

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 10 報<sup>1)</sup>)

大本 太一, 鶴沢 澄子, 田中 隆二

東邦大学薬学部<sup>2)</sup>Studies on the Triterpenoids and the Related Compounds  
from Gramineae Plants. X<sup>1)</sup>

TAICHI OHMOTO, SUMIKO UZAWA and RYUJI TANAKA

Faculty of Pharmacy, Toho University<sup>2)</sup>

(Received October 1, 1973)

Distribution of triterpenoids and related compounds were examined with regard to eight species of Gramineous plants, and following compounds were isolated and identified:  $\beta$ -Amyrin (I), fernenol (IIa), fernenone (IIb), arundoin (IIc), cylindrin (III), epi-friedelinol (IVa), friedelin (IVb), germanicol (Va), miliacin (Vb), glutinol (VIa), glutinone (VIb), lupeol (VIIa), lupenone (VIIb) and taraxerol (VIII) (cf. TABLE I).

The relation between these compounds and those of Gramineous plants were discussed from the chemotaxonomical point of view.

Bambusoideae は一般にイネ科の亜科に属し, 熱帯から温帯にみられる大形の竹から寒帯に自生する小形の笹の類に至るまで他のイネ科植物同様, 幅広く分布している。

世界のタケ亜科は Engler<sup>3)</sup> の分類によれば 15 属 397 種, 室井<sup>4)</sup>によれば 15 属 662 種に分類している。また, その分布を大陸別にみるとアジアが特にその種類に富み, 150 種以上, 南北アメリカ約 70 種, アフリカ 5 種, オーストラリア 2 種を数え, 欧州には自生していないことが記されている<sup>5)</sup>。

タケ亜科は 6 つの族に分類され, そのうち, 半数以上のタケが Arundinarieae に属す。日本産のタケ, 笹は全てこの Arundinarieae に属し, 大井によれば 7 属 45 種<sup>6)</sup>室井によれば 14 属 91 種に分類している<sup>4)</sup>。竹の分類は形態ならびに葉の解剖学的知見による区別, 細胞遺伝学的に染色体数による区別がなされているが, 染色体は  $2n=36, 48, 54, 72$  の四つに分けられ, なかでも  $2n=48$  が大部分を占めている。今回報告の 8 種も全て  $2n=48$  である。このように Bambusoideae をみたとき, 他の植物に比べ, 分類の根拠にややとぼしく分類学的な研究余地を残しているように思われる。

そこで著者等は今回 TABLE I に示す Arundinarieae に属する植物 8 種につき triterpene を中心に検索を試みた。各植物からの成分の抽出, 精製ならびに確認方法は従来の方法による。以下 Engler の分類に従って記す。

メダケ *Arundinaria simonii* RIVIÈRE は関東南部以西の本州, 四国, 九州に自生または栽培されている高さ 3~5 m, 径 1~3 cm の普通にみられる竹である。この地上部よりイネ科植物の成分として特徴的な triterpene methyl ether, なかでも Andropogoneae, Zoisieae に多くみられる arundoin (IIc), ならびに Paniceae に多くみられる miliacin (Vb) を単離, さらに friedelin (IVb), glutinone (VIb) のケトン体, アルコールとして germanicol (Va), lupeol (VIIa) をそれぞれ単離同定した。

シホウチク *Chimonobambusa quadrangularis* MAKINO は一名シカクダケとも言い, 中国原産で日本で栽培され

1) 第 9 報: 大本太一, 鶴沢澄子, 今関直人, 本誌 26, 47 (1972).

2) Location: *Miyama-cho, Funabashi, Chiba.*

3) A. Engler, "Syllabus der pflanzenfamilien II" Gebrüder Borntraeger, Berlin 1964.

4) 室井 綽, "有用竹類図説", 六月社, 大阪, 1962.

5) 竹内叔雄, "竹の研究", 養賢堂, 東京, 1932.

6) 大井次三郎, "日本植物誌", 至文堂, 東京, 1965.

