薬 学 雑 誌
YAKUGAKU ZASSHI
108 (4) 355-360 (1988)

ムラサキハシドイの葉の新セコイリドイド配糖体の構造

菊地正雄,* 山内洋子, 高橋由香, 長岡一郎, 杉山正尚
東北薬科大学

Structures of New Secoiridoid Glycosides from the Leaves of *Syringa vulgaris* LINN.

MASAO KIKUCHI,* YOKO YAMAUCHI, YUKA TAKAHASHI,
ICHIRO NAGAOKA and MASATAKA SUGIYAMA

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

(Received February 20, 1988)

Two new secoiridoid glucosides, named syringalactone A and syringalactone B, were isolated together with 8-epikingside and 7- β -D-glucopyranosyl 11-methyl oleoside from the leaves of *Syringa vulgaris* LINN. Their structures were elucidated on the basis of nuclear magnetic resonance spectra and other physicochemical evidence.

Keywords—*Syringa vulgaris*; Oleaceae; secoiridoid; syringalactone A; syringalactone B; 8-epikingside; 7- β -D-glucopyranosyl 11-methyl oleoside

著者らは先に、ムラサキハシドイ *Syringa vulgaris* LINN. の葉から新セコイリドイド配糖体¹⁾を単離し、その構造について報告したが、今回更に新セコイリドイド配糖体2種を単離し、²⁾ syringalactone A (II), syringalactone B (III) と命名し、その構造について検討した。また、キンギンボク *Lonicera morrowii* A. GRAY (Caprifoliaceae) から単離されている kingside³⁾ と 8 位の立体配置が異なっている 8-epikingside⁴⁾ (I) 及びネズミモチの果実から単離されている 7- β -D-glucopyranosyl 11-methyl oleoside⁵⁾ (IV) を単離し、それらの構造を確認することが出来たので報告する。

Syringalactone A (II) の粗物質は赤外吸収 (IR)⁶⁾ 及び ¹H-核磁気共鳴 (NMR) スペクトル⁷⁾ で acetyl 基を認めない。無水酢酸-ピリジンでアセチル化し、精製すると pentaacetate [IIa, amorphous powder. mp 64—66°C. $[\alpha]_D^{20}$ -38.2° ($c=1.1$, CHCl₃).⁸⁾ Anal. Calcd C₃₄H₄₀O₁₇: C, 56.67; H, 5.59. Found: C, 56.58; H, 5.65. FAB-MS m/z ⁹⁾: 870 (M+H+TEA)⁺. UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ϵ): 231 (4.35), 272 (2.85)] を与える。IR スペクトルでは共役エノンの carbonyl 基 (ν_{max} 1700 cm⁻¹), double bond (ν_{max} 1625 cm⁻¹), phenyl 基 (ν_{max} 1495 cm⁻¹) が認められる。IIa の ¹H 及び ¹³C-NMR スペクトル (Table I, II) から化合物 II はセコイリドイドである II 式が推定され、8 位の立体配置を明確にするために、次の実験を行った (Chart 2)。

立体構造の確定している syringopicroside pentaacetate (Va) を過量の過安息香酸 (PBA) で酸化¹⁰⁾し (Baeyer-Villiger 反応), ケトン体 (VIa) 及びラクトン体 (VIIa) を得た。

VIa [amorphous powder. mp 80—81°C. $[\alpha]_D^{20}$ -42.3° ($c=0.6$, CHCl₃). Anal. Calcd C₄₁H₄₆O₁₉: C, 58.43; H, 5.50. Found: C, 58.32; H, 5.63] は IR スペクトルで hydroxyl 基 (ν_{max} 3500 cm⁻¹), phenyl 基 (ν_{max} 1500, 1595 cm⁻¹) が認められ、Va で認められた共役エノン (ν_{max} 1700, 1630 cm⁻¹) に基づく吸収は認められない。Hydroxyl 基は無水酢酸-ピリジンによってアセチル化されないことと ¹H 及び ¹³C-NMR スペクトルから、3 位に benzoyloxy 基,¹¹⁾ 4 位に hydroxyl 基が導入された化合物¹²⁾と推定される。3, 4 位の立体配置については目下検討中であるが、8, 9 位のプロトンのカップリング定数 $J=12.7$ Hz が認められることから、8 位は R 配置であることが示唆される。

VIIa [colorless needles (acetone-hexane). mp 178—179°C. $[\alpha]_D^{20}$ -29.2° ($c=0.8$, CHCl₃). Anal. Calcd C₄₁H₄₆O₂₀: C, 57.34; H, 5.40. Found: C, 57.28; H, 5.48] は IR スペクトルで hydroxyl 基 (ν_{max} 3500 cm⁻¹), phenyl 基 (ν_{max} 1500, 1595 cm⁻¹) が認められ、Va で認められた共役エノンに基づく吸収は認められない。¹H

Chart 1

Chart 2

及び ¹³C-NMR スペクトルから 3 位に benzoyloxy 基, 4 位に hydroxyl 基が導入された化合物と推定される. ¹H-NMR スペクトルにおいて, 8, 9 位のプロトンのカップリング定数 $J=11.2$ Hz が認められることから, 8 位は *R* 配置であると考えられる.

