薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
101 (12) 1118—1123 (1981)

ニオイイリスの成分研究 (第 1 報) 地下部に含まれる C-Glucosylxanthone の単離およびそれらの生合成

藤田正雄, 井上隆夫*

星薬科大学

Studies on the Constituents of *Iris florentina* L. I. Isolation of C-Glucosylxanthones from the Underground Parts and Their Biosynthesis

MASAO FUJITA and TAKAO INOUE*

Hoshi College of Pharmacy, Ebara 2-4-41, Shinagawa-ku, Tokyo, Japan

(Received May 28, 1981)

Three C-glucosylxanthones, 1-hydroxy-3,5,6-trimethoxyxanthone-2-C-glucoside (8), 1,3,5,6-tetrahydroxyxanthone-2-C-glucoside (9) and isomangiferin (10), were isolated from the underground parts of *Iris florentina* L., besides mangiferin (2) and irisxanthone (3) which have been known as the components of this plant. In order to study the biosynthesis of 9 and 3, maclurin-(carbonyl-¹⁴C) (11) was fed to *I. florentina* L. Labelled 11 was efficiently incorporated not only into 2 but also 9 and 3, and the radioactivity in 9 was largely localized in the aglycone moiety. These results indicate that 11 was incorporated into 9 without randomization and that 9 and 3, therefore, were biosynthesized via C-glucosylation of maclurin (11). In addition to C-glucosylxanthones, two acetophenones, piceol (6) and acetovanillone (7), were isolated together with sinapic acid and protocatechuic acid.

Keywords—*Iris florentina* L.; Iridaceae; C-glucosylxanthones; mangiferin; isomangiferin; irisxanthone; 1-hydroxy-3,5,6-trimethoxyxanthone-2-C-glucoside; 1,3,5,6-tetrahydroxyxanthone-2-C-glucoside; biosynthesis; maclurin-(carbonyl-¹⁴C)

ニオイイリス *Iris florentina* L. (Iridaceae) は南ヨーロッパ原産の多年性草本で、我が国でも往々観賞用に栽培されている¹⁾。その成分については、根茎から精油,²⁾ でん粉,³⁾ β -sitosterol およびその配糖体,⁴⁾ 多数の iso-flavonoid,⁵⁾ iriflopheno (1)^{5b)} などのほかに C-glucosylxanthone の mangiferin (2) と irisxanthone (3)⁶⁾ が報告されている。

著者らは従来よりキサントン C-配糖体の生合成に関する研究を行ってきたが,⁷⁾ 今回それらの研究の一環としてニオイイリスの地下部の成分について検索し、新たに 3 種の C-glucosylxanthone を単離すると共に、これらの生合成について明らかにした。また、そのほかに 4 種のフェノール性化合物を単離したので併わせて報告する。

ニオイイリスの新鮮な地下部を実験の部に記載するごとくメタノールで冷浸し、抽出液を濃縮して得たエキスを熱湯処理して水可溶部と不溶部に分けた後、水可溶部は順次エーテル、酢酸エチルおよび *n*-ブタノールで抽出した。

エーテル可溶部より微黄色針状晶 (4), mp 193—194°C, 微褐色粉末状結晶 (5), mp 197—199°C, 無色針状晶 (6), mp 108—109°C および無色針状晶 (7), mp 114—116°C を得た。

4 および 5 はいずれも FeCl₃ 反応陽性で赤外線吸収 (IR) スペクトル, ¹H-核磁気共鳴 (PMR) スペクトルより、それぞれ sinapic acid および protocatechuic acid と推定し、標品との比較により同定した。6 および 7 はいずれも FeCl₃ 反応陽性で昇華性を有し、IR スペクトルでは水酸基、芳香族ケトンおよび芳香環の存在を示す。さらに PMR スペクトルを考慮に入れて 6 は piceol (4-hydroxyacetophenone), 7 は acetovanillone (4-hydroxy-3-methoxyacetophenone) と推定しそれぞれ標品との比較により同定した。なお 7 はニオイイリスと同