TABLE 1. Triterpenoids of the Gramineae

Tribes	Species	Part used	Compounds	Date of collection
Arundinarieae	<i>Arundinaria simonii</i> RIVIÈRE メダケ	culms & blades	Ar. Mi. Fr. Ge. Go. Lu.	May 1971
Arundinarieae	<i>Chimonobambusa quadrangularis</i> MAKINO シホウチク	culms & blades	Ar. Cy. Fr. Go.	Jun. 1971
Arundinarieae	<i>Phyllostachys bambusoides</i> SIEB. et ZUCC. マダケ	culms & blades	Fr. Lo. Lu.	May 1971
Arundinarieae	<i>Phyllostachys bambusoides</i> SIEB. et ZUCC. var. <i>aurea</i> MAKINO ホテイチク	culms & blades	Fr. Lo. Ta.	Jun. 1971
Arundinarieae	<i>Phyllostachys nigra</i> MUNRO var. <i>henonis</i> STAPP ハチク	culms & blades	e-Fl. Fr. Gl. Go.	Jul. 1971
Arundinarieae	<i>Sasa japonica</i> MAKINO ヤダケ	culms & blades	Fr. Gl. Go.	Jul. 1972
Arundinarieae	<i>Sasa ramosa</i> MAKINO アズマザサ	culms & blades	Ar. Fe. Fo. Fr.	Jul. 1971
Arundinarieae	<i>Sasa veitchii</i> REHD. クマザサ	culms & blades	$\beta$ -Am. Fr. Gl. Go. Ta.	Jun. 1971

$\beta$ -Am:  $\beta$ -Amyrin, Ar: Arundoin, Cy: Cylindrin, Fe: Fernenol, e-Fl: epi-Friedelinol, Fo: Fernenone, Fr: Friedelin, Ge: Germanicol, Gl: Glutinol, Go: Glutinine, Lo: Lupenone, Lu: Lupeol, Mi: Miliacin, Ta: Taraxerol

ているカンチク属の一つである。稈の断面は鈍い四稜形をなし、材質も他の竹に比べ軟かく、乾いて褐緑色を呈する。この地上部から fernane 系の methyl ether である arundoin (IIc), cylindrin (III), ケトン体として friedelin (IVb), glutinone (VIb) を単離同定したほか、acetate として mp 164~166° の板状晶を得たが微量のため確認するに至らなかった。

マダケ *Phyllostachys bambusoides* SIEB. et ZUCC. は中国原産で日本に広く栽培され、ハチク、モウソウチクと共に形も大きく、高さ 10~20 m, 径 5~13 cm に達し、稈を竹器等の細工に利用される有用な竹の一つである。この地上部から friedelin (IVb), lupenone (VIIb), lupeol (VIIa) を単離同定した。

ホテイチク *Phyllostachys bambusoides* SIEB. et ZUCC. var. *aurea* MAKINO はマダケの変種で、マダケに比べ、全体にやや小さく外形は稈の下方の節間が短かく膨出している所が特徴である。この地上部からケトン体はマダケ同様 friedelin (IVb), lupenone (VIIb) を単離し、アルコール部分はマダケの lupeol (VIIa) に対して taraxerol (VIIIa) を単離同定した。

マダケとホテイチクは外部形態的に一見、異った属を思わせるが、成分的な類似性を示していると同時にまた変種としての成分差も示している。

ハチク *Phyllostachys nigra* MUNRO var. *henonis* STAPP はマダケ同様、中国原産で日本に広く栽培される大形の竹で稈の高さは 10~20 m に達する。この地上部から friedelin (IVb), glutinone (VI b), アルコールとして glutinol (VIa) のほかイネ科から初めて epi-friedelinol (IVa) を単離した。またガスクロマトグラフィー (以下 GLC と略す) で crusgallin (VIIIb) の存在を認めたが単離するには至らなかった。*Phyllostachys* 属は大井による分類では 5 種のうちモウソウチクを含め 4 種を検索したが、Arundinarieae の他の属にみられるイネ科の特徴的成分である fernane 系, arborane 系トリテルペンは含まれず、いずれも migrated oleanan 系トリテルペンからなっていることはこの属の特徴を示している。

