

嶋野 武, 滝 和子, 山本達郎: トリテルペノイドの研究 (第8報)\*  
 ペーパークロマトグラフィーによるトリテルペノイド配糖体の検出について (その2)\*\*  
 Ericaceae 植物中のトリテルペノイド配糖体の分布

**Takeshi Shimano, (Miss) Kazuko Taki and Tatsurō Yamamoto: Studies on Triterpenoids. VIII. Detection of Triterpenoid Glycosides by Paper Chromatography. 2. Distribution of Triterpenoid Glycosides in the Ericaceae.**

Triterpenoid glycosides in Ericaceae were detected by paper chromatography, and 17 positive results were obtained in 43 samples (Fig. 1).

As aglycons separated were Oleanolic acid and Hederagenin. Obscure triterpenoids in the glycosides were hydrolyzed by 5% sulfuric acid (Fig. 11).

著者らは第3報\*\*でトリテルペノイド配糖体のペーパークロマトグラフィー (以下PPCと略す) について報告したが, その後の研究により展開溶媒に EtOAc: n-BuOH: エチレングリコールを用いても spot の分離

Fig I Paper Chromatograms of Triterpenoid Glycosides of the Ericaceae

| 27~30cm |       |   |
|---------|-------|---|
| •       | ○ ⊖   | Vaccinium oxillare                      |
| •       | ○ ⊖   | Rhododendron aureum                     |
| •       | ○ ⊖   | Rhododendron Fauriae                    |
| •       | ○ ⊖   | Vaccinium Oldhami                       |
| •       | ○* ⊖* | Loiseleuria procumbens form Watanabeana |
| •       | ⊖     | Gaultheria adenothrix                   |
| •       | ○     | Leucothae Grayana var oblongifolia      |
| •       | ⊖     | Vaccinium uliginosum                    |
| •       | ○     | Harrimanella Stelleriana                |
| •       | ⊖*    | Oxycoccus quadripetalus                 |
| •       | ○     | Phyllodoce nipponica                    |
| •       | ⊖     | Epigaea asiatica                        |
| •       | ○     | Gaultheria Miqueliana                   |
| •       | ⊖     | Hugeria japonica                        |
| •       | ⊖     | Lyonia ovalifolia var elliptica         |
| •       | ○ ⊖*  | Loiseleuria procumbens                  |
| •       | ○     | Vaccinium Vitis-Idaea                   |

Solvent ; EtOAc : nBuOH : Ethyleneglycol = 8 : 5 : 3  
 Temp. ; 10-15° C Time ; 7 hrs. Reag. ; Benzoylchloride: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: CHCl<sub>3</sub> = 3:1:1  
 Toyo filter paper No 50, 1×40cm ⊖ red-violetred ○ yellow \* great deal

\*日本薬学会東海支部例会で発表 (1956年2月) 第7報: 本誌 30

\*\*その1 (第3報): 本誌 27

も良好でかつ展開時間も短かくすむことが判明したので、これによつて前報\*で遊離トリテルペノイドを検出した Ericaceae の 43 種について PPC を行つた。その結果は Fig I に示す如くトリテルペノイド配糖体の spot を検出したものは 17 種である。外に微量と思われるもの 2 種である。呈色の強陽性を示すものは ツルコケモモ *Oxycoccus quadripetalus* Gilibert, ミネズオウ *Loiseleuria procumbens* Desvoux, ツマキミネズオウ *L. procumbens* Des. form *Watanabeana* Yanagita である。試薬による spot の色調は多くは紅色～紫紅色であるがその他甘草の呈色とよく似た黄色を呈するものがある。

Fig II Paper Chromatograms of Aglycons

| 27~30.2cm   |   |  |
|---|---|--|
| •   | ○ | Rhododendron aureum  |
| •   | ○ | Rhododendron Fauriae   |
| •   | ○ | Loiseleuria procumbens   |
| •   | ○ | Loiseleuria procumbens form Watanabeana  |
| •   | ○ | Vaccinium axillare   |
| •   | ⊗ | Harrimanella Stelleriana   |
| •   | ○ | Oxycoccus quadripetalus  |
| •   | ⊗ | Gaultheria Miqueliana  |
| •   | ○ | Hugeria japonica   |
| •   | ○ | Lyonia ovalifolia var elliptica  |
| Solvent; nBuOH: EtOH: H <sub>2</sub> O=1:1:4<br>Temp.; 7-12° C Time; 24hrs.<br>Reag; Benzoylchloride: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : CHCl <sub>3</sub> =3:1:1 |   | Ascending methode<br>⊗ rose pink-gray violet: Hederagenin<br>○ rose pink-lighte blue: Oleanolic Acid<br>⊙ yellow |

配糖体を検出した試料については更に加水分解してアグリコンの検出を試みた。その結果は Fig II で示すようにオレアノール酸と思われるもの 7 種, Hederagenin とと思われるもの 3 種である。ミネズハウ, ツマキミネズハウは 2 個の spot の中, 下の spot は黄色を呈する。このものは目下検討中である。Fig II 以外のものは試料少なくアグリコンを検出することができなかつた。また試料よりは期待したウルソール酸の配糖体を検出することができなかつた。

