ノ ー ト

[*Nippon Nōgeikagaku Kaishi*
Vol. 70, No. 1, pp. 37~39, 1996]

甘夏柑(*Citrus natsudaidai*)および
スダチ(*C. sudachi*)果皮中の
テルペノイド配糖体†

沢辺昭義, 小畑貴央*, 森田全律**,
峯松敏江***, 山下那都樹*, 松原義治*
(近畿大学農学総合研究所, *近畿大学理工学部,
近畿大学共同利用センター, *近畿大学薬学部)

平成7年5月22日受理

Terpenoid Glycosides in Amanatsu (*Citrus
natsudaidai*) and Sudachi (*C. sudachi*) Peels

Akiyoshi SAWABE, Takao OBATA*, Masanori
MORITA**, Toshie MINEMATSU***,
Natsuki YAMASHITA*, and Yoshiharu
MATSUBARA*

*Institute for Comprehensive Agricultural Sciences,
Kinki University, Nakamachi, Nara 631*

**Department of Applied Chemistry, Faculty of
Science and Engineering, Kinki University,
Higashi-Osaka 577*

***Joint Research Center, Kinki University,
Higashi-Osaka 577*

****Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kinki
University, Higashi Osaka 577*

Five terpenoid glycosides were isolated from amanatsu (*Citrus natsudaidai*) or sudachi (*C. sudachi*) peels, and their structures were established on the basis of MS, ^1H -, and ^{13}C -NMR spectroscopy, as well as chemical evidence. They were *trans*-carveol 6-*O*- β -D-glucopyranoside (**1**), (2*E*, 6*R*)-2, 6-dimethyl-2, 7-octadien-6-ol-1-*O*- β -D-glucopyranoside (**2**), vomifoliol 9-*O*- β -D-glucopyranoside (**3**), (6*R*, 7*E*, 9*R*)-9-hydroxymegastigma-4, 7-dien-3-one-9-*O*- β -D-glucopyranoside (**4**), and (4*S*, 6*S*)-6-*O*- β -D-glucopyranosyl-*p*-menth-1-en-3-one (**5**). Among these isolated compounds, **5** is a new terpenoid glycoside.

† 柑橘類果皮中の生理活性物質 (第22報) 文献(9) 参照.

(Received May 22, 1995)

Key words : citrus fruit ; terpenoid glycoside ;

Citrus natsudaidai ; *Citrus sudachi* ;
(4*S*, 6*S*)-6-*O*- β -D-glucopyranosyl-
p-menth-1-en-3-one

著者らは有機化学資源として貴重な柑橘類果皮の高度利用法を確立する目的で, 柑橘類果皮中の生理活性物質に関する研究を行ってきた⁽¹⁾. すなわち, 11種の柑橘類果皮中に含まれる多数の強い血圧降下作用を有するフラボノイド配糖体^(2,3) および SHR-SP (脳卒中易発症性高血圧自然発症ラット) の血圧に興味ある影響を与えるフェニルプロパノイド配糖体^(4,5) について検討を行ってきた. また, 種々の生理活性に対する知見が期待されるテルペノイド配糖体^(6,7) についても検討を進めてきた.

今回, 著者らは甘夏柑 (*Citrus natsudaidai*) およびスダチ (*Citrus sudachi*) 果皮中のテルペノイド配糖体について検討し, 1種の新規化合物を含む5種の成分の分離に成功した.

甘夏柑果皮 (12.2 kg) およびスダチ果皮 (2.6 kg) はそれぞれ同様の操作で熱水抽出を行った. 得られた抽出物 (甘夏柑 484 g, スダチ 172 g) をヘキサン, ブタノールで順次抽出を行った. ついでブタノール抽出物 (甘夏柑 106.6 g, スダチ 68.3 g) に塩基性酢酸鉛の飽和水溶液を添加して, 選択的にフラボノイド類などの酸性化合物を沈殿させて濾別し, 濾液を炭酸ナトリウムの飽和水溶液で pH 9 に調整してから再びブタノールで抽出して中性画分 (甘夏柑 25.7 g, スダチ 14.7 g) を得た. このようにして得た中性画分をゲル濾過, シリカゲルカラムクロマトグラフィーならびに HPLC 分取を行い, 甘夏柑から **1** (24 mg), **2** (40 mg), **3** (55 mg) および **4** (12 mg), スダチから **2** (12 mg) および **5** (4 mg) の成分を分離した (Fig. 1).

