難溶。水に不溶。

I Oxime (III) I 100 mg. に 10 mg. の KOH を含む水を加え, さらに MeOH を加えて加温, 溶解。これに $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 50 mg. を少量の水に溶かして加え 15 min. 加温後放置, 固化。析出物を含水 MeOH より再結晶。無色針状晶。m.p. 63~67°. $\text{C}_{30}\text{H}_{59}\text{O}_3\text{N}$ Anal. Calcd.: N, 2.91. Found: N, 2.74.

Methyl 11-oxotriacontanate (II) I 200 mg. を CHCl_3 に溶かし, CH_2N_2 の Et_2O 溶液を加え室温に一夜放置。溶媒を留去し, MeOH より再結晶。無色微細集晶。m.p. 69~71°. $\text{C}_{31}\text{H}_{60}\text{O}_3$ Anal. Calcd.: C, 77.44; H, 12.58; mol. wt., 480.79. Found: C, 77.70; H, 12.63; mol. wt., 480 (mass spectrum). 本品は CHCl_3 に可溶, MeOH に熱時可溶, 冷時難溶。

Methyl 11-hydroxytriacontanate (IV) II 100 mg. を MeOH に少し温めて溶かし, NaBH_4 100 mg. を少量ずつ加え攪拌放置。AcOH で過剰の NaBH_4 を分解, 中和後 MeOH を留去。水を加えて CHCl_3 抽出。 CHCl_3 層を Na_2CO_3 乾燥後, CHCl_3 を留去して結晶化。MeOH より再結晶。収量 85 mg. 無色微細針状晶。m.p. 68~69°. $\text{C}_{31}\text{H}_{62}\text{O}_3$ Anal. Calcd.: C, 77.10; H, 12.93. Found: C, 76.79; H, 12.85.

I の Huang-Minlon 還元, melissic acid (V) の生成 I 100 mg., KOH 150 mg., 80% hydrazine hydrate 0.15 ml. を 3 ml. の diethylene glycol 中で 1 hr. 還流。さらに冷却器を去り 200° に 2~3 hr. 加熱。水 10 ml. を加え Et_2O で洗った後, 10% HCl で酸性となし CHCl_3 抽出。 CHCl_3 を留去し脱色炭処理後, 初め MeOH より, ついで Me_2CO から再結晶。無色微細針状晶。m.p. 84°. $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$ Anal. Calcd.: C, 79.57; H, 13.36. Found: C, 79.50; H, 13.25. 本品は melissic acid の標品 (m.p. 84°)*3 と混融して融点降下を示さず, また IR (KBr) も一致。

IR, NMR および mass spectra の測定 IR はすべて日立製 EPI-S2 型赤外分光光度計を使用し, KBr 中で測定を行ない, 水蒸気, NH_3 ガスおよびポリスチレンの各吸収を用いて補正を行なった。NMR は Varian V-4300 型 NMR Spectrometer (40 mc.) を用い, 濃度は 1 mole CHCl_3 溶液で行なった。τ 値の読みは標準チャート法によった。またマススペクトルは日立製 RMU-5 型 Mass Spectrometer を使用した。

終わりに臨み NMR を測定していただいた本学非水溶液化学研究所の池上恒男助教授, IR を測定して下さった同研究所の池上雄作博士, マススペクトルを測定された日立製作所那珂工場の佐藤 弘氏ならびに元素分析を担当された本学薬学科元素分析室の方々に深謝致します。

東北大学医学部薬学科

〔薬 学 雑 誌〕
YAKUGAKU ZASSHI
84 (5) 477 ~ 479

UDC 547.918.02 : 582.734

和田 博,*1 中田尚男, 平田義正*2: ワレモコウのトリテルペン
Sanguisorbigenin の構造

Hiroshi Wada, Hisao Nakata, and Yoshimasa Hirata: Structure of
Sanguisorbigenin, A Triterpene obtained from
Sanguisorba officinalis L.

(Tokyo Research Laboratory, Tanabe Seiyaku Co., Ltd.,*1 and Chemical Institute,
Faculty of Science, Nagoya University*2)

Sanguisorbigenin (I), a triterpene obtained from the roots of *Sanguisorba officinalis* L., was found to have the same structure as that of tomentosolic acid (19-dehydrousolic acid) from their physical and chemical properties.

(Received January 6, 1964)

藤井, 島田,¹⁾ 阿部, 小竹,²⁾ 松川³⁾ 等はワレモコウ *Sanguisorba officinalis* L. の根 (地榆) からサポニンを単離し, その加水分解によってトリテルペンオキシカルボン酸を得, Sanguisorbigenin (I) と名付けた。今回,

*1 Toda-machi, Kitaadachi-gun, Saitama-ken.