属のムラサキイリス *I. germanica* の根茎からも単離されており,⁸⁾ またそのモノグルコシド (androsin)⁹⁾ およびジグルコシド (tectoroside)¹⁰⁾ がイチハツ *I. tectorum* の根茎から得られている。

酢酸エチル可溶部はシリカゲルクロマトを繰り返し、淡黄色結晶性粉末 (8), mp 278—280°C (dec.) を得た。*n*-ブタノール可溶部はシリカゲルクロマトを行ない、キサントンを含むフラクションを分画 I および II に分離した。分画 I はポリアミドクロマトにて精製し, irisxanthone (3) を得た。分画 II はセルロースおよびポリアミドクロマトを繰り返し, mangiferin (2) のほかに, 淡黄色針状晶 (9), mp 240°C (dec.) および淡黄色針状晶 (10), mp 255°C (dec.) を得た。8, 9 および 10 は Mg-HCl 反応で橙赤色を示し, 薄層クロマトグラフィー (TLC) 上, 紫外線 (365 nm) 下で赤色を呈し, これはアンモニア蒸気で輝黄色に変色することにより, キサントン配糖体が予想され, また希鉍酸で加水分解を受けないことよりいずれも C-配糖体と推定された。

8 は質量スペクトル (MS) において分子イオン M^+ は m/e 464 を示し、組成 $C_{22}H_{24}O_{11}$ に一致する。また紫外線吸収 (UV) スペクトルは 1,3,5,6-oxygenated xanthone であることを示唆している。¹¹⁾ 8 の PMR スペクトルは δ 3.67, 3.88 および 4.03 ppm (各々, 3H, s) に 3 個のメトキシル基によるシグナルを示し, δ 6.75 ppm (1H, s) にキサントン核の 4 位のプロトンに帰属されるシグナル, δ 7.28 と 7.92 ppm (各々, 1H, d, $J=8.8$ Hz) にそれぞれ 7 位および 8 位のプロトンに帰属されるシグナルを示す。また δ 13.42 ppm (1H, s) に水素結合をしている水酸基によるシグナルが見られることおよび UV スペクトルの極大吸収が塩化アルミニウムの添加によって顕著な深色移動を起こすことは、遊離の水酸基が 1 位に存在することを示している。¹²⁾ また 8 の ^{13}C -核磁気共鳴 (CMR) スペクトルにおいて δ 81.5—60.9 ppm にベンゼン環の炭素に直接結合した glucose によるシグナルが見られ、¹³⁾ Gibbs 反応¹⁴⁾ が陽性であることからこの glucose の結合位置は 2 位であることが示唆された。さらに irisxanthone (3) を部分メチル化して得られた 3 の 3,6-dimethyl ether と 8 を比較したところ、TLC, IR スペクトルおよび混融により両者は完全に一致した。以上の事実から、8 は 1-hydroxy-3,5,6-trimethoxyxanthone-2-C-glucoside と決定した。

Chart 1

9 は元素分析値より $C_{19}H_{18}O_{11}$ の分子式を与える。また UV スペクトルは 1,3,5,6-oxygenated xanthone であることを示唆している。¹¹⁾ 9 の PMR スペクトルは δ 6.45 ppm (1H, s) にキサントン核の 4 位のプロトンに帰属されるシグナル, δ 6.90 と 7.50 ppm (各々, 1H, d, $J=8.8$ Hz) にそれぞれ 7 位および 8 位のプロトンに帰属されるシグナルを示す。また δ 13.70 ppm (1H, s) に水素結合をしている水酸基によるシグナルが観測され, メトキシル基のシグナルは見られない。さらに CMR において δ 81.3—61.4 ppm にベンゼン環の炭素に直接結合した glucose によるシグナルが見られる。以上のことから, 9 は irixanthone (3) の脱メチル体と考えられたので 3 および 9 をそれぞれジアゾメタンでメチル化して得られた 3 の trimethyl ether と 9 の tetramethyl ether とを比較したところ, TLC, IR スペクトルおよび混融により両者は完全に一致した。従って 9 は 1,3,5,6-tetrahydroxyxanthone-2-C-glucoside (demethylirixanthone) と決定した。8 および 9 はそれぞれ外国産リンドウ科の *Hoppea dichotoma*¹⁵⁾ および *Canscora decussata*¹⁶⁾ より単離されているが, アヤメ科植物より得られたのは今回が初めてである。

