UDC 547.918 : 582.475

刈米達夫, 高橋三雄, 伊藤徳三, 増谷孝一郎: 松柏類及び近縁植物の成分 (第 21 報*)

アカエゾマツ葉成分の研究 その 1 新配糖体 Piceid の構造

Tatsuo Kariyone**, Mitsuo Takahashi, Tokuzo Ito, and Koichiro Masutani***:

Chemical Constituents of the Plants of Coniferae and allied Orders. XXI.

Studies on the Components of the Leaves of *Picea Glehnii*. (1).

Chemical Structure of a New Glucoside, Piceid.

(National Hygienic Laboratory** and Pharmaceutical Institute, Medical Faculty,
University of Kyoto***)

A new substance, considered to be a glycoside, was isolated from the needles of Hokkaido pine, *Picea Glehnii* MASTERS, and was named piceid, $C_{20}H_{22}O_8 \cdot H_2O$, m.p. 225~226° $[\alpha]_D^{25}$: -75.7° (c=5.21, EtOH). Presence of three phenolic hydroxyls and one double bond in the aglycone structure was clarified.

(Received February 14, 1958)

アカエゾマツ *Picea Glehnii* MASTERS 葉成分については精油¹⁾以外精査されていない。著者等は本葉の風乾原料よりメタノールエキスをつくり熱湯で浸出し冷後エーテルを飽和し放置することにより粗結晶を得。水より再結晶して mp 225~226° の無色針状結晶を得た。本物質はエタノール, メタノール, アセトンに易溶, 水溶液は Fehling 反応陰性, 希硫酸で加水分解すれば, 放冷後結晶性物質を析出し, 中和母液は Fehling 反応陽性となり配糖体であることが予測し得られた。本物質は $[\alpha]_D^{25}$: -75.7° (c=5.18, EtOH), 元素分析の結果 $C_{20}H_{22}O_8 \cdot H_2O$ に適合し, 杏仁エムルジンにより加水分解せられ, 結合糖の osazone は glucosazone に一致し, Bertrand の方法により糖を定量すれば大略 1 mol の glucose が糖部として結合することが確かめられた。以上の諸性質を検討するに本配糖体は未だ文献に知られない新配糖体であると考え piceid と命名する。piceid の加水分解によって得られる aglycone (I) は 40%メタノールより再結晶すれば, 分解点 256~257° の無色針状結晶を得る。元素分析の結果 $C_{14}H_{12}O_3$ に適合し, アルコール, アセトンに易溶, 減圧で昇華性を有し, アルコール溶液は塩化第二鉄溶液にて緑色を呈し, Fehling 反応陰性, アセトン溶液は臭素及び過マンガン酸カリ液を脱色する。(I) をパラジウム炭を触媒として接触還元し還元生成体を水より再結晶し mp 158~160° $C_{14}H_{14}O_3$ に適合するジドロ体を得る。(I) を無水酢酸と濃硫酸によりアセチル化すれば mp 111~112° $C_{20}H_{18}O_6$ に適合する塩化第二鉄反応陰性のアセチル体を得る。(I) のジアゾメタンによるメチル化体は mp 55~56° $C_{17}H_{18}O_3$ に適合し, 更に (I) のベンゾイル化体は, mp 163~164° $C_{35}H_{24}O_6$ に適合し, (I) には 3 個の水酸基の存在が考えられ, メチル化体の Zeiseli によるメトキシ数は水酸基 3 個として適合する。以上の事実により aglycone (I) の骨核には 3 個の水酸基並びに 1 個の二重結合の存在が予知せられ, 配糖体 piceid は (I) の 3 個の水酸基の中の何れか一つの水酸基に glucose が結合している β -D-glucoside であることが判明した。

終りに原料葉を提供された北海道根室市の伊藤初太郎, 島 安治両氏並びに元素分析の労をとられた京都大学元素分析センター岩田秀子氏並びに他の諸氏に深謝し, また本研究は昭和 32 年度文部省科学研究費を充てた。

実 験 の 部

Piceid の抽出及び分離 1957 年 2 月中旬北海道根室市に採集したアカエゾマツ針葉を風乾, 乾燥針葉 4.5 kg を $CaCO_3$ 36 g とよく混合し MeOH にて 3 時間ずつ 3 回温浸し放冷後析出する蠟様物質を濾去し, 濾液を低温減圧濃縮, MeOH を留去, 2.5 L の熱湯にて抽出, 抽出液を一夜放置し, 沈澱せる樹脂状部分を除去し, 水溶液を Et_2O にて飽和せしめ, 約一週間放置すると淡褐色の粗結晶を多量析出。これを水より再結晶を反覆し, 最後

* 第 20 報: 本誌 78, 801(1958).

** Tamagawa-yoga-machi, Setagaya-ku, Tokyo.

*** Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

1) 三浦: 工化 27, 54 (1927).