*2 Chikusaku, Nagoya.

1) 藤井, 島田: 本誌, 53, 634 (1933); 54, 735 (1934).

2) 阿部, 小竹: 理研報, 12, 694 (1933).

3) 松川: 本誌, 54, 965 (1934).

われわれはこの Sanguisorbigenin の構造について検討を加え、このものが最近 Barton 等⁴⁾ によって報告された Tomentosolic acid と同一構造を持つことを確認したのでここに報告する。

ワレモコウの根より抽出されたサポニンの加水分解で直接得られる粗製の Sanguisorbigenin は再結晶を繰り返すのみでは精製困難であったので、カルボキシル基をジアゾメタンでメチル化し、水酸基をアセチル化した *o*-acetyl methyl ester についてアルミナクロマトグラフィーによる精製を行なった。その結果、m.p. 243~245° の針状晶で組成 $C_{33}H_{50}O_4$ を持つ *o*-acetyl sanguisorbigenin methyl ester (II) を得た。この *o*-acetyl sanguisorbigenin methyl ester (II) は UV スペクトルにおいて単に末端吸収を示すのみであり、また IR スペクトルでもアセチル基およびカルボメトキシル基 (1725 cm^{-1}) の吸収以外には特筆すべき吸収帯をもたない。NMR スペクトルは Fig. 1 にみられるようにアセチル基 (2.04 p.p.m., CDCl_3 溶液)、カルボメトキシル基 (3.62 p.p.m.) のほかに 4~5 コの三級メチル基 (0.82, 0.85, 0.93, 0.95 p.p.m.) の存在を示している。また低フィールド領域ではビニルプロトンがトリプレット (5.48 p.p.m., $J=3\text{ c.p.s.}$) として現われている。このほか 4.52 p.p.m. にははっきり分かれたトリプレット ($J=7\text{ c.p.s.}$) があり、また 3.19 p.p.m. にも幅広い吸収がある。

われわれはこの化合物の構造を明らかにするために、さらに種々の反応を行なっていたが、最近 Barton 等⁴⁾ によって報告された Tomentosolic acid がこの Sanguisorbigenin ときわめてよく似た性質を持つことを見出した。そこで先の *o*-acetyl sanguisorbigenin methyl ester (II) と *o*-acetyl tomentosolic acid methyl ester の標品 (m.p. 238~240°) とを比較検討した結果、この両者は IR スペクトル、NMR スペクトルがまったく一致し、混融の結果も融点の降下を示さず、また UV スペクトルもよく一致することを知った。したがってこの両者は同一物質であるものと考えられる。

この *o*-acetyl methyl ester (II) を加水分解して得られる sanguisorbigenin (I) は m.p. 273~275° で結晶溶媒の関係で文献記載の tomentosolic acid の融点 (m.p. 285°) とは異なるがさらにこの (I) をジアゾメタンでメチル化して得た sanguisorbigenin methyl ester (III) は m.p. 205° で methyl tomentosolate (m.p. 206°) と融点、IR スペクトルともよく一致する。

以上の結果から、ワレモコウの根より抽出された sanguisorbigenin (I) は tomentosolic acid と同一物質であり、したがって I で表わされるものと考えられる。

Fig. 1. Nuclear Magnetic Resonance Spectra of *o*-Acetyl-sanguisorbigenin Methyl Ester (in CDCl_3)

実 験 の 部^{*3}

Sanguisorbigenin (I) の単離

ワレモコウの根を粉碎し MeOH に浸漬、抽出液は濃縮してエキスとし、多量の水中に攪拌注入すると赤黒色沈殿を生ずる。この風乾沈殿 250 g. を EtOH 3750 ml. に溶解し HCl 500 ml. を加えて 10 hr. 還流し冷後多量の水中に攪拌注入し Et_2O 抽出。 Et_2O 層は 10% KOH 水溶液と振盪後その水層は HCl 酸性にして再び Et_2O 抽出。 Et_2O 溶液乾燥後濃縮して粗結晶 15 g. を得た。 MeOH より再結晶を繰り返したが m.p. は 256~260° であった。

*3 融点は未補正。

4) D. H. R. Barton, H. T. Cheung, P. T. L. Daniels, K. G. Lewis, J. F. McGhie: J. Chem. Soc., 1962. 5163.