次に, IIa を PBA で Va と同様に酸化シラクトン体を得た. このものを化合物 VIIa と薄層クロマトグラフィー, ¹H 及び ¹³C-NMR スペクトルで比較したところ完全に一致し, 混融しても融点降下が認められない. 以上のことから, syringalactone A の構造を II 式¹³⁾と決定した.

Syringalactone B (III) はアセチル化により hexaacetate [IIIa, amorphous powder. mp 58–60°C. $[\alpha]_D^{20} -35.6^\circ$ ($c=1.0$, CHCl₃). Anal. Calcd C₃₆H₄₂O₁₉: C, 55.53; H, 5.44. Found: C, 55.48; H, 5.50. FAB-MS m/z : 928 (M+H+TEA)⁺. UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ϵ): 231 (4.33), 272 (2.90)] を与える. IR スペクトルでは共役エノンの carbonyl 基 (ν_{max} 1700 cm⁻¹), double bond (ν_{max} 1625 cm⁻¹), phenyl 基 (ν_{max} 1495 cm⁻¹) が認められる. IIIa を IIa と ¹H 及び ¹³C-NMR スペクトルで比較することにより, syringalactone B の構造を III 式と推定した.

TABLE I. ^1H -NMR Chemical Shifts (in CDCl_3)

Proton	Ia	IIa	IIIa
1-H	5.28 (d, $J=5.9$ Hz)	5.24 (d, $J=5.9$ Hz)	5.24 (d, $J=5.9$ Hz)
3-H	7.41 (d, $J=1.0$ Hz)	7.37 (d, $J=1.0$ Hz)	7.37 (d, $J=1.0$ Hz)
8-H	4.37 (dq, $J=7.3, 6.3$ Hz)	4.36 (dq, $J=7.3, 6.3$ Hz)	4.36 (dq, $J=7.3, 6.3$ Hz)
9-H	2.07 (dd, $J=7.3, 5.9$ Hz)	2.06 (dd, $J=7.3, 5.9$ Hz)	2.06 (dd, $J=7.3, 5.9$ Hz)
10-H	1.49 (d, $J=6.3$ Hz)	1.48 (d, $J=6.3$ Hz)	1.48 (d, $J=6.3$ Hz)
$\alpha\text{-H}_2$		4.35 (t, $J=6.4$ Hz)	4.35 (t, $J=6.4$ Hz)
$\beta\text{-H}_2$		2.96 (t, $J=6.4$ Hz)	2.96 (t, $J=6.4$ Hz)
Arom. H		7.04 (d, $J=8.3$ Hz) 7.22 (d, $J=8.3$ Hz)	7.05—7.14 (m)
OCH_3	3.74 (s)		
OCOCH_3	1.97 (s), 2.01 (s) 2.04 (s), 2.10 (s)	1.94 (s), 2.01 (s) 2.03 (s), 2.09 (s) 2.29 (s)	1.94 (s), 2.01 (s) 2.03 (s), 2.09 (s) 2.28 (s), 2.29 (s)

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

Carbon	Ia	IIa	IIIa
1	93.9	93.9	94.0
3	151.4	151.5	151.7
4	110.2	110.1	109.9
5	40.8	40.7	40.7
6	33.3	33.3	33.4
8	72.3	72.3	72.3
9	25.3	25.3	25.4
11	166.1	165.6	165.6
α		64.9	64.5
β		34.5	34.4
1'		135.2	136.5
2'		129.8	123.5
3'		121.8	142.1
4'		149.5	140.8
5'		121.8	123.9
6'		129.8	126.8
1''	96.5	96.5	96.5
2''	70.6	70.5	70.5
3''	73.2	73.2	73.3
4''	68.1	68.1	68.1
5''	72.3	72.3	72.3
6''	61.5	61.5	61.5
OCH_3	51.6		
10, CH_3COO	20.3, 20.4, 20.5, 20.7	20.4, 20.5, 20.6, 20.7, 21.1	20.4, 20.5, 20.6 ($\times 2$), 20.7, 20.8, 20.9
7, CH_3COO	169.1, 169.4, 170.1, 170.5, 170.7, 170.9	169.1, 169.3, 169.6, 170.1, 170.6 ($\times 2$)	168.3, 168.4, 169.1, 169.3, 170.1, 170.6, 170.7

