Syringa 属植物の成分研究 (第3報¹⁾) ハシドイの葉のアシル化配糖体の
単離と構造について その3

菊地正雄,* 山内洋子, 田邊文代
東北薬科大学

Studies on the Constituents of *Syringa* Species. III.¹⁾ Isolation and
Structures of Acylated Glycosides from the Leaves of
Syringa reticulata (BLUME) HARA. (3)

MASAO KIKUCHI,* YOKO YAMAUCHI and FUMIYO TANABE

Tohoku College of Pharmacy, Komatsushima 4-4-1,
Sendai, Miyagi, 983, Japan

(Received December 26, 1986)

Four acylated glycosides, named syringalide-A, syringalide-A-3'- α -L-rhamnoside, iso-syringalide-3'- α -L-rhamnoside and syringalide-B, have been isolated together with acteoside, *cis*-acteoside and echinacoside from the fresh leaves of *Syringa reticulata* (BLUME) HARA. The structure were elucidated on the basis of carbon-13 nuclear magnetic resonance, circular dichroism spectra and some other physicochemical evidence.

Keywords—Oleaceae; *Syringa reticulata*; acylated glycoside; syringalide-A; syringalide-A-3'- α -L-rhamnoside; iso-syringalide-3'- α -L-rhamnoside; syringalide-B; ¹³C-NMR; CD

著者らは前報¹⁾でハシドイ *Syringa reticulata* (BLUME) HARA の新鮮葉から新イリドイド及びその他の化合物を単離し、それらの構造について報告した。

今回は、更に配糖体類について検討したところ、7種のアシル化配糖体を単離し、そのうち4種は文献未記載の化合物であるので、syringalide-A (I), syringalide-A-3'- α -L-rhamnoside (II), iso-syringalide-3'- α -L-rhamnoside (IV), syringalide-B (V) と命名し、それらの構造について検討した。

Syringalide-A (I) の粗物質は赤外吸収 (IR) 及び ¹H-核磁気共鳴 (NMR) スペクトルでアセチル基の吸収を認めない。I を無水酢酸-ピリジンでアセチル化すると hexaacetate Ia を与える。Ia の IR スペクトルで二重結合、芳香環に基づく吸収が認められ、¹H-NMR スペクトルでは3個のアルコール性アセチル基、3個のフェノール性アセチル基、フェニル基に隣接するエチレン、フェニル基に隣接する *trans* 二重結合、*p*-置換フェニル基、3,4-ジ置換フェニル基などのプロトンが認められる。¹³C-NMR スペクトル (Table I) で acteoside nonaacetate (VIa) 及び osmanthuside-A pentaacetate²⁾ (IXa) と比較した結果、I は caffeic acid と *p*-hydroxyphenethyl β -D-glucoside がエステル結合した構造の化合物と考えられる。

Syringalide-A-3'- α -L-rhamnoside (II) はアセチル化により octaacetate IIa (FAB-MS³⁾; 分子量, 944) を与える。IIa の ¹H- 及び ¹³C-NMR スペクトル (Table I) を Ia, VIa 及び osmanthuside-B octaacetate²⁾ (Xa) と比較した結果、II は I の 3' 位に α -L-rhamnose がグリコシド結合し、caffeoyl 基は glucose 部分の 4' 又は 6' 位の水酸基に結合しているものと考えられる。

Copper ら⁴⁾ は acteoside nonaacetate (4'-caffeoyl 体, 負の Cotton 効果) と iso-acteoside nonaacetate (6'-caffeoyl 体, 正の Cotton 効果) の円偏光二色性 (CD) は異なった Cotton 効果を示すことを報告している。この実験結果を参照すると、IIa は負の Cotton 効果を示すことから (Fig. 1), II の caffeoyl 基は glucose 部分の 4' 位の水酸基に結合しているものと考えられる。したがって、syringalide-A-3'- α -L-rhamnoside の構造は II 式と推定される。

Iso-syringalide-3'- α -L-rhamnoside (IV) はアセチル化により octaacetate IVa (FAB-MS; 分子量, 944) を与え

る. IVa の ^1H - 及び ^{13}C -NMR スペクトル (Table I) を VIa 及び Xa と比較した結果, IV は decaffeoyl-acteoside⁵⁾ の glucose 部分の 4 位に *p*-coumaroyl 基が結合した構造の化合物と考えられる. また, IVa の CD は IIa と同様, 負の Cotton 効果が観察されたことから (Fig. 1), iso-syringalide-3'- α -L-rhamnoside の構造を IV 式と推定した.