第 7 報において遊離トリテルペノイドを検出できなかったクロウスゴ *Vaccinium axillare* Nakai, アカモノ *Gaultheria adenothrix* Maxim, シラタマノキ *G. Miqueliana* Takeda, ネヂキ *Lyonia ovalifolia* var. *elliptica* Hand-Mazz にも配糖体として少量ではあるが分布している。しかしスノキ *Vaccinium Smalli* A. Gray var. *minus* Nakai, シヤシャンボ *V. bracteatum* Thumb, ホツツジ *Tripetaleia paniculata* Sieb. et Zucc. var. *latifolia* 中には配糖体は存在しない。

第 7 報及び本報により, Ericaceae 植物中にはトリテルペノイドおよびその配糖体の分布は広く, その多くは遊離の状態で存在するものと思われる。

終りに種々御便宜を賜つた学長宮道悦男博士に謹んで深謝する。

#### 実験の部

試料: 第 7 報に用いた試料を更にベンゼンで Liebermann 反応を呈しなくなるまで再覆抽出した後乾燥し, 試料に対し 10 倍量のメタノールを加えて 30 分間加熱抽出する。浸液はそのまま毛细管で濾紙に添付する。

展開溶媒: EtOAc: *n*-BuOH: Ethyleneglycol=8: 5: 3

展開時間: 6~7時間. その他は前報と同じ.

配糖体の加水分解生成物 (アグリコン) のPPC

Fig I により spot を検出した試料は更にメタノールで抽出して浸液を合併し, メタノールを溜去し, エキスに10倍量の5%硫酸を加えて15時間煮沸, 加水分解し, 冷後析出物を水洗後ベンゼンに溶解する. 着色の著しいものは活性炭を用いて脱色する. 得られたベンゼン溶液について遊離トリテルペノイドをPPCにより検出する. 操作法は第2報と同じ, Fig II に示すように○ (Rf 0.72) の spot はオレアノール酸● (Rf 0.82) は Hederagenin である. ○ (Rf 0.32) の spot は黄色でアグリコンの構造は不明である.

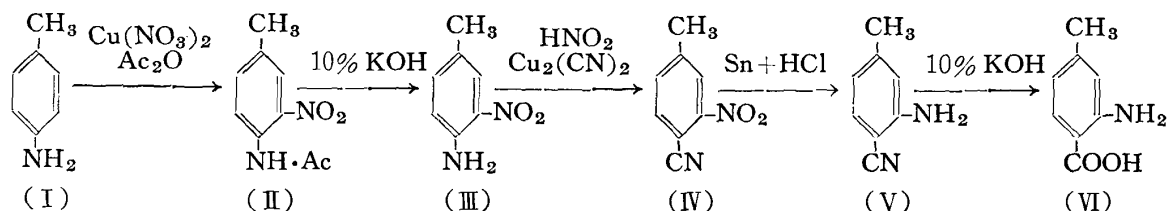
高取吉太郎, 浅野進吾, 白井文夫: 4-メチルアントラニル酸の合成

### Kichitarō Takatori, Shingo Asano and Fumio Usui: Synthesis of 4-Methylantranilic Acid for Oncostatica.

Improved method for the synthesis of 4-methylantranilic acid is reported. To test the effect of oncostatica, we preexamined the lifeprolonged effect to Yoshida-Sarcoma of this compound, and gained some promisable results.

著者の一人高取は先に本誌上「癌化学療法の展望」なる綜説<sup>1)</sup>において, Sanamycin “Bayer” すなわち Actinomycin c の構造に関連して, Brockmann<sup>2)</sup>の明らかにしたこの Actinomycin 類の母核 Phenoxazone 部が3-オキシ-4-メチル-アントラニル酸誘導体の酸化的縮合により *in vitro*, *in vivo* ともに生成し得る可能性に注意すべきこと, DAB 肝癌抑制物質として政山<sup>3)</sup>がアントラニル酸を, 橋田<sup>4)</sup>が Phenoxazone 核を有する色素 Nilblau をそれぞれ発見していることにも注意すべきことを指摘した. これらの思考から著者等は悪性腫瘍に対する効果を検討するために4-メチルアントラニル酸を合成し, 予試験的に吉田肉腫に対する効果を検討して若干の知見を得たのでここに報告する.

4-メチルアントラニル酸は既知の化合物であるが, 著者等は次の径路により市販パラトルイジンから収量よく本物質を得ることができた.



1) 本誌 6, 1 (1956).

2) *Angew. Chem.* 68, 70 (1956).

3) 癌 34, 187-188 (1940); 35, 300-301 (1941).

4) 癌 35, 152-156, 296-299 (1941); 36, 257-259 (1942).

5) *Beilstein* 14, 485.