル (1:1) 600 cc, 最後にベンゼン 1.5 L を用いて展開. 第1フラクション, ベンゼン・石油エーテル (1:2) の部分から得られる物質を KOH で鹼化し EtOH から再結晶, mp $272 \sim 274^\circ$ の無色柱状品を得. しかし他のフラクションからは KOH で鹼化するも mp $317 \sim 318^\circ$ の allojapoaescigenol が得られるのみである. $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_5 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 計算値 C 72.10, H 10.27, 実験値 C 71.81, H 10.11.

Japoaescigenol に $\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{ZnCl}_2$ の作用 acetyljapoaescigenol 3 g を 50 cc の CCl_4 に溶かしアセ AcCl 100 cc, ZnCl_2 1 g を加え水浴上で 25 時間加熱. のち ZnCl_2 を除き Et_2O を加え更に注意して H_2O を加えて AcCl を分解, Et_2O 層を分離し, 希アルカリ液で洗い, 充分水洗して乾燥. これを濃縮し石油エーテル・ベンゼン (1:1) にとかし Al_2O_3 60 g を用いて分離精製を行う.

Fraction	Solvents (cc.)	Eluate m.p. ($^\circ\text{C}$)
1	petr. ether-benzene (2:1) 1200	308~309
2	petr. ether-benzene (1:1) 300	286~288
3	petr. ether-benzene (1:1) 900	313
4	benzene 300	276~277
5	benzene 900	317~318
6	EtOH 300	308~310
7	EtOH 600	—

(eluate の融点は KOH で鹼化後のものである)