Syringalide-B (V) はアセチル化により pentaacetate Va を与える. Va の IR スペクトルで, 二重結合, 芳香環に基づく吸収が認められ, ^1H -NMR スペクトルでは, 3 個のアルコール性アセチル基, 2 個のフェノール性ア

Chart 2

TABLE I. ^{13}C -NMR Chemical Shifts (in CDCl_3)

Carbon	Ia	IIa	IVa	<i>p</i> -Hydroxy-phenethyl β -D-gluc· (Ac) ₅	Osmanth- uside-A· (Ac) ₅	Osmanth- uside-B· (Ac) ₈	Acteoside· (Ac) ₉
Aglycone	1	136.4	136.5	137.8	136.4	136.4	137.8
	2	130.2	130.3	123.4	130.3	130.2	123.4
	3	121.6	121.7	142.2	121.7	121.5	142.2
	4	149.6	149.6	140.9	149.7	149.6	140.9
	5	121.6	121.7	124.1	121.7	121.5	124.1
	6	130.2	130.3	127.5	130.3	130.2	127.4
	α	70.5	70.3	69.9	70.5	70.5	69.9
	β	35.4	35.5	35.5	35.4	35.4	35.4
Acyl	1''	133.3	133.1	131.8		131.5	133.0
	2''	123.1	123.1	129.6		129.8	123.0
	3''	114.0	144.2	122.6		122.5	144.3
	4''	142.8	142.9	152.8		152.9	143.0
	5''	124.2	124.3	122.6		122.5	124.3
	6''	126.8	126.7	129.6		129.8	126.6
	7''	144.0	144.7	145.5		145.8	144.7
	8''	118.7	118.4	117.4		116.8	118.3
Glc	9''	166.3	165.3	165.6		165.5	165.3
	1'	101.0	101.0	101.0	101.0	101.0	100.9
	2'	71.4	70.9	71.0	71.4	71.5	70.8
	3'	73.0	80.6	80.6	73.0	72.9	80.9
	4'	68.9	68.8	68.8	68.8	69.0	68.8
	5'	72.1	72.3	72.3	72.1	72.2	72.3
Rha	6'	62.6	62.5	62.5	62.2	62.5	62.4
	1'''		99.3	99.3		99.2	99.1
	2'''		70.0	69.9		70.0	69.9
	2'''		70.3	70.2		70.2	70.2
	4'''		72.3	72.3		72.3	72.3
	5'''		67.5	67.4		67.3	67.5
CH_3COO	6'''		17.5	17.5		17.5	17.5
		20.6	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6
CH_3COO		21.1	21.1	21.1	21.1	21.1	
		168.2	168.2	168.6	169.8	169.7	168.1
		169.7	169.8	169.7	170.5	169.8	168.5
		170.5	170.4	170.3	170.9	170.5	169.7
			171.0	171.0		170.9	170.2
							170.8

セチル基, フェニル基に隣接したエチレン, メトキシル基, フェニル基に隣接した *trans* 二重結合, *p*-置換フェニル基, 3,4-ジ置換フェニル基などのプロトンが認められる。 ^{13}C -NMR スペクトル (Table II) で, leucosceptoside A [β -(3,4-dihydroxyphenyl)ethyl *O*- α -L-rhamnosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-4-*O*-feruloyl- β -D-glucopyranoside] octaacetate⁶⁾ 及び methyl ferulate acetate 及び *p*-hydroxyphenethyl β -D-glucopyranoside pentaacetate と比較した結果, V は *p*-hydroxyphenethyl β -D-glucopyranoside に feruloyl 基がエステル結合した構造の化合物と考えられる。

I 及び V の acyl 基の結合位置は, Ia 及び Va の CD スペクトルにおいて IXa と同様, 負の Cotton 効果が観察されたことから (Fig. 1), glucose 部分の 4 位の水酸基であると推定される。

化合物 VI, VII, VIII は, それぞれの acetate VIa, VIIa, VIIIa を標品と, 薄層クロマトグラフィー (TLC), IR, ^1H - 及び ^{13}C -NMR スペクトルで比較し, acteoside (VI), *cis*-acteoside⁶⁾ (VII), echinacoside⁷⁾ (VIII) であることを確認した。

TABLE II. ^{13}C -NMR Chemical Shifts (in CDCl_3)

Carbon	Va	Methyl ferulate· (Ac)	Leucoscepto- side A·(Ac) ₅
Aglycone 1	136.3		137.8
2	130.2		123.4
3	121.7		142.2
4	149.5		140.9
5	121.7		124.1
6	130.2		127.5
α	70.5		69.9
β	35.4		35.5
Acyl 1''	133.5	132.5	133.2
2''	111.6	129.5	111.8
3''	151.8	122.3	151.9
4''	142.0	152.5	137.9
5''	123.6	122.3	123.7
6''	121.7	129.5	121.5
7''	145.2	144.0	145.9
8''	117.8	118.3	117.4
9''	166.7	164.9	165.5
OCH_3	56.1	51.8	56.1
Glc 1'	101.0		100.9
2'	71.4		70.9
3'	73.0		80.6
4'	68.9		68.8
5'	72.0		72.4
6'	62.4		62.5
Rha 1'''			99.3
2'''			69.8
3'''			70.2
4'''			72.3
5'''			67.5
6'''			17.5
CH_3COO	20.6	21.1	20.6
	21.1		
CH_3COO	169.0	167.6	168.2
	169.7		168.6
	170.6		169.8
			170.3
			171.0

