

# 琉球大学学術リポジトリ

## ガジュマル(*Ficus microcarpa* L.f.)の成分研究 1. 葉のトリテルペノイド成分

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学理学部 公開日: 2010-01-07 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Higa, Matsutake, Yogi, Seiichi, Hokama, Kozo, 比嘉, 松武, 与儀, 誠一, 外間, 宏三 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12000/14567">http://hdl.handle.net/20.500.12000/14567</a>

# Studies on the Constituents of *Ficus microcarpa* L.f.

## I. Triterpenoids from the Leaves.

Matsutake HIGA, Seiichi Yogi and Kozo HOKAMA

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of the Ryukyus,  
Nishihara, Okinawa, 903-01 JAPAN

(Received 23 May 1987)

### Abstract

The following triterpenoids were isolated from the ethanol extracts of the leaves of *Ficus microcarpa* L.f., together with aliphatic compounds and steroids: lupenyl acetate, friedelin, glutinol, epifriedelinol, taraxerol and oleanolic acid.

Two unknown pentacyclic triterpenoids were also isolated and their structures were discussed from spectroscopic evidences.

## ガジュマル (*Ficus microcarpa* L. f.) の成分研究

### I. 葉のトリテルペノイド成分

比嘉松武, 与儀誠一, 外間宏三

琉球大学理学部化学科

903-01 沖縄県西原町千原1

### 要 旨

ガジュマルの葉のエタノール抽出液から、脂肪族およびステロイド成分の他に、lupenyl acetate, friedelin, glutinol, epifriedelinol, taraxerol および oleanolic acid が単離・同定された。また構造未知の2種の五環性トリテルペノイドが単離され、スペクトルデータの解析からそれらの構造が議論された。

ガジュマルは常緑の高木でクワ科 (Moraceae) に属し、日本 (種子島, 屋久島以南), 台湾, その他熱帯アジア, オーストラリアに分布している。

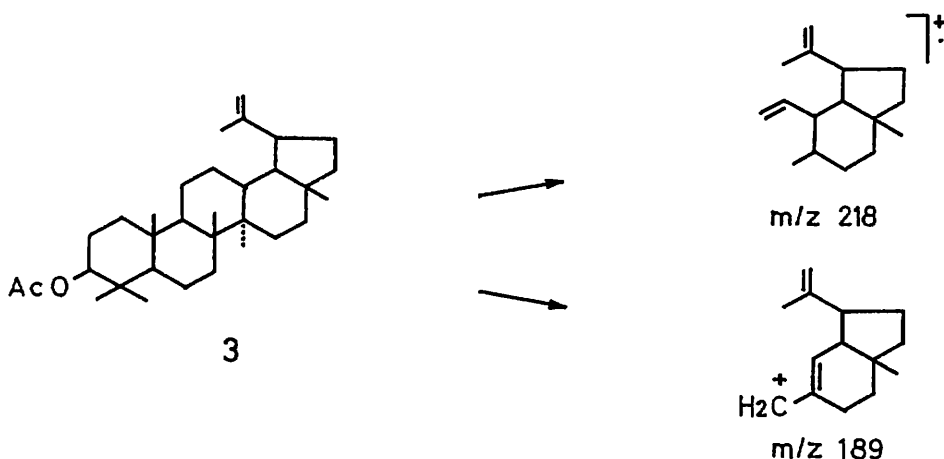
ガジュマルの実は熟して木から落ちてそのままでは発芽しないことが知られており、何らかの発芽阻害物質が果肉に含まれていると考えられている。我々は琉球列島に自生する植物の生理活性成分に関する研究の一環として本植物の成分研究を始めた。今回は本植物の葉から脂肪族化合物とステロイド成分の他に8種のトリテルペノイドを単離し、そのうちの6種を同定することができたので報告する。

実験の部に記載するようにガジュマルの葉のエタノール抽出液から1-14が得られた。

1 は赤外線吸収 (IR) および質量 (MS) スペクトルから脂肪族炭化水素の混合物 (trtriacontane, hentriacontane, nonacosane および heptacosane) と推定される。

2 は IR および MS スペクトルから脂肪酸エチルエステルの混合物 (ethyl gheddate, ethyl laccerate, ethyl melissate および ethyl montanate) と推定される。

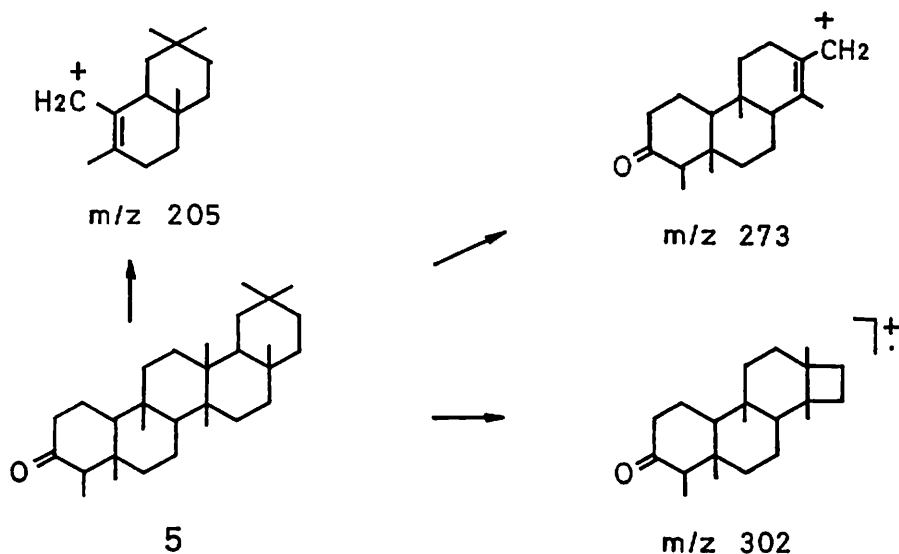
3, 無色針状晶, mp 208–210 °C, は Liebermann-Burchard 反応陽性 (赤紫色) で, IR スペクトルは  $3070\text{ cm}^{-1}$ ,  $1640\text{ cm}^{-1}$ ,  $880\text{ cm}^{-1}$  に末端メチレン基,  $1725\text{ cm}^{-1}$ ,  $1250\text{ cm}^{-1}$  にアセトキシル基による吸収を示す。MS スペクトルは,  $m/z$  468 に分子イオンピーク,  $m/z$  408 に分子イオンから酢酸分子が脱離したフラグメントイオンピークを示す。また  $m/z$  218 と  $m/z$  189 に lupane 系トリテルペンに特有のフラグメントイオンが観察される。プロトン核磁気共鳴 ( $^1\text{H-NMR}$ ) スペクトルは, 1.68 ppm に olefinic methyl 基, 2.02 ppm にアセトキシルのメチル基, 4.62 ppm に末端メチレン基の 2 個のプロトンによるシグナルを示す。以上の結果から 3 は isopropenyl 基を持つ lupenyl acetate と推定される。3 の融点および各種スペクトルを文献値 [1] と比較した結果一致した。