TABLE III. ^1H -NMR Chemical Shifts (in CDCl_3)

Proton	VIa	VIIa
1-H	5.48 (s)	5.36 (s)
3-H	6.33 (s)	6.26 (s)
8-H	2.67 (dq, $J=12.7$, 6.8 Hz)	4.95 (dq, $J=11.2$, 6.4 Hz)
10-H ₈	1.08 (d, $J=6.8$ Hz)	1.41 (d, $J=6.4$ Hz)
α -H ₂	4.39 (m)	4.40 (m)
β -H ₂	2.89 (t, $J=6.8$ Hz)	2.93 (t, $J=6.8$ Hz)
2'-H, 6'-H	7.11 (d, $J=8.8$ Hz)	7.16 (d, $J=8.8$ Hz)
3'-H, 5'-H	6.97 (d, $J=8.8$ Hz)	7.00 (d, $J=8.8$ Hz)
2''-H, 6''-H	8.02 (d, $J=8.3$ Hz)	8.02 (d, $J=8.3$ Hz)
3''-H, 5''-H	7.47 (t, $J=7.8$ Hz)	7.47 (t, $J=7.8$ Hz)
4''-H	7.62 (t, $J=7.8$ Hz)	7.62 (t, $J=7.8$ Hz)
OCOCH ₃	2.05 (s), 2.05 (s), 2.07 (s), 2.12 (s), 2.27 (s)	2.04 (s), 2.07 (s), 2.07 (s), 2.13 (s), 2.29 (s)

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

Carbon	VIa	VIIa
1	94.9	94.2
3	88.5	89.1
4	75.2	76.4
5	35.7	29.6
6	38.8	40.1
7	216.9	
8	45.4	75.4
9	43.1	33.0
10	14.0	
11	164.1	164.0
1'	134.0	134.2
2', 6'	129.6	129.7
3', 5'	121.8	122.0
4'	149.7	149.7
α	67.2	67.5
β	34.3	34.1
1''	130.1	130.1
2'', 6''	130.1	130.1
3'', 5''	128.7	128.7
4''	133.8	133.8
Glc 1	95.1	95.6
2	71.0	70.9
3	73.0	72.9
4	68.6	68.5
5	72.1	72.2
6	61.9	61.8
10, CH_3COO	20.6, 20.6, 20.7, 20.7, 21.1	20.6, 20.6, 20.7, 20.8, 21.1
7, CH_3COO	169.4, 169.6, 169.8, 170.2, 170.6, 170.0	169.0, 169.4, 169.5, 169.7, 170.1, 170.5, 171.2

TABLE V. ^1H -NMR Chemical Shifts (in CDCl_3)

Proton	IVa	Oleoside dimethyl ester $\cdot (\text{Ac})_4$
1-H	5.64 (br. s)	5.70 (br. s)
3-H	7.46 (s)	7.47 (s)
5-H	3.95 (dd, $J=8.0, 3.9$ Hz)	3.99 (dd, $J=9.3, 4.6$ Hz)
6-H $_{\alpha}$	2.71 (dd, $J=15.6, 3.9$ Hz)	2.75 (dd, $J=14.7, 4.6$ Hz)
6-H $_{\beta}$	2.53 (dd, $J=15.6, 8.0$ Hz)	2.41 (dd, $J=14.7, 9.3$ Hz)
8-H	6.02 (q, $J=7.3$ Hz)	6.01 (q, $J=7.3$ Hz)
10-H $_8$	1.74 (dd, $J=7.3, 1.5$ Hz)	1.74 (dd, $J=7.3, 1.5$ Hz)
7-OCH $_3$		3.63 (s)
11-OCH $_3$	3.73 (s)	3.74 (s)

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

Carbon	IVa	Oleoside dimethyl ester $\cdot (\text{Ac})_4$	β -Pentaacetyl-D-glucose
1	93.9	93.7	
3	153.2	153.1	
4	108.4	108.7	
5	29.7	30.3	
6	39.4	39.9	
8	125.4	124.9	
9	127.4	128.1	
10	13.6	13.5	
11	166.7	166.8	
OCH $_3$	51.5	51.5 51.6	
1'	97.1	97.1	
2'	70.8	70.8	
3'	72.5	72.5	
4'	68.2	68.3	
5'	72.3	72.2	
6'	61.6	61.8	
1''	91.9		91.8
2''	70.2		70.3
3''	72.7		72.8
4''	67.8		67.7
5''	72.5		72.6
6''	61.5		61.4
CH $_3$ COO	20.6 ($\times 2$), 20.6 ($\times 2$), 20.6 ($\times 2$), 20.7 ($\times 2$)	20.6, 20.6, 20.7, 20.7	20.6, 20.6, 20.7, 20.7
7, CH $_3$ COO	169.3 ($\times 2$), 169.4 ($\times 2$), 169.5, 170.1, 170.2, 170.6, 170.6	169.4, 169.4, 170.2, 170.6, 171.5	169.3, 169.4, 169.5, 170.6, 170.8

