194. 福井義雄：九州産植物成分の研究（第1報） クスドイゲの新配糖体
Xylosmoside について

Yôsio Fukui : Studies on the Constituents of Plants in Kyushu. I.

A New glucoside Isolated from *Xylosma Apactis* Koidz.

(Pharmaceutical Faculty, University of Nagasaki*)

イイギリ科 Flacourtiaceae に属する植物は殆んど熱帯の産で、本邦には僅かにイイギリ、クスドイゲ *Xylosma Apactis* Koidz. の2種を産するに過ぎず、その成分についても未だ知られていない。クスドイゲは本邦暖地の比較的海岸に近い山林中に生ずる灌木である。その葉、樹皮は比較的著しい苦味を有しているのでこの物質の単離を試みたところ一つの新配糖体を得て、これが欧州産マキヌナギ *Salix repens* L. より得られている salireposide^{1,2)} の異性体である事を知った。本物質を xylosmoside と呼ぶ事にする。従来この種の物質はヤナギ科の植物以外に発見されておらず、イイギリ科の植物から出現したのは異例であり、且つ又本配糖体は α 型であると思われるので此処に報告する（著者は又カナギ科の植物中にも本品を含有するものあるを期し探索した所、ポプラの幼木樹皮中より単離する事が出来た）。

xylosmoside は mp 206° の無色微細板状結晶でアルコール、アセトン、アルカリ水溶液に易溶、水、含水酢酸エチルには熱時可成り溶解しエーテル、クロロホルム等には不溶である。その水並びにアルコール溶液は塩化第二鉄溶液で着色せず、結晶は冷時濃硫酸、濃塩酸でそれぞれ褐色、黄色に着色する。希アルカリ性水溶液は希薄な過マンガン酸カリ水溶液を直ちに脱色するが、ブロム水は脱色されない。Gaebel の反応は陰性、フェーリング溶液を還元せず、熱時アンモニア性硝酸銀液を還元する。希酸と煮沸するとフェーリング溶液を還元し、又糖の反応を与える様になる。 $[\alpha]_D^{25} : -40.2^\circ$ ($c=0.595$, アルコール)。

分子式は $C_{20}H_{22}O_9$ に適合し、メトキシ基を有しない。無酢と酢酸ソーダでアセチル化するとペンタアセテートに一致する mp 116° の白色絹絲様結晶を与える。ジアゾメタンは作用しない。希酸で加水分解するとブドウ糖、安息香酸、黒褐色樹脂状物質に分解する。条件を変えての数回の実験にも関わらずアグリコンに相当するものはすべて樹脂化し純粋な物質として取り出し得なかつた。xylosmoside の加水分解式は結局 (1) 式で示す如く考えられる。

文献に徴するにこの式は salireposide のそれと全く一致するのみならず、両者の性状甚だ酷似する点が多いが其のデベンゾイル物及びアセテートの mp は相当の開きがあつたので salireposide の標品（京都薬大、藤川氏より分譲の物、及び著者がヤマナギより抽出した物）と混融した所、明らかに mp の降下を見た。

xylosmoside を水酸化バリウム水溶液と煮沸すると populoside, salireposide と同様にデベンゾイル体を得る事が出来る ((2) 式)。

この物質は mp 165~167° の白色針状結晶で塩化第二鉄溶液で青色を呈し、ジアゾメタンによつて $C_{13}H_{17}O_7$ (OCH_3) に一致する mp 153° のメチル化物を得。本品はもはや塩化第二鉄溶液で着色しない。この事実は xylosmoside のベンゾイル基はフェノール性水酸基に結合する事を示すものである。このデベンゾイル・メチル化物は加水分解するとブドウ糖を与えるが、アグリコンに相当するものはやはり樹脂化してしまふ。著者は salireposide についても同様の実験を試み、そのベンゾイル基は従来記されている如く糖の末端アルコール基に結合するのではなく、やはりフェノール性水酸基に結合している事を確めた。以上を総合してこの両配糖体は恐らく類似構造を有するであろう事を予想し、各々のデベンゾイル物も併せてその吸収スペクトルを測定した所、意外にも全く

* Showa-machi, Nagasaki.

1) N. Wattiez : Bull. soc. chim. biol. 13, 658 (1931).

2) M. J. Rabate : Ibid. 17, 328 (1935).

一致する曲線を得た (Fig. 1).