10 は Gibbs 反応陰性で, UV スペクトルは mangiferin (2) のそれと極めて類似している。また PMR スペクトルは δ 6.22, 6.83 および 7.36 ppm (各々 1H, s) に 3 個の芳香族プロトンによるシグナルを示し, メトキシル基のシグナルは認められない。これらの結果より本物質は isomangiferin と推定されたので標品と混融したところ分解点の降下を示さず, TLC および IR スペクトルの結果もすべて一致したので 10 は isomangiferin と同定された。

TABLE I. Incorporation of Labelled Phenylalanine and Maclurin (11) into C-Glucosylxanthones in *Iris florentina*

Expt.	Precursors (Amount fed)	C-Glucosylxanthones	Yield (mg)	Incorporation (%)	Spec. incorporation (%)	Spec. act. (dpm/mm)	
						C-Glucosylxanthones	Aglycone ^{a)} (tetraacetate)
1.	Phenylalanine- 3- ¹⁴ C (50 μ Ci, 0.84 mg)	Mangiferin (2)	31.4	0.25	0.017	3.67×10^6	
		Demethyl- irixanthone (9)	11.3	0.074	0.014	3.06×10^6	
		Irixanthone (3)	9.6	0.059	0.013	2.88×10^6	
2.	Maclurin- (carbonyl- ¹⁴ C) (2.48 μ Ci, 5.0 mg)	Mangiferin (2)	35.8	0.17	0.039	1.09×10^5	1.06×10^5 (97.2)
		Demethyl- irixanthone (9)	20.8	0.085	0.033	9.52×10^4	9.33×10^4 (98.0)
		Irixanthone (3)	13.6	0.048	0.029	8.30×10^4	

Weight of the fresh underground parts: Expt. 1. 215 g, Expt. 2. 278 g.

a) Figures in parentheses show % ratios to the specific activity of the C-glucosylxanthones.

著者らはハナスゲ *Anemarrhena asphodeloides* (Liliaceae) を用いて mangiferin (2) および isomangiferin (10) の生合成について研究し, Chart 1 に示す生成経路を提出した。⁷⁾ すなわち, *p*-coumarate と 2 分子の malonate からベンゾフェノンの iriflophenone (1) が生成し, 1 の hydroxylation を経て maclurin (11) が生じる。次に 11 の C-glucosylation によって生じた C-glucosylmaclurin (12) のフェノールカップリングによって, 2 と 10 が生合成されることを報告した。今回, 2 および 10 との共存が認められた irixanthone (3) とその脱メチル体 (9) もすべて 12 を経て生合成されることが予想されがいまだ実証されていない。従って今回, maclurin (carbonyl-¹⁴C) (11) を実験の部に記載する方法で合成し, ニオイイリスに木綿糸法により投与した。なお, 取り込み率を比較するために phenylalanine-3-¹⁴C も同条件下に与えた。その結果, 標識した 11 は phenylalanine の場合と同様に mangiferin (2) とほぼ同程度に irixanthone (3) およびその脱メチル体 (9) にも取り込まれた (Table I)。さらに 11 を与えて得た 9 の濃ヨウ化水素酸による分解反応の結果, 9 における放射能はほとんどアグリコン部分に存在することが認められ, 標識した 11 が randomization なしに 9 へ導入されたことが示された。以上のことより, Chart 1 に示すように irixanthone (3) とその脱メチル体 (9) も mangiferin (2) および isomangiferin (10) と同様にすべて maclurin (11) の C-glucosylation を経て生合成されることが明らかと