ヤダケ *Sasa japonica* MAKINO は本州、四国、九州に栽培または自生し、外形的に節が小さく、節間が長く、枝をあまりつけないことから、矢、筆柄等に利用される。この地上部より friedelin (IVb), glutinone (VIb), glutinol (VIa) を単離同定した。

アズマザサ *Sasa ramosa* MAKINO は本州中部、ときに西部の山野に自生する稈丈約 1~2 m の小形の竹で、冬季に葉の縁辺が多少、白色に枯死する。この地上部より arundoin (IIc) のほか friedelin (IVb), fernenone (IIb), fernenol (IIa) を単離同定した。

クマザサ *Sasa veitchii* REHD. は本州、四国、九州に自生または庭園用に広く栽培され、冬季は葉の縁辺が白く枯死し、一見アズマザサと似ている。この地上部より friedelin (IVb), glutinone (VIb),  $\beta$ -amyrin (I), glutinol (VIa), taraxerol (VIIIa) を単離同定した。

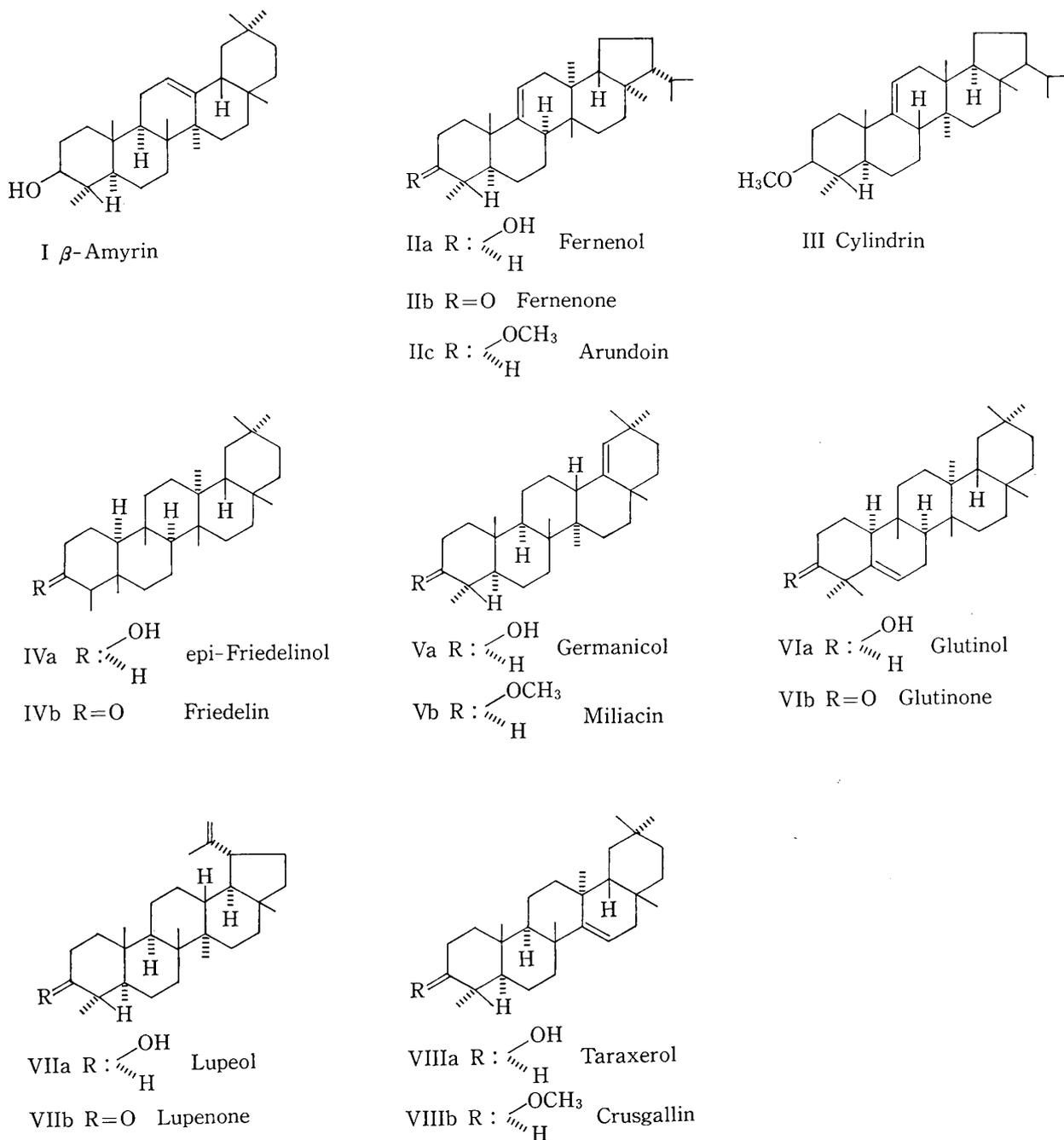


Chart 1.

既に報告したモウソウチク、アズマネザサを含め10種のタケ亜科のうち、すべてに friedelin (IVb) を含み、そのほか glutinine (VIb) 5種、lupenone (VIIb) 3種を含み、ketone 体が個体数からもまた量的にも多く分布していることは Bambusoideae の特徴である。また外形的に小形のメダケ、アズマネザサ、アズマザサ、シホウチクの4種にイネ科に特徴的な fernane 系または arborane 系 triterpene methyl ether が存在し、逆に *Phyllostachys* に属する大形のモウソウチク、マダケ、ハチク、ホテイチクにはこれら化合物の存在が認められず、明らかな対照性を示していることは分類との関係から興味深い。

### 実験の部

採集した植物は乾燥細切し、ヘキサンで2昼夜連続抽出した。抽出液は濃縮後、5% エタノール性カリ液で加水分解し、エーテル可溶の不飽和化合物を alumina または silica gel による column chromatography でそれぞれの結晶を単離、標品との混融、IR の比較により同定。triterpenoid ならびに phytosterol の TLC、および GLC は第二報<sup>7)</sup>

