薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
114 (10) 775—788 (1994)

ネパール薬物の研究 (第 19 報¹⁾) *Scutellaria repens* BUCH.-HAM. ex D. DON
の根のフラボノイド及びフェニルエタノイド成分について²⁾

松浦陽子, 宮一論起範, 富森 毅*
北陸大学薬学部

Studies on the Nepalese Crude Drugs. XIX.¹⁾ On the Flavonoid and
Phenylethanoid Constituents of the Root of *Scutellaria repens*
BUCH.-HAM. ex D. DON²⁾

Yoko MATSUURA, Yukinori MIYAICHI and Tsuyoshi TOMIMORI*

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hokuriku University,
Ho-3, Kanagawa-machi, Kanazawa 920-11, Japan

(Received June 16, 1994)

From the root of *Scutellaria repens* BUCH.-HAM ex D. DON, two new flavonoids (**10**, **11**) and three new phenylethanoids (**12**—**14**) were isolated, together with nine known compounds. The structures of **10**—**14** were shown to be 5,7,2'-trihydroxy-6,8-dimethoxyflavone, *O*-5-hydroxy-6,8-dimethoxyflavone-7-yl β -D-glucuronopyranoside, *O*-2-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)ethyl *O*-2,3-di-*O*-acetyl- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-(4-*O*-*trans*-feruloyl)- β -D-glucopyranoside, *O*-2-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)ethyl *O*- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-(4-*O*-*cis*-feruloyl)- β -D-glucopyranoside and *O*-2-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)-ethyl *O*-2,3-di-*O*-acetyl- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-(4-*O*-*cis*-feruloyl)- β -D-glucopyranoside, respectively, on the basis of the chemical and spectral data.

Keywords—*Scutellaria repens*; Labiatae; flavonoid; phenylethanoid; structure elucidation

Scutellaria repens BUCH.-HAM. ex D. DON はカシミールからネパール, シッキム, ビルマにかけて自生するシソ科 (Labiatae) の多年性草本で,³⁾ ネパールでは“Seto Charpate”と称され, 切り傷や虫刺され等に用いられている。⁴⁾ 今回, 著者等はネパール薬物の研究の一環として本植物を取り上げ, まずその根について詳細な成分研究を行った。その結果, 7 種のフラボノイドと 7 種のフェニルエタノイドを単離し, 構造を明らかにすることができたので, 報告する。

実験の部及び Chart 1 に記すように, 中部ネパールで採取した *S. repens* の根をメタノールで抽出し, 各種分画処理並びにカラムクロマトグラフィーを繰り返し, 化合物 **1**—**14** を単離した。化合物 **1**—**9** は既知化合物であり, 各種スペクトルデータの解析, 文献値との比較あるいは標品との直接比較により, hispidulin,⁵⁾ desmethoxysudachitin,⁶⁾ 5,7-dihydroxy-6,8-dimethoxyflavone,⁷⁾ (2*S*)-5,7,4'-trihydroxy-8-methoxyflavanone,⁵⁾ (2*S*)-5,7,4'-trihydroxy-6-methoxyflavanone,⁸⁾ martynoside,^{9,10)} leucoceptoside A,^{9,10)} acteoside^{9,10)} 及び isomartynoside¹⁰⁾ と同定した。化合物 **10**—**14** は新規化合物であり, 以下その構造について検討を行った。

化合物 **10**, 黄色針状晶, C₁₇H₁₄O₇, mp 262—263°C は Mg-HCl 反応陽性で, 赤外線吸収 (IR)

スペクトルは水酸基、共役カルボニル基及びベンゼン環の存在を示す。紫外線吸収 (UV) スペクトルは 275 及び 336 nm に極大吸収を与え、 AlCl_3/HCl 添加時に深色移動が認められることから本品は 5-hydroxyflavone 誘導体と考えられる。¹¹⁾ **10** の ^1H -核磁気共鳴 (^1H -NMR) スペクトルでは 5 位のキレート性水酸基 (12.73 ppm), 2 個のフェノール性水酸基 (10.42, 10.85 ppm), 2 個のメトキシル基 (3.79, 3.85 ppm) 及び 3 位のプロトン (7.06 ppm) に由来するシグナルのほか, aromatic プロトン領域に B 環 2' 位置換基の存在を示す 4 個の隣接したプロトン [7.04 ppm (1H, br t, $J=8.0$ Hz), 7.0 ppm (1H, br d, $J=8.0$ Hz), 7.42 ppm (1H, dt, $J=1.5, 8.0$ Hz), 7.86 ppm (1H, dd, $J=1.5, 8.0$ Hz)] のシグナルが認められる。**10** の ^{13}C -核磁気共鳴 (^{13}C -NMR) スペクトルでは 2 個のメトキシル炭素のシグナルが 60.2 ppm 及び 61.2 ppm に認められるが, このことはこれら 2 個のメトキシル基はいずれも両オルト位に置換基が存在する位置, すなわち A 環部に存在することを示している。¹²⁾ したがって 2' 位には水酸基が結合していることになる。このことは **10** と 5,7,2'-trihydroxy-6-methoxyflavone¹³⁾ の ^{13}C -NMR スペクトルを比較した場合, 両者の B 環炭素のシグナルパターンがよく一致していることから支持される。また, **10** の A 環部の置換様式については, 化合物 **3** と ^{13}C -NMR スペクトルを比較した場合, 両者の A 環部のシグナルパターンがよく一致することから 5,7-dihydroxy-6,8-dimethoxy と決定した。以上の結果から化合物 **10** は 5,7,2'-trihydroxy-6,8-dimethoxyflavone と結論した。

化合物 **11**, 黄色針状晶, $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$, mp 149°C (dec.), $[\alpha]_D^{25} +36.3^\circ$, は各種データ (実験の部) からフラボン配糖体と考えられた。本品はメタノリシスにより化合物 **3** と糖部を与える。糖部は gas-liquid chromatography (GLC) により methyl glucuronopyranoside methyl ester と methyl glycoside of glucurone-6,3-lactone を確認した。糖の結合位置は, ^1H -NMR スペクトルにおいて 5 位キレート性水酸基のシグナル (12.60 ppm) が認められることから 7 位と判明した。したがって **11** は **3** の 7-*O*-glucuronide と考えられる。この構造の確証を得るため以下のように baicalin (5,6,7-trihydroxyflavone 7-*O*- β -D-glucuronopyranoside) (**15**) からの誘導を行った。すなわち, **15** をジアゾメタンで部分メチル化し oroxylin A 7-*O*- β -D-glucuronopyranoside methyl ester (**16**)¹⁴⁾ を得た。**16** は Elbs 過硫酸塩酸化により 8 位に水酸基が導入されるとともにエステル部が加水分解された 5,7,8-trihydroxy-6-methoxyflavone 7-*O*- β -D-glucuronopyranoside (**17**) を与えた。本品の構造は ^1H -NMR スペクトルにおいて **16** で認められた 8 位のプロトンとエステルメチルのシグナルが消失し, 新たに 9.37 ppm に水酸基のシグナルが認められることから支持される。次いで **17** をジアゾメタンで部分メチル化し, 5,7-dihydroxy-6,8-dimethoxyflavone-7-*O*- β -D-glucuronopyranoside methylester (**18**) を得た。本品は **11** を MeOH-HCl で処理して得たメチルエステル体に一致した。以上の結果から化合物 **11** は *O*-5-dihydroxy-6,8-dimethoxyflavone-7-yl β -D-glucuronopyranoside と結論した。

化合物 **12**, 白色粉末, $\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{O}_{17}$, $[\alpha]_D^{25} -67.1^\circ$, は各種データ (実験の部) からフェニルエタノイド配糖体と推定された。**12** を 5% メタノール性 acetyl chloride でメタノリシスすると 3-hydroxy-4-methoxyphenethyl alcohol と methyl ferulate を与える。また, 2N HCl で加水分解するとグルコースとラムノースを与える。**12** の ^1H -NMR スペクトルでは 2 個のアセチル基の存在を示すシグナル (1.90, 2.04 ppm) が認められる。これらの知見から **12** は 3-hydroxy-4-methoxyphenethyl alcohol, ferulic acid, グルコース及びラムノースで構成されるフェニルエタノイド配糖体のジアセテートと考えられる。**12** を常法によりアセチル化して得た peracetate (**12a**) は martynoside (**6**) の heptaacetate に一致した。したがって **12** は **6** のジアセテートに相当する。アセチル基の結合位置については, **12** の ^1H -及び ^{13}C -NMR スペクトルを **6** のそれらと比較した

Solv. 1: benzene-AcOEt (10:1→0:1), 2: CH₂Cl₂-MeOH (25:1→25:10), 3: benzene-Et₂O (10:1→0:1), 4: benzene-dioxane-AcOH (90:22:4), 5: CHCl₃-MeOH-H₂O (1:0:0→5:1:0.1), 6: MeOH-H₂O (7:3), 7: AcOEt-acetone-H₂O (1:0:0→0:20:1), 8: CHCl₃-MeOH-H₂O (1:0:0→5:2:0.1), 9: MeOH-H₂O (1:1).