なった。

なお *p*-coumarate より iriflophenone (1) が生成する過程については、著者らは現在 *p*-coumarate に 2 分子の malonate が縮合した C₁₃-中間体 (13) から β -triketo ester (14) を経て 1 が生成するものと推定している。一方ニオイイリスの地下部から 1 と同時に piceol (6) が今回単離されたことから、6 の生合成中間体と予想される¹⁷⁾ *p*-hydroxybenzoylacetic acid (15) から 14 が生成する可能性も残っている。この点については今後さらに検討する予定である。

実 験 の 部

融点は島津微量融点測定装置で測定し、未補正である。IR は日立 IR-215 型、UV は島津 UV-200 型、MS は日本電子 JMS-D-300 型、旋光度は日本分光 JASCO DIP-181 型でそれぞれ測定した。NMR は日本電子 JNM-FX 100 型で測定し、chemical shift は TMS からの ppm 値で表わした。また singlet, doublet ならびに multiplet はそれぞれ s, d および m と略記した。放射能は Aloka LSC-602 型液体シンチレーションカウンターで測定し、シンチレーターは PPO, POPOP および naphthalene の dioxane 溶液を使用した。TLC は特に記載しないかぎり Merck Cellulose F₂₅₄ を用い、展開溶媒は 10% AcOH (solv. 1) および 30% AcOH (solv. 2) を使用した。検出は UV 下における吸収および NH₃ 蒸気による呈色を利用した。なお、FeCl₃ 試薬には 1% FeCl₃-1% K₃Fe(CN)₆ (1:1) を使用した。

地下部成分の抽出および分離 ニオイイリスは本学薬用植物園で栽培中のものを 5 月中旬に採集した。新鮮地下部 147 kg を MeOH で 3 週間ずつ 3 回冷浸、全抽出液を濃縮して得たエキスを新たに MeOH 20 l を加えて不溶部分を除去した後、濃縮乾固。これに熱湯を加え、よく攪拌した後、汙過。水可溶部は順次 エーテル、AcOEt および *n*-BuOH で抽出し、それぞれの抽出液を濃縮し、エーテルエキス 210 g, AcOEt エキス 118 g および *n*-BuOH エキス 1.42 kg を得た。エーテル可溶部は順次 5% NaHCO₃ および 10% Na₂CO₃ で抽出した。NaHCO₃ 移行部はシリカゲルクロマトを行ない、benzene-AcOEt (10:1) 溶出部より 4 および 5 を得た。Na₂CO₃ 移行部は benzene-AcOEt (20:1) を用いてシリカゲルクロマトを繰り返し、iriflophenone (1) 870 mg のほかに 6 および 7 を得た。AcOEt エキスは CHCl₃-EtOH (10:1) を用いてシリカゲルクロマトを繰り返し、8 を得た。*n*-BuOH エキスは 140 g (総エキス量の約 10 分の 1 量) をシリカゲルクロマトに付した。CHCl₃-MeOH-AcOH (12:2:1) で溶出する部分のうち、キサントンを含むフラクションは水に溶解しポリアミドカラムに通導、水洗後、吸着部を MeOH で溶出させ、irisxanthone (3) 1.22 g を得た。CHCl₃-MeOH-AcOH (12:6:1) で溶出する部分のうち、キサントンを含むフラクションは水に溶解しポリアミドカラムに通導、水洗後、吸着部を MeOH で溶出させ、フラクション I および II に分離、フラクション II より mangiferin (2) 2.08 g を得た。フラクション I はセルロース (Avicel, 旭化成) のカラムクロマトを行ない、0.2% AcOH で溶出する部分をポリアミドカラムで精製、9 を得た。9 が溶出した後、2% AcOH および 10% AcOH で展開を続け、それぞれの溶出部より 2 および 10 を得た。

Sinapic Acid (4) MeOH より再結晶、微黄色針状晶 (28 mg), mp 193—194°C, FeCl₃ 反応陽性。TLC R_f: 0.28 (solv. 1)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3350 (OH), 1690 (C=O)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 232 (4.26), 314 (4.23)。PMR (DMSO-*d*₆) δ : 3.80 (6H, s, OCH₃×2), 6.37, 7.48 (各々 1H, d, *J*=15.9 Hz, -CH=CH-), 6.95 (2H, s, C_{2,6}-H), 12.05 (1H, br s, -COOH)。標品との混融、IR により一致。