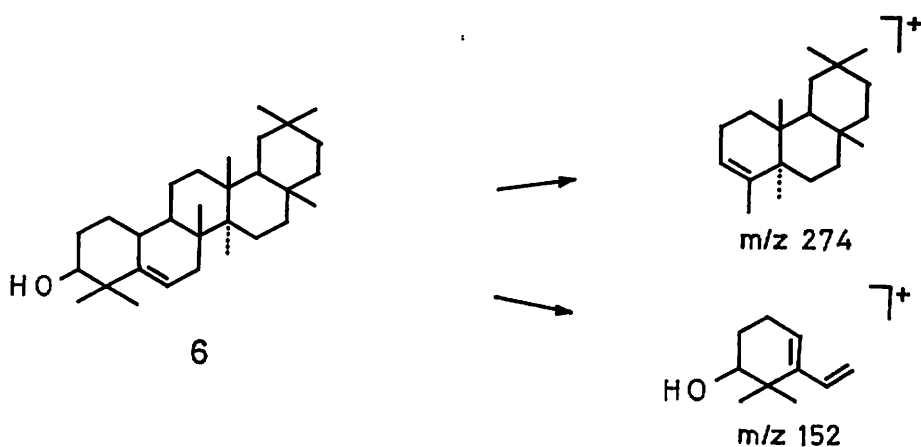
4, 無色針状晶, mp 155–160 °C, は Liebermann-Burchard 反応陽性 (赤紫色) で, IR スペクトルは  $1705\text{ cm}^{-1}$  にカルボニル基による吸収を示し, 水酸基による吸収は観察されない。また  $3070\text{ cm}^{-1}$ ,  $1640\text{ cm}^{-1}$ ,  $880\text{ cm}^{-1}$  に末端メチレン基による吸収を示す。MS スペクトルは  $m/z$  424 に分子イオンピーク,  $m/z$  218 と  $m/z$  189 に lupane 系トリテルペンに特有のフラグメントイオンピークを示す。以上の結果から 4 を lupenone と推定し, IR および MS スペクトルを文献値 [2, 3] と比較したが, スペクトルはよく似ているが異なる化合物であることが判明した。骨格については lupane 系が予想されるが, 構造については目下検討中である。

5, 無色針状晶, mp 256–261 °C, は Liebermann-Burchard 反応陰性で, IR スペクトルは  $1715\text{ cm}^{-1}$  にカルボニル基による吸収を示し, 水酸基による吸収は観察されない。 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルは 0.75–1.19 ppm に 7 個の tertiary methyl 基と 1 個の secondary methyl 基のシグナルを示す。MS スペクトルは  $m/z$  426 に分子イオンピーク,  $m/z$  302, 273, 205 に強いフラグメントイオンピークを示す。これらのことは, 5 が環内に二重結合を持たない friedelan 系のトリテルペンケトンであることを示唆している。5 の MS スペクトルを friedelan-2-one, friedelan-3-one および friedelan-7-one の MS スペクトル [4, 5] と比較し

たところ 3-one isomer と完全に一致したので 5 を friedelan-3-one (friedelin) [6] と同定した。

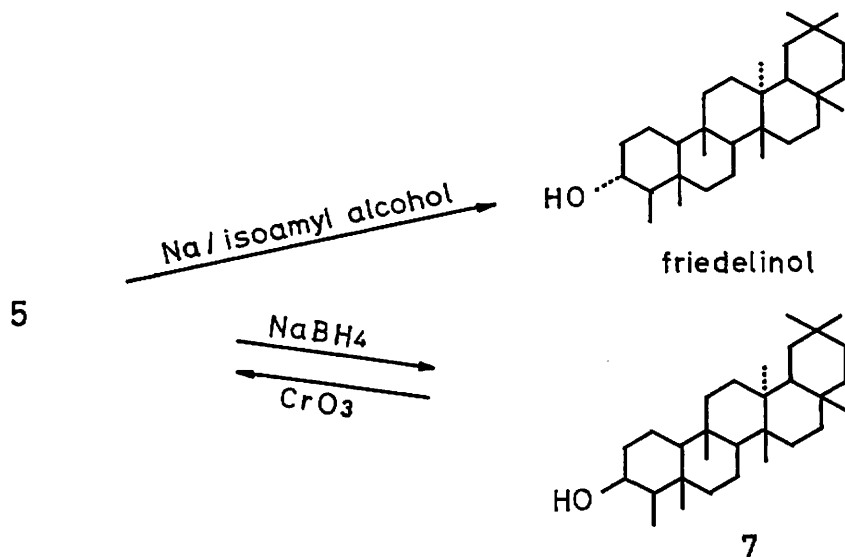


6, 無色針状晶, mp 206–207 °C, は Liebermann-Burchard 反応陽性 (赤紫色) で, IR スペクトルは  $3450\text{ cm}^{-1}$  に水酸基による吸収を示す.  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルは 0.82–1.14 ppm に 8 個のメチル基, 3.45 ppm に水酸基の付け根の axial proton, 5.60 ppm に 1 個の olefinic proton によるシグナルを示す. MS スペクトルは  $m/z$  426 に分子イオンピークを示す. また  $m/z$  274, 259, 152 に強いフラグメントイオンピークが観察されることから 6 は glutinol (glut-5(6)-en-3 $\beta$ -ol) と推定される. 6 の融点および各種スペクトルを文献値 [7, 8] と比較した結果一致した。