Chart 1

10: R₁=H, R₂=OH
11: R₁=gluA, R₂=H
gluA: β-D-glucuronopyranosyl

6: R₁=R₂=R₃=H, *trans* C=C (martynoside)
6a: R₁=H, R₂, R₃=>C(CH₃)₂, *trans* C=C
6b: R₁=MEM, R₂, R₃=>C(CH₃)₂, *trans* C=C
6c: R₁=MEM, R₂=R₃=H, *trans* C=C
6d: R₁=MEM, R₂=R₃=Ac, *trans* C=C
6e: R₁=Bz, R₂, R₃=>C(CH₃)₂, *trans* C=C
12: R₁=H, R₂=R₃=Ac, *trans* C=C
12a: R₁=R₂=R₃=Ac, *trans* C=C
12b: R₁=Bz, R₂=R₃=Ac, *trans* C=C
13: R₁=R₂=R₃=H, *cis* C=C
13a: R₁=Bz, R₂, R₃=>C(CH₃)₂, *cis* C=C
14: R₁=H, R₂=R₃=Ac, *cis* C=C
14a: R₁=Bz, R₂=R₃=Ac, *cis* C=C
MEM: methoxyethoxymethyl
Bz: benzoyl

Chart 2

TABLE I. ^1H Chemical Shifts of Compounds **6**, **12**, **13** and **14**, δ (ppm) in $\text{DMSO}-d_6$ (J/Hz in Parentheses)

H	6	12	13	14
2	6.69 d (1.8)	6.68 d (2.2)	6.69 br s	6.67 d (2.2)
5	6.81 d (8.1)	6.81 d (8.1)	6.80 d (8.1)	6.80 d (8.1)
6	6.63 dd (1.8, 8.1)	6.63 dd (2.2, 8.1)	6.62 br d (8.1)	6.62 dd (2.2, 8.1)
α	3.63 m	3.61 m	3.60 m	3.59 m
	3.91 m	3.89 m	3.89 m	3.89 m
β	2.74 m	2.73 br t (6.6)	2.72 m	2.72 br t (7.7)
2'	7.29 d (1.8)	7.30 d (1.8)	7.71 br s	7.72 d (1.8)
5'	6.80 d (8.4)	6.79 d (8.1)	6.69 d (8.4)	6.75 d (8.1)
6'	7.09 dd (1.8, 8.4)	7.11 dd (1.8, 8.1)	7.16 br d (8.4)	7.16 dd (1.8, 8.1)
β'	6.41 d (16.1)	6.44 d (16.1)	5.62 d (12.8)	5.71 d (13.2)
γ'	7.54 d (16.1)	7.56 d (16.1)	6.85 d (12.8)	6.92 d (13.2)
1''	4.37 d (7.7)	4.36 d (7.7)	4.35 d (7.7)	4.35 d (7.7)
2''	3.23 br dt (5.9, 8.4)	3.33 m	3.21 m	3.35 br t (8.4)
3''	3.70 m	3.75 t (9.5)	3.69 m	3.77 t (9.5)
4''	4.73 t (9.5)	4.81 t (9.5)	4.68 t (9.5)	4.79 t (9.5)
5''	3.46 m	3.49 m	ca. 3.43 m	3.48 dd (4.8, 9.5)
6''	3.38 m	3.42 m	ca. 3.36 m	3.43 m
1'''	5.04 br s	5.11 br s	5.03 br s	5.11 br s
2'''	3.70 m	5.18 dd (1.8, 3.3)	3.69 m	5.19 dd (1.8, 3.3)
3'''	3.31 m	4.71 dd (3.3, 9.9)	ca. 3.32 m	4.75 dd (3.3, 9.9)
4'''	3.12 dt (4.4, 9.2)	3.26 dt (5.1, 9.7)	3.14 dt (4.4, 9.5)	3.27 t (9.7)
5'''	3.38 m	3.57 m	ca. 3.38 m	3.61 m
6'''	0.98 d (6.2)	1.04 d (5.9)	1.04 d (6.2)	1.09 d (6.2)
3-OH	8.79 s	8.80 br s	8.77 s	8.80 br s
4'-OH	9.60 br s	9.62 br s	9.55 s	9.60 br s
2''-OH	5.51 d (5.9)	5.64 d (5.5)	5.51 d (5.9)	5.61 br s
6''-OH	4.69 t (5.5)	4.75 t (5.5)	4.69 t (5.5)	4.75 t (6.6)
2'''-OH	4.57 d (4.0)		4.61 d (4.0)	
3'''-OH	4.45 br d (5.5)		4.47 br d (5.5)	
4'''-OH	4.54 d (4.4)	5.21 d (5.1)	4.56 d (4.4)	5.24 br s
4-OCH ₃	3.72 s	3.72 s	3.72 s	3.72 s
3'-OCH ₃	3.81 s	3.80 s	3.75 s	3.75 s
OCOCH ₃		1.90 s		1.91 s
		2.04 s		2.05 s

とき、ラムノースの2位と3位のプロントに1.48及び1.40 ppmの低磁場シフトが、また、1位と4位の炭素に3.0及び2.9 ppmの高磁場シフト(アシレーションシフト¹⁵⁾)が認められたことから、2個のアセチル基はラムノースの2及び3位に結合していると推定される。この構造の確証を得るため以下のように**6**から**12**への誘導を行った。

まず、**6**を常法により acetonide 化し、ラムノース部の2及び3位が acetonide 化された**6a**を得た。この構造は ^1H -NMR スペクトルにおいて acetonide に由来する2個のメチルプロトンのシグナル(1.25, 1.36 ppm)が認められることと、ラムノース部の2及び3位のプロトンに低磁場シフトが認められることから支持される。次に**6a**を無水アセトニトリル中(2-methoxyethoxymethyl)triethylammonium chloride (MEMTEA-Cl)を用いてMEM化¹⁶⁾し、ペンタエーテル体(**6b**)を得た。次いで**6b**を50%酢酸で脱 acetonide 化しジオール体(**6c**)を得た。

本品の構造は、 ^1H -NMR スペクトルにおいて、**6b**で認められた acetonide 由来のメチルプロ

トン (1.23, 1.37 ppm) のシグナルが消失し, 2 個の水酸基のプロトン [4.65 ppm (1H, d, $J=5.2$ Hz), 4.82 ppm (1H, d, $J=4.4$ Hz)] のシグナルが認められることから支持される. 次いで **6c** をアセチル化してジアセテート (**6d**) とし, これを塩化メチレン中四塩化チタンで処理して脱 MEM 体を得た. 本品は化合物 **12** に一致した. 以上のことから化合物 **12** は *O*-2-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)ethyl *O*-2,3-di-*O*-acetyl- α -L-rhamnopyranosyl- (1 $\rightarrow$ 3)-(4-*O*-trans-feruloyl)- β -D-glucopyranoside と結論した.

化合物 **13** は溶液中で徐々に martynoside (**6**) に変換されるため単離, 精製することができなかった. 両者の混合物の状態での NMR スペクトルの解析を行った. その結果 ^1H -NMR スペクトルでは, **6** で観察される $J=16.1$ Hz のトランスオレフィンプロトン (6.41, 7.54 ppm) に代わって, **13** では $J=12.8$ Hz のシスオレフィンプロトン (5.62, 6.85 ppm) のシグナルが認められる点を除いては両者のシグナルの間に大きな差は認められない (Table I). また ^{13}C -NMR スペクトルでは, 両者の feruloyl 基の 1', 2', 6' 位の炭素シグナルにわずかに差が認められる点を除いて両者のシグナルはほとんど一致している (Table II). これらのことから **13** は **6** のシス異性体と推定された. この構造の確証を得るため, **13** と **6** の混合物から **13** を誘導体として単離, 精製すべく peracetate や perbenzoate への誘導を試みたが, いずれも分離は困難であった. しかし, **13** と **6** (混合物) の各ラムノース部の 2, 3 位を acetonide 化し, さらに perbenzoyl 化することにより両者は分離し, 2 種の acetonide perbenzoate (**13a** と **6e**) を単離することができた. このうちの **6e** は **6a** の pentabenzoate に一致した. 次いで **6e** を塩化メチレン中紫外線 (365 nm) 照射すると一部シス体に異性化し,¹⁷⁾ トランス体 (**6e**) との平衡混合物を与えるが, このシス体は **13a** に一致した. 以上の結果から化合物 **13** は *O*-2-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)ethyl *O*- α -L-rhamnopyranosyl- (1 $\rightarrow$ 3)-(4-*O*-cis-feruloyl)- β -D-glucopyranoside と結論した.

化合物 **14** は, **13** の場合と同様, 溶液中で徐々に **12** に変換されるため単離, 精製することはできなかった. 両者の混合物の, ^1H -及び ^{13}C -NMR スペクトル (Table I, II) の解析から **14** は **12** のシス異性体と推定された. 本混合物は perbenzoyl 化することにより分離が可能となり, 2 種の perbenzoate (**14a** と **12b**) を単離することができた. このうちの **12b** は **12** の perbenzoate

TABLE II. ^{13}C Chemical Shifts of Compounds **6**, **12**, **13** and **14**, δ (ppm) in DMSO- d_6

C	6	12	13	14
1	131.1	131.0	131.0	131.0
2	116.3	116.3	116.3	116.3
3	146.3	146.3	146.1	146.3
4	146.0	146.1	146.4	146.1
5	112.3	112.3	112.3	112.3
6	119.4	119.4	119.2	119.4
α	70.1	70.1	70.1	70.1
β	35.0	34.9	34.9	34.9
1'	125.6	125.5	128.3	128.1
2'	111.1	111.1	112.7	113.0
3'	147.9	147.9	147.3	147.9
4'	149.4	149.4	148.6	148.6
5'	115.5	115.5	115.1	114.8
6'	123.1	123.2	126.5	125.9
α'	165.8	165.7	164.9	164.7
β'	114.2	113.9	114.5	114.1
γ'	145.5	145.8	146.0	146.7
1''	102.3	102.2	102.3	101.0
2''	74.5	74.3	74.5	74.2
3''	79.1	79.7	79.2	79.7
4''	69.2	68.8	68.9	68.8
5''	74.6	74.4	74.5	74.2
6''	60.8	60.7	60.8	60.2
1'''	101.2	98.2	101.3	98.3
2'''	70.5	69.4 ^{a)}	70.5	69.3 ^{a)}
3'''	70.4	71.4	70.4	71.5
4'''	71.7	68.8 ^{a)}	71.7	68.7 ^{a)}
5'''	68.8	68.8 ^{a)}	68.6	68.8 ^{a)}
6'''	18.1	17.8	18.0	17.7
OCH ₃	55.7	55.6	55.4	55.7
	55.7	55.7	55.4	55.7
OCOCH ₃		169.5		169.5
		169.7		169.7
OCOCH ₃		20.6		20.6
		20.7		20.6

a) Assignments may be interchangeable within the same column.