Protocatechuic Acid (5) 水より再結晶、微褐色結晶 (40 mg), mp 197—199°C, FeCl₃ 反応陽性。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3400 (OH), 1680 (C=O)。標品との混融、IR により一致。

Piceol (6) Benzene より再結晶、無色針状晶 (19 mg), mp 108—109°C, FeCl₃ 反応陽性。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3350 (OH), 1670 (C=O)。PMR (CDCl₃) δ : 2.59 (3H, s, COCH₃), 6.94 (2H, d, *J*=8.8 Hz, C_{3,5}-H), 7.91 (2H, d, *J*=8.8 Hz, C_{2,6}-H)。標品と IR, 混融により一致。

Acetovanillone (7) Benzene より再結晶した後、昇華により精製、無色針状晶 (542 mg), mp 114—116°C IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3400 (OH), 1665 (C=O)。PMR (CDCl₃) δ : 2.56 (3H, s, COCH₃), 3.96 (3H, s, OCH₃), 6.94 (1H, d, *J*=8.8 Hz, C₅-H), 7.48—7.59 (2H, m, C_{2,6}-H)。標品と IR, 混融により一致。

1-Hydroxy-3,5,6-trimethoxyxanthone-2-C-glucoside (8) EtOH より再結晶、淡黄色粉末状結晶 (12 mg), mp 278—280°C (dec.)。[α]_D¹⁸ -11.7° (*c*=0.2, pyridine), FeCl₃ 反応陽性, Mg+HCl: 橙赤色, Gibbs 反応陽性。TLC R_f: 0.58 (solv. 1), 0.69 (solv. 2)。MS *m/e*: 464 (M⁺)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3350 (OH), 1650 (C=O)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 246 (4.51), 281 (3.63), 316 (4.14); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-AlCl}_3}$ nm: 245, 258 (sh), 287, 390; UV

$\lambda_{\max}^{\text{EtOH-AICl}_3\text{-HCl}}$ nm: 244, 258(sh), 287, 390; UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH-AcONa}}$ nm: 245, 281, 316. PMR (DMSO- d_6) δ : 6.75 (1H, s, C₄-H), 7.28, 7.92 (各々 1H, d, $J=8.8$ Hz, C_{7,8}-H), 13.42 (1H, s, C₁-OH); PMR (pyridine- d_5) δ : 3.67, 3.88, 4.03 (各々 3H, s, OCH₃×3). CMR (DMSO- d_6) δ : 81.5 (C-5'), 79.1 (C-3'), 72.8 (C-1'), 70.9 (C-2' or C-4'), 70.3 (C-2' or C-4'), 60.9 (C-6').

Irisxanthone (3) より 8 の誘導——3 200 mg を MeOH 30 ml に溶解し、これに 3 g の nitrosomethylurea より製した CH₂N₂ のエーテル溶液を加えて室温で 1 h 放置。反応液は常法通り処理し、溶媒を留去した残渣を CHCl₃-EtOH (10:1) を用いてシリカゲルクロマトで精製、EtOH より再結晶、淡黄色粉末状結晶 (29 mg), mp 279—280 °C を得た。本物質は TLC, IR, CMR および混融により 8 とすべて一致した。

