

キク科植物成分：数種の日本産タンポポ亜科植物 新鮮根のトリテルペノイド

塩 島 憲 治, 鈴 木 秀 樹, 高 野 昭 人, 栗 原 美 幸
小 寺 信 之, 平 野 篤 史, 上 田 博 之*

昭和薬科大学

Composite Constituents : Triterpenoids from Some Cichorioideous Plants

KENJI SHIOJIMA, HIDEKI SUZUKI, AKIHITO TAKANO, MIYUKI KURIHARA,
NOBUYUKI KODERA, ATSUSHI HIRANO and HIROYUKI AGETA*

Shōwa College of Pharmaceutical Sciences, Machida, Tokyo 194, Japan

(Received June 27, 1996)

Some species of the genus *Taraxacum*, belonging to the subfamily Cichorioideae of the family Compositae, have been used as a medicine called "Pu gong ying" in China and "Ho kō ei" in Japan for the women's mammary tumor, stomach trouble, etc. However, several plants of *Ixeris*, *Sonchus*, *Lactuca* and *Picris* genera of Cichorioideae are also used as the botanical origins of Pu gong ying in China. The lipophilic constituents of the latex consist of pentacyclic triterpenoid acetates. We herein report the triterpenoid constituents of three species of subfamily Cichorioideae, viz. *Sonchus oleraceus*, *S. asper* and *Youngia japonica* to compare with those of the plants belonging to *Taraxacum*, *Ixeris* and *Picris*. Thirty-four triterpenoids isolated from the fresh roots of these plants are summarized in TABLE I. The main compounds were found to be triterpenoid alcohol acetates belonging to lupane, ursane, oleanane, and migrated ursane and oleanane groups, together with the corresponding ketones, alcohols, and some acids. In addition, three tetracyclic triterpenoids, viz. butyrospermyl acetate, tirucalla-7,21-dien-3 β -yl acetate and 24-methylenecycloartanone, were isolated in a small amount.

Keywords—Compositae; *Sonchus oleraceus*; *Sonchus asper*; *Youngia japonica*; triterpenoid

キク科 Compositae タンポポ亜科 Cichorioideae の *Taraxacum* 属植物は日本および中国で「蒲公英」と呼ばれ、古来より婦人の乳腺炎や慢性胃炎などに用いられてきた¹⁾。また中国ではタンポポ亜科植物の *Ixeris*, *Sonchus*, *Lactuca*, *Picris* 属植物も同様に「蒲公英」として用いている²⁾。これらタンポポ亜科に属する植物は乳管組織が発達し多量の乳液を含んでいるのが特徴である。この乳液の脂溶性成分はリーベルマン反応陽性で TLC においてトリテルペノイドアセテートと同一スポットを主に与える。我々はこれまでキク科タンポポ亜科植物の乳液成分研究の一環としてカンサイタンポポ *Taraxacum japonicum* Koidz.³⁾、ヤクシソウ *Youngia denticulata* (HOUTT.) KITAM.⁴⁾、オオジシバリ *Ixeris debilis* (THUNB.) A. GRAY⁵⁾、ニガナ *I. dentata* (THUNB.) NAKAI⁶⁾、コウゾリナ *Picris hieracioides* LINNÉ subsp. *japonica* (THUNB.) KRYLOV^{6,7)}、*I. chinensis* (THUNB.) NAKAI⁸⁾ 等から多数の lupane, oleanane, ursane 系トリテルペノイドと共に新規トリテルペノイドを報告している。これら植物のトリテルペノイド成分は主成分ではほぼ同様であるが微量成分ではそれぞれ属により特徴があ

る。今回東京都で採集したノゲシ *Sonchus oleraceus* LINNÉ, オニノゲシ *S. asper* (LINNÉ) HILL., オニタビラコ *Youngia japonica* (LINNÉ) DC. の新鮮根のトリテルペノイド成分の比較ならびに日本で蒲公英として用いられているカンサイタンポポとその成分を比較する目的で研究を行い以下の結果が得られたので報告する。

