

大本太一：イネ科植物のトリテルペンおよび関連化合物について（第3報）

Taichi OHMOTO : Studies on the Triterpenoids and the
Related Compounds from Gramineous Plants. III.

(Faculty of Pharmacy, Toho University. *)

Distribution of triterpenoids and related compounds was examined for eleven species of gramineous plants with special reference to chemotaxonomical view points. The following compounds were isolated and identified: Friedelin (Ia), friedelinol (Ib), β -amyrin (II), taraxerol (IIIa), taraxerone (IIIb), crusingallin, (IIIc) bauerenone (IVa: isolated for the first time from natural source), bauerenol (IVb), cylindrin (Va), isoa-rborinol (Vb), fernenol (VI), and glutinol (VII).

(Received 26, September, 1967)

前報¹⁾まで 18 種のイネ科植物につきトリテルペン並びにステロールについて検索した結果を報告した。その間 Bryce ら²⁾によってキューバ産の *Saccharum officinarum* L. の葉のワックスから arundoin, crusingallin を単離, Martin-Smith ら^{3,4)}によりニュージーランド産の *Cortaderia toetoe* ZOTOV (*Arundo conspicua* FORST. f. を訂正) から arundoin, α -amyrin methyl ether, β -amyrin methyl ether を, また同属の *Cortaderia fulvida* (BUCH) ZOTOV, *Cortaderia richardii* (ENDL.) ZOTOV から arundoin の存在を報告している。

著者は引続き Table I に示す 11 種の植物につき精査した結果を報告する。

各乾燥植物をヘキサソ抽出後, 前回同様処理して得た不鹼化物をアルミナクロマトにかけ, 溶出溶媒としてヘキサソ, ベンゼン, クロロホルム並びにこれら混合溶媒でそれぞれの結晶を単離精製した。

以下 Englar の分類に従い族を追って報告する。

Poeae に属するカズノコグサ (ミノゴメ) *Beckmannia syzigachne* FERNALD は水田や水辺に生える一年草である。カモガヤ *Dactylis glomerata* L., イヌムギ *Bromus catharticus* VAHL は路ばたや原野等いたるところに自生する各多年草と越年草で共に牧草として用いられる。これらの種子はいずれも多量の油を含み TLC において 2~3 ケのスポットを示すが微量のためステロールのほかは確認できなかった。同じ *Poeae* に属するヒゲナガスズメノチャヒキ *Bromus digidus* ROTH は日当りのよい荒地や畑にはえる一年草である。この地上部から mp. 264~265° の friedelin (Ia) を単離確認した。さらにスズメノカタビラ *Poa annua* L. は春, 路ばた等いたるところに生える一生草または越年もする。

この全草からコウライシバ中に存在した mp. 312~314° の friedelinol (Ib) を acetate として単離同定した。かくのごとく *Poeae* に属する植物は他の族の植物に比べ量的にはステロール, 炭化水素, 高級アルコール等が多く, トリテルペンの含量は非常に少ない。次に *Triticeae* に属するカモジグサ *Agropyron tsukushienese* OHWI は草原や路傍に最も普通に自生する多年草でこの地上部からステロール以外の確認はできなかった。ダンチクと同じ *Arundineae* に属するヨシ *Phragmites communis* TRIN. は水湿地に群生する多年草で地下茎は長く横に走り, この根茎は蘆根と称し消炎, 利尿剤として用いられる。この地上部, 根茎共に TLC において全く同一スポットを示し全草から β -amyrin (II) のほか mp. 283~284° の taraxerol (IIIa)^{5),6)} ならびに mp. 234~235° の taraxerone (IIIb) をイネ科から初めて単離した。

* Ohkubo, Narashino, Chiba.

1) 第2報: 本誌, 投稿中

2) T. A. Bryce, M. Martin-Smith, G. Osske, K. Schreiber, G. Subramanian: *Tetrahedron* **23**, 1283 (1967)

3) M. Martin-Smith, G. Subramanian, H. E. Connor: *Phytochemistry* **6**, 559 (1967).