7) 大本太一、本誌、21, 115 (1967).

に記載した方法による。なお今回検索したすべての植物に campesterol, stigmasterol,  $\beta$ -sitosterol の存在を GLC により確認し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ものは千葉県習志野市において採集したものである。

**A) メダケ (*Arundinaria simonii* RIVIÈRE)**

千葉県市原市で採集した地上部 34.2 kg から赤褐色不鹼化物 32.0 g を得。300 g の alumina と 50 g の silica gel で column chromatography を行なう。

a) Arundoin: ヘキサン-ベンゼン (9 : 1) の溶出部分 0.22 g を 4 g の silica gel で再クロマトを行ない、ヘキサン-ベンゼン (19 : 1) の溶出部分をヘキサンから再結, mp 236° の無色針状晶 3 mg を得。標品の arundoin との混融, IR, GLC の比較により同定。

b) Miliacin: arundoin 溶出後のヘキサン-ベンゼン (9 : 1) の溶出部分をベンゼンから再結, mp 284° の無色板状晶 11 mg を得。標品の miliacin との混融, IR, GLC の比較により同定。

c) Glutinone: ヘキサン-ベンゼン (1 : 1) から、ベンゼン、ベンゼン-クロロホルム (1 : 1) までの溶出部分 2.97 g を 30 g の silica gel で再クロマトを行ない、ヘキサン-ベンゼン (3 : 2) の溶出部分をベンゼンから再結, mp 252° の無色柱状晶 0.17 g を得。標品の glutinone との混融, IR, GLC の比較により同定。

d) Friedelin: glutinone 溶出後のベンゼン溶出部分をベンゼンから再結, mp 265° の無色針状晶 0.42 g を得。標品の friedelin との混融, IR, GLC の比較により同定。