化合物 **I** はアセチル化により tetraacetate [**Ia**, colorless needles (EtOH), mp 110—112°C. $[\alpha]_D^{20} -51.8^\circ$ ($c=1.0$, CHCl_3). *Anal.* Calcd $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_{15}$: C, 52.45; H, 5.63. Found: C, 52.25; H, 5.72. FAB-MS m/z : 722 ($\text{M}+\text{H}+\text{TEA}$)⁺. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 231 (4.48)] を与える. **Ia** の IR スペクトルでは共役エノンの carbonyl 基 (ν_{max} 1700 cm^{-1}), double bond (ν_{max} 1630 cm^{-1}) が認められる. **Ia** を文献値⁴⁾ と比較, ^1H 及び ^{13}C -NMR スペクトルで **Ila** と比較することにより, **I** を 8-epikingiside と推定した.

化合物 **IV** はアセチル化により octaacetate [**IVa**, amorphous powder, mp 73—75°C. $[\alpha]_D^{20} -58.4^\circ$ ($c=0.5$, CHCl_3). *Anal.* Calcd $\text{C}_{39}\text{H}_{50}\text{O}_{24}$: C, 51.89; H, 5.58. Found: C, 51.68; H, 5.70. FAB-MS m/z : 1052 ($\text{M}+\text{H}+\text{TEA}$)⁺. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 232 (2.75)] を与える. IR スペクトルでは共役エノンに基づく carbonyl 基 (ν_{max} 1700 cm^{-1}), double bond (ν_{max} 1630 cm^{-1}) が認められる. **IVa** を ^1H 及び ^{13}C -NMR スペクトルで oleoside dimethyl ester tetraacetate 及び β -pentaacetyl-D-glucose と比較することにより, **IV** を 7- β -D-glucopyranosyl 11-methyl oleoside と推定した.

謝辞 本研究にあたり, NMR スペクトル及び FAB-MS スペクトルを測定して戴いた本学 鈴木稠徳講師並びに久道周彦講師に深く感謝致します.

引用文献及び注

- 1) 菊地正雄, 山内洋子, 築瀬千佳, 長岡一郎, 薬誌, **107**, 245 (1987).
- 2) 前報の MeOH エキスの AcOEt 可溶部 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, **I** の粗物質 (85 mg), **II** の粗物質 (60 mg), **III** の粗物質 (55 mg), その他の物質を得た. 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 (3 : 1) で溶出し, **IV** の粗物質 (50 mg), その他の物質を得た.
- 3) I. Souzu, H. Mitsuhashi, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 2725.
- 4) H. Inouye, T. Yoshida, S. Tobita, K. Tanaka, T. Nishioka, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 2459.
- 5) 桑島 博, 松内勝則, 高石清和, 井上謙一郎, 井上博之, 日本薬学会第 107 年会, 京都, 1987 年 4 月, 要旨集 p. 379.
- 6) 島津 IR-430 型を使用し, Nujol mull 法で測定した. Acetate は CHCl_3 を溶媒に用いて測定した.
- 7) 日本電子 JNM-GSX400 型を使用し, 溶媒には CDCl_3 を用い, 内部標準物質には tetramethylsilane を用いて測定した.
- 8) 日本分光 DIP-360 型を使用し測定した.
- 9) Fast atom bombardment-mass spectrum. 日本電子 JMS-DX303 型を使用し, マトリックスに triethanolamine (TEA) 及び CHCl_3 , 添加剤に nitrobenzyl alcohol を用いて測定した.
- 10) **Va** の 72 mg を CHCl_3 5 ml に溶解し, PBA 100 mg を加え 3 日間攪拌. 反応後, シリカゲルカラムクロマトグラフィー (benzene-AcOEt (7 : 3) 又は acetone-hexane (2 : 3)) に付し, **VIa** 18 mg, **VIIa** 15 mg を単離した.
- 11) Benzoyl 基の H, C のアサインは methyl benzoate のデータと比較して行った.
- 12) 日本化学会編, “新実験化学講座 15, 酸化と還元 I-2,” 丸善, 東京, 1976, p. 699.
- 13) 5 位の立体配置は, 5, 9 位の H のカップリング定数がほとんど 0 であるので *S* 配置であり, Chart 1 のように示すことが出来る.