4) T. A. Bryce, G. Eglinton, R. J. Hamilton, M. Martin-Smith, G. Subramanian: *Phytochemistry* **6**, 727 (1967)

5) J. M. Barton, F. S. Spring, R. Stevenson, J. L. Stewart: *J. Chem. Soc.* **1955**, 2131.

6) C. J. W. Brooks: *J. Chem. Soc.* **1955**, 1675.

Table I.

Tribe	Species	Part used	Compounds	Date of collection
<i>Poeae</i>	<i>Beckmannia syzigachne</i> FERNALD カズノコグサ (ミノゴメ)	grains	Ca. Si. St.	May. 1965
"	<i>Dactylis glomerata</i> L. カモガヤ	"	Ca. Si. St.	Jul. 1965
"	<i>Bromus catharticus</i> VAHL イヌムギ	"	Ca. Si. St.	Jun. 1965
"	<i>Bromus rigidus</i> ROTH ヒゲナガスズメ ノチャヒキ	blades	Fr. Ca. Si. St.	May. 1966
"	<i>Poa annua</i> L. スズメノカタビラ	herbs	Fl. Ca. Si. St.	Apr. 1966
<i>Triliceae</i>	<i>Agropyron tsukushienese</i> OHWI var. <i>transiens</i> OHWI カモジグサ	blades	Ca. Si. St.	Jun. 1965
<i>Arundineae</i>	<i>Phragmites communis</i> TRIN. ヨシ	herbs	Am. Ta. To. Ca. Si. St.	Aug. 1966
<i>Arundinelleae</i>	<i>Cortaderia argenta</i> STAPF シロガネヨシ	blades	Ba. Bo. Ca. Si. St.	Mar. 1966
<i>Paniceae</i>	<i>Oplismenus undulatifolius</i> ROEMER et SCHULTES チヂミザサ	herbs	Cy. Is. Fr. Ca. Si. St.	Oct. 1966
<i>Andropogoneae</i>	<i>Arthraxon hispidus</i> MAKINO コブナグサ	blades	Cy. Is. Fe. Ca. Si. St.	Oct. 1966
"	<i>Phacelurus latifolius</i> OHWI アイアシ	"	Cr. Fr. Gl. Ta. Ca. Si. St.	Aug. 1965

Am : β -Amyrin Ba : Bauerenol Bo : Bauerenone Ca : Campesterol Cr : Crusgallin Cy : Cylindrin
 Fe : Fernenol Fl : Friedelinol Fr : Friedelin Gl : Glutanol Is : Isoarborinol Si : β -Sitosterol
 St : Stigmasterol Ta : Taraxerol To : Taraxerone

トゲシバと同じ *Arundinelleae* に属するシロガネヨシ *Cortaderia argenta* STAPF は南アメリカ原産で観賞用植物として栽培されている。この地上部より天然から初めて mp. 240~242° の banerenone (IV a)^{7,8)} を, mp. 209~211° の banerenol (IV b)^{7,8)} をそれぞれイネ科から初めて単離した。この *Cortaderia* 属は先に記した Martin-Smith^{3),4)} らにより報告された5種のうちニュージーランド原産の3種には arundoin 等五環性トリテルペンが存在し, 南アメリカ原産でニュージーランドに帰化した *Cortaderia atacamensis*, *Cortaderia selloana* の二種にはこれら成分の存在をみないということはシロガネヨシとの比較から興味深い。

キビ, メヒシバ, ヒエ等と同じ *Paniceae* に属するチヂミザサ *Oplismenus undulatifolius* ROEMER et SCHULTES は日陰に自生する多年草で, この全草から mp. 263~265° の cylindrin (V a), isoarborinol (V b) のほか friedelin (I a) を単離同定した。

チガヤ, ヒメアシボソ, サトウキビと同じ *Andropogoneae* に属するコブナグサ *Arthraxon hispidus* MAKINO は田のあぜや荒地等いたるところに群生する一年草でこの地上部から cylindrin (V a) のほかその脱メチル化物である isoarborinol (V b) を単離したがこれら両化合物の数倍におよぶ量の fernenol (VI a) を単離したにもかかわらず, この fernenol の 3β -メチル化物である arundoin (VI b) を単離できなかったことは生合成的に興味ある問題である。