e) Germanicol: クロロホルム溶出部分 7.68 g をピリジン-無酢でアセチル化, 粗結晶 7.61 g を得。80 g の alumina で column chromatography を行なう。ヘキサン-ベンゼン (19 : 1) の溶出部分をベンゼンから再結, mp 286° の無色針状晶 19 mg を得。標品の germanicol acetate との混融, IR, GLC の比較により同定。

f) Lupeol: germanicol acetate 溶出後のヘキサン-ベンゼン (9 : 1) の溶出部分を酢酸エチルから再結, mp 222° の無色針状晶 0.64 g を得。標品の lupeol acetate との混融, IR, GLC の比較により同定。

**B) シホウチク (*Chimonobambusa quadrangularis* MAKINO)**

千葉県山武町で栽培されていた地上部 14.5 kg から 42.0 g の赤褐色不鹼化物を得。350 g の alumina と 50 g の silica gel で column chromatography を行なう。

a) Arundoin: ヘキサン-ベンゼン (9 : 1) の溶出部分 0.49 g を 7 g の silica gel で再クロマトを行ない、ヘキサン-ベンゼン (19 : 1) の溶出部分をヘキサンから再結, mp 234° の無色針状晶 2 mg を得。標品の arundoin との混融, GLC の比較により同定。

b) Cylindrin: arundoin 溶出後のヘキサン-ベンゼン (9 : 1) の溶出部分をベンゼンから再結, mp 262° の無色柱状晶 3 mg を得。標品の cylindrin との混融, GLC の比較により同定。

c) Glutinone: ベンゼン溶出部分 0.81 g を silica gel による再クロマトを行ない、ヘキサン-ベンゼン (1 : 1) の溶出部分をアセトンから再結, mp 245° の無色板状晶 4 mg を得。標品の glutinone との混融, IR, GLC の比較により同定。

d) Friedelin: glutinone 溶出後のヘキサン-ベンゼン (1 : 4) の溶出部分をヘキサンから再結, mp 266° の無色針状晶 11 mg を得。標品の friedelin との混融, IR, GLC の比較により同定。

e) 結晶 I: クロロホルム溶出部分 1.78 g をピリジン-無酢でアセチル化, 粗結晶 1.79 g を得。20 g の silica gel で column chromatography を行なう。ヘキサン-ベンゼン (4 : 1) の溶出部分をアセトンから再結, mp 164~166° の無色板状晶 4 mg を得。

**C) マダケ (*Phyllostachys bambusoides* SIEB. et ZUCC.)**

稈 29.3 kg から暗緑色不鹼化物 28.5 g を得。200 g の alumina と 100 g の silica gel で column chromatography を行なう。

a) Lupenone: ヘキサン-ベンゼン (1 : 1) の溶出部分をアセトンから再結, mp 173° の無色針状晶 3.0 g を得。標品の lupenone との混融, IR, GLC の比較により同定。

b) Friedelin: ヘキサン-ベンゼン (2 : 3) の溶出部分をヘキサンついでベンゼンから再結, mp 265° の無色針状晶 0.3 g を得。標品の friedelin との混融, IR, GLC の比較により同定。

c) Lupeol: クロロホルム溶出部分 1.63 g をピリジン-無酢でアセチル化, 粗結晶 1.69 g を得。20 g の alumina と 18 g の silica gel で column chromatography を行なう。ヘキサン-ベンゼン (4 : 1) の溶出部分をアセトンついでヘキサンから再結, mp 220° の無色針状晶, 143 mg を得。標品の lupeol acetate との混融, IR, GLC の比較

により同定.

