trimethyl chlorosilane 0.01 ml を加え室温にて 30 分放置したのち分析する。

Gas-Liquid Chromatography 用いた装置は島津製作所 GC-1C 型 (水素炎イオン化検出器, ならびに質量流量調節弁付) である。カラムはガラス製 U 型で, 長さ 1.2 ないし 1.5 m, 内径 3 mm のものを用い, Gas Chrom-P (60—80 mesh) を dimethyl dichlorosilane, ついで methanol で処理乾燥したものに, SE-30, OV-17, XE-60 はそれぞれ 3%, OV-1 は 5% の割合で coating したものを充填した。カラム温度は表に示すように最初の 10 min 間は 4°/min の割合で昇温し, その後は一定温度に保って行なった。

謝辞 本研究にあたり sample を分与下さいました東大, 岡本敏彦教授に謹謝いたします。

薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
88 (9) 1244—1245 (1968)

UDC 581.19 : 582.632.2 : 615.254.7

ウラジロガシ (*Quercus stenophylla* MAKINO) の成分研究¹⁾ (第 1 報)

ウラジロガシ葉より Friedelin の分離

大西善明,^{2a)} 花岡美代次^{2b)}

徳島通信病院,^{2a)} 大阪大学薬学部^{2b)}

Studies on the Chemical Components of *Quercus stenophylla* MAKINO.¹⁾ I. Isolation of Friedelin from the Leaves of *Quercus stenophylla* MAKINO

YOSHIAKI OHNISHI^{2a)} and MIYOJI HANAOKA^{2b)}

Tokushima Communications Hospital^{2a)} and Faculty of
Pharmaceutical Sciences, Osaka University^{2b)}

(Received March 26, 1968)

Friedelin was isolated from the ethyl acetate extract of the leaves of *Quercus stenophylla* MAKINO by the purification through alumina column chromatography.

ウラジロガシ (*Quercus stenophylla* MAKINO) は, 本州中南部, 四国九州に分布し, ブナ科に属する常緑喬木であって, 主として材を建築, 器具, 船舶, 車輛用に使用されている植物である。徳島県下においては, 本植物の葉および小枝などの煎剤が, 古くより, 結石溶解作用ありと伝えられ, 胆石や腎石様症状に民間薬として広く用いられている。

すでに, 臨床効果については, 近藤等^{3,4)} や橋本⁵⁾ および稲田等⁶⁾ が, また基礎薬理学的検討を, 小国,⁷⁾ 幸田⁸⁾ が報告している。しかるに, 成分に関しては, 古く, 辻⁹⁾ が材に関し, 重松等¹⁰⁾ が樹皮について, リグニン, タンニンなど一般成分的な報告をなし, 近藤, 大恵¹¹⁾ は水煎エキスについて, 無機元素の検索ならびに, タンニンの存在を肯定し, アルカロイドとサポニンの存在を否定するなどの簡単な化学的検討を加えた報告があるのみで, 見るべきものがない現状である。

- 1) きたる日本薬学会第 88 年会において, 釜野徳明, 館安英, 大竹盾夫, 小松曼著は, 同一植物の成分について報告の予定である。(ファルマシア, 4, 14 (1968); 日本薬学会第 88 年会, 東京, 1968 年 4 月, 講演要旨集 p. 223 参照)。
- 2) Location: a) Iga-cho, Tokushima; b) Toneyama, Toyonaka, Osaka.
- 3) 近藤平一郎, 徳島県衛生研究所年報, 4, 70 (1963).
- 4) 近藤平一郎, 尾上久吾, 徳島県衛生研究所年報, 6, 165 (1967).
- 5) 橋本郁夫, 徳島県衛生研究所年報, 4, 82 (1963).
- 6) 稲田務, 蛭多量令, 北山太一, 小松洋輔, 泌尿器科紀要, 12, 1313 (1966).
- 7) 小国正夫, 四国医誌, 14, 90 (1959).
- 8) 幸田嘉文, 四国医誌, 16, 補冊, 287 (1960).
- 9) 辻行雄, 林学, 9, No.6 (1927), 林学, 10, 424 (1928).
- 10) 重松義則, 佐々木寿, 林学, 20, 440 (1938).
- 11) 近藤平一郎, 大恵正博, 徳島県衛生研究所年報, 4, 67 (1963).