同じ *Andropogoneae* に属するアイアシ *Phacelurus latifolius* OHWI は海岸の砂浜の湿地に群生する多年草でこの地上部より多量の crusgallin (III c) 並びに friedelin (I a), taraxerol (III a) のほか mp. 212° の glutinol (VII)⁹⁾ るイネ科より初めて単離同定した。

以上, 今回は 11 種について報告したが, 阿部ら, Martin-Smith らの報告を含めこれらトリテルペン関連化合物を検索したイネ科植物 41 種中 Table II に示すごとく約半数の 18 種に五環性トリテルペンメチルエーテルが存在すること, また Table III に示すように 11 族中 5 族に分布していること, さらにこれら成分中 Olean-12(13)-ene, hopane 等の骨核を持つものよりもそれらの変形した, いわゆる migrated トリテルペンが多く存在すること等興味深い。

本研究にあたり終始御助言を賜わり, glutinol, bauerenol の標品を分与された国立衛生試験所名取信策博士, 材料採集にあたり御指導を賜った本学久内清孝, 幾瀬マサ両教授に深甚の意を表します。

7) F. N. Lahey, M. V. Leeding : Pro. Chem. Soc. **1958**, 342.

8) Sengupta, P., H. N. Khastgir : Tetrahedron **19**, 123 (1963)

9) F. G. Fischer, N. Seiler : Liebig's Ann. Chem. **644**, 162 (1961)

Table II.

Compounds	Species
Miliacin	<i>Microstegium vimineum</i> A. CAUMS ヒメアシボソ <i>Panicum miliaceum</i> L. キビ
Crusgallin	<i>Syntherisma sanguinalis</i> DULAC var. <i>ciliaris</i> HONDA メヒシバ <i>Echinochloa crusgalli</i> BEAUV. subsp. <i>edulis</i> HONDA var. <i>typica</i> HONDA ヒエ <i>Echinochloa crusgalli</i> BEAUV. var. <i>crusgalli</i> L. イヌビエ <i>Saccharum officinarum</i> L. サトウキビ <i>Zoysia macrostachya</i> FRANCH. et SAVAT. オニシバ
Arundoin	<i>Phacelurus latifolius</i> OHWI アイアシ <i>Arundinella hirta</i> C. TANAKA トダシバ <i>Cortaderia fulvida</i> (BUCH) ZOTOV <i>Cortaderia richardii</i> (ENDL) ZOTOV <i>Cortaderia toetoe</i> ZOTOV (<i>Arundo conspicua</i> FORST. f.) <i>Imperata cylindrica</i> BEAUV. var. <i>koenigii</i> DURAND et SCHINZ チガヤ <i>Saccharum officinarum</i> L. サトウキビ <i>Zoysia japonica</i> STEUD シバ <i>Zoysia matrella</i> MERR. ハリシバ <i>Zoysia tenuifolia</i> WILLD. コウライシバ
Cylindrin	<i>Arundinella hirta</i> C. TANAKA トダシバ <i>Anthraxon hispidus</i> MAKINO コブナグサ <i>Imperata cylindrica</i> BEAUV. var. <i>koenigii</i> DURAND et SCHINZ チガヤ <i>Oplismenus undulatifolius</i> ROEMER et SCHULTES チヂミザサ <i>Zoysia japonica</i> STEUD シバ
α -amyrin methylether	<i>Cortaderia toetoe</i> ZOTOV
β -amyrin methyl ether	<i>Cortaderia toetoe</i> ZOTOV

Table III.