1,3,5,6-Tetrahydroxyxanthone-2-C-glucoside (9) EtOH より再結晶、淡黄色針状晶 (980 mg), mp 240 °C (dec.). $[\alpha]_D^{25}+23.3^\circ$ ($c=0.3$, pyridine). FeCl₃ 反応陽性, Mg+HCl: 橙赤色. Anal. Calcd C₁₉H₁₈O₁₁: C, 54.01; H, 4.30. Found: C, 53.75; H, 4.23. TLC Rf: 0.41 (solv. 1), 0.55 (solv. 2). MS m/e : 404 (M^+-18), 386 (M^+-36), 368 (M^+-54), 350 (M^+-72), 273 (base peak). IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3350 (OH), 1640 (C=O). UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 251 (4.59), 281 (4.06), 329 (4.20); UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH-H}_3\text{BO}_3\text{-AcONa}}$ nm: 253, 284, 363; UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH-AICl}_3}$ nm: 262, 285 (sh), 379; UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH-AcONa}}$ nm: 246, 288, 372. PMR (DMSO- d_6) δ : 4.59 (1H, d, $J=9.9$ Hz, anomeric H), 6.45 (1H, s, C₄-H), 6.90, 7.50 (各々 1H, d, $J=8.8$ Hz, C_{7,8}-H), 13.70 (1H, s, C₁-OH). CMR (DMSO- d_6) δ : 179.7 (C-9), 164.0 (C-3), 161.6 (C-1), 156.0 (C-4a), 151.6 (C-6), 145.7 (C-10a), 132.2 (C-5), 115.7 (C-8), 112.8 (C-7 and 8a), 107.5 (C-2), 101.0 (C-9a), 93.5 (C-4), 81.3 (C-5'), 78.8 (C-3'), 72.9 (C-1'), 70.4 (C-2' or 4'), 70.1 (C-2' or 4'), 61.4 (C-6').

9 の HI による分解 9 150 mg を HI ($d=1.7$) 2 ml および phenol 800 mg と共に 5 h 加熱還流、冷後、反応液を NaHCO₃ 溶液へ注ぎ析出した淡黄褐色の沈殿を濾取、水洗。生成物 (97 mg) は常法により Ac₂O と H₂SO₄ でアセチル化、粗アセテートは 70% AcOH より再結晶、無色針状晶、mp 246—247 °C を得た。FeCl₃ 反応陰性。PMR (CDCl₃) δ : 2.34, 2.35, 2.44, 2.48 (各々 3H, s, OCOCH₃×4), 6.86, 7.27 (各々 1H, d, $J=2.2$ Hz, C_{4,2}-H), 7.21, 8.14 (各々 1H, d, $J=9.0$ Hz, C_{7,8}-H)。本品は Wolfrom ら¹⁸⁾ の方法により合成した 1,3,5,6-tetraacetoxanthone と IR および混融により一致。

1,3,5,6-Tetramethoxyxanthone-2-C-glucoside 9 200 mg を dimethylformamide 3 ml と MeOH 50 ml の混液に溶解し、これに 5 g の nitrosomethylurea より製した CH₂N₂ の ether 溶液を加え 2 日間放置。反応液は常法通り処理し、溶媒を留去した残渣を AcOEt-EtOH (9:1) を用いてシリカゲルクロマトにより精製、EtOH より再結晶、無色針状晶 (108 mg) を得。mp 231—233 °C, $[\alpha]_D^{25}+59.7^\circ$ ($c=0.5$, pyridine), FeCl₃ 反応陰性。Anal. Calcd C₂₃H₂₆O₁₁: C, 57.74; H, 5.48. Found: C, 57.58; H, 5.66. MS m/e : 478 (M^+). UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 210 (4.22), 245 (4.74), 283 (4.00), 306 (4.34); UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH-NaOEt}}$ nm: 210, 245, 284, 306. PMR (pyridine- d_5) δ : 3.75—4.29 (12H, OCH₃×4); PMR (DMSO- d_6) δ : 6.97 (1H, s, C₄-H), 7.20, 7.87 (各々 1H, d, $J=9.0$ Hz, C_{7,8}-H)。本品は irisxanthone (3) を同様の方法でメチル化して得た irisxanthone trimethyl ether と PMR, IR および混融により一致。

Isomangiferin (10) Dioxane-H₂O より再結晶、淡黄色針状晶 (52 mg), mp 255 °C (dec.). $[\alpha]_D^{25}+4.7^\circ$ ($c=2.0$, pyridine), FeCl₃ 反応陽性, Mg+HCl: 橙赤色, Gibbs 反応陰性。TLC Rf: 0.18 (solv. 1), 0.39 (solv. 2). IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3300 (OH), 1670 (C=O). UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 239 (4.41), 256 (4.43), 313 (3.91), 369 (4.24); UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH-H}_3\text{BO}_3\text{-AcONa}}$ nm: 238, 260, 325, 377; UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH-AcONa}}$ nm: 237, 265, 383; UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH-AICl}_3}$ nm: 233, 262, 323, 380。標品の isomangiferin と混融しても分解点降下を示さず、TLC, IR で一致。10 を常法により Ac₂O と H₂SO₄ でアセチル化、粗アセテートを CHCl₃-*n*-hexane より再結晶、無色針状晶、mp 201—203 °C を得た。標品の isomangiferin octaacetate と IR, 混融で一致。