に一致した。12b は前記と同様、塩化メチレン中紫外線 (365 nm) 照射することにより一部シス体に異性化し、¹⁷⁾ トランス体 (12b) との平衡混合物を与えるが、このシス体は 14a に一致した。以上の結果から化合物 14 は *O*-2-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)ethyl *O*-2,3-di-*O*-acetyl- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-(4-*O*-*cis*-feruloyl)- β -D-glucopyranoside と結論した。

実 験 の 部

融点は柳本微量融点測定装置で測定、末補正值。UV は島津ダブルビーム自記分光光度計 UV-3000, IR は 270-30 型日立赤外分光光度計, $[\alpha]_D$ は日本分光デジタル旋光計 DIP370 型, MS は日本電子 JMS-DX-300 型質量分析装置を使用し、特記しない限り低分解能質量スペクトル (EI-MS) を示す。高速原子衝撃質量スペクトルは FAB-MS, 高分解能質量スペクトルは HR-MS と略記。

NMR は日本電子 JNM-GSX-400 型 (¹H-NMR, 400 MHz; ¹³C-NMR, 100 MHz) を使用し、ケミカルシフトは TMS を内部基準として δ (ppm) で表示 (s, singlet; d, doublet; t, triplet; m, multiplet; br, broad)。GLC は島津ガスクロマトグラフ GC-6AM 型を使用し、5% Silicon SE-30 [Chromosorb W (60—80 mesh)] を充填剤とするガラスカラム (2 m $\times$ 4 mm i.d.) を用い、150°C (20 分保持) から 240°C まで毎分 5 度昇温, carrier gas は H₂ 30 ml/min, He 30 ml/min, air 0.81/min で分析。カラムクロマトグラフィー用担体はワコーゲル C-300 (和光純薬), ODS シリカゲル (東京化成), カセイゲル ODS60-15 (5—25 μ m) (東京化成), Sephadex LH-20 (ファルマシア) を使用。TLC はシリカゲル 60F₂₅₄ (Merck), RP-18 (Merck) のプレートを用い、前者は CHCl₃-MeOH-H₂O-HCOOH (50:10:1:3) (TLC-1), CHCl₃-MeOH-H₂O (25:10:1) (TLC-2), CHCl₃-MeOH-H₂O-HCOOH (25:2:0.1:0.1) (TLC-3), CHCl₃-MeOH-H₂O (50:2:0.1) (TLC-4), 後者は MeOH-H₂O (3:2) (TLC-5) で展開, スポットは dil. H₂SO₄ 噴霧, 加熱, 発色。

抽出及び分離 1986 年 9 月, 中部ネパールで採集した *S. repens* の乾燥根 (1 kg) を MeOH で還流抽出, エキス (100 g) を得。本エキスを Chart 1 に示すように処理し, 化合物 1—14 を得。収量: 1 (8 mg), 2 (6 mg), 3 (1.3 g), 4 (19 mg), 5 (6 mg), 6 (300 mg), 7 (140 mg), 8 (30 mg), 9 (30 mg), 10 (41 mg), 11 (40 mg), 12 (46 mg), 13 (6 との混合物として, 40 mg), 14 (12 との混合物として, 23 mg)。

化合物 1—9 の同定 1, 4 及び 6—8 は標品との直接比較 ($[\alpha]_D$, UV, IR, ¹H- 及び ¹³C-NMR) により hispidulin (1),⁵⁾ (2*S*)-5,7,4'-trihydroxy-8-methoxyflavanone (4),⁵⁾ martynoside (6),^{9,10)} leucoceptoside A (7),^{9,10)} acteoside (8)^{9,10)} と同定。2, 3, 5 及び 9 は文献記載の物理恒数及びスペクトルデータとの比較から desmethoxysudachitin (2),⁶⁾ 5,7-dihydroxy-6,8-dimethoxyflavone (3),⁷⁾ (2*S*)-5,7,4'-trihydroxy-6-methoxyflavanone (5),⁸⁾ isomartynoside (9)¹⁰⁾ と同定。

化合物 10 黄色針状晶 (MeOH), mp 262—263°C. Anal. Calcd C₁₇H₁₄O₇: C, 61.82; H, 4.27. Found: C, 61.70; H, 4.38. MS *m/z* (%): 330 (M⁺, 78), 315 (C₁₆H₁₁O₇, 100). Mg-HCl 反応 (+). R_f: 0.36 (TLC-3). IR (KBr) $\nu_{\max}$ cm⁻¹: 3456 (OH), 1658 (conjugated CO), 1610, 1578 (arom. C=C). UV $\lambda_{\max}$ nm (log ϵ): (MeOH) 275 (4.14), 336 (4.18); (+NaOMe) 278 (4.37), 340 sh (3.82), 409 (4.29); (+AlCl₃) 289 (4.41), 358 (4.25), 398 sh (3.89); (+AlCl₃+HCl) 288 (4.40), 354 (4.26), 398 sh (3.82); (+NaOAc) 267 (4.36), 278 (4.36), 323 sh (3.92), 380 (4.10); (+NaOAc+H₃BO₃) 274 (4.37), 338 (4.03). ¹H-NMR (DMSO-*d*₆): 3.79 (3H, s, 6-OCH₃), 3.85 (3H, s, 8-OCH₃), 7.04 (1H, br t, *J*=8.0 Hz, 4'-H), 7.06 (1H, s, 3-H), 7.07 (1H, br d, *J*=8.0 Hz, 3'-H), 7.42 (1H, dt, *J*=1.5, 8.0 Hz, 5'-H), 7.86 (1H, dd, *J*=1.5, 8.0 Hz, 6'-H), 10.42, 10.85 (各 1H, 各 s, 7,2'-

OH), 12.73 (1H, s, 5-OH). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): 161.2 (C-2), 108.6 (C-3), 182.4 (C-4), 148.2 (C-5), 131.4 (C-6), 151.0 (C-7), 127.9 (C-8), 145.6 (C-9), 103.0 (C-10), 117.4 (C-1'), 156.8 (C-2'), 117.1 (C-3'), 132.9 (C-4'), 119.6 (C-5'), 128.2 (C-6'), 61.2 (C-6-OCH₃), 60.2 (C-8-OCH₃).

化合物 11 黄色針状晶 (MeOH), mp 149°C (dec.), $[\alpha]_D^{27} + 36.3^\circ$ ($c=0.08$, MeOH). *Anal.* Calcd C₂₃H₂₂O₁₂: C, 56.33; H, 4.52. Found: C, 56.45; H, 4.64. FAB-MS m/z (%): 491 (M+H)⁺ (29). Mg-HCl 反応 (+). *Rf*: 0.30 (TLC-1). IR (KBr) $\nu_{\max} \text{ cm}^{-1}$: 3424 (OH), 1728 (COOH), 1650 (conjugated CO), 1612 (arom. C=C). UV $\lambda_{\max} \text{ nm}$ (log ϵ): (MeOH) 280 (4.52), 315 sh (4.01), 350 sh (3.66); (+NaOMe) 280 (4.47), 327 sh (3.65), 395 (3.62); (+AlCl₃) 300 (4.48), 329 sh (4.16), 416 (3.62); (+AlCl₃+HCl) 300 (4.52), 329 sh (4.16), 416 (3.63); (+NaOAc) 279 (4.52), 375 sh (3.50); (+NaOAc+H₃BO₃) 278 (4.56), 315 sh (4.04), 353 sh (3.75). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): 3.31 (1H, m, 3''-H), 3.33 (1H, m, 2''-H), 3.38 (1H, t, $J=9.5 \text{ Hz}$, 4''-H), 3.57 (1H, d, $J=9.5 \text{ Hz}$, 5''-H), 3.82 (3H, s, 6-OCH₃), 3.94 (3H, s, 8-OCH₃), 5.32 (1H, d, $J=7.3 \text{ Hz}$, 1''-H), 7.08 (1H, s, 3-H), 7.63 (3H, m, 3', 4', 5'-H), 8.09 (2H, m, 2', 6'-H), 12.60 (1H, s, 5-OH). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): 163.7 (C-2), 105.0 (C-3), 182.8 (C-4), 148.5 (C-5), 136.0 (C-6), 149.0 (C-7), 132.9 (C-8), 145.4 (C-9), 107.0 (C-10), 130.6 (C-1'), 126.4 (C-2', 6'), 129.3 (C-3', 5'), 132.3 (C-4'), 102.6 (C-1''), 73.7 (C-2''), 75.8 (C-3''), 71.5 (C-4''), 75.5 (C-5''), 170.1 (C-6''), 60.4, 61.8 (OCH₃ × 2).

11 のメタノリシス 11 (10 mg) の 10% HCl-MeOH 溶液 (2 ml) を水浴上 2 h 加熱還流. 冷後 AcOEt と水を加え, AcOEt 層は水洗, 減圧濃縮. 残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し, benzene で溶出, 黄色針状晶 (MeOH-CHCl₃), mp 224—225°C, を得. 本品は直接比較 (混融, UV, IR, $^1\text{H-NMR}$) により 3 と同定. 水層は Ag₂CO₃ で中和, 沈澱を濾去し, 濾液を減圧乾固. 残留物を pyridine に溶解し常法によりトリメチルシリル化. GLC により methyl glucuronopyranoside methyl ester [t_R 13'24'' (α と β)] 及び methyl glycoside of glucurono-6,3-lactone [t_R 6'05'' (α , trace), 6'48'' (β)] を同定.

Baicalin (15) から 11 のメチルエステル (18) への誘導 15 の部分メチル化 (16 の生成) —15 (120 mg) の MeOH 溶液 (5 ml) に CH₂N₂ の Et₂O 溶液 (7.5 ml) を加え 4 h 放置. 溶媒を減圧留去, 残渣を水と AcOEt で分配. AcOEt 層は水洗, 減圧乾固, MeOH より再結晶, 淡黄色針状晶, mp 232—233°C (dec.), を得 (89 mg). 本品は標品との直接比較 (混融, UV, IR, $^1\text{H-NMR}$) により oroxylin A 7-O-glucuronide methyl ester (16)¹⁴⁾ と同定.