Tribes	Species
<i>Arundineae</i>	<i>Cortaderia fulvida</i> (BUCH) ZOTOV " <i>richardii</i> (ENDL) ZOTOV " <i>toetoe</i> ZOTOV (<i>Arundo conspicua</i> FORST. f.)
<i>Arundinelleae</i>	<i>Arundinella hirta</i> C. TANAKA トダシバ
<i>Zoysieae</i>	<i>Zoysia japonica</i> STEUD. シバ " <i>macrostachya</i> FRANCH. et SAVAT. オニシバ " <i>matrella</i> MERR. ハリシバ " <i>tenuifolia</i> WILLD. コウライシバ
<i>Paniceae</i>	<i>Syntherisma sanguinalis</i> DULAC var. <i>ciliaris</i> HONDA, メヒシバ <i>Echinochloa crusgalli</i> BEAUV. subsp. <i>edulis</i> HONDA var. <i>typica</i> HONDA ヒエ <i>Echinochloa crusgalli</i> BEAUV. var. <i>crusgalli</i> L. イヌビエ <i>Oplismenus undulatifolius</i> ROEMER et SCHULTES チヂミザサ <i>Panicum miliaceum</i> L. キビ
<i>Andropogoneae</i>	<i>Anthraxon hispidus</i> MAKINO コブナグサ <i>Imperata cylindrica</i> BEAUV. var. <i>koenigii</i> DURAND et SCHINZ チガヤ <i>Microstegium vimineum</i> A. CAMUS ヒメアシボソ <i>Phacelurus latifolius</i> OHWI アイアシ <i>Saccharum officinarum</i> L. サトウキビ