Fig. 1. CD (A) and UV (B) of Syringalide-A Hexaacetate (Ia), Syringalide-A-3'- α -L-rhamnoside Octaacetate (IIa), Iso-syringalide-3'- α -L-rhamnoside Octaacetate (IVa) and Syringalide-B Pentaacetate (Va) in MeOH

(A) nm, $[\theta] \times 10^{-3}$: Ia (225, -6.5), IIa (282, -16.2), IVa (283, -13.0), Va (227, -6.8).

(B) nm, ϵ : Ia (275, 12500), IIa (282, 18400), IVa (283, 19100), Va (277, 12000).

化合物 IV の L-rhamnose が離脱した構造の化合物 III (仮称 iso-syringalide) が syringalide-A を精製する際に僅少なが得られたが、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 及び ^{13}C -NMR スペクトルから syringopicroside-A との混合物であることを認めた。今後、単離、精製する予定である。

実験の部

融点は柳本 MP-S3 型で測定 (未補正)。IR スペクトルは島津 IR-430 型を使用し、旋光度は日本分光 DIP-360 型を使用し測定した。 ^1H -及び ^{13}C -NMR スペクトルは日本電子 FX-60 型を使用し、内部標準物質に tetramethylsilane を用い測定した。略語: s=singlet, d=doublet, t=triplet, q=quartet。FAB-MS は日本電子 JMS-DX303 型を使用し、試料溶媒に triethanolamine (TEA), nitrobenzylalcohol 及び CHCl_3 の混液を用いて測定した。

分離 前報で得たエキスを Chart 1 に示したように分画した。AcOEt 可溶部の 3.0 g をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、 CHCl_3 -MeOH (4:1) で溶出し、化合物 I-V の粗物質を得。BuOH 可溶部の 3.0 g をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、 CHCl_3 -MeOH (2:1) で溶出し、化合物 VI-VIII の粗物質を得。I-VIII を IR, ^1H -NMR で acetyl 基が存在しないことを確認後、無水酢酸-ピリジンで acetate に導き、カ

ラムクロマトグラフィーに付し精製. Ia; 45 mg, IIa; 55 mg, IIIa (Ia を含む); 18 mg, IVa; 62 mg, Va; 35 mg, VIa; 153 mg, VIIa; 16 mg, VIIIa; 22 mg, その他未確認物質を得. 以下に主な化合物 Ia, IIa, IVa, Va の性状を示した.

Syringalide-A Hexaacetate (Ia)——無晶形白色粉末. mp 50—52°C. $[\alpha]_D^{20} -35.7^\circ$ ($c=1.4$, CHCl_3). Anal. Calcd $\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{O}_{16}$: C, 58.82; H, 5.81. Found: C, 58.73; H, 5.87. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3} \text{cm}^{-1}$: 1745, 1630, 1500. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.91, 1.99, 2.03, 2.27, 2.28, 2.29 (each 3H, s, CH_3COO), 2.87 (2H, t, $J=6.6$ Hz, $\beta\text{-H}_2$), 3.73 (2H, t, $J=6.6$ Hz, $\alpha\text{-H}_2$), 6.40 (1H, d, $J=16.0$ Hz, $\text{C}_{8''}\text{-H}$), 7.08 (4H, q, $\text{A}_2'\text{B}_2'$ type, $J=8.7$ Hz, $\Delta\nu=0.26$ ppm, arom. protons), 7.00—7.37 (3H, arom. protons), 7.66 (1H, d, $J=16.0$ Hz, $\text{C}_{7''}\text{-H}$). $^{13}\text{C-NMR}$: Table I. CD: Fig. 1.