16 の Elbs 過硫酸塩酸化 (17 の生成) —16 (51.6 mg) の 1.9 N KOH 溶液 (1 ml) に K₂S₂O₈ (61 mg) の水溶液 (2 ml) を滴下後一夜放置. 反応液を *n*-BuOH (1.5 ml) で抽出. 水層は氷冷下 dil.HCl で中和. これに 0.3 N HCl (3 ml) 及び Na₂SO₃ (24 mg) を加え 80°C, 2 h 放置. 冷後反応液を Sephadex LH-20 カラムクロマトグラフィー [H₂O-MeOH (10:1→3:1)] で精製し 17 を得 (12.9 mg). EtOH から再結晶, 黄色針状晶, mp 119—121°C (dec.), $[\alpha]_D^{23} + 17.2^\circ$ ($c=0.09$, MeOH). *Anal.* Calcd C₂₂H₂₀O₁₂: C, 55.46; H, 4.23. Found: C, 55.30; H, 4.15. FAB-MS m/z (%): 477 (M+H)⁺ (9), 499 (M+Na)⁺ (6). Mg-HCl 反応 (+). IR (KBr) $\nu_{\max} \text{ cm}^{-1}$: 3408 (OH), 1726 (COOH), 1650 (conjugated CO), 1616 (arom. C=C). UV $\lambda_{\max} \text{ nm}$ (log ϵ): (MeOH) 283 (4.16); (+NaOMe) 290 (4.15), 377 sh (3.69); (+AlCl₃) 300 (4.14), 407 sh (3.57); (+AlCl₃+HCl) 299 (4.15), 407 sh (3.57); (+NaOAc) 286 (4.12); (+NaOAc+H₃BO₃) 280 (4.16). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): 3.41—3.56 (2H, m, 2'', 3''-H), 3.45 (1H, t, $J=9.5 \text{ Hz}$, 4''-H), 3.70 (1H, d, $J=9.5 \text{ Hz}$, 5''-H), 3.79 (1H, s, 6-OCH₃), 5.16 (1H, d, $J=7.7 \text{ Hz}$, 1''-H), 7.06 (1H, s, 3-H), 7.61 (3H, m, 3', 4', 5'-H), 8.16 (2H, dd, $J=1.5, 8.1 \text{ Hz}$, 2', 6'-H), 9.37 (1H, s, 8-OH), 12.25 (1H, s, 5-OH). $^{13}\text{C-}$

NMR (DMSO- d_6): 163.7 (C-2), 104.8 (C-3), 183.0 (C-4), 144.5 (C-5), 136.2 (C-6), 144.4 (C-7), 131.6 (C-8), 141.0 (C-9), 107.3 (C-10), 130.7 (C-1'), 126.6 (C-2', 6'), 129.1 (C-3', 5'), 132.3 (C-4'), 103.9 (C-1''), 73.6 (C-2''), 75.6 (C-3''), 71.3 (C-4''), 76.0 (C-5''), 169.8 (C-6''), 60.4 (C-6-OCH₃).

17の部分メチル化 (**18**の生成)——**17** (5mg) を **15** のメチル化の場合と同様に処理し, **18** (3.7mg) を得. MeOH から再結晶, 黄色針状晶, mp 211—213°C (dec.), $[\alpha]_D^{26} + 41.5^\circ$ ($c=0.13$, MeOH). Anal. Calcd C₂₄H₂₄O₁₂: C, 57.14; H, 4.80. Found: C, 57.28; H, 4.92. FAB-MS m/z (%): 505 (M+H)⁺ (35), 527 (M+Na)⁺ (33). Mg-HCl 反応 (+). IR (KBr) $\nu_{\max}$ cm⁻¹: 3408 (OH), 1742 (ester), 1650 (conjugated CO), 1616, 1574 (arom. C=C). UV $\lambda_{\max}$ nm (log ϵ): (MeOH) 280 (4.49), 350 sh (3.58); (+NaOMe) 285 (4.46), 396 (3.64); (+AlCl₃) 299 (4.48), 330 sh (4.13), 410 (3.59); (+AlCl₃+HCl) 301 (4.48), 332 sh (4.09), 412 (3.57); (+NaOAc) 280 (4.46), 355 sh (3.52); (+NaOAc+H₃BO₃) 279 (4.49), 309 sh (4.05), 345 sh (3.64). ¹H-NMR (DMSO- d_6): 3.32—3.48 (3H, m, 2'',3'',4''-H), 3.60 (3H, s, COOCH₃), 3.79 (3H, s, 6-OCH₃), 3.81 (1H, d, $J=9.5$ Hz, 5''-H), 3.92 (3H, s, 8-OCH₃), 5.34 (1H, d, $J=7.3$ Hz, 1''-H), 7.08 (1H, s, 3-H), 7.62 (3H, m, 3',4',5'-H), 8.08 (2H, dd, $J=1, 5, 8.1$ Hz, 2',6'-H), 12.60 (1H, s, 5-OH). ¹³C-NMR (DMSO- d_6): 163.8 (C-2), 105.0 (C-3), 182.9 (C-4), 148.5 (C-5), 136.1 (C-6), 148.9 (C-7), 133.0 (C-8), 145.4 (C-9), 107.2 (C-10), 130.7 (C-1'), 126.5 (C-2', 6'), 129.3 (C-3', 5'), 132.4 (C-4'), 102.7 (C-1''), 73.6 (C-2''), 75.6 (C-3''), 71.5 (C-4''), 75.5 (C-5''), 169.0 (C-6''), 61.8, 60.5 (OCH₃×2), 52.0 (COOCH₃).

11のメチルエステル化 (**18**の生成)——**11** (9.6mg) の 5% HCl-MeOH 溶液 (2ml) を 20h 室温放置. 水 (5ml) を加え MeOH を減圧留去, AcOEt で抽出. AcOEt 層は水洗. 減圧乾固. 残渣を MeOH から再結晶, 黄色針状晶, mp 211—213°C (dec.) を得 (8.4mg). 本品は直接比較 (混融, UV, IR, $[\alpha]_D$, ¹H-NMR) により上記 **18** に一致.

化合物 12 白色粉末, $[\alpha]_D^{27} - 67.1^\circ$ ($c=0.35$, MeOH). HR-MS m/z : Found 330.1328, Calcd 330.1315 (C₁₅H₂₂O₈); Found 168.0784, Calcd 168.0786 (C₉H₁₂O₃). FAB-MS m/z (%): 759 (M+Na)⁺ (100). R_f : 0.23 (TLC-3), 0.38 (TLC-5). IR (KBr) $\nu_{\max}$ cm⁻¹: 3456 (OH), 1724 (ester), 1626 (C=C), 1594, 1512 (arom. C=C). UV $\lambda_{\max}$ nm (log ϵ): (MeOH) 217 sh (4.24), 226 sh (4.17), 246 sh (4.00), 288 (3.99), 302 sh (4.01), 330 (4.18). ¹H-NMR: Table I. ¹³C-NMR: Table II.

12のメタノリシス **12** (1mg) に 5% メタノール性 AcCl (2ml) を加え 1h 加熱還流. 溶媒を留去し, 残渣を AcOEt-MeCOEt-H₂O (1:1:1) で分配. 上層をとり溶媒を留去. 残渣は TLC-4 で 3-hydroxy-4-methoxyphenethyl alcohol (R_f 0.26) と methyl ferulate (R_f 0.69) を確認.

12の酸加水分解 **12** (1mg) に 2N HCl 溶液 (0.1ml) を加え, 90°C, 3.5h 加熱. 反応液は Ag₂CO₃ で中和, 沈澱濾去. 濾液は TLC-2 でグルコース (R_f 0.11) とラムノース (R_f 0.28) を確認.

12のアセチル化 (**12a**の生成) **12** (15mg) を常法によりアセチル化し peracetate (**12a**) (17mg) を得. 白色粉末, $[\alpha]_D^{24} - 49.7^\circ$ ($c=1.17$, CHCl₃). FAB-MS m/z (%): 969 (M+Na)⁺ (11). IR (KBr) $\nu_{\max}$ cm⁻¹: 1750 (ester), 1636 (C=C), 1510 (arom. C=C). UV $\lambda_{\max}$ nm (log ϵ): (MeOH) 214 (4.37), 222 sh (4.33), 235 sh (4.12), 281 (4.31), 310 sh (4.04). ¹H-NMR (DMSO- d_6): 0.95 (3H, d, $J=6.2$ Hz, 6'''-H), 1.77, 1.91, 1.92, 2.02, 2.07, 2.24, 2.26 (各 3H, 各 s, OCOCH₃×7), 2.74 (2H, br t, $J=6.3$ Hz, β -H₂), 3.63 (1H, m, α -H), 3.70 (1H, m, 5'''-H), 3.73 (6H, s, 4,3'-OCH₃), 3.92 (2H, m, 5'', α -H), 4.02 (1H, dd, $J=2.5, 12.6$ Hz, 6''-H), 4.15 (1H, dd, $J=4.0, 12.6$ Hz, 6''-H),