Maclurin-(carbonyl-¹⁴C) (11) の合成¹⁹⁾ Protocatechualdehyde-(carbonyl-¹⁴C)^{7b)} (spec. act. 1.22×10^9 dpm/mM, 200 mg) および非標識の protocatechualdehyde 600 mg を 2N NaOH 3.4 ml に溶解し、これに塩酸ヒドロキシルアミン 472 mg の水溶液 0.6 ml を加え室温で 2 日間放置。反応液は 2N 塩酸で酸性とした後、ether で抽出、抽出液は乾燥後、約 2 ml まで濃縮した後、xylene 10 ml を加え、生じた沈殿を濾取。これを xylene-ether より再結晶し、微褐色針状晶の protocatechualdoxime-¹⁴C (15) 542 mg を得。15 540 mg を無水酢酸 4 ml に溶解し、100—120 °C で 2 h、さらに 125 °C で 4 h 加温後、反応液を約 40 ml の氷水中に注ぎ一夜放置。生じた沈殿は希 MeOH より再結晶、無色針状晶の protocatechunitrile diacetate-¹⁴C (16) 324 mg を得。16 320 mg を 2N NaOH に溶解した後、*n*-hexane を層積させ 2 h 放置。反応物は ether で抽出、抽出液は水洗、乾燥後溶媒を留去し、残渣を xylene より再結晶、無色針状晶の protocatechunitrile-¹⁴C (17) 220 mg を得た。

mp 156—157°C. 17 220 mg, 無水 phloroglucinol 210 mg, 無水 ether 5 ml および溶融 ZnCl_2 700 mg の混合物中へ塩化水素ガスを 30 min 通導後, 無水 ether 3 ml を加え, 引き続き 60°C で 3h 塩化水素ガスを通導した後, 一夜放置. 反応物は水 5 ml を加えて希釈, ether で洗浄後, 水層を 1N アンモニア水で中和した後, 2h 加熱還流. 冷後反応液を 10% HCl にて酸性とした後, ether 抽出, 抽出液は水洗, 乾燥後溶媒を留去し, 残渣をシリカゲルクロマトで精製. CHCl_3 で溶出する部分を除いた後, ether で溶出する部分を水から再結晶し, 黄色針状晶の 11 13 mg を得. mp 198—200°C, spec. act. 2.89×10^8 dpm/mm.

標識化合物のニオイイリスへの投与と C-Glucosylxanthone 類の単離 Phenylalanine-3- ^{14}C は水溶液として, また maclurin-(carbonyl- ^{14}C) は最少量の 0.1N NaOH に溶解した後, 適当量の水で希釈して, それぞれを 5 月中旬, ニオイイリスに根茎から木綿糸法で吸収させた. 4 日後に収穫し, 地下部を細切後, MeOH で抽出. MeOH エキスは熱湯で処理し不溶部を汫去, 汫液を ether, 次いで *n*-BuOH で抽出. *n*-BuOH エキスは前記と同様の方法により分離し, mangiferin (2), irisxanthone (3) および 1,3,5,6-tetrahydroxyxanthone-2-C-glucoside(demethylirisxanthone) (9) の粗結晶を得, 2 は希 MeOH, 3 は MeOH, 9 は EtOH からそれぞれ再結晶し, いずれも淡黄色の針状結晶として得た.