藤川等³⁾は salireposide のアグリコンが hydroxymethylhydroquinone である事を証明するのは Fig. 2 に示す方法を用いている. 若し xylosmoside が salireposide の様な構造を有するとすれば xylosmoside について得たデベンゾイル・メチル化物は (III) に相当するものと考えられるから, これについて Fig. 2 と同様の方法を試みたと

Fig. 1

Fig. 2

acid 5-methyl ether に外ならなかつた. 然るに xylosmoside, salireposide は前述の如く明らかに異物である故に両者の相異はもはや異性体 anomer の関係以外に考える事が出来ない. よつて両者に全く同一条件下にエムルジンを作用させた所, 果して salireposide のみが分解され xylosmoside は全く侵されなかつた. 試みに後者にタカジアスターゼを作用させると見事に分解されるのが見られる. よつて両配糖体の相異は α, β 異性の関係にあると考えるのが最も妥当であると思われる. 両配糖体の主な性質を表示すると Table I の如くである.

Table I

	Xylosmoside plates	Salireposide needles
Crystals		
m.p. (°C)	206	203, 207 (bloc.)
$[\alpha]$	-40.2° ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	-36.8° (pyridine-acetone), -37.2° (AcOH)
Debenzoyl, m.p. (°C)	167	172
Pentaacetate, m.p. (°C)	116	126.5
Debenzoylmethyl, m.p. (°C)	153	—

本研究を実施するに当り終始熱心な御指導を賜つた高取学部長, 河野信助助教授, 標品を分与された京都薬大の藤川博士, 本稿の御校閲を願つた京都大学刈米教授に謹んで御礼申し上げる. 又, 元素分析を施行せられた三池染料研究部, 京大薬学科, 武田薬工研究室の諸氏に感謝の意を表する. 本研究の一部は文部省科学研究費に依つた. 茲に謹謝する.

実 験 の 部

Xylosmoside の抽出, 精製 新鮮なクスダイゲの樹皮を小さく刻み, 炭酸石灰を混じた沸騰アルコール中で5時間づつ2回抽出. 抽出液を合して酢酸鉛水溶液を加えて生ずる沈澱を濾去し, 濾液は脱鉛の後減圧で濃縮してシラップ状にする. これをエーテルと振つて可溶物を除いた後, 水を含ませた沸騰酢酸エチルで反覆浸出し浸出液を合して濃縮後白濁を生ずる迄エーテルを加えて放置すると淡褐色に着色した粗結晶が析出. 樹皮 2.4 kg より 4 g を得 (0.16%). 葉からも同様にして得られた (0.07%).

粗結晶を水飽和の酢酸エチルに加熱溶解後濾過し濃縮して放置, 析出した結晶について同様の操作を反覆すると mp 206° (202° 附近で稍収縮) の純 xylosmoside を得. 205° 附近で分解. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_9$ 計算値 C 59.1, H 5.4, 分子量 406, 実験値 C 59.25, H 5.4, 分子量 407.

5%硫酸による加水分解 xylosmoside 0.2 g を5%硫酸 10 cc に浮遊させ水浴上に加熱すると一種の香りを発して溶解し, 液は淡緑色~桃色となり, 次第に黒褐色の物質を析出. 冷後そのままエーテルで振りエーテルを留去すると針状結晶を得. mp 120° . 安息香酸と混融して融点降下なし. 得量 30 mg. 水層は濾過後濃縮しフェニルヒドラチンを作用させると mp 205° のフェニルグルコサゾンを得. 標品と混融し融点降下せず. 尚ペーパークロマトを用いて糖はブドウ糖のみなるを確かめた.

3) 藤川, 徳岡: 本誌 67, 23 (1947).

水酸化バリウム溶液による分解 xylosmoside 0.5 g を 10 cc の 10% 水酸化バリウム水溶液に溶解し 2 時間水浴上で加熱後希硫酸酸性となしエーテルで振れば安息香酸を得. 100 mg. 抽出後の分解液は BaCO_3 で中和後濾過し、濾液を減圧でシラップ状迄濃縮して放置し白色微細針晶. 陶土板上で乾燥後少量のアルコールを加えた酢酸エチルから再結晶. mp 165~167°, 得量 240 mg. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_8$ 計算値 C 51.6, H 5.9, 実験値 C 51.83, H 6.21.