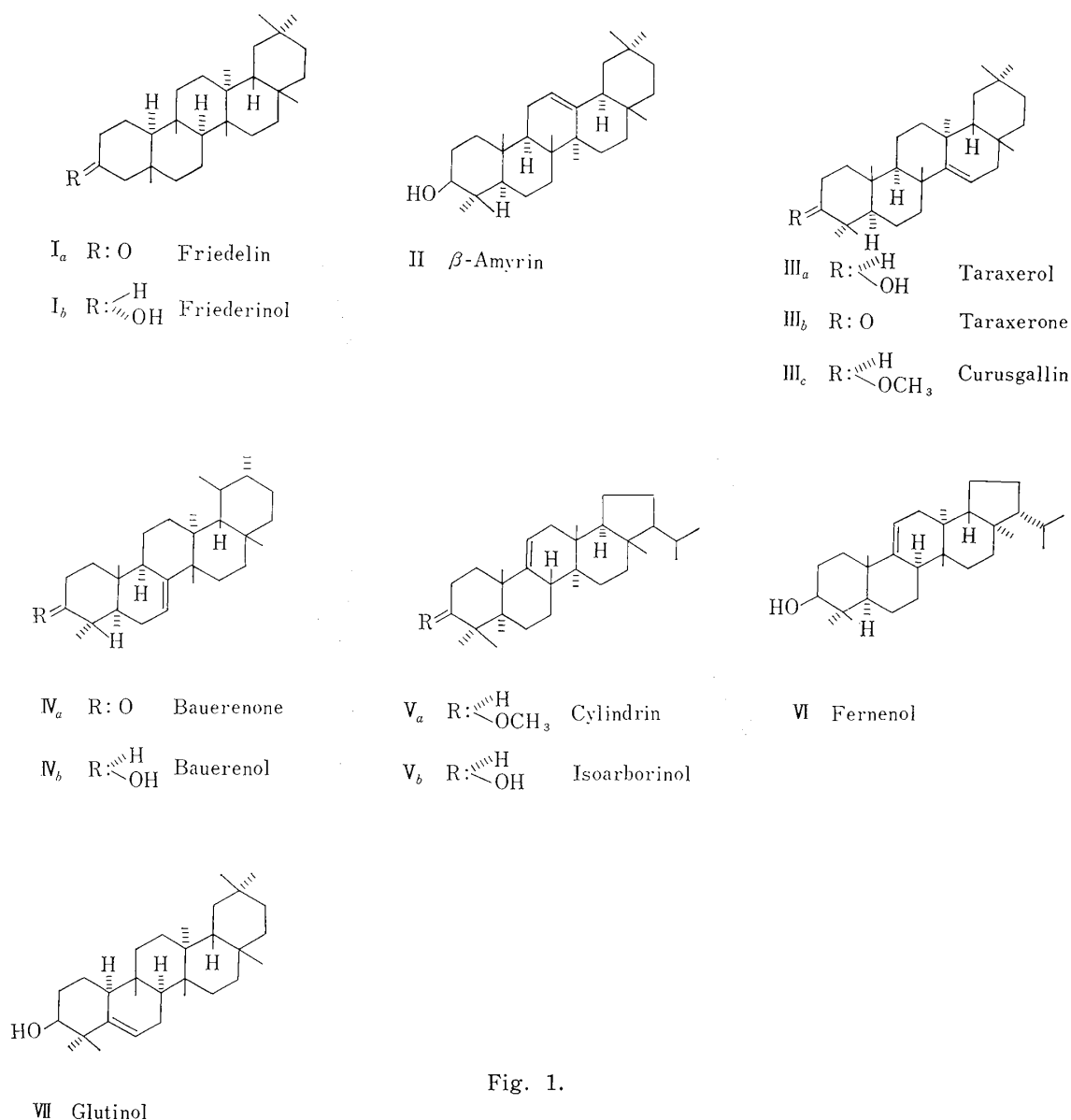


Fig. 1.

実験の部

トリテルペノイド並びにフィトステロールの TLC および GLC は第 2 報に記載した方法による。なお今回検索した全ての植物に campesterol, β -sitosterol, stigmasterol の存在を認めたが各項での記載は省略する。また特に採集地の記載のない場合は千葉県習志野市において採集したものである。採集した植物は全て乾燥後、種子は粉碎機で細末とし、草は細切してヘキサンで 2 日連続抽出した。また加水分解には 5% 酒精性カリ液を用いた。

A) カズノコグサ (*Beckmannia syzigachme* FERNALD) 千葉県船橋市の水田で採集した種子 6.1 kg より 20.2 g の橙赤色不鹼化物を得、250 g の alumina で column chromatography を行なう。

B) カモガヤ (*Dactylis glomerata* L.) 種子 3.7 kg より褐色油状の不鹼化物 11.7 g を得。150 g の alumina で column chromatography を行なう。

C) イヌムギ (*Bromus catharticus* VAHL) 種子 6.5 kg から 19.2 g の褐色不鹼化物を得、20 g の alumina で column chromatography を行なう。

D) ヒゲナガスズメノチャヒキ (*Bromus rigidus* ROTH) 千葉県船橋市で採集した地上部 15.5 kg から 31 g の褐色不鹼化物を得。400 g の alumina で column chromatography を行なう。

a) friedelin: ヘキサン・ベンゼン (1:1) の溶出部分をベンゼンから再結, mp. 264~265° の針状晶 0.18 g を得、標品の friedelin と混融, IR, TLC, GLC の比較により同定。

E) スズメノカタビラ (*Poa annua* L.) 全草 23.6 kg より 62.0 g の褐色不鹼化物を得、800 g の alumina で

column chromatography を行なう。

a) 結晶1：ヘキサン・ベンゼン (3:2) の溶出部分をベンゼン—ヘキサンから再結 mp. 261~266° の鱗片状結晶 0.11 g を得。

b) friederinol：ベンゼン・クロロホルム (1:4) の溶出部分 1.12 g をピリジン・無酢でアセチル化，粗結晶 0.12 g を得，アルミナでクロマト精製を行ない，ヘキサン・ベンゼン (4:1) の溶出部分をベンゼン—ヘキサンより再結 mp. 312~314° の柱状晶を得，標品の friedelinol acetate と混融，IR, TLC, GLC の比較により同定。

F) カモジグサ (*Agropyron tsukushienese* OHWI var. *transiens* OHWI) 地上部 17.2 kg から褐色泥状不鹼化物 41.0 g を得，500 g の alumina で column chromatography を行なう。