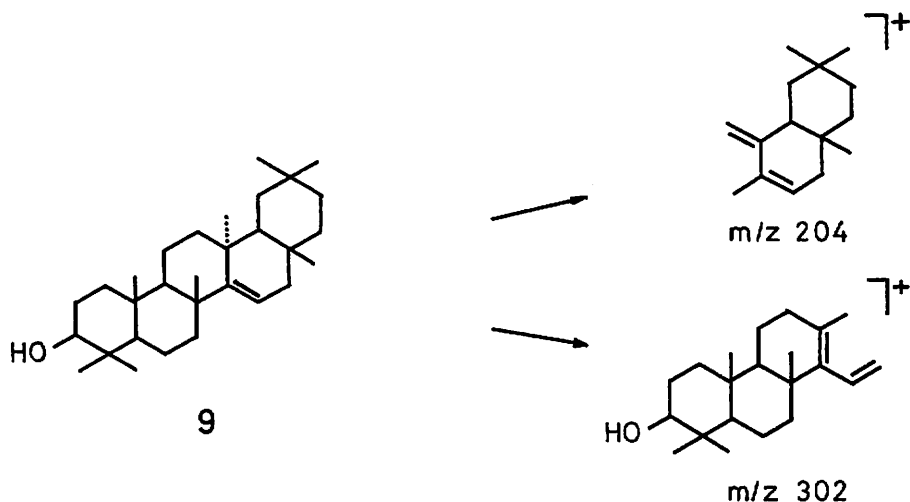


7, 無色針状晶, mp 267–269 °C, は Liebermann-Burchard 反応陽性 (赤紫色) で, IR スペクトルは  $3480\text{ cm}^{-1}$  に水酸基による吸収を示す. MS スペクトルは  $m/z$  428 に分子イオンピークを示す. 7 の MS スペクトルは 5 (friedelin) の MS スペクトルとよく似ており, 主な

フラグメントイオンは2質量単位だけ7が大きくなっている。このことは7が friedelin の還元体であることを示唆している。7を三酸化クロムで酸化して friedelin を得、これによって7が friedelin の還元体であることを確認した。friedelin の還元体には、3位の水酸基が $\alpha$ 構造の friedelinol (friedelan-3 $\alpha$ -ol) と $\beta$ 構造の epifriedelinol (friedelan-3 $\beta$ -ol) があり、7はそのうちのいずれかである。friedelin をナトリウムイソアミラートで還元すると friedelinol [6], 水素化ホウ素ナトリウムあるいは水素化リチウムアルミニウムで還元すると epifriedelinol が生成することが報告されている [9, 10]. 5 (friedelin) をナトリウムイソアミラートおよび水素化ホウ素ナトリウムで還元してそれぞれ friedelinol および epifriedelinol を合成し7と比較した結果、7と epifriedelinol の融点および各種スペクトルが完全に一致した。以上の結果から7を epifriedelinol と同定した [6].



8はIRおよびMSスペクトルから脂肪族アルコールの混合物 (tetratriacontanol, lacerol, melissyl alcohol および octacosnol) と推定される。



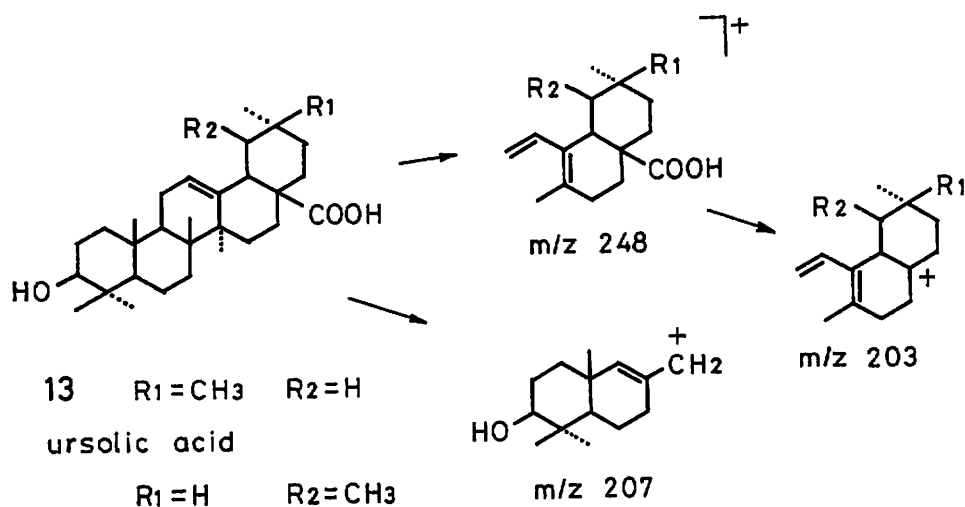
9, 無色針状晶, mp 283–285 °C, は Liebermann-Burchard 反応陽性 (赤紫色) で, IR スペクトルは  $3480\text{ cm}^{-1}$  に水酸基,  $3050\text{ cm}^{-1}$ ,  $1635\text{ cm}^{-1}$ ,  $815\text{ cm}^{-1}$  に三置換オレフィンによる吸収を示す. MS スペクトルは,  $m/z$  426 に分子イオンピークを示し, また  $m/z$  302 と  $m/z$  204 に強いフラグメントイオンピークを示す.  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルは, 5.54 ppm (1 H, dd,  $J = 4, 7\text{ Hz}$ ) に olefinic proton 1 個に相当する明瞭な double doublet を示す. 以上の結果から, 9 は taraxerol と推定され, 9 の融点および各種スペクトルを [11, 12] と比較した結果一致した. また 9 の三酸化クロムによる酸化生成物および 9 の acetate の塩酸処理による異性化生成物は, それぞれ taraxerone および  $\beta$ -amyrin acetate であることが確認された.