放射性の 2 および 9 の HI による分解 Maclurin-(carbonyl- ^{14}C) をニオイイリスに投与して得た放射性の 9 12.5 mg を担体 20 mg で希釈し, HI 0.5 ml および phenol 100 mg と共に 140—145°C で 3h 加熱還流. 得られた生成物は Ac_2O と H_2SO_4 でアセチル化し, 粗アセテートを 70% AcOH より再結晶, 1,3,5,6-tetraacetoxyxanthone の無色針状晶 8.6 mg を得た. 放射性の 2 21.8 mg も担体 20 mg で希釈後, 9 と同様に分解した後アセチル化し, MeOH より再結晶, 1,3,6,7-tetraacetoxyxanthone の無色針状晶 10.2 mg を得た.

謝辞 本研究に際し, 種々御便宜を与えられ, また貴重な irisxanthone の標品を恵与された富山医科薬科大学 森田直賢教授に深謝致します.

引用文献および注

- 1) 刈米達夫, 木村康一監修, “薬用植物大辞典”, 広川書店, 東京, 1963, p. 261.
- 2) F. Tiemann, P. Kruger, *Chem. Ber.*, **26**, 2675 (1893); L. Ruzicka, C.F. Seidel, H. Shinz, *Helv. Chim. Acta*, **16**, 1143 (1933).
- 3) 糸川秀治, 太田明廣, 西川嘉廣訳, “スタインエッガー生薬学(下)”, 広川書店, 東京, 1976, p. 396.
- 4) 有澤宗久, 森田直賢, 近藤嘉和, 竹本常松, 薬誌, **93**, 1655 (1973).
- 5) a) G. de Laire, F. Tiemann, *Chem. Ber.*, **26**, 2010 (1893); W. Baker, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 1022; N. Morita, M. Arisawa, Y. Kondo, T. Takemoto, *Chem. Pharm. Bull.*, **21**, 600 (1973); b) M. Arisawa, N. Morita, Y. Kondo, T. Takemoto, *Chem. Pharm. Bull.*, **21**, 2323 (1973).
- 6) M. Arisawa, N. Morita, Y. Kondo, T. Takemoto, *Chem. Pharm. Bull.*, **21**, 2562 (1973).
- 7) a) M. Fujita, T. Inoue, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 4503; *idem*, *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 2476 (1980); *idem*, *ibid.*, **28**, 2482 (1980); b) *idem*, *Phytochemistry*, **20**, 2183 (1981).
- 8) M. Pailer, F. Franke, *Monatsh. Chem.*, **104**, 1394 (1973).
- 9) N. Morita, M. Shimokoriyama, M. Shimizu, M. Arisawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **20**, 730 (1972).
- 10) 森田直賢, 下郡山正己, 清水峯夫, 有澤宗久, 薬誌, **92**, 1052 (1972).
- 11) R.K. Chaudhuri, S. Ghosal, *Phytochemistry*, **10**, 2425 (1971); S. Ghosal, R.K. Chaudhuri, A. Nath, *J. Pharm. Sci.*, **62**, 137 (1973).
- 12) T.J. Mabry, K.R. Markham, M.B. Thomas, “The Systematic Identification of Flavonoids”, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1970, pp. 33—56.
- 13) V.M. Chari, H. Wagner, G. Shilling, A. Nesmelyi, Symposium Papers-IUPAC International Symposium on the Chemistry of Natural Products, 11 th, Golden Sands, Bulg., Sept., 1978, Vol 2, p. 279.
- 14) H.D. Gibbs, *J. Biol. Chem.*, **72**, 649 (1927).
- 15) S. Ghosal, D.K. Jaiswal, K. Biswas, *Phytochemistry*, **17**, 2119 (1978).
- 16) R.K. Chaudhuri, S. Ghosal, *Phytochemistry*, **12**, 2035 (1973).
- 17) A.C. Neish, *Can. J. Bot.*, **37**, 1085 (1959).
- 18) M.L. Wolfrom, F. Komitsky, Jr. G. Fraenkel, J.H. Looker, E.E. Dickey, P. McWain, A. Thompson, P. M. Mundell, D.M. Windrath, *J. Org. Chem.*, **29**, 692 (1964).
- 19) K. Hoesh, T. Zarzecki, *Chem. Ber.*, **50**, 462 (1917).