4.16 (1H, t, $J=9.5$ Hz, 3''-H), 4.71 (1H, d, $J=8.0$ Hz, 1''-H), 4.78 (1H, t, $J=9.9$ Hz, 4'''-H), 4.83 (1H, dd, $J=8.0, 9.5$ Hz, 2''-H), 4.86 (1H, dd, $J=2.9, 9.9$ Hz, 3'''-H), 4.88 (1H, d, $J=1.8$ Hz, 1'''-H), 4.90 (1H, dd, $J=1.8, 2.9$ Hz, 2'''-H), 5.09 (1H, t, $J=9.5$ Hz, 4''-H), 6.74 (1H, d, $J=15.8$ Hz, β' -H), 6.93 (1H, d, $J=1.8$ Hz, 2-H), 7.02 (1H, d, $J=8.4$ Hz, 5-H), 7.06 (1H, dd, $J=1.8, 8.4$ Hz, 6-H), 7.14 (1H, d, $J=8.1$ Hz, 5'-H), 7.32 (1H, dd, $J=1.8, 8.4$ Hz, 6'-H), 7.55 (1H, d, $J=1.8$ Hz, 2'-H), 7.72 (1H, d, $J=16.1$ Hz, γ' -H). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): 131.1 (C-1), 123.0 (C-2), 139.0 (C-3), 149.2 (C-4), 112.6 (C-5), 127.1 (C-6), 69.6 (C- α), 34.1 (C- β), 132.7 (C-1'), 112.0 (C-2'), 151.2 (C-3'), 141.3 (C-4'), 123.4 (C-5'), 121.8 (C-6'), 165.3 (C- α'), 117.2 (C- β'), 145.4 (C- γ'), 99.3 (C-1''), 69.7 (C-2''), 77.9 (C-3''), 68.7 (C-4''), 72.6 (C-5''), 61.9 (C-6''), 97.8 (C-1'''), 68.0* (C-2'''), 69.1* (C-3'''), 70.8 (C-4'''), 66.5 (C-5'''), 17.3 (C-6'''), 55.8, 56.1 ($\text{OCH}_3 \times 2$), 168.3, 168.5, 169.0, 169.5, 169.7 ($\times 2$), 170.1 ($\text{OCOCH}_3 \times 7$), 20.1, 20.4 ($\times 4$), 20.5, 20.6 ($\text{OCOCH}_3 \times 7$). *: may be reversed. 本品は直接比較 (UV, IR, $[\alpha]_D$, $^{13}\text{C-NMR}$) により martynoside (6) の heptaacetate に一致。

Martynoside (6) から 12 への誘導 6 の Acetonide 化 (6a の生成)——6 (220 mg) の無水アセトン溶液 (13.2 ml) に 2,2-dimethoxypropane (8.8 ml) 及び D-camphor-10-sulfonic acid (13.2 mg) を加え, 室温で 24 h 攪拌. 反応液を氷水 (110 ml) に注ぎ, NaCl を飽和させ, AcOEt (33 ml $\times$ 3) で抽出. AcOEt 層を水洗, 減圧乾固し, 残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー [Et_2O -acetone (1:0 $\rightarrow$ 1:1)] で精製し 6a (184.5 mg) を得. 白色粉末, $[\alpha]_D^{25} -70.8^\circ$ ($c=0.63$, MeOH). FAB-MS m/z (%): 715 ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$ (30). IR (KBr) ν_{max} cm^{-1} : 3432 (OH), 1698 (ester), 1630 (C=C), 1594, 1512 (arom. C=C). UV λ_{max} nm ($\log \epsilon$): (MeOH) 218 (4.25), 228 sh (4.17), 246 sh (3.97), 287 (4.04), 302 sh (4.06), 329 (4.25). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): 0.99 (3H, d, $J=6.2$ Hz, 6'''-H), 1.25, 1.36 [各 3H, 各 s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 2.73 (2H, m, β -H $_2$), 2.97 (1H, m, 4'''-H), 3.29 (1H, m, 2''-H), 3.33 (1H, m, 5'''-H), 3.40 (2H, m, 6''-H $_2$), 3.49 (1H, m, 5''-H), 3.63 (1H, m, α -H), 3.71 (1H, dd, $J=5.5, 7.7$ Hz, 3'''-H), 3.72 (3H, s, 4-OCH $_3$), 3.79 (1H, t, $J=9.2$ Hz, 3''-H), 3.80 (3H, s, 3'-OCH $_3$), 3.91 (1H, m, α -H), 4.12 (1H, d, $J=5.5$ Hz, 2'''-H), 4.39 (1H, d, $J=8.1$ Hz, 1''-H), 4.73 (1H, t, $J=5.5$ Hz, 6''-OH), 4.76 (1H, t, $J=9.9$ Hz, 4''-H), 5.10 (1H, d, $J=5.5$ Hz, 4'''-OH), 5.39 (1H, s, 1'''-H), 5.65 (1H, d, $J=5.5$ Hz, 2''-OH), 6.43 (1H, d, $J=15.8$ Hz, β' -H), 6.63 (1H, dd, $J=1.8, 8.4$ Hz, 6-H), 6.68 (1H, d, $J=1.8$ Hz, 2-H), 6.79 (1H, d, $J=8.4$ Hz, 5'-H), 6.81 (1H, d, $J=8.4$ Hz, 5-H), 7.11 (1H, dd, $J=1.5, 8.4$ Hz, 6'-H), 7.29 (1H, d, $J=1.5$ Hz, 2'-H), 7.56 (1H, d, $J=15.8$ Hz, γ' -H), 8.82 (1H, s, 3-OH), 9.63 (1H, br s, 4'-OH). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): 131.1 (C-1), 116.3 (C-2), 146.3 (C-3), 146.1 (C-4), 112.3 (C-5), 119.4 (C-6), 70.1 (C- α), 35.0 (C- β), 125.5 (C-1'), 111.2 (C-2'), 147.9 (C-3'), 149.5 (C-4'), 115.6 (C-5'), 123.2 (C-6'), 165.8 (C- α'), 113.9 (C- β'), 145.7 (C- γ'), 102.2 (C-1''), 74.5 (C-2''), 79.0 (C-3''), 68.9 (C-4''), 74.5 (C-5''), 60.7 (C-6''), 97.4 (C-1'''), 75.5 (C-2'''), 77.7 (C-3'''), 73.3 (C-4'''), 66.0 (C-5'''), 17.7 (C-6'''), 55.7 $\times$ 2 ($\text{OCH}_3 \times 2$), 107.9 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 26.4, 28.0 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2$].

6a の MEM エーテル化 (6b の生成)——6a (175 mg) 及び MEMTEA-Cl (5 mg) を無水 CH_3CN (25 ml) 中 24 h 加熱還流. 冷後, 反応液を濾過, 濾液を氷水 (150 ml) に注ぎ, Et_2O (50 ml $\times$ 5) で抽出. Et_2O 層は水洗, 減圧乾固. 残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー [CHCl_3 -MeOH- H_2O (1:0:0 $\rightarrow$ 25:1:0.1)] で精製し, 6b (243 mg) を得. 無色油状物, $[\alpha]_D^{25} -48.9^\circ$ ($c=0.46$, MeOH). FAB-MS m/z (%): 1155 ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$ (22). IR (KBr) ν_{max} cm^{-1} : 1712 (ester), 1632 (C=C), 1600, 1512 (arom. C=C). UV λ_{max} nm ($\log \epsilon$): (MeOH) 217 (4.31), 225 sh

(4.27), 241 sh (4.03), 286 (4.13), 299 (4.13), 322 (4.18). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 1.05 (3H, d, $J=5.9$ Hz, 6'''-H), 1.23, 1.37 [各 3H, 各 s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$] 2.77 (2H, m, $\beta\text{-H}_2$), 3.15 (1H, m, 4'''-H), 3.41 (1H, m, 5'''-H), 3.43 (1H, br t, $J=8.6$ Hz, 2''-H), 3.47 (2H, m, 6''-H₂), 3.67 (1H, m, $\alpha\text{-H}$), 3.73 (3H, s, 4-OCH₃), 3.74 (1H, m, 5''-H), 3.80 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.83 (1H, dd, $J=5.5, 7.0$ Hz, 3'''-H), 3.93 (1H, m, $\alpha\text{-H}$), 3.95 (1H, t, $J=9.5$ Hz, 3''-H), 4.11 (1H, d, $J=5.5$ Hz, 2'''-H), 4.55 (1H, d, $J=8.1$ Hz, 1''-H), 4.85 (1H, t, $J=9.7$ Hz, 4''-H), 5.33 (1H, s, 1'''-H), 6.55 (1H, d, $J=15.7$ Hz, β' -H), 6.85 (1H, dd, $J=1.8, 8.4$ Hz, 6-H), 6.91 (1H, d, $J=8.4$ Hz, 5-H), 6.98 (1H, d, $J=1.8$ Hz, 2-H), 7.09 (1H, d, $J=8.4$ Hz, 5'-H), 7.23 (1H, dd, $J=1.8, 8.4$ Hz, 6'-H), 7.36 (1H, d, $J=1.8$ Hz, 2'-H), 7.61 (1H, d, $J=15.7$ Hz, γ' -H); MEM 部分: 3.15, 3.23 (各 6H, 各 s, -OCH₃×4), 3.20 (3H, s, -OCH₃), 3.29—3.76 (20H, m, -OCH₂CH₂O-×5), 4.49—4.76 (6H, m, -OCH₂O-×3), 5.17, 5.26 (各 2H, 各 s, -OCH₂O-×2). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 130.9 (C-1), 122.7 (C-2), 145.7 (C-3), 148.3* (C-4), 112.4 (C-5), 118.0 (C-6), 70.0 (C- α), 34.8 (C- β), 128.2 (C-1'), 111.3 (C-2'), 148.5* (C-3'), 149.8 (C-4'), 115.9 (C-5'), 122.5 (C-6'), 165.5 (C- α'), 115.3 (C- β'), 145.6 (C- γ'), 101.7 (C-1''), 78.9 (C-2''), 77.2** (C-3''), 68.9 (C-4''), 72.3 (C-5''), 66.2 (C-6''), 97.1 (C-1'''), 75.4 (C-2'''), 76.3 (C-3'''), 77.6** (C-4'''), 64.5 (C-5'''), 17.9 (C-6'''), 55.6, 55.7 (OCH₃×2), 108.3 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 26.1, 27.6 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 93.5, 94.0, 94.3, 94.9, 95.6 ($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3\times 5$), 66.2, 66.4, 67.4, 67.6, 67.7 ($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3\times 5$), 71.0×3, 71.1, 71.2 ($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3\times 5$), 58.0×3, 58.1×2 ($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3\times 5$). ***: may be reversed.