Xylosmoside のアセチル化 試料 50 mg, 無水酢酸ソーダ 100 mg, 無水酢酸 500 mg で常法通り処理する. 1 時間の加熱後 5 cc の水を加えて 1 夜放置し、得られる粉末を 3 cc のメタノールに溶解し、熱時白濁を生ずる迄水を加えて放置し結晶化. これを 2 回反覆すると mp 116° の白色長針晶. 得量 40 mg. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_9(\text{Ac})_5$ 計算値 C 58.4, H 5.2, 実験値 C 58.00, H 5.19.

Debenzoylxylosmoside のメチル化 試料 200 mg をメタノール 5 cc に溶解氷冷し、之れに 0° でジアゾメタンを飽和したエーテル 5 cc を加え、2 時間後再び 5 cc を加えるともはや脱色されなくなる. 氷冷下に 1 夜放置後メタノールを留去し残渣を含水酢酸エチルから再結晶(充分に水を含ませないとゲル状に析出. 一般に結晶し難い). $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_7(\text{OCH}_3)$, $\text{CH}_3\text{O}-$ 計算値 9.81, 実験値 9.96.

Debenzoylmethylxylosmoside の酸化並びに加水分解 試料 90 mg を温湯 20 cc に溶解し、これに 0.1 g の KMnO_4 を水 5 cc に溶解したものを加えて水浴上に加熱すると間もなく脱色する. 後 NaHSO_3 を加えて MnO_2 を溶解後、約 10% になる迄の硫酸を加えて 1 時間水浴上で加熱する. 冷後エーテルで抽出しエーテル層を 5% Na_2CO_3 溶液と振り、これを硫酸で酸性とした後再度エーテルで抽出、エーテルを留去するに淡褐色針状結晶を得. 少量の熱湯より再結し mp 138~140°, 得量 4 mg. 塩化第二鉄溶液で深青色を呈する. 合成によつて作つた gentisic acid 5-methyl ether mp 140~142° のものと混融し融点降下せず.

Xylosmoside 及び Salireposide に対するエムルジンの作用 試料各々 100 mg にエムルジン 30 mg を pH 4.7 の $\text{AcOH}-\text{AcONa}$ 緩衝液に溶解したものを加えてトルオール各 2 滴宛を加え、時々振盪しつつ 32° の孵卵器中に 40 時間放置した. salireposide の結晶は絮状となり、浮遊しているが xylosmoside の結晶は不変で器底に沈着している. 各々濾過し、濾液の一部について塩化第二鉄溶液、フェーリング溶液に対する反応を見るに salireposide の方のみ陽性であり、濾液を濃縮したものをペーパークロマトにかけると salireposide の方は Rf 0.32 (ブドウ糖), 0.73 (アグリコン) の 2 スポットを与えるが xylosmoside の方からは何も検出されない. (展開剤: $\text{BuOH} \cdot \text{AcOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ アンモニア性硝酸銀液顕色. アグリコンのスポットは噴霧と同時に常温で灰色に顕色される).

Xylosmoside のタカジアスターゼによる分解 試料 100 mg にタカジアスターゼ 50 mg を微量の NaCl を混じた pH 5.8 の緩衝液に溶解したものを加え、40 時間上記同様放置. もはや結晶は認められなくなつており、濾液は塩化第二鉄溶液で青色を呈し、フェーリング溶液を還元. 濃縮した濾液を上記同様ペーパークロマトグラフィにかけた所 Rf 0.32, 0.74 の 2 スポットを検出. 其の Rf は salireposide の場合に一致. 分解濾液よりアグリコン即ち所謂 salirepol を分離せんと試みたが、此の物質はアルカリに非常に不安定であるのと試料が少なかつたので成功しなかつた. 分解濾液をエーテルで振ると安息香酸を得.

長崎大学薬学部

Summary

The leaves and trunk bark of *Xylosma apactis* Koidz. possess comparatively strong bitterness and their components were examined. A substance assumed to be a new glycoside, m.p. 206°, was obtained and it was found to possess the same structure as hydroxypopuloside, i. e. salireposide. The properties of this substance were entirely different that the two are not identical. Moreover, where salireposide is decomposed by emulsin, the new glycoside is not decomposed by it though it is decomposed by Takadiastase. From these facts, the new glycoside was assumed to be the anomer of salireposide, being in a relation of α - and β -isomers. This new glycoside was named xylosmoside.

(Received April 30, 1954)