10, 無色針状晶, mp 225–227 °C, は Liebermann-Burchard 反応陽性 (赤紫色) で, IR スペクトルは  $3370\text{ cm}^{-1}$  に水酸基,  $3070\text{ cm}^{-1}$ ,  $1640\text{ cm}^{-1}$ ,  $890\text{ cm}^{-1}$  に末端メチレン基による吸収を示す. MS スペクトルは  $m/z$  426 に分子イオンピーク,  $m/z$  189 と  $m/z$  207 に強いフラグメントイオンピークを示す.  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルは 1.68 ppm に olefinic methyl 基によると考えられるシグナルを示し, 10 が isopropenyl 基をもつ lupane 系トリテルペンアルコールであることを示唆する. 以上の結果から 10 を lupeol と推定し, IR および  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを文献値 [11] と比較したが一致しなかった. また 4 との関係性を調べるために, 10 を三酸化クロムで酸化してケトン体とし, それぞれの IR および MS スペクトルを比較したが異なる化合物であることが判明した. 10 の骨格については 4 と同様に lupane 系と考えているが, 構造については現在検討中である.

11 は IR および MS スペクトルから脂肪族カルボン酸の混合物 (gheddic acid, lacceric acid, melissic acid, montanic acid, cerotic acid および lignoceric acid) と推定される.

12 は Liebermann-Burchard 反応における色調変化 (青→汚緑色), IR および MS スペクトルから  $\beta$ -sitosterol と推定され, 融点および各種スペクトルについて標品との比較を行った結果一致した.

13, 無色針状晶, mp 291–292 °C, は Liebermann-Burchard 反応陽性 (赤紫色) で, IR スペクトルは  $3380\text{ cm}^{-1}$  に水酸基,  $3600\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$  と  $1680\text{ cm}^{-1}$  にカルボキシル基による吸収



を示す。MS スペクトルは、 $m/z$  456 に分子イオンピークを示し、また  $m/z$  248 と  $m/z$  203 に特徴的な強いフラグメントイオンピークが観察される。これらのフラグメントイオンは  $d^{12}$  の二重結合を持つ 5 環性トリテルペノイド特有の retro-Diels-Alder 開裂によるものと考えられる。以上の結果から、**13** は oleanane あるいは ursane 系のトリテルペン酸である oleanolic acid あるいは ursolic acid と推定される。**13** の acetate の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルは secondary methyl 基のシグナルを示さず、**13** が ursolic acid ではないことを示唆している。また **13** の IR スペクトルを文献記載の oleanolic acid および ursolic acid のスペクトルと比較した結果 oleanolic acid と完全に一致した [13, 14]。以上の結果から、**13** を oleanolic acid と同定した。

**14** は Liebermann-Burchard 反応における色調変化 (青→汚緑色)、IR および MS スペクトルから  $\beta$ -sitosterol- $\beta$ -D-glucoside と推定され、融点および各種スペクトルについて標品との比較を行った結果一致した。

## 実験の部

融点は柳本微量融点測定装置 MP-S3 型で測定し、未補正である。IR スペクトルは日本分光 A-302 型、MS スペクトルは日立 RMU-6L 型、 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルは日立 R-24 型 (60 MHz) および日本電子 JNM-FX-100 型 (100 MHz) を用い、化学シフトは TMS を内部基準とし  $\delta$  (ppm) で表示してある (s:singlet, d:doublet, t:triplet, q:quartet, m: multiplet, br:broad)。

### 抽出および分離

1983 年 4 月首里で採集したガジュマルの葉 6 kg をエタノールで抽出し、その抽出液を減圧下で濃縮して得たタール状物質を水とクロロホルムで振り、水溶部とクロロホルム可溶部に分画した。クロロホルム可溶部についてシリカゲルカラムクロマトグラフィー (benzene,  $\text{CHCl}_3$ , AcOEt) を行い、ベンゼン溶出部から **1** (270 mg), **2** (120 mg), **3** (285 mg), **4** (5 mg) および **5** (80 mg), クロロホルム溶出部から **6** (95 mg), **7** (650 mg), **8** (30 mg), **9** (200 mg) および **10** (555 mg), 酢酸エチル溶出部から **11** (40 mg), **12** (500 mg), **13** (10 mg) および **14** (30 mg) を得た。

### 1 (脂肪族炭化水素)

無色鱗片状晶 (n-hexane : isopropyl alcohol=1:1), mp 64–66 °C. IR  $\nu_{\text{max}}$  (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  : 2940, 2860, 1480, 1465, 735, 720. MS  $m/z$ : 464 ( $\text{M}^+$ ), 436 ( $\text{M}^+$ ), 408 ( $\text{M}^+$ ), 380 ( $\text{M}^+$ ).

