

嶋野 武, 滝 和子, 東 光男: トリテルペノイドの研究 (第1報)

トリテルペンの呈色反応について.

Takeshi Shimano, Kazuko Taki and Mituo Azuma. : Studies on Triterpenoides. 1
Color Reaction of Triterpens.

トリテルペンに対する呈色反応は種々行なわれているが Liebermann-Burchard 反応の無水醋酸の代りに Benzoylchloride を用いる時は Liebermann-Burchard 反応より鋭敏にして且つ検体により特異の呈色を示す事が判明したので数種の構造式の判明せるトリテルペン及びステリンにつき比較検討を試みた処割合良好な結果を得ることが出来た. 同時に Liebermann 反応, Liebermann-Burchard 反応, Salkowsky 反応, Tschugaev 反応 (刈米—橋本反応)* を行ない各検体の呈色反応を比較した. これにより刈米—橋本反応を除いた Liebermann 反応, Liebermann-Burchard 反応, Salkowsky 反応及び Benzoylchloride 反応により核内に二重結合を有し且つ -COOH 基を有するものは顕著な呈色をし時間の経過により特異な呈色を示し, 核外に二重結合を有する Betulin 群においては呈色は弱く Amyrin 群とは色調も異なる. 更に -COOH 基を有するものは変色が著しいようである.

検体としては α -Amyrin 群として α -アミリン, ウルソール酸, β -Amyrin 群として β -アミリン, オレアノール酸, ヘデラゲニン, Betulin 群としてベツリン, ルペオール, その外構造式不明の -COOH 基を有するザンギソルピゲニン及び未知検体としてヤブコウジ, イブキジャコウソウより得られたトリテルペン様結晶を用いた.

Benzoylchloride による反応を実施するには Liebermann-Burchard 反応と全く同様に行う. 各反応の呈色は表に示す如く各種特異の色調を示す.

実験数は少ないが, 以上により呈色反応は各トリテルペンの構造により多少異なっている. 各種呈色反応を組合せて行なうときは母核の推定に役立つと共に核内の原子団も予測することが出来ると思われる. 又 Benzoylchloride による方法は濾紙の点滴反応においても同じ色調を示すので用いることが出来る.

終りに臨み種々御便宜を賜わつた宮道学長に深謝する. 本研究に使用したイブキジャコウソウの結晶を御恵与下さつた野村新太郎君に感謝の意を表する.

実 験 の 部

検 体 の 製 法

α -Amyrin, β -Amyrin: マニラエレミを 95% アルコールで抽出しアルコールを溜去する. このエキスは α -, β -Amyrin を含有する.

α -Amyrin の分離: エキスをエーテルで再結晶, 続いて熱アルコールより再結晶すると mp 183° の絹糸状光沢を有する長針状結晶をうる.

β -Amyrin の分離: α -Amyrin を除去した エキスをベンゾールで再結晶し続いて熱アルコールより再結晶すると mp 197° の絹糸状光沢の長針状結晶をうる.

* 刈米, 橋本: 薬誌, 70, 724 (1950)

Substance	Reaction	C ₆ H ₅ CO Cl H ₂ SO ₄ ·CHCl ₃	L.	L. B	Salkowsky		Tschugaev				
					H ₂ SO ₄ layer	CHCl ₃ layer	60°	78°	100°	110°	130°
α - Amyrin		1·Ro-1·V-Gy·V	b·C·R-R·Br	b·R·V-R·V	Y (G)	—	R	C·R	R·V	1·R·Br	R·Br
Ursolic acid		Ro·P-1·B·p·B	b·C·R-G·B	b·R·V-dp·G·B	1·R·O (G)	—	R·V	R·V	R·V	1·R·V	R·V
β - Amyrin		1·Ro-1·V-Gy·V	1·M-R·Br	1·M-R·V	O·Y (G)	—	R	d·R	R·Br	1·R·Br	R·Br
Hederagenin		Ro·P-1·V-Gy·V	M-1·R·Br	b·M-1·O	Ve (G·Y)	—	p·R·V	dp·R·V	1·Gy·Br	1·R·V	V
Oleanolic acid		Ro·P-1·B·V -1·B·V	M-1·R·Br	b·M-1·O	Ve (G·Y)	1·Ve	1·M	1·M	R·Br	1·R·V	B
Betulin		1·V-1·B·V	R-Ch	V-Y·O	Y (G)	—	P	P	1·Br·O	1·A·P	Y·O
Sanguisorbigenin		P·Ro-1·Ro-1·Ro	V-d·V	b·V-dk·V	O·Y (G)	—	1·Pu	R·V	O·Br	B·V	B
<i>Bladhia japonica</i>		Ro·P-1·V-Gy·V	1·M-C·R	1·M-M·C	O·Y (G)	—	d·R	d·R	R·V	1·R·B	R·B
<i>Thymus Serpyllum</i>		Ro·P-1·B-P·B	d·R·V-Gy	d·R·V-dp·G	Y (G)	1·O	1·C·R	1·R·V	R·V		
Cholesterol		bp·Ro-d·B·Gy -d·B·Gy	1·C·R-G·B	C·R-G·B	1·Y (G)	dp·R	40° 1·M	50° M	55° R·V		
Sitosterol		dp·Ro-d·B·Gy -d·B·Gy	V-G	V-G	1·Y (G)	O	1·M	C·Ro	R·V		