Syringalide-A-3'- α -L-rhamnoside Octaacetate——無晶形白色粉末. mp 68—70°C. $[\alpha]_D^{20} -49.4^\circ$ ($c=5.7$, CHCl_3). Anal. Calcd $\text{C}_{45}\text{H}_{52}\text{O}_{22}$: C, 57.20; H, 5.55. Found: C, 57.15; H, 5.61. FAB-MS m/z : 1094 $[(\text{M}+\text{H}+\text{TEA})^+]$. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3} \text{cm}^{-1}$: 1745, 1635, 1500. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.03 (3H, d, $J=6.0$ Hz, rha $\text{C}_6\text{-H}_3$), 1.87, 1.94, 1.99 (each 3H, s, CH_3COO), 2.09 (6H, s, $2\times\text{CH}_3\text{COO}$), 2.29 (6H, s, $2\times\text{CH}_3\text{COO}$), 2.30 (3H, s, CH_3COO), 2.85 (2H, t, $J=6.7$ Hz, $\beta\text{-H}_2$), 3.69 (2H, t, $J=6.7$ Hz, $\alpha\text{-H}_2$), 6.33 (1H, d, $J=16.0$ Hz, $\text{C}_{8''}\text{-H}$), 7.09 (4H, q, $\text{A}_2'\text{B}_2'$ type, $J=8.6$ Hz, $\Delta\nu=0.26$ ppm, arom. protons), 7.00—7.35 (3H, arom. protons), 7.66 (1H, d, $J=16.0$ Hz, $\text{C}_{7''}\text{-H}$). $^{13}\text{C-NMR}$: Table I. CD: Fig. 1.

Iso-syringalide-3'- α -L-rhamnoside Octaacetate (IVa)——無晶形白色粉末. mp 67—70°C. $[\alpha]_D^{20} -46.3^\circ$ ($c=0.8$, CHCl_3). Anal. Calcd $\text{C}_{45}\text{H}_{52}\text{O}_{22}$: C, 57.20; H, 5.55. Found: C, 57.13; H, 5.62. FAB-MS m/z : 1094 $[(\text{M}^++\text{H}+\text{TEA})^+]$. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3} \text{cm}^{-1}$: 1745, 1635, 1600, 1500. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.03 (3H, d, $J=6.0$ Hz, rha $\text{C}_6\text{-H}_3$), 1.87, 1.94, 2.02 (each 3H, s, CH_3COO), 2.09 (6H, s, $2\times\text{CH}_3\text{COO}$), 2.29 (6H, s, $2\times\text{CH}_3\text{COO}$), 2.30 (3H, s, CH_3COO), 2.86 (2H, t, $J=6.7$ Hz, $\beta\text{-H}_2$), 3.70 (2H, t, $J=6.7$ Hz, $\alpha\text{-H}_2$), 6.34 (1H, d, $J=16.0$ Hz, $\text{C}_{8''}\text{-H}$), 6.83—7.15 (3H, arom. protons), 7.32 (3H, q, $\text{A}_2'\text{B}_2'$ type, $J=8.4$ Hz, $\Delta\nu=0.42$ ppm, arom. protons), 7.70 (1H, d, $J=16.0$ Hz, $\text{C}_{7''}\text{-H}$). $^{13}\text{C-NMR}$: Table I. CD: Fig. 1.

Syringalide-B Pentaacetate (V)——無晶形白色粉末. mp 55—57°C. $[\alpha]_D^{20} -23.6^\circ$ ($c=1.3$, CHCl_3). Anal. Calcd $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_{15}$: C, 59.47; H, 5.58. Found: C, 59.41; H, 5.64. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3} \text{cm}^{-1}$: 1745, 1630, 1595, 1500. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.91, 1.99, 2.03 (each 3H, s, CH_3COO), 2.27 (6H, s, $2\times\text{CH}_3\text{COO}$), 2.32 (3H, s, CH_3COO), 2.87 (2H, t, $J=6.6$ Hz, $\beta\text{-H}_2$), 3.73 (2H, t, $J=6.6$ Hz, $\alpha\text{-H}_2$), 3.88 (3H, s, OCH_3), 6.40 (1H, d, $J=16.0$ Hz, $\text{C}_{8''}\text{-H}$), 6.82—7.15 (3H, arom. protons), 7.08 (4H, q, $\text{A}_2'\text{B}_2'$ type, $J=8.7$ Hz, $\Delta\nu=0.26$ ppm, arom. protons), 7.67 (1H, d, $J=16.0$ Hz, $\beta\text{-H}_2$). $^{13}\text{C-NMR}$: Table II. CD: Fig. 1.

謝辞 本研究にあたり, FAB-MS を測定して頂いた日本電子理科学応用機器センターの方々, CD を測定して頂いた東北大学薬学部 佐藤幸夫博士に深謝致します.

引用文献及び注

- 1) 菊地正雄, 山内洋子, 薬誌, **107**, 23 (1987); *idem*, 東北薬科大学研究年報, 印刷中.
- 2) 菊地正雄, 山内洋子, 薬誌, **105**, 411 (1985).
- 3) Fast atom bombardment-mass spectrum.
- 4) R. Cooper, P. H. Solomon, I. Kubo, K. Nakanishi, J. N. Shoolery, J. L. Occolowity, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7955 (1980).
- 5) 菊地正雄, 山内洋子, 薬誌, **105**, 542 (1985).
- 6) 菊地正雄, 山内洋子, 薬誌, **105**, 442 (1985).
- 7) 菊地正雄, 山内洋子, 安斉郷子, 東北薬科大学研究年報, **32**, 59 (1985).