結 果・考 察

ノゲシ、オニノゲシ、オニタビラコ新鮮根中に存在が確認された34種のトリテルペノイド成分を TABLE I, Chart 1 に示す。いずれの場合も主成分は lupane, ursane, oleanane, migrated ursane, migrated oleanane 群 5 環性トリテルペノイドアルコールのアセテート化合物であった。これらは乳液の主成分と考えられるが、特に lupenyl acetate (1), taraxasteryl acetate (6) が共通して比較的多量に含まれていた。また 4 環性トリテルペノイドとして butyrospermyl acetate (11), tirucalla-7,21-dien-3 β -yl acetate (12), 24-methylenecycloartanone (21) の3種の化合物が得られた。

TABLE I. Triterpenoids Isolated from Some Cichorioideae Plants

	mp (°C)	Yield* (%)				Ref.
		SO	SA1	SA2	YJ	
Lupenyl acetate (1)	217-218	0.0439	0.0515	0.0480	0.0249	8
Germanicyl acetate (2)	279-280	0.0406	0.0438	0.0349	0.0078	8
β -Amyrin acetate (3)	242-243	0.0280	0.0264	0.0413	0.0240	8
Taraxeryl acetate (4)	245-247	0.0047	0.0004		0.0027	8
Multiflorenyl acetate (5)			0.0001		0.0013	8
Taraxasteryl acetate (6)	241-242	0.0275	0.0213	0.0633	0.0844	8
ψ -Taraxasteryl acetate (7)	228-229	0.0271	0.0129	0.0119	0.0016	8
α -Amyrin acetate (8)	202-203	0.0533	0.0373	0.0482	0.0191	8
Bauereryl acetate (9)	297-298	0.0072	0.0019	0.0069	0.0145	8
Isobauereryl acetate (10)	229-230		0.0043			8
Butyrospermyl acetate (11)				0.0027	0.0008	8
Tirucalla-7,21-dien-3 β -yl acetate (12)				0.0009	0.0010	8
Lupenone (13)		0.0002	0.0005	trace		8
Germanicone (14)		0.0004	0.0004	trace		8
β -Amyrenone (15)		0.0003	0.0003			8
Taraxerone (16)		trace	0.0001			9
Friedelin (17)		0.0002	0.0009			6
Taraxasterone (18)		0.0002	0.0003	trace		8
ψ -Taraxasterone (19)		trace				8
α -Amyrenone (20)		0.0005	0.0005			8
24-Methylenecycloartanone (21)		0.0001				10
Lupeol (22)	215-217	0.0116	0.0026	0.0139		8
Germanicol (23)		0.0046	0.0026	0.0066		8
β -Amyrin (24)	197-198	0.0150	0.0016	0.0202	0.0087	8
Taraxerol (25)		0.0080	0.0024	0.0455	0.0059	8
Taraxasterol (26)	218-220	0.0118	0.0012	0.0068	0.0172	8
ψ -Taraxasterol (27)		0.0123		0.0185	0.0184	8
α -Amyrin (28)	150-152	0.0179	0.0021	0.0244	0.0089	8
Betulin (29)		0.0009				11
Erythrodiol (30)		0.0005				7
Uvaol (31)		0.0008				11
Betulinic acid (32)	272-273	0.0014				11
Oleanolic acid (33)		0.0082	0.0033	0.0129	0.0009	7
Ursolic acid (34)		0.0056	0.0048	0.0075	0.0005	7

*Yield based on dried plant materials after removal of water by azeotropic distillation. SO: *Sonchus oleraceus*, SA1: *Sonchus asper* (January), SA2: *Sonchus asper* (June), YJ: *Youngia japonica*.