6b の脱 Acetonide 化 (**6c** の生成)——**6b** (230 mg) の 50% AcOH 溶液 (4 ml) を 40 h 室温放置。反応液を NaHCO_3 で中和, Et_2O (15 ml×3) で抽出。 Et_2O 層は水洗, 減圧乾固。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー [$\text{CHCl}_3\text{-MeOH-H}_2\text{O}$ (50:1:0.1)] で精製し **6c** (133 mg) を得。無色油状物, $[\alpha]_D^{25} -48.1^\circ$ ($c=0.37$, MeOH). FAB-MS m/z (%): 1115 ($\text{M}+\text{Na}$)⁺ (14). IR (KBr) $\nu_{\text{max}} \text{cm}^{-1}$: 3480 (OH), 1718 (ester), 1632 (C=C), 1598, 1510 (arom. C=C). UV $\lambda_{\text{max}} \text{nm}$ (log ϵ): (MeOH) 217 (4.31), 225 sh (4.27), 240 sh (4.04), 286 (4.16), 296 (4.16), 321 (4.20). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 1.02 (3H, d, $J=6.2$ Hz, 6'''-H), 2.77 (2H, m, $\beta\text{-H}_2$), 3.20 (1H, m, 4'''-H), 3.38 (2H, m, 2'', 3'''-H), 3.46 (3H, m, 6'', 5'''-H), 3.61 (1H, m, 2'''-H), 3.66 (1H, m, $\alpha\text{-H}$), 3.73 (3H, s, 4-OCH₃), 3.73 (1H, m, 5''-H), 3.80 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.85 (1H, t, $J=9.3$ Hz, 3''-H), 3.93 (1H, m, $\alpha\text{-H}$), 4.55 (1H, d, $J=8.1$ Hz, 1''-H), 4.65 (1H, d, $J=5.2$ Hz, 3'''-OH), 4.82 (1H, t, $J=9.7$ Hz, 4''-H), 4.82 (1H, d, $J=4.4$ Hz, 2'''-OH), 4.98 (1H, br s, 1'''-H), 6.52 (1H, d, $J=15.7$ Hz, β' -H), 6.85 (1H, dd, $J=1.8, 8.4$ Hz, 6-H), 6.91 (1H, d, $J=8.4$ Hz, 5-H), 6.98 (1H, d, $J=1.8$ Hz, 2-H), 7.09 (1H, d, $J=8.4$ Hz, 5'-H), 7.21 (1H, dd, $J=1.8, 8.4$ Hz, 6'-H), 7.36 (1H, d, $J=1.8$ Hz, 2'-H), 7.58 (1H, d, $J=15.8$ Hz, γ' -H); MEM 部分: 3.13, 3.15, 3.21, 3.23, 3.24 (各 3H, 各 s, -OCH₃×5), 3.28—3.77 (20H, m, -OCH₂CH₂O-×5), 4.45—4.76 (6H, m, -OCH₂O-×3), 5.17, 5.26 (各 2H, 各 s, -OCH₂O-×2). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 130.9 (C-1), 122.7 (C-2), 145.7 (C-3), 148.2* (C-4), 112.4 (C-5), 118.0 (C-6), 70.0 (C- α), 34.8 (C- β), 128.3 (C-1'), 111.2 (C-2'), 148.4* (C-3'), 149.8 (C-4'), 115.8 (C-5'), 122.4 (C-6'), 165.5 (C- α'), 115.5 (C- β'), 145.4 (C- γ'), 101.6 (C-1''), 78.8 (C-2''), 76.5 (C-3''), 69.0 (C-4''), 72.3 (C-5''), 66.2 (C-6''), 100.7 (C-1'''), 70.7** (C-2'''), 70.3** (C-3'''), 79.1 (C-4'''), 67.3 (C-5'''), 18.1 (C-6'''), 55.6, 55.7 (OCH₃×2), 93.5, 94.0, 94.8, 95.7, 95.9 ($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3\times 5$), 66.2, 66.4, 67.4, 67.5, 67.6 ($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3\times 5$), 71.0×3, 71.1, 71.2 ($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3\times 5$), 57.9×2, 58.0, 58.1×2 ($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3\times 5$). ***: may be reversed.

6c のアセチル化 (**6d** の生成)——**6c** (124 mg) を常法によりアセチル化. 反応物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー [(CHCl₃-MeOH-H₂O (1:0:0→25:2:0.2))] で精製し **6d** (120 mg) を得. 無色油状物, $[\alpha]_D^{25} -50.9^\circ$ ($c=0.55$, CHCl₃). FAB-MS m/z (%): 1199 ($M+Na$)⁺ (24). IR (KBr) $\nu_{\max}$ cm⁻¹: 1746 (ester), 1630 (C=C), 1598, 1510 (arom. C=C). UV $\lambda_{\max}$ nm (log ϵ): (MeOH) 218 (4.31), 226 sh (4.27), 241 sh (4.04), 286 (4.15), 296 (4.16), 322 (4.21). ¹H-NMR (DMSO-*d*₆): 1.10 (3H, d, $J=6.2$ Hz, 6'''-H), 1.92, 2.05 (各 3H, 各 s, OCOCH₃×2), 2.77 (2H, m, β -H₂), 3.33 (1H, m, 4'''-H), 3.46—3.47 (3H, m, 2'', 6''-H), 3.66 (2H, m, 5''', α -H), 3.73 (1H, m, 5''-H; 3H, s, 4-OCH₃), 3.80 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.93 (1H, m, α -H; 1H, t, $J=9.3$ Hz, 3''-H), 4.55 (1H, d, $J=8.1$ Hz, 1''-H), 4.76 (1H, dd, $J=3.3, 9.5$ Hz, 3'''-H), 4.91 (1H, t, $J=9.5$ Hz, 4''-H), 5.09 (1H, brs, 1'''-H), 5.13 (1H, dd, $J=1.8, 3.3$ Hz, 2'''-H), 6.55 (1H, d, $J=16.1$ Hz, β' -H), 6.85 (1H, dd, $J=1.8, 8.4$ Hz, 6-H), 6.90 (1H, d, $J=8.4$ Hz, 5-H), 6.98 (1H, d, $J=1.8$ Hz, 2-H), 7.09 (1H, d, $J=8.4$ Hz, 5'-H), 7.22 (1H, dd, $J=1.8, 8.4$ Hz, 6'-H), 7.38 (1H, d, $J=1.8$ Hz, 2'-H), 7.60 (1H, d, $J=16.1$ Hz, γ' -H); MEM 部分: 3.13, 3.15, 3.21, 3.22, 3.23 (各 3H, 各 s, -OCH₃×5), 3.28—3.75 (20H, m, -OCH₂CH₂O-×5), 4.45—4.73 (6H, m, -OCH₂O-×3), 5.17, 5.26 (各 2H, 各 s, -OCH₂O-×2). ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆): 130.9 (C-1), 122.7 (C-2), 145.7 (C-3), 148.2* (C-4), 112.4 (C-5), 118.0 (C-6), 70.0 (C- α), 34.7 (C- β), 128.2 (C-1'), 111.2 (C-2'), 148.4* (C-3'), 149.8 (C-4'), 115.9 (C-5'), 122.5 (C-6'), 165.5 (C- α'), 115.3 (C- β'), 145.7 (C- γ'), 101.5 (C-1''), 78.5 (C-2''), 77.3 (C-3''), 69.0** (C-4''), 72.3 (C-5''), 66.2 (C-6''), 97.6 (C-1'''), 68.9** (C-2'''), 70.9** (C-3'''), 75.7 (C-4'''), 67.3 (C-5'''), 17.8 (C-6'''), 55.6, 55.7 (OCH₃×2), 93.5, 94.0, 94.9, 95.7, 95.8 (CH₂OCH₂CH₂OCH₃×5), 66.2, 66.7, 67.4, 67.5, 67.6 (CH₂OCH₂CH₂OCH₃×5), 70.9, 71.0×3, 71.1 (CH₂OCH₂CH₂OCH₃×5), 57.9×2, 58.0×3, (CH₂OCH₂CH₂OCH₃×5), 169.6×2 (COCH₃×2), 20.5, 20.6 (COCH₃×2). **: may be reversed.

6d の脱 MEM 化 (**12** の生成)——**6d** (108 mg) の CH₂Cl₂ 溶液 (42 ml) に氷冷下 TiCl₄ (0.15 ml) の CH₂Cl₂ 溶液 (1.2 ml) を滴下, 0°C で 7 h 攪拌. 反応液を氷冷した飽和 NaHCO₃ 水 (240 ml) に注ぎ, 水 (1500 ml) を加え AcOEt (180 ml) で抽出. AcOEt 層は水洗, 減圧乾固. 残渣を ODS カラムクロマトグラフィー [MeOH-H₂O (1:1→3:2)] で精製し白色粉末 (33.6 mg) を得. 本品は直接比較 (UV, IR, $[\alpha]_D$, ¹H- 及び ¹³C-NMR) により **12** に一致.

13 及び **6** の誘導体化 (Acetonide Perbenzoate) による分離 (**13a** 及び **6e** の生成) **13** と **6** の混合物 (30 mg) を **6** の acetonide 化の場合と同様に処理して acetonide 混合物を得. 本混合物 (25 mg) を pyridine (0.75 ml) に溶解し, 0°C で benzoyl chloride (0.1 ml) を滴下後, 90°C で 3 h 放置. 反応液を NaHCO₃ 水溶液で中和後 Et₂O (3 ml×3) で抽出. Et₂O 層は水洗, 減圧乾固. 残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー [benzene-AcOEt (10:1)] で分離, 精製し **13a** (17 mg) 及び **6e** (16.5 mg) を得.