**D) ホテイチク (*Phyllostachys bambusoides* SIEB. et ZUCC. var. *aurea* MAKINO)**

千葉県市原市で採集した地上部 58.4 kg から褐色不鹼化物 162.5 g を得. 1 kg の alumina と 200 g の silica gel で column chromatography を行なう.

a) Friedelin: ヘキサン-ベンゼン (3 : 1) の溶出部分 17.3 g を 120 g の alumina と 60 g の silica gel で再クロマトを行ない, ヘキサン-ベンゼン (1 : 1) の溶出部分を酢酸エチルから再結, mp 264-265° の無色針状晶 1.87 g を得. 標品の friedelin との混融, IR, GLC の比較により同定.

b) Lupenone: 初めのクロマトにおけるヘキサン-ベンゼン (3 : 2) の溶出部分 7 g を, 50 g の alumina と 20 g の silica gel で再クロマトを行ない, ヘキサン-ベンゼン (1 : 1) の溶出部分をアセトン, ヘキサンついでベンゼンから再結, mp 176-178° の無色針状晶 75 mg を得. 標品の lupenone との混融, IR, GLC の比較により同定.

c) Taraxerol: ベンゼン-クロロホルム (1 : 1) の溶出部分 1.49 g をピリジン-無酢でアセチル化, 粗結晶 1.44 g を得. 15 g の silica gel で column chromatography を行なう. 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 297-298° の無色針状晶 12 mg を得. 標品の taraxerol acetate との混融, IR, GLC の比較により同定.

**E) ハチク (*Phyllostachys nigra* MUNRO var. *henonis* STAPP)**

千葉県東金市で栽培の地上部 26.1 kg から褐色不鹼化物 19.2 g を得. 200 g の alumina で column chromatography を行なう.

a) Glutinone: ヘキサン-ベンゼン (1 : 1) からベンゼンまでの溶出部分 3.58 g を 36 g の silica gel により再クロマトを行ない, ヘキサン-ベンゼン (1 : 1) の溶出部分をヘキサンから再結, mp 247-249° の無色板状晶 24 mg を得. 標品の glutinone との混融, IR, GLC の比較により同定.

b) Friedelin: glutinone 溶出後のベンゼン溶出部分をクロロホルムから再結, mp 263-265° の無色針状晶 0.22 g を得. 標品の friedelin との混融, IR, GLC の比較により同定.

c) epi-Friedelinol: クロロホルム溶出部分 3.67 g をピリジン-無酢でアセチル化, 粗結晶 3.74 g を得. 30 g の alumina と 15 g の silica gel で column chromatography を行なう. ヘキサン-ベンゼン (9 : 1) の溶出部分をクロロホルム-エーテルから再結, mp 293-295° の無色板状晶 26 mg を得. 標品の epi-friedelinol acetate との混融, IR, GLC の比較により同定.

d) Glutinol: epi-friedelinol acetate を回収後の母液を反復クロマト精製し, 酢酸エチルから再結, mp 198° の無色針状晶 18 mg を得. 標品の glutinol acetate との混融, IR, GLC の比較により同定.

**F) ヤダケ (*Sasa japonica* MAKINO)**

千葉県八千代市で採集した地上部 50.0 kg から褐色不鹼化物 73.0 g を得. 365 g の alumina 365 g の silica gel で column chromatography を行なう.

a) Glutinone: ヘキサン-ベンゼン (9 : 1) の溶出部分 120 mg をヘキサンで洗い, 不溶物をベンゼンから再結, mp 237-238° の無色針状晶 3 mg を得. 標品の glutinone との混融, 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 7.30 g をベンゼンおよびクロロホルムから再結, mp 261-262° の無色針状晶 0.93 g を得. 標品の friedelin との混融, IR, GLC の比較により同定.

c) Glutinol: ベンゼン溶出部分 21.0 g を, ピリジン-無酢でアセチル化, 粗結晶 21.6 g を得. 200 g の alumina で column chromatography を行ない, ヘキサン溶出部分をアセトンおよび酢酸エチルから再結, mp 183-184° の無色鱗片状結晶 6.18 g を得. 標品の glutinol acetate との混融, IR, GLC の比較により同定.