### 2 (脂肪酸エチルエステル)

無色針状晶 (n-hexane : isopropyl alcohol=1:1), mp 78–80 °C. IR  $\nu_{\text{max}}$  (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  : 1740 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1170 ( $\nu_{\text{C-C(=O)-O}}$ ). MS  $m/z$  : 536 ( $\text{M}^+$ ), 508 ( $\text{M}^+$ ), 480 ( $\text{M}^+$ ), 452 ( $\text{M}^+$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.16 (2 H, q,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

### 3 (lupenyl acetate)

無色針状晶 (MeOH), mp 208–210 °C (lit. [1], 218–220 °C). Liebermann-Burchard 反応陽性 (赤紫色). IR  $\nu_{\text{max}}$  (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  : 3070, 1640, 880 ( $>\text{C}=\text{CH}_2$ ), 1730, 1240 ( $\text{OCOCH}_3$ ). MS  $m/z$  (%): 468 ( $\text{M}^+$ , 78), 453 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 12), 408 ( $\text{M}^+ -$

AcOH, 10), 249 (C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>OAc, 20), 218 (C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>, 49), 189 (C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>, 76). <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.78 (3 H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 0.82 (6 H, s, 2×CH<sub>3</sub>), 0.91 (3 H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 1.01 (3 H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 1.25 (3 H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 1.68 (3 H, s, =C<CH<sub>3</sub>), 2.02 (3 H, s, OCOCH<sub>3</sub>), 4.48 (1 H, dd, J = 6, 9 Hz, C<sub>3</sub>-H), 4.62 (2 H, m, >C=CH<sub>2</sub>).

#### 4 (構造未定)

無色針状晶 (n-hexane), mp 155–160 °C. Liebermann-Burchard 反応陽性 (赤紫色). IR  $\nu_{max}$  (KBr) cm<sup>-1</sup>: 1705 (C=O), 3070, 1640, 880 (>C=CH<sub>2</sub>), 1455, 1380, 1115, 995. MS m/z (%): 424 (M<sup>+</sup>, base peak), 409 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 49), 313 (10), 257 (24), 245 (13), 218 (63), 205 (73), 189 (88).

#### 5 (friedelin)

無色針状晶 (n-hexane), mp 256–261 °C (lit. [6], 255–260 °C). Liebermann-Burchard 反応陰性. IR  $\nu_{max}$  (KBr) cm<sup>-1</sup>: 1715 (C=O). MS m/z (%): 426 (M<sup>+</sup>, 56), 411 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 11), 341 (6), 302 (27), 273 (38), 205 (39). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.75 (3 H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 0.89 (3 H, d, J = 6.5 Hz, C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.90 (3 H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 0.97 (3 H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 1.02 (6 H, s, 2×CH<sub>3</sub>), 1.06 (3 H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 1.19 (3 H, s, 1×CH<sub>3</sub>).

#### 5 の friedelinol への還元 [6]

5 (50 mg) をナトリウムイソアミラートの溶液 (金属ナトリウム 350 mg, イソアミルアルコール 5 ml) に加え, 油浴で穏やかに沸騰させながら 2 時間保った. つぎに水蒸気蒸留を行いイソアミルアルコールを留去し, 残渣を TLC (CHCl<sub>3</sub>: benzene = 1:1) で精製した. 30 mg. 無色針状晶 (benzene-AcOEt), mp 287–292 °C (lit. [6], 297 °C). Liebermann-Burchard 反応陽性 (赤紫色). IR  $\nu_{max}$  (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3500 (OH), 2940, 2870, 1455, 1385, 1035, 1000. MS m/z (%): 428 (M<sup>+</sup>, 15), 413 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 7), 410 (M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O, 11), 341 (5), 304 (4), 275 (15). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.77 (3 H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 0.80 (3 H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 0.93 (3 H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 0.97 (6 H, s, 2×CH<sub>3</sub>), 0.99 (6 H, s, 2×CH<sub>3</sub>), 1.15 (3 H, s, 1×CH<sub>3</sub>).

#### 5 の epifriedelinol への還元 [9]

5 (70 mg) をピリジンに溶かし, 別に 1 N 水酸化ナトリウム溶液 1 ml をメタノール 150 ml に加えた溶液から 1.5 ml をとり, 水素化ホウ素ナトリウム 20 mg に加えた. 両溶液を室温で混合し, 1 時間攪拌したのち 2 日間放置した. 酸性にした後酢酸エチルで抽出し, 残渣をシリカゲルのカラム (benzene-CHCl<sub>3</sub>) で精製した. 10 mg. 無色針状晶 (benzene), mp 275–277 °C. IR スペクトルは epifriedelinol と一致した.

#### 6 (glutinol)

無色針状晶 (n-hexane), mp 206–207 °C (lit. [7], 207–210 °C), Liebermann-Burchard 反応陽性 (赤紫色). IR  $\nu_{max}$  (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3450 (OH), 2950, 2880, 1455, 1385, 1365, 1295, 1180, 1090, 1035, 970. MS m/z (%): 426 (M<sup>+</sup>, 11), 275 (25), 274 (base peak), 259 (54), 205 (20), 152 (20), 150 (12), 137 (22), 136 (14), 135 (15), 134 (32). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.82 (3 H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 0.93 (3 H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 0.97 (6 H, s, 2×CH<sub>3</sub>), 1.01 (3 H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 1.07



(3H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 1.11 (3H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 1.14 (3H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 3.45 (1H, m, W<sub>1/2</sub> = 7.5 Hz, C<sub>3</sub>-H), 5.60 (1H, m, C<sub>6</sub>-H).

**acetate**: 無水酢酸-ピリジンでアセチル化した。無色針状晶 (acetone), mp 178–180 °C. IR  $\nu_{max}$  (KBr)  $cm^{-1}$ : 1740, 1240 (OCOCH<sub>3</sub>), 2930, 2880, 1460, 1390, 1370, 1190, 1090, 1045, 1020, 975, 935. MS  $m/z$  (%): 468 (M<sup>+</sup>, 7), 435 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 1), 408 (M<sup>+</sup>-AcOH, 22), 393 (M<sup>+</sup>-AcOH-CH<sub>3</sub>, 9), 274 (base peak), 259 (52), 245 (8), 205 (25), 173 (19). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.84 (3H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 0.95 (3H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 0.97 (3H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 0.99 (3H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 1.03 (3H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 1.05 (3H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 1.09 (3H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 1.15 (3H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 2.00 (3H, s, OCOCH<sub>3</sub>), 4.69 (1H, m, C<sub>3</sub>-H), 5.55 (1H, m, C<sub>6</sub>-H).

