

Planchon (葉, 根), ムクロジ *Sapindus Mukorossi* Gaertner (果被), イノコズチ *Achyranthus japonica* Nakai (根), マニラエレミ (メルク標本), ヤブコウジ *Ardisia japonica* Bl (葉) 五加皮 (市販品) の乾燥粉末1部に10部のベンゼンを加え, 30分間加熱抽出し, 熱時濾過して得た抽出液を用いる.

標品の場合と全く同様にして, 同時に検液と標品を用いて同一容器でPPCを行ない比較検討する. 結果は Fig II に示す.

Table II: Rf Values of Triterpenoids

Compounds	Solvent system (Ratio in Vol.)	No 1	No 2	No 3	No 4
	Temp.(°C) time(hrs)	n-BuOH 1 EtOH 1 H ₂ O 5 15~20° 18hrs	n-BuOH 1 EtOH 1 H ₂ O 4 10~12° 22hrs	n-BuOH 1 EtOH 1.2 H ₂ O 5 10~14° 18hrs	n-BuOH 1 EtOH 1 H ₂ O 5 15~17° 22hrs
α -Amyrin		0.45	0.62	0.52	0.40
β -Amyrin		0.47	0.63	0.59	0.45
Oleanolic acid		0.52	0.63	0.54	0.52
Ursolic acid		0.49	0.58	0.62	0.48
Hederagenin		0.62	0.68	0.55	0.62
Sanguisorbigenin		0.59	0.65	0.58	0.66
Betulin			0.66		
Thymus quinquecostatus		0.49	0.58	0.62	0.49
Ardisia japonica		0.46	0.63	0.60	0.45

嶋野 武, 滝 和子: トリテルペノイドの研究 (第3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1)

Takeshi Shimano and (Miss) Kazuko Taki: Studies on Triterpenoids. III. Detection of Triterpenoid Glycosides by Paper Chromatography. 1.

Triterpenoid glycosides in several plants were detected by paper chromatography. Solvent; EtOAc: n-BuOH: Propyleneglycol 4: 2: 1, reagent; Benzoyl chloride reagent.

These glycosides were colored in red-reddish violet by the reagent, but the spot of glychrrhiza was yellowish. Senega, Polygala and Platycodon gave no separated spot by this method. Results were summarized in Fig. 1.

The glycosides gave only Hederagenin by the hydrolysis with 4% hydrochloric acid but, thereafter they gave oleanolic acid by heating with 5% sulfuric acid (Fig. 11 A, B).

トリテルペノイド配糖体 (サポニン類) は祛痰, 利尿, 強壮剤として用いられる薬用植物中より分離されているが, それらの分離検出にPPCが行なわれた報告は見当らない. 著者らは今回植物中のトリテルペノイド配糖体の分布を調べる目的でPPCを検討し, 配糖体を spot として検出することに成功したので報告する.

*日本薬学会東海支部創立大会 (1955年8月) で発表; 植物成分の濾紙クロマトグラフィーによる検索 I, 69 (1955)

**第2報 本紙 24

強心配糖体の PPC については多く報告されているので、これを参考として展開溶媒を検討し、EtOAc: n-BuOH: Propyleneglycol = 4: 2: 1 が良好であることを認めた。顕色試薬は前報に準ずる。この場合 spot の色調は赤～紫赤色に呈色するものが多く、僅かに甘草が黄色を呈したのみで遊離の場合のような試料による個々の色調の変化は見られない。

試料にはアグリコンの判明しているものの外サポニン生薬を用いた。その結果は Fig I に示すようにアグリコンがオレアノール酸, Hederagenin のものは spot の分離も良好であるが、構造不明のセネガ、オンジ、キキヨウでは spot を分離することができなかつた。文献によればトチバニンジン *Panax japonica* C. A. Meyer¹⁾²⁾ は *Panax saponin* を有するとあるが、著者らは3ヶの spot を検出し、ムクロジ *Sapindus Mukorossi* Gaert.³⁾ では Hederin のみが知られているが2ヶの spot を検出した。またヤツデ *Fatsia japonica* Decais et plauch.⁴⁾ の葉には2ヶ、根よりは1ヶの spot を検出した。