G) ヨシ (*Phragmites communis* TRIN.) 根茎 4.7 kg から 7.1 g の淡黄色不鹼化物，地上部 24.8 kg から褐色不鹼化物 59.0 g を得，両者を合し 700 g の alumina で column chromatography を行なう。

a) taraxerone：ヘキサン・ベンゼン (7:3) の溶出部分をベンゼンから再結 mp. 234~235° の針状晶 0.06 g を得。標品の taraxerone と混融，IR, TLC, GLC の比較により同定。IR 1700, 813, 805 cm⁻¹。

b) β -amyrin：ヘキサン・ベンゼン (2:3) の溶出部分 5.56 g をピリジン・無酢でアセチル化，粗結晶 5.64 g を得，60 g のアルミナでクロマト精製を行ないヘキサン・ベンゼン (9:1) の溶出部分をヘキサンから再結，mp. 239~240° の針状晶を得。標品の β -amyrin acetate と混融，IR, TLC, GLC の比較により同定。

c) taraxerol：ベンゼン溶出部分 5.86 g をピリジン・無酢でアセチル化，粗結晶 5.82 g を得，60 g のアルミナでクロマト精製を行ない， β -amyrin acetate 溶出後のヘキサン・ベンゼン (7:3) 溶出部分をヘキサンから再結 mp. 304~305° の針状晶を得，標品の taraxerol acetate と混融，IR, TLC, GLC の比較により同定。また先に得た taraxerol acetate 74.8 mg を 5% アルコール性カリ液で加水分解，常法通り処理，61.9 mg の粗結晶を得，ベンゼン—ヘキサンから再結 mp. 283~284° の針状晶を得。標品の taraxerol と混融，IR, TLC, GLC の比較により同定。ここに得た taraxerol 37.1 mg を 15 ml のベンゼンにとかし 40.2 mg の CrO₃，水 0.5 ml，氷酢 3 ml を加え 4 hrs. 攪拌一夜放置，5% NaHCO₃ 次いで水にて洗滌後乾燥，留去，ベンゼンから再結 mp. 240° の針状晶 26.8 mg を得，IR, 1700, 812, 805 cm⁻¹。

H) シロガネヨシ (*Cortaderia argenta* STAPF) 地上部 16.0 kg より褐色不鹼化物 29.0 g を得，350 g の alumina で column chromatography を行なう。

a) bauerenone：ヘキサン・ベンゼン (1:1) の溶出部をベンゼン—ヘキサンから再結，mp. 242~244° の長針状晶 0.34 g を得。標品の bauerenone と混融，IR, TLC, GLC の比較により同定。IR, 1702, 838, 826, 814 cm⁻¹, Anal. Calcd. C 84.90, H 11.32, Found C 84.85, H 11.27。

b) bauerenol：ベンゼン溶出部分 3.45 g をピリジン・無酢でアセチル化，粗結晶 3.39 g を得，40 g のアルミナでクロマト精製を行ない，ヘキサン・ベンゼン (9:1) の溶出部分をベンゼン—ヘキサンから再結 mp. 291~292° の柱状晶を得。標品の bauerenol acetate と混融，IR, TLC, GLC の比較により同定。この bauerenol acetate 321 mg を 5% アルコール性カリ液で加水分解，ヘキサンから再結 mp. 209~211° の針状晶 298 mg を得。標品の bauerenol と混融，IR, TLC, GLC の比較により同定。IR, 3265, 814 cm⁻¹，この bauerenol 242 mg を 10 ml ベンゼンに溶かし 317 mg の CrO₃ を 1.5 ml の水および 15 ml の氷酢に溶解して注加 6 hrs. 攪拌後ベンゼン層を水，5% NaHCO₃，次いで水にて洗滌，乾燥，留去，ベンゼン—ヘキサンから再結 mp. 242~244° の針状晶 230 mg を得，IR, 1702, 838, 826, 813 cm⁻¹。