### 7 (epifriedelinol)

無色針状晶 (benzene), mp 276–277 °C (lit. [6], 274 °C). Liebermann-Burchard 反応陽性 (赤紫色). IR  $\nu_{max}$  (KBr)  $cm^{-1}$ : 3480 (OH). MS  $m/z$  (%): 428 (M<sup>+</sup>, 14), 413 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 12), 410 (M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O, 2), 304 (2), 275 (13). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.87 (3H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 1.01 (18H, s, 6×CH<sub>3</sub>), 1.19 (3H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 3.76 (1H, m, C<sub>3</sub>-H).

**acetate**: 無水酢酸-ピリジンを用いて、油浴中で穏やかに沸騰させることによってアセチル化した。無色板状晶 (benzene), mp 287–289 °C (lit. [6], 289 °C). IR  $\nu_{max}$  (KBr)  $cm^{-1}$ : 1735, 1240 (OCOCH<sub>3</sub>). MS  $m/z$  (%): 470 (M<sup>+</sup>, 16), 455 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 8), 410 (M<sup>+</sup>-AcOH, 40), 395 (M<sup>+</sup>-AcOH-CH<sub>3</sub>, 17), 342 (10), 317 (16), 205 (43). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.84 (6H, s, 2×CH<sub>3</sub>), 0.92 (6H, s, 2×CH<sub>3</sub>), 0.98 (9H, s, 3×CH<sub>3</sub>), 1.15 (3H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 2.03 (3H, s, OCOCH<sub>3</sub>), 4.90 (1H, m, C<sub>3</sub>-H).

### 7の酸化 [6]

7 (50 mg) を三酸化クロム-ピリジン (10 mg/ml) 錯体 5 ml に加え、室温で3時間攪拌した。水を加えた後クロロホルムで抽出し、残渣を TLC (CHCl<sub>3</sub>: benzene = 1:1) で精製した。25 mg。無色針状晶 (n-hexane), mp 254–256 °C. IR スペクトルは friedelin と一致した。

### 8 (脂肪族アルコール)

無色粉末, mp 84–85 °C. IR  $\nu_{max}$  (KBr)  $cm^{-1}$ : 3400 ( $\nu_{O-H}$ ), 1060 ( $\nu_{C-O}$ ). MS  $m/z$ : 476 (M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 448 (M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 420 (M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 392 (M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O).

### 9 (taraxerol)

無色針状晶 (EtOH-CHCl<sub>3</sub>), mp 283–285 °C (lit. [11], 285 °C). Liebermann-Burchard 反応陽性 (赤紫色). IR  $\nu_{max}$  (KBr)  $cm^{-1}$ : 3480 (OH), 3050, 1635, 815 (>C=C<H). MS  $m/z$  (%): 426 (M<sup>+</sup>, 21), 411 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 14), 393 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, 4), 302 (M<sup>+</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>, 49), 287 (M<sup>+</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>, 49), 287 (M<sup>+</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>-CH<sub>3</sub>, 32), 284 (M<sup>+</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>-H<sub>2</sub>O, 7), 204 (C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>, base peak), 189 (C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>-CH<sub>3</sub>, 21). <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.79 (3H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 0.82 (3H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 0.90 (3H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 0.92 (6H, s, 2×CH<sub>3</sub>), 0.94 (3H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 0.96 (3H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 1.10 (3H, s, 1×CH<sub>3</sub>), 3.20 (1H, m, C<sub>3</sub>-

H), 5.54 (1H, dd,  $J = 4, 7$  Hz,  $C_{15}$ -H).

acetate: 無水酢酸-ピリジンでアセチル化した. 無色板状晶 (EtOH), mp 310 °C (lit. [15], 310 °C). IR  $\nu_{max}$  (KBr)  $cm^{-1}$ : 3050, 1640, 815 ( $>C=C<_H$ ), 1725, 1250 (OCOCH<sub>3</sub>). MS  $m/z$  (%): 468 ( $M^+$ , 25), 453 ( $M^+-CH_3$ , 10), 408 ( $M^+-AcOH$ , 4), 344 ( $M^+-C_9H_{16}$ , 40), 329 ( $M^+-C_9H_{16}-CH_3$ , 16), 284 ( $M^+-C_9H_{16}-AcOH$ , 13), 204 ( $C_{15}H_{24}$ , base peak), 189 ( $C_{15}H_{24}-CH_3$ , 21).  $^1H$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ): 0.82 (3H, s,  $1 \times CH_3$ ), 0.86 (3H, s,  $1 \times CH_3$ ), 0.87 (3H, s,  $1 \times CH_3$ ), 0.89 (6H, s,  $2 \times CH_3$ ), 0.94 (6H, s,  $2 \times CH_3$ ), 1.09 (3H, s,  $1 \times CH_3$ ), 2.04 (3H, s, OCOCH<sub>3</sub>), 4.48 (1H, dd,  $J_{\alpha\alpha-\alpha\alpha} = 7$  Hz,  $J_{\alpha\alpha-\alpha\alpha} = 8.5$  Hz,  $C_3$ -H), 5.54 (1H, dd,  $J = 4, 7$  Hz,  $C_{15}$ -H).

