The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	アセビの有毒成分の抽出分離に関する研究
Author(s)	廻, 治雄
Citation	大阪大学, 1960, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28241
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【5】

氏　名・(本籍)	廻　治　雄（めぐり　はる　お）
学位の種類	薬　学　博　士
学位記番号	第　7 8　号
学位授与の日付	昭和35年3月18日
学位授与の要件	薬学研究科応用薬学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**アセビの有毒成分の抽出分離に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 竹本　常松　(副査) 教授 堀井　善一　教授 吉岡　一郎

論文内容の要旨

アセビ Pieris D. Don. (Ericaceae) はわが国山野に自生し，また庭園などにも栽培される常緑性灌木で，牛馬がこれを喰って屢々中毒するので，古来注目されている。この有毒成分に関する研究は1882年 Eijkman によって手がけられて以来，多数の学徒によって真摯に繰返されてきたが，いずれも純度不明の無晶形粉末を得て検討しているにすぎない。

1953年，著者もこの研究に参画することになったが，有毒成分の本格的抽出分離に先立って，まずアセビの植物体各部の毒力を比較した結果，樹皮，根皮は最も強く，次いで果実，葉，花の順に低下し，幹および根の木部は最も弱いという興味ある知見を得た。そこで，最初採集容易な葉を抽出原料に選び，これを水で煎出し，成分の分離を試みたが，有毒画分は常に無晶形にとどまり，結晶化にはいたらなかった。そこで葉を原料とすることを一旦中断し，花を原料とし，メタノールで冷浸し，有毒成分の分離を企て，遂に mp 217～218°，$C_{20}H_{32}O_7$ の無色絹糸状結晶成分，mp 257°，$C_{22}H_{32}O_8$ の無色針状結晶成分および mp 262°，$C_{24}H_{38}O_9$ の無色柱状結晶成分を得た。これら3成分のうち，前2者は水に溶け，動物に適用して極めて顕著な毒性を示した。後者すなわち mp 262° の結晶成分は水に難溶性なため，その毒性を直接検査し得なかったが，その脱アセチル体は極めて顕著な毒性を示した。すなわち，花から抽出分離した3結晶成分はいずれも有毒成分またはこれと緊密な関係にある物質と見做すことができた。よって著者はアセビの属名 Pieris にちなんで，mp 217～218° の物質には pieristoxin A，mp 257° の物質には pieristo-xin B，mp 262° の物質には pieristoxin C なる名称を与えることにした。

Pieristoxin A はアセチル基を有せず，ピリジン中無水酢酸と作用して mp 248°，$C_{26}H_{38}O_{10}$ の acetate が得られた。なお，pieristoxin A および triacetyl pieristoxin A を苛性カリ液と処理して，いずれからも mp 252～254°，$C_{20}H_{32}O_7$ の isopieristoxin A が得られた。すなわち，pieristoxin A はアルカリで異性化することが判った。Pieristoxin B はアセチル基1個を有し，これを苛性アルカリ液で処理して

mp 274～275°，$C_{20}H_{30}O_7$ の desacetyl 体を得た。Pieristoxin B および desacetylpieristoxin B をピリジン中無水酢酸と処理して，いずれからも mp 235～237°，$C_{26}H_{36}O_{10}$ の diacetylpieristoxin B を得た。

なお，diacetylpieristoxin B を苛性カリ液で処理して，desacetylpieristoxin B を得，異性化はみとめられなかった。Pieristoxin C は分子中に2個のアセチル基を有し，苛性カリ液と処理して，mp 251°，$C_{20}H_{34}O_7$ の deacetylpieristoxin Cを得た。

上述の如く，著者は花の有毒成分の抽出分離に成功したので，この経験を葉に応用し，中断していた葉の有毒成分の抽出分離に関する研究を再開することにした。

まず，葉をメタノールで冷浸し，これより有毒成分の分離を試みた結果，遂に mp 218°(decomp)，$C_{20}H_{34}O_6 \cdot \frac{1}{2}CH_3COOC_2H_5$ の無色針状結晶成分の他に小量ではあったが，さきに花から抽出分離した pieristoxin C を分離確認した。なお，葉から新たに分離した mp 218°(decomp)の結晶成分は諸種の化学的ならびに物理的知見に基づいて desacetylandromedotoxin と同定された。

Desacetylandromedotoxin はこれまでシャクナゲ科植物たとえばハナヒリノキ，Rhododendron maximum，ツクシシャクナゲ，レンゲツツジ，ヒカゲツツジの葉から抽出分離された andromedotoxin を脱アセチルして容易に得られるものであるが，植物体から天然成分として抽出分離されたのは今回が最初である。この desacetylandromedotoxin は薬理学的，化学的性質よりみて，アセビ葉の有毒成分の主体をなすものと考えられる。

シャクナゲ科植物中最も顕著な毒性を示すアセビの葉から，これまた最も顕著な毒性を示す desacetylandromedotoxin が抽出分離されたことは極めて興味深い。

さらに，著者は desacetylandromedotoxin をアセトン中脱水硫酸銅と処理して，これまでハナヒリノキから抽出分離され，シャクナゲ科植物の有毒成分中で構造研究の最も進んでいる grayannotoxin Ⅱ (grayanol)に導き，また一方，desacetylandromedotoxin (grayanotoxin Ⅲ)およびgrayanotoxin Ⅱ をアセトン中脱水硫酸銅と処理して，同一の isopropylidene 体を得て，これらの関連性をはじめて解明し得た。

かくて，これまで純粋分離されず，従って本態不詳であったシャクナゲ科の代表的な有毒植物アセビ葉より，それぞれの有毒成分をはじめて純粋な結晶状に抽出分離し，さらに desacetylandromedotoxin (grayanotoxin Ⅲ) と grayanotoxin Ⅱ (grayanol) との関連性を実験的に解明し，アセビの有毒成分に関する研究を一段と推進し得た。

論文の審査結果の要旨

アセビはわが国の山野に広く自生する有毒植物であるが，その有毒成分の本態は未詳であった。本論文はこの有毒成分の抽出分離に関する研究に係るものである。まず，本格的抽出に先立ち，植物体各部の毒力を比較し，根皮は最も強く，次いで果実，葉，花の順に低下し，幹および根の木部は最も弱いという成績を得ている。

次に，花の有毒成分の抽出分離を試み，メタノールで冷浸し，最後にアルミナによるクロマトグラフ法を適用して，3種の新有毒成分 pieristoxin A,B および C を単離し，それぞれの組成を定め，毒力を検

し，誘導体を製した。続いて，葉の有毒成分の抽出分離に移り，花の場合とほとんど同様操作して，ここでは desacetylandromedotoxin のかたわら pieristoxin C を単離している。Desacetylandromedotoxin は天然成分として抽出分離されたことは最初のことで，これがシャクナグ科植物中最も有毒なアセビの葉の有毒成分の主体をなしているという興味ある知見に到達している。なお，シャクナグ科植物の有毒成分中化学的に比較的詳細に検討されている grayanotoxin Ⅱ (grayanol) と desacetylandromedotoxin との関連性について論じ，前者は後者から水1分子脱離して製し得られることを実験的に示している。

要するに，本論文はアセビの有毒成分の本態を単離して解明に導いたものであり，参考論文も考慮に入れて，薬学博士の学位を授与するに十分価値あるものと認める。