ノゲシからは計30種の化合物が確認されたが、そのうち4環性化合物 **21** がノゲシのみから得られた。オニノゲシは1月に採集した植物からは25種の、6月に採集した植物からは21種の化合物の存在が確認され、トリテルペノイドアルコールのアセテート、アルコールおよび酸等の化合物は殆ど同じであった。しかし1月に採集した材料からケトン化合物が検出されたのに対し6月に採集した材料からは殆ど認められなかった。また1月に採集した材料には認められなかった4環性化合物 **11**, **12** が6月に採集した材料からは確認された。オニタビラコからも18種のトリテルペノイド化合物が確認されたが、同様にトリテルペノイドアルコールのアセテートが主成分であった。しかしトリテルペノイドケトン化合物の存在は確認できなかった。またノゲシ、オニノゲシ、オニタビラコの3種をカンサイタンポポの成分と比較するとカンサイタンポポに認められる lupenyl acetate (**1**), β -amyrin acetate (**3**), taraxeryl acetate (**4**), taraxasteryl acetate (**6**), α -amyrin acetate (**8**)

は3種にも共通して含まれている。しかしカンサイタンポポに特有な neolupenyl acetate³⁾ および lup-19(21)-en-3 β -yl acetate³⁾ は3種の植物には確認されなかった。またコウゾリナから単離された gammacerane 系トリテルペノイド⁶⁾ や *Ixeris chinensis* から単離された ixerenol⁸⁾ のように特異な骨格を有する化合物も検出されなかった。

実験の部

融点は熱ブロック型微量融点測定器 (柳本 MP-SI 型) で測定し未補正である。IR は JASCO 102型, KBr 法で測定。¹H-NMR は JEOL JNM-GX270, CDCl₃ で測定, δ 値 (ppm) で表示。MS は JEOL JMS-D300 (イオン化電圧300 eV) direct inlet 法で測定。ガスクロマトグラフィー (GC) は日立163型で測定, カラムは1m ガラスカラム, 吸着剤 1.4% SE-30/chromosorb G HP, カラム温度260°C, キャリアーガス N₂, 標準物質 cholestane, 検出器 FID で測定。GC-MS は GC, MS と同一測定条件, カラムクロマトグラ