A: alizarin, B: blue, Br: brown, b: bright, C: carmine, C: carmine, dp: deep, d: dull, dk: dark,
 Gy: gray, G: green, l: light, M: magenta, O: orange, O: orange, P: pink, p: pale, Pu: purple,
 R: red, Ro: rose, V: violet, Ve: vermilion, Y: yellow, Ch: cherry, (): fluorescence,

Hederagenin: ムクロジのメタノールエキスを水少量にとかしてその溶液に3%に相当する硫酸を加え水浴上で6時間加水分解する。析出せる黄色沈澱を濾集し水洗後乾燥しアルコール, 次ぎにクロロホルム, メタノール混液より再結晶する。無色柱状結晶, mp 331°

Ursolic acid: ウワウルシ葉より得た粗ウルソール酸をエーテルに溶解して10% KOH 溶液で振盪したる後エーテル液は更に KOH 溶液で充分洗滌後乾燥しエーテルを溜去する。蒸発残渣はメタノール, 無水アルコールで数回再結晶すれば mp 292° の無色針状結晶を析出する。

Oleanolic acid: 風乾した ヤツデの葉及び葉柄をアルコールで抽出し抽出液を濃縮し得られたエキスを少量の水に溶解した後7%に相当する硫酸を加えて水浴上で4時間加熱する。析出せる物質は Prosapogenin と Sapogenin の混合物であるので濾集し50%アルコールに溶解し再び7%に相当する硫酸を加えて30時間加水分解した後, 析出物を純アルコールより再結晶を反覆する。無色針状結晶 mp 300°。

Betulin: 白樺樹皮をベンゾールで抽出して得られた結晶を乾燥後5% NaOH 溶液と共に煮沸して不純の着色部分を濾去し結晶を水洗後酒精より再結晶する。無色針状結晶 mp 251°。

Sanguisorbigenin: ワレモコウの根のメタノールエキスを多量の水中に投入して不溶の沈澱物を乾燥しアルコール製5% H₂SO₄ と共に水浴上で30時間加熱した後アルコールを溜去し析出せる結晶を純アルコールより再結晶する。絹糸光沢を有する針状結晶, mp 268°。

ヤブコウジ結晶: ヤブコウジ葉のベンゾール抽出エキスを数回純アルコール, ベンゾールより再結晶し更に昇華法により昇華して得た絹糸状光沢を有する長針状結晶, mp 212°。

Benzoylchloride 反応: 各検体少量を各々小試験管にとり CHCl₃ 3~5 滴に溶解し, Benzoylchloride 1 滴, 硫酸1滴を加えると直ちに呈色する。時間のたつにつれ変色するので直後と10分後及び30分後を検する。反応は何れも同時に試みる。

Liebermann 反応: 各検体少量を各々小試験管にとり無醋2~3滴に溶解し硫酸1滴を加える。

Liebermann Burchard 反応: 各検体少量を入れた小試験管に3~5滴のクロロホルムを加え溶解し無醋, 硫酸の各1滴を注加する。

Salkowsky 反応: 各検体を小試験管にとりクロロホルム5滴に溶解し硫酸を同量注加する。よく混和した後硫酸層, クロロホルム層を検する。

Tschugaev 反応: 小試験管に検体約1mg をとりこれにトリクロール醋酸0.3gを加えて水浴, 更に硫酸浴中で加熱し60°, 78°, 100°, 110°, 130°における呈色を検する。トリテルペンにおいては60°以上で呈色するがステリンは45°で呈色する。

上記各反応は反応毎に各検体について同時に行ない比較して検した。

濾紙点滴反応: 濾紙に検体のアルコール溶液を1滴附着し, その上へ Benzoylchloride 1 滴, 更に硫酸の微量を滴加すると直ちに呈色する。又検液を附した濾紙に Benzoylchloride : 硫酸 : クロロホルム (1 : 1 : 1) の混液を滴加しても全く同様に呈色する。