I) チチミザサ (*Oplismens undulatifolius* ROEMER et SCHULTES) 千葉県千葉市で採集の全草 10.3 kg から 28.6 g の不鹼化物を得，300 g の alumina で column chromatography を行なう。

a) cylindrin：ヘキサン・ベンゼン (9:1) の溶出部分をベンゼンから再結，mp. 262~263° の針状晶 0.61 g を得，標品の cylindrin と混融，IR, TLC, GLC の比較により同定。

b) friedelin：ヘキサン・ベンゼン (1:1) の溶出部分をベンゼンから再結，mp. 262~263° の針状晶 1.39 g を得。標品の friedelin と混融，IR, TLC, GLC の比較により同定。

c) isoarborinol：クロロホルム溶出部分 2.39 g をピリジン・無酢でアセチル化，粗結晶 2.36 g を得，30 g のアルミナでクロマト精製を行ない，ヘキサン・ベンゼン (4:1) の溶出部分をベンゼンから再結 mp. 296~298° の柱状晶を得，標品の isoarborinol acetate と混融，IR, TLC, GLC の比較により同定。

J) コブナグサ (*Arthraxon hispidus* MAKINO) 千葉県千葉市で採集の地上部 9.3 kg より褐色不鹼化物 38.5 g を得，400 g の alumina で column chromatography を行なう。

a) cylindrin : ヘキサン・ベンゼン (9 : 1) の溶出部分をベンゼンから再結 mp. 262~264° の板状晶 0.09 g を得, 標品の cylindrin と混融, IR, TLC, GLC の比較により同定.

b) fernenol : ベンゼン溶出部分 12.38 g をピリジン・無酢でアセチル化, 粗結晶 12.41 g を得, 140 g のアルミナでクロマト精製を行ない, ヘキサン・ベンゼン (9 : 1) の溶出部分をヘキサンから再結. mp. 224~225° の針状晶を得, 標品の fernenol acetate と混融, IR, TLC, GLC の比較により同定.

c) isoarborinol : クロロホルム溶出部分 7.95 g をピリジン・無酢でアセチル化, 粗結晶 7.91 g を得, 90 g のアルミナでクロマト精製を行ない, β -sitosterin acetate 溶出後のヘキサン・ベンゼン (4 : 1) の溶出部分をベンゼンから再結 mp. 299~301° の柱状晶 2.61 g を得, 標品の isoarborinol acetate と混融, IR, TLC, GLC の比較により同定.

K) アイアシ (*Phacelurus latifolius* OHWI) 千葉県船橋市で採集した地上部 21.5 kg より褐色不鹼化物 128.2 g を得, 1300 g のアルミナで column chromatography を行なう.

a) crusgallin : ヘキサン溶出部分をベンゼンから再結, mp. 285~286° の柱状晶を 7.76 g を得, 標品の crusgallin と混融, IR, TLC, GLC の比較により同定.

b) friedelin : ヘキサン・ベンゼン (1 : 1) の溶出部分をベンゼンから再結, mp. 262~264° の針状晶 6.42 g を得, 標品の friedelin と混融, IR, TLC, GLC の比較により同定. IR, 1727, 1240, 822, 790 cm^{-1} .

c) glutinol : ベンゼン溶出部分 20.47 g をピリジン・無酢でアセチル化, 粗結晶 20.48 g を得, 250 g のアルミナでクロマト精製し, ヘキサン溶出部分をヘキサンから再結 mp. 192~194° の針状晶を 1.36 g 得, 標品の glutinol acetate と混融, IR, TLC, GLC の比較により同定. この glutinol acetate 34.3 mg を酒精性カリ液で加水分解, ヘキサンから再結 mp. 212° の絹糸状晶 29.1 mg を得, IR, 3452, 822, 793 cm^{-1} . さらにこの glutinol 29.1 mg を 10 ml のベンゼンにとかし, 38 mg の CrO_3 に 0.5 ml の水, 5 ml の氷酢を加え溶解し注加, 3 hrs. 攪拌一夜放置ベンゼン層を水洗, 5% NaHCO_3 水にて洗滌, 乾燥, 留去, ベンゼンから再結 mp. 245~246° の針状晶 21.7 mg を得, IR, 1702, 821, 790 cm^{-1} .

d) taraxerol : 上記 glutinol acetate 溶出後のヘキサン・ベンゼン (8 : 2) の溶出部分をベンゼンから再結, mp. 306~307° の針状晶 4.16 g を得. 標品の taraxerol acetate と混融, IR, TLC, GLC の比較により同定.

東邦大学薬学部