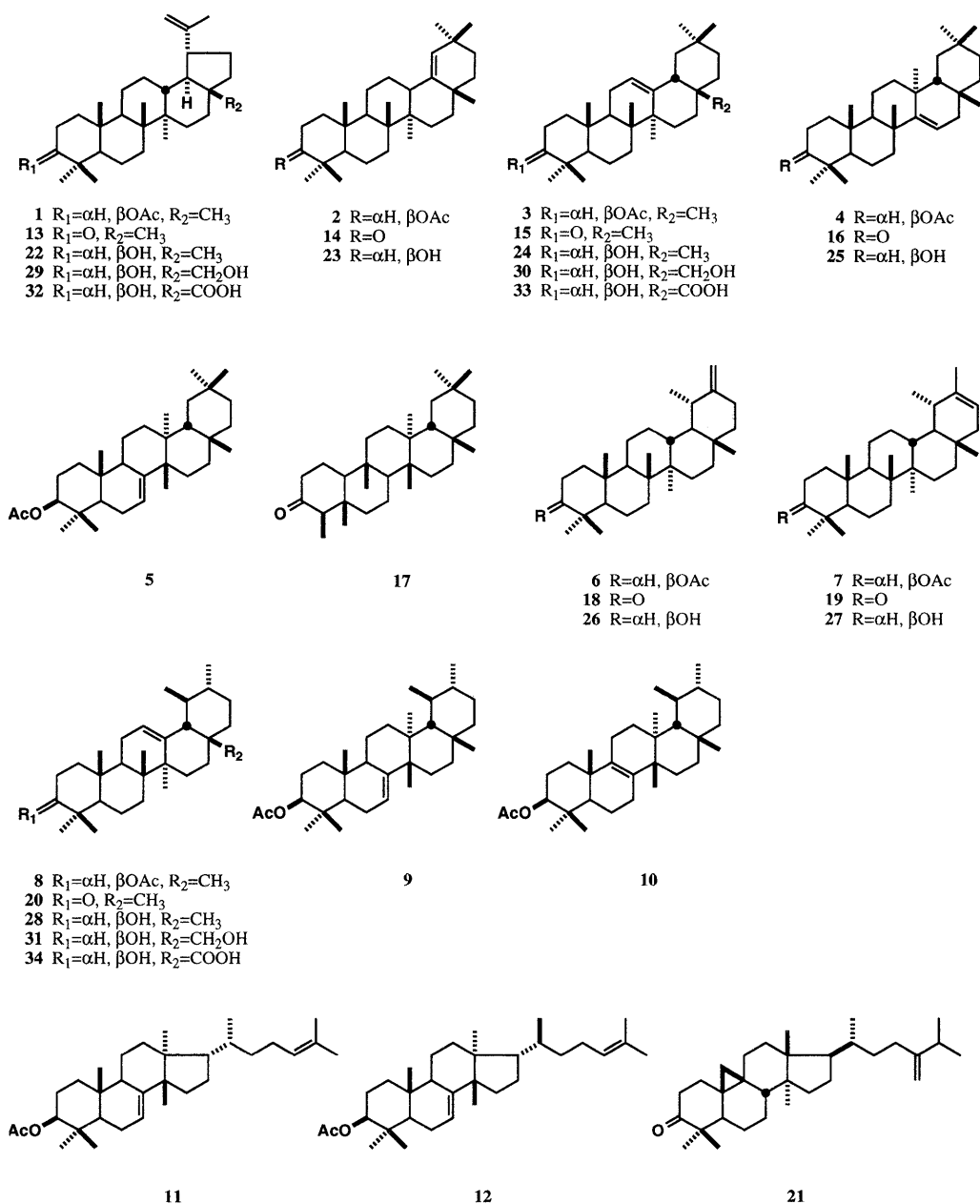


Chart 1.

フィー (CC) は Kiesel gel 60 (Merck) または 20% 硝酸銀-シリカゲル (Mallinkrodt) を吸着剤とした。HPLC はポンプは JASCO 880-PU, 検出器は JASCO 830-RI, カラムは Senshu Pak ODS-3251-D 5μ ($8\phi \times 250$ mm), 移動相として $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CHCl}_3$ (9:1) または CH_3CN を使用。TLC は precoated TLC plates Silica gel 60 (Merck) を使用し, スポットは濃硫酸を噴霧後加熱発色により検出した。植物材料の抽出は, 細切した生の材料を, 共沸した水を自動的に分離する方法を用い hexane で 3 回抽出, 抽出液は濃縮乾固しエキスを得た。

抽出と分離

1) ノゲシ: 東京都町田市で 1990 年 5 月に採集したノゲシの根 2,650 g を抽出, 抽出液と共に水 2,190 g を得た。抽

出液は濃縮乾固しエキス 5.6 g を得た。これをシリカゲル CC に付し, hexane, benzene, ether で順次溶出し, hexane: benzene (7:3) 分画 (A1) (1.4 g), hexane: benzene (1:1) 分画 (B1) (0.1 g), benzene 分画 (C1) (0.9 g), ether 分画 (D1) (0.2 g) を得た。

2) オニノゲシ (1 月採集): 東京都稲城市で 1990 年 1 月に採集したオニノゲシの根 1,100 g を抽出, 抽出液と共に水 870 g を得た。抽出液は濃縮乾固しエキス 2.9 g を得た。これをシリカゲル CC に付し, hexane, benzene, ether で順次溶出し, hexane: benzene (8:2) 分画 (A2) (0.7 g), hexane: benzene (1:1) 分画 (B2) (0.05 g), benzene 分画 (C2) (0.3 g), ether 分画 (D2) (0.2 g) を得た。

3) オニノゲシ (6 月採集): 東京都町田市で 1990 年 6 月

に採集したオニノゲシの根2,950 gを抽出, 抽出液と共に水2,650 gを得た. 抽出液は濃縮乾固しエキス4.6 gを得た. これをシリカゲルCCに付し, hexane, benzene, etherで順次溶出し, hexane: benzene (8:2) 分画 (A3) (1.1 g), benzene 分画 (B3) (0.3 g), benzene分画 (C3) (0.4 g), ether 分画 (D3) (0.1 g)を得た.

4) オニタビラコ: 東京都町田市で1990年5月に採集したオニタビラコの根5,900 gを抽出, 抽出液と共に水4,860 gを得た. 抽出液は濃縮乾固しエキス14.5 gを得た. これをシリカゲルCCに付し, hexane, benzene, etherで順次溶出し, hexane: benzene (8:2) 分画 (A4) (2.3 g), benzene 分画 (C4) (0.8 g), ether 分画 (D4) (1.1 g)を得た.