13 の Acetonide Perbenzoate (**13a**) 白色粉末, $[\alpha]_D^{25} +36.1^\circ$ ($c=0.33$, CHCl₃). FAB-MS m/z (%): 1213 ($M+H$)⁺ (2), 1235 ($M+Na$)⁺ (25). IR (KBr) $\nu_{\max}$ cm⁻¹: 1725 (ester), 1625 (C=C), 1602, 1506 (arom. C=C). UV $\lambda_{\max}$ nm (log ϵ): (MeOH) 228 (4.92), 275 sh (4.32), 281 (4.33), 294 sh (3.98), 314 sh (3.98). ¹H-NMR (DMSO-*d*₆): 0.75, 1.22 [各 3H, 各 s, C(CH₃)₂], 0.96 (3H, d, $J=6.2$ Hz, 6'''-H), 2.71 (2H, brt, $J=6.0$ Hz, β -H₂), 3.56 (3H, s, 4-OCH₃), 3.61 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.69 (1H, m, α -H), 3.71 (1H, m, 5'''-H), 3.80 (1H, d, $J=5.5$ Hz, 2'''-H), 3.96 (1H, m, α -H), 4.09 (1H, dd, $J=5.5, 8.0$ Hz, 3'''-H), 4.12 (1H, m, 5''-H), 4.40 (1H, dd, $J=4.0, 12.3$ Hz, 6''-H), 4.47 (1H, br d, $J=12.3$ Hz, 6''-H), 4.49 (1H, t, $J=9.1$ Hz, 3''-H), 4.76 (1H, dd, $J=8.0, 10.0$

Hz, 4'''-H), 4.98 (1H, d, $J=8.1$ Hz, 1''-H), 5.16 (1H, s, 1'''-H), 5.17 (1H, dd, $J=8.1, 9.1$ Hz, 2''-H), 5.26 (1H, t, $J=9.5$ Hz, 4''-H), 6.07 (1H, d, $J=12.8$ Hz, β' -H), 6.58 (1H, d, $J=8.3$ Hz, 5-H), 6.94 (1H, dd, $J=1.8, 8.3$ Hz, 6-H), 6.97 (1H, d, $J=1.8$ Hz, 2-H), 7.15 (1H, d, $J=12.8$ Hz, γ' -H), 7.20 (1H, d, $J=8.1$ Hz, 5'-H), 7.31 (1H, dd, $J=1.8, 8.1$ Hz, 6'-H), 7.52 (1H, d, $J=1.8$ Hz, 2'-H), 7.39—8.11 (25H, m, OCOPh $\times 5$). ^{13}C -NMR (DMSO- d_6): 131.0 (C-1), 123.1 (C-2), 138.9 (C-3), 149.1 (C-4), 112.2 (C-5), 127.2 (C-6), 69.8 (C- α), 34.1 (C- β), 133.1 (C-1'), 114.8 (C-2'), 150.3 (C-3'), 140.3 (C-4'), 123.4 (C-5'), 122.7 (C-6'), 164.1 (C- α'), 118.0 (C- β'), 145.1 (C- γ'), 99.5 (C-1''), 71.1 (C-2''), 78.6 (C-3''), 68.6 (C-4''), 73.8 (C-5''), 62.5 (C-6''), 98.2 (C-1'''), 74.4 (C-2'''), 74.4 (C-3'''), 75.4 (C-4'''), 64.4 (C-5'''), 17.0 (C-6'''), 55.7 $\times 2$ (OCH $_3\times 2$), 108.7 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 25.5, 27.2 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 163.8, 164.0, 164.8, 165.0, 165.4 (OCOPh $\times 5$), 128.5, 128.7, 128.8 $\times 6$, 128.9 $\times 2$, 129.0 $\times 2$, 129.1 $\times 2$, 129.2 $\times 2$, 129.3 $\times 2$, 129.4, 129.6 $\times 2$, 129.8 $\times 2$, 129.9 $\times 2$, 133.5, 133.7, 133.8, 134.0, 134.2 (OCOPh $\times 5$).

6 の Acetonide Perbenzoate (6e) 白色粉末, $[\alpha]_D^{28} -29.2^\circ$ ($c=0.36$, CHCl $_3$). FAB-MS m/z (%): 1235 (M+Na) $^+$ (7). IR (KBr) ν_{max} cm $^{-1}$: 1726 (ester), 1632 (C=C), 1600, 1510 (arom. C=C). UV λ_{max} nm (log ϵ): (MeOH) 228 (4.90), 276 sh (4.41), 281 (4.43), 293 sh (4.29), 315 sh (4.13). ^1H -NMR (DMSO- d_6): 0.76, 1.23 [各 3H, 各 s, C(CH $_3$) $_2$], 0.95 (3H, d, $J=6.2$ Hz, 6'''-H), 2.72 (2H, br t, $J=6.0$ Hz, β -H $_2$), 3.57 (3H, s, 4-OCH $_3$), 3.69 (1H, m, α -H), 3.71 (1H, m, 5'''-H), 3.73 (3H, s, 3'-OCH $_3$), 3.81 (1H, d, $J=5.4$ Hz, 2'''-H), 3.97 (1H, m, α -H), 4.08 (1H, dd, $J=5.1, 8.1$ Hz, 3'''-H), 4.19 (1H, m, 5''-H), 4.42 (1H, dd, $J=4.0, 12.2$ Hz, 6''-H), 4.51 (1H, br d, $J=12.2$ Hz, 6''-H; 1H, t, $J=9.1$ Hz, 3''-H), 4.75 (1H, dd, $J=8.0, 9.3$ Hz, 4'''-H), 5.01 (1H, d, $J=7.7$ Hz, 1''-H), 5.18 (1H, s, 1'''-H), 5.20 (1H, dd, $J=7.7, 9.1$ Hz, 2''-H), 5.35 (1H, t, $J=9.5$ Hz, 4''-H), 6.59 (1H, d, $J=8.4$ Hz, 5-H), 6.81 (1H, d, $J=16.1$ Hz, β' -H), 6.95 (1H, dd, $J=2.2, 8.4$ Hz, 6-H), 6.98 (1H, d, $J=2.2$ Hz, 2-H), 7.21 (1H, d, $J=8.1$ Hz, 5'-H), 7.31 (1H, dd, $J=1.8, 8.1$ Hz, 6'-H), 7.52 (1H, d, $J=1.8$ Hz, 2'-H), 7.76 (1H, d, $J=16.1$ Hz, γ' -H), 7.40—8.13 (25H, m, OCOPh $\times 5$). ^{13}C -NMR (DMSO- d_6): 131.0 (C-1), 123.1 (C-2), 138.9 (C-3), 149.1 (C-4), 112.2 (C-5), 127.2 (C-6), 69.8 (C- α), 34.2 (C- β), 132.9 (C-1'), 112.1 (C-2'), 151.2 (C-3'), 141.3 (C-4'), 123.4 (C-5'), 121.9 (C-6'), 165.3 (C- α'), 117.4 (C- β'), 145.4 (C- γ'), 99.5 (C-1''), 71.1 (C-2''), 78.6 (C-3''), 68.8 (C-4''), 73.9 (C-5''), 62.5 (C-6''), 98.0 (C-1'''), 74.4 (C-2'''), 74.4 (C-3'''), 75.4 (C-4'''), 64.4 (C-5'''), 17.1 (C-6'''), 55.6, 56.1 (OCH $_3\times 2$), 108.8 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 25.5, 27.2 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 163.8, 164.0, 164.8, 165.0, 165.4 (OCOPh $\times 5$), 128.4, 128.7, 128.8 $\times 6$, 129.0 $\times 2$, 129.1 $\times 2$, 129.2 $\times 2$, 129.3 $\times 4$, 129.4, 129.6 $\times 2$, 129.8 $\times 2$, 129.9 $\times 2$, 133.5, 133.7, 133.8, 134.0, 134.2 (OCOPh $\times 5$). 本品は直接比較 (UV, IR, $[\alpha]_D$, ^1H -及び ^{13}C -NMR) により **6a** の pentabenzoate に一致。

6e の異性化 (13a の生成) **6e** (30 mg) の CH $_2$ Cl $_2$ 溶液 (0.5 ml) に室温で 2.5 h 紫外線 (365 nm) 照射。反応液を減圧乾固。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー [benzene-AcOEt (10:1)] で分離, 精製し **13a** (7.5 mg) を得。

14 及び 12 の誘導体化 (Perbenzoate) による分離 (14a 及び 12b の生成) **14** と **12** の混合物 (18 mg) を **13** (+**6**) の acetonide のベンゾイル化の場合と同様に処理して perbenzoate 混合物を得。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH $_2$ Cl $_2$) で分離, 精製し **14a** (11 mg) 及び **12b** (10 mg) を得。

14 の Perbenzoate (14a) 白色粉末, $[\alpha]_D^{27} +22.4^\circ$ ($c=0.54$, CHCl $_3$). FAB-MS m/z (%): 1257 (M+H) $^+$ (3), 1279 (M+Na) $^+$ (67). IR (KBr) ν_{max} cm $^{-1}$: 1728 (ester), 1620 (C=C), 1600,