各試料中 spot を検出したものは塩酸で加水分解して Aglycon を第2報により PPC した。Hederagenin を検出したものは3種である。その他のものは最上部につきあがり spot を検出することはできなかつた。これらは検討の結果プロサポゲニンであることが判つたので、更に硫酸で加水分解して同様に PPC を行ない各々の試料よりオレアノール酸を検出した。この結果トチバニンジン中には3種の配糖体を含むものと思われその中の1つはオレアノール酸配糖体である。またヤツデの根よりオレアノール酸を、葉よりは Hederagenin とオレアノール酸の2ヶの spot を検出した。ムクロジは Hederagenin の spot を検出したのみであるので糖部の異なつた配糖体2種を含むものと思われる。これらは文献と異なるので配糖体を分離検討中である。Fig II. A, B.

Fig I Paper Chromatograms of Triterpenoid Glycosides in the Plants

← 25~28cm →		
○	○○	<i>Panax japonica</i> C. A. Meyer
○	○	<i>Hedera rhombea</i> Bean
○	○○	<i>Fatsia japonica</i> D. et P. (leaf)
○	○	<i>Fatsia japonica</i> (root)
○	○	<i>Aralia elata</i> Seem.
○	○	<i>Achyranthus japonica</i> Nakai
○	○○	<i>Sapindus Mukorossi</i> Gaertn.
○	○	<i>Glycyrrhiza</i>
○	○	Senega
○	○	Polygala
○	○	Platycodon
Solvent; EtOAc : nBuOH : Propyleneglycol = 4:2:1 Temp.; 10-14° C Time; 8hrs. Ascending methode Reag.; Benzoylchloride: H ₂ SO ₄ : CHCl ₃ 3:1:1		

1) 青山: 薬誌 49, 678 (1929); 50, 1076 (1930).

2) 小竹等: 日化誌 51, 396 (1930).

3) 朝比奈等: 薬誌 36, 303 (1916); 北里等: Acta Phytochim. 6, 179 (1932).

4) 小竹等: 理研報 12, 590 (1933); A. Winterstein: Helv Chim. Acta 211, 5 (1932).

配糖体の PPC も Reichstein および第2報におけると同様に Rf 値は実験の度に異なり一定値を得ることが困難であるから, その都度同一条件で PPC を行なつて比較検討する必要が認められる.

終りに種々御便宜を賜つた学長宮道悦男博士に謹謝する. 研究費の一部は文部省科学研究費によつたことを記し, 深謝する.

Fig II Paper Chromatograms of Aglycones

← 28~30cm →	
• ○	Hedera rhombea
• ○	Sapindus Mukorossi
• ○	Fatsia japonica (leaf)
• ○	Hederagenin
• ○	Oleanolic Acid
Solvent; nBuOH:EtOH:H ₂ O 1:1, 2:5 Temp.; 13-15° C Ascending Time; 18hrs.	

← 27~29cm →	
• ○ ∞	Panax japonica
• ○	Fatsia japonica (root)
• ○	Fatsia japonica (leaf)
• ○ ○	Aralia elata
• ○	Achyranthus japonica
• ○	Oleanolic Acid
• ○	Hederagenin
Solvent, nBuOH:EtOH:H ₂ O 1:1, 2:5 Temp.; 10-14° C Time.; 20 hrs.	

実験の部

試料: トチバニンジン *Panax japonica* C, A. Meyer (根茎), キズタ *Hedera rhombea* (Miq.) Bean (葉), ヤツデ *Fatsia japonica* Decais et Planch (葉, 根), ムクロジ *Sapindus Mukorossi* Gaert. (果皮), イノコズチ *Achyranthus japonica* Nakai (根), ソヨゴ *Ilex pedunculosa* Miquel. (葉, 樹皮), チャノキ *Thea sinensis* L. (葉), サザンクワ *Camellia Sasanqua* Thumb. (葉), ツバキ *Camellia japonica* L. var *hortensis* Makino (葉), タラノキ *Aralia elata* Seemann (樹皮), 甘草, セネガ, キキョウ, オンジ (何れも市販品) の細末をベンゼンで Liebermann 反応が呈色しなくなるまで抽出した後風乾した試料1部にメタノール10部を加えて30分間加熱して得た抽出液を用いる.