アセテート分画 (ノゲシ A1, オニノゲシ A2, A3, オニタビラコ A4)

A1~A4 分画をそれぞれ20% 硝酸銀-シリカゲルCC [hexane: benzene (8:2)] にて分離した後, HPLC [$\text{CH}_3\text{CN} : \text{CHCl}_3$ (9:1), 流量4 ml/min], 再結晶 (acetone) を繰り返し行い以下の化合物を融点, GC, IR, $^1\text{H-NMR}$ で標品⁸⁾と比較し同定した.

Lupenyl acetate (1) A1, 200 mg. A2, 121 mg. A3, 146 mg. A4, 259 mg. 無色針状結晶, HPLC t_R 18.6 min, GC R_{tR} 3.95.

Germanicyl acetate (2) A1, 185 mg. A2, 103 mg. A3, 106 mg. A4, 81 mg. 無色鱗片状結晶, HPLC t_R 24.0 min, GC R_{tR} 3.74.

β -Amyrin acetate (3) A1, 128 mg. A2, 62 mg. A3, 126 mg. A4, 250 mg. 無色針状結晶, HPLC t_R 25.4 min, GC R_{tR} 3.66.

Taraxeryl acetate (4) A1, 21 mg. A2, 1 mg. A4, 28 mg. 無色針状結晶, GC R_{tR} 3.44.

Multiflorenyl acetate (5) A2, 0.3 mg. A4, 14 mg. GC R_{tR} 4.33.

Taraxasteryl acetate (6) A1, 125 mg. A2, 50 mg. A3, 193 mg. A4, 878 mg. 無色板状結晶, HPLC t_R 22.5 min, GC R_{tR} 4.80.

Ψ -Taraxasteryl acetate (7) A1, 123 mg. A2, 30 mg. A3, 36 mg. A4, 17 mg. 無色板状結晶, GC R_{tR} 4.76.

α -Amyrin acetate (8) A1, 243 mg. A2, 88 mg. A3, 147 mg. A4, 199 mg. 無色鱗片状結晶, GC R_{tR} 3.94.

Bauereryl acetate (9) A1, 33 mg. A2, 4 mg. A3, 21 mg. A4, 151 mg. 無色板状結晶, HPLC t_R 26.8 min, GC R_{tR} 4.64.

Isobauereryl acetate (10) A2, 10 mg. 無色針状結晶, GC R_{tR} 3.95.

Butyrospermyl acetate (11) A3, 8 mg. A4, 8 mg. GC R_{tR} 3.62.

Tirucalla-7,21-dien-3 β -yl acetate (12) A3, 3 mg. A4,

10 mg. GC R_{tR} 4.13.

ケトン分画 (ノゲシ B1, オニノゲシ B2, B3)

B1分画 (ノゲシ) はシリカゲルCC [hexane: benzene (6:4)], 20% 硝酸銀-シリカゲルCC [hexane: benzene (1:1)] にて分離した後, 各分画を HPLC (CH_3CN , 流量5 ml/min) を行い以下の化合物を GC, MS, $^1\text{H-NMR}$ で標品^{6,8)} または文献値^{9,10)} と比較し同定した. また B2, B3 分画 (オニノゲシ) はそれぞれシリカゲルCC [hexane: benzene (6:4)], 20% 硝酸銀-シリカゲルCC [hexane: benzene (1:1)] にて分離した後, 各分画の GC, $^1\text{H-NMR}$ を標品^{6,8)} または文献値⁹⁾ と比較しそれぞれの分画の主成分を同定し, さらに GC, $^1\text{H-NMR}$ の二重結合プロトンの積分値により定量した.

Lupenone (13) B1, 1 mg. B2, 1 mg. B3, trace. HPLC t_R 23.2 min, GC R_{tR} 2.87.

Germanicone (14) B1, 2 mg. B2, 0.9 mg. B3, trace. HPLC t_R 29.5 min, GC R_{tR} 2.65.

β -Amyrenone (15) B1, 1 mg. B2, 0.8 mg. HPLC t_R 31.4 min, GC R_{tR} 2.65.