比旋光度, FBMS および NMR (δ_{H} , δ_{C}) スペクトルから **1**, **2**, **3** および **4** は著者らがオレンジ, ハッサクおよびユズ果皮に見いだした *trans*-カルベオール 6-*O*- β -D-グルコピラノシド⁽⁶⁾, (2*E*, 6*R*)-2, 6-ジメチル-2, 7-オクタジエン-6-オール-1-*O*- β -D-グルコピラノシド⁽⁶⁾, ボミホリオール 9-*O*- β -D-グルコピラノシド⁽⁶⁾ および (6*R*, 7*E*, 9*R*)-9-ヒドロキシメガステイ

Fig. 1 Structures of Isolated Terpenoid Glycosides

グマ-4, 7-ジエン-3-オン-9-*O*- β -D-グルコピラノシド⁽⁶⁾と同定された。

5 は $[\alpha]_D^{23}$ -19.9 (*c* 0.05, MeOH) を示す無色油状物で, その FBMS スペクトル (matrix: glycerol) には m/z 331 $[M+H]^+$ に基づくイオンピークが認められ, 分子量が 330 と判明した。また, HR FBMS スペクトル (matrix: glycerol) から $C_{17}H_{26}O_7$ の組成を有することが判明した。NMR δ_H スペクトルでは 0.88 および 0.97 ppm に 2 個のメチル基がそれぞれ *J* 値 7 Hz のダブルレットで, 2.08 ppm に 1 個のビニルメチル基がブロードなシングレットで観測されるほか, 5.81 ppm にオレフィンプロトンがマルチレットで観測された。また, 糖部に由来するシグナルとして, 4.43 ppm に β -グルコースのアノメリックプロトンが *J* 値 7.8 Hz のダブルレットで観測されるほか, 3.71 および 3.92 ppm にグルコースの 6 位のシグナルが観測された。さらに 5 の β -グルコシダーゼによる加水分解で D-グルコース ($[\alpha]_D^{23} + 47.8$ (*c* 0.04, H_2O)) とアグリコン 5a を得た。5a は GLC 分析で単一ピークを示し, その比旋光度 ($[\alpha]_D^{23}$ -2.0 (*c* 0.04, $CHCl_3$)) および EIMS スペクトルからさきに Miyazawa ら⁽⁸⁾ が (±)-piperitone の *Rhizoctonia solani* による生物交換から得た (4*S*, 6*S*)-6-ヒドロキシ-*p*-メンタ-1-エン-3-オン ($[\alpha]_D^{23}$ -2.7 (*c* 1.0, $CHCl_3$)) と推定された。また, 5 の NOE 実験

の結果も 9 位, 10 位のメチル基と 6 位のメチンプロトンとに NOE が観測されず, 9 位, 10 位のメチル基とグルコースのアノメリックプロトンとに NOE が観測されることから 4 位, 6 位の立体は Fig. 1 に掲げたように (4*S*, 6*S*) と考えられる。以上の諸事実から 5 は (4*S*, 6*S*)-6-*O*- β -D-グルコピラノシル-*p*-メンタ-1-エン-3-オンと決定された。

なお, 今回単離構造決定した 5 は文献未載の新規化合物である。

実 験

1. 試料 甘夏柑およびスダチはそれぞれ市販のものを使用した。

2. 分離 粗テルペノイド配糖体の分離, ゲル濾過, シリカゲルカラムクロマトグラフィーおよび HPLC 分離による分離は前報^(6,7)と同様の操作を行った。

3. 機器分析 日本分光 DIP-140 型旋光光度計を用い, メタノール溶媒中で比旋光度を測定した。日本電子 JMS-HX 100 型質量分析計を用いて MS スペクトルを, また日本電子 JNM-FX 200 型あるいは JNM-GSX 500 型高分解能核磁気共鳴装置を用いて CD_3OD あるいは $CDCl_3$ を溶媒に, TMS を内部標準として δ_H (1H) および δ_C (^{13}C) NMR スペクトルを測定した。