展開溶媒: EtOAc: nBuOH: Propyleneglycol = 4: 2: 1 をよく混和してシリンダーに移し, 一夜放置して用いる.

濾紙: 顕色試薬は第2報と同じ. 展開時間: 7~8時間, 展開温度 10~14°C

第2報と全く同様に操作して spot を検出する. spot を検出したもののクロマトグラムは Fig I に示す. そ

の他のものは spot を検出できなかった。

加水分解生成物 (アグリコン) の検出: 配糖体を検出した試液を減圧で濃縮してエキスとなし, 約10倍量の 4%塩酸を加えて10時間直火で煮沸し, 析出物は濾過水洗後乾燥し, 無水エタノールに溶解する。着色著しいものは活性炭で脱色する。かくして得たエタノール溶液を $n\text{-BuOH}:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$ を展開溶媒として PPC を行なう。同時に Hederagenin, オレアノール酸を用いて比較する。その結果は Fig II A に示すように spot を検出したものは3種で, 残りの試料は全部上部につきあがって band となる。よつて試液の一部を蒸発し, 残渣に5%硫酸を加えて加熱し, 水酸化ナトリウム溶液で中和した液をフェーリング溶液と加熱して明瞭に液を還元することを知つたので, 更に残りのエタノール溶液に5%硫酸同量を加えて15時間加熱し, 生成した粗結晶を水洗, 乾燥後, ベンゼンに溶解する。得られたベンゼン溶液を PPC により遊離トリテルペノイドを検する。その結果 Fig II B に示す如く各々の検液よりオレアノール酸と全く一致した spot を検出した。

嶋野 武, 滝 和子, 河西 明夫: トリテルペノイドの研究 (第7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の検出について (その2)**

Ericaceae 植物中のトリテルペノイドの分布

Takeshi Shimano, (Miss) Kazuko Taki and Akio Kawanishi:

Studies on Triterpenoids. VII.

Detection of Triterpenoids by Paper Chromatography 2.

Distribution of Triterpenoids in the Ericaceae.

As the results on the distribution of triterpenoids in Ericaceae plants by paper chromatography, 30 positive cases were obtained in 43 samples (Fig1, 11), namely Ursolic acid in 13 plants, Oleanolic acid in 11 plants and obscure triterpenoids in other plants. It was found, therefore, that triterpenoids were unexpectedly wide-spread in Ericaceae.

さきに第2報^{**}でトリテルペノイドのペーパークロマトグラフィー (以下 PPC と略す) による分離検出法を報告した。著者らは同法によりウルソール酸含有植物の多いツツジ科 Ericaceae の殊に Vaccinium 属を主とし43種についてトリテルペノイドの分布を検討し, 30種より spot を検出したので報告する。

試料には乾燥葉のベンゼン抽出溶液を用いた, 同時に第2報の標品を用いて比較検討した結果は Fig I に示す。ウルソール酸を検出したもの13種, ウワオールを検出したもの5種, オレアノール酸を検出したものは11種である。その外 Hederagenin と同じ色調であるが Rf 値が僅かに異なるもの6種及び不明の spot が数種ある。2つ以上の spot を検出したものは7種である。試料中のトリテルペノイドの含量を Table I に示す。表中土のものは spot の検出が半ば不明瞭で微量と思われるものである。

この実験を行なう際共存するステロイドも考慮されるが用いた展開溶媒で PPC する時はコレステロール, シ

*日本薬学会発表 (1956年4月) 第6報: 本誌6, 35 (1956)

**その1, (第2報): 本誌 24