Taraxerone (16) B1, 0.1 mg. B2, 0.2 mg. GC R_{tR} 2.38.

Friedelin (17) B1, 0.7 mg. B2, 2 mg. HPLC t_R 42.6 min, GC R_{tR} 3.88.

Taraxasterone (18) B1, 1 mg. B2, 0.7 mg. B3, trace. HPLC t_R 28.4 min, GC R_{tR} 3.48.

Ψ -Taraxasterone (19) B1, 0.2 mg. GC R_{tR} 3.43.

α -Amyrenone (20) B1, 2 mg. B2, 1 mg. HPLC t_R 35.1 min, GC R_{tR} 2.87.

24-Methylenecycloartanone (21) B1, 0.4 mg. HPLC t_R 37.7 min, MS m/z : 438 (M^+), 424, 423, 409, 355, 313, 300, 205, 175, 138.

アルコール分画 (ノゲシ C1, オニノゲシ C2, C3, オニタビラコ C4)

C1分画 (ノゲシ) はシリカゲルCC (benzene) にて精製した後, HPLC [$\text{CH}_3\text{CN} : \text{CHCl}_3$ (9:1), 流量5 ml/min], 再結晶 (acetone) を行い以下の化合物を融点, GC, $^1\text{H-NMR}$ で標品⁸⁾と比較し同定した. また C3, C4分画 (オニノゲシ 6月採集, オニタビラコ) はそれぞれシリカゲルCC (benzene) にて精製した後, 各分画の GC, GC-MS, $^1\text{H-NMR}$ を標品⁸⁾と比較しそれぞれの分画の主成分を同定し, さらに GC, $^1\text{H-NMR}$ の二重結合プロトンの積分値により定量した.

Lupeol (22) C1, 53 mg. C3, 42 mg. 無色針状結晶, HPLC t_R 16.1 min, GC R_{tR} 3.05, MS m/z : 426 (M^+), 411, 408, 393, 207, 203, 189.

Germanicol (23) C1, 21 mg. C3, 20 mg. GC R_{tR} 2.69, MS m/z : 426 (M^+), 411, 408, 393, 207, 205, 204, 189, 177.

β -Amyrin (24) C1, 69 mg. C3, 62 mg. C4, 90 mg. 無色針状結晶, HPLC t_R 21.8 min, GC R_{tR} 2.76, MS m/z : 426 (M^+), 411, 408, 393, 218, 207, 203, 189.

Taraxerol (25) C1, 36 mg. C3, 139 mg. C4, 62 mg. GC R_{tR} 2.69, MS m/z : 426 (M^+), 411, 408, 393, 302, 284, 257, 218, 207, 204, 189.

Taraxasterol (26) C1, 54 mg. C3, 21 mg. C4, 178 mg. 無色針状結晶, HPLC t_R 20.6 min, GC R_{tR} 3.66, MS m/z : 426 (M^+), 411, 408, 393, 218, 207, 203, 189.

Ψ -Taraxasterol (27) C1, 56 mg. C3, 57 mg. C4, 191 mg. HPLC t_R 22.9 min, GC R_{tR} 3.60, MS m/z : 426 (M^+), 411, 408, 393, 218, 207, 203, 189.

α -Amyrin (28) C1, 82 mg. C3, 74 mg. C4, 93 mg. 無色針状結晶, HPLC t_R 24.8 min, GC R_{tR} 3.02, MS m/z : 426 (M^+), 411, 408, 393, 218, 207, 203, 189. C2 分画 (オニノゲシ 1 月採集) は Ac_2O -pyridine で常法によりアセチル化を行った後 20% 硝酸銀-シリカゲル CC [hexane: benzene (8:2)] にて分離し, 各分画の GC, GC-MS, 1H -NMR を標品⁸⁾と比較しそれぞれの分画の主成分を同定し, さらに GC, 1H -NMR の二重結合プロトンの積分値により定量した.

Lupenyl acetate (22a) 6 mg. GC R_{tR} 3.88, MS m/z : 468 (M^+), 453, 408, 393, 249, 218, 204, 203, 189.