4. 5 の β -グルコシダーゼによる加水分解 5 (3 mg) と β -グルコシダーゼ (2 mg) をリン酸水素ナトリウム-クエン酸緩衝溶液 (pH 4.0, 1.5 ml) に溶解し, かきまぜながら 37°C で 3 日間反応させた。反応終了後, 反応混合物をエーテルで抽出し, アグリコン 5a (1 mg) を得た。また, 水層部は凍結乾燥後, Sephadex LH-20 ($MeOH$) およびシリカゲルカラムクロマトグラフィー ($CHCl_3$ - $MeOH$ - H_2O (8:2:0.1)) で精製し, D-グルコース (1 mg) を得た。

5. 単離した成分および誘導体

5: (4*S*, 6*S*)-6-*O*- β -D-グルコピラノシル-*p*-メンタ-1-エン-3-オン

$[\alpha]_D^{23}$ -19.9 (*c* 0.05, $MeOH$)

FBMS (matrix: glycerol) m/z 331 $[M+H]^+$
HR FBMS (matrix: glycerol) m/z $[M+H]^+$: Calcd for $C_{16}H_{27}O_7$: 331.1757. found: 331.1786.

NMR δ_H (CD_3OD): 0.88, 0.97 (each 3 H, d, *J* = 7 Hz, H_9 and/or H_{10}), 1.31 (1 H, m, H_4), 2.00 (1 H, m, H_{5H}), 2.08 (3 H, br. s, H_7), 2.34 (1 H, dd,

Hz, H₉ and/or H₁₀), 1.31 (1 H, m, H₄), 2.00 (1 H, m, H_{5B}), 2.08 (3 H, br. s, H₇), 2.34 (1 H, dd, $J=12$, 7 Hz, H₈), 2.63 (1 H, dt, $J=11$, 4.5 Hz, H_{5A}), 3.18~3.43 (4 H, m, Glc-H_{5,2,4,3}), 3.71 (1 H, dd, $J=12$, 5.5 Hz, Glc-H_{6B}), 3.92 (1 H, dd, $J=12$, 2 Hz, Glc-H_{6A}), 4.43 (1 H, d, $J=7.8$ Hz, Glc-H₁), 4.51 (1 H, m, H₆), 5.81 (1 H, m, H₂)

5a: (4*S*, 6*S*)-6-ヒドロキシ-*p*-メント-1-エン-3-オン

$[\alpha]_D^{23}$: 2.0 (c 0.04, CHCl₃)

EIMS m/z : 168 (M⁺, 15%), 126 (55), 111 (30), 98 (100), 70 (40), 41 (35)

- (1) 松原義治, 沢辺昭義: 有合化, **52**, 318-327(1994).
- (2) 隈元浩康, 松原義治, 飯塚義富, 村上哲男, 岡本耕造, 三宅英夫, 横井勝美, 農化: **58**, 137-143

(1984).

- (3) H. Kumamoto, Y. Matsubara, Y. Iizuka, K. Okamoto, and K. Yokoi: *Agric. Biol. Chem.*, **50**, 781-783(1986).
- (4) 沢辺昭義, 松原義治, 飯塚義富, 岡本耕造: 農化, **62**, 1067-1071(1988).
- (5) Y. Matsubara, T. Yusa, A. Sawabe, Y. Iizuka, and K. Okamoto: *Agric. Biol. Chem.*, **55**, 647-650(1991).
- (6) Y. Matsubara, A. Sawabe, Y. Iizuka, and K. Okamoto: *J. Jpn. Oil Chem.*, **37**, 13-18 (1988).
- (7) 沢辺昭義, 松原義治, 飯塚義富: 農化, **62**, 1475-1477(1988).
- (8) M. Miyazawa, H. Kakita, M. Hyakumachi, and H. Kameoka: *Chem. Express*, **8**, 569-572 (1993).
- (9) Y. Matsubara, T. Yusa, A. Sawabe, Y. Iizuka, S. Takekuma, and Y. Yoshida: *Agric. Biol. Chem.*, **55**, 2923-2929(1991).