***o*-Acetyl sanguisorbigenin methyl ester (II)** 粗 sanguisorbigenin を $\text{CH}_2\text{N}_2\text{-Et}_2\text{O}$ 溶液で methyl ester とし, Et_2O 留去後 pyridine- Ac_2O でアセチル化, Al_2O_3 クロマトグラフィー後 $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ にて再結. m.p. $243\sim 245^\circ$ の無色針状晶. $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_4$ Anal. Calcd.: C, 77.60; H, 9.87. Found: C, 77.78; H, 9.88. UV $\lambda_{\text{end}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ (ϵ): 215 (8400). IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1725 cm^{-1} ($\text{CH}_3\text{COO-}$), ($-\text{COOCH}_3$). NMR (CDCl_3 p.p.m.): 0.82, 0.85, 0.93, 0.95 (C-CH_3); 1.55, 1.63 (C=C-CH_3); 2.04 ($\text{CH}_3\text{COO-}$), 3.19; 3.62 ($-\text{COOCH}_3$), 4.52 (triplet, $J=7$ c.p.s., $>\text{CHO}$), 5.48 (triplet, $J=3$ c.p.s., C=CH). 本品を methyl *o*-acetyltomentosolate の標品と混融して融点降下を示さず, IR (KBr), NMR も一致.

Sanguisorbigenin (I) *o*-acetyl sanguisorbigenin methyl ester 202 mg. を KOH 6 g. を含む diethyleneglycol 24 ml. に溶解し, 20 hr. 還流. MeOH より再結 m.p. $273\sim 275^\circ$. $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3\cdot\frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ Anal. Calcd.: C, 77.80; H, 10.28. Found: C, 77.62; H, 10.09. IR cm^{-1} (KBr): 3440 (OH), 1700 (COOH).

Sanguisorbigenin methyl ester (III) I 500 mg. を 5 ml. Et_2O に溶解, $\text{CH}_2\text{N}_2\text{-Et}_2\text{O}$ 溶液を脱色しなくなるまで加えて一夜放置, MeOH より再結 m.p. $204\sim 205^\circ$. $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_3$ Anal. Calcd.: C, 79.45; H, 10.3. Found: C, 79.30; H, 10.26. IR cm^{-1} (KBr): 3480, 1715.

終わりに貴重な methyl *o*-acetyltomentosolate およびその異性体の標品をくださった英国 Imperial College の D.H.R. Barton 教授, またこの研究の遂行の機会を与えて下さった田辺製薬東京研究所長 阿部久二博士, 岡孝二博士, および元素分析担当の方々に厚く感謝します.

田辺製薬東京研究所, 名古屋大学理学部

薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
84 (3) 479 ~ 481

UDC 581.19 : 582.972

栗原藤三郎, 飯野なほ子: ヘクソカズラの成分について*1

Tozaburo Kurihara and Naoko Iino: Studies on the
Constituents of *Paederia chinensis* HANCE.

(Tohoku College of Pharmacy*2)

From the ether extract of the fruits of *Paederia chinensis* HANCE, 1.5% oleanolic acid, triacontane, and hydroquinone were separated. Acetic acid, propionic acid, unsaturated fatty acid, phenol, butyraldehyde, and terpenaldehyde were isolated from the distillate of steam distillation of the plant. Arbutine was found from the hot-water extract of the plant. The amount of arbutine in the fruits is proved to be 0.69, and 0.86% in the dried leaves. Neutral oil has a unique odor of this plant and the odor disappears when the oil is treated with potassium hydroxide solution.

(Received January 20, 1964)

ヘクソカズラ *Paederia chinensis* HANCE は晩秋美麗な赤黄色の果実をつけ, その搾汁はかなりの悪臭を有するが山間部では皮膚病, 凍傷の治療¹⁾ に使用していることもあるのでその有効成分を検索するため本研究を行った. まず実の細末のエーテル抽出を行ない抽出液から m.p. 312° の白色結晶を得た. リーベルマン反応陽性でモノアセテートは m.p. 268° で標品との混融などからオレアノール酸であることを認めた. 含量は 1.5% を示す. エーテル抽出物をアルミナクロマトグラフィーに付するとオレアノール酸は吸着され黄褐色のカロチノイド色素と m.p. 65.5° の白色結晶を得る. 後者はトリアコンタンである. エーテル抽出物を水蒸気蒸留し果実の水蒸気蒸留液と合し, エーテルで抽出し Chart 1 のように処理すると有機酸として酢酸, プロピオン酸および末梢の刺激臭の強い不飽和酸を得る. フェノールとしては石炭酸, ハイドロキノンが証明されたが後者はアルブチンの分解によって生じたと考えられる. なおメチルハイドロキロンは検出されなかった. 酸性亜硫酸ソーダに移行

*1 日本薬学会第 83 年年会において発表 (1963).

*2 Nankozawa, Odawara, Sendai, Miyagi-ken.

1) 高瀬: “植物成分の研究,” (29, 1938) カニヤ書店.