Germanicyl acetate (23a) 6 mg. GC R_{tR} 3.62, MS m/z : 468 (M^+), 453, 408, 393, 249, 218, 205, 204, 203, 189.

β -Amyrin acetate (24a) 4 mg. GC R_{tR} 3.62, MS m/z : 468 (M^+), 453, 408, 393, 249, 218, 203, 189.

Taraxeryl acetate (25a) 6 mg. GC R_{tR} 3.39, MS m/z : 468 (M^+), 453, 408, 393, 344, 329, 284, 269, 257, 204, 189, 121.

Taraxasteryl acetate (26a) 3 mg. GC R_{tR} 4.69, MS m/z : 468 (M^+), 453, 408, 393, 249, 218, 204, 203, 189.

α -Amyrin acetate (28a) 5 mg. GC R_{tR} 3.88, MS m/z : 468 (M^+), 453, 408, 393, 249, 218, 203, 189.

ジオール, 酸分画 (ノゲシ D1, オニノゲシ D2, D3, オニタピラコ D4)

D1, D3, D4 分画 (ノゲシ, オニノゲシ 6 月採集, オニタピラコ) はそれぞれ シリカゲル CC [benzene: ether (9:1)] にて分離した後, 各分画を HPLC (CH_3CN , 流量 3 ml/min), 再結晶 (MeOH) を繰り返し行い以下の化合物を融点, 1H -NMR で標品^{7, 11)}と比較し同定した. なお化合物 29~31, 33, 34 は HPLC, 1H -NMR の二重結合プロトンの積分値により定量した.

Betulin (29) D1, 4 mg. HPLC t_R 11.4 min, 1H -NMR (δ): 0.981 (H-23), 0.761 (H-24), 0.825 (H-25), 1.022 (H-26), 0.969 (H-27), 3.335, 3.802 (d, $J=11.0$ Hz, H-28), 4.581, 4.683 (H-29), 1.683 (H-30), 3.190 (dd, $J=5.2$,

10.7 Hz, H-3).

Erythrodilol (30) D1, 2 mg. HPLC t_R 14.4 min, 1H -NMR (δ): 0.997 (H-23), 0.790 (H-24), 0.932 (H-25), 0.941 (H-26), 1.168 (H-27), 3.217, 3.557 (d, $J=11.0$ Hz, H-28), 0.875 (H-29), 0.889 (H-30), 3.225 (dd, $J=4.4$, 10.5 Hz, H-3), 5.195 (dd, $J=3.7$, 3.7 Hz, H-12).

Uvaol (31) D1, 4 mg. HPLC t_R 15.4 min, 1H -NMR (δ): 0.991 (H-23), 0.794 (H-24), 0.951 (H-25), 0.999 (H-26), 1.104 (H-27), 3.198, 3.533 (d, $J=11.0$ Hz, H-28), 0.808 (d, $J=7.3$ Hz, H-29), 0.942 (d, $J=5.2$ Hz, H-30), 3.227 (dd, $J=5.2$, 10.4 Hz, H-3), 5.140 (dd, $J=3.5$, 3.5 Hz, H-12).

Betulinic acid (32) D1, 7 mg. HPLC t_R 9.5 min, 1H -NMR (δ): 0.975 (H-23), 0.755 (H-24), 0.824 (H-25), 0.939 (H-26), 0.965 (H-27), 4.609, 4.736 (H-29), 1.691 (H-30), 3.186 (dd, $J=5.3$, 10.5 Hz, H-3).

Oleanolic acid (33) D1, 37 mg. D3, 39 mg. D4, 9 mg. HPLC t_R 11.5 min, 1H -NMR (δ): 0.990 (H-23), 0.779 (H-24), 0.932 (H-25), 0.773 (H-26), 1.142 (H-27), 0.912 (H-29), 0.912 (H-30), 3.219 (dd, $J=5.2$, 10.1 Hz, H-3), 5.287 (dd, $J=3.7$, 3.7 Hz, H-12), 2.823 (dd, $J=4.1$, 13.9 Hz, H-18).