ここにおいて、著者は、本植物の成分を精査し、薬理活性物質の検索と確認をあわせて行ない、本植物の薬効のうらづけをする目的で本研究に着手した。

刈米等¹²⁾は同氏等の考案した微量化学的検出法を用いて、植物界におけるトリテルペノイドの分布を調査し、ブナ科植物などにとくに顕著であったことを報告している。

著者は、刈米等¹³⁾のトリテルペノイド毛細管反応による微量検出法により、ウラジロガン葉中に、トリテルペノイドの存在を確認したのでこれの単離を試みた。

すなわち、徳島市周辺山地において採集せるウラジロガン葉（少量の小枝を含む）の風乾粗切品を室温にて醋酸エチル抽出を繰返し、全溶媒を合わせて留去すると、黒緑色粘稠エキスをを得る。このエキスをベンゼンに溶解し、アルミナのカラムクロマトグラフィーにより分割すると、最初に少量の mp 100° 以下の類白色ろう状物質が流出してくるが、ついで得られる各分画は、醋酸エチルより再結晶するとすべて、mp 250—254° $[\alpha]_D^{20} -20^\circ$ ($c=0.1$, CHCl_3) の無色針状晶となり、Liebermann-Burchard 反応強陽性で、刈米等¹⁴⁾の方法にしたがい Tschugaev 反応の結果、本結晶はトリテルペン体と見て、薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィーにより単一物質なることを確認、さらに、IR 吸収は 1708 cm^{-1} (in CHCl_3), 1714 cm^{-1} (in Nujol) にケトンの吸収を持ち、元素分析値は $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ に一致する。これらの結果から、本結晶は、friedelin とよく一致しているので、大阪大学吉岡一郎教授より分与を受けた標品との混融および IR 吸収の比較をした。その結果は、friedelin とまったく同一物であるとみとめた。

以上のように、ウラジロガン葉より、friedelin が単離されたことは、過去に報告を見ないので報告する。

実 験 の 部

ウラジロガン葉の抽出 徳島市周辺山地自生より採集したウラジロガン葉（少量の小枝を含む）の風乾粗切品 200 g を醋酸エチル 800 ml にて室温放置浸出を 4 回繰返し、全抽出液を合わせて留去し、黒緑色粘稠エキス 12 g を得。

Friedelin の分離 上記エキス 4 g をベンゼン 20 ml と少時加温後濾過（微量の不溶物を残す）し、濾液をアルミナ層（内径 1.5 cm, 層高 50 cm, 和光純薬製クロマトグラフ吸着用活性アルミナをさらに 50 mesh より小さい微粒を除いて活性化したものを使用）を通じ、ベンゼンにて展開、溶出のクロマトグラフィーを行なう。溶出するベンゼンを 50 ml あて分画分取したが、当初に溶出する 150 ml は、mp 100° 以下の類白色ろう状物質を含み、以降各分画は精査の結果すべて同一物質（friedelin）を含み、溶出液量 800 ml 以下は溶出残渣を認めない。当初に溶出する 150 ml を除き、全溶出液を合わせてベンゼンを留去し、類白色粉末 220 mg を得。これを醋酸エチルより再結晶を繰返し、mp 250—254° の無色針状晶を得。Liebermann-Burchard 反応：紫赤色、Tschugaev 反応：100° 以下で不変、140° より褐変しはじめる、 $[\alpha]_D^{20} -20^\circ$ ($c=0.1$, CHCl_3), IR cm^{-1} : 1708 (in CHCl_3), 1714 (in Nujol) (ともに C=O), Anal. Calcd. $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$: C, 84.44; H, 11.81. Found: C, 84.45; H, 11.75. Friedelin の標品 (mp 251—254°) と混融して融点降下せず、また、IR, 薄層, ガスクロマトグラフィーでも一致した。

Friedelin の薄層クロマトグラフィー シリカゲル層にて、 CHCl_3 ならびにベンゼン展開、硫酸セシウム発色により単一スポット確認、 R_f 0.67 (CHCl_3), 0.35 (ベンゼン)。

Friedelin のガスクロマトグラフィー Perkin-Elmer Model 800 型を使用、カラムはステンレス製、 $\frac{1}{8}$ in. $\times$ 6 ft. のものを用い、充填剤は、1.5% SE-30 を ChromosorbW にコーティングしたもの、カラム温度 240°, carrier gas は窒素（流速 40 ml/min）のとき、 t_R 15 分 12 秒に単一对称型ピークを示して溶出する。

謝辞 本研究にあたり御懇篤な御指導御鞭撻を賜わった、大阪大学薬学部 堀井善一教授、ならびに、標品の分与を頂いた、大阪大学薬学部 吉岡一郎教授に深謝致します。

12) 刈米達夫, 橋本庸平, 薬誌, 69, 313 (1949).

13) 刈米達夫, 橋本庸平, 薬誌, 70, 716 (1950).

14) 刈米達夫, 橋本庸平, 薬誌, 70, 724 (1950).