#### 9の酸化

9 (50 mg) を三酸化クロム-ピリジン (10 mg/ml) 錯体 5 ml と混合し, 5 °C で22時間放置した. 反応液に水を加えた後クロロホルムで抽出し, 溶媒を留去して得た残渣をシリカゲルのカラム (benzene) で精製した. 20 mg. 無色板状晶 ( $CHCl_3$ -EtOH), mp 241-243 °C (lit. [12], 245-249 °C). IR  $\nu_{max}$  (KBr)  $cm^{-1}$ : 1705 (C=O), 3050, 1640, 815 ( $>C=C<_H$ ). MS  $m/z$  (%): 424 ( $M^+$ , 56), 409 ( $M^+-CH_3$ , 21), 300 ( $M^+-C_9H_{16}$ , 91), 285 ( $M^+-C_9H_{16}-CH_3$ , 46), 204 ( $C_{15}H_{24}$ , base peak), 189 ( $C_{15}H_{24}-CH_3$ , 17).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 0.88 (3H, s,  $1 \times CH_3$ ), 0.95 (6H, s,  $2 \times CH_3$ ), 0.99 (3H, s,  $1 \times CH_3$ ), 1.12 (9H, s,  $3 \times CH_3$ ), 1.19 (3H, s,  $1 \times CH_3$ ), 5.59 (1H, dd,  $J = 3.5, 7.0$  Hz,  $C_{15}$ -H). MS スペクトルは文献 [3, 16] 記載の taraxerone のスペクトルと一致した.

#### 9のacetateの $\beta$ -amyrin acetateへの異性化 [17]

9のacetate (40 mg) を氷酢酸 (15 ml) に懸濁させ, 90 °C で濃塩酸 (1 ml) を滴下した. 結晶を溶かし, 10分間加熱したのちすばやく溶媒を減圧下で留去し, 残渣をシリカゲルのカラム (n-hexane-benzene) で精製した. 30 mg. 無色針状晶 ( $CHCl_3$ -MeOH), mp 238 °C (lit. [17], 241-242 °C). IR  $\nu_{max}$  (KBr)  $cm^{-1}$ : 1730, 1250 (OCOCH<sub>3</sub>). MS  $m/z$  (%): 468 ( $M^+$ , 9), 453 ( $M^+-CH_3$ , 2), 408 ( $M^+-AcOH$ , 1), 218 ( $C_{16}H_{26}$ , base peak), 203 ( $C_{16}H_{26}-CH_3$  35).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 0.83 (3H, s,  $1 \times CH_3$ ), 0.87 (12H, s,  $4 \times CH_3$ ), 0.98 (6H, s,  $2 \times CH_3$ ), 1.13 (3H, s,  $1 \times CH_3$ ), 2.04 (3H, s, OCOCH<sub>3</sub>), 4.50 (1H, m,  $C_3$ -H), 5.18 (1H, m,  $C_{12}$ -H).

#### 10 (構造未定)

無色針状晶 (n-hexane), mp 228-229 °C. Liebermann-Burchard 反応陽性 (赤紫色). IR  $\nu_{max}$  (KBr)  $cm^{-1}$ : 3370 (OH), 3070, 1640, 890 ( $>C=CH_2$ ). MS  $m/z$  (%): 426 ( $M^+$ , 51), 411 ( $M^+-CH_3$ , 21), 393 ( $M^+-CH_3-H_2O$ , 6), 302 (3), 218 (6), 207 (42), 203 (14), 189 (base peak).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 0.70 (3H, s,  $1 \times CH_3$ ), 0.78 (3H, s,  $1 \times CH_3$ ), 0.84 (3H, s,  $1 \times CH_3$ ), 0.96 (3H, s,  $1 \times CH_3$ ), 1.00 (6H, s,  $2 \times CH_3$ ), 1.68 (3H, s,  $=C<CH_3$ ), 3.20 (1H, m,  $>CH-OH$ ), 4.69 (2H, m,  $>C=CH_2$ ).

acetate: 無水酢酸-ピリジンでアセチル化した. 無色針状晶 (n-hexane), mp 269-270 °C. IR  $\nu_{max}$  (KBr)  $cm^{-1}$ : 3080, 1640, 890 ( $>C=CH_2$ ), 1725, 1250 (OCOCH<sub>3</sub>).

MS  $m/z$  (%): 468 ( $M^+$ , 30), 435 ( $M^+ - CH_3$ , 7), 408 ( $M^+ - AcOH$ , 10), 249 (6), 205 (7), 203 (13), 189 (base peak).  $^1H-NMR$  (CDC1<sub>3</sub>): 0.71 (3 H, s, 1 × CH<sub>3</sub>), 0.88 (9 H, s, 3 × CH<sub>3</sub>), 0.97 (3 H, s, 1 × CH<sub>3</sub>), 1.00 (3 H, s, 1 × CH<sub>3</sub>), 1.67 (3 H, s, =C<C<sub>H</sub><sub>3</sub>), 2.03 (3 H, s, OCOCH<sub>3</sub>), 4.05 (1 H, m, >CH-OH), 4.70 (2 H, m, >C=CH<sub>2</sub>).

#### 10 の酸化

10 (50 mg) をアセトン (15 ml) に溶かし, 8 N CrO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 (三酸化クロム 26.7 g を濃硫酸 23 ml-水 40 ml に溶かし, 全体を水で 100 ml にする) 0.1 ml を加え, 室温で 5 分間攪拌したのち反応液を水で希釈し, 酢酸エチルで抽出した. 硫酸ナトリウムで乾燥後, 溶媒を除去し, 残渣をアセトンから再結晶した. 20 mg. 無色板状晶, mp 187-191 °C. IR  $\nu_{max}$  (KBr)  $cm^{-1}$ : 1705 (C=O), 3080, 1640, 890 (>C=CH<sub>2</sub>), 1445, 1390, 1375, 990. MS  $m/z$  (%): 424 ( $M^+$ , 59), 409 ( $M^+ - CH_3$ , 29), 368 (9), 313 (4), 256 (6), 218 (7), 205 (36), 189 (base peak).  $^1H-NMR$  (CDC1<sub>3</sub>): 0.70 (3 H, s, 1 × CH<sub>3</sub>), 0.94 (6 H, s, 2 × CH<sub>3</sub>), 1.01 (6 H, s, 2 × CH<sub>3</sub>), 1.06 (3 H, s, 1 × CH<sub>3</sub>), 1.65 (3 H, s, =C<C<sub>H</sub><sub>3</sub>), 4.66 (2 H, m, >C=CH<sub>2</sub>).