1504 (arom. C=C). UV $\lambda_{\max}$ nm (log ϵ): (MeOH) 228 (4.89), 275 sh (4.31), 281 (4.32), 295 sh (4.16), 314 sh (3.99). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): 1.09 (3H, d, $J=6.2$ Hz, 6'''-H), 1.67, 1.70 (各 3H, 各 s, $\text{OCOCH}_3 \times 2$), 2.70 (2H, br t, $J=5.5$ Hz, β -H₂), 3.56 (3H, s, 4-OCH₃), 3.61 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.69 (1H, m, α -H), 3.93 (1H, m, 5'''-H), 3.94 (1H, m, α -H), 4.14 (1H, m, 5''-H), 4.39 (1H, dd, $J=4.0, 12.2$ Hz, 6''-H), 4.46 (1H, br d, $J=12.2$ Hz, 6''-H), 4.47 (1H, t, $J=9.5$ Hz, 3''-H), 4.85 (1H, dd, $J=1.8, 3.6$ Hz, 2'''-H), 4.96 (1H, br s, 1'''-H), 4.97 (1H, d, $J=8.0$ Hz, 1''-H), 4.98 (1H, t, $J=9.9$ Hz, 4'''-H), 5.07 (1H, dd, $J=3.6, 9.9$ Hz, 3'''-H), 5.21 (1H, dd, $J=8.0, 9.5$ Hz, 2''-H), 5.33 (1H, t, $J=9.5$ Hz, 4''-H), 6.05 (1H, d, $J=12.8$ Hz, β' -H), 6.59 (1H, d, $J=8.4$ Hz, 5-H), 6.94 (1H, dd, $J=1.8, 8.4$ Hz, 6-H), 6.96 (1H, d, $J=1.8$ Hz, 2-H), 7.16 (1H, d, $J=12.8$ Hz, γ' -H), 7.17 (1H, d, $J=8.1$ Hz, 5'-H), 7.32 (1H, dd, $J=1.8, 8.1$ Hz, 6'-H), 7.59 (1H, d, $J=1.8$ Hz, 2'-H), 7.28—8.13 (25H, m, $\text{OCOPh} \times 5$). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): 131.1 (C-1), 123.1 (C-2), 138.9 (C-3), 149.1 (C-4), 112.2 (C-5), 127.2 (C-6), 69.7 (C- α), 34.1 (C- β), 133.0 (C-1'), 114.8 (C-2'), 150.3 (C-3'), 140.4 (C-4'), 123.8 (C-5'), 122.7 (C-6'), 164.1 (C- α'), 117.6 (C- β'), 145.8 (C- γ'), 99.5 (C-1''), 70.6 (C-2''), 77.8 (C-3''), 68.8 (C-4''), 73.7 (C-5''), 62.5 (C-6''), 98.3 (C-1'''), 68.1* (C-2'''), 68.5* (C-3'''), 71.1 (C-4'''), 66.8 (C-5'''), 17.3 (C-6'''), 55.7 $\times 2$ (OCH₃ $\times 2$), 168.6, 169.2 (OCOCH₃ $\times 2$), 20.0, 20.1 (OCOCH₃ $\times 2$), 163.9, 164.0, 164.4, 164.9, 165.5 (OCOPh $\times 5$), 128.4, 128.5, 128.7 $\times 3$, 128.8 $\times 4$, 129.1 $\times 7$, 129.3 $\times 2$, 129.4, 129.5 $\times 2$, 129.8 $\times 2$, 129.9 $\times 2$, 133.5, 133.7, 133.8, 134.0, 134.2 (OCOPh $\times 5$). *: may be reversed.

12 の Perbenzoate (12b) 白色粉末, $[\alpha]_D^{25} -35.4^\circ$ ($c=0.28$, CHCl_3). FAB-MS m/z (%): 1279 ($\text{M}+\text{Na}$)⁺ (15). IR (KBr) $\nu_{\max}$ cm^{-1} : 1726 (ester), 1632 (C=C), 1600, 1510 (arom. C=C). UV $\lambda_{\max}$ nm (log ϵ): (MeOH) 228 (4.88), 275 sh (4.41), 281 (4.43), 295 sh (4.29), 315 sh (4.13). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): 1.02 (3H, d, $J=6.2$ Hz, 6'''-H), 1.69, 1.70 (各 3H, 各 s, $\text{OCOCH}_3 \times 2$), 2.72 (2H, br t, $J=5.5$ Hz, β -H₂), 3.56 (3H, s, 4-OCH₃), 3.69 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.70 (1H, m, α -H), 3.89 (1H, m, 5'''-H), 3.97 (1H, m, α -H), 4.19 (1H, m, 5''-H), 4.42 (1H, dd, $J=4.0, 12.2$ Hz, 6''-H), 4.48 (1H, t, $J=9.5$ Hz, 3''-H), 4.50 (1H, br d, $J=12.2$ Hz, 6''-H), 4.86 (1H, dd, $J=1.8, 3.6$ Hz, 2'''-H), 4.95 (1H, t, $J=9.9$ Hz, 4'''-H), 4.96 (1H, br s, 1'''-H), 5.01 (1H, d, $J=8.0$ Hz, 1''-H), 5.03 (1H, dd, $J=3.6, 9.9$ Hz, 3'''-H), 5.24 (1H, dd, $J=8.0, 9.5$ Hz, 2''-H), 5.43 (1H, t, $J=9.5$ Hz, 4''-H), 6.60 (1H, d, $J=8.4$ Hz, 5-H), 6.82 (1H, d, $J=15.8$ Hz, β' -H), 6.95 (1H, dd, $J=1.8, 8.4$ Hz, 6-H), 6.97 (1H, d, $J=1.8$ Hz, 2-H), 7.15 (1H, d, $J=8.1$ Hz, 5'-H), 7.24 (1H, dd, $J=1.8, 8.1$ Hz, 6'-H), 7.50 (1H, d, $J=1.8$ Hz, 2'-H), 7.80 (1H, d, $J=15.8$ Hz, γ' -H), 7.40—8.11 (25H, m, $\text{OCOPh} \times 5$). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): 131.1 (C-1), 123.1 (C-2), 138.9 (C-3), 149.1 (C-4), 112.2 (C-5), 127.2 (C-6), 69.7 (C- α), 34.2 (C- β), 132.8 (C-1'), 112.0 (C-2'), 151.2 (C-3'), 141.3 (C-4'), 123.4 (C-5'), 121.9 (C-6'), 165.4 (C- α'), 117.2 (C- β'), 145.6 (C- γ'), 99.5 (C-1''), 70.6 (C-2''), 77.6 (C-3''), 68.7 (C-4''), 73.8 (C-5''), 62.5 (C-6''), 98.0 (C-1'''), 68.1* (C-2'''), 68.5* (C-3'''), 71.1 (C-4'''), 66.7 (C-5'''), 17.4 (C-6'''), 55.6, 56.0 (OCH₃ $\times 2$), 168.5, 169.2 (OCOCH₃ $\times 2$), 19.9, 20.2 (OCOCH₃ $\times 2$), 163.7, 163.9, 164.4, 164.8, 165.5 (OCOPh $\times 5$), 128.4 $\times 2$, 128.7 $\times 3$, 128.8 $\times 3$, 128.9 $\times 2$, 129.0 $\times 4$, 129.1 $\times 2$, 129.3 $\times 3$, 129.5 $\times 2$, 129.8 $\times 4$, 133.5, 133.7, 133.8, 134.0, 134.2 (OCOPh $\times 5$). *: may be reversed.

12b の異性化 (14a の生成) 12b (20 mg) を 6a の異性化の場合と同様処理し, 反応物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH_2Cl_2) で分離, 精製し 14a (5 mg) を得.

謝辞 本研究に当たり、元素分析及びMSを測定していただいた本学機器分析センターの五十嵐理恵子、弥久保和美の両氏に感謝致します。

引用文献及び注

- 1) 第18報: Y. Miyaichi, Y. Kikuchi, T. Tomimori, *Natural Medicines*, 受理.
- 2) 日本生薬学会第40回年会にて発表, 大阪, 1993年9月.
- 3) O. Polunin, A. Stainton, "Flowers of the Himalaya," Oxford University Press, Delhi, 1984, p. 323.
- 4) Department of Medicinal Plants, Ministry of Forests, His Majesty's Government of Nepal (eds.) "Bulletin of the Department of Medicinal Plants No. 2: Flora of Phulchoki and Godawari," H.M.G. Press, Kathmandu, 1969, p. 97.
- 5) T. Tomimori, Y. Miyaichi, Y. Imoto, H. Kizu, *Shoyakugaku Zasshi*, **40**, 432 (1986).
- 6) M. B. Thomas, T. J. Mabry, *Phytochemistry*, **7**, 787 (1968); 堀江徳愛, 下見弘茂, 増村光雄, 奥村重雄, 日化, **83**, 98 (1962).
- 7) T. P. Popova, V. I. Litvinenko, D. A. Pakaln, *Farm. Zh. (Kiev)*, **6**, 49 (1979).
- 8) 高木修造, 山本正枝, 井上けい子, 薬誌, **100**, 1220 (1980).
- 9) T. Miyase, A. Koizumi, A. Ueno, T. Noro, M. Kuroyanagi, S. Fukushima, Y. Akiyama, T. Takemoto, *Chem. Pharm. Bull.*, **30**, 2732 (1982).
- 10) T. Miyase, M. Ishino, C. Akahori, A. Ueno, Y. Ohkawa, H. Tanizawa, *Phytochemistry*, **30**, 2015 (1991).
- 11) T. J. Mabry, K. R. Markham, M. B. Thomas, "The Systematic Identification of Flavonoids," Springer-Verlag, New York, 1970, Chapter V.
- 12) K. S. Dhami, J. B. Stothers, *Can. J. Chem.*, **44**, 2855 (1966); K. Panichpol, P. G. Waterman, *Phytochemistry*, **17**, 1363 (1978).
- 13) 富森 毅, 宮一論起範, 井本吉隆, 木津治久, 田辺良久, 薬誌, **103**, 607 (1983).
- 14) 富森 毅, 宮一論起範, 木津治久, 薬誌, **102**, 388 (1982).
- 15) K. R. Markham, B. Ternai, R. Stanley, H. Geiger, T. J. Mabry, *Tetrahedron*, **34**, 1389 (1978); T. Yoshida, T. Saito, S. Kadoya, *Chem. Pharm. Bull.*, **35**, 97 (1987); K. Yamasaki, R. Kasai, Y. Masaki, M. Okihara, O. Tanaka, H. Oshio, S. Takagi, M. Yamaki, K. Masuda, G. Nonaka, M. Tsuboi, I. Nishioka, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 1231.
- 16) E. J. Corey, J. L. Gras, P. Ulrich, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 809.
- 17) Y. Hashidoko, S. Tahara, J. Mizutani, *Phytochemistry*, **31**, 3282 (1992).