Ursolic acid (34) D1, 26 mg. D3, 23 mg. D4, 5 mg. HPLC t_R 12.3 min, 1H -NMR (δ): 0.988 (H-23), 0.776 (H-24), 0.930 (H-25), 0.789 (H-26), 1.084 (H-27), 0.776 (d, $J=7.0$ Hz, H-29), 0.944 (d, $J=7.6$ Hz, H-30), 3.220 (dd, $J=5.0$, 10.5 Hz, H-3), 5.255 (dd, $J=3.5$, 3.5 Hz, H-12), 2.189 (bd, $J=11.6$ Hz, H-18). D2 分画 (オニノゲシ 1 月採集) は diazomethane でメチル化した後, 以下の化合物 2 種の混合物のまま GC, 1H -NMR を標品⁷⁾と比較同定し, さらに GC, 1H -NMR の二重結合プロトンの積分値により定量した. 33m, 34m は GC R_{tR} , 1H -NMR のケミカルシフト値が以下に示すように相違するため, 混合物のままで充分同定しえた.

Methyl oleanolate (33m) 8 mg. GC R_{tR} 4.28, 1H -NMR (δ): 0.987 (H-23), 0.780 (H-24), 0.904 (H-25), 0.721 (H-26), 1.129 (H-27), 0.897 (H-29), 0.925 (H-30), 3.215 (dd, $J=4.9$, 10.7 Hz, H-3), 5.281 (dd, $J=3.5$, 3.5 Hz, H-12), 2.858 (dd, $J=4.3$, 13.7 Hz, H-18), 3.624 ($-COOCH_3$).

Methyl ursolate (34m) 11 mg. GC R_{tR} 4.80, 1H -NMR (δ): 0.987 (H-23), 0.780 (H-24), 0.918 (H-25), 0.743 (H-26), 1.076 (H-27), 0.857 (d, $J=6.4$ Hz, H-29), 0.940 (d, $J=6.4$ Hz, H-30), 3.215 (dd, $J=4.9$, 10.7 Hz, H-3), 5.245 (dd, $J=3.5$, 3.5 Hz, H-12), 2.227 (bd, $J=11.3$ Hz, H-18), 3.605 ($-COOCH_3$).

謝 辞：マスペクトルの測定をしていただいた本学中央機器室の高瀬洋一氏に感謝致します。

引用文献

- 1) a) 中国医学科学院藥物研究所等編, “中藥志”, 第三冊, 人民衛生出版社, 北京, 1960, p. 225 ; b) 江蘇新医学院編, “中藥大辭典”, 上海人民出版社, 上海, 1977, p. 2459 ; c) 中華人民共和國衛生部藥典委員會編, “中華人民共和國藥典”, 1985年版一部, 人民衛生出版社, 化学工業出版社, 北京, 1985, p. 315.
- 2) a) 謝 宗万, “中藥材品種論述”, 中冊, 上海科学技術出版社, 上海, 1984, pp. 358-368 ; b) A. Takano, M. Mikage, T. Namba, *J. Phytogeogr. Taxon.*, **40**, 13 (1992).
- 3) H. Ageta, K. Shiojima, K. Masuda, T. Lin, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 2289 (1981).
- 4) 荒井洋子, 和間美穂, 上田博之, 藥誌, **102**, 1089 (1982).
- 5) 荒井洋子, 楠本洋子, 長尾恵美, 塩島憲治, 上田博之, 藥誌, **103**, 356 (1983).
- 6) K. Shiojima, K. Masuda, H. Suzuki, T. Lin, Y. Ooishi, H. Ageta, *Chem. Pharm. Bull.*, **43**, 1634 (1995).
- 7) K. Shiojima, H. Suzuki, H. Ageta, *Chem. Pharm. Bull.*, **43**, 1640 (1995).
- 8) K. Shiojima, H. Suzuki, N. Koderu, H. Ageta, H. C. Chang, Y. P. Chen, *Chem. Pharm. Bull.*, **44**, 509 (1996).
- 9) K. Ogihara, M. Higa, K. Hokama, T. Suga, *Phytochemistry*, **26**, 783 (1987).
- 10) 村上孝夫, 田中信壽, 佐武紀子, 斎木保久, 陳 秋明, 藥誌, **105**, 655 (1985).
- 11) 当研究室未発表データ.