#### 11 (脂肪酸)

無色針状晶 (n-hexane:EtOH=1:1), mp 77-80 °C. IR  $\nu_{max}$  (KBr)  $cm^{-1}$ : 3500-2500, 1700 (COOH). MS  $m/z$ : 508 ( $M^+$ ), 480 ( $M^+$ ), 452 ( $M^+$ ), 424 ( $M^+$ ), 396 ( $M^+$ ), 368 ( $M^+$ ).

#### 12 ( $\beta$ -sitosterol)

無色針状晶 (EtOH), mp 136-137 °C. Liebermann-Burchard 反応陽性 (青→汚緑色). IR  $\nu_{max}$  (KBr)  $cm^{-1}$ : 3400 (OH), 1640, 800. MS  $m/z$ : 414 ( $M^+$ ), 399 ( $M^+ - CH_3$ ), 396 ( $M^+ - H_2O$ ).

#### 13 (oleanolic acid)

無色針状晶 (EtOH), mp 291-292 °C (lit. [13], 299-302 °C). Liebermann-Burchard 反応陽性 (赤紫色). IR  $\nu_{max}$  (KBr)  $cm^{-1}$ : 3400 (OH), 3500-2500, 1690 (COOH), 1384 s, 1363 m, 1344 w, 1321 w, 1302 m, 1268 s (oleanene skeleton). MS  $m/z$  (%): 456 ( $M^+$ , 7), 438 ( $M^+ - H_2O$ , 4), 423 ( $M^+ - H_2O - CH_3$ , 3), 410 248 (57), 207 (13), 203 (31).

acetate: 無水酢酸-希塩酸でアセチル化した. 無色針状晶 (EtOH), mp 263-265 °C (lit. [13], 261 °C). IR  $\nu_{max}$  (KBr)  $cm^{-1}$ : 3420 (OH), 3500-2500, 1690 (COOH), 1730, 1240 (OCOCH<sub>3</sub>).  $^1H-NMR$  (CDCl<sub>3</sub>): 0.76 (3 H, s, 1 × CH<sub>3</sub>), 0.86 (9 H, s, 3 × CH<sub>3</sub>), 0.97 (9 H, s, 3 × CH<sub>3</sub>), 1.09 (3 H, s, 1 × CH<sub>3</sub>), 2.05 (3 H, s, OCOCH<sub>3</sub>), 4.53 (1 H, dd,  $J = 6, 9$  Hz, C<sub>3</sub>-H), 5.25 (1 H, m, C<sub>12</sub>-H). MS  $m/z$  (%): 498 ( $M^+$ , 3), 483 ( $M^+ - CH_3$ , 1), 452 (2), 438 ( $M^+ - AcOH$ , 7), 423 (3), 395 (2), 300 (4), 249 (30), 248 (base peak), 203 (69), 190 (32).

#### 14 ( $\beta$ -sitosterol- $\beta$ -D-glucoside)

無色針状晶 (EtOH), mp 289-292 °C. Liebermann-Burchard 反応陽性 (青→汚緑色). IR  $\nu_{max}$  (KBr)  $cm^{-1}$ : 3400 (OH). MS  $m/z$ : 414 ( $M^+ - C_6H_{10}O_5$ ), 396 ( $M^+ - C_6H_{12}O_6$ ).

謝辞 本研究に当り、<sup>1</sup>H-NMR スペクトル (100 MHz) を測定して頂いた愛媛大学工学部工業化学科井上賢三助手、また実験の一部を担当してもらった卒研生の黒島英朗、新垣恵一の両君に感謝いたします。

### 引用文献

1. 伊藤一男, 頼貞秀, 薬学雑誌, **98**, 249 (1978).
2. 田辺良久, 小倉紀代, 酒井重礼, 高橋幸太郎, 薬学雑誌, **84**, 887 (1964).
3. 竹本常松, 石黒敏広, 薬学雑誌, **86**, 530 (1966).
4. P. Sengupta, A. K. Chakraborty, *Tetrahedron*, **24**, 1205 (1968).
5. H. Budzikiewicz, J. M. Wilson, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3688 (1963).
6. 野々村進, 薬学雑誌, **75**, 80 (1955).
7. S. -M. Zhong, P. G. Waterman, J. A. D. Jeffreys, *Phytochemistry*, **23**, 1067 (1984).
8. 糸川秀治, 押田喜昭, 生田安喜良, 稲富秀夫, 薬学雑誌, **102**, 318 (1982).
9. J. L. Courtney, R. M. Gascoigne, A. Z. Szumer, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 2119.
10. 高橋幸太郎, 田辺良久, 細田宣代, 薬学雑誌, **85**, 854 (1965).
11. K. Yoshihira, M. Tezuka, S. Natori, *Chem. Pharm. Bull.*, **19**, 2308 (1971).
12. R. E. Corbett, S. D. Cumming, E. V. Whitehead, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1972**, 2827.
13. 村上誠愨, 薬学雑誌, **77**, 437 (1957).
14. G. Snatzke, F. Lampert, R. Tschesche, *Tetrahedron*, **18**, 1417 (1962).
15. K. Yoshihira, M. Tezuka, P. Kanchanapee, S. Natori, *Chem. Pharm. Bull.*, **19**, 2271 (1971).
16. C. Djerassi, H. Budzikiewicz, J. M. Wilson, *Tetrahedron Lett.*, **1962**, 263.
17. J. M. Beaton, F. S. Spring, R. Stevenson, J. L. Stewart, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2131.