**G) アズマザサ (*Sasa ramosa* MAKINO)**

千葉県佐倉市で採集した地上部 40.0 kg から暗赤褐色不鹼化物 55.5 g を得. 400 g の alumina, 150 g の silica gel で column chromatography を行なう.

a) Arundoin: ヘキサン溶出部分を silica gel により再クロマトを行ない, ヘキサン溶出部分をヘキサンから再結, mp 237° の無色針状晶 2 mg を得. 標品の arundoin との混融, GLC の比較により同定.

b) Fernenone: ヘキサン-ベンゼン (7 : 3) から同 (1 : 1) の溶出部分を alumina および silica gel による反復カラムクロマトを行ない, ヘキサン-ベンゼン (7 : 3) の溶出部分をエタノール, 次いで酢酸エチルから再結, mp 197-199° の無色針状晶 190 mg を得. 標品の fernenone との混融, GLC の比較により同定.

c) Friedelin: 上記 fernenone 溶出後の column chromatography においてヘキサン-ベンゼン (1 : 1) の溶出部

分をアセトン、次いでヘキサンから再結, mp 265° の無色針状晶 185 mg を得. 標品の friedelin との混融, IR, GLC の比較により同定.

d) Fernenol: 初めの column chromatography におけるクロロホルム—エタノール溶出部分 38.0 g をピリジン—無酢でアセチル化, 粗結晶 36.0 g を得. 300 g の alumina と 150 g の silica gel で column chromatography を行ない, ヘキサン—ベンゼン (4 : 1) の溶出部分をアセトン次いでベンゼンから再結, mp 218° の無色針状晶 11 mg を得. 標品の fernenol acetate との混融, IR, GLC の比較により同定.

#### H) クマザサ (*Sasa veitchii* REHD.)

千葉県鎌ヶ谷市で採集した地上部 76.2 kg から赤褐色不飽和物 157.0 g を得. 750 g の alumina と 150 g の silica gel で column chromatography を行なう.

a) Glutinone: ヘキサン—ベンゼン (1 : 1) の溶出部分を silica gel で反復カラムクロマトを行ない, ヘキサン—ベンゼン (1 : 1) の溶出部分をヘキサンから再結, mp 252~253° の無色板状晶 1.85 g を得. 標品の glutinone との混融, IR, GLC の比較により同定.

b) Friedelin: 上記 glutinone 溶出後のヘキサン—ベンゼン (1 : 1) の溶出部分をベンゼンから再結, mp 269° の無色針状晶 6.51 g を得. 標品の friedelin との混融, IR, GLC との比較により同定.

c)  $\beta$ -Amyrin: 初めの column chromatography のベンゼンからベンゼン—クロロホルム (2 : 1) の溶出部分 43.5 g をピリジン—無酢でアセチル化, 粗結晶 46.0 g を得. 320 g の alumina と 140 g の silica gel で column chromatography を行なう. ヘキサン溶出部分をヘキサンから再結, mp 246~247° の無色針状晶 54 mg を得. 標品の  $\beta$ -amyrin acetate との混融, IR, GLC の比較により同定.

d) Glutanol:  $\beta$ -amyrin acetate を溶出後のベンゼンまでの溶出部分を silica gel による反復カラムクロマトを行ないヘキサン—ベンゼン (9 : 1) の溶出部分をアセトン, 次いでヘキサンから再結. mp 187° の無色板状晶 6.10 g を得. 標品の glutanol acetate との混融, IR, GLC の比較により同定.

e) Taraxerol: 初めの column chromatography のベンゼン—クロロホルム (1 : 1) からクロロホルム溶出部分 26.0 g をピリジン—無酢でアセチル化, 粗結晶 25.5 g を得. 180 g の alumina と 80 g の silica gel で column chromatography を行なう. 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 312° の無色柱状晶 76 mg を得. 標品の taraxerol acetate との混融, IR, GLC の比較により同定.

謝辞 本研究にあたり材料を分与された若名東一氏, 児保孝雄氏, 今関直人氏, また材料採集に御指導を戴いた本学久内清孝名誉教授, 幾瀬マサ教授に深謝いたします. 材料採集に御協力戴いた教室員各位に感謝いたします.