に 30% MeOH より再結晶すると無色針状結晶 32 g を得. mp 225~226° [α]_D²⁷: -75.7° (c=5.18, EtOH) C₂₀H₂₂O₃・H₂O 計算値 C 58.82, H 5.92, 実験値 C 58.89, H 6.04.

Piceid の加水分解 (糖の証明) 配糖体を 3% H₂SO₄ で 1 時間加熱後放冷, 析出結晶を濾去, 濾液に BaCO₃ を加えて中和, 濾過, 濾液を蒸発濃縮, 常法によりオサゾンをつくり, 70% EtOH より再結晶するに黄色針状結晶を得. mp 204°. 既製のグルコサゾンと混融するも融点降下せず.

アグリコンの分離 配糖体 10 g を上記同様に加水分解し放冷後析出する結晶を濾取, 40% MeOH より再結晶を繰返すと無色針状結晶 3.0 g を得. 収量 54%, mp 256~257°(decomp) C₁₄H₁₂O₃ 計算値 C 73.67, H 5.30, 実験値 C 73.57, H 5.30.

Piceid のエムルジン加水分解 試料 2.0 g を緩衝液 (pH 4.7) 40 cc に浮游し, これに杏仁エムルジン 0.2 g を加え, Et₂O にて覆い 30~35° にて 5 日間攪拌, 加水分解を終り, Et₂O 抽出後, Et₂O 溶液を芒硝にて乾燥, Et₂O を留去, 残渣を 40% MeOH より再結するに無色針状結晶を得. mp 256~257°. 酸加水分解によるアグリコンと混融するに融点降下せず. また水溶液は BaCO₃ にて中和後, 常法の如くグルコサゾンとし既製品と混融するに融点降下せず.

アグリコンのアセチル化 試料 0.5 g, Ac₂O 5 cc 及び conc H₂SO₄ 1 滴を揺動しつつ室温に 2 時間放置. 反応物を氷水中に投入, 析出物を吸引濾過し, MeOH より再結晶するに無色針状結晶 0.32 g を得. 収量 41%. mp 111~112°. C₂₀H₁₈O₆ 計算値 C 67.79, H 5.12, 実験値 C 67.72, H 5.29.

アグリコンのベンゾイル化 試料 0.2 g をピリジン 10 cc にとかし, 氷冷しつつベンゾイルクロリド 2 g を徐々に滴加, 一夜放置後, dil HCl に注入, 析出物を吸引濾過し, 石油エーテルにて洗浄後, 素焼板上にて乾燥, Me₂CO-H₂O より再結晶すれば, 無色針状結晶 0.25 g を得. 収量 52.4% mp 163~164°. C₃₅H₂₄O₆ 計算値 C 77.76, H 4.48, 実験値 C 77.75, H 4.54.

アグリコンのメチル化 試料 0.5 g を MeOH 並びに Et₂O に溶かし, 過剰の CH₃N₂ を作用せしめ, 冷暗所に 4 日間放置後, 減圧にて溶媒を留去, 残渣を dil NaOH にて洗浄, MeOH より再結晶すると, 無色柱状結晶 0.3 g を得. 収量 50.4% mp 55~56°. C₁₇H₁₈O₃ 計算値 C 75.53, H 6.71, 実験値 C 75.57, H 6.98. 分子量測定 (Rast 法) 物質 0.306 mg 樟腦 3.548 mg 降下度 11.9° K 357 計算値 270.3, 実験値 256. メトキシ基測定 (Zeisel 法) 物質 4.957 mg 0.01N Na₂S₂O₃ 32.096 cc CH₃O 33.47, C₁₄H₉(OCH₃)₃ としての計算値 CH₃O 34.44.

国立衛生試験所, 京都大学医学部薬学科

UDC 547.918 : 577.152 : 547.562.1

刈米達夫, 高橋三雄, 高石清和: 配糖体の研究 (第 9 報*)

フェノール類のエムルジン加水分解抑制作用

Tatsuo Kariyone, Mitsuo Takahashi, and Kiyokazu Takaishi: Studies on Glycosides. IX. Emulsin Inhibiting Action of Phenols.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto**)

The two kinds of new glycoside, paeonoside and paeonolide, obtained from peony bark*, were found to be β -glycosides and their hydrolysis was found to be different from that reported by Peron¹⁾ who stated that the extract solution of glycoside of peony bark was not affected either by emulsin or invertin. Examination of this point revealed that Peron's result must have been due to the presence of thymol added to the extract solution for antiseptic purpose. This showed that thymol had the power to inhibit hydrolysis of glycosides and that fact was confirmed by experiments with 8 kinds of glycoside, including paeonoside. It was also revealed that phenols other than thymol had the same inhibitive action on hydrolysis of glycosides, by testing 11 kinds of phenols.

(Received October 18, 1956)

著者等* は先に牡丹皮から 2 種の新配糖体 paeonoside 及び paeonolide を分離し, 実験の結果両者は共にエムルジン加水分解を受けることにより β -型配糖体であることを明らかにした. 本実験のエムルジン加水分解の至

* 第 8 報: 本